



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเอทิลีนผสมและ
พอลิเอทิลีนคอมพอสิต

โดย

รศ. ดร. ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย

15 กันยายน 2554

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเอทิลีนผสมและพอลิเอทิลีนคอมพอสิต

ผู้วิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร. ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

โครงการนี้มีวัตถุประสงค์ในการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงโดยใช้พอลิเอทิลีนผสม และพอลิเอทิลีนคอมพอสิต โดยในส่วนแรกจะเป็นการใช้พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (แวกซ์) มาผสม เพื่อให้สามารถดึงเส้นใยให้มีอัตราส่วนการดึงยืดสูงๆ ได้ แต่พบว่า วัสดุผสมมีความไม่เสถียรค่อนข้างมาก ทำให้เส้นใยที่ผลิตได้มีคุณภาพแปรปรวน ไม่สามารถทำซ้ำผลการทดลองในช่วงศึกษาเบื้องต้นได้ และได้ยุติ การศึกษาลง ในส่วนที่สอง เป็นการใช้ออนุภาคที่มีขนาดเล็ก มีรูปร่างเป็นเม็ดกลม (ด้านต่างๆ มีขนาดใกล้เคียง กัน) เป็นแผ่น และเป็นท่อยาว ผสมกับพอลิเอทิลีนก่อนที่จะนำไปเตรียมเป็นเส้นใยความแข็งแรงสูง ซึ่ง อนุภาครูปร่างต่าง ๆ นี้ คือ แคลเซียมคาร์บอเนต ออร์กาโนเคลย์ และคาร์บอนนาโนทิวป์ตามลำดับ พบว่า การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็ก จะยังคงให้คอมพอสิตที่สามารถดึงยืดให้มีอัตราส่วนการดึงยืดใน ระดับที่สูงได้ (> 30 เท่า) แต่ทำให้ได้เส้นใยที่มีความพรุน และมีช่องว่างภายใน เส้นใยมีความหนาแน่นต่ำ ส่วนการใช้ออร์กาโนเคลย์นั้น อัตราส่วนการดึงยืดที่ได้จะขึ้นอยู่กับระดับการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ และสารช่วยผสม ซึ่งระดับการกระจายจะถูกกำหนดโดยชนิดของสารช่วยผสมอีกทอดหนึ่ง ระบบออร์กาโน เคลย์ที่มีระดับการกระจายตัวต่ำ หรือแบบไมโครคอมพอสิต จะให้อัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดสูงกว่าพอลิเอ ทิลีน ในขณะที่ระบบออร์กาโนเคลย์ที่มีระดับการกระจายตัวดี หรือแบบนาโนคอมพอสิตจะให้อัตราการดึงยืด สูงสุดใกล้เคียง หรือต่ำกว่าพอลิเอทิลีน อย่างไรก็ตาม คอมพอสิตประเภทนี้ มีสมบัติเชิงกลที่ไม่ได้สัมพันธ์กับ อัตราการดึงยืดแบบเชิงเส้น เช่นเดียวกับพอลิเอทิลีนปกติ ทั้งนี้คาดว่าจะเกิดจากสมบัติเชิงกลที่ต่ำของสาร ช่วยผสม สำหรับการใส่คาร์บอนนาโนทิวป์นั้น ได้ศึกษานาโนทิวป์ 3 ชนิด คือ นาโนทิวป์ชนิดที่ไม่มีการ ปรับปรุงพื้นผิว ชนิดที่มีหมู่ไฮดรอกซิล และชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลิก พบว่า การใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ทั้ง 3 ชนิดจะไม่มีผลต่ออัตราการดึงยืดสูงสุดมากนัก แต่การใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่ฟังก์ชันชนิดคาร์บอกซิลิก ร่วมกับการใช้สารช่วยผสม SEBS-g-MA แม้จะไม่มีผลต่ออัตราการดึงยืดสูงสุด แต่ก็ทำให้มอดูลัส และความ แข็งแรงที่อัตราการดึงยืดสูงเพิ่มขึ้นอย่างมาก การเติมคาร์บอนนาโนทิวป์เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของพอลิ เอทิลีนสามารถทำให้ทั้งมอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 23 ซึ่งคาดว่าพฤติกรรมที่ เปลี่ยนไปอย่างมากนี้จะเกิดความสามารถในการเสริมแรงที่สูงของคาร์บอนนาโนทิวป์ การศึกษาฐาน วิจัยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนพบว่า คาร์บอนนาโนทิวป์มีการกระจายตัวทั้งแบบที่เป็นเส้นใยเดี่ยว และที่เกาะกลุ่มกันบ้าง แต่ก็สามารถเสริมแรงเส้นใยพอลิเอทิลีนได้ นอกจากนี้แล้วยังได้ศึกษาการเรียงตัว ของคาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยรามานสเปกโตรสโกปี พบว่า คาร์บอนนาโนทิวป์มีการเรียงตัวตามแนวเส้นใย แต่ การเรียงตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ก็ไม่ถึงกับสมบูรณ์ คงมีบางส่วน of คาร์บอนนาโนทิวป์ที่เบี่ยงเบนออกจาก แนวเส้นใย และการเสริมแรงในเส้นใยที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกร่วมกับสารช่วยผสม น่าจะเกิดจากรอยต่อที่มีความสมบูรณ์กว่าในระบบอื่นๆ นอกจากนี้แล้วยังได้ศึกษาการเสริมแรงด้วยออร์ กาโนเคลย์ในระบบพอลิเอทิลีนเพิ่มเติม โดยได้เปลี่ยนระบบเป็นพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น พบว่า ออร์กาโนเคลย์แสดงพฤติกรรมเสริมแรงเฉพาะในเส้นใยที่มีอัตราการดึงยืดต่ำ โดยพฤติกรรมการ เสริมแรงจะเห็นชัดเจนที่ความเครียด (strain) สูง เมื่อเส้นใยถูกดึงยืดมากขึ้น โมเลกุลจะมีการเรียงตัวมากขึ้น สมบัติที่เพิ่มสูงขึ้นของเส้นใยจะบดบังอิทธิพลของออร์กาโนเคลย์ และได้เสนอกลไกสำหรับอธิบายไว้ด้วย

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : RMU5180043
 ชื่อโครงการ : การพัฒนาเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเอทิลีนผสมและพอลิเอทิลีนคอมพอสิต
 ชื่อนักวิจัย : นายทวีชัย อมรศักดิ์ชัย
 อีเมลล์ : sctam@mahidol.ac.th
 ระยะเวลาโครงการ : 15 พฤษภาคม 2551 – 14 พฤษภาคม 2554

ได้ศึกษาการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากพอลิเอทิลีนคอมพอสิตแบบต่างๆ โดยการใช้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก มีรูปร่างเป็นเม็ดกลม (ด้านต่างๆ มีขนาดใกล้เคียงกัน) เป็นแผ่นและเป็นท่อยาว ผสมกับพอลิเอทิลีนก่อนที่จะนำไปเตรียมเป็นเส้นใยความแข็งแรงสูง ซึ่งอนุภาครูปร่างต่าง ๆ นี้ คือ แคลเซียมคาร์บอเนต ออร์กาโนเคลย์ และคาร์บอนนาโนทิวป์ตามลำดับพบว่า การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็ก จะยังคงให้คอมพอสิตที่สามารถดึงยืดให้มีอัตราส่วนการดึงยืดในระดับที่สูงได้ (> 30 เท่า) ได้เส้นใยที่มีความพรุน มีช่องว่างภายใน และมีความหนาแน่นต่ำ ส่วนการใช้ออร์กาโนเคลย์นั้น อัตราส่วนการดึงยืดที่ได้จะขึ้นอยู่กับระดับการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ และสารช่วยผสม ซึ่งกำหนดระดับการกระจายอีกทอดหนึ่งระบบออร์กาโนเคลย์ที่มีระดับการกระจายตัวต่ำ หรือแบบไมโครคอมพอสิต จะให้อัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดสูงกว่าพอลิเอทิลีน ในขณะที่ระบบออร์กาโนเคลย์ที่มีระดับการกระจายตัวดี หรือแบบนาโนคอมพอสิตจะให้อัตราการดึงยืดสูงสุดใกล้เคียง หรือต่ำกว่าพอลิเอทิลีน อย่างไรก็ตามคอมพอสิตประเภทนี้ มีสมบัติเชิงกลที่ไม่ได้สัมพันธ์กับอัตราการดึงยืดแบบเชิงเส้น เช่นเดียวกับพอลิเอทิลีนปกติ ได้ศึกษาการใช้นาโนทิวป์ 3 ชนิด คือ นาโนทิวป์ชนิดที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว ชนิดที่มีหมู่ไฮดรอกซิล และชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลิก พบว่า การใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ทั้ง 3 ชนิดไม่ส่งผลต่ออัตราการดึงยืดสูงสุดมากนัก แต่การใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่ฟังก์ชันชนิดคาร์บอกซิลิก ร่วมกับการใช้สารช่วยผสม SEBS-g-MA ทำให้มอดูลัส และความแข็งแรงที่อัตราการดึงยืดสูงเพิ่มขึ้นอย่างมาก นอกจากนี้แล้วยังได้ศึกษากลไกการเสริมแรงด้วยออร์กาโนเคลย์ในระบบพอลิเอทิลีนเพิ่มเติม โดยได้เปลี่ยนระบบเป็นพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น พบว่า ออร์กาโนเคลย์แสดงพฤติกรรมการเสริมแรงเฉพาะในเส้นใยที่มีอัตราการดึงยืดต่ำ โดยพฤติกรรมการเสริมแรงจะเห็นชัดเจนที่ความเครียด (strain) สูง เมื่อเส้นใยถูกดึงยืดมากขึ้นการเสริมแรงจะลดน้อยลง

คำหลัก : เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง เส้นใยคอมพอสิต ออร์กาโนเคลย์

Abstract

Project code : RMU5180043
Title : Development of High Tensile Strength Fiber from Polyethylene Blends and Polyethylene Composites
Researcher : Mr. Taweechai Amornsakchai
e-mail address : sctam@mahidol.ac.th
Project period : 15th May 2008 – 14th May 2011

High strength fibers were produced from different types of polyethylene composite. Fine rigid particles with very different shapes, i.e. particulate, platelet and tubulate shapes, were mixed with high density polyethylene (HDPE) to produce composite and then the composites were transformed into composite fibers. The fillers which represent each shape were calcium carbonate, organoclay and carbon nanotube (CNT), respectively. It was found that composite containing fine calcium carbonate could still be drawn to high draw ratio (> 30X) to give porous and low density fiber. For composites containing organoclay, draw ratio depended on the degree of dispersion of organoclay and compatibilizer which determined the level of dispersion. System with low degree of dispersion, or microcomposite type, had higher draw ratio than HDPE. On the other hand, systems with high degree of dispersion, or nanocomposite type, had maximum draw ratio close to or lower than that of HDPE. However, for this type of composite, fiber mechanical properties did not show linear relationship with draw ratio as normally observed for HDPE. Three types of CNT were used, i.e. non-functionalised, hydroxyl and carboxyl functionalised CNT. It was found that all CNTs did not affect the maximum draw ratio. The use of carboxyl functionalised CNT with compatibilizer, SEBS-g-MA, although not affect the maximum draw ratio, could improve modulus and tensile strength significantly. Reinforcement mechanism in organoclay composite system was studied by changing the matrix to linear low density polyethylene. It was found that organoclay could reinforce the fiber at only draw ratio and the effect was clearly seen at high strain. When the fiber was drawn to higher draw ratio, the organoclay reinforcement diminished.

keywords : High Strength Polyethylene Fiber, Composite Fiber, Organoclay

สารบัญ

	หน้า
บทสรุปผู้บริหาร	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ช
สารบัญตาราง	ฉ
 1. บทนำ	 1
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 พอลิเอทิลีน	4
2.2 สมบัติเชิงกลของผลึก และการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูง	4
2.3 วัสดุคอมพอสิตนาโน.....	8
2.3.1 การใช้อนุภาคแบบเม็ดในระบบพอลิเมอร์.....	8
2.3.2 การใช้อนุภาคแบบแผ่นในระบบพอลิเมอร์.....	9
2.3.3 การใช้อนุภาคแบบเส้น หรือท่อในระบบพอลิเมอร์	11
3. วิธีการดำเนินงานวิจัย	13
3.1 วัสดุ และสารต่างๆ ที่ใช้ในการทดลอง	13
3.2 การเตรียมคอมพอสิต และการผลิตเส้นใย.....	14
3.2.1 การเตรียมคอมพอสิตแบบหลอมเหลว	14
3.2.2 การเตรียมคอมพอสิตแบบสารละลาย	14
3.2.3 การผลิตเส้นใย.....	15
3.3 การตรวจสอบโครงสร้าง และประเมินสมบัติของเส้นใย	15
3.3.1 X-Ray Diffraction.....	15
3.3.2 Scanning Electron Microscopy (SEM).....	16
3.3.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)	16
3.3.4 Tensile Strength.....	16
3.3.5 Infrared Spectroscopy.....	16

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.6 Raman Spectroscopy	17
3.3.7 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	17
3.3.8 Thermogravimetric Analysis (TGA)	17
4. ผลการทดลองและการวิเคราะห์	18
4.1 การศึกษาการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเมอร์ผสม	18
4.2 การศึกษาการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-แคลเซียมคาร์บอเนต.....	19
4.2.1 สันฐานวิทยา	19
4.2.2 สมบัติเชิงกล	21
4.3 การศึกษาการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์	24
4.3.1 การกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ในพอลิเอทิลีน	24
4.3.2 พฤติกรรมการดึงยืด และอัตราการดึงยืดสูงสุดของคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์	26
4.3.3 สันฐานวิทยาของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์	27
4.3.4 สมบัติเชิงกลของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์.....	30
4.4 การศึกษาการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์คอมพอสิต.....	33
4.4.1 รูปร่าง และลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์	33
4.4.2 ลักษณะของคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์.....	37
4.4.3 ผลของคาร์บอนนาโนทิวป์ต่อการเตรียม และลักษณะของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์	40
4.4.4 สมบัติเชิงกลของเส้นใย.....	44
4.4.5 สันฐานวิทยาของรอยแตกหักของเส้นใย	51
4.4.6 สมบัติทางความร้อน.....	51
4.4.7 การวางตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ในเส้นใย	55
4.5 การศึกษากลไกการเสริมแรงในพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิต	60
4.5.1 การกระจายของออร์กาโนเคลย์ในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น	60
4.5.2 โครงสร้างภายในของเส้นใยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น-ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิต	61
4.5.3 พฤติกรรมการดึงยืด และสมบัติเชิงกลของเส้นใยความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น-	

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิต 62	62
4.5.4 กลไกการเสริมแรง..... 65	65
5. บทสรุป 68	68
6. บรรณานุกรม 70	70

สารบัญรูป

รูป		หน้า
1.1	แนวคิดพื้นฐานในการเสริมแรงพอลิเมอร์ด้วยวัสดุที่มีสมบัติเชิงกลสูง	2
1.2	แนวคิดพื้นฐานในการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากคอมพอสิตนาโน	3
2.1	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีน	4
2.2	การวางตัวของสายโซ่พอลิเอทิลีนในโครงผลึก	5
2.3	กราฟแสดงพฤติกรรมการดึงยืดแบบเย็นของพอลิเอทิลีน	6
2.4	อิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อมอดูลัสของพอลิเอทิลีน	7
2.5	แผนภาพกระบวนการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงด้วยกระบวนการ การเจลสปินนิ่ง	8
2.6	โครงสร้างของเคลย์	9
2.7	โครงสร้างการกระจายตัวของเคลย์แบบต่างๆ	11
2.8	ระดับการกระจาย และการวางตัวของแผ่นเคลย์แบบต่างๆ	12
2.9	แบบจำลอง และภาพถ่ายคาร์บอนนาโนทิวป์จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน	12
3.1	เครื่องผลิตโมโนฟิลาเมนต์ขนาดเล็กที่ใช้ในการผลิตเส้นใย	15
4.1	ภาพ SEM ของเส้นใยคอมพอสิต HDCAN 6.94 (a) AF, (b) DR10, (c) DR20 และ (d) DR30	20
4.2	ภาพ SEM ของเส้นใยคอมพอสิต HDCAN 20.82 (a) asspun, (b) DR10, (c) DR20, และ (D) DR25	21
4.3	กราฟแรงดึง-ระยะยืดตัวแทนของคอมพอสิต HDCAN3.5, HDCAN6.9 และ HDCAN20.8 ที่อัตราการดึงยืดต่างๆ	22
4.4	แผนภาพ XRD ของคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ต่างๆ เส้นประแสดงตำแหน่งพีค ของออร์กาโนเคลย์เริ่มต้น (OMMT)	25
4.5	ลักษณะการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ในเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ ต่างๆ ที่มีการกระจายตัวที่แตกต่างกัน วาดจากข้อมูล XRD	25
4.6	กราฟแรงดึง-ระยะยืดตัวแทนของเส้นใยพอลิเอทิลีน และเส้นใยคอมพอสิต พอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ที่มีการกระจายตัวแตกต่างกัน	27
4.7	ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใยพอลิเอทิลีน (a) asspun, (b) DR15, (c) DR20, (d) DR30	28
4.8	ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ HDCL7 (a) asspun, (b) DR15, (c) DR20, (d) DR30.	29
4.9	ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ HDCL7CP7 (a) asspun, (b) DR15, (c) DR20, (d) DR30	30
4.10	กราฟ stress strain ที่เป็นตัวแทนของเส้นใยคอมพอสิต HDCL7 (บน) และ HDCL7CP7 (ล่าง) ที่มีอัตราส่วนการดึงยืดต่างๆ	31

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.11 ภาพ TEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์แบบต่างๆ ที่กำลังขยายต่ำ และสูง (a) และ (b) ชนิดไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (c) และ (d) ชนิดมีหมู่คาร์บอกซิล(COOH-MWCNTs), (e) และ (f) ชนิดมีหมู่ไฮดรอกซิล (OH-MWCNTs)	34
4.12 การกระจายของเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิด	35
4.13 รามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิด	36
4.14 อินฟราเรดสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน	36
4.15 ภาพขยายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงแสดงการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 1% ที่เวลาการผสมแตกต่างกัน (a) 15 min., (b) 30 min., (c) 45 min. และ (d) 60 min. (ขนาดของแถบเท่ากับ 500 μm)	37
4.16 ภาพขยายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงแสดงการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 1% และปริมาณสารช่วยผสม SEBS-g-MA ต่างๆ กัน (a) 1% และ (b) 2% (ขนาดของแถบเท่ากับ 500 μm)	38
4.17 ภาพขยายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงแสดงการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่ปริมาณต่างๆ (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 และ (d) 2.0 %wt	39
4.18 ภาพขยายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงแสดงการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ปริมาณต่างๆ (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 และ (d) 2.0 %wt และมีสารช่วยผสม SEBS-g-MA 1%	39
4.19 ภาพขยายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงแสดงการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 0.5 %wt และ SEBS-g-MA 1% ที่เตรียมโดยการผสมแบบหลอมเหลว (a) และแบบสารละลายแล้วตามด้วยแบบหลอมเหลว (b)	40
4.20 ภาพถ่าย และภาพขยายเส้นใยคอมพอสิตก่อนดึง (AF) ที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดไม่มีหมู่ฟังก์ชัน 0.5% (a, b), 1% (c, d), 1.5% (e, f) และ 2% (g, h)	41
4.21 ภาพถ่าย และภาพขยายเส้นใยคอมพอสิตก่อนดึง (AF) ที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 0.5% (a, b), 1% (c, d), 1.5% (e, f) และ 2% (g, h) และ SEBS-g-MA 1%	42
4.22 ภาพถ่าย และภาพขยายเส้นใยคอมพอสิตก่อนดึง (AF) ที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 0.5% (a, b), 1% (c, d), 1.5% (e, f) และ 2% (g, h) และ SEBS-g-MA 1%	43
4.23 กราฟแรงดึง-ระยะยืดของเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีอัตราการดึงยืดต่างๆ	44
4.24 กราฟแรงดึง-ระยะยืดของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (a) 0.5% และ (b) 1.0% ที่มีอัตราการดึงยืดต่างๆ	45
4.25 กราฟแรงดึง-ระยะยืดของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่คาร์บอกซิล (a) 0.5% และ (b) 1.0% และสารช่วยผสม SEBS-g-MA 1% ที่มีอัตราการดึงยืดต่างๆ	46
4.26 กราฟแรงดึง-ระยะยืดของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (a) 0.5% และ (b) 1.0% และสารช่วยผสม SEBS-g-MA 1% ที่มีอัตราการดึงยืดต่างๆ	47

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
4.27 กราฟแรงดึง-ระยะยืดของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่คาร์บอกซิล 0.5% และสารช่วยผสม SEBS-g-MA 1% และผสมแบบสารละลายตามด้วยแบบหลอมเหลว ที่มีอัตราการดึงยืดต่างๆ	48
4.28 มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีน เปรียบเทียบกับเส้นใยคอมพอสิตที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดไม่มีหมู่ฟังก์ชันปริมาณต่างๆ	48
4.29 มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีน เปรียบเทียบกับเส้นใยคอมพอสิตที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลปริมาณต่างๆ	49
4.30 มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีน เปรียบเทียบกับเส้นใยคอมพอสิตที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่ไฮดรอกซิลปริมาณต่างๆ	49
4.31 มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีน เปรียบเทียบกับเส้นใยคอมพอสิตที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 0.5% ผสมแบบสารละลาย	50
4.32 ภาพ SEM รอยตัดเรียบของเส้นใยที่ไม่ผ่านการดึง (AF) ชนิดต่างๆ (a) และ (b) เส้นใยพอลิเอทิลีน, (c) และ (d) เส้นใยคอมพอสิต 1% MWCNT, (e) และ (f) , เส้นใยคอมพอสิต 1% COOH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA และ (g) and (h) เส้นใยคอมพอสิต 1% OH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA	52
4.33 รอยแตกหักของเส้นใยที่ไม่ผ่านการดึง (AF) ชนิดต่างๆ (a) และ (b) เส้นใยพอลิเอทิลีน, (c) และ (d) เส้นใยคอมพอสิต 1% MWCNT, (e) และ (f) , เส้นใยคอมพอสิต 1% COOH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA และ (g) and (h) เส้นใยคอมพอสิต 1% OH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA (ลูกศรแสดงคาร์บอนนาโนทิวป์)	53
4.34 กราฟ DSC ของเส้นใยชนิดต่างๆ ที่อัตราส่วนการดึงยืดต่างๆ (a) พอลิเอทิลีน (b) คอมพอสิต 1% COOH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA	54
4.35 รามานสเปกตรัมของเส้นใยแต่ละชนิดที่มีอัตราการดึงยืด 20 เท่า บันทึกโดยให้ทิศทางโพลาริซชันาน (บน) และตั้งฉาก (ล่าง) กับแกนเส้นใย	56
4.36 รามานสเปกตรัมของเส้นใยคอมพอสิตที่มี 1% COOH- MWCNT และ 1% SEBS-g-MA ที่มีอัตราการดึงยืดต่างๆ บันทึกโดยให้ทิศทางโพลาริซชันาน (บน) และตั้งฉาก (ล่าง) กับแกนเส้นใย	57
4.37 ค่า dichroic ratio ของพีคที่ตำแหน่ง 1600 cm ⁻¹ ใน 2 ทิศทางของเส้นใยคอมพอสิต 1% COOH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA ที่อัตราส่วนการดึงยืดต่างๆ	58
4.38 กลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารช่วยผสม (SEBS-g-MA) ที่เข้ากันได้กับพอลิเอทิลีนกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของคาร์บอนนาโนทิวป์	59
4.39 แผนภาพ XRD ของคอมพอสิตพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น-ออร์กาโนเคลย์ต่างๆ เทียบกับออร์กาโนเคลย์เริ่มต้น (OMMT) เส้นประแสดงตำแหน่งพีคของออร์กาโนเคลย์เริ่มต้น (OMMT)	61

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป		หน้า
4.40	ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใย LLDPE (แถวบน) LLCL7 (แถวกลาง) และ LLCL7CP14 (แถวล่าง) ที่แต่ละอัตราส่วนการดึงยืด (a) เส้นใย AF, (b) DR10, (c) DR15 ทิศทางการดึงอยู่ในแนวซ้าย-ขวา	63
4.41	กราฟแรงดึง-ระยะยืดตัวแทนของเส้นใย LLDPE และคอมพอสิตที่มีออร์กาโนเคลย์ 3% ที่ไม่มี (LLCL3) และมี (LLCL3CP6) สารช่วยผสมที่อัตราส่วนการดึงยืดต่างๆ (a) AF (DR1), (b) DR 5, (c) DR10 และ (d) DR15.	64
4.42	กราฟแรงดึง-ระยะยืดตัวแทนของเส้นใย LLDPE และคอมพอสิตที่มีออร์กาโนเคลย์ 7% ที่ไม่มี (LLCL7) และมี (LLCL7CP14) สารช่วยผสมที่อัตราส่วนการดึงยืดต่างๆ (a) AF (DR1), (b) DR 5, (c) DR10 และ (d) DR15.	64
4.43	การกระจายตัวของแผ่นออร์กาโนเคลย์ในพอลิเอทิลีนในเส้นใยก่อนดึง (AF) (ซ้าย) และภายหลังการดึงเป็นเส้นใย (ขวา)	66
4.44	กลไกการเสริมแรงในเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ที่มีอัตราการดึงยืดต่ำ มีระยะยืดตัวที่จุดขาดมาก (ซ้าย) และในเส้นใยที่มีอัตราการดึงยืดสูง ระยะยืดตัวที่จุดขาดต่ำ (ขวา)	67

สารบัญตาราง

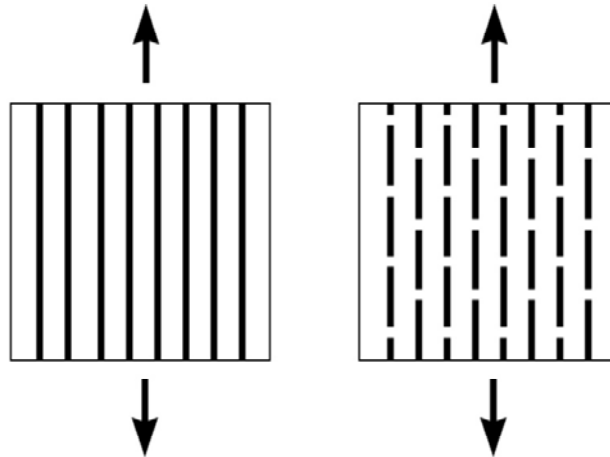
ตาราง		หน้า
2.1	มอดูลัส และความแข็งแรงของผลึกพอลิเอทิลีน และเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ได้จากการคำนวณจากการวัดด้วย x-ray และจากการวัดจริง	5
2.2	สมบัติเชิงกลของไนลอน 6 และคอมพอสิตของไนลอน 6 - เคลย์	11
3.1	สมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ใช้ในการศึกษา	14
4.1	มอดูลัสของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-แคลเซียมคาร์บอเนตในหน่วย GPa	23
4.2	ความแข็งแรงของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-แคลเซียมคาร์บอเนตในหน่วย MPa	23
4.3	ระยะระหว่างระนาบของแผ่นออร์กาโนเคลย์	26
4.4	มอดูลัสของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ในหน่วย GPa	32
4.5	ความแข็งแรงของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ในหน่วย MPa	32
4.6	มอดูลัสที่ได้จากการคำนวณตามกฎการผสม เทียบกับค่าที่วัดได้สำหรับระบบเส้นใยคอมพอสิตที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล	51
4.7	สมบัติการหลอมเหลวของเส้นใยพอลิเอทิลีนเทียบกับเส้นใยคอมพอสิต	55

1

บทนำ

โดยธรรมชาติ วัสดุพอลิเมอร์มีสมบัติเชิงกล หรือความแข็ง และความแข็งแรงไม่สูงมากนัก เมื่อเทียบกับวัสดุดั้งเดิมอื่นๆ เช่น แก้ว เซรามิก หรือโลหะ แต่ก็สามารถปรับปรุงให้พอลิเมอร์มีสมบัติเชิงกลสูงขึ้นได้โดยการนำพอลิเมอร์นั้นๆ มาดัดยัดเป็นเส้นใยให้โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวตามแนวเส้นใย ซึ่งวัสดุที่ได้จะมีสมบัติเชิงกลที่เพิ่มสูงขึ้นในทิศทางเดียว อีกวิธีหนึ่งคือ การทำเป็นวัสดุคอมพอสิต โดยนำวัสดุที่มีสมบัติเชิงกล (ความแข็งแรง และความแข็งแรง) สูง เช่น สารตัวเติมอนินทรีย์ต่างๆ เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต เส้นใยแก้ว มาผสมลงไปในพอลิเมอร์เพื่อเสริมแรง เป็นที่ทราบกันดีว่า ระบบที่จะให้สมบัติที่ดีที่สุด คือ ระบบที่ใช้เส้นใยในการเสริมแรง และเส้นใยมีเรียงตัวตามแนวแรงดึง ดังรูป 1.1 (ซ้าย) และสมบัติเชิงกลของคอมพอสิต (E_c) สามารถทำนายได้จากสมบัติของพอลิเมอร์หรือเมทริกซ์ (E_m) สารเสริมแรง (E_f) และสัดส่วนปริมาตรของสารทั้งสอง (V_m , V_f) ตามสมการที่ 1.1 หรือเรียกว่ากฎการผสม ซึ่งจะเห็นได้ชัดว่า การใช้วัสดุเสริมแรงที่มีสมบัติเชิงกลยิ่งสูงเท่าใด ก็จะได้คอมพอสิตที่มีสมบัติเชิงกลสูงขึ้นไปตามด้วย การใช้เส้นใยยาวในลักษณะนี้ แม้จะให้สมบัติเชิงกลสูงที่สุด แต่ก็มีข้อจำกัดหลายอย่าง และเหมาะสมกับบางกระบวนการผลิตเท่านั้น ไม่สามารถประยุกต์ได้ในกรณีทั่วๆ ไป วิธีการแก้ไขเพื่อให้สามารถทำงานได้ง่ายขึ้น คือ การใช้เส้นใยสั้น และทำให้เรียงตัวเช่นเดียวกัน ดังรูป 1.1 (ขวา) ซึ่งการใช้เส้นใยสั้นก็จะทำให้ประสิทธิภาพในการเสริมแรงของเส้นใยลดต่ำลงไป สมการที่ทำนายสมบัติเชิงกลของวัสดุคอมพอสิตจะเปลี่ยนไป และมีรูปแบบทั่วไปตามสมการที่ 1.2 ซึ่งมีลักษณะคล้ายสมการที่ 1.1 แต่มีการเพิ่มตัวแปรที่ปรับประสิทธิภาพของการเสริมแรงของเส้นใย η_L ลงในสมการ ซึ่งค่า η_L นี้จะมีรายละเอียดที่แตกต่างกันไปตามสมมติฐานต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณ แต่อาจกล่าวโดยรวมได้ว่าค่า η_L จะมีค่าต่ำกว่าหรือเท่ากับ 1 ($\eta_L \leq 1$) โดยค่า η_L นี้จะขึ้นอยู่กับสัดส่วนของความยาว (L) ต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง (D) ของเส้นใย และ η_L มีค่าเพิ่มขึ้น และเข้าใกล้ 1 เมื่อ L/D มีค่าสูงขึ้น

ได้มีความพยายามในอดีตที่จะผสมแนวคิดทั้งสองแบบเข้าด้วยกัน เพื่อให้ได้เส้นใยคอมพอสิตที่มีวัสดุเสริมแรงวางตัวในแนวเส้นใย เพื่อให้มีสมบัติเชิงกลสูงกว่าวัสดุคอมพอสิตปกติ และสูงกว่าเส้นใยพอลิเมอร์ด้วย แต่ก็ไม่ประสบผลสำเร็จมากนัก เนื่องจากขนาดของอนุภาคอนินทรีย์นั้นมีขนาดใหญ่ จึงกลายเป็นตำหนิ ทำให้เส้นใยขาดในระหว่างที่เส้นใยถูกดึงให้ยืดออกเพื่อให้เกิดการเรียงตัวของโมเลกุล

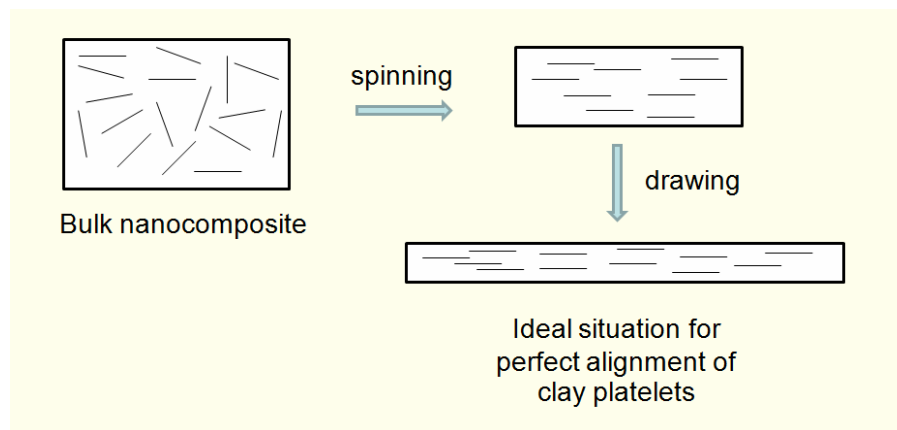


รูป 1.1 แนวคิดพื้นฐานในการเสริมแรงพอลิเมอร์ด้วยวัสดุที่มีสมบัติเชิงกลสูง ใน 2 รูปแบบ คือ วัสดุเสริมแรงมีความยาวต่อเนื่อง และวางตัวในแนวแรง (ซ้าย) และ วัสดุเสริมแรงมีความยาวไม่ต่อเนื่อง และวางตัวในแนวแรง

$$E_c = V_f E_f + V_m E_m \quad (1.1)$$

$$E_c = \eta_L E_f V_f + E_m V_m \quad (1.2)$$

ในปัจจุบัน ได้มีความสนใจในการนำอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุหลายชนิด และวัสดุชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจค่อนข้างมาก คือ พอลิเมอร์ และอนุภาคขนาดเล็กที่มีการศึกษานั้นมีหลากหลายรูปแบบ ซึ่งอาจแบ่งตามรูปร่างออกเป็น 3 แบบ คือ อนุภาคแบบเม็ด ที่มีขนาดในด้านต่างๆ ใกล้เคียงกัน อนุภาคแบบแผ่น และอนุภาคแบบท่อ หรือแท่ง โดยขนาดด้านใดด้านหนึ่งอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งหากนำแนวคิดนี้ไปรวมกับแนวคิดในการผลิตเส้นใยคอมพอสิตที่กล่าวข้างต้น จะสามารถคิดได้ว่า หากใช้วัสดุที่เหมาะสมที่มีด้านแคบที่สุดในระดับนาโนเมตรได้ จะทำให้ค่า L/D มีค่าสูงมาก และค่า η_L ในสมการที่ 2 เข้าใกล้ 1 และได้ประสิทธิภาพการเสริมแรงสูงสุด นอกจากนี้แล้ว ขนาดของอนุภาคที่เล็กมาก จะไม่ทำหน้าที่เป็นตำหนิที่ขัดขวางกระบวนการดึงยืด และการดึงยืดจะช่วยให้อนุภาคมีการวางตัวให้แนวแกนที่ยาวที่สุดวางตัวขนานแนวดึง หรือแนวแกนเส้นใยอีกด้วย ซึ่งสภาพสุดท้ายที่ได้ จะเป็นสภาพอุดมคติในการเสริมแรง การเปลี่ยนแปลงนี้แสดงดังรูปที่ 1.2 โดยใช้พอลิเอทิลีนเป็นเมทริกซ์ เนื่องจากมีศักยภาพสูงในการผลิตเป็นเส้นใย ความแข็งแรงสูงเป็นทุนเดิมอยู่แล้ว



รูป 1.2 แนวคิดพื้นฐานในการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากคอมพอสิตนาโน

จากที่กล่าวมาจึงทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจศึกษาการเตรียมเส้นใยความแข็งแรงสูงจากเส้นใยพอลิเอทิลีนคอมพอสิต โดยวัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือ

1. เพื่อศึกษาอิทธิพลของรูปร่างอนุภาคต่อกลไกของการดึงยึดของพอลิเอทิลีน
2. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเอทิลีนด้วยการใช้พอลิเอทิลีนคอมพอสิต
3. เพื่อศึกษากลไกในการเสริมแรงในเส้นใยพอลิเอทิลีนคอมพอสิตแต่ละแบบ

โดยศึกษาอนุภาคขนาดเล็ก 3 ชนิด คือ แคลเซียมคาร์บอเนต ออร์กาโนเคลย์ และคาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งเป็นอนุภาคตัวแทนที่มีรูปร่างเป็น เม็ด แผ่น และเป็นเส้นตามลำดับ

2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเอทิลีน

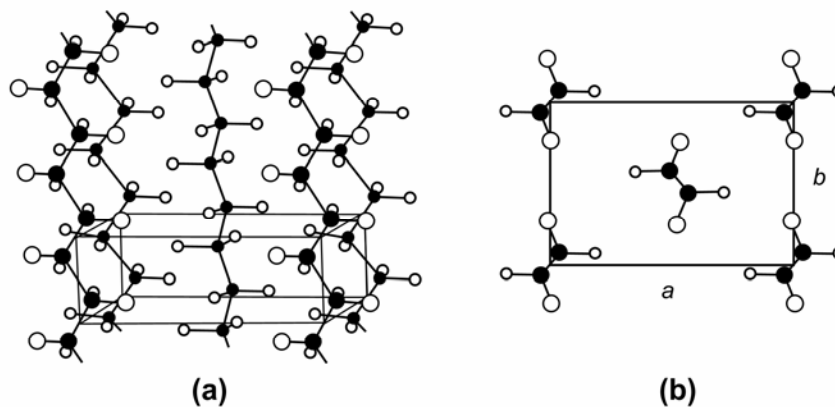
พอลิเอทิลีนเป็นพลาสติกที่มีปริมาณการผลิต และการใช้งานมากที่สุดในโลก มีโครงสร้างที่ง่ายที่สุด สามารถควบคุมให้มีโครงสร้างแบบต่างๆ ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือการควบคุมสภาวะในการผลิต เช่น โครงสร้างแบบเส้นตรง แบบมีกิ่ง แบบมีกิ่งสั้นๆ สม่่าเสมอ หรือให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก พอลิเมอร์ที่ได้จะมีสมบัติครอบคลุมช่วงที่กว้างมากตั้งแต่นิ่ม คล้ายยาง ไปจนถึงแข็งมาก สามารถผลิตเป็นผลิตภัณฑ์รูปแบบต่างๆ ได้มากมายหลายชนิด ดังรูป 2.1



รูป 2.1 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีน

2.2 สมบัติเชิงกลของผลึก และการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูง

แม้ว่าในการใช้งานพอลิเอทิลีนโดยส่วนใหญ่จะไม่ได้ต้องการสมบัติเชิงกลที่สูงมากนัก แต่ด้วยโครงสร้างที่ง่าย และไม่เกาะกะของโมเลกุลพอลิเอทิลีน ที่ทำให้สามารถเกิดผลึกที่มีโครงสร้างที่ค่อนข้างแน่น (จำนวนโมเลกุลต่อพื้นที่สูง) และโมเลกุลมีรูปร่างที่เหยียดตรงดังรูป 2.2 จากลักษณะดังกล่าวนี้ ทำให้มีความพยายามในการประมาณสมบัติเชิงกลของผลึกพอลิเอทิลีน รวมทั้งยืนยันผลดังกล่าวด้วยการวัดจริง ซึ่งได้มีการยืนยันแล้ว ว่ามีสมบัติเชิงกล โดยเฉพาะมอดูลัสสูงมาก ดังแสดงในตาราง 2.1 เปรียบเทียบกับสมบัติพอลิเอทิลีนในสภาพปกติ และเส้นใยที่ผลิตด้วยเทคโนโลยีขั้นสูง (ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป)



รูป 2.2 การวางตัวของสายโซ่พอลิเอทิลีนในโครงผลึก

ตาราง 2.1 มอดุลัส และความแข็งแรงของผลึกพอลิเอทิลีน และเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ได้จากการคำนวณ จากการวัดด้วย x-ray และจากการวัดจริง

	Modulus (GPa)	Strength (GPa)
1. Theoretical values	182* ¹	19* ²
2. Measured (crystalline)	235* ³	-
3. Gel-spinning fiber	264** ⁴	7.2** ⁵⁻⁶
4. Melt-spinning fiber	70** ⁷	1.6** ⁸
5. Isotropic PE	~0.8	~0.02

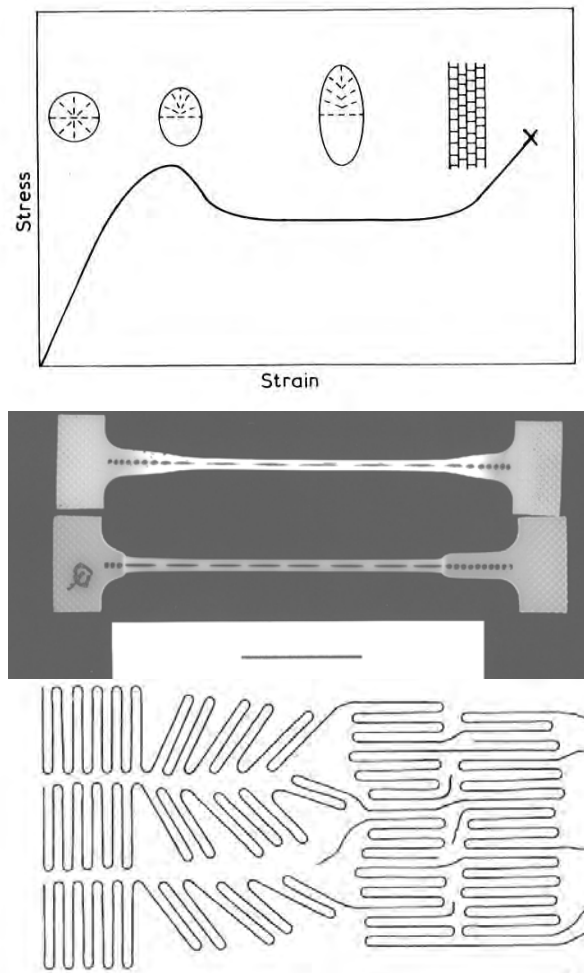
* lowest published value

** highest published value

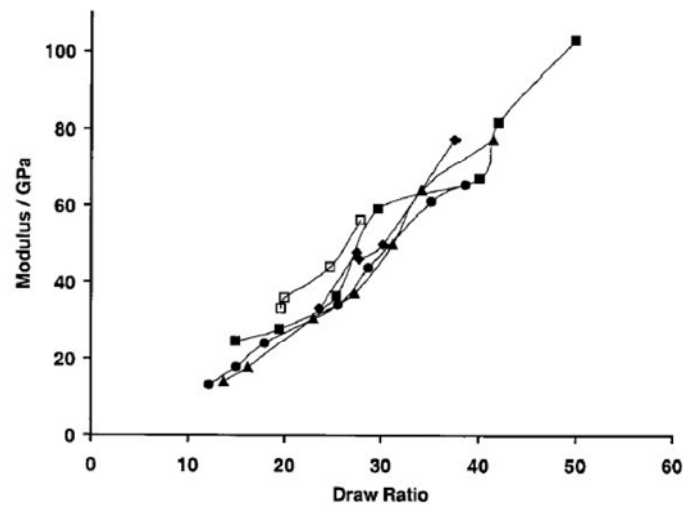
1. Treloar, L. R. G., *Polymer*, **1**, 95 (1960).
2. Boudreaux, D. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **11**, 1285 (1973).
3. Sakurada, I., Nukushina, Y. and Ito, T., *J. Polym. Sci.*, **57**, 651 (1962).
4. van der Werff, H. and Pennings, A. J., *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 747 (1991).
5. Pennings, A. J., Roukema, M. and van der Veen, A., *Polym. Bull.*, **23**, 353 (1990).
6. Hoogsteen, W., Kormelink, H., Eshuis, G. ten Brinke, G. and Pennings, A. J., *J. Mater. Sci.*, **23**, 3467 (1988).
7. Capaccio, G. and Ward, I. M., *Polymer*, **15**, 233 (1974).
8. Wu, W. and Black, W. B., *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1163 (1979).

จากข้อมูลสมบัติเชิงกลของผลึกพอลิเอทิลีนที่สนับสนุนผลการคำนวณ จึงทำให้นักวิทยาศาสตร์เกิดความเชื่อมั่นขึ้นว่า พอลิเอทิลีนน่าจะมีศักยภาพสูงในการผลิตเป็นเส้นใยความแข็งแรงสูง โดยมีการศึกษาเริ่มต้นในพอลิเอทิลีนแบบน้ำหนักรโมเลกุลปกติ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่ามีพฤติกรรมการดึงยืดแบบเย็น (cold drawing) และโครงสร้างโมเลกุลจะมีการวางตัวไปในแนวแรงดึง ดังแสดงในรูป 2.3 ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวนี้เป็นจุดเริ่มต้นของการผลิตเส้นใย

ความแข็งแรงสูง โดยพบว่า มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยจะแปรตามอัตราส่วนการดึงยืดของเส้นใย ดังแสดงในรูป 2.4



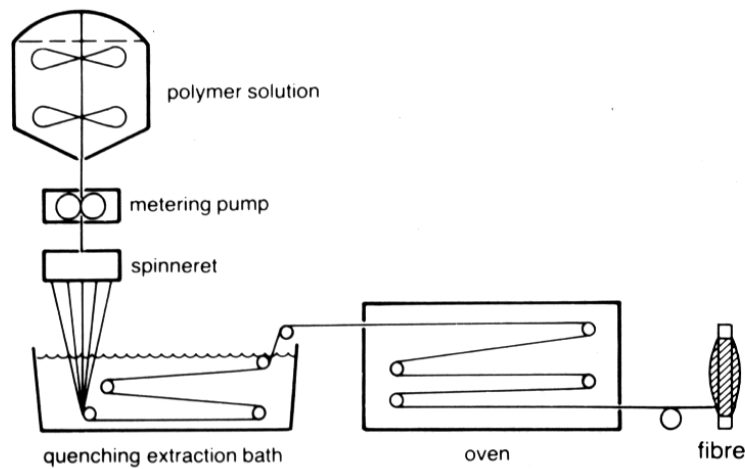
รูป 2.3 กราฟแสดงพฤติกรรมการดึงยืดแบบเป็นของพอลิเอทิลีน (บน)
ลักษณะการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (กลาง) และการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใน (ล่าง)



รูป 2.4 อิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อมอดุลัสของพอลิเอทิลีน

ที่มา: Al-Hussein, M., Davies, GR. and Ward, I. M., Polymer, 42, 3679 (2000).

แม้ว่าการดึงยืดพอลิเอทิลีนจะทำให้สามารถเพิ่มความแข็งแรงของพอลิเอทิลีนปกติได้เพิ่มขึ้นมาก แต่ค่าที่ได้ยังต่ำกว่าค่าที่เป็นไปได้ทางทฤษฎีมาก เนื่องจากพอลิเอทิลีนปกติที่เตรียมจากการเย็นตัวจากสภาพหลอมเหลวมีระดับการพันกันของสายโซ่ค่อนข้างมาก การดึงยืดให้โมเลกุลคลายตัวจากการพับ (รูป 2.3 (ล่าง)) จึงทำได้ค่อนข้างจำกัด จึงได้มีผู้พยายามลดระดับการพันกันของสายโซ่ด้วยการใช้ตัวทำละลาย ซึ่งภายหลังสารละลายที่มีความเข้มข้นเหมาะสมเย็นตัวลง โครงสร้างที่ได้จะมีความเป็นระเบียบมาก และมีระดับการพันกันที่ลดลงอย่างมาก แต่ก็เพียงพอที่จะทำให้โมเลกุลยึดกันอยู่ได้ และวัสดุที่ได้สามารถนำไปดึงยืดได้มากขึ้นกว่าเดิม สามารถผลิตเป็นเส้นใยที่มีมอดุลัสและความแข็งแรงที่สูงขึ้นกว่าเดิมมาก วิธีการนี้เรียกว่า เจลสปินนิ่ง (gel spinning) ซึ่งมีแผนภาพแสดงดังรูป 2.5 อย่างไรก็ตาม พอลิเอทิลีนที่เหมาะสมกับกระบวนการนี้ จะต้องมือน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก (ultrahigh molecular weight)



รูป 2.5 แผนภาพกระบวนการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงด้วยกระบวนการเจลสปินนิ่ง

ในปัจจุบัน กระบวนการเจลสปินนิ่งนี้สามารถผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีความแข็งแรงสูงมากๆ ได้ (ตาราง 3.1) แต่ขั้นตอนการผลิตก็มีความยุ่งยาก เนื่องจากต้องใช้ตัวทำละลายปริมาณมาก ทำให้ต้นทุนสูงตามไปด้วย และกระบวนการไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากนักเมื่อเทียบกับการผลิตแบบหลอมเหลวปกติ

2.3 วัสดุคอมพอสิตนาโน

อนุภาคนาโน คือ อนุภาคที่มีขนาดในด้านใดด้านหนึ่งอยู่ในระดับนาโนเมตร สามารถจำแนกออกได้เป็น 3 แบบ คือ แบบเม็ด เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ซิลิกอนออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ ไทเทเนียมออกไซด์ เป็นต้น แบบแผ่น เช่น เกล็ด กราไฟต์ และแบบเส้น หรือท่อ เช่น คาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งอนุภาคแต่ละรูปร่างนี้มีการนำไปผสมกับพอลิเมอร์ เพื่อปรับปรุงสมบัติที่แตกต่างกัน โดยการใช้งานสามารถสรุปเป็นแนวทางได้ดังนี้

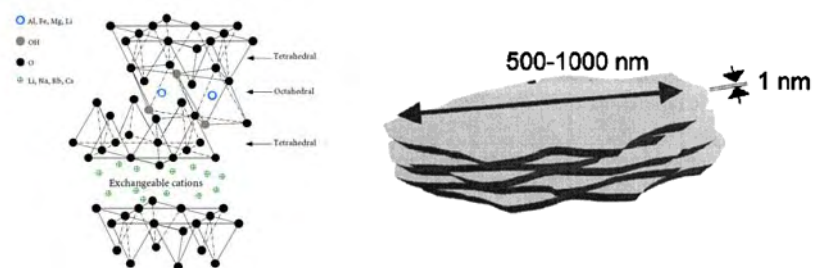
2.3.1 การใช้อนุภาคแบบเม็ดในระบบพอลิเมอร์

มีรายงานการใช้อนุภาคแบบเม็ดหลายชนิดในระบบพอลิเมอร์ โดยมีวัตถุประสงค์ที่แตกต่างกันออกไป [1] โดยทั่วไปแล้วจะเป็นการปรับปรุงความแข็ง หรือมอดูลัสของพอลิเมอร์ โดยทั่วไปแล้ว ขนาดอนุภาคมีผลไม่มากนักต่อมอดูลัส แต่มอดูลัสจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณอนุภาคมีค่าเพิ่มขึ้น ในทางกลับกัน ความแข็งแรงจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณอนุภาคมีค่าเพิ่มขึ้น อนุภาคที่มีขนาดใหญ่จะมีความแข็งแรงลดลงมากกว่าระบบที่ใช้อนุภาคขนาดเล็กกว่า สำหรับความเหนียว หรือความทนต่อแรงกระแทกนั้น ขนาดของอนุภาคที่เล็กลง จะทำให้คอมพอสิตทนแรงกระแทกได้สูงขึ้น หรือมีความเหนียวมากขึ้น ความเหนียวยังขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของอนุภาคอีกด้วย โดยสำหรับอนุภาคที่มีขนาดเหมาะสม ความเหนียวจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ

อนุภาคจนถึงค่าหนึ่ง แล้วจึงลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณอนุภาคขึ้นไปอีก การปรับปรุงผิวอนุภาคก็มีผลต่อความเหนียวของระบบเช่นกัน [1] ระบบหนึ่งที่น่าสนใจ และมีความเกี่ยวข้องกับงานวิจัยนี้ คือ ระบบแคลเซียมคาร์บอเนต ซิลิกา โดยมีการเติมลงในพีวีซี และพบว่า การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโนจะช่วยให้ความทนต่อแรงกระแทกของพีวีซีดีขึ้น โดยมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนแปลงกลไกการเสียหายจากแบบเปราะไปเป็นแบบยืด (brittle to ductile failure) [2] ในขณะที่การใช้ซิลิกขนาดนาโนในระบบที่มีการดึงยืด จะทำให้เกิดช่องว่างในพอลิเอทิลีนเมทริกซ์ และทำให้โครงสร้างลามेलาร์เกิดการแตกหักมากกว่าการใช้อนุภาคที่เป็นแผ่น [3]

2.3.2 การใช้อนุภาคแบบแผ่นในระบบพอลิเมอร์

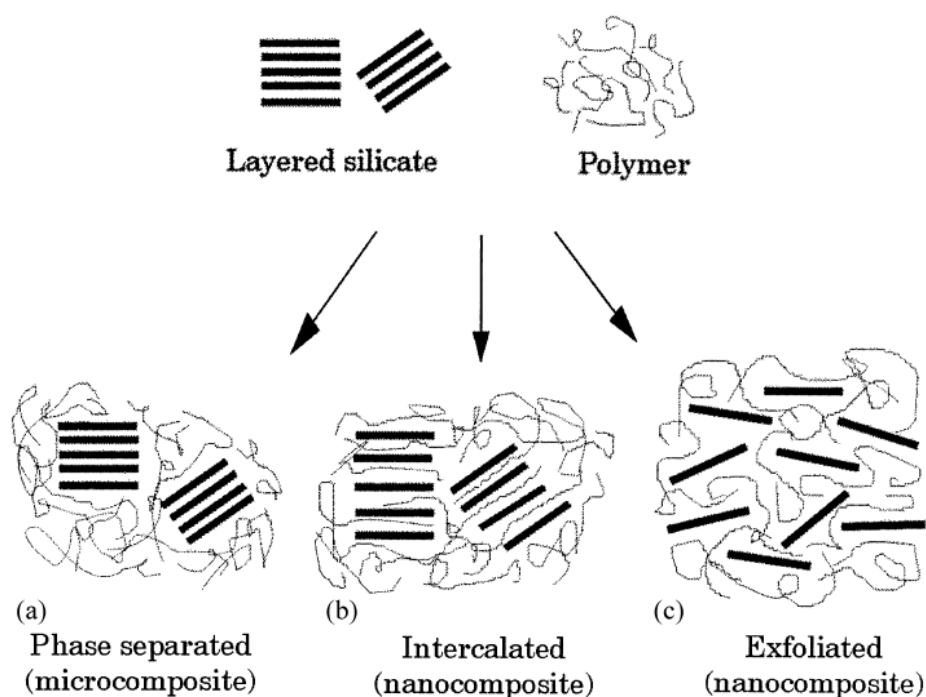
อนุภาคแบบแผ่นที่มีการศึกษามากที่สุดในระบบพอลิเมอร์ คือ กราไฟต์ และสารประกอบกลุ่มไฟโลซิลิเกต เช่น เบนโทไนต์ และมอนต์โมริลโลไนต์ ซึ่งอาจเรียกรวมๆ ว่า แคลย์ ที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นแผ่นเตตระฮีดรอลของซิลิกอนออกไซด์ประกบกับแผ่นออกตะฮีดรอลของอลูมิเนียม หรือแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วน 2:1 ดังรูป 2.6 ความหนาของแต่ละชั้นย่อยนี้มีค่าเท่ากับ 1 nm มีความกว้างมากกว่าความหนาอย่างมาก มีค่าอยู่ในช่วง 500-1000 nm แผ่นย่อยๆ นี้จะวางซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ โดยมีไอออนบวกแทรกอยู่ระหว่างชั้นเพื่อทำให้ประจุสมดุล บางชนิดทำหน้าที่เป็นตัวยึดให้ชั้นย่อยเหล่านี้อยู่ด้วยกัน ชนิดของไอออนบวกที่แทรกอยู่ระหว่างชั้นนี้ มีผลต่อพฤติกรรมของแคลย์ ชนิดที่มีประโยชน์ในการนำไปตัดแปรรูป คือ ชนิดที่เป็นไอออนโซเดียม ซึ่งสามารถนำไปกระจายตัวในน้ำจนเป็นแผ่นบางพื้นฐาน แล้วแลกเปลี่ยนไอออนนี้ด้วยสารกลุ่มแอมโมเนียมอัลคิล หรือสารที่มีโครงสร้างคล้ายกัน เพื่อปรับผิวให้แผ่นแคลย์มีความเป็นอินทรีย์มากขึ้น ลดความมีขั้ว ให้สามารถเข้ากันได้กับพอลิเมอร์มากขึ้น



รูป 2.6 โครงสร้างของแคลย์

แผ่นแคลย์นี้ มีสมบัติเชิงกลที่สูงมาก มีมอดูลัสประมาณ 300-400 GPa มีความแข็งแรงประมาณ 10 GPa สมบัติเชิงกลที่สูงมากนี้ จึงทำให้แคลย์น่าสนใจมากในการเสริมแรงพอลิเมอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การที่โครงสร้างของแคลย์เป็นแผ่นที่มีสัดส่วนของความกว้างต่อ

ความหนาที่สูงมาก ซึ่งถือว่ามีความเหมาะสมมากต่อการเสริมแรง นอกจากนี้แล้ว เคลย์ยังมีความสมบัติที่สารต่างๆ ไม่สามารถทะลุผ่านแผ่นเคลย์ได้ จึงเหมาะสำหรับการนำไปผสมในพอลิเมอร์ เพื่อลดการซึมผ่านของสารโดยเฉพาะแก๊ส อย่างไรก็ตาม การผสมเคลย์ลงในพอลิเมอร์นั้น ระดับการกระจายตัวของเคลย์จะแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของพอลิเมอร์ สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบ คือ แบบแยกเฟส (phase separated structure) หรือไมโครคอมพอสิตแบบแทรกตัว (intercalated structure) และแบบกระจายตัว (exfoliated structure) (รูป 2.7)



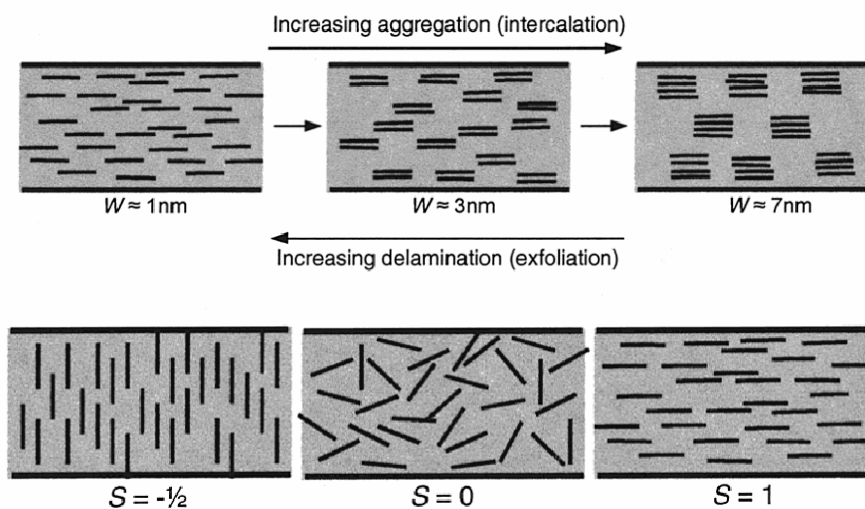
รูป 2.7 โครงสร้างการกระจายตัวของเคลย์แบบต่างๆ [4]

การใช้เคลย์ในการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ ค้นพบโดยกลุ่มนักวิทยาศาสตร์ในศูนย์วิจัยของบริษัทโตโยต้า โดยศึกษาระบบไนลอน 6 ด้วยวิธี in-situ intercalative polymerisation พบว่ามอดูลัสมีค่าเพิ่มขึ้นเท่าตัว ความแข็งแรงเพิ่มขึ้นประมาณ 55% ความทนต่อแรงกระแทกคงเดิม และอุณหภูมิอ่อนตัวเพิ่มขึ้นมากกว่า 2 เท่า [5] ดังตาราง 2.2 จากผลที่เพิ่มขึ้นอย่างมากมาย ทำให้มีการศึกษาการใช้เคลย์กันอย่างแพร่หลาย โดยระบบที่ประสบความสำเร็จมากที่สุด คือ ระบบพอลิเมอร์ที่มีขั้ว เช่น ไนลอน [6-8] ซึ่งให้ระบบที่มีการกระจายตัวได้ดีที่สุด แต่สำหรับระบบพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้ว เช่น พอลิเอทิลีนนั้น การกระจายตัวของเคลย์จะไม่ดีเท่ากับในระบบไนลอน ต้องมีการใช้สารช่วยผสม เพื่อเพิ่มระดับการกระจายตัว จึงทำให้สมบัติเชิงกลของคอมพอสิตที่ได้มีระดับการเพิ่มขึ้นแตกต่างกันมาก [9-13] ในการศึกษาแบบประเภท

นี้ มีปัจจัยที่ควบคุมสมบัติเชิงกลหลายอย่าง ที่เกี่ยวข้องกับระดับการกระจายตัว และการวางตัวของแผ่นเคลย์ ดังรูป 2.8 อย่างไรก็ตาม การศึกษาโดยส่วนใหญ่เป็นระบบแบบบัลค์ (bulk) ซึ่งแผ่นเคลย์มีการกระจายตัวแบบสุ่ม การเสริมแรงจึงเกิดขึ้นได้เพียงระดับหนึ่งเท่านั้น การศึกษาในระบบเส้นใยที่แผ่นเคลย์มีการเรียงตัวอย่างสมบูรณ์ตามแนวที่จะให้แรง ซึ่งเหมาะกับการเสริมแรงมากที่สุดนั้นมีอยู่น้อยมาก

ตาราง 2.2 สมบัติเชิงกลของไนลอน 6 และคอมพอสิตของไนลอน 6 - เคลย์

วัสดุ	มอดูลัส (GPa)	ความแข็งแรง (MPa)	ความทนต่อแรงกระแทก (J/m ²)
Nylon 6	1.1	69	6.2
Nylon 6- Clay	2.1	107	6.1



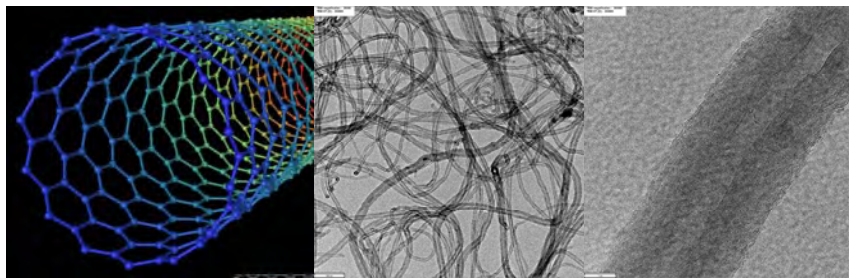
รูป 2.8 ระดับการกระจาย และการวางตัวของแผ่นเคลย์แบบต่างๆ [14]

2.3.3 การใช้อนุภาคแบบเส้น หรือท่อในระบบพอลิเมอร์

อนุภาคที่มีรูปร่างแบบนี้ และมีสมบัติเหมาะสมที่สุดในการเสริมแรง คือ คาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งมีแบบจำลอง และรูปร่างดังแสดงในรูป 2.9 คาร์บอนนาโนทิวป์มีสมบัติเชิงกลที่เด่นมาก มอดูลัสอยู่ในช่วง 270 GPa - 1 TPa ความแข็งแรงในช่วง 11 GPa - 200 GPa มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 30 nm ความยาวอาจสูงถึง 50 μm ซึ่งจะทำให้มีค่า aspect ratio ที่สูงถึงประมาณ > 1000 เหมาะกับการเสริมแรงมาก โดยในสภาพที่คาร์บอนนาโนทิวป์วางตัวอย่างสมบูรณ์ตามแนวแรง สมบัติของคอมพอสิตควรจะเป็นไปตามกฎการผสม

(บทที่ 1) ซึ่งแสดงอย่างชัดเจนว่า การใช้คาร์บอนนาโนทิวป์เพียงปริมาณเล็กน้อย ก็จะสามารถเพิ่มสมบัติเชิงกลของคอมพอสิตได้อย่างมีนัยสำคัญ

การใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ในการปรับปรุงความแข็งแรงของพอลิเมอร์มีรายงานบ้างในระบบที่จำกัด เช่น ระบบพอลิพรอพิลีน [15-17] และพอลิเอทิลีนชนิดน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก [18] อย่างไรก็ตาม ระดับการเพิ่มขึ้นของความแข็งแรงไม่สูงเด่นชัดนัก ทั้งนี้เนื่องจากปัญหาสำคัญที่จะต้องแก้ไขให้ได้ คือ การกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์



รูป 2.9 แบบจำลอง และภาพถ่ายคาร์บอนนาโนทิวป์จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน

3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีขั้นตอนการศึกษา คือ การเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิตแบบต่างๆ การผลิตเส้นใยจากคอมพอสิต และการศึกษาโครงสร้าง และประเมินสมบัติของเส้นใยที่ผลิตได้ โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.1 วัสดุ และสารต่างๆ ที่ใช้ในการทดลอง

1. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง เกรด Thai-Zex 5000S ผลิตโดยบริษัท บางกอกโพลีเอทิลีน จำกัด มีความหนาแน่น 0.954 g/cm^3 ดัชนีการไหล 0.8 g/10 min
2. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น เกรด DOWLEXTM 2045 ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical จำกัด ใช้ 1-ออกทีนเป็นมอนอเมอร์รวม มีความหนาแน่น 0.920 g/cm^3 ดัชนีการไหล 1.0 g/10 min
3. สารช่วยผสมชนิดพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นต่อด้วยมาเลอิกแอนไฮดราต (HDPE-g-MA และ LLDPE-g-MA) ชื่อการค้า Fusabond E เกรด MB 100D และ MB 226D ตามลำดับ โดย MB 100D มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮดราต 1% ความหนาแน่น 0.96 g/cm^3 ดัชนีการไหล 2 g/10 min และ MB 226D มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮดราต 0.9% ความหนาแน่น 0.93 g/cm^3 ดัชนีการไหล 1.5 g/10 min
4. สารช่วยผสมชนิดเอสอีบีเอสต่อด้วยมาเลอิกแอนไฮดราต (Poly(Styrene-(Ethylene-co-Butylene)-Styrene)-g-MA, SEBS-g-MA) ผลิตโดยบริษัท เซลล์เคมีคัล จำกัด มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮดราต 1.7% น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย $66,687 \text{ g/mol}$
5. มาสเตอร์แบทช์แคลเซียมคาร์บอเนต เกรด FECC3070 ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท สาลีคัลเลอร์ จำกัด ความหนาแน่น 1.65 g/cm^3 อนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนตมีขนาดเฉลี่ย $3 \mu\text{m}$
6. ออร์กาโนเคลย์ เป็นเกรดการค้า ชื่อ Claytone® HY ผลิตโดยบริษัท Southern Clay Products สหรัฐอเมริกา ตามเอกสารผู้ผลิตออร์กาโนเคลย์นี้เป็นชนิดมอนท์โมริลโลไนต์ที่ดัดแปรผิวให้ชอบสารอินทรีย์โดยใช้อัลคิลแอมโมเนียม ชนิด ไดเมทิล ไดไฮโดรจิเนตเตดทาลโลว ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงก่อนนำไปใช้งาน
7. คาร์บอนนาโนทิวป์ ชนิดมัลติวอลล์ (MWCNT) ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (un-functionalized MWCNT) ผลิตโดยบริษัท Sun Nanotech จำกัด (ประเทศจีน) และชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์

บอกลิล (COOH-MWCNT) และไฮดรอกซิล (OH-MWCNT) ผลิตโดยบริษัท Chengdu Organic Chemicals จำกัด (ประเทศจีน) มีสมบัติดังตารางที่ 3.1

ตาราง 3.1 สมบัติของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ใช้ในการศึกษา

Types of MWCNTs	colour	OD* (nm)	length (μ m)	f-content (wt%)	purity (%)	density (g/cm ³)	SSA** (m ² /g)
un-functionalized MWCNT	black	10-30	10-30	-	>90	0.28	>110
COOH-MWCNTs	black	8-15	10-20	1.56	>95	0.27	>233
OH-MWCNTs	black	20-30	20-30	1.76	>95	0.28	>110

* OD = outer diameter

** SSA = Specific Surface Area

3.2 การเตรียมคอมพอสิต และการผลิตเส้นใย

3.2.1 การเตรียมคอมพอสิตแบบหลอมเหลว

การผสมแคลเซียมคาร์บอเนต ออร์กาโนเคลย์ และคาร์บอนนาโนทิวป์ลงในพอลิเอทิลีน ทำโดยใช้เครื่องผสมชนิดสองลูกกลิ้ง โดยหลอมพอลิเอทิลีนที่อุณหภูมิประมาณ 150-155°C จนกระทั่งหลอมเหลวสมบูรณ์ แล้วจึงเติมสารที่ต้องการในปริมาณที่เหมาะสมลงไป และทำการผสมจนสารเข้ากันเป็นเนื้อเดียว และสม่ำเสมอ โดยใช้เวลาประมาณ 20 นาที แล้วจึงนำสารผสมออกจากเครื่องผสมในลักษณะที่เป็นแผ่นความหนาประมาณ 1 mm ปล่อยให้เย็นตัวในอากาศ จากนั้นนำไปตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ขนาดประมาณ 3 x 3 mm² เพื่อที่จะนำไปผลิตเป็นเส้นใยในขั้นตอนต่อไป

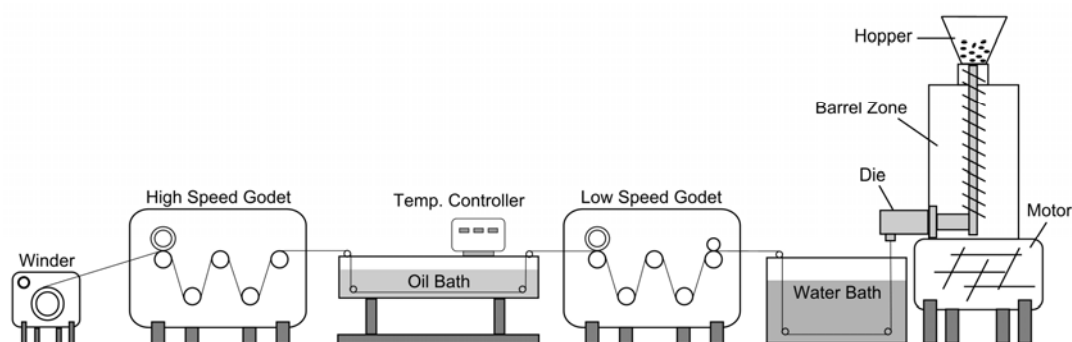
3.2.2 การเตรียมคอมพอสิตแบบสารละลาย

ในบางระบบได้เตรียมคอมพอสิตแบบสารละลาย เพื่อให้ได้ระดับการกระจายที่ดี โดยการนำพอลิเอทิลีนมาละลายในโทลูอีนที่อุณหภูมิ 105°C จนได้สารละลายเนื้อเดียว (ใช้เวลาประมาณ 30 นาที) ตั้งทิ้งไว้ ขณะเดียวกัน นำคาร์บอนนาโนทิวป์ปริมาณที่เหมาะสมกระจายตัวในสารละลายโทลูอีนที่มี SEBS-g-MA ปริมาณที่ต้องการละลายอยู่ก่อนหน้าแล้ว ผสมสารละลายด้วยไฮโมจีในเซอร์ความเร็วสูงเป็นเวลา 10 นาที ตามด้วยการใช้อัลตราโซนิกความถี่ 35 kHz กำลัง 30 W อีกเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้ได้ระดับการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ดีที่สุด นำสารละลายที่ได้นี้ไปผสมกับสารละลายพอลิเอทิลีนที่เตรียมไว้แล้ว ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 105°C ทิ้งให้สารละลายค่อยๆ เย็นตัวลง และทำการโซนิเคตไปด้วย ใช้เวลาประมาณเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อสารละลายเย็นตัวลง นำสารละลายไปกรองเพื่อแยกคอมพอสิตออกมา ปล่อยให้ตัวทำละลายแห้งไปเองในตู้ควันเป็นเวลาอย่างน้อย 24 ชั่วโมง นำคอมพอสิตไปผสม

ให้เข้ากันอีกครั้งด้วย 2-roll mill ที่อุณหภูมิ 145° เป็นเวลา 45 นาที นำไปตัดเป็นชิ้นเล็กๆ เพื่อใช้ผลิตเส้นใยในขั้นตอนต่อไป

3.2.3 การผลิตเส้นใย

นำชิ้นพอลิเมอร์ หรือพอลิเมอร์คอมพอสิตไปแปรรูปเป็นเส้นใยด้วยเครื่องผลิตโมโนฟิลาเมนต์ขนาดเล็ก (Randcastle) ดังรูปที่ 3.1 โดยตั้งอุณหภูมิเครื่องแต่ละช่วงจากทางเข้าเม็ดพอลิเมอร์ (hopper) ไปจนถึงทางออก (die) เป็น $120, 180, 190$ และ 215°C ใช้ความเร็วสกรู 2.2 rpm เมื่อป้อนเม็ดพอลิเมอร์คอมพอสิตเข้าทางด้านบน คอมพอสิตจะถูกหลอมเหลวในเครื่อง และถูกรีดออกมาที่ช่องทางออกขนาด 1 mm ในช่วงแรก เส้นใยจะเย็นตัวในอากาศก่อน แล้วจึงผ่านอ่างน้ำที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง และผ่านไปยังชุดลูกกลิ้งความเร็วต่ำ (ประมาณ 0.5 m/min) ผ่านอ่างกลีเซอรอลที่ตั้งอุณหภูมิประมาณ 113°C และถูกดึงด้วยชุดลูกกลิ้งความเร็วสูงเพื่อให้มีความยาวเพิ่มขึ้นด้วยอัตราดิ่งยัดต่างๆ โดยปรับความเร็วของลูกกลิ้งชุดนี้ให้เป็นจำนวนเท่าของความเร็วลูกกลิ้งชุดแรกตามที่ต้องการ เส้นใยที่ได้ในขั้นแรก หรือเรียกว่า asspun fiber มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ $700\text{ }\mu\text{m}$ หลังจากดึงแล้ว จะมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงประมาณ $120\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ ขึ้นกับอัตราส่วนการดิ่งยัด ได้กำหนดสัญลักษณ์หรือรหัสของอัตราส่วนการดิ่งยัดเป็น DRX เมื่อ X หมายถึง อัตราส่วนการดิ่งยัดเป็น X เท่าของความยาวเริ่มต้น



รูป 3.1 เครื่องผลิตโมโนฟิลาเมนต์ขนาดเล็กที่ใช้ในการผลิตเส้นใย

3.3 การตรวจสอบโครงสร้าง และประเมินสมบัติของเส้นใย

3.3.1 X-Ray Diffraction

การประเมินระดับการกระจาย และระยะระหว่างระนาบของออร์กาโนเคลย์ในคอมพอสิต ทำด้วยเครื่อง Bruker AXS D8 โดยใช้ตัวอย่างที่มีความหนาประมาณ 1 mm วัดในช่วง

มุม 2θ เท่ากับ 1-6 องศา ใช้ x-ray ที่ผลิตจากคาโทดทองแดง ที่มีพลังงาน 40 kV และ 30 mA

3.3.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

ลักษณะพื้นผิว และโครงสร้างภายในของเส้นใยคอมพอสิตศึกษาโดยการฝังเส้นใยใน SEBS และตัดเส้นใยตามแนวยาวด้วยไมโครโทมและมีดแก้ว หลังจากนั้น นำตัวอย่างไปกัดผิวด้วยสารละลายกรดเปอร์แมงกานิกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สารละลายกรดเปอร์แมงกานิกประกอบด้วย สารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 1% ในสารละลายผสมของกรดซัลฟูริกเข้มข้นและกรดออร์โทฟอสฟอริก 85% และน้ำ ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 10:4:1 ตามลำดับ นำตัวอย่างที่ผ่านการกัดผิวแล้วไปศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Hitachi (S-2500) ที่ระดับ 15 kV

3.3.3 Transmission Electron Microscopy (TEM)

ลักษณะ และสัณฐานวิทยาของคาร์บอนนาโนทิวป์ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยหยดสารผสมของคาร์บอนนาโนทิวป์ในโทลูอีนลงบนตะแกรงรองรับตัวอย่างทองแดง ปล่อยให้โทลูอีนระเหย นำไปศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน JEOL 2010 LaB6 ที่ระดับ 200 kV

3.3.4 Tensile Strength

สมบัติเชิงกลของเส้นใยที่อุณหภูมิห้อง ประเมินด้วยเครื่องวัด Instron (Model 5566) โดยใช้ตัวอย่างที่มีความยาวระหว่างที่จับ 50 mm สำหรับเส้นใย asppun และ 100 mm สำหรับเส้นใยที่ดึงแล้ว ใช้อัตราเร็วในการดึงเท่ากับ 50 mm/min ทั้งสองกรณี คำนวณความเครียด (strain) จากระยะที่ที่จับเคลื่อนที่ออกจากกันเทียบกับความยาวเริ่มต้น รายงานมอดูลัสในรูป Secant moduli ที่ระยะ 1% strain, tensile yield strength และ tensile strength โดย yield strength หมายถึงจุดสูงสุดในกราฟหลังจากระยะยืดหยุ่น (elastic region) และ tensile strength หมายถึงจุดสูงสุดที่จุดขาดในกราฟปกติของเส้นใย รายงานในรูปค่าเฉลี่ยจากผลการวัดอย่างน้อย 5 ค่า

3.3.5 Infrared Spectroscopy

ในบางตัวอย่าง มีการใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีในการศึกษาอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันบนผิวของคาร์บอนนาโนทิวป์กับสารช่วยผสมที่ต่อด้วยหมู่มาเลอิก แอนไฮไดรยด์ (SEBS-g-MA) เครื่องมือที่ใช้ คือ Bruker Equinox 55 FTIR

spectrometer ในโหมด single reflection ด้วยผลึกเจอร์มาเนียม จำนวนสแกน 32 ครั้ง ความละเอียด 4 cm^{-1} บันทึกผลในช่วง $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

3.3.6 Raman Spectroscopy

การกระจายตัว และการวางตัวของ MWCNT สามารถประเมิน และวัดได้โดยการบันทึกรามานสเปกตรัมโดยให้เส้นใยวางตัวในแนวขนาน และตั้งฉากกับทิศทางโพลาไรเซชันของเลเซอร์ โดยใช้เครื่อง NTEGRA ใช้เลเซอร์ชนิด He/Ne ยาวคลื่น 632.8 nm กำลัง 10 mW ในโหมด backscattering ใช้เลนส์วัตถุขนาด $100\times$ ขนาดของจุดเลเซอร์บนตัวอย่างประมาณ $1\text{ }\mu\text{m}$

3.3.7 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

จุดหลอมเหลว และปริมาณผลึกของเส้นใย หาด้วยเครื่อง Perkin Elmer DSC7 โดยให้ความร้อนจาก $80\text{-}150^{\circ}\text{C}$ ด้วยอัตรา $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ปริมาณผลึกคิดเทียบกับความร้อนของการหลอมเหลวของผลึกพอลิเอทิลีนที่สมบูรณ์ (100%) (H_f°) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 297 J/g

3.3.8 Thermogravimetric Analysis (TGA)

ปริมาณสารอนินทรีย์ที่มีในคอมพอสิต สามารถหาได้โดยใช้วิธีการ TGA โดยให้ความร้อนจาก $50\text{-}700^{\circ}\text{C}$ ด้วยอัตรา $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้ออกซิเจน ปริมาณสารอนินทรีย์ต่างๆ เช่น MWCNT สามารถคำนวณได้จากร้อยละของปริมาณสารที่เหลืออยู่

4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์

ในบทนี้ได้แบ่งผลการศึกษาออกเป็นสี่ส่วนใหญ่คือ ส่วนแรกเป็นการศึกษาระบบพอลิเอทิลีนผสม ซึ่งประสบปัญหาในการทำวิจัย และได้ยุติการดำเนินการ ส่วนที่สองเป็นการศึกษาระบบคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ โดยเปรียบเทียบพฤติกรรมการดึงยึดของคอมพอสิตที่เติมด้วยอนุภาคที่มีรูปร่างเป็นเม็ด และเป็นแผ่น ส่วนที่สามเป็นการศึกษาระบบคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ และส่วนสุดท้ายเป็นการศึกษากลไกการเสริมแรงในคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์

4.1 การศึกษาการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเมอร์ผสม

แนวคิดของการใช้พอลิเอทิลีนผสมนี้เป็นส่วนหนึ่งของแนวคิดเริ่มต้นของโครงการ เพื่อศึกษาเชิงลึก และแบบจำลองการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลในการอธิบายสมบัติเชิงกลของเส้นใยที่ต่อเนื่องมาจากโครงการก่อน อย่างไรก็ตาม การดำเนินงานวิจัยในส่วนนี้ ประสบปัญหาหลายอย่าง ดังนี้

1. โครงการได้ดำเนินการจัดหาพอลิเอทิลีนหลายเกรดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆ กัน (โดยตัดสินจากดัชนีการไหล) แต่ไม่สามารถหาข้อมูลเกี่ยวกับน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละเกรดได้ เนื่องจากไม่มีห้องปฏิบัติการใดในประเทศที่ให้บริการหาน้ำหนักโมเลกุล และบริษัทผู้ผลิตไม่สามารถให้ข้อมูลดังกล่าวนี้ได้ เพราะถือว่าเป็นความลับของเทคโนโลยีของตนเอง ไม่สามารถเปิดเผยให้ผู้ใดทราบได้ ดังนั้น หากไม่มีข้อมูลในส่วนนี้ ในการทำแบบจำลอง ก็จะทำให้ไม่สามารถแปรผล หรือสร้างความเข้าใจใดๆ ได้เลย ความรู้ที่มีมาก่อนหน้าเกี่ยวกับการใช้พอลิเอทิลีนผสมก็ถือได้ว่าเพียงพอต่อการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงแล้ว ดังนั้น การดำเนินการตามแนวคิดนี้จึงได้ยุติไป

2. แนวคิดที่สองที่ได้วางไว้ก่อนหน้านี้ คือ การใช้พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หรือ แวกซ์ ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีนมาผสม เพื่อให้เป็นตัวช่วยหล่อลื่นให้โมเลกุลพอลิเอทิลีนเคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่ายขึ้น และสามารถดึงเป็นเส้นใยที่มีอัตราส่วนการดึงยึดสูงๆ ได้ แต่พบว่า วัสดุผสมมีความไม่เสถียรค่อนข้างมาก น้ำหนักโมเลกุล จุดหลอมเหลว และความหนืดที่ต่ำของแวกซ์ ทำให้ไม่สามารถเข้ากันกับพอลิเอทิลีนเป็นเนื้อเดียวกันอย่างสม่ำเสมอได้ ทำให้กระบวนการผลิตเส้นใย รวมทั้งคุณภาพของเส้นใยที่ผลิตได้มีความแปรปรวนสูง ไม่สามารถทำซ้ำผลการทดลองในช่วงศึกษาเบื้องต้นได้ จึงได้ยุติการศึกษาลง

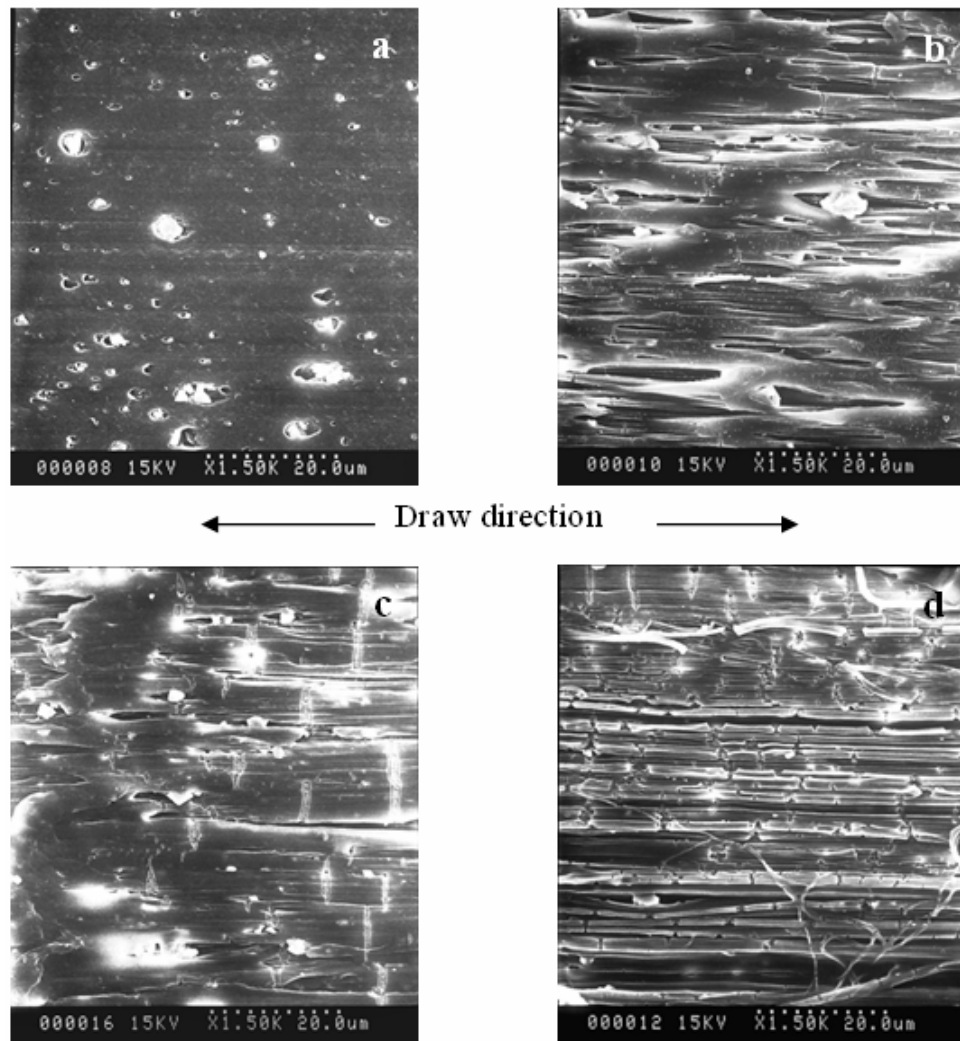
4.2 การศึกษาการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-แคลเซียม

คาร์บอนเนต

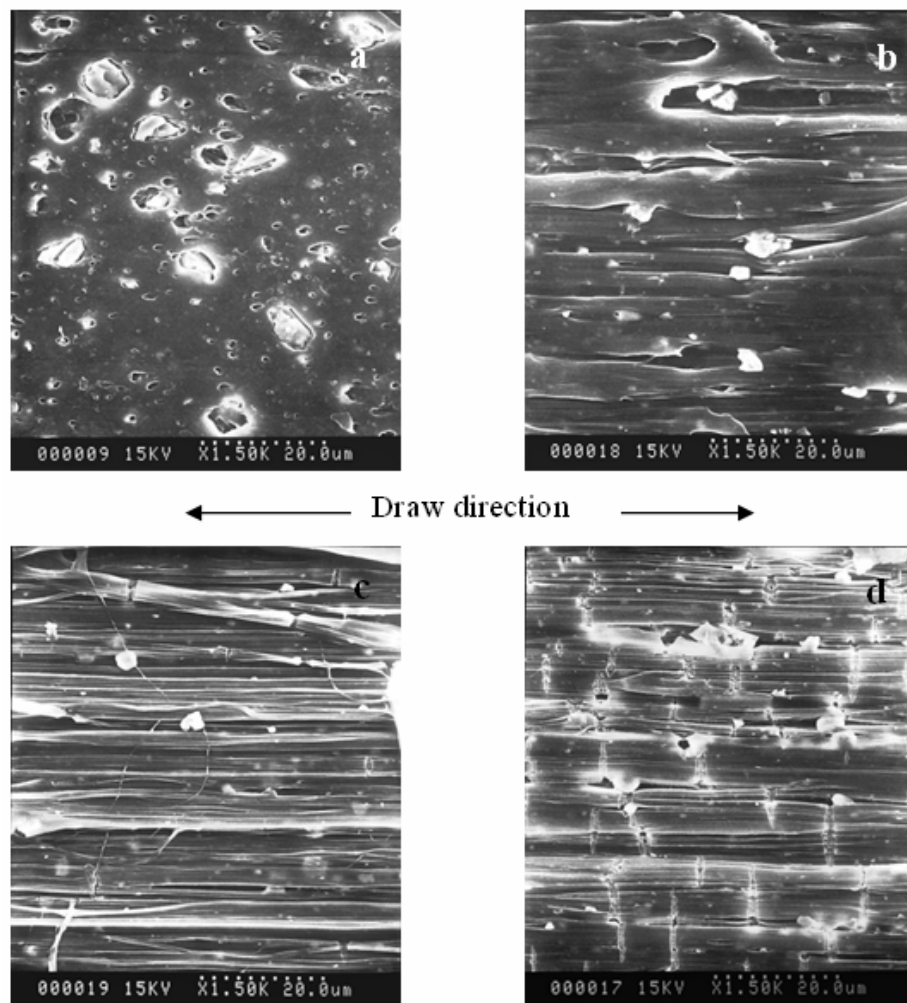
ในส่วนนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นเม็ดต่อการเตรียมเส้นใยความแข็งแรงสูง โดยทั่วไปแล้ว การเติมอนุภาคที่เป็นเม็ดจะทำให้เกิดตำหนิค่อนข้างง่าย และหากอนุภาคมีขนาดใหญ่เมื่อเทียบกับขนาดของเส้นใย โอกาสที่อนุภาคเหล่านี้จะเป็นตำหนิ และเป็นจุดเริ่มต้นของการเสียสภาพก็มีมากขึ้น แต่หากอนุภาคมีขนาดเล็ก เหมาะสม และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ก็อาจไม่รบกวนกลไกการดึงยึด และทำให้สามารถดึงเส้นใยได้ โครงการวิจัยได้ทำการศึกษาการใช้แคลเซียมคาร์บอนเนตที่เป็นมาสเตอร์แบทช์อุตสาหกรรม ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก และมีการกระจายตัวที่ดี โดยได้เตรียมคอมพอสิตที่มีแคลเซียมคาร์บอนเนตในสัดส่วนร้อยละ 3.5, 6.9 และ 20.8 โดยน้ำหนัก (กำหนดรหัสเป็น HDCAN3.5, HDCAN6.9 และ HDCAN20.8 ตามลำดับ) พบว่าสามารถเตรียมเส้นใยที่มีอัตราการดึงยึดสูงได้ พอลิเอทิลีนปกติ (รหัส HD) มีอัตราการดึงยึดสูงสุด 30 เท่า และเมื่อเติมแคลเซียมคาร์บอนเนตเป็น HDCAN3.5 และ HDCAN6.9 อัตราการดึงยึดสูงสุดจะเพิ่มขึ้นเป็น 35 เท่า และเมื่อปริมาณแคลเซียมคาร์บอนเนตเพิ่มขึ้นอีกเป็น HDCAN20.8 มีอัตราการดึงยึดสูงสุดจะลดลงเล็กน้อยเป็น 30 เท่า เท่ากับ HD และคาดว่า หากเพิ่มปริมาณแคลเซียมคาร์บอนเนตให้สูงขึ้นอีก อัตราการดึงยึดสูงสุดจะลดลงไปเรื่อยๆ จนไม่สามารถดึงยึดเป็นเส้นใยได้

