



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาธรรมชาติของการเกิดและโครงสร้างของตำหนิที่เกิดขึ้น
ในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการยืดอย่างมาก

โดย
ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย

สิงหาคม 2549

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาธรรมชาติของการเกิดและโครงสร้างของตำหนิที่เกิดขึ้น
ในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการยืดอย่างมาก

โดย
ทวิชัย อมรศักดิ์ชัย
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆ ◆

1

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ประจำปีงบประมาณ 2545 ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดลที่ได้สนับสนุนงานวิจัยในรูปแบบของ สาธารณูปโภคต่าง ๆ และคณะวิทยาศาสตร์ที่ได้ให้การสนับสนุนในด้านสถานที่ และเครื่อง Atomic Force Microscope ผ่านโครงการความเป็นเลิศด้านยาง

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณนักศึกษาทุกท่านตั้งแต่ระดับปริญญาตรี โท และเอก ที่มีส่วนเกี่ยวข้องในโครงการ หรือโครงการวิจัย ที่ได้ช่วยให้แนวคิดต่าง ๆ บรรลุผลสำเร็จ โดยเฉพาะนายณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ และนางสาวศิริพรรณ จันทราสกุล และขอขอบคุณโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (คปก.) สกว. ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนนายณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ นอกจากนี้ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ Professor Fumitaka Horii และ Associate Professor Hironori Kaji แห่งมหาวิทยาลัยเกียวโต ที่มีส่วนร่วมในการวิจัย และวิเคราะห์ผลทางด้าน solid-state ^{13}C NMR

สารบัญ

Executive Summary	i
กิตติกรรมประกาศ	ii
สารบัญรูป	iv
สารบัญตาราง	ix
คำย่อและสัญลักษณ์	x
บทคัดย่อ	xi
บทนำ	1
เส้นใยพอลิเอทิลีนมอดุลัสสูง	3
เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากกระบวนการสลาย	5
การประยุกต์ใช้เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง	6
เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากกระบวนการหลอมเหลว	8
โครงสร้างของงานวิจัย	10
การทดลอง	11
1. วัสดุ	11
2. การเตรียมแผ่นพอลิเอทิลีน	11
3. การเตรียมพอลิเอทิลีนผสม	11
4. การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของตัวอย่าง	12
5. การศึกษาพฤติกรรมการดึงยึด	12
6. การศึกษาโครงสร้างภายในด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน	12
7. การวิเคราะห์โครงสร้างภายในด้วย AFM	13
8. การศึกษาตัวอย่างด้วย solid state ^{13}C NMR	13
9. การเตรียมเส้นใยต่อเนื่อง	13
10. การเตรียมพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต	14
11. การวัดสมบัติเชิงกลของเส้นใย	14
ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง	15
1. อิทธิพลของการทำให้เย็นตัวต่อความเป็นผลึกของพอลิเอทิลีน	15
2. พฤติกรรม การดึงยึดของพอลิเอทิลีนที่อุณหภูมิสูง	18
3. ธรรมชาติในการเกิดตำหนิ	21
4. การศึกษาสมบัติในแต่ละตำแหน่งของตำหนิด้วยอะตอมมิคฟอร์ซไมโครสโกปี (AFM)	31
5. การศึกษาตัวอย่างที่ผ่านการดึงด้วย solid-state ^{13}C NMR	38
6. กลไกการเกิดตำหนิ และโครงสร้างของตำหนิ	52
7. การผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงแบบต่อเนื่อง	54
7.1 การสร้างอุปกรณ์ให้ความร้อนสำหรับการดึงเส้นใย	54
7.2. เส้นใยพอลิเอทิลีนจากพอลิเอทิลีนผสม	56
7.3. เส้นใยพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต	58
สรุปผลการทดลอง	66
เอกสารอ้างอิง	67

สารบัญรูป

รูปที่ 1	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง	1
รูปที่ 2	ลักษณะการวางตัวของเส้นใยพอลิเอทิลีนในผลึก.....	2
รูปที่ 3	แสดงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของพอลิเอทิลีนจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว (ซ้าย) และโครงสร้างสเฟียรูไลต์ของพอลิเมอร์ที่พบในของแข็งทั่วไป (ขวา).....	3
รูปที่ 4	การเปลี่ยนแปลงการวางตัวของแกนสายโซ่พอลิเมอร์เมื่อพอลิเมอร์ถูกยืดออก (ทิศการดึงอยู่ในแนวซ้าย-ขวา).....	3
รูปที่ 5	การเปลี่ยนแปลงของมอดูลัสของพอลิเอทิลีนกับอัตราส่วนการดึงยืด	4
รูปที่ 6	ระดับการเรียงตัวของสายโซ่ และระดับการยืดออกของสายโซ่แบบต่าง ๆ.....	4
รูปที่ 7	ระดับการพันกันของสายโซ่ในของแข็งที่เกิดจากการตกผลึกของพอลิเมอร์หลอมเหลว และสารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ	5
รูปที่ 8	แผนผังกระบวนการเจลสปinning เพื่อผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง.....	5
รูปที่ 9	สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงที่ผลิตจากกระบวนการเจลสปinning	6
รูปที่ 10	ความสัมพันธ์ระหว่างราคา และประสิทธิภาพของเส้นใยพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ	6
รูปที่ 11	ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง	7
รูปที่ 12	ลักษณะตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิพรอพิลีนที่ยืด 7 เท่า (a) และ 8.3 เท่า (b) ของความยาวเริ่มต้น.....	9
รูปที่ 13	ลักษณะตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิเอทิลีน 3 เกรดที่ยืด (a) 35 เท่า, (b) 33 เท่า และ (c) 55 เท่า ของความยาวเริ่มต้น.....	9
รูปที่ 14	การเปลี่ยนแปลงของมอดูลัสกับอัตราส่วนการดึงยืดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเมทัลโลซีน	10
รูปที่ 15	ลักษณะ และขนาดของตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาพฤติกรรมการดึงยืด	12
รูปที่ 16	การเตรียมตัวอย่างสำหรับการศึกษากับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน.....	13
รูปที่ 17	แผนภาพเครื่องมือเตรียมเส้นใยแบบต่อเนื่อง	14
รูปที่ 18	DSC thermograms ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ คือ เย็นตัวอย่างช้า ๆ (SC, n), เย็นตัวอย่างปานกลาง (M, ค) และเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Q, จ). (a) เกรด 1600J, (b) เกรด 2208J, (c) เกรด 5000S, (d) เกรด 6200B.	16
รูปที่ 19	พฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนในขั้นตอนที่ 2 ที่อุณหภูมิ 75°C ของพอลิเอทิลีน เกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการทำให้เย็นตัว 3 แบบ (a) เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Q), (b) เย็นตัวอย่างปานกลาง (M) และ (c) เย็นตัวอย่างช้า ๆ.(SC)	19

รูปที่ 20	ตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืด 13 เท่าของความยาวเริ่มต้น (ขวา) และภาพวาดลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้น (ซ้าย).....	21
รูปที่ 21	ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 13 เท่า (a), 14 เท่า (b) และ 16 เท่า (c).....	22
รูปที่ 22	ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 25 เท่า (a), 26.3 เท่า (b) และ 28.5 เท่า (c).....	23
รูปที่ 23	ภาพ SEM แสดงตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 17 เท่า (a), 21 เท่า (b), 24.5 เท่า (c) และพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 24.5 เท่า (d), 26.3 เท่า (e) และ 28.5 เท่า (f).....	25
รูปที่ 24	ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 17 เท่า (a), 21 เท่า (b), 24.5 เท่า (c) และพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 24.5 เท่า (d), 26.3 เท่า (e) and 28.5 เท่า (f).....	26
รูปที่ 25	ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนผสมระหว่างเกรด 6200B:2208J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q ในอัตราส่วน 90:10 และถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 15.5 เท่า (a), 17 เท่า (b), 18.5 เท่า (c) และในอัตราส่วน 50:50 ที่ถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 17.3 เท่า (d), 21 เท่า (e) and 24.7 เท่า (f). และในอัตราส่วน 10:90 ที่ถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 19 เท่า (g), 24.3 เท่า (h) and 26.5 เท่า (i).....	28
รูปที่ 26	ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนผสมระหว่างเกรด 6200B:1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q ในอัตราส่วน 90:10 และถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 18 เท่า (a), 20 เท่า (b), 22.5 เท่า (c) และในอัตราส่วน 50:50 ที่ถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 20 เท่า (d), 23 เท่า (e) and 26.5 เท่า (f). และในอัตราส่วน 10:90 ที่ถูกดึงให้ยืดออกจากอัตราส่วนการดึงยืด 21.5 เท่า (g), 24.5 เท่า (h) and 28.5 เท่า (i).....	30
รูปที่ 27	ภาพ AFM ของตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีน.....	32
รูปที่ 28	กราฟ contact force ของยางธรรมชาติ (NR) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LLDPE) และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE).....	32

รูปที่ 29	ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 9 เท่า (ยังไม่เกิดตำหนิ) ภาพบน และล่าง แสดง force plot ที่มีลักษณะเหมือนกัน สำหรับบริเวณเครื่องหมาย + ในแต่ละภาพของความสูงด้านซ้ายมือ34
รูปที่ 30	ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 16 เท่า (เกิดตำหนิแล้ว) ภาพบน และล่าง แสดง force plot ที่มีลักษณะแตกต่างกันอย่างมาก สำหรับบริเวณเครื่องหมาย + ในบริเวณ band และ pocket ของตำหนิที่เห็นในภาพความสูงด้านซ้ายมือ35
รูปที่ 31	ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 16 เท่า (เกิดตำหนิแล้ว) จากหลาย ๆ บริเวณในตัวอย่าง เพื่อแสดงให้เห็นว่าสามารถสร้างภาพ force volume ขึ้นมาได้ในลักษณะเดียวกันกับที่แสดงในรูปที่ 3037
รูปที่ 32	^{13}C NMR สเปกตรัม ของพอลิเอทิลีนที่บันทึกด้วยโปรแกรมพัลส์ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะให้ความเข้มของสัญญาณในแต่ละตำแหน่งแตกต่างกัน โดยสเปกตรัมด้านบนใช้โปรแกรมแบบ CP และด้านล่าง DP39
รูปที่ 33	(a) แสดง ^{13}C NMR สเปกตรัมของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึด 9 (DPE9) 12 (DPE12) และ 16 เท่า (DPE16) บันทึกด้วยโปรแกรมพัลส์แบบ CP (b) ภาพขยายบริเวณฐานของสเปกตรัม40
รูปที่ 34	พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ศึกษาด้วย CPT1 pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึด 16 เท่า41
รูปที่ 35	พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย saturation recovery pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึด 16 เท่า41
รูปที่ 36	พฤติกรรม ^{13}C spin-spin relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย spin-echo pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึด 16 เท่า42
รูปที่ 37	^{13}C DD/MAS NMR สเปกตรัมแบบ partially relaxed บันทึกด้วยพัลส์เดี่ยว 90 องศา (single pulse) ใช้ recycle delay เท่ากับ 0.5 วินาที และแยกด้วย Lorentzian curve ที่ตำแหน่ง 33.25 ppm สำหรับตัวอย่างที่มีอัตราส่วนการดึงยึด 9 (a) 12 (b) และ 16 เท่า (c)43
รูปที่ 38	การวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึด 9 เท่า (บน) และ 16 เท่า (ล่าง)44

รูปที่ 39	พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ศึกษาด้วย CPT1 pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 31 เท่า.....	45
รูปที่ 40	พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย saturation recovery pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 31 เท่า.....	45
รูปที่ 41	พฤติกรรม ^{13}C spin-spin relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย spin-echo pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 31 เท่า.....	46
รูปที่ 42	การวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 31 เท่า.....	46
รูปที่ 43	อิทธิพลของอัตราส่วนการดิงยัดต่อ T_{1c} ที่ยาวที่สุดของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ.....	49
รูปที่ 44	อิทธิพลของอัตราส่วนการดิงยัดต่อ T_{1c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐานซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.53 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ.....	50
รูปที่ 45	อิทธิพลของอัตราส่วนการดิงยัดต่อ T_{2c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็น interfacial component ซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.53 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ.....	50
รูปที่ 46	อิทธิพลของอัตราส่วนการดิงยัดต่อ T_{2c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐานของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ.....	51
รูปที่ 47	แบบจำลองการเกิดตำหนิในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (a) และน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (b) แนวเส้นประ คือ แนวอ้างอิงบนตัวอย่าง ที่จะมีระยะเพิ่มขึ้นเมื่อตัวอย่างถูกยืดออก แนวเส้นขนาน คือ แนวไฟบริลที่เกิดขึ้น แถวกลางคือ จุดที่เริ่มเกิดตำหนิ แถวสุดท้าย แสดงการพัฒนาของตำหนิเมื่อตัวอย่างถูกยืดให้มีความยาวเพิ่มขึ้นอีก.....	53
รูปที่ 48	แสดงอุปกรณ์ให้ความร้อนแบบร่องโลหะร้อน (บน) แบบให้ความร้อนด้วยของเหลวร้อน (กลาง) และแบบร่องโลหะร้อนที่ติดตั้งอยู่บนขาตั้ง ในลักษณะพร้อมใช้งาน (ล่าง)	55
รูปที่ 49	สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนเกรดเดียว (○, ⊙) และพอลิเอทิลีนผสม (+)	57
รูปที่ 50	พฤติกรรมภายใต้แรงดึงของเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ดีที่สุดที่ผลิตได้ในงานวิจัย (---) เปรียบเทียบกับเส้นใยพอลิเอทิลีนที่จำหน่ายในท้องตลาด (—)	58
รูปที่ 51	พฤติกรรมการดิงยัดของเส้นใย as-spun ของพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต.....	59
รูปที่ 52	สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิตที่มีอัตราส่วนการดิงยัดต่าง ๆ +: HDPE, □: HDPE + 1%เคลย์, △: HDPE + 3%เคลย์, ○: HDPE + 6%เคลย์.....	60

- รูปที่ 53 กราฟแสดงความแข็งแรงที่มอดูลัสต่าง ๆ ของเส้นใยพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิตที่มีอัตราการจัดเรียงต่างกัน $\square$: HDPE, $\square$: HDPE + 1%เคลย์, $\triangle$: HDPE + 3%เคลย์, $\circ$: HDPE + 6%เคลย์61
- รูปที่ 54 กราฟระหว่างแรง และการยืดออกของเส้นใยพอลิเอทิลีน ($\bullet$, $\blacktriangle$) เทียบกับพอลิเอทิลีน - 6% เคลย์คอมพอสิต ($\circ$, $\triangle$) ที่มีอัตราการจัดเรียง 20X ($\blacktriangle$, $\triangle$) and 25X ($\bullet$, $\circ$)62
- รูปที่ 55 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาในแนวนอนเส้นใยของเส้นใยชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนเกรด 5000S; (a) $\lambda = 10$, (b) $\lambda = 25$ และพอลิเอทิลีน + 1% เคลย์ (c) $\lambda = 10$, (d) $\lambda = 25$62
- รูปที่ 56 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาในแนวนอนเส้นใยของเส้นใยชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตจากคอมพอสิตพอลิเอทิลีน - 3% เคลย์; (a) $\lambda = 10$, (b) $\lambda = 25$ และ (c) $\lambda = 30$, และพอลิเอทิลีน - 6% เคลย์ (d) $\lambda = 10$, (e) $\lambda = 25$. และ (f) $\lambda = 35$63
- รูปที่ 57 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใยต่าง ๆ ที่ดึงไปที่อัตราส่วนการดึงยืดสูงสุด (a) HDPE at $\lambda=25$, 1000X; (b) HDPE + 1%OMMT at $\lambda=25$, 2000X; (c) HDPE + 3%OMMT at $\lambda=30$, 2000X; (d) HDPE + 6%OMMT at $\lambda=35$, 2000X.....64
- รูปที่ 58 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง และรากที่สองของมอดูลัสของเส้นใยต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง $\square$: HDPE, $\square$: HDPE + 1%OMMT, $\diamond$: HDPE + 3%OMMT, $\circ$: HDPE + 6%OMMT.....65
- รูปที่ 59 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง และรากที่สองของมอดูลัสของเส้นใยต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ -55°C $\square$: HDPE, $\square$: HDPE + 1%OMMT, $\diamond$: HDPE + 3%OMMT, $\circ$: HDPE + 6%OMMT.....65

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1	สมบัติทางทฤษฎี และค่าที่วัดได้จริงของเส้นใยพอลิเมอร์บางชนิด	2
ตารางที่ 2	พอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิจัย	11
ตารางที่ 3	น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิจัย	11
ตารางที่ 4	สมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ	18
ตารางที่ 5	อัตราการดึงยึดสูงสุดของพอลิเอทิลีนแต่ละเกรด ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ	20
ตารางที่ 6	ความชันของกราฟ contact force ที่ได้จากวัสดุต่าง ๆ ที่แสดงในรูปที่ 28	33
ตารางที่ 7	ความชันของกราฟ contact force และค่าแรงยึดติดสำหรับตำแหน่งต่าง ๆ ของพื้นผิว หรือตำแหน่งที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีน 6200B ที่ดึงยึด 9 เท่า และ 16 เท่า	33
ตารางที่ 8	ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึดต่าง ๆ	47
ตารางที่ 9	ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึดต่าง ๆ	47
ตารางที่ 10	ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด KM490K ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยึดต่าง ๆ	48
ตารางที่ 11	สมบัติเชิงกลสูงสุดของเส้นใยพอลิเอทิลีนต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้องที่ทำนายได้	66

คำย่อและสัญลักษณ์

AFM	Atomic Force Microscopy
^{13}C NMR	Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance
CP	Cross polarisation
DP	Direct polarisation
DSC	Differential Scanning Calorimetry
GPa	Giga Pascal
HDPE	High Density Polyethylene
LLDPE	Linear Low Density Polyethylene
MAS	Magic angle spinning
MPa	Mega Pascal
MW	Molecular weight
OMMT	Organically Modified Montmorillonite
PE	Polyethylene
ppm	part per million
SEBS	Styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer
SEM	Scanning Electron Microscope
T_{1c}	Longitudinal or spin-lattice relaxation time
T_{2c}	Transverse or spin-spin relaxation time
XRD	X-ray diffraction
λ	Draw ratio
E	Modulus
σ	Tensile strength
μm	micrometer
μs	microsecond

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้ เป็นความพยายามที่จะเพิ่มประโยชน์การใช้งานพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงในการผลิตเส้นใยที่มีสมบัติเชิงกล หรือความแข็งแรงสูง ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว การดึงพอลิเอทิลีนให้เป็นเส้นใยที่มีความแข็งแรงสูงนั้นถูกจำกัดด้วยการเกิดตำหนิขึ้นในโครงสร้างของเส้นใย ตำหนิเหล่านี้ นอกจากจะจำกัดการดึงอัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดแล้ว ยังจำกัดความแข็งแรงของเส้นใยได้อีกด้วย ดังนั้นหากสามารถเข้าใจการเกิดตำหนิในเส้นใยได้ อาจนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ในการผลิตเส้นใยให้มีความแข็งแรงสูงขึ้นกว่าเดิมได้ ตำหนิที่กล่าวถึงนี้ เป็นตำหนิขนาดใหญ่ซึ่งสามารถสังเกตเห็นภายใต้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนในตัวอย่างที่ผ่านการกัดด้วยกรด แนวทางในการวิจัยของโครงการเริ่มจากการศึกษาธรรมชาติของตำหนิเหล่านี้ ในตัวอย่างพอลิเอทิลีนบางเกรดจากแหล่งผลิตภายในประเทศ โดยตัวอย่างเหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน จากการศึกษาพบว่า ตำหนิดังกล่าวนี้เกิดขึ้นในทุกตัวอย่างพอลิเอทิลีน โดยพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะเกิดตำหนิที่อัตราส่วนการดึงยืดไม่สูงมาก และอัตราส่วนการดึงยืดที่เริ่มเกิดตำหนินี้ จะเลื่อนไปที่ค่าสูงขึ้นเมื่อพอลิเอทิลีนมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง โดยตำหนิที่เกิดขึ้นในทุก ๆ ตัวอย่างจะมีลักษณะที่คล้ายกัน คือ ประกอบด้วยแถบที่วางตัวตั้งฉากกับทิศของการดึงหรือแกนของเส้นใย สลับกับช่องที่ถูกกรัดกัดออกไป เมื่อเริ่มเกิดตำหนิ ระยะระหว่างแถบที่วางตัวตั้งฉากนี้จะมีค่าที่เท่ากันในทุก ๆ ตัวอย่างที่ประมาณ 4-5 ไมครอน เมื่อตัวอย่างถูกดึงออกให้มีความยาวเพิ่มขึ้น พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีระยะระหว่างแถบนี้เพิ่มมากขึ้น ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น ระยะระหว่างแถบจะค่อนข้างคงที่ ไม่เปลี่ยนแปลง หรือเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อตัวอย่างถูกยืดออกให้มีความยาวเพิ่มขึ้น ผลจากการศึกษาโครงสร้างด้วย Atomic Force Microscope (AFM) โดยพหุติกรรมเชิงกลในแต่ละพื้นที่ของตำหนิ ทำให้เชื่อได้ว่า บริเวณแถบนั้น เป็นบริเวณที่ถูกยืดน้อยกว่าบริเวณช่องระหว่างแถบ ในการศึกษาพฤติกรรมของโมเลกุลโดยเฉลี่ยด้วย solid state ^{13}C -NMR โดยการวัด relaxation time ของอะตอมคาร์บอนในบริเวณต่าง ๆ พบว่า สามารถแยกชนิดของคาร์บอนได้ถึงอย่างน้อย 7-8 ชนิด ขึ้นกับอัตราส่วนการดึงยืด โดยในการนี้พบว่ามีองค์ประกอบใหม่ที่ยังไม่เคยมีการรายงาน และได้เสนอว่าเป็นส่วนของสายโซ่ที่ถูกดึงออกให้ตึง และพาดผ่านบริเวณที่ไม่เป็นผลึก นอกจากนี้ยังพบว่าพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักสูง จะมี longitudinal relaxation time ของโมเลกุลในผลึกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อตัวอย่างถูกดึงยืด ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงมา จะมีอัตราการเพิ่มขึ้นของ longitudinal relaxation time ต่ำลงตามลำดับ ผลดังกล่าวนี้ ชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างภายในของพอลิเอทิลีนที่ผ่านการดึงยืดนี้ ค่อนข้างซับซ้อนกว่าปกติมาก และโมเลกุลมีการตอบสนองโดยการเปลี่ยนแปลงตามแรงดึง เช่น โมเลกุลตึง หรือผลึกมีขนาดยาวขึ้น ได้แตกต่างกัน ซึ่งผลการทดลองต่าง ๆ ที่ได้ นำไปสร้างแบบจำลองการเกิดตำหนิ และได้นำความรู้ด้านกลไกนี้ ไปใช้ในการชะลอการเกิดตำหนิ โดยทดสอบด้วยการใช้พอลิเมอร์ผสมระหว่างน้ำหนักโมเลกุลสูง และน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เพื่อผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงอย่างต่อเนื่อง พบว่าพอลิเมอร์ผสมสามารถดึงยืดได้มากกว่าพอลิเมอร์เกรดใดเกรดหนึ่ง และได้เส้นใยที่ได้มีสมบัติเชิงกลสูงชันมาก นอกจากนี้แล้ว ยังได้ทดสอบการยับยั้งการเกิดตำหนิ โดยการใช้ออร์กาโนเคลย์ ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นบาง ใส่ลงไปในพอลิเอทิลีน เพื่อควบคุมพฤติกรรมการดึงยืด พบว่า สามารถเพิ่มอัตราส่วนการดึงยืดได้อย่างมาก แนวโน้มของมอดูลัสยังคงเดิม แต่ได้ค่าสูงสุดเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความแข็งแรงเพิ่มขึ้นอย่างมากในการศึกษาโครงสร้างภายใน พบว่าเส้นใยที่มีออร์กาโนเคลย์เป็นองค์ประกอบนี้ ไม่เกิดตำหนิชนิดที่กล่าวถึงข้างต้น มีเพียงรอยแตกขนาดเล็กบ้างเท่านั้น การที่ตำหนิถูกยับยั้งไม่ให้เกิดขึ้นนี้ ทำให้เส้นใยยืดได้มากในระหว่างการทดสอบ ดังนั้น ความแข็งแรงที่วัดได้จึงสูงขึ้นอย่างมาก ได้มีการนำแนวทางในการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูงจากพอลิเมอร์ผสมไปขยายผลต่อ โดยการผลิตคอมพอสิตสำหรับเป็นวัสดุกันกระสุน (ร่วมกับวัสดุอื่น) ซึ่งได้ผลดีเป็นที่น่าพอใจ

Abstract

This research project is an attempt to make more benefit on using high density polyethylene (HDPE) in making strong fiber. Generally, drawing of HDPE into strong fiber is limited by the formation of defect in the fiber. The defect not only limits the maximum draw ratio but also limits the strength of the fiber. In order to reduce, delay or even suppress the formation of this defect, it is essential to understand the nature of it and, if possible, formation mechanism. In this project, the nature of this defect was studied in some HDPEs of different molecular weights (MW) from local source. It was found that the defect was formed in all HDPEs studied at a certain draw ratio, depending on MW. The higher the MW, the lower the draw ratio at which defect was formed. The defect contains bands orienting perpendicular to drawing direction and etched pockets between bands. At the formation point, the bands separation is about 4-5 μm for all HDPEs. When the sample was further drawn, HDPE with higher MW would have larger separation while for the lower MW the separation remains roughly constant. AFM was used to study local mechanical properties of band and etched pocket. It is suggested that heterogeneous deformation had occurred and etched pocket is the area the material deformed more. Solid state ^{13}C -NMR was used to study average molecular dynamic of carbon atom in different regions in the sample. It was found that, by using relaxation times as criterions, 7-8 components can be separated depending upon draw ratio. A new component, which hasn't been reported, was found in this work. It is proposed that this component is composed of chains that are stretched taut and traverse non-crystalline region. In addition, it was also found that the longitudinal relaxation time of crystalline region in high MW HDPE increased sharply with increasing draw ratio. The change became less for lower MW. These results indicate a very complex structure of drawn HDPE. Molecules in HDPE with different MWs respond differently to drawing. This information was used to deduce the mechanism of defect formation. The deduced mechanism was tested by preparing continuous fiber from HDPE blend of high and low MWs. It was found that this HDPE blend could be drawn to higher maximum draw ratio than neat HDPEs. As a result, fiber with higher modulus and tensile strength was obtained. In addition, alternative method was used to suppress the defect formation in the fiber. This was achieved by incorporating of organoclay into HDPE. Composite fibers were drawn to much higher draw ratio than fiber from neat HDPE. Therefore fibers with higher modulus and tensile strength were obtained. The most striking feature is that tensile strength of the composite fiber is much higher than that of neat HDPE. The knowledge acquired from this project has been put to test by making a sufficient amount of high modulus and tensile strength polyethylene fibers for fabrication of bulletproof composite armour. The test was very satisfactory.

บทนำ

พอลิเอทิลีนเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ที่มีปริมาณการผลิต และการใช้สูงที่สุด สามารถผลิตได้ด้วยเทคโนโลยีที่ไม่สูงมาก ดังนั้นในแทบทุกประเทศที่มีอุตสาหกรรมปิโตรเคมี จะสามารถผลิตพอลิเอทิลีนได้เอง รวมทั้งประเทศไทย ซึ่งมีโรงงานที่ผลิตพอลิเอทิลีนอย่างน้อย 3 โรง โดยทั่วไปแล้วการใช้งานพอลิเอทิลีนนั้น มีการใช้ในหลายรูปแบบ โดยมักจะเกี่ยวข้องกับผลิตภัณฑ์ราคาถูก มีปริมาณการใช้สูง ดังรูปที่ 1



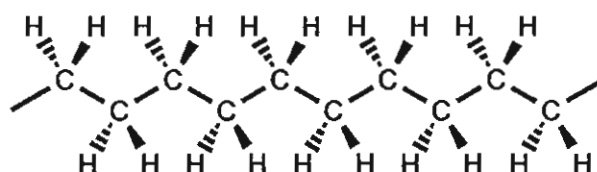
รูปที่ 1 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง

พอลิเอทิลีนผลิตจากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันของแก๊สเอทิลีน ดังสมการ

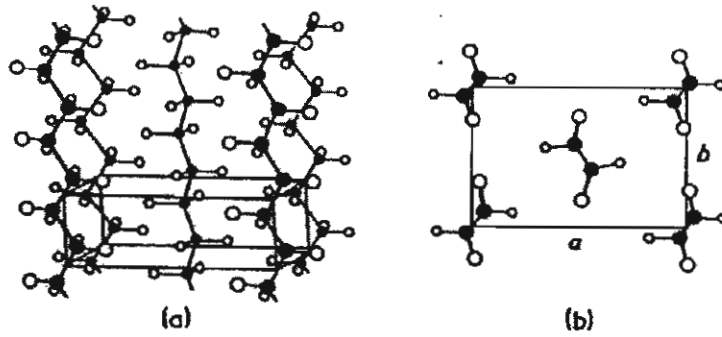


โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิต รวมทั้งการใช้มอนอเมอร์ร่วม ซึ่งอาจจะทำให้ได้ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ หรือ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น พอลิเอทิลีนเหล่านี้มีสมบัติเชิงกลแตกต่างกันไป และใช้ประโยชน์แตกต่างกัน ในโครงการวิจัยนี้ สนใจการใช้ประโยชน์พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ในรูปเส้นใย ซึ่งมีที่มาของความสนใจดังนี้

ธรรมชาติที่เป็นสายโซ่ตรง และมีความเป็นระเบียบสูงของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ทำให้โมเลกุลสามารถปรับตัวอยู่ในโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำที่สุดเป็นรูปซิกแซก ดังรูป



ดังนั้นพอลิเอทิลีนจึงสามารถตกผลึกได้ง่าย และมีโครงสร้างผลึกดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ลักษณะการวางตัวของสายโซ่พอลิเอทิลีนในผลึก

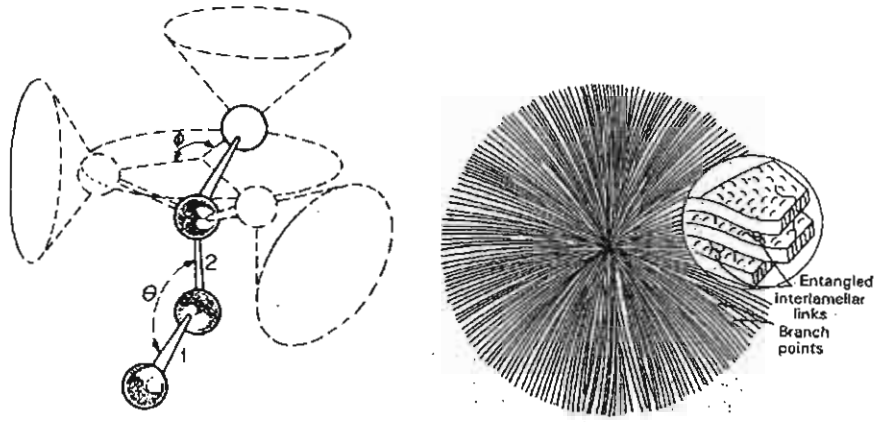
จากลักษณะของสายโซ่พอลิเอทิลีนในผลึกที่เรียงตัวขนานกัน ทำให้สามารถจินตนาการได้ง่ายว่า ผลึกจะมีสมบัติเชิงกลสูงมากในทิศทางขนานกับแกนโมเลกุล และถูกกำหนดด้วยสมบัติของพันธะโควาเลนต์ระหว่าง C-C และจำนวนสายโซ่ต่อพื้นที่หนึ่งตารางหน่วย นักวิทยาศาสตร์สามารถคำนวณได้ว่า ผลึกพอลิเอทิลีนมีสมบัติเชิงกล (มอดุลัส (E_h) และความแข็งแรง (σ_h)) ทางทฤษฎีที่สูงมาก ดังแสดงเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ด้วยหลักการคำนวณแบบเดียวกันในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติทางทฤษฎี และค่าที่วัดได้จริงของสายโซ่พอลิเมอร์บางชนิด

ชนิดของเส้นใย	ความหนาแน่น (g/cm^3)	E_h (GPa)	σ_h (GPa)	E (GPa) จากเทคนิคขั้นสูง	σ (GPa) จากเทคนิคขั้นสูง
PE	0.96-0.97	182-340	27.4-31.9	158.8-200	3.3-5.0
i-PP	0.91	41.2-49.0	14.7-17.2	17.7-21.6	0.64-1.28
PET	1.38	122-137	24.5-28.4	19.4-24.7	1.19-1.28
Nylon-6	1.14	183-263	28.3-31.9	5.2-19	1.0-1.71
Aramid	1.45	182-200	24.5-28.4		
Carbon	1.77-1.96	1060	100	822	5.3

จากตารางที่ 1 จะเห็นว่าสมบัติเชิงกลทางทฤษฎีของพอลิเอทิลีน และพอลิเมอร์หลายชนิดมีค่าที่สูงมาก และอยู่ในระดับที่ไม่ต่างกันมาก แต่เส้นใยที่มีการใช้งานโดยทั่วไปนั้น มีสมบัติเชิงกลที่ต่ำกว่านี้มาก ยกเว้นเส้นใยที่ผลิตด้วยเทคนิคขั้นสูง ซึ่งก็ยังมีความแข็งแรงต่ำกว่าค่าในทางทฤษฎีอยู่มาก โดยเฉพาะความแข็งแรง (σ)

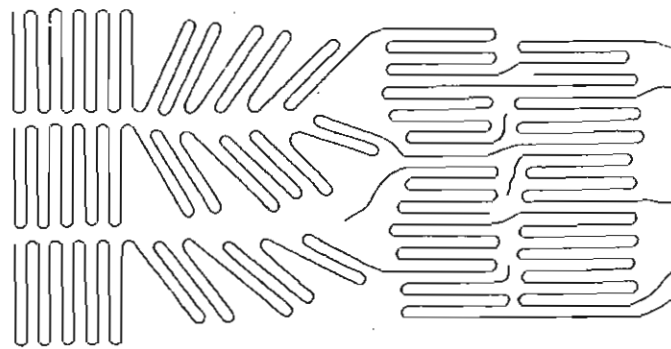
แม้ว่าจะสามารถคำนวณได้ว่า สมบัติเชิงกลในทางทฤษฎีของพอลิเอทิลีนจะสูงมาก แต่การผลิตพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง ก็ทำได้ไม่มากนัก ทั้งนี้ เนื่องจากการที่โมเลกุลของพอลิเอทิลีนมีความเรียบง่าย มีอะตอมขนาดเล็กของไฮโดรเจนเกาะอยู่ ดังนั้น โมเลกุลจึงสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ค่อนข้างง่าย และในการเกิดผลึกของแข็ง สายโซ่พอลิเอทิลีนจะพับไปพับมาเป็นโครงสร้างแบบแผ่น หรือลามลาร์ และประกอบกันเป็นสเฟียรูไลต์ ดังรูปที่ 3 ซึ่งทำให้ความแข็งแรงของพันธะโควาเลนต์ถูกเฉลี่ยออกไปในทุก ๆ ทิศทาง นอกจากนี้แล้ว ความเป็นอสัณฐานที่อยู่ระหว่างลามลาร์ ก็ทำให้สมบัติเชิงกลต่ำลงไปมาก



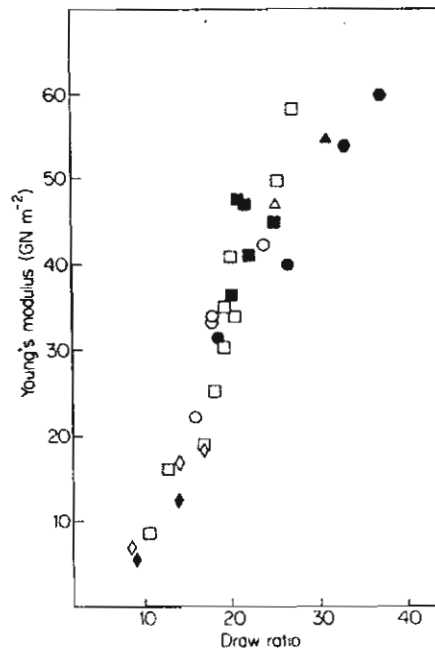
รูปที่ 3 แสดงการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของพอลิเอทิลีนจากการหมุนรอบพันธะเดี่ยว (ซ้าย) และโครงสร้างสเฟียรูไลต์ของพอลิเมอริกที่พบในของแข็งทั่วไป (ขวา)

เส้นใยพอลิเอทิลีนมอดุลัสสูง

เป็นที่ทราบกันมานานแล้วว่า สามารถเพิ่มความแข็งแรงของพอลิเมอริกให้เพิ่มขึ้นในแนวหนึ่งได้โดยการดึงเป็นเส้นใย สำหรับพอลิเอทิลีนก็เช่นกัน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายหลังการดึงเป็นเส้นใย แสดงดังรูปที่ 4 จะเห็นว่าภายหลังการดึง แกนโมเลกุลจะมีการเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกันกับแนวแกนเส้นใย ซึ่งเป็นที่มาของความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้น รูปที่ 5 แสดงมอดุลัสที่เพิ่มขึ้นของพอลิเอทิลีนเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มขึ้น จะเห็นว่า มอดุลัสของพอลิเอทิลีนเพิ่มขึ้นอย่างมาก จากค่าที่ต่ำกว่า 1 GPa ในพอลิเอทิลีนปกติ ไปถึงระดับหลายสิบ GPa ซึ่งมอดุลัสสูงสุดที่แสดงในรูปที่ 5 นั้นอยู่ในระดับใกล้เคียงกับอลูมิเนียม (70 GPa)

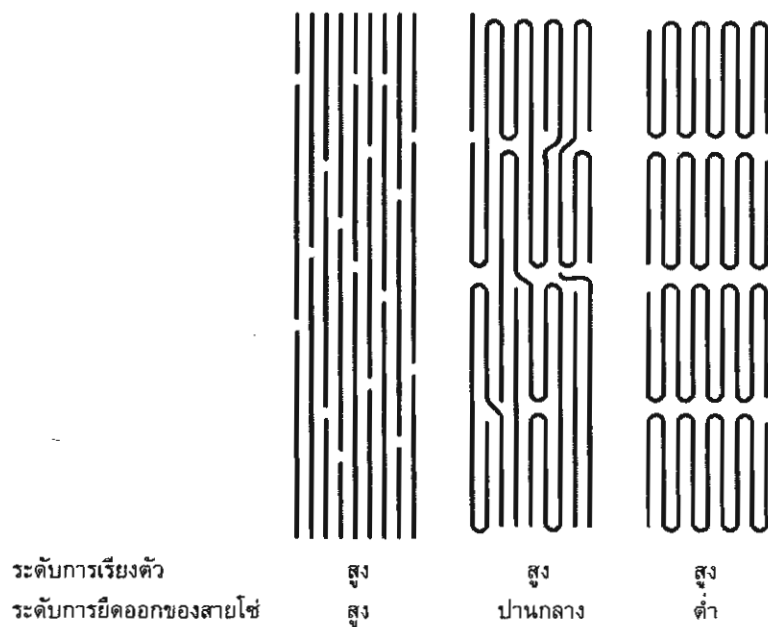


รูปที่ 4 การเปลี่ยนแปลงการวางตัวของแกนสายโซ่พอลิเมอริกเมื่อพอลิเมอริกถูกยืดออก (ทิศการดึงอยู่ในแนวซ้าย-ขวา)



รูปที่ 5 การเปลี่ยนแปลงของมอดุลัสของพอลิเอทิลีนกับอัตราส่วนการดึงยืด [1]

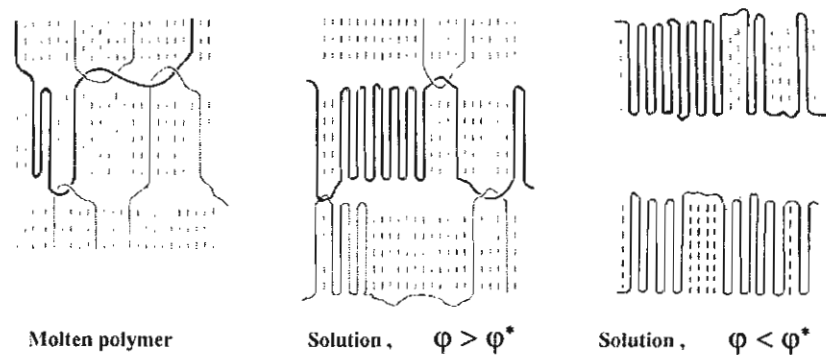
แม้ว่า การดึงยืดจะทำให้สามารถเพิ่มมอดุลัสของพอลิเอทิลีนได้อย่างมาก แต่มอดุลัสที่ได้ยังถือว่าต่ำกว่าค่าในทางทฤษฎีอยู่มาก ทั้งนี้เนื่องมาจากระดับการยืดออกของสายโซ่ที่ต่ำ แม้จะมีระดับการเรียงตัวที่ดีมาก ๆ ก็ตาม จากรูปที่ 4 จะเห็นว่าโครงสร้างเส้นใยภายหลังการดึงยืดนั้น จะยังมีการพับของสายโซ่พอลิเอทิลีนอยู่ ระดับการยืดออกของสายโซ่จึงยังคงถือว่าค่อนข้างต่ำ หากสามารถเพิ่มระดับการยืดออกของสายโซ่ให้สูงขึ้นได้ ดังรูปที่ 6 (ซ้าย) จะทำให้มอดุลัสเพิ่มขึ้นได้อย่างมาก



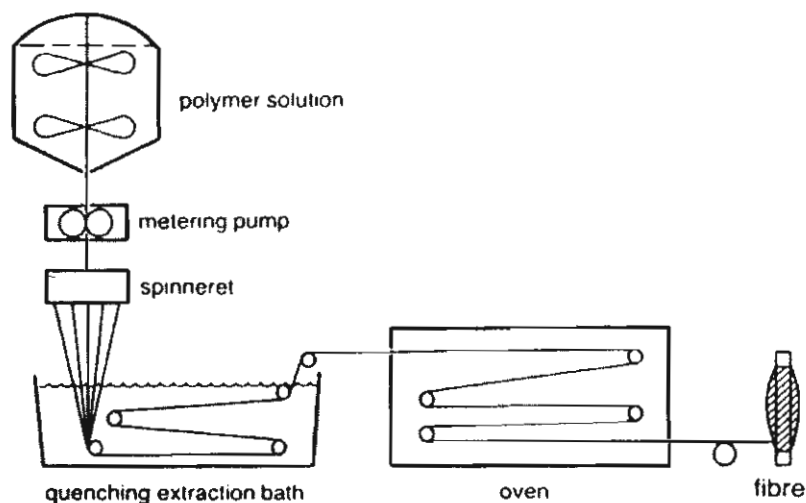
รูปที่ 6 ระดับการเรียงตัวของสายโซ่ และระดับการยืดออกของสายโซ่แบบต่าง ๆ

เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากกระบวนการสารละลาย

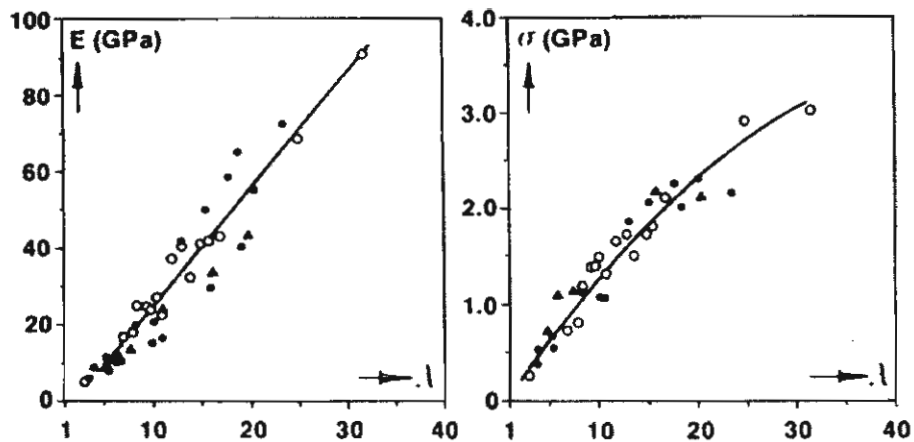
แม้จะเป็นที่ทราบว่า การที่ค่ามอดูลัสที่ได้ไม่สูงมาก นั้นเนื่องมาจากการดึงยึดพอลิเอทิลีนที่ได้จากการเย็นตัวจากสภาพหลอมเหลวนั้นยังมีการพับของสายโซ่พอลิเมอร์อยู่ค่อนข้างมาก แต่ก็ไม่สามารถทำให้มีระดับการยืดออกของสายโซ่เพิ่มขึ้นได้ เนื่องจากพอลิเอทิลีนที่เย็นตัวจากสภาพหลอมเหลวมีระดับการพันกันของสายโซ่ที่สูงมาก การดึงยึดจึงทำได้ค่อนข้างจำกัด แต่ก็ยังไม่มีแนวทางอื่นใดที่จะลดระดับการพันกันของสายโซ่ในพอลิเอทิลีนของแข็งได้ จนกระทั่งได้มีแนวคิดของสารละลายร่วมกับการใช้พอลิเอทิลีนที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่มาก ๆ โดยหากความเข้มข้นของสารละลายต่ำเกินไป (รูปที่ 7 ขวา) สายโซ่จะพับไปมาอย่างเป็นระเบียบ ได้ผลึกที่มีความสมบูรณ์ แต่ผลึกเหล่านั้น แยกกัน และเป็นอิสระต่อกัน มีลักษณะร่วน ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ แต่หากควบคุมให้มีความเข้มข้นเหมาะสม (รูปที่ 7 กลาง) ระดับกันพันกันของสายโซ่ในพอลิเมอร์ของแข็งจะต่ำลงมาก แต่ยังมีพอที่จะยึดให้พอลิเมอร์มีความเป็นชิ้นเดียวกันได้อยู่ ขณะเดียวกันระดับการพันกันที่ลดลงอย่างมาก นี้ จะทำให้การพับไปมาของสายโซ่มีความเป็นระเบียบมากขึ้น สามารถคลี่คลายออกจากกันได้ง่าย เมื่อถูกดึงยึด ดังนั้น ผลึกภัณฑ์ที่ได้ จะมีระดับการยืดออกของสายโซ่ที่สูง ส่งผลให้สมบัติเชิงกลต่าง ๆ สูงขึ้นมาก ซึ่งแนวคิดดังกล่าวนี้ ได้มีการนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง ที่เรียกว่า กระบวนการเจลสปinning ดังแสดงด้วยแผนภาพในรูปที่ 8 และสมบัติเชิงกลของเส้นใยที่ผลิตได้จากกระบวนการนี้ แสดงดังรูปที่ 9 ซึ่งจะเห็นว่า มอดูลัสของเส้นใยที่ได้สูงกว่าค่าที่แสดงในรูปที่ 5 ค่อนข้างมาก



รูปที่ 7 ระดับการพันกันของสายโซ่ในของแข็งที่เกิดจากการตกผลึกของพอลิเมอร์หลอมเหลว และสารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ [2]



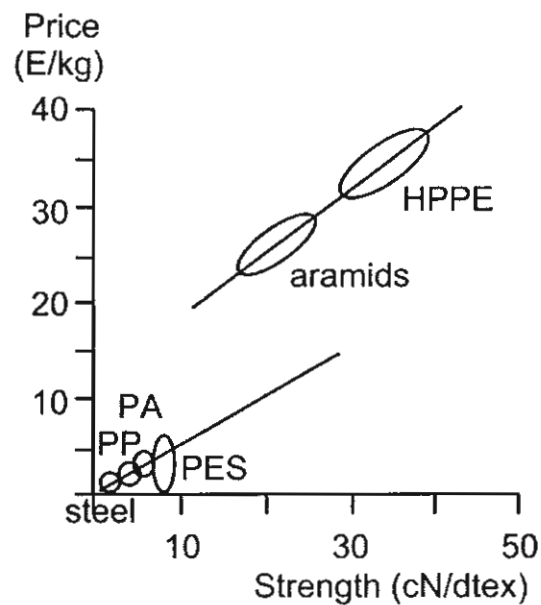
รูปที่ 8 แผนผังกระบวนการเจลสปinning เพื่อผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง [2]



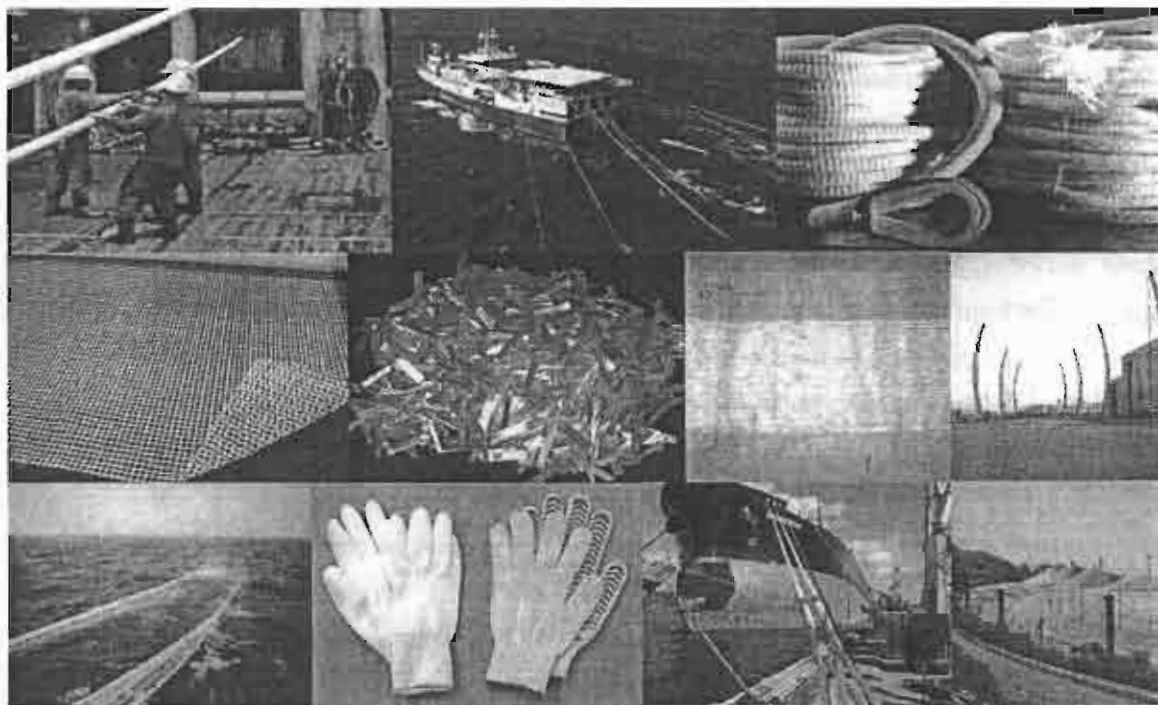
รูปที่ 9 สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงที่ผลิตจากกระบวนการเจลสปีนนิ่ง [2]

การประยุกต์ใช้เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง

จากความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้นอย่างมากนี้ ทำให้ได้มีการจัดกลุ่มเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ผลิตจากกระบวนการเจลสปีนนิ่งนี้เป็นเส้นใยประสิทธิภาพสูง (High Performance fiber) สมบัติเชิงกลที่เด่นมาก ๆ ของเส้นใยประเภทนี้ จึงทำให้เส้นใยมีราคาที่สูงมาก ดังแสดงในรูปที่ 10 และการใช้งานเส้นใยประเภทนี้ มักจะเกี่ยวข้องกับงานที่ผู้ต้องการประสิทธิภาพสูง โดยไม่คำนึงถึงปัจจัยราคามากนัก หรือปัจจัยราคาเป็นเรื่องรอง ดังรูปที่ 11



รูปที่ 10 ความสัมพันธ์ระหว่างราคา และประสิทธิภาพของเส้นใยพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 11 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง

เส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากกระบวนการหลอมเหลว

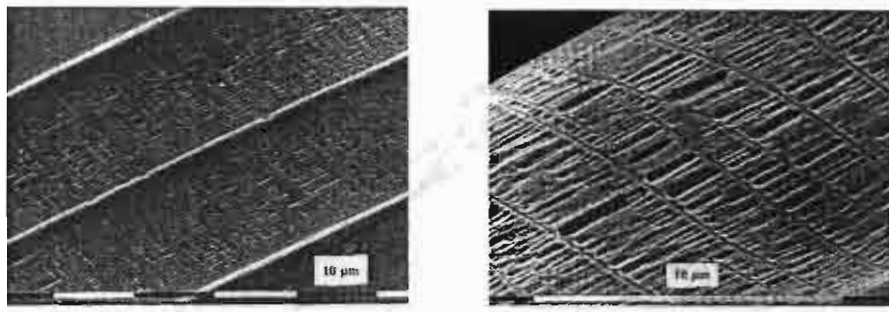
กระบวนการผลิตเส้นใยแบบหลอมเหลว เป็นกระบวนการที่ง่าย ไม่ต้องการตัวทำละลาย จึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่าแบบสารละลาย อย่างไรก็ตาม กระบวนการนี้ ใช้ได้กับเฉพาะพอลิเมอร์ที่สามารถหลอมเหลวได้ และมีความหนืดเหมาะสมเท่านั้น พอลิเอทิลีนปกติที่มีการใช้งานกันทั่วไป สามารถผลิตเป็นเส้นใยได้ด้วยกระบวนการหลอมเหลว แต่เนื่องจากพอลิเอทิลีนที่เย็นตัวจากสภาพหลอมเหลวมีระดับการพันกันของสายโซ่ที่สูงมาก ดังได้กล่าวมาแล้ว ดังนั้น จึงไม่สามารถดึงยืดได้มากนัก หรืออาจกล่าวว่า มีระดับการดึงยืดที่จำกัด และได้มีการศึกษามานานแล้วว่า ความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีนเหล่านี้ ถูกจำกัดด้วยการเกิดตำหนิในหลายรูปแบบ ซึ่งเกิดจากสาเหตุหลายประการ เช่น การกระจายของแรงที่ไม่สม่ำเสมอภายในเส้นใย [3-6] หรือการมีตำหนิต่าง ๆ ในเส้นใย [7-8] อย่างไรก็ตาม ความเห็นในด้านผลของตำหนิต่อความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีนนี้ยังไม่ลงตัวนัก เนื่องจากความแตกต่างในการเตรียมตัวอย่าง และวิธีการศึกษา แนวความคิดในการเสียสภาพมีทั้งแบบที่เกิดจาก molecular defect และ macroscopic defect กลุ่มของ Kuksenko [9-11] ซึ่งได้ทำการศึกษาเส้นใยพอลิเอทิลีนด้วย small angle x-ray scattering ค่อนข้างมาก เสนอแนวความคิดว่า ตำหนิ มีลักษณะเป็นรูปดิสก์ ขนาดประมาณ 10-20 nm (ประมาณขนาดของไฟบริล (fibril)) ตำหนิรูปดิสก์นี้เกิดจากการขาดของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ได้รับแรงสูงกว่าโมเลกุลอื่น ๆ จึงขาดออกก่อน และขยายตัวออกไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งเส้นใยขาดในที่สุด ซึ่งเมื่อเร็ว ๆ นี้ก็ได้มีหลักฐานทางสเปกโตรสโคปีเพิ่มเติม ได้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่ามีการกระจายของแรงที่ไม่สม่ำเสมอ [3-6]

นอกจากแนวความคิดดังกล่าวแล้ว ยังมีแนวความคิดเกี่ยวกับตำหนิในระดับที่ใหญ่ขึ้นมาอีก โดยได้มีการสังเกตพบว่า เมื่อพอลิเอทิลีนถูกยืดออกมาก ๆ หรือบริเวณใกล้ ๆ จุดขาดของเส้นใย เส้นใยพอลิเอทิลีนจะมีลักษณะเป็นสีขาว ที่เรียกว่า 'stress whitening' หรือ 'Chalking' [7, 12-13] สาเหตุของการเกิดเป็นสีขาวนี้ เชื่อกันว่าเกิดจาก microvoid ซึ่งมีลักษณะเป็นช่องว่างระหว่างไฟบริล (ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเส้นใย) microvoid นี้เป็นตำหนิ และทำให้ความแข็งแรงของเส้นใยลดลง นอกจากการเกิดเป็นสีขาวนี้แล้ว Jarecki และ Meier [7] ก็ได้สังเกตเห็นการเกิดตำหนิที่เป็นรอยแยก (crack) บนผิวของเส้นใยพอลิเอทิลีน โดยรอยแยกนี้วางตัวในแนวตั้งฉากกับแนวเส้นใย และเกิดขึ้นพร้อม ๆ กับการเป็นสีขาวของเส้นใย Amornsakchai et. al. [8] ได้ศึกษาผลของปัจจัยภายนอก (extrinsic factors) ต่อความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีน โดยใช้แบบจำลองทางสถิติ และพบว่าความแข็งแรงของเส้นใยพอลิเอทิลีนถูกกำหนดโดย macroscopic flaws และแสดงออกในรูปความแข็งแรงที่ขึ้นอยู่กับการผ่านศูนย์กลางของเส้นใย (diameter dependent of strength) นอกจากนี้แล้ว ยังมีผลที่ชี้แนะว่า ตำหนิเริ่มเกิดขึ้นก่อนที่ผิวของเส้นใย (surface defect) และกระจายไปทั่วทั้งเส้นใย (volume defect) เมื่ออัตราการยืดออกของเส้นใยเพิ่มขึ้น

แม้ว่าจะมีการพบว่าเส้นใยที่ถูกยืดออกมากจนเกินไป (overdrawn) และมีลักษณะเป็นสีขาว มานานแล้วก็ตาม แต่ก็ไม่ได้มีการศึกษาลักษณะเฉพาะอย่างจริงจังมากนัก ส่วนหนึ่งเกิดจากการคิดว่า ไม่มีโครงสร้างอื่นนอกจากช่องว่างที่แคบและยาว (thin and long cavity) (ซึ่งสังเกตเห็นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน) ระหว่างไฟบริลเท่านั้น [13] อีกส่วนหนึ่งเกิดจากการศึกษาลักษณะพื้นผิวปกติ หรือรอยแตกเท่านั้น จึงไม่เห็นลักษณะบางอย่างซึ่งอาจต้องใช้วิธีการเฉพาะในการทำให้เห็นได้

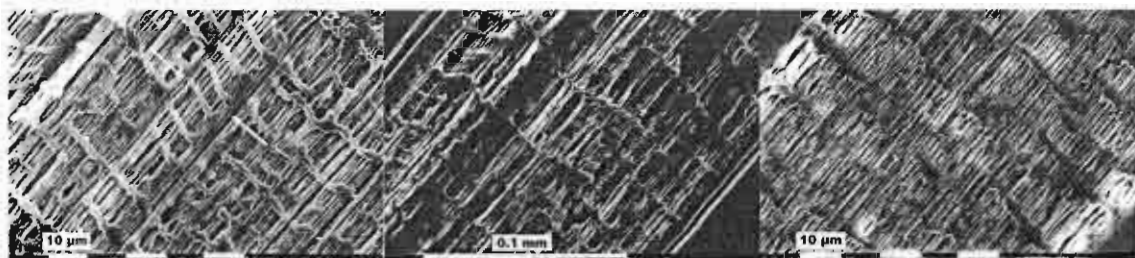
เมื่อเร็ว ๆ นี้ ได้มีการศึกษาลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิพรอพิลีนที่ถูกยืดออกมากจนเกินไป [14] ทั้งในแนวตั้งฉาก และแนวขนานกับแกนเส้นใย โดยการใช้สารละลายกรดกัด เพื่อให้เห็นความแตกต่างระหว่างบริเวณที่อาจมีความหนาแน่นแตกต่างกัน และได้พบว่าตำหนิมีลักษณะค่อนข้างเป็นระเบียบ โดยเป็นแถบที่มีความหนาแน่นสูง วางตัวในแนวตั้งฉากกับแกนเส้นใย แถบเหล่านี้ถูกเชื่อมต่อกันด้วยบริเวณที่มีความหนาแน่นต่ำ ซึ่งมีรูปร่างเป็นวงรี (รูปที่ 12) แม้ว่าลักษณะดังกล่าวนี้ จะเคยมีรายงานมาแล้วว่าเป็น craze [15-17]

แต่ข้อมูลด้านนี้สำหรับเส้นใยพอลิเมอร์ก็ยังมีจำกัดมาก และลักษณะเฉพาะที่สังเกตเห็นก็แตกต่างกันพอสมควร โดยรายละเอียดที่เห็นจากการกัดด้วยกรดซึ่งเป็นสูตรเฉพาะนั้น มีสูงกว่าที่เคยมีรายงานมาก



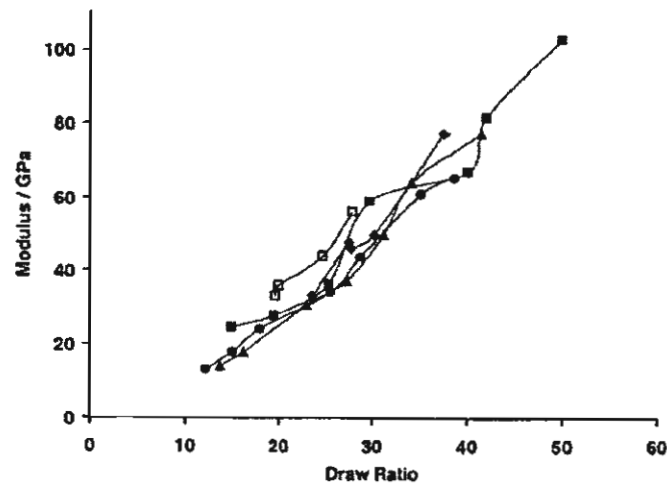
รูปที่ 12 ลักษณะตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิพรอพิลีนที่ยืด 7 เท่า (a) และ 8.3 เท่า (b) ของความยาวเริ่มต้น

นอกจากนี้แล้ว การศึกษาในพอลิเอทิลีนเร็ว ๆ นี้ [18-19] ยังทำให้เชื่อว่าสัณฐานวิทยาเริ่มต้นมีผลต่อการเกิดตำหนิในแบบที่สังเกตเห็นในพอลิพรอพิลีนข้างต้น ดังแสดงในรูปที่ 13 ซึ่งได้มีการเรียกโครงสร้างดังกล่าวนี้ว่า the 'leaning tower of Pisa' structure ส่วนโครงสร้างเดียวกันนี้ ถ้าดูในระนาบที่ตั้งฉากกับแกนเส้นใย จะเห็นเป็นโครงสร้าง 'Mesa' ได้มีผู้เสนอว่า ตำหนิประเภทนี้เกิดจากการเสียรูปในแต่ละตำแหน่งไม่เท่ากัน และบางบริเวณเสียรูปภายในกรอบที่แข็ง (rigid frame) จึงไม่สามารถหดตัวในแนวตั้งฉากกับทิศของแรงดึงได้ เปรียบเสมือนการขยายตัว หรือการลดลงของความหนาแน่นนั่นเอง ไม่เป็นที่น่าแปลกใจนักที่ โครงสร้างนี้จะมีผลอย่างมากต่อการกระจายของแรง และทำให้เกิด stress concentration ขึ้นในบริเวณต่าง ๆ ที่มีความแตกต่างของความหนาแน่น ผลที่ตามมาก็คือ เส้นใยมีความแข็งแรงต่ำกว่าปกติ



รูปที่ 13 ลักษณะตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิเอทิลีน 3 เกรดที่ยืด (a) 35 เท่า, (b) 33 เท่า และ (c) 55 เท่า ของความยาวเริ่มต้น

สิ่งหนึ่งที่น่าสนใจมาก คือ การที่พอลิเมอร์บางเกรดที่แสดงในรูปที่ 13 นั้น สามารถยืดได้ในอัตราที่สูงมาก ถึง 55 เท่าของความยาวเริ่มต้น และมอดุลัสของเส้นใยที่ได้ สูงถึงระดับประมาณ 100 GPa ดังรูปที่ 14 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับเส้นใยที่ผลิตได้จากการกระบวนการเจลสปีนนิง ข้อมูลนี้เป็นสัญญาณที่ดีที่แสดงให้เห็นว่า มีความเป็นไปได้สูงมากที่จะผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงจากกระบวนการหลอมเหลว หากสามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่เหมาะสมได้ อย่างไรก็ตาม โครงสร้างของพอลิเมอร์เกรดดังกล่าวนี้ ยังไม่มีการเปิดเผยในรายละเอียด



รูปที่ 14 การเปลี่ยนแปลงของมอดุลัสกับอัตราส่วนการดึงยืดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเมทัลโลซีน (ตัวอย่างเดียวกับที่แสดงในรูปที่ 13)

จากข้อมูลข้างต้นเกี่ยวกับการเกิดโครงสร้างตำหนิใกล้จุดขาด จึงอาจตั้งสมมุติฐานได้ว่า โครงสร้างเหล่านี้ อาจเป็นปัจจัยที่จำกัดการดึงยืดให้ได้มาก ๆ ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นในการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูง ดังนั้นหากสามารถเข้าใจธรรมชาติของการเกิดและโครงสร้างของตำหนิเหล่านี้ได้ ก็อาจนำไปสู่การผลิตเส้นใยที่มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นได้ อันจะเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์จากพอลิเอทิลีนได้อย่างมาก ซึ่งแนวความคิดดังกล่าวนี้เป็นที่มาของโครงการวิจัยนี้

โครงสร้างของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะศึกษาธรรมชาติของการเกิดและโครงสร้างของตำหนิในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการยืดอย่างมาก และในที่สุดจะเป็นการประยุกต์ความรู้ที่ได้ในการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีความแข็งแรงสูงขึ้น โดยแนวทางในการดำเนินงานวิจัยเริ่มจากการศึกษาพฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงเกรดต่าง ๆ ที่มีจำหน่ายในอุตสาหกรรม โดยเลือกจากเกรดที่มีดัชนีการไหลแตกต่างกัน นำมายืดที่อุณหภูมิสูง และศึกษาการเกิดตำหนิภายในโครงสร้าง ในรูปแบบการวิเคราะห์ลักษณะของตำหนิ สมบัติเชิงกลในบริเวณต่าง ๆ ของตำหนิ พฤติกรรมของโมเลกุลโดยเฉลี่ยภายในตัวอย่างเพื่อหาความสัมพันธ์กับเกิดตำหนิ และสร้างแบบจำลองของการเกิดตำหนิ หายที่สุดจะเป็นการนำความรู้ไปใช้ในการชะลอการเกิดตำหนิ และการยับยั้งการเกิดตำหนิเพื่อให้สามารถผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีความแข็งแรงสูงขึ้นกว่าเดิมได้

การทดลอง

1. วัสดุ

พอลิเอทิลีนที่ใช้ในการวิจัยนี้ ได้เลือกจากพอลิเอทิลีนที่ผลิตภายในประเทศ และมีจำหน่ายในท้องตลาด โดยเลือก 4 เกรดที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ตามค่าดัชนีการไหลแตกต่างกัน พอลิเอทิลีนที่เลือกใช้ ผลิตโดย บริษัท บางกอกโพลีเอทิลีน จำกัด และเกรดที่เลือกใช้ คือ 1600J, 2208J, 5000S และ 6200B ซึ่งมีสมบัติบางประการ และลักษณะการใช้งานดังตารางที่ 2 น้ำหนักโมเลกุลของตัวอย่างต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 2 พอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิจัย

Grade	Melt Flow Index (g/10 min)	Applications
1600J	12	งานฉีดแบบทั่วไป เช่น เครื่องใช้ในครัวเรือน อุปกรณ์เครื่องใช้ภายในสำนักงาน ของเล่น
2208J	4	งานฉีดชิ้นงานอุตสาหกรรม เช่น แผ่นรองสินค้า ถึงขยะเทศบาล ลังผลไม้ ลังปลา
5000S	0.80	งานอัดรีดเพื่อตั้งเป็นเส้นใยหรือเทป ผลิตเชือก แห อวน กระสอบสาน
6200B	0.30	งานเป่าแบบบรรจุภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูง เช่น ขวดเครื่องสำอาง ขวดแชมพูสระผม ขวดน้ำยาล้างจาน

ตารางที่ 3 น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ใช้ในการวิจัย

Grade	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$
Thai-Zex 1600J	1.54×10^5	3.63×10^4
Thai-Zex 2208J	1.93×10^5	5.05×10^4
Thai-Zex 5000S	2.24×10^5	1.06×10^4
Thai-Zex 6200B	2.46×10^5	3.82×10^4
KM490K*	0.97×10^5	1.57×10^4

* ตัวอย่างนี้ใช้ในการศึกษาด้วย solid-state ^{13}C NMR เท่านั้น

2. การเตรียมแผ่นพอลิเอทิลีน

นำพอลิเอทิลีนแต่ละเกรด หรือพอลิเอทิลีนผสมไปหลอมที่อุณหภูมิ 160°C ในเครื่องอัด (compression moulding, Wabash) และอัดให้เป็นแผ่นที่มีความหนาประมาณ 1 มม. ในการทำให้เย็นตัว ได้ควบคุมให้มีการเย็นตัว 3 แบบ คือ ให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว โดยแช่ในน้ำที่อุณหภูมิห้อง (แบบ Q) เย็นตัวอย่างช้า ๆ ในอัตราประมาณ $1^\circ\text{C} / \text{นาท}$ (แบบ SC) และ การเย็นตัวปานกลาง โดยแช่ในน้ำที่มีอุณหภูมิ 60°C (แบบ M) เพื่อให้พอลิเอทิลีนที่ได้มีความแตกต่างกันในแง่ของระดับความเป็นผลึก ระดับการพันกันของสายโซ่ จากนั้นนำพอลิเอทิลีนเหล่านี้ไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเย็นตัว น้ำหนักโมเลกุล ต่อสมบัติของพอลิเอทิลีนที่ได้

3. การเตรียมพอลิเอทิลีนผสม

นำเม็ดพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ในสัดส่วนที่ต้องการ ไปผสมให้มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ก่อน โดยการคนให้เข้ากันในภาชนะบรรจุ จากนั้นนำเม็ดพอลิเอทิลีนผสมนี้ ไปหลอมให้เข้ากันอีกครั้งหนึ่งด้วยเครื่องผสม

แบบเกลียวคู่ (Twin Screw Extruder, Prism) โดยตั้งค่าอุณหภูมิที่โซนต่าง ๆ เป็น 150°, 160°, 180°, 190°, และ 200°C ความเร็วของสกรู 50 รอบต่อนาที พอลิเมอร์ผสมที่ผ่านออกมาจะถูกทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในอ่างน้ำเย็น และผ่านเข้าเครื่องตัดเป็นชิ้นขนาดเล็ก สำหรับนำไปใช้ต่อไป

4. การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของตัวอย่าง

สมบัติทางความร้อนของตัวอย่างต่าง ๆ ศึกษาด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC7, Perkin Elmer) ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C ต่อ นาที ปริมาณความร้อนในการหลอมผลึก คำนวณจากโปรแกรมมาตรฐานที่มากับเครื่อง ปริมาณความเป็นผลึก (% crystallinity) คำนวณจากสมการ

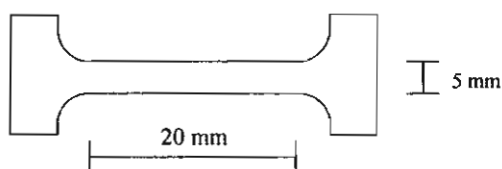
$$\% \text{ Crystallinity} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100$$

ΔH_f = ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกในตัวอย่าง (J/g)

ΔH_f° = ปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกพอลิเอทิลีนที่สมบูรณ์ (J/g) = 293 J/g

5. การศึกษาพฤติกรรมการดึงยืด

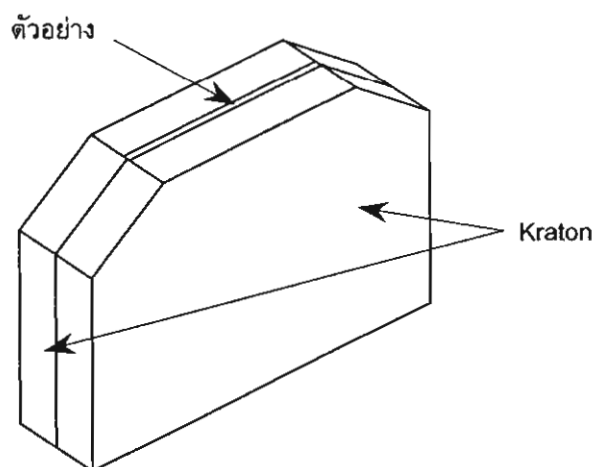
ศึกษาพฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนแบบต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 75 ° โดยตัดตัวอย่างพอลิเอทิลีนให้มีขนาดตามตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 15 เนื่องจากพอลิเอทิลีนสามารถยืดได้อย่างมาก จึงต้องแบ่งการดึงออกเป็น 2 ขั้นตอน การศึกษาพฤติกรรมการดึงจะจำกัดอยู่เฉพาะในขั้นที่ 2 เท่านั้น เนื่องจากเป็นขั้นที่กำหนดความสามารถในการดึงยืดของพอลิเอทิลีน



รูปที่ 15 ลักษณะ และขนาดของตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษาพฤติกรรมการดึงยืด

6. การศึกษาโครงสร้างภายในด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

ในการศึกษาโครงสร้างภายในของตัวอย่าง จะฝังตัวอย่างในยาง Kraton (SEBS) (รูปที่ 16) และตัดให้เรียบด้วยมีดแก้วด้วยเครื่อง microtome หลังจากนั้น นำไปกัดผิวด้วยสารละลายกรดเปอร์แมงกานิกเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง สารละลายนี้ประกอบด้วย โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตเข้มข้น 1% ในสารละลายผสมของ กรดซัลฟูริกเข้มข้น ออร์โทฟอสฟอริกเข้มข้น และน้ำ ในสัดส่วน 10:4:1 โดยปริมาตรตามลำดับ นำตัวอย่างไปทำการฉาบด้วยทอง และศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Hitachi S2500, 15 kV)



รูปที่ 16 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการศึกษากับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

7. การวิเคราะห์โครงสร้างภายในด้วย AFM

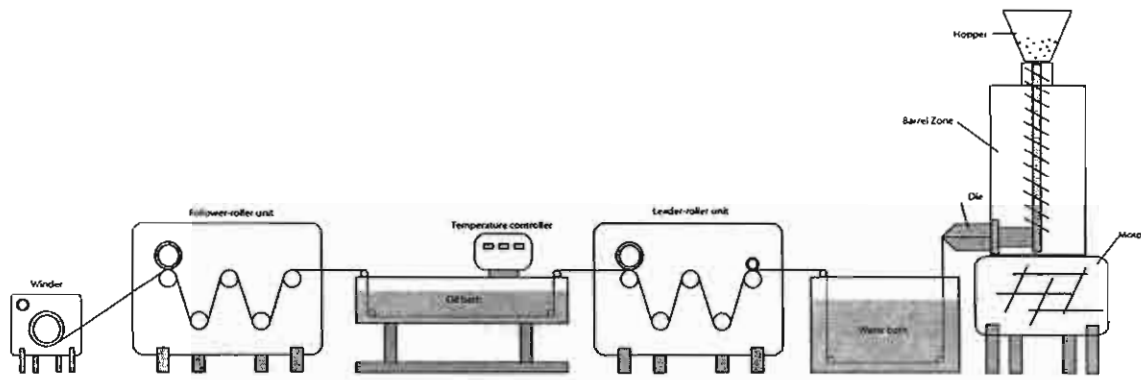
การเตรียมตัวอย่างสำหรับการศึกษากับ AFM นั้น จะทำในลักษณะเดียวกันกับการศึกษากับกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนข้างต้น คือ จะฝังตัวอย่างในยาง Kraton และตัดให้เรียบด้วยมีดแก้วด้วยเครื่อง microtome แต่จะไม่ทำการกัดผิว ตัวอย่างที่ได้ นำไปศึกษากับ AFM ได้เลย โดยใช้เครื่อง AFM ของบริษัท Digital Instrument รุ่น Nanoscope IIIa ใช้เข็มชนิด

8. การศึกษาตัวอย่างด้วย solid state ^{13}C NMR

ในการศึกษาตัวอย่างด้วย solid state ^{13}C NMR ตัวอย่างจะถูกนำมาตัดให้เป็นชิ้นขนาดเล็ก ด้วยใบมีดโกนใหม่ และคม และบรรจุลงในโรเตอร์เซอร์โคเนียขนาด 7.5 มม. ใช้เครื่อง Chemagnetic รุ่น CMX-400 ความเข้มของสนามแม่เหล็ก 9.4 T ความเร็วในการหมุนโรเตอร์ 4 kHz ในการศึกษาด้วยเทคนิค cross polarisation ใช้ contact time เท่ากับ 1 ms ตำแหน่ง chemical shift เทียบกับ tetramethylsilane โดยใช้ตำแหน่งของหมู่เมทิลที่ 17.36 ของผลึก hexamethylbenzene (HMB) เป็นสารอ้างอิงภายนอก ในการวัดค่า spin-lattice relaxation ของส่วนที่เป็นผลึก และออสซิลเลชันใช้โปรแกรมพัลส์ CPT1 [20] และ solid-state saturation recovery [21, 22] ตามลำดับ ส่วนการวัดค่า spin-spin relaxation ของส่วนที่เป็นอสซิลเลชันนั้นใช้โปรแกรมพัลส์ solid-state spin-echo [21, 22].

9. การเตรียมเส้นใยต่อเนื่อง

ในงานวิจัย ได้ทำการทดลองเตรียมเส้นใยแบบต่อเนื่อง เพื่อทดสอบการประยุกต์ใช้ความรู้ที่ได้จากงานวิจัย โดยเตรียมเส้นใยแบบ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 เป็นการเตรียมเส้นใย as-spun ด้วยเครื่อง Randcastle Microtruder ใช้อุณหภูมิในการเตรียมเส้นใยดังนี้ โซนที่ 1 2 3 และคายน์ เท่ากับ 140, 180, 190 และ 215°C ตามลำดับ เส้นใยที่ได้ นำไปดึงในขั้นที่ 2 ให้มีอัตราส่วนการดึงยืดต่าง ๆ ตามต้องการ อุณหภูมิที่ใช้ดึง คือ 90°C แผนภาพเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยต่อเนื่องแสดงดังรูปที่ 17



รูปที่ 17 แผนภาพเครื่องมือเตรียมเส้นใยแบบต่อเนื่อง

10. การเตรียมพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต

ในงานวิจัยนี้ ได้ขยายการดำเนินการครอบคลุมเส้นใยจากพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต โดยใช้เคลย์อุตสาหกรรม (Claytone) ที่ผลิตโดยบริษัท Southern Clay Products, สหรัฐอเมริกา ผสมกับพอลิเมอร์ในสภาพหลอมเหลวด้วยเครื่องผสมชนิดสองลูกกลิ้ง (Two-roll mill) ที่อุณหภูมิประมาณ 150°C จากนั้นนำมาตัดเป็นชิ้นขนาดเล็ก และแปรรูปเป็นเส้นใยต่อเนื่องตามวิธีการในข้อที่ 9

11. การวัดสมบัติเชิงกลของเส้นใย

เส้นใยพอลิเอทิลีนที่เตรียมได้ นำมาวัดสมบัติเชิงกลด้วยเครื่องทดสอบเอนกประสงค์ (Instron 5569) ภายใต้แรงดึง โดยใช้ตัวอย่างที่มีความยาว 10 ซม. อัตราเร็วในการยืดตัวอย่างเท่ากับ 5 ซม.ต่อนาที มอดุลัสที่รายงาน คือ มอดุลัสที่ 1% และความแข็งแรง หมายถึงความแข็งแรงที่จุดขาด ค่าต่าง ๆ ที่รายงานเป็นค่าเฉลี่ยที่ได้จากการวัดตัวอย่าง 5 ตัวอย่าง

ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

1. อิทธิพลของการทำให้เย็นตัวต่อความเป็นผลึกของพอลิเอทิลีน

ได้มีงานวิจัยที่แสดงให้เห็นว่า พฤติกรรมการดึงยึดของพอลิเอทิลีนขึ้นอย่างมากกับการควบคุมทางความร้อนของพอลิเอทิลีน โดยการควบคุมทางความร้อนจะมีผลมากในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และอิทธิพลของการควบคุมทางความร้อนจะลดลง และหมดไปเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนมีค่าเพิ่มมากขึ้น

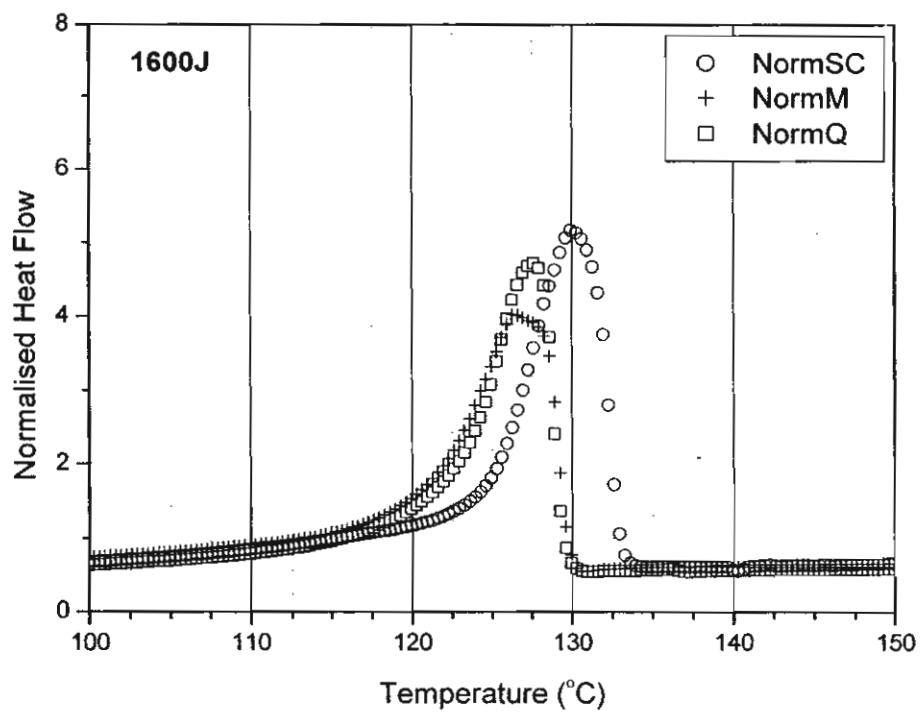
เนื่องจากการควบคุมทางความร้อนในห้องปฏิบัติการสามารถทำได้ง่าย แต่ในระดับอุตสาหกรรมอาจมีข้อจำกัดหลายอย่าง งานวิจัยที่มีการตีพิมพ์แล้วได้แสดงให้เห็นว่า อัตราการดึงยึดของพอลิเอทิลีนจะเพิ่มขึ้นหากทำให้พอลิเอทิลีนเย็นตัวอย่างช้า ๆ ซึ่งผลที่เกิดขึ้นคือ ความเป็นผลึกที่เพิ่มมากขึ้น และระดับการพันกันของสายโซ่พอลิเอทิลีนที่ลดลง

อย่างไรก็ตาม การทำให้พอลิเอทิลีนเย็นตัวอย่างช้า ๆ ในระดับอุตสาหกรรมไม่สามารถทำได้ง่ายนัก โดยทั่วไปแล้ว มักใช้การทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว ดังนั้น เพื่อศึกษาอิทธิพลของการทำให้เย็นตัวต่อพฤติกรรมการดึงยึด จึงได้เพิ่มการควบคุมให้เย็นตัวแบบปานกลาง (M) ซึ่งอาจทำได้โดยไม่ยุ่งยากนัก

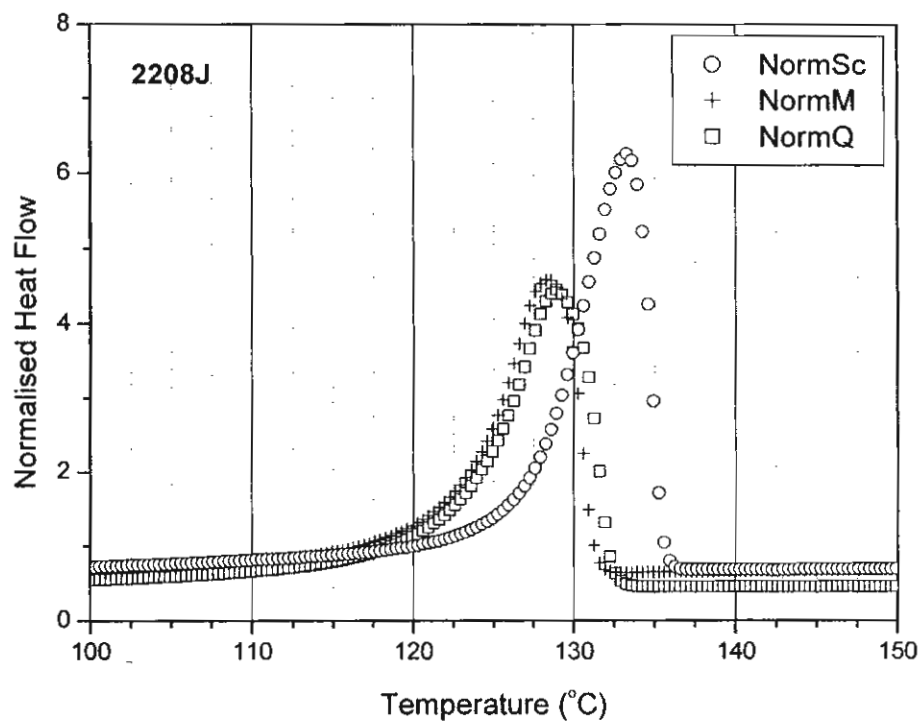
ในการวัดสมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านกระบวนการทำให้เย็นตัว 3 แบบ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 18 จะเห็นได้ชัดเจนว่า สำหรับพอลิเอทิลีนทุกเกรด การทำให้พอลิเอทิลีนเย็นตัวแบบ SC thermograms ของตัวอย่างที่ได้จะมีลักษณะที่แตกต่างจากตัวอย่างที่ผ่านการทำให้พอลิเอทิลีนเย็นตัวแบบ M หรือแบบ Q คือ thermograms จะขยับไปที่อุณหภูมิหลอมเหลวที่สูงขึ้น และมีพื้นที่ใต้กราฟเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ thermograms ของตัวอย่างที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ M และแบบ Q มีความแตกต่างกันน้อยมาก ผลการวิเคราะห์ thermograms แสดงในตารางที่ 4 จะเห็นว่า การทำให้เย็นตัวแบบ M นั้น ส่งผลค่อนข้างซับซ้อนต่อความเป็นผลึก ขึ้นอยู่กับเกรดของพอลิเอทิลีน ในพอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น ความเป็นผลึกของตัวอย่างลดต่ำลงกว่าการทำให้เย็นตัวแบบ Q ขณะที่พอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง การทำให้เย็นตัวแบบ M ไม่ทำให้ความเป็นผลึกเปลี่ยนแปลงนัก เมื่อเทียบกับการทำให้เย็นตัวแบบ Q ส่วนพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดในการศึกษานี้ พบว่า การทำให้เย็นตัวแบบ M ทำให้ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

ในการเปรียบเทียบความเป็นผลึกของตัวอย่างที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q กับตัวอย่างที่เย็นตัวแบบ SC ในทุกกรณี จะพบว่า ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นประมาณ 10% เมื่อทำให้พอลิเอทิลีนเย็นตัวช้าลง

ผลการทดลองข้างต้นนี้ เป็นสิ่งที่คาดเดาได้โดยธรรมชาติ และเป็นสิ่งที่ทราบกันโดยทั่วไป ดังนั้นจึงไม่ต้องการคำอธิบายมากนักถึงสาเหตุของความเปลี่ยนแปลงดังกล่าว (ซึ่งอาจจะขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่น ๆ เช่น สารเติมแต่งที่อยู่เหนือการควบคุมของผู้วิจัย) อย่างไรก็ตาม ก็จำเป็นที่จะต้องเตรียมข้อมูลไว้ เพื่อใช้ในการอธิบายผลการทดลองในขั้นต่อไป

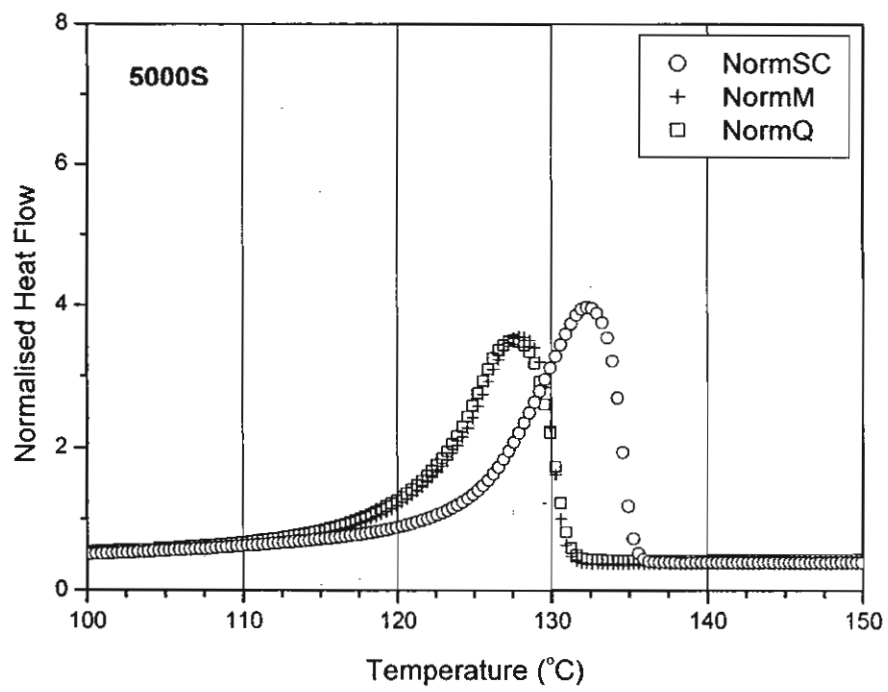


(a)

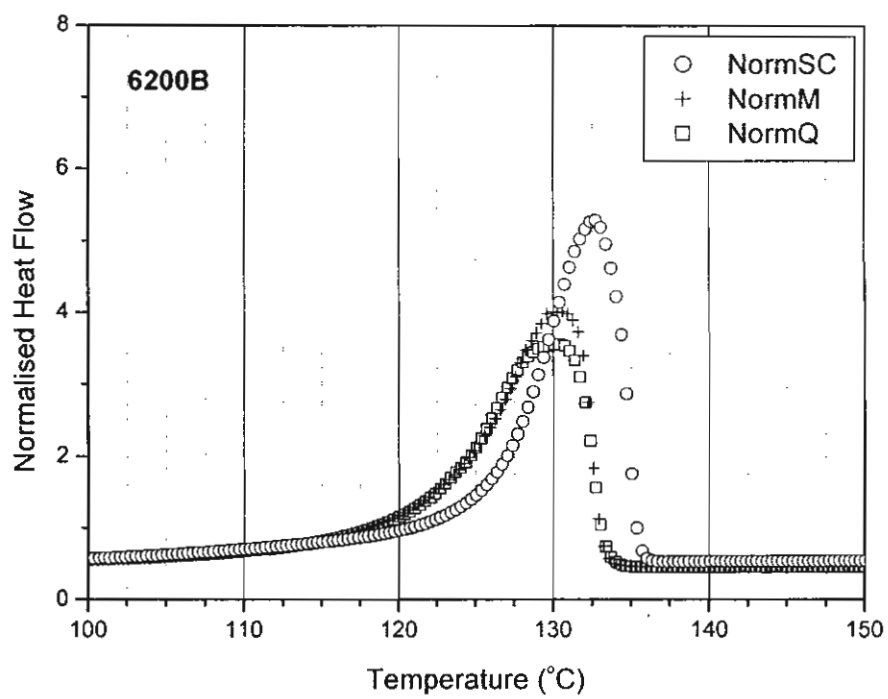


(b)

รูปที่ 18 DSC thermograms ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ คือ เย็นตัวอย่างช้า ๆ (SC; O), เย็นตัวอย่างปานกลาง (M, +) และเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Q, □). (a) เกรด 1600J, (b) เกรด 2208J, (c) เกรด 5000S, (d) เกรด 6200B.



(c)



(d)

รูปที่ 18 (ต่อ)

ตารางที่ 4 สมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ

Grade	Thermal Treatment	T _{onset} (°C)	Heat of Fusion (J/g)	Crystallinity (%)*	Peak (°C)
1600J	Q	122.20	177.94	60.7	127.52
	M	-	-	-	-
	SC	124.24	225.97	77.1	129.92
2208J	Q	122.93	196.79	67.2	128.92
	M	122.79	179.95	61.4	128.33
	SC	128.75	232.19	79.2	134.83
5000S	Q	120.76	168.97	57.7	127.50
	M	121.12	167.52	57.2	127.97
	SC	124.48	195.31	66.7	132.33
6200B	Q	121.29	190.10	64.9	130.23
	M	123.08	202.14	69.0	129.79
	SC	125.72	228.62	78.0	132.56

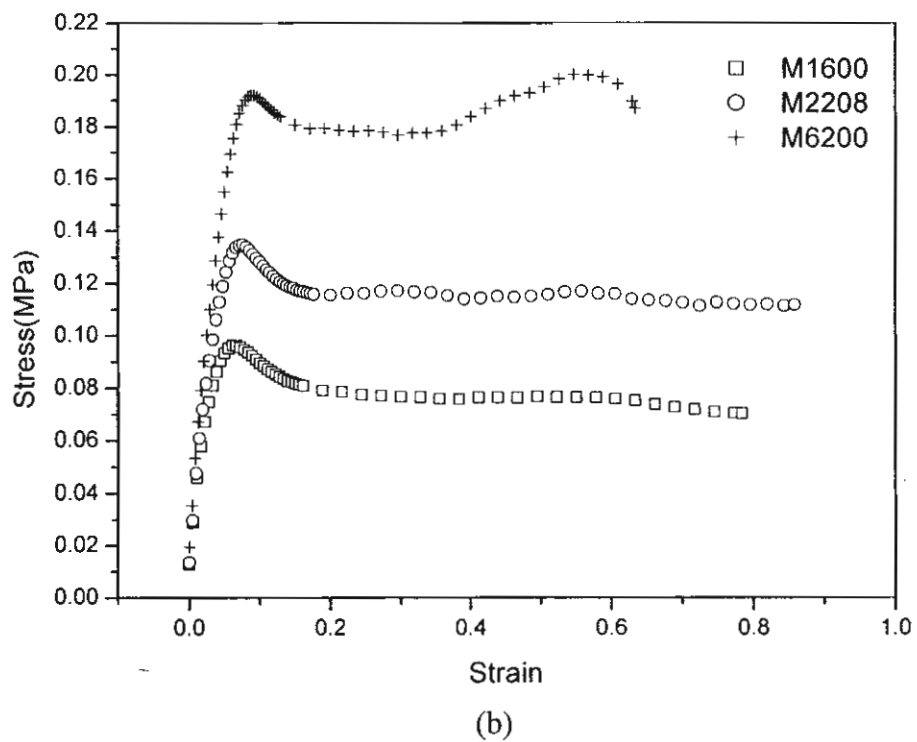
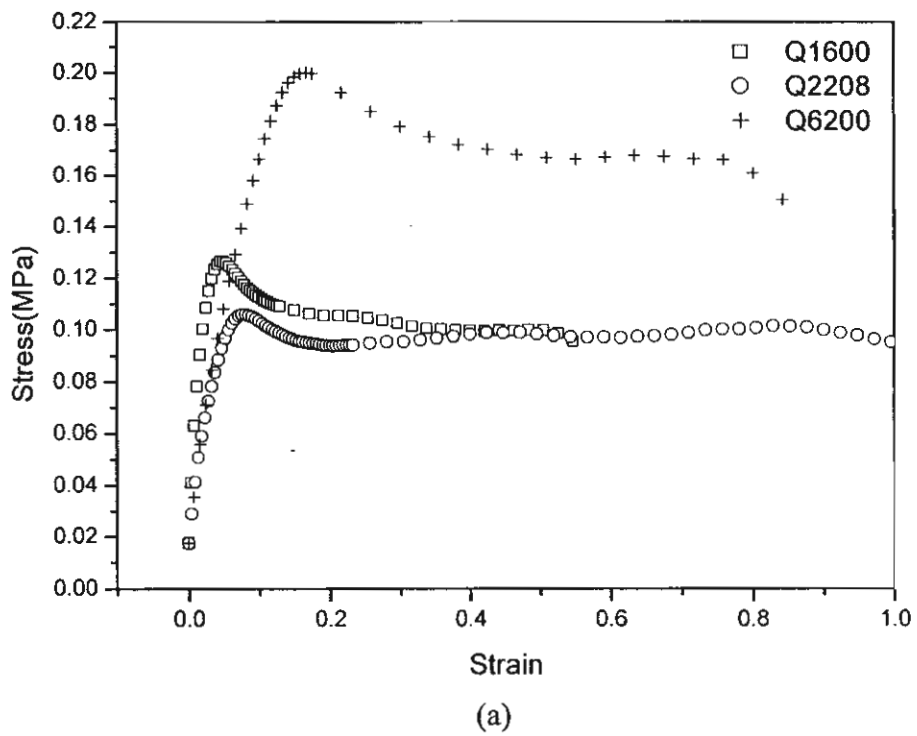
* คำนวณจากค่า 293 J/g สำหรับความเป็นผลึก 100%

2. พฤติกรรมการดึงยึดของพอลิเอทิลีนที่อุณหภูมิสูง

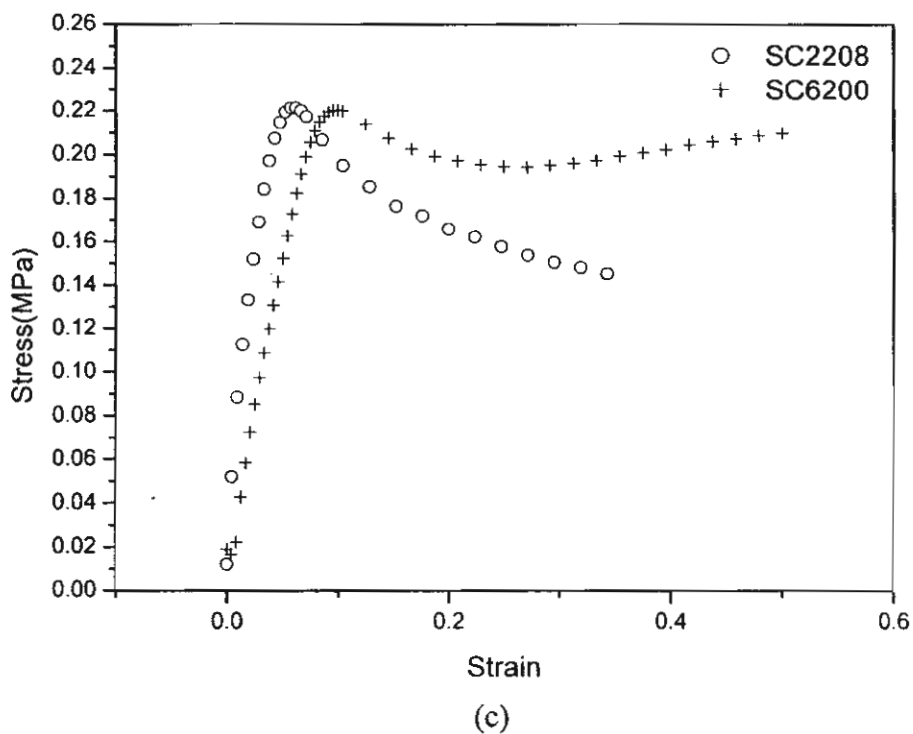
ในการศึกษาพฤติกรรมการดึงยึดของพอลิเอทิลีนนั้น เนื่องจากพอลิเอทิลีนสามารถยืดได้อย่างมาก เกินขนาดของดู้บที่มี จึงจำเป็นต้องดึงแบบ 2 ขั้นตอน โดยอัตราส่วนการดึงยึดสูงสุด จะเป็นผลคูณของอัตราส่วนการดึงยึดในแต่ละขั้น เนื่องจากธรรมชาติที่แตกต่างกันของพอลิเอทิลีน อัตราส่วนการดึงยึดในขั้นที่ 1 ก็จะแตกต่างกันไปด้วย ดังนั้น การเปรียบเทียบพฤติกรรมที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 2 จึงไม่สามารถเปรียบเทียบกราฟการดึงได้โดยตรง ทำให้เฉพาะการเปรียบเทียบลักษณะของรูปร่างเท่านั้น ซึ่งรูปร่างของกราฟที่ได้เหล่านี้ ได้มีผู้เสนอไว้ว่า สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดตำหนิได้ ซึ่งตำหนิเหล่านี้จะเกิดในระยะที่พอลิเอทิลีนถูกดึงจนใกล้ถึงจุดขาด

จากกราฟที่แสดงในรูปที่ 18 จะเห็นว่า ในการดึงขั้นที่ 2 พอลิเอทิลีนทุกตัวอย่าง ยังแสดงพฤติกรรม yielding นั้นคือ stress เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จนถึงค่าสูงสุด และลดต่ำลง จากนั้นจะแสดงพฤติกรรม 2 แบบ คือ

1. ระดับ stress ลดลงแล้วคงที่ไปเรื่อย ๆ จากนั้น stress จะเพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง จนกระทั่งตัวอย่างถูกยึดออกจนขาด เกิดในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่เย็นตัวอย่างช้า ๆ (SC6200) และปานกลาง (M6200)
2. ระดับ stress ลดลงแล้วคงที่ไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งตัวอย่างขาด (ไม่มีการเพิ่มขึ้นของ stress อีก) หรือ stress อาจลดลงอย่างช้า ๆ จนกระทั่งตัวอย่างขาด พฤติกรรมนี้พบในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ 1600J และ 2208J ทุกตัวอย่าง และพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Q6200) สำหรับพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น จะพบว่า stress จะลดลงมากขึ้น ในตัวอย่างที่เย็นตัวช้าลงเรื่อย ๆ คือ ในการควบคุมทางความร้อนแบบ Q stress จะค่อนข้างคงที่ และเมื่อให้การเย็นตัวช้าลงเป็นแบบ M stress มีแนวโน้มที่จะลดลงทีละน้อย และสำหรับการเย็นตัวอย่างช้าที่สุด SC นั้น จะเป็นการลดลงของ stress อย่างชัดเจนจนตัวอย่างขาด ทั้งที่อัตราส่วนการดึงยึดสูงสุดเกิดขึ้นเพียง 25.5 เท่า เท่านั้น ตัวอย่าง SC1600 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่สุด ไม่สามารถดึงได้ ตัวอย่างจะบางลงอย่างรวดเร็ว และขาดตั้งแต่การดึงในขั้นตอนที่ 1



รูปที่ 19 พฤติกรรมการดึงยืดของพอลิเอทิลีนในขั้นตอนที่ 2 ที่อุณหภูมิ 75°C ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ ที่ผ่านการทำให้เป็นตัว 3 แบบ (a) เป็นตัวอย่างรวดเร็ว (Q), (b) เป็นตัวปานกลาง (M) และ (c) เป็นตัวอย่างช้า ๆ (SC)



รูปที่ 19 (ต่อ)

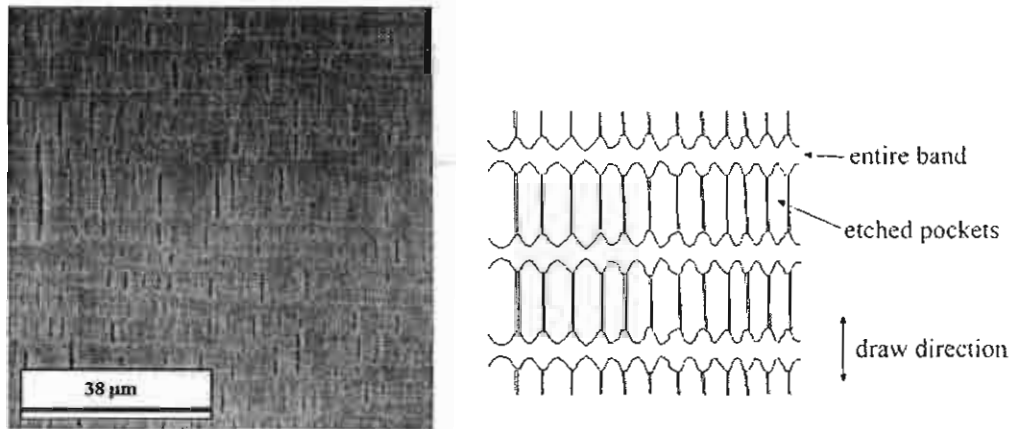
จากพฤติกรรมการดึงยืดที่แตกต่างกันของพอลิเอทิลีนแต่ละเกรด ทำให้อัตราการดึงยืดสูงสุดแตกต่างกัน นอกจากนี้ ยังมีอิทธิพลของการทำให้เป็นตัวประกอบด้วย อัตราการดึงยืดสูงสุด (maximum draw ratio) ของตัวอย่างต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 5

ตารางที่ 5 อัตราการดึงยืดสูงสุดของพอลิเอทิลีนแต่ละเกรด ที่ผ่านการควบคุมทางความร้อน 3 แบบ

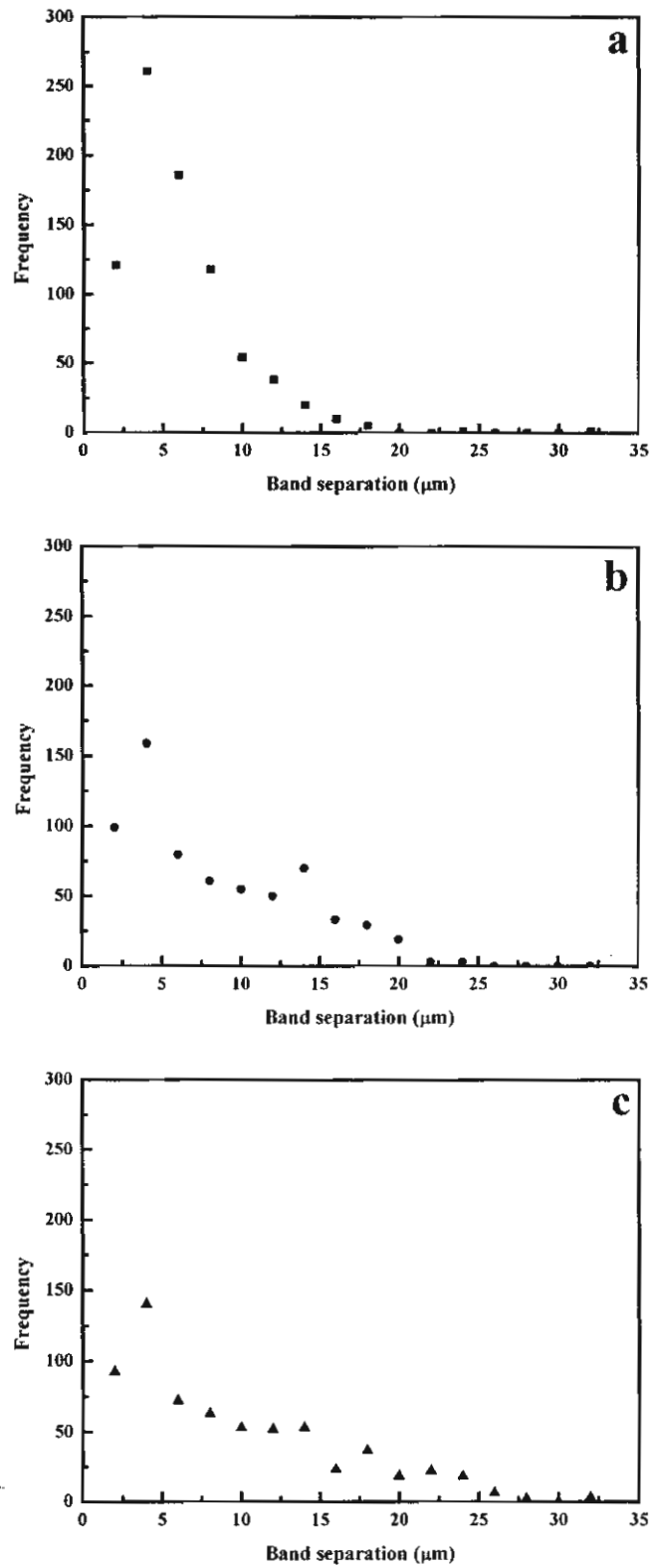
Grade	Thermal Treatment	Maximum Draw Ratio
1600J	Q	28
	M	25
	SC	-
2208J	Q	28.5
	M	27.5
	SC	25.5
6200B	Q	17.5
	M	18.5
	SC	20

3. ธรรมชาติในการเกิดตำหนิ

ได้ทำการศึกษาธรรมชาติของตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนบางเกรดก่อน โดยได้ศึกษาตัวอย่าง 6200B ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า เป็นตัวอย่างที่เกิดตำหนิได้ง่ายที่สุด และพบมