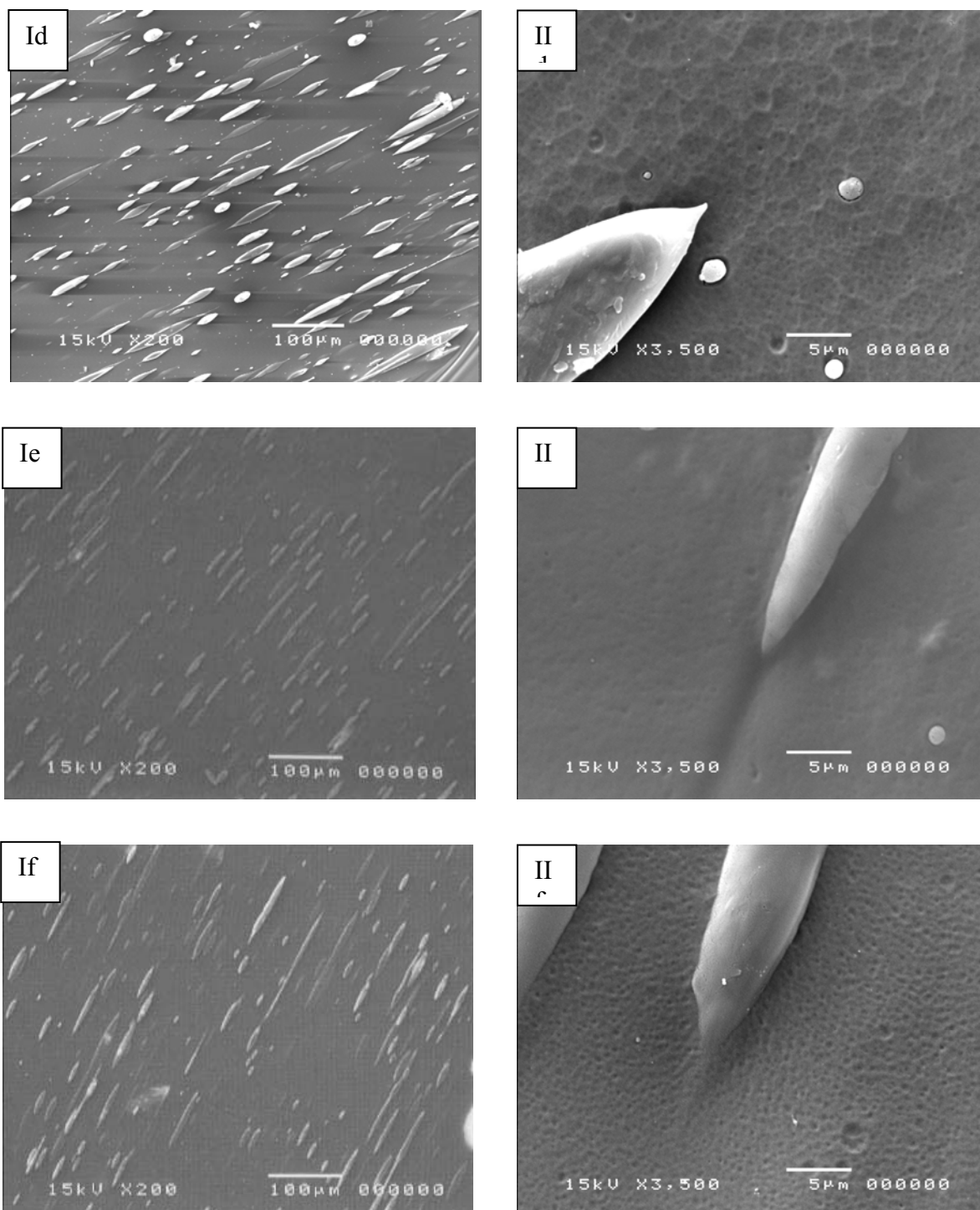
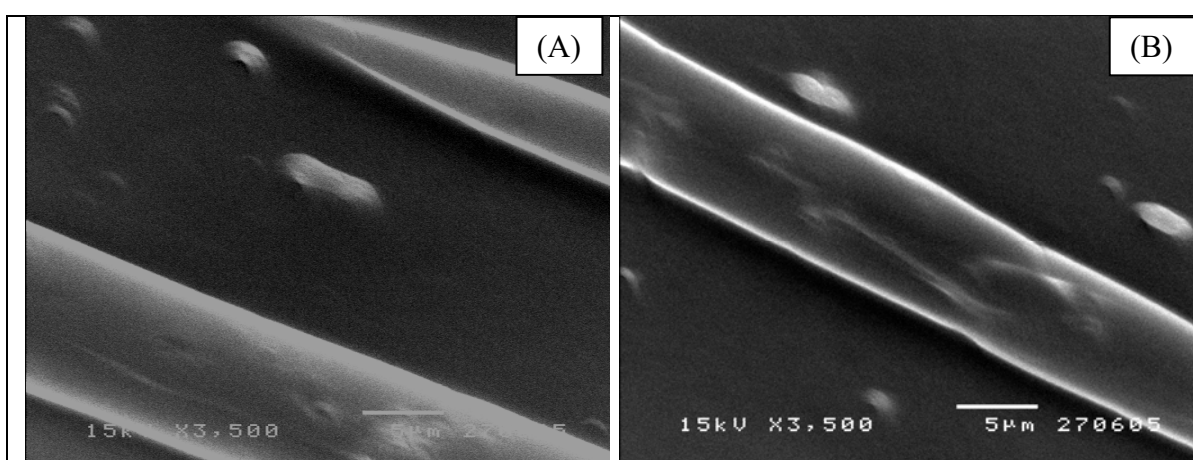




รูปที่ 3.8 ภาพ SEM ที่กำลังขยาย 200 เท่า (column I) และกำลังขยาย 3,500 เท่า (column II) สำหรับฟิล์มคอมพอสิต์ ซึ่ง annealing ที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา: (b) 30, (c) 60, (d) 90, (e) 120 และ (f) 180 นาที และ ที่กำลังขยาย 150 เท่า (Ia) และกำลังขยาย 2,000 เท่า (IIa) สำหรับฟิล์มคอมพอสิต์ที่ไม่ได้ผ่านการ annealing

3.2.3 ผลกระทบของการ annealing ต่อสัณฐานวิทยาของ 10wt%TLCP/PP/1-5wt%SEBS Composite Films

สำหรับผลของการ annealing ต่อสัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมพอสิตที่เติมสารช่วยผสม จากการศึกษาภาพถ่าย SEM ที่ได้ พบว่ามีลักษณะที่คล้ายกันกับกรณีของฟิล์มคอมพอสิตที่ไม่ได้เติมสารช่วยผสม โดยพบว่าพื้นผิวส่วนใหญ่ค่อนข้างเรียบและมีรอยนูนอันเนื่องมาจาก TLCP phase ที่มีขนาดเล็กและไม่สามารถยืดยาวออกได้ฝังตัวกระจายอยู่บนพื้นผิวของเมทริกซ์เฟสพอลิโพรไพลีนดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 3.9 ซึ่งตัวอย่าง 10wt%TLCP/PP/5wt%SEBS ที่อุณหภูมิของการ annealing ที่ 110 และ 130 °C เป็นเวลา 120 นาที

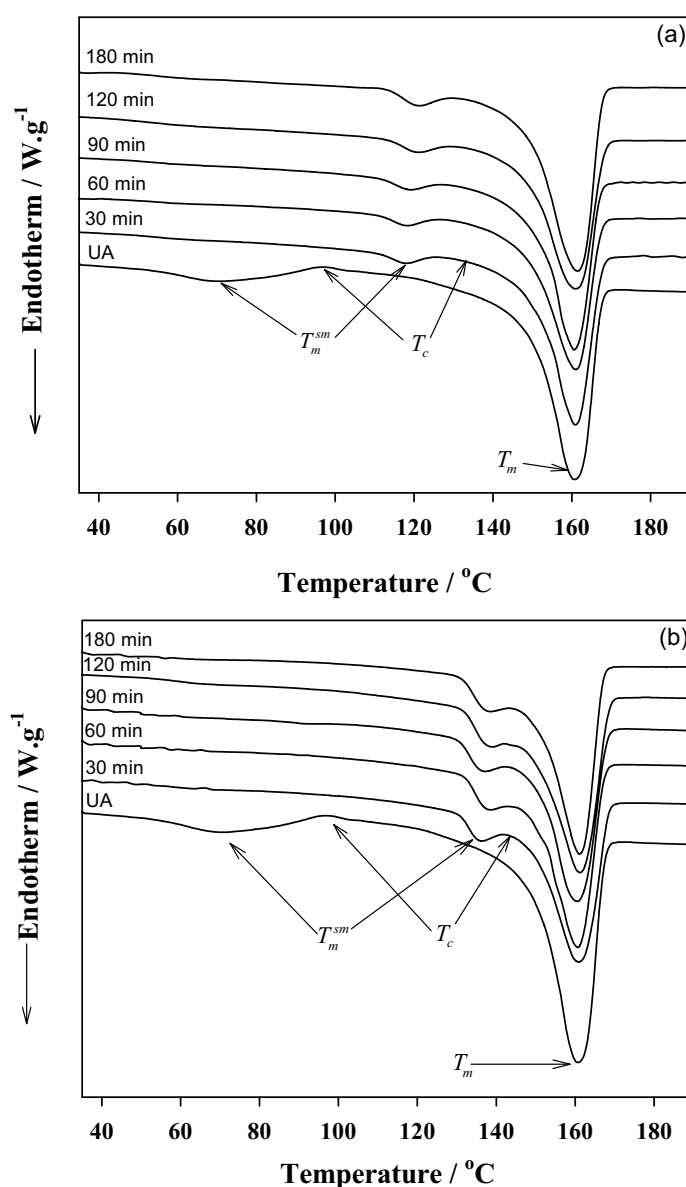


รูปที่ 3.9 ภาพ SEM ที่กำลังขยาย 3500 เท่า สำหรับฟิล์มคอมพอสิต 10wt%TLCP/P/5wt%SEBS ซึ่ง annealing ที่อุณหภูมิ (A) 110 และ (B) 130 °C เป็นเวลา 120 นาที

3.3 สมบัติทางความร้อน (Thermal Properties)

3.3.1 ผลกระทบของการ annealing ต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิโพรไพลีน

สมบัติทางความร้อนของฟิล์มทั้งหมดที่เตรียมได้ทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิ 110 และ 130°C เป็นเวลาต่างๆ ถูกศึกษาด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) และจาก thermograms ที่ได้สามารถคำนวณหา Degree of crystallinity, melting temperature (T_m), crystallization temperature (T_c), ΔT ($T_m - T_c$) และจากข้อมูลเหล่านี้นำไปศึกษาด้านจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆต่อไป เพื่อให้การศึกษาสมบูรณ์จำเป็นต้องทำการศึกษาอิทธิพลของการ annealing ต่อฟิล์ม PP ด้วยเช่นกัน และศึกษาเปอร์เซ็นต์การตกผลึก เพราะว่า Fraction ที่ได้รับผลกระทบในระบบ TLCP/PP composite films ก็คือ PP fraction นั่นเอง

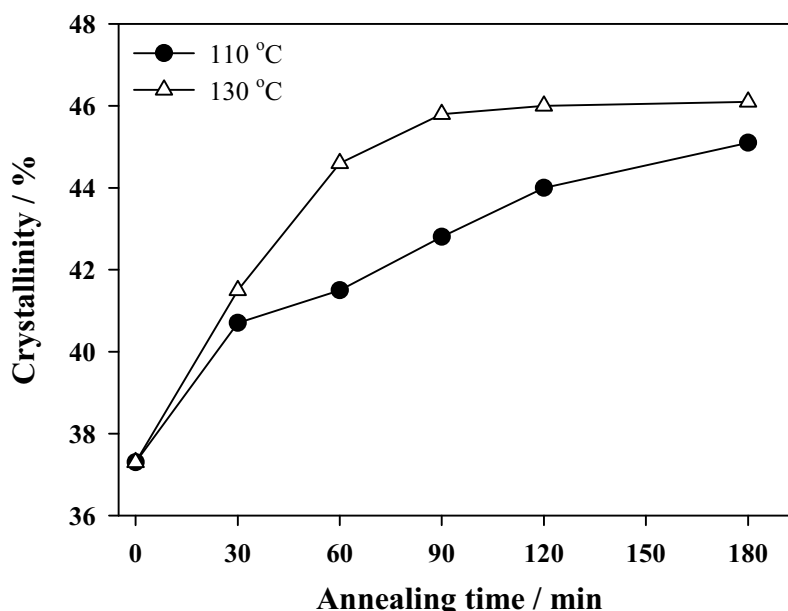


รูปที่ 3.10 DSC Heating Curves of PP films annealing at 110 and 130 °C at various times.

ดังนั้นจึงได้ทำศึกษาผลกระทบดังกล่าวกับกรณีของ PP film ด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ยังได้ระดับความเป็นผลึกด้วยวิธีการหาพื้นที่ใต้พีคด้วยเทคนิค Wide angle-X-ray Diffraction อีกด้วย เพื่อช่วยยืนยันผลการทดลองที่วัดจากเทคนิค DSC ผลของ DSC curves ของฟิล์มพอลิโพรไพลีนแสดงดังรูปที่ 3.10 จากรูปที่ 3.10a-b ซึ่งแสดง DSC curves สำหรับตัวอย่างที่ annealing ที่ 110 และ 130 °C ที่เวลาต่างๆ ตามลำดับ จาก DSC curves ทั้งหมดจะเห็นว่าแสดงพีคหลักๆทั้งหมด 3 พีค คือ T_m^{sm} , T_c และ T_m ซึ่งเป็นพีคของพีคเอ็นโดเทอร์มิกขนาดเล็ก ตามด้วยพีคเอ็กโซเทอร์มิกขนาดเล็ก และ พีคเอ็นโดเทอร์มิกขนาดใหญ่ที่ประมาณ 161°C ตามลำดับ ในขณะที่ตัวอย่างที่ผ่านการ annealing แสดง T_m^{sm} ที่ค่อนข้างกว้างและอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 45-85°C โดยมีค่าสูงสุดอยู่ที่

ประมาณ 70°C ซึ่งพิกัดนี้บ่งบอกถึงการมี smectic metastable phase ของ iPP อยู่และพิกัดนี้ยังเกี่ยวข้องกับการหลอมเหลวของ small monoclinic crystals ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการ quenching process ของการเตรียมตัวอย่างฟิล์ม ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของนักวิจัยอื่นๆ นอกจากนี้ค่าของ T_m^{sm} ยังสามารถใช้บอก order perfection ของตัวอย่างได้ด้วย จากรูปจะเห็นว่าค่า T_m^{sm} ของตัวอย่างที่ผ่านการ annealing เคลื่อนตัวไปทางด้านหน้าโดยขึ้นกับอุณหภูมิและเวลาของการ annealing ซึ่งบ่งบอกว่าความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาของการ annealing ซึ่งผลนี้มีความสัมพันธ์กันสูงกับการเพิ่มขึ้นของความเป็นผลึก (true crystallinity (X_c)), ขนาดของผลึก (apparent crystal size (L)) ที่คำนวณได้จากเทคนิค X-ray

สำหรับพิกัด T_c แทนกระบวนการ re-ordering process ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับการเกิด recrystallization ของผลึกก่อนที่จะหลอมเหลวที่อุณหภูมิการหลอมของ iPP form หรือกล่าวอีกอย่างคือ เป็นกระบวนการเกิดการทรานซิชันของ paracrystalline/smectic phase ไปเป็น monoclinic phase สำหรับพิกัดสุดท้ายคือ T_m พบว่าในตัวอย่างฟิล์มที่ผ่านและไม่ผ่านการ annealing ทั้งสองอุณหภูมิ มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ นั่นคือเกิดที่ประมาณ 161°C ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามันไม่ขึ้นกับ thermal history ของตัวอย่าง นอกจากนี้ข้อมูลนี้ยังบอกให้ทราบว่า การ annealing ไม่มีผลกระทบต่อ monoclinic phase ที่เสถียรแต่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมากต่อ smectic phase ตามที่ T_m^{sm} และ T_c เพิ่มขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการ annealing



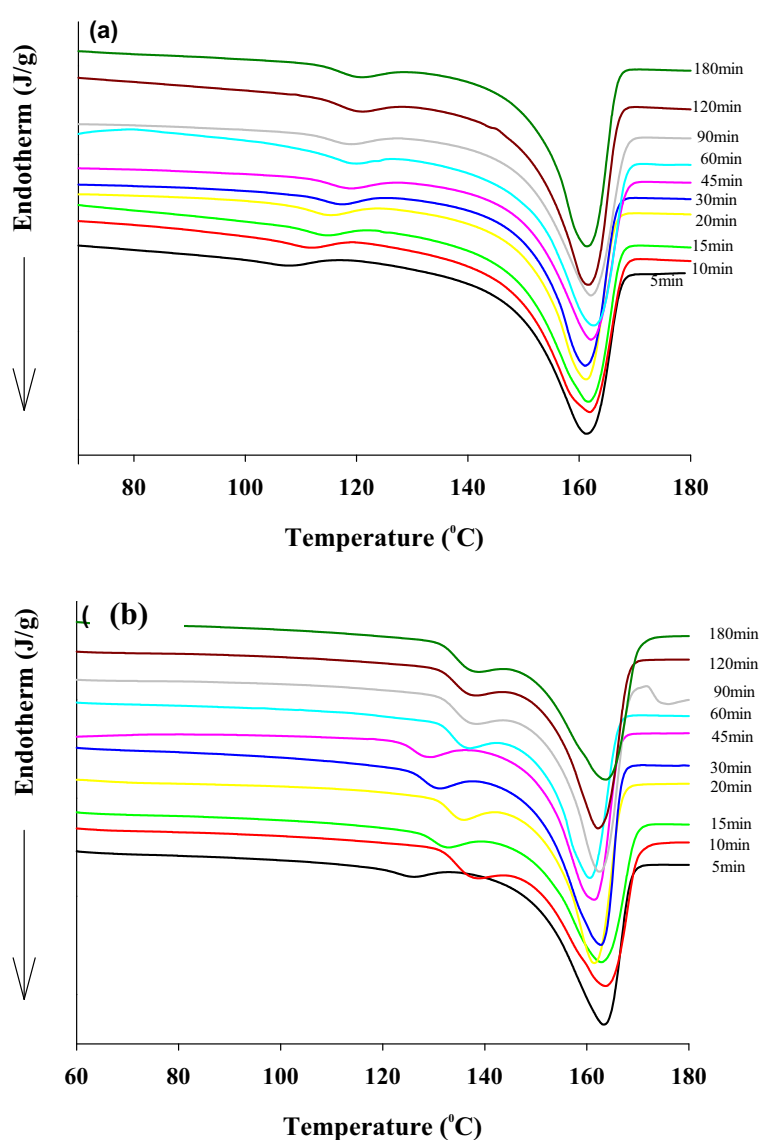
รูปที่ 3.11 พล็อตระหว่าง crystallinity กับ annealing time สำหรับตัวอย่างฟิล์มพอลิโพรไพลีน

รูปที่ 3.11 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกที่วัดด้วยเทคนิค DSC กับเวลาของการ annealing สำหรับตัวอย่างฟิล์มพอลิโพรไพลีนที่ annealing ที่ 110°C และ 130°C จะเห็นว่าความเป็นผลึกสูงขึ้นอย่างมากกับเวลาและอุณหภูมิของการ annealing ซึ่งจะคล้ายกับผลของ

true crystallinity และ crystal thickness ที่คำนวณได้จาก WAXD patterns อย่างไรก็ตาม ค่าของความเป็ผลึกที่คำนวณได้จาก DSC มีค่าน้อยกว่าค่าที่ได้จากเทคนิค WAXD ทั้งนี้เนื่องมาจากขบวนการ melting-recrystallization process ของตัวอย่างก่อนที่จะหลอมเหลวแบบสมบูรณ์แบบระหว่าง heating scan และยังพบว่าอัตราการตกผลึกที่ได้จากเทคนิค DSC มีแนวโน้มเดียวกันกับอัตราการตกผลึกที่คำนวณได้จากเทคนิค WAXD

3.3.2 ผลกระทบของการ annealing ต่อสมบัติทางความร้อนของ 10wt%TLCP/PP

Composite Films



รูปที่ 3.12 Heating DSC thermograms of TLCP/PP composite films annealing at 110 and 130 °C at various times.

รูปที่ 3.12a and b เป็น DSC thermograms สำหรับตัวอย่างฟิล์มคอมพอลิเมอร์ที่ผ่านการ annealing ณ อุณหภูมิ 110 และ 130°C ตามเวลาต่างๆ ตามลำดับ โดยจะพบพีค T_m อยู่ในช่วง 160.1-162.7, 160.7-163.9°C ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าอุณหภูมิในการหลอมเหลวจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามอุณหภูมิ annealing และเวลาที่ใช้ที่เพิ่มขึ้น อันบ่งบอกว่าตัวอย่างฟิล์มคอมพอลิเมอร์ที่ผ่านการ annealing มีความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้นและยังเห็นการเปลี่ยนเฟสของพอลิโพรไพลีนจาก smectic phase ไปยัง monoclinic phase เกิดขึ้นเหมือนกับที่เกิดกับฟิล์มพอลิโพรไพลีนบริสุทธิ์ด้วย โดยอุณหภูมิการหลอมเหลวที่สูงขึ้น เป็นผลมาจาก TLCP phase ที่ผสมลงไป อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าพลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวของฟิล์มคอมพอลิเมอร์ นอกจากนี้นี้ยังสังเกตเห็นการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ T_{sm} ของตัวอย่างฟิล์มคอมพอลิเมอร์ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาของการ annealing ซึ่งตรงกันกับกรณีของฟิล์มพอลิโพรไพลีน ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงจาก smectic phase ไปเป็น monoclinic phase สำหรับ PP portions

ตารางที่ 3.3 Thermal Properties of TLCP/PP Films annealed at 110 and 130°C for various times.

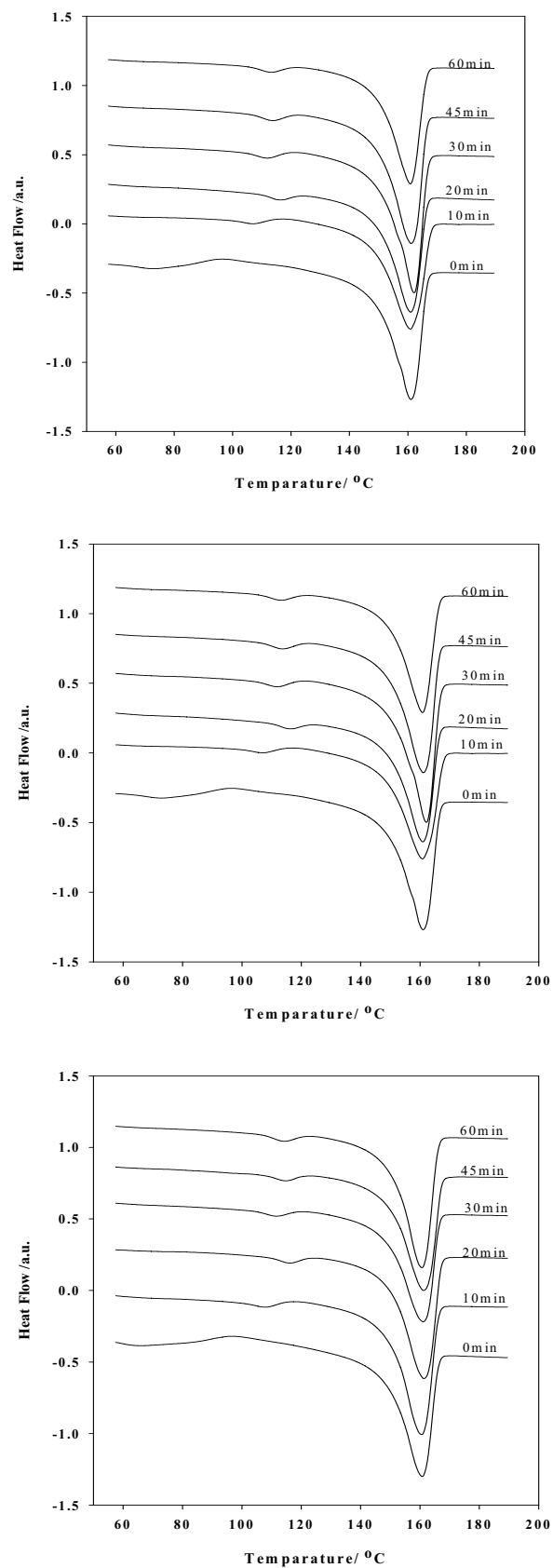
Samples	Heating scans		Cooling scans		$\Delta T / ^\circ C$
	% crystallinity	$T_m / ^\circ C$	% crystallinity	$T_c / ^\circ C$	
Un-annealed PP	37.40	160.92	43.58	115.26	45.66
Un-annealed TLCP/PP	37.80	161.61	45.70	116.97	44.64
TLCP/PP-110°C 5 min	43.88	161.07	48.13	117.44	43.63
TLCP/PP-110°C 15 min	44.64	161.43	47.87	116.90	44.53
TLCP/PP-110°C 30 min	42.90	160.86	45.22	117.08	43.78
TLCP/PP-110°C 60 min	50.17	162.27	48.60	118.63	43.64
TLCP/PP-110°C 90 min	47.48	162.31	46.62	116.80	45.51
TLCP/PP-110°C 120 min	47.70	161.19	49.54	116.84	44.35
TLCP/PP-110°C 180 min	45.81	161.02	47.72	116.87	44.15
TLCP/PP-130°C 5 min	40.61	163.08	42.69	116.48	46.60
TLCP/PP-130°C 15 min	40.07	162.64	40.58	116.26	46.38
TLCP/PP-130°C 30 min	45.76	162.25	44.37	117.46	44.79
TLCP/PP-130°C 60 min	44.73	162.25	44.03	116.98	45.27
TLCP/PP-130°C 90 min	45.70	162.24	45.02	117.13	45.11
TLCP/PP-130°C 120 min	45.47	161.96	42.51	117.26	44.70
TLCP/PP-130°C 180 min	44.58	163.46	43.82	116.44	47.02

จากตารางที่ 3.3 พบว่า %crystallinity ของ PP phase เพิ่มขึ้นหลังจาก annealing ที่อุณหภูมิ 110 และ 130 °C ในเวลาต่างๆ โดยพบว่ามีค่าเพิ่มจาก 38% (unannealed sample) ไปอยู่ในช่วงระหว่าง 40-50% หรือเพิ่มขึ้นประมาณ 6-33% สำหรับค่า T_m ของ annealed PP films พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 1-2 °C และจากข้อมูลการวัดแบบ Cooling scans พบว่า T_c (Crystallization temperature) มีค่าเพิ่มขึ้น 1-2 °C เช่นกัน และ ΔT มีค่าใกล้เคียงกับกรณีที่ไม่ผ่านการ annealing ซึ่งการที่ T_m ของตัวอย่างที่ผ่านการ annealing สูงขึ้นแสดงว่า การ annealing ตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิตทำให้ฟิล์มที่ได้มีความเสถียรต่อความร้อนมากขึ้น และทำให้มีความเป็นผลึก (%crystallinity) มากขึ้นด้วย เนื่องจาก TLCP phase น่าจะทำตัวเป็น nucleating ที่ดีในการเกิดการเจริญตัวใหม่เพื่อตกผลึกให้ได้มากขึ้นหลังจากที่ได้รับ thermal energy จากการ annealing นั้นเอง ซึ่งข้อมูลนี้ก็สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่า Young's modulus และ Tensile strength ของฟิล์ม TLCP/PP composites ที่ได้

3.3.2 ผลกระทบของการ annealing ต่อสมบัติทางความร้อนของ 10wt%TLCP/PP/1-5wt%SEBS Composite Films

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิในการ annealing ต่อสมบัติความเป็นผลึกของตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิตเติมสารช่วยผสม ได้ทำการศึกษาฟิล์มคอมพอสิตที่เติมสารช่วยผสม (SEBS) จำนวน 1, 3 และ 5wt% และทำการ annealing ที่อุณหภูมิ 110 และ 130 °C เป็นเวลา 10, 20, 30, 45 และ 60 นาที รูปที่ 3.13a-c แสดง Heating DSC thermograms ของฟิล์มคอมพอสิตที่เติมสารช่วยผสม 1, 3 และ 5wt% ที่ทำการ annealing ที่ 110 °C ที่เวลาต่างๆ ซึ่งพบว่ามีลักษณะคล้ายๆกับกรณีตัวอย่างฟิล์มพอลิโพรไพลีน และฟิล์มคอมพอสิตที่ไม่เติมสารช่วยผสม กล่าวคือพบทั้ง T_{sm} และ T_m โดยค่า T_{sm} มีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาของการ annealing แต่พบว่าการเติมสารช่วยผสม SEBS ลงไปในปริมาณน้อยขนาดนี้ไม่ส่งผลอย่างชัดเจนต่อสมบัติทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิต และค่า T_m ของสารตัวอย่างก็มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 161-162.5 °C เท่านั้น ดังแสดงข้อมูลในตารางที่ 3.4

สำหรับค่าความเป็นผลึก (%crystallinity) ของตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิตที่เติมสารช่วยผสมลงไปพบว่ามีค่าสูงกว่ากรณีไม่เติมเล็กน้อย และยังพบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นอีกเล็กน้อยภายหลังการทำ annealing ดังแสดงผลในตารางที่ 3.4 และค่า T_c พบว่ามีค่าแปรผันอยู่ในช่วง 114.5-117.5 °C ซึ่งไม่แตกต่างจากกรณีที่ไม่ได้ทำการ annealing มากนัก (116 °C)



รูปที่ 3.13 Heating DSC thermograms of TLCP/PP/1, 3 and 5wt% SEBS composite films annealing at 110 °C at various times.

ตารางที่ 3.4 Summary of % crystallization, melting และ crystallization temperature

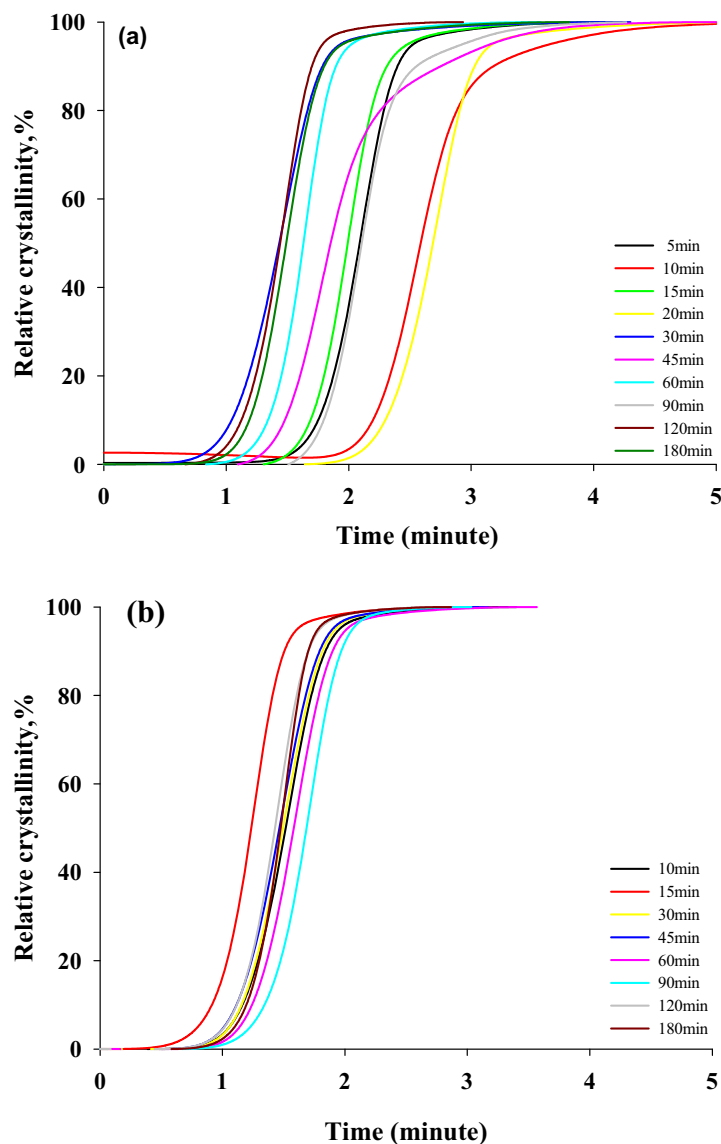
Samples	%Crystallization				Temperature					
	Heating		Cooling		T_m^{sm}		T_m		T_c	
	110°C	130°C	110°C	130°C	110°C	130°C	110°C	130°C	110°C	130°C
PP (UA)	37.4		43.6		0.00		160.9		115.3	
PP/TLCP (UA)	38.5		46.8		64.4		161.0		116.0	
PP/TLCP-10min	40.7	41.4	44.3	46.6	112.6	123.0	162.5	161.0	116.0	116.0
PP/TLCP-20min	37.5	41.0	42.8	40.6	115.4	135.4	161.0	162.5	116.0	116.0
PP/TLCP-30min	40.1	42.6	45.5	44.8	114.8	130.9	161.0	162.5	117.5	116.0
PP/TLCP-45min	39.0	44.7	43.7	40.1	115.8	127.1	161.0	161.0	117.5	116.0
PP/TLCP-60min	40.5	43.8	44.1	44.6	118.4	136.7	161.0	161.0	117.5	117.5
1%SEBS-UA	41.1		46.5		65.8		161.0		116.0	
1%SEBS-10min	42.4	38.2	46.0	41.0	114.8	127.8	161.0	161.0	116.0	117.5
1%SEBS-20min	41.7	41.6	43.4	45.1	127.8	124.6	162.5	161.0	116.0	114.5
1%SEBS-30min	41.3	42.7	46.1	47.6	112.8	124.9	161.0	162.5	116.0	114.5
1%SEBS-45min	42.6	40.4	46.1	43.9	117.6	127.1	162.5	161.0	116.0	114.5
1%SEBS-60min	41.3	45.1	44.0	46.8	116.4	132.4	161.0	161.0	114.5	116.0
3%SEBS-UA	37.7		47.3		72.4		161.0		116.0	
3%SEBS-10min	36.3	42.4	43.8	48.5	107.0	125.4	161.0	161.0	114.5	117.5
3%SEBS-20min	37.2	43.8	43.0	46.8	116.4	133.6	161.0	159.5	116.0	116.0
3%SEBS-30min	41.8	43.0	47.9	46.1	111.9	134.7	162.5	161.0	114.5	113.0
3%SEBS-45min	41.9	47.7	47.9	49.7	113.6	135.4	161.0	161.0	116.0	116.0
3%SEBS-60min	37.2	43.2	42.2	44.2	113.1	136.4	161.0	161.0	116.0	114.5
5%SEBS-UA	37.0		44.5		66.4		161.0		117.5	
5%SEBS-10min	40.8	46.4	46.7	49.5	107.8	133.9	161.0	161.0	116.0	113.0
5%SEBS-20min	41.7	44.9	46.2	48.9	115.8	132.2	161.0	161.0	116.0	116.0
5%SEBS-30min	37.2	44.2	41.1	47.6	111.6	133.4	161.0	162.5	116.0	114.5
5%SEBS-45min	39.4	43.4	44.1	44.0	114.8	136.8	161.0	162.5	116.0	117.0
5%SEBS-60min	41.6	44.1	45.9	47.7	114.1	131.8	161.0	162.5	116.0	116.0

3.4 Kinetics of Crystallization of Polypropylene and PP/TLCP Composite Films

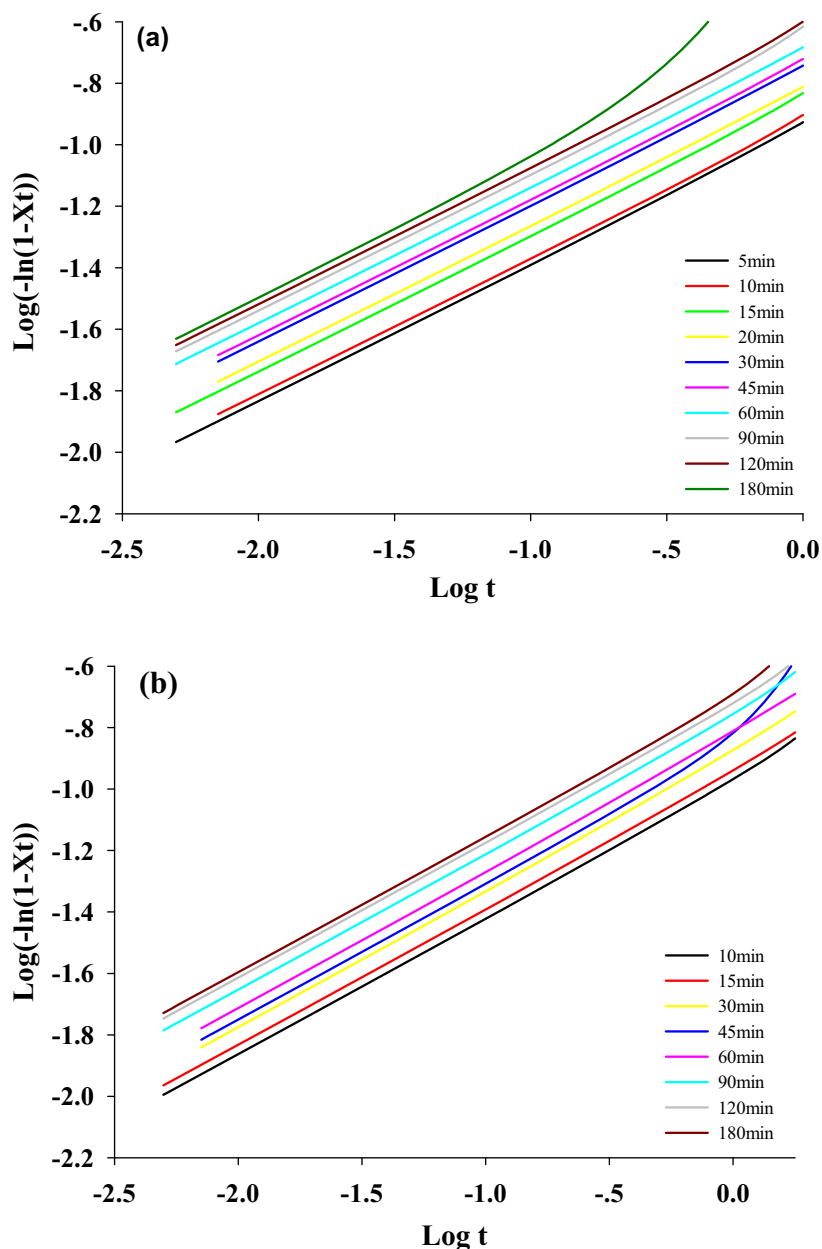
3.4.1 Effect of Annealing on Kinetics of Crystallization of Polypropylene

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกของฟิล์มพอลิโพรไพลีนบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ และจาก Cooling DSC thermograms ที่ได้ พบว่าอุณหภูมิของการตกผลึก (T_p (crystallizing temperature peak)) สำหรับการ annealing ที่อุณหภูมิ 110 และ 130°C มีค่าอยู่ในช่วง 113.5-115.9 และ 113.2-116.1 °C ตามลำดับ ซึ่งไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่อย่างไรก็ตาม พบว่ามีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิในการตกผลึกของฟิล์มพอลิโพรไพลีนที่ไม่ได้ผ่านการ annealing อย่างมาก ซึ่งมีอุณหภูมิการตกผลึกที่ประมาณ 120°C เนื่องจากการ annealing จะส่งผลให้มีความเป็น homogeneous phase ของ PP phase เพิ่มขึ้น ทำให้การตกผลึกจะต้องใช้

เวลานานและจึงเกิดการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่า ดังแสดงในรูปที่ 3.14 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Q. Yuan, S. Awate และ R.D.K. Misra ที่รายงานว่า การ annealing ที่อุณหภูมิต่ำจะมีส่วนที่เป็นอสัณฐานผสมอยู่มาก เนื่องจากมีการคายความร้อนในการตกผลึกสูง ซึ่งเป็นผลมาจากถูกขัดขวางจากส่วนอสัณฐาน ส่วนในกรณีของการ annealing ที่อุณหภูมิต่ำสูงมีผลทำให้ส่วนที่เป็นอสัณฐานมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้น ได้ค่าความเป็นผลึกสูง แต่เมื่อพิจารณาถึงพลังงานการคายความร้อนในการตกผลึก พบว่าค่าพลังงานการคายความร้อนลดลง



รูปที่ 3.14 Relative crystallinity, %, obtained from cooling run, versus Time of PP films annealing at (a) 110, and (b) 130°C at various times.



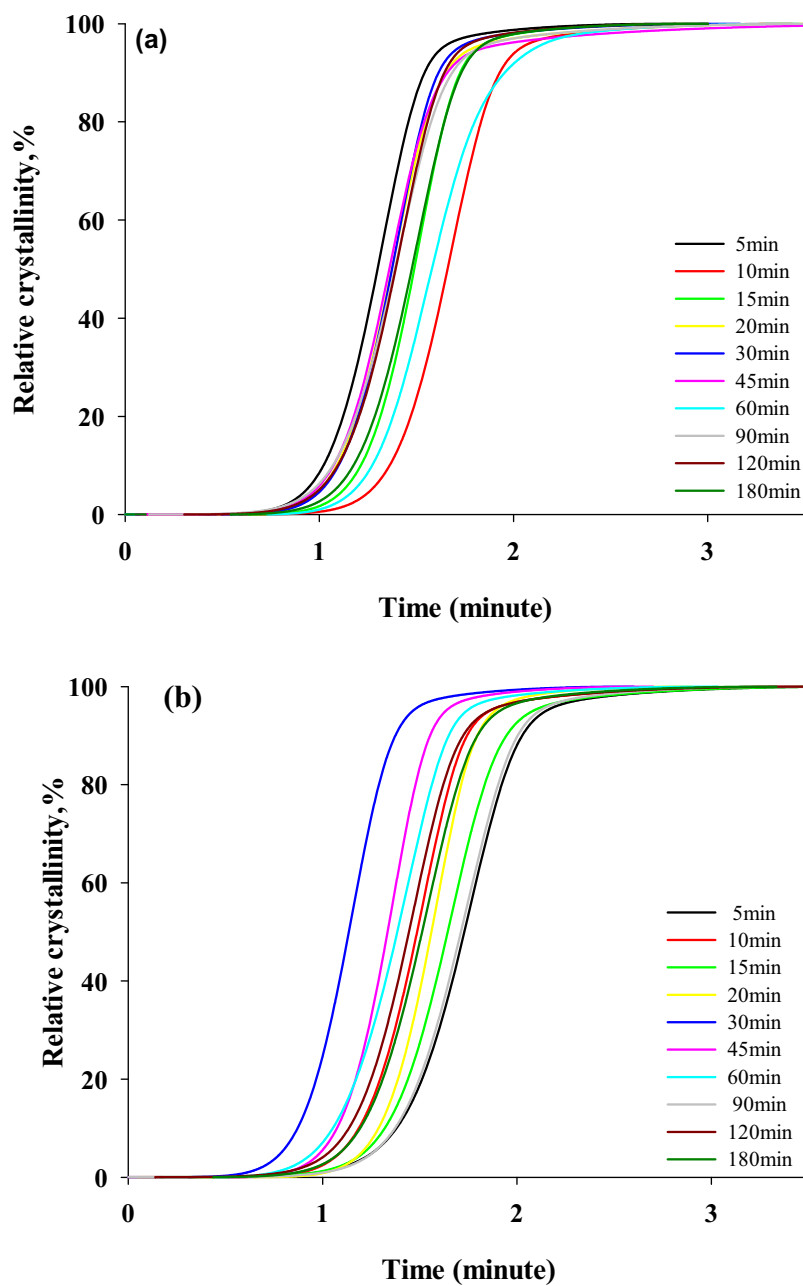
รูปที่ 3.15 $\text{Log}(-\ln(1-X_t))$ versus $\text{Log } t$ of PP films annealing at (a) 110 and (b) 130 °C at various times (cooling run).

เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 3.15 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\text{Log}(-\ln(1-X_t))$ และ $\text{Log } t$ โดยจะได้พารามิเตอร์ Avami exponent ซึ่งเป็นความชันในส่วนที่เป็นเส้นตรงของกราฟ จากรูปพบว่า ณ อุณหภูมิในการอบแห้งความร้อนที่ 110 และ 130 °C จะมีค่า Avami exponent อยู่ในช่วง 0.66-0.74 และ 0.69-0.75 ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่าพฤติกรรมการตกผลึกของพอลิโพรไพลีนบริสุทธิ์ที่ผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ และการเจริญเติบโตในการเกิด nucleation เป็นไปแบบเดียวกัน คือ เกิดขึ้นในหนึ่งมิติ และมีลักษณะของผลึกเป็นแบบ Fibrillar นอกจากนี้ยังสามารถบอกถึงลักษณะ

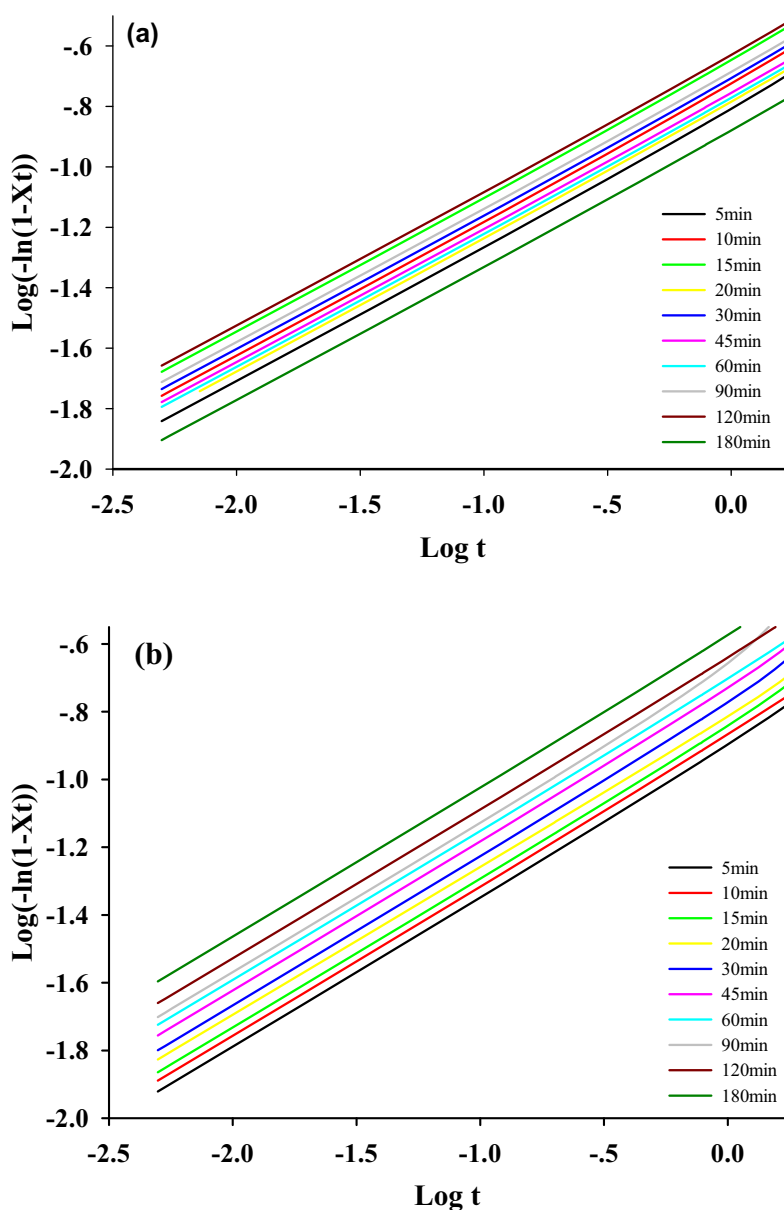
การตกผลึกแบบ non-isothermal ได้โดยการสังเกตจากกราฟเส้นตรงในส่วนของ primary crystallization ตามทฤษฎีของ Avrami's method ซึ่งจากการพิจารณาค่า n exponent ของตัวอย่างฟิล์มที่วัดได้พบว่าได้ค่าที่ใกล้เคียงกันและสอดคล้องกับงานวิจัยของ Weibing Xu, Mingling Ge และ Pingsheng He

3.4.2 Effect of Annealing on Kinetics of Crystallization of 10wt%TLCP/PP Composite Films

รูปที่ 3.16 เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเป็นผลึกกับเวลาในการตกผลึกของตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิต (10wt%TLCP/PP) ซึ่งพบว่า การ annealing ที่อุณหภูมิสูงและใช้เวลานานจะส่งผลให้เวลาที่ใช้ในการตกผลึกสั้นลงหรือมีการตกผลึกที่เร็วขึ้นนั่นเอง เนื่องจากมีความเป็น heterogeneous phase ซึ่งมีการตกผลึกแบบ heterogeneous nucleation และสอดคล้องกับงานวิจัยของ L. Incarnato, O. Motta และ D. Acierno การเกิด heterogeneous phase เป็นผลจากการผสม TLCP phase ลงไปและทำหน้าที่คล้ายเป็น nuclei ส่งผลให้เกิดการตกผลึกแบบ heterogeneous nucleation และเกิดการตกผลึกเร็วขึ้น และยังพบว่า การ annealing ที่อุณหภูมิสูงและเวลาที่นานจะมีการคายความร้อนสูง และมีความเป็นผลึกสูง ดังนั้นคอมพอสิตที่มีค่าความเป็นผลึกสูง จะมีอุณหภูมิในการหลอมเหลวที่สูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Gang Xu, Wenfang Shi, Peng Hu และ Songping Mo จากความเป็นระเบียบของโครงสร้าง จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อทำลายความเป็นระเบียบของระบบคอมพอสิต แต่ที่นี้หมายถึง PP phase มีความเป็นระเบียบสูงขึ้นนั่นเอง และยังพบว่าแนวโน้มนี้คล้ายคลึงกันในทุกๆ อุณหภูมิที่ทำการ annealing อย่างไรก็ตามจากการเปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิในการ annealing ที่ต่างกัน พบว่าการ annealing ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นค่าความเป็นผลึกจะน้อยกว่าการ annealing ที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจากคอมพอสิตมีการผสม 10wt%TLCP โดยอนุภาค TLCP phase น่าจะขัดขวางการจัดเรียงตัวใหม่ของผลึก PP phase ส่งผลให้ความเป็นผลึกลดลง



รูปที่ 3.16 Relative crystallinity, %, versus time of 10%TLCP/PP films annealing at (a) 110 and (b) 130°C at all times (cooling run).



รูปที่ 3.17 $\text{Log}(-\ln(1-X_t))$ versus $\text{Log } t$ of 10%TLCP/PP films annealing at (a) 110 and (b) 130 °C at various times (cooling run).

รูปที่ 3.17 เป็นกราฟความสัมพันธ์ที่พล็อตตามสมการของ Avrami equation โดยทำการพล็อตระหว่าง $\text{Log}(-\ln(1-X_t))$ เทียบกับ $\text{Log } t$ จากรูปพบว่าค่า n exponent ที่ได้จากความชันของกราฟในส่วนที่เป็นเส้นตรงมีค่าใกล้เคียงกันมาก ซึ่งแสดงว่าลักษณะของการตกผลึกและลักษณะผลึกที่ได้มีแนวโน้มเดียวกัน และค่า n exponent ของคอมพอสิตฟิล์มที่ผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิ 110 และ 130°C มีค่าในช่วง 0.64 - 0.69 และ 0.71-0.78 ตามลำดับ ซึ่งให้เห็นว่าการ annealing ไม่มีผลต่อพฤติกรรมของการตกผลึกและลักษณะผลึกที่เกิดขึ้น จากกราฟความสัมพันธ์อธิบายถึงพฤติกรรมของการตกผลึกแบบ non-isothermal ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีของ Avrami โดย

พิจารณาการตกผลึกในส่วนของ primary crystallization จากความชันในส่วนที่เป็นเส้นตรงของ Avrami plot และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Weibing Xu, Mingling Ge และ Pingsheng He สำหรับจลพลศาสตร์การตกผลึกของคอมพอสิตฟิล์มที่เติมสารช่วยผสมก็พบลักษณะพฤติกรรมที่คล้ายกันและค่าที่ได้ใกล้เคียงกันกับกรณีของฟิล์มคอมพอสิตที่ไม่ได้เติมสารช่วยผสม จึงจะไม่แสดงผลในรายงานนี้

3.4.3 Crystallization Behavior of PP and TLCP/PP Films under Non-Isothermal Crystallization

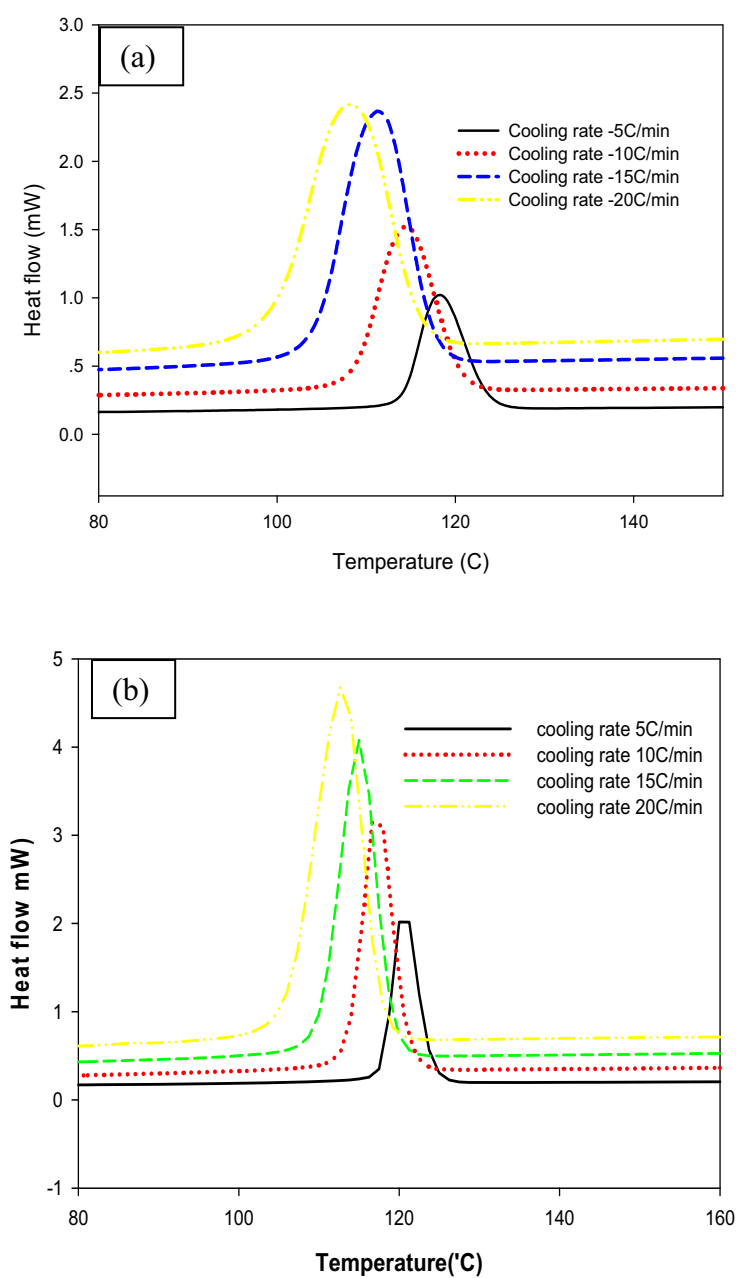
การศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของพอลิเมอร์คอมพอสิตภายใต้สภาวะ non - isothermal crystallization ได้ทำการศึกษาโดยอาศัยพื้นฐานจากสภาวะ isothermal crystallization โดยได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ภายใต้อัตราการเย็นตัว (cooling rate) ที่แตกต่างกัน (5, 10, 15, 20 °C/min)

3.4.3.1 ผลกระทบของ cooling rate พฤติกรรมการตกผลึกของ PP และ TLCP/PP composites Films

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Heat flow เทียบกับ Temperature ที่ cooling rate ต่างๆ ได้ข้อมูลสรุปดังแสดงในตารางที่ 3.5 และกราฟที่ได้ของทุกตัวอย่างมีลักษณะคล้ายคลึงกันจึงขอแสดง DSC thermograms ของบางตัวอย่างไว้ในรูปที่ 3.18 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.5 Crystallization temperature (T_c) ของ 10wt%TLCP/PP composite films ที่ได้จาก cooling thermograms (Rate = 5, 10, 15, 20 °C/min)

Sample Films	Cooling rate (°C/min)	Crystallization temperature (T_c) (C)
Pure PP	5	121.87
	10	118.51
	15	116.21
	20	114.55
5% TLCP/PP composite	5	120.94
	10	117.84
	15	116.55
	20	113.78

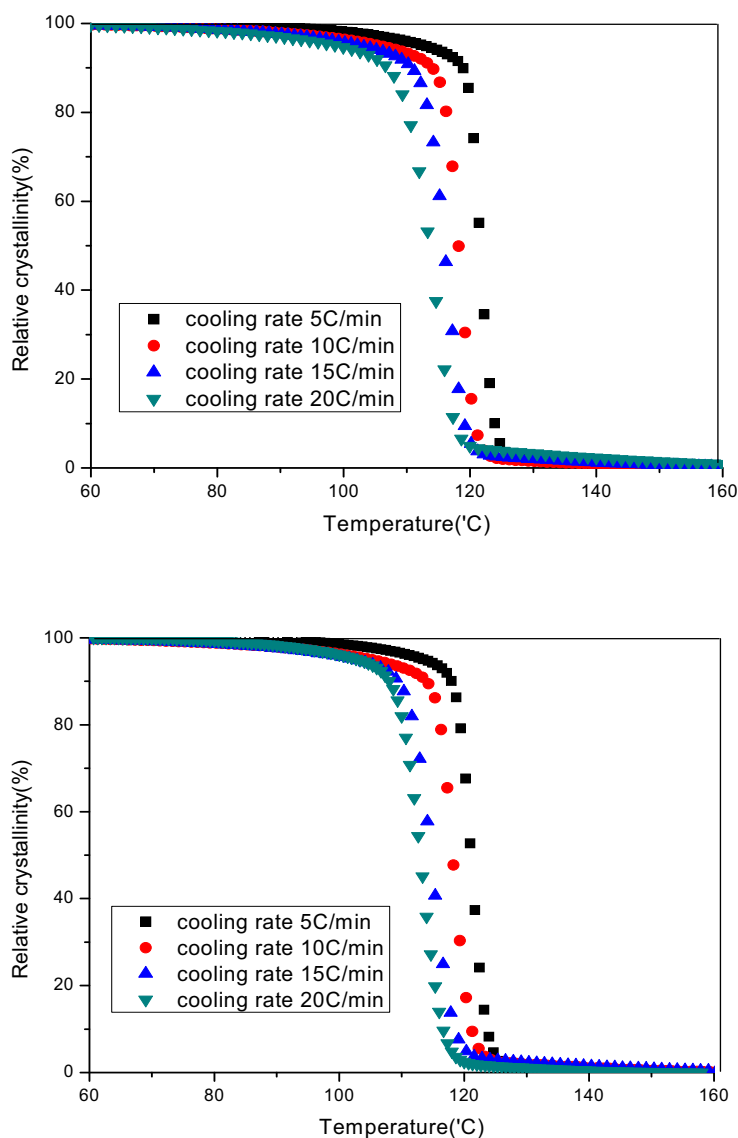


รูปที่ 3.18 Cooling DSC thermograms ของ (a) PP film and (b) 5wt%TLCP/PP films ที่ cooling rate 5, 10, 15, 20 °C/min.

จากตารางที่ 3.5 พบว่าค่า Crystallization temperature (T_c) ของ PP และ TLCP/PP composites films ลดลง เมื่อ cooling rate เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ cooling rate ต่ำ สายโซ่โมเลกุลมีเวลานานมากพอที่จะจัดเรียงตัวใหม่ให้เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ปริมาณการตกผลึกสูง และตกผลึกที่ T_c สูง และที่ cooling rate สูงส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลไม่มีเวลาในการจัดเรียงตัวอย่างเป็น

ระเบียบมากพอทำให้ปริมาณการตกผลึกต่ำ เกิดการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำดังจะสังเกตได้จากรูปที่ 3.18

นอกจากนี้เรายังสามารถศึกษาความสัมพันธ์ของ Relative degree of crystallinity และ temperature ของ PP และ TLCP/PP composite films ซึ่งแสดง DSC thermograms ของบางตัวอย่างในรูปที่ 3.19

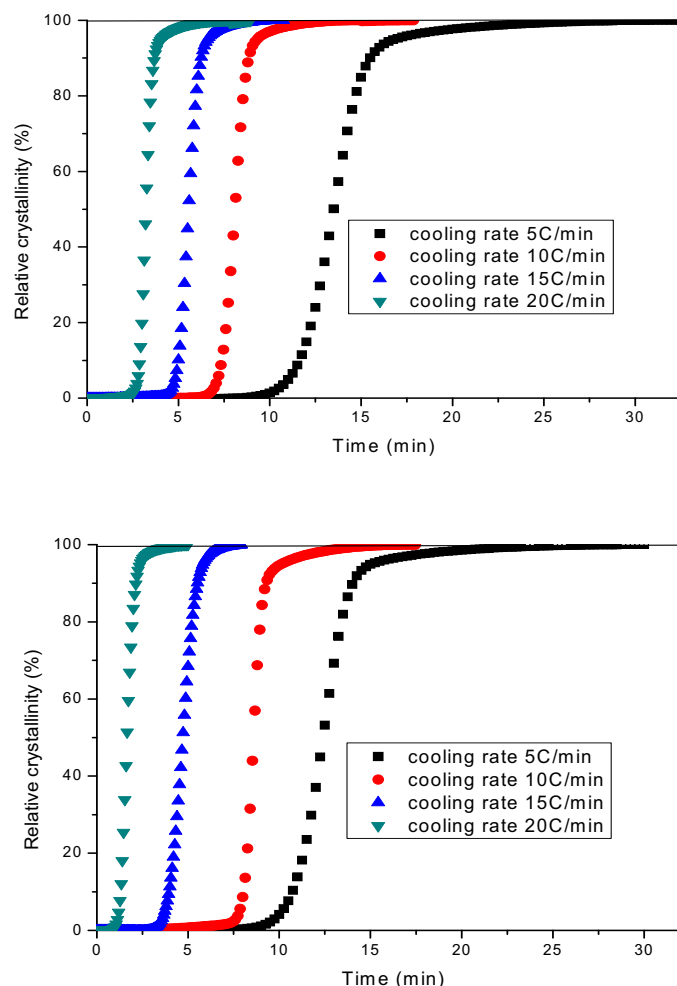


รูปที่ 3.19 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Relative degree of crystallinity กับ Temperature ของ non-isothermal crystallization ของ (a) Pure PP films และ (b) 5wt% TLCP/PP composite films

จากรูปที่ 3.19 พบว่าที่ cooling rate ต่างกัน T_c จะมีค่าลดลงเมื่อ cooling rate เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าที่ cooling rate ต่ำ สายโซ่โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ดีและมีเวลานานพอเพียงในการจัดเรียงตัวใหม่ ส่งผลให้มีการตกผลึกที่อุณหภูมิสูง ซึ่งตรงกันข้ามกับการที่ให้อัตราการเย็นตัว

(cooling rate) สูง ทำให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เคลื่อนที่ได้ไม่ดีมีเวลาในการจัดเรียงตัวน้อยจึงทำให้เกิดการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่า

3.4.3.2 ผลกระทบของ cooling rate ต่อพฤติกรรมการตกผลึกของ TLCP/PP composites films (ความสัมพันธ์ของ Relative crystallinity เทียบกับ Time)



รูปที่ 3.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Relative degree of crystallinity กับ time ของ non-isothermal crystallization ของ (a) Pure PP films และ (b) 5wt% TLCP/PP composite films

จากรูปที่ 3.20 พบว่าเมื่อ cooling rate เพิ่มขึ้น เวลาที่ใช้ในการตกผลึกจะลดลง เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ไม่มีเวลาพอในการจัดเรียงตัวจึงทำให้ความสามารถในการเกิดผลึกลดลง โดยสังเกตจากค่า half time of crystallization ($t_{0.5}$) ที่ลดลงเมื่อพิจารณาที่เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเท่ากัน และยังสังเกตพบว่าปริมาณของ TLCP ที่เติมลงไปช่วยทำให้ค่า $t_{0.5}$ ลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณของ PP ในพอลิเมอร์คอมพอสิตลดลง และการที่ TLCP fibers ช่วยให้เกิด nucleating ที่ดีจึงส่งผลให้ค่า $t_{0.5}$ ลดลงตามการเพิ่มของ TLCP

3.4.3.2 Avrami analysis in non-isothermal crystallization

Avrami และคณะ ได้ทำการอธิบายพฤติกรรมของการตกผลึกของพอลิเมอร์โดยนำ primary stage ของ non-isothermal crystallization มาพิจารณา Avrami สมมุติให้อุณหภูมิของการตกผลึกคงที่ ซึ่งสามารถติดตามได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$1-X(t) = \exp(-K_{(t)}t^n) \quad \text{----- (1)}$$

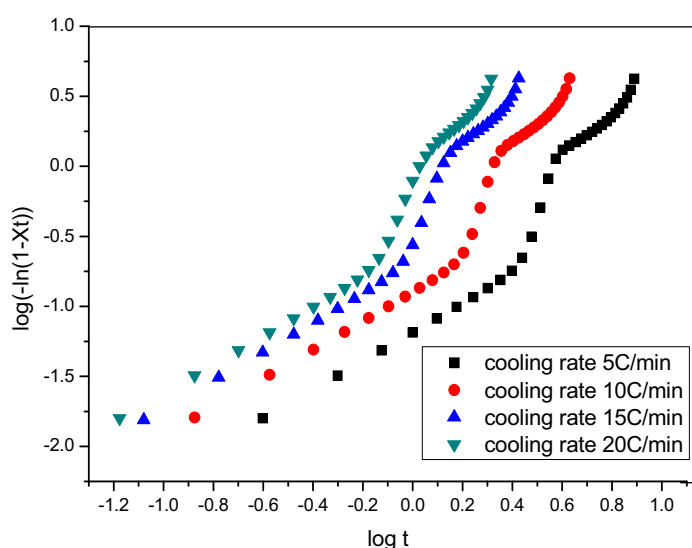
$$\text{Log}(-\ln(1-Xt)) = n\log K_{(t)} + \log t \quad \text{----- (2)}$$

เมื่อ $X(t)$ = Relative crystallinity ที่ crystallization time t

$K_{(t)}$ = Crystallization rate constant

n = Avrami exponent ซึ่งสัมพันธ์กับกลไกการเกิดนิวเคลียสและทิศทางการเจริญเติบโตของผลึก

เมื่อนำผลการทดลองที่ได้จากเทคนิค DSC มาคำนวณและแสดงความสัมพันธ์ตามสมการของ Avrami Equation โดยทำการ $\log(-\ln(1-Xt))$ เทียบกับ $\log t$ ของคอมพอสิตฟิล์มดังแสดงในรูปที่ 3.21-3.22 และแสดงค่าที่หาได้จากสมการเส้นตรงแสดงดังตารางที่ 3.6



รูปที่ 3.21 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(-\ln(1-Xt))$ กับ $\log t$ ของ TLCP/PP composite films

จากตารางที่ 3.6 พบว่าค่า n ของ Pure PP และ TLCP/PP composite films มีค่าใกล้เคียงกันและอยู่ในช่วงเดียวกันประมาณ 1.03 ซึ่งชี้ว่าเป็นการเติบโตของผลึกแบบ 1 dimension และจากรูปที่ 3.21 พบว่าเส้นกราฟมีแนวโน้มเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรงเมื่อเวลาผ่านไปมากขึ้น แสดงว่าสมการของ Avrami Equation ไม่สามารถอธิบายพฤติกรรมของการตกผลึกในสภาวะ non-isothermal crystallization ได้

ตารางที่ 3.6 ค่า kinetic parameter ที่ได้จากสมการของ Avrami Equation

TLCP/PP films (wt %)	Cooling rate (°C/min)	n
Pure PP	5	1.0272
	10	1.0274
	15	1.0294
	20	1.0322
5% TLCP/PP	5	1.0233
	10	1.0274
	15	1.0283
	20	1.0305

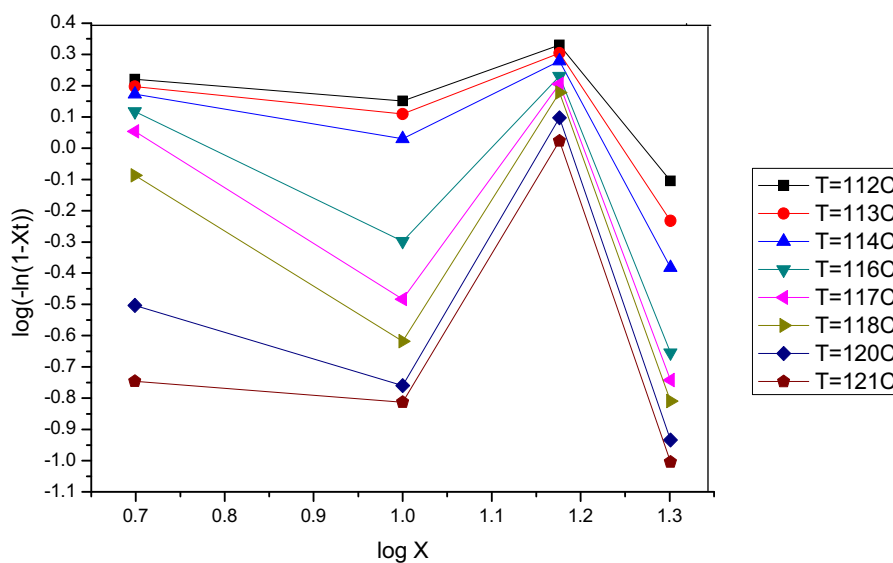
3.4.3.3 การปรับปรุงสมการของ Avrami Equation โดย Ozawa and Mo&Coworker Analysis in non-isothermal crystallization kinetic

เนื่องจากสมการของ Avrami Equation ไม่สามารถใช้อธิบายลักษณะพฤติกรรมการตกผลึกของ TLCP/PP composite ได้อย่างสมบูรณ์ เพราะ Avrami สมมุติให้การตกผลึกเกิดขึ้น 100% ซึ่งความจริงแล้วเป็นไปได้และจากสมการของ Avrami Equation นั้น พิจารณาเฉพาะผลกระทบของเวลาที่มีผลกระทบต่อพฤติกรรมการตกผลึก ต่อมา Ozawa จึงได้ทำการพัฒนาและปรับปรุงสมการของ Avrami equation โดยมุ่งความสนใจไปที่การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิตั้งสมการต่อไปนี้

$$1-X(t) = \exp(-K_{(t)} / X^m) \text{ -----(3)}$$

$$\text{Log}(-\ln(1-Xt)) = \log K_{(t)} + m\log X \text{ -----(4)}$$

จากนั้นทำการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(-\ln(1-Xt))$ กับ $\log X$ ดังแสดงในรูปที่ 3.22 อย่างไรก็ตาม ยังพบลักษณะของกราฟเบี่ยงเบนไปจากเส้นตรง แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงสมการตามแบบของ Ozawa ก็ยังไม่สามารถอธิบายพฤติกรรมการตกผลึกของพอลิเมอร์คอมพอสิตได้ เนื่องจาก Ozawa คำนึงถึงเฉพาะอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยไม่สนใจเวลาในการตกผลึกนั่นเอง



รูปที่ 3.22 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(-\ln(1-X_t))$ กับ $\log X$ ของ TLCP/PP composite Films

Mo and Cowokers (Combined Avrami and Ozawa Equations)

ต่อมานักวิจัยกลุ่มของ Mo และคณะได้ทำการพัฒนาสมการที่จะนำมาอธิบายพฤติกรรมการตกผลึกแบบ non-isothermal crystallization โดยนำเอาสมการของ Avrami และสมการของ Ozawa มารวมกัน ดังสมการต่อไปนี้

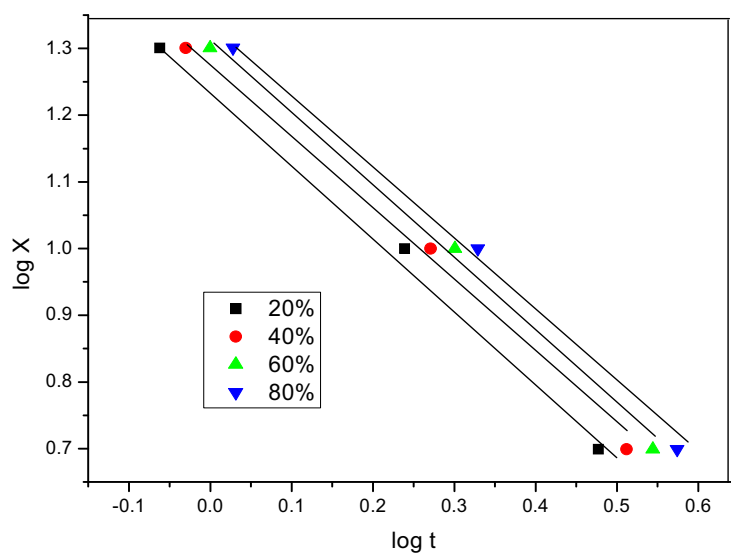
$$\log X = \log F(T) - x \log t \text{ -----(5)}$$

เมื่อ x = อัตราส่วนของ n/m

$F(T)$ = cooling rate ของระบบในการวัดค่าความเป็นผลึกที่แน่นอน ณ เวลาการตกผลึก

โดยค่า x หาได้จาก slope ของสมการเส้นตรง ส่วนค่า $F(T)$ หาได้จาก intercept จากการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ของ $\log X$ เทียบกับ $\log t$ ซึ่งได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.23 และข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 3.7

จากตารางที่ 3.7 จะเห็นว่าค่า x และค่า $F(T)$ ของ TLCP/PP composite films มีค่าต่ำกว่าของ Pure PP films แสดงว่าการตกผลึกของ PP phase ในตัวอย่าง TLCP/PP composite films เกิดได้ดีและเร็วกว่า เนื่องจากผลของ nucleating effect ของ TLCP fibers ที่เติมลงในพอลิเมอร์ซึ่งจะทำหน้าที่เป็น nucleating agent ช่วยเร่งการตกผลึกทำให้เกิดการตกผลึกเร็วกว่ากรณีของ Pure PP films และเมื่อปริมาณของ TLCP เพิ่มขึ้น พบว่าค่า $F(T)$ ก็ยิ่งลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากผลมาจาก nucleating effect นั้นเอง



รูปที่ 3.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log X$ กับ $\log t$ ของ TLCP/PP composite films

ตารางที่ 3.7 ค่า kinetic parameter ที่ได้จากการสมการของ Mo and Cowokers Equation สำหรับตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิต

TLCP/PP films (wt %)	Xt (%)	x	F(T)
0/100	20	1.1185	19.44
	40	1.3111	24.54
	60	1.3354	25.11
	80	1.1069	24.61
5/95	20	1.0852	19.38
	40	1.0948	20.99
	60	1.1017	22.59
	80	1.1066	23.98
10/90	20	1.1095	18.73
	40	1.0978	19.86
	60	1.0936	21.14
	80	1.0899	22.84

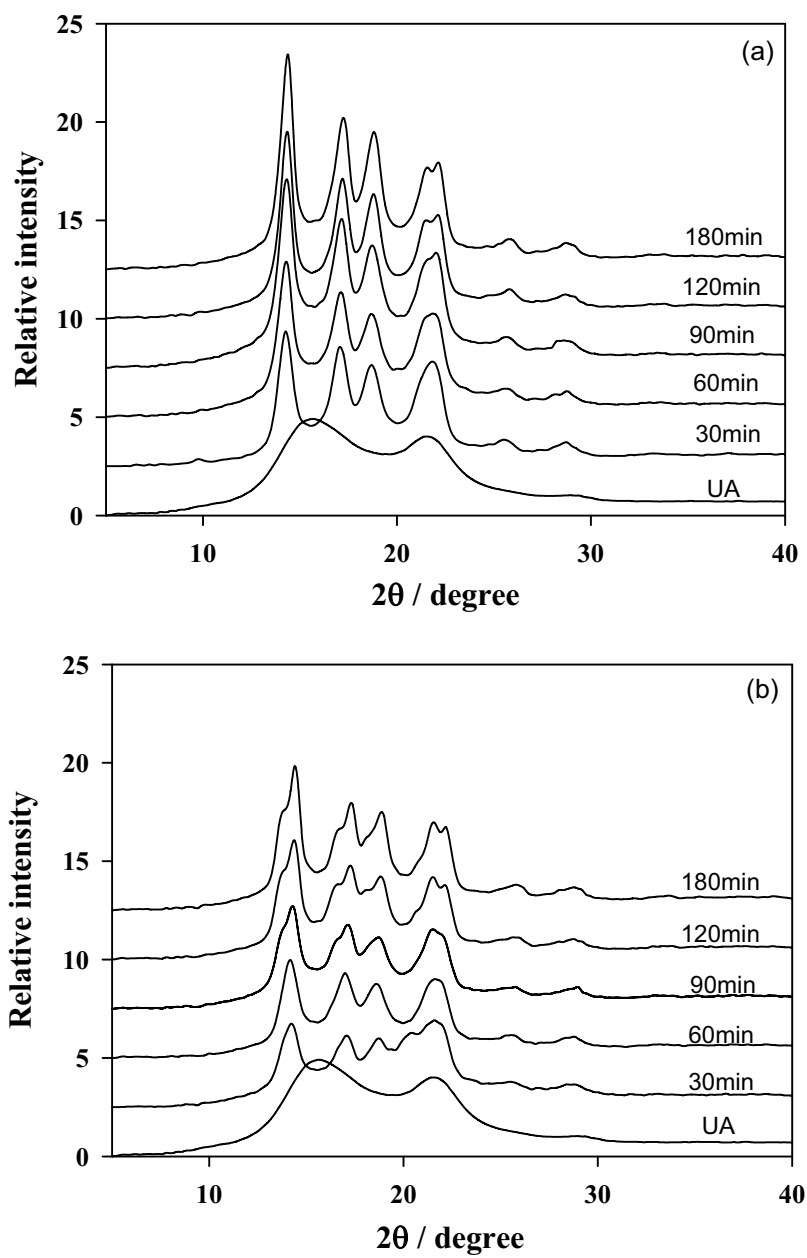
3.5 Structural Properties Studied by Wide Angle X-ray Diffraction

3.5.1 Effect of Annealing on Structural Properties of Polypropylene Film

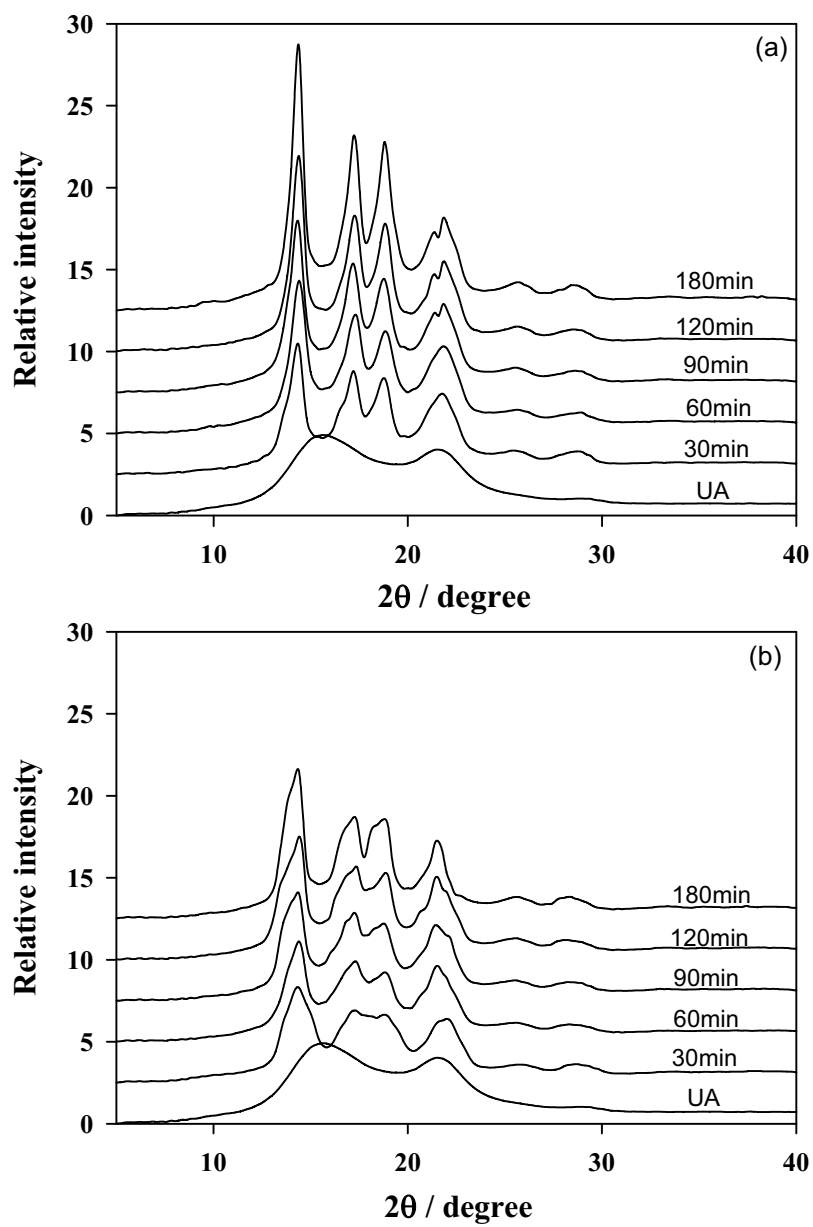
เทคนิค Wide angle X-ray diffraction (WAXD) ถูกนำมาใช้ในการศึกษาผลกระทบของ annealing ต่อการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างขนาดเล็กหรือการเปลี่ยนแปลงเฟส (microstructural change/phase transformation) การหาระดับความเป็นผลึก (X_c) และขนาดของผลึก (L) ของฟิล์มพอลิโพรไพลีน (iPP) ซึ่ง WAXD patterns ของตัวอย่างฟิล์มที่ผ่านการ annealing ที่ 110 และ 130 °C ที่เวลาต่างๆ แสดงในรูปที่ 3.24-3.25 ตามลำดับ โดยจะเห็นว่า WAXD patterns ของตัวอย่างฟิล์มที่ไม่ได้ annealing (UA) ทั้งใน equatorial (EQ) และ meridional (ME) scans ประกอบด้วยพีคความเข้มสูงแต่กว้าง ที่ $2\theta = 15.4$ และ 21.4° และ shoulder peak = 28.8° ซึ่งลักษณะ pattern นี้รู้จักกันในนามของ 'smectic phase' ของ iPP ซึ่งค้นพบครั้งแรกโดย Natta and Coradini และนักวิทยาศาสตร์อื่นๆต่อมา.

โดยทั่วไปแล้ว smectic phase ของ iPP สามารถเปลี่ยนไปสู่เฟสที่มีความเป็นผลึกมากขึ้น (α -form) โดยผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม i.e. 70-150°C หรือผ่านการดึงแบบเสียรูปพลาสติก จากรูปที่ 3.24-3.25 จะเห็นว่า WAXD patterns ของตัวอย่างฟิล์มที่ผ่านการ annealing ในทั้ง EQ และ ME scans แสดงพีคลักษณะเฉพาะของโครงสร้างผลึกที่รู้จักกันเป็นอย่างดีคือ α -form (monoclinic phase) ที่ $2\theta = 14.8$ (110), 16.95 (040), 18.5 (130), 21.2 (111) และ 21.85° (041) นอกจากนี้ยังพบว่า WAXD patterns ที่ได้จาก ME scans ไม่ค่อยจะคมชัดเท่ากับที่ได้จากการทำ EQ scans ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงเฟสจาก smectic phase ไปเป็น monoclinic phase จะได้เกิดมากในแนวของการดึง (MD) มากกว่าในแนว TD และเมื่อเวลาและอุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น WAXD intensity profiles ของตัวอย่างในทั้งสองทิศทางจะเพิ่มมากขึ้นซึ่งชี้ให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงจาก smectic phase ไปเป็น monoclinic phase มากยิ่งขึ้นเช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับเวลาในการจัดเรียงตัวใหม่ที่มากขึ้นและการที่ได้รับพลังงานสะสมในการเคลื่อนที่มากขึ้นนั่นเอง

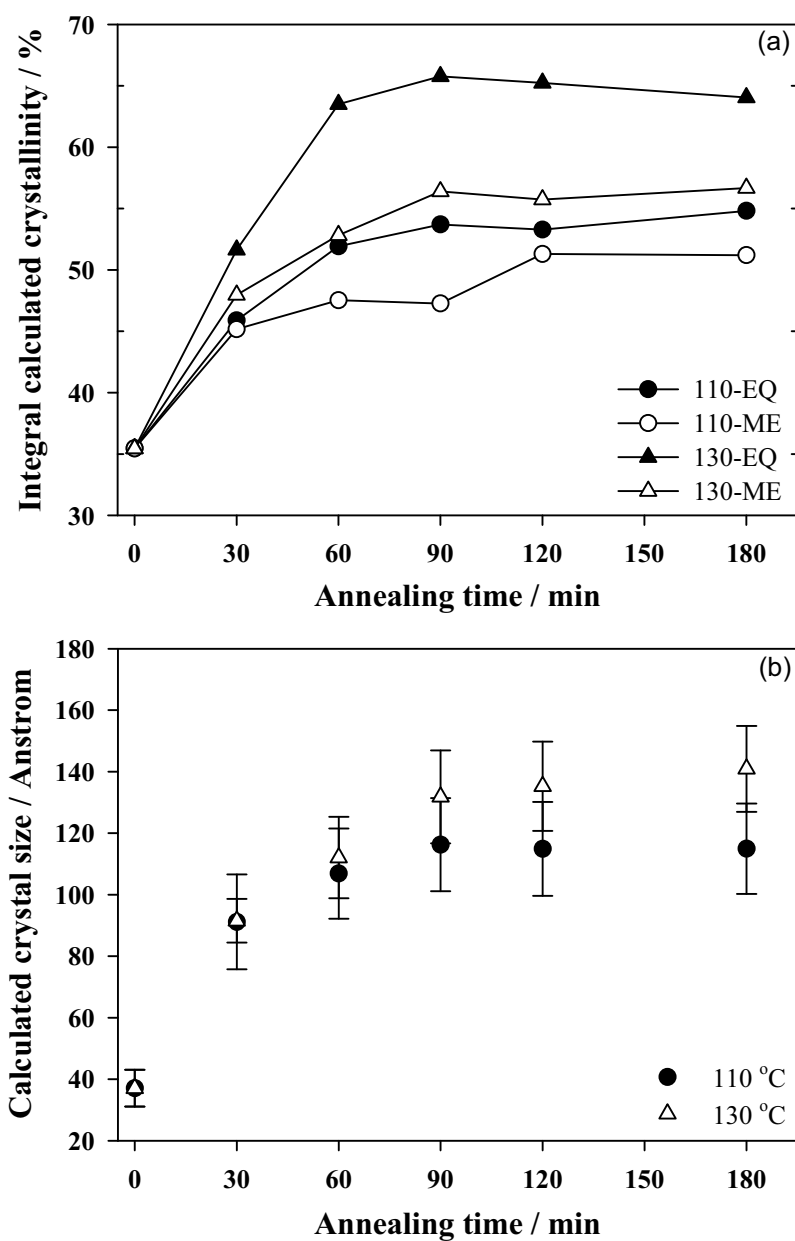
นอกจากนี้ ดัชนีของความเป็นผลึก (true crystallinity (X_c)) และความหนาของผลึก (crystal thickness (L)) ที่คำนวณได้จาก WAXD patterns แสดงในรูปที่ 3.26a-b ตามลำดับ จากรูปจะเห็นว่าทั้ง X_c และ L เพิ่มขึ้นอย่างมากในช่วง 60 แรกของการ annealing หลังจากนั้นค่อยๆเพิ่มขึ้นและคงที่ และยังพบว่าตัวอย่างที่ annealing ที่ 130°C มีดัชนีของความเห็นผลึกสูงกว่าตัวอย่างที่ 110°C ซึ่งผลนี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค DSC ในขณะที่ความหนาของผลึกในตัวอย่างที่ annealing ที่ 130°C ก็ยังมีความหนามากกว่าตัวอย่างที่ 110°C ซึ่งเป็นการชี้ชัดว่า α -form มีความสมบูรณ์มากขึ้นและหนามากขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาในการ annealing ที่เพิ่มมากขึ้น และยังสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของ T_m^{sm} และดัชนีของความเป็นผลึกที่หาได้จากเทคนิค DSC



รูปที่ 3.24 WAXD patterns of drawn iPP films annealed at 110°C at various times in (a) equatorial (EQ) and (b) meridional (ME) scans.

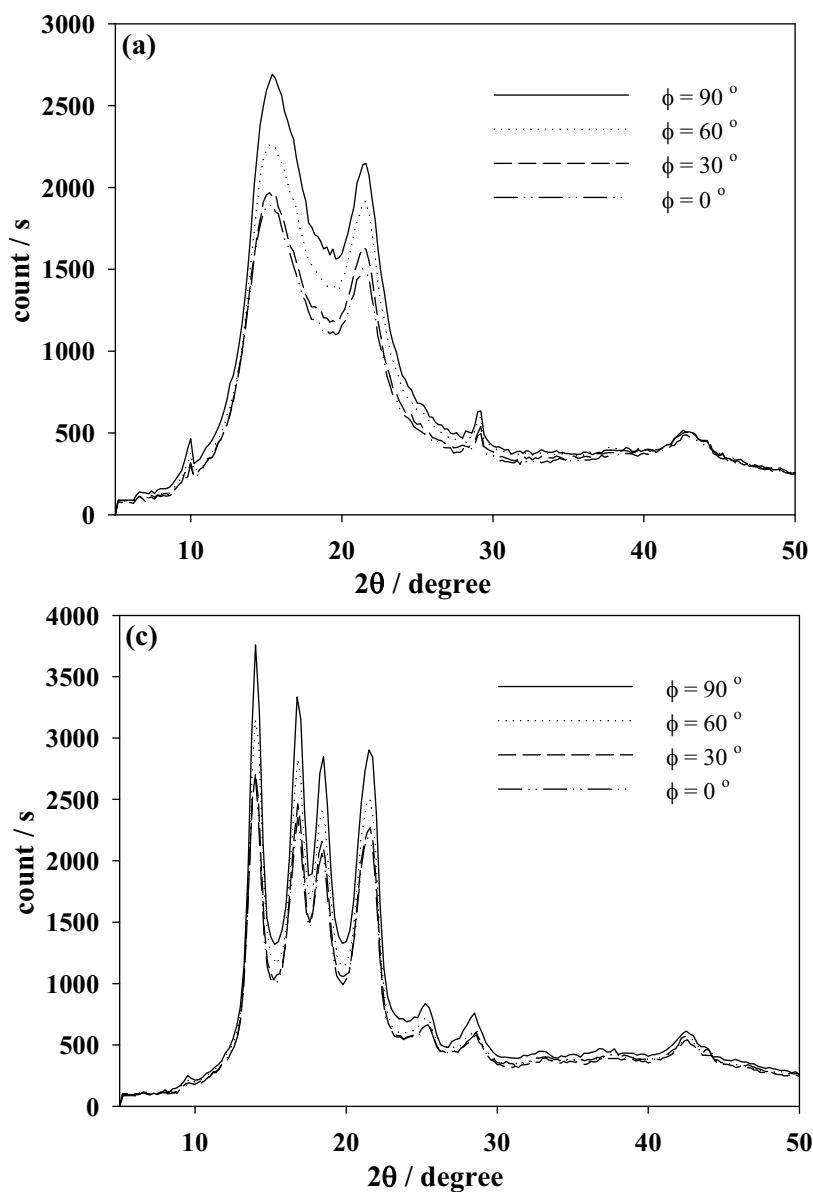


รูปที่ 3.25 WAXD patterns of drawn iPP films annealed at 130°C at various times in (a) equatorial (EQ) and (b) meridional (ME) scans



รูปที่ 3.26. Plot of (a) true crystallinity in both EQ and ME sections and (b) the apparent crystal size as a function of annealing times for the drawn iPP films annealed at 110 and 130 °C.

3.5.2 Effect of Annealing on Molecular Orientation of Polypropylene Film



รูปที่ 3.27 WAXD patterns at $\phi = 0, 30, 60$ and 90° : (a) unannealed PP and (b) annealed PP films at 110°C at 30 min.

รูปที่ 3.27 แสดง WAXD patterns ของตัวอย่างฟิล์มพอลิโพรไพลีนทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 30 นาที จะเห็นว่าเมื่อมุม ϕ ในการวัดเปลี่ยนไปทำให้ได้ patterns ที่ได้ไม่เปลี่ยนไป แต่มีการเปลี่ยนแปลงในส่วนของความเข้มฟีด จากการเปลี่ยนแปลงของความเข้มฟีดที่เปลี่ยนไปตามมุมของการวัด แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างมี preferred orientation โดยถ้าหากมีความแตกต่างของความเข้มฟีดระหว่างมุม 0 และ 90° มาก ก็ยิ่งแสดงว่าสารนั้นมีความเป็นระนาบการจัดเรียงตัวโมเลกุลหรือมี preferred order/orientation สูงมาก จากการเปรียบเทียบรูป 3.27a

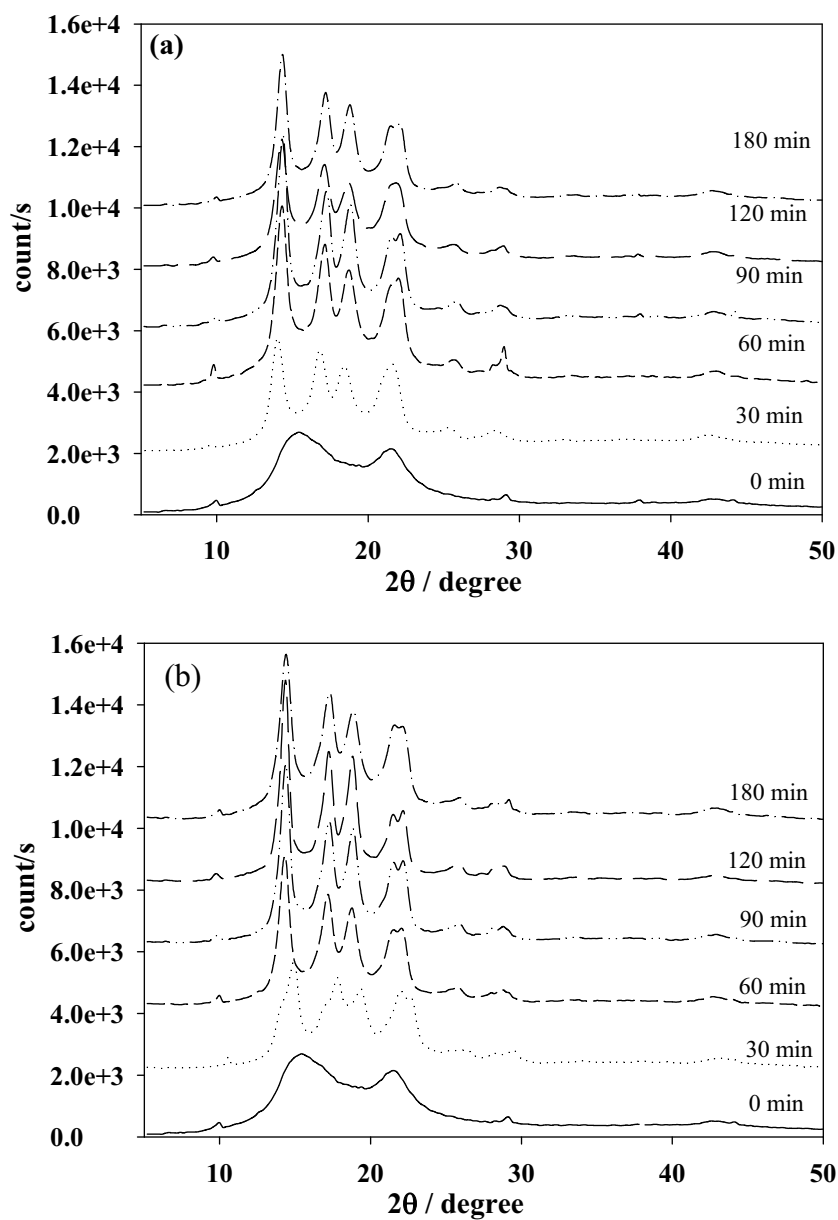
และ 3.27b จะเห็นว่าตัวอย่างฟิล์มที่ผ่านการ annealing จะมีความแตกต่างของความเข้มฟลักมากกว่ากรณีฟิล์มที่ไม่ได้ผ่านการ annealing และนอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเวลาในการ annealing เพิ่มขึ้นความแตกต่างของความเข้มฟลักก็ยิ่งมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งแสดงว่าตัวอย่างที่ผ่านการ annealing จะมีการจัดเรียงตัวโมเลกุล/preferred orientation ที่สูงมากขึ้นตามไปด้วย ส่วนในกรณีการ annealing ที่อุณหภูมิที่ 130°C ไม่มีความแตกต่างมากนักกับกรณีการ annealing ที่ 110°C

3.5.3 Effect of Annealing on Structural Properties of Composite Films with and without Compatibilizers (SEBS)

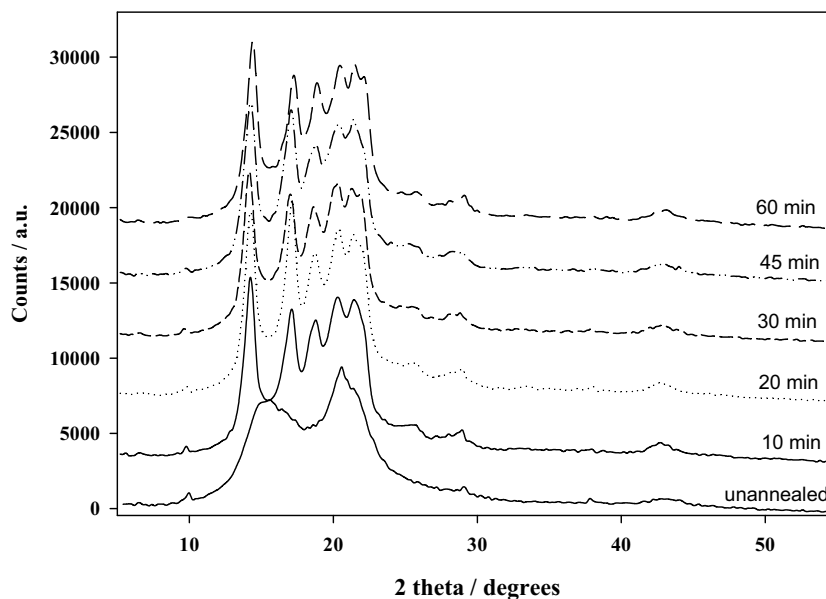
ในกรณีตัวอย่างของฟิล์มคอมพอสิตนั้น จากที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้แล้วว่า TLCP phase น่าจะไม่ได้รับผลกระทบใดๆจากการ annealing ที่อุณหภูมิ 110-130 °C เนื่องจาก Tm ของ TLCP phase มีค่าสูงมากที่ประมาณ 280 °C ดังนั้นเฟสที่ควรจะได้รับอิทธิพลจากการ annealing จึงน่าจะมีเฉพาะ PP phase เท่านั้น ซึ่งจากศึกษาที่ได้ก็พบว่าได้ XRD patterns ของตัวฟิล์มคอมพอสิตมีลักษณะคล้ายคลึงกันกับกรณี pure PP films คือ ให้พีคหลักประมาณ 5 พีคในตำแหน่งเดียวกันกับกรณีของ pure PP film ดังแสดงในรูปที่ 3.27 (a-b) โดยเป็น WAXD patterns สำหรับตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิตที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 110 และ 130 °C ตามลำดับ จาก patterns ดังกล่าวจะไม่สังเกตเห็นพีคที่เอกลักษณ์เฉพาะของ TLCP phase เนื่องจากมันมีปริมาณน้อย ดังนั้นพีคของ TLCP phase จึงถูกบดบังด้วยพีคของ PP phase จนหมด จากผลการทดลองดังกล่าว ทำให้สามารถสรุปได้ว่า ในตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิต smectic phase ของ PP phase ก็สามารถเปลี่ยนไปเป็น monoclinic phase ได้เช่นเดียวกัน และจากการสังเกตความเข้มและลักษณะของพีคที่แหลมคมมากขึ้นเมื่อเวลาและอุณหภูมิในการ annealing เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า ตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิตที่ผ่านการ annealing มีดีกรีความเป็นผลึกมากยิ่งขึ้นตามเวลาและอุณหภูมิของการ annealing ซึ่งผลที่ได้ก็คล้ายกับกรณีของฟิล์มพอลิโพรไพลีน

สำหรับในกรณีตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมสารช่วยผสมลงไปได้ทำการทดลองที่สองอุณหภูมิคือ ที่ 110 และ 130°C โดยจำกัดเวลาในการอบให้สั้นลงเหลือเพียง 60 นาทีเท่านั้น เนื่องจากข้อมูล tensile properties ของคอมพอสิตฟิล์มที่ผ่านการ annealing พบว่าสมบัติค่อนข้างคงที่หลังจากผ่าน 60 นาทีไปแล้ว โดยจากการทดลองพบ XRD Patterns ของฟิล์มคอมพอสิตที่เติมสารช่วยผสมคล้ายกับ patterns ของตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิตที่ไม่ได้เติมสารช่วยผสม ดังแสดงในรูปที่ 3.28 ซึ่งเป็นตัวอย่างฟิล์ม 10wt%TLCP/PP/1wt%SEBS1652 ที่ทำการ annealing ที่อุณหภูมิ 130 °C ที่เวลา 0-60 นาที จากรูปจะเห็นได้ว่าเพียงแค่ 10 นาทีของการ annealing ก็พบการเปลี่ยนแปลงของ PP phase แล้วและเมื่อให้เวลาการ annealing เพิ่มขึ้น ความเข้มของพีค จำนวน 4-5 พีคหลัก จะยิ่งสูงขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งแสดงว่ายิ่งทำการ annealing นาน ก็จะได้ alpha phase ของ PP มากยิ่งขึ้นนั่นเอง ซึ่งผลที่ได้นี้ก็เป็นที่ไปในทำนองเดียวกันกับกรณีของฟิล์มคอมพอสิตที่ไม่ได้เติมสารช่วยผสม ส่วนตัวอย่างของฟิล์มคอมพอสิตที่เติมสารช่วยผสมที่อัตราส่วนอื่นๆ ก็ได้ผลในลักษณะ

ทำนองเดียวกันนี้ ซึ่งแสดงว่า PP phase ในตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิตที่เติมสารช่วยผสม สามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็น monoclinic phase ได้เช่นกัน เมื่อได้รับการ annealing ที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม



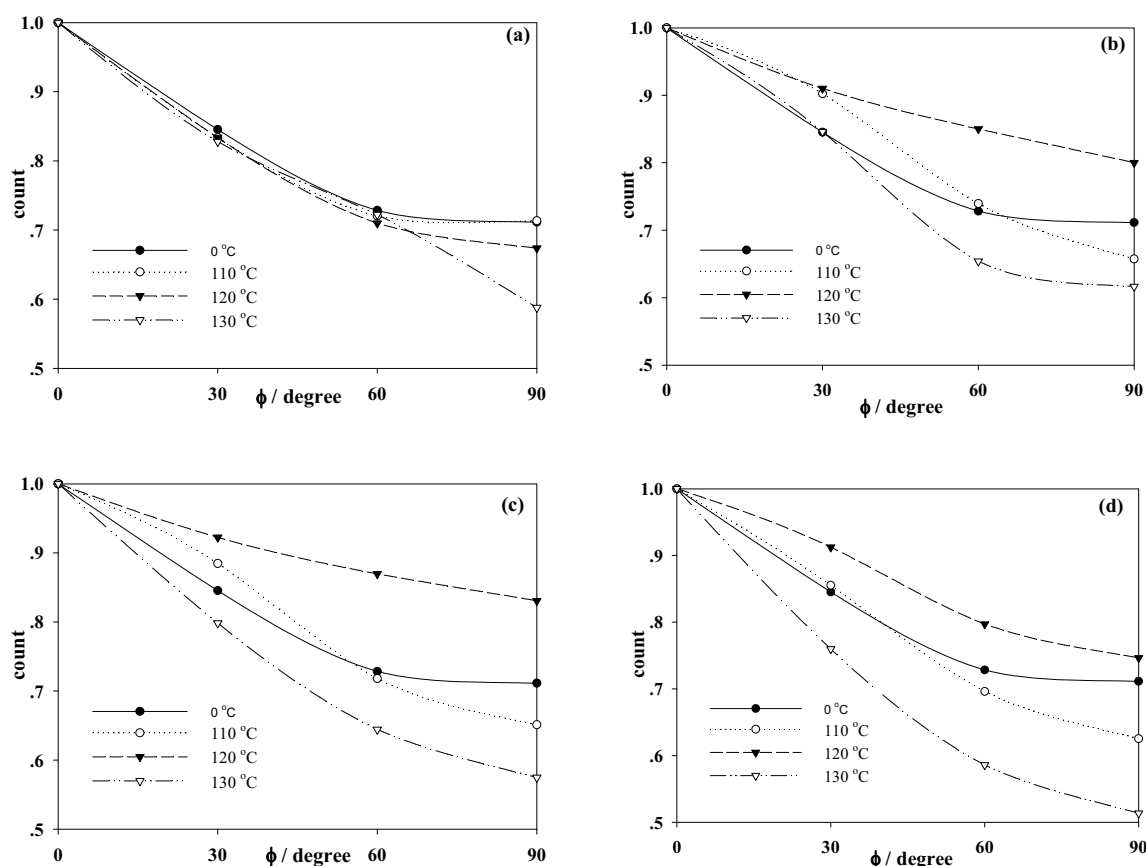
รูปที่ 3.27 XRD patterns of 10wt% TLCP/PP composite films annealed at (a) 110 and (b) 130 °C at various times.



รูปที่ 3.28 XRD patterns of the 10wt%TLCP/PP/1wt%SEBS1652 films annealed at 130°C for various times.

3.5.4 Effect of Annealing on Molecular Orientation of Composite Films with and without Compatibilizers (SEBS)

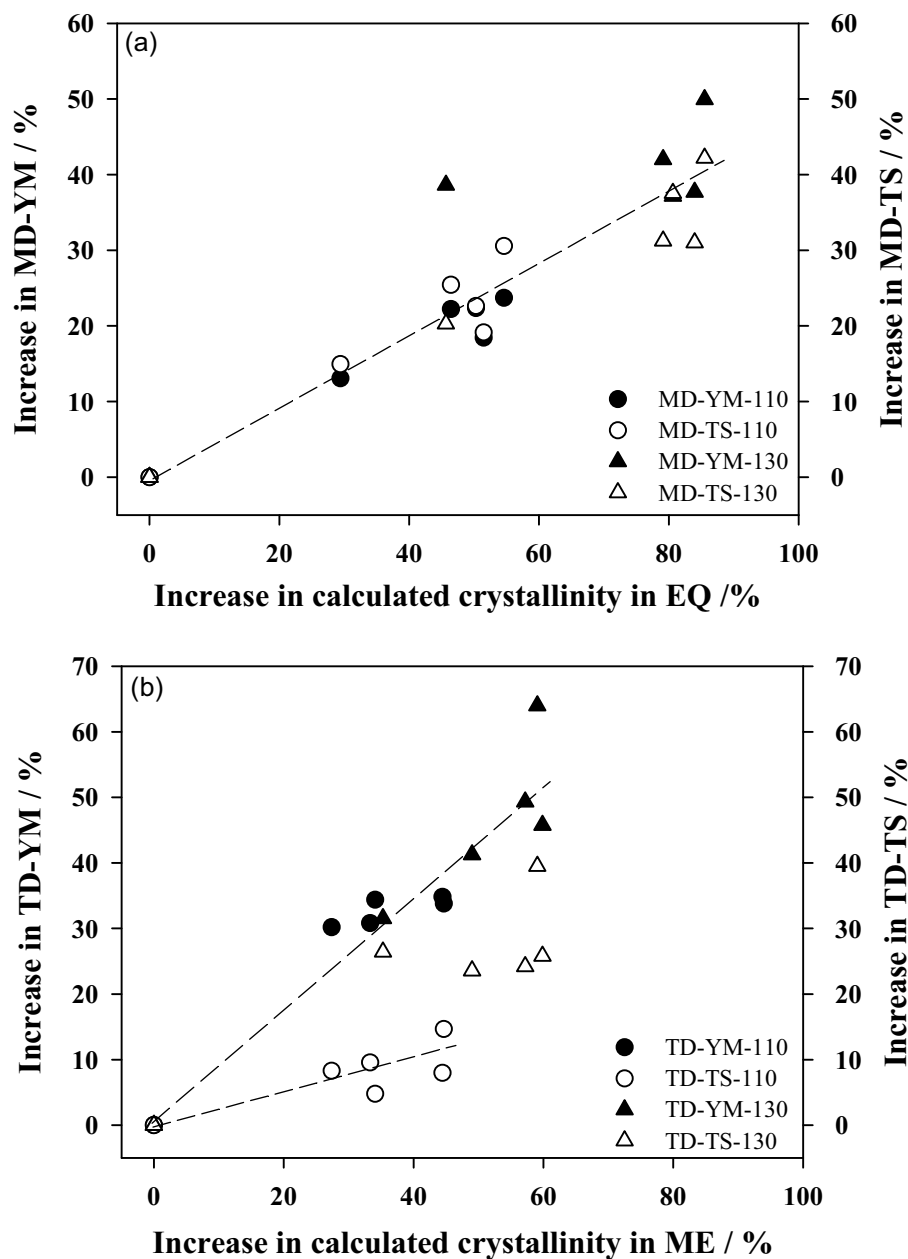
สำหรับการหาผลกระทบของการ annealing ต่อ molecular orientation ของฟิล์มคอมพอสิตก็ทำในทำนองเดียวกันกับการหา relative molecular orientation ของฟิล์มพอลิโพรไพลีน โดยจะทำการหาความแตกต่างของความเข้มฟีด (110) ที่ $\phi = 0$ และ 90° ซึ่งจากการทดลอง พบว่า relative molecular orientation ของฟิล์มคอมพอสิตทั้งที่เติมและไม่เติมสารช่วยผสม จะมีระดับ relative molecular orientation สูงขึ้นเมื่อทำการ annealing ที่อุณหภูมิสูง และจะมีค่าสูงกว่าการ annealing ที่อุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าปัจจัยระยะเวลาของการ annealing ไม่มีผลกระทบต่อ relative molecular orientation มากนัก ดังแสดงในรูปที่ 3.29 ซึ่งเป็นกราฟที่พล็อตระหว่างความแตกต่างของความเข้มฟีด (110) ที่มุมต่าง ๆ กัน ซึ่งการที่ relative molecular orientation สูงขึ้นในการ annealing ที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นพบว่าสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่า Young's modulus ค่า tensile strength และค่าความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้น เมื่อทำการ annealing ที่อุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 3.29 Plot of Δ Intensity of (110) peak at $2\theta = 14^\circ$ and ϕ for composite films annealing at 110, 120 and 130 °C for (a) 30, (b) 60, (c) 90, and (d) 120 min.

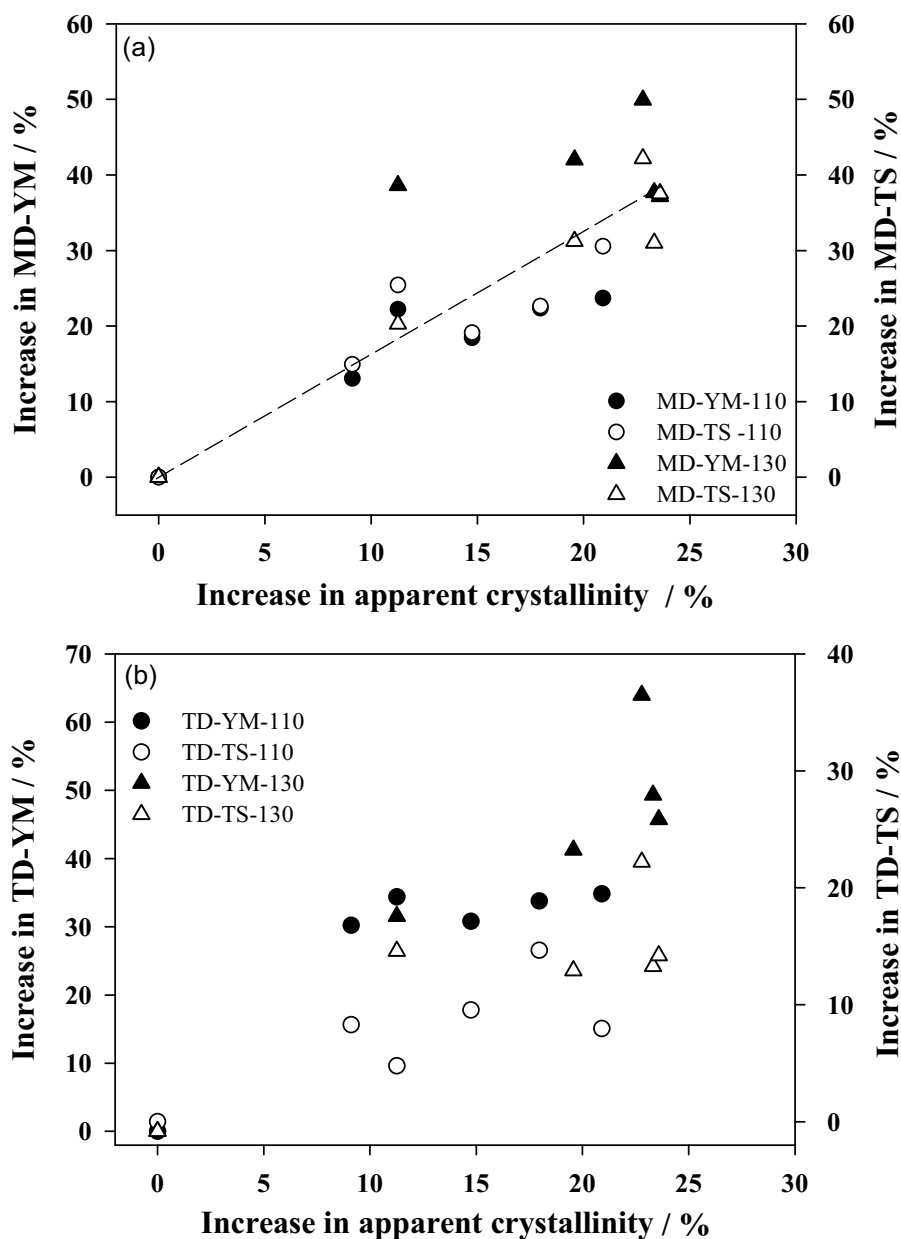
3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลและสมบัติโครงสร้าง (Correlation between Mechanical and Microstructural Properties)

สำหรับการหาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลกับสมบัติทางโครงสร้างจะกล่าวถึงเฉพาะในกรณีของฟิล์มพอลิโพรไพลีนเท่านั้น ส่วนในกรณีของฟิล์มคอมพอสิตที่เติมและไม่เติมจะไม่กล่าวในรายละเอียด ทั้งนี้เพราะเฟสที่มีการเปลี่ยนแปลงคือมีเฉพาะเฟสของพอลิโพรไพลีนเท่านั้นโดยที่นี้จะกล่าวถึงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลกับค่าความเป็นผลึกที่คำนวณได้จาก XRD patterns และที่คำนวณได้จาก DSC ซึ่งคาดว่าจะการเพิ่มขึ้นของมอดูลัสและความแข็งแรงของฟิล์มที่ผ่านการ annealing จะสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นผลึก ดังนั้นจึงต้องสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Young's modulus (YM) และ tensile strength (TS) ในทั้งสองทิศทาง (MD + TD) กับการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นผลึก (true crystallinity (calculated from XRD patterns)) และค่าความเป็นผลึกปรากฏที่ได้จาก DSC (apparent crystallinity (measured by DSC)) สำหรับตัวอย่างฟิล์มที่ผ่านการ annealing ที่เวลาต่างๆ ดังแสดงรูปที่ 3.30



รูปที่ 3.30 Plots of the increase in Modulus and Tensile strength of the annealed PP films against the increase in true crystallinity obtain (a) Equatorial and (b) Meridional sections.

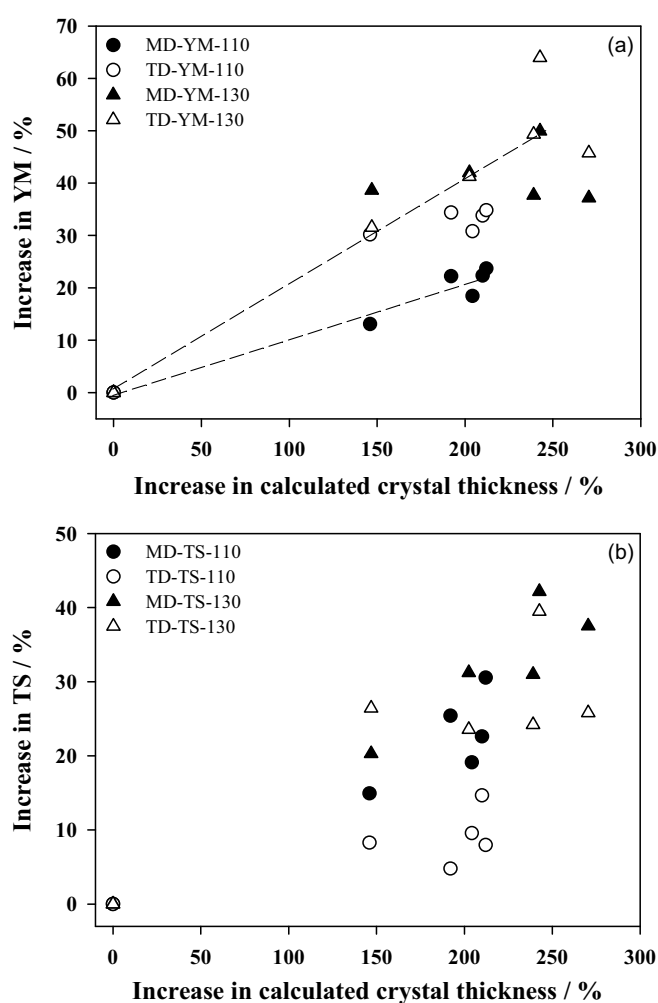
จากรูป 3.30a จะเห็นว่าการเพิ่มขึ้นของ MD-YM และ MD-TS แสดงแนวโน้มเป็นความสัมพันธ์แบบเส้นตรงที่ดีในทั้งสองอุณหภูมิ และยังพบความสัมพันธ์แบบเส้นตรงบางอันในกรณีของ TD-YM และ TD-TS กับการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นผลึกในทิศ ME สำหรับทั้งสองอุณหภูมิ ดังแสดงในรูป 3.30b ซึ่งที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของกลุ่ม Ferrer-Balas ในขณะเดียวกันได้ทำการทดสอบหาความสัมพันธ์ดังกล่าวกับค่าความเป็นผลึกที่หาได้จาก DSC ด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.31



รูปที่ 3.31 Plots of the increase in Modulus and Tensile strength of the annealed PP films against the increase in apparent crystalline obtained from DSC in (a) MD and (b) TD.

จากรูป 3.31a จะสังเกตเห็นว่าการเพิ่มขึ้นของ MD-YM และ MD-TS แสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงเล็กน้อยกับการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นผลึก และยังการแกว่งของข้อมูลด้วย มากกว่านั้น ไม่พบความสัมพันธ์ใดๆเลยของการเพิ่มขึ้นของ TD-YM และ TD-TS กับการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นผลึก (ดูรูป Fig. 3.31b) ดังนั้นจากรูปที่ 3.30-3.31 ทำให้สรุปได้ว่าการใช้ค่าความเป็นผลึกที่คำนวณได้จาก XRD patterns จะเป็นตัวแปรที่เหมาะสมในการนำไปสร้างความสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของ YM และ TS ในทั้งสองทิศทาง MD และ TD มากกว่าการใช้ค่าความเป็นผลึกที่หาได้จาก DSC

นอกจากนี้ ยังได้ทำการหาความสัมพันธ์ระหว่างการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus และ tensile strength ในทั้งสองทิศทาง MD และ TD กับความหนาของผลึก (L) ดังแสดงในรูปที่ 3.32 ซึ่งจะเห็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงใน MD-YM และ TD-YM กับความหนาของผลึกในทั้งสองอุณหภูมิของการ annealing และจากลักษณะเส้นตรงของความสัมพันธ์ของตัวอย่างที่ annealing ในทิศ TD มีค่าความชันสูงมากกว่าทิศ MD แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของความหนาผลึกมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus ในทิศทาง TD มากกว่าในทิศ MD แต่อย่างไรก็ตามพบว่าการเพิ่มขึ้นของความหนาของผลึกไม่มีผลต่อค่า tensile strength ดังแสดงในรูป 3.32b



รูปที่ 3.32 Plots of the increase in (a) Modulus and (b) Tensile strength of the annealed PP films against the increase in crystal thickness.