4.2.1 สันฐานวิทยา

ได้ทำการศึกษาสันฐานวิทยาของเส้นใยเริ่มต้น (asspun fiber, AF) และเส้นใยที่มีอัตราการดึงยึด 10 (DR10), 20 (DR20) และ 30 (DR30) เท่า ของคอมพอสิต HDCAN6.9 และ HDCAN20.8 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ได้ผลดังแสดงในรูป 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ จากรูปจะเห็นว่า การเติมแคลเซียมคาร์บอนเนตลงในระบบ จะมีช่องว่างเกิดขึ้นรอบๆ อนุภาคแคลเซียมคาร์บอนเนต และเมื่อดึงยึดเป็นเส้นใยที่มีอัตราส่วนการดึงยึดต่างๆ จะเกิดช่องว่างที่มีลักษณะเป็นวงรี ที่มีแกนหลัก (แกนยาว) วางตัวตามทิศทางการดึง โดยมีอนุภาคแคลเซียมคาร์บอนเนตอยู่ตรงกลางวงรี หรือช่องว่างนั้น ช่องว่างที่เกิดขึ้น จะมีเฉพาะบางบริเวณที่เป็นรอยต่อที่ติดจากกับแนวดึงเท่านั้น และเมื่ออัตราการดึงยึดสูงมากขึ้น จะลักษณะช่องว่างที่เป็นวงรีนี้จะเปลี่ยนไป กลายเป็นรอยแยกที่วางตัวในแนวขนานกับทิศแรงดึง และมีรอยแตกที่วางตัวในแนวตั้งฉากกับทิศที่ดึงเกิดขึ้นด้วย ซึ่งรอยแตกเหล่านี้เป็นสัญญาณว่า เส้นใยอยู่ในตำแหน่งที่ใกล้จะขาดแล้ว เมื่อปริมาณแคลเซียมคาร์บอนเนตเพิ่มมากขึ้น จำนวนช่องว่างที่เกิดขึ้นก็จะมากขึ้นตามไปด้วย และรอยแตกที่วางตัวในแนวตั้งฉากกับทิศที่ดึง ก็จะทำให้เร็วขึ้น (อัตราส่วนการดึงยึดลดลง) และหากปริมาณแคลเซียมคาร์บอนเนตมากเกินไป ก็จะทำให้ไม่สามารถดึงเป็นเส้นใยได้ เพราะมีช่องว่างที่เป็นจุดอ่อน หรือตำหนิมากเกินไป



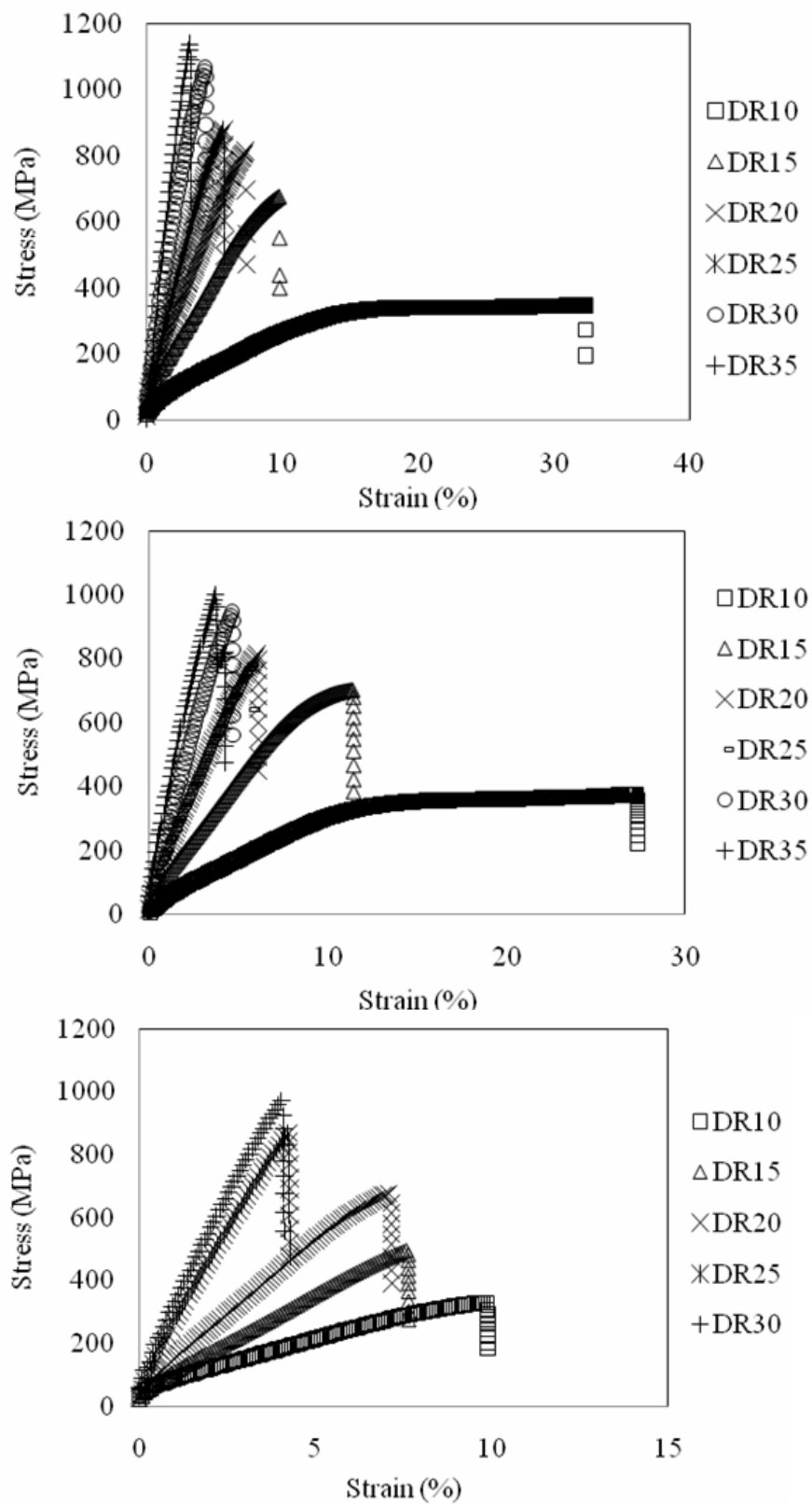
รูป 4.1 ภาพ SEM ของเส้นใยคอมพอสิต HDPE/6.94 (a) AF, (b) DR10, (c) DR20 และ (d) DR30



รูป 4.2 ภาพ SEM ของเส้นใยคอมพอสิต HD CAN 20.82 (a) as spun, (b) DR10, (c) DR20, และ (D) DR25

4.2.2 สมบัติเชิงกล

สมบัติเชิงกลของเส้นใยคอมพอสิตที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตปริมาณต่างๆ และอัตราการดึงยืดต่างๆ แสดงในรูป 4.3 ซึ่งจะเห็นว่า ในทุกๆ กรณี เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มสูงขึ้น ความชันของกราฟ หรือมอดูลัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน และความแข็งแรงที่จุดขาดก็จะเพิ่มขึ้นด้วยอย่างชัดเจน และระยะยืดที่จุดขาดลดลง มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยคอมพอสิตต่างๆ เปรียบเทียบกันในตารางที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่า ที่อัตราส่วนการดึงยืดเท่ากัน เส้นใยแต่ละชนิดจะมีทั้งมอดูลัส และความแข็งแรงใกล้เคียงกัน แต่เส้นใย HD CAN 3.5 และ HD CAN 6.9 ซึ่งมีแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่ไม่มากนัก มีอัตราการดึงยืดสูงสุดมากกว่าเส้นใยอื่นในตาราง และได้เส้นใยที่มีสมบัติเชิงกลสูงที่สุดในตาราง



รูปที่ 4.3 กราฟแรงดึง-ระยะยืดตัวแทนของคอมพอลิที HDPE3.5, HDPE6.9 และ HDPE20.8 ที่อัตราการดึงยืดต่างๆ

ตาราง 4.1 มอดูลัสของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-แคลเซียมคาร์บอเนตในหน่วย GPa

Samples	Draw Ratio						
	1 AF	10	15	20	25	30	35
HD*	809 ±23	4129 ±114	9637 ±470	16162 ±1708	22415 ±3563	33151 ±3162	-
HDCAN 3.47	979 ±50	6953 ±700	10580 ±1440	16728 ±2139	22156 ±1193	33433 ±3372	38500 ±4862
HDCAN 6.94	916 ±72	5122 ±282	10578 ±1222	16667 ±1320	25052 ±1605	25182 ±1391	36076 ±5384
HDCAN 20.82	910 ±15	5013 ±1412	9347 ±1235	14793 ±2848	24787 ±6616	29526 ±3810	-

ตาราง 4.2 ความแข็งแรงของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-แคลเซียมคาร์บอเนตในหน่วย MPa

Samples	Draw Ratio						
	1 AF**	10	15	20	25	30	35
HD*	19±1	399 ±7	600 ±32	687 ±61	716 ±88	883 ±89	-
HDCAN 3.47	24±2	480 ±64	667 ±52	845 ±26	879 ±38	1012± 121	1104± 69
HDCAN 6.94	24±2	366 ±13	676 ±45	800 ±37	891 ±85	888 ±44	985 ±63
HDCAN 20.82	19±1	315 ±85	496 ±24	670 ±77	865 ±100	940 ±58	-

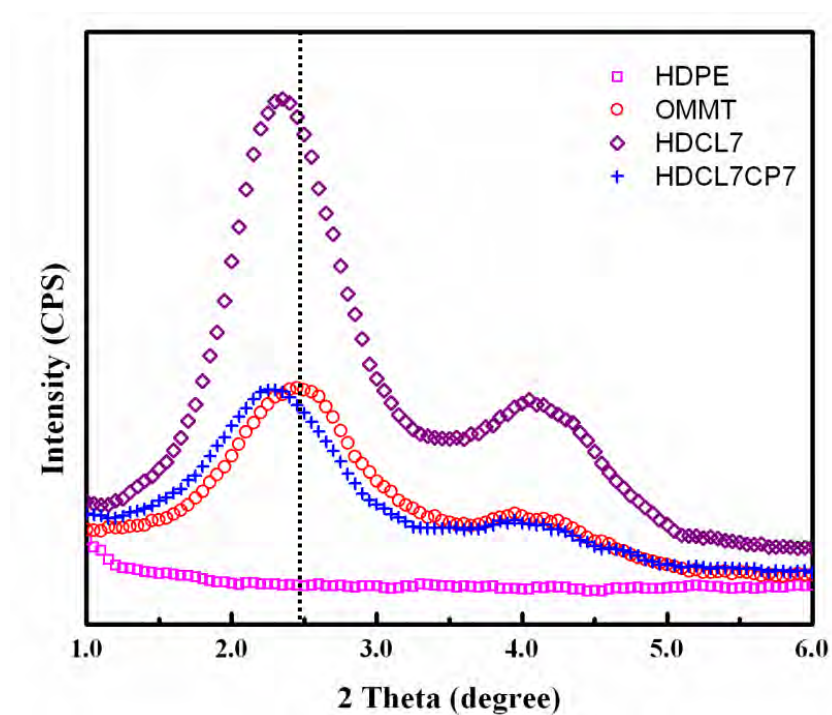
จากข้อมูลที่เสนอเกี่ยวกับเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-แคลเซียมคาร์บอเนตข้างต้น อาจสรุปได้ว่า การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีขนาดเล็กผสมลงในพอลิเอทิลีนจะสามารถผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงได้ โดยการเติมแคลเซียมคาร์บอเนตอาจทำให้โครงสร้างภายในของเส้นใยเกิดช่องว่าง หรือรูพรุนขึ้น แต่ไม่มีผลทำให้ความแข็งแรงของเส้นใยเปลี่ยนไป การเติมแคลเซียมคาร์บอเนตมีผลต่ออัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดที่ได้ เส้นใยคอมพอสิตจึงมีมอดูลัส และความแข็งแรงเพิ่มขึ้นตามอัตราการดึงยืดสูงสุดที่ได้

4.3 การศึกษาการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์

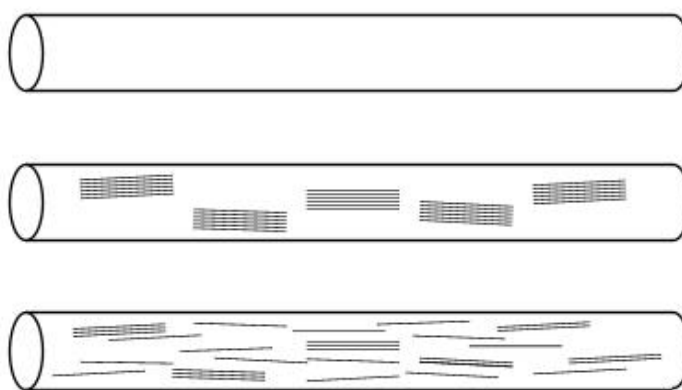
ในส่วนนี้เป็นการศึกษาระบบคอมพอสิตของพอลิเอทิลีนที่มีอนุภาคแบบแผ่นเป็นองค์ประกอบ ซึ่งโดยหลักการแล้ว โครงสร้างแบบแผ่นที่มีอัตราส่วน L/D สูง และมีการเรียงตัวในแนวเดียวกันกับแนวแรงจะให้ประสิทธิภาพในการเสริมแรงสูงสุด อย่างไรก็ตาม ในระบบดังกล่าวนี้ ปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อค่า L/D คือ ระดับการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ ซึ่งในการวิจัยนี้ใช้สารช่วยผสมพอลิเอทิลีนกราฟต์มาเลือกแอนไฮดราดเป็นตัวช่วย

4.3.1 การกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ในพอลิเอทิลีน

รูป 4.4 แสดงแผนภาพ XRD ของคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ที่มีปริมาณเคลย์ 7% (HDCL7) และระบบที่มีการใช้สารช่วยผสมร่วมด้วยในสัดส่วนที่เท่ากับปริมาณเคลย์ 7% (HDCL7CP7) เปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีน (HDPE) ออร์กาโนเคลย์เริ่มต้น (OMMT) จะเห็นว่าพอลิเอทิลีนไม่แสดงสัญญาณใดๆ ในผล XRD มีเฉพาะออร์กาโนเคลย์ และคอมพอสิตเท่านั้นที่แสดงพีก โดยตำแหน่งพีกของออร์กาโนเคลย์จะมีตำแหน่งอยู่ที่มุมสูงที่สุด และในคอมพอสิต HDCL7 จะให้สัญญาณที่มีความเข้มสูงขึ้น แต่ตำแหน่งพีกขยับไปทางมุมที่มีค่าลดลง ซึ่งแสดงถึงการขยายตัวของระยะระหว่างระนาบของออร์กาโนเคลย์ และออร์กาโนเคลย์โดยส่วนใหญ่จะยังคงลักษณะที่เป็นชั้นๆ ขนาดใหญ่อยู่ คอมพอสิตที่ใช้สารช่วยผสม HDCL7CP7 จะแสดงสัญญาณที่อ่อนลงอย่างมาก และตำแหน่งของพีกลดลงจากเดิมเล็กน้อย ซึ่งหมายถึงออร์กาโนเคลย์บางส่วนมีการแตกออกจากกันจนไม่เหลือลักษณะที่เป็นชั้นๆ (จึงทำให้สัญญาณหายไป) แต่ก็ยังมีส่วนที่ไม่มีการแตกออกจากกันเหลืออยู่ในระบบด้วย (สัญญาณที่เหลืออยู่ และมีความเข้มลดลง) ซึ่งลักษณะการกระจายของออร์กาโนเคลย์ในเส้นใยแต่ละแบบดังกล่าวนี้อาจแสดงได้ดังรูป 4.5 ตำแหน่งมุม และระยะระหว่างระนาบของออร์กาโนเคลย์ในแต่ละระบบแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งผลการทดลองเหล่านี้แสดงว่า การใช้สารช่วยผสมทำให้เพิ่มระดับการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ได้



รูป 4.4 แผนภาพ XRD ของคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ต่างๆ
เส้นประแสดงตำแหน่งพีคของออร์กาโนเคลย์เริ่มต้น (OMMT)



รูป 4.5 ลักษณะการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ในเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ต่างๆ ที่มีการกระจายตัวที่แตกต่างกัน วาดจากข้อมูล XRD

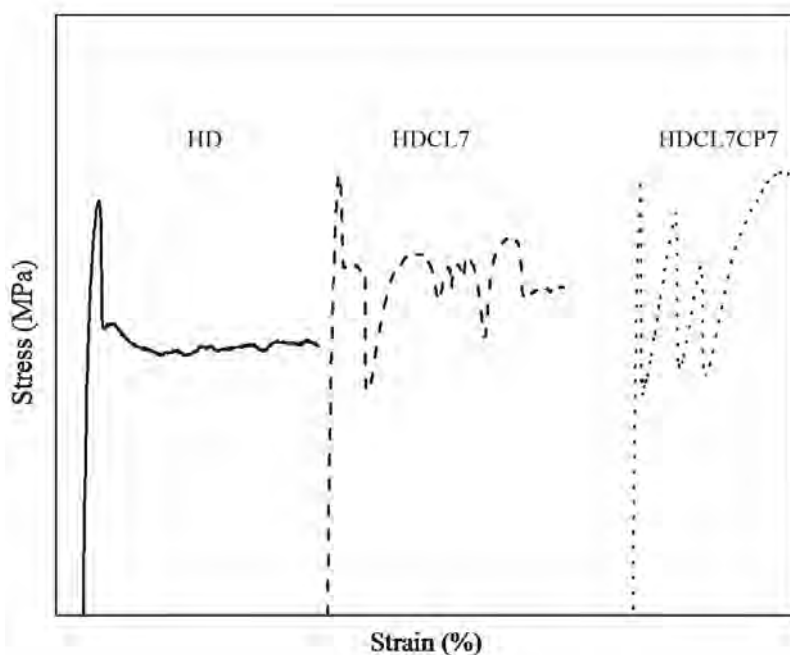
ตาราง 4.3 ระยะระหว่างระนาบของแผ่นออร์กาโนเคลย์

Samples	2 θ (degrees)	d-spacing (nm)	Difference
OMMT	2.50	3.58	-
HD	-	-	-
HDCL7	2.35	3.76	0.18
HDCL7CP7	2.30	3.85	0.27

4.3.2 พฤติกรรมการดึงยืด และอัตราการดึงยืดสูงสุดของคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์

รูป 4.6 แสดงพฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีน เปรียบเทียบกับคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ จะเห็นว่าพอลิเอทิลีนแสดงพฤติกรรมการยืดแบบ cold drawing ตามปกติ ในขณะที่คอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์จะมีกราฟที่ผิดปกติไป โดยในช่วง cold drawing นั้นไม่ราบเรียบเหมือนกับในพอลิเอทิลีน และเมื่อการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์สูงขึ้น (ในระบบที่มีสารช่วยผสม HDCL7CP7) การเปลี่ยนแปลงจะเพิ่มขึ้นอีก มีลักษณะเป็นฟันปลา หากพิจารณาเฉพาะส่วนท้ายของกราฟ ซึ่งดูเหมือนว่าจะคงที่ที่ระดับสูง อาจกล่าวได้ว่าการไหล หรือการยืดของพอลิเอทิลีนเกิดขึ้นได้ยากขึ้น จึงต้องใช้แรงมากขึ้นกว่าเดิม ซึ่งลักษณะนี้น่าจะเกิดจากพื้นที่ผิวสัมผัสที่มากของอนุภาคที่เป็นแผ่น จึงทำให้เกิดแรงเสียดทานที่สูงต่อการไหล

คอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์แต่ละชนิดสามารถดึงยืดเป็นเส้นใยได้ และพบว่าอัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดของคอมพอสิตต่าง ๆ ไม่แตกต่างจากพอลิเอทิลีน คือ มีค่าสูงสุดที่ประมาณ 30 เท่า ซึ่งน่าจะเกิดจากกลไกที่กล่าวข้างต้นที่เกิดจากแรงเสียดทานระหว่างพื้นผิวที่สูงระหว่างออร์กาโนเคลย์และพอลิเอทิลีน



รูป 4.6 กราฟแรงดึง-ระยะยืดตัวแทนของเส้นใยพอลิเอทิลีน และเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ที่มีการกระจายตัวแตกต่างกัน

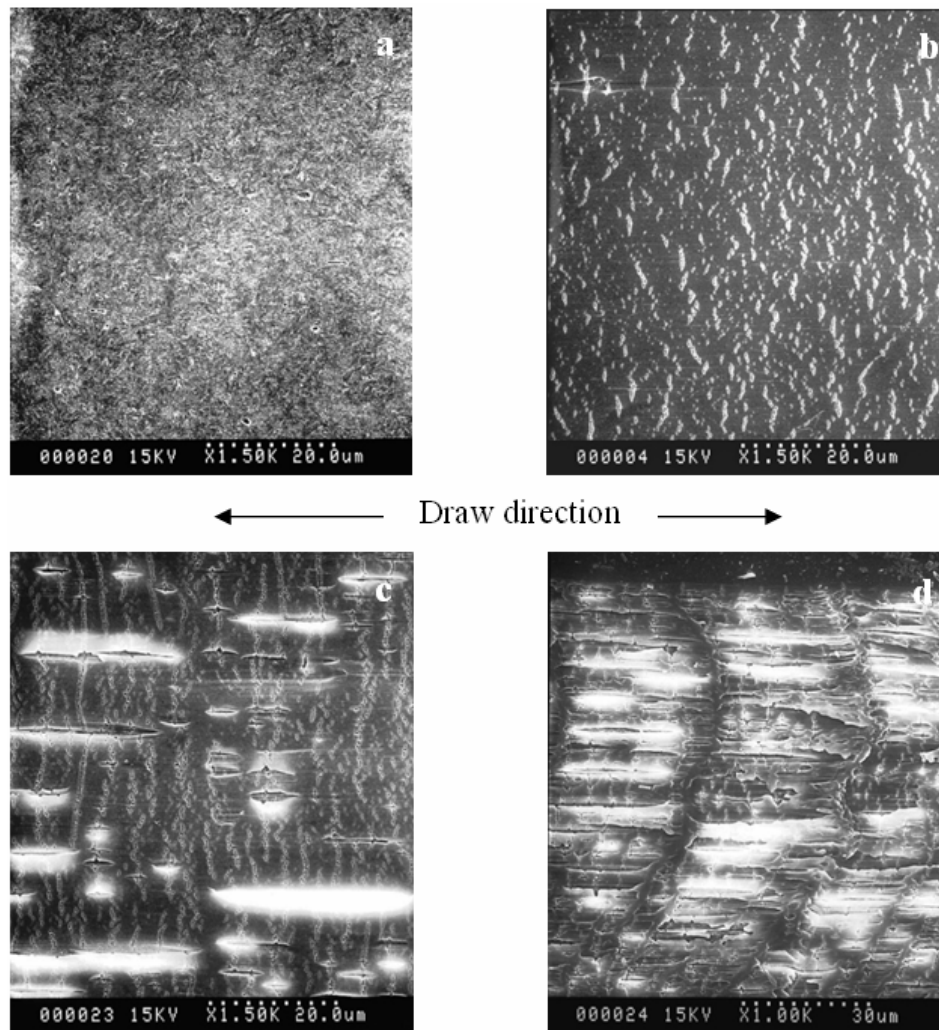
4.3.3 สันฐานวิทยาของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์

สันฐานวิทยา หรือโครงสร้างภายในของเส้นใยพอลิเอทิลีน และเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ที่มีระดับการกระจายตัวต่างๆ และอัตราส่วนการดึงยืดต่างๆ แสดงดังรูป 4.7 – 4.9 จากรูปจะเห็นว่า เมื่อดึงพอลิเอทิลีนให้มีอัตราการดึงยืดสูงมากขึ้น (รูป 4.7) จะเกิดรอยแตกขนาดเล็กที่มีแกนยาววางตัวตั้งฉากกับแนวดึง และเมื่ออัตราการดึงยืดสูงมากขึ้น จะเกิดแยกที่มีลักษณะเป็นวงรียาว วางตัวตามแนวนานกับแนวดึง

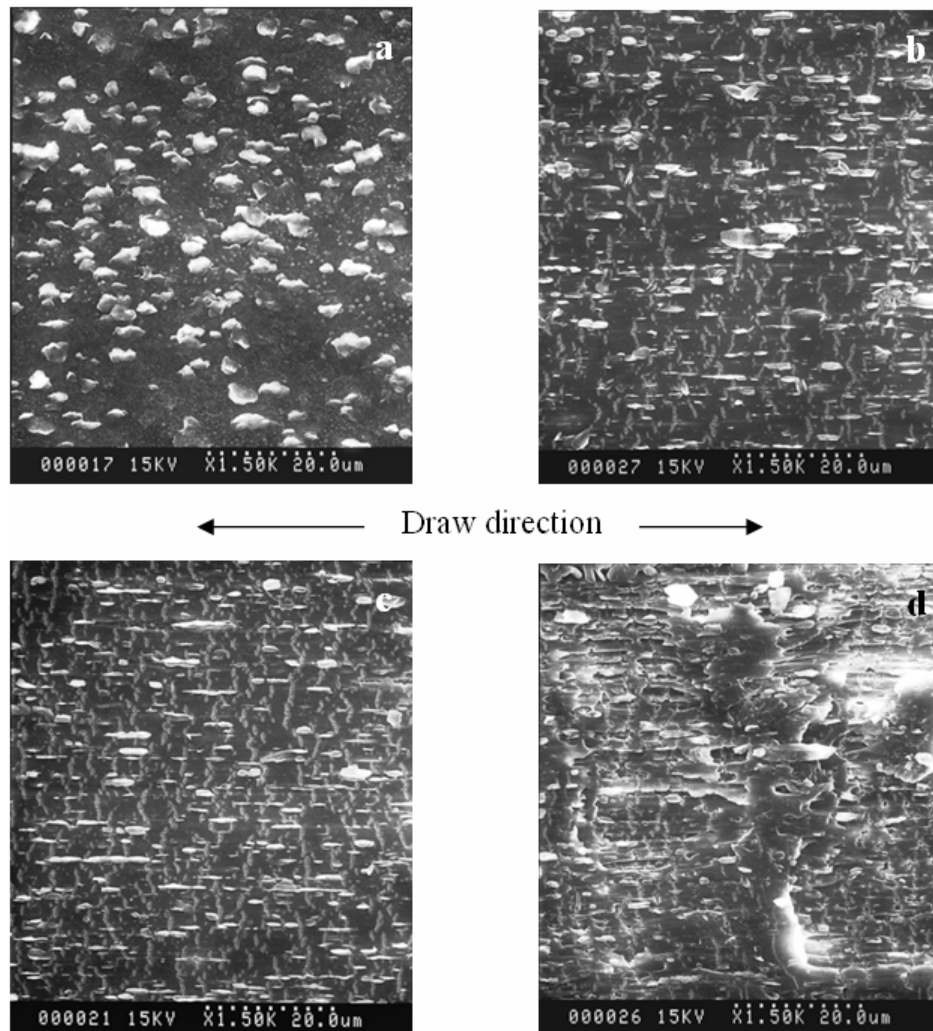
ในระบบ HDCL7 ที่มีการเติมเฉพาะออร์กาโนเคลย์ลงในระบบโดยไม่มีสารช่วยผสม จะเห็นอนุภาคออร์กาโนเคลย์อย่างชัดเจน ตามปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่เติมลงในระบบ เมื่อเส้นใยถูกดึงยืดอนุภาคออร์กาโนเคลย์จะมีการวางตัวตามแนวแรงดึง หรือแนวเส้นใย และจะสังเกตเห็นรอยแตกขนาดเล็กจำนวนมากที่วางตัวตั้งฉากกับแนวแรง เมื่ออัตราการดึงยืดเพิ่มขึ้น รอยแตกเหล่านี้จะมีจำนวนมากขึ้น และในที่สุดเส้นใยจะขาด

ในระบบ HDCL7CP7 ที่มีการเติมสารช่วยผสมเพื่อเพิ่มระดับการกระจาย จะเห็นเพียงอนุภาคออร์กาโนเคลย์ขนาดเล็กลงเท่านั้น และจำนวนที่เห็นลดน้อยลงมาก สอดคล้องกับผลที่ได้จาก XRD และเมื่ออัตราการดึงยืดเพิ่มขึ้น อนุภาคออร์กาโนเคลย์จะเรียงตัวตามแนวแรง และมีรอยแตกขนาดเล็กเกิดขึ้นจำนวนมาก และรอยแตกจะเพิ่มมากขึ้นเมื่อระดับการดึงยืดเพิ่มขึ้น ลักษณะที่เห็นนี้ น่าจะเกิดจากการมีระดับการกระจายของออร์กาโนเคลย์ที่เพิ่มสูงขึ้น จึงทำให้เกิดแรงเสียดทานระหว่างพื้นผิวของออร์กาโนเคลย์กับพอลิเอทิลีนอย่างมาก ไม่

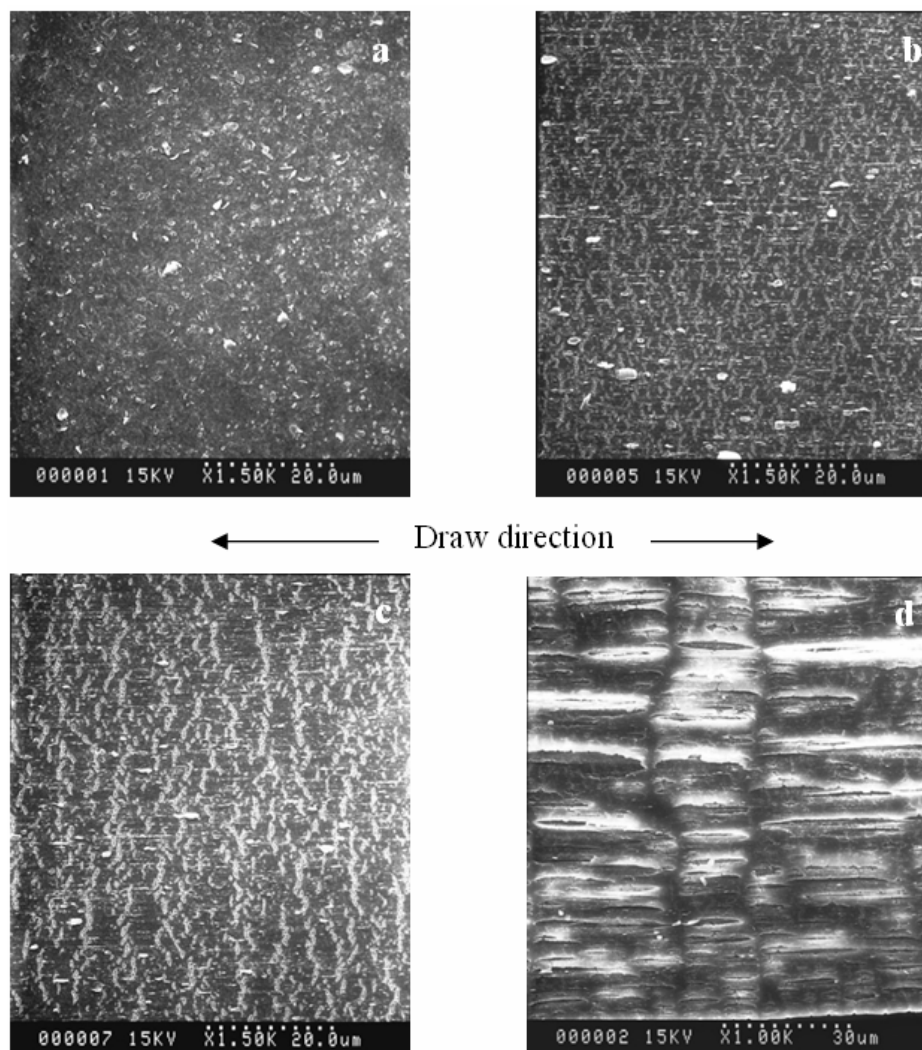
สามารถเกิดการไหลได้ง่าย จึงทำให้เกิดรอยแตกขนาดเล็กจำนวนมาก ซึ่งสอดคล้องกับพฤติกรรมการดึงยืดที่แสดงในรูป 4.6



รูป 4.7 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใยพอลิเอทิลีน (a) as-spun, (b) DR15, (c) DR20, (d) DR30



รูป 4.8 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ HDCL7 (a) aspun, (b) DR15, (c) DR20, (d) DR30.

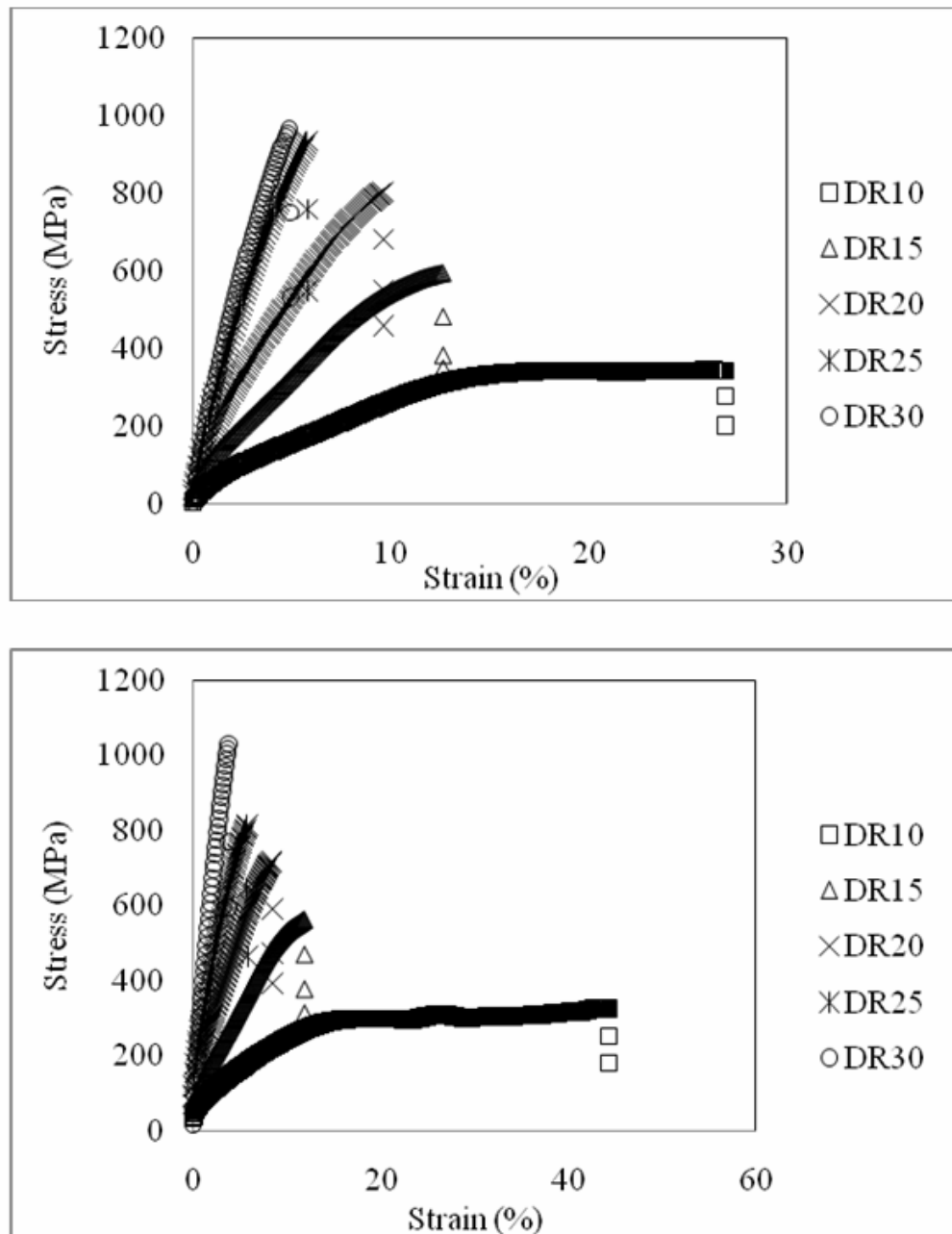


รูป 4.9 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ HDCL7CP7 (a) aspun, (b) DR15, (c) DR20, (d) DR30

4.3.4 สมบัติเชิงกลของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์

กราฟแรงดึง-ระยะยืดตัวแทนของเส้นใยพอลิเอทิลีน และเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ที่อัตราการดึงยืดต่างๆ แสดงดังรูป 4.10 และมอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยเหล่านี้แสดงดังตารางที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ จากกราฟแรงดึง-ระยะยืด จะเห็นว่า เส้นใยคอมพอสิตที่พฤติกรรมที่ไม่แตกต่างไปจากเส้นใยพอลิเอทิลีนปกติมากนัก และมีลักษณะคล้ายกับเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-แคลเซียมคาร์บอเนต คือ กราฟจะมีความชันเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น และมีความแข็งแรงที่จุดขาดเพิ่มขึ้นตามอัตราการดึงยืด เส้นใยยืดตัวได้

น้อยลง แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสารช่วยผสม กราฟก็ยังคงแสดงลักษณะที่คล้ายเดิม ไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆ หากพิจารณาสมบัติที่เป็นตัวเลขของค่ามอดูลัส และความแข็งแรง ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7 จะเห็นว่า เส้นใยคอมพอสิตจะมีสมบัติที่ใกล้เคียงกับเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มี



รูป 4.10 กราฟ stress strain ที่เป็นตัวแทนของเส้นใยคอมพอสิต HDCL7 (บน) และ HDCL7CP7 (ล่าง) ที่มีอัตราส่วนการดัดยัดต่างๆ

มีอัตราการดึงยึดเท่ากัน แต่หากพิจารณาเส้นใยที่มีการเติมออร์กาโนเคลย์เพียงอย่างเดียวที่ไม่ผ่านการดึง (AF) และที่มีอัตราการดึงต่ำ (DR10) จะเห็นว่าเส้นใยคอมพอสิต HDCL7 มีค่ามอดูลัสสูงกว่าเส้นใย HD อย่างมีนัยสำคัญ แต่เมื่อเพิ่มอัตราการดึงยึดให้สูงขึ้น ความแตกต่างดังกล่าวนี้จะหายไป และอาจมีค่าน้อยกว่าเส้นใย HD การเสริมแรงเกิดขึ้นในช่วงเริ่มต้นเท่านั้นจากการเรียงตัวของแผ่นออร์กาโนเคลย์ (จากการรีดเป็นเส้นใย และการดึง)

เมื่อมีการเติมสารช่วยผสมลงในระบบมากขึ้น (HDCL7CP3.5 และ HDCL7CP7) มอดูลัสของเส้นใย AF จะมีค่าลดลง ซึ่งน่าจะเกิดจากการที่ปริมาณสารช่วยผสมที่จำเป็นต้องเติมค่อนข้างมากนี้ จะมีอยู่มากกว่าพื้นที่ผิวของออร์กาโนเคลย์ จึงไปกระจายอยู่ในเมทริกซ์ และทำให้สมบัติของเมทริกซ์ต่ำลง อย่างไรก็ตาม เมื่อเส้นใยถูกดึงยึดสมบัติเชิงกลจะเพิ่มขึ้นและมีค่าใกล้เคียงกับเส้นใย HD

ตาราง 4.4 มอดูลัสของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ในหน่วย GPa

Samples	Draw Ratio					
	1 AF	10	15	20	25	30
HD*	809±23	4129 ±114	9637 ±470	16162 ±1708	22415 ±3563	33151 ±3162
HDCL7	856±74	4859 ±121	8614 ±467	15134 ±1027	22156 ±2552	26214 ±2109
HDCL7CP3.5	792±119	-	10220 ±746	14955 ±732	19550 ±604	26447 ±3435
HDCL7CP7	712±163	4947 ±630	9969 ±1113	14345 ±1321	20017 ±1580	30625 ±2784

ตาราง 4.5 ความแข็งแรงของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ในหน่วย MPa

Samples	Draw Ratio					
	1 AF**	10	15	20	25	30
HD*	19±1	399±7	600±32	687±61	716±88	883±89
HDCL7	19±1	341±15	590±2	797±27	926±13	956±50
HDCL7CP3.5	22±1	-	617±19	728±80	831±32	925±108
HDCL7CP7	20±1	327±29	568±19	720±9	780±39	990±50

