



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการปรับแต่งสมบัติของเอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์โดยการทำให้  
เกิดโครงสร้างร่างแหด้วยพันธะไซลิกเซน

โดย นาง กัลยาณี สิริสิงห

31 พฤษภาคม 2550

สัญญาเลขที่ RMU4880010

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการปรับแต่งสมบัติของเอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์โดยการทำให้เกิด  
โครงสร้างร่างแหด้วยพันธะไขลือกเซน

นาง กัลยาณี สิริสิงห

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและคณะกรรมการการอุดมศึกษา ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณสำหรับโครงการวิจัยเรื่อง การปรับปรุงสมบัติเอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์โดยการทำให้เกิดโครงสร้างร่างแหด้วยพันธะไขว้ล็อกเซน ตั้งแต่ปี 2548 – 2550

ขอขอบคุณนางสาวศิริกัญญา ฉิมดิษฐ์ และ นางสาววไลลักษณ์ กำปันทอง นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล รวมถึงเจ้าหน้าที่เทคนิคของห้องปฏิบัติการพอลิเมอร์ หน่วยเทคโนโลยียาง ในสังกัดมหาวิทยาลัยมหิดลและศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ และเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือรวม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ที่ให้ความช่วยเหลือในการดำเนินการให้งานวิจัยนี้ลุล่วงด้วยดี

นางกัลยาณี สิริสิงห

## บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: RMU4880010

ชื่อโครงการ: โครงการการปรับแต่งสมบัติของเอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์โดยการทำให้เกิด

โครงสร้างร่างแหด้วยพันธะไฮดรอกเซน

ชื่อนักวิจัย: นางกัลยาณี สิริสิงห์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

E-mail Address: [sckpr@mahidol.ac.th](mailto:sckpr@mahidol.ac.th)

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

---

การเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์เพื่อให้เกิดโครงสร้างร่างแห เป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถเพิ่มความคงรูปและสมบัติการใช้งานพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นได้ งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการปรับแต่งสมบัติของเอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์ โดยการทำให้เกิดโครงสร้างร่างแหซึ่งเชื่อมโยงกันด้วยพันธะไฮดรอกเซน การทดลองอาศัยการทำปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน ในขั้นแรกเป็นการกราฟที่โซ่เลนนบนสายโซ่พอลิเมอร์ ส่วนขั้นที่สองเป็นการเชื่อมโยงสายโซ่โดยทำการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันของโซ่เลนให้เกิดเป็นพันธะไฮดรอกเซน โดยอาศัยน้ำในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและความดันวัตถุดิบหลักของงานวิจัยมุ่งเน้นให้เกิดความเข้าใจถึงผลของโครงสร้างร่างแหไฮดรอกเซนที่มีต่อสมบัติทางกลและทางความร้อนของพอลิเมอร์ทั้งในระบบพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์คอมโพสิต รวมถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ที่เกิดขึ้นอีกด้วย

ผลการศึกษาในระบบพอลิเมอร์ผสมของเอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์กับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำพบว่าปริมาณโซ่เลนและอุณหภูมิที่ใช้ขณะทำปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณการกราฟท์และการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอย่างมาก ในขณะที่อัตราและปริมาณการเชื่อมโยงสายโซ่ขึ้นกับปริมาณผลึกในระบบและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ใช้ โดยโครงสร้างร่างแหที่เกิดขึ้นเชื่อว่าอยู่ในส่วนที่เป็นอสัณฐานของพอลิเมอร์ สมบัติของพอลิเมอร์ภายหลังการเชื่อมโยงสายโซ่มีโมดูลัสสูงขึ้นและสามารถคงรูปได้ดีถึงแม้ผ่านการอบร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิหลอมตัวของพอลิเมอร์กว่า 30 องศา รวมถึงแสดงการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการสลายตัวอีกด้วย

ผลการศึกษาในระบบพอลิเมอร์คอมโพสิต พบว่าการเติมฟิลเลอร์ร่วมไปทำให้การกราฟท์ทำได้ยากขึ้น และเมื่อทำการเปรียบเทียบฟิลเลอร์ทั้งสองชนิด พบว่าคอมโพสิตที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสายโซ่สูงกว่า และมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าระบบที่ใช้ซิลิกาเป็นฟิลเลอร์ จากการทดลองพบว่าการใช้เทคนิคการหาปริมาณเจลเพียงอย่างเดียว อาจนำไปสู่ความผิดพลาดในการวิเคราะห์ลักษณะและปริมาณโครงสร้างร่างแหที่เกิดขึ้นได้ การใช้เทคนิคอินฟราเรดร่วมกับการศึกษาสมบัติการไหลของสารสามารถช่วยให้เกิดความเข้าใจถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไฮดรอกเซนได้ดีขึ้น

คำหลัก: การเชื่อมโยงสายโซ่ โซ่เลน เอทิลีนโคพอลิเมอร์ คอมโพสิต สมบัติ

## Abstract

**Project code:** RMU4880010

**Project Title:** Property modification of ethylene-octene copolymer by formation of crosslink structure via siloxane linkage

**Investigator:** Kalyanee Sirisinha, Faculty of Science, Mahidol University

**E-mail Address:** [sckpr@mahidol.ac.th](mailto:sckpr@mahidol.ac.th)

**Project Period:** 2 Years

---

Crosslinking is one important method of improving thermal stability and high temperature properties of polymer. In this study, various ethylene-octene copolymer (EOR) blends and composites were crosslinked in the solid-state using a silane-water crosslinking technique. The crosslinking process consists of two steps; i.e. silane-grafting of the polymers and subsequent crosslinking of the grafted products in the presence of water. The aims of the work are to understand the effects of siloxane network on mechanical and thermal properties of the polymers; and to elucidate the progress of silane-crosslink reaction.

In the EOR and low-density polyethylene blends, it was found that silane content and reaction temperature showed a profound effect on the extent of grafting; whereas the amount of crystalline portions in the blends had strong influence on the rate and degree of crosslinking. The crosslink was believed to occur mostly in the amorphous phases. The silane crosslinked blends exhibited an increase in modulus and an improvement in thermal stability.

In the crosslink systems containing filler, a reduction in grafting and crosslinking degree was revealed. Compared the two types of filler studied, the composites containing calcium carbonate showed higher crosslink density and better thermal stability than those of silica filler. The results of this study pointed out that the analysis of crosslink process based solely on the gel results could seriously mislead the understandings on the crosslink structures formed and the resultant product properties. The infrared study and rheological measurement were proved to be very useful and could be utilized as the alternative methods in following the silane crosslink process.

**Keywords:** Crosslinking, Silane, Ethylene-octene copolymer, Composites, Property

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	2
บทคัดย่อ	3
Abstract	4
1. บทนำ	6
2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	9
3. วิธีการทดลอง	10
3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้	10
3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์คอมโพสิต	10
3.3 การเตรียม silane grafted polymer โดยวิธี reactive extrusion	10
3.4 การเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างร่างแหโดยใช้น้ำ	11
3.5 การวิเคราะห์และทดสอบ	11
4 ผลการทดลองและวิจารณ์	12
4.1 ระบบพอลิเมอร์ผสม	12
4.1.1 ผลของสภาวะการเตรียมกราฟท์พอลิเมอร์	12
4.1.2 ผลของปริมาณไซเลนและปริมาณ LDPE	14
4.1.3 การเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไซลอกเซน	15
4.1.4 ผลของการเชื่อมโยงสายโซ่ต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม	23
4.2 ระบบพอลิเมอร์คอมโพสิต	32
4.2.1 ผลการกราฟท์ไซเลนในระบบพอลิเมอร์คอมโพสิต	32
4.2.2 ผลการวิเคราะห์คอมโพสิตที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่	33
4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย	33
4.2.2.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR	37
4.2.2.3 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติการไหล	38
4.2.3 ผลของการเชื่อมโยงสายโซ่ต่อสมบัติของพอลิเมอร์คอมโพสิต	40
4.3 การศึกษาเพิ่มเติมถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ในเชิงลึก	50
5 สรุปผลการทดลอง	56
6 เอกสารอ้างอิง	57
7 Output ที่ได้จากโครงการ	60
ภาคผนวก	61

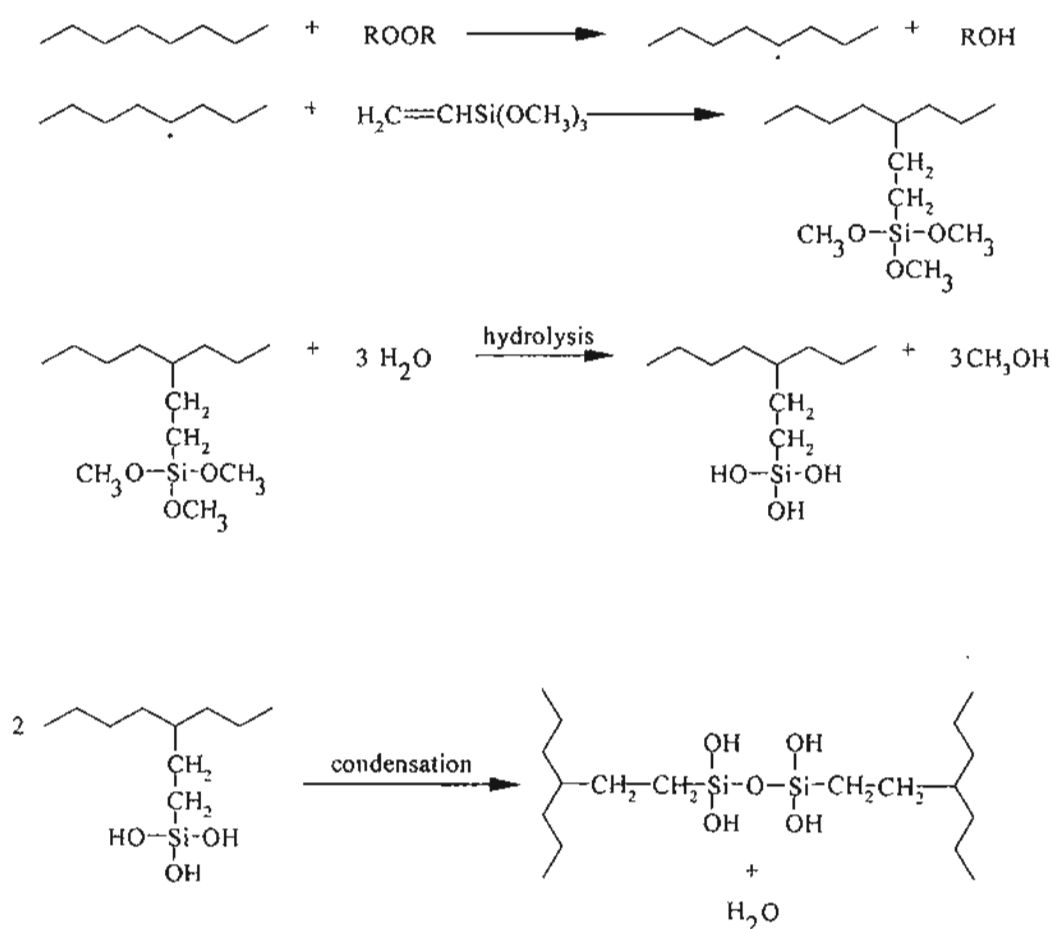
## 1. บทนำ

พอลิเมอร์เป็นวัสดุที่มีการใช้งานหลากหลาย ทั้งนี้เนื่องมาจากโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์สามารถปรับเปลี่ยนให้มีความเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานในหลายรูปแบบ เอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์ (ethylene-octene copolymer, EOR) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์หลักที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นพอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของเอทิลีนมอนอเมอร์ และออกทีนโคมอนอเมอร์ โดยอาศัยเมทาโลซีนคะตะลิสต์ในการทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีความจำเพาะทางโครงสร้างที่แน่นอน EOR มีความเป็นฉนวนที่ดี และขึ้นรูปได้ง่าย ทำให้เป็นที่ต้องการในการผลิตเป็นฉนวนสำหรับอุปกรณ์หลายชนิด ขณะใช้งานดังกล่าวผลิตภัณฑ์ต้องได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานาน ทำให้เกิดการเสียรูปทรงและสมบัติบางประการเช่น สมบัติทางกลได้ วิธีหนึ่งที่สามารถเพิ่มความคงรูปและความสามารถในการใช้งานที่อุณหภูมิสูงขึ้นให้แก่พอลิเมอร์ได้คือการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของพอลิเมอร์ให้อยู่ในรูปของโครงร่างแหตาข่าย

การทำให้เกิดการเชื่อมโยงกันเป็นร่างแหตาข่ายของพอลิเมอร์ (โดยเฉพาะพอลิเมอร์ในกลุ่มของพอลิเอทิลีน) นั้น มีวิธีหลักที่นิยมใช้กันมานาน 2 วิธีคือการเชื่อมโยงสายโซ่โดยใช้สารประกอบเปอร์ออกไซด์<sup>1-6</sup> (peroxide crosslinking) และ การเชื่อมโยงสายโซ่โดยวิธีฉายแสง<sup>7-10</sup> (irradiation crosslinking) ซึ่งทั้งสองวิธีนี้ให้หลักการของการทำให้เกิดอนุมูลอิสระขึ้นบนสายโซ่พอลิเมอร์ จากนั้นพอลิเมอร์เรดิคัลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากัน ทำให้เกิดการเชื่อมต่อของสายโซ่พอลิเมอร์ด้วยพันธะระหว่างคาร์บอนของสายโซ่หนึ่งกับอีกสายโซ่หนึ่ง (carbon-carbon bond) ซึ่งทั้งสองวิธีนี้มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน กล่าวคือการเชื่อมโยงสายโซ่โดยใช้สารประกอบเปอร์ออกไซด์ ถึงแม้จะเป็นกระบวนการที่ง่ายและนิยมใช้กันทั่วไป แต่ข้อเสียของการเชื่อมโยงสายโซ่โดยใช้สารประกอบเปอร์ออกไซด์ คือ ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่มีความไวต่อออกซิเจน ดังนั้นหากมีออกซิเจนอยู่ในระบบอาจเกิดการรบกวนทำให้การควบคุมปฏิกิริยาทำได้ยาก หรือถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำจะใช้เวลานาน อีกทั้งถ้าทำปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ในเครื่องผสมหรือเครื่องขึ้นรูปจะทำให้ความหนืดของสารเพิ่มมากขึ้น จนบางครั้งมากเกินไปที่เครื่องจะสามารถทำงานปกติได้ ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานและอาจต้องมีการลงทุนเกี่ยวกับชนิดของเครื่องมือที่ใช้เป็นพิเศษ ในขณะที่การเชื่อมโยงสายโซ่โดยวิธีฉายแสง มีข้อจำกัด คือ ราคาสูง และระดับรวมถึงความทั่วถึงของการเชื่อมโยงสายโซ่มีจำกัด จึงไม่เป็นที่นิยมใช้กันแพร่หลายนัก

การเชื่อมโยงสายโซ่โดยเทคนิคการกราฟท์ด้วยไซเลนและเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยน้ำ<sup>11-25</sup> (silane - water crosslinking) เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจโดยการเชื่อมโยงสายโซ่จะเกิดผ่านพันธะไซลิกเซน กระบวนการเชื่อมโยงสายโซ่แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 1 คือ ขั้นตอนการกราฟท์ไซเลนลงบนสายโซ่พอลิเมอร์โดยเกิดผ่านปฏิกิริยา free radical เริ่มจากการที่เปอร์ออกไซด์แตกตัวให้อนุมูลอิสระ ซึ่งอนุมูลอิสระจะเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์เกิดเป็นพอลิเมอร์เรดิคัล ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาการกราฟท์ต่อกับไซเลนมอนอเมอร์ จากนั้นเป็นขั้นตอนการนำพอลิเมอร์ที่ได้จากข้างต้นมาทำการเชื่อมโยงสายโซ่ โดยการทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของหมู่อัลคอกซีไซเลนและปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation) ของหมู่ไฮดรอกซีให้ได้พอลิ

เมอร์ที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่เกิดขึ้น จากปฏิกิริยาดังกล่าวจะเห็นได้ว่าโอกาสเกิดการเชื่อมโยงสูงสุดของซิลิกอนอะตอมมีได้ถึงหกพันธะ ซึ่งน่าจะยังผลให้โครงสร้างร่างแหที่ได้มีความแข็งแรงที่ดี



รูปที่ 1 ปฏิกิริยาการกราฟท์ด้วยไซเลนและเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยน้ำ

การเชื่อมโยงสายโซ่โดยเทคนิคการกราฟท์ด้วยไซเลนและเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยน้ำ มีข้อดีที่น่าสนใจ คือ การขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ทำได้ง่ายและสามารถผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ เนื่องจากขั้นตอนการขึ้นรูปจะกระทำก่อนที่พอลิเมอร์จะเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่ พอลิเมอร์จึงสามารถไหลได้ดี ทำให้สามารถขึ้นรูปโดยใช้เครื่องขึ้นรูปพลาสติกทั่วไปได้ ทำให้ต้นทุนรวมของการผลิตต่ำกว่าเทคนิคทั้งสองที่กล่าวมา นอกจากนี้ยังพบว่าพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่โดยใช้เทคนิคการกราฟท์ด้วยไซเลนและเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยน้ำให้สมบัติที่แตกต่างอย่างสิ้นเชิง กับพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่โดยใช้สารประกอบเปอร์ออกไซด์ กล่าวคือ นอกจากมีความคงตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าแล้ว พอลิเมอร์ที่ทำการเชื่อมโยงสายโซ่โดยใช้เทคนิคนี้สามารถคงสมบัติความยืดหยุ่น (flexibility) ที่ดีของพอลิเมอร์ที่ใช้ไว้ได้ดังเดิม ทั้งนี้ น่าจะเนื่องมาจากความแตกต่างของ



พันธะที่เกิดขึ้น โดยในกรณีของการใช้ไฮโดรเจนพันธะที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูปของพันธะซิล็อกเซน (siloxane linkage) ซึ่งมีความยืดหยุ่นสูง

จากที่ผ่านมามีกลุ่มนักวิจัยที่ทำการศึกษาด้านเทคนิค silane - water crosslinking มาบ้างแล้ว อาทิ Shieh และคณะ<sup>11</sup> ได้ศึกษาการเชื่อมโยงสายโซ่ของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ โดยเปรียบเทียบระหว่างการใส่ Vinyl trimethoxysilane (VTMS) และ Vinyl triethoxysilane (VTES) พบว่าหมู่เอทอกรอกซี (ethoxy group) ใน VTES มีความไวในการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวหมู่เมทอกรอกซี (methoxy group) ใน VTMS Parent และคณะ<sup>12</sup> ได้ทำการเปรียบเทียบผลของการใส่เปอร์ออกไซด์ และ ไบคิวมิน (bicumene) ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการกราฟท์ของ VTES ลงบนสายโซ่ของพอลิเอทิลีน Narkis และคณะ<sup>13</sup> ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเชื่อมโยงสายโซ่ของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดเวลาในการเชื่อมโยงสายโซ่จาก 400 ชั่วโมง เหลือเพียง 10 ชั่วโมงในการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีปริมาณเจล 80% Sen และคณะ<sup>14</sup> ได้ศึกษาปฏิกิริยาการกราฟท์ไฮโดรเจนลงบนพอลิเอทิลีนภายในเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน โดยใช้ VTMS เป็นมอนอเมอร์ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาค่าของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเชื่อมโยงสายโซ่ของพอลิเอทิลีนอีกด้วย จะเห็นได้ว่าการศึกษาดังกล่าวเกี่ยวกับเทคนิคนี้ ส่วนใหญ่ผู้วิจัยมุ่งเน้นที่การศึกษาผลของชนิดของไฮโดรเจนและเปอร์ออกไซด์ที่มีต่อปฏิกิริยาการกราฟท์ หรือหาวิธีในการลดเวลาที่ใช้ในขั้นตอนการเชื่อมโยงสายโซ่ ส่วนความเข้าใจในแง่ของการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ สมบัติทางกลและทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่ได้ รวมถึงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเชื่อมโยงสายโซ่ที่เกิดขึ้นกับสมบัติของพอลิเมอร์ยังมีผู้ศึกษาน้อยมาก อีกทั้งในการใช้งานผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ การเติมสารตัวเติมหรือพอลิเมอร์ชนิดอื่นร่วมไปเพื่อปรับสมบัติบางประการให้เหมาะสมกับการใช้งาน หรือเพื่อเป็นการลดต้นทุนในการผลิตเป็นสิ่งที่มีหลีกเลี่ยงได้ยาก ซึ่งผลของสารตัวเติมหรือพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีต่อปฏิกิริยาการกราฟท์และการเชื่อมโยงสายโซ่ยังไม่มีนักวิจัยใดรายงานไว้

งานวิจัยนี้ ครอบคลุมถึงการศึกษาการเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์เพื่อให้เกิดโครงสร้างแบบร่างแหด้วยพันธะซิล็อกเซน โดยใช้เทคนิค silane-water crosslinking โดยในการวิจัยระบบพอลิเมอร์ที่ทำการศึกษาประกอบด้วย ระบบของ EOR ระบบพอลิเมอร์ผสมของ EOR กับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE) รวมถึงระบบคอมโพสิตของ EOR กับสารตัวเติม (filler) สารตัวเติมที่ศึกษา คือ แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) และซิลิกา (silica) ซึ่งเป็นสารตัวเติมที่ใช้มากกับพอลิเมอร์ที่ศึกษาอยู่แล้ว อีกทั้งยังสามารถศึกษาผลของสมบัติเชิงพื้นที่ที่ต่างกันที่มีต่อการเชื่อมโยงโครงสร้างร่างแหได้อีกด้วย โดยในงานวิจัยได้มีการศึกษาถึงปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อปฏิกิริยาการกราฟท์และปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ นอกจากนี้ได้มีการนำเทคนิคต่างๆ มาใช้ในการวิเคราะห์ถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ สำหรับพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบร่างแหที่ได้ได้มีการนำมาทำการวิเคราะห์ถึงสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อน ข้อมูลที่ได้นำมาประมวลผลเพื่อให้เกิดความเข้าใจถึงหลักการและปัจจัยที่สำคัญในการ

เตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบร่างแห รวมถึงเข้าใจปัจจัยที่กำหนดสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้ทั้งในระบบของพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์คอมโพสิต

## 2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาปฏิกิริยาการกราฟท์พอลิเมอร์ด้วยไซเลนในสภาวะหลอมภายในเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ โดยพอลิเมอร์ที่ทำการศึกษาได้แก่ เอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์ (ethylene-octene copolymer, EOR) พอลิเมอร์ผสมของ EOR และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (EOR/ LDPE blends) และพอลิเมอร์คอมโพสิตของ EOR และสารตัวเติม (EOR/ filler composites)
2. ศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาการกราฟท์และปฏิกิริยาข้างเคียง โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ สภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปริมาณของไซเลน ปริมาณของ LDPE ที่ใช้ รวมถึงชนิดของสารตัวเติมที่ใช้สองชนิดซึ่งมีสมบัติเชิงพื้นผิวต่างกัน อันได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) และซิลิกา (silica)
3. ศึกษาปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่กราฟท์ได้ในระบบต่างๆข้างต้น และทำการศึกษาผลของเวลาในการเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อปริมาณการเชื่อมโยงที่ได้
4. ทำการศึกษาเพื่อหาเทคนิคที่เหมาะสมมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณและการเกิดโครงสร้างร่างแหในพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไซลอคเซน
5. ทำการวิเคราะห์สมบัติทางกลและทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่ พร้อมทั้งหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโครงสร้างแบบร่างแหที่เกิดขึ้นกับสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ที่ได้

### 3. วิธีการทดลอง

#### 3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้

- เอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์ (ethylene-octene copolymer, EOR) เกรด ENGAGE E8003 (DuPont Dow Elastomer) ค่าดัชนีการไหล 1 กรัมต่อ 10 นาทีที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส
- พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE) เกรด LD2022 (Thai Petrochemical Industry) ค่าดัชนีการไหล 0.25 กรัมต่อ 10 นาทีที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส
- แคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate) เกรด Turboplex 7227 ที่มีการเคลือบผิวอนุภาคด้วยกรดสเตียริกปริมาณ 2 % โดยน้ำหนัก ความถ่วงจำเพาะ 2.7 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 3-6 ไมโครเมตร และ พื้นที่ผิวจำเพาะ 22 ตารางเมตรต่อกรัม
- ซิลิกา (silica) เกรด Hi-Sil®223-S Bulk density 0.24 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และ พื้นที่ผิวจำเพาะ 145 ตารางเมตรต่อกรัม
- vinyl trimethoxysilane (VTMS) เป็นมอนอเมอร์ที่ใช้ในการกราฟท์
- dicumyl peroxide (DCP) ใช้เป็นสารก่อปฏิกิริยา (initiator)

#### 3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์คอมโพสิต

การเตรียมพอลิเมอร์ผสมของ EOR/LDPE และ พอลิเมอร์คอมโพสิตของ EOR/filler กระทำในสภาวะพอลิเมอร์เหลวภายในเครื่องผสมชนิดสกรูคู่ โดยในกรณีของพอลิเมอร์ผสมของเอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์กับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (EOR/LDPE blends) จะเตรียมในอัตราส่วน 100/0 90/10 70/30 50/50 และ 0/100 โดยน้ำหนัก ส่วนในกรณีของพอลิเมอร์คอมโพสิตจะศึกษาที่ปริมาณสารตัวเติมคงที่ที่อัตราส่วน 50/50 อุณหภูมิที่ใช้ในการผสมอยู่ในช่วง 160-200 °C โดยมีความเร็วรอบสกรูที่ใช้ประมาณ 150 rpm

#### 3.3 การเตรียม silane grafted polymer โดยวิธี reactive extrusion

ปฏิกิริยาการกราฟท์กระทำในขณะที่พอลิเมอร์อยู่ในสภาวะที่เป็นพอลิเมอร์เหลวภายในเครื่องผสมชนิดสกรูคู่ โดยใช้ DCP เป็นสารก่อปฏิกิริยา ปริมาณ DCP ที่ใช้คงที่ที่ 0.1 % (ทำการศึกษาเบื้องต้นมาแล้ว) ปริมาณ VTMS มีการปรับเปลี่ยนในช่วง 0-5 % อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกราฟท์อยู่ในช่วง 160-200°C โดยสกรูที่ใช้มีความเร็วรอบ 30 rpm

### 3.4 การเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างร่างแหโดยใช้น้ำ

การเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างร่างแหใช้ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่น โดยการนำชิ้นตัวอย่าง มาทำการขึ้นรูปตามต้องการ จากนั้นทำปฏิกิริยาโดยใช้น้ำอุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลาต่างๆ

### 3.5 การวิเคราะห์และทดสอบ

การวิเคราะห์การกราฟฟิตีของไซเลนบนสายโซ่ของพอลิเมอร์ และประสิทธิภาพของการกราฟฟิตี

ในงานวิจัยใช้เทคนิค transmission FTIR ในการวิเคราะห์การกราฟฟิตีของไซเลนบนสายโซ่พอลิเมอร์ สำหรับปริมาณของไซเลนจะทำการรายงานในรูปของ grafting index ซึ่งคำนวณได้จากค่าอัตราส่วนระหว่าง absorbance intensity ของพีคที่สนใจต่อ intensity ของพีคอ้างอิง ในบางกรณีที่ใช้ attenuated FTIR จะมีการระบุไว้ในส่วนของผลการทดลอง

การวิเคราะห์โครงสร้างร่างแห (crosslink)

ในงานวิจัยนี้มีการนำหลายเทคนิคมาใช้ประกอบกันในการศึกษาการเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์ อันได้แก่

- การวิเคราะห์ปริมาณเจล (ส่วนของเนื้อพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย) ภายหลังการสกัดด้วยตัวทำละลาย solvent extraction (ASTM D2765-95a)

- การหาปริมาณการดูดซับตัวทำละลาย (solvent uptake) ของสาร นั่นคือ ถ้าพอลิเมอร์มีการดูดซับตัวทำละลายได้มาก ก็คือมีปริมาณการเชื่อมโยงสายโซ่ต่ำ

- การคำนวณหาปริมาณความหนาแน่นของสายโซ่จากข้อมูลด้านการไหล ดังสมการ

$$G^* = \nu RT$$

เมื่อ  $G^*$  R และ T คือ ค่า complex modulus ค่าคงที่ของแก๊ส และ อุณหภูมิ ตามลำดับ

- การศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่เปลี่ยนไปด้วยเทคนิค FTIR เนื่องจากในการเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่จะมีการทำปฏิกิริยาของหมู่เมทอกซีและเปลี่ยนเป็นสายโซ่ไซลิกแซน ดังนั้นการลดลงของ IR peak intensity ของหมู่เมทอกซี หรือการเพิ่มขึ้นของหมู่ไซลิกแซน จะสามารถใช้ในการบ่งบอกถึงการเชื่อมโยงสายโซ่ได้

การทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อน

สมบัติเชิงกลที่สนใจศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่สมบัติการทนแรงดึง (tensile properties) โดยจะทำการศึกษาทดสอบตามที่มาตรฐาน ASTM D638 ค่าที่ทำการวัด ได้แก่ tensile strength, modulus และ elongation โดยใช้เครื่อง Instron tensile tester โดยขึ้นตัวอย่างที่ใช้จะเตรียมขึ้นโดยวิธีอัดแบบ (compression moulding) เป็นแผ่นหนา 1 มม. จากนั้นนำไปตัดเป็นรูปขึ้นตัวอย่างต่อไป

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของการเกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่ที่มีต่อการตกผลึกของสาร โดยใช้เทคนิค differential scanning calorimetry (DSC) นอกจากนี้จะทำการศึกษาเสถียรภาพของสารต่อความร้อนโดยใช้เทคนิค thermogravimetry (TGA)

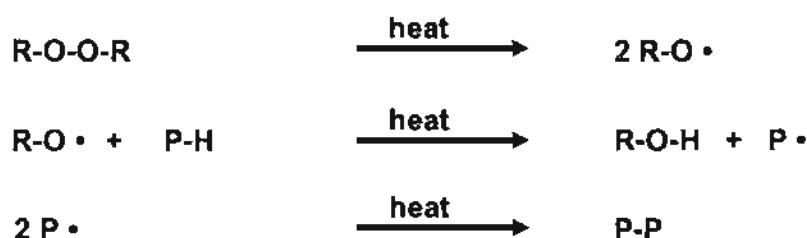
#### 4. ผลการทดลองและบทวิจารณ์

ในงานวิจัยนี้ผลการทดลองทั้งหมดสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วนหลัก ดังนี้ ส่วนที่ 1 (หัวข้อ 4.1) เป็นผลการทดลองในส่วนของระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่าง EOR และ LDPE ส่วนที่ 2 (หัวข้อ 4.2) เป็นส่วนที่เกี่ยวข้องกับระบบพอลิเมอร์คอมพอสิตที่มีการเติมฟิลเลอร์ร่วมไปในระบบ และในส่วนที่ 3 (หัวข้อ 4.3) เป็นการศึกษาเชิงลึกถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไฮดรอกเซน

##### 4.1 ระบบพอลิเมอร์ผสม EOR/LDPE

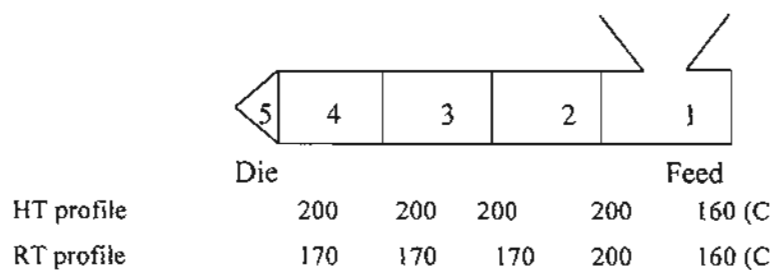
###### 4.1.1 ผลของสภาวะการเตรียมกราฟท์พอลิเมอร์

เนื่องจากขั้นตอนของการกราฟท์ไฮโดรเจนลงบนสายโซ่พอลิเมอร์เกิดผ่านปฏิกิริยา ฟรีเรดิคัล ซึ่งเริ่มจากการที่เปอร์ออกไซด์แตกตัวให้อนุมูลอิสระ โดยอนุมูลอิสระจะเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่พอลิเมอร์เกิดเป็นพอลิเมอร์เรดิคัล ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนมอนอเมอร์ให้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ไฮโดรเจนเกาะติดอยู่บนสายโซ่ ดังแสดงก่อนหน้านี้นี้แล้วในรูปที่ 1 ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว พอลิเมอร์เรดิคัลที่เกิดขึ้นมีโอกาสเกิดปฏิกิริยากันเองได้ ซึ่งจะ ทำให้มีการเชื่อมโยงสายโซ่ขึ้นผ่านพันธะคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งการเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่เช่นนี้จะส่งผลให้พอลิเมอร์มีความหนืดสูงขึ้นมาก ทำให้การหลอมขึ้นรูปทำได้ยาก ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการในงานวิจัยนี้



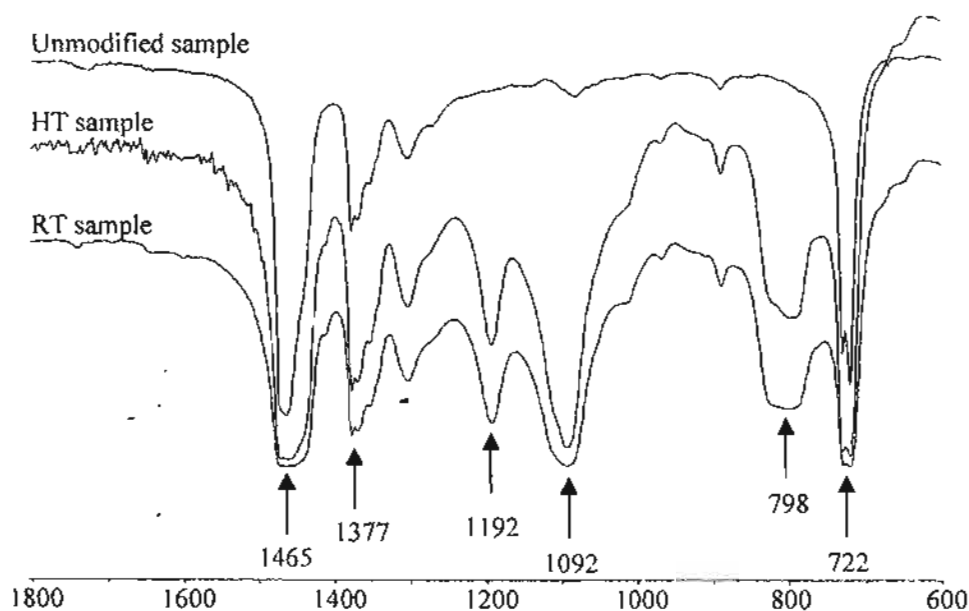
รูปที่ 2 ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์ผ่านพันธะคาร์บอน

การทดลองในขั้นนี้จึงเป็นการศึกษาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมกราฟท์พอลิเมอร์เพื่อให้ได้สภาวะที่มีการกราฟท์สูงสุดและมีการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยที่สุด ในการทดลองได้ทำการทดสอบผลของอุณหภูมิและลำดับขั้นที่ใช้ในขณะทำปฏิกิริยา โดยอุณหภูมิที่ศึกษานั้นได้ใช้ temperature profile 2 ลักษณะ ดังภาพที่ 3 ในส่วนของลำดับขั้นการเตรียม grafted blend นั้นทำเป็นแบบขั้นตอนเดียว (one step process, OS) และแบบสองขั้นตอน (two step process, TS) โดยสารที่เตรียมขึ้นได้นำมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค FTIR และการหาปริมาณเจลในตัวอย่าง



รูปที่ 3 Schematic diagram of barrel temperature profiles

ผลการวิเคราะห์การกราฟท์ที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4 จะพบว่าภายหลังการกราฟท์ด้วยไซเลนมีพีคใหม่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 798 1092 และ 1192  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของไซเลน ( $\text{Si-OCH}_3$ ) นั้นเอง จากสเปกตรัม FTIR ที่ได้ สามารถนำค่าความสูงของพีคที่สนใจมาคำนวณหาปริมาณของการกราฟท์ได้โดยการคำนวณเทียบกับค่าความสูงของพีคอ้างอิง (reference peak) ในงานวิจัยนี้ส่วนใหญ่เน้นการใช้พีคที่ตำแหน่ง 1092  $\text{cm}^{-1}$  ในการคำนวณเนื่องจากเป็นพีคที่มีความเข้มสูงสุดในจำนวนสามพีคของไซเลนที่เกิดขึ้น และใช้พีคที่ตำแหน่ง 1377  $\text{cm}^{-1}$  เป็นพีคอ้างอิง ผลจากการคำนวณแสดงอยู่ในรูปของดัชนีการกราฟท์ (grafting index) ซึ่งได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 ส่วนการวัดการเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่ในรูปของปริมาณเจล ที่อาจเกิดขึ้นจากผลของปฏิกิริยาข้างเคียงนั้นได้แสดงไว้ในตารางที่ 1 เช่นกัน



รูปที่ 4 FTIR สเปกตรัมของ EOR/LDPE (50/50) blend ก่อนและหลังการกราฟท์ด้วย 5 % VTMS

ตารางที่ 1 ปริมาณการกราฟท์และเจลที่วัดได้ใน grafted EOR/LDPE (50/50) blend

Samples	Grafting Index	Gel content (%)
HT	$2.44 \pm 0.05$	$11.67 \pm 1.47$
RT	$3.34 \pm 0.00$	$0.11 \pm 0.09$
TS	$3.34 \pm 0.00$	$0.11 \pm 0.09$
OS	$2.87 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.05$

ผลจากการทดลองทำให้ทราบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมกราฟท์พอลิเมอร์คือทำการเตรียมแบบสองขั้นตอนและ ใช้ RT profile ในขณะที่ทำปฏิกิริยาเนื่องจากเป็นสภาวะที่ให้การกราฟท์สูงและมีการเกิดเจลน้อย

#### 4.1.2 ผลของปริมาณไซเลนและปริมาณ LDPE

การทดลองในส่วนนี้เพื่อศึกษาผลของปริมาณไซเลนและผลของโครงสร้างที่ต่างกันของพอลิเมอร์ว่ามีผลอย่างไรต่อการกราฟท์ โดยผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 2

ผลจากการทดลองทำให้สรุปได้ว่าการกราฟท์จะสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณไซเลนที่ใช้ให้มากขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณไซเลนเกินกว่า 5 % ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณการกราฟท์อีกไม่มากนัก อาจเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของค่า activation energy ของการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีปริมาณไซเลนมากก็มีค่ามากขึ้นด้วย ในส่วนผลของโครงสร้างนั้น จากการวิเคราะห์ความต่างกันของปริมาณไซลิกลงใน EOR และ LDPE พบว่าไม่ต่างกันมากนัก ทำให้การกราฟท์ที่ได้ในพอลิเมอร์ผสมระบบต่างๆไม่ต่างกันอย่างเด่นชัด

ตารางที่ 2 ผลของปริมาณไซเลนและปริมาณ LDPE ที่มีต่อปริมาณการกราฟท์และเจล

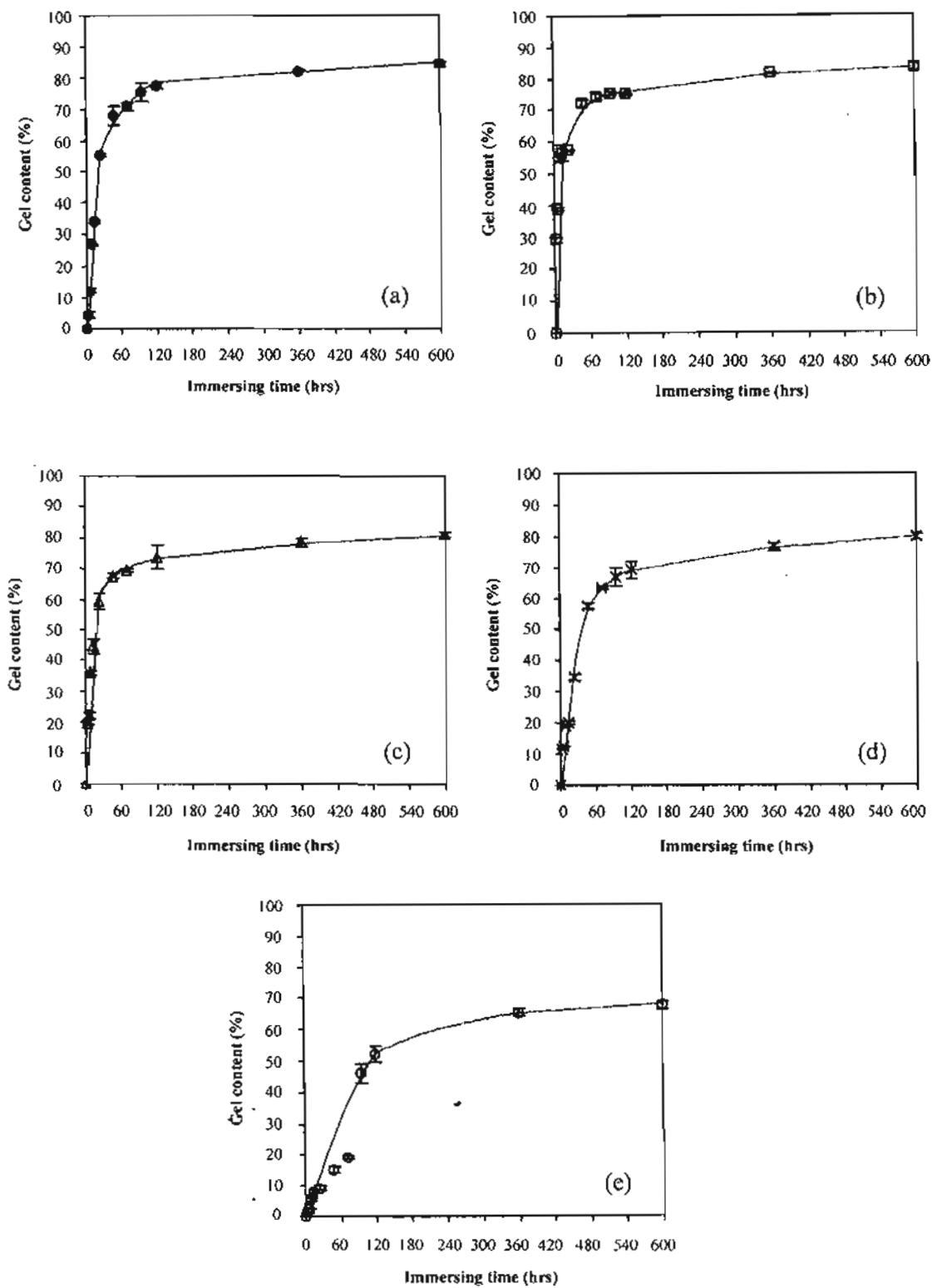
EOR/LDPE blends	Grafting Index				Gel content (%)			
	1% VTMS	3% VTMS	5% VTMS	7% VTMS	1% VTMS	3% VTMS	5% VTMS	7% VTMS
100/0	0.65 (0.02) <sup>a</sup>	1.79 (0.06)	2.87 (0.05)	3.30 (0.01)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.01 (0.02)	0.04 (0.04)
90/10	0.69 (0.01)	1.93 (0.04)	2.71 (0.06)	3.23 (0.01)	0.07 (0.01)	0.04 (0.02)	0.03 (0.04)	0.01 (0.01)
70/30	0.74 (0.03)	2.02 (0.03)	2.94 (0.04)	3.45 (0.05)	0.04 (0.04)	0.01 (0.01)	0.03 (0.04)	0.05 (0.05)
50/50	0.71 (0.01)	2.20 (0.06)	3.23 (0.01)	3.73 (0.02)	0.01 (0.01)	0.02 (0.01)	0.01 (0.01)	0.02 (0.01)
0/100	0.86 (0.02)	1.98 (0.04)	2.81 (0.05)	3.07 (0.02)	0.02 (0.01)	0.01 (0.01)	0.11 (0.08)	0.10 (0.03)

#### 4.1.3 การเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไซลอคเซน

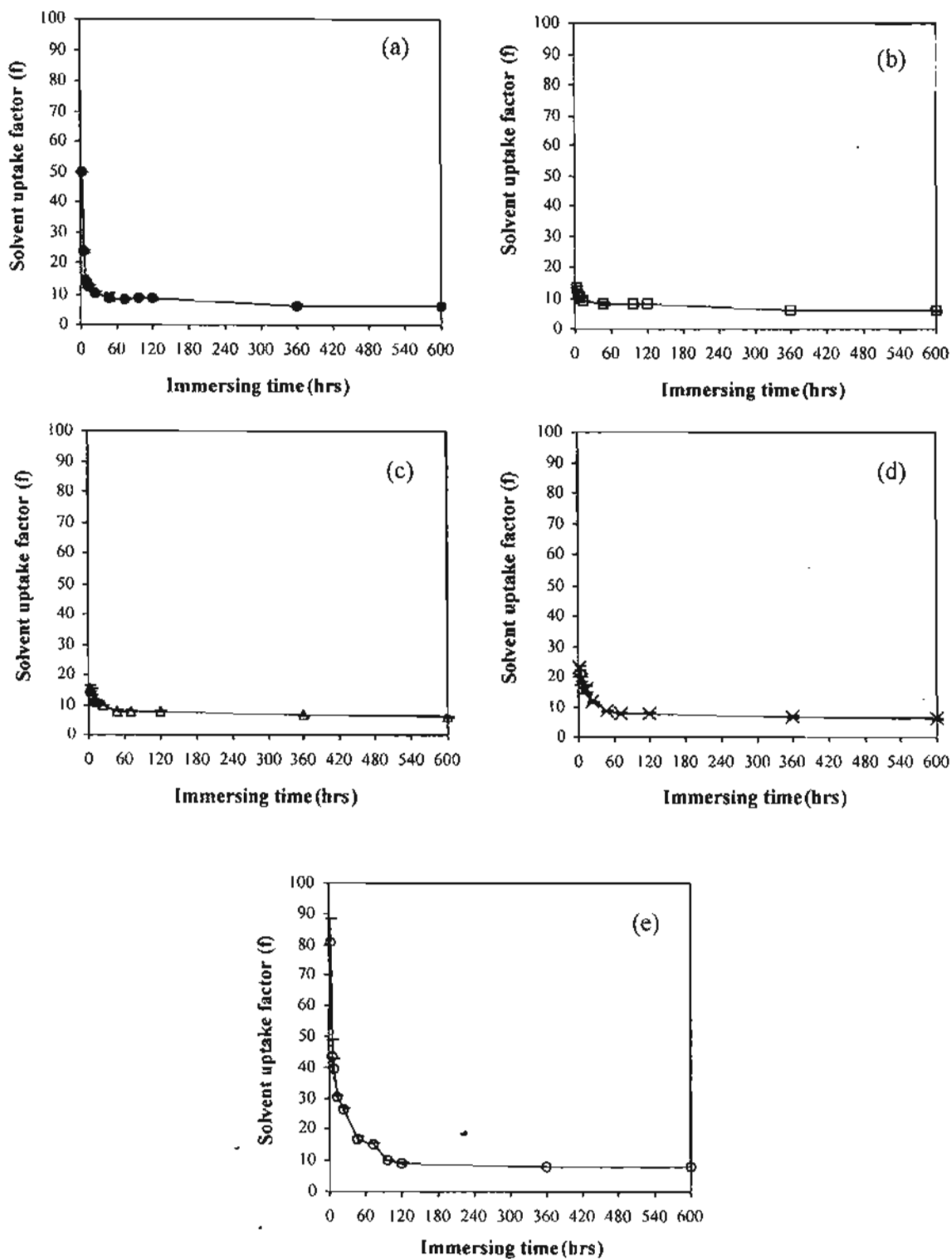
การทดลองในส่วนนี้ได้มีการนำหลายเทคนิคมาใช้ร่วมกันเพื่อศึกษาถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ อาทิ การสกัดด้วยตัวทำละลาย การวิเคราะห์การเปลี่ยนไปของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR การวัดการเปลี่ยนไปของสมบัติการไหล นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาผลของปัจจัยต่างๆที่มีต่อการเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่อีกด้วย ปัจจัยที่ทำการศึกษาได้แก่ ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลของปริมาณ LDPE ที่มีในพอลิเมอร์ผสม

ผลการทดลองได้แสดงไว้ในรูปที่ 5 ถึง 7 แล้ว โดยค่าปริมาณเจลหาจากการคำนวณน้ำหนักของพอลิเมอร์ส่วนที่ไม่ละลายในตัวทำละลายภายหลังอบแห้งต่อน้ำหนักสารเริ่มต้น ส่วนค่า solvent uptake factor จะเป็นค่าที่เกี่ยวข้องกับความสามารถในการดูดซับตัวทำละลายในเนื้อพอลิเมอร์ ส่วนค่า absorption index คือค่าดัชนีที่แสดงให้ทราบถึงการเปลี่ยนไปของหมู่เมทริกซ์ไซเลนในสารตัวอย่าง

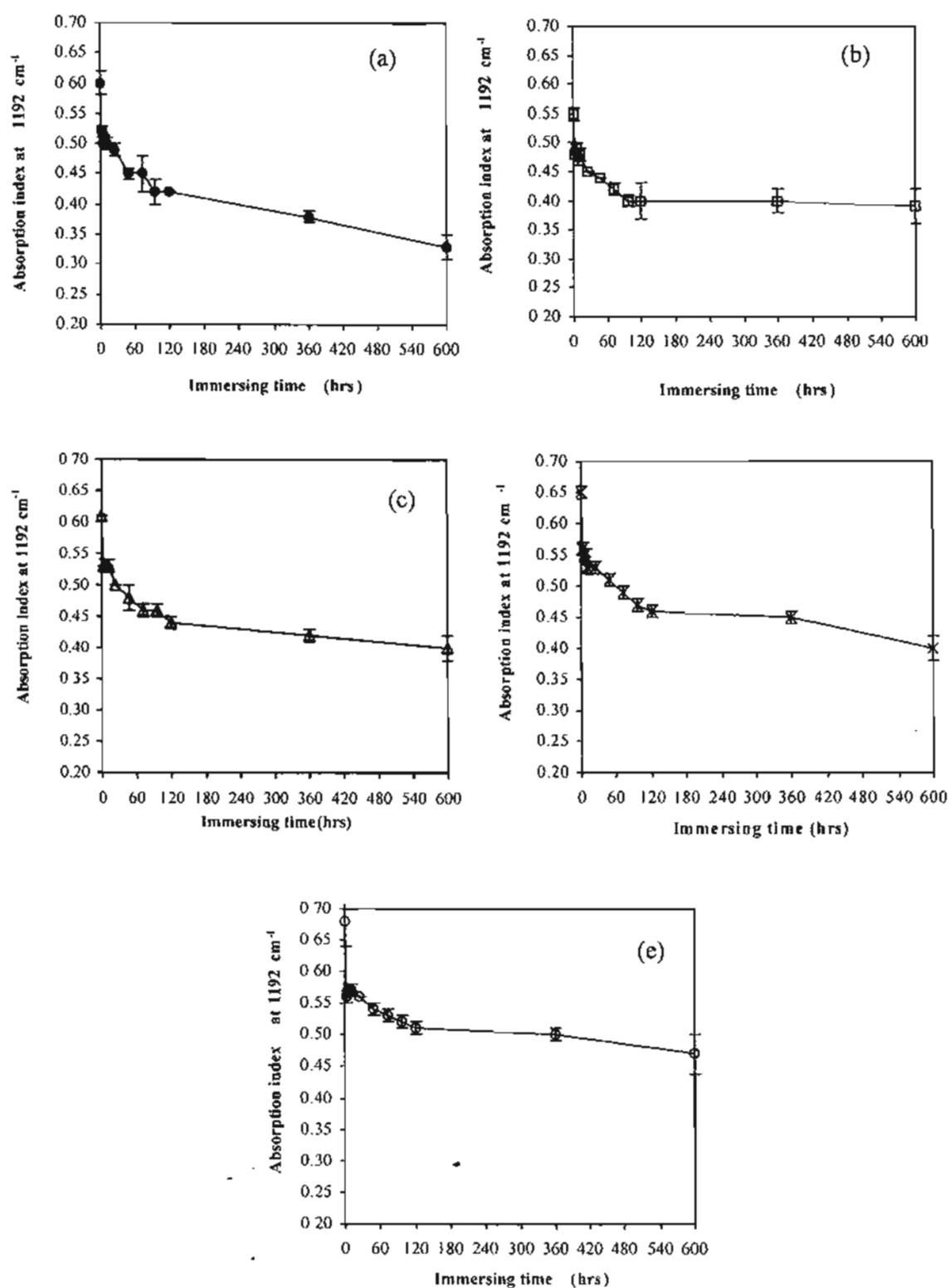




รูปที่ 5 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อค่าปริมาณเจลในตัวอย่าง  
(a) EOR, (b) 90/10 blend, (c) 70/30 blend, (d) 50/50 blend, และ (e) LDPE



รูปที่ 6 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อค่าปริมาณการดูดซับตัวทำละลายในตัวอย่าง (a) EOR, (b) 90/10 blend, (c) 70/30 blend, (d) 50/50 blend, และ (e) LDPE



รูปที่ 7 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชัน ในตัวอย่าง (a) EOR, (b) 90/10 blend, (c) 70/30 blend, (d) 50/50 blend, และ (e) LDPE

จากผลการทดลองจะพบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาการทำปฏิกิริยาให้นานขึ้น พอลิเมอร์จะเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่มากขึ้น ส่งผลให้การละลายเปลี่ยนไป โดยจะมีส่วนของเนื้อสารที่ไม่ละลายหรือเป็นเจลมากขึ้นนั่นเอง และเมื่อโครงสร้างสายโซ่หนาแน่นขึ้นการดูดซับตัวทำละลายย่อมลดลง ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลจากการวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR ซึ่งแสดงการลดลงของหมู่เมทอกซีอย่างชัดเจน

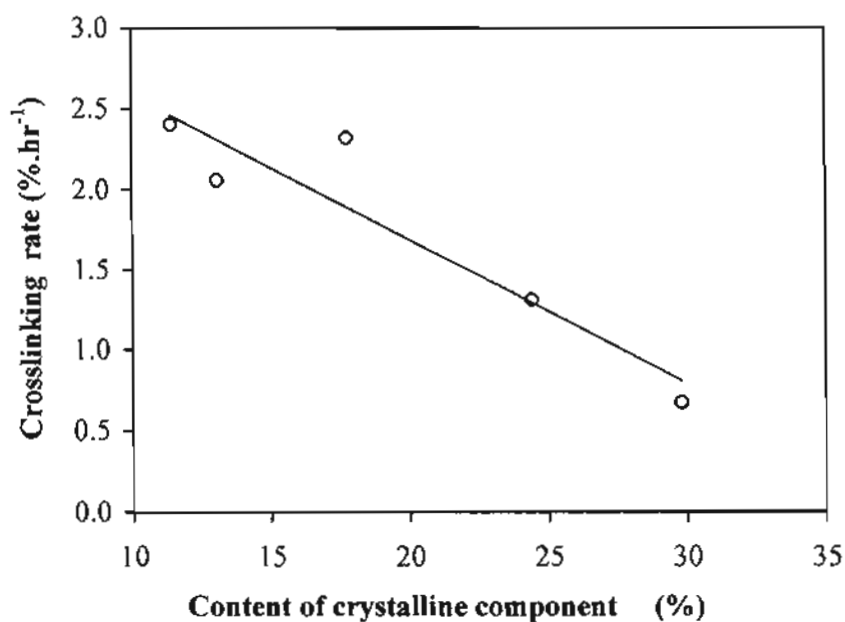
จากกราฟที่ 5 นั้นนอกจากจะบอกถึงปริมาณเจลที่เกิดขึ้นขณะที่ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ดำเนินไปแล้ว ถ้าพิจารณาโดยละเอียดจะพบว่าการเกิดขึ้นของเจลจะมีความแตกต่างกันเป็นสองช่วงโดยช่วงแรกของกราฟจะมีอัตราการเกิดขึ้นของเจลมากกว่าช่วงหลังมาก ดังนั้นถ้าทำการคำนวณความชันของกราฟในแต่ละช่วงจะทำให้สามารถระบุอัตราการเกิดเจลได้ โดยผลการคำนวณได้แสดงไว้ในตารางที่ 3 แล้ว ซึ่งจากตารางแสดงให้เห็นถึงผลของปริมาณ LDPE ที่มีต่ออัตราการเกิดเจลได้อย่างดี ผลจากการทดลองชี้ชัดถึงการลดลงของอัตราการเกิดเจลเมื่อปริมาณผลึกหรือความเป็นระเบียบในระบบเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนดังแสดงในรูปที่ 8 ซึ่งผลในส่วนนี้มีประโยชน์ต่อการเลือกสารที่จะมาทำการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยวิธีนี้เป็นอย่างยิ่ง

ตารางที่ 3 แสดง Crosslinking rate ในแต่ละช่วงของการดำเนินไปของปฏิกิริยา

EOR/LDPE blends	Crosslinking rate in stage I <sup>a</sup>	Crosslinking rate in stage II <sup>b</sup>
	(%. hr <sup>-1</sup> )	(%. hr <sup>-1</sup> )
100/0	2.403	0.015
90/10	2.057	0.017
70/30	2.321	0.016
50/50	1.310	0.022
0/100	0.407	0.032

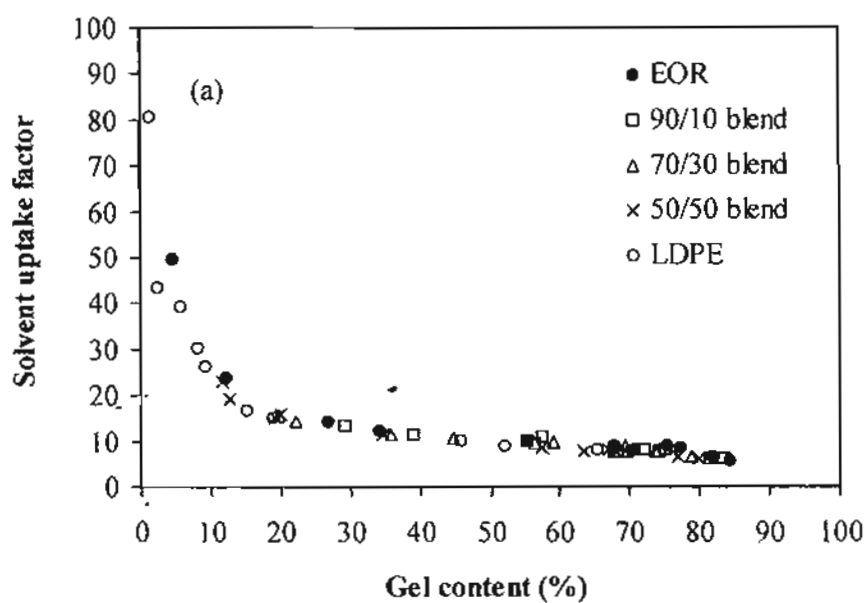
<sup>a</sup> stage I (determined from the immersing time range from 0- 24 hrs)

<sup>b</sup> stage II (determined from the immersing time range from 120-600 hrs)

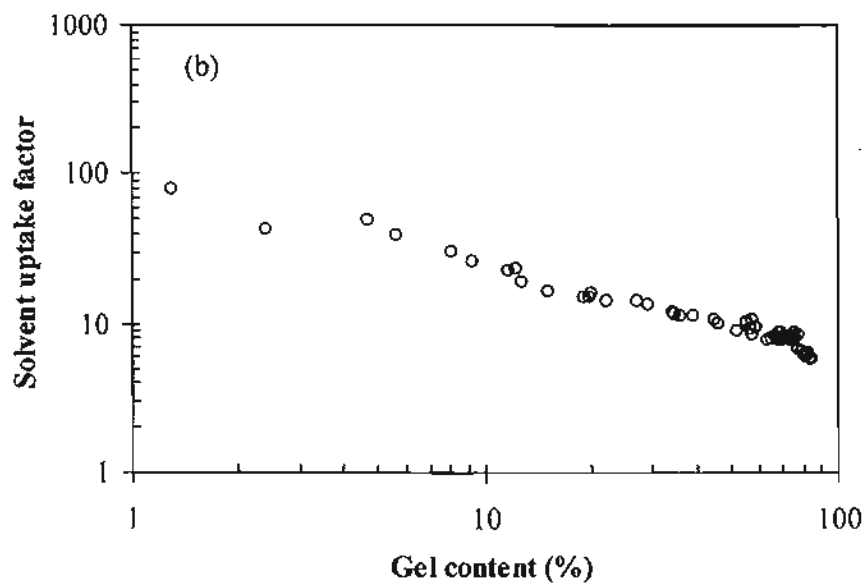


รูปที่ 8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลึกที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค DSC กับ อัตราการเชื่อมโยงสายโซ่ที่เกิดขึ้น

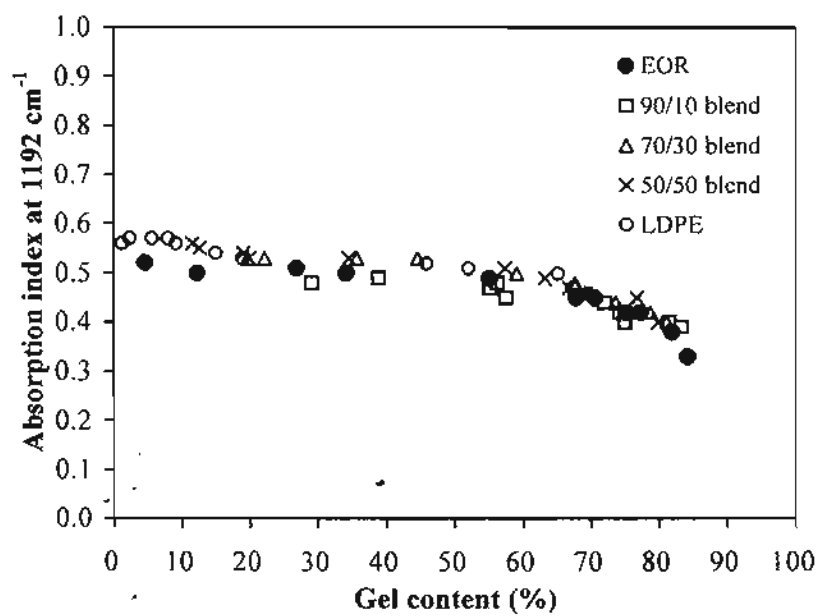
ในการทดลองนี้ได้มีความพยายามที่จะหาความสัมพันธ์ของข้อมูลที่ได้จากเทคนิคต่าง ๆ โดยได้ทำการสร้างกราฟความสัมพันธ์ของค่าต่าง ๆ ดังได้แสดงไว้ในรูปที่ 9 และ 10 แล้ว



รูปที่ 9a กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Solvent uptake factor กับปริมาณเจล ใน EOR/LDPE blends



รูปที่ 9b กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Solvent uptake factor กับปริมาณเจล  
ใน EOR/LDPE blends ในรูปของ log scale



รูปที่ 10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการลดลงของหมู่ฟังก์ชันกับปริมาณเจล  
ใน EOR/LDPE blends

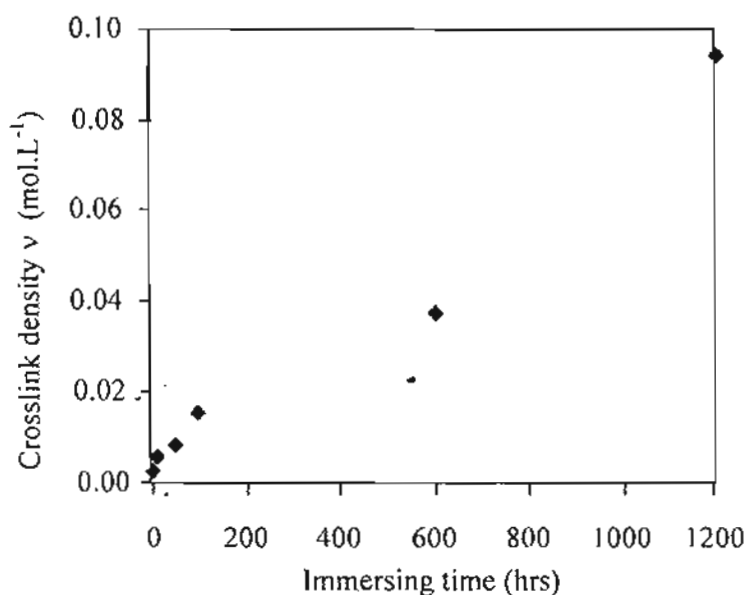
จากกราฟดังกล่าวทางผู้วิจัยได้พยายามหาสมการความสัมพันธ์ของกราฟขึ้น ทั้งนี้มีความเห็นว่าวิธีการหาเจลถึงแม้จะเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากแต่ก็เป็นวิธีที่ต้องใช้เวลานาน และต้องใช้ตัวทำละลายในการวิเคราะห์เป็นจำนวนมาก ในขณะที่วิธีการวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR นั้นอาจให้ข้อมูลตรงไม่ได้ แต่ก็สามารถบอกการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ได้อย่างดี อีกทั้งการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์สามารถทำได้ในเวลาอันรวดเร็วกว่ามาก จึงนับเป็นวิธีทางเลือกที่น่าสนใจอีกวิธีหนึ่ง

นอกจากวิธีต่าง ๆ ข้างต้น ผู้วิจัยพบว่าการศึกษาการเปลี่ยนไปของสมบัติการไหลของสารโดยใช้ parallel plate rheometer ก็สามารถให้ข้อมูลที่น่าสนใจเช่นกัน โดยได้ทำการวัดค่า complex modulus ( $G^*$ ) ของสารแล้วนำมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสายโซ่( $V$ ) โดยใช้สมการความสัมพันธ์ ดังนี้

$$G^* = VRT$$

เมื่อ  $R$  และ  $T$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส และ อุณหภูมิ ตามลำดับ

ผลจากการทดลองได้แสดงไว้ในกราฟรูปที่ 11 ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่นของสายโซ่จะแปรผันตรงกับเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งความแตกต่างของผลดังกล่าวกับผลเจลในรูปที่ 5 จะมีการวิจารณ์อีกครั้งในส่วนถัดไป (หัวข้อ 4.3)



รูปที่ 11 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อค่าความหนาแน่นของการเชื่อมโยง

#### 4.1.4 ผลของการเชื่อมโยงสายโซ่ต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม

สมบัติสำคัญของพอลิเมอร์ที่ทำการศึกษา ได้แก่ สมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อน โดยตารางที่ 4 ได้แสดงตัวอย่างการเปลี่ยนแปลงสมบัติการดึงยึดของพอลิเมอร์ในระบบต่างๆ

ตารางที่ 4 การเปลี่ยนแปลงสมบัติการดึงยึดของพอลิเมอร์ในระบบต่างๆ ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่เป็นเวลา 120 ชม.

System	LDPE (%)	Gel (%)	M100 (MPa)	Elongation at break (%)	Strength at break (MPa)
Uncrosslinked blends	0	-	4.77 (0.08) <sup>a</sup>	795.19 (10.02)	23.71 (1.00)
	10	-	5.23 (0.04)	805.56 (12.49)	25.00 (0.41)
	30	-	6.12 (0.09)	808.64 (4.33)	26.90 (0.44)
	50	-	7.13 (0.06)	783.07 (16.47)	26.66 (0.67)
	100	-	9.83 (0.16)	482.54 (38.81)	17.66 (0.85)
Crosslinked blends	0	77	6.54 (0.62)	380.45 (22.34)	13.69 (1.92)
	10	75	6.88 (0.71)	274.07 (15.08)	12.29 (2.39)
	30	74	7.13 (0.78)	324.37 (24.52)	14.02 (3.44)
	50	69	8.79 (0.32)	295.42 (19.34)	13.12 (1.89)
	100	52	10.85 (0.12)	227.15 (25.87)	11.60 (1.13)

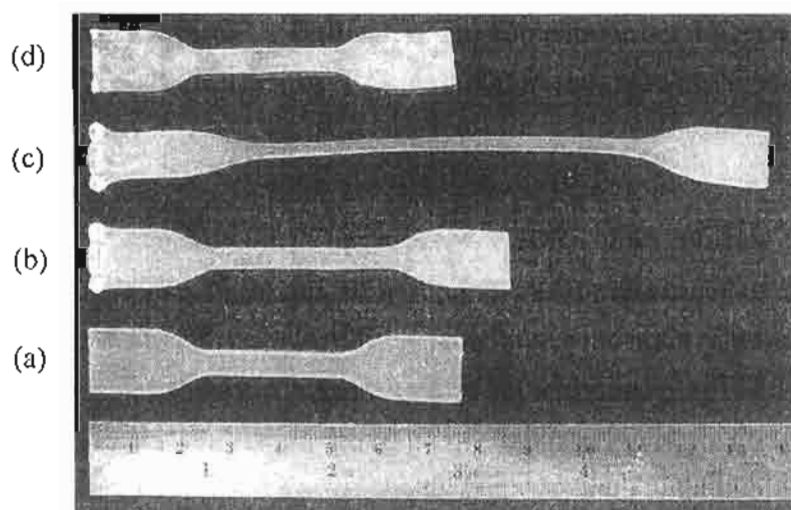
<sup>a</sup> ค่าในวงเล็บแสดงค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ภายหลังจากการเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์จะมีค่าโมดูลัสสูงขึ้น ในขณะที่การยืดตัวลดลงอย่างมาก ซึ่งส่งผลให้ความแข็งแรง ณ จุดขาดลดลงไปด้วย ซึ่งผลที่ได้นี้พบโดยทั่วไปในการเชื่อมโยงสายโซ่ผ่านพันธะชนิดอื่น เช่น พันธะคาร์บอน เป็นต้น



นอกจากผลต่อสมบัติเชิงกลแล้ว การเชื่อมโยงสายโซ่ส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ ซึ่งการปรับปรุงสมบัติทางความร้อนเพื่อให้พอลิเมอร์นั้น ๆ สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงขึ้นก็เป็นหนึ่งในจุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ ดังนั้นในการวิจัยได้มีการทดสอบความคงรูปของพอลิเมอร์ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ โดยนำชิ้นตัวอย่างมาตรฐานไปทำการอบที่อุณหภูมิ  $110^{\circ}\text{C}$  เป็นระยะเวลาต่างๆ

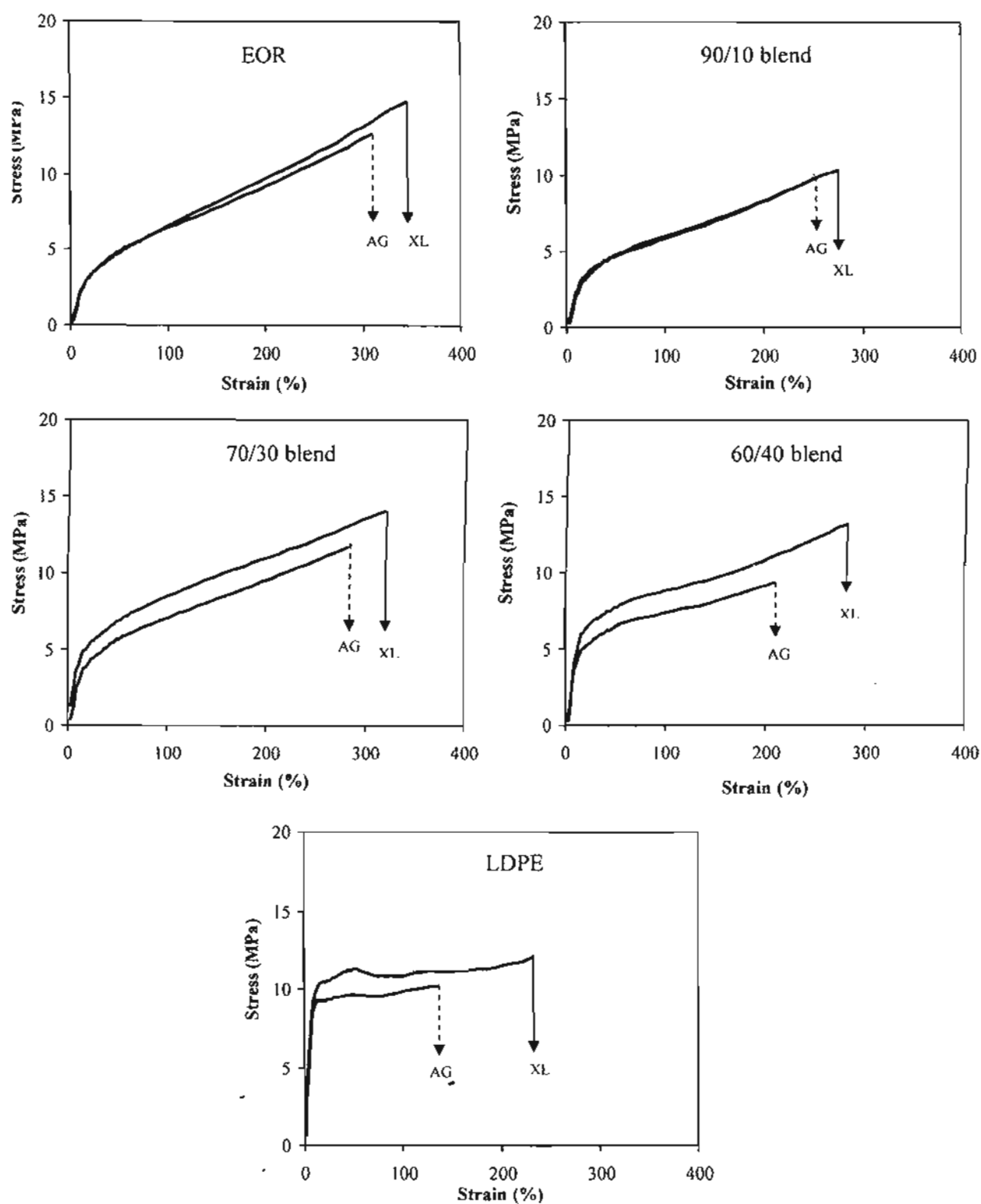
โดยรูปที่ 12 แสดงลักษณะของชิ้นตัวอย่าง (uncrosslinked EOR) ก่อนการอบร้อน (ageing) (a) และหลังการอบร้อนเป็นเวลา 5 นาที (b) และ 10 นาที (c), และหลังการเชื่อมโยงสายโซ่และอบ 720 นาที (d) จากรูปจะเห็นได้ว่าถึงแม้อุณหภูมิที่ทำการอบร้อนจะสูงกว่าอุณหภูมิหลอมตัวของพอลิเมอร์กว่า 30 องศา แต่พอลิเมอร์ที่ผ่านการเชื่อมโยงสายโซ่ (d) สามารถคงรูปอยู่ได้ดี ในขณะที่พอลิเมอร์ที่ไม่ผ่านการเชื่อมโยงสายโซ่เสียรูปร่างและขนาดไปตั้งแต่การอบร้อนได้เพียง 5 นาทีเท่านั้น



รูปที่ 12 แสดงลักษณะของชิ้นตัวอย่าง (uncrosslinked EOR) ก่อนการอบร้อน (ageing) (a) และหลังการอบร้อนเป็นเวลา 5 นาที (b) และ 10 นาที (c) และหลังการเชื่อมโยงสายโซ่และอบ 720 นาที (d)

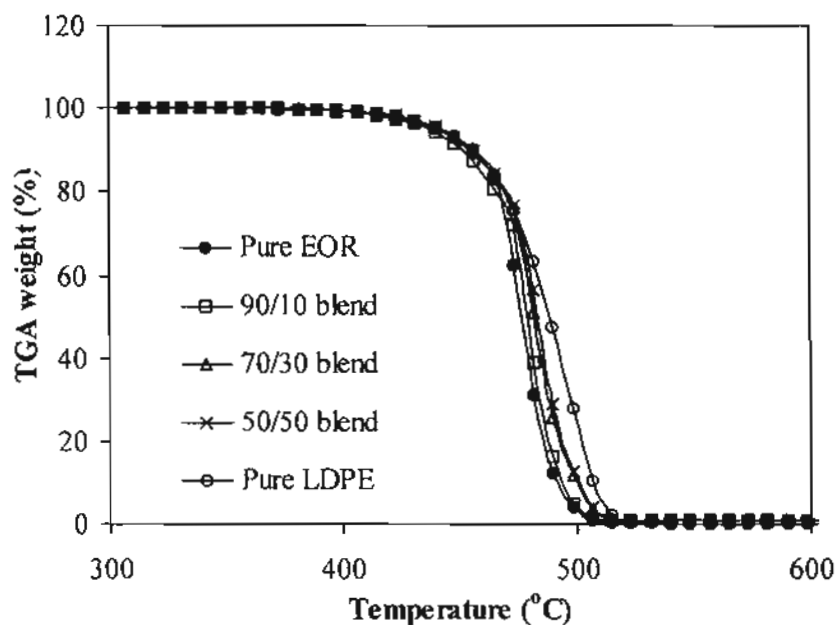
ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจว่าสมบัติของพอลิเมอร์ที่ผ่านการอบร้อนจะเปลี่ยนไปอย่างไร จึงได้นำเอาพอลิเมอร์ที่ผ่านการเชื่อมโยงสายโซ่แล้วมาทำการทดสอบ ในส่วนของพอลิเมอร์ที่ไม่ผ่านการเชื่อมโยงสายโซ่นั้นไม่สามารถทดสอบได้เนื่องจากพอลิเมอร์เกิดการบิดและเสียรูปไปมากเกินกว่าจะนำมาทดสอบได้ ผลการทดสอบการเปลี่ยนไปของสมบัติเชิงกลภายหลังการอบร้อนได้แสดงไว้ในรูปที่ 13 ผลจากการทดลองทำให้ทราบว่าในระบบของ EOR มีการเสื่อมลงของสมบัติภายหลัง

การอบร้อนน้อยกว่าในระบบของ LDPE มาก ถึงแม้ LDPE จะเป็นสารที่มีโครงสร้างผลึกสูงกว่า และมีอุณหภูมิหลอมตัวสูงกว่า EOR กว่า 25 °C โดยในระบบพอลิเมอร์ผสมการเชื่อมสภาพจะมีสูงขึ้นถ้าในระบบมีปริมาณ LDPE มากขึ้น ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าสมบัติการทนความร้อนของสารขึ้นกับปริมาณการเชื่อมโยงสายโซ่ในระบบมากกว่าการมีโครงสร้างผลึกในระบบ



รูปที่ 13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของสารในระบบต่างๆ  
ทั้งก่อน (XL) และหลัง (AG) การอบร้อน

นอกจากสมบัติการทนทานต่อการอบร้อนแล้ว ในงานวิจัยได้ใช้เทคนิค TGA ในการหาอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์อีกด้วย ผลการทดลองได้แสดงไว้ในรูปที่ 14 และตารางที่ 5 แล้ว ซึ่งผลจากการทดลองพบว่าการใส่ LDPE ลงในพอลิเมอร์ผสมมีผลให้พอลิเมอร์ผสมมีอุณหภูมิของการสลายตัวเพิ่มขึ้น อีกทั้งในระบบที่มีปริมาณการเชื่อมโยงสายโซ่มากเช่น ในระบบที่มีปริมาณ EOR สูงจะแสดงการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่าในระบบที่มี LDPE มาก ซึ่งแสดงปริมาณเฉลี่ยต่ำกว่า

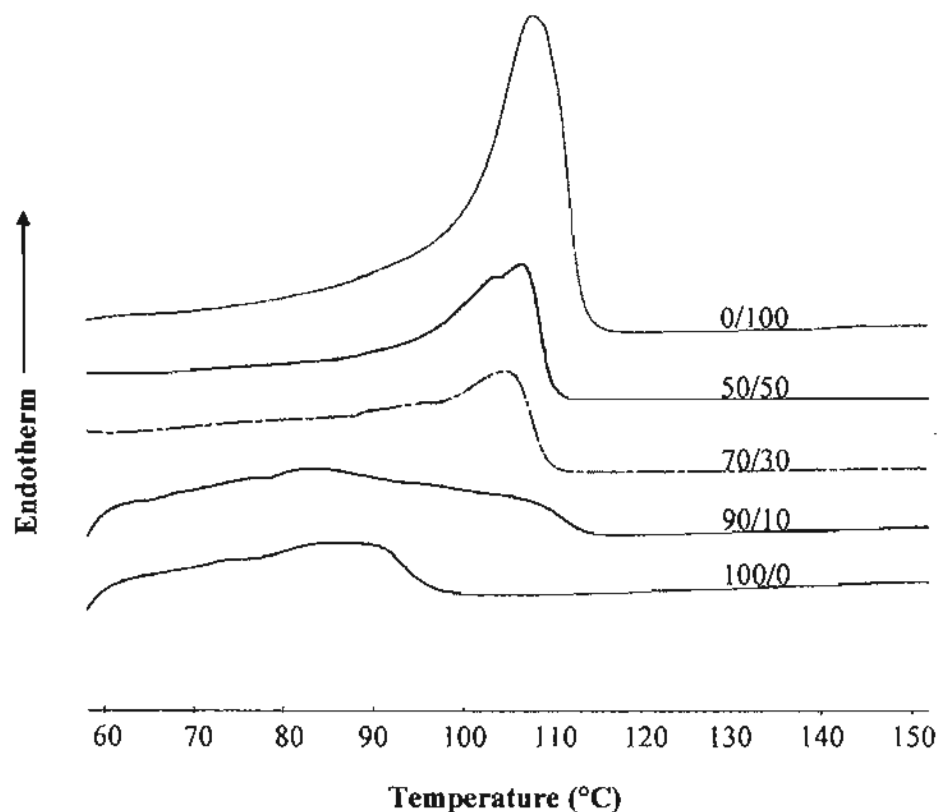


รูปที่ 14 กราฟความสัมพันธ์ของน้ำหนักสารที่อุณหภูมิต่างๆ

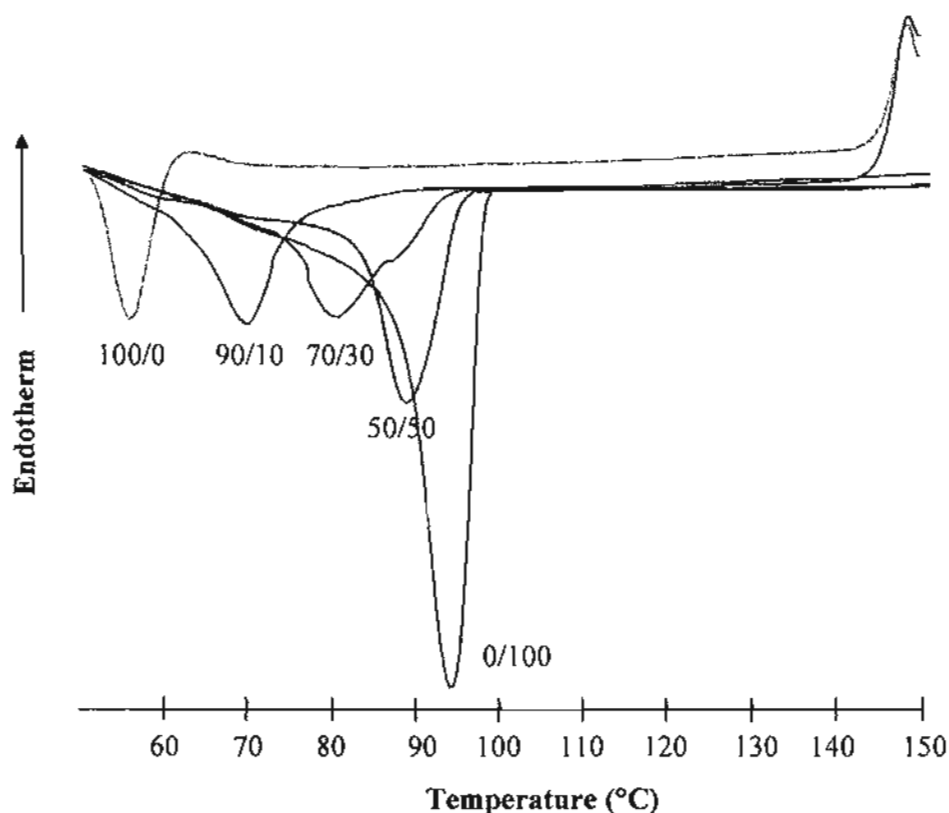
ตารางที่ 5 แสดง decomposition temperature ของพอลิเมอร์ระบบต่างๆ

EOR/LDPE blends	Decomposition temperature (°C)				
	Blends	Grafted blends	Crosslinked blends 120 hrs	Crosslinked blends 360 hrs	Crosslinked blends 600 hrs
100/0	473	488	491	489	486
90/10	477	491	484	490	482
70/30	479	489	483	491	490
50/50	493	489	486	492	491
0/100	491	490	490	488	489

การศึกษาผลของโครงสร้างร่างแหที่มีต่อการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ได้ศึกษาโดยใช้เทคนิค DSC เนื่องจากการเปลี่ยนไปของโครงสร้างผลึกอาจเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสมบัติเชิงกลด้านอื่นได้ ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค DSC ได้แสดงไว้ในรูปที่ 15 ถึง 17 แล้ว โดยรูปที่ 15 และ 16 แสดงผลของปริมาณ LDPE ที่มีต่อการหลอมเหลวและการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งผลการทดลองค่อนข้างเป็นที่คาดไว้คือ การเติมสารที่มีผลึกสูงกว่า (LDPE) ในระบบย่อมทำให้พอลิเมอร์ผสมมีผลึกมากขึ้นและมีจุดหลอมตัวสูงขึ้น

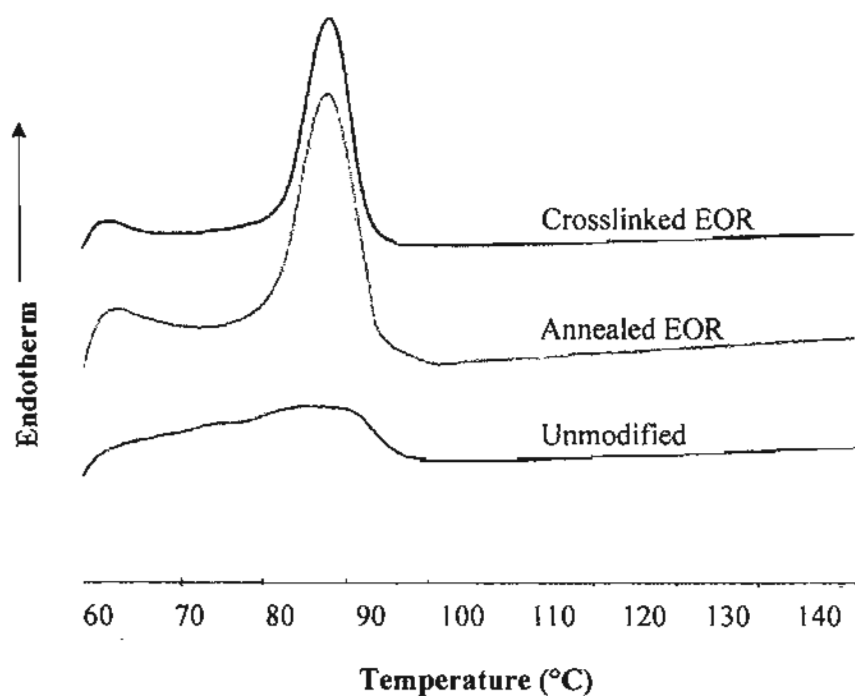


รูปที่ 15 แสดง DSC heating thermograms ของพอลิเมอร์ผสมของ EOR/LDPE

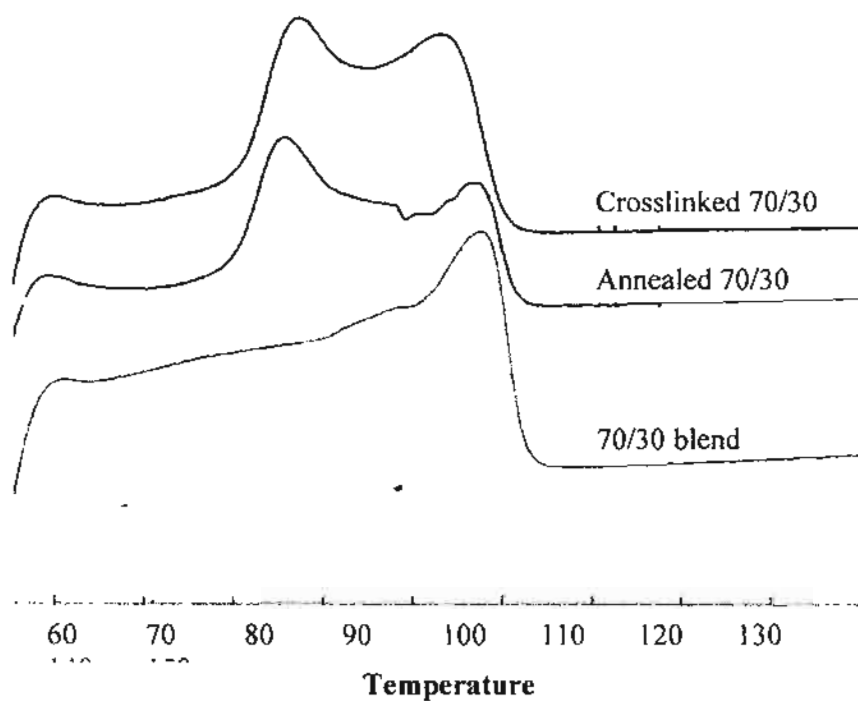


รูปที่ 16 แสดง DSC cooling thermograms ของพอลิเมอร์ผสมของ EOR/LDPE

ในส่วนของการวิเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่นั้น พบข้อมูลที่น่าสนใจอย่างมาก กล่าวคือพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่แสดงการเกิดโครงสร้างผลึกที่ชัดเจนขึ้น โดยในระบบดังกล่าวพบว่าการเกิด Recrystallisation ขึ้นไปพร้อมกับการเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีความเป็นระเบียบทางโครงสร้างสูงขึ้น ซึ่งจุดนี้มีความแตกต่างอย่างสิ้นเชิงกับพอลิเมอร์ที่ทำการเชื่อมโยงสายโซ่โดยใช้สารเปอร์ออกไซด์ กล่าวคือในระบบดังกล่าวพอลิเมอร์จะสูญเสียโครงสร้างผลึกเป็นอย่างมากหรืออย่างสิ้นเชิง เนื่องจากการเชื่อมโยงสายโซ่ในสภาวะหลอมโดยเปอร์ออกไซด์ไปขัดขวางการไหลของสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้เกิดผลึกเป็นไปได้ยาก ซึ่งการสูญเสียโครงสร้างผลึกนี้ส่งผลต่อ thermal storage ability ของพอลิเมอร์อย่างมาก ตัวอย่างของ DSC thermogram ของพอลิเมอร์ที่ผ่านการเชื่อมโยงสายโซ่ในงานวิจัยนี้ได้แสดงไว้ในรูปที่ 17



รูปที่ 17 แสดง DSC heating thermograms ของตัวอย่าง EOR ก่อนและหลังการเชื่อมโยงสายโซ่ โดยเทียบกับพอลิเมอร์ที่ทำการบ่ม (anneal) ในสภาวะใกล้เคียงกับที่ทำการเชื่อมโยงสายโซ่



รูปที่ 18 แสดง DSC heating thermograms ของตัวอย่าง EOR/LDPE ก่อนและหลังการเชื่อมโยงสายโซ่ โดยเทียบกับพอลิเมอร์ที่ทำการบ่ม (anneal)

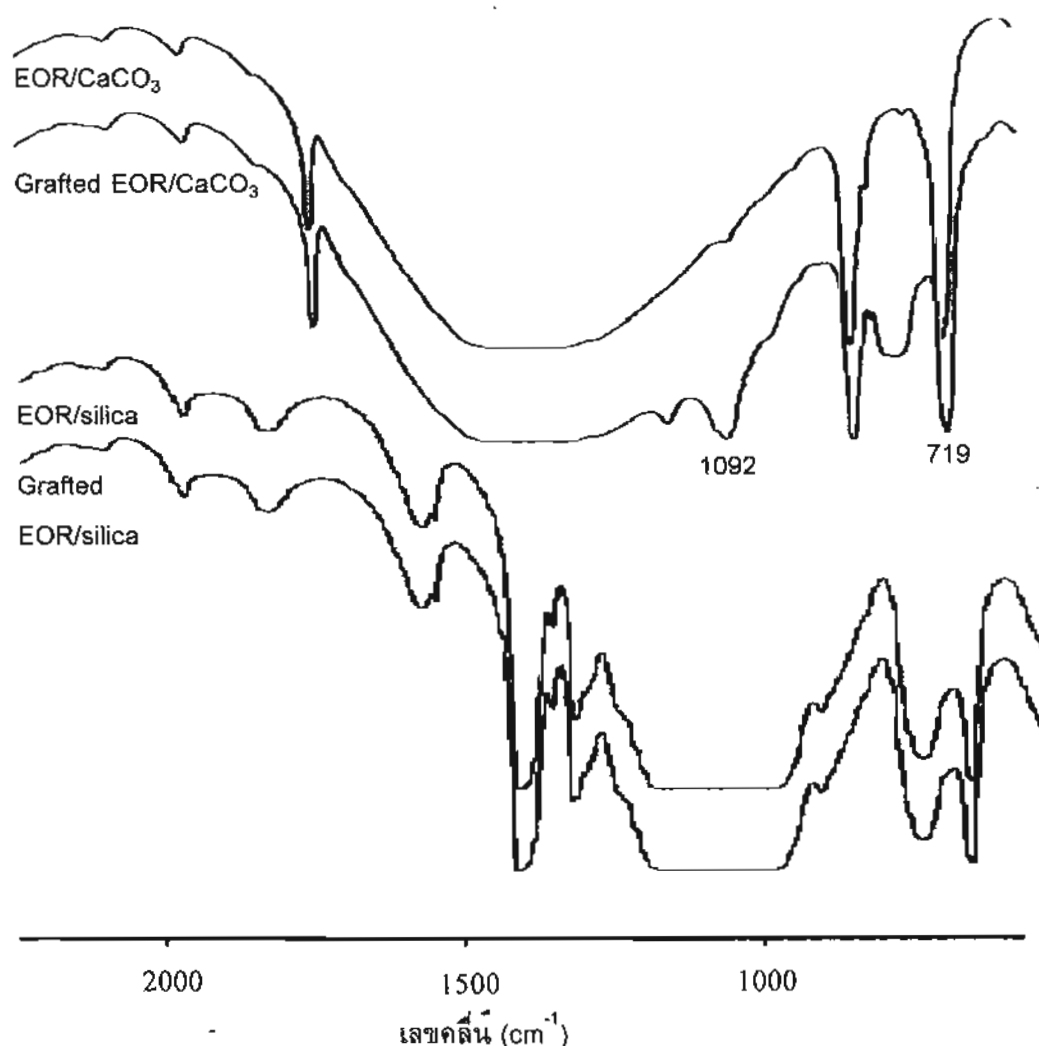
จากผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 17 และ 18 ซึ่งให้เห็นถึงความคมชัดของลักษณะกราฟซึ่งแสดง  
อุณหภูมิการหลอมตัวของพอลิเมอร์หลังการเชื่อมโยงสายโซ่ ซึ่งมีความใกล้เคียงกับลักษณะกราฟ  
ของพอลิเมอร์ที่ทำการบ่มที่สภาวะเดียวกัน ยืนยันถึงการเกิด recrystallisation ของสารได้อย่างดี  
 อีกทั้งผลดังกล่าวได้นำไปสู่สมมุติฐานที่สำคัญที่ว่า การเชื่อมโยงสายโซ่โดยใช้ไซเลนีนน่าจะเกิดใน  
พอลิเมอร์ส่วนที่เป็นอสัณฐาน (amorphous part) มากกว่าส่วนที่เป็นผลึกหรือเป็นระเบียบ  
(crystalline part) ซึ่งจุดนี้น่าจะบ่งว่าสมบัติใดที่ขึ้นกับการมีโครงสร้างผลึกไม่ควรเสียไปภายหลัง  
การทำให้เกิดการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยวิธีนี้



## 4.2 ระบบพอลิเมอร์คอมโพสิต

### 4.2.1 ผลการกราฟท์ไซเลนในระบบพอลิเมอร์คอมโพสิต

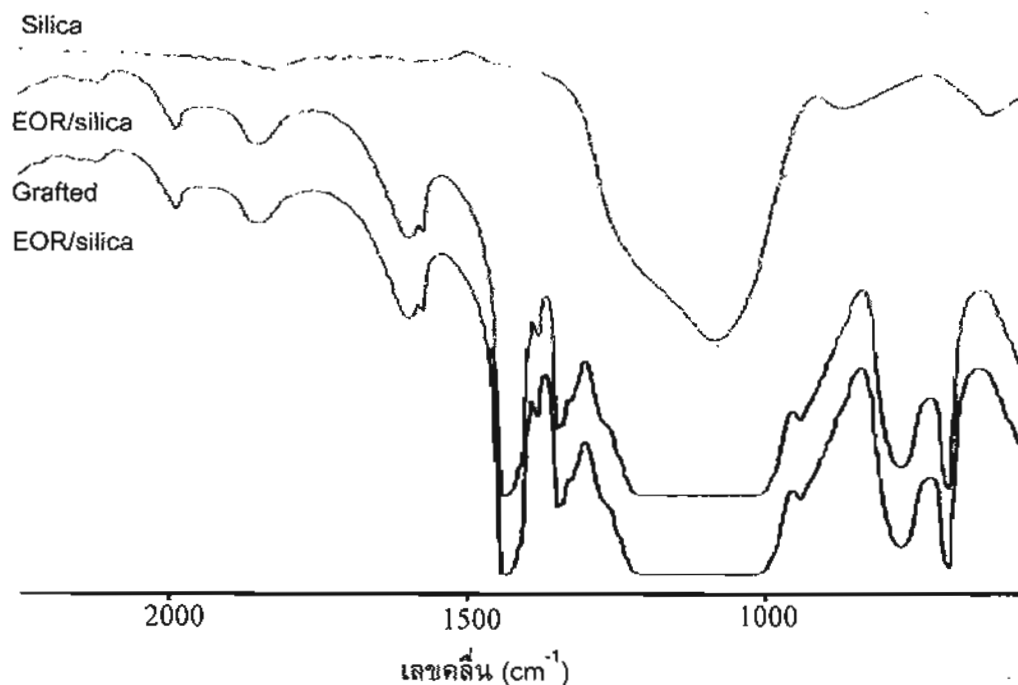
การกราฟท์ไซเลนในระบบพอลิเมอร์คอมโพสิตใช้ปฏิกิริยา free radical เหมือนในกรณีที่ทำกราฟท์พอลิเมอร์ผสม อย่างไรก็ตามเนื่องจากในระบบมีฟิลเลอร์อยู่ร่วมด้วย ทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์กับสายไซพอลิเมอร์ต่างไป ผลการวิเคราะห์การกราฟท์โดยเทคนิค FTIR ได้แสดงไว้ในรูปที่ 19.



รูปที่ 19 FTIR สเปกตรัมของพอลิเมอร์คอมโพสิตที่เติมด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตและซิลิกา

จากรูปที่ 19 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ภายหลังจากกราฟท์ด้วยไซเลนพืคใหม่อันเนื่องมาจากการเกาะติดอยู่ของไซเลน (Si-OCH<sub>3</sub>) ที่ตำแหน่ง 1092 cm<sup>-1</sup> นั้นสามารถมองเห็นได้ชัดเจนในระบบของ EOR/CaCO<sub>3</sub> แต่ในกรณีของคอมโพสิตของ EOR/silica นั้นพืคในตำแหน่งดังกล่าวถูกรบกวนด้วยพืคของซิลิกาเองเนื่องจากโครงสร้างของซิลิกาประกอบจากโครงสร้างซึ่งเป็น SiO<sub>4</sub> ซึ่งแสดงในรูปที่

20 ทำให้การวิเคราะห์ปริมาณการกราฟท์ด้วยเทคนิค IR ไม่เหมาะสมกับระบบ คอมโพสิตของ EOR/silica



รูปที่ 20 FTIR สเปกตรัมของพอลิเมอร์คอมโพสิตที่เติมซิลิกา

#### 4.2.2 ผลการวิเคราะห์คอมโพสิตที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไฮดรอกเซน

ในการทดลองขั้นนี้เป็นการนำกราฟท์พอลิเมอร์คอมโพสิตทั้งในระบบ EOR/CaCO<sub>3</sub> และระบบ EOR/silica มาทำการเชื่อมโยงสายโซ่ภายใต้ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาต่างๆ จากนั้นทำการวิเคราะห์ถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ โดยใช้หลายเทคนิคเปรียบเทียบกัน ผลการวิเคราะห์เป็นดังนี้

##### 4.2.2.1 ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิคการสกัดด้วยตัวทำละลาย

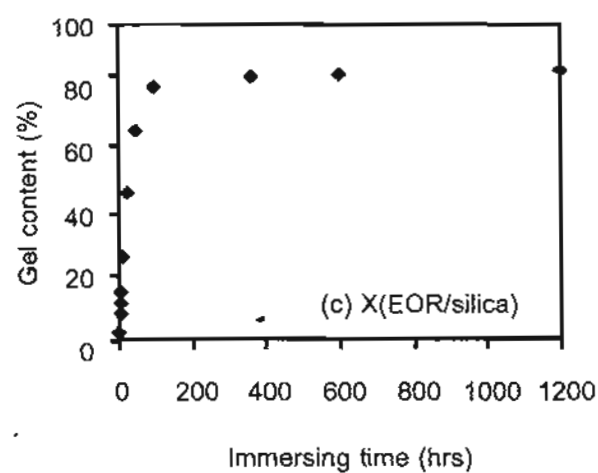
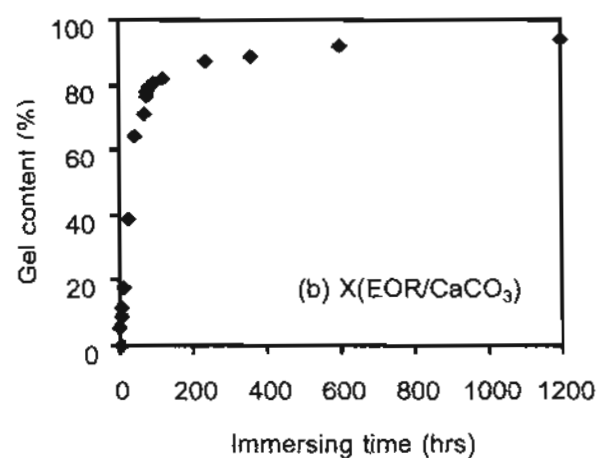
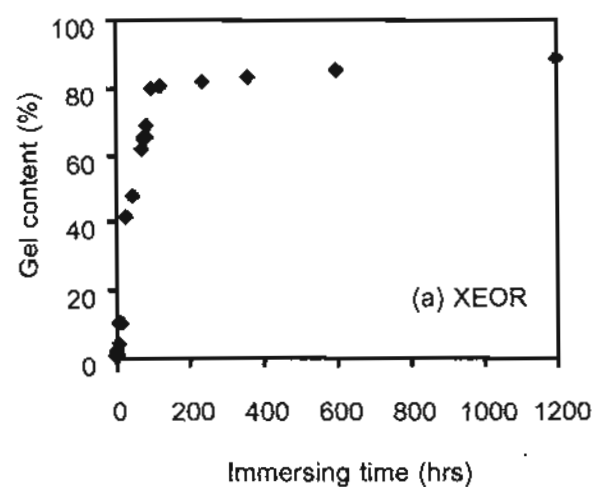
จากผลการทดลองที่ได้รายงานไว้ในบทที่ผ่านมา พบว่าวิธีนี้มีข้อจำกัดหลายประการในการวิเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไฮดรอกเซน และยังในระบบที่มีฟิลเลอร์ซึ่งไม่ละลายในตัวทำละลายที่ใช้อยู่ร่วมด้วย ทำให้การวิเคราะห์ผลของเทคนิคนี้ยุ่งยากและซับซ้อนมากยิ่งขึ้นจากหลายสาเหตุ เช่นการมีพอลิเมอร์เกาะ (adsorption) อยู่บนพื้นผิวฟิลเลอร์ย่อมทำให้ปริมาณพอลิเมอร์ที่ละลายออกมาลดลง หรือ การ trap ของพอลิเมอร์ในกลุ่มก้อนฟิลเลอร์ต่างส่งผลต่อปริมาณพอลิเมอร์ที่ละลายออกมา เช่นกัน ดังนั้นเพื่อให้การอธิบายผลการทดลองถูกต้องมากขึ้น จึงได้ทำการวิเคราะห์ถึงผลของฟิลเลอร์ที่มีต่อการละลายของพอลิเมอร์ก่อนทำการเชื่อมโยงสายโซ่ (uncrosslinked system) ผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ปริมาณส่วนที่ไม่ละลายหลังจากการสกัดด้วยตัวละลายไฮเลนของพอลิเมอร์ในระบบต่าง ๆ

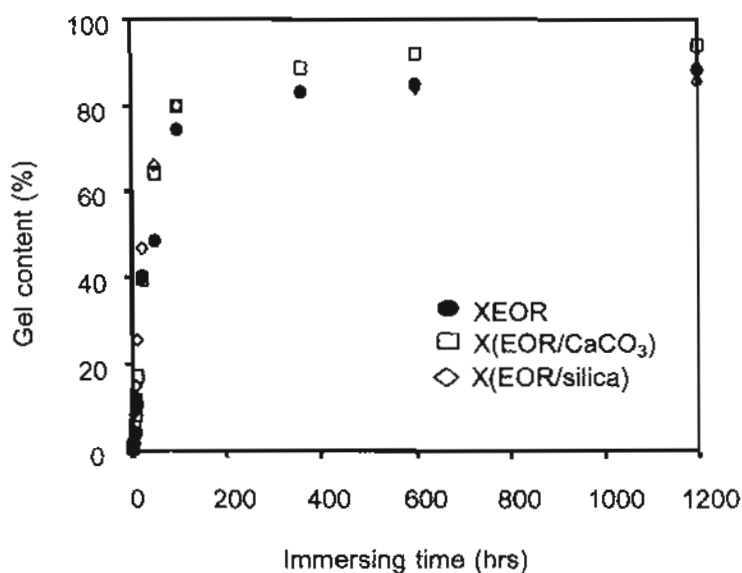
ระบบ	ปริมาณส่วนที่ไม่ละลาย (%)
EOR	0.11 (0.02) <sup>a</sup>
Grafted EOR	0.18 (0.04)
EOR/CaCO <sub>3</sub>	0.41 (0.15)
Grafted (EOR/CaCO <sub>3</sub> )	0.37 (0.12)
EOR/silica	2.05 (0.15)
Grafted (EOR/silica)	2.38 (0.11)

<sup>a</sup> ค่าในวงเล็บแสดงค่าเบี่ยงเบนผลการทดลอง

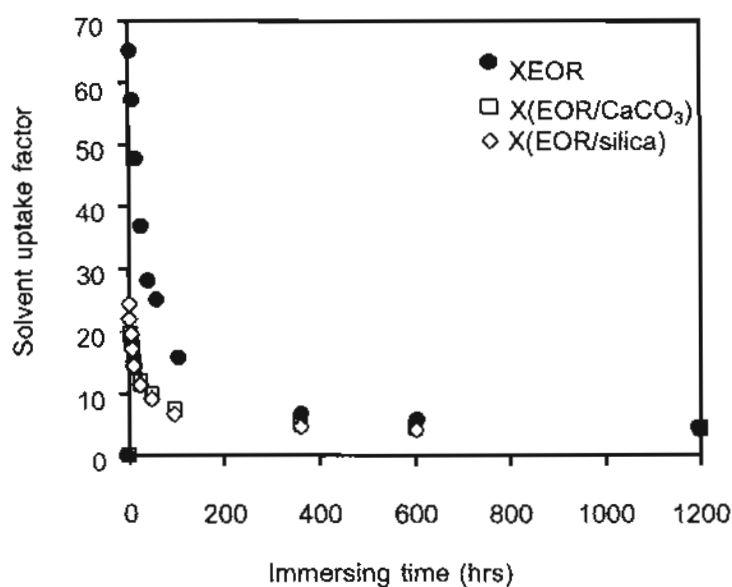
จากตาราง จะเห็นได้ว่าภายหลังการสกัดด้วยตัวทำละลายไฮเลน ปริมาณพอลิเมอร์ส่วนที่ไม่ละลาย (insoluble portion) ในระบบของคอมพอลิเมอร์ที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตมีน้อยมาก ซึ่งจะต่างจากในระบบที่มีการเติมซิลิกา ซึ่งน่าจะเนื่องมาจากการเกิดการ trap ของพอลิเมอร์ในกลุ่มก้อนของซิลิกา ในขณะที่ระบบที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้มีการปรับผิวด้วยกรดเสตียริก ทำให้ลดโอกาสการเกิดการเกาะกลุ่มของฟิลเลอร์ได้ ทำให้การ trap ของพอลิเมอร์ยากที่จะเกิดขึ้น โดยรูปที่ 21 แสดงผลของค่าเจลที่วัดได้ภายหลังการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไฮโดรเจน และเพื่อให้การเปรียบเทียบผลของฟิลเลอร์แต่ละชนิดพิจารณาได้ง่ายขึ้น จึงได้ทำการพลอตข้อมูลทั้งหมดลงบนกราฟเดียวซึ่งได้แสดงไว้ในรูปที่ 22 จะเห็นได้ว่าในทุกะบบมีแนวโน้มเดียวกัน กล่าวคือเมื่อเพิ่มระยะเวลาการทำปฏิกิริยาให้นานขึ้น พอลิเมอร์จะเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่มากขึ้น ส่งผลให้การละลายเปลี่ยนไป โดยจะมีส่วนของเนื้อสารที่ไม่ละลายหรือเป็นเจลมากขึ้นนั่นเอง และเมื่อโครงสร้างสายโซ่หนาแน่นขึ้นการดูดซับตัวทำละลายย่อมลดลง (รูปที่ 23)



รูปที่ 21 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อค่าปริมาณเจลในตัวอย่าง  
(a) crosslinked EOR, (b) crosslinked EOR/CaCO<sub>3</sub> และ(c) crosslinked EOR/silica



รูปที่ 22 ผลของชนิดของฟิลเลอร์ที่มีต่อค่าปริมาณเจล



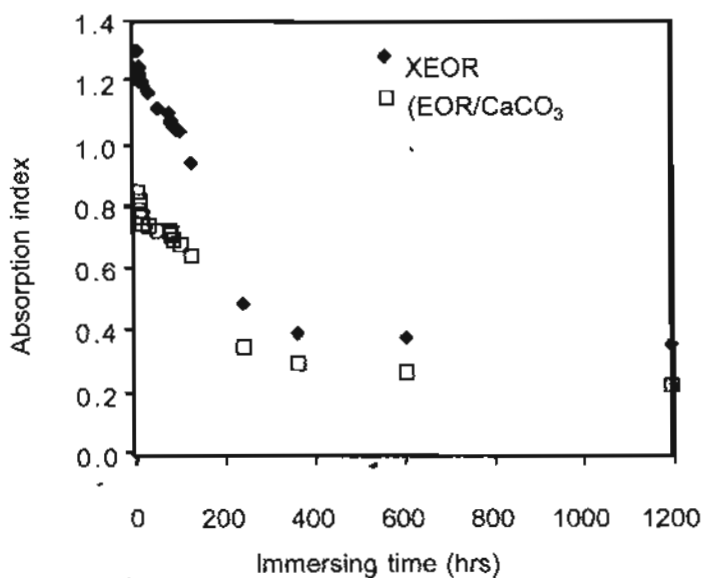
รูปที่ 23 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีค่าปริมาณการดูดซับตัวทำละลาย

นอกจากนี้จะพบว่าการเกิดขึ้นของเจลจะมีความแตกต่างกันเป็นสองช่วงโดยช่วงแรกของกราฟจะมีอัตราการเกิดขึ้นของเจลมากกว่าช่วงหลังมาก และจะเห็นได้ว่า ปริมาณเจลในระบบของคอมพอลิท์ที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตมีค่าสูงกว่าระบบอื่นเล็กน้อย

#### 4.2.2.2 การวิเคราะห์การเปลี่ยนไปของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR

วิธีการวิเคราะห์โดยเทคนิค FTIR นี้ ถึงแม้ให้ข้อมูลตรงถึงปริมาณการเชื่อมโยงสายโซ่ไม่ได้ แต่ก็สามารถบอกการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ใน unfilled system ได้อย่างดี อีกทั้งการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์สามารถทำได้ในเวลาอันรวดเร็วกว่าวิธีการหาเจลมาก

โดยการนำค่าความสูงของ IR พีคที่สนใจมาคำนวณเทียบกับค่าความสูงของพีคอ้างอิง (reference peak) จะทำให้ทราบตรรกะการเปลี่ยนแปลงปริมาณของการเชื่อมโยงได้ ในงานวิจัยส่วนนี้ใช้พีคที่ตำแหน่ง  $1092\text{ cm}^{-1}$  ในการคำนวณเนื่องจากเป็นพีคที่มีความเข้มสูงสุดในจำนวนสามพีคของไซเลนที่เกิดขึ้น และใช้พีคที่ตำแหน่ง  $719\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคอ้างอิง ผลจากการคำนวณแสดงอยู่ในรูปของค่า absorption index รูปที่ 24 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของค่า absorption index กับระยะเวลาที่ใช้ในการเชื่อมโยงสายโซ่ของ EOR ที่มีและไม่มีคาร์บอนเติม  $\text{CaCO}_3$  จะเห็นได้ว่ากราฟทั้งสองแสดงแนวโน้มเดียวกัน คือมีการลดลงของค่า absorption index เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นหรืออาจอธิบายได้ว่าการลดลงของหมู่ methoxy มากขึ้นนั่นเอง ส่วนค่า absorption index ที่ 0 ชม. ซึ่งเป็นค่าที่บอกถึงปริมาณการกราฟท์ในระบบ จะพบว่าค่า absorption index ของ EOR มีค่า 1.22 ซึ่งมากกว่าในระบบ EOR/ $\text{CaCO}_3$  ซึ่งมีค่า 0.77 ซึ่งจุดนี้เป็นการยืนยันว่าการเติมฟิลเลอร์ในระบบทำให้การกราฟท์ทำได้ยากขึ้น

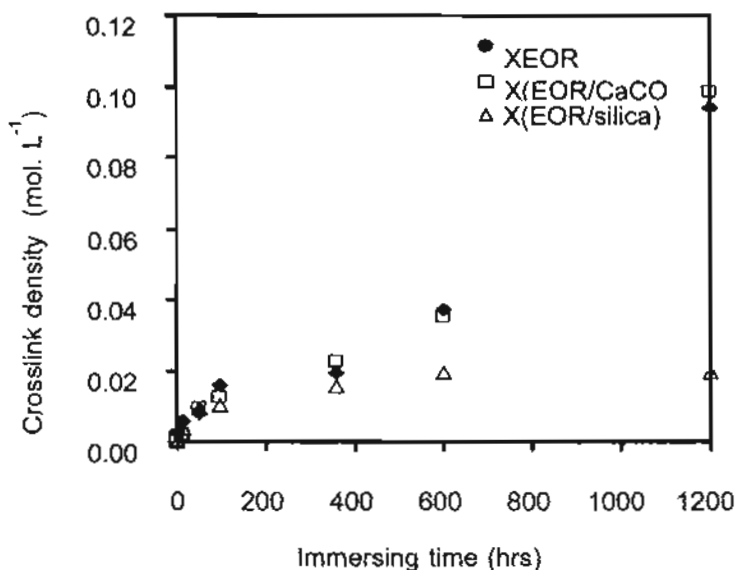


รูปที่ 24 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันในตัวอย่าง crosslinked EOR และ crosslinked EOR/ $\text{CaCO}_3$

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าในระบบที่มีฟิลเลอร์ ที่ทำให้การอธิบายค่าเจลซับซ้อนและยุ่งยากนั้น การใช้เทคนิค FTIR ในการวิเคราะห์เป็นแนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาได้ อย่างไรก็ตามวิธีนี้มีข้อจำกัดที่ว่าฟิลเลอร์ที่ใส่รวมไปต้องไม่ส่งผลกระทบต่อการวัดที่สนใจ เช่นในระบบที่ใช้ซิลิกา การวิเคราะห์ผลการเชื่อมโยงโดยเทคนิค FTIR จึงทำไม่ได้ ดังนั้นในรายงานนี้จึงรายงานได้เพียงผลการทดลองในระบบที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตเท่านั้น

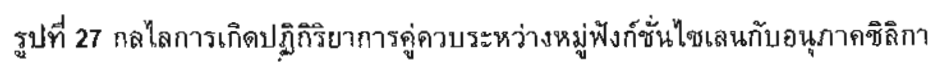
#### 4.2.2.3 การวิเคราะห์การเปลี่ยนไปของสมบัติการไหล

รูปที่ 25 แสดงค่าความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสายโซ่ (V) ซึ่งคำนวณมาจากค่า  $G'$  ของ EOR และ คอมโพสิตในระบบทั้งสอง ในรูปของฟังก์ชันกับเวลาที่ทำการเชื่อมโยงสายโซ่ จากรูปจะเห็นถึงความแตกต่างของผลของฟิลเลอร์ทั้งสองที่มีต่อปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่อย่างชัดเจน โดยระบบที่มีซิลิกาจะมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสายโซ่ต่ำกว่าระบบที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตอย่างมาก



รูปที่ 25 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อค่าความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสายโซ่ -

สำหรับสาเหตุที่ทำให้ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสายโซ่ในระบบที่มีซิลิกาดำนั้นคาดว่ามาจากหลายสาเหตุ อาทิการเกิด bound polymer ที่บนผิวของซิลิกา ทำให้การเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์เพื่อทำปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ยากมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 26 หรืออาจเกิดการแข่งขันระหว่างปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ของพอลิเมอร์กับปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนกับหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวซิลิกาทำปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ลดลง ดังรูปที่ 27





#### 4.2.3 ผลของการเชื่อมโยงสายโซ่ต่อสมบัติของพอลิเมอร์คอมโพสิต

สำหรับระบบของพอลิเมอร์คอมโพสิตนั้น ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของคอมโพสิตที่ได้มีอยู่หลายประการ ในระบบที่ทำการศึกษานั้นทั้งชนิดของฟิลเลอร์และลักษณะของโครงสร้างร่างแหที่เกิดขึ้นต่างส่งผลโดยตรงกับสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้

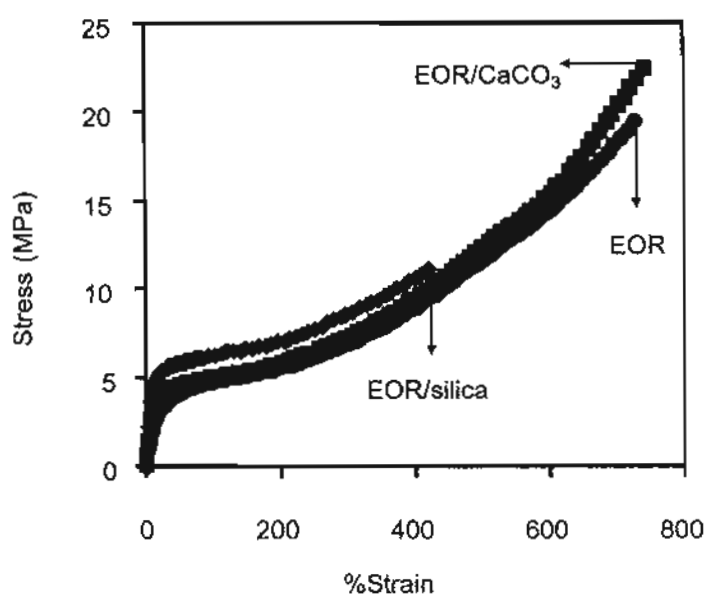
จากตารางที่ 7 ได้ทำการสรุปผลของสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตต่างๆที่ได้เตรียมขึ้น โดยได้ทำการรายงานค่าสมบัติการทนต่อแรงดึงไว้ในรูปของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสมบัติ เพื่อให้ระบบที่ต่างกันสามารถเปรียบเทียบกันได้ง่ายขึ้น สำหรับค่าสมบัติที่เป็นค่าจริงสามารถพิจารณาได้จากกราฟที่แสดงในรูปที่ 28-30

ตารางที่ 7 แสดงการเปลี่ยนแปลงสมบัติการดึงยึดของพอลิเมอร์ในระบบต่างๆ

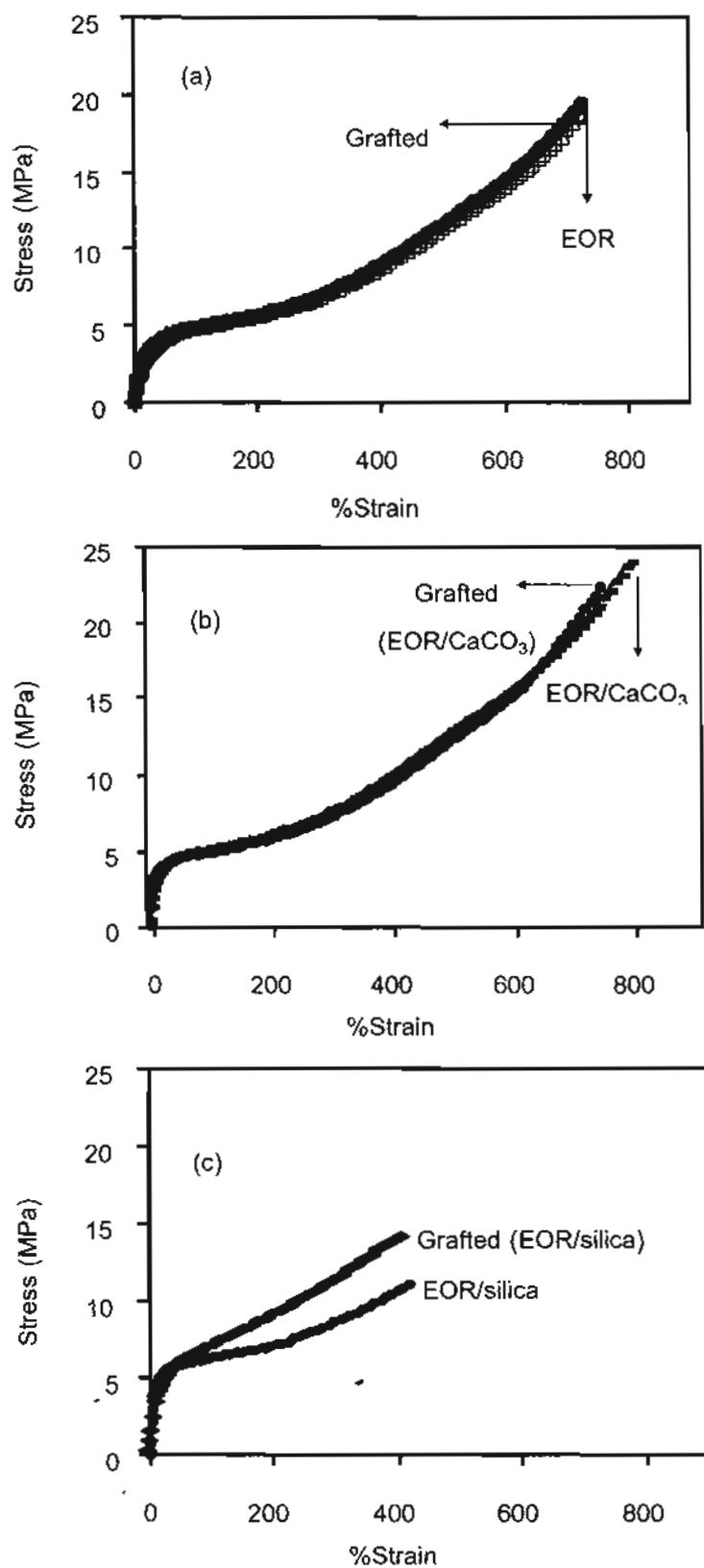
System	Crosslinking time (hrs)	Gel (%)	Changes in properties (%)		
			Elongation at break	Tensile strength	M300
X(EOR/CaCO <sub>3</sub> )	0	0	0	0	0
	Grafted	0	0	0	0
	12	17	0	0	0
	48	64	0	0	+10
	96	80	0	0	+10
	360	89	-35	-35	+20
	600	92	-45	-50	+20
	1200	94	-50	-50	+30
X(EOR/silica)	0	2	0	0	0
	Grafted	2	0	+20	+40
	12	26	0	+50	+70
	48	66	0	+50	+70
	96	80	-10	+55	+80
	360	83	-20	+60	+90
	600	84	-20	+60	+90
	1200	85	-20	+60	+90

0 - และ + หมายถึง ไม่มีการเปลี่ยนแปลง การลดลง และการเพิ่มขึ้นของสมบัติการดึงยึดเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์เริ่มต้น

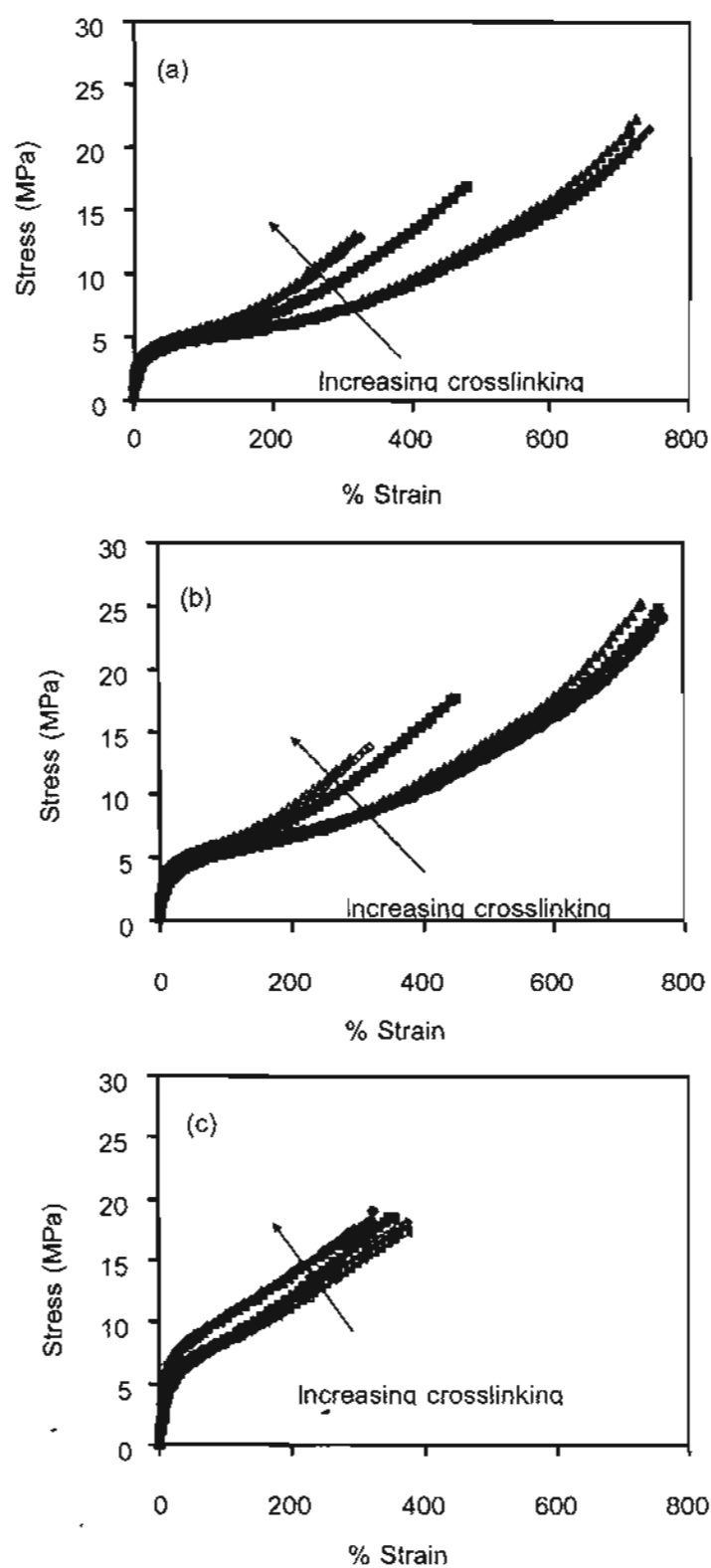
จากตารางเมื่อทำการพิจารณาในระบบของคอมโพสิตที่ใช้  $\text{CaCO}_3$  เป็นฟิลเลอร์ จะพบว่าการกราฟที่ไชเลนในระบบดังกล่าวไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆต่อสมบัติการดึงยึด และยังพบอีกว่าเมื่อนำคอมโพสิตที่เตรียมขึ้นไปทำการเชื่อมโยงสายโซ่เป็นเวลานานถึง 96 ชม. ก็ยังไม่พบการเปลี่ยนแปลงของค่าเปอร์เซ็นต์การยืดออก และค่าการทนแรงดึง หากแต่มีการเพิ่มขึ้นของค่าโมดูลัส 10% ถึงแม้ในตัวอย่างดังกล่าวจะมีปริมาณเจลสูงถึง 80 % ก็ตาม และเมื่อทำการเพิ่มเวลาของการเชื่อมโยงสายโซ่ให้นานขึ้น (> 96 ชม.) พบว่ามีการเพิ่มขึ้นของปริมาณเจลอีกเล็กน้อย หากแต่การเปลี่ยนแปลงของสมบัติเชิงกลมีมากขึ้นเป็นลำดับ



รูปที่ 28 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของพอลิเมอร์คอมโพสิตในระบบต่างๆ



รูปที่ 29 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของพอลิเมอร์คอมโพสิตในระบบต่าง ๆ ก่อนและหลังปฏิบัติการกราฟท์ของหมู่ฟังก์ชันไซเลน



รูปที่ 30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของพอลิเมอร์คอมโพสิตในระบบต่าง ๆ หลังจากทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ในตัวอย่าง (a) crosslinked EOR, (b) crosslinked EOR/ $\text{CaCO}_3$  และ (c) crosslinked EOR/silica

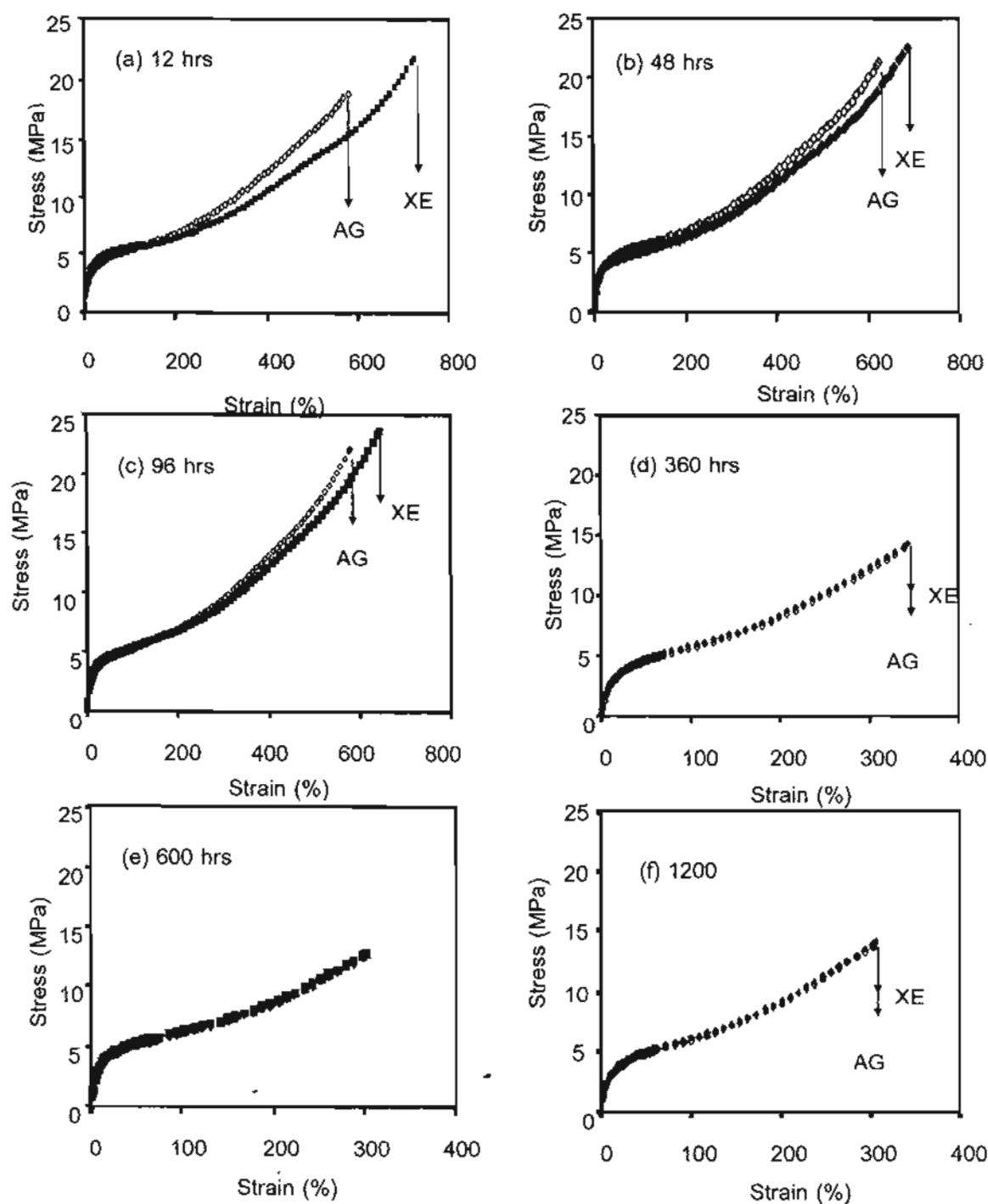
ผลการทดลองพบว่า ในกรณีของระบบที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม ผลของซิลิกาต่างจากผลของแคลเซียมคาร์บอเนตอย่างสิ้นเชิง กล่าวคือ สามารถสังเกตเห็นการเพิ่มขึ้นของค่าการทนแรงดึงและโมดูลัสได้ ตั้งแต่ก่อนมีการเชื่อมโยงสายโซ่เกิดขึ้น ซึ่งจุดนี้สามารถอธิบายได้ว่าโซ่เส้นที่ใส่รวมไปสามารถทำให้เกิดคู่ควบ (coupling) ของหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวซิลิกากับหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งอยู่บนสายโซ่พอลิเมอร์ ยังผลให้คอมโพสิตที่มีการกราฟท์โซ่เส้นมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น และเมื่อนำคอมโพสิตดังกล่าวไปทำการเชื่อมโยงสายโซ่ จะเห็นได้ว่าคอมโพสิตภายหลังการเชื่อมโยงสายโซ่ จะมีการเปลี่ยนแปลงของค่าโมดูลัสถึง 90 % และค่าการทนแรงดึงถึง 60 %

อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอย่างมากในระบบของซิลิกา มีได้หมายความว่าคอมโพสิตที่ใช้ซิลิกาเป็นฟิลเลอร์ จะมีสมบัติเชิงกลภายหลังการเชื่อมโยงสายโซ่ที่ดีกว่าระบบของแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติของคอมโพสิตที่ได้เทียบกับสมบัติของ EOR เมื่อเริ่มต้น (แสดงไว้แล้วในรูปที่ 28) จะเห็นได้ว่าการใส่ซิลิกาส่งผลต่อการลดต่ำลงของสมบัติเชิงกลของ EOR อย่างมาก ในขณะที่การใช้แคลเซียมคาร์บอเนต ไม่ส่งผลในลักษณะเดียวกัน ซึ่งผลดังกล่าวยืนยันให้เห็นถึงความสำคัญของสมบัติเชิงพื้นผิว (surface property) ของสารได้อย่างชัดเจน เนื่องจากสมบัติเชิงพื้นผิวของซิลิกาเป็นแบบ hydrophilic ในขณะที่ของ EOR เป็นแบบ hydrophobic ทำให้การยึดติดระหว่างเฟสไม่ดี ส่งผลให้มีสมบัติเชิงกลต่ำ การกราฟท์โซ่เส้นในระบบมีส่วนช่วยการยึดเกาะระหว่างเฟสให้ดีขึ้น ทำให้มีการเพิ่มขึ้นของสมบัติภายหลังการทำการกราฟท์ได้

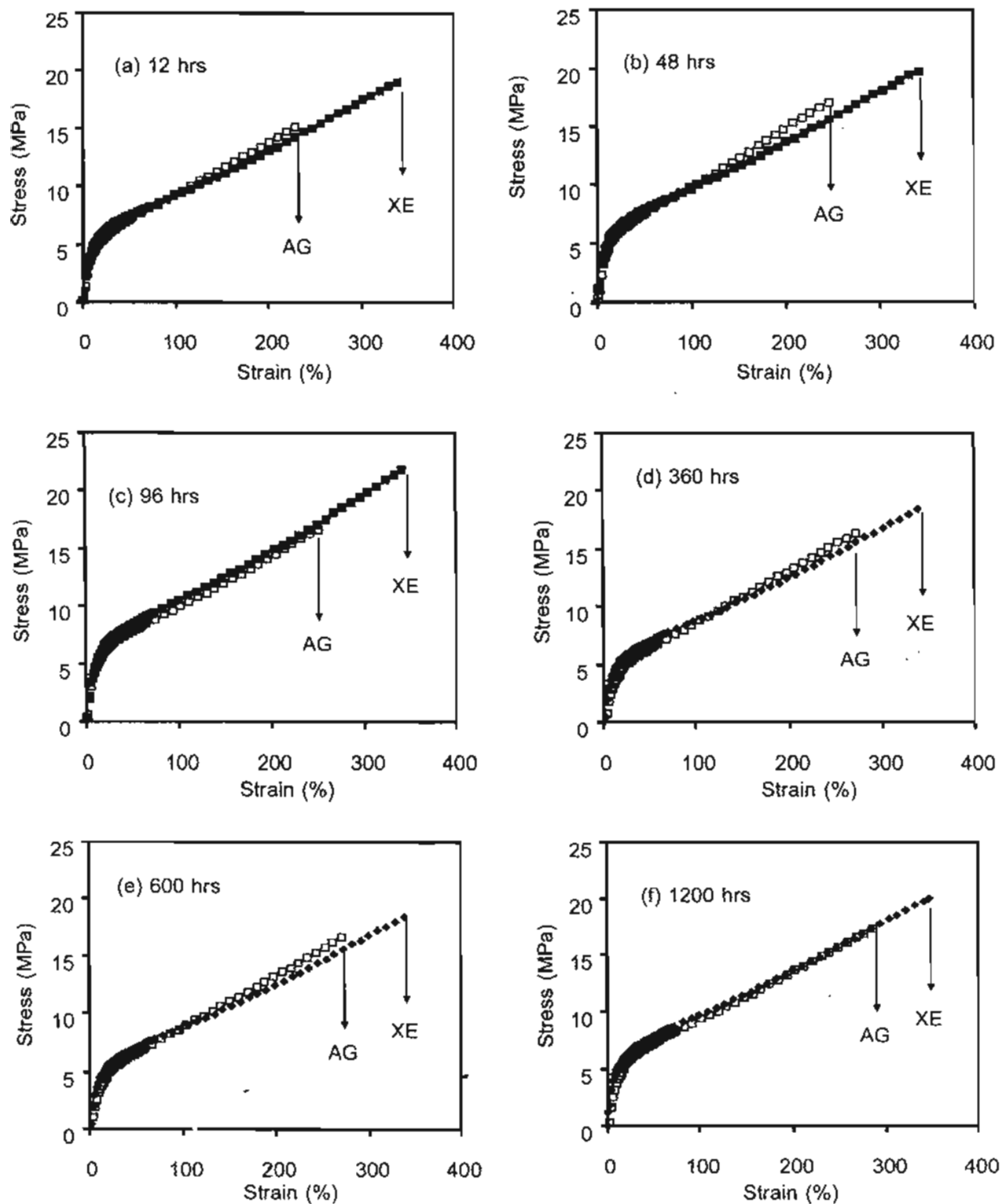
ตารางที่ 8 และรูปที่ 31-32 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงของสมบัติเชิงกลภายหลังการนำตัวอย่างไปอบร้อนที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นระยะเวลา 12 ชม. จากตาราง เมื่อทำการพิจารณาในทั้งสามระบบที่ศึกษา อันได้แก่ crosslinked EOR, crosslinked EOR/CaCO<sub>3</sub>, crosslinked EOR/silica จะเห็นได้ว่าระบบของคอมโพสิตที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนต มีความสามารถในการรักษาสมบัติเชิงกลได้ดีที่สุดภายหลังการอบร้อนเป็นเวลานาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวอย่างที่มีปริมาณเจลสูง เช่นมากกว่า 80% ตัวอย่างจะไม่มีการเสียสมบัติเลย หรืออาจกล่าวได้ว่าการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไฮดรอกเซน ร่วมกับการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นฟิลเลอร์รวมไปในระบบ สามารถช่วยให้พอลิเมอร์มีเสถียรภาพต่อความร้อนได้ดี

ตารางที่ 8 การเปลี่ยนแปลงสมบัติการดักจับของพอลิเมอร์ในระบบต่างๆ ก่อนและหลังการอบร้อน (ageing) ที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นระยะเวลา 12 ชม.

System	Crosslinking time (hrs)	Retention in properties (%)			
		Gel (%)	Elongation at break	Tensile strength	M300
Crosslinked EOR	0	0	0	0	0
	12	11	87	68	100
	48	48	88	85	100
	96	75	90	90	100
	360	83	94	94	100
	600	85	99	97	100
	1200	89	97	98	100
Crosslinked EOR/CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0	0
	12	17	79	77	100
	48	64	84	93	100
	96	80	96	95	100
	360	89	100	100	100
	600	92	100	100	100
	1200	94	100	100	100
Crosslinked EOR/silica	0	2	0	0	0
	12	26	68	81	N/A
	48	66	74	90	N/A
	96	80	78	88	N/A
	360	83	80	89	N/A
	600	84	80	89	N/A
	1200	85	81	90	N/A



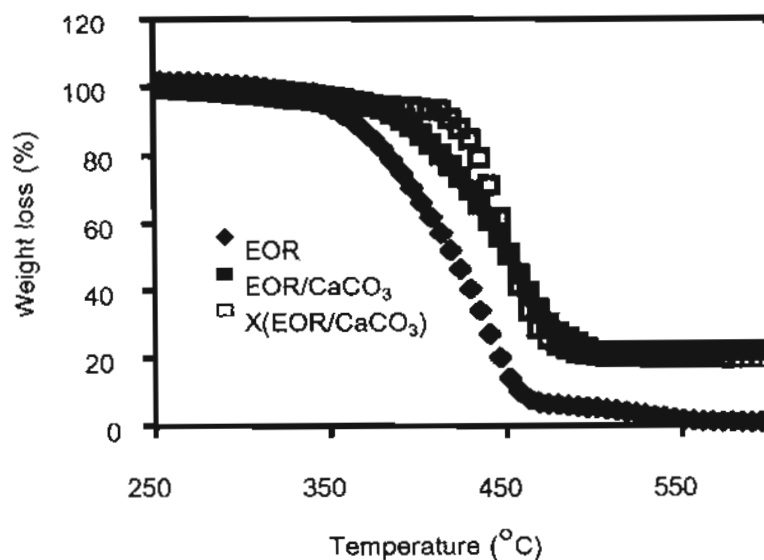
รูปที่ 31 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติการดึงยืดของพอลิเมอร์ในระบบที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตหลังการอบร้อน (ageing) ที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นระยะเวลา 12 ชม.



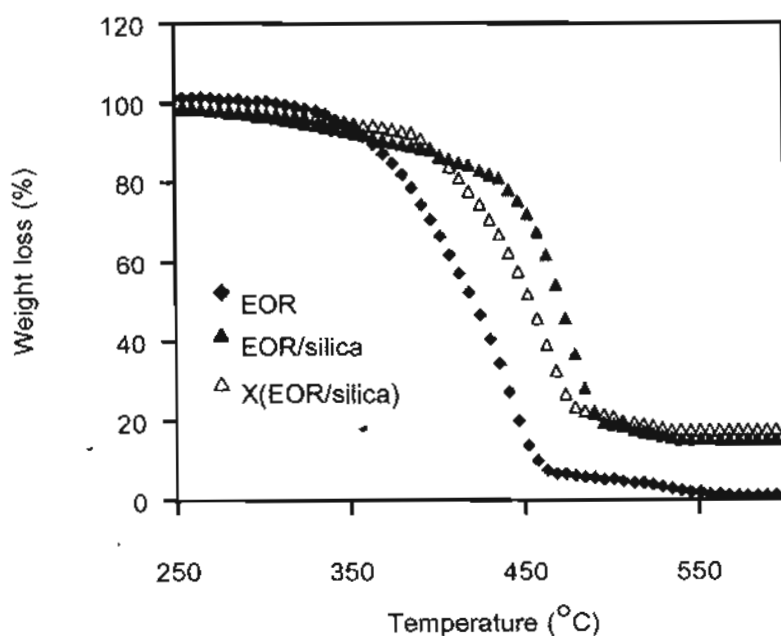
รูปที่ 32 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติการดึงยืดของพอลิเมอร์ในระบบที่เติมซิลิกาหลังการอบร้อน (ageing) 12 ชม. ที่อุณหภูมิ 110 °C



ซึ่งผลการทดลองจากการวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของสารด้วยเครื่อง TGA สันนิษฐานผลของสมบัติเชิงกลภายหลังการอบร้อนได้ดี โดยรูปที่ 33-34 แสดงการสลายตัวแบบขั้นตอนเดียวของคอมโพสิตที่ศึกษา โดยอุณหภูมิการสลายตัวดังกล่าวเป็นอุณหภูมิการสลายตัวของ EOR นั้นเอง



รูปที่ 33 แสดง TGA traces ของ crosslinked EOR/CaCO<sub>3</sub> เปรียบเทียบกับ EOR/CaCO<sub>3</sub>



รูปที่ 34 แสดง TGA traces ของ crosslinked EOR/silica เปรียบเทียบกับ EOR/silica

ส่วนค่าปริมาณ weight loss ที่แสดงในภาพเป็นปริมาณของฟิลเลอร์ในระบบนั่นเอง โดยค่าอุณหภูมิการสลายตัวของตัวอย่างทั้งหมด ได้นำมาสรุปไว้ในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 แสดงค่าอุณหภูมิการสลายตัวของตัวอย่างในระบบต่างๆ

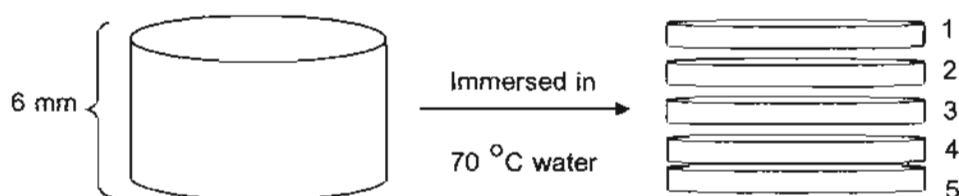
System	Gel content (%)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
EOR	0	427 <sup>a</sup> (3.85) <sup>b</sup>	362 (3.18)
EOR/CaCO <sub>3</sub>	0	449 (1.76)	386 (5.50)
Crosslinked EOR/CaCO <sub>3</sub>	89	452 (1.94)	415 (6.35)
EOR/silica	2	465 (5.19)	360 (7.40)
Crosslinked EOR/silica	85	448 (1.36)	390 (3.18)

จากตารางจะเห็นได้ว่า EOR แสดงค่าอุณหภูมิการสลายตัวทั้ง T max และ Td ที่ 427 และ 362 °C ตามลำดับ การใส่ฟิลเลอร์ช่วยเพิ่มอุณหภูมิทั้งสองขึ้นได้ และจะเพิ่มมากยิ่งขึ้นหากในระบบมีการเชื่อมโยงสายโซ่เกิดขึ้นด้วย เมื่อทำการเปรียบเทียบคอมโพสิตทั้งสองระบบที่ศึกษาภายหลังการเชื่อมโยงสายโซ่ จะพบว่าคอมโพสิตที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) ที่ดีกว่าระบบที่ใช้ซิลิกาเป็นฟิลเลอร์

#### 4.3 การศึกษาเพิ่มเติมถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ในเชิงลึก

จากผลการวิจัยทั้งหมดที่ผ่านมา ทั้งในกรณีของพอลิเมอร์ผสม และพอลิเมอร์คอมโพสิต ทำให้มีคำถามหนึ่งเกิดขึ้นว่า เหตุใดในบางตัวอย่างที่มีปริมาณเจลใกล้เคียงกันแต่กลับมีสมบัติเชิงกลที่ต่างกันมาก หรือเหตุใดในบางตัวอย่างที่มีปริมาณเจลต่างกันกลับมีสมบัติเหมือนกัน การเชื่อมโยงสายโซ่โซ่ลวกเซน ซึ่งกระทำในงานวิจัยนี้ ขั้นตอนการเชื่อมโยงเกิดขึ้นในขณะที่พอลิเมอร์มิได้เป็นพอลิเมอร์หลอม แต่อยู่ในสภาวะที่แข็งตัวหรือตกผลึกแล้ว ดังนั้นการมีอยู่ของผลึกในตัวอย่างย่อมส่งผลต่อโครงสร้างร่างแหได้เช่นกัน ทำให้การวิเคราะห์ถึงปัจจัยที่ส่งผลให้ได้สมบัติต่างๆมีความยุ่งยากและซับซ้อนมากขึ้น

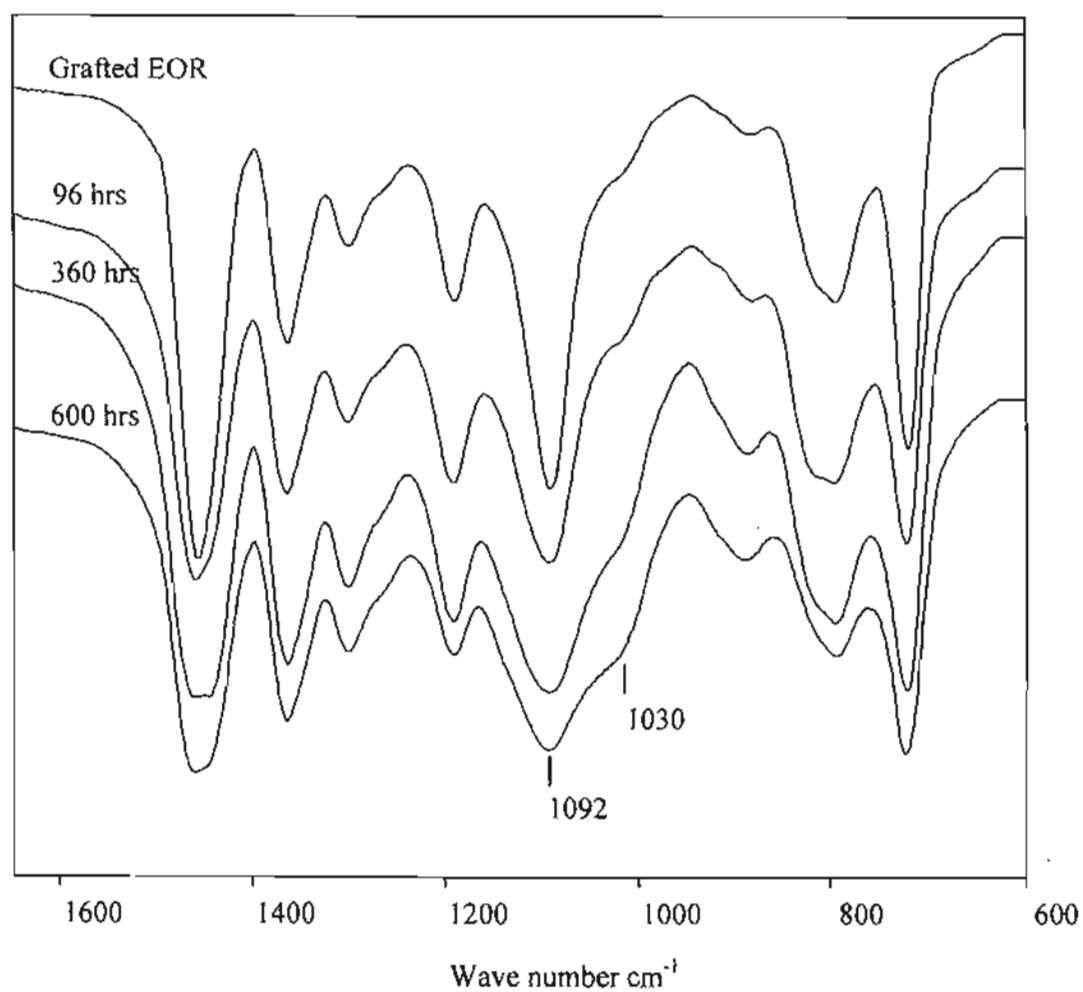
ด้วยเหตุดังกล่าวทางผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาเพิ่มเติม เพื่อให้เกิดความเข้าใจที่มากขึ้นถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่โซ่ลวกเซนในเชิงลึก เพื่อให้ได้คำตอบที่กระจ่างขึ้นเกี่ยวกับการเปลี่ยนไปของโครงสร้างสายโซ่ที่เกิดขึ้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปในแต่ละขณะ เพื่อให้บรรลุถึงจุดประสงค์ดังกล่าว ทางผู้วิจัยจึงได้ทำการเตรียมชิ้นตัวอย่างหนา 6 มิลลิเมตรขึ้น และนำไปศึกษาการเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่โซ่ลวกเซนที่เวลาต่างๆ จากนั้นนำมาสไลด์เป็นแผ่นบางจำนวน 5 ชั้น ดังรูปที่ 35 เพื่อทำการวิเคราะห์ถึงการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างร่างแหในแต่ละชั้น โดยมีสมมุติฐานที่ว่า ชั้นที่ 1 และ 5 ซึ่งเป็นบริเวณที่ตัวอย่างสัมผัสกับน้ำมากกว่าชั้นอื่นทั้งหมดควรมีการดำเนินไปของปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ชั้นที่ 3 ซึ่งอยู่บริเวณส่วนกลางควรมีการเกิดการเชื่อมโยงที่ต่างไป อีกทั้งการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในชั้นที่ 1 และ 5 ควรคล้ายกัน และเช่นเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในชั้นที่ 2 และ 4 ซึ่งไม่ควรแตกต่างกัน โดยตัวอย่างเหล่านี้จะนำมาทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนไปของหมู่ฟังก์ชัน โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ทั้งใน ATR mode และ Transmission mode



รูปที่ 35 การเตรียมตัวอย่างในการศึกษาการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ในเชิงลึก

ก่อนที่จะกล่าวถึงผลการทดลองนั้น ขอกล่าวอีกครั้งถึงปฏิกิริยาสำคัญของการเกิดโครงสร้างร่างแห อันประกอบด้วยปฏิกิริยาหลัก ดังนี้ ในช่วงแรกเป็นปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของหมู่เมทอกซีไซเลน (structure I) ให้ได้เป็นไซลานอล (structure II) โดยปฏิกิริยาดังกล่าวจะได้เมทานอล เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ดังรูปที่ 36 ในขั้นที่ 2 ไซลานอลที่เกิดขึ้นจะเกิดปฏิกิริยาควบนั่นและเชื่อมโยงเป็นพันธะไซลิกเซน (structure III) และมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ในงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะหา

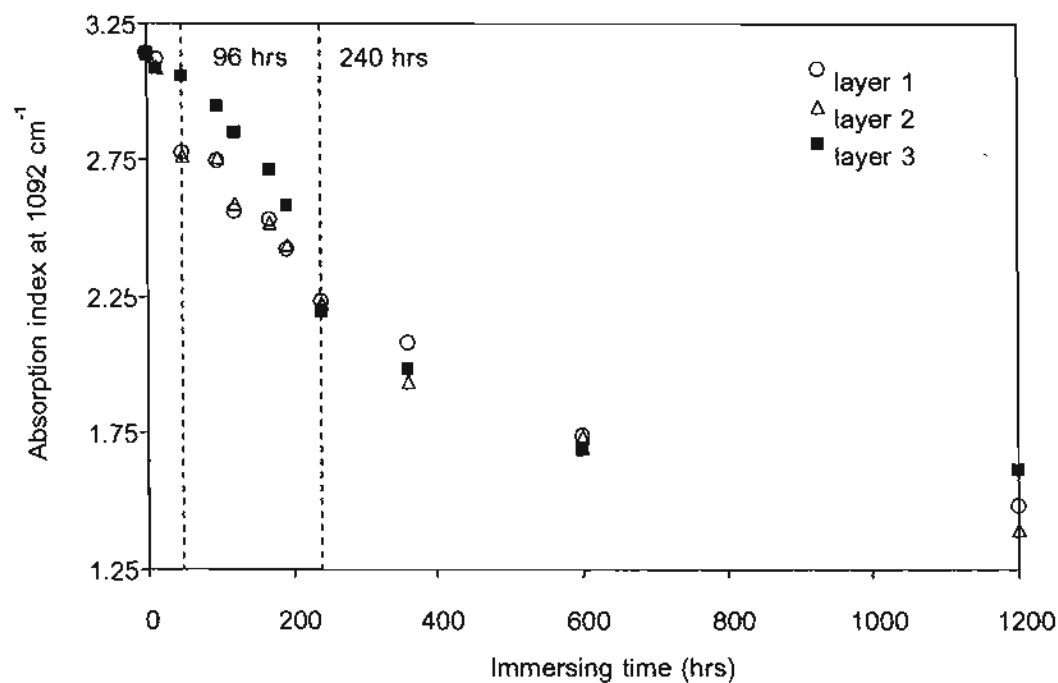




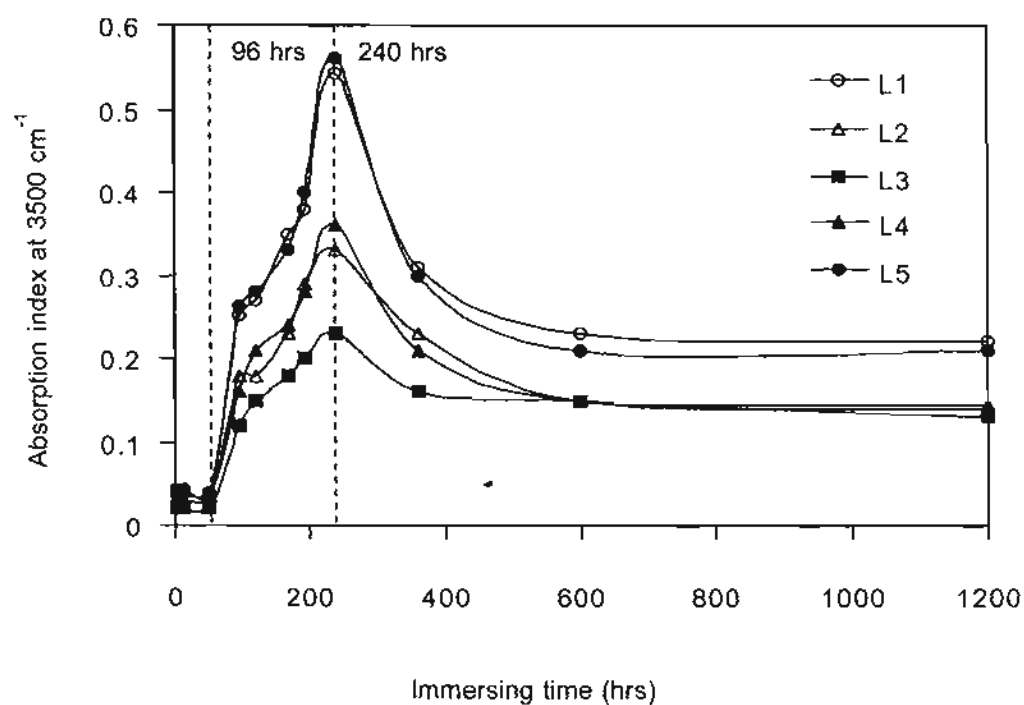
รูปที่ 37 สเปกตรัม IR ของตัวอย่างที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยเวลาต่างๆ

ตารางที่ 10 แสดงค่าเลขคลื่นของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ติดตามการเกิดปฏิกิริยา

Chemical Structure	Wave number (cm <sup>-1</sup> )
Si-OCH <sub>3</sub>	1092
Si-OH	3500
Si-O-Si	1030
C=O	1700



รูปที่ 38 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่ง 1092 ของตัวอย่างที่ชั้นต่างๆ



รูปที่ 39 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงสายโซ่ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่ง 3500 ของตัวอย่างที่ชั้นต่างๆ

จากรูปจะเห็นได้ว่าค่า absorption index ของหมู่เมธอกซี แทบไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลยภายหลังการทดลอง 12 ชม. ซึ่งจุดนี้บ่งให้เห็นถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่ต่ำของสารที่ทำการวิจัย เมื่อเพิ่มเวลาการทดลองให้นานขึ้นจะเห็นการลดลงของ absorption index ของหมู่เมธอกซีมากขึ้นตามลำดับ การลดลงดังกล่าวพบได้ในทุกชั้น แต่ด้วยระดับการลดลงที่ต่างกัน แสดงให้เห็นว่าการเกิดการเชื่อมโยงด้วยไฮเลนเป็นแบบ heterogeneous ภายหลัง 96 ชม.ของการทดลอง การลดลงของ absorption index ของหมู่เมธอกซี สามารถสังเกตเห็นได้ชัดในชั้นที่ 1 และ 2 หรืออาจกล่าวได้ว่า มีการเปลี่ยนแปลงของหมู่เมธอกซีไฮเลน (structure I) ให้ได้เป็นไฮลานอล (structure II) มากขึ้น แต่เมื่อสังเกตกราฟในรูปที่ 39 กลับพบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงของ absorption index ของหมู่ไฮลานอลเลย ผลการทดลองในจุดนี้บ่งบอกว่าเมื่อเมธอกซีไฮเลนถูกไฮโดรไลซ์เป็นไฮลานอลแล้ว ไฮลานอลที่เกิดขึ้นน่าจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่อและเกิดเป็นพันธะไฮลือกเซน (structure III) แทนที่ ทำให้เราไม่พบการมีอยู่ของไฮลานอลในระบบเมื่อเวลาดังกล่าว

ในกรณีของตัวอย่างที่อยู่ในชั้นที่ 3 ซึ่งเป็นบริเวณส่วนกลางซึ่งไม่มีการสัมผัสกับน้ำจากด้านนอกโดยตรง การเปลี่ยนแปลงของหมู่เมธอกซีไฮเลนเริ่มขึ้นช้ามาก ซึ่งน่าจะมาจากความขาดแคลนน้ำในระบบรอบๆ การเปลี่ยนแปลงในชั้นที่ 3 นี้จะเกิดขึ้นอย่างมากและมากกว่าชั้นอื่นทั้งหมดเมื่อทำการทดลองถึง 240 ชม. โดยผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในชั้นที่ 3 นี้ ถูกควบคุมโดยปริมาณน้ำในระบบโดยรอบอย่างมากซึ่งน้ำที่เข้าปฏิกิริยาดังกล่าวเชื่อว่ามาจาก 2 ส่วน ส่วนที่ 1 diffuse มาจากด้านนอก และอีกส่วนหนึ่งเป็นส่วนที่เกิดขึ้นในลักษณะเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ที่เกิดขึ้นมา และเมื่อถึงขั้นนี้จะได้เห็นว่าค่า absorption index ของหมู่ไฮลานอลจะมีค่าสูงสุด ซึ่งหมายความว่าปริมาณไฮลานอลที่พร้อมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นมีสูงมาก นอกจากนี้ยังพบว่าไฮลานอลที่พร้อมสำหรับการเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นนี้ยังคงเหลืออยู่ ถึงแม้เวลาการทดลองจะผ่านไปถึง 1200 ชม. นั้นแสดงให้เห็นว่าไฮลานอลดังกล่าวไม่สามารถหาคู่ (partner) ที่จะเกิดการควบแน่นต่อเพื่อเกิดเป็นโครงสร้างร่างแหได้

จากผลการทดลองที่ได้ สามารถนำมาประมวลให้เกิดความเข้าใจถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยไฮเลน ดังนี้

ในขั้นแรกปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่น จะเกิดขึ้นที่ชั้นผิวนอกและชั้นที่อยู่ใกล้กับพื้นผิว ก่อน โดยการแพร่ของน้ำเป็นกลไกสำคัญในการควบคุมอัตราและปริมาณการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และเมทานอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมของปฏิกิริยามีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในชั้นถัดไปด้วย โดยในชั้นดังกล่าวไฮลานอลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาควบแน่นต่อและเกิดเป็นพันธะไฮลือกเซนทันที พร้อมกับให้น้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมออกมา สำหรับการเปลี่ยนแปลงในชั้นกลางของตัวอย่างนั้น จะเกิดขึ้นได้เมื่อมีน้ำในบริเวณนั้นเพียงพอ โดยจากงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมจากปฏิกิริยาควบแน่นมีส่วนสำคัญต่อการเกิดโครงสร้างร่างแหในชั้นกลางนี้ และเมื่อระยะเวลาของปฏิกิริยานานมากขึ้น การเกิดขึ้นของพันธะไฮลือกเซนจะสูงขึ้น ส่งผลให้สมบัติการละลายของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงไป โดยจะพบว่ามีการเพิ่มขึ้นของปริมาณเจลเป็นลำดับ เมื่อเพิ่มเวลาในการทำ

ปฏิริยาเพิ่มขึ้น (ดังแสดงผลก่อนหน้านี้แล้วในรูปที่ 5) และหากยังคงทำปฏิริยาต่อไป ปฏิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นยังคงดำเนินต่อไปแต่ด้วยอัตราที่ลดต่ำลง ในขั้นนี้โครงสร้างตาข่ายที่เกิดขึ้นเดิมจะมีความหนาแน่นมากขึ้น ทำให้เราไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของค่าปริมาณเจลในช่วงท้าย หากแต่มีการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของโครงสร้างร่างแหอย่างต่อเนื่อง ซึ่งจะสะท้อนออกมาให้เห็นในพฤติกรรมการไหลที่เปลี่ยนไป (ดังผลที่แสดงมาก่อนหน้านี้ในรูปที่ 11) ซึ่งการมีโครงสร้างร่างแหที่หนาแน่นนี้ ยังผลโดยตรงกับสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ ดังได้แสดงไว้แล้วในช่วงต้นของรายงาน และจุดนี้เองทำให้เราเข้าใจคำตอบของคำถามที่ว่าเหตุใดในบางตัวอย่างที่มีปริมาณเจลเท่ากัน กลับมีสมบัติเชิงกลที่ต่างกันอย่างสิ้นเชิง และเมื่อเวลาการทำปฏิริยาผ่านไปนานเข้า การแพร่ของน้ำผ่านโครงสร้างตาข่ายที่หนาแน่นทำได้ยากมากขึ้น อีกทั้งการยึดกันของสายโซ่พอลิเมอร์อันเนื่องมาจากโครงสร้างร่างแห ทำให้การเกิดปฏิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นยิ่งลำบากขึ้น นั่นคือเหตุผลที่เรายังพบหมู่เมธอกซีไซเลนและหมู่ไซลานอลในตัวอย่างอยู่ ถึงแม้จะผ่านเวลาการทำปฏิริยามานานมากแล้วก็ตาม



## 5. สรุปผลการทดลอง

1. ปริมาณไซเลนและอุณหภูมิที่ใช้ขณะทำปฏิกิริยาการกราฟท์ เป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อปริมาณการกราฟท์อย่างมาก ในขณะที่ปริมาณและอัตราการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไซลิกเซนขึ้นกับปริมาณผลึกหรือความเป็นระเบียบในระบบอย่างมาก พบว่าพอลิเมอร์จะเกิดการเชื่อมโยงได้ โครงสร้างที่หนาแน่นขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาการทำปฏิกิริยาให้นานขึ้น โดยโครงสร้างร่างแหที่เกิดขึ้นเชื่อว่าอยู่ในส่วนที่เป็นอสัณฐานของพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังพบหลักฐานที่แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโครงสร้างผลึกของสายโซ่พอลิเมอร์ไปพร้อมกับการเกิดการเชื่อมสายโซ่ด้วย ภายหลังการเชื่อมโยงพอลิเมอร์แสดงค่าโมดูลัสที่สูงขึ้นและมีความสามารถในการคงรูปดีขึ้น เช่น ภายหลังผ่านการอบร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิหลอมตัวของพอลิเมอร์กว่า 30 องศา รวมถึงแสดงการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการสลายตัวอีกด้วย
2. ในระบบของคอมโพสิต การมีฟิลเลอร์อยู่ร่วมด้วยในระบบทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของไซเลนมอนอเมอร์กับสายโซ่พอลิเมอร์ทำได้ยากขึ้น โดยระบบที่มีซิลิกาจะมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสายโซ่ต่ำกว่าระบบที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตมาก ในระบบดังกล่าวคาดว่าจะมีการแข่งขันกันระหว่างปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ของพอลิเมอร์กับปฏิกิริยาระหว่างไซเลนกับหมู่ไซลานอลบนผิวซิลิกาทำให้ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ลดลง และเมื่อทำการเปรียบเทียบคอมโพสิตทั้งสองระบบ พบว่าคอมโพสิตที่มีการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าระบบที่ใช้ซิลิกาเป็นฟิลเลอร์อีกด้วย
3. เทคนิคในการวิเคราะห์ลักษณะและปริมาณโครงสร้างร่างแหที่เกิดขึ้นนั้น ถึงแม้เทคนิคการหาเจลจะเป็นวิธีมาตรฐานที่นิยมใช้ แต่จากการทดลองพบว่าการใช้ผลปริมาณเจลเพียงอย่างเดียวอาจนำไปสู่ความผิดพลาดในการวิเคราะห์ผลการทดลองได้ จากงานวิจัยพบว่าการใช้เทคนิคอินฟราเรดร่วมกับการศึกษาสมบัติการไหลของสารสามารถช่วยให้เกิดความเข้าใจถึงการดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยพันธะไซลิกเซนได้ดีขึ้น อีกทั้งเทคนิคดังกล่าวสามารถกระทำได้อย่างรวดเร็วและใช้สารเคมีน้อยกว่าวิธีการหาเจลมาก
4. การดำเนินไปของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสายโซ่ด้วยไซเลนพบว่า เริ่มจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่น ซึ่งเกิดขึ้นที่ชั้นผิวนอกและชั้นที่อยู่ใกล้กับพื้นผิวก่อน โดยการแพร่ของน้ำเป็นกลไกสำคัญในการควบคุมอัตราและปริมาณการเกิดปฏิกิริยา น้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมจากปฏิกิริยาควบแน่นมีส่วนสำคัญต่อการเกิดโครงสร้างร่างแหในชั้นกลาง ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นจะมีอัตราที่ลดต่ำลงเมื่อระยะเวลาของปฏิกิริยานานมากขึ้น เนื่องจากการแพร่ของน้ำผ่านโครงสร้างตาข่ายที่หนาแน่นทำได้ยากมากขึ้น อีกทั้งการยึดกันของสายโซ่พอลิเมอร์อันเนื่องมาจากโครงสร้างร่างแห ทำให้การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและควบแน่นยิ่งล่าช้าขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถพบหมู่เมทอกซีไซเลนและหมู่ไซลานอลในตัวอย่างถึงแม้จะผ่านเวลาการทำปฏิกิริยามานานมากแล้วก็ตาม

## 6. เอกสารอ้างอิง

1. Bremner T, Rudin A. Peroxide modification of linear low-density polyethylene: A comparison of dialkyl peroxides. *J Appl Polym Sci* 1993; 49: 785-98.
2. Bremner T, Rudin A. Effects of polyethylene molecular structure on peroxide crosslinking of low-density polyethylene. *Polym Eng Sci* 1992; 32(14): 939-43.
3. Smedberg A, Hjertberg T, Gustafsson B. Crosslinking reactions in an unsaturated low-density polyethylene. *Polymer* 1997; 38: 4127-38.
4. Tai HJ. Molecular structure evolution in peroxide-initiated crosslinking of an ethylene vinyl acetate copolymer and a metallocene polyolefin elastomer. *Polym Eng Sci* 1999; 39: 1577-83.
5. Lachtermacher MG, Rudin A. Reactive processing of LLDPEs in corotating intermeshing twin-screw extruder: Effect of peroxide treatment on processability. *J Appl Polym Sci* 1995; 58: 2433-49.
6. Khonakdar HA, Morshedian J, Wagenknecht U, Jafari SH. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of HDPE. *Polymer* 2003; 44: 4301-9.
7. Shen FW, McKellop HA, Salovey R. Irradiation of chemically crosslinked ultra high molecular weight polyethylene. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1996; 34: 1063-77.
8. Bhateja SK, Andrews EH, Young RJ. Radiation-induced crystallinity changes in linear polyethylene. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1983; 21: 523-36.
9. Bhateja SK, Andrews EH. Effects of high-energy radiation on the uniaxial tensile creep behaviour of ultra-high molecular weight linear polyethylene. *Polymer* 1983; 24: 160-6.
10. Datta SK, Bhowmick AK, Chaki TK. Electron beam initiated modification of ethylene vinyl acetate using trimethylolpropane trimethacrylate. *Polymer* 1996; 37: 45-55.

11. Shieh YT, Liao JS, Chen TK. An investigation of water crosslinking reactions of silane grafted LDPE. *J Appl Polym Sci* 2001; 81: 186-96.
12. Parent JS, Geramita K, Ranganathan S, Whitney RA. Silane-modified poly (ethylene-co-vinyl acetate): Influence of comonomers on peroxide-initiated vinylsilane grafting. *J Appl Polym Sci* 2000; 76: 1308-14.
13. Narkis M, Tzur A, Vaxman A, Fritz HG. Some properties of silane-grafted moisture crosslinked polyethylene. *Polym Eng Sci* 1985, 25; 13: 857-62.
14. Sen AK, Mukherjee B, Bhattacharyya AS, De PP, Bhowmick AK. Degradation of silane- and peroxide-cross-linked polyethylene and ethylene propylene rubber. *Polym Degrad Stab* 1992; 36: 281-9.
15. Shieh YT, Liu CM. Silane grafting reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE. *J Appl Polym Sci* 1999; 74: 3404-11.
16. Shieh YT, Tsai TH. Silane grafting reactions of low-density polyethylene. *J Appl Polym Sci* 1998; 69: 255-61.
17. Shieh YT, Hsiao KI. Thermal properties of silane-grafted water-crosslinked polyethylene. *J Appl Polym Sci* 1998; 70: 1075-82.
18. Shieh YT, Chen JS, Lin CC. Thermal fractionation and crystallization enhancement of silane-grafted water-crosslinked low-density polyethylene. *J Appl Polym Sci* 2001; 81: 591-9.
19. Shieh YT, Chuang HC. DSC and DMA studies on silane-grafted and water-crosslinked LDPE/LLDPE blends. *J Appl Polym Sci* 2001; 81: 1808-16.
20. Shieh YT, Chuang HC, Liu CM. Water crosslinking reactions of silane-grafted polyolefin blends. *J Appl Polym Sci* 2001; 81: 1799-807.
21. Celina M, George GA. Characterisation and degradation studies of peroxide and

silane crosslinked polyethylene. *Polym Degrad Stab* 1995; 48: 297-312.

22. McCormick JA, Royer JR, Hwang RC, Khan SA. Tailored rheology of a metallocene polyolefin through silane grafting and subsequent silane crosslinking. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 2000; 38: 2468-79.

23. Sirisinha K, Meksawat D. Changes in properties of silane-water crosslinked metallocene ethylene-octene copolymer after prolonged crosslinking time. *J App Polym Sci* 2004; 93: 901-6.

24. Sirisinha K, Meksawat D. Comparison in processability and mechanical and thermal properties of ethylene-octene copolymer crosslinked by different techniques. *J App Polym Sci* 2004; 93: 1179-85.

25. Hjertberg T, Palmlof M, Sultan BA. Chemical reactions in crosslinking of copolymers of ethylene and vinyltrimethoxy silane. *J Appl Polym Sci* 1991; 42: 1185-92.

## 6. Output ที่ได้จากโครงการ

ผลจากงานวิจัยนี้ได้มีการเผยแพร่ผลงานในสองรูปแบบ คือ ได้มีการตีพิมพ์ผลงานในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ โดยผลงานที่ตีพิมพ์แล้วมีจำนวน 1 เรื่องและอีก 2 เรื่องกำลังอยู่ในขั้นการพิจารณา นอกจากนี้ยังได้ทำการเผยแพร่ผลงานบางส่วนในรูปของการบรรยายและโปสเตอร์ในที่ประชุมวิชาการทั้งในระดับนานาชาติและระดับชาติจำนวน 4 เรื่อง ดังรายละเอียด

### ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1. K. Sirisinha and S. Chimdist, Comparison of techniques for dictating crosslinking in silane-water crosslinked materials, *Polym Test*, 2006, 25, 518-26. (เอกสารแนบ 1)
2. K. Sirisinha and S. Chimdist, Silane-crosslinked ethylene-octene copolymer blends: thermal ageing and crystallization study, submitted to *J Appl Polym Sci*. (เอกสารแนบ 2)
3. K. Sirisinha and W. Kumphunthong, Progress of silane crosslink reaction of ethylene-octene copolymer as revealed by infrared spectroscopy and rheological measurements, submitted to *Polymer*. (เอกสารแนบ 3)

### การเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการ

1. Walailuck Kumphunthong and Kalyanee Sirisinha, "Characterising method for elucidating crosslinking degree in silane-water crosslinked polymer composites", Proceedings of The Fourth Thailand Materials Science and Technology Conference, March 31-April1, 2006, Thailand Science Park, p. 423-426. (เอกสารแนบ 4)
2. Walailuck Kumphunthong and Kalyanee Sirisinha, "Changes in rheological properties of elastomeric ethylene copolymer along the progress of silane crosslinking process", Proceedings of The First World Rubber Summit, July 26-29, 2006, Impact Convention Centre, p. 408-410. (เอกสารแนบ 5)
3. Soontaree Kositchaiyong and Kalyanee Sirisinha, "Influence of various ethylene copolymers on the silane-water crosslinking of high density polyethylene", Proceedings of The First Polymer Graduate Conference of Thailand, May 10-11, 2007, Mahidol University-Salaya Nakhonpathom, P-10. (เอกสารแนบ 6)
4. Walailuck Kumphunthong and Kalyanee Sirisinha, "Role of solid-state silane crosslinking on structure and properties of ethylene-octene copolymer", Proceedings of The First Polymer Graduate Conference of Thailand, May 10-11, 2007, Mahidol University-Salaya Nakhonpathom, O-PP10. (เอกสารแนบ 7)

## ภาคผนวก

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

## เอกสารแนบ 1



Test Method

## Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials

Kalyanee Sirisinha\*, Sirinya Chimdist

*Department of Chemistry, Mahidol University, Rama VI Road, Bangkok 10400, Thailand*

Received 1 December 2005; accepted 18 January 2006

### Abstract

Degree of crosslinking in silane-water crosslinked ethylene–octene copolymer and its blends with low-density polyethylene was investigated, using three different techniques: the conventional gel content determination, solvent uptake factor method and infrared analysis. The results from those techniques show a similar trend in which the degree of crosslinking increases with increase of crosslinking time, and decreases with increase of crystalline portion in the materials. The measurement of gel content, although it is a direct way to yield results on degree of crosslinking, is time consuming and uses a large amount of solvent for extraction. Also, good care must be taken when analysing the gel content of samples with low degree of crosslinking. Analysis of FTIR data has shown potential for the determination of crosslink variations in the silane crosslinked materials and gives meaningful information on the progress of the silane-water crosslinking reaction. © 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Crosslinking; Silane; Ethylene–octene copolymer; Blends; Characterisation

### 1. Introduction

There are a variety of ways to produce a crosslinked material. In addition to the usual peroxide crosslinking or irradiation crosslinking, the utilisation of silane-water crosslinking has gained much attention in recent years [1–15]. The silane crosslinking process involves at least two stages, which may be done together. In the first stage, a silane-grafted polymer is prepared using peroxides and vinyl alkoxysilanes, and in the second stage the silane-grafted polymer is crosslinked by exposure to a humid environment. The crosslinking

reaction involves hydrolysis of the alkoxy groups with moisture, followed by condensation of the formed hydroxyl groups to produce stable siloxane linkages as shown in Fig. 1.

Many important properties of crosslinked materials vary with the degree of crosslinking. Hence, determination of degree of crosslinking provides a means of both controlling the process and rating the quality of finished products. In the determination of degree of crosslinking, the approach which has been widely used is based on ASTM D2765 (standard test methods for determination of gel content of crosslinked ethylene plastics). The test methods involve measuring the content of gel (insoluble fraction) produced in crosslinked ethylene plastics after extracting with solvents such as decahydronaphthalene or xylene. In addition, a measure of solvent

\*Corresponding author. Tel.: +66 2 2015155;

fax: +66 2 3547151.

E-mail address: [skcpr@mahidol.ac.th](mailto:skcpr@mahidol.ac.th) (K. Sirisinha).



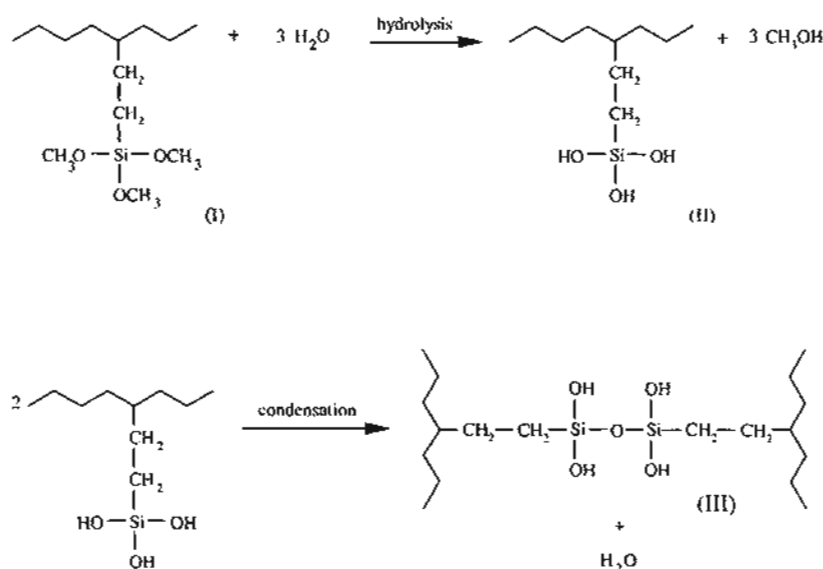


Fig. 1. Crosslinking reaction of silane-grafted polymer.

uptake factor may be obtained from such experiments by determining the ratio of the weight of sample after xylene extraction before and after oven-drying. Although both techniques are very useful in this regard, the tests are rather time-consuming and require a large amount of solvent in the extraction process. Both techniques were also found to produce ambiguous explanation of the effect of crosslinking on the product properties [5] and on the progress of the silane-water crosslinking reaction after a prolonged crosslinking time [6].