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

ในการศึกษาเรื่องผลกระทบของสภาวะของการ annealing ต่อสัณฐานวิทยา การจัดเรียงตัวโมเลกุล สมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิโพรไพลีนและฟิล์มคอมพอสิตที่เตรียมจากพอลิเมอร์ผลึกเหลวและพอลิโพรไพลีน โดยในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการ annealing ตัวอย่างฟิล์มพอลิโพรไพลีนและฟิล์มคอมพอสิตที่อุณหภูมิ 110 และ 130 °C เป็นเวลาต่างๆ จนถึง 180 นาที ซึ่งผลการศึกษาสามารถสรุปแยกเป็นส่วนๆ ได้ดังนี้

1. พบว่าสมบัติเชิงกลของทั้งฟิล์มพอลิโพรไพลีนและฟิล์มคอมพอสิตเพิ่มขึ้นหลังผ่านการ annealing ที่เวลาที่เหมาะสม ในขณะที่ฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมสารช่วยผสม พบว่าสมบัติเชิงกลไม่ได้เพิ่มขึ้นมากนัก สาเหตุของการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลค่าโมดูลัสและเทนไซล์เนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟสของพอลิโพรไพลีน จาก smectic phase ไปเป็น monoclinic phase ภายหลังการ annealing ที่อุณหภูมิที่ศึกษา ซึ่งการเปลี่ยนเฟสนี้ทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ PP-portion เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ และยังพบว่า PP phase มีอันดับการจัดเรียงตัวโมเลกุล (Preferred orientation) ที่สูงมากขึ้นกว่ากรณีที่ไม่ได้ผ่านการ annealing แต่อย่างไรก็ตามแม้การ annealing จะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญแต่ทำให้ตัวอย่างฟิล์มพอลิโพรไพลีนมีความแข็ง (rigid) หรือมีความยืดหยุ่นลดลงนั่นเอง (Elongation at break ลดลง)

อย่างไรก็ตามพบว่า การ annealing ฟิล์มตัวอย่างที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานๆจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีความแข็งเปราะ (rigid) มากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในทิศทาง TD ซึ่งแม้ว่าจะให้ค่า Young's modulus และค่า tensile strength เพิ่มขึ้นสูงขึ้นมากก็ตาม โดยอาจเป็นเพราะการมี crystallize size ที่ใหญ่มากขึ้นของ PP phase จึงทำให้เกิดการแตกหัก/มีความแข็ง (rigid) มากขึ้น นั่นคือ ฟิล์มตัวอย่างจะ rigid มากขึ้นและมีความยืดหยุ่นลดลงตามระยะเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการ annealing เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะตัวอย่างฟิล์มคอมพอสิตที่ผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิ 130 °C ที่เวลา 90 นาทีเป็นต้น ซึ่งพบว่าคอมพอสิตฟิล์มตัวอย่างเกิดการแตกหักง่ายมากและไม่มีสมบัติความยืดหยุ่นคงเหลืออยู่เลย ดังนั้นในการเลือกใช้อุณหภูมิในการ annealing เพื่อให้ได้ผลที่ดีที่สุดตามที่ต้องการจะต้องเลือกให้เหมาะสมว่าต้องการคุณสมบัติของฟิล์มแบบใดและความแข็งแรงมากน้อยเพียงใด

ดังนั้นจึงได้เลือกสภาวะที่ดีที่สุดและเหมาะสำหรับการนำไปศึกษาผลกระทบการ annealing ต่อสมบัติของฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมสารช่วยผสม พอที่จะสรุปได้ดังนี้

1) หากต้องการฟิล์มที่มีค่า modulus ที่เพิ่มสูงขึ้นในทิศ TD แต่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยในทิศ MD แต่มีค่า tensile strength เพิ่มขึ้นอย่างมากในทั้งสองทิศทาง และฟิล์มตัวอย่างที่ยังคงมีความยืดหยุ่น หรือยังมีสมบัติ plasticity คล้ายก่อนการ annealing ควรเลือกทำการ annealing ที่อุณหภูมิ 110 °C ในเวลาช่วง 30-60 นาที (ดังรูปที่ 3.3)

2) หากต้องการความแข็งแรงมากขึ้น (modulus สูง) แต่สมบัติ tensile strength เพิ่มขึ้นไม่มากนักและสมบัติความยืดหยุ่นเพียงเล็กน้อย (ตัวอย่างมีความแข็งเปราะมากขึ้น) ควรเลือกทำการ annealing ที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลาประมาณ 60 นาที

2. จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิโพรไพลีน ฟิล์มคอมพอลิท์ทั้งที่เดิมและไม่เติมสารช่วยผสม ที่ผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิ 110 และ 130°C ซึ่งผ่านการสกัดเอาผิวหน้าของฟิล์มออกด้วยเทคนิค etching ด้วยสารละลายกรดผสมแล้ว ด้วยเทคนิค SEM สามารถสรุปได้ว่า สัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิโพรไพลีนที่ผ่านการอบความร้อนทั้งสองอุณหภูมิ มีลักษณะที่คล้ายกัน โดยจะพบร่องรอยขรุขระและผิวไม่เรียบของ PP phase เมื่อเวลาในการ annealing มากขึ้น โดยขรุขระดังกล่าวที่เกิดขึ้นนั้นน่าจะเป็นผลมาจากการหดตัวหรือการย่นตัวของฟิล์มตัวอย่างอันเกิดจากการเย็นตัวอย่างเร็ว (Quench) ภายหลังจากนำออกมาจากเตาอบ ส่วนในกรณีฟิล์มคอมพอลิท์พบว่า TLCP phase ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ ทั้งนี้เพราะ TLCP phase มีจุดหลอมเหลวสูงมากถึง 280 °C และในส่วนของพื้นผิว PP phase ไม่พบการเปลี่ยนแปลงมากนัก โดยพื้นผิวส่วนใหญ่ยังเรียบเหมือนเดิม นอกจากนี้ยังพบรอยบวมเล็กลงไปของ TLCP droplets ที่หลุดออกไปขณะทำการสกัดผิวหน้า ส่วนในกรณีของฟิล์มคอมพอลิท์ที่เติมสารช่วยผสมก็พบว่าได้ผลคล้ายๆกันกับกรณีไม่เติม เพราะฉะนั้นโดยสรุปแล้วผลของการ annealing ไม่มีผลอย่างเห็นได้ชัดต่อสัณฐานวิทยาภายในของพอลิโพรไพลีนเมื่อศึกษาด้วยเทคนิค SEM โดยถ้าหากจะศึกษาลึกลงในรายละเอียดมากขึ้นจะต้องศึกษาด้วยเทคนิค TEM และ AFM

3. จากผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนของตัวอย่างฟิล์มที่ผ่านการ annealing ด้วยเทคนิค DSC และหาระดับความเป็นผลึกด้วยเทคนิค Wide angle-X-ray Diffraction เพื่อยืนยันผลที่วัดจากเทคนิค DSC ซึ่งในที่นี้ได้ทำการสแกนในช่วงอุณหภูมิที่ผลต่อ iPP phase เท่านั้น ซึ่งจาก DSC curves ที่ได้จากตัวอย่างที่ annealing ที่ 110 และ 130°C ที่เวลาต่างๆ พบว่ามีพีคหลักๆ ทั้งหมด 3 พีค คือ T_m^{sm} , T_c และ T_m ซึ่งเป็นพีคของพีคเอ็นโดเทอร์มิกขนาดเล็ก ตามด้วยพีคเอ็กโซเทอร์มิกขนาดเล็กและพีคเอ็นโดเทอร์มิกขนาดใหญ่ที่ประมาณ 161°C ตามลำดับ ในขณะที่ตัวอย่างที่ผ่านการ annealing แสดง T_m^{sm} ที่ค่อนข้างกว้างในช่วงอุณหภูมิ 45-85 °C ซึ่งพีคนี้บ่งบอกถึงการมี smectic metastable phase ของ iPP อยู่และพีคนี้ยังเกี่ยวข้องกับการหลอมเหลวของ small monoclinic crystals ที่เกิดขึ้นระหว่างขบวนการ quenching process ด้วย และ T_m^{sm} ยังสามารถใช้บอกความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาของการ annealing ซึ่งผลนี้มีความสัมพันธ์กันอย่างสูงกับการเพิ่มขึ้นของความเป็นผลึก (true crystallinity (X_c)), ขนาดของผลึก (apparent crystal size (L)) ที่คำนวณได้จากเทคนิค X-ray ในขณะที่พบว่า T_m ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ (161°C) ซึ่งแสดงว่าไม่ขึ้นกับ thermal history ของตัวอย่าง สำหรับตัวอย่างที่เป็นฟิล์มคอมพอลิท์ทั้งที่เดิมและไม่เติมสารช่วยผสม ก็พบพีค T_m^{sm} , T_c และ T_m และพฤติกรรมเช่นเดียวกับกรณีฟิล์มพอลิโพรไพลีนบริสุทธิ์ และยังพบว่า %crystallinity ของ iPP phase เพิ่มขึ้นหลังจาก annealing โดยพบว่ามีค่าเพิ่มจาก 38% (unannealed sample) ไปอยู่ในช่วงระหว่าง 40-50% หรือเพิ่มขึ้นประมาณ 6-33% สำหรับค่า T_m ของ annealed iPP films พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 1-2°C และจากข้อมูลการวัดแบบ Cooling scans พบว่า T_c มีค่าเพิ่มขึ้น 1-2 °C เช่นกัน และ ΔT มีค่าใกล้เคียงกับกรณีที่ไม่ผ่านการ annealing ซึ่งการที่ T_m ของตัวอย่างที่ผ่านการ annealing สูงขึ้นแสดงว่า การ annealing ตัวอย่างฟิล์มคอมพอลิท์ทำให้ฟิล์มที่ได้มีความเสถียรต่อความร้อนมากขึ้น และทำให้มี

ความเป็นผลึก (%crystallinity) มากขึ้นด้วย เนื่องจาก TLCP phase น่าจะทำตัวเป็น nucleating agent ที่ดีในการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่เพื่อตกผลึกให้ได้มากขึ้นหลังจากที่ได้รับ thermal energy จากการ annealing นั้นเอง ซึ่งข้อมูลนี้ก็สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของค่า Young's modulus และ Tensile strength ของฟิล์ม TLCP/PP composites ที่ได้

4. สำหรับการศึกษา kinetic properties ของตัวอย่างฟิล์มทั้งหมด ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่าพฤติกรรมของการตกผลึกของพอลิโพรไพลีนบริสุทธิ์ที่ผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆและการเจริญเติบโตในการเกิด nucleation เป็นไปแบบเดียวกัน คือ เกิดขึ้นในหนึ่งมิติ และมีลักษณะของผลึกเป็นแบบ Fibrillar นอกจากนี้ยังสามารถบอกถึงลักษณะการตกผลึกแบบ non-isothermal ได้โดยการสังเกตจากกราฟเส้นตรงในส่วนของ primary crystallization ตามทฤษฎีของ Avrami's method ซึ่งจากการพิจารณาค่า n exponent ของตัวอย่างฟิล์มที่วัดได้พบว่าได้ค่าที่ใกล้เคียงกัน สำหรับในกรณีฟิล์มคอมพอสิตพบว่า การ annealing ที่อุณหภูมิสูงและเวลานานทำให้เวลาที่ใช้ในการตกผลึกสั้นลง/ตกผลึกเร็วขึ้นเนื่องจากมีความเป็น heterogeneous phase การเกิด heterogeneous phase เป็นผลจากการผสม TLCP phase ลงไปและทำหน้าที่เป็น nuclei ซึ่งช่วยลดระยะเวลาการเกิด nucleation การตกผลึกจึงเกิดได้เร็วขึ้น และยังพบว่าการ annealing ที่อุณหภูมิสูงและเวลานานจะมีการคายความร้อนสูง และมีความเป็นผลึกสูงจากความเป็นระเบียบของโครงสร้างจึงใช้พลังงานมากเพื่อทำลายความเป็นระเบียบของระบบคอมพอสิต

5. จากการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและการจัดเรียงตัวของโมเลกุลด้วยเทคนิค WAXD พบว่า patterns ของตัวอย่างฟิล์มพอลิโพรไพลีน ฟิล์มคอมพอสิตทั้งที่เดิมและไม่เติมสารช่วยผสมในกรณีที่ไม่ผ่านการ annealing (UA) ทั้งใน EQ และ ME scans พบว่ามีพีคที่ $2\theta = 15.4$ และ 21.4° และ shoulder peak = 28.8° ซึ่งเป็น pattern ของ 'smectic phase' ของ iPP และเมื่อทำการ annealing ตัวอย่างแล้วพบว่า smectic phase ของ iPP เปลี่ยนไปสู่เฟสที่มีความเป็นผลึก/เสถียรมากขึ้น (α -form หรือ monoclinic phase) ที่ปรากฏพีคความเข้มสูงที่ประมาณ $2\theta = 14.8$ (110), 16.95 (040), 18.5 (130), 21.2 (111) และ 21.85° (041) และเมื่อเวลาและอุณหภูมิเพิ่มในการ annealing มากขึ้น พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงจาก smectic phase ไปเป็น monoclinic phase มากขึ้นเช่นกัน นอกจากนี้ยังพบว่าอันดับของความเป็นผลึก (X_c) และความหนาของผลึก (L) ที่คำนวณจาก WAXD patterns เพิ่มขึ้นอย่างมากในช่วง 60 นาทีแรกของการ annealing และเริ่มคงที่ และยังพบค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างที่ annealing ที่ 130°C สูงกว่าที่ 110°C ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จากเทคนิค DSC ซึ่งเป็นการชี้ชัดว่า α -form มีความสมบูรณ์มากขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาในการ annealing ที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าในตัวอย่างฟิล์มทั้งหมดที่ผ่านการ annealing จะมีการจัดเรียงตัวโมเลกุล/preferred orientation ที่สูงมากกว่าในกรณีของฟิล์มที่ไม่ได้ทำการ annealing ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากโมเลกุลของพอลิโพรไพลีนมีการจัดเรียงตัวใหม่หลังได้รับพลังงานความร้อนที่มากพอ ทำให้เกิดความเป็นระเบียบและอยู่ในทิศทางเดียวกันมากขึ้น

6. สำหรับการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลกับสมบัติทางโครงสร้างของฟิล์มพอลิ

โพรไฟล์น พบว่าการเพิ่มขึ้นของ MD-YM และ MD-TS แสดงแนวโน้มเป็นความสัมพันธ์แบบเส้นตรงที่ดีในทั้งสองอุณหภูมิ และยังพบความสัมพันธ์แบบเส้นตรงบางส่วน ในกรณีของ TD-YM และ TD-TS กับการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นผลึกในทิศ ME สำหรับทั้งสองอุณหภูมิ สำหรับความสัมพันธ์กับระดับความเป็นผลึกของ DSC สังเกตพบว่าการเพิ่มขึ้นของ MD-YM และ MD-TS แสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงเล็กน้อยกับการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นผลึก แต่ว่าไม่พบความสัมพันธ์ใดๆเลยของการเพิ่มขึ้นของ TD-YM และ TD-TS กับการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นผลึก ดังนั้นทำให้สรุปได้ว่าการใช้ค่าความเป็นผลึกที่คำนวณได้จาก XRD patterns จะเป็นตัวแปรที่เหมาะสมในการนำไปสร้างความสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของ YM และ TS ในทั้งสองทิศทาง MD และ TD มากกว่าการใช้ค่าความเป็นผลึกที่หาได้จาก DSC

นอกจากนี้ ยังพบว่าความสัมพันธ์ระหว่างการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus และ tensile strength ในทั้งสองทิศทาง MD และ TD กับความหนาของผลึก (L) มีแนวโน้มเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงใน MD-YM และ TD-YM กับความหนาของผลึกในทั้งสองอุณหภูมิของการ annealing และจากลักษณะเส้นตรงของความสัมพันธ์ของตัวอย่างที่ annealing ในทิศ TD มีค่าความชันสูงมากกว่าทิศ MD แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของความหนาผลึกมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus ในทิศทาง TD มากกว่าในทิศ MD แต่อย่างไรก็ตามพบว่าการเพิ่มขึ้นของความหนาของผลึกไม่มีผลต่อค่า tensile strength

บรรณานุกรม

- [1] จิรวดี ไทยสงคราม และ อุทัยวรรณ ภาคะ. 2004 การเปรียบเทียบพฤติกรรมการตกผลึกของพอลิโพรไพลีน ในพอลิเมอร์คอมพอสิต ระหว่างพอลิโพรไพลีน (PP) กับพอลิเมอร์ผลึกเหลว (TLCP) ทั้งแบบเส้น (strand) และฟิล์ม (film). ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี.
- [2] นิกร สีกวนชาและ ศุภชัย วันประโคน. 2005 ผลการอบความร้อนต่อสมบัติเทนไซล์ การจัดเรียงตัวและพฤติกรรมการตกผลึกของฟิล์มพอลิโพรไพลีนและฟิล์มพอลิเมอร์คอมพอสิต ที่เตรียมจากพอลิเมอร์ผลึกเหลว (TLCP) กับพอลิโพรไพลีน (PP). ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี.
- [2] มลินี ชัยศุกกิจสินธ์. ผศ.ดร. 2544 สันฐานวิทยาของโพลิเมอร์ เอกสารประกอบการสอน วิชา Polymer science. 69-79, 92-94.
- [3] Amash, A. and Zugenmaier, P. 2000. Morphology and properties of isotropic and oriented samples of cellulose fibre-polypropylene composites. **Polymer** 39: 21-31.
- [4] Blom, H.P., Bremner and Rudin, A. 1998. Isothermal and non-isothermal crystallization of PP: effect of annealing and of the addition of HDPE. **Polymer** 39: 4011-402.
- [5] Datta, A., Zhou, J.,Yuan, J. and Monisera. A. 1997. The Effect of Annealing Conditions on the Structure Properties of Polypropylene. **Madical Plastics and Biomaterial Magazine MPB**. Article Index.1-9.
- [6] Drozdov, A. and Christainsen. 2003. The effect of annealing on the elastoplastic response of isotactic polypropylene. **European Polymer journal** 39: 21-31.
- [7] Ferrer, B.D., MasPOCH, M.L., Martiner, A.B. and Santana, O.O. 2001. Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films. **Polymer** 42:1692-1705.
- [8] He, J., Bu, W. and Zhang, H. 1995. Factors influencing microstructure formation in polymer blends containing LCPs. **Polym Eng Sci** 35: 1695-1704.
- [9] Heino, M.T, Hietaoja, P.T, Vainio, T.P. and Seppala, J.V. 1994. Effect of viscosity ratio and processing conditions on the morphology of blends of liquid crystalline polymer and polypropylene. **J Appl Polym Sci** 51: 259-270.
- [10] Horiuchi, S., Matchariyakul, N., Yease, K. and Kitano, T. 1997. Compatibilizing effect of a maleicanhydride functionalized SEBS triblock elastomer through a reaction induced phase formation in the blends of polyamide 6 and polycarbonate-III. Microscopic studies on the deformation mechanism. **Polymer** 38(26): 6317-6326.

- [11] Kessler, S. 1992. *In Plastics Additives and Modifiers Handbook* (Chapter 48), ed. Edenbaum J., New York: Van Nostrand Reinhold.
- [12] Kim, J.Y., Seo, E.S. and Hunkim, S. 2003. Effect of annealing on structure and Properties of TLCP/PEN/PET Ternary Blend. **Polym Sci** 62-68.
- [13] Lin, Q., Jho, J., and Yee, A.F. 1993. Effect of drawing on structure and thermal properties of liquid crystalline polymer and polycarbonate 1n-situ composite. **Polym Eng Sci** 33(13): 789-798.
- [14] Motta, O., Di Maio, L., Incarnato, L., and Accierno, D. 1996. Transport and mechanical properties of PET/Rodrun 300 blown films. **Polymer** 37(12): 2373-2377.
- [15] Nakinpong, T., Bualek-Limcharoen, S., Bhutton, A., Aungsupravate, O. and Amoensakchai, T. 2002. Liquid crystalline copolyester/ polypropylene in-situ composite film: Rheology, morphology, molecular orientation and tensile properties. **J Appl Polym Sci** 84: 561-567.
- [16] Paul, D.R. and Barlow, J.W. 1984. **Polymer** 25, 487.
- [17] Radonjic, G. 1998. Compatibilization Effects of Styrenic/Rubber Block Copolymer in Polypropylene/Polystyrene Blends. **Polymer** 291-307.
- [18] Saengsuwan, S., Bualek-Limcharoen, S. and Mitchell, G.R. 2003. Determination of orientation parameters in drawn Film of thermotropic liquid crystalline polymer/polypropylene blends using WAXS. **Polymer** 44: 5951-5959.
- [19] Seo, Y, and Ninh, T H. 2004. Enhanced interfacial adhesion between polypropylene and nylon 6 by in-situ reactive compatibilization. **Polymer** 1-9.
- [20] Saengsuwan, S., Bualek-Limcharoen, S., Mitchell, G.R. and Olley, R.H. 2003. Thermotropic liquid crystalline polymer(Rodrum LC5000)/polypropylene in situ composite films: rheology, morphology, molecular orientation and tensile properties. **Polymer** 44: 3407-3415.
- [21] Tao, T., Zhongli, L. and Baotong, H. 1996. Studies on morphology and crystallization of polypropylene/polyamide 12 blends. **Polymer** 37: 3219-3226.
- [22] Tjong, S.C. and Bao, S.P. 2004. Preparation and nonisothermal crystallization behavior of Polyamide 6/Montmorillonite Nanocomposites. **Polym Phys** 42: 2878-2891.
- [23] Vallejo, F.J., Eguiazabal, J.I. and Nazabal, J. 2000. Compatibilization of PP/Vectra B “in situ” composites by means of an ionomer. **Polymer** 41:6311-6321.

- [24] Viola, G.G., Baird, D.G. and Wilkes, G.L. 1985. The development of molecular orientation and morphology texture intermotropic copolyester. **Polym Eng Sci** 24(14) : 888-895.
- [25] Wanno, B., Samran, J. and Bualek-Limcharoen, S. 2000. Effect of melt viscosity of PP on fibrillation of TLCP in in-situ composite film. **Rheol Acta** 39: 311-319.
- [26] Weidenfeller, B., Hofer, M. and Schilling, F.R. 2004. Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene. **Composites** 35: 423-429.
- [27] Weibing, X., Mingling, G., Pingsheng, H. 2002. Nonisothermal Crystallization kinetics of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites. **Polym Phys** 40: 408-414.
- [28] Xu, T., Lei, H. and Xie, C. 2002. The research on aggregation structure of PP materials under Different condition and the influence on mechanical properties. **Polymer** 39: 398-405.
- [29] Xu, G., Shi, W., Hu, P., and Mo, S. 2005. Crystallization kinetics of polypropylene with hyperbranched polyurethane acrylate being used as a toughening agent. **Polymer** 41: 1828-1837.
- [30] Yuan, Q., Awate, S. and Misra, R.D.K. 2006. Nonisothermal crystallization behaviour of polypropylene-clay nanocomposites. **European Polymer Journal** 42: 1994-2003.

ภาคผนวก



Influence of Annealing on Microstructure & Molecular Orientation, Thermal Behaviour, Mechanical Properties and Their Correlations of Uniaxially Drawn iPP Thin Film

*Sayant Saengsuwan **

Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Varin Chamrap, Ubon Ratchathani 34190, Thailand; Fax number: +66 45 288379; e-mail: sayant@sci.ubu.ac.th

(Received: x x, 2008; published: x x, 2008)

Abstract: The influence of annealing on the microstructure and molecular orientation, thermal behaviour and mechanical properties of uniaxially drawn iPP thin film was studied by wide-angle X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and tensile testing, respectively. The correlations of mechanical and microstructural properties of annealed films were also examined. The transformation of smectic phase of iPP to the α -form was more pronounced with increasing annealing time and temperature. The true and apparent crystallinities and crystal thickness were strongly enhanced with annealing time and temperature. The relative molecular orientation tended to increase with annealing time. These results caused the significant improvement of modulus and tensile strength of the annealed films in both machine (MD) and transverse (TD) directions. The increases in MD-Young's modulus and MD-tensile strength were well correlated with the increase in true crystallinity obtained in equatorial scans. Some relationship between the increase in crystal thickness and the increase in Young's modulus in both MD and TD directions was also found.

Introduction

Polypropylene (PP) is one of the largest volume polyolefin in the industry of plastics due to its wide range of physical properties, relative ease of processing and an economical material, compared to other engineering thermoplastics. It is widely used in many different applications such as for appliances, packaging, reinforcing fibers, monofilaments, film, automotive. Moreover, the ranges of properties and applications for PP may extend in various ways by physical treatments, for example, thermal treatment [1-3] and plastic deformation [4,5], and can be modified by adding fillers and/or blending with other polymers [6-7] and recently with nanoparticles [8,9], in which the main field of attention is the enhancement of mechanical properties.

Initially, quenching the molten isotactic PP (iPP) to room temperature leads to an intermediate crystalline order. This intermediate state is between ordered and amorphous phase, and widely known by various names such as "quenched" [10], "mesomorphic" [11,12], "paracrystalline" [13], nano-crystallites [14] and a well known as "smectic" phase [15-17]. Natta and Coradini [16], who first observed this phase in 1960, pointed out that this phase is characterized by parallel helices having disorder in the lateral packing, but maintaining some degree of positional correlation along the chain axis between adjacent helices. After that, Miller [13] suggested that the

structure of the quenched phase displayed two broad and diffuse X-ray diffraction profiles which were amorphous and paracrystalline phases. McAllister *et al.* [18] showed that 60% of the material in the smectic form of PP was amorphous, remaining in microcrystalline arrays of cubic or tetragonal symmetry. Saraf and Porter [19] also reported that the smectic phase is formed by 3/1 helices highly oriented, but the lateral packing of such helices is highly disordered.

Although the smectic phase of iPP is relatively stable at room temperature for long period of time, it can be transformed to the monoclinic iPP phase (α -PP), the most stable phase, on heat treatment at temperature above 70 - 80 °C [11,20,21], or by applying of plastic deformation to the materials [5]. Thus, the annealing on iPP causes a decrease in the amount of both amorphous and smectic phases while the amount of monoclinic phase, the crystal size, and the degree of perfection are increased and leads to a significant improvement in the mechanical properties of the samples [1-3,11,12,22-25]. The transformation of the smectic phase to the monoclinic phase can be detected by different experimental techniques such as wide-angle X-ray diffraction (WAXD), density and differential scanning calorimetry (DSC) [1-3,25]. It is also well known that annealing of polymer materials after fabrication makes the properties of sample to change at microscopic level in different phenomena, such as reorganization of amorphous segment through chain mobility, rearrangement of crystal segments and reduction/elimination of defects and residual stress and strain [26]. Such annealing also changes the morphological modification of crystal regions through lamellae thickening in semi-crystalline polymers. The effect of annealing at macroscopic level is one of important factors to improve mechanical properties of the materials such as Young's modulus, impact strength, tensile strength, and toughness [1-4,22-25]. From above reasons, the effects of annealing of PP on its mechanical, impact and fracture properties, crystalline structure, phase transformation, crystallization behavior, elastic response as well as morphology have been gained much attention in the last decade [1-3,23,24,27-29].

Ferrer-Balas *et al.*, 2001, [3] demonstrated that the tensile properties of annealed iPP films were highly improved due to the microstructural changes. The improvement of tensile properties was very well correlated to the crystallinity, crystal size and smectic phase melting temperature. Drozdov *et al.*, 2003, [28], however, concluded that annealing in the low-temperature ranges (110-130°C) did not affect the material constant that reflected the elastoplastic response of iPP but increased in brittleness of secondary lamellae developed at higher temperature. Recently, Jia and coworker, 2006, [23] also presented that the heat treatment after rolling iPP sheets led to the recrystallization of amorphous material and to a strong enhancement of the fiber orientation component. Song and coworker, 2006, [29] concluded that the annealing conditions had the important influence on the molecular orientation and deformation behavior of annealed iPP thin films.

In the present work, the influence of annealing conditions, in the low-temperature ranges (at 110 and 130 °C), on microstructural transformation, molecular orientation, thermal behaviour and mechanical properties of the uniaxially drawn iPP thin films (~ 20 μ m thick) is examined. It is also interesting to study the correlations of the true crystallinity calculated from WAXD patterns in both equatorial and meridional sections with their respective mechanical properties in machine (MD) and transverse (TD) directions, respectively.

Results and discussion

Microstructural development

The Wide angle X-ray diffraction (WAXD) patterns of the uniaxially drawn iPP films annealing at 110 and 130 °C at different times are presented in Figs. 1 and 2, respectively. It can be seen that the WAXD patterns of unannealed drawn iPP film (UA) in both equatorial (EQ) and meridional (ME) scans consist of two intense broad peaks at 2θ equal 15.4 and 21.4°, and a shoulder peak at 28.8°. This pattern has been well known as the 'smectic phase' of iPP as first observed by Natta and Coradini [16] and by the latter researchers [17-21]. In general, the smectic phase of iPP can transform to the more stable crystalline phase (α -form) through annealing at appropriate temperature, i.e. 70-150 °C or by applying plastic deformation [3,11,20-25]. Such results have also confirmed in our previous work for iPP thin film annealed at 110 °C for 2 h [30]. In this work, the WAXD patterns of iPP films annealed at 110 °C and 130 °C at different times have again confirmed the transformation of smectic phase PP to the α -form as shown in Figs. 1 and 2, respectively.

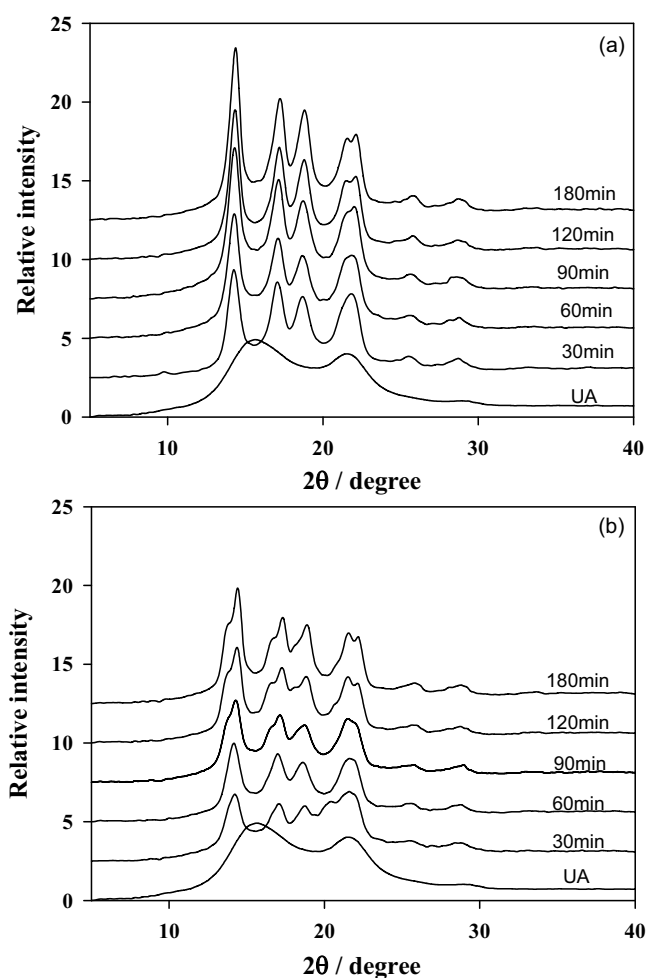


Fig. 1. WAXD patterns of the uniaxially drawn iPP thin films annealed at 110 °C at various times in (a) equatorial (EQ) and (b) meridional (ME) scans.

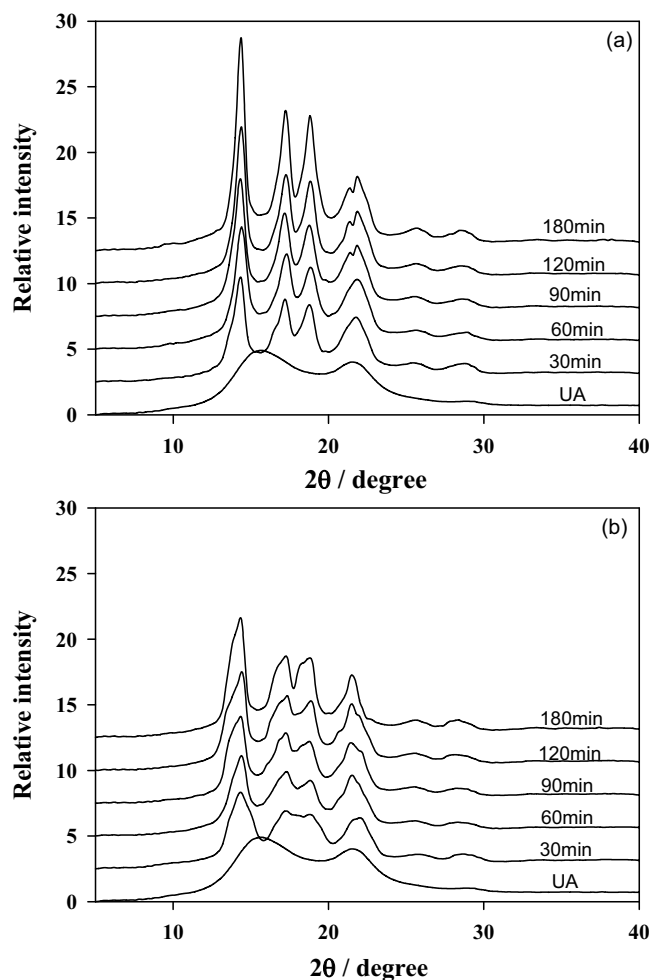


Fig. 2. WAXD patterns of the uniaxially drawn iPP thin films annealed at 130 °C at various times (a) equatorial (EQ) and (b) meridional (ME) scans.

The WAXD patterns of annealed iPP films in both EQ and ME scans represent the characteristic peaks of the well-known α -form (monoclinic phase) at $2\theta = 14.8$ (110), 16.95 (040), 18.5 (130), 21.2 (111) and 21.85° (041) [3,5,16]. It is clearly seen that the WAXD patterns obtained from the ME scans are not much as sharp and well-defined as those measured in the EQ scans. As the annealing time and temperature increase, the WAXD intensity profiles of the samples in both sections are sharper and more intense. This suggests that the transformation of smectic phase to monoclinic phase is more pronounced with increasing annealing time and temperature, corresponding to the longer time for rearrangement and the higher thermodynamic molecular motion ability of iPP molecular chain, respectively.

In addition, the true crystallinity (X_c) and the apparent crystal thickness (L) of the annealed samples evaluated from WAXD patterns are shown in Fig. 3a and 3b, respectively. It is seen that the X_c and L strongly increase in the first 60 min of annealing at both annealing temperatures after that tend to be unchanged. It is also found that X_c of the films annealed at 130 °C is higher than that of films annealed at 110 °C at the same annealing time, which is similar to the results obtained from DSC. Also, the calculated L of iPP films annealed at 130 °C is thicker than that of films annealed at 110 °C at the same conditions. These results indicate that the crystalline phase of α -form has higher degree of perfection and thicker crystal size with

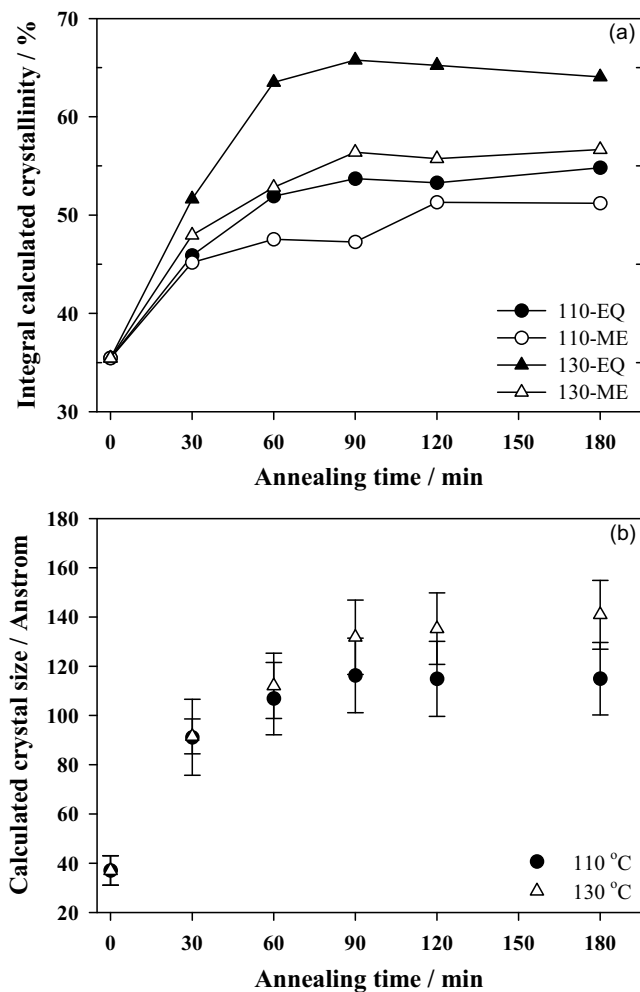


Fig. 3. Plot of (a) true crystallinity in both EQ and ME sections and (b) the apparent crystal size as a function of annealing times for the uniaxially drawn iPP films annealed at 110 and 130 °C.

increasing annealing time and temperature which agrees well with the increasing of T_m^{sm} and degree of crystallinity measured by DSC (see Fig. 5 and 6, respectively). Furthermore, it should be noted that the rate of crystallization for the films annealed at 130 °C is found to be higher than that of the films annealed at 110 °C, owing to the higher thermodynamic mobility of molecular chain [3].

In order to roughly qualify the molecular orientation of annealed drawn iPP films, the comparison between the maximum peak intensity of (110) peak of EQ and ME scans is considered to estimate the relative level of preferred orientation. The previous studies have also shown that the uniaxially drawn iPP thin film annealed at 110 °C for 2 h exhibited slightly anisotropic indicating that there was some small difference in the peak intensity in azimuthal scans [30]. Therefore, by comparison of the difference in the peak intensity of (110) in equatorial (azimuthal angle = 90°) and meridional scans (azimuthal angle = 0°), the rough information of the relative molecular orientation developed during annealing treatment could be obtained.

Fig. 4 presents the intensity difference between EQ and ME scans of (110) peak as a function of annealing time. The difference of the peak intensity ($I_{(EQ)} - I_{(ME)}$) in both

annealing temperatures tends to strongly increase with increasing annealing time. Thus, it could be implied that the relative level of molecular orientation of iPP crystalline phase in the annealed iPP films is relatively increased with annealing time, except at annealing time of 120 min. This result is in good agreement with the previous works [29-32]. The increase in the relative level of molecular orientation of crystalline phase could be mainly resulted in the significant improvement of mechanical properties of the materials, corresponding to the strong enhancement in Young's modulus and tensile strength of the annealed iPP films as presented in Figs. 9a and 9b, respectively.

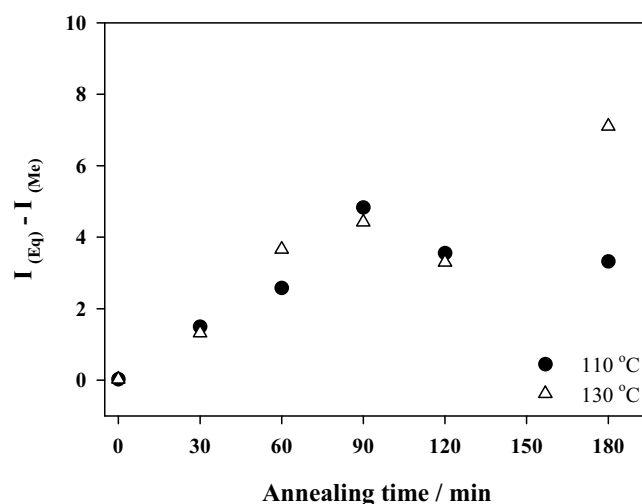


Fig. 4. Plot the intensity difference ($I_{(EQ)} - I_{(ME)}$) of (110) peak as a function of annealing times for the uniaxially drawn iPP thin films annealed at 110 and 130 °C.

Thermal Properties

The DSC curves for the uniaxially drawn iPP thin films annealing at 110 and 130 °C at different times are shown in Figs. 5a and 5b, respectively. All DSC curves clearly exhibit three prominent transition peaks defined as T_m^{sm} , T_c and T_m on increasing temperature, corresponding to a small endotherm, followed by a small exotherm and a sharp endotherm at around 161 °C, respectively. For the unannealed iPP film (UA), the first small endothermic peak (T_m^{sm}) is quite broader and locates in the temperature range of 45-85 °C with a maximum at about 70 °C. This peak reveals the presence of the smectic metastable phase of iPP and has been attributed to the melting of small monoclinic crystals developed on quenching process of the final product, reported by other research groups [2,3,5,10]. In addition, the value of T_m^{sm} can also be taken as a simple indication of the order perfection of the material at different annealing conditions [3]. It is also seen that T_m^{sm} of the annealed samples shifts toward and increases with increasing annealing temperature and time, indicating that the order perfection of crystallinity increases with annealing temperature and time. As a result, the T_m^{sm} of annealed samples depends not only on the annealing temperature, but also on the annealing times. This result is strongly related to the increases in the X_c , and L of the annealed iPP thin films revealed by WAXD as shown in Figs. 3a, 3b, respectively [3,22,33,34].

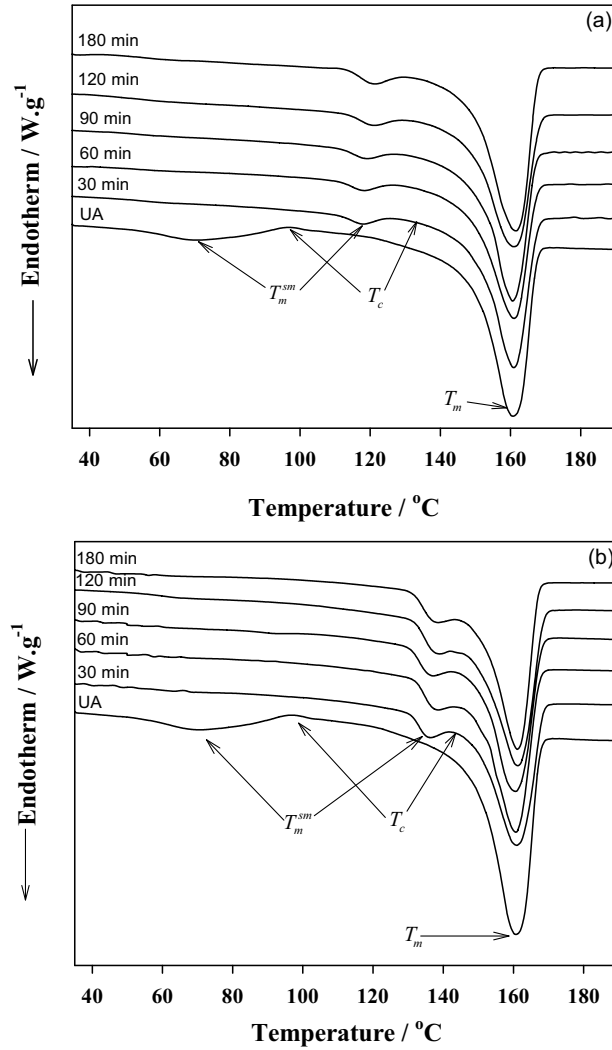


Fig. 5. DSC heating thermograms of the uniaxially drawn iPP thin films annealed at (a) 110 and (b) 130 °C at various times, measured at a heating rate of 10 °C /min.

Following the first endotherm, an exothermic transition peak (T_c) is presented that re-ordering process has occurred involving the recrystallization of the crystals just before melting in a more stable iPP form [3,22]. In other words, this exothermic transition relates to the transformation of a paracrystalline/smectic phase to a monoclinic phase. The T_c of the UA iPP films is found in a broad range from 85-120 °C and centered at around 99 °C. While the T_c of the annealed iPP thin films is in a narrower range and increases with increasing annealing temperature and time (see Fig. 5), corresponding to the sharper and more intense WAXD patterns as shown in Figs. 1-2. Moreover, the apparent difference in the melting enthalpy area of the recrystallization peak (T_c) compared to the sharp melting peak (T_m) is obviously seen in all DSC curves. This result is in good agreement with the works of Ferrer-Balas et al. [3] and Alberola et al. [22], suggesting that the less stable microcrystallites progressively melt as the annealing temperature increase, whereas almost simultaneously, new crystallites which are increasingly thicker and more stable are formed (see Fig. 3), so that compensating the endothermic melting process by a re-ordering process involving energy dissipation. Nevertheless, the last main endothermic peaks (T_m) of the iPP films annealed at 110 and 130 °C at different

times are found to be unchanged and locate at around 161 °C, indicating that it is independent of thermal history of the sample. In addition, this result suggests that thermal annealing does not significantly affect on the stable monoclinic phase.

Fig. 6 represents the plot of apparent crystallinity obtained from DSC as a function of annealing times for the uniaxially drawn iPP thin films annealed at 110 and 130 °C. It is seen that the crystallinity significantly increases with annealing time and temperature. This is similar to the increase of true crystallinity (X_c) calculated from WAXD patterns (see Fig. 3). However, the values of crystallinity obtained by DSC measurement are quite smaller than that calculated from WAXD patterns. This could be due to the melting-recrystallization process of the sample until complete melting during heating scan.

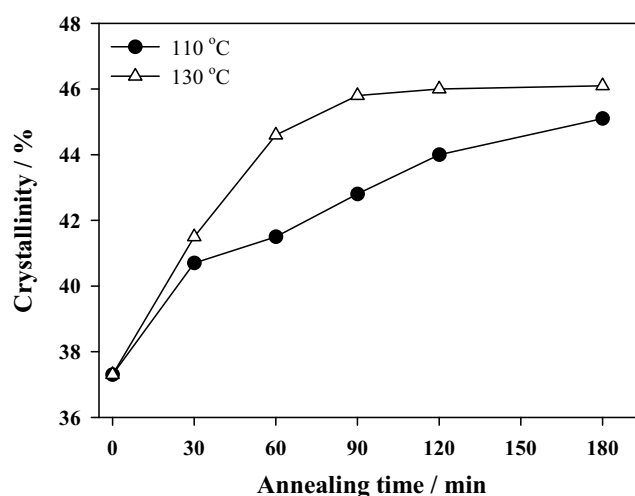


Fig. 6. The relationship between the apparent crystallinity and annealing time for the uniaxially drawn iPP thin film annealed at 110 and 130 °C.

Stress-strain behaviour

Figs. 7a and 7b present the example of the stress-strain curves of unannealed (UA) and drawn iPP thin films annealing at 110 °C at different times in both machine (MD) and transverse (TD) directions, respectively. It is seen that the profiles of stress-strain behavior of all annealed films in both MD and TD directions are similar to that of the UA iPP thin film. It exhibits the yield point followed with stress plateau and after that the strain hardening occurs. Clearly, the stress of all annealed iPP thin films is considerably higher than that of the UA film in each direction. Thus the yield stresses of all annealed iPP thin films are much higher than that of the UA film. The significant increase in yield stress of annealed films could be due to the higher degree of perfection of crystalline phase and the thickening of the crystal size as well as the reduction of both of the smectic and amorphous phases after isothermal annealing as confirmed by WAXD and DSC results as shown in Figs. 1-6 [22,33,35]. In addition, the presence of the stress plateau could be attributed to the deformation of the PP smectic phase that still remained even the films were annealed for a long period of time as supported by the WAXD and DSC results. The MD and TD stress-strain curves of the uniaxially drawn iPP thin films annealing at 130 °C are found to be similar behaviour to that of iPP films annealing at 110 °C (picture not shown here).

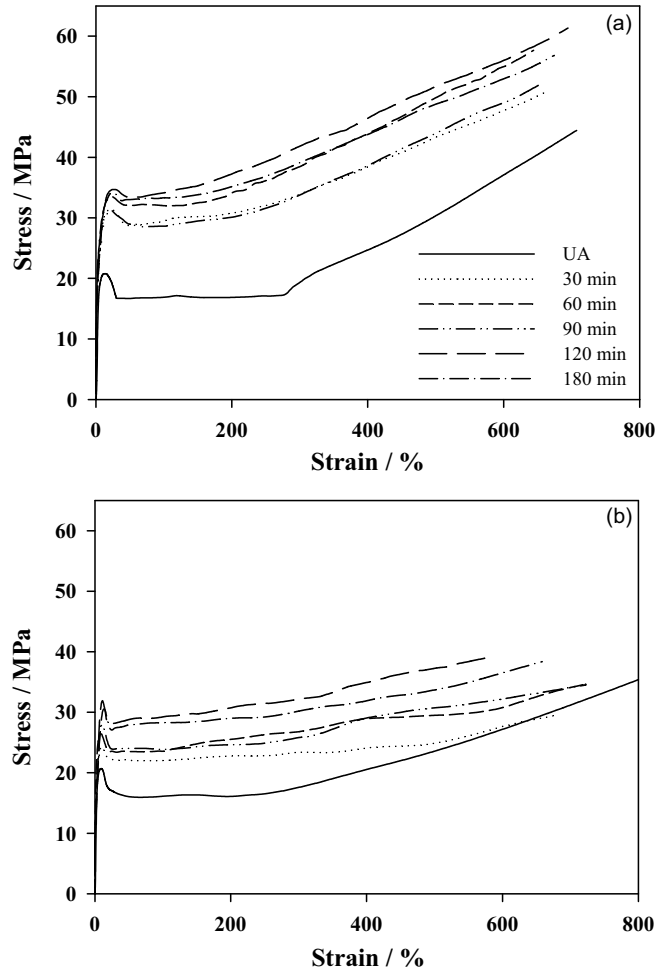


Fig. 7. Stress-strain curves of the uniaxially drawn iPP thin films annealed at 110 °C at various annealing times in (a) MD and (b) TD.

However, its MD stress plateaus are much shorter than those films annealing at 110 °C. This indicates that the portion of smectic phase in the films annealing at 130 °C is less than that of the films annealing at 110 °C, corresponding to the increase in degree of crystallinity obtained from the WAXD and DSC experiments (see Figs. 3 and 6). Also, the stress values in MD and TD directions of the film annealed at 130 °C are somewhat higher than those of the film annealing at 110 °C. As a result, the higher mechanical properties of the film annealing at 130 °C than those of the film annealing at 110 °C could be observed as shown in Fig. 8.

Mechanical properties

The Young's modulus, tensile strength and elongation at break in both MD and TD directions as a function of annealing times are displayed in Figs. 8a-c, respectively, for the drawn iPP films annealing at both 110 and 130 °C. As shown in Fig. 8a, the MD and TD Young's moduli of both annealed iPP films strongly enhance with increasing annealing times up to 60 min after that tend to level off, corresponding to an increase in true crystallinity (X_c), apparent crystal size (L) and the relative level of

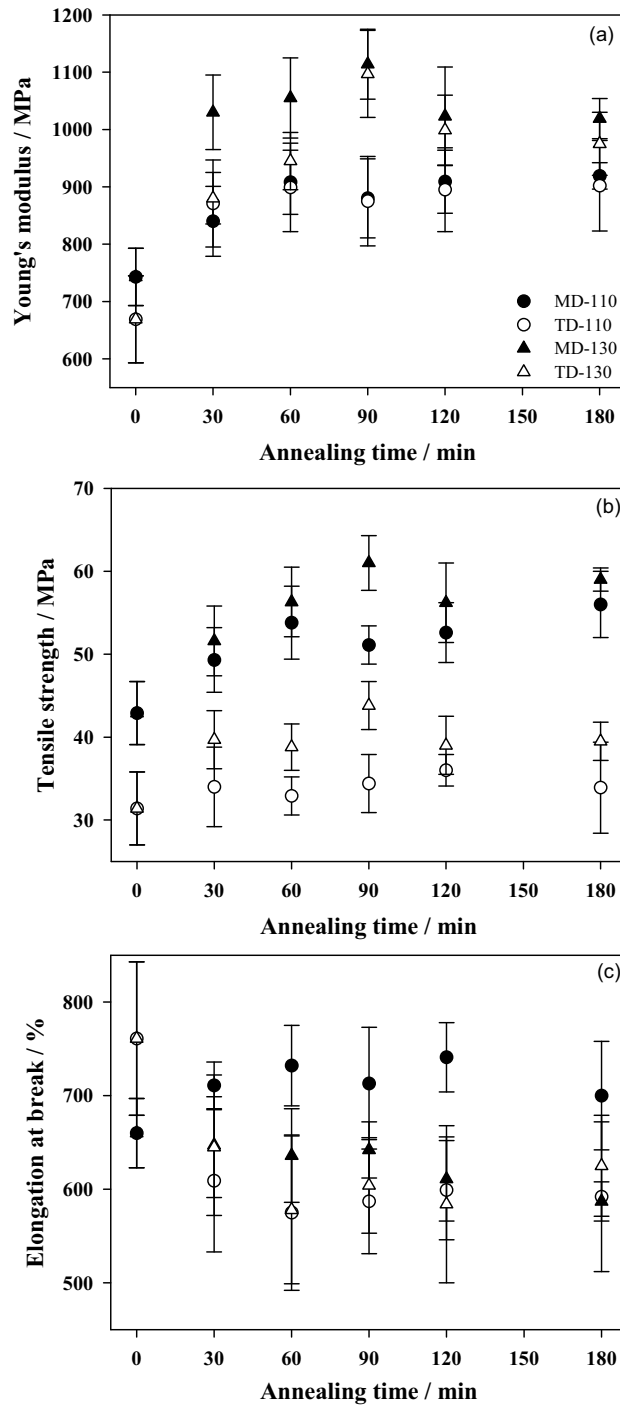


Fig. 8. Mechanical properties in MD and TD directions of the uniaxially drawn iPP thin films annealed at 110 and 130 °C at different annealing times: (a) Young's modulus, (b) tensile strength and (c) elongation at break.

molecular orientation as presented in Figs. 3 and 4. The Young's moduli of iPP thin films annealed at 130 °C are significantly higher than those of films annealing at 110 °C in both directions. This could be due to the higher crystallinity, more degree of perfection of crystallites and more thickening crystal size obtained from the higher thermodynamic mobility of the iPP chain segments as annealing at the higher temperature (see Figs. 3 and 6) [1-3,22-25]. Interestingly, the values of Young's modulus of all annealed iPP films at 110 °C in both MD and TD directions are very

slightly different, indicating that the sample exhibits almost isotropic property, though the UA film was slightly higher anisotropy. The possible reasons could be due to; a.) the highly improved crystalline portions in TD direction which close to the same level in the MD direction after annealing (see Fig. 3a) because there is much more free volume for easily molecular motion ability of amorphous phase to be packed and b.) the more van der Waals inter-chain forces owing to the closed packed of crystal regions developed highly in TD direction after annealing. Nevertheless, the variation in modulus of all annealed films is seen. This could be mainly affected by the variation of molecular orientation of the crystalline portion as shown in Fig. 4.

Comparison of the MD and TD moduli of the annealed films with that of the UA film reveals that the MD and TD moduli of the films annealing at 110 °C for 60 min are higher about 22 % and 34 %, respectively. While the MD and TD moduli of films annealing at 130 °C for 60 min are higher about 42 % and 41 %, respectively. Thus, the MD Young's modulus of the films annealing at 130 °C is about two times higher than that of the film annealing at 110 °C, corresponding to the higher improvement of crystallinity and crystal thickness of film annealing at 130 °C (see Figs. 3 and 6). These results match well with the fact that the crystallinity, crystal size, perfection of crystal and molecular orientation of annealed iPP films are strongly higher than that of the UA film, as reported in WAXD and DSC results [1-3,12,33,35,36].

From Fig. 8b, it is seen that the MD and TD tensile strengths of all annealed films tend to drastically increase with increasing annealing times up to 60 min after that tends to level off, especially in the films annealing at 130 °C. Comparison of the MD tensile strength of annealed iPP thin films to that of UA film, the increases in MD tensile strengths of films annealing at 110 and 130 °C at 60 min are about 25 % and 31 %, respectively. While TD tensile strength of the film annealed at 110 and 130 °C at 30 min are about 5 % and 26 %, respectively. These results could be due to the more perfection of crystalline phases, the thicker crystal size and the higher relative level of molecular orientation as well as the stronger interactions of iPP inter-chain segments after rearrangement their registrations which are developed in the films annealed at 130 °C, as confirmed by the WAXD and DSC results (see Figs. 1-6) [1-3,10-12,33,35]. However, for TD tensile strength is 5 times lower than MD tensile strength for the film annealed at 110 °C, this could be attributed to the decrease in the physical cross-linking degree of the amorphous phase even the size of the crystalline entities is increased. Thus, it could be proposed that the tensile strength of iPP film is governed not only the degree of crystallinity but also by the degree of physical cross-linking degree of the amorphous phase induced by the crystalline phase [33].

From Fig. 8c, it is seen that almost MD and TD elongation at breaks of both annealed films are slightly decreased, indicating that the ductility of the annealed iPP films was reduced. The drop in MD elongation at break of the films annealed at 130 °C compared to that of the unannealed one is about 10 %, whereas the drop in TD elongation at break of the both annealed films is in the same range of ~ 20%. The reduction in elongation at break of the annealed iPP films could be viewed as a result of the reduction of molecular mobility [10,37], the decrease in the portion of smectic and amorphous phases (see Figs. 1-2) and the increase in the degree of perfection of crystallites (see Figs. 3 and 6) and the increase in physical cross-link degree of amorphous phase [33].

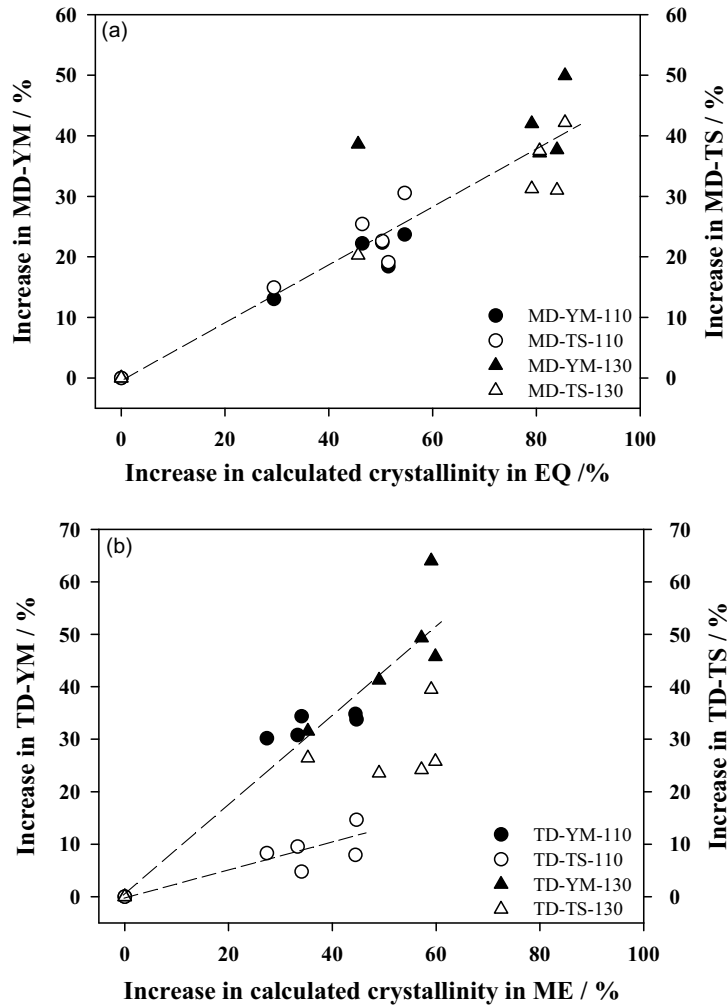


Fig. 9. Correlation of increase in Young's modulus (YM) and tensile strength (TS) with increase in true crystallinity (X_c) in both (a) MD and (b) TD directions for the uniaxially drawn iPP thin films annealed at 110 and 130 °C.

Correlation between mechanical and microstructural properties

The correlation between mechanical properties and the true and apparent crystallinities of the uniaxially drawn iPP thin films annealed at 110 and 130 °C at different annealing times is now examined. In this section, the increase in modulus and strength of annealed film is supposed to correlate with the increase in crystallinity. Thus the plots of increase in Young's modulus (YM) and tensile strength (TS) in both MD and TD directions against the increase in true crystallinity (calculated from WAXD patterns) and apparent crystallinity (measured by DSC) for the annealed drawn iPP films were established in order to observe their correlations and evaluate the suitable parameters. The plots of increase in YM and TS in the both MD (MD-YM and MD-TS) and TD directions (TD-YM and TD-TS) versus the increase in true crystallinity in equatorial (EQ) and meridian (ME) sections are presented in Figs. 9a and 9b, respectively, for the iPP films annealed at 110 and 130 °C. From Fig. 9a, the increase in MD-YM and MD-TS shows a good trend of linear correlation with an increase in true crystallinity in EQ in both annealing temperatures. Also, some linear relationships are found between the increases in TD-YM and TD-TS with an increase in true crystallinity in ME in both annealing temperatures (see Fig. 9b). This could be

suggested that the true crystallinity well corresponds to the increase in both of YM and TS in both MD and TD directions of the annealed iPP films which is similar to the work of Ferrer-Balas [3]. Also, the correlations of increase in MD-YM, MD-TS and TD-YM, TD-TS with increase in the apparent crystallinity are plotted and presented in Figs. 10a and 10b for MD and TD directions, respectively. It can be observed from Fig. 10a that the increase in MD-YM and MD-TS exhibits less linear relationship with an increase in apparent crystallinity and the data points show highly fluctuation from the linearity trend. Moreover, no linear correlation of increase in TD-YM and TD-TS with increase in the apparent crystallinity could be found (see Fig. 10b). Therefore, from the correlation plots shown in Figs. 9 and 10, the true crystallinity calculated from X-ray patterns in each EQ and ME scans is found to be a more suitable parameter to correlate with the increase in YM and TS in both MD and TD directions than the apparent crystallinity obtained from DSC measurement.

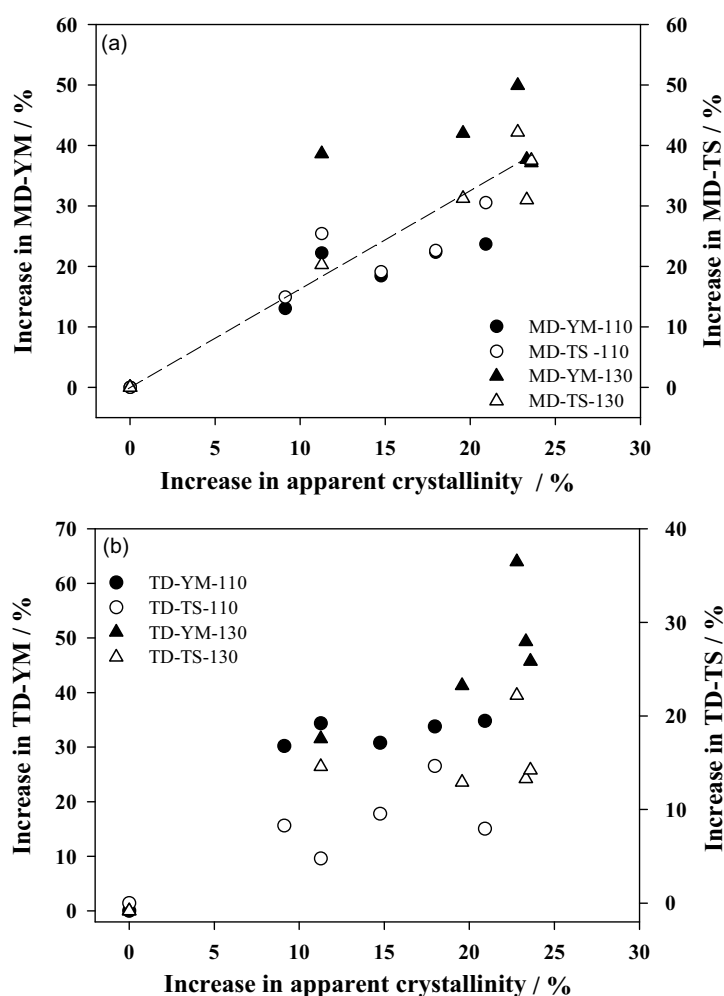


Fig. 10. Correlation of increase in Young's modulus (YM) and tensile strength (TS) with increase in apparent crystallinity in both (a) MD and (b) TD directions for the uniaxially drawn iPP thin films annealed at 110 and 130 °C.

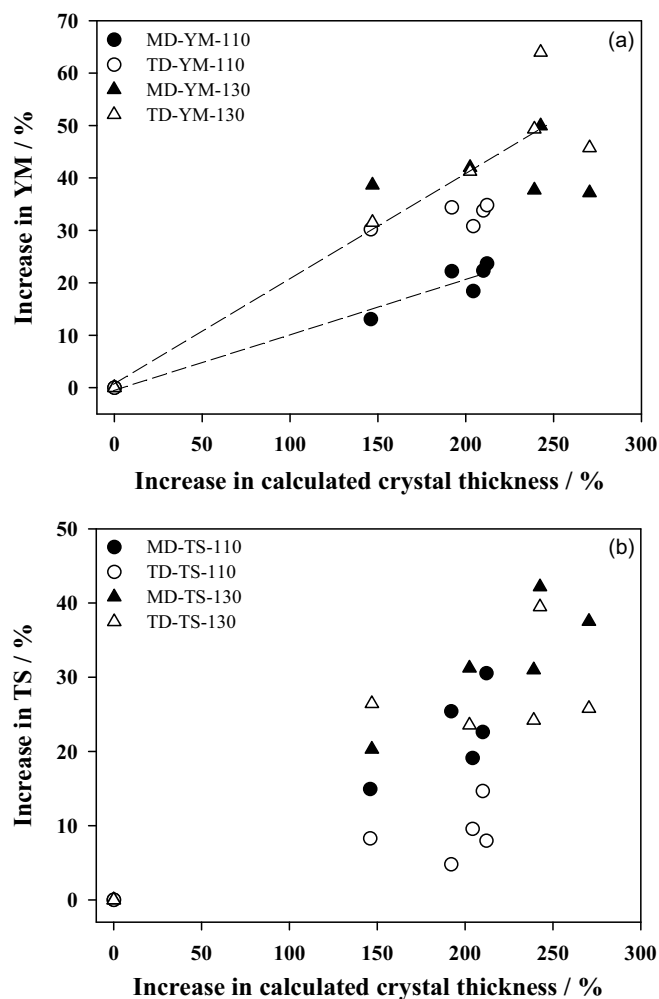


Fig. 11. The relationship between (a) Young's modulus and (b) tensile strength and the apparent crystal thickness in both MD and TD directions.

In addition, the relationship between the increase in YM and TS in both MD and TD directions and the increase in apparent crystal size (L) is also studied as plotted in Fig. 11. Some linear relationships of increase in YM in both MD and TD direction with increase in crystal thickness for both annealing temperatures can be observed. The slope of linearity of TD-YM and crystal thickness of samples annealed at 110 °C is seen to be steeper than that of MD-YM. However, the slopes of linearity of YM with crystal thickness in both MD and TD directions for the samples annealed at 130 °C are appeared to be equal and steeper than those of sample annealed at 110 °C. Thus from this result it could be suggested that the increase in crystal thickness exhibits a stronger effect on increase in TD-YM rather than in MD-YM, in particular for the film samples annealed at 110 °C. However, for the relationship between increase in TS and increase in crystal thickness in both MD and TD directions, it can not observe any relation as shown in Fig. 11b, suggesting that the crystal thickness is not a suitable parameter to use to relate with the increase in TS of the annealed film.

Conclusions

The effect of annealing on the microstructure, molecular orientation, thermal and mechanical properties of uniaxially drawn iPP thin film was investigated using WAXD, DSC and tensile testing, respectively. Under the studied annealing conditions (at 110 and 130 °C), the smectic phase was transformed gradually to the more stable phase with increasing annealing temperature and time, as seen from WAXD and DSC results. The estimated level of molecular orientation of annealed films was also increased with annealing time and could be directly affected on the variation of mechanical properties. The degree of true and apparent crystallinities was strongly increased with increasing annealing temperature and time, especially at the higher annealing temperature. The T_m^{sm} of the annealed film is found to increase with annealing time and temperature, indicating the higher degree of perfection of material. It is also found that the true crystallinity is a more suitable parameter to correlate with the increase in Young's modulus (YM) and tensile strength (TS) in both machine (MD) and transverse (TD) directions than the apparent crystallinity. In addition, the crystal thickness of the annealed iPP films seems to well relate to only Young's modulus not to tensile strength and tends to exhibit a greater effect on the increase in TD-YM rather than in MD-YM. Therefore, the transformation of smectic phase to monoclinic phase, the more degree of perfection of crystallite, the more lamellar thickening, the increase in crystallinity and the enhancement of molecular orientation could be the important factors on the significant improvement of mechanical properties of the uniaxially drawn iPP thin films treated under the appropriate annealing conditions.

Experimental part

Materials and Thin Film Preparation

A commercial isotactic polypropylene (iPP), trade name PRO-FAX 6631, with melt flow index of 2 g/10 min and a density of 0.903 g/cm³ was kindly supplied by HMC Co., Thailand. The iPP pellets were fabricated as an extruded film using a mini-extruder (Randcastle RCP-0625) equipped with a cast film line. The screw speed was 70 rpm and the temperature profile was 245/280/290/295°C, represented for the hopper zone, two barrel zones and slit die zone, respectively. The gap at the die lip and the width were fixed at 0.065 and 15.2 cm, respectively. The film exiting from the die outlet was immediately cooled on the chilled roll and was rapidly continued uniaxial drawn to obtain film draw ratio of about 30 (a die gap to film thickness ratio). Thus, the film thickness about 20 µm was obtained and used throughout this work.

Annealing Procedure

According to our previous work [30], smectic phase in the drawn iPP and thermotropic liquid crystalline polymer/PP *in-situ* composite films was observed to transform to a more stable phase (i.e. α -form) after the films were annealed at 110 °C for 2 h. Therefore, in order to investigate the effect of annealing temperature and time on the properties of drawn iPP thin film in more details, the films were annealed in an air oven at two fixed low-temperature ranges, i.e. 110 and 130 °C, at various times from 30 to 180 minutes [28]. The accuracy of the oven temperature was ± 2 °C. When the required annealing time was reached, the samples were quickly removed

from the oven and quenched in air at room temperature in order to freeze the developed structural rearrangement. These specimens were then stored at ambient temperature for at least 24 h before further analysis.

Wide angle X-ray diffraction (WAXD)

To determine the microstructural transformation, the true crystallinity, and apparent crystal sizes of the samples, WAXD experiments were performed. In order to archive the appropriate X-ray diffraction intensity, a thick film (~0.9 mm) was prepared by folding several layers of the thin film, while maintaining its relative MD direction. The WAXD measurement was performed at room temperature, using Ni-filtered Cu-K α radiation of wavelength 0.154178 nm, on a Philips X-ray diffractometer (X' Pert MPD) operating at 40 kV and 35 mA. The scan range was varied from 5 to 50° in steps of $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$ with a count time of 5 s at each position. The WAXD intensity profiles were measured in both equatorial (EQ) and meridional (ME) sections. The X-ray intensity of each sample was normalized by the peak intensity at 43.0° which have equal intensity in both sections. From the WAXD patterns the degree of crystallinity (X_c), true crystallinity, of the annealing samples was calculated in both sections by assuming the contribution of the crystalline and amorphous portions to the area of diffraction patterns [38]. Also, the crystal thickness (L) was deduced using the Scherrer equation [3]:

$$L = 0.9\lambda / \left(\frac{D\pi}{180} \right) \cos \theta$$

where L is the apparent crystal size (Å), λ is the wavelength used (Å), D is the half-height angular width (degree), and θ is the position of the maximum diffraction.

Differential scanning calorimetry (DSC)

To investigate the thermal behaviours and evaluate the apparent crystallinity of the drawn iPP films influenced by heat treatments, the annealed samples were analysed using DSC, METTLER TOLEDO 823^e. Pure standard indium was used as a reference material to calibrate the temperature and the heat flow. The drawn iPP film sample cut into small pieces weighed about 5 mg was crimped in aluminium pans. The scans were performed under nitrogen atmosphere from 30 to 200 °C at a scanning rate of 10 °C/min. The melting temperatures of smectic and monoclinic phases, T_m^{sm} and T_m , respectively, were reported from the peak temperatures of the endotherms. The recrystallization temperature (T_c) was also presented. The crystallinity was determined from the measured heat of fusion, assumed that an average value for the heat of fusion of 100% crystalline PP equals to 207.1 J/g [39].

Mechanical properties

The unannealed (UA) and annealed iPP films were tested at room temperature using a Lloyds tensile testing machine (LR series) with a gauge length of 2.50 cm, a crosshead speed of 5.00 cm/min and a full-scale load cell of 0.5 kN. All films prepared at the draw ratio ~30 were cut into a dumbbell-shape (size = 2.50 × 4.00 cm²) by using a punching machine. An average value of at least 10 measurements in

each sample was determined in both MD and TD. All data were collected and analysed using a package program "LR series".

Acknowledgements

This work was financially supported by the Thailand Research Fund and the Higher Commission Committee (Grant no. MRG4780032). Mahidol University and Polymer Science Centre, University of Reading, UK, are fully acknowledged for their facilities and supporting. The author would also like to thank Prof. Sauvarop Bualek-Limcharoen and Dr. Supaporn Sangribsub for their helpful discussion.

References

- [1] O'Kane, W. J.; Young, R. J.; Ryan, A. J. *J. Macromol. Sci.-Phys.* **1997**, B34, 427.
- [2] Poussin, L.; Bertin, Y. A.; Parisot, J.; Brassy, C. *Polymer*. **1998**, 39(18), 4261.
- [3] Ferrer-Balas, D.; MasPOCH, M. L. L.; Martinez, A. B.; Santana, O. O. *Polymer*. **2001**, 42(4), 1697.
- [4] Aboulfaraj, M.; G'Sell, C.; Ulrich, B.; Dahoun, A.; *Polymer*. **1995**, 36, 731.
- [5] Seguela, R.; Staniek, E.; Escaig, B.; Fillon, B. *J. App. Polym. Sci.* **1999**, 71, 1873.
- [6] Kiss, G. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27(6), 410.
- [7] Varga, J. *Polypropylene: Structure, blends and composites*, Vol.1, Ed.: Karger-Kocsis, J. **1995**, Chapman and Hall, London.
- [8] Pötschke, P.; Kretzschmar, B.; Janke, A. *Comp. Sci. Tech.* **2007**, 67(5), 855.
- [9] Wu, C. L.; Zhang, M. Q.; Rong, M. Z.; Friedrich, K. *Comp. Sci. Tech.* **2005**, 65, 635.
- [10] O'Kane, W. J.; Young, R. J.; Ryan, J.; Bras, W.; Derbyshire, G. E.; Mant, G. R. *Polymer*, **1994**, 35, 1352.
- [11] Wang, Z-G.; Hsiao, B. S.; Srinivas, S.; Brown, G. M.; Tsou, A. H.; Cheng, Z. D.; Stein, R. S. *Polymer*, **2001**, 42(18), 7561.
- [12] Natale, R.; Russo, R.; Vittoria, V. *J. Mat. Sci.* **1992**, 27, 4350.
- [13] Miller, R. L. *Polymer*, **1960**, 1(2), 135.
- [14] Ferrer, A.; Ferracini, E.; Massavillani, A.; Malta, V. *J. Macromol. Sci. Phys.* **2000**, B39, 109.
- [15] Natta, G.; Peraldo, M.; Corradini, P. *Rand Accad Naz Lincei* **1959**, 26, 14.
- [16] Natta, G.; Corradini, P. *Suppl. Nuovo. Cimento. Suppl.* **1960**, 15, 40.
- [17] Hsu, C.C.; Geil, P.H.; Miyaji, H.; Asai, K. *J. Polym. Sci. Phys.* **1986**, 24, 2379.
- [18] McAllister, P.B.; Carter, T. J.; Hinde, R. M. *J. Polym. Sci. Phys.* **1978**, 16, 49.
- [19] Saraf, R.; Portor, R. S. *Molec. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1985**, 2, 85.

- [20] Vittoria, V. *J. Macromol. Sci. Phys.* **1989**, B28, 489.
- [21] Zanetti, R.; Celotti, G.; Fichera, A.; Francesconi, R. *Makromol. Chem.* **1969**, 128, 137.
- [22] Alberola, N.; Fugier, M.; Petit, D.; Fillon, B. *J. Mat. Sci.* **1995**, 30, 1187.
- [23] Jia, J.; Raabe, D. *Eur. Polym. J.* **2006**, 42, 1755.
- [24] Frontini, P.M.; Fave, A. *J. Mat. Sci.* **1995**, 30, 2446.
- [25] Greco, R.; Ragosta, G. *J. Mat. Sci.* **1988**, 23, 4171.
- [26] Wunderlich, B. *Macromolecular physics*, vol. 2. New York: Academic; **1976**.
- [27] Xu, T.; Yu, J.; Jin, Z. *Mat. Des.* **2001**, 22, 27.
- [28] Drozdov, A. D.; Christiansen, J. C. *Eur. Polym. J.* **2003**, 39(1), 21.
- [29] Song, Y.; Nemoto, N. *Polymer* **2006**, 47(1), 489.
- [30] Saengsuwan, S.; Mitchell, G.R.; Bualek-Limcharoen, S. *Polymer* **2003**, 44, 5951.
- [31] Minardi, A.; Boudeulle, M.; Duval, E.; Etienne, S. *Polymer* **1997**, 38, 3957.
- [32] Aoyagi, Y.; Doi, Y.; Iwata, T. *Polym. Deg. Stab.* **2003**, 79, 209.
- [31] Minardi, A.; Boudeulle, M.; Duval, E.; Etienne, S. *Polymer* **1997**, 38, 3957.
- [32] Aoyagi, Y.; Doi, Y.; Iwata, T. *Polym. Deg. Stab.* **2003**, 79, 209.
- [33] Alberola, N.; Fugier, M. ; Petit, D. ; Fillon, B. *J. Mat. Sci.* **1995**, 30, 860.
- [34] Jourdan, C.; Cavaille, J. Y.; Perez, J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1980**, **18**, 493.
- [35] Vittoria, V.; Perullo, A. *J. Macromol. Sci.-Phys.* **1986**, B25(3), 267.
- [36] Rolando, R. J. ; Krueger, W. L.; Morris, H. W. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, 52, 76.
- [37] Chu, P. P. J.; Huang, W. J.; Chang, F. C. *Polymer* **2000**, 42, 2185.
- [38] Young, R. J.; Lovell, P. A. *Introduction to polymers* (2 ed.), Chapman and Hall, London. **1991**.
- [39] Mettler Toledo. *Thermal Analysis UserCom* **1995**; 1.