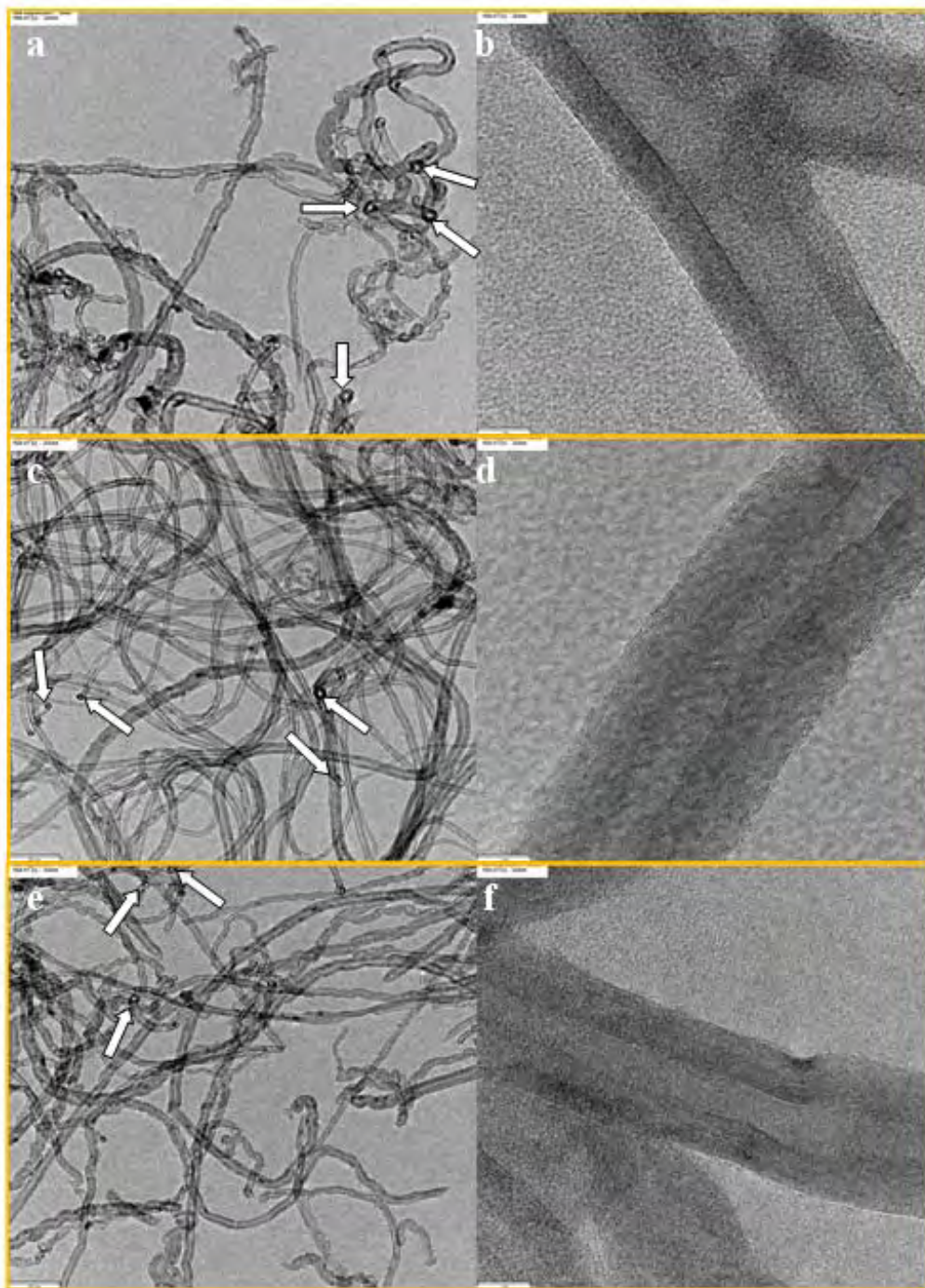
จากข้อมูลที่นำเสนอข้างต้น จะเห็นว่าการใช้ออร์กาโนเคลย์สามารถเสริมแรงได้ในระดับหนึ่ง เฉพาะในเส้นใยที่ไม่ผ่านการดึง และที่มีอัตราการดึงยืดต่ำเท่านั้น แต่เมื่อเพิ่มระดับการกระจาย กลับไม่ช่วยในด้านการเสริมแรง ทั้งนี้เนื่องจากมีอิทธิพลของสมบัติเชิงกลที่ต่ำของสารช่วยผสมเป็นตัวแปรที่สำคัญ เมื่ออัตราการดึงยืดของเส้นใยเพิ่มสูงขึ้น การเสริมแรงของออร์กาโนเคลย์จะลดลง และหายไปที่สุดในที่สุด ซึ่งในการดึงยืดนี้ ทั้งออร์กาโนเคลย์ และผลึกของพอลิเอทิลีนจะมีการเรียงตัวไปในแนวดึง จึงอาจกล่าวได้ว่าผลของออร์กาโนเคลย์ และผลึกของพอลิเอทิลีนต่อสมบัติเชิงกลนั้นมีใกล้เคียงกัน เพราะสมบัติเชิงกลของเคลย์ มีค่าไม่ต่างจากสมบัติเชิงกลของผลึกพอลิเอทิลีนมากนัก การแทนที่ผลึกด้วยออร์กาโนเคลย์ จึงไม่ทำให้เกิดประโยชน์ในการเสริมแรงมากนัก นอกจากนี้แล้ว การส่งผ่านแรงไปยังผลึกพอลิเอทิลีนจะเกิดได้ดีกว่า เพราะการยึดกันระหว่างผลึกพอลิเอทิลีนกับผลึกพอลิเอทิลีนด้วยกัน หรือการยึดกับโครงสร้างอื่นๆ ของเส้นใยมีความแข็งแรงกว่าการยึดระหว่างแผ่นออร์กาโนเคลย์กับผลึกพอลิเอทิลีน หรือกับโครงสร้างอื่นๆ ของเส้นใย จึงทำให้ประสิทธิภาพในการเสริมแรงเกิดขึ้นได้ไม่ดีเท่าในระบบที่มีเพียงพอลิเอทิลีนเพียงอย่างเดียว ระดับการกระจายที่เพิ่มขึ้นของออร์กาโนเคลย์จึงไม่มีส่วนช่วยให้มีการเสริมแรงที่เพิ่มขึ้นในระบบเส้นใยความแข็งแรงสูง กลไกการเสริมแรงจะมีการวิเคราะห์เพิ่มเติมในหัวข้อ 4.5.4

4.4 การศึกษาการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์คอมพอสิต

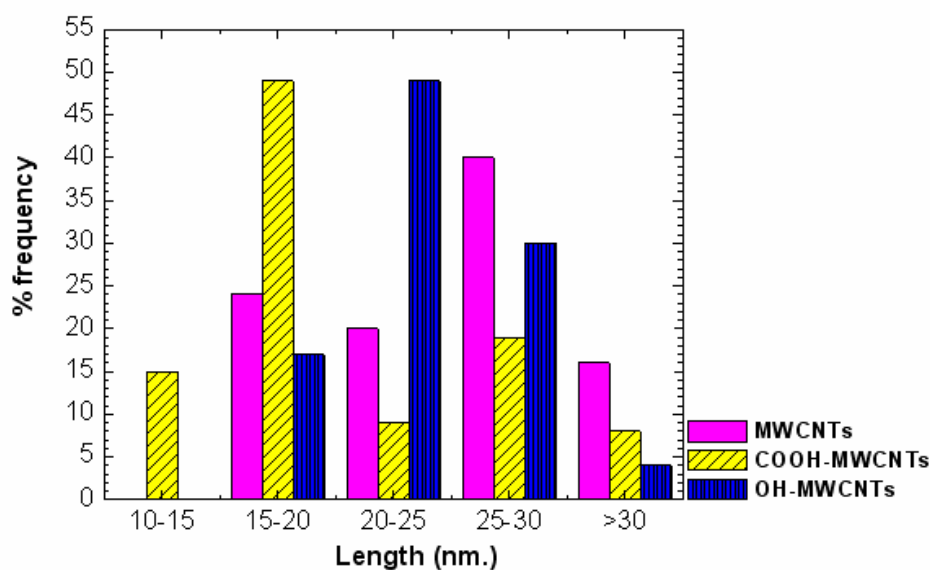
ในส่วนนี้เป็นการศึกษาระบบคอมพอสิตของพอลิเอทิลีนที่มีอนุภาคแบบท่อยาวองค์ประกอบ โดยใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ ซึ่งเป็นวัสดุที่มีสมบัติเชิงกลสูงมาก และมีรูปร่างเหมาะสมต่อการเสริมแรงมากดังได้กล่าวไว้แล้วในบทที่ 1

4.4.1 รูปร่าง และลักษณะของคาร์บอนนาโนทิวป์

คาร์บอนนาโนทิวป์แบบต่างๆ ที่ใช้ในการทดลองมีลักษณะเป็นผงขนาดเล็กละเอียดดี รูปร่างภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านแสดงดังรูป 4.11 จะเห็นว่าคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิดมีลักษณะทางกายภาพที่คล้ายคลึงกันมาก คือเป็นชนิดผนังหลายชั้น (multiwall) มีลักษณะเป็นท่อยาว มีความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลาง หรือ L/D ที่สูง ไม่มีสิ่งเจือปน ในแต่ละชนิดจะมีตำหนิซึ่งอยู่บริเวณปลายท่อ (แสดงด้วยลูกศร) ซึ่งเป็นบริเวณที่สามารถทำให้เกิดหุ้มนํ้าที่ชั้นได้ การกระจายของเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิดวัดได้จากภาพ TEM เหล่านี้ และแสดงดังรูป 4.12 ซึ่งจะเห็นว่า เส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิดมีการกระจายที่ใกล้เคียงกันมาก โดยมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 10-30 นาโนเมตร



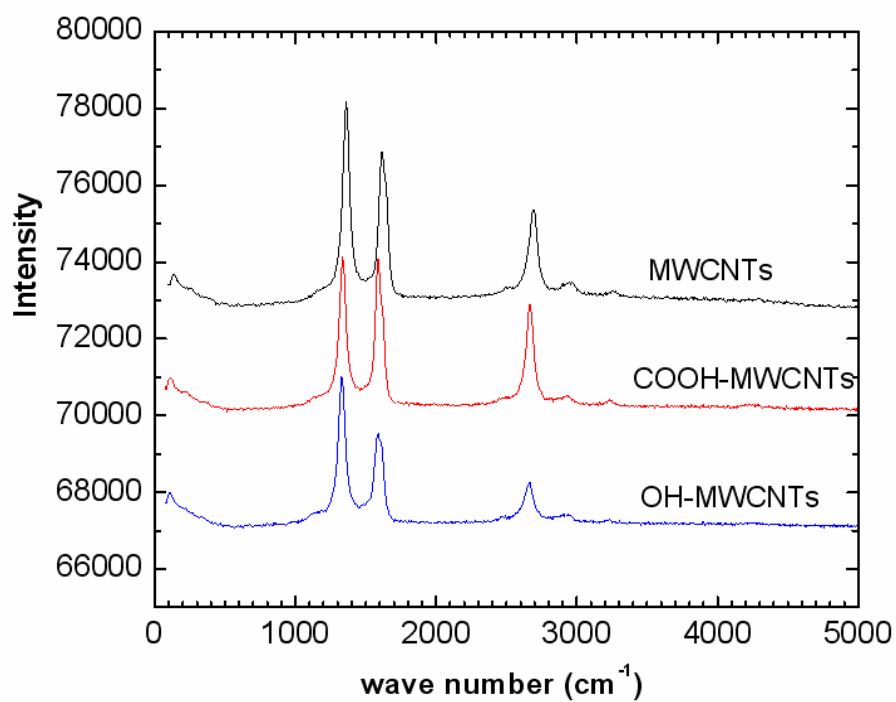
รูป 4.11 ภาพ TEM ของคาร์บอนนาโนทิวป์แบบต่างๆ ที่กำลังขยายต่ำ และสูง (a) และ (b) ชนิดไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (c) และ (d) ชนิดมีหมู่คาร์บอกซิล(COOH-MWCNTs), (e) และ (f) ชนิดมีหมู่ไฮดรอกซิล (OH-MWCNTs)



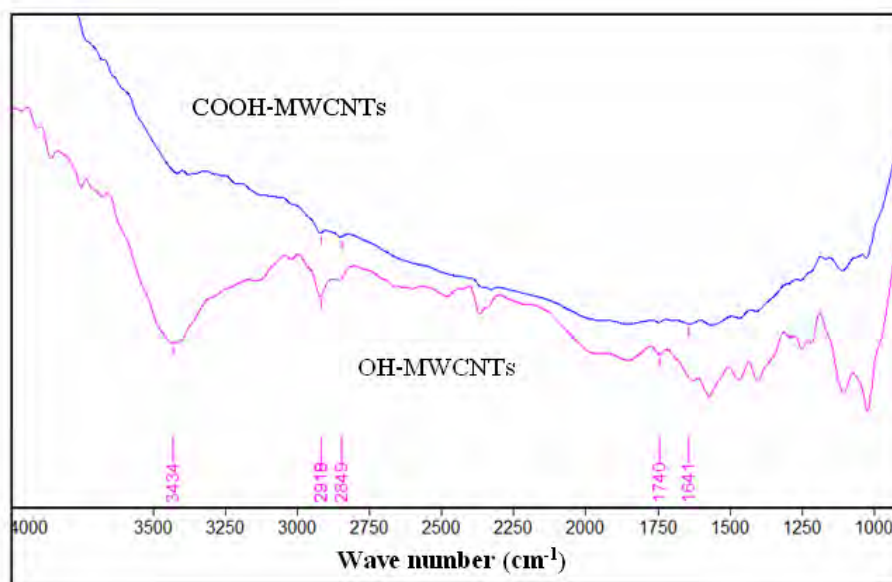
รูป 4.12 การกระจายของเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิด

รูป 4.13 แสดงรามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิด จะเห็นว่า คาร์บอนนาโนทิวป์ทุกชนิดแสดงลักษณะพีคที่คล้ายกัน ไม่มีความแตกต่างกันมากนัก เนื่องจากรามานสเปกโตรสโกปีไม่ไวต่อหมู่ฟังก์ชันมากนัก และปริมาณหมู่ฟังก์ชันบนผิวของนาโนทิวป์ก็มีอยู่น้อยมาก เพียงประมาณ 1.8% เท่านั้น

รูป 4.14 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิด จะเห็นว่ามี ความแตกต่างระหว่างคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละแบบอย่างชัดเจน เนื่องจากอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีไวต่อหมู่ฟังก์ชันมากกว่ารามานสเปกโตรสโกปี ข้อมูลนี้เป็นการยืนยันว่า คาร์บอนนาโนทิวป์มีหมู่ฟังก์ชันที่ระบุอยู่จริง



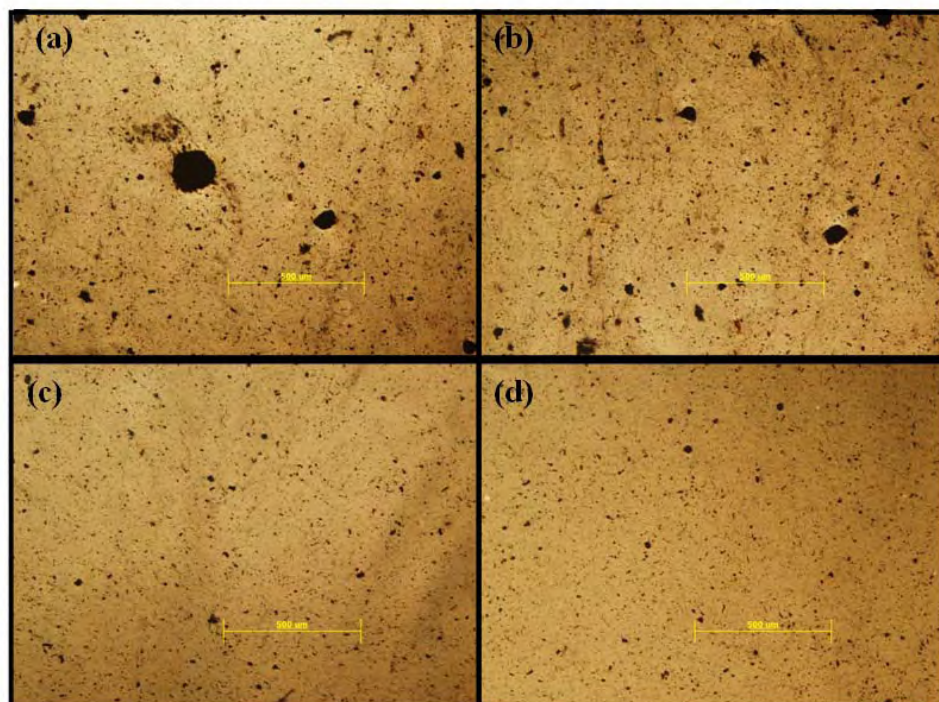
รูป 4.13 รามานสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิด



รูป 4.14 อินฟราเรดสเปกตรัมของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน

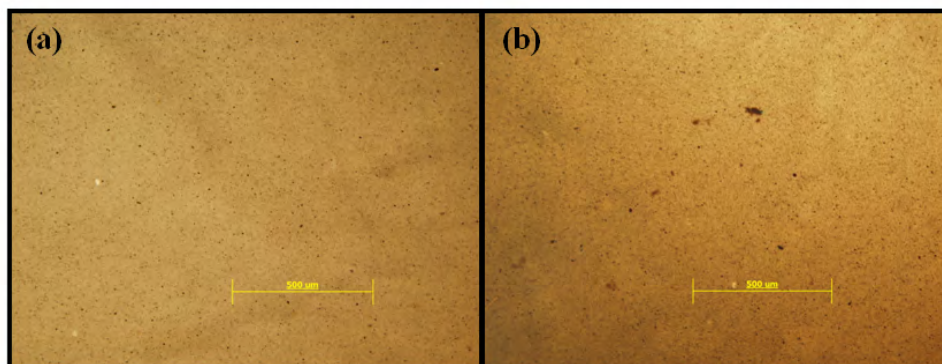
4.4.2 ลักษณะของคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์

ในการเตรียมคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ ในเบื้องต้นได้ศึกษาอิทธิพลของเวลาผสมที่จะทำให้ได้คอมพอสิตที่มีการกระจายตัวดี เหมาะที่จะนำไปผลิตเป็นเส้นใยความแข็งแรงสูงได้ โดยพิจารณาจากการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ภายใต้กล้องจุลทรรศน์พบว่า เมื่อใช้เวลาผสมไม่เพียงพอ จะยังเห็นกลุ่มก้อนของคาร์บอนนาโนทิวป์ขนาดใหญ่คงอยู่ และเมื่อเพิ่มระยะเวลาผสมให้นานขึ้น ขนาดของกลุ่มคาร์บอนนาโนทิวป์จะมีขนาดเล็กลง และคงที่ที่เวลาผสมประมาณ 45 นาที ดังแสดงในรูป 4.15 ดังนั้น จึงใช้เวลาในการผสมสำหรับทุกกรณีเป็น 45 นาที



รูป 4.15 ภาพขยายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงแสดงการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 1% ที่เวลาการผสมแตกต่างกัน (a) 15 min., (b) 30 min., (c) 45 min. และ (d) 60 min. (ขนาดของแถบเท่ากับ 500 μm)

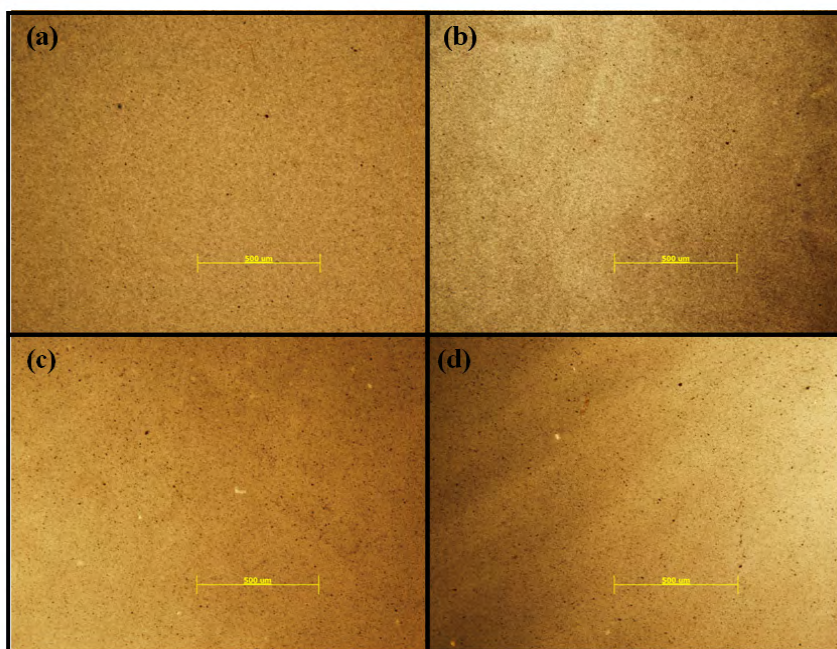
เมื่อมีการใช้สารช่วยผสม SEBS-g-MA รวมด้วยในปริมาณ 1-2% โดยน้ำหนักของพอลิเอทิลีน จะทำให้การกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์จะดีขึ้น ดังรูป 4.16 ซึ่งปริมาณสารช่วยผสม 1% น่าจะเพียงพอต่อการเพิ่มการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์



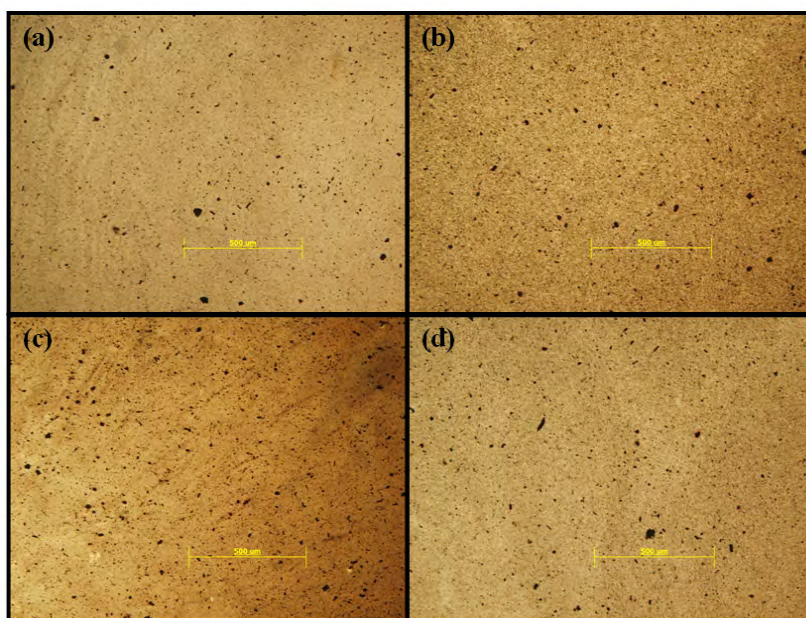
รูป 4.16 ภาพขยายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงแสดงการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 1% และปริมาณสารช่วยผสม SEBS-g-MA ต่างๆ กัน (a) 1% และ (b) 2% (ขนาดของแถบเท่ากับ 500 μm)

การกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดต่างๆ ในปริมาณต่างๆ แสดงดังรูป 4.17-4.18 จะเห็นว่า คาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิดมีการกระจายตัวที่ไม่เท่ากัน โดยชนิดที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันกระจายตัวดีที่สุด (ขนาดกลุ่มเล็กที่สุด) และรูป 4.19 แสดงผลของการผสมแบบหลอมเหลว เปรียบเทียบกับการผสมแบบสารละลายก่อน แล้วจึงตามด้วยการผสมแบบหลอมเหลว ซึ่งจะเห็นว่า การผสมแบบสารละลายก่อน ไม่ช่วยให้มีการกระจายที่ดีขึ้น

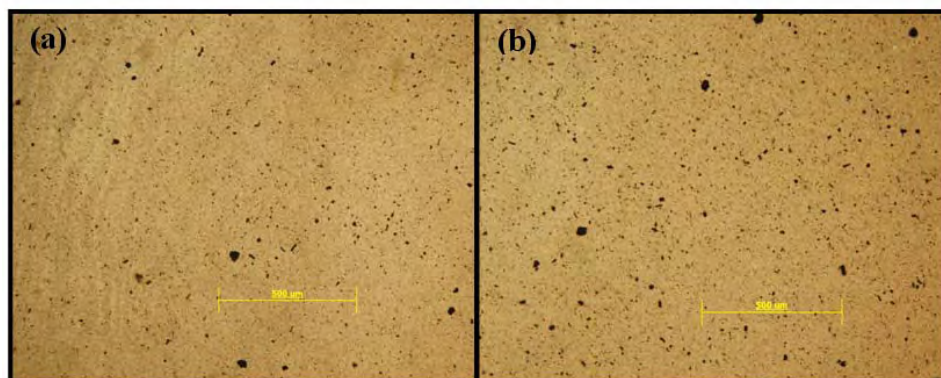
แม้ว่าในการผสมแบบหลอมเหลวจะยังเห็นกลุ่มก้อนของคาร์บอนนาโนทิวป์ยังคงมีอยู่ในระบบ ซึ่งอาจจะดูเหมือนว่าคาร์บอนนาโนทิวป์มีการกระจายตัวไม่ดีนัก แต่ก็ได้ทดสอบโดยการใช้อรามานสเปกโตรสโกปีที่มีขนาดจุดเลเซอร์ขนาดประมาณ 2 μm วิเคราะห์พื้นที่ที่ไม่เห็นอนุภาคใดๆ ก็พบว่า มีสัญญาณของคาร์บอนนาโนทิวป์ให้เห็น ซึ่งแสดงว่าในบริเวณที่มองไม่เห็นอนุภาคใดๆ นั้น แท้ที่จริงแล้ว ยังมีอนุภาคคาร์บอนนาโนทิวป์กระจายอยู่



รูป 4.17 ภาพขยายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงแสดงการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดไม่มีหมู่ฟังก์ชันที่ปริมาณต่างๆ (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 และ (d) 2.0 %wt (ขนาดของแถบเท่ากับ 500 μm)



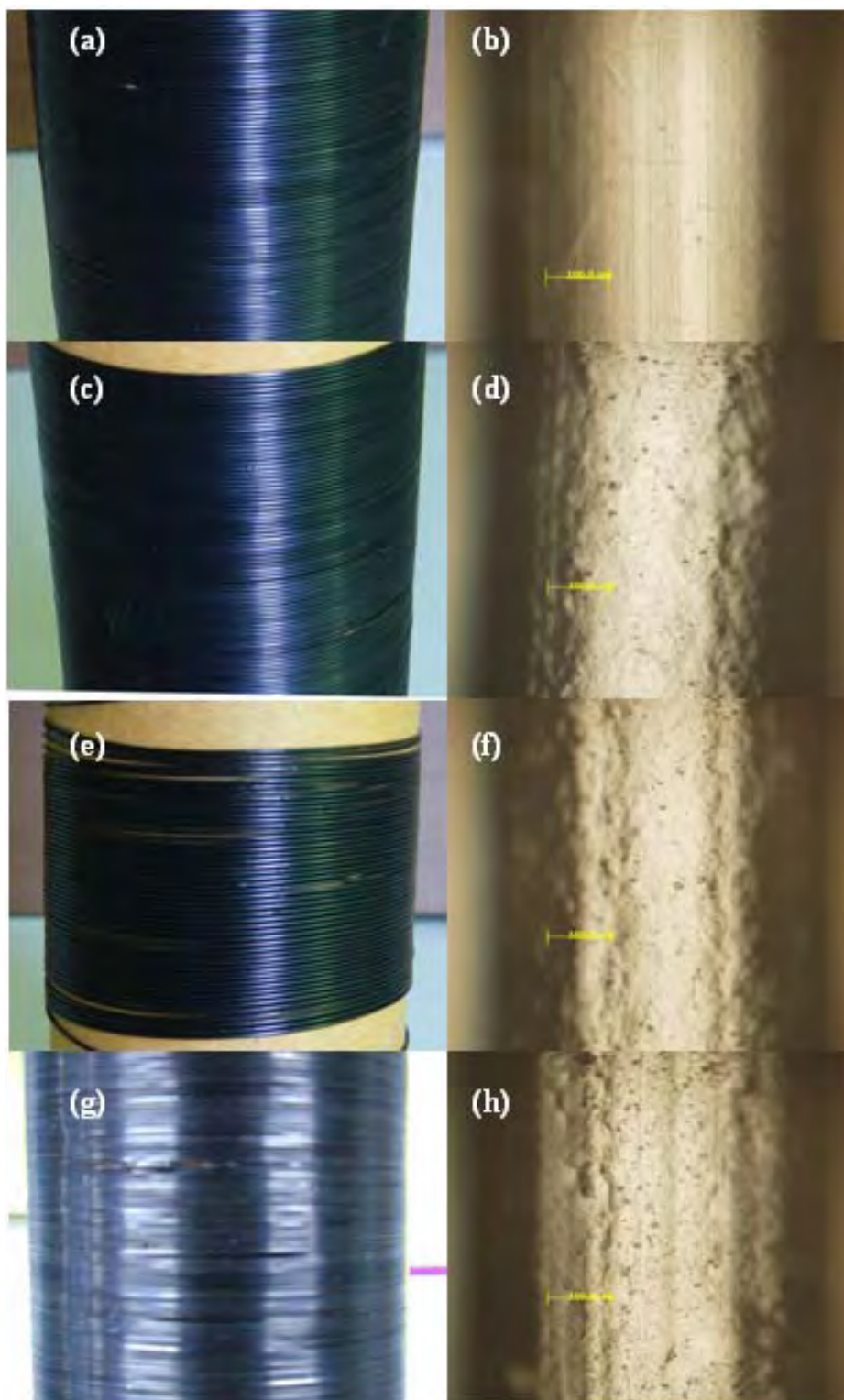
รูป 4.18 ภาพขยายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงแสดงการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ปริมาณต่างๆ (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 และ (d) 2.0 %wt และมีสารช่วยผสม SEBS-g-MA 1% (ขนาดของแถบเท่ากับ 500 μm)



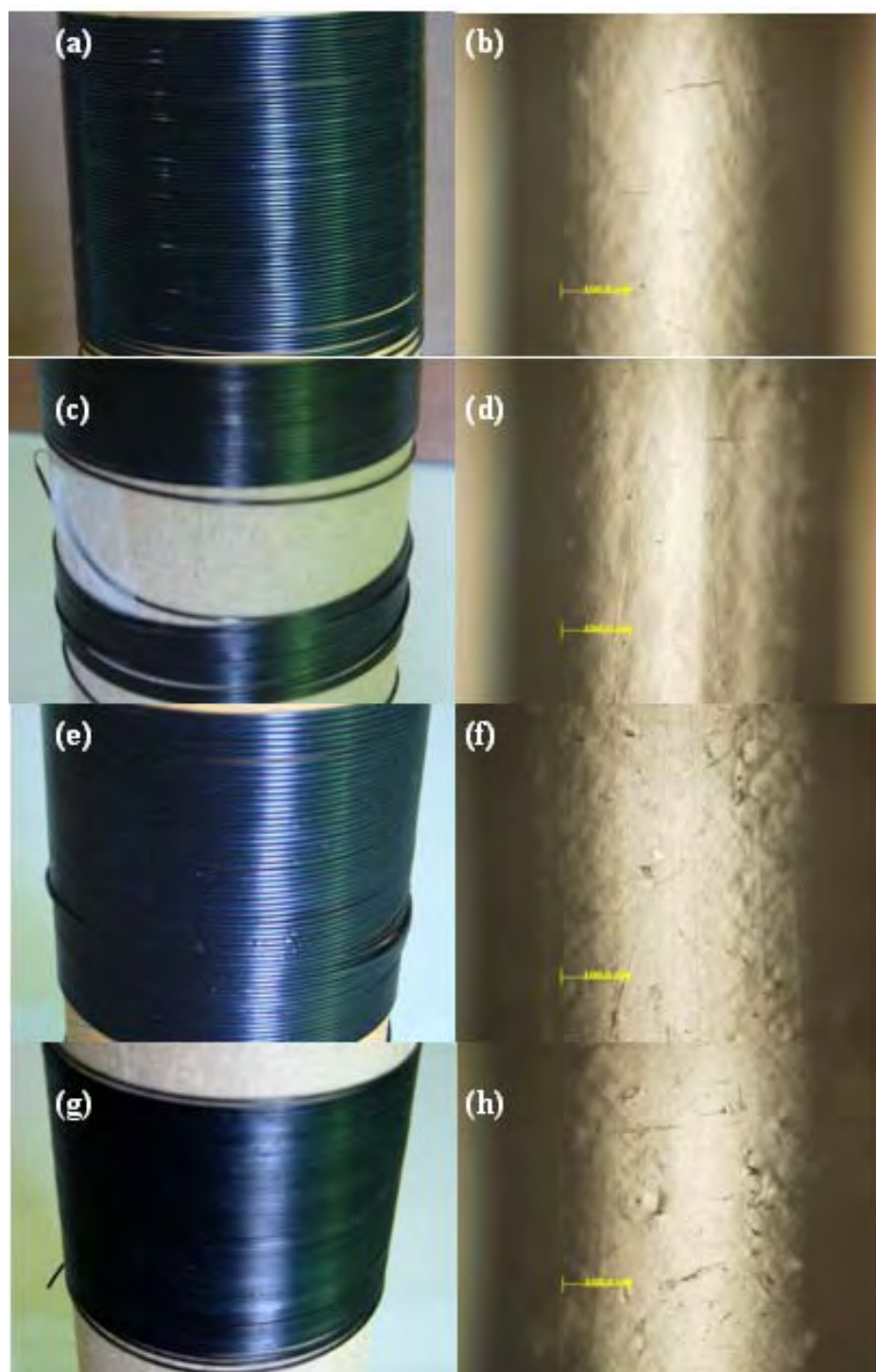
รูป 4.19 ภาพขยายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงแสดงการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 0.5 %wt และ SEBS-g-MA 1% ที่เตรียมโดยการผสมแบบหลอมเหลว (a) และแบบสลายแล้วตามด้วยแบบหลอมเหลว (b) (ขนาดของแถบเท่ากับ 500 μm)

4.4.3 ผลของคาร์บอนนาโนทิวป์ต่อการเตรียม และลักษณะของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์

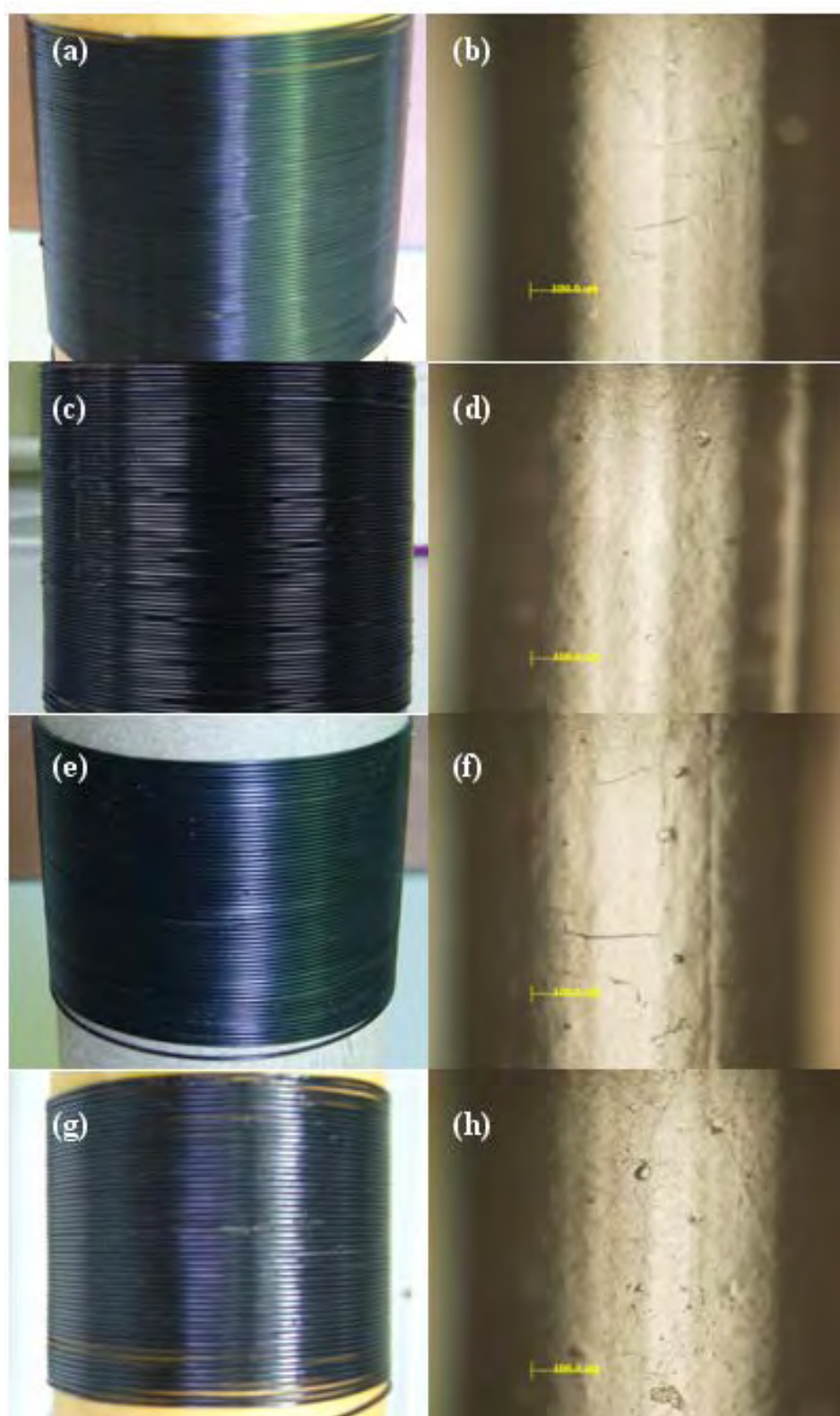
คอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดต่างๆ สามารถผลิตเป็นเส้นใยที่เรียบได้ แต่ลักษณะพื้นผิวมีความขรุขระภายใต้ภาพขยายของกล้องจุลทรรศน์ (รูป 4.20-4.22) แม้ว่าเส้นใยคอมพอสิตจะมีผิวที่ขรุขระ แต่เส้นใยคอมพอสิตทั้งหมดก็สามารถดึงเป็นเส้นใยภายใต้สภาวะปกติได้เช่นเดียวกับเส้นใยพอลิเอทิลีน โดยได้อัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดเท่ากับพอลิเอทิลีนที่ค่าประมาณ 30 เท่า มีเพียงระบบที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเท่านั้น ที่ดึงได้เพียง 25 เท่าเท่านั้น



รูป 4.20 ภาพถ่าย และภาพขยายเส้นใยคอมพอสิตก่อนดึง (AF) ที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ ชนิดไม่มีหมู่ฟังก์ชัน 0.5% (a, b), 1% (c, d), 1.5% (e, f) และ 2% (g, h)



รูป 4.21 ภาพถ่าย และภาพขยายเส้นใยคอมพอสิตก่อนดึง (AF) ที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 0.5% (a, b), 1% (c, d), 1.5% (e, f) และ 2% (g, h) และมี SEBS-g-MA 1%

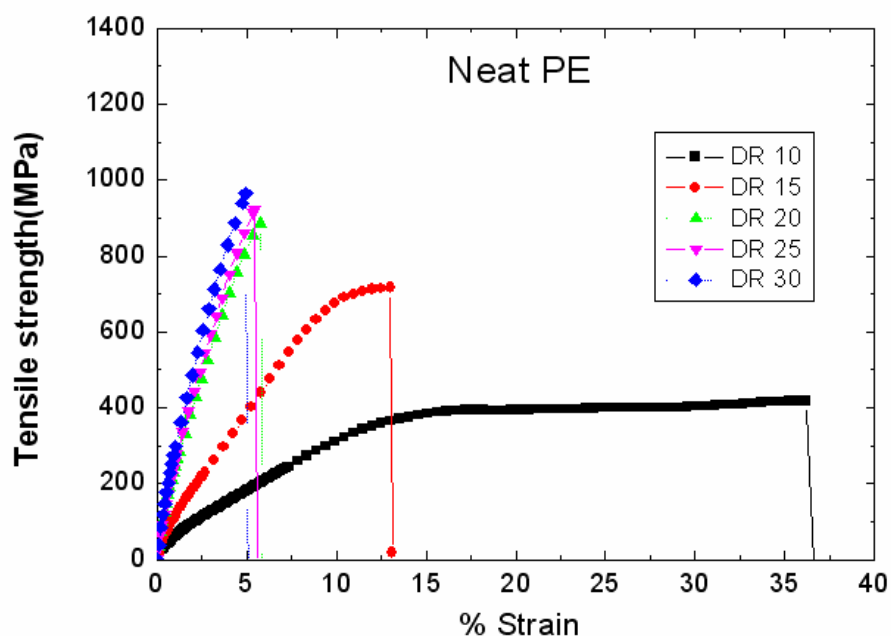


รูป 4.22 ภาพถ่าย และภาพขยายเส้นใยคอมพอสิตก่อนดึง (AF) ที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ ชนิดที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 0.5% (a, b), 1% (c, d), 1.5% (e, f) และ 2% (g, h) และมี SEBS-g-MA 1%

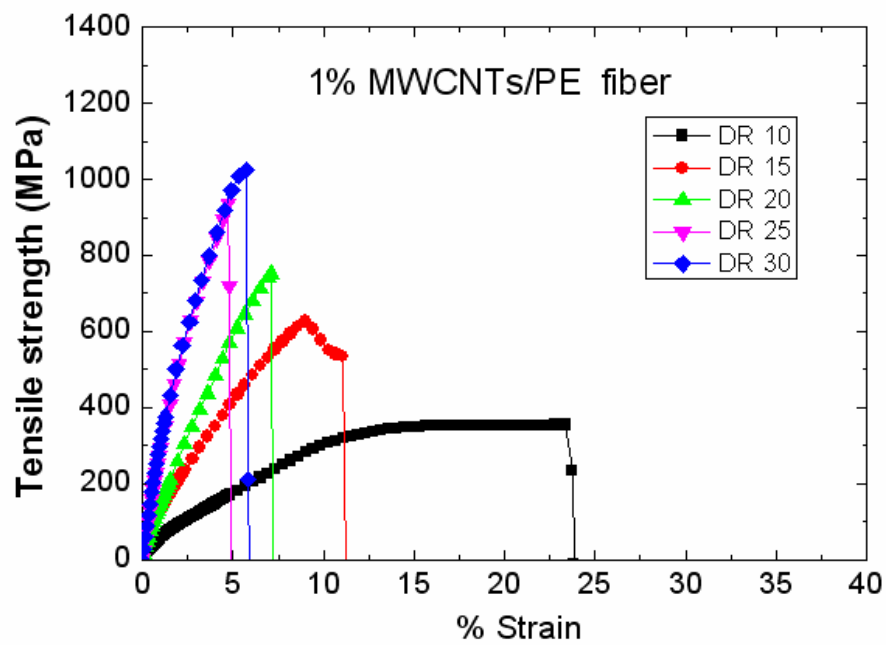
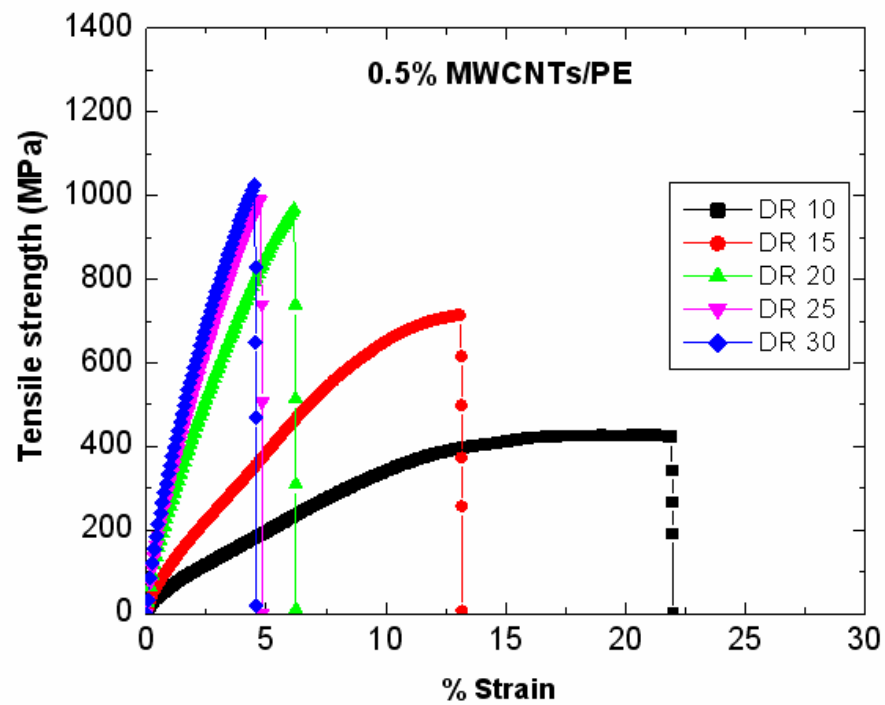
4.4.4 สมบัติเชิงกลของเส้นใย

เส้นใยพอลิเอทิลีน และเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดต่างๆ ทั้งแบบที่ผสมแบบหลอมเหลว และแบบที่ผสมในสารละลายก่อน มีกราฟแรงดึง-ระยะทางที่มีลักษณะคล้ายกัน แสดงดังรูปที่ 4.23-4.27 คือ กราฟจะมีความชันเพิ่มมากขึ้น มีแรงดึงที่จุดขาดเพิ่มมากขึ้น และมีระยะยืดที่จุดขาดลดลง เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มสูงขึ้น โดยหากพิจารณาคร่าวๆ จะเห็นว่าระบบที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลจะให้ค่าแรงดึงสูงสุด สูงมากกว่าระบบอื่นๆ (รูป 4.25) ในขณะที่ระบบอื่นๆ มีค่าสูงสุดใกล้เคียงกัน

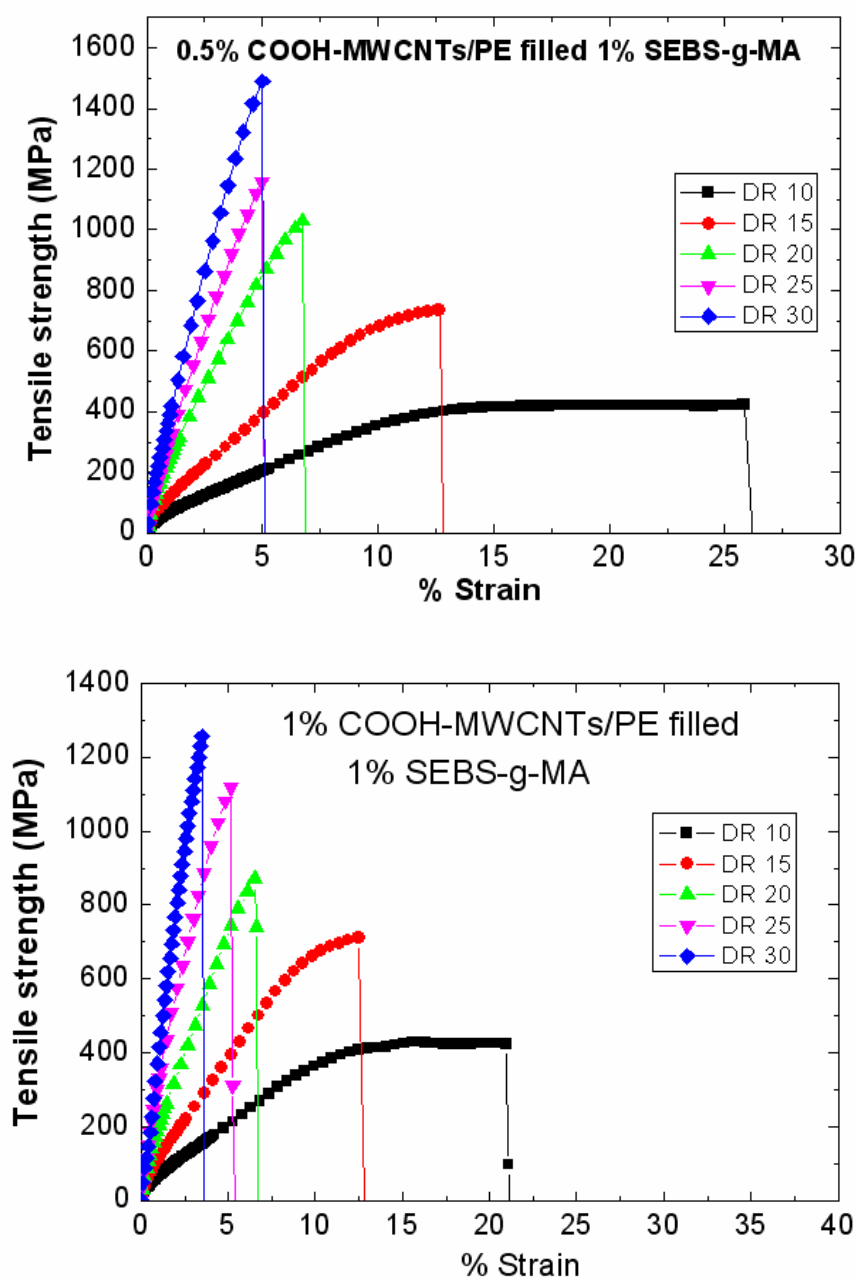
เมื่อพิจารณาโมดูลัสเฉื่อย และความแข็งแรงเฉื่อยของเส้นใยคอมพอสิตแต่ละระบบ เปรียบเทียบกับเส้นใยพอลิเอทิลีน จะได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.28-4.31 จะเห็นว่าโดยส่วนใหญ่ เส้นใยคอมพอสิตจะให้ผลที่คล้ายกับเส้นใยพอลิเอทิลีนมาก อาจกล่าวได้ว่าในทั้งโมดูลัส และความแข็งแรงเท่ากันภายในกรอบของความคลาดเคลื่อน แต่เส้นใยคอมพอสิตที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลจะให้เส้นใยที่มีโมดูลัส และความแข็งแรงสูงกว่าที่อัตราส่วนการดึงยืด 25 และ 35 เท่า ทั้งในระบบที่ผสมแบบหลอมเหลว และแบบสารละลาย (รูป 4.29 และ 4.31) โดยปริมาณที่ให้การเสริมแรงสูงสุด คือ 0.5% เมื่อปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 1.0% ระดับการเสริมแรงจะลดลง แต่ก็ยังสูงกว่าเส้นใยพอลิเอทิลีนปกติที่มีอัตราส่วนการดึงยืดเท่ากัน



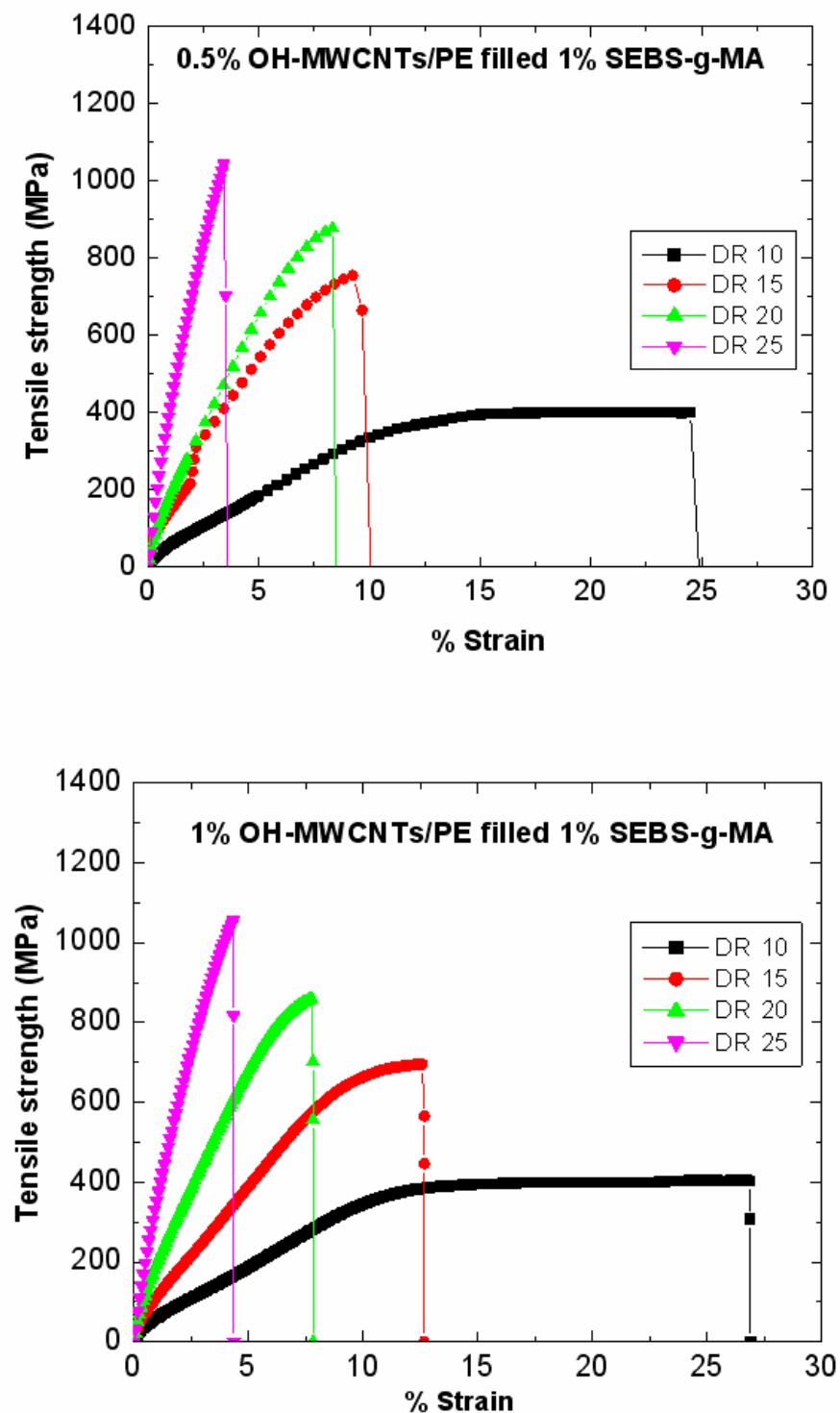
รูป 4.23 กราฟแรงดึง-ระยะยืดของเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีอัตราการดึงยืดต่างๆ



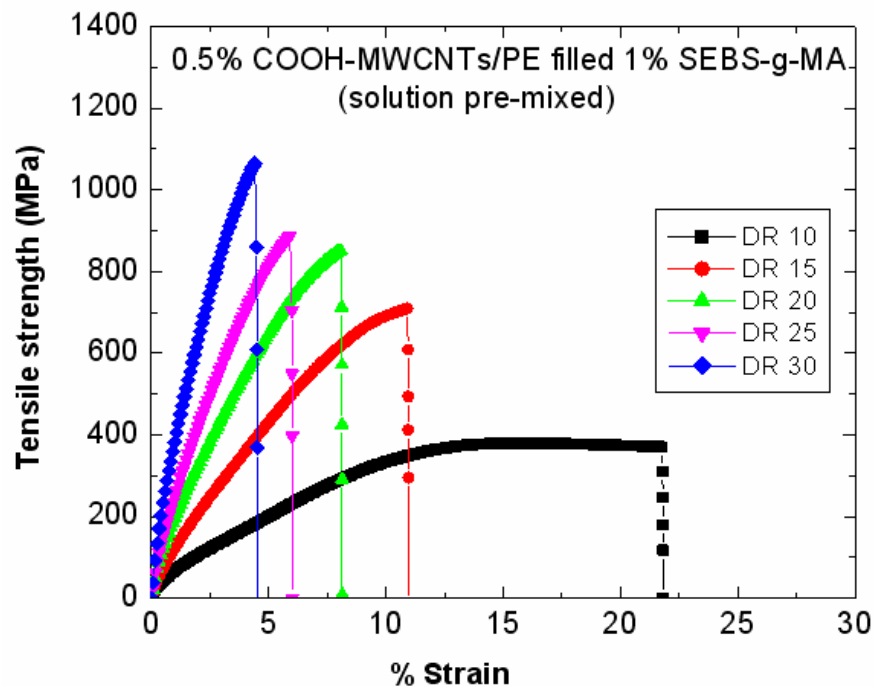
รูป 4.24 กราฟแรงดึง-ระยะยืดของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชัน (a) 0.5% และ (b) 1.0% ที่มีอัตราการจัดเรียงต่างกัน



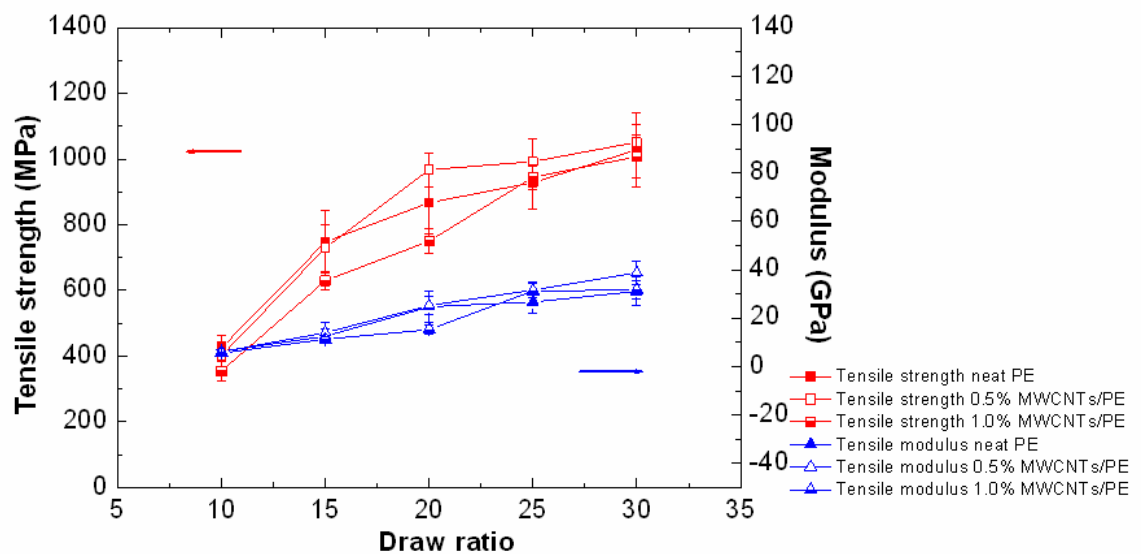
รูป 4.25 กราฟแรงดึง-ระยะยืดของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่มีหมู่คาร์บอกซิล (a) 0.5% และ (b) 1.0% และสารช่วยผสม SEBS-g-MA 1% ที่มี อัตราการดึงยืดต่างๆ



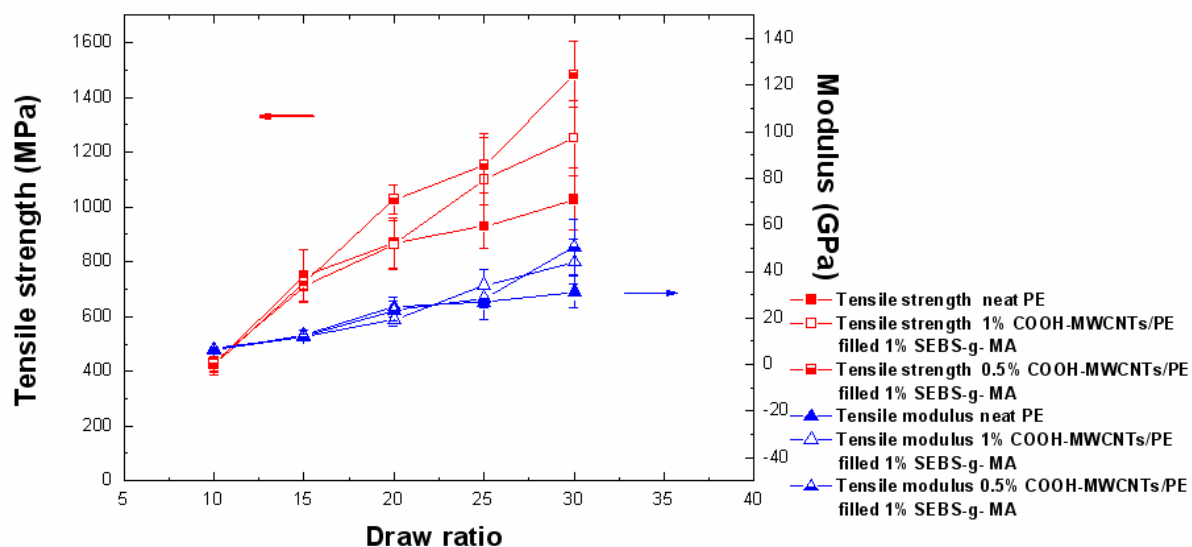
รูป 4.26 กราฟแรงดึง-ระยะยืดของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (a) 0.5% และ (b) 1.0% และสารช่วยผสม SEBS-g-MA 1% ที่มี อัตราการดึงยืดต่างๆ



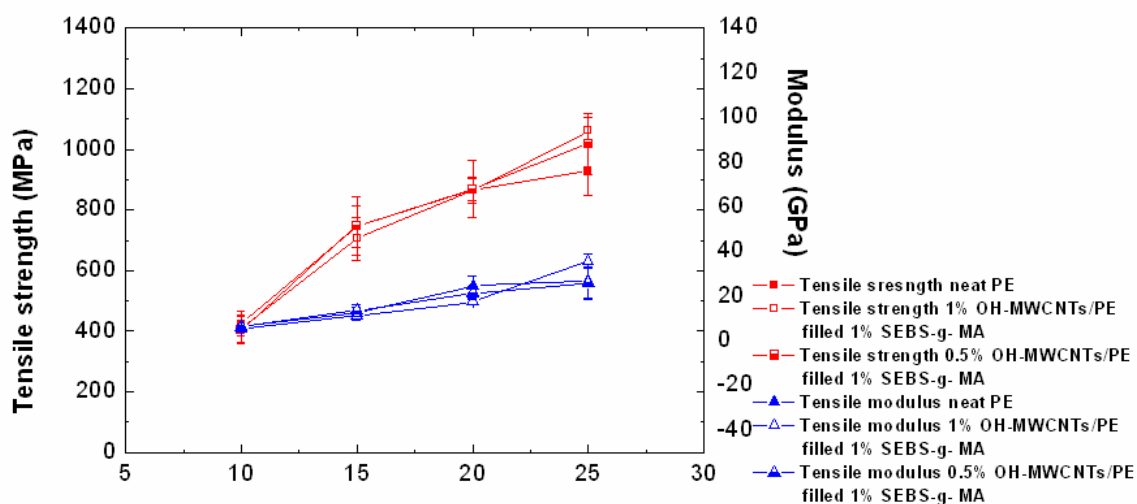
รูป 4.27 กราฟแรงดึง-ระยะยืดของเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-คาร์บอนนาโนทิวป์ ที่มีหมู่คาร์บอกซิล 0.5% และสารช่วยผสม SEBS-g-MA 1% และผสมแบบสารละลาย ตามด้วยแบบหลอมเหลว ที่มีอัตราการจัดยืดต่างๆ



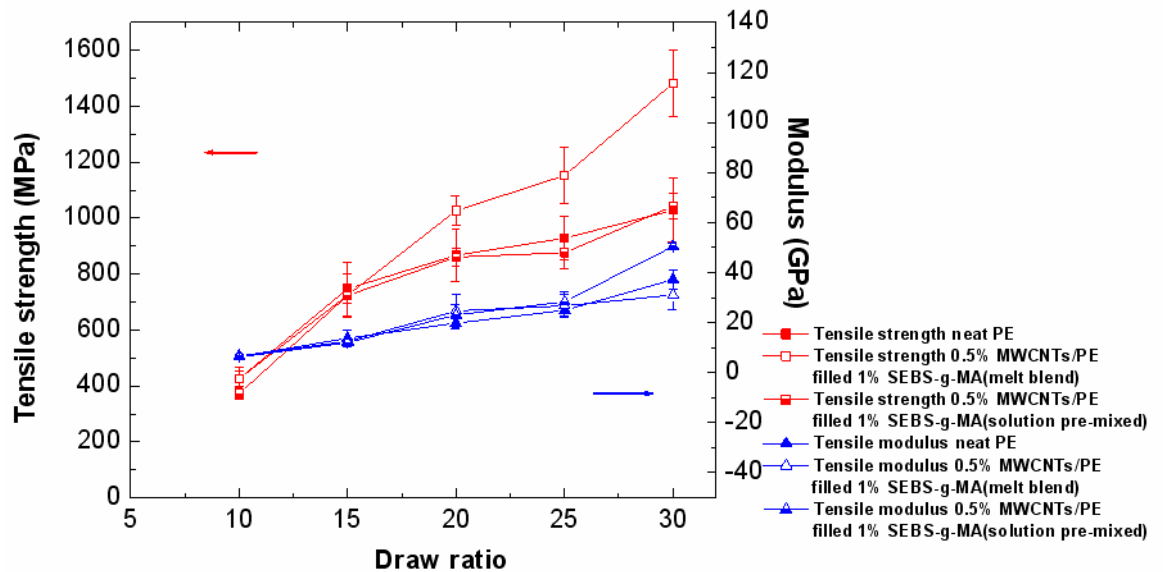
รูป 4.28 โมดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีน เปรียบเทียบกับเส้นใยคอมพอสิตที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดไม่มีหมู่ฟังก์ชันปริมาณต่างๆ



รูป 4.29 มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีน เปรียบเทียบกับเส้นใยคอมพอสิตที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลปริมาณต่างๆ



รูป 4.30 มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีน เปรียบเทียบกับเส้นใยคอมพอสิตที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่ไฮดรอกซิลปริมาณต่างๆ



รูป 4.31 มอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีน เปรียบเทียบกับเส้นใยคอมพอสิตที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 0.5% ผสมแบบสารละลาย

แม้ว่าระบบที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดไม่มีหมู่ฟังก์ชันจะมีการกระจายตัวดีที่สุดจากการพิจารณาภาพจากกล้องจุลทรรศน์ แต่ก็พบว่า สมบัติเชิงกลของเส้นใยประเภทนี้ไม่ได้มีค่าสูงกว่าเส้นใยพอลิเอทิลีนปกติแต่อย่างใด แต่ระบบที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลร่วมกับสารช่วยผสมที่มีกลุ่มก้อนของคาร์บอนนาโนทิวป์ที่ไม่กระจายกลับแสดงสมบัติที่สูงขึ้นกว่าเส้นใยพอลิเอทิลีนอย่างชัดเจน แสดงว่ากลุ่มก้อนที่เห็นนั้นเป็นส่วนน้อยเท่านั้น

การที่มอดูลัสของระบบที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลมีค่าสูง จึงได้เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทำนายด้วยกฎการผสม โดยสมมติให้คาร์บอนนาโนทิวป์มีมอดูลัสเท่ากับ 1200 GPa และพอลิเอทิลีนมีมอดูลัสเท่ากับ 35 GPa (ค่าเฉลี่ยมอดูลัสของพอลิเอทิลีนที่มีอัตราการดึงยืด 30 เท่า) จะได้มอดูลัสประมาณ 40.8 และ 46.6 สำหรับระบบที่เติมคาร์บอนนาโนทิวป์ 0.5% และ 1.0% ตามลำดับ โดยเปรียบเทียบกับระบบอื่นๆ ในตารางที่ 4.6 การที่เส้นใยมีมอดูลัสใกล้เคียงค่าที่ทำนายตามกฎการผสม แสดงว่าคาร์บอนนาโนทิวป์มีการเรียงตัวตามแนวแรงดึง ในขณะที่เส้นใยชนิดอื่นอาจมีการเรียงตัวน้อยกว่า หรือเส้นใยเกิดการพันกันเป็นกลุ่มก้อน

ตาราง 4.6 มอดูลัสที่ได้จากการคำนวณตามกฎการผสม เทียบกับค่าที่วัดได้สำหรับระบบเส้นใยคอมพอสิตที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล (ดูการคำนวณในข้อความ)

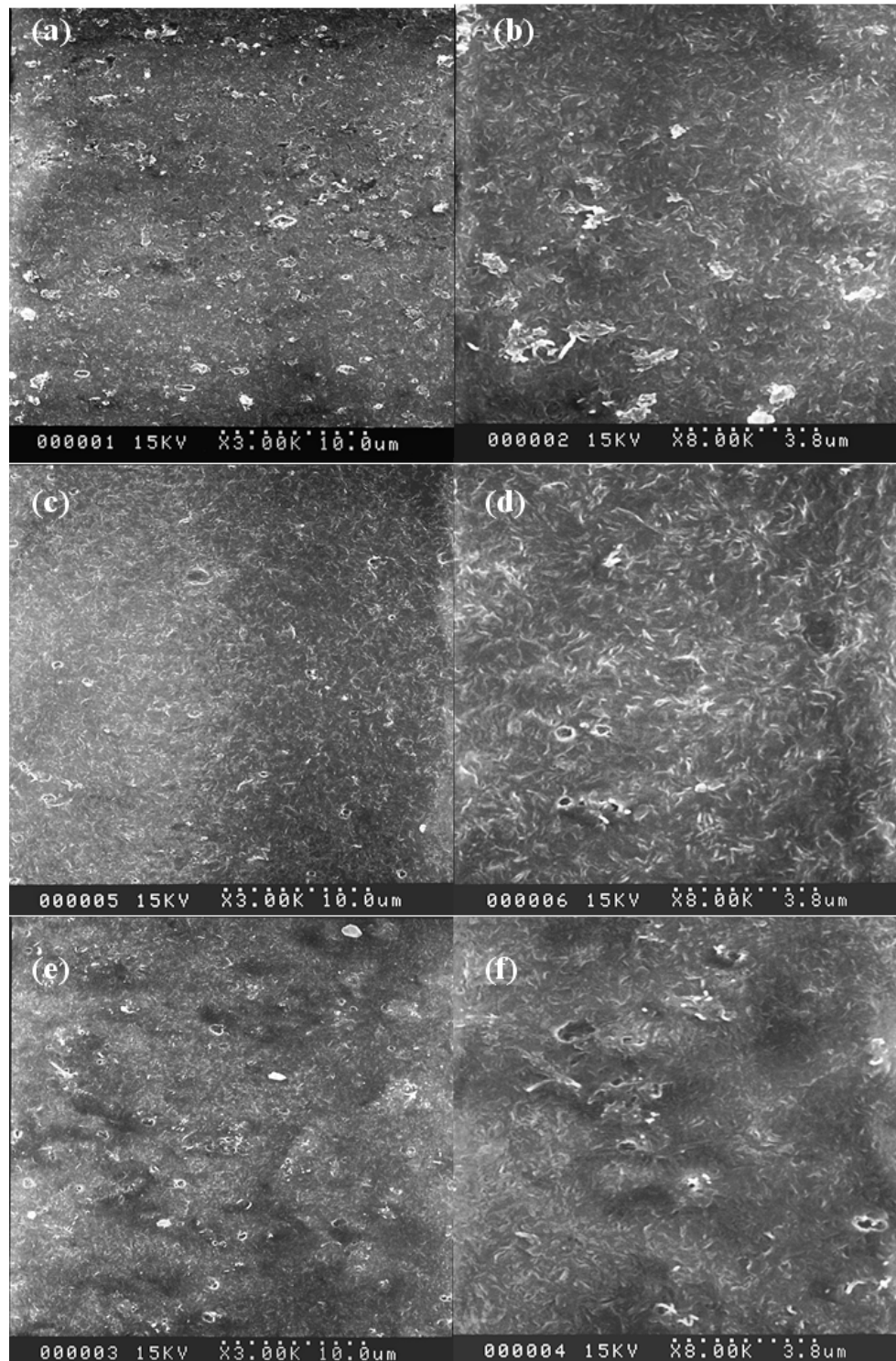
MWCNTs Content	Composite System DR 30	Calculated Modulus (GPa)	Measured Modulus (GPa)
0.5 %	unmodified MWCNTs/PE	40.8	38.8
	COOH-MWCNTs/PE filled 1% SEBS-g-MA		50.6
1.0 %	unmodified MWCNTs/PE	46.6	31.6
	COOH-MWCNTs/PE filled 1% SEBS-g-MA		44.1

4.4.5 สันฐานวิทยาของรอยแตกหักของเส้นใย

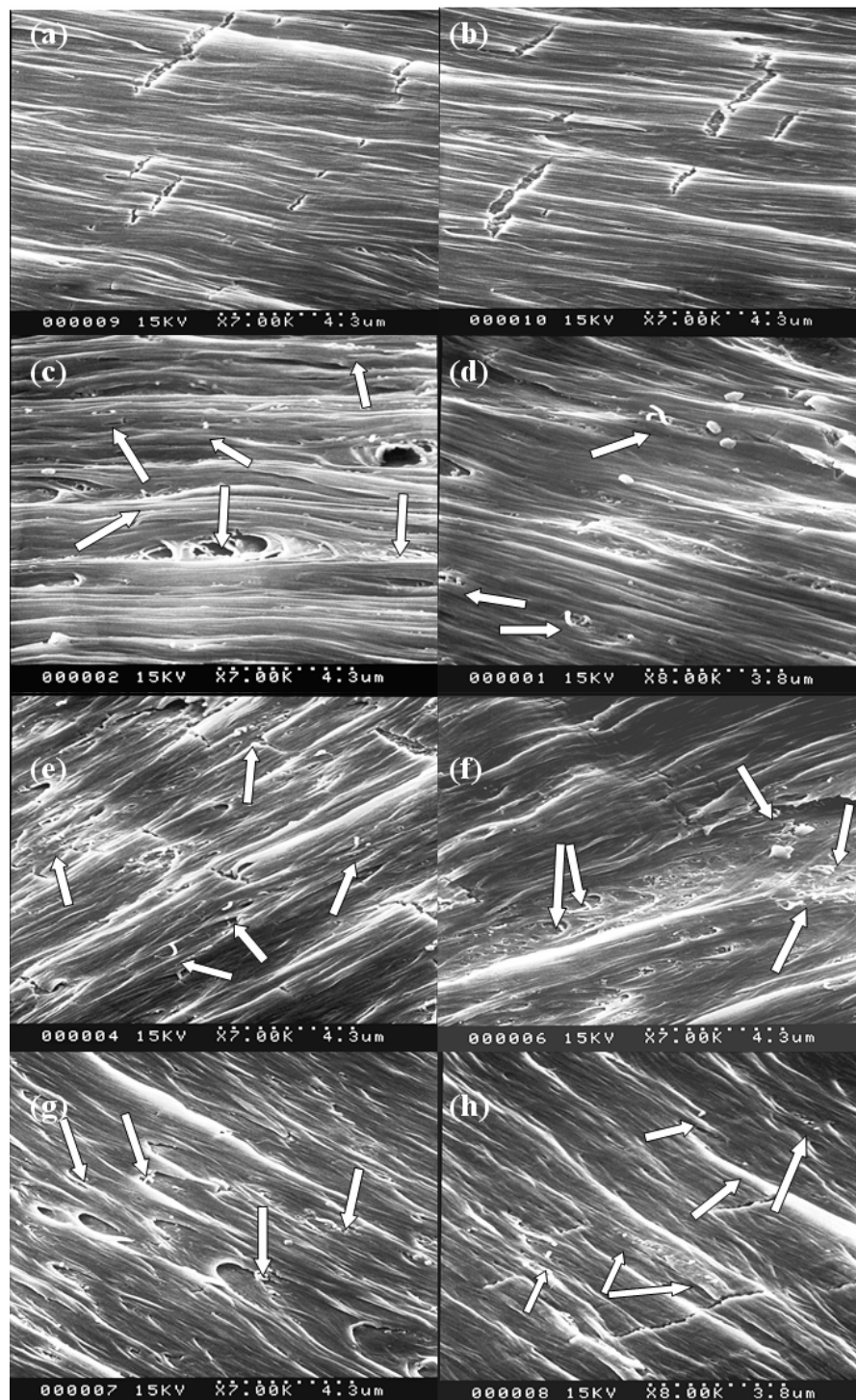
ได้ศึกษาโครงสร้างภายในของเส้นใยชนิดต่างๆ เพื่อศึกษาการกระจาย และการวางตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยศึกษาในเส้นใยที่ยังไม่ผ่านการดึง (AF) ที่ถูกตัดให้เรียบ และเส้นใยที่ถูกดึงจนขาด ได้ผลดังแสดงตามรูป 4.32 และ 4.33 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่า ในกรณีที่เส้นใยยังไม่ถูกดึง จะสังเกตเห็นความแตกต่างว่าในบริเวณใดมีคาร์บอนนาโนทิวป์กระจายอยู่ อย่างไรก็ตาม เมื่อดึงเส้นใยจนขาด จะสังเกตเห็นคาร์บอนนาโนทิวป์ชัดเจนขึ้น บางบริเวณไม่มีการเกาะกลุ่ม แต่บางบริเวณก็จะมีเกาะกันเป็นกลุ่ม (รูป 4.33(c)) (ดูลูกศร)

4.4.6 สมบัติทางความร้อน

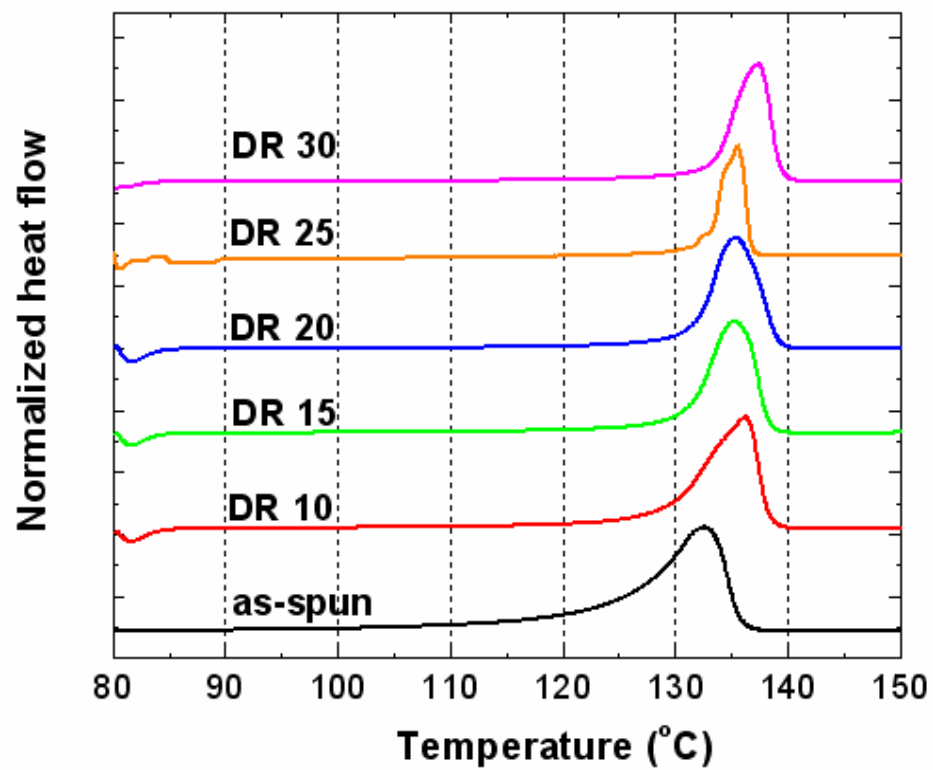
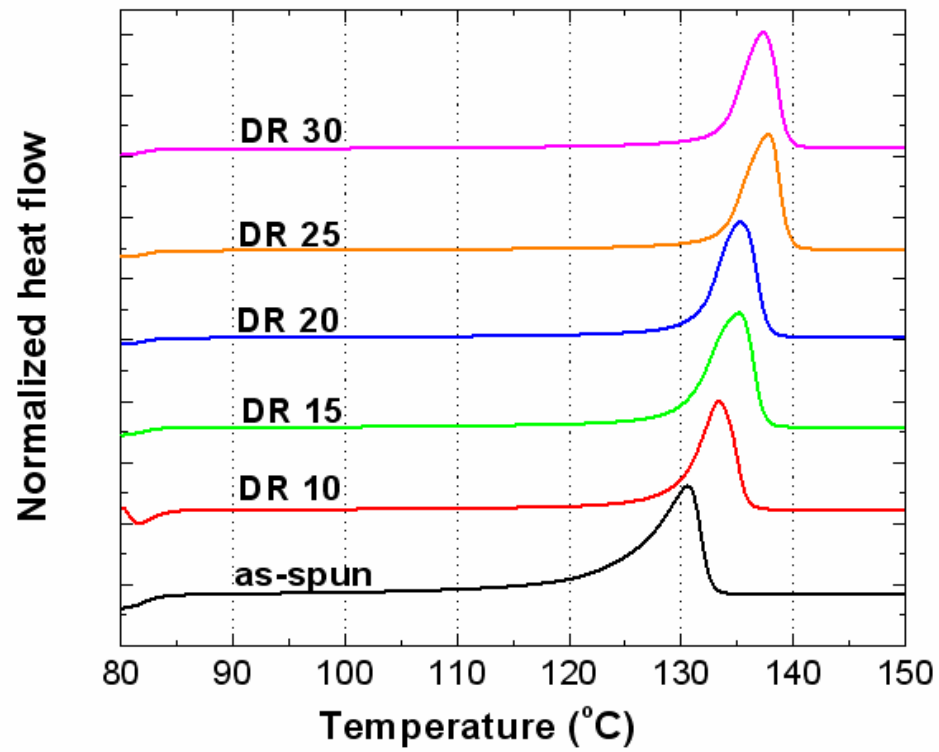
ได้ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนของเส้นใยพอลิเอทิลีน และเส้นใยพอลิเอทิลีนคอมพอสิต เพื่อหาคำตอบว่า ความแตกต่างของสมบัติเชิงกลที่พบนั้น เกิดจากความแตกต่างของความเป็นผลึกหรือไม่ พบว่า เส้นใยทั้งสองแบบนี้ มีพฤติกรรมทางความร้อนไม่ผิดปกติแต่อย่างใด เส้นใยทั้งสองแบบมีจุดหลอมเหลวเพิ่มขึ้น (รูป 4.34) และมีปริมาณความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น ตามอัตราการจัดเรียงที่เพิ่มขึ้น (ตาราง 4.7) จะเห็นว่า ปริมาณความเป็นผลึกของเส้นใยคอมพอสิตน้อยกว่าเส้นใยพอลิเอทิลีนเล็กน้อย แสดงว่า อิทธิพลของความเป็นผลึกต่อสมบัติเชิงกลของเส้นใยน่าจะค่อนข้างน้อย อิทธิพลส่วนใหญ่จะเกิดจากการที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์อยู่ในเส้นใย การเรียงตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ และการเรียงตัวของโมเลกุลในเส้นใย ซึ่งการวิเคราะห์ทำได้ค่อนข้างยาก



รูป 4.32 ภาพ SEM รอยตัดเรียบของเส้นใยที่ไม่ผ่านการดึง (AF) ชนิดต่างๆ (a) และ (b) เส้นใยพอลิเอทิลีน, (c) และ (d) เส้นใยคอมพอสิต 1% MWCNT, (e) และ (f) , เส้นใยคอมพอสิต 1% COOH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA และ (g) and (h) เส้นใยคอมพอสิต 1% OH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA



รูป 4.33 รอยแตกหักของเส้นใยที่ไม่ผ่านการดึง (AF) ชนิดต่างๆ (a) และ (b) เส้นใยพอลิเอทิลีน, (c) และ (d) เส้นใยคอมพอสิต 1% MWCNT, (e) และ (f) , เส้นใยคอมพอสิต 1% COOH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA และ (g) and (h) เส้นใยคอมพอสิต 1% OH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA (ลูกศรแสดงคาร์บอนนาโนทิวป์)



รูป 4.34 กราฟ DSC ของเส้นใยชนิดต่างๆ ที่อัตราส่วนการดัดยั้งต่างๆ (a) พอลิเอทิลีน (b) คอมพอสิต 1% COOH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA

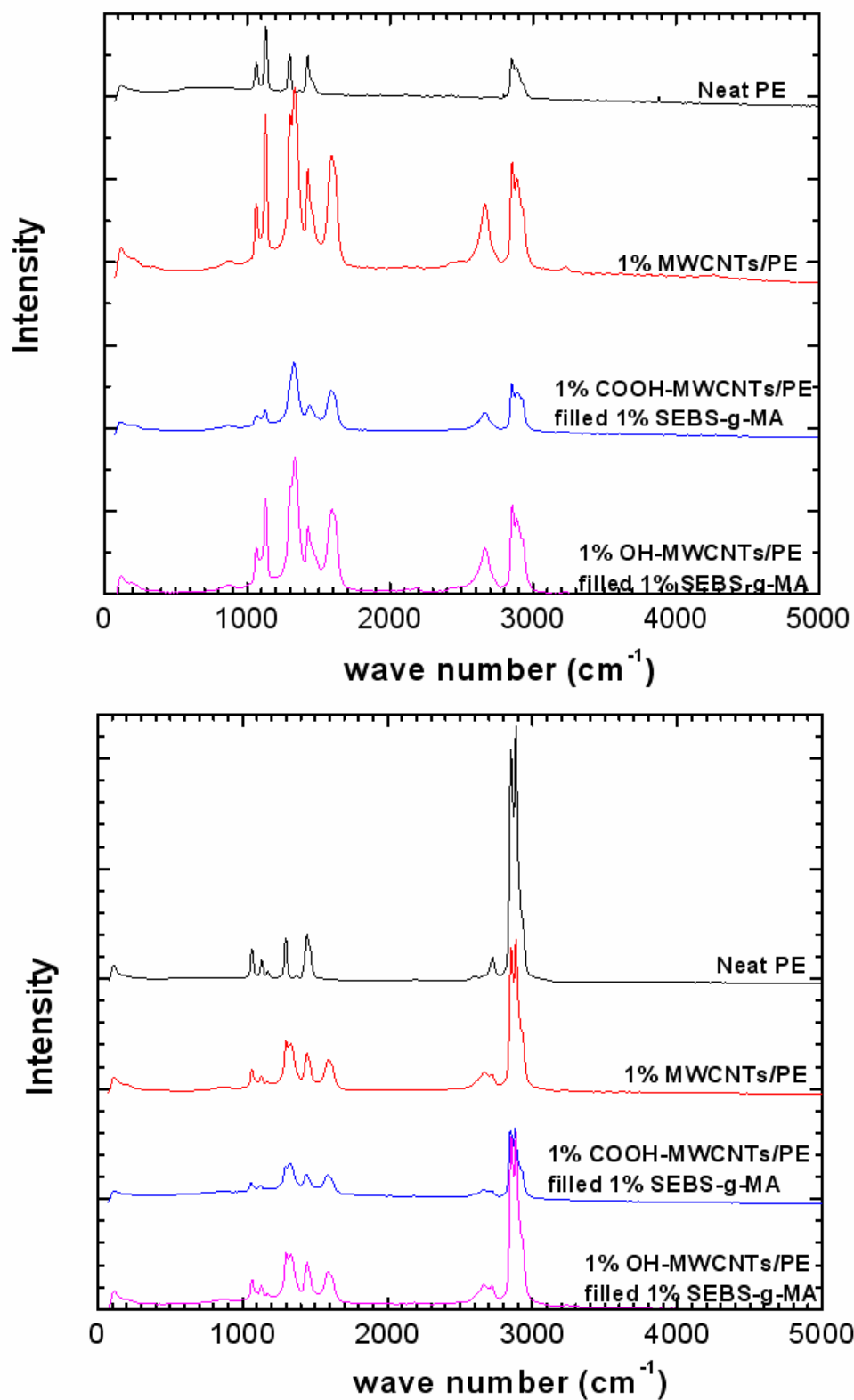
ตาราง 4.7 สมบัติการหลอมเหลวของเส้นใยพอลิเอทิลีนเทียบกับเส้นใยคอมพอสิต

Fibers	T_m (onset) ($^{\circ}\text{C}$)		T_m ($^{\circ}\text{C}$)		Heat of fusion, ΔH_f (J/g)		% Crystallinity	
	PE	คอมพอสิต*	PE	คอมพอสิต*	PE	คอมพอสิต*	PE	คอมพอสิต*
as-spun	124.22	125.56	130.50	132.42	193.98	168.69	65.3	57.4
DR 10	129.50	129.11	133.29	136.09	207.05	194.66	69.7	65.5
DR 15	130.20	130.91	134.09	135.10	198.53	203.82	66.8	68.7
DR 20	131.34	131.52	135.19	135.28	223.03	207.59	75.1	69.9
DR 25	133.52	133.18	137.67	137.50	268.89	222.55	90.5	74.9
DR 30	133.34	133.31	137.19	137.25	257.24	228.21	86.6	76.8

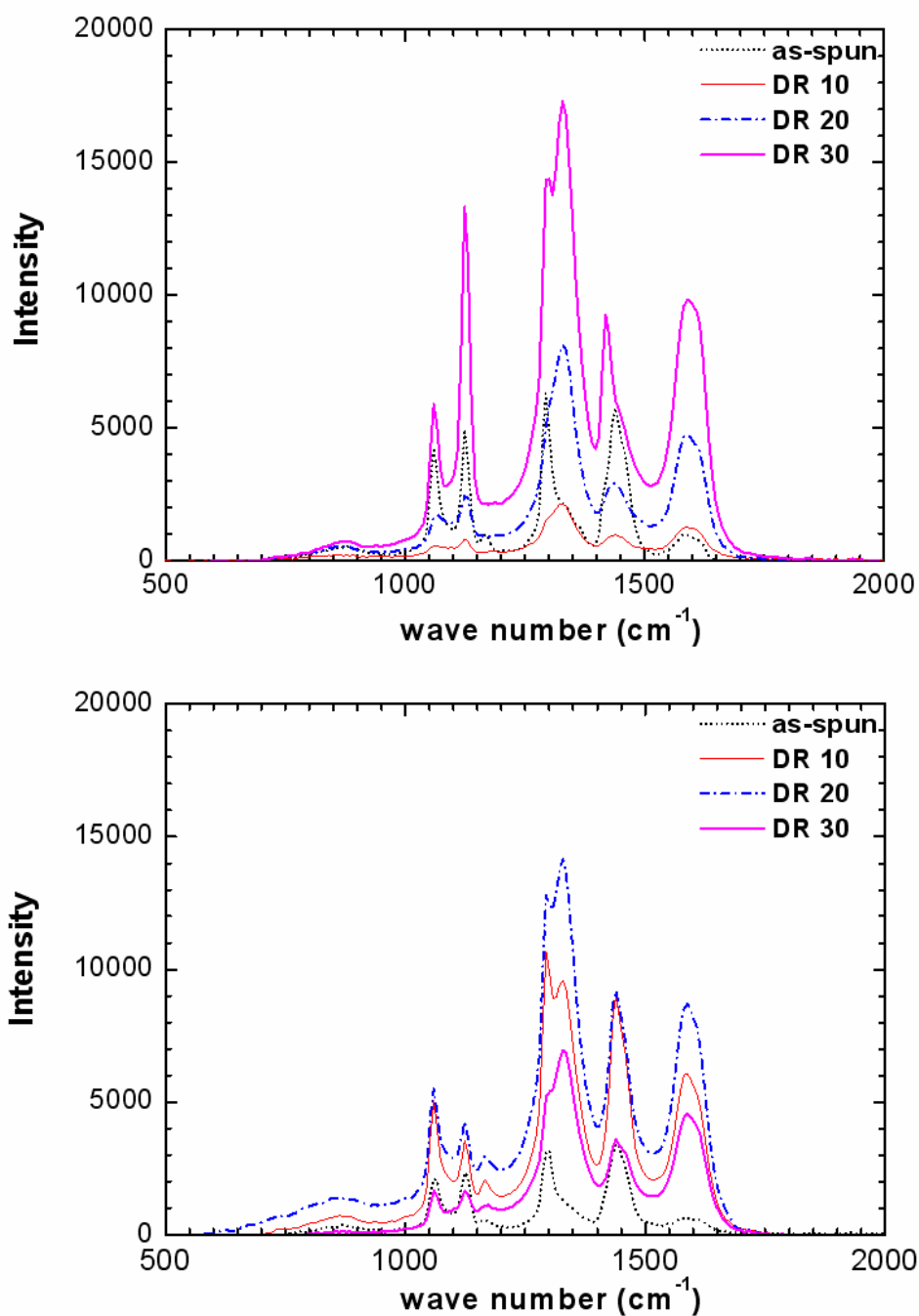
*คอมพอสิตหมายถึง พอลิเอทิลีนที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 1% และสารช่วยผสม SEBS-g-MA 1%

4.4.7 การวางตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ในเส้นใย

ได้วิเคราะห์การเรียงตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยใช้รามานสเปกโตรสโกปี ทำการบันทึกสเปกตรัมโดยให้แนวโพลาไรซ์ของเลเซอร์วางตัวขนาน และตั้งฉากกับแนวเส้นใย และวิเคราะห์สัดส่วนความเข้มของสัญญาณที่ตำแหน่งที่เหมาะสม ตัวอย่างข้อมูลที่บันทึกจากวิธีการนี้ แสดงดังรูป 4.35 และ 4.36 ซึ่งจะเห็นได้ชัดว่า สเปกตรัมที่บันทึกได้ใน 2 ทิศทางดังกล่าว มีลักษณะที่แตกต่างกัน แสดงถึงการวางตัวของทั้งโมเลกุล และคาร์บอนนาโนทิวป์ที่เปลี่ยนไปตามอัตราการดึงยืด เมื่อพิจารณาเฉพาะกรณีเส้นใยคอมพอสิตที่มีคาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 1% (และมี SEBS-g-MA 1%) โดยพิจารณาเฉพาะในช่วง $500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นบริเวณที่มีสัญญาณของคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังรูป 4.36 จะเห็นชัดเจนว่า ลักษณะสเปกตรัมที่บันทึกทั้ง 2 แบบเปลี่ยนไปตามอัตราส่วนการดึงยืดที่เพิ่มขึ้น เมื่อคำนวณค่า dichroic ratio (R) จากสัดส่วนความเข้มของพีคที่ตำแหน่ง 1600 cm^{-1} ในทิศทางกับเส้นใยเทียบกับในทิศตั้งฉากกับเส้นใย ได้ผลดังแสดงในรูป 4.37 โดยค่า R ที่สูง จะแสดงว่าคาร์บอนนาโนทิวป์มีการเรียงตัวตามแนวเส้นใยมาก จะเห็นว่า ค่า R มีค่าค่อนข้างสูงตั้งแต่เริ่มต้น แสดงว่าคาร์บอนนาโนทิวป์มีการเรียงตัวในระดับหนึ่งในเส้นใยที่ไม่ผ่านการดึง โดยการเรียงตัวนี้น่าจะเกิดจากการไหลผ่านช่องด้ายที่เล็ก จึงทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์เกิดการเรียงตัวตามกระแสการไหลของพอลิเมอร์หลอมเหลว เมื่อเพิ่มอัตราการดึงยืด ค่า R จะมีค่าเพิ่มขึ้น และมีค่าสูงสุดที่อัตราการดึงยืดประมาณ 10 เท่า จากนั้น จึงลดลงเมื่ออัตราการดึงยืดเพิ่มขึ้นไปอีก

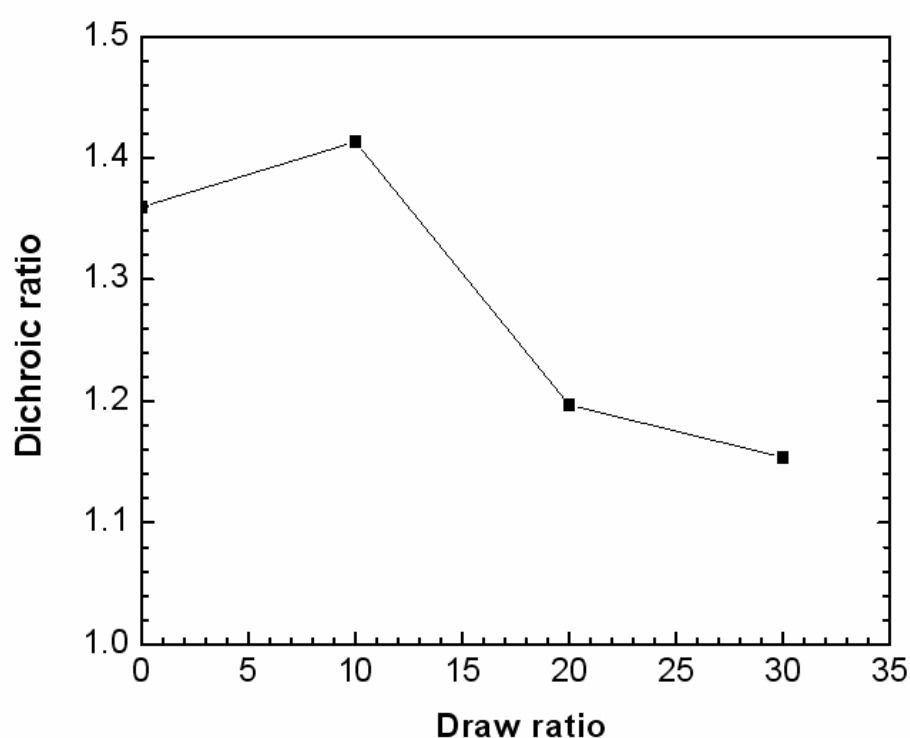


รูป 4.35 รามานสเปกตรัมของเส้นใยแต่ละชนิดที่มีอัตราการจัดยัด 20 เท่า บันทึกโดยให้ทิศทางโพลาไรซ์ขนาน (บน) และตั้งฉาก (ล่าง) กับแกนเส้นใย



รูป 4.36 รามานสเปกตรัมของเส้นใยคอมพอสิตที่มี 1% COOH- MWCNT และ 1% SEBS-g-MA ที่มีอัตราการดึงยืดต่างๆ บันทึกโดยให้ทิศทางโพลาริซชันาน (บน) และตั้งฉาก (ล่าง) กับแกนเส้นใย

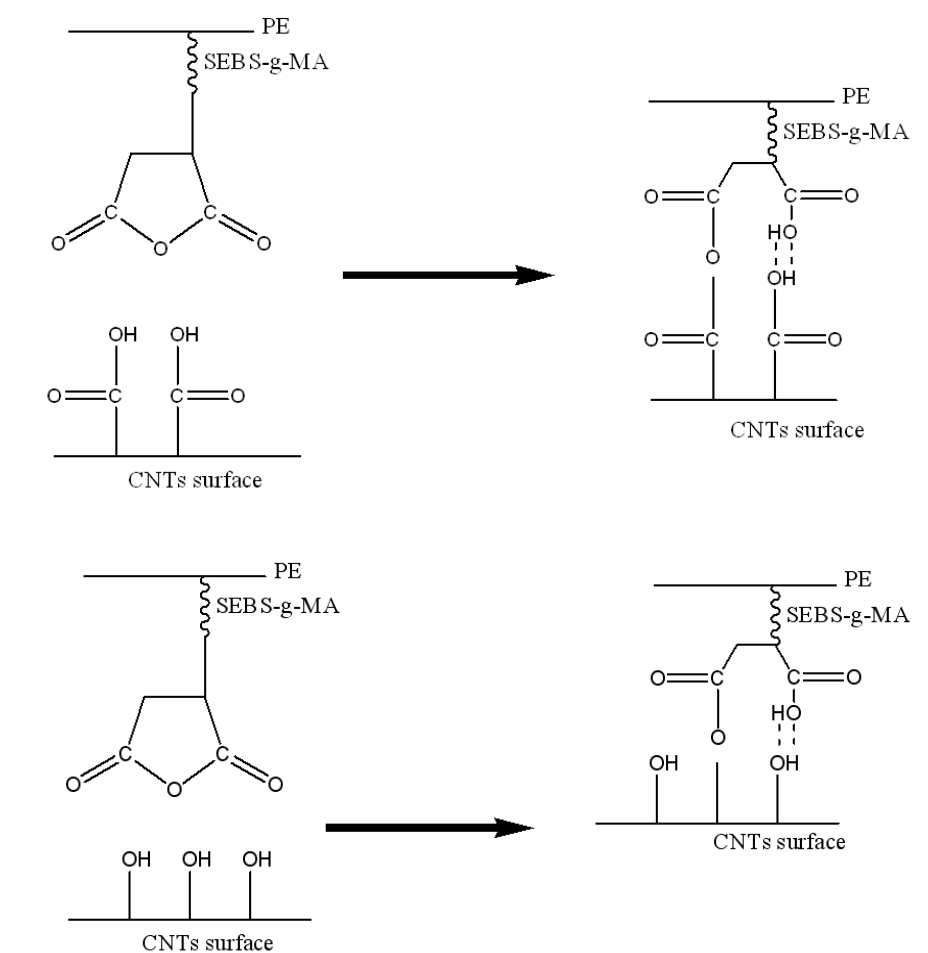
การลดลงของค่า R น่าจะเกิดจากการคืนตัวของเส้นใยหลังการดึง เนื่องจากพอลิเอทิลีน ยืดตัวได้มากกว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ ดังนั้นในระหว่างการยืดเป็นเส้นใย พอลิเอทิลีนจะคืนตัว เล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้คาร์บอนนาโนทิวป์ถูกกดตามแนวแกน และอาจเบี่ยงเบนออกจากแนวเดิมไปบ้าง ค่า R จึงลดลง อย่างไรก็ตาม การลดลงของค่า R นี้ อาจไม่สะท้อนว่า ความแข็งแรงของเส้นใยจะต้องลดลง เพราะในการทดสอบสมบัติเชิงกลภายใต้แรงดึง เส้นใยจะ ยืดตัวออกขณะทดสอบ และจะทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์มีการเรียงตัวตามแนวแรงอย่างสมบูรณ์ จึงสามารถเสริมแรงได้



รูป 4.37 ค่า dichroic ratio ของพีคที่ตำแหน่ง 1600 cm^{-1} ใน 2 ทิศทางของเส้นใย คอมพอสิต 1% COOH-MWCNT และ 1% SEBS-g-MA ที่อัตราส่วนการดึงยืดต่างๆ

การใช้สารช่วยผสม SEBS-g-MA ร่วมกับคาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน จะช่วยให้ รอยต่อระหว่างคาร์บอนนาโนทิวป์ และวัฏภาคพอลิเมอร์มีการยึดติดที่ดีขึ้น และสามารถส่งผ่าน แรงได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยลักษณะการเกิดพันธะอาจแสดงได้ดังรูป 4.38 ผู้วิจัยได้ พยายามวิเคราะห์การเกิดพันธะ หรือแรงดึงดูดตามที่เสนอด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี แต่ไม่ พบว่ามีสัญญาณที่สังเกตได้ แม้ว่าคาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่ฟังก์ชันทั้งสองแบบจะสามารถสร้าง แรงดึงดูดกับสารช่วยผสม และเพิ่มประสิทธิภาพในการส่งผ่านแรงได้ แต่การเสริมแรงนี้ก็ขึ้นอยู่กับ

กับระดับการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์แต่ละชนิดด้วย จึงทำให้ประสิทธิภาพในการเสริมแรงแตกต่างกัน



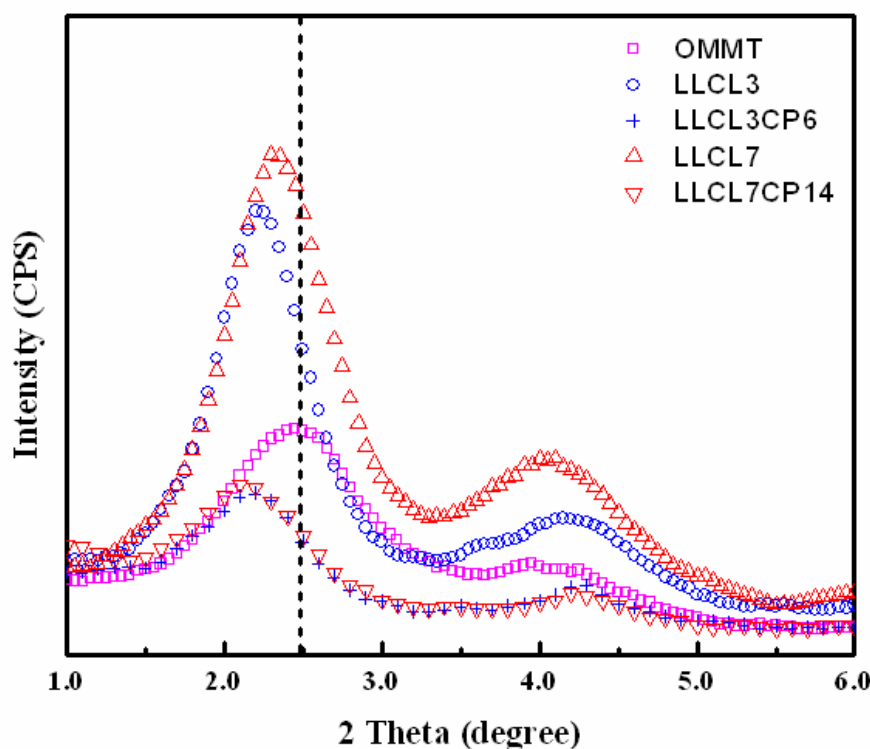
รูป 4.38 กลไกการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารช่วยผสม (SEBS-g-MA) ที่เข้ากันได้กับพอลิเอทิลีนกับหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวของคาร์บอนนาโนทิวป์

4.5 การศึกษาการเสริมแรงในพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิต

จากผลการทดลองที่เสนอในหัวข้อ 4.3 เกี่ยวกับการใช้ออร์กาโนเคลย์ในการเสริมแรงพอลิเอทิลีนสูงเพื่อผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงนั้น พบว่า เส้นใยคอมพอสิตที่ได้มีสมบัติไม่แตกต่างไปจากเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีอัตราการดึงยึดเท่ากัน โดยคาดว่าจะเป็ผลมาจากการที่ออร์กาโนเคลย์ และผลึกพอลิเอทิลีนมีสมบัติเชิงกลที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้น การเติมออร์กาโนเคลย์ที่มีสมบัติเชิงกลสูงลงไป จึงไม่สามารถช่วยเสริมแรงได้อย่างมีนัยสำคัญ เพื่อทดสอบการเสริมแรง จึงได้เปลี่ยนชนิดของเมทริกซ์ให้เป็นพอลิเอทิลีนที่มีความเป็ผลึกต่ำ โดยใช้พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (linear low density polyethylene, LLDPE) แทน และศึกษาสมบัติต่างๆ ตามแนวทางเดิมเพื่อการเปรียบเทียบ

4.5.1 การกระจายของออร์กาโนเคลย์ในพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น

รูป 4.39 แสดงแผนภาพ XRD ของคอมพอสิตพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น-ออร์กาโนเคลย์ที่มีปริมาณเคลย์ 3 และ 7% (LLCL3 และ LLCL7) และระบบที่มีการใช้สารช่วยผสมรวมด้วยในสัดส่วนที่เป็น 2 เท่าของปริมาณเคลย์ (LLCL3CP6 และ LLCL7CP14) เปรียบเทียบกับออร์กาโนเคลย์เริ่มต้น (OMMT) สัญญาณที่เห็นนั้นเป็นสัญญาณที่แสดงว่ามีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ (โครงสร้างที่เป็นชั้นๆ ของออร์กาโนเคลย์) โดยตำแหน่งพีคของออร์กาโนเคลย์จะมีตำแหน่งอยู่ที่มุมสูงที่สุด และในคอมพอสิต LLCL3 และ LLCL7 จะให้สัญญาณที่มีความเข้มสูงขึ้นตามปริมาณเคลย์ แต่ตำแหน่งพีคขยับไปทางมุมที่มีค่าลดลง ซึ่งแสดงถึงการขยายตัวของระยะระหว่างระนาบของออร์กาโนเคลย์ และออร์กาโนเคลย์โดยส่วนใหญ่จะยังคงลักษณะที่เป็นชั้นๆ ขนาดใหญ่อยู่ คอมพอสิตที่ใช้สารช่วยผสม LLCL3CP6 และ LLCL7CP14 จะแสดงสัญญาณที่อ่อนลงอย่างมาก และตำแหน่งของพีคลดลงจากเดิมเล็กน้อย ซึ่งหมายถึง



รูป 4.39 แผนภาพ XRD ของคอมพอสิตพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น-ออร์กาโนเคลย์ต่างๆ เทียบกับออร์กาโนเคลย์เริ่มต้น (OMMT) เส้นประแสดงตำแหน่งพีคของออร์กาโนเคลย์เริ่มต้น (OMMT) คำอธิบายของสัญลักษณ์ต่างๆ ดูในเนื้อความ

ออร์กาโนเคลย์บางส่วนมีการแตกออกจากกันจนไม่เหลือลักษณะที่เป็นชั้นๆ (จึงทำให้สัญญาณหายไป) แต่ก็ยังมีส่วนที่ไม่มีการแตกออกจากกันเหลืออยู่ในระบบด้วย (สัญญาณที่เหลืออยู่ และมีความเข้มลดลง) ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวนี้ ยังคงเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับระบบที่มีพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงเป็นเมทริกซ์ในหัวข้อ 4.3 และลักษณะการกระจายของออร์กาโนเคลย์ในเส้นใยสามารถแสดงได้ด้วยรูป 4.5 เช่นกัน

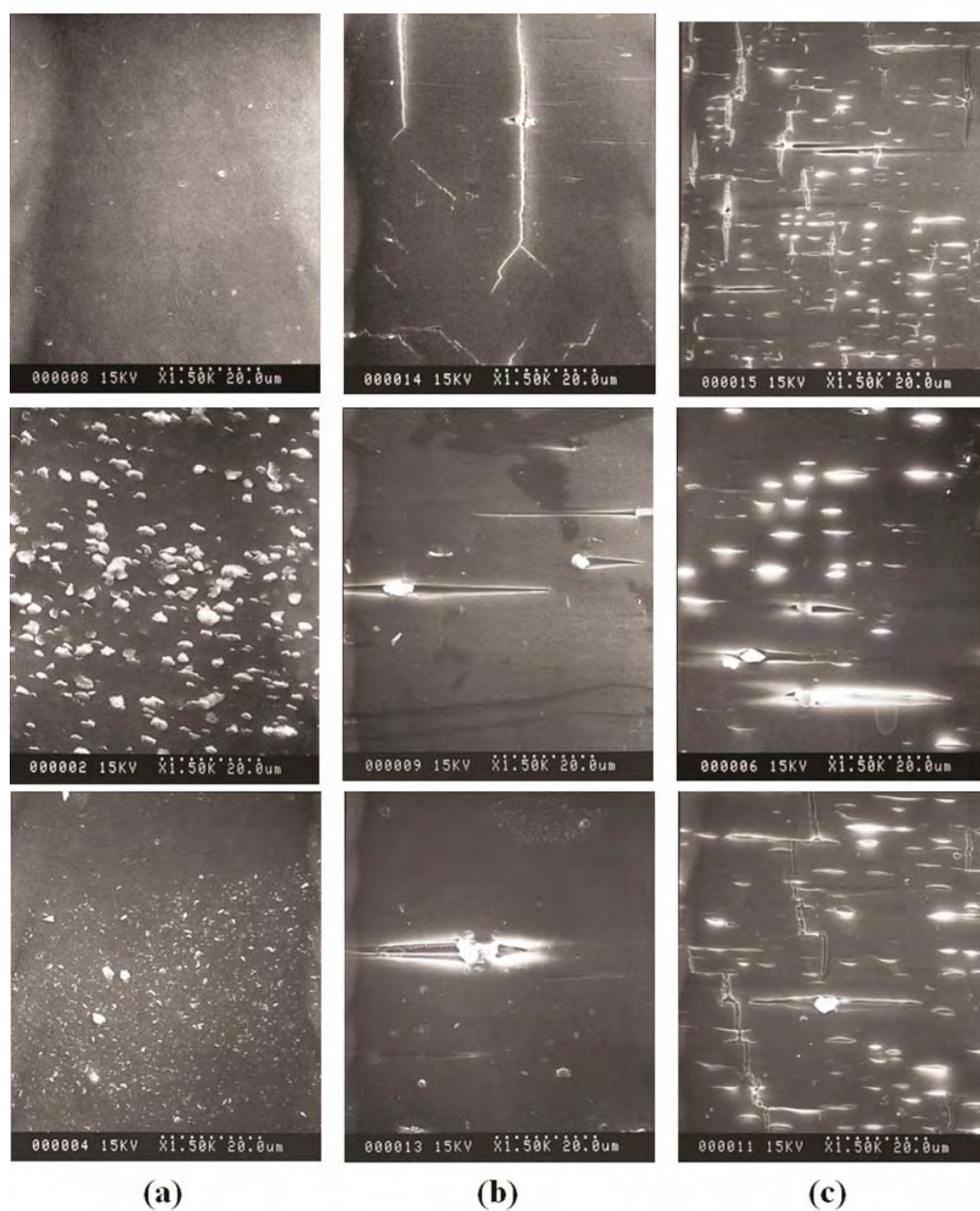
4.5.2 โครงสร้างภายในของเส้นใยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น-ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิต

โครงสร้างภายในของเส้นใย LLDPE, LLCL7 และ LLCL7CP14 เริ่มต้น (AF) และเส้นใยที่มีอัตราส่วนการดึงยืด 10 และ 15 เท่า แสดงในรูป 4.40 จะเห็นว่า ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างภายในคล้ายกับกรณีพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง คือ เส้นใย LLDPE ไม่มีโครงสร้างใดๆ ให้เห็น แต่เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มสูงขึ้นจะเกิดรอยแตกที่มีแนวยาวตั้งฉากกับทิศการดึง และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนการดึงยืดอีก จะเกิดโครงสร้างรูปวงรีที่มีแกนยาววางตัวตาม

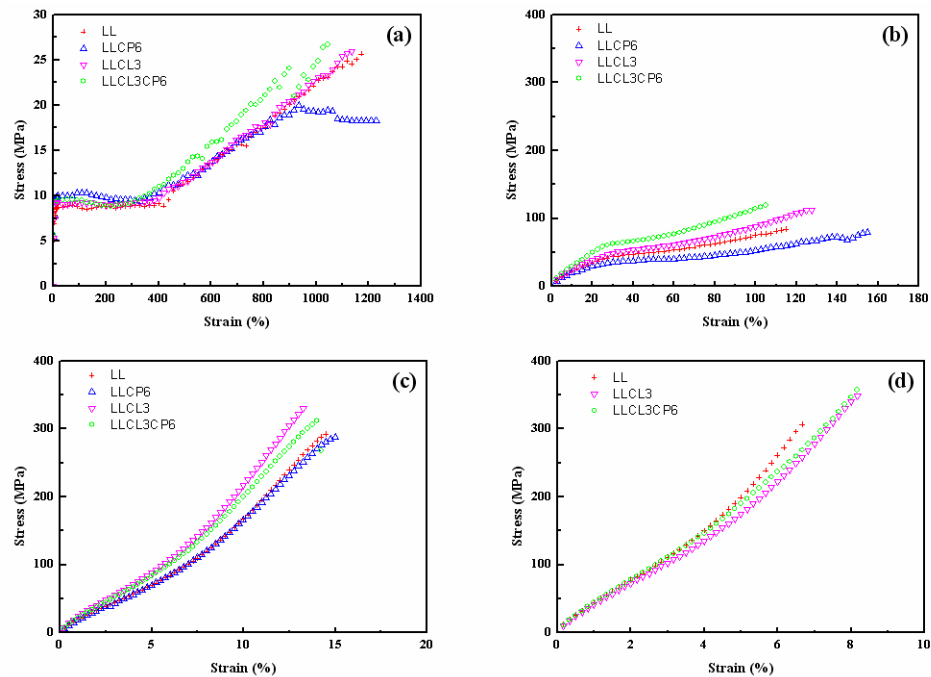
แนวแรงดึง เมื่อมีการเติมออร์กาโนเคลย์ จะเห็นอนุภาคของออร์กาโนเคลย์กระจายอยู่ทั่วไป การดึงจะทำให้เกิดช่องว่างรอบๆ อนุภาค โดยช่องว่างนี้จะมีลักษณะยาว วางตัวตามแนวแรงดึง เมื่อมีการใช้สารช่วยผสม จำนวนอนุภาคออร์กาโนเคลย์ที่มองเห็นจะลดลงอย่างชัดเจน เหลืออยู่เฉพาะอนุภาคขนาดใหญ่จำนวนเล็กน้อย อนุภาคขนาดใหญ่เหล่านี้ จะเป็นจุดที่ทำให้เกิดช่องว่าง และเมื่ออัตราการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น ก็จะเกิดรอยแยกมากขึ้น มีทั้งรอยแยกที่วางตัวตามแนวแรง และตั้งฉากกับแนวแรง

4.5.3 พฤติกรรมการดึงยืด และสมบัติเชิงกลของเส้นใยความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น-ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิต

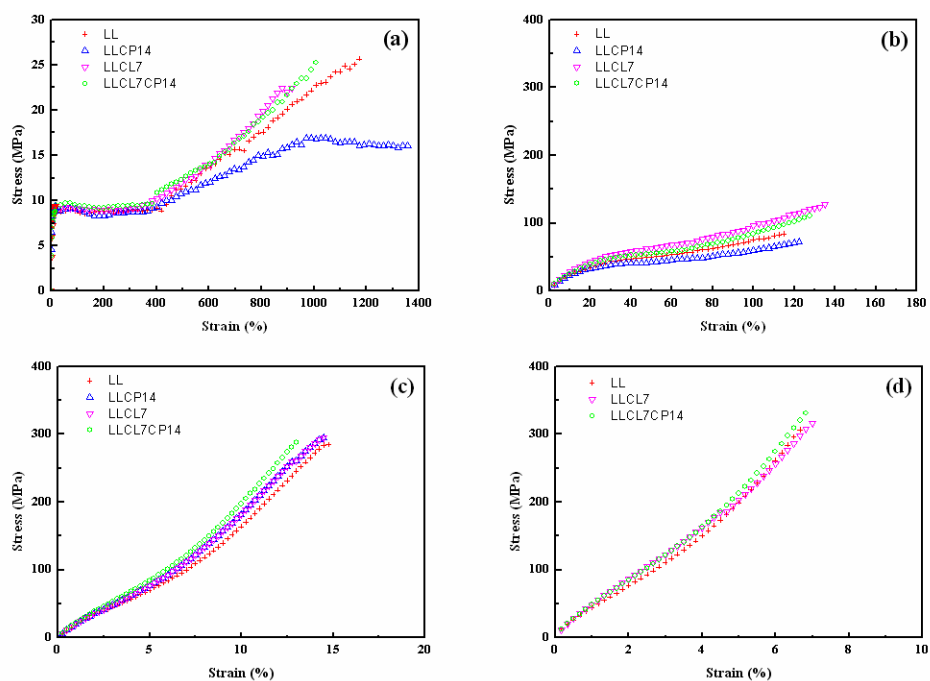
ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของออร์กาโนเคลย์ต่อพฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น พบว่า พฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนชนิดนี้ไม่ได้รับผลกระทบจากปริมาณออร์กาโนเคลย์ และระดับการกระจายของออร์กาโนเคลย์ (รูป 4.41 (a) และ 4.42 (a)) จุดที่แตกต่างที่สังเกตได้ คือ แรงดึงในช่วงปลายหลังจากที่ตัวอย่างยืดแล้วนั้น ระบบที่มีปริมาณออร์กาโนเคลย์น้อย และมีระดับการกระจายตัวสูง (LLCL3CP6) ต้องใช้แรงสูงกว่ากรณีอื่นๆ แต่เมื่อปริมาณเคลย์มากขึ้น และแม้จะมีการกระจายตัวดีขึ้น แต่ก็ไม่ส่งผลต่อแรงดึงที่ใช้พฤติกรรมการดึงยืดในระบบความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นนี้แตกต่างจากกรณีพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (รูป 4.6) ค่อนข้างมาก



รูป 4.40 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใย LLDPE (แถวบน) LLCL7 (แถวกลาง) และ LLCL7CP14 (แถวล่าง) ที่แต่ละอัตราส่วนการดึงยืด (a) เส้นใย AF, (b) DR10, (c) DR15 ทิศทางการดึงอยู่ในแนวซ้าย-ขวา



รูป 4.41 กราฟแรงดึง-ระยะยืดตัวแทนของเส้นใย LLDPE และคอมพอสิตที่มีออร์กาโนเคลย์ 3% ที่ไม่มี (LLCL3) และมี (LLCL3CP6) สารช่วยผสมที่อัตราส่วนการดึงยืดต่างๆ (a) AF (DR1), (b) DR 5, (c) DR10 และ (d) DR15.



รูป 4.42 กราฟแรงดึง-ระยะยืดตัวแทนของเส้นใย LLDPE และคอมพอสิตที่มีออร์กาโนเคลย์ 7% ที่ไม่มี (LLCL7) และมี (LLCL7CP14) สารช่วยผสมที่อัตราส่วนการดึงยืดต่างๆ (a) AF (DR1), (b) DR 5, (c) DR10 และ (d) DR15.

การที่ออร์กาโนเคลย์ และระดับการกระจายตัวไม่มีผลต่อพฤติกรรมการดึงยึดนี้ สอดคล้องกับอัตราส่วนการดึงยึดสูงสุดของเส้นใยที่ผลิตได้จากคอมพอสิตแต่ละชนิดที่มีค่าเท่ากับเส้นใยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น

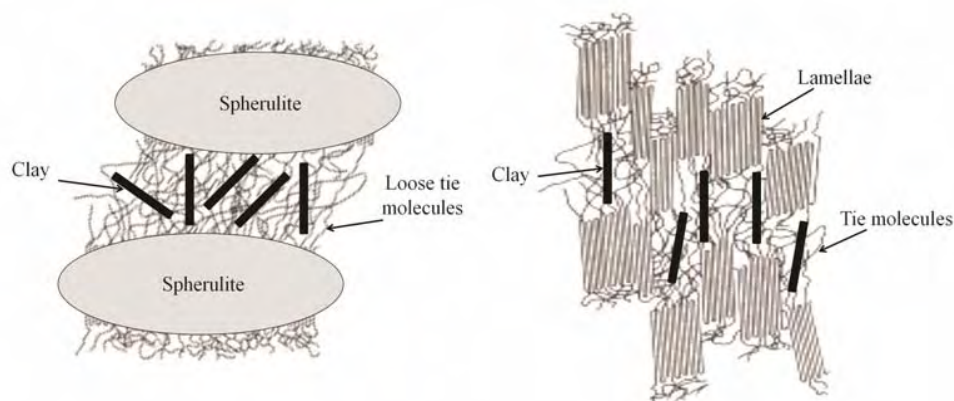
เมื่อพิจารณาสมบัติเชิงกลจากกราฟแรงดึง-ระยะยืดที่แสดงในรูป 4.41 และ 4.42 จะเห็นว่า ระบบที่มีปริมาณออร์กาโนเคลย์น้อย และมีระดับการกระจายตัวสูง (LLCL3CP6) ต้องใช้แรงสูงกว่ากรณีอื่นๆ ที่มีอัตราส่วนการดึงยึด 5 และ 10 เท่า จะต้องใช้แรงสูงกว่ากรณีอื่นๆ ที่ระยะยืดเท่ากัน แต่เมื่ออัตราส่วนการดึงยึดเพิ่มขึ้นเป็น 15 เท่า ความแตกต่างดังกล่าวนี้จะหายไป

สำหรับระบบที่มีปริมาณออร์กาโนเคลย์เพิ่มมากขึ้น และมีการกระจายตัวที่ดี อิทธิพลของออร์กาโนเคลย์จะลดน้อยลง คาดว่าจะเกิดจากปริมาณสารช่วยผสมที่ต้องใช้มากขึ้น ซึ่งจากรูป 4.41 และ 4.42 การเติมสารช่วยผสมลงใน LLDPE (LLCP6 และ LLCP17) จะทำให้สมบัติเชิงกลของเส้นใยลดลง ซึ่งการลดลงนี้ จะถูกชดเชยด้วยสมบัติเชิงกลที่เพิ่มขึ้นจากการเติมออร์กาโนเคลย์ จึงทำให้อิทธิพลรวมหักล้างกันไป เส้นใยคอมพอสิตที่ได้จึงมีสมบัติเชิงกลไม่ต่างจากเส้นใย LLDPE

4.5.4 กลไกการเสริมแรง

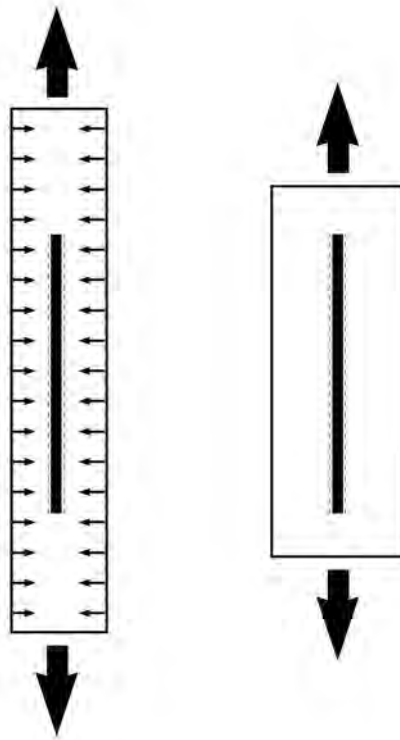
จากพฤติกรรมการดึงยึด และสมบัติของเส้นใยคอมพอสิตที่แสดงในหัวข้อที่ผ่านมา อาจเสนอกลไกการเสริมแรงในระบบคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ได้ดังรูป 4.43 ในเส้นใยก่อนดึง (AF) การกระจายตัวของแผ่นออร์กาโนเคลย์ในพอลิเอทิลีนจะแทรกตัวอยู่ในบริเวณที่ไม่เป็นผลึกระหว่างสเฟียรูไลต์ ซึ่งมีการยึดแบบหลวมๆ กับส่วนอื่นๆ เมื่อเส้นใย AF ถูกดึงยืด การไหลของโมเลกุลผ่านแผ่นออร์กาโนเคลย์จะเกิดได้ยาก เนื่องจากมีพื้นผิวสัมผัส และแรงเสียดทานที่สูง โดยเฉพาะในกรณีที่เมทริกซ์เป็นพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ซึ่งจะมีส่วนที่เป็นผลึกน้อย ออร์กาโนเคลย์จึงมีอิทธิพลค่อนข้างมาก แต่ในระบบพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น จะมีส่วนที่ไม่เป็นผลึกสูงมาก ออร์กาโนเคลย์จึงค่อนข้างเฉื่อย และไม่ส่งผลต่อพฤติกรรมการดึงยึดอย่างมีนัยสำคัญ

ภายหลังการดึงเป็นเส้นใย ผลึกพอลิเอทิลีนจะแตกออก และทั้งผลึก และแผ่นออร์กาโนเคลย์จะมีการเรียงตัวไปตามแนวแรงดึง นอกจากนี้แล้ว โมเลกุลพอลิเมอร์ที่ยึดระหว่างผลึกต่างๆ ก็จะถูกดึงให้ตึงขึ้น ในขณะที่พอลิเมอร์เกิดการยืดออก แต่แผ่นออร์กาโนเคลย์นั้นมีความแข็งแรงสูงมาก และไม่สามารถยืดออกได้เลย จึงทำให้รอยต่อระหว่างแผ่นออร์กาโนเคลย์และพอลิเมอร์อาจฉีกขาด และมีความแข็งแรงต่ำกว่าการยึดกันระหว่างผลึกมาก



รูป 4.43 การกระจายตัวของแผ่นออร์กาโนเคลย์ในพอลิเอทิลีนในเส้นใยก่อนดึง (AF) (ซ้าย) และภายหลังการดึงเป็นเส้นใย (ขวา) ดูคำอธิบายในข้อความ

ในแง่การเสริมแรงในเส้นใยคอมพอสิตนั้น เส้นใยที่มีอัตราการดึงยืดต่ำ โดยเฉพาะระบบพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น จะยังคงมีระยะยืดก่อนขาดค่อนข้างสูง ดังนั้น ในช่วงที่เส้นใยถูกดึงยืด เส้นใยจะเกิดการหดตัวทางด้านข้าง และเกิดแรงกดลงบนแผ่นออร์กาโนเคลย์สามารถส่งผ่านแรงไปยังออร์กาโนเคลย์ได้ (รูป 4.44 (ซ้าย)) จึงเห็นว่าออร์กาโนเคลย์สามารถเสริมแรงได้ แต่ในเส้นใยที่มีอัตราส่วนการดึงยืดสูง หรือมีความเป็นผลึกสูง อิทธิพลของการเรียงตัวของผลึกที่เพิ่มสูงขึ้น รวมทั้งการที่มีโมเลกุลที่ยึดระหว่างผลึก (tie molecules) ที่ตั้งขึ้นเป็นจำนวนมาก ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้จะมีความแข็งแรงมากพอๆ กับผลึก เส้นใยจึงไม่สามารถยืดออกได้มากนัก ประกอบกับรอยต่อระหว่างแผ่นออร์กาโนเคลย์กับพอลิเอทิลีนอ่อนแอลง การส่งผ่านแรงไปยังออร์กาโนเคลย์จึงไม่เกิดขึ้น หรือไม่มีประสิทธิภาพ (รูป 4.44 (ขวา)) การเสริมแรงจึงไม่เกิดขึ้น



รูป 4.44 กลไกการเสริมแรงในเส้นใยคอมพอสิตพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์ที่มีอัตรา
การดึงยืดต่ำ มีระยะยึดตัวที่จุดขาดมาก (ซ้าย) และในเส้นใยที่มีอัตราการดึงยืดสูง
ระยะยึดตัวที่จุดขาดต่ำ (ขวา)

5

บทสรุป

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเอทิลีนโดยการรวมแนวคิดของการเพิ่มความแข็งแรงจากการเรียงตัวของโมเลกุล และการเสริมแรงด้วยวัสดุความแข็งแรงสูงที่มีขนาดเล็ก คือ ออร์กาโนเคลย์ และคาร์บอนนาโนทิวป์ โดยแบ่งการวิจัยเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็นการศึกษาอิทธิพลของรูปร่างอนุภาคนาโนขนาดเล็กต่อการดึงยึดของพอลิเอทิลีน และกลไกการเสริมแรงด้วยออร์กาโนเคลย์ และส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาการเสริมแรงด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์แบบที่ไม่มี และมีหมู่ฟังก์ชัน

จากผลการทดลองพบว่าการใช้อนุภาคเคลือบคาร์บอนนาโนขนาดเล็กที่มีลักษณะเป็นเม็ดนั้นไม่ทำให้กลไกการดึงยึดเปลี่ยนไป เส้นใยพอลิเอทิลีนสามารถถูกดึงยึดได้เท่าๆ กับเส้นใยพอลิเอทิลีนปกติ เส้นใยมีมอดูลัส และความแข็งแรงไม่ต่างไปจากเส้นใยปกติที่ถูกดึงยึดด้วยอัตราการดึงยึดเดียวกัน แต่เส้นใยคอมพอสิตจะมีรูพรุน และช่องว่างเกิดบริเวณรอบๆ อนุภาค ทำให้มีความหนาแน่นลดลง แม้ว่าการใช้อนุภาคเคลือบคาร์บอนนาโนขนาดเล็กจะไม่ช่วยให้เตรียมเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีความแข็งแรงเพิ่มสูงขึ้นได้ แต่ก็ทำให้เห็นว่า สามารถเติมสารตัวเติมที่มีราคาถูกลงไปทดแทนพลาสติกซึ่งมีราคาสูงกว่าได้ โดยไม่ทำให้สมบัติเชิงกลเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ในการใช้ออร์กาโนเคลย์นั้น สามารถควบคุมระดับการกระจายได้โดยการใช้สารช่วยผสม ซึ่งสารช่วยผสมอาจเป็นได้ทั้งชนิดที่เป็นแวกซ์ตัดแปรร และพอลิเมอร์ตัดแปรร ระบบออร์กาโนเคลย์ที่มีระดับการกระจายตัวต่ำ หรือแบบไมโครคอมพอสิต จะให้อัตราส่วนการดึงยึดสูงสุดสูงกว่าพอลิเอทิลีน ในขณะที่ระบบออร์กาโนเคลย์ที่มีระดับการกระจายตัวดี หรือแบบนาโนคอมพอสิตจะให้อัตราการดึงยึดสูงสุดใกล้เคียง หรือต่ำกว่าพอลิเอทิลีน อย่างไรก็ตาม คอมพอสิตประเภทนี้ มีสมบัติเชิงกลที่ไม่ได้สัมพันธ์กับอัตราการดึงยึดแบบเชิงเส้น เช่นเดียวกับพอลิเอทิลีนปกติ คาดว่าน่าจะเกิดจากสมบัติเชิงกลที่ต่ำของสารช่วยผสม และเมื่อศึกษาอิทธิพลของออร์กาโนเคลย์ต่อพฤติกรรมการดึงยึด พบว่า ออร์กาโนเคลย์ทำให้พฤติกรรมการดึงยึดของพอลิเอทิลีนเปลี่ยนไปอย่างมาก ไม่แสดงพฤติกรรม cold drawing แบบปกติ ซึ่งแสดงถึงการเสริมแรงของออร์กาโนเคลย์ แต่พฤติกรรมการเสริมแรงจะลดน้อยลง และหายไป เมื่ออัตราการดึงยึดเพิ่มมากขึ้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากการเสียดสีของรอยต่อระหว่างผิวออร์กาโนเคลย์ และพอลิเอทิลีนที่อัตราการดึงยึดสูงๆ จึงทำให้การส่งผ่านแรงเกิดขึ้นไม่ได้

ในการเสริมแรงด้วยคาร์บอนนาโนทิวป์นั้น ได้ศึกษานาโนทิวป์ 3 ชนิด คือ นาโนทิวป์ชนิดที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว ชนิดที่มีหมู่ไฮดรอกซิล และชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลิก พบว่าการใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ทั้ง 3 ชนิดจะไม่มีผลต่ออัตราการดึงยืดสูงสุดมากนัก แต่การใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ที่มีหมู่ฟังก์ชันชนิดคาร์บอกซิลิก ร่วมกับการใช้สารช่วยผสม SEBS-g-MA แม้จะไม่มีผลต่ออัตราการดึงยืดสูงสุด แต่ก็ทำให้มอดูลัส และความแข็งแรงที่อัตราการดึงยืดสูงเพิ่มขึ้นอย่างมาก การเติมคาร์บอนนาโนทิวป์เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของพอลิเอทิลีนสามารถทำให้ทั้งมอดูลัส และความแข็งแรงของเส้นใยเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 23 จากการศึกษาการเรียงตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ด้วยรามานสเปกโตรสโกปี พบว่า คาร์บอนนาโนทิวป์มีการเรียงตัวตามแนวเส้นใย แต่การเรียงตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ก็ไม่ถึงกับสมบูรณ์นัก คงมีบางส่วน of คาร์บอนนาโนทิวป์ที่เบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นใย ซึ่งคาดว่าภายใต้สภาวะที่ไม่มีแรงดึง จะมีการหลุดตัวของเส้นใย ทำให้คาร์บอนนาโนทิวป์มีการบิดออกจากแนว แต่เมื่อออกแรงดึงให้เส้นใยยืดออก คาร์บอนนาโนทิวป์จะมีการเรียงตัวตามแนวแรงใหม่ และช่วยเสริมแรงได้ การเสริมแรงในเส้นใยที่ใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกร่วมกับสารช่วยผสมน่าจะเกิดจากรอยต่อที่มีความสมบูรณ์กว่าในระบบอื่นๆ และระบบมีการกระจายตัวของคาร์บอนนาโนทิวป์ดีกว่าในระบบอื่นๆ

บรรณานุกรม

1. Fu, S.Y., Feng, X.Q., Lauke, B., Mai, Y.W., “Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate – polymer composites”, *Composites: Part B*, **39**, (2008)
2. Wu, D., Wang, X., Song, Y., and Jin, R., “Nanocomposites of Poly(vinyl chloride) and Nanometric Calcium Carbonate Particles: Effects of Chlorinated Polyethylene on Mechanical Properties, Morphology, and Rheology”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2714 (2004).
3. Wang, K.H., Chung, I.J., Jang, M.C., Keum, J.K., and Song, H.H., “Deformation Behavior of Polyethylene/Silicate Nanocomposites As Studied by Real-Time Wide-Angle X-ray Scattering”, *Macromolecules*, **35**, 5529 (2002).
4. Alexandre, M., Dubois, P., “Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials”, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
5. Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., and Kamigaito, O., “Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for Ω -amino acids by ϵ -caprolactam”, *J. Mater. Res.*, **8**, 1174 (1993).
6. Fornes T.D., Yoon, P.J., Keskula, H., Paul, D.R., “Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight”, *Polymer*, **42**, 9929 (2001).
7. Fornes, T.D., Paul, D.R., “Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories”, *Polymer*, **44**, 4993 (2003).
8. Powell, C.E., Beall, G.W., “Physical properties of polymer/clay nanocomposites”, *Curr. Opin. Solid. St. M.*, **10**, 73 (2006).
9. Zhao, C., Feng, M.; Gong, F; Qin H.; Yang, M., “Preparation and characterization of polyethylene-clay nanocomposites by using chlorosilane-modified clay”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 676 (2004).
10. Gopakumar, T.G., Lee, J.A., Kontopoulou, M., Parent, J.S., “Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites”, *Polymer*, **43**, 5483 (2002).

11. Zhao, C., Qin H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., Yang, M., “Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites”, *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 183 (2005).
12. Osman, M.A., Rupp, J.E.P., Suter, U.W., “Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites”, *Polymer*, **26**, 1653 (2005).
13. Rattanawijan, W., Amornsakchai, T., Amornsakchai, P., Petiraksakul, P., “Influence of compatibilizer on notched impact strength and fractography of HDPE-organoclay composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 1887 (2009).
14. Bharadwaj, R.K., “Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites”, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
15. Kearns, J.C., and Shambaugh, R.L., “Polypropylene Fibers Reinforced with Carbon Nanotubes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2079 (2002).
16. Bhattacharyya, A.R., Sreekumar, T.V., Liu, T., Kumar, S., Ericson, L.M., Hauge, R.H., and Smalley, R.E., “Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite”, *Polymer*, **44**, 2373 (2003).
17. Moore, E.M., Ortiz, D.L., Marla, V.T., Shambaugh, R.L., and Grady, B.P., “Enhancing the Strength of Polypropylene Fibers with Carbon Nanotubes”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2926 (2004).
18. Ruan, S.L., Gao, P., Yang, X.G., and Yu, T.X., “Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes”, *Polymer*, **44**, 5643 (2003).

Output

Polyethylene Composite Fibers. I. Composite Fibers of High-Density Polyethylene

Waraporn Rattanawijan,¹ Taweethai Amornsakchai^{1,2}

¹Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Phuttamonton 4 Road, Salaya, Nakhonpathom 73170, Thailand

²Center for Alternative Energy, Faculty of Science, Mahidol University, Phuttamonton 4 Road, Salaya, Nakhonpathom 73170, Thailand

Received 23 March 2011; accepted 6 May 2011

DOI 10.1002/app.34863

Published online 00 Month 2011 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com).

ABSTRACT: Polymer matrix composites are generally studied in the form of bulk solids, and very few works have examined composite fibers. The research described here extended such bulk studies to fibers. The question is whether or not what has been reported for bulk polymers will be the same in fibers. In this article are reported studies of high-density polyethylene (HDPE), whereas those of linear low-density polyethylene are reported in part II of this article series. Two types of filler were used, that is, organically modified montmorillonite (OMMT), in which the nanosized filler particles had a high aspect ratio, and micro-sized calcium carbonate (CaCO_3), with an aspect ratio nearer to unity. Composite fibers of both as-spun and highly drawn forms were prepared, and their structures, morphology, and mechanical properties were studied. It

was found that the micro-sized particles gave HDPE composite fibers with mechanical properties that were the same as those of the neat polymer. In the case of clay composite fibers, the clay interfered with the yield process, and the usual yield point could not be observed. The particle shape did not affect the mechanical properties. The fibers showed different deformation morphologies at low draw ratios. The CaCO_3 composite fibers showed cavities, which were indicative of low interaction between the polymer and the filler. The OMMT composite fibers showed platelets aligned along the fibers and good polymer–filler interaction. © 2011 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 000: 000–000, 2011

Key words: composites; fibers; polyethylene (PE)

INTRODUCTION

Polymer composites are examples of high-performance materials and have a long history, their development having been reported since 1960. These polymer composites are used in many different forms, although not as fibers. In recent years, much progress on reinforcement with fillers with sizes in the nanometer range has been reported. This class is known as *polymer nanocomposites*. As with conventional polymer composites, most previous work has been concerned with bulk polymers. Generally, inorganic nanosized fillers have been incorporated into thermoplastics to improve their mechanical properties over those of the neat polymers. Many works have focused on polymer blends with inorganic fill-

ers, such as calcium carbonate (CaCO_3), kaolin, silica, and clay.¹ Most of the published research has indicated that rigid fillers in composite systems, including filled polyethylene (PE), show improved mechanical properties. However, the improvement of the mechanical properties in reinforced materials depend on the filler structure and particularly on the aspect ratio of the reinforcing particles.

Chan, Wu, Li, and Cheung² reported that micrometer-sized particles of CaCO_3 increased the mechanical properties only slightly because of the relatively low surface area. Their results show a significant increase in the modulus but a negligible increase in yield strength. However, other research revealed a decrease of, or a negligible improvement in, the mechanical properties on the addition filler.^{3–8} When the size of the particles is small enough, a dramatic change in the failure mechanism of the polymer from brittle to ductile may occur, as in the case of PVC.⁸ The drawing of polymer composites containing particulate material generally results in the creation of cavities or voids. The effects of the nanoparticle shape on the drawing characteristics were shown by Wang et al.⁹ AQ2

Correspondence to: T. Amornsakchai (sectam@mahidol.ac.th).

Contract grant sponsors: Center for Innovation in Chemistry: Postgraduate Education and Research Program in Chemistry, Commission on Higher Education, Thailand Ministry of Education (to W.R.).

Contract grant sponsor: Thailand Research Fund; contract grant sponsor: RMU5180043 (to T.A.).

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 000, 000–000 (2011)
© 2011 Wiley Periodicals, Inc.

For reinforcement with platelets having a very high aspect ratio, such as clay, ideally, a significant improvement in the mechanical properties at very

low loading would be expected. This point has been clearly illustrated in nylon systems, which are polar materials, and as a result, the clay is fully exfoliated.^{10–12} For nonpolar polyolefins such as PE, the level of improvement is much less and varies depending on the degree of dispersion.^{13–17} For this nonpolar system, it is difficult to disperse the organomodified clay homogeneously to the same level as can be obtained in the nylon system, so generally a modified polar polyolefin is used as a compatibilizer. This is the polyolefin under study and grafted with maleic anhydride (MA). In some works,^{3,18} this modified polyolefin is even used as the matrix.

However, the literature on bulk PE–clay systems is rather inconsistent with regard to the mechanical properties and morphology for both high-density^{13–17} and low-density^{18–23} systems. There are reports of systems with improved elastic modulus and yield strength values^{13–17,20–22} and also with lower tensile properties.^{18,19,23} All of this suggested that it was imperative to look at different PE materials and compatibilizer systems to obtain more insight into the relationship between the composite structure and mechanical properties.

However, there have only been a few published works in the field of fibers, so this research work extends such bulk studies to fibers. The research focused on PE fibers because the molecular chains can easily be oriented in the drawing process.

AQ1 Nowadays, it is accepted that drawing involves five consecutive processes. These were set out (with slightly different numbering) by Ward et al.,²⁴ as observed in the stress–strain curve. In process 1, the polymer experiences elastic deformation and recoverable strain. In processes 2 and 3, the nominal stress goes through a maximum, which may involve yield points. In this state, the lamellae start to break and form fibrils; at the same time, the crystal structure can change from orthorhombic to monoclinic. This change is called a *Martensitic transition*. In process 4, the nominal stress is a broad minimum as the neck smoothly elongates and retains a constant thickness until it reaches the extremities of the sample. This phenomenon is called *stable necking*. Finally, in process 5, the stress rises again. This property is known as *strain hardening*. In this region, the extended chains in the remainder of the neck become excessively deformed with a considerable gain of conformation energy and loss of conformational entropy and so oppose further movement. The sample stretches somewhat until, at some weak point, fracture initiates. When filler is added, the composite fibers show altered deformation behavior. So in this work, we examined possible changes in the draw and deformation behavior as a result of the addition of different fillers.

AQ6 Studies of high-density polyethylene (HDPE) are reported in this article, and those of linear low-density PE are reported in part II of this article series.

The fillers were added to the polymer, hopefully to give it improved properties. In this work, two types of filler were used, that is, organically modified montmorillonite (OMMT) and CaCO₃. In this study, we also investigated the effect of the shapes (i.e., particulate and platelet) of the fillers. The reason for using OMMT was that the filler particles had a high aspect ratio so that the platelets could be aligned in the oriented polymer, possibly to yield enhanced properties. The reason for using CaCO₃ particles was that, in bulk, it lowers the cost and retains the important mechanical properties. So the question was whether or not this would also be the case in fibers. For a clay system, drawing should help orient the clay platelets along the fiber axis, and so this should be an ideal situation to illustrate whether or not clay has reinforcement capability in nonpolar PE.

EXPERIMENTAL

Materials

HDPE, with a melt flow index (ASTM D 1238) of 0.8 g/10 min and grade Thai-Zex 5000S produced by Bangkok Polyethylene, Thailand, was used. The material had a density of 0.954 g/cm³ (ASTM D 1505). Commercial MA-grafted HDPE, known as Fusabond E series grade MB 100D, was used as a compatibilizer. It had about a 1% MA content and a density of 0.96 g/cm³. The melt flow index was 2 g/10 min. The CaCO₃ master batch was supplied by Salee Colour Co., Ltd. (Bangkok, Thailand). The trade name of the CaCO₃ master batch was FECC3070. The density of FECC3070 was 1.65 g/cm³, according ASTM D 1505. The filler master batches were supplied suitably mixed with an HDPE matrix. The mean particle size was 3 μm. The organoclay was commercially available under the trade name Claytone HY, produced by Southern Clay Products. It was purchased from a local distributor and used as received. According to the product literature, the clay was OMMT. Sodium ions in the clay were replaced by alkyl ammonium ions. This was done by a reaction of dimethyl dihydrogenated tallow, having alkyl quaternary ammonium counterions, with the clay. The chemical composition of the hydrogenated tallow units consisted of about 65% C18, about 30% C16, and about 5% C14 chains. The organic cation loading was 125 mequiv/100 g of clay. This particular grade was chosen for this study because it was recommended for low-polarity systems and did not require an activator. The clay was dried in a vacuum oven at 80°C for 24 h before use.

Preparation of the HDPE–CaCO₃ (HDCA) composites

The systems of HDPE with microsized CaCO₃ were prepared by the mixing of a master batch with neat

TABLE I
Sample Designations and Compositions of
Different Composites

Sample designation	Composition			
	HDPE	CaCO ₃ (wt %)	Clay (phr)	PE-g-MA (wt %)
HD	100	0	0	0
HDCA3.47	100	3.47	0	0
HDCA6.94	100	6.94	0	0
HDCA20.82	100	20.82	0	0
HDCL7	100	0	0	7
HDCL7CP3.5	96.5	0	7	3.5
HDCL7CP7	93	0	7	7

AQ8 polymer in a twin-screw extruder with a temperature profile of 135, 150, 160, 160, and 165°C from hopper to die and a screw speed of 50 rpm. The extruded thread was pelletized. The abbreviation HDCA_Y represents the high-density polyethylene mixed with CaCO₃, where *Y* is the amount of CaCO₃. The master batches of CaCO₃ had 69.40 wt % CaCO₃, as measured by thermogravimetric analysis. The compositions and designations for the various HDPE composite samples are shown in Table I.

Preparation of the HDPE–clay composites

Organoclay can easily be incorporated into molten HDPE, although a considerable time is needed to obtain a homogeneous mix. The composites were prepared by melt-blending with a laboratory two-roll mill at 150–155°C in air at ambient temperature. HDPE was melted on the mill first, and then, a pre-determined amount of organoclay was added, and mixing continued until no lumps of organoclay were observed. The mixing time was approximately 20 min. An opaque, pale yellowish composite sheet was obtained. The sheet was then cut into small pellets of about 3 × 3 mm² for subsequent melt spinning. The amount of organoclay in the composites was fixed at 7 wt % HDPE (phr). To study the effect of clay dispersion, compatibilizer was added at 0, 3.5, and 7 wt % of the total polymer. The compositions of the HDPE composite samples are summarized

in Table I. The abbreviation HDCLXCPY represents the high-density polyethylene mixed with clay and compatibilizer, where *X* is the amount of clay and *Y* is the amount of added compatibilizer.

Melt spinning/hot drawing of the composite fibers

AQ7 A Randcastle laboratory single-screw extruder was used to prepare the as-spun fibers. The temperatures of the extruder were set at 120, 180, 190, and 215°C from the hopper to the die zone. The screw speed of 2.2 rpm was used to spin the polymer melt. The instrument unit is shown in Figure 1. HDPE composite pellets were fed at the top, and molten material came out at the bottom through a single-hole spinneret with a diameter of 1 mm. The extrudate was cooled first in air and then by passage through a water bath. The speed of the slow godet was set at around 0.5 m/min and was then slightly adjusted so that the as-spun extrudate had a diameter of around 700 μm. Without breaking the fiber, we drew the as-spun extrudate to many draw ratios in a hot glycerol bath at 113°C. Then, the neat fibers and the composite fibers were drawn in exactly the same way. The draw ratio was determined by the different winding speeds of the low- and high-speed godet units. The diameters of the resultant drawn fibers were in the range 120–220 μm. The compound with clay was dried in a vacuum oven at 80°C for 24 h before extrusion.

X-ray characterization

Measurements of the state of dispersion and the interlayer spacing of the organoclay in the composites were carried out on a Bruker AXS D8 X-ray diffractometer. A sample size of 30 × 30 mm² was cut from a 1 mm thick compressed sheet and placed in the sample holder of the X-ray diffractometer. The plane of the incident X-ray always made the angle (θ) with the sample surface. The scanning angle (2θ) for all of the experiments was between 1 and 6°, and the step size was 0.05°. The X-ray generator was operated at 40 kV and 30 mA.

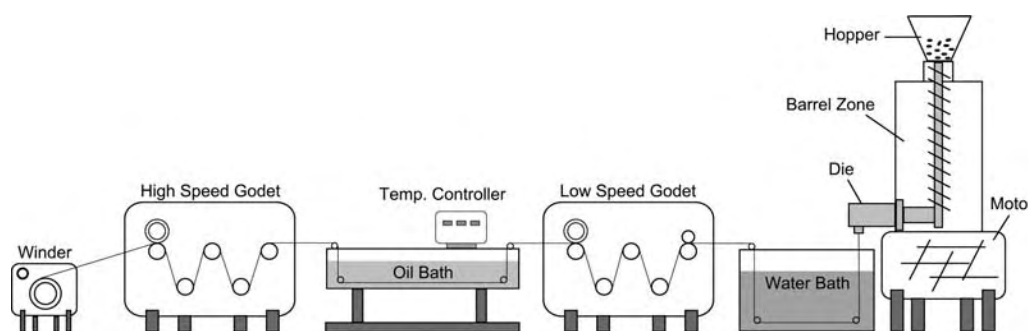


Figure 1 Schematic representation of the fiber-spinning and hot-drawing units.

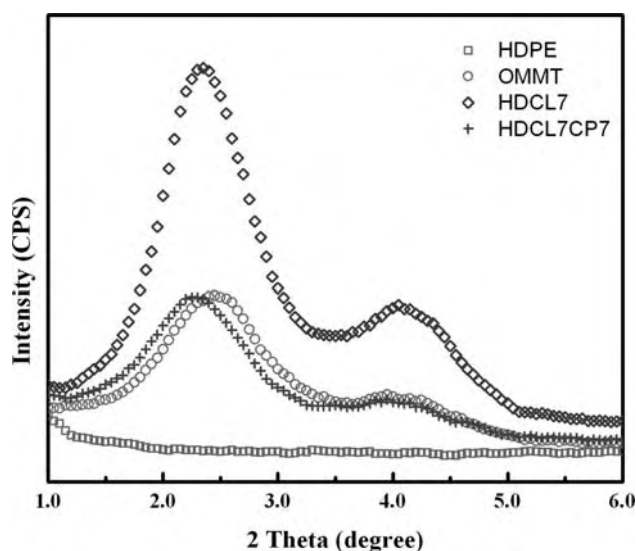


Figure 2 XRD patterns of ($\square$) neat HDPE, ($\circ$) pristine clay, ($\diamond$) 7-phr clay composite without compatibilizer, and ($+$) 7-phr clay composite with compatibilizer. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at www.interscience.wiley.com.]

Tensile testing

The tests were conducted at room temperature with an Instron universal tester (model 5566). The tensile specimens were as-spun and drawn fibers, which all had a cylindrical shape. However, the diameter of the specimens depended on the process of drawing [i.e., the as-spun differed from the drawn fibers (see the section on Melt Spinning/Hot Drawing of the Composite Fibers). The distance between the grips was 50 mm in the as-spun fibers and 100 mm in the drawn fibers. The crosshead speed was 50 mm/min for both the as-spun and drawn fibers. Strain was calculated from the grip separation divided by an initial gauge length. The secant moduli at 1% strain and the tensile yield strength were calculated for each specimen. The yield strength was the maximum in the stress-strain curve just beyond the elastic region. An average was taken of seven measurements for each composite composition.

Scanning electron microscopy (SEM)

To observe the internal morphology, the sample surface was cut in the longitudinal direction at a low temperature with a glass knife in a microtome. The exposed surface was etched with a permanganic reagent for 1 h at room temperature. The etchant consisted of a 1% solution of potassium permanganate in mixed acids (10 : 4 : 1 vol % of concentrated sulfuric acid, 85% orthophosphoric acid, and water).²⁵ The surface morphology of these specimens was observed with a Hitachi model S-2500 scanning electron microscope operating at 15 kV.

RESULTS AND DISCUSSION

Structures of the HDPE-clay composites

X-ray diffraction (XRD) is a useful technique for illustrating the dispersion of clay inside the polymer matrix. Because there was no layering in the CaCO_3 crystals, no useful measurements could come from XRD, and so the technique was not applied to the CaCO_3 systems. The XRD patterns of the 7-phr clay composites with and without compatibilizer are shown in Figure 2. When the clay was added to HDPE, the composites showed a peak slightly that was shifted to a lower angle and with a higher intensity. It is suggested that this was due to intercalation of the polymer into the clay layers without disruption of the ordered structure. The composite with compatibilizer showed low angle scattering but with a significantly lower intensity than composites without compatibilizer. This indicated a degree of disorder in the composites, which, in turn, confirmed better dispersion of the exfoliated clay lamellae in the polymer matrix.^{20,23,26–28}

The d -spacing data calculated from the (001) peaks are summarized in Table II. The peak of the clay was found at a position of 2.50° , which corresponded to a d -spacing of 3.58 nm. In composites without compatibilizer, the peak of the clay was shifted to a slightly lower angle, which corresponded to an increase in d -spacing from 3.58 to 3.76 nm. When the compatibilizer was added in a ratio 1 : 1 clay to compatibilizer, the d -spacing increased to 3.85 nm. So the conclusion was that the composites without compatibilizer had intercalated structures, whereas the composites with compatibilizer had partially exfoliated structures.

Although there were differences in the structures of the composite fibers, their spinnabilities and drawabilities were almost the same as those of the neat polymer. In this study, it was found that the composites tended to spin to yield slightly smaller diameters when compared with the neat polymer because of the higher composite melt viscosity. So the winding speed was slightly altered to obtain the same diameter for all of the as-spun fibers. This adjustment had no effect on the properties of the as-spun fibers because the spinning was carried out at a relatively low speed (see the section on Melt

TABLE II
Diffraction Peak Angle (2θ) and Corresponding d -Spacing (d_{001}) for Neat OMMT and OMMT in the HDCL Composites

Sample	2θ ($^\circ$)	d -spacing (nm)
OMMT	2.50	3.58
HDCL7	2.35	3.76
HDCL7CP7	2.30	3.85

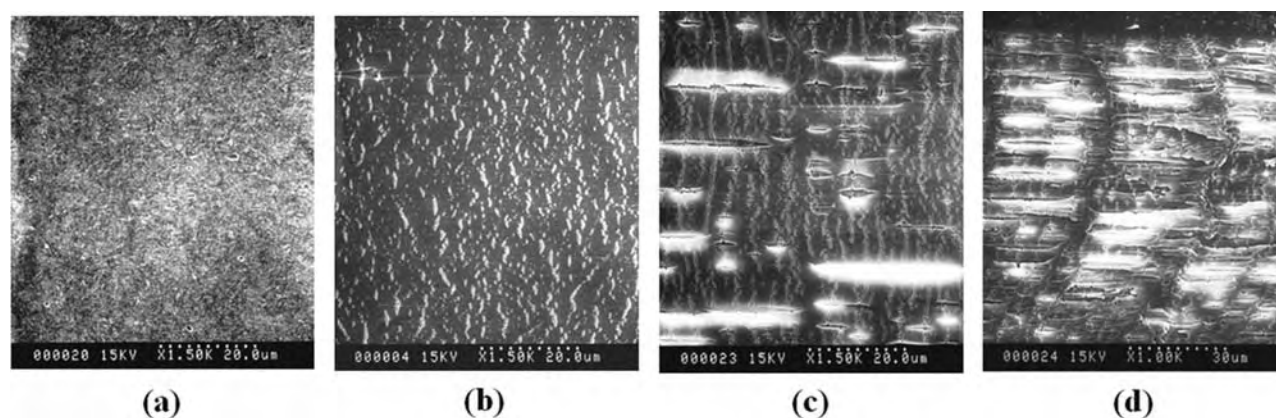


Figure 3 SEM images of HD with a draw direction of left to right: (a) as-spun, (b) DR15, (c) DR20, and (d) DR30.

Spinning/Hot Drawing of the Composite Fibers). All of the composites could be drawn to a draw ratio of $30\times$ the neat polymer, with HDCA3.47 and HDCA6.94 drawn to a slightly higher draw ratio of $35\times$. The internal morphology and properties of these drawn composite fibers are discussed in the following sections.

Internal morphology of the as-spun and drawn fibers

To understand the tensile properties better, it was helpful to look at the morphology of the composites with SEM. Figure 3(a–d) illustrates the scanning electron micrographs of the etched surfaces of the neat, as-spun HDPE fibers and those with DR15, DR20, and DR30, respectively. The crystalline nature of the as-spun HDPE is shown in Figure 3(a), and it was different from that in the drawn fibers. The drawn fibers showed an intermediate state (called a *metastate*) between the as-spun and the maximum draw ratio. Fibers drawn with DR 15, DR20, and DR30 showed structures with a number of microcracks with long axes perpendicular to the draw direction. The amount of structure increased with increasing draw ratio.

The SEM images of the internal structures of the as-spun and drawn HDCA composite fibers (HDCA6.94 and HDCA20.82) are presented in Figure 4. Both of the as-spun composite fibers showed that the aggregate CaCO_3 dispersed randomly in the polymer matrix. The aggregate sizes in HD20.82 were more than $10\text{ }\mu\text{m}$ and were slightly larger than those in HD6.94. In the drawn fibers, again, the polymer matrix showed the intermediate state and microvoid structures. Large voids were clearly seen on the right and the left of the filler particles. The drawn fibers exhibited agglomerated filler particles, and the size of the filler particles was smaller than in the corresponding as-spun materials. This sug-

gested that drawing caused the breakdown of the filler aggregates into smaller sizes.

Figure 5 shows the internal structure of the clay composites fibers without and with compatibilizer. In the composite without compatibilizer, clay particles could be clearly seen. The dispersion of the organoclay was uniform and random. The sizes of the organoclay stacks were bigger than micrometers. With compatibilizer added, the clay particles became much smaller and also largely disappeared. This was consistent with the XRD patterns, which showed a lower scattering intensity in the compatibilized PE composites.

In the drawn organoclay composite fibers, the polymer matrix showed the intermediate state, with a number of microcracks, as seen in the neat fibers. When different fibers with DR20 were compared, the neat fiber showed a small amount of microvoids that were not there with added clay. The number of microcracks in the composites with compatibilizer appeared to be much higher than that in the composite without compatibilizer. No large voids were seen in the high-density polyethylene–clay (HDCL) composite fibers, as in the case of the HDCA composite fibers. The drawn fibers exhibited clay platelets aligned along the draw direction or the fiber axis. It also seemed that the clay particle size became smaller as a result of the drawing process. Simply, by considering the creation and number of microcracks, one could say that the clay changed the nature of the polymer deformation process. This will become more apparent later, when the stress–strain curves of the as-spun composite fibers are considered.

Tensile properties

In this section, we review the stress–strain behavior and tensile properties of the neat and composite fibers. All of the as-spun composite fibers exhibited cold-drawing behavior. To simplify the illustration of too many samples to show on one graph, only

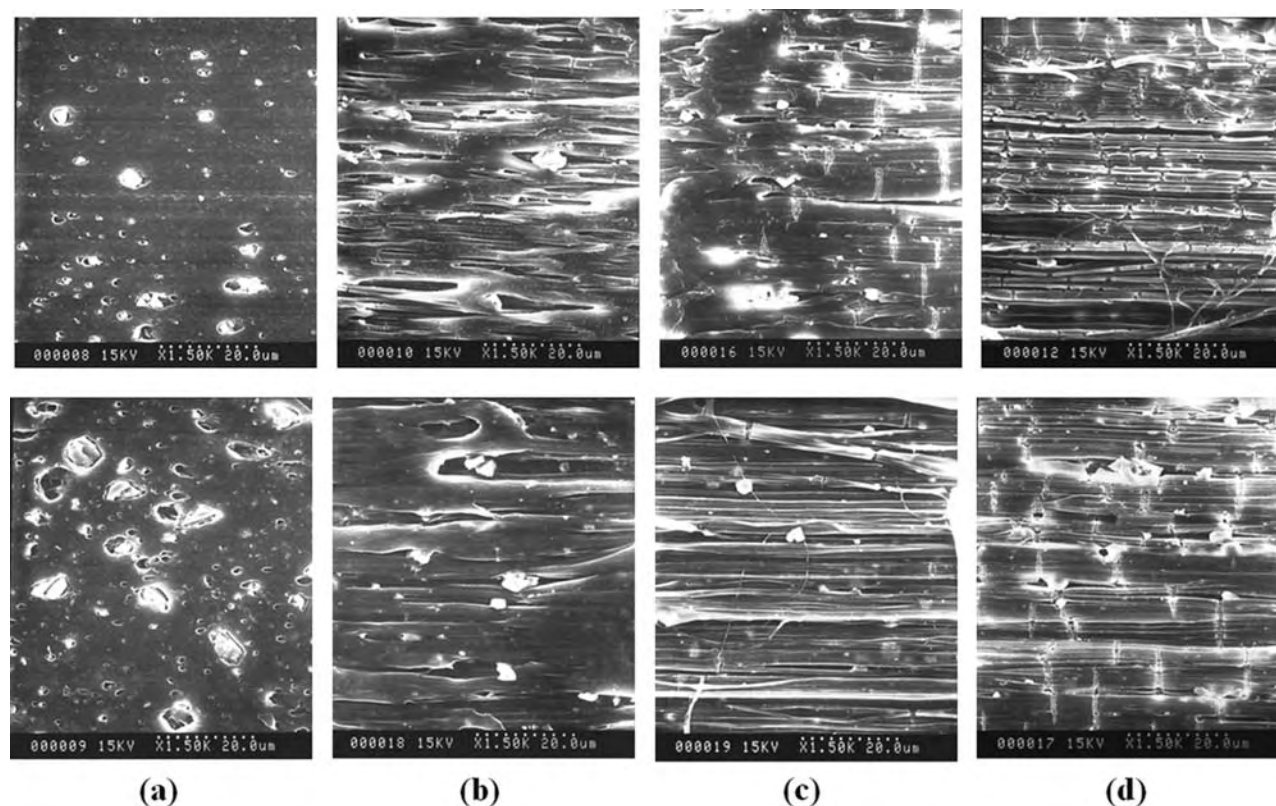


Figure 4 SEM images of HDCA6.94 (top row) and HDCA20.82 (bottom row) with a draw direction of left to right: (a) as-spun, (b) DR10, (c) DR20, and (d) DR30.

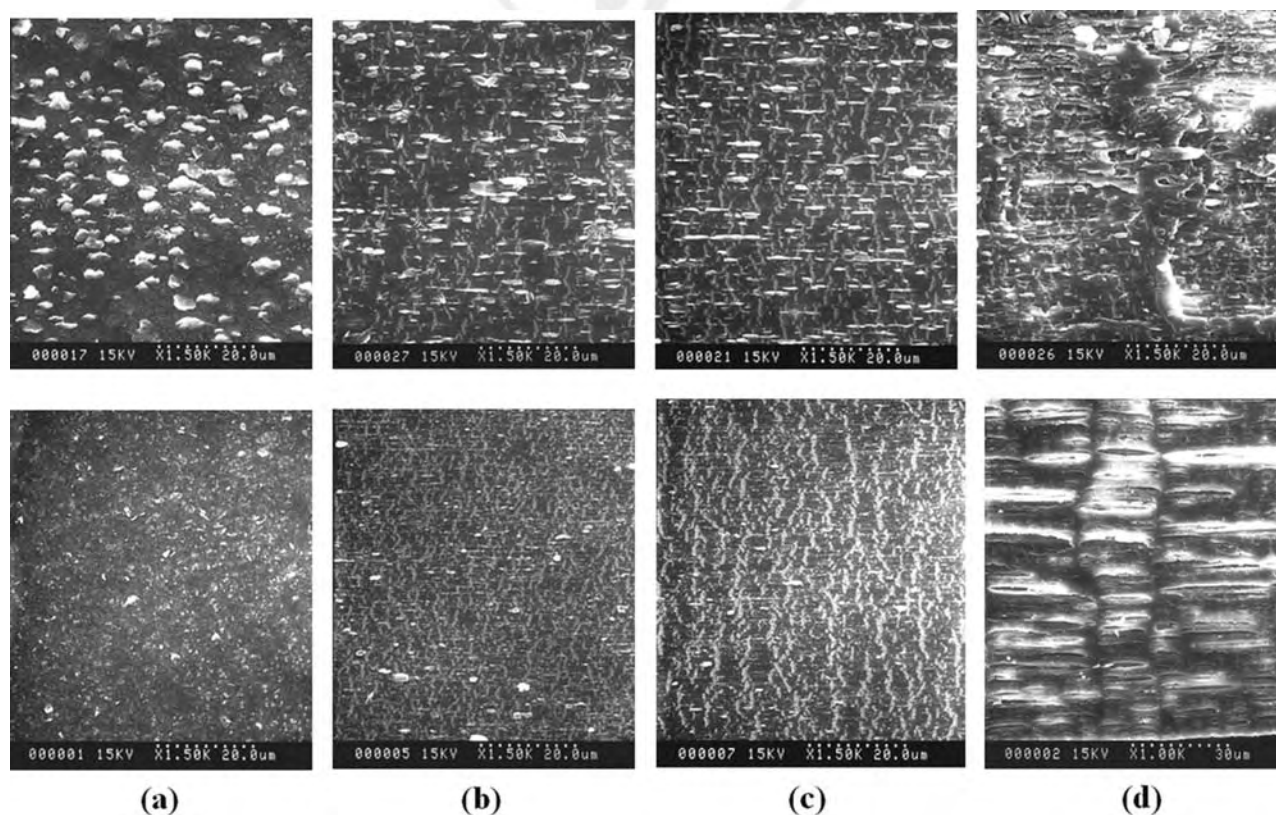


Figure 5 SEM images of HDCL7 (top row) and HDCL7CP7 (bottom row) with a draw direction of left to right: (a) as-spun, (b) DR15, (c) DR20, and (d) DR30.

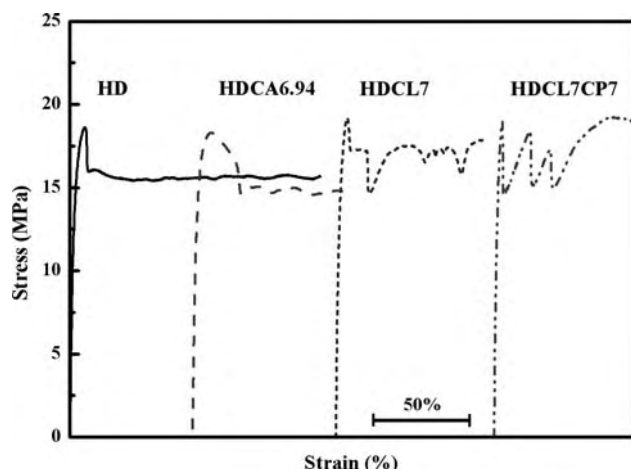


Figure 6 Initial part of the representative stress-strain curves of selected as-spun composite fibers. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

those curves with significant information are shown. The representative stress-strain curves of the selected as-spun composite fibers are shown in Figure 6. The neat polymer showed a clear yield point normal for HDPE. With the addition of CaCO_3 , the composite fiber still showed a clear yield point, but the flow or draw stress became lower than that of the neat polymer. However, when clay was added, the single yield point was replaced by an irregular sawtooth of discontinuous yield points. Apparently, the intercalated clay particles interrupted the smooth flow of polymer molecules in the necking region, and so multiple intermittent necking resulted. The exfoliated clay in the system with compatibilizer made it difficult to identify both the yield point and the drawing stress. In the latter case, if the appropriate part of the curve was considered, the yield stress and flow stress could be regarded as the same.

The significant tensile data for CaCO_3 and clay are summarized in Tables III–V. The ultimate tensile strengths are shown in Table III. The ultimate tensile strength increased with increasing draw ratio. At each draw ratio, the strengths of the fibers were practically the same in the neat and composite sys-

tems. The maximum draw ratio of composite HDCA20.82 and the clay systems was the same as that of the neat polymer, which were DR10 and DR30, respectively. However, the HDCA3.47 and HDCA6.94 systems could be drawn further than the neat HDPE. In none of these systems was the effect of filler on the ultimate tensile strength greater than the experimental error. So the conclusion was that such fillers had no beneficial effect on the ultimate tensile strength. The natural draw ratio and maximum draw ratio were retained in the composites.

The nominal secant moduli at 1% strain of all of the composite fibers are shown in Table IV. Again, the effects of filler on the nominal modulus were rather small. All of the as-spun and DR10 fibers of the HDCA and HDCL systems appeared to have slightly higher moduli than the neat polymer. For fibers with higher draw ratios, there seemed to be little or no effect of both fillers.

The elongations at break of the composites are presented in Table V. The elongation at break increased with small amounts of solid alone but then decreased with higher amounts of filler. For example, the elongation at break of the as-spun fibers increased from 992 to 1284% but then decreased to 316%. In the drawn fibers, a similar effect was seen at low draw ratios, but the effect was minimal at higher draw ratios.

From the results shown previously, we now attempt to rationalize the effect of CaCO_3 and clay on the drawing of the HDPE matrix to fiber. The main difference of the two fillers was that their shapes were spherical particles and platelets, respectively. First, with regard to the addition of CaCO_3 , this had little or no effect on the cold drawing, modulus, and tensile strength of the composite fibers. CaCO_3 particles had a rather low aspect ratio and poor adhesion to the matrix. Drawing tended to separate the interface that was perpendicular to the drawing direction and, thereby, created large voids and cavities. This is normal for the drawing of polymeric systems containing discrete particles.^{9,29} However, these voids did not have any adverse effects on the mechanical properties of the fibers.

TABLE III
Ultimate Tensile Strengths of the HDCA and the HDCL Composite Fibers (MPa)

Sample	Draw ratio						
	1, as-spun	10	15	20	25	30	35
HD	19 ± 1	300 ± 7	600 ± 30	690 ± 60	720 ± 88	880 ± 89	—
HDCA3.47	24 ± 2	330 ± 50	680 ± 70	810 ± 50	880 ± 38	1000 ± 120	1100 ± 70
HDCA6.94	24 ± 2	370 ± 13	680 ± 45	800 ± 37	792 ± 50	890 ± 40	990 ± 60
HDCA20.82	19 ± 1	320 ± 85	500 ± 24	670 ± 80	870 ± 100	940 ± 60	—
HDCL7	19 ± 1	341 ± 15	590 ± 2	797 ± 27	926 ± 13	956 ± 50	—
HDCL7CP3.5	22 ± 1	—	617 ± 19	728 ± 80	831 ± 32	925 ± 108	—
HDCL7CP7	20 ± 1	327 ± 29	568 ± 19	720 ± 9	780 ± 39	990 ± 50	—

TABLE IV
Nominal Moduli of the HDCA and HDCL Composite Fibers (GPa)

Sample	Draw ratio						
	1, as-spun	10	15	20	25	30	35
HD	0.81 ± 0.02	4.1 ± 0.1	9.6 ± 0.5	16.0 ± 1.7	22.0 ± 3.6	33.0 ± 3.2	—
HDCA3.47	0.98 ± 0.05	4.8 ± 0.9	8.3 ± 2.2	12.8 ± 2.1	22.2 ± 1.2	33.0 ± 3.4	38.5 ± 4.9
HDCA6.94	0.92 ± 0.07	5.2 ± 0.3	10.6 ± 1.2	16.7 ± 1.3	17.4 ± 2.2	25.2 ± 1.4	36.0 ± 5.3
HDCA20.82	0.91 ± 0.02	5.0 ± 1.4	9.3 ± 1.2	14.8 ± 2.8	24.8 ± 6.6	29.5 ± 3.8	—
HDCL7	0.86 ± 0.07	4.9 ± 0.1	8.6 ± 0.5	15.0 ± 1.0	22.0 ± 2.6	26.2 ± 2.1	—
HDCL7CP3.5	0.79 ± 0.11	—	10.0 ± 0.8	15.0 ± 0.7	20.0 ± 0.6	26.0 ± 3.4	—
HDCL7CP7	0.71 ± 0.16	4.9 ± 0.6	10.0 ± 1.1	14.0 ± 1.3	20.0 ± 1.6	30.0 ± 2.8	—

Presumably, the reinforcing effect of the tightly tied crystallites in the drawn fiber was greater than that of the loosely bound filler particles. It was possible to prepare composite fibers with a high level of CaCO₃ loading but with tensile properties similar to the neat fibers. This suggested that with proper choice of CaCO₃, a high modulus and high strength fiber could be prepared at a significantly lower cost.

With regard to the HDCL composite fibers, for both the intercalated and exfoliated systems, the clay platelets were partially oriented by either extrusion (in the as-spun polymer) or drawing. Because of the platelet structure, the interface perpendicular to the drawing direction was very small. Hence, no large void or cavities were formed. Similar observations have been reported.^{9,30} On the other hand, because of the high aspect ratio and also the alignment of the clay platelets, there was a very high interface area parallel to the drawing direction, which provided sufficient stress transfer to give better reinforcement than the loosely tied spherulitic crystals (below the orientation yield point). In other words, the platelets interfered with the cold-drawing process by stiffening the necked or drawn part, and so a stress drop at a clear yield point was not observed. The addition of compatibilizer caused the platelets to break down into a much greater number and also to become thinner so that the effect became more pronounced, as shown in Figure 6. The increase in resistance to flow or drawout of the material forced the material to accommodate drawing by creating a large number of microcracks, whose major axis was

perpendicular to the draw direction. However, the higher reinforcement effect of the exfoliated system appeared to be largely offset by the low-modulus compatibilizer. Because the weight of the compatibilizer on the surface of the clay platelets was less than the total amount, there must have been a lot of the lower modulus compatibilizer in the matrix not bound to the clay. This would have softened the system. The effect of clay was seen only in the as-spun and DR10 fibers. The effect seemed to disappear at high draw ratios. This suggested that the combination of clay and polymer crystallites, now partially converted to oriented lamellae with a different crystal structure and morphology, had roughly the same effect as the now more tightly tied lamellar polymer crystallites alone. This could have been due to two main reasons. The first was the smaller contribution of clay reinforcement compared with the increase in the mechanical properties due to the crystalline and molecular orientation developed over the course of drawing. According to theoretical models, the former should have remained the same (ca. < 1 GPa) throughout the course of drawing, whereas the latter became greater and greater (>10s GPa). The other reason was the weaker interface. Upon drawing to higher and higher draw ratios, because it was only the polymer matrix but not the stiff clay platelets that elongated to relieve the imposed drawing stress, the interface became weaker and weaker. In other words, at high draw ratios, the intercrystallite ties became stronger, whereas the crystallite–clay ties became weaker. Despite the general trends described

TABLE V
Elongations at Break of the HDCA and HDCL Composite Fibers as Percentage Strain

Sample	Draw ratio						
	1, as-spun	10	15	20	25	30	35
HD	990 ± 110	21 ± 5	10 ± 1	6 ± 1	4 ± 0.6	4 ± 0.5	—
HDCA3.47	1300 ± 13	70 ± 20	20 ± 3	15 ± 1.6	6 ± 0.3	4 ± 0.5	4 ± 0.3
HDCA6.94	1200 ± 85	30 ± 2	11 ± 0.4	7 ± 0.5	12 ± 2	4 ± 0.3	4 ± 0.7
HDCA20.82	320 ± 330	15 ± 6	7 ± 0.6	6 ± 0.7	4 ± 0.4	4 ± 0.3	—
HDCL7	610 ± 390	30 ± 7	13 ± 1	9 ± 0.5	6 ± 0.7	5 ± 0.7	—
HDCL7CP3.5	600 ± 80	—	12 ± 1	8 ± 1	7 ± 0.5	5 ± 0.3	—
HDCL7CP7	460 ± 200	28 ± 8	12 ± 2	9 ± 0.6	6 ± 0.8	5 ± 0.7	—

previously, some discrepancies between a certain set of the results was observed, and this indicated that the errors introduced in the whole mixing, extruding, and drawing process could be quite large.

CONCLUSIONS

From these results, we concluded that composite fibers of low-aspect-ratio micro-sized CaCO_3 filler and high-aspect-ratio platelet clay were prepared with properties not too different from the neat fibers. The two fillers did little to alter the extensive polymer crystallite Martensitic transition and reorientation on drawing. So it was no surprise that in the drawn fibers, the tensile properties depended more on the tightly tied oriented polymer crystallite lamellae than on the rather loosely bound filler particles.

The authors gratefully acknowledge the help and advice of A. M. North.

References

- Wu, D.; Zhou, C.; Zhang, M. *J Appl Polym Sci* 2006, 102, 3628.
- Chan, C. M.; Wu, J.; Li, J. X.; Cheung, Y. K. *Polymer* 2002, 43, 2981.
- Zhai, H.; Xu, W.; Gao, H.; Zhou, Z.; Shen, S.; Song, Q. *Eur Polym J* 2004, 40, 2539.
- Tanniru, M.; Misra, R. D. K. *Mater Sci Eng A* 2005, 405, 178.
- Tanniru, M.; Misra, R. D. K.; Berbrand, K.; Murphy, D. *Mater Sci Eng A* 2005, 404, 208.
- Deshmane, C.; Yuan, Q.; Misra, R. D. K. *Mater Sci Eng A* 2007, 452–453, 592.
- Bartczak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E.; Weinberg, M. *Polymer* 1999, 40, 2347.
- Wu, D.; Wang, X.; Song, Y.; Jin, R. *J Appl Sci* 2004, 92, 2714.
- Wang, K. H.; Chung, I. J.; Jang, M. C.; Keum, J. K.; Song, H. H. *Macromolecules* 2002, 35, 5529.
- Fornes, T. D.; Yoon, P. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer* 2001, 42, 9929.
- Fornes, T. D.; Paul, D. R. *Polymer* 2003, 44, 5013.
- Powell, C. E.; Beall, G. W. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2006, 10, 73.
- Zhao, C.; Feng, M.; Gong, F.; Qin, H.; Yang, M. *J Appl Polym Sci* 2004, 93, 676.
- Gopakumar, T. G.; Lee, J. A.; Kontopoulou, M.; Parent, J. S. *Polymer* 2002, 43, 5483.
- Zhao, C.; Qin, H.; Gong, F.; Feng, M.; Zhang, S.; Yang, M. *Polym Degrad Stab* 2005, 87, 183.
- Osman, M. A.; Rupp, J. E. P.; Suter, U. W. *Polymer* 2005, 26, 1653.
- Rattanawijjan, W.; Amornsakchai, T.; Amornsakchai, P.; Petiraksakul, P. *J Appl Polym Sci* 2009, 113, 1887.
- Su, S.; Jiang, D. D.; Wilkie, C. A. *Polym Degrad Stab* 2004, 83, 321.
- Morawiec, J.; Pawlak, A.; Slouf, M.; Galeski, A.; Piorkowska, E.; Krasnikowa, N. *Eur Polym J* 2005, 41, 1115.
- Zhong, Y.; Kee, D. D. *Polym Eng Sci* 2005, 45, 469.
- Kato, M.; Okamoto, H.; Hasegawa, N.; Tsukigase, A.; Usuki, A. *Polym Eng Sci* 2003, 43, 6.
- Hotta, S.; Paul, D. R. *Polymer* 2004, 45, 7639.
- Zhang, M.; Sundararaj, U. *Macromol Mater Eng* 2006, 291, 697.
- Brooks, N. W.; Duckett, R. A.; Ward, I. M. *Polymer* 1992, 33, 1872.
- Olley, R. H.; Bassett, D. C. *Polym Commun* 1982, 23, 1707.
- Martin, Z.; Jimenez, I.; Angeles Gomez, M.; Ade, H.; Kilcoyne, D. A. *Macromolecules* 2010, 43, 448.
- Baghaei, B.; Jafari, S. H.; Khonakdar, H. A.; Rezaei, L.; As'habi, L.; Ahmadian, S. *Polym Bull* 2009, 62, 255.
- Priya, L.; Jog, J. P. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2003, 40, 31.
- Pukanszky, B.; Van es, M.; Maurer, F. H. J.; Vörös, G. *J Mater Sci* 1994, 29, 2350.
- Chantrasakul, S.; Amornsakchai, T. *Polym Eng Sci* 2007, 47, 943.

AQ1: Please confirm the reference citation as edited.

AQ2: Please spell out "PVC."

AQ3: Please define "DR15," "DR20," and "DR30."

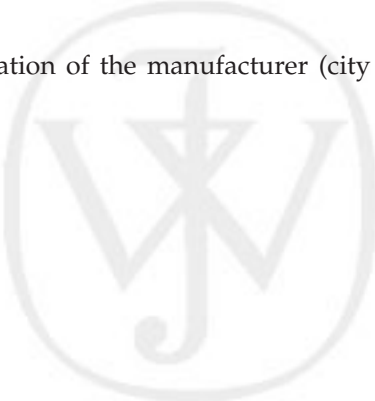
AQ4: Please define "DR10."

AQ5: Please note that it is the policy of this journal to charge authors for the additional cost of reproducing color figures in the printed version of the journal. Authors wishing to have figures printed in color in the journal should contact the journal's production office (APPjournal@wiley.com) for a price quote. Unless the publisher of this journal receives other instructions from the author, this figure will be printed in black and white and will appear in color in the online version of the article only.

AQ6: If possible, please provide a numbered citation and complete corresponding reference for part II of this article series.

AQ7: Please provide the location of the manufacturer (city and state in the United States and city and country elsewhere).

AQ8: Please provide the name and location of the manufacturer (city and state in the United States and city and country elsewhere)



Author Proof

POLYETHYLENE COMPOSITE FIBRES

Part II Composite Fibres of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE)

Waraporn Rattanawijan¹, Taweechai Amornsakchai^{1,2*}

¹ Department of Chemistry and Center of Excellence for Innovation in Chemistry,
Faculty of Science, Mahidol University, Phuttamonton 4 Road, Salaya,
Nakonpathom 73170 Thailand

² Center for Alternative Energy, Faculty of Science, Mahidol University,
Phuttamonton 4 Road, Salaya, Nakonpathom 73170 Thailand

* corresponding author

Tel: (662) 441-9816 ext. 1161

Fax: (662) 441-9322

Email: sctam@mahidol.ac.th

Abstract

The first part of this study dealt with the particulate and platelet filled composite fibres of high density polyethylene, (HDPE). In this paper the work is extended to examine the effect of a nano-sized platelet filler on linear low density polyethylene (LLDPE), which has much lower crystallinity and thus has quite different draw characteristics. As with HDPE, organically modified montmorillonite (OMMT) or clay was used as filler. Composite fibres of both as spun and highly drawn forms were prepared and their structures, morphology, and mechanical properties studied. It was found that the LLDPE expanded the *d*-spacing of OMMT more than did HDPE both without and with compatibilizer. However the clay did not interfere with the yield process as was the case in HDPE. Clay only influenced the tensile properties of the composite fibres at low draw ratios and low contents of clay. The effect disappeared at high draw ratios and high contents of clay. The reinforcement effect of clay is discussed.

Keywords: Polyethylene fibres/ Composite fibres/ Tensile behaviour

1. Introduction

Polymer/clay nanocomposites have received a great deal of attention in recent years [1-3]. A long sought modification of polymers is reinforcement, for which clay has ideal properties, i.e. very high aspect ratio (ratio of length to thickness) and high stiffness and strength. Therefore, one of the expectations of this system is a significant improvement in mechanical properties at very low loadings of clay. However, the only system that appears to work well is the polar nylon/clay system [4-6]. For non-polar polyolefin/clay systems, although they have been widely studied, reported findings have been inconsistent [7-11]. In addition, most of the work on nanocomposites had been on bulk materials. In this work attempts were made to find out whether or not the reinforcing effect of clay extends to fibres. Part I of the work [12] started with high density polyethylene, (HDPE), and it was found that the effect of clay can be seen only at low draw ratio. High crystallinity and strong molecular and crystalline orientations in drawn fibres exceed the effect of clay at high draw ratios. So to observe clearly any effect of clay crystallinity of the matrix should be low. Therefore, in this work, the study has been extended to linear low density polyethylene (LLDPE) which has much lower crystallinity due to short branches along the chains.

2. Experimental

2.1 Materials

Linear low density polyethylene (LLDPE) (DOWLEXTM2045) was manufactured by Dow Chemical Co., Ltd. The comonomer was 1-octene. The density of the material was 0.920 g/cm³. The melt flow index (MFI) was 1.0 g/10 min measured at 190°C and 2.16 kg. The compatibilizer was LLDPE grafted with maleic anhydride (LLDPE-g-MA), Fusabond MB 226D,

manufactured by Du Pont Co., Ltd. It had a grafting level of maleic anhydride of about 0.9%wt, a MFI of 1.5 g/10 min. and a density of 0.93 g/cm³. The organoclay was ‘Claytone® HY’ produced by Southern Clay Products, USA.

2.2 Preparation of LLDPE/clay composites

The LLDPE composites were prepared using a two-roll mill in the same way as described in part I for the HDPE/clay composites. The LLDPE systems were studied with and without compatibilizer. The amount of clay was varied as 0, 3 and 7 phr. The ratio of clay to compatibilizer was fixed at 1:2 and 1:1. The compositions and the designations for the LLDPE composite samples are summarized in Table 1. LLCLXCPY was LLDPE mixed with X phr clay and Y phr compatibilizer.

2.3 Preparation of fibres

Fibres were prepared by melt spinning and hot drawing on the Randcastle laboratory single screw extruder. The spinning and drawing conditions were the same as described in Part I [12]. The composite was dried in a vacuum oven at 80°C for 24 h before extrusion.

2.4 Structural characterization and mechanical testing

The state of dispersion and the interlayer spacing of the organoclay in the composites were measured on a Bruker AXS D8 X-ray diffractometer. Mechanical response under tensile loading was evaluated with a universal testing machine. Internal morphology of the fibers was studied with a scanning electron microscope. The detailed description of these measurements can be found in Part I [12].

2.5 Structural characterization and mechanical testing

The state of dispersion and the interlayer spacing of the organoclay in the composites were measured on a Bruker AXS D8 X-ray diffractometer. Mechanical response under tensile loading was evaluated with a universal testing machine. Internal morphology of the fibers was studied with a scanning electron microscope. Detail description of these measurements can also be found in Part I [12].

3. Results and Discussion

3.1 The structures of LLDPE/clay composites

The XRD patterns of OMMT and LLDPE/clay composites are shown in Figure 1. The XRD patterns show the same trends as those observed for HDPE reported in Part I, i.e. when clay is added to LLDPE, the composites show a peak shift to lower angle with higher intensity. This suggests that the polymer inserts between the clay layers and hence increases the d -spacing of the clay layers, albeit without disrupting the ordered structure. So an intercalated structure results. The d -spacing data calculated from the (001) peaks of clay are summarized in Table 2. The peak of starting clay is found at the position 2.50° , which represents a d -spacing of 3.58 nm. The LLDPE/clay has a smaller peak at 1.80° meaning a d -spacing of 4.97 nm. In these composites without compatibilizer the clay peak has been shifted to a lower angle corresponding to an increase in d -spacing from 3.58 to 4.05 and 3.76 nm for 3 (LLCL3) and 7 (LLCL7) phr of clay respectively. The 3 phr clay has a higher d -spacing than 7 phr because the small amount of filler can disperse better in the polymer matrix.

The shift to higher angle in LLCL7 may, at first sight, be thought of as the collapse of the *d*-spacing. Alternatively the observed (001) peak could also be thought of as a resultant peak resulting from two separate (001) peaks, one being the stacks expanded by polymer and one being the *d*-spacing of the starting clay. In other words, a certain fraction of the clay has been intercalated and the rest has been dispersed without intercalation. This is supported by the fact that the (001) peaks of clay in LLCL3 and LLCL7 are almost superimposable on the low angle side of the peaks while on the high angle side, the (001) peak of LLCL7 extends farther.

The composite with compatibilizer also exhibits a shift to lower angle, but with a significantly lower intensity than composites without compatibilizer. The *d*-spacing increased to 4.11 nm in all systems. The decreased intensity of the peak indicates a lower amount of ordered clay structure. This suggests that there is better dispersion of the clay in the polymer matrix. However the intensity decrease did not differ with varying amounts of compatibilizer. So it is concluded that the composite with compatibilizer has a greater amount of disordered or exfoliated regions in the clay as found in other reports [11, 13-16]. In other words the composites without compatibilizer have an intercalated clay structure while the composites with compatibilizer have both intercalated and partially exfoliated structures. The dispersion is better with the lower amount of clay. The amount of compatibilizer does not affect the *d*-spacing in the clay layers, probably due to the excellent dispersion.

We shall now compare the structure of HDPE/Clay reported in Part I and that of LLDPE/Clay reported above. The main difference lies in the position of the (001) peak of clay. LLDPE systems display a lower angle, meaning that the clay has a larger *d*-spacing. This is probably because the short chain branching in LLDPE widens the *d*-spacing more than does the unbranched linear HDPE.

3.2 Internal morphology of the asspun and drawn fibres

Figure 2 illustrates the scanning electron micrographs (SEM) of the etched surfaces of neat LLDPE fibres asspun, and with DR10 and DR15, respectively. The crystalline nature (banded spherulitic structure) of asspun LLDPE is shown in Figure 2(a) and is different from that in the drawn fibres. The drawn fibres with DR 10 and DR15 show micro-void and micro-crack structures perpendicular to the stress direction. The amount of such structure increases with increasing draw ratio.

Figure 3 shows the internal morphology of the 7 phr clay composite fibres without compatibilizer being asspun, DR10 and DR15. The dispersion of the organoclay platelets is uniform and random. The size of the organoclay stacks is measured in microns. When the composite fibre is drawn to DR10 and DR15, clay platelets largely disappear and again the polymer matrix shows microvoid structures with clay inserted in some of the holes. Clay platelets are aligned along the fibre axes. However the amount of microvoids is smaller than in neat LLDPE. So the clay is oriented and affects the way the polymer alters during the drawing process.

The internal morphology of the composite fibres with compatibilizer are shown in Figure 4, again being asspun, DR10 and DR15. The clay platelets are significantly smaller than in the fibres without compatibilizer. Nevertheless the structure of the polymer matrix is much the same as in the neat fibres. However at the maximum draw ratio the fibres show the microvoid structure more clearly than do the corresponding fibres without compatibilizer. Also the organoclay breaks down into smaller size platelets when compatibilizer is added. This is

consistent with the XRD patterns showing lower scattering intensity in the compatibilized PE composites. The matrix structure in this state is similar to that in neat polymer fibre.

3.3 Tensile properties

We shall first consider the stress-strain (drawing) behaviour of the fibres to gain an overall picture of what is happening. We then consider those more specific properties such as ultimate strength, modulus and elongation at break which can be calculated from the stress-strain curves. The stress-strain relationships of the neat and composite fibres are displayed in Figures 5 and 6. Neat LLDPE, due to its low crystallinity, displays the characteristic of an elastomeric material. No clear yield point is observed and the maximum stress is reached at the break point. The strengths of all specimens were calculated from the maximum stress although that occurs at different points in the stress strain curve, especially with the as spun materials.

To avoid complexity due to so many interconnecting parameters, we shall consider first composites with a low clay loading. The as spun neat, and all as spun composite fibres, exhibit similar drawing stress and strain hardening except that LLCL3CP6 displays greater strain hardening. All as spun fibres exhibit a similar maximum stress but different failure strains. Therefore, it can be concluded that the presence of clay, even highly dispersed, has no influence on the drawing process of LLDPE. It is only in the strain hardening region that the reinforcing effect of highly dispersed clay is clearly seen.

As the draw ratio is increased to DR5, the difference in the stress-strain curves is clearer. Addition of clay (3 phr), raises the stress over the entire range of strain. The deviation of the curves for composites from those for neat polymer increases with increasing strain. On the other hand, addition of compatibilizer seems to lower the stress over the whole range of strain. With

both clay and compatibilizer (LLCL3CP6), the stress rises even higher than with clay alone. Again, this is due to the reinforcing effect of highly dispersed clay. When the draw ratio is increased even further to DR10 and DR15, the difference between each type of fibre diminishes. Within experimental error, the stress-strain behaviour of all DR10 and DR15 fibres can be regarded as the same.

At an increased clay loading (7 phr) (Figure 6), the asspun fibres exhibit stress-strain behaviour similar to that seen at a clay loading of 3 phr. A reinforcing effect of clay is not seen in systems both with and without compatibilizer. Compatibilizer at 14 phr (LLCP14) appears to lower the strain hardening of the fibre significantly. This offsets the reinforcement effect gained from a greater degree of clay dispersion (LLCL7CP14). This trend extends to fibres with greater draw ratio. At DR5, slight improvement over the neat LLDPE fibre can be seen for LLCL7 and LLCL7CP14. However, as the draw ratio is further increased, the difference diminishes and an effect of clay is not seen.

We shall now consider the numerical values of the tensile properties averaged from a number of specimens. Table 3 summarizes the ultimate tensile strengths of the LLDPE composite fibres. In the asspun materials the ultimate tensile strength of composites was the same as that of neat polymer. At DR5, adding clay alone slightly increased the strength from 80 MPa in neat polymer to around 100 MPa in the all of composites. A similar effect of about 10% to 12% increase is seen at higher draw ratios. Interestingly, when compatibilizer is added the strengthening effect of the clay disappears. This will be further discussed below. The nominal moduli of the same materials are presented in Table 4.

It seems that the additives with compatibilizer raise the modulus of asspun polymer, although the different compatibilizer amounts exert much the same effect within the

experimental uncertainty. Adding clay alone at low strains and low draw ratios always raises the modulus. So the clay platelets, probably somewhat oriented, provide better reinforcement than the crystallites, which are non-oriented spherulites. This reflects the effect of high modulus fillers as observed in bulk polymers. The effect is reduced by compatibilizer. The excess compatibilizer, not closely bound to clay platelets, but presumably at high concentrations near the polymer-clay interface, softens the LLDPE compatibilizer blend in the regions of stress transfer.

However at the highest draw ratio of 15 the tightly tied oriented lamellar polymer crystallites provide better reinforcement than does the clay with relatively weak bonding to the polymer matrix. The loosely bound clay tends to disrupt the interlamellar ties and so reduces the modulus. The clay-compatibilizer combinations are more strongly bonded to the crystallites and so have little net effect when compared to neat LLDPE. Since the LLDPE material is rather elastomeric we cannot see significant differences at low strains. This will be discussed below when dealing with the overall stress strain behaviour. The elongations at break of these materials are shown in Table 5. In the as spun fibres the composites have slightly lower elongation than has neat polymer. Within the experimental uncertainty the elongations at break of the drawn composite fibres were the same as that of the neat LLDPE at the same draw ratio. So there does not seem to be any consistent change in the reinforced materials.

The sustainable stresses all show a similar trend, increasing with DR5, DR10 and DR15. The difference between neat polymer and the composites is most obvious at low draw ratios and high strains as can be clearly seen for clay 3 phr DR5 above 10% strain in Figure 5(b). The stress at any given strain in LLCP14, which has only compatibilizer and no clay, is lower than in neat polymer. This point is important in considering why highly drawn composites with

compatibilizer have lower modulus than highly drawn and oriented neat polymer. In other words, the closely tied oriented crystal lamellae afford greater reinforcement than do the less strongly bound clay particles surrounded by compatibilizer. The fibres LLCL3 and LLCL3CP3 have similar stress strain relationships with the stress at any strain being higher than in the neat polymer. However they have a different elongation at break. With clay 3 phr the system with maximum compatibilizer shows the highest stress for any strain. So the clay can improve the stiffness of these low clay, low draw ratio, materials.

The structures are different in the bulk material (asspun fibre) and the drawn fibres. The explanation starts with a consideration of the polymer-filler interaction at the interface. In bulk, polar polymers have a strong interaction between polymer and filler. A highly exfoliated clay structure then results. Consequently the composites have much improved mechanical properties. On the other hand with non-polar polymers like polyethylene there is only a weak interaction between polymer and filler. This interaction has been measured in terms of the Halpin-Tsai [17] coefficients by Durmus, Kasgoz and Macosko [3] for bulk linear low density polyethylene (LLDPE) filled with montmorillonite clay. They reported, too, that the clay was only partially exfoliated by this polymer. Then the modulus increased slightly with increasing amounts of clay. The asspun polymers studied in this work show the same weak interaction and the same partial exfoliation as did the bulk polymers described by Durmus, Kasgoz and Macosko [3].

The drawn fibres show a partially exfoliated structure. The modulus of the composites is dependent on the relative strengths of the polymer-clay interaction and the polymer crystal to crystal binding. When fibres of crystalline HDPE or LLDPE are drawn the loosely tied, non-oriented spherulitic crystallites become changed to oriented, tightly tied, lamellar crystallites as shown in Figure 7. These have a stronger reinforcing effect than do the weakly linked clay

particles. So the filler has no effect when the fibre is drawn. The system with compatibilizer has a lower modulus because there is an excess of the lower modulus polar copolymer in the neighbourhood of the stress-transferring interface since there it has the lowest free energy. In summary the addition of clay have little or no effect on the tensile properties, presumably because the tensile effect of the tightly tied crystallites is greater than that of the loosely bound particles. A schematic diagram of the polymer and clay structures discussed above is shown in Figure 7.

One particular point that is worthy of note is that the effect of clay is more obvious at larger strains ($> 10\%$) than are normally used for property determination, eg. modulus at 1% strain. This may be explained in the light of the matrix properties and the stress transfer mechanism. LLDPE exhibits elastomeric properties at low draw ratios. This means that at the molecular level the rubbery entangled coiled chains and networks would deform first with very low resistance. At this early deformation stage, the presence of very stiff clay platelets take no part in the resistance to deformation. When deformation continues, entangled coiled chains and networks begin to straighten out and lateral contraction of the material compresses the matrix against the stiff clay platelets, thereby increasing frictional forces and promoting better stress transfer. Only when this situation is met is the reinforcing effect seen.

4. Conclusion

LLDPE/clay composite fibres were studied. In comparison with the HDPE systems reported previously [12], in LLDPE the linear chains with short side-chain branches expanded the d -spacing of the clay more than did the unbranched linear chains of HDPE. LLDPE also caused more exfoliation of the clay than did the HDPE. The expected high reinforcement effect

of clay was not observed clearly even in this less crystalline polymer. Polymer molecular orientation due to drawing contributes more to the fibre mechanical properties than does the clay.

Acknowledgements

Financial support from the Center for Innovation in Chemistry: Postgraduate Education and Research Program in Chemistry (PERCH-CIC), Commission on Higher Education, Ministry of Education is also gratefully acknowledged. The help and advice of Professor A.M. North is also gratefully acknowledged.

References

1. Giannelis E.P., *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, 12, 675.
2. Ishida H., Campbell S., Blackwell J., *Chem. Mater.*, 2000, 12, 1260.
3. Durmus A., Kasgoz A., Macosko C.H., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 2008, 47, 608-619.
4. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1993, 31, 983.
5. Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., *J. Mater. Res.*, 1993, 8, 1174.
6. He C., Liu T., Tjiu W.C., Sue H., Yee A.F., *Macromolecules*, 2008, 41, 193.
7. Morawiec J., Pawlak A., Slouf M., Galeski A., Piorkowska E., Krasnikowa N., *Euro. Polym. J.*, 2005, 41, 1115.
8. Zhong Y., Kee D.D., *Polym. Eng. Sci.*, 2005, 45, 469.
9. Kato M., Okamoto H., Hasegawa N., Tsukigase A., Usuki A., *Polym. Eng. Sci.*, 2003, 43, 6.
10. Hotta S., Paul D.R., *Polymer*, 2004, 45, 7639.

11. Zhang M., Sundararaj U., *Macromol. Mater. Eng.*, 2006, 291, 697.
12. Rattanawijan W., Amornsakchai T., *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted.
13. Zhong Y., Kee D.D., *Polym. Eng. Sci.*, 2005; 45: 469.
14. Martin Z, Jimenez I., Angeles Gomez M., Ade H., Kilcoyne D.A., *Macromolecules*, 2010, 43, 448.
15. Baghaei B., Jafari S.H., Khonakdar H.A., Rezaeian I., As'habi L., Ahmadian S., *Polym. Bull.*, 2009, 62, 255.
16. Priya L. Jog J.P., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 2003, 40, 31.
17. Halpin J.C., Kardos J.L., *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16(5), 344.

List of Table Captions

- Table 1 Sample designation and composition of different LLDPE composites.
- Table 2 The diffraction peak angle (2θ), the corresponding d-spacing (d_{001}) for neat OMMT and OMMT in LLCL composites.
- Table 3 The ultimate tensile strength of LL and LL/clay composite fibres in MPa.
- Table 4 The nominal modulus of LL and LL/clay composite fibres in GPa.
- Table 5 The elongation at break of LL and LL/clay composite fibres as % strain.

Table 1 Sample designation and composition of different LLDPE composites.

Sample designation	Composition (phr)		
	LLDPE	LLDPE-g-MA	Clay
LL	100	0	0
LLCL3	100	0	3
LLCL7	100	0	7
LLCL3CP3	97	3	3
LLCL3CP6	94	6	3
LLCL7CP14	86	14	7
LLCP6	94	6	0
LLCP14	86	14	0

Table 2 The diffraction peak angle (2θ), the corresponding d -spacing (d_{001}) and peak for LLDPE, OMMT and the composites.

Samples	2θ (degrees)	d -spacing (nm)
OMMT	2.50	3.58
LLCL3	2.20	4.05
LLCL7	2.35	3.76
LLCL3CP3	2.15	4.11
LLCL3CP6	2.15	4.11
LLCL7CP14	2.15	4.11

Table 3 The ultimate tensile strength of LL and LL/clay composite fibres in MPa.

Samples	Draw Ratio				
	1 Asspun	5	6	10	15
LL	26 ± 3	80 ± 16	110 ± 7	290 ± 19	300 ± 19
LLCL3	26 ± 3	110 ± 15	160 ± 20	340 ± 20	340 ± 27
LLCL7	22 ± 4	120 ± 15	140 ± 16	300 ± 27	350 ± 34
LLCP6	21 ± 4	80 ± 9	-	280 ± 11	-
LLCP14	17 ± 4	70 ± 8	-	290 ± 10	-
LLCL3CP3	25 ± 1	90 ± 13	-	320 ± 33	-
LLCL3CP6	27 ± 2	100 ± 17	-	290 ± 20	340 ± 37
LLCL7CP14	26 ± 1	100 ± 18	-	300 ± 21	310 ± 35

Table 4 The nominal modulus of LL and LL/clay composite fibres in GPa.

Samples	Draw Ratio				
	1 Asspun	5	6	10	15
LL	0.28 ± 0.02	0.39 ± 0.02	0.57 ± 0.07	1.70 ± 0.07	4.40 ± 0.43
LLCL3	0.31 ± 0.02	0.50 ± 0.10	0.73 ± 0.04	2.10 ± 0.14	3.30 ± 0.37
LLCL7	0.33 ± 0.01	0.50 ± 0.02	0.70 ± 0.03	2.00 ± 0.18	4.30 ± 0.41
LLCP6	0.30 ± 0.02	0.43 ± 0.05	-	1.80 ± 0.06	-
LLCP14	0.29 ± 0.02	0.42 ± 0.02	-	1.90 ± 0.09	-
LLCL3CP3	0.31 ± 0.01	0.50 ± 0.03	-	2.00 ± 0.20	-
LLCL3CP6	0.33 ± 0.01	0.51 ± 0.07	-	1.80 ± 0.11	4.40 ± 0.33
LLCL7CP14	0.30 ± 0.01	0.45 ± 0.03	-	1.90 ± 0.11	4.40 ± 0.14

Table 5 The elongation at break of LL and LL/clay composite fibres as % strain.

Samples	Draw Ratio				
	1 Asspun	5	6	10	15
LL	1200 ± 36	120 ± 20	61 ± 6	14.84 ± 0.70	6.25 ± 0.36
LLCL3	1100 ± 100	110 ± 30	65 ± 10	13.81 ± 0.77	9.43 ± 1.90
LLCL7	900± 130	130 ± 10	70 ± 10	14.67 ± 1.38	7.80 ± 0.91
LLCP6	1200 ± 110	130 ± 30	-	14.05 ± 0.83	-
LLCP14	1300 ± 190	130 ± 16	-	13.89 ± 0.84	-
LLCL3CP3	1100 ± 110	100 ± 20	-	15.49 ± 1.76	-
LLCL3CP6	1100 ± 150	100 ± 20	-	15.74 ± 1.61	6.98 ± 0.81
LLCL7CP14	1100 ± 60	120 ± 20	-	14.88 ± 1.44	6.69 ± 0.51

List of Figure Captions

- Figure 1 XRD patterns of pristine clay (OMMT), LDPE-clay composites containing different amount of clay without compatibilizer (LLCL3 and LLCL7) and that with compatibilizer (LLCL3CP6 and LLCL7CP14). Vertical line is the peak position of OMMT for a easy comparison.
- Figure 2 SEM images internal structure of LLDPE fibres. (a) asspun, (b) DR10, (c) DR15 with draw direction left to right.
- Figure 3 SEM images internal structure of LLCL7 fibres. (a) asspun, (b) DR10, (c) DR15 with draw direction left to right.
- Figure 4 SEM images internal structure of LLCL7 CP14 fibres. (a) asspun, (b) DR10, (c) DR15 with draw direction left to right.
- Figure 5 Representative stress strain curves of neat and composite fibres containing 3 phr clay. (a) Asspun (DR1), (b) DR 5, (c) DR10 and (d) DR15.
- Figure 6 Representative stress strain curves of neat and composite fibres containing 7 phr clay. (a) Asspun (DR1), (b) DR5, (c) DR10 and (d) DR15.
- Figure 7 (a) The asspun polymer, one partially exfoliated clay assembly loosely connected to two spherulites, themselves loosely connected to each other.
(b) The high DR, one partially exfoliated clay assembly, but now oriented in the fibre direction, loosely connected to an array of tightly tied, oriented, crystal lamellae.

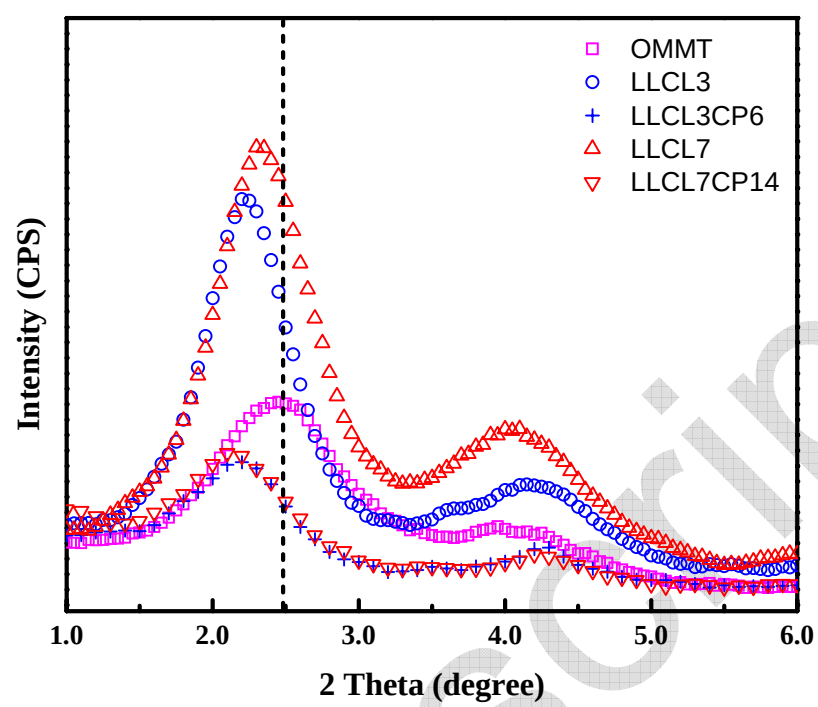


Figure 1

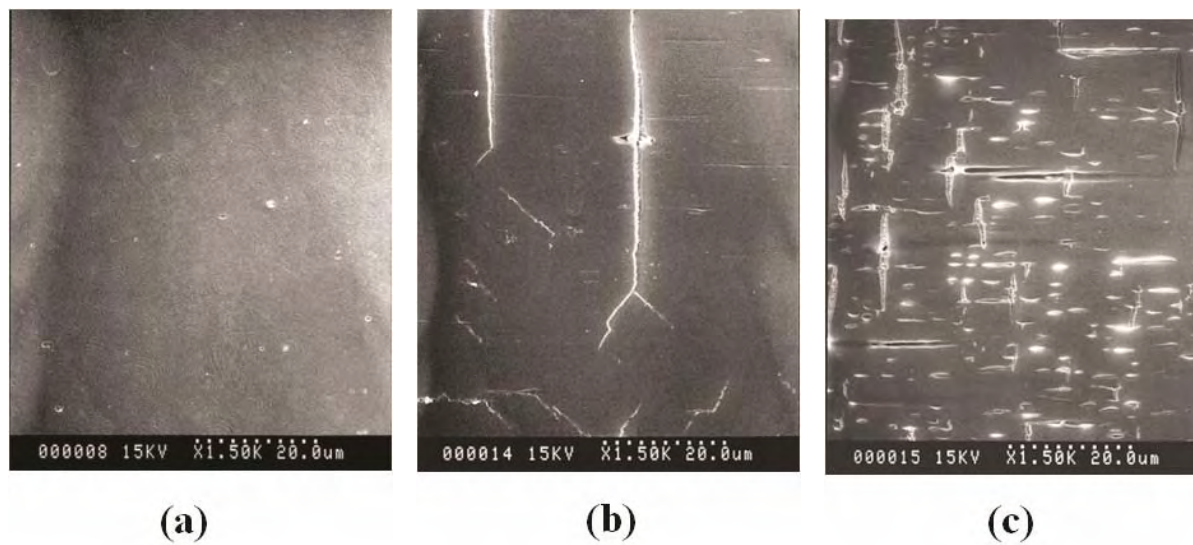


Figure 2

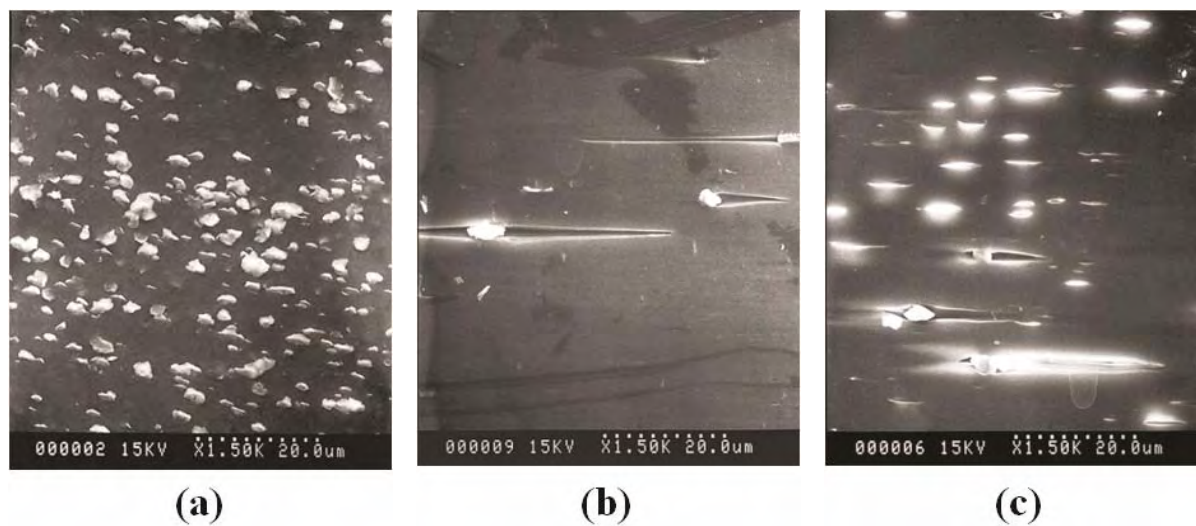


Figure 3

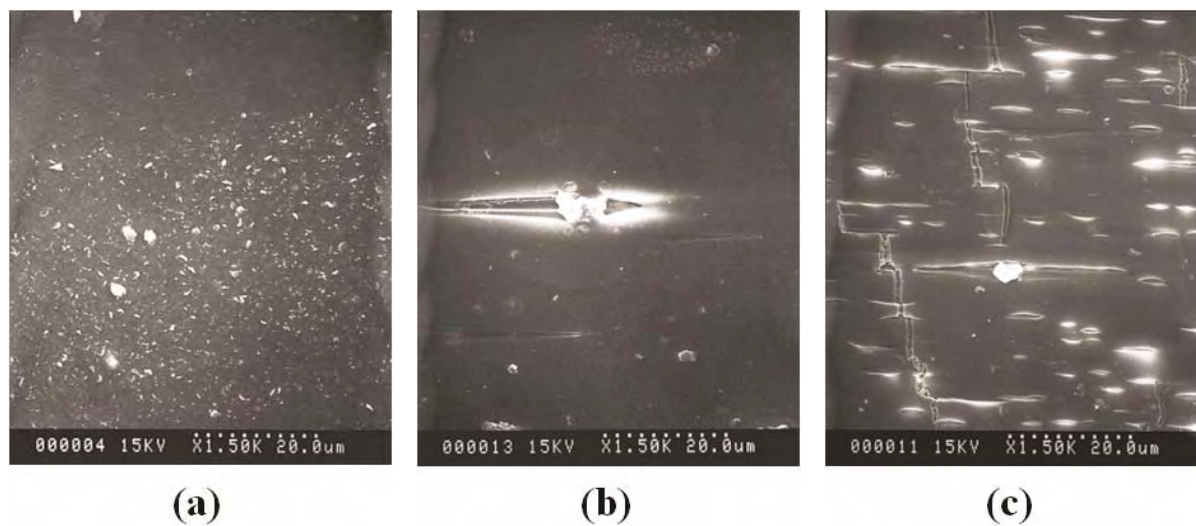


Figure 4

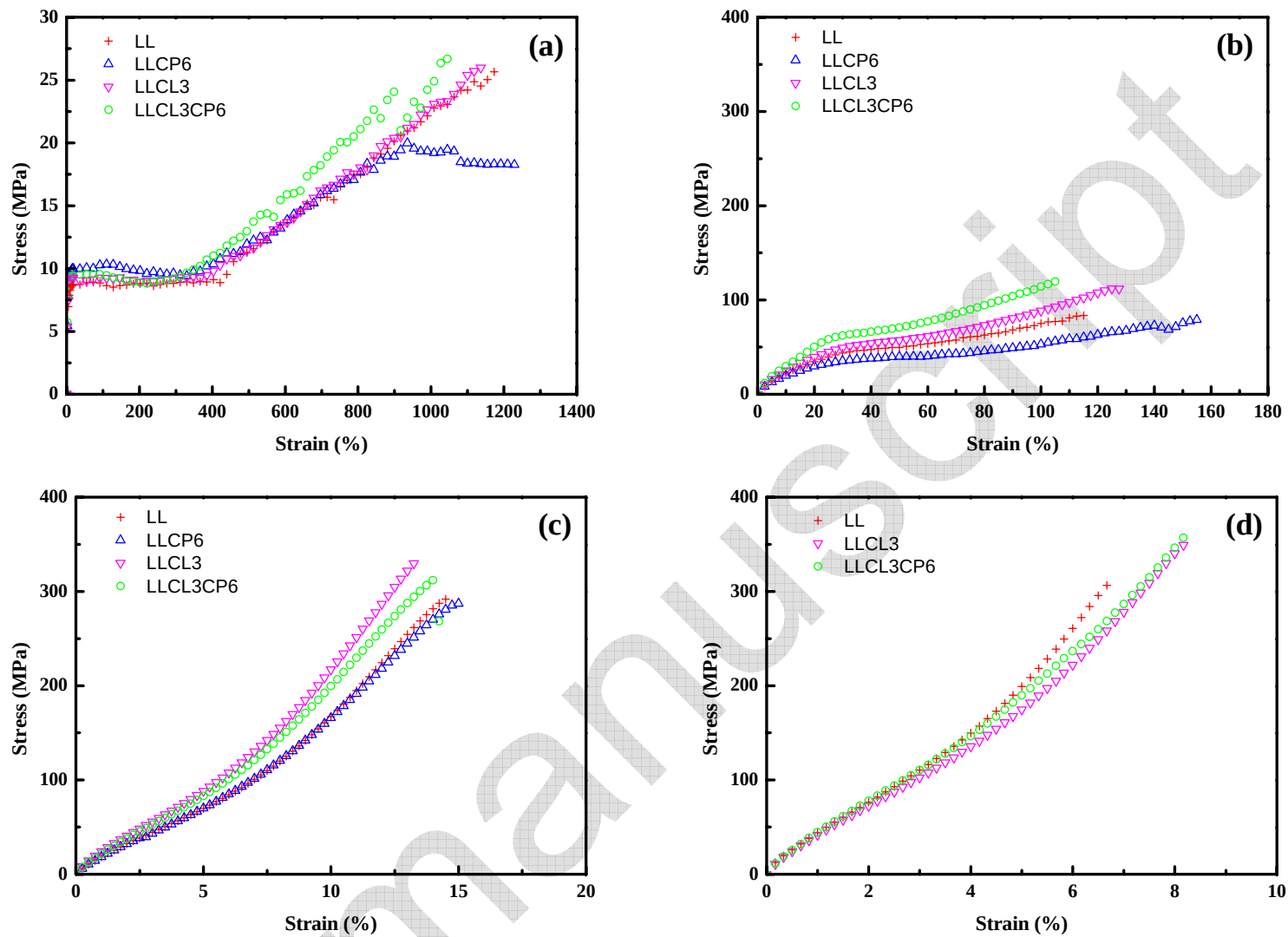


Figure 5

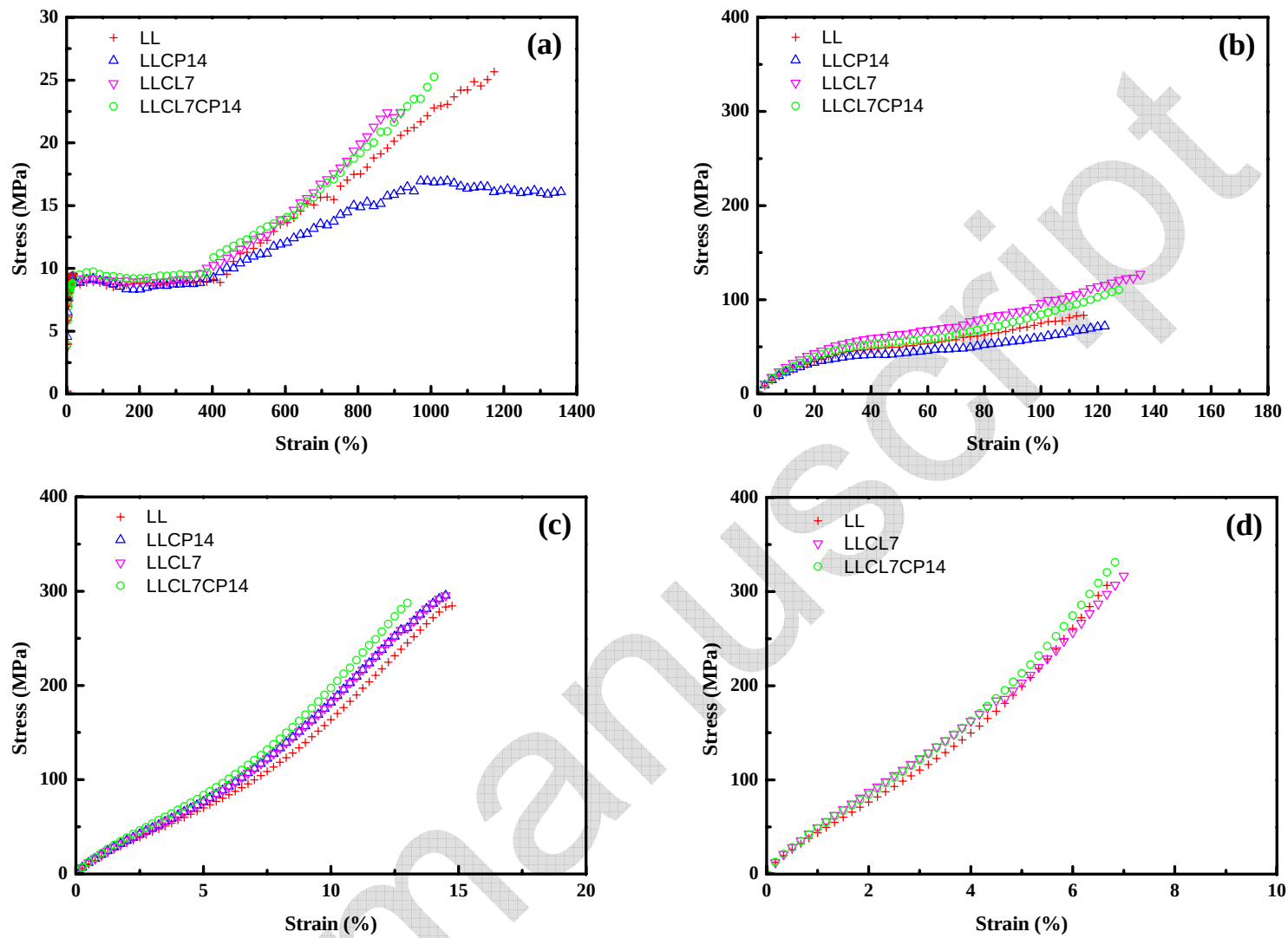


Figure 6

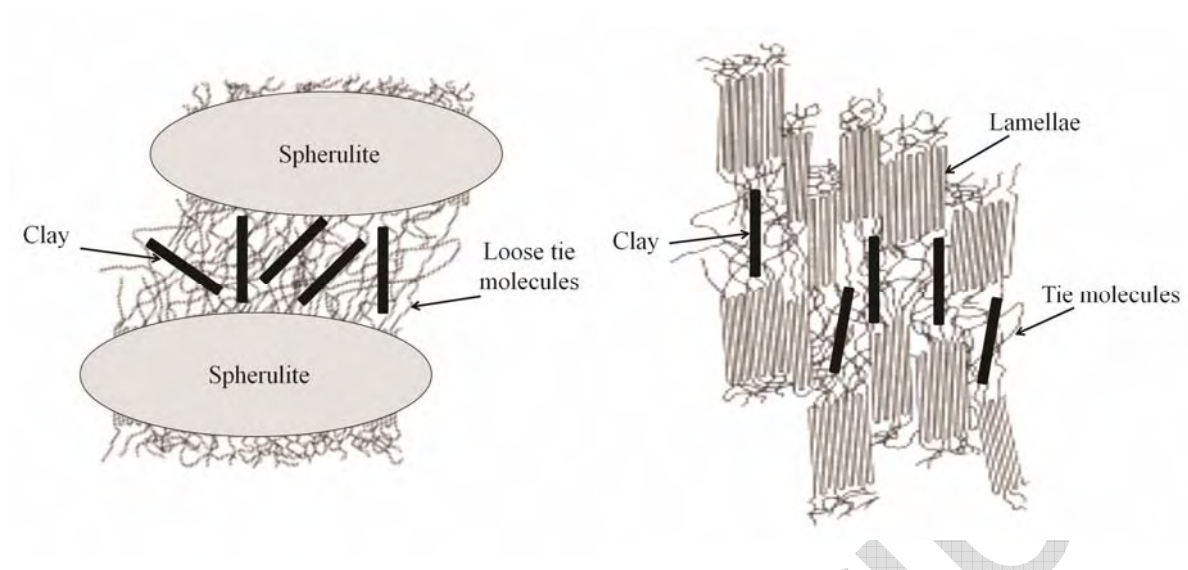


Figure 7