The alternative approach for quantitatively characterising the crosslinking degree in silane-crosslinked products is by means of analysing the infrared (IR) spectrum data. This method was reported earlier to give useful information on the progress of silane-water crosslinking reaction of ethylene-vinylsilane copolymer [7,8] and polypropylene [9]. By this method, the changes in the amount of different chemical structures (particularly, structures I and III of Fig. 1) are examined.

This paper reports the characterisation methods for determining crosslinking in silane-water crosslinked ethylene-octene copolymer (EOR) and its corresponding blends with low-density polyethylene (LDPE). Three methods were investigated, gel content determination, solvent uptake factor method and FTIR analysis. The results obtained were then compared and correlated.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

EOR grade Engage E8003, with an MFI of 1.0 g 10 min<sup>-1</sup>, was purchased from DuPont Dow Elastomer Co., Ltd. (Wilmington, USA). LDPE grade LD2022 (MFI 0.25 g 10 min<sup>-1</sup>) was supplied by Thai Petrochemical Industry Public Co., Ltd., Bangkok, Thailand. The peroxide and silane used were dicumyl peroxide (DCP) and vinyl trimethoxysilane (VTMS), respectively. All chemicals were purchased from Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA and used without purification.

### 2.2. Preparation of silane-water crosslinked materials

Various EOR/LDPE blends were prepared by melt-mixing in an intermeshing co-rotating twin-screw extruder (PRISM TSE 16, Staffordshire, UK). The barrel temperatures were set in the range of 160–200 °C. The screw speed was kept constant at 170 rev min<sup>-1</sup>. The concentrations of LDPE in the blends were 0, 10, 30, 50, and 100% weight.

The silane-grafting reaction of EOR blends was carried out in the molten state using a co-rotating twin-screw extruder (PRISM TSE16, Staffordshire, UK). The concentrations of peroxide and silane used in the reaction were kept constant at 0.10 and

5.0 wt%, respectively. A screw speed of 30 rev min<sup>-1</sup> with a temperature profile of 160, 200, 170, 170 and 170 °C from feed zone to die zone were used. The total reaction was finished within 5 min. This condition proved to yield a high grafting efficiency without the expense of peroxide-induced crosslinking as a side reaction [11]. To conduct a silane-water crosslinking reaction, the grafted samples were immersed in hot water at 70 °C for a specified time. In this study, no catalyst was used for accelerating the crosslinking reaction.

### 2.3. Characterisation

#### 2.3.1. Determination of gel content and solvent uptake factor

The gel content or insoluble fraction of silane-crosslinked material after solvent extraction was determined according to ASTM D2765-01. The sample of about 0.3 g was wrapped in a 120-mesh stainless steel cage and extracted in refluxing xylene containing 1% of antioxidant (Irganox 1010, Ciba-Geigy) for 6 h. After extraction, the samples were weighed before and after being dried in a vacuum oven at 55 °C until constant weight. The gel content and solvent uptake factor were then calculated using the following equations:

$$\% \text{ gel content} = \frac{\text{final weight of sample}}{\text{initial weight of sample}} \times 100, \quad (1)$$

$$\text{Solvent uptake factor} = \frac{\text{weight of swollen gel}}{\text{weight of gel}}. \quad (2)$$

#### 2.3.2. FTIR analysis

Fourier transform infrared (FTIR) Spectroscopy was used to analyse the presence of silane in the grafted products and also to follow the progress of the crosslink reaction. Films (50 µm thick) were prepared by hot pressing at 190 °C. Prior to FTIR measurement, the films were washed with an excess volume of acetone to remove unreacted silane and residual peroxide. The IR spectra were then recorded using a Perkin Elmer system 2000 FTIR spectrometer (Boston, MA) in the range of 600–4000 cm<sup>-1</sup> with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 2.3.3. Differential scanning calorimetry (DSC)

To study the thermal behaviour of EOR blends before and after crosslinking, a Perkin-Elmer DSC-

7 (Boston, MA) was used. The test specimens (5 ± 1 mg) were cut from the compression-moulded sheets. Samples were heated from 50 to 150 °C at a scan rate of 20 °C min<sup>-1</sup>. The temperature was then maintained at 150 °C for 5 min before cooling to 50 °C at the same rate. The percentage of crystallinity was calculated using the following equation:

$$\text{Percentage of crystallinity, } \chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f100}} \times 100, \quad (3)$$

where  $\Delta H_f$  is the enthalpy of fusion of the samples (J g<sup>-1</sup>),  $\Delta H_{f100}$  is the enthalpy of fusion of 100% crystalline PE. The value of 290 J g<sup>-1</sup> was used in the calculation [16].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Evidence of crosslinking

Fig. 2 shows the FTIR spectra of the EOR samples before and after conducting a crosslink reaction. The characteristic peaks of EOR are observed at 1377 and 1465 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the C–H bending vibrations of the methyl and methylene groups of EOR, respectively. Three peaks corresponding to the trimethoxysilane (Si–OCH<sub>3</sub>) groups of the grafted samples can be seen at 798, 1092, and 1192 cm<sup>-1</sup>. After conducting a crosslink reaction, the evidence of crosslinking can be seen from the characteristic peaks of siloxane (Si–O–Si) at 1030 cm<sup>-1</sup>, appearing as a shoulder on the larger band of Si–OCH<sub>3</sub> at 1092 cm<sup>-1</sup>.

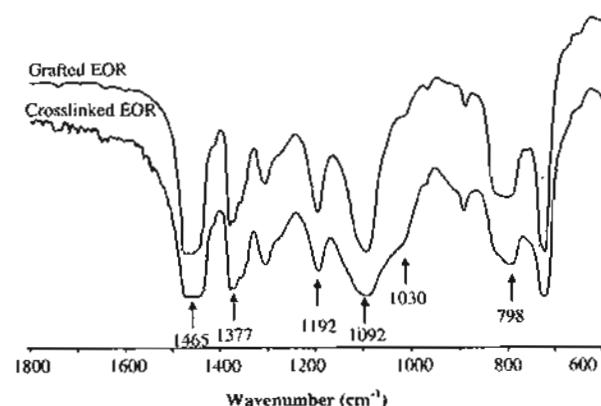


Fig. 2. FTIR spectra of silane-grafted and crosslinked EOR samples.

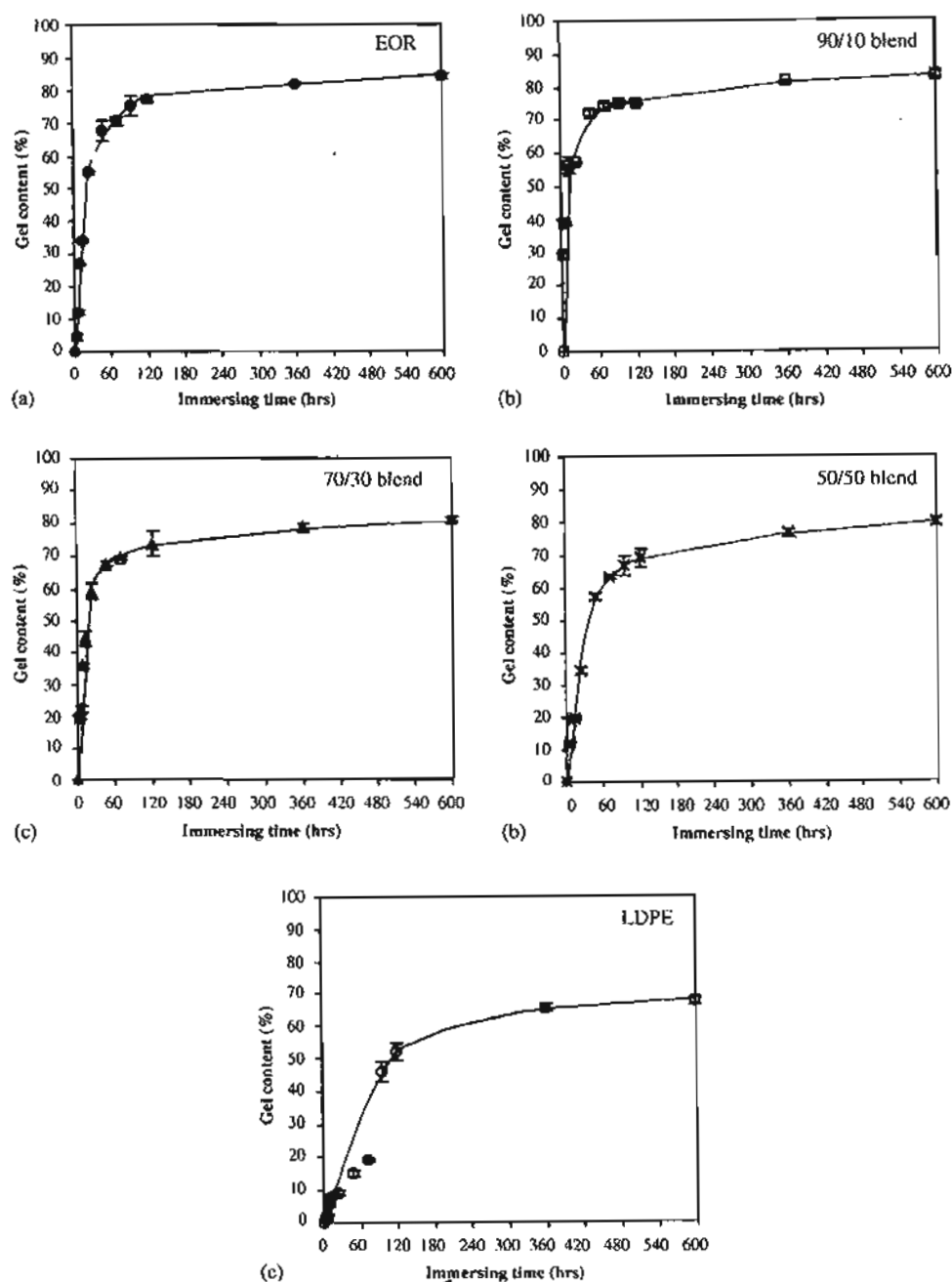


Fig. 3. Effect of immersing time on gel content of various crosslinked samples: (a) EOR; (b) 90/10 blend; (c) 70/30 blend; (d) 50/50 blend; and (e) LDPE.

### 3.2. Comparison of characterising methods

The results of gel content in various EOR/LDPE blends are shown in the graphs of Figs. 3a–e. In this experiment, the individual reported gel values were the results averaged from three test results with the standard deviation in the range of 0.0–4.0. As

expected, the gel content increases with increase of the crosslinking time. All samples show a similar trend but with different magnitudes of gel content obtained. EOR yields a high gel content of 85% while LDPE shows only 67% gel after 600 h of crosslinking time. In the blend systems, the maximum gel content decreases with an increase in

Table 1  
Crosslinking rate of various EOR/LDPE blends

EOR/LDPE	Crosslinking rate in stage I <sup>a</sup> (% h <sup>-1</sup> )	Crosslinking rate in stage II <sup>b</sup> (% h <sup>-1</sup> )
100/0	2.40	0.02
90/10	2.10	0.02
70/30	2.32	0.02
50/50	1.31	0.02
0/100	0.41	0.03

<sup>a</sup>Determined from the first slope of the graph (immersing time ranged from 0 to 24 h).

<sup>b</sup>Determined from the second slope of the graph (immersing time ranged from 120 to 600 h).

LDPE concentration, i.e. 83%, 81%, 80% gel in the case of 90/10, 70/30, and 50/50 blends, respectively. Not only the crosslinking degree, but also the rate of crosslinking varies among the blend samples. For a particular blend, the crosslinking rate seems to be very high in the early stage of crosslinking and slows down thereafter. By analysing the slope in the initial stage of the graph, the crosslinking rate can be determined.

Table 1 summarises the crosslinking rates of various EOR/LDPE blends. As seen, differences in crosslinking rate among samples are obvious in the early stage (stage I) of the crosslinking reaction. EOR shows a much higher rate of crosslinking reaction in stage I, compared to LDPE. Substitution of EOR by LDPE in the blend, therefore, causes some changes in crosslinking rate. As the content of LDPE in the blends increases, rate of crosslinking decreases systematically. The reason for this observation is believed to be due to a lower rate of water diffusion in LDPE during the crosslinking reaction, brought about by its higher crystalline portion. To verify this statement, the crystalline portion (% crystallinity) in the blends after crosslinking in hot water for 24 h are plotted against the crosslinking rate. The results of Fig. 4 clearly reveal that the crosslinking rate is inversely proportional to the crystalline phase content in the blends.

In addition to gel content, solvent uptake factor, which is another means for determining crosslinking in the gel phase was examined. From Fig. 5, it can be seen that the values of solvent uptake factor of various EOR/LDPE blends decrease drastically with time, especially in the early stage of crosslinking. Beyond this time, the resulting data

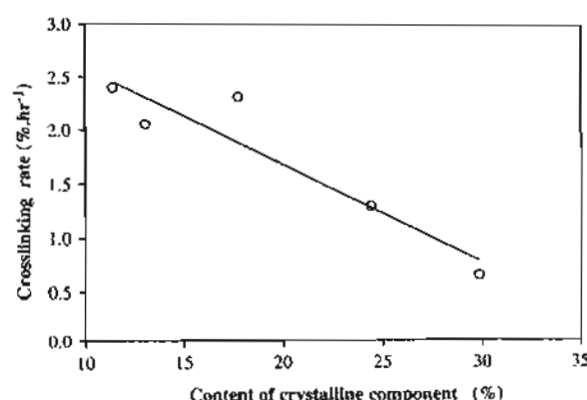


Fig. 4. Crosslinking rate as a function of content of crystalline component in the crosslinked samples.

obtained are rather similar. These results agree well with those of gel content and can be explained by the difficulty in the diffusion of xylene into a crosslinked sample having numerous linkages after long crosslinking times. In other words, the development in crosslink reaction enhances the network strength and results in the reduction of solvent diffusing ability.

However, it needs to be mentioned here that care must be taken when analysing the samples of low gel content by these extraction techniques. In this study, some gel outside the cage was observed when analysing the samples with low gel content. This could be related to the presence of heterogeneous crosslink network in such samples. This type of network is possible in the silane-crosslinked products since the silane crosslinking process is carried out when the polymer is in the solid state. This is unlike the peroxide crosslink where the crosslinking process generally takes place when the polymer is in the molten state, giving a more homogeneous crosslink network.

During xylene-extraction of samples crosslinked for a long period of time, a dense network of silane crosslink is formed and it behaves in a similar manner to that of C–C linkages produced from a peroxide crosslink reaction. Such a tight network could not be dissolved but is swollen by the solvent and remains as gel inside the cage. In the case of samples with loose networks, although such networks could not be dissolved by xylene they could pass through a mesh. Then, we could observe gel sticking outside the cage and in some cases in the extraction solvent. In other words, we might say that a 120-mesh cage recommended in ASTM

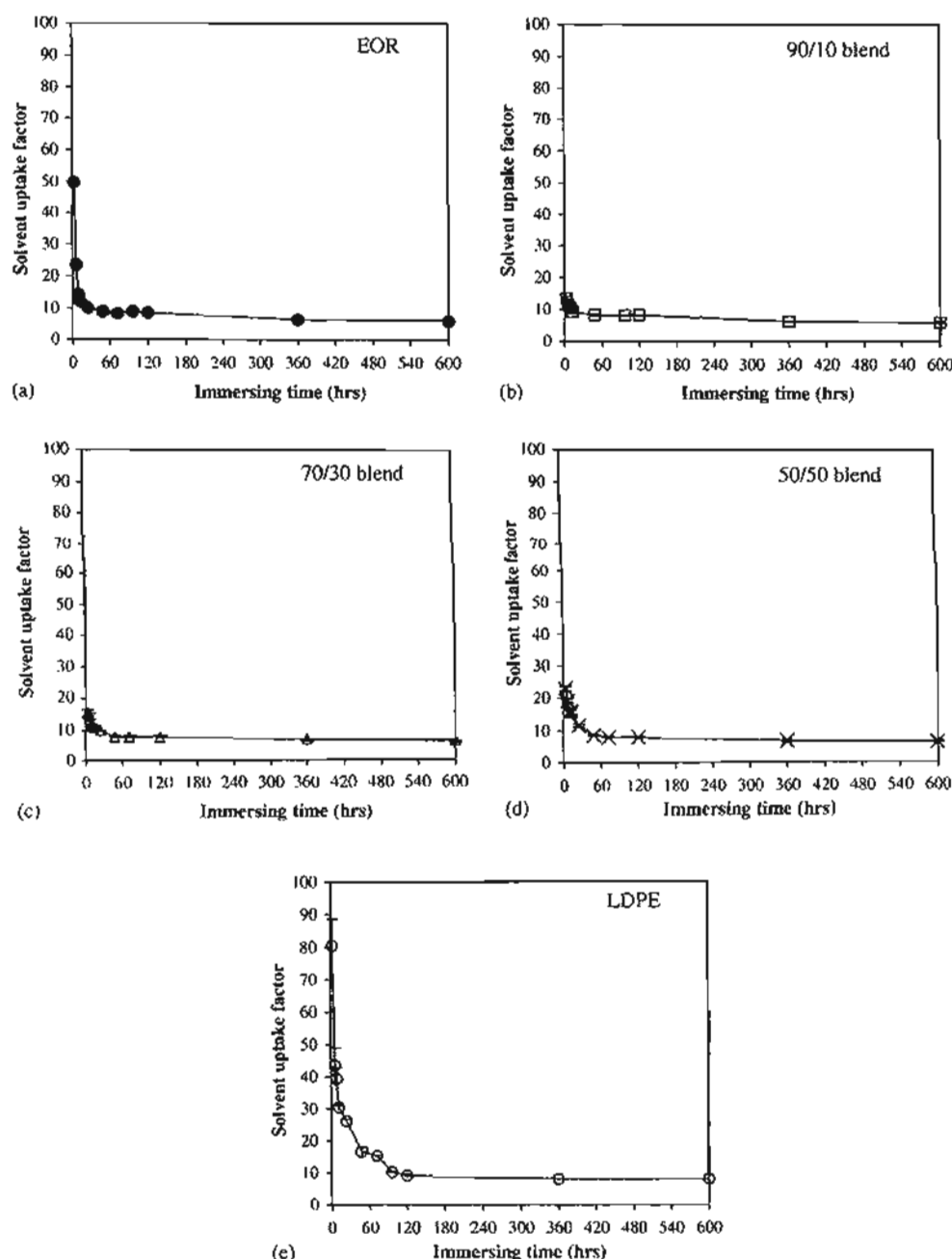


Fig. 5. Effect of immersing time on solvent uptake factor of various crosslinked samples: (a) EOR; (b) 90/10 blend; (c) 70/30 blend; (d) 50/50 blend; and (e) LDPE.

D2765 fails to completely entrap the whole cross-linked material under such circumstances.

Another approach for following the crosslinking reaction in a silane-water crosslinked material is the use of FTIR analysis. As mentioned earlier, during the crosslinking reaction, methoxysilane ( $\text{Si-OCH}_3$ )

groups were hydrolysed and condensed to form siloxane ( $\text{Si-O-Si}$ ) linkages. Either an increase in siloxane bands or a decrease in methoxysilane groups, therefore, infers an increase in crosslinking of materials. By following changes in intensities of these bands, the extent of crosslinking can be

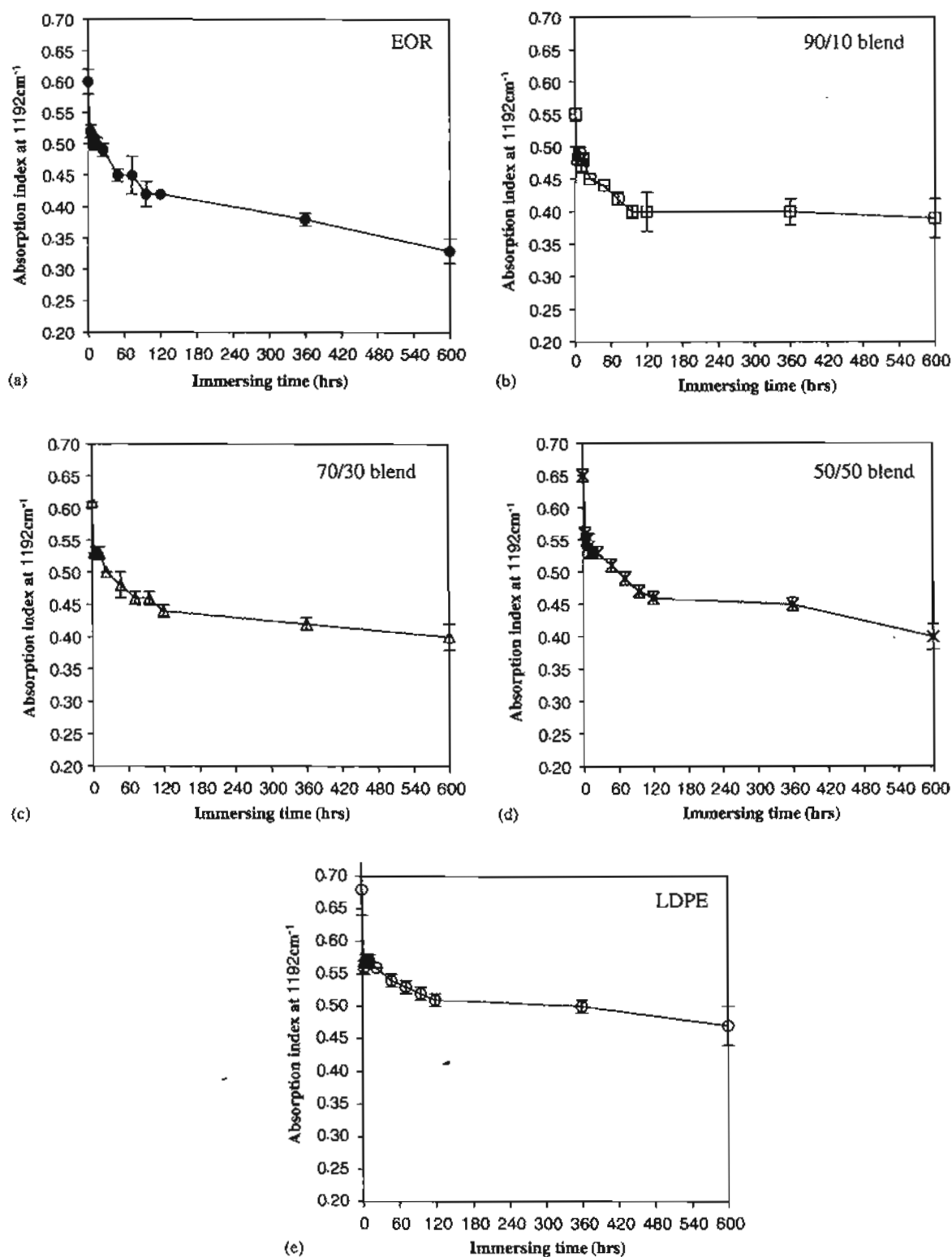


Fig. 6. Effect of immersing time on IR absorption index of various crosslinked samples: (a) EOR; (b) 90/10 blend; (c) 70/30 blend; (d) 50/50 blend; and (e) LDPE.

quantitatively determined. Unfortunately, the (Si–O–Si) band at  $1030\text{ cm}^{-1}$  appears as a shoulder on the larger band of (Si–OCH<sub>3</sub>) at  $1092\text{ cm}^{-1}$ , this makes difficulties in quantitative measurements of intensity of the (Si–O–Si) band. A large absorption band of (Si–OCH<sub>3</sub>) groups at  $1192\text{ cm}^{-1}$  was therefore followed. The results are then reported in terms of absorption index, which were calculated from the relative absorption peak intensity of the (Si–OCH<sub>3</sub>) groups at  $1192\text{ cm}^{-1}$  to that of the methyl group at  $1377\text{ cm}^{-1}$  as an internal reference.

Fig. 6 demonstrates plots of absorption index at  $1192\text{ cm}^{-1}$  obtained from the FTIR analysis as a function of immersing time. All samples show a decrease in absorption index of (Si–OCH<sub>3</sub>) bands with an increase in crosslinking time. This indicates an increase in siloxane linkages or more crosslink formation in the products after a longer time. These FTIR results agree very well with the previous gel content data.

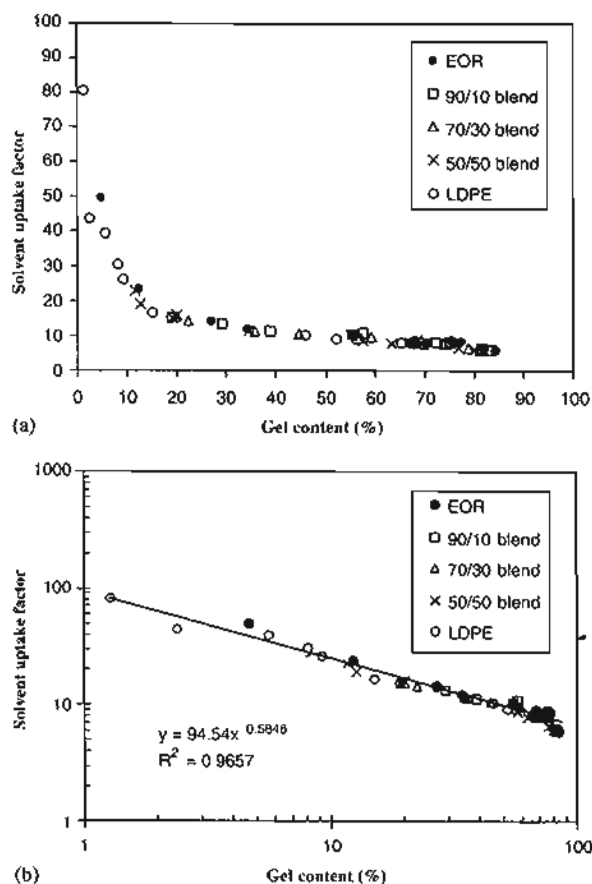


Fig. 7. (a) Relationship between solvent uptake factor and gel content. (b) Logarithmic plot of solvent uptake factor and gel content.

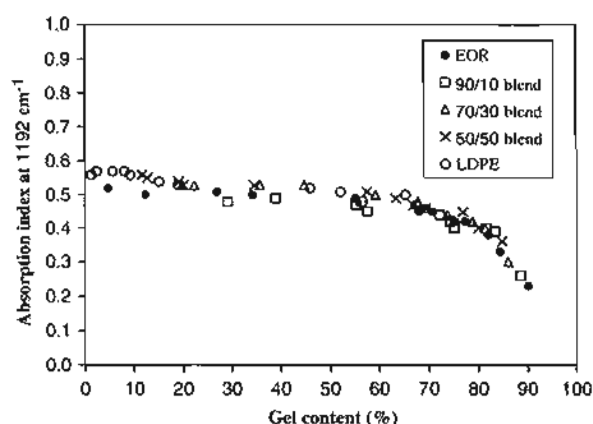


Fig. 8. Relationship between IR absorption index and gel content.

### 3.3. Correlation of results

It is the intent of this work to correlate the crosslink results obtained from the three investigating techniques. The plots of solvent uptake factor or FTIR absorption index as a function of gel content are demonstrated in Figs. 7 and 8, respectively. From Fig. 7a, it can be seen that all data points fall on one line for all investigated blends. A drastic decrease in solvent uptake factor is clearly seen as the content of gel in the samples increases, especially from 0% to 20%. This is reasonable since the gel points existed in the samples resist the taking-up of solvent. The gel content seems to be a dominating factor determining the solvent uptake factor. The crystalline portions in the blends show no significant effect. The relationship between solvent uptake factor and gel data is based on a power law regression as shown in Fig. 7b. A good relationship is found also between the FTIR absorption data and the gel content, which can be seen from Fig. 8. This illustrates its potential for characterisation of crosslink variations in the silane-crosslinked materials. This technique is also less time-consuming and needs no solvent so is more environmentally friendly compared to the gel content determination and solvent uptake factor methods.

### 4. Conclusions

Silane-water crosslinked EOR and EOR/LDPE blends were investigated for their degree of crosslinking. Characterising techniques used were the standard gel content determination method, the solvent uptake factor method, and FTIR analysis.

The results show that crosslinking time and content of crystalline portion in the materials play an important role on the degree and rate of crosslinking reaction. Comparing the three techniques investigated, it can be summarised that the measurement of gel content is a direct way to yield results on degree of crosslinking. However, care must be taken when analysing samples with low gel content by this technique. Quantitative characterisation of the FTIR data, especially a decrease in absorption intensity of methoxysilane groups, may not provide a direct crosslinking value but the technique is non-destructive and presents meaningful information on the progress of silane-water crosslinking reaction. The test is also less time-consuming and needs no solvent so is more environmentally friendly compared to the gel content determination and solvent uptake factor methods.

#### Acknowledgements

The authors would like to express their gratitude to the Thailand research Fund and the Commission on Higher Education for funding this project.

#### References

- [1] Y.T. Shieh, C.M. Liu, Silane grafting reactions of LDPE, HDPE, and LLDPE, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 3404.
- [2] M. Narkis, A. Tzur, A. Vaxman, H.G. Fritz, Some properties of silane-grafted moisture crosslinked polyethylene, *Polym. Eng. Sci.* 25 (1985) 857.
- [3] M. Celina, G.A. George, Characterization and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.* 48 (1995) 297.
- [4] W.K. Wong, D.C. Varrall, Role of molecular structure on the silane crosslinking of polyethylene: the importance of resin molecular structure change during silane grafting, *Polymer* 35 (1994) 5447.
- [5] K. Sirisinha, D. Meksawat, Comparison in processability, mechanical and thermal properties of ethylene-octene copolymer crosslinked by different techniques, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 1179.
- [6] K. Sirisinha, D. Meksawat, Changes in properties of silane-water crosslinked metallocene ethylene-octene copolymer after prolonged crosslinking time, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 901.
- [7] T. Hjertberg, M. Palmlof, B.A. Sultan, Chemical reactions in crosslinking of copolymers of ethylene and vinyltrimethoxy silane, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 1185.
- [8] M. Palmlof, T. Hjertberg, B.A. Sultan, Crosslinking reactions of ethylene vinyl silane copolymers at processing temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 1193.
- [9] K. Sirisinha, K. Kawko, Properties and characterization of filled poly (propylene) composites crosslinked through siloxane linkage, *Macromol. Mater. Eng.* 290 (2005) 128.
- [10] H. Huang, H.H. Lu, N.C. Liu, Influence of grafting formulations and extrusion conditions on properties of silane-grafted polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.* 78 (2000) 1233.
- [11] K. Sirisinha, D. Meksawat, Preparation and properties of metallocene ethylene copolymer crosslinked by vinyltrimethoxysilane, *Polym. Int.* 54 (2005) 1014.
- [12] S. Cartasegna, Silane-grafted/moisture-curable ethylene-propylene elastomers for the cable industry, *Rubber Chem. Technol.* 59 (1986) 722.
- [13] A.K. Sen, B. Mukherjee, A.S. Bhattacharyya, P.P. De, Kinetics of silane grafting and moisture crosslinking of PE and ethylene propylene rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 44 (1992) 1153.
- [14] I. Kelnar, M. Schatz, Silane cross-linking of PVC II. Influence of silane type and conditions on cross-linking by water, *J. Appl. Polym. Sci.* 48 (1993) 669.
- [15] J.S. Parent, K. Geramita, S. Ranganathan, R.A. Whitney, Silane-modified poly (ethylene-co-vinyl acetate): Influence of comonomers on peroxide-initiated vinylsilane grafting, *J. Appl. Polym. Sci.* 76 (2000) 1308.
- [16] S. Bensason, J. Minick, A. Moet, S. Chum, A. Hiltner, E. Baer, Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 34 (1996) 1301.



## เอกสารแนบ 2

**Silane-crosslinked ethylene-octene copolymer blends: Thermal ageing  
and crystallisation study**

Journal:	<i>Journal of Applied Polymer Science</i>
Manuscript ID:	draft
Wiley - Manuscript type:	Research Article
Keywords:	blends, crystallization, structure, ageing, crosslinking



# **Silane-crosslinked ethylene-octene copolymer blends:**

## **Thermal ageing and crystallisation study**

Kalyanee Sirisinha\* and Sirinya Chimdist

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University,

Rama VI Road, Bangkok 10400, Thailand

E-mail: sckpr@mahidol.ac.th

Tel: 66-2-2015155, Fax: 66-2-3547151

\*To whom correspondence should be addressed

## Abstract

Thermally stable materials could be achieved by crosslinking. This paper presents the thermal ageing and thermal-energy storage properties of ethylene-octene copolymer (EOR) and low-density poly(ethylene) (LDPE) blends as affected by silane-crosslinking. FTIR reveals a similar degree of silane-grafting among various blend compositions. However, the highest crosslink content was observed in EOR whereas the lowest was found for LDPE. From melting temperature and heat of fusion data, a linear relationship between amount of crystalline component and crosslink content was found. The decrease in crystallinity due to the crosslinking was very limited, implying a high thermal-energy storage capacity of the silane-crosslinked products and their good mechanical properties at room temperature. Furthermore, a strong ability to retain the properties after thermal ageing indicated good thermal stability of the materials.

**Key Words:** crosslinking; silane; ethylene copolymer; blend; thermal properties

## Introduction

Thermally stable materials are generally achieved by crosslinking. Crosslinked polymers, especially poly(ethylene), have become commonly used for a number of industrial applications, including wire and cable coating, hot-water piping insulation, and heat-shrinkable products. Different procedures may be used for the initiation of crosslinking. One of them is based on formation of silane crosslinkable material via free radical grafting of vinyl silane in the presence of peroxide. The silane-grafted polymer is then hydrolysed and crosslinked in the solid state by the formation of siloxane (Si-O-Si) linkages. The chemistry of the reaction is shown in Figure 1. Because of the technological importance, a number of research works have been carried out on this topic.<sup>[1-17]</sup>

Substantial changes in polymer structure and properties could occur during crosslinking process. However, extensive studies on this area are few and understandings on how siloxane crosslink network affects crystallisation and thermal properties of polymer remain matters of controversy. Transmission electron microscopy (TEM) studies of silane-grafted poly(ethylene), including high-density poly(ethylene) (HDPE), linear low-density poly(ethylene) (LLDPE), and low-density poly(ethylene) (LDPE) were carried out by Wong and Varrall.<sup>[11]</sup> Their results revealed the dramatic change in lamellae distribution and length of the silane-grafted polymers. The molecular structure change varied according to PE type.<sup>[11]</sup> The studies of Celina and George showed that silane crosslinking did not affect the properties of LDPE in the same manner as that on peroxide-crosslinked LDPE.<sup>[12]</sup> The melting temperature ( $T_m$ ) and enthalpy of silane- crosslinked polymers remained nearly

constant, whereas a drastic decrease in  $T_m$  and enthalpy was observed in peroxide-crosslinked samples. This result seemed to be in contrast with the findings of Shieh and Hsiao,<sup>[3]</sup> who reported multiple melting behaviour of silane-crosslinked LDPE. Two melting points were observed at about 107.0 and 94.0 °C and reported to be due to two crystalline structures, including sol (107.0 °C) and gel (94.0 °C) fractions in the crosslinked material. As the crosslinking time increased, the melting point of the gel fraction decreased, whereas the melting point of the sol fraction increased. In their work, peroxide-induced crosslinking also occurred simultaneously during the grafting reactions. This can complicate the assessment of crystallisation occurring in the silane-crosslinked material. Kuan et al. reported an improvement in mechanical properties of LLDPE after silane-water crosslinking. However, the increase of mechanical properties observed was found to be mainly due to the self-crosslinking of LLDPE during the silane-grafting process.<sup>[4]</sup>

In the present work, the characteristics of silane-crosslinked ethylene-octene copolymer (EOR) and low-density poly(ethylene) (LDPE) blends were investigated. The LDPE was incorporated to the system in order to improve blend stiffness and thermal properties. The silane-grafted samples were prepared by melt grafting of 5% vinyl trimethoxysilane (VTMS) in the presence of 0.1% dicumyl peroxide (DCP) in a twin-screw extruder under the conditions where self-crosslinking reaction due to the presence of peroxide could be avoided. The grafted products were then analysed using FTIR analysis. The polymers were crosslinked in hot water in the absence of catalyst. By this way, the progress in crosslink reaction could be monitored and the influence of the formed crosslink network on crystallisation, tensile properties, thermal ageing and thermal energy storage ability of the polymers can be solely determined.

## Experimental

### Materials

EOR (Engage E8003) with a MFI of  $1.0 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ , was purchased from DuPont Dow Elastomer Co., Ltd. (Wilmington, USA). LDPE (LD2022) with a MFI of  $0.25 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$  was supplied by Thai Petrochemical Industry Public Co., Ltd., Bangkok, Thailand. The peroxide and silane used were DCP and VTMS, respectively. All chemicals were purchased from Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Switzerland) and used without purification.

### Sample Preparation

#### *Preparation of polymer blend*

Various blends were prepared by melt-mixing of EOR and LDPE in an intermeshing co-rotating twin-screw extruder (PRISM TSE 16, Staffordshire, UK). The barrel temperatures were set in the range of 160-200°C. The screw speed was kept constant at 170 rpm. The concentrations of LDPE in the blends were varied in 0, 10, 30, 50, and 100 % weight.

#### *Preparation of silane-water crosslinked polymer*

The silane-grafting reaction of EOR blends were carried out in molten state using a co-rotating twin-screw extruder (PRISM TSE16, Staffordshire, UK). The diameter of the screw was 16 mm and the ratio of length to diameter (L/D) was 25. The extruder was operated at a speed of 30 rpm with a sequence of segment temperatures at 160, 200, 170, 170 and 170 °C from feed zone to die zone. The total reaction was finished within 5 min. This condition was proved to yield a high grafting efficiency without

the peroxide-induced crosslinking as a side reaction.<sup>15-61</sup> To conduct a silane-water crosslinking reaction, the grafted samples were immersed in hot water at 70 °C for a specified time. In this study, no catalyst was used for accelerating the crosslinking reaction.

## Characterisation

### *FTIR analysis of silane-grafted polymer*

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy was used to analyse the presence of silane in the grafted products. Films (50 µm thick) were prepared by hot pressing at 190 °C. Prior to FTIR measurements, the films were washed with an excess volume of acetone to remove unreacted silane and residual peroxide. The IR spectra were then recorded using a Perkin Elmer system 2000 FTIR spectrometer (Boston, MA) in the range of 600-4,000 cm<sup>-1</sup> with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>.

### *Gel content analysis*

The content of gel or insoluble fraction of water-crosslinked material after solvent extraction was determined according to ASTM D2765-01. The sample of about 0.3 g was wrapped in a 120 mesh stainless steel cage and extracted in refluxing xylene containing 1% of antioxidant (Irganox 1010, Ciba-Geigy) for 6 hr. After extraction, the samples were weighed after being dried in a vacuum oven until constant weight. The gel content was calculated using the following equation.

$$\% \text{ Gel content} = \frac{\text{final weight of sample}}{\text{initial weight of sample}} \times 100 \quad (1)$$

It is noted that all grafted samples that had not been water-crosslinked contained no gel.



### ***Differential Scanning Calorimetry (DSC)***

To study the effect of crosslink on crystallisation and structure of EOR blends, the thermal behaviours of the samples before and after crosslinking were analysed using a Perkin-Elmer DSC-7 (Boston, MA). The test specimens ( $5 \pm 1$  mg) were heated from 50 to 150 °C at a scan rate of 20 °C.min<sup>-1</sup>. The temperature was then maintained at 150 °C for 5 min before cooling to 50 °C at the same rate.

### ***Thermal Gravimetric Analysis (TGA)***

A Perkin-Elmer TGA-7 thermal gravimetric analyser (Boston, MA) was used for the thermal decomposition investigation. The apparatus was continually flushed with nitrogen gas. A sample ( $5 \pm 1$  mg) was placed in a platinum sample pan, then heated to 600 °C at the rate of 20 °C.min<sup>-1</sup>. The weight percentages of samples were measured as a function of temperature.

### ***Thermal ageing test***

The dumbbell specimens of 1 mm thick were stamped cut from a compression-moulded sheet and then crosslinked in hot water at 70 °C for 120 hr. The crosslinked specimens were then hang in a hot-air oven at 110 °C for 12 hr, before measuring their tensile properties. The tensile test was carried out using an Instron tensile tester Model 5569, with a crosshead speed of 500 mm.min<sup>-1</sup> and a 1 kN load cell.

## Results and discussion

### Silane grafted EOR/LDPE blends

Figure 2 shows the FTIR spectra of unmodified EOR and silane-grafted EOR samples. The characteristic peaks of EOR at 1377 and 1465  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the C-H bending vibrations of the methyl and methylene groups of EOR, respectively. After the grafting reaction, three additional peaks corresponding to the trimethoxysilane ( $\text{Si-OCH}_3$ ) groups of the grafted samples can be seen at 798, 1092, and 1192  $\text{cm}^{-1}$ . The grafting index in various samples were determined by calculating the ratio of absorbance of the 1092  $\text{cm}^{-1}$  band, corresponding to the  $\text{Si-OCH}_3$  group in the grafted polymer, to the absorbance of the methyl group band at 1377  $\text{cm}^{-1}$ , which was used as the internal reference in the normalisation of the different spectra. The reported values were obtained, averaging at least five measurements in different points of the samples. The calculated grafting degree of EOR, LDPE, and their blends demonstrated in Table 1 shows only slight difference among these samples. Considering the energy required for bond breaking, the homolytic bond dissociation energies for hydrogen attached to primary, secondary, and tertiary carbons are 410, 397, and 385  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively.<sup>[18]</sup> Thus, the least energy needed for a free radical to abstract hydrogen is from a tertiary carbon among the three kinds of carbons. Compared the two polymers used, the LDPE has a long branch structure having the number of branch in the range of 20-30 methyl groups per 1000 carbons.<sup>[18]</sup> In the case of EOR which is one of the LLDPE groups, it usually has the number of short chain branching in the range of 20-50 methyl groups per 1000 carbon.<sup>[19]</sup> For the LLDPE with a similar octene content to that in the EOR used in this study (7 %mol), Parent et al. reported a structure with 31 tertiary carbons per 1000 carbons.<sup>[20]</sup> Due to a similar structure between the two

polymers used in this study and a small amount of silane (5%) used in the reaction, only slight difference in grafting degree is found among various blend compositions.

### **Crosslinking of silane-grafted EOR/LDPE blends**

After conducting a crosslink reaction in water, the contents of gel in various EOR/LDPE blend samples were determined as a function of immersing time. As expected, the content of gel increases with increasing the crosslinking time (Figure 3). All samples show similar trend but with different magnitudes of gel content obtained. Although containing similar grafting degree, the EOR yields a higher gel content of 85 % while the LDPE shows only 67 % gel after 600 hr of crosslinking time. In the blend systems, the maximum contents of gel decrease with increasing the LDPE concentrations, i.e. 83, 81, 80 % gel in the case of 90/10, 70/30, and 50/50 blends, respectively. In this study, a linear relationship is observed between crosslink content and amount of crystalline component in the blends shown in Figure 4. Not only the crosslinking degree, but also the rate of crosslinking varies among the blend samples. For a particular blend, the crosslinking rate is comparatively high in the early stage of crosslinking process and slows down thereafter. By analysing the slope in the initial stage of the graph, the crosslinking rate can be estimated. The rate of crosslinking of EORs approximately 6 times higher than that of LDPE. Substitution of EOR by LDPE in the blend, therefore, causes some changes in crosslinking rate. As a content of LDPE in the blends increases, rate of crosslinking decreases systematically. The reason for this observation is believed to be due to a lower rate of water diffusion in LDPE during the crosslinking reaction, brought about by its higher amount of crystalline portion.

### ***Melting and crystallisation behaviours***

The melting and crystallisation behaviours of EOR/LDPE blends are illustrated in Figure 5. The DSC results are summarised in Table 1. The unmodified EOR shows a broad melting thermogram ranging from 60 to 100 °C. The broad endotherm observed in this sample is believed to be due to the distribution in length of crystallisable ethylene sequence imposed by the placement of non-crystallisable comonomer units along the chains, as a consequence, a broad distribution of crystal sizes in this polymer. In contrast to EOR, LDPE shows a sharp melting peak with a  $T_m$  of 111 °C. In the EOR/LDPE (90/10) blend, a wide melting endotherm ranging from 60 to 115 °C is observed. This may be due to a variation in crystal sizes in the system. When increasing the LDPE concentrations further, the  $T_m$  peaks of the blends increase and shift toward the  $T_m$  of LDPE. Not only the  $T_m$ , but also the values of  $\Delta H_f$ ,  $T_c$  and  $T_{c\text{ onset}}$  increase systematically upon increasing the LDPE concentrations in the blends. The grafted silane shows only slight effect on the melting and crystallisation behaviours of the blends as shown in Table 1.

Figure 6a demonstrates the DSC heating thermograms of EOR samples before and after conducting a crosslinking reaction. It is interesting to see a sharp melting endotherm of the crosslinked EOR sample showing a  $T_m$  peak at 87 °C, which is unlike to that observed for the unmodified EOR sample. These results infer that recrystallisation of some chain segments may occur during conducting a crosslinking reaction and leads to some changes in polymer microstructure. To verify if the conditions used in the crosslinking process induce changes in crystal structure of the silane-grafted polymers and how do the crosslinking and crystallisation processes interfere with each other, some selected samples were annealed under the same testing

condition as that used in the crosslinking process. The DSC analyses on the annealed samples were then carried out. An endotherm which is similar to that observed for the crosslinked product is clearly seen in the annealed sample. During a long crosslinking time, any chain segments that are long enough to crystallise have sufficient time for recrystallisation process and form into a more well-defined crystal structure. This finding is also observed in the blend systems. Clearly, the split of the  $T_m$  peaks of EOR and LDPE is observed in the DSC thermograms of the 70/30 and 50/50 blends. Example of DSC thermogram of the crosslinked 70/30 blend is shown in Figure 6b. The crosslinked samples and annealed samples of all blend series show only slight difference in the  $T_m$ ,  $T_c$ ,  $T_{c\text{ onset}}$ , and  $\Delta H_f$  values (Table 2). This suggests an important point that silane crosslink does not disturb the recrystallisation process of the blends. Silane crosslink is, therefore, believed to preferentially take place in the amorphous region.

### ***Thermal stability and energy storage capacity***

An investigation on thermal stability of the crosslinked products using thermogravimetric analysis (TGA) was performed. The decomposition temperatures ( $T_d$ ) of all blends before and after crosslink are shown in Table 2. The decomposition temperature of EOR is observed at 473 °C, whereas LDPE shows the decomposition temperature at 490 °C. By incorporating LDPE into the system, the decomposition temperatures of the blends shift slightly to higher temperatures. The thermal degradation undergoes and completes at around 550 °C, with no residue at the end of the degradation. The presence of silane crosslink increases the decomposition temperatures of the blends to some extent, in particular those with higher concentrations of EOR. Insignificant increase in the decomposition temperature is

found for LDPE system. This could be due to a lower degree of crosslinking in this system, compared to that in EOR. Correlations between thermal stability and crosslink density have been studied with contradictory results in the literature.<sup>[21-23]</sup> For peroxide-crosslinked system, Krupta and Luyt reported a similar decomposition temperature for LLDPE/wax blends containing different crosslink densities.<sup>[21]</sup> Zong et al. found that the silane crosslinked LLDPE samples were more stable than the uncrosslinked LLDPE.<sup>[22]</sup> The thermal stability of the crosslinked polymer was enhanced with increasing gel content. By contrast, Khonakdar et al. reported that the thermal stability of the HDPE was independent of the crosslinking.<sup>[23]</sup>

Thermally stable materials are generally achieved by crosslinking. These materials do not undergo melt flow even heated above the crystalline melting temperature. However, one of the drawbacks of crosslinking is a reduction in polymer crystallinity and heat of fusion.<sup>[7, 13]</sup> In some applications such as insulation for heat exchanger unit, a material with high thermal-energy storage capacity is needed. To investigate the effect of crosslink on energy storage ability of polymer, the retention of  $\Delta H_f$  (or %  $\Delta H_f$  retained) of polymer after crosslinking reaction is determined using the following equation.

$$\% \Delta H_f \text{ retained} = \frac{\Delta H_f \text{ of crosslinked sample}}{\Delta H_f \text{ of pure polymer}^*} \times 100 \quad (2)$$

\*The pure polymer used was subjected to the same conditions as the crosslinked samples.

For peroxide crosslinked polymers, significant drop in  $\Delta H_f$ <sup>[18, 23-25]</sup> and %  $\Delta H_f$  retained<sup>[18, 26]</sup> was reported. This was due to the fact that peroxide-crosslinking is performed

above the melting temperature of the polymer crystallites. Crosslinks play the role of defect centres which impede the folding of polymer chains, resulting in a decrease in the sizes of the lamellar crystals.<sup>[25]</sup> In this study, silane-crosslinking causes very slight disturbance on the crystallisation of LDPE and 50/50 blend samples, the values of %  $\Delta H_f$  retained of 92 and 95 were observed in those samples, respectively. In the case of crosslinked EOR, 90/10, and 70/30 blends, no loss in crystallinity due to crosslinking was observed. Those samples show 100 %  $\Delta H_f$  retained. Therefore, it could be said that all silane-crosslinked samples investigated in this study have their strong potential to be used for thermal-energy storage applications.

### ***Thermal ageing properties***

In this study, the tensile behaviours of all silane-crosslinked blends before and after conducting an ageing test at 110 °C were characterised. It needs to be mentioned here that under this ageing experiment, all of the uncrosslinked blends fail to withstand the heat. This is as expected since the ageing temperature used is higher than the melting temperature of the EOR/LDPE blends. The uncrosslinked samples deform and flow upon heating in a hot-air oven for a short period of time. Apparently, only the crosslinked materials can withstand such a high temperature environment. Figure 7 shows the results of tensile property after thermal ageing experiment. The reduction in tensile modulus and strength was observed after thermal ageing. Such a reduction is more obvious in LDPE than in EOR even though the ageing temperature used in the study (110 °C) is twenty degree higher than the  $T_m$  of EOR (87 °C). The silane-crosslinked blends with higher EOR concentrations exhibit better ability to retain their properties after ageing test than those with lower EOR concentrations. This points out

that the degree of crosslinking plays significant role in controlling the high temperature properties of polymer.

## **Conclusions**

Various silane-water crosslinked EOR/LDPE blends were prepared under the conditions where self-crosslinking of EOR and LDPE induced by peroxide during reactive extrusion could be negligible. The crosslinked products were characterised for their thermal properties using several techniques including FTIR, DSC, TGA, tensile and ageing test. The degree of crosslinking, as determined by the content of gel, increased with increasing the crosslinking time. The crosslinking degree and rate was found to depend strongly on the amount of crystalline and amorphous portions in the blends. DSC results reveal that recrystallisation of some chains occurs simultaneously during conducting the crosslink reaction. The silane-crosslinked products exhibit good thermal stability and energy storage ability. After ageing test, all uncrosslinked materials fail to withstand the ageing heat. This is unlike to the crosslinked samples. The extent of crosslinking is found to play a major role in the high temperature properties of polymer.

## **Acknowledgements**

The authors would like to express their gratitude to the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education for funding this project.



## References

- [1] Wong WK, Varrall DC. Role of molecular structure on the silane crosslinking of polyethylene: the importance of resin molecular structure change during silane grafting. *Polymer* 1994;35:5447-52.
- [2] Celina M, George GA. Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene. *Polym Degrad Stab* 1995;48:297-312.
- [3] Shieh YT, Hsiao KI. Thermal properties of silane-grafted water-crosslinked polyethylene. *J Appl Polym Sci* 1998;70:1075-82.
- [4] Kuan H-C, Kuan J-F, Ma C-CM, Huang JM. Thermal and mechanical properties of silane-grafted water-crosslinked polyethylene. *J Appl Polym Sci* 2005;96:2383-91.
- [5] Sirisinha K, Meksawat D. Preparation and properties of metallocene ethylene copolymer crosslinked by vinyltrimethoxysilane. *Polym Int* 2005;54:1014-20.
- [6] Sirisinha K, Chimdist S. Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials. *Polym Test* 2006;25:518-26.
- [7] Sirisinha K, Meksawat D. Changes in properties of silane-water crosslinked metallocene ethylene-octene copolymer after prolonged crosslinking time. *J Appl Polym Sci* 2004;93:901-6.
- [8] Sirisinha K, Meksawat D. Comparison in processability and mechanical and thermal properties of ethylene-octene copolymer crosslinked by different techniques. *J Appl Polym Sci* 2004;93: 1179-85.
- [9] Palmlof M, Hjertberg T, Sultan BA. Crosslinking reactions of ethylene vinyl silane copolymers at processing temperatures. *J Appl Polym Sci* 1991;42:1193-203.

- [10] Narkis M, Tzur A, Vaxman A, Fritz HG. Some properties of silane-grafted moisture-crosslinked polyethylene. *Polym Eng Sci* 1985;25:857-862.
- [11] Sirisinha K, Kawko K. Crosslinkable polypropylene composites made by the introduction of silane moieties. *J Appl Polym Sci* 2005;97:1476-1483.
- [12] Sirisinha K, Kawko K. Properties and characterisation of filled poly(propylene) composites crosslinked through siloxane linkage. *Macromol Mater Eng* 2005;290:128-35.
- [13] Cartasegna S. Silane-grafted/moisture-curable ethylene-propylene elastomers for the cable industry. *Rubber Chem Technol* 1986;59:722-39.
- [14] Zhang G, Wang G, Zhang J, Wei P, Jiang P. Performance evaluation of silane crosslinking of metallocene-based polyethylene-octene elastomer. *J Appl Polym Sci* 2006;102:5057-61.
- [15] Ritums JE, Mattozzi A, Gedde UW, Hedenqvist MS, Bergman M, Palmlof M. Mechanical properties of high-density polyethylene and crosslinked high density polyethylene in crude oil and its components. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*. 2006;44:641-48.
- [16] Hjertberg T, Palmlof M, Sultan BA. Chemical reactions in crosslinking of copolymers of ethylene and vinyltrimethoxy silane. *J Appl Polym Sci* 1991;42:1185-92.
- [17] Huang H, Lu HH, Liu NC. Influence of grafting formulations and extrusion conditions on properties of silane-grafted polypropylene. *J Appl Polym Sci* 2000;78:1233-8.
- [18] Saunders KJ. Organic polymer chemistry, 2<sup>nd</sup> ed. New York: Chapman and Hall; 1973.
- [19] Brandrup J, Immergut EH. Polymer Handbook, 3<sup>rd</sup> ed. New York: Wiley; 1989.

- [20] Parent JS, Cirtwill S, Penciu A, Whitney RA, Jackson P. 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutane mediated grafting of vinyltriethoxysilane to polyethylene: a novel radical initiation system. *Polymer* 2003;44:953-61.
- [21] Krupa I, Luyt AS. Thermal properties of uncross-linked and cross-linked LLDPE/wax blends. *Polym Degrad Stab* 2000;70:111-7.
- [22] Zong R, Wang Z, Liu N, Hu Y, Liao G. Thermal degradation kinetics of polyethylene and silane-crosslinked polyethylene. *J Appl Polym Sci* 2005;98:1172-9.
- [23] Khonakdar HA, Morshedian J, Wagenknecht U, Jafari SH. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer* 2003;44:4301-9.
- [24] Ramos VD, da Costa HM, Pereira AO, Rocha MCG, Gomes AS. Study of low concentrations of dicumyl peroxide on the molecular structure modification of LLDPE by reactive extrusion. *Polym Test* 2004;23:949-55.
- [25] Lazar M, Rado R, Rychly J. Crosslinking of polyolefins. *Adv Polym Sci* 1990;95:149-97.
- [26] Isac SK, George KE. Reactive processing of polyethylenes on a single screw extruder. *J Appl Polym Sci* 2001;81:2545-9.

## Figure Captions

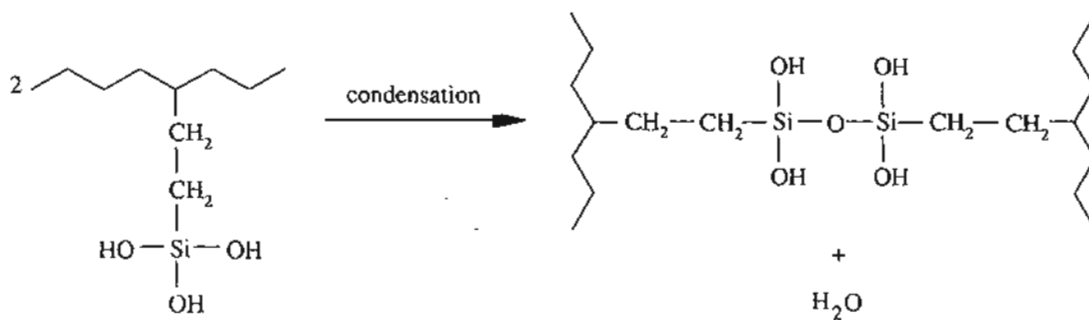
- Figure 1 Silane-water crosslinking reaction
- Figure 2 FTIR spectra of unmodified EOR and silane-grafted EOR
- Figure 3 Gel content as a function of immersing time for EOR/LDPE blends
- Figure 4 Relationship between gel content and crystallinity in various crosslinked blends
- Figure 5a DSC heating thermograms of various EOR/LDPE blends
- Figure 5b DSC cooling thermograms of various EOR/LDPE blends
- Figure 6a DSC heating thermograms of unmodified EOR, annealed EOR, and crosslinked EOR samples
- Figure 6b DSC heating thermograms of EOR/LDPE (70/30) blend, its annealed sample, and crosslinked sample
- Figure 7 Tensile properties of crosslinked blends before and after thermal-ageing test (a) modulus, and (b) tensile strength

**Table 1** Melting temperature ( $T_m$ ), enthalpy of fusion ( $\Delta H_f$ ), crystallisation temperature ( $T_c$ ), and onset temperature of crystallisation ( $T_{c \text{ onset}}$ ) of unmodified and various grafted EOR/LDPE blends

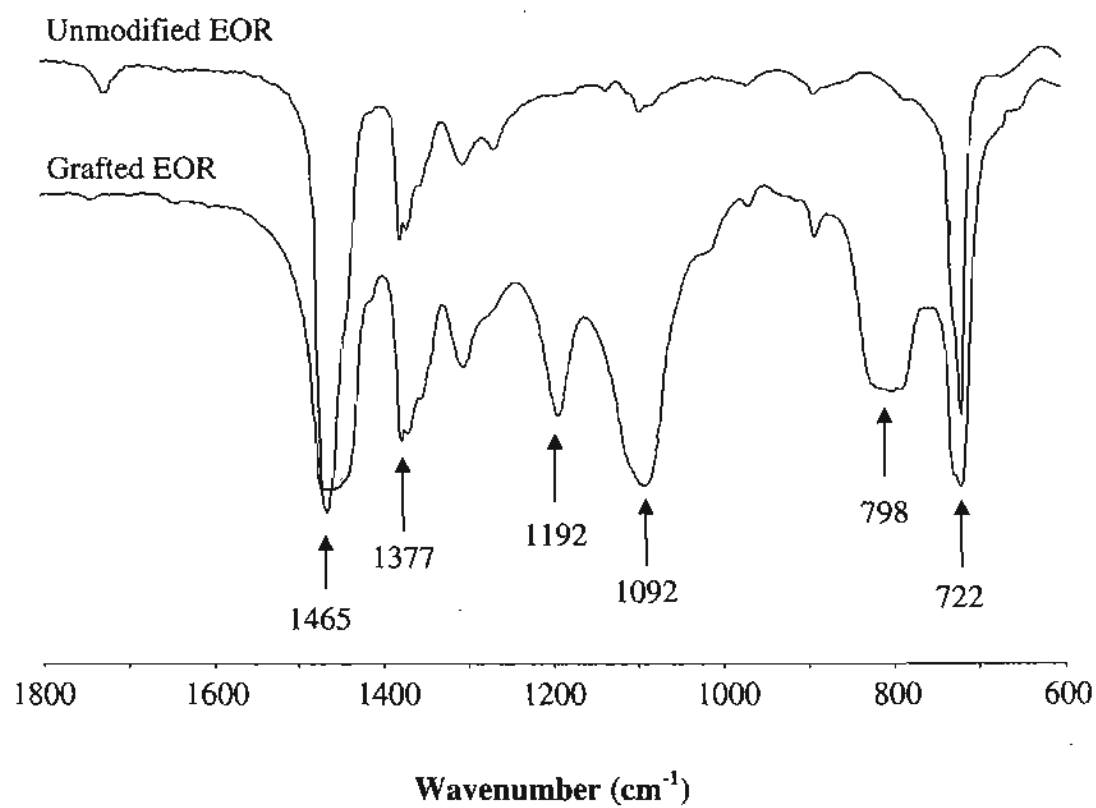
System	LDPE (%)	Grafting index	$T_m$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$T_{c \text{ onset}}$ (°C)
Unmodified blends	0	-	60-100	23.8	56.1	60.4
	10	-	65-115	23.5	70.2	74.1
	30	-	108.1	39.1	80.8	93.6
	50	-	110.0	57.5	88.8	95.0
	100	-	111.1	90.6	93.7	97.7
Grafted blends	0	2.87	60-100	19.6	58.7	63.8
	10	2.71	65-115	21.5	66.4	74.8
	30	2.94	105.6	36.5	79.1	91.9
	50	3.23	108.7	48.7	86.3	94.6
	100	2.81	111.1	81.8	92.7	97.7

**Table 2** Melting temperature ( $T_m$ ), enthalpy of fusion ( $\Delta H_f$ ), crystallisation temperature ( $T_c$ ), onset temperature of crystallisation ( $T_{c \text{ onset}}$ ), decomposition temperature ( $T_d$ ) and percentage of  $\Delta H_f$  retained of crosslinked and annealed EOR/LDPE blends after being crosslinked for 120 hrs

System	LDPE (%)	Gel (%)	$T_{m1}, T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$T_{c \text{ onset}}$ (°C)	$T_d$ (°C)	% $\Delta H_f$ retained
Crosslinked blends	0	77	87.0	33.1	58.5	63.4	491	100
	10	75	88.0	37.9	66.9	74.5	484	100
	30	74	87.1, 103.6	51.5	79.3	92.1	483	100
	50	69	87.2, 105.4	70.8	86.8	95.2	486	95
	100	52	109.1	99.6	93.0	98.2	491	92
Annealed blends	0	-	86.7	31.8	56.2	60.3	473	NA
	10	-	86.1	34.9	69.7	77.4	477	NA
	30	-	85.6, 106.7	50.1	78.7	89.8	479	NA
	50	-	88.8, 110.0	74.3	88.3	94.8	492	NA
	100	-	110.3	107.8	94.1	97.6	490	NA

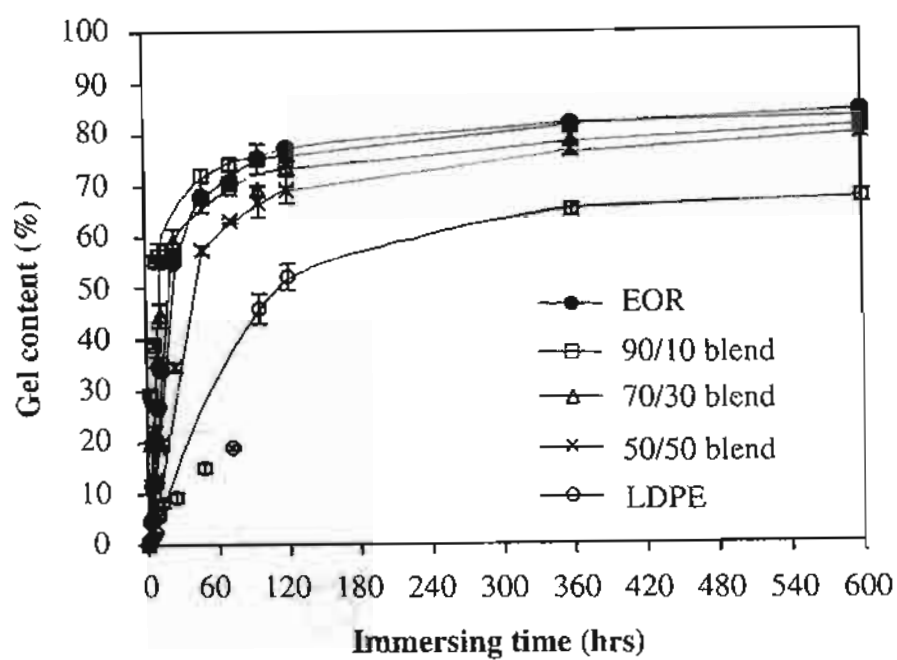


**Figure 1** Kalyanee Sirisinha and Sirinya Chimdist

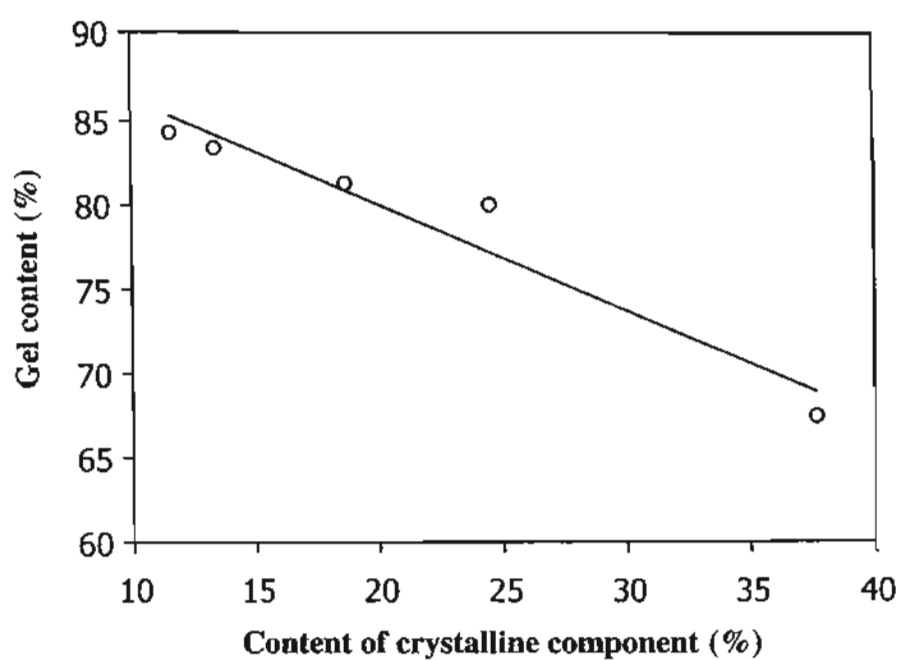


**Figure 2** Kalyanee Sirisinha and Sirinyà Chimdist

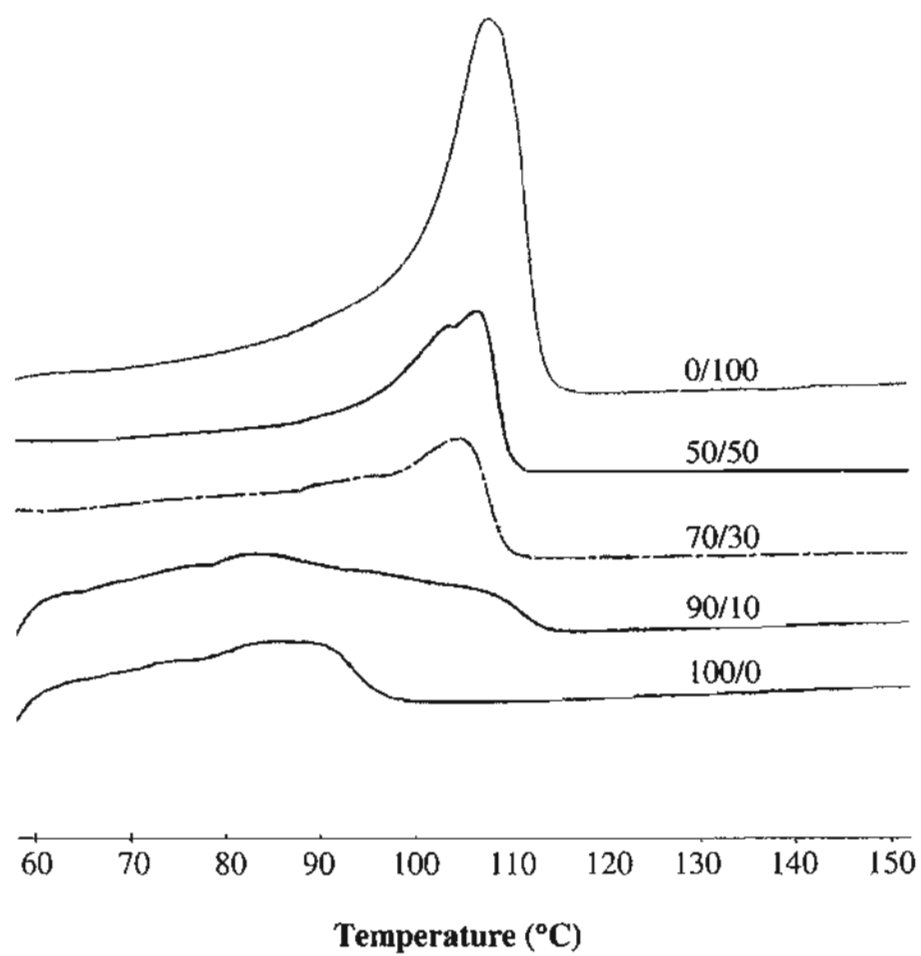




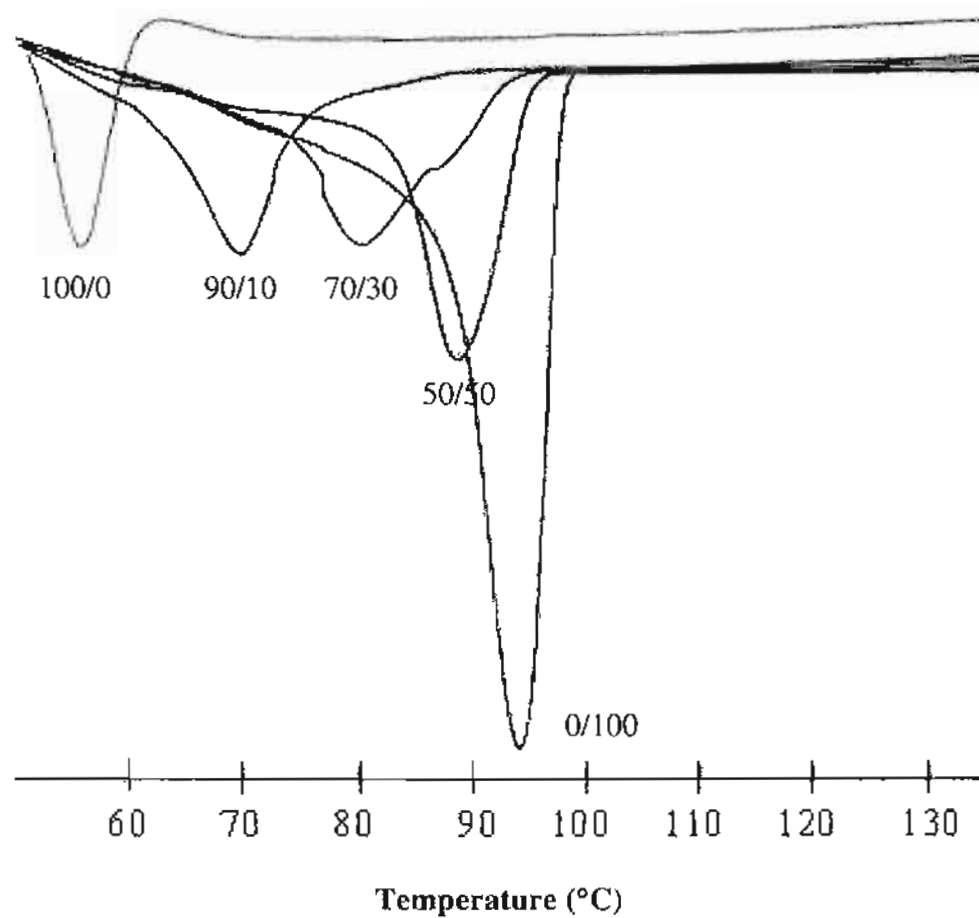
**Figure 3** Kalyanee Sirisinha and Sirinya Chimdist



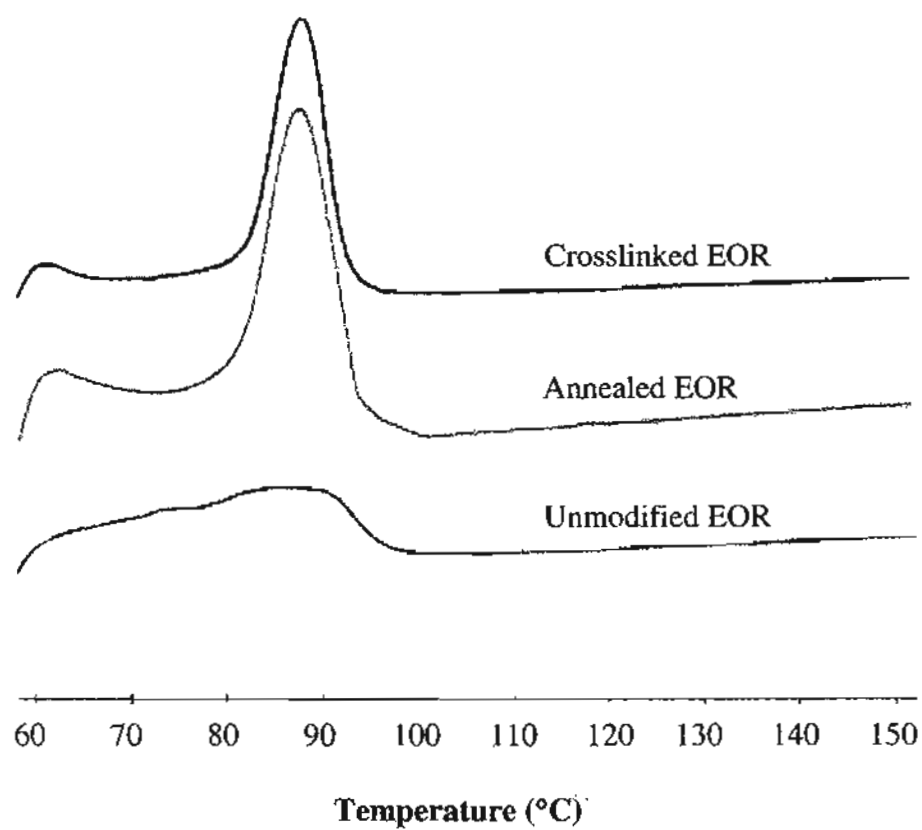
**Figure 4** Kalyanee Sirisinha and Sirinya Chimdist



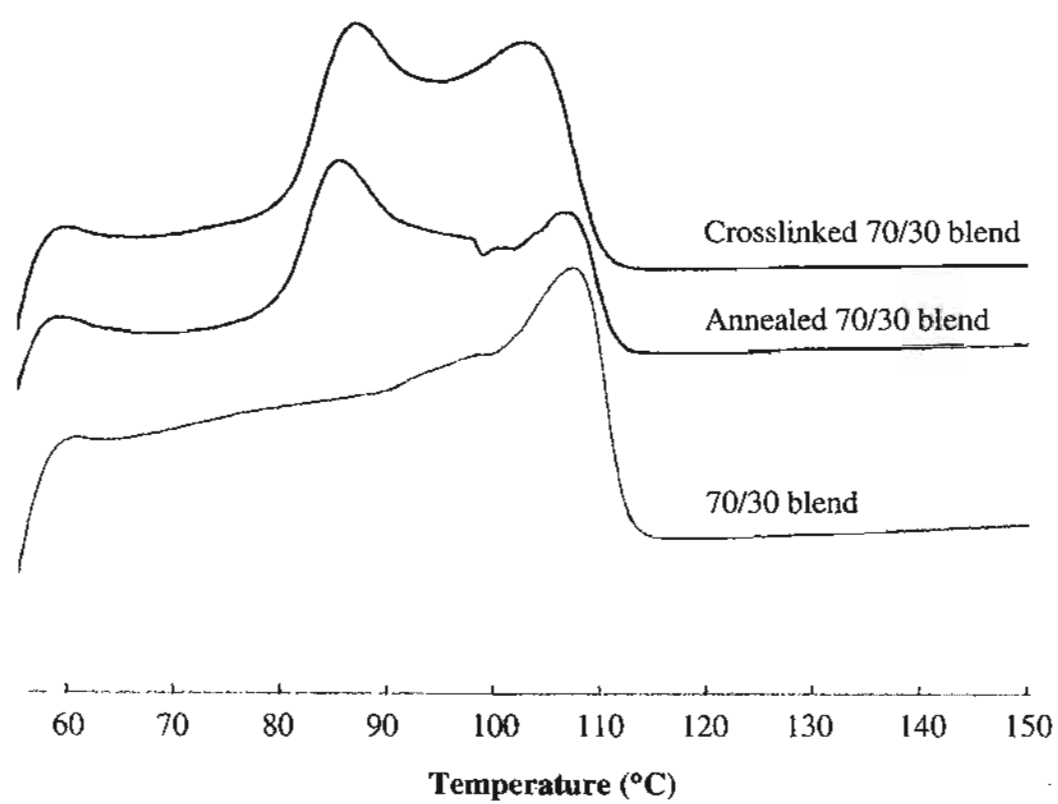
**Figure 5a** Kalyanee Sirisinha and Sirinya Chimdist



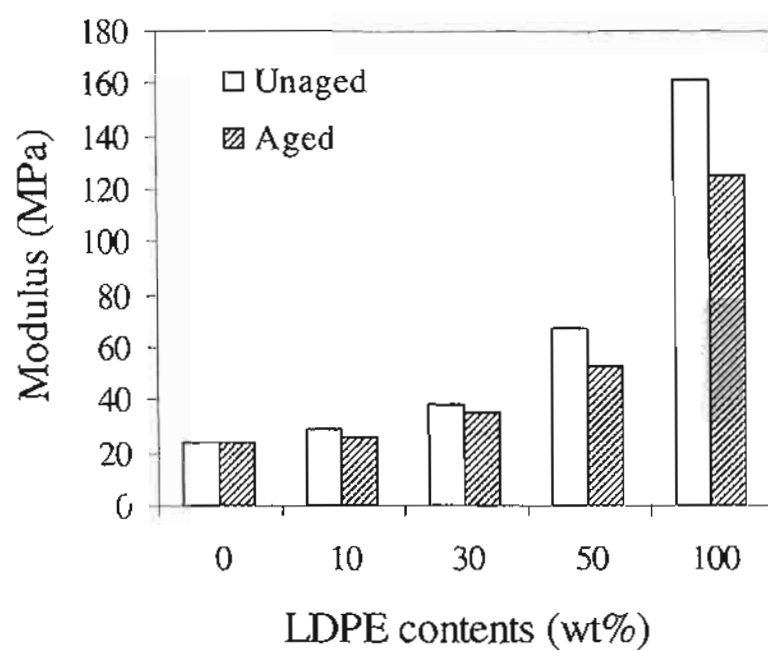
**Figure 5b** Kalyanee Sirisinha and Sirinya Chimdist



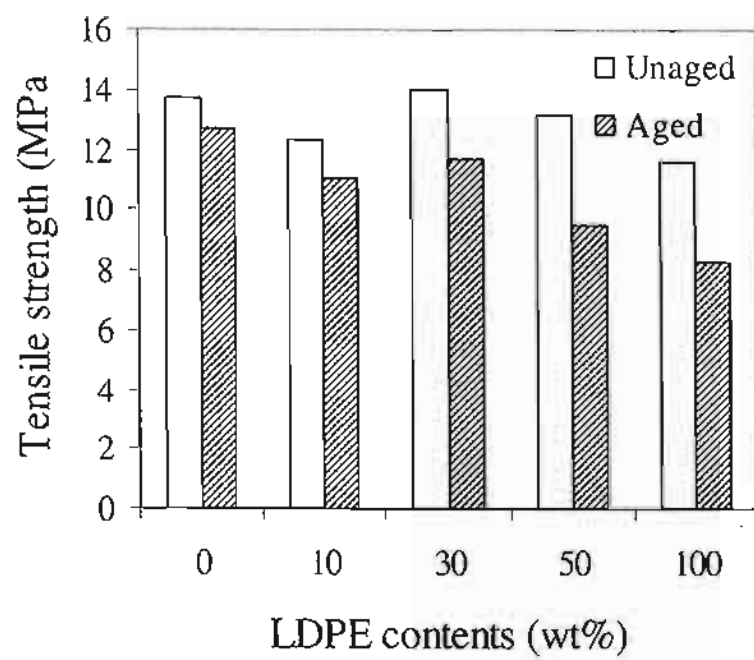
**Figure 6a** Kalyanee Sirisinha and Sirinya Chimdist



**Figure 6b** Kalyanee Sirisinha and Sirinya Chimdist



**Figure 7a** Kalyanee Sirisinha and Sirinya Chimdist



**Figure 7b** Kalyanee Sirisinha and Sirinya Chimdist



### เอกสารแนบ 3

Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Progress of silane crosslink reaction of ethylene-octene copolymer as revealed by infrared spectroscopy and rheological measurements

Article Type: Regular Article

Section/Category: Physics of Polymers

Keywords: Ethylene-octene copolymer; Crosslinking; Silane

Corresponding Author: Mrs Kalyanee Sirisinha, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Mahidol University

First Author: Kalyanee Sirisinha, Ph.D.

Order of Authors: Kalyanee Sirisinha, Ph.D.; Walailuck Kamphunthong, M.Sc.

Abstract: The progress of crosslink reaction of metallocene ethylene-octene copolymer grafted with vinyl trimethoxysilane was studied on a thick specimen. Changes in the concentrations of certain functional groups in different regions as a result of crosslink reaction were followed using attenuated and transmission infrared spectroscopy. The evolution of gel content and crosslink density was analysed for the structure of crosslink formed along the progress of reaction. Infrared results illustrate a heterogeneous crosslink network in the system. The crosslinking process starts with the hydrolysis of methoxy groups in the near-surface layer, proceeding in a diffusion manner. The internal crosslink begins when water molecules are sufficient in the surroundings. A water by-product from the condensation reaction plays an essential part in this centre region. The rheological data and gel results revealed that a tighter network is formed within an existing gel. As the network becomes denser and stronger, the materials act more like elastic and show an improvement in ability for recovery process. However, due to a tight network, water diffusion decreases and immobilization of chain segments disallows conformations necessary for crosslink reaction. As a result, a number of hydrolysable groups and silanol groups are still left for the reaction even after a long crosslinking time.

Progress of silane crosslink reaction of ethylene-octene copolymer as revealed by  
infrared spectroscopy and rheological measurements

Kalyanee Sirisinha\* and Walailuck Kamphunthong

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University,

Rama VI Road, Bangkok 10400, Thailand

E-mail: sckpr@mahidol.ac.th

Tel: 66-2-2015155, Fax: 66-2-3547151

\*To whom correspondence should be addressed

## Abstract

The progress of crosslink reaction of metallocene ethylene-octene copolymer grafted with vinyl trimethoxysilane was studied on a thick specimen. Changes in the concentrations of certain functional groups in different regions as a result of crosslink reaction were followed using attenuated and transmission infrared spectroscopy. The evolution of gel content and crosslink density was analysed for the structure of crosslink formed along the progress of reaction. Infrared results illustrate a heterogeneous crosslink network in the system. The crosslinking process starts with the hydrolysis of methoxy groups in the near-surface layer, proceeding in a diffusion manner. The internal crosslink begins when water molecules are sufficient in the surroundings. A water by-product from the condensation reaction plays an essential part in this centre region. The rheological data and gel results revealed that a tighter network is formed within an existing gel. As the network becomes denser and stronger, the materials act more like elastic and show an improvement in ability for recovery process. However, due to a tight network, water diffusion decreases and immobilization of chain segments disallows conformations necessary for crosslink reaction. As a result, a number of hydrolysable groups and silanol groups are still left for the reaction even after a long crosslinking time.

Keywords: Ethylene-octene copolymer; Crosslinking; Silane

## Introduction

Silane-water crosslinking is one of the well-known techniques used in crosslinking polyethylene (PE) [1-9]. It can also be used in the crosslinking of ethylene copolymer [10-14], polypropylene [15-18], polyvinyl chloride [19-20], etc. The crosslinked products are mainly used in applications such as hot-water piping insulation, and wire-cable industry. The basic process starts with the preparation of a silane-grafted polymer by a free-radical grafting reaction of vinyl silane in the presence of peroxide. After shaping into product, the silane grafted polymer is then crosslinked by exposure to a humid environment. The crosslink reaction involves hydrolysis and condensation of the hydrolysable groups to form stable siloxane linkages. Since each Si atom has three reactive groups, up to six PE macromolecules may be joined to each crosslink, which enhances the mechanical properties of the crosslinked products. This is unlike to other crosslinking methods, i.e. peroxide crosslinking and radiation crosslinking, where two macromolecules join in the crosslink network.

There are a number of published works concerning some of the basic properties change upon crosslinking. One of the major properties that could be improved by introducing a crosslink network into the system is the high temperature property. An improvement in polymer thermal stability due to silane crosslink is usually resulted. In the case of mechanical properties, Shah and coworkers reported an improvement in tensile strength with increasing silane content up to 5 %. The resultant product showed the gel content of about 60% [7]. A similar result was found by Wang et al. [13] where an increase in tensile strength and a drop in elongation at break were observed with increasing the crosslinking degree. However, there are studies reaching

some contradictory results. For example, Celina and George found only slight decrease in polymer extensibility in the crosslinked LDPE containing a high gel content of 90 % [6]. In our previous work on silane crosslinked ethylene-octene copolymer (EOR), no significant difference in tensile properties was found in the samples containing gel in the range of 0-77 % [10]. The questions, therefore, arise from the attempt to describe the properties of these crosslinked materials. One of which is related to the structure of crosslink network presence in those crosslinked materials and the effects caused by crosslink structure.

The aim of the present work is to gain more understanding on the progress of silane-water crosslink reaction of EOR and the changes in the formed crosslink structure along the reaction. To achieve this aim, a 6 mm thick sample of silane-grafted polymer was crosslinked in hot water for a specified time in the absence of catalyst. The sample was then sectioned into equally 5 layers for analysis. Using attenuated and transmission FTIR technique allowed us to follow the changes in the concentrations of certain functional groups as a result of crosslink reaction. These structural changes were analysed together with the evolutions of gel content determined from the standard ASTM D2765-01 and crosslink density obtained from the rheological measurements.

## Experimental

### *Materials*

Metallocene ethylene-octene copolymer; EOR (Engage E8003) with a MFI of 1.0 g.10 min<sup>-1</sup>, was purchased from DuPont Dow Elastomer Co., Ltd. (Wilmington, USA). The peroxide and silane used were dicumyl peroxide (DCP) and vinyl trimethoxysilane (VTMS), respectively. All chemicals were purchased from Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Switzerland) and used without purification.

### *Crosslinking of EOR*

The silane-grafting reaction of EOR was carried out in molten state using a co-rotating twin-screw extruder (PRISM TSE16, Staffordshire, UK). The concentrations of peroxide and silane used in the reaction were kept constant at 0.1 % and 5.0 % weight, respectively. A screw speed of 30 rev. min<sup>-1</sup> with a temperature profile of 160, 200, 170, 170 and 170 °C from feed zone to die zone were carefully controlled. The total reaction was finished within 5 min. During the modification process, the main reaction is silane grafting. However, other reaction is also possible such as combination of polymer macroradicals which produces molecular crosslinks. In this study, no evidence of gelation due to the self-crosslinking was observed in our grafted products. The grafted products obtained were then compression-moulded into 6 mm thick sheets. The moulding temperature used was 190 °C. To conduct a water-crosslink reaction, the moulded sheets were immersed in hot water at 70 °C for a specified time. The samples were then sectioned into equally 5 layers before analysis.

It needs to be mentioned here that no catalyst was used for accelerating the crosslinking reaction in this study.

### *Measurements*

Attenuated (ATR) and transmission (TS) Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy was used here to analyse the presence of silane in the grafted products and also to follow the progress of crosslink reaction. The IR spectra were recorded using a Perkin Elmer system 2000 FTIR spectrometer (Boston, MA) in the range of 600-4,000  $\text{cm}^{-1}$  with a resolution of 4  $\text{cm}^{-1}$ .

The gel fraction was determined by the content of insoluble fraction of crosslinked material after solvent extraction according to ASTM D2765-01. The sample of about 0.3 g was wrapped in a 120 mesh stainless steel cage and extracted in refluxing xylene containing 1% of antioxidant (Irganox 1010, Ciba-Geigy) for 6 hr. After extraction, the samples were weighed after being dried in a vacuum oven at 55 °C until constant weight. The gel content was calculated using the following equation.

$$\% \text{ Gel content} = \frac{\text{final weight of sample}}{\text{initial weight of sample}} \times 100 \quad (1)$$

The percentage of gel reported in this work is an average of those obtained from three test results.

The parallel plate rheometer (Physica MCR 500) was operated in an oscillatory shear mode at a constant strain of 10%. The samples used in the test were fabricated in a



disk with 1 mm in thickness. The rheological behaviours were examined at 200 °C under the frequency ranged from 1 to 200  $\text{rad.s}^{-1}$ . The resultant storage ( $G'$ ), loss ( $G''$ ) and complex modulus ( $G^*$ ) values were recorded. For the creep and recovery test, the applied stress was hold constant at a given frequency and test temperature. The resultant strain deformation was recorded. The ratio of strain values measured and constant stress was calculated, defining as the creep compliance ( $J$ ). After the removal of stress, the strain recovery was examined from the plot of strain as a function of time.

## Results and discussion

### *Amount of crosslinking*

Some selected crosslinked EOR samples were characterised to determine their gel content and crosslink density. *Fig. 1* shows the evolution of the amount of gel with the time of crosslink reaction. A continuous increase in the gel content is observed with increasing crosslinking time up to about 100 hr. The increase in gel content with time is generally observed in various crosslinked systems [7-9, 15]. The rate of crosslink reaction, as determined from the slope of the graph, is faster in this early stage of crosslinking. Without catalyst, the EOR reaches 80% gel after 96 hrs. of crosslinking time. Increasing the time further, the gel contents tend to level off. Another effective way of characterising crosslink network is by determining crosslink density ( $\nu$ ). This method was reported to be successful in determining the crosslink content of LDPE crosslinked by irradiation process [21]. Based on the theory of elasticity, the number of crosslink in a unit volume or crosslink density can be predicted using the following equation.

$$G^* = \nu RT \quad (2)$$

where  $G^*$  is complex modulus,  $R$  is gas constant, and  $T$  is temperature.

The calculated crosslink density of EOR at 20 rad.  $s^{-1}$  is shown in *Fig. 2*, where a systematic increase in crosslink density with increasing time is clearly illustrated. The graph of crosslink density does not show a plateau region as observed in the gel results (*Fig. 1*). The differences of gel and crosslink density data will be discussed later in this paper.

### ***Progress of crosslink reaction***

The crosslinking of semicrystalline polymer in the solid state is quite a complex process. As mentioned in the Introduction, crosslinking of the silane-grafted polymers proceeds through the two main reactions as shown in *Fig. 3*. The first reaction begins with the hydrolysis of methoxysilane ( $\text{Si-OCH}_3$ ) moieties (structure I) to form silanol ( $\text{Si-OH}$ ) groups (structure II) and gives methanol as a by-product. In the second reaction, the formed silanol groups condense and produce siloxane ( $\text{Si-O-Si}$ ) linkages (structure III), giving water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) as a by-product. In this study, it is of interest to find out whether this  $\text{H}_2\text{O}$  by-product involves in the crosslink reaction and how difference in crosslink density is among various regions in the crosslinked samples. To achieve this aim, a crosslink reaction was performed on a 6 mm thick specimen. After sectioning equally into 5 layers as shown in *Fig. 4*, each layer was analysed for the changes in IR peak intensities of certain chemical structures. Layer 1 and 5 represent the two layers which have large contact surface with water. Therefore, the hydrolysis and condensation reactions are expected to proceed more rapidly in these two layers, compared to those in layer 3 which is in the centre. In addition, layer 1 and 5 are expected to have similar behaviours. This expectation also goes to layer 2 and 4.

*Fig. 5* illustrates examples of FTIR spectra of crosslinked EOR and Table 1 summarises the absorption frequencies generally used to follow the crosslink reaction. From the TS-FTIR spectra, the presence of  $\text{Si-OCH}_3$  peak (at  $1092\text{ cm}^{-1}$ ) is very clear and its evaluation is quite straightforward in which a decrease in its peak intensity clearly reveals a progression in hydrolysis of structure I. In contrast, the situation

is more complicated for the two others (Si-OH, and Si-O-Si). The absorption of Si-O-Si (at  $1030\text{ cm}^{-1}$ ) appears as a shoulder on the larger band of Si-OCH<sub>3</sub>, this makes difficulties in quantitative measurements of intensity of the Si-O-Si band. Therefore, only the results on the changes in Si-OCH<sub>3</sub> groups at  $1092\text{ cm}^{-1}$  were followed by TS-FTIR whereas the changes in Si-OH intensities are based on the measurements from ATR mode. All results from both TS-FTIR and ATR-FTIR are presented in a term of absorption index, which are determined by calculating the ratio of absorbance of the interested bands, to the absorbance of the methyl group band at  $1377\text{ cm}^{-1}$ , which was used as the internal reference in the normalisation of different spectra. The reported values were obtained, averaging at least five measurements in different points of the samples.

The infrared results are shown in *Fig. 6a and 6b* where the absorption index of Si-OCH<sub>3</sub> group (at  $1092\text{ cm}^{-1}$ ) and Si-OH group (at  $3500\text{ cm}^{-1}$ ) are plotted against the time of crosslink reaction, respectively. In *Fig. 6a*, only the results of layer 1, 2, and 3 are shown in the graphs, due to a large number of data points and a similar behaviour between layer 1 and 5, and between layer 2 and 4 as mentioned earlier. The absorption index of Si-OCH<sub>3</sub> peak in all layers does not seem to change after 12 hr of crosslink reaction, implying the very slow rate of hydrolysis of this material. An evitable change can be seen after conducting a reaction for 48 hr. With increasing the time of reaction further, a gradual decrease in Si-OCH<sub>3</sub> absorption index is clearly seen. Similar trend can be observed in all layers but the magnitudes of these absorption values are different among layers. This reveals a heterogeneous crosslink formation in the samples. This is possible since the silane-crosslink reaction occurs

when the polymer is in solid state. Heterogeneous crosslink structure is now generally accepted also in irradiation of PE in the solid state [22].

At 96 hr of crosslinking time, a drastic decrease in the absorption values of the Si-OCH<sub>3</sub> is obvious in the samples of layer 1 and 2 (also layer 4 and 5, the results are not shown here). This means that the hydrolysis of Si-OCH<sub>3</sub> to form Si-OH has taken place in these two layers (1 and 2). However, when analysing the data of Si-OH index in *Fig. 6b*, no increment or any changes in peak intensities of Si-OH could be detected at this stage (96 hr of crosslinking time), illustrating that no Si-OH structure exists in the samples. This points out that after the hydrolysis of Si-OCH<sub>3</sub> to form Si-OH, the formed Si-OH may possibly undergo further reaction (condensation) and then exists as Si-O-Si crosslink structure. In the case of layer 3 which is in the interior of the specimen, the Si-OCH<sub>3</sub> absorption as shown in *Fig. 6a* does not seem to change much even after conducting a reaction for 96 hr. One possible explanation could be the lack of water to aid hydrolysis in the surroundings. The reduction in Si-OCH<sub>3</sub> intensities in the centre region of the specimen becomes more drastic than the other layers when increasing the crosslinking time to 240 hr. It seems obvious that the hydrolysis in this centre region is not controlled only by the amount of water diffused from the outside. At this stage, the absorption index of Si-OH also reaches maximum values. In other words, there are now a large number of silanols in the samples which are available for the condensation reaction. The presence of Si-OH peak is found also even after 1200 hrs of crosslinking time, revealing that some hydrolysed groups are actually left to be further condensed to form siloxane crosslink network. Whether a large number of these reactive groups are left cannot be said, but it is clear that they are unable to find a suitable partner for a condensation reaction.

Not only the Si-OH group, but also the Si-OCH<sub>3</sub> still exists after a long reaction time ( $t > 1200$  hr).

Evaluating all this information, the progress of silane-water crosslink reaction is proposed as followed. In the first stage, the hydrolysis and condensation reactions initiate mostly in the layers in contact to water and layers nearer to the polymer surfaces. The interior layer seems to be unchanged for a long time after conducting the experiment. The diffusion of water into polymer is believed to play a major role in controlling the degree and rate of hydrolysis. Therefore, any factors promoting water diffusion will increase the reaction. With semi-crystalline polymers, the crystalline regions are less accessible to water which must diffuse in to be effective. The hydrolysis and condensation, therefore, preferably occur in the amorphous part. Our previous findings revealed that the samples with lower crystalline component gave higher gel content and higher water diffusion rate [9]. The work of Shieh et al on water crosslinking of silane-grafted LDPE demonstrated an increment in water diffusion rate and subsequently hydrolysis and condensation rates of the silyl trimethoxy moiety with increasing temperature [8]. In addition, hydrolysis leads to the formation of hydrophilic chemical species, i.e. methanol in this case. This makes them accessible to water. Once the Si-OCH<sub>3</sub> groups in the surface and near-surface layers have been hydrolysed, they condense and form Si-O-Si linkage promptly and bleach out water as a by-product. This mechanism undergoes in the near-surface layers for a period of time and thereafter, the reaction in the centre layer begins when there is a sufficient amount of water presence. The water involved in the reaction is believed to be the one diffused from external source through the near-surface layers and that produced as by-product from the condensation reaction. This, therefore,

causes a rapid reduction of Si-OCH<sub>3</sub> intensities in the centre region. By this period of time, the material should be characterised by a large number of crosslink networks. As a result, we observed an increase in gel content (*Fig.1*) and crosslink density (*Fig. 2*) in the crosslinked samples. Increasing the crosslinking time further, (e.g.  $t > 240$  hr) the hydrolysis and condensation reactions still carry on so long as water is present in the system but with a much lower rate. In this stage, a tight network is believed to be formed within an existing gel. This is the reason why we could not observe a systematic increase in the gel content in this latter stage since the weight of polymer gel is hardly changed but the number of crosslink points within the gel increases. The rheological results clearly confirm this point where an increment in crosslink density progresses with time of reaction. Due to a tight crosslink network, the diffusion of potential waters decreases. Decreased water diffusion will also increase the hydrolysis resistance of crosslinked system. Furthermore, crosslinking also immobilises segments which disallow conformations necessary for chain combination. As a result, there are a number of silanol groups which cannot continue the condensation reaction and some hydrolysable groups left for the crosslink reaction.

#### ***Creep behaviours of crosslinked EOR***

To further elucidate the effect of crosslink structure on polymer behaviours, rheological experiments using a parallel plate rheometer were performed. *Fig. 7* shows the plot of  $G'$  of the neat EOR and its modified as a function of frequency. A very strong frequency dependence of  $G'$  of the neat sample indicates the domination of viscous response which is a characteristic of uncrosslinked melt. After conducting a crosslink reaction, the flattening of  $G'$  indicates that the samples in the present

experiment were crosslinked from lightly to heavily. The characteristics of much denser network along the progress of crosslink reaction are clearly revealed.

*Fig. 8* illustrates the plot of creep compliance ( $J$ ) of EOR before and after conducting a crosslink reaction, as a function of experimental time. It is evident that all crosslinked polymers exhibit much lower magnitudes of  $J$ , compared to the unmodified EOR sample. A difficulty in polymer chain mobility caused by the presence of crosslink network should be responsible for this behaviour. With increasing the crosslinking time, a reduction in  $J$  magnitude becomes more pronounced, indicating an improvement in strength of the materials. The effect of crosslink network on material deformation can be seen also from the results of *Fig. 9*, where crosslink network offers a difficulty in chain deformation. A drastic snapback is observed after a stress removal, acting more like elastic. As increasing the crosslinking time, the network becomes denser and stronger leading to an improvement in ability for recovery process.



## **Conclusions**

Silane-water crosslinking of EOR was performed in the solid-state without the presence of catalyst. The crosslink density linearly increases with increasing the time of crosslinking, while the gel results show an increment in the early stage and then level off. Infrared spectroscopy reveals a heterogeneous crosslink network in the system. In the first stage of crosslinking process, the hydrolysis event proceeds in a diffusion manner, starting at the regions nearer to the polymer surface. Once the hydrolysis occurs, the formed silanol group continues further reaction (condensation) immediately and exists as siloxane crosslink network, giving water as a by-product. The internal crosslink cannot begin until enough water molecules have been existed in the surroundings. A water by-product plays an essential part in this region. After a long crosslinking time, a tighter network is formed within an existing gel. As a consequence, water diffusion decreases and immobilisation of chain segments disallows conformations necessary for crosslink reaction. There are a number of hydrolysable groups and silanol groups left in the samples for further reaction. As the network becomes denser, improvements in material strength and ability for recovery process are resulted.

## **Acknowledgements**

The authors would like to express their gratitude to the Thailand Research Fund and the Commission on Higher Education for funding this project.

## References

- [1] Shieh Y-T, Hsiao K-l. Thermal properties of silane-grafted water-crosslinked polyethylene. *J Appl Polym Sci* 1998; 70: 1075-1082.
- [2] Shieh Y-T, Liu CM. Silane grafting reactions of LDPE, HDPE and LLDPE. *J Appl Polym Sci* 1999; 74: 3404-3411.
- [3] Narkis M, Tzur A, Vaxman A, Fritz HG. Some properties of silane-grafted moisture-crosslinked polyethylene. *Polym Eng Sci* 1985; 25: 857-862.
- [4] Shieh YT, Chen JS, Lin CC. Thermal fractionation and crystallisation enhancement of silane-grafted water-crosslinked low-density polyethylene. *J Appl Polym Sci* 2001; 81: 591-599.
- [5] Shieh YT, Lin CC. DSC and DMA studies on silane-grafted and water-crosslinked LDPE/LLDPE blends. *J Appl Polym Sci* 2001; 81: 1808-1816.
- [6] Celina M, George GA. Characterisation and degradation studied of peroxide and silane crosslinked polyethylene. *Polym Deg Stab* 1995; 48: 297-312.
- [7] Shah GB, Fuzail M, Anwar J. Aspects of the crosslinking of polyethylene with vinyl silane. *J Appl Polym Sci* 2004; 92: 3796-3803.
- [8] Shieh YT, Liao JS, Chen TK. An investigation of water crosslinking reaction of silane-grafted LDPE *J Appl Polym Sci* 2001; 81: 186-196.
- [9] Sirisinha K, Chindist S. Comparison of techniques for dictating crosslinking in silane-water crosslinked materials. *Polym. Test* 2006; 25: 518-526.

- [10] Sirisinha K, Meksawat D. Changes in properties of silane-water crosslinked metallocene ethylene-octene copolymer after prolonged crosslinking time. *J Appl Polym Sci* 2004; 93: 901-906.
- [11] Sirisinha K, Meksawat D. Comparison in processability and mechanical and thermal properties of ethylene-octene copolymer crosslinked by different techniques. *J Appl Polym Sci* 2004; 93: 1179-1185.
- [12] Zhang G, Wang G, Zhang J, Wei P, Jiang P. Performance evaluation of silane crosslinking of metallocene-based polyethylene-octene elastomer. *J Appl Polym Sci* 2006; 102: 5057-61.
- [13] Jiao C, Wang Z, Gui Z, Hu Y. Silane grafting and crosslinking of ethylene-octene copolymer. *Eur Polym J* 2005; 41: 1204-1211.
- [14] Hjertberg T, Palmlof M, Sultan BA. Chemical reactions crosslinking of copolymers of ethylene and vinyltrimethoxy silane. *J Appl Polym Sci* 1991; 42: 1185-1192.
- [15] Sirisinha K, Kawko K. Crosslinkable polypropylene composites made by the introduction of silane moieties. *J Appl Polym Sci* 2005; 97: 1476-1483.
- [16] Wang Z, Wu X, Gui Z, Hu Y, Fan W. Thermal and crystallization behavior of silane-crosslinked polypropylene. *Polym Int* 2005; 54: 442-47.
- [17] Beltran M, Mijangos C. Silane grafting and moisture crosslinking of polypropylene. *Polym Eng Sci* 2000; 40: 1534-41.
- [18] Sirisinha K, Kawko K. Properties and characterisation of filled poly(propylene) composites crosslinked through siloxane linkage. *Macromol Mater Eng* 2005; 290: 128-135.

- [19] Rodríguez Fernández OS, Gilbert M. Properties of aminosilane grafted moisture curable poly (vinyl chloride) formulations. *Polym Eng Sci* 1999; 39: 1199-1206.
- [20] Rodríguez Fernández OS, Gilbert M. Aminosilane grafting of plasticized poly (vinyl chloride) II. Grafting and crosslinking reactions. *J Appl Polym Sci* 1997; 66: 2121-28.
- [21] Dadbin S, Frounchi M, Saeid MH, Gangi F. Molecular structure and physical properties of E-beam crosslinked low-density polyethylene for wire and cable insulation applications. *J Appl Polym Sci* 2002; 86: 1959-69.
- [22] Ungar G, Keller A. Effect of radiation on the crystals of polyethylene and paraffins: I. Formation of the hexagonal lattice and the destruction of crystallinity in polyethylene. *Polymer* 1980; 21: 1273-77.

**Table 1** Absorption frequencies used in following silane crosslink reaction

Chemical Structure	Wave number ( $\text{cm}^{-1}$ )
Si-OCH <sub>3</sub>	1092
Si-OH	3500
Si-O-Si	1030
C=O	1700

## Figure captions

Fig. 1 Evolution of gel content as a function of crosslinking time

Fig. 2 Crosslink density as a function of crosslinking time

Fig. 3 Silane-water crosslink reaction

Fig. 4 Thick specimen used in this study

Fig. 5 FTIR spectrums of silane-grafted EOR and crosslinked EOR

Fig. 6 Absorption index of Si-OCH<sub>3</sub> group at 1092 cm<sup>-1</sup> (a), and Si-OH group at 3500 cm<sup>-1</sup> (b) in different layers as a function of crosslinking time

Fig. 7 Comparison of storage modulus (G') among various crosslinked samples  
(Right and left of Y axis represent the crosslinked sample for  $t \leq 96$  and  $t > 96$  hrs, respectively.)

Fig. 8 Comparison of creep compliance (J) among various crosslinked samples

Fig. 9 Strain deformation of various crosslinked samples as a function of experimental time

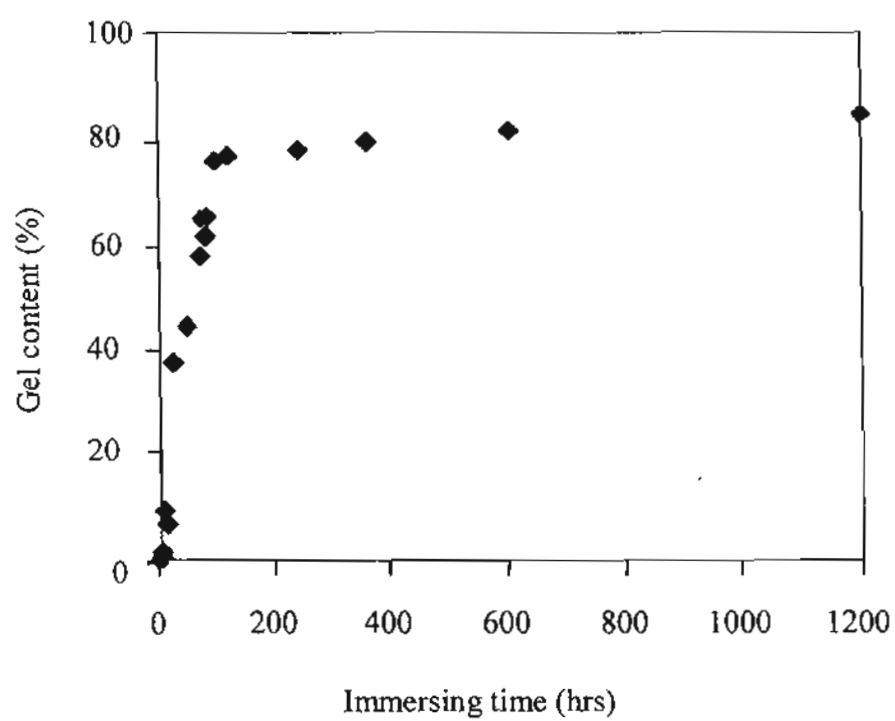


Fig. 1 Kalyanee Sirisinha and Walailuck Kamphunthong

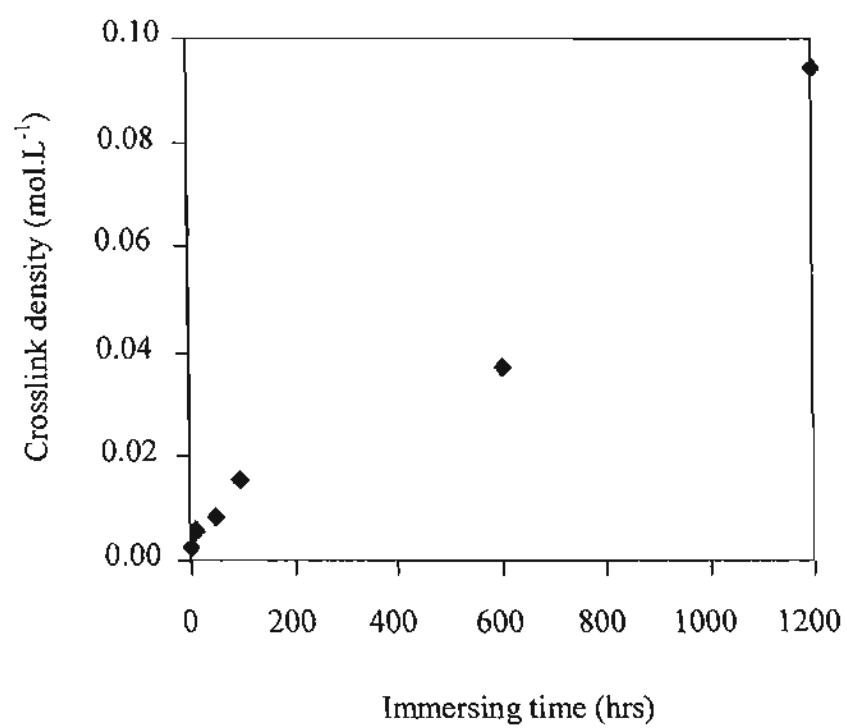


Fig. 2 Kalyanee Sirisinha and Walailuck Kamphunthong



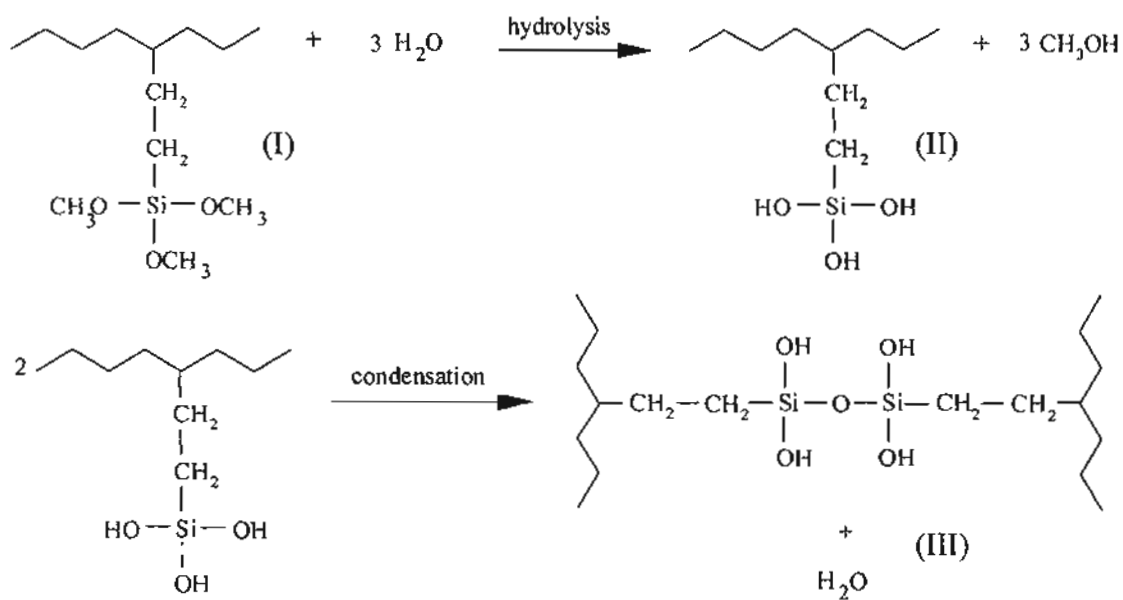


Fig. 3 Kalyanee Sirisinha and Walailuck Kamphunthong

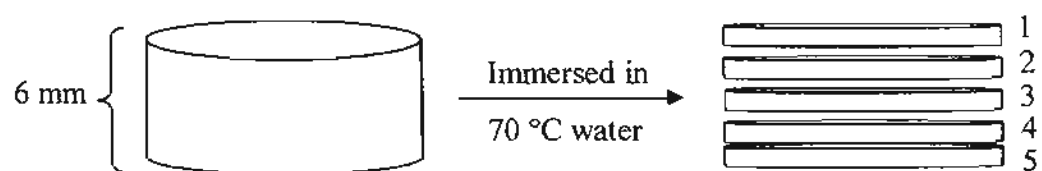


Fig. 4 Kalyanee Sirisinha and Walailuck Kamphunthong

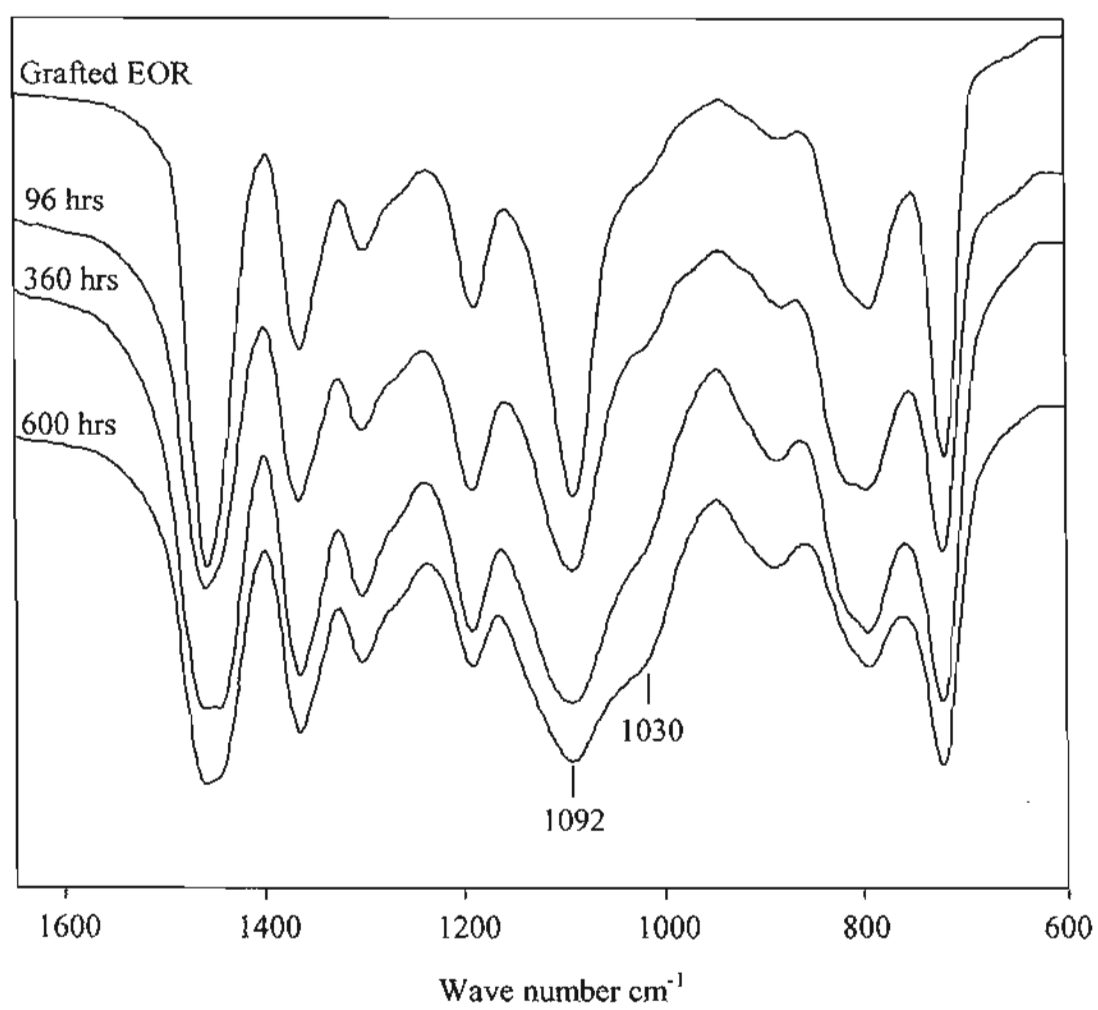


Fig. 5 Kalyanee Sirisinha and Walailuck Kamphunthong

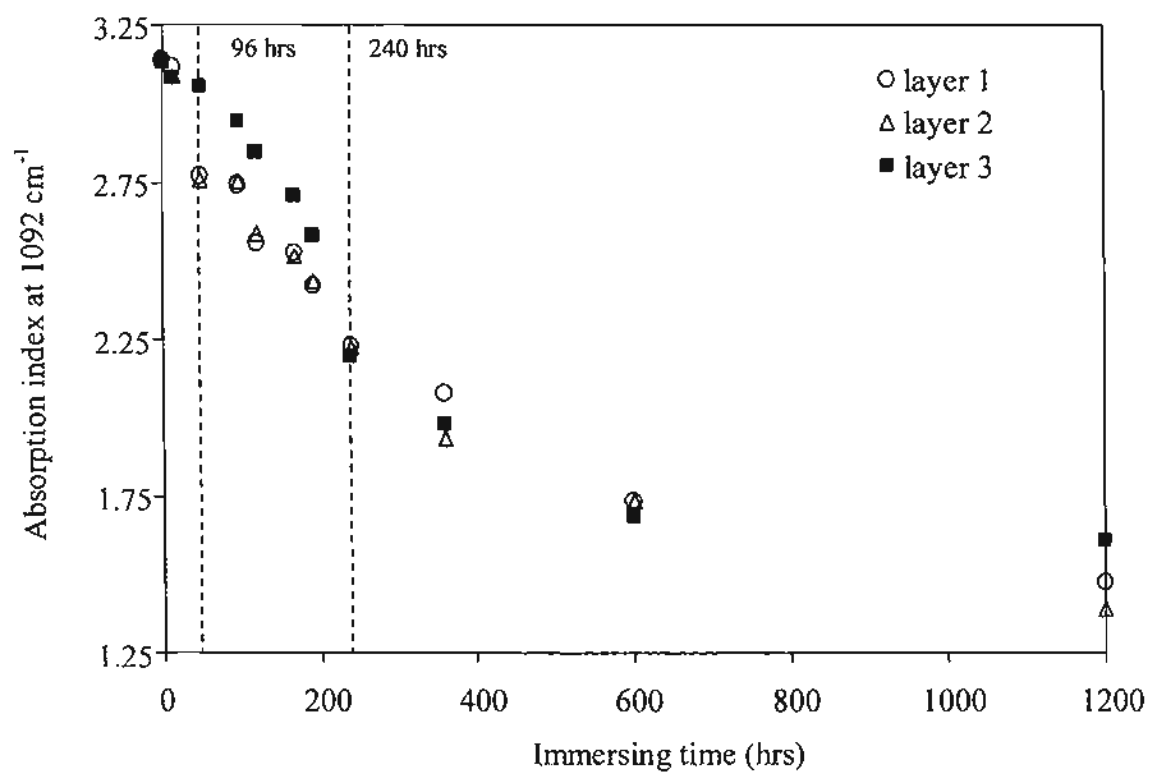


Fig. 6a Kalyanee Sirisinha and Walailuck Kamphunthong

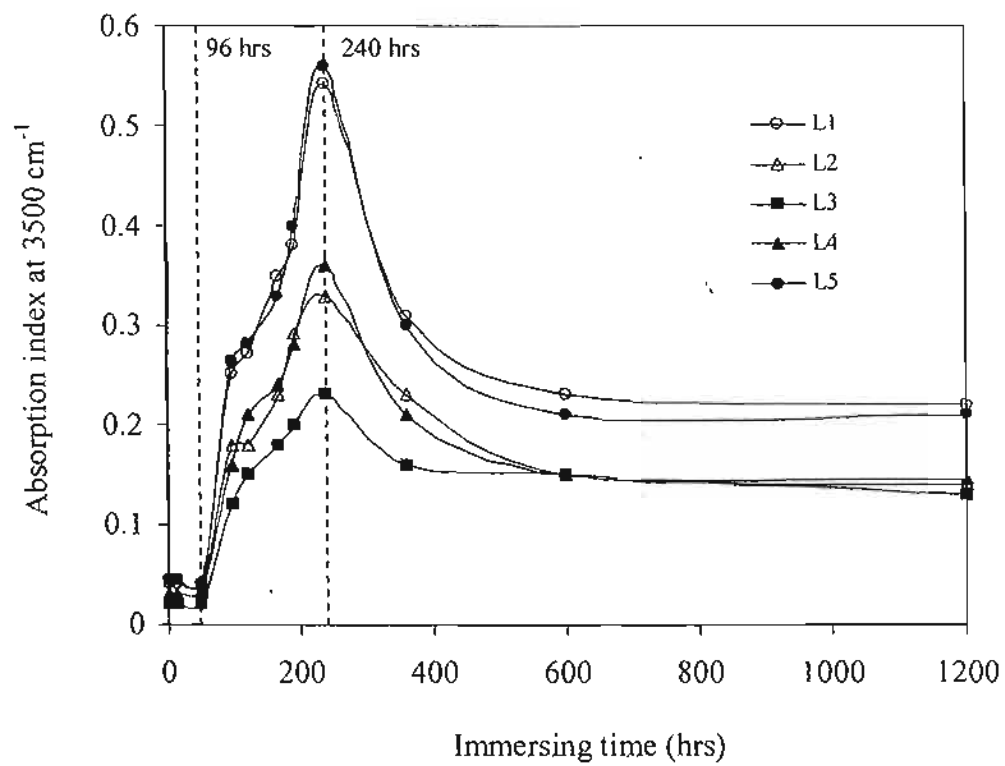


Fig. 6b Kalyanee Sirisinha and Walailuck Kamphunthong

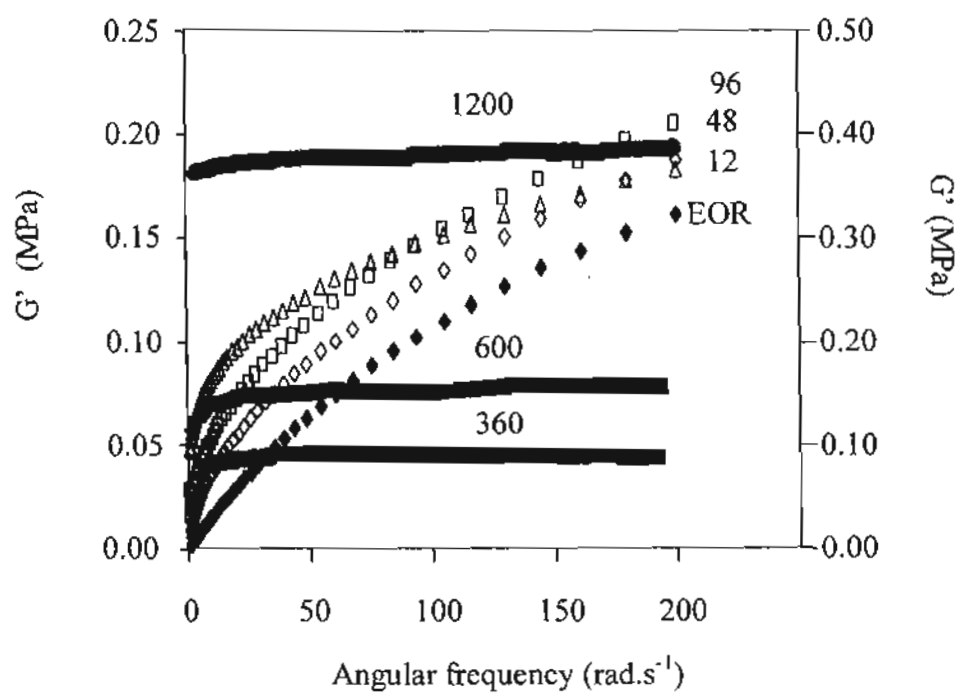


Fig.7 Kalyanee Sirisinha and Walailuck Kamphunthong

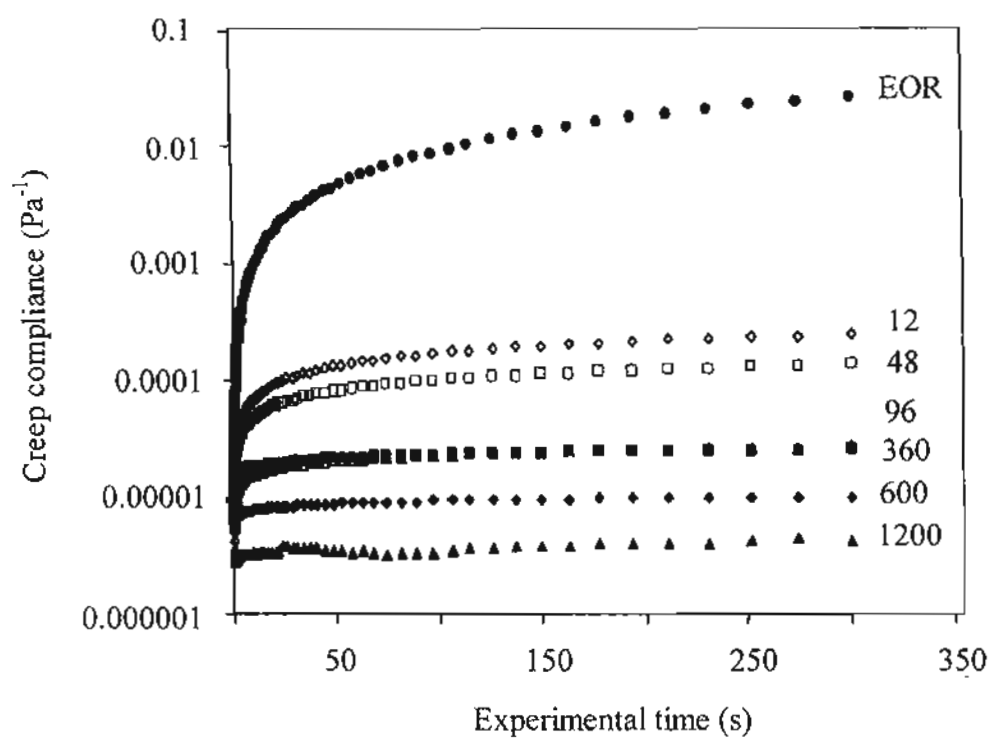


Fig.8 Kalyanee Sirisinha and Walailuck Kamphunthong

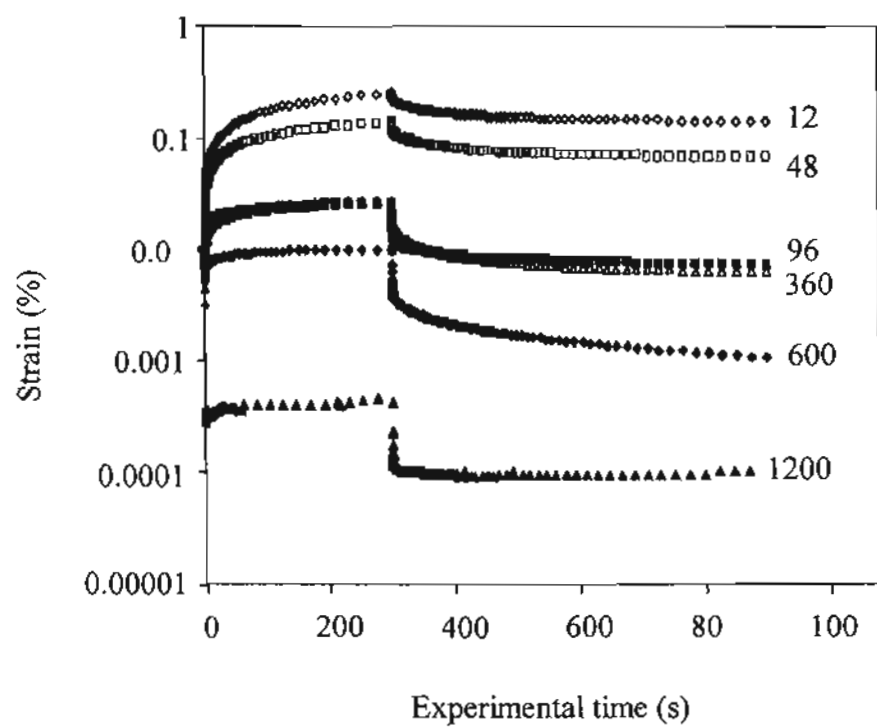


Fig. 9 Kalyanee Sirisinha and Walailuck Kamphunthong



## ภาคผนวก

### การเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการ

#### เอกสารแนบ 4



Proceedings

# The Fourth Thailand Materials Science and Technology Conference

■ March 31 – April 1, 2006 ■ Thailand Science Park

organized by



NFNOTECH  
NANOTECHNOLOGY AND MATERIALS  
INSTITUTE

NSTDA



## Characterising method for elucidating crosslinking degree in silane-water crosslinked polymer composites

Waiailuck Kamphunthong<sup>1</sup> and Kalyanee Sirisinha<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400

E-Mail: [g4636555@student.mahidol.ac.th](mailto:g4636555@student.mahidol.ac.th)

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400

Phone 0-2201-5155 E-Mail: [sckpr@mahidol.ac.th](mailto:sckpr@mahidol.ac.th)

### Abstract

Crosslinking degree in the silane-water crosslinked ethylene-octene copolymer was investigated, using three different techniques namely the conventional gel content determination, FTIR analysis and rheological measurement. The effects of time and addition of calcium carbonate filler on the crosslinking reaction were also studied. The results show that FTIR analysis and rheological measurement could be used as alternative methods in elucidating crosslinking degree. Those techniques are less time-consuming and are more environmental friendly. The crosslinking time and the presence of filler were found to play important roles in the silane-water crosslinking reaction.

Degree of crosslinking is a main factor controlling properties of the crosslinked products. The approach, which is widely used in the determination of crosslinking degree, is based on ASTM 2765-95a. The method involves measuring the content of gel or the insoluble fraction produced in the crosslinked material after extracting with solvents. Even though, the gel content determination is a direct way of elucidating the crosslink content, the experiment consumes amount of time and solvent for extraction. In addition, the test results were found to produce ambiguous meanings on the explanation of crosslinking effect on the product properties<sup>1-3</sup> and on the progress of silane-crosslinking reaction<sup>3</sup>.

This paper reports the alternative characterisation methods for elucidating the degree of crosslinking in silane-water crosslinked ethylene-octene copolymer (EOR) and its composites filled with calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>). Three methods investigated include the gel content determination, infrared analysis and rheological measurement.

### 1. Introduction

Crosslinking is an important method for extending the service temperature of polymer. Crosslinked polymer can be produced in a variety of ways. In recent years the silane-water crosslinking has gained much interest because of favorable properties and ease of processing in the crosslinked product. In such technique, a polymer is grafted with alkoxy silanes and subsequently crosslinked in water by means of hydrolysis and condensation of those units to form siloxane bonds.

### 2. Experimental

#### 2.1 Materials

Ethylene-octene copolymer (EOR) grade ENGAGE E8003, DuPont Dow Elastomer Co. Ltd. was used. Calcium carbonate (Turboplex, Lime Quality Co. Ltd.,

Bangkok, Thailand) used was surface-coated with 2 wt-% stearic acid. For grafting reaction, the initiator was dicumyl peroxide (DCP) and the silane used was vinyltrimethoxysilane (VTMS).

## 2.2 Preparation of EOR composites

The EOR and  $\text{CaCO}_3$  masterbatch was compounded in the ratio of 80/20 wt-% through an intermeshing co-rotating twin-screw extruder. The operated temperature profile was in the range of 160-200°C. A screw speed was controlled at 150 rpm.

## 2.3 Preparation of silane-water crosslinked materials

The silane-grafting reaction of either unfilled or  $\text{CaCO}_3$  filled EOR with 5wt-%VTMS and 0.1wt-%DCP was carried out in a twin-screw extruder. The temperatures were carefully controlled in the range of 160-200°C, with a screw speed of 30 rpm. The grafted products were, then, immersed in hot water at 70°C to conduct a crosslink reaction. The effect of time for the reaction was investigated. In this study, no catalyst was used for accelerating the crosslink reaction.

## 2.4 Characterisation

### Gel content determination

The gel content was determined according to ASTM D2765-95a. The sample was wrapped in a 120-mesh stainless steel cage and extracted in boiled xylene for 6 h. After extraction, the cage was dried in a vacuum oven, the gel content being defined as follows.

$$\% \text{gel content} = \frac{\text{final weight of sample}}{\text{initial weight of sample}} \times 100$$

(1)

### FTIR analysis

FTIR was used to analyse the presence of silane in the grafted products and to determine the crosslinking degree by means of analysing the changes in contents of methoxy- and siloxane-groups. Films with 100µm thickness were prepared by hot pressing at 200°C. Before the measurement, the films were washed with an excess

amount of acetone to remove ungrafted silane or residual peroxide. The IR spectra were recorded using Equinox 55 FTIR spectrometer.

### Rheological measurement

A dynamic rheometer (Physica MCR 500) with 25 mm diameter parallel plate was used in an oscillatory shear mode. The rheological behaviours of the crosslinked products were examined at 200°C.

## 3. Results and discussion

Figure 1 shows the relationship between the content of gel and the time of crosslinking. It is clearly seen that the gel develops in the initial stage of crosslinking time and its content sharply increases with increasing time. The gel content of 80 % is observed after crosslinking time of 84 h. With increasing time beyond 84 h, the gel content increases very slightly. For crosslinked composites, the similar trend is observed but in a high magnitude of gel content obtained. This could be caused by a trap of fillers inside the crosslinked network.

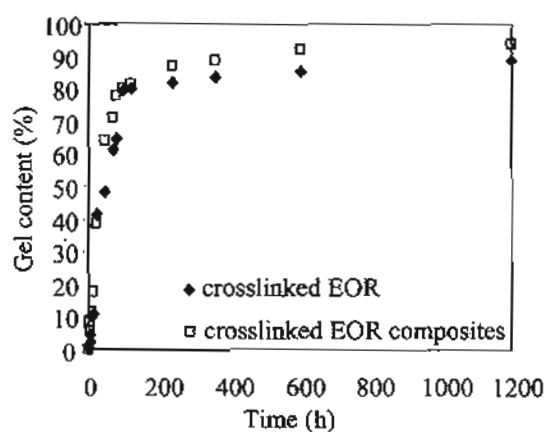


Figure 1. The plot of gel content as a function of crosslinking time

Figure 2 represents the plot of IR absorption index versus crosslinking time. As mentioned earlier, during crosslink reaction, trimethoxysilane groups were hydrolysed and condensed to form siloxane linkages. Therefore, an increase in Si-O-Si or a decrease in

Bangkok, Thailand) used was surface-coated with 2 wt-% stearic acid. For grafting reaction, the initiator was dicumyl peroxide (DCP) and the silane used was vinyltrimethoxysilane (VTMS).

## 2.2 Preparation of EOR composites

The EOR and  $\text{CaCO}_3$  masterbatch was compounded in the ratio of 80/20 wt-% through an intermeshing co-rotating twin-screw extruder. The operated temperature profile was in the range of 160-200°C. A screw speed was controlled at 150 rpm.

## 2.3 Preparation of silane-water crosslinked materials

The silane-grafting reaction of either unfilled or  $\text{CaCO}_3$  filled EOR with 5wt-%VTMS and 0.1wt-%DCP was carried out in a twin-screw extruder. The temperatures were carefully controlled in the range of 160-200°C, with a screw speed of 30 rpm. The grafted products were, then, immersed in hot water at 70°C to conduct a crosslink reaction. The effect of time for the reaction was investigated. In this study, no catalyst was used for accelerating the crosslink reaction.

## 2.4 Characterisation

### Gel content determination

The gel content was determined according to ASTM D2765-95a. The sample was wrapped in a 120-mesh stainless steel cage and extracted in boiled xylene for 6 h. After extraction, the cage was dried in a vacuum oven, the gel content being defined as follows.

$$\% \text{gel content} = \frac{\text{final weight of sample}}{\text{initial weight of sample}} \times 100$$

(1)

initial weight of sample

### FTIR analysis

FTIR was used to analyse the presence of silane in the grafted products and to determine the crosslinking degree by means of analysing the changes in contents of methoxy- and siloxane-groups. Films with 100µm thickness were prepared by hot pressing at 200°C. Before the measurement, the films were washed with an excess

amount of acetone to remove ungrafted silane or residual peroxide. The IR spectra were recorded using an Equinox 55 FTIR spectrometer.

### Rheological measurement

A dynamic rheometer (Physica MCR 500) with 25 mm diameter parallel plate was used in an oscillatory shear mode. The rheological behaviours of the crosslinked products were examined at 200°C.

## 3. Results and discussion

Figure 1 shows the relationship between the content of gel and the time of crosslinking. It is clearly seen that the gel develops in the initial stage of crosslinking time and its content sharply increases with increasing time. The gel content of 80 % is observed after crosslinking time of 84 h. With increasing time beyond 84 h, the gel content increases very slightly. For crosslinked composites, the similar trend is observed but in a higher magnitude of gel content obtained. This could be caused by a trap of fillers inside the crosslinked network.

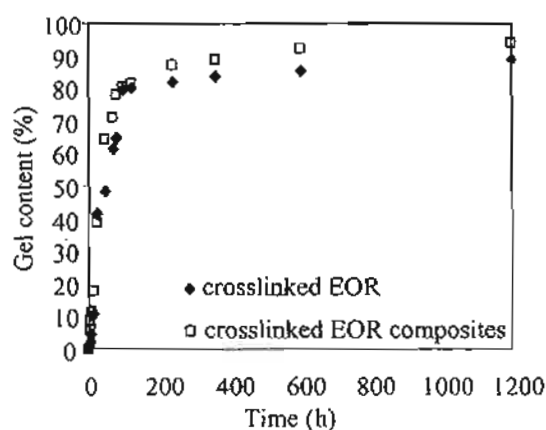


Figure 1. The plot of gel content as a function of crosslinking time

Figure 2 represents the plot of IR absorption index and crosslinking time. As mentioned earlier, during the crosslink reaction, trimethoxysilane groups were hydrolysed and condensed to form siloxane linkages. Therefore, an increase in Si-O-Si or a decrease in Si-

OCH<sub>3</sub> peak intensities would indicate the progress in crosslink reaction. However, it is difficult to determine the intensity of Si-O-Si peak since it presents as a shoulder of the Si-OCH<sub>3</sub>. In this study, a decrease in the intensity of Si-OCH<sub>3</sub> band at 1092 cm<sup>-1</sup> is, thus, followed to express the progress of silane crosslink reaction. The results are reported in the term of absorption index (AI), which is a relative intensity of the Si-OCH<sub>3</sub> peak with the internal reference peak. From figure 2, the AI values slightly decrease with increasing time, indicating an increase in siloxane linkages. Similar trend is observed in the composite system.

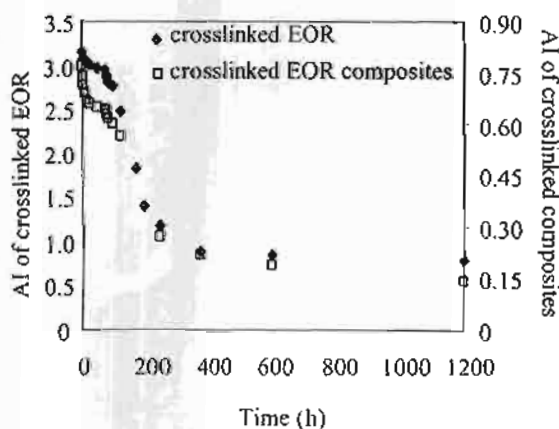


Figure 2. The plot of absorption index (AI) as a function of crosslinking time

Figure 3 demonstrates the plot of complex modulus ( $G^*$ ) of EOR and EOR composites as a function of crosslinking time. According to elastic theory<sup>4</sup>, crosslink density directly depends upon  $G^*$ , thus, an observed increase in  $G^*$  after a longer crosslinking time can be inferred to an increase in crosslink density. The magnitudes of  $G^*$  seem higher in the crosslinked composites. This could be due to an obstruction of polymer flow by particulate fillers in such systems.

#### 4. Conclusions

Silane crosslinked EOR and EOR composites were characterised for their degree of crosslinking using three different techniques, namely gel content determination,

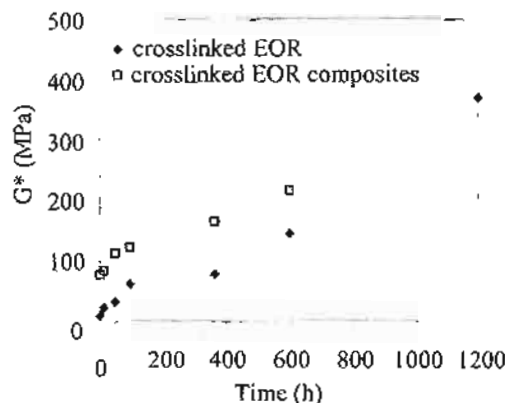


Figure 3. The plot of complex modulus ( $G^*$ ) as a function of crosslinking time

FTIR analysis and rheological measurement. The results show that not only the gel content determination, which gives a direct result on crosslinking degree, but the FTIR analysis and  $G^*$  measurement could be used as alternative methods. The latter two techniques also take less time-consuming and more environmental friendly. However, care must be taken in interpretation of results, especially in the case of crosslinked composites containing filler.

#### 5. Acknowledgement

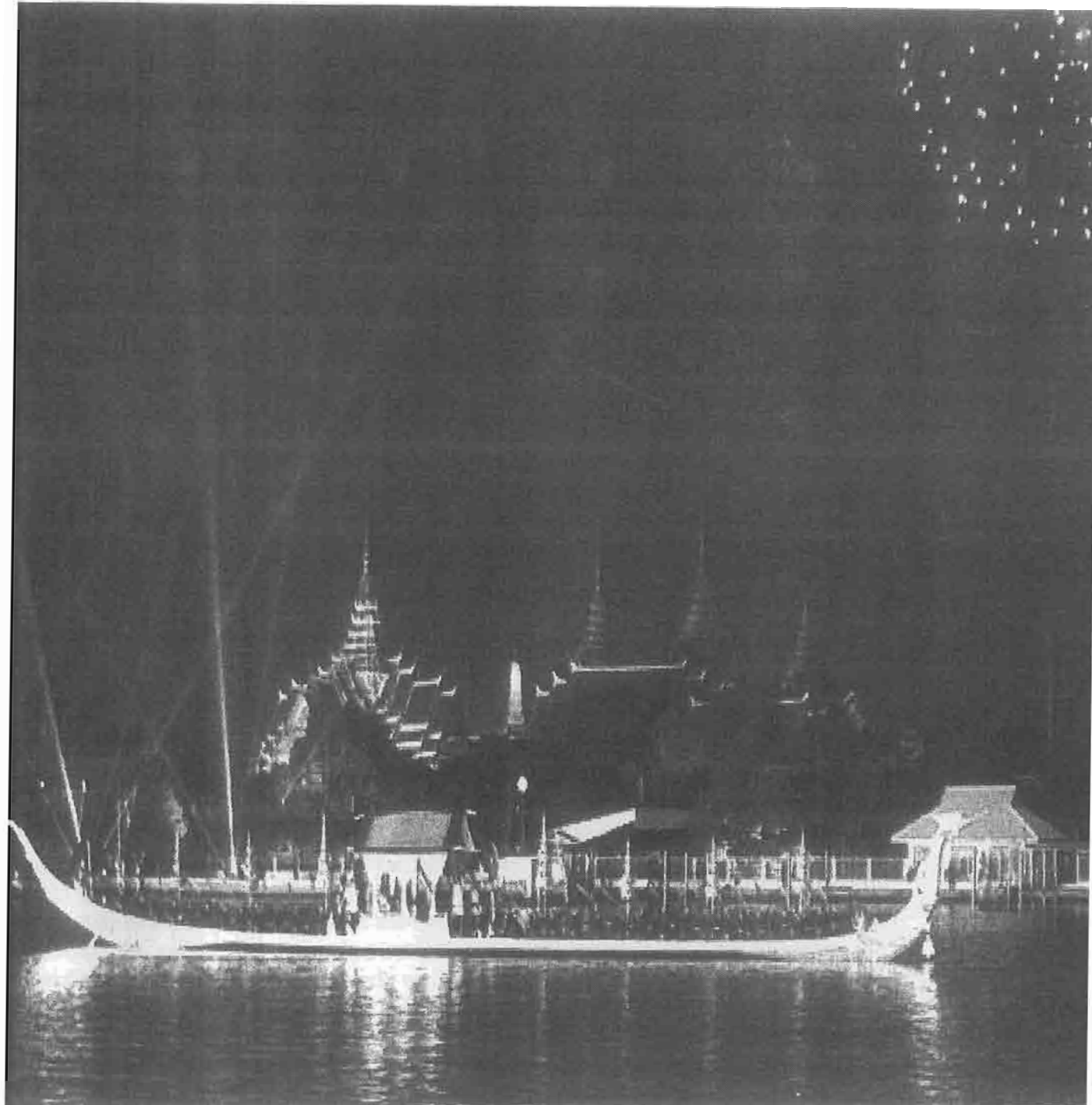
The Thailand Research Fund and Commission on Higher Education are acknowledged.

## 6. References

- [1] George G.A., Celina M., *Polym. Degrad. Stab.*, 1995; 48: 297.
- [2] Hjertberg T., Palmlof M., Sultan B.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991; 42: 1185.
- [3] Sirisinha K., Meksawat D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004; 93: 901
- [4] Frounchi M., Dadbin S., Saeid M.H., *J. Appl. Polym. Sci.* 2002; 86: 1959.



## เอกสารแนบ 5



*WORLD RUBBER SUMMIT*



# **การประชุมสุดยอดยางโลก ครั้งที่ 1** **1<sup>st</sup> World Rubber Summit**

**26-29 July 2006**  
**Bangkok Thailand**

# Changes in rheological properties of elastomeric ethylene copolymer along the progress of silane crosslinking process

Walailuck Kamphunthong\* and Kalyanee Sirisinha

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400

## ABSTRACT

Dynamic viscoelastic measurements have been carried out on a series of silane-water crosslinked ethylene-octene copolymer (EOR) to investigate the changes in rheological properties and crosslink structure along the progress of crosslink reaction. Two rheological experiments were performed on a parallel plate rheometer in both frequency sweep and creep-recovery modes. The viscoelastic behaviours of the grafted and crosslinked EORs were governed by elastic response, indicated by the higher values of storage modulus ( $G'$ ) over that of loss modulus ( $G''$ ). The  $G'$  values and % strain recovery were found to increase with increasing crosslinking time. The results of rheological test and gel study pointed out that a number of polymer chains involved in the network structure hardly changed after 96 hrs of crosslinking time but more siloxane linkages occur, leading to a systematic change in viscoelastic properties without a detection of weight change on the gel fraction.

## Introduction

Crosslinking is one important method for improving the high temperature properties of polymer. The silane-water crosslinking, unlike to the typical peroxide crosslinking or irradiation crosslinking, introduces the siloxane bonds between polymer chains, instead of carbon-carbon bonds (*Figure 1*). The silane crosslinking process also conducts while the polymer is in the solid-state. Thus the crystallinity of polymer could complicate the crosslink situation. When polymer chains are linked, the content of insoluble material (gel) is one of the basic parameters characterising the structure of material. The gel content determination is thus a widely used method for following the crosslink reaction. In a recent work we reported the gel content results of various silane-water crosslinked systems [1-2]. The results showed ambiguous meanings on the explanation of effect of crosslinking on the product properties [1] and on the progress of silane-water crosslink reaction and crosslink structure after a prolonged crosslinking time [1]. In this paper, we present dynamic viscoelasticity results of a series of elastomeric ethylene-octene copolymers (EOR) of different crosslinking degree. Two rheological experiments are performed, i.e. frequency sweep test and creep-recovery experiment. These experiments can give one insight on the understandings of the progress of silane crosslinking process.

## Experimental

### Materials

EOR (ENGAGE E8003) with MFI of  $1.0 \text{ g} \cdot 10 \text{ min}^{-1}$ , was purchased from DuPont Dow Elastomer Co. Ltd. (Wilmington, USA). The peroxide and silane were dicumyl peroxide (DCP) and vinyl trimethoxysilane (VTMS), respectively.

### Preparation of crosslinked polymers

The silane-water crosslinking process consists of two steps; i.e. silane-grafting of EOR and crosslinking of the grafted polymer. The grafting reaction of EOR with 5wt-

%VTMS and 0.1wt-%DCP was carried out in a twin-screw extruder. The temperatures were carefully controlled in the range of 160-200°C, with a screw speed of 30 rpm. The grafted products were, then, immersed in hot water at 70°C to conduct a crosslink reaction. No catalyst was used in the crosslinking process.

#### ***Rheological measurements***

**Frequency sweep test** - The parallel plate rheometer (Physica MCR 500) was operated in an oscillatory shear mode at a constant strain of 10%. The rheological behaviours were examined at 200 °C under the frequency ranged from 1 to 200 rad.s<sup>-1</sup>. The resultant storage ( $G'$ ), loss ( $G''$ ) and complex modulus ( $G^*$ ) values were recorded.

**Creep and recovery test** - The applied stress was hold constant at a given frequency and test temperature. The resultant strain deformation was recorded. The ratio of strain values measured and constant stress was calculated, defining as the creep compliance ( $J$ ). After the removal of stress, the strain recovery was examined from the plot of strain as a function of time.

#### ***Determination of gel content***

The gel content was determined according to ASTM D2765-95a. The sample was wrapped in a 120-mesh stainless steel cage and extracted in boiled xylene for 6 h. After extraction, the cage was dried in a vacuum oven. The gel content was determined from the dried content of insoluble fractions after extraction process with respect to the original sample content.

### **Results and discussion**

Figure 2 shows the plot of  $G'$  and  $G''$  of the neat EOR and its modified as a function of frequency. A very strong frequency dependence of  $G'$  and  $G''$  of the neat elastomer indicates the domination of viscous response which is a characteristic of uncrosslinked melt. The introduction of silane units increases irregularity in polymer structure and chain entanglement in the grafted polymers. As a result, the  $G'$  values of the grafted sample are somewhat higher than those of neat polymer throughout the entire frequency. After conducting a crosslink reaction, the flattening of  $G'$  and  $G''$  being higher than  $G''$  indicate that the samples in the present experiment were crosslinked from lightly to heavily. The effects of crosslinking time on  $G'$  values are clearly seen in Figure 3, revealing the characteristics of much denser network along the progress of crosslink reaction. The results of strain recovery experiment reveal also a drastic snapback of strain after stress removal due to the existence of elastic structure inside the crosslinked samples. Increasing the crosslinking time the % strain recovery is observed. These rheological results seem to be more meaningful than those of gel results as shown in Figure 4. A systematic increase in gel contents with time is only observed below 96 hrs of crosslinking process where the content of approximately 80% was reached. Increasing the time further, the contents of gel scarcely change. From the rheological results and gel study, it could be said that a number of polymer chains involved in the network structure are hardly changed after 96 hrs of crosslinking time but more siloxane linkages occur, leading to a systematic change in viscoelastic properties without a detection of weight change on the gel fraction. This dictates that the silane crosslinking process is still progressed for a long time after gel content reaches plateau region.

## Conclusions

Various silane-water crosslinked EOR were prepared. The  $G'$ ,  $G''$  and  $G^*$  were measured by a parallel plate rheometer in a frequency sweep mode whereas the strain recovery and creep compliance were determined from creep and recovery test. The results revealed the domination of elastic phase and frequency independent behaviour in the silane-crosslinked products. By increasing the time of crosslinking process, the crosslinked structure became denser, leading to a product with improvement in ability for recovery process.

## Acknowledgement

The Thailand Research Fund and the Commission on Higher Education.

## References

1. Sirisinha K., Meksawat D. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004; 93: 901.
2. Sirisinha K., Chimdist S. *Polymer Testing*, 2006, 25; 518.

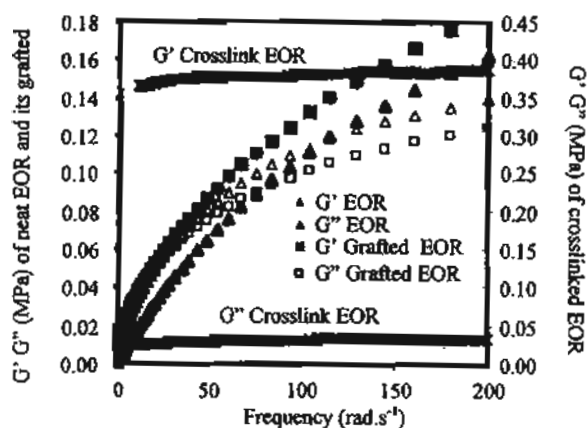
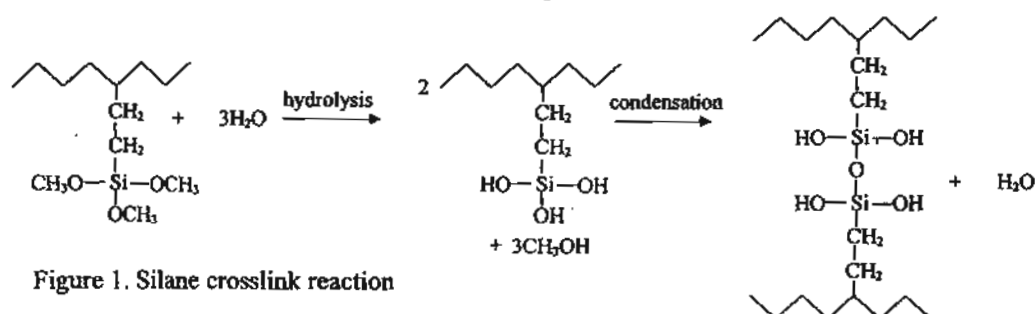


Figure 2.  $G'$  and  $G''$  of various EORs as a function of frequency

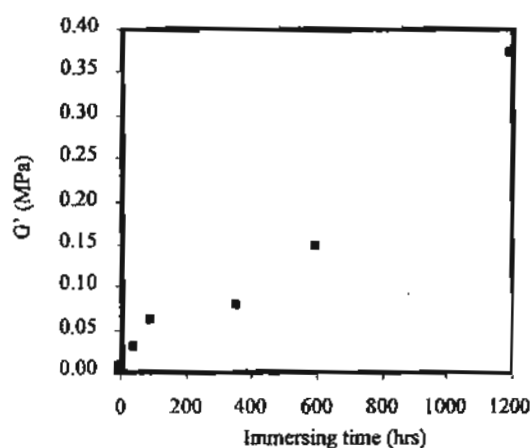


Figure 3.  $G'$  as a function of immersing time

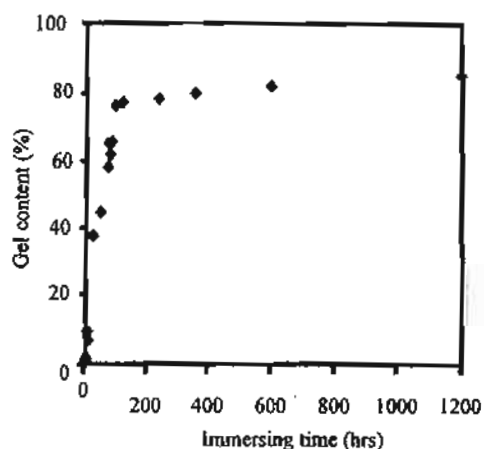
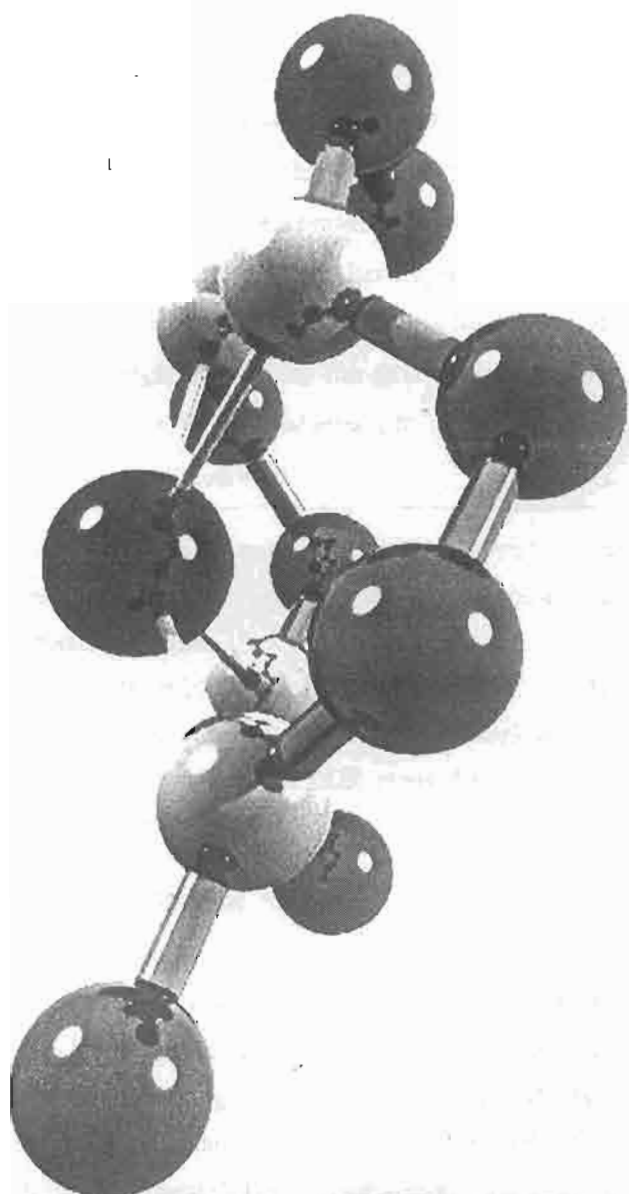
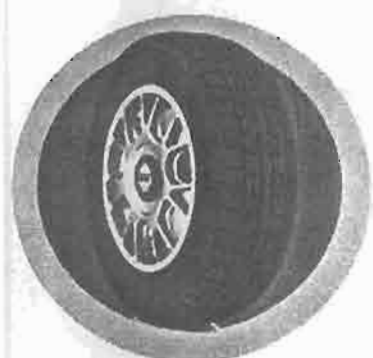
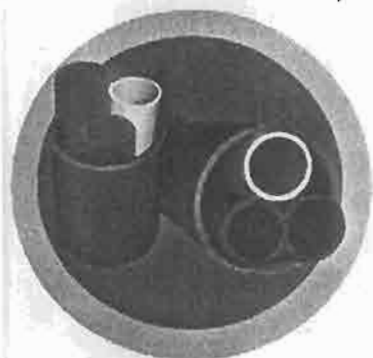
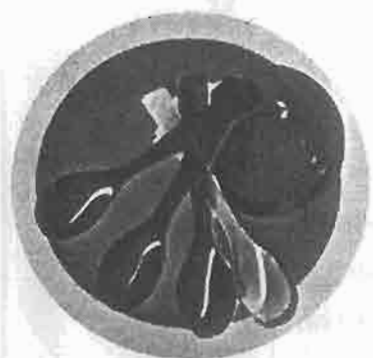


Figure 4. The plot of gel content as a function of time

## เอกสารแนบ 6

1<sup>st</sup>

# Polymer Graduate Conference of Thailand



Organized by

May 10-11, 2007  
Mahidol University  
Nakhonpathom



# Role of Solid-State Silane Crosslinking on Structure and Properties of Ethylene-Octene Copolymer

Walailuck Kamphunthong and Kalyanee Sirisinha

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400 Thailand,  
Tel. (662)441-9816, Fax. (662)441-0511, E-mail: arkiyama@hotmail.com, sckpr@mahidol.ac.th

## Abstract

The changes in crosslink structure, rheological and mechanical properties of ethylene-octene copolymer (EOR) along the progress of silane-water crosslink reaction were investigated. The results of gel study and rheological test pointed out that the crosslink structure changes with increasing the reaction time. In the early stage, the gel content and crosslink density increased systematically with time. However, a number of polymer chains involved in the network structure hardly altered after 96 hrs of crosslinking time but more siloxane linkages occurred, leading to a systematic change in viscoelastic and tensile properties without a detection of weight change on the gel fraction. With a denser network, the crosslinked products showed an improvement in material strength.

**Keywords:** Silane-water crosslinking, Ethylene copolymer, Structure, Property

## 1. Introduction

Crosslinking is one important method for improving the high temperature properties of polymer. The silane-water crosslinking [1-3], unlike to the typical peroxide or irradiation crosslinkings, introduces the siloxane bonds between polymer chains, instead of carbon-carbon bonds (*Figure 1*).

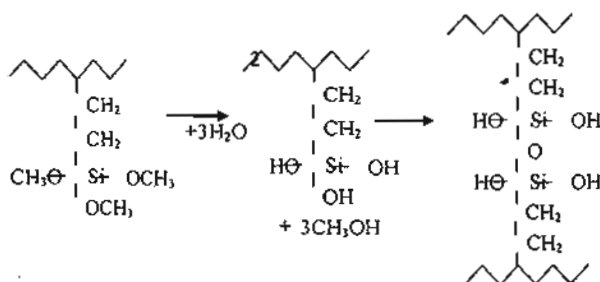


Figure 1. Silane crosslink reaction

Since each Si atom has three reactive groups, up to six PE macromolecules may be joined to each crosslink, which enhances the mechanical properties of the crosslinked products. The crosslink reaction also

conducts while the polymer is in the solid-state. Thus the crystallinity of polymer could complicate the crosslink situation.

In this paper, we present results on the changes in crosslink structure, rheological and mechanical properties of EOR along the progress of silane-water crosslink reaction.

## 2. Experimental

### 2.1 Materials

EOR (ENGAGE E8003) with MFI of 1.0 g.10 min<sup>-1</sup>, was purchased from DuPont Dow Elastomer Co. Ltd. (Wilmington, USA). The peroxide and silane used were dicumyl peroxide (DCP) and vinyl trimethoxysilane (VTMS), respectively.

### 2.2 Preparation of crosslinked EOR

The silane-water crosslinking process consists of two steps; i.e. silane-grafting of EOR and



crosslinking of the grafted polymer. The grafting reaction of EOR with 5 %VTMS and 0.1 %DCP was carried out in a twin-screw extruder. The temperatures were carefully controlled in the range of 160-200°C, with a screw speed of 30 rpm. The grafted products were, then, immersed in hot water at 70°C to conduct a crosslink reaction. No catalyst was used in the crosslinking process.

### 2.3 Gel content determination

The gel content was determined according to ASTM D2765-95a. The sample was wrapped in a 120-mesh stainless steel cage and extracted in boiled xylene for 6 h. After extraction, the cage was dried in a vacuum oven. The gel content was determined from the dried content of insoluble fractions after extraction process with respect to the original sample content.

### 2.4 Rheological measurement

The parallel plate rheometer was operated in an oscillatory shear mode at a constant strain of 10%. The rheological behaviours were examined at 200 °C under the frequency ranged from 1 to 200 rad.s<sup>-1</sup>. The complex modulus ( $G^*$ ) values were recorded.

For creep and recovery test, the applied stress was hold constant at a given frequency and test temperature. The resultant strain deformation was recorded. The ratio of strain values measured and constant stress was calculated, defining as the creep compliance (J).

### 2.5 Tensile testing

The stress-strain behaviours were determined according to ASTM D638. A crosshead speed of 500 mm.min<sup>-1</sup> with a load cell of 1 kN was employed.

## 3. Results and discussion

The gel content determination is a widely used method for following the crosslink reaction in

various systems. Figure 2 shows an increase in the gel content with increasing time. This finding is generally observed in various crosslinked systems. The rate of crosslink reaction is faster in the early stage of crosslinking. Without catalyst, the EOR reaches 80% gel after 96 hrs. of crosslinking time. Increasing the time further, the gel contents tend to level off.

Another effective way of characterising crosslink network is by determining crosslink density ( $\nu$ ). Based on the theory of elasticity, the number of crosslink in a unit volume or crosslink density can be predicted using the following equation: [4]

$$G^* = \nu RT$$

where R is gas constant and T is temperature.

The calculated crosslink density of EOR at 20 rad. s<sup>-1</sup> is shown in Figure 3 the crosslink density does not show a plateau region as observed in the gel results, but systematically increases with increasing time.

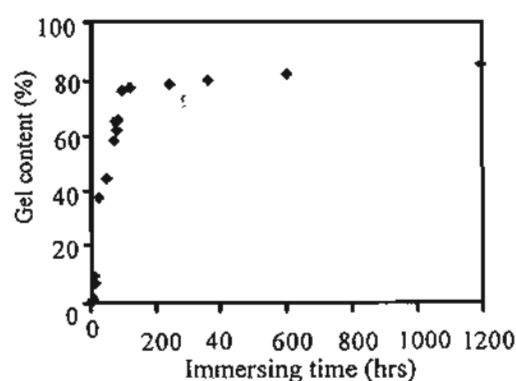


Figure 2. Gel content as a function of time

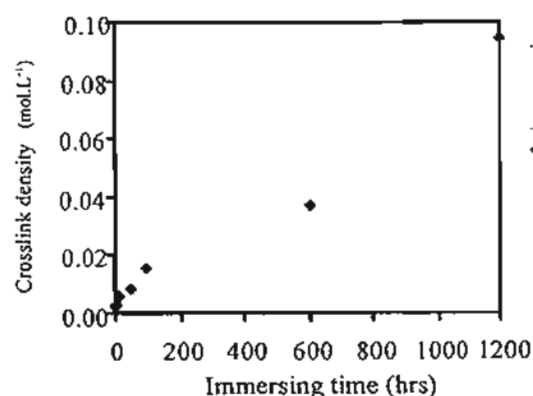


Figure 3. Crosslink density as a function of time

The influences of crosslink network on rheological properties can be seen from Figure 4 it is evident that all crosslinked polymers exhibit much lower magnitudes of  $J$ , compared to neat EOR sample. A difficulty in polymer chain mobility caused by the presence of crosslink network should be responsible for this behavior. With increasing the crosslinking time, a reduction in  $J$  magnitude becomes more pronounced, indicating an improvement in strength of the materials.

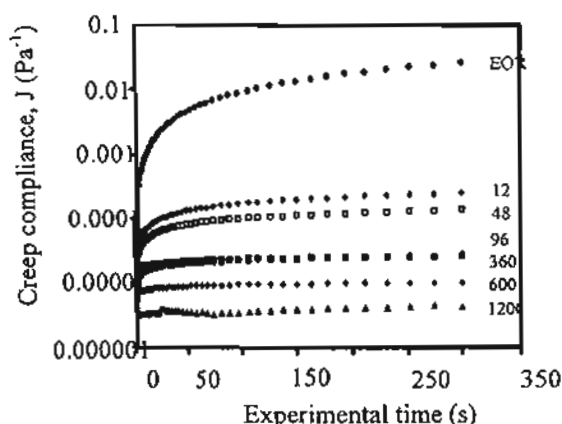


Figure 4. Effect of crosslink on creep compliance

The tensile results agree well with the rheological behaviours in which an increasing time of crosslinking to 360 hrs leads to a mark decrease in material extensibility without a change in gel content.

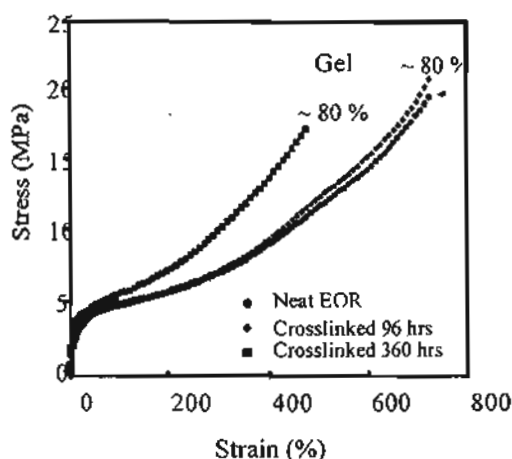


Figure 5. Effect of crosslink on stress-strain curves

#### 4. Conclusion

Silane-water crosslinking of EOR was performed in the solid-state without the presence of catalyst. Increasing the time of crosslinking, the crosslink density linearly increases while the gel results show an increment in the early stage and then level off. As the network becomes denser, the changes in viscoelastic behaviours and mechanical properties are observed.

#### Acknowledgements

The Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education

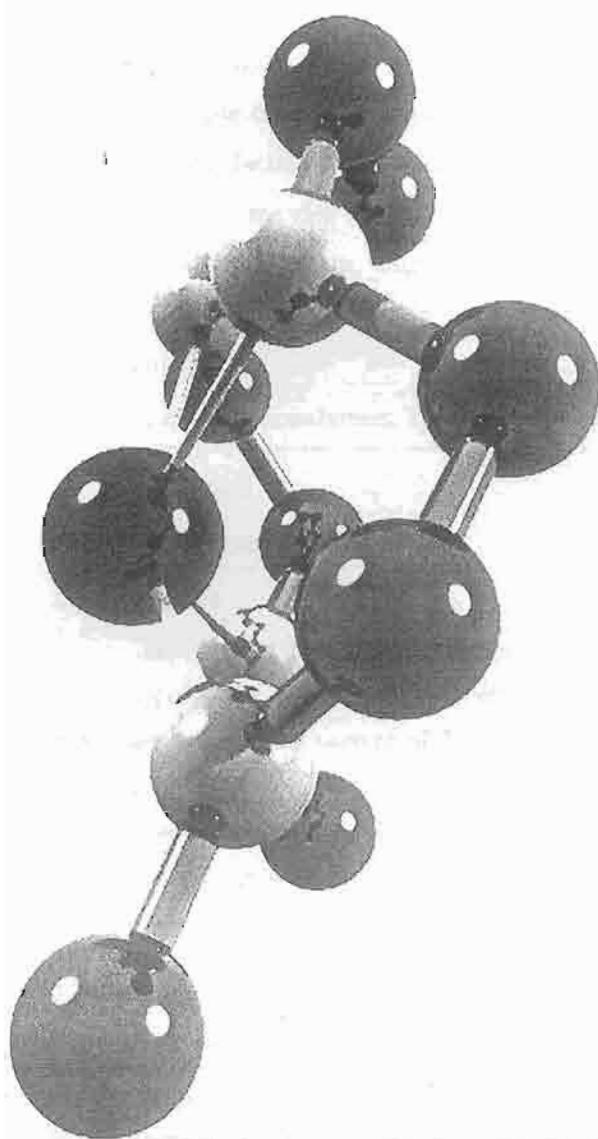
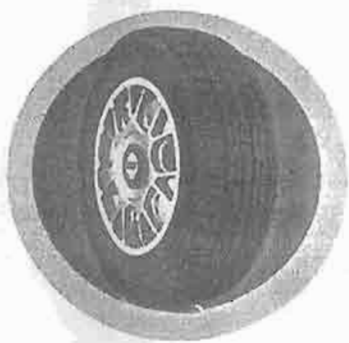
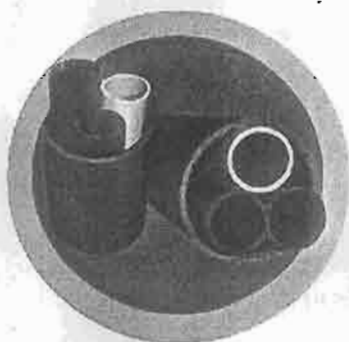
#### References

- [1] Sirisinha K. and Meksawat D., Polym. Int., **54**, 1014, (2005).
- [2] Sirisinha K. and Chimdist S., Polym. Testing, **25**, 518, (2006).
- [3] Shieh Y. T., Chuang, H. C. and Liu C. M., J. Appl. Polym. Sci., **81**, 1799, (2001).
- [4] Dadbin S., Frounchi M., Saeid MH. and Gangi F., J. Appl. Polym. Sci., **86**, 1959, (2002).

## เอกสารแนบ 7

1<sup>st</sup>

# Polymer Graduate Conference of Thailand



Organized by

May 10-11, 2007  
Mahidol University  
Nakhonpathom



## Influence of Various Ethylene Copolymers on the Silane-Water Crosslinking of High Density Polyethylene

Soontaree Kositchaiyong, Kalyanee Sirisinha

Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok Thailand 10400

Tel. (662) 441-9816, Fax. (662) 441-0511, E-mail: g4737770@student.mahidol.ac.th, sckpr@mahidol.ac.th

### Abstract

Silane-water crosslinking of high density polyethylene (HDPE) was investigated. Various ethylene copolymers including ethylene-octene copolymer, ethylene-butene copolymer and ethylene-vinyl acetate copolymer were introduced to the HDPE, in order to facilitate diffusion of water which aids crosslink reaction. The results show that the copolymers increase the rate of crosslinking of HDPE. The hydrophilicity of the copolymer plays a major role on silane crosslinking, whereas the amount of crystalline component in the copolymers shows a minor effect. After crosslinking, all crosslinked products exhibit an improvement in the thermal oxidative stability.

**Keywords:** Silane-water crosslinking, High density polyethylene, Ethylene copolymers, Thermal properties

### 1. Introduction

Properties of polymer, particularly high temperature properties, can be modified by crosslinking of the polymer chains. One method which is of interest and becomes increasingly used in the industry is a silane-water crosslinking method. Silane-water crosslinking takes place in two stages. First, a small amount of silane is grafted onto the polymer chains. The grafted polymers are subsequently shaped into finish products and then crosslinked in the presence of water. Rate and degree of crosslinking depend on several factors. One of which is the amount of crystalline component in the material. High density polyethylene (HDPE) due to its high level of crystallinity, has low silane absorption and low water diffusion. Introducing the second component having lower crystallinity is hypothesised to favor diffusion of water which aids crosslink reaction. In this study, various ethylene copolymers were analysed for their effects on structure and properties of silane-

crosslinked HDPE.

### 2. Experimental

#### 2.1 Materials

HDPE was from Bangkok Polyethylene Co. Ltd. Copolymers used include ethylene-octene copolymer with octene content of 7.6 %mol (EO76), and that with octene content of 10.9 %mol (EO109), ethylene-butene copolymer (EB) and ethylene-vinyl acetate copolymer with vinyl acetate content of 18 %wt (EVA).

#### 2.2 Preparation of crosslinked polymers

HDPE and its blends with various copolymers in the ratio of 80/20 were prepared in a Haake Rheocord batch mixer. The grafting reactions of the blends were carried out at 170°C using 5 % vinyl trimethoxysilane and 0.1 % dicumyl peroxide. The grafted products were then compression-molded into 1 mm thick sheets. The sheets were subsequently immersed in hot water at 70°C for conducting a

crosslink reaction. No catalyst was used in accelerating reaction.

### 2.3 FTIR analysis

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra were recorded from a Perkin-Elmer spectrophotometer in the wavenumber range from 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.4 Solvent extraction

The amount of crosslink was reported in a term of gel content which was determined from the insoluble fraction of silane-crosslinked polymers after extraction in refluxing xylene according to ASTM D2765-95a. The crosslinking rate was calculated from the slope of the graph plotted between gel content and immersing time in the initial crosslinking time between 0-12 hrs.

### 2.5 Differential scanning calorimetry

The thermal behaviors of samples were studied by a Perkin-Elmer DSC-7. The samples were heated from 50 to 170°C at a scan rate of 20°C.min<sup>-1</sup>. The crystallinity ( $\chi_c$ ) was calculated by taking the values of heat of fusion ( $\Delta H_f$ ) divided by the enthalpy required for 100 % crystallinity which is equal to 290 J.g<sup>-1</sup>. [1]

### 2.6 Thermogravimetric analysis

The thermogravimetric experiments were performed using a Perkin-Elmer TGA-7 thermal analyzer. The samples were heated from 40 to 600 °C using a heating rate of 20 °C.min<sup>-1</sup>, with a controlled oxygen flow of 60 ml.min<sup>-1</sup>.

## 3. Results and discussion

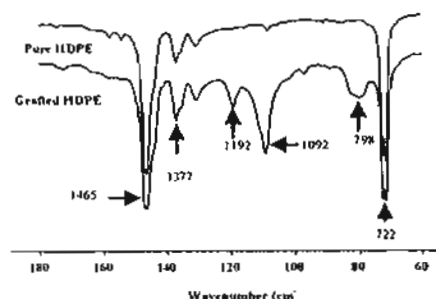


Figure 1. FTIR spectra of unmodified and silane grafted HDPE

Figure 1 shows the FTIR spectra of HDPE before and after silane-grafting reaction. The peaks at 798, 1092 and 1192  $\text{cm}^{-1}$  corresponded to the absorption of methoxysilane group ( $\text{Si-OCH}_3$ ) clearly reveal the presence of silane units in the samples.

Table 1. The grafting index of various blends

Sample	Grafting index
Si-g-HDPE	1.94 $\pm$ 0.04
Si-g-HDPE/EO76	1.58 $\pm$ 0.05
Si-g-HDPE/EO109	1.14 $\pm$ 0.02
Si-g-HDPE/EB	1.74 $\pm$ 0.06
Si-g-HDPE/EVA	0.73 $\pm$ 0.04

The degree of grafting in a term of grafting index was then calculated from the relative intensity of absorption peak at 1092  $\text{cm}^{-1}$  to that of the reference peak at 1377  $\text{cm}^{-1}$ . The results of Table 1 show a reduction in a degree of grafting caused by the presence of copolymers.

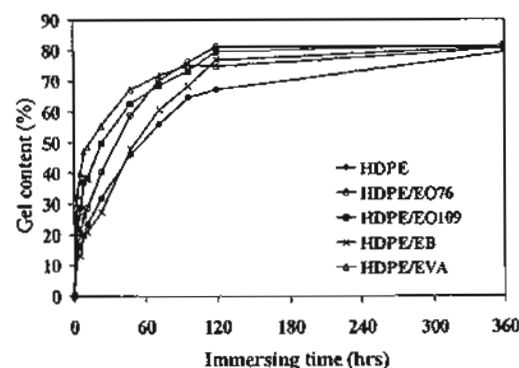


Figure 2. Gel content of various crosslinked samples

By immersing the silane-grafted polymers in water, the methoxy groups (Si-OCH<sub>3</sub>) were hydrolysed and formed into the silanol groups (Si-OH). These silanol groups were then condensed and the siloxane (Si-O-Si) crosslink network was obtained. As shown in Figure 2, the amount of gel increases with increasing time. The same trend is observed in all blends but with difference in magnitude of gel content. The incorporation of ethylene copolymers clearly increases the rate of crosslinking.

**Table 2.** Gel content and crosslinking rate of various crosslinked samples

Samples	Gel content <sup>a</sup> (%)	Crosslinking rate (%. hr <sup>-1</sup> )
HDPE	79.10	1.77
HDPE/EO76	80.87	2.23
HDPE/EO109	81.66	3.04
HDPE/EB	80.83	1.65
HDPE/EVA	80.33	3.69

<sup>a</sup>: determined after 360 hrs of crosslinking time

**Table 3.** Effect of crosslink on percentage of crystallinity

Samples	Decomposition temperature (°C)	
	Before crosslinking	After crosslinking for 360 hrs
HDPE	413	448
HDPE/EO76	412	441
HDPE/EO109	416	440
HDPE/EB	414	439
HDPE/EVA	417	445

The highest rate is found in the case of HDPE/EVA blends, followed by HDPE/EO109, HDPE/EO76, and HDPE/EB, respectively (Table 2). These results point out that the structure and properties of ethylene copolymers play significant role in crosslinking of HDPE. EVA with its polar groups in the molecules has a strong ability for water diffusion. EO, although, is a hydrophobic material, increases diffusion of water in HDPE due to its low crystalline

content (Table 3).

**Table 4.** Effect of crosslink on decomposition temperature

Samples	% Crystallinity	
	Before crosslinking	After crosslinking for 360 hrs
HDPE	61	61
HDPE/EO76	49	47
HDPE/EO109	49	50
HDPE/EB	50	50
HDPE/EVA	49	50

Table 4 demonstrates the results on the decomposition temperature of silane-crosslinked HDPE. It could be seen that the decomposition temperatures can be significantly increased by introducing a crosslink network into the system. A slight decrease in thermal oxidative stability of HDPE was resulted when incorporating the copolymers in the systems.

#### 4. Conclusion

The silane-water crosslinked HDPE was prepared. The effects of various ethylene copolymers on the structure and properties of crosslinked HDPE were studied using FTIR measurements, solvent extraction, DSC and TGA techniques. The incorporation of copolymers was found to increase the crosslinking rate of HDPE. The highest rate was found in HDPE/EVA blends, followed by HDPE/EO109, HDPE/EO76, and HDPE/EB, respectively. The results pointed out that the hydrophilicity plays a major role whereas the amount of crystalline portion has a minor effect on the silane crosslinking. The thermal oxidative stability of HDPE was found to be improved by crosslinking. A slight decrease in this property was observed after introduction of the copolymers.

## POSTER PRESENTATIONS

P-10

### Acknowledgements

The Thailand Research Fund (TRF) and Commission on Higher Education

### References

- [1] Bensason S., Minick J., Moet A., Chum S., Hiltner A. and Baer E., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., **34**, 1301, (1996).
- [2] Sirisinha K. and Meksawat D., Polym. Int., **54**, 1014, (2005).
- [3] Sirisinha K. and Chimdist S., Polym. Testing, **25**, 518, (2006).
- [4] Shieh Y. T., Chuang H. C. and Liu C. M., J. Appl. Polym. Sci., **81**, 1799, (2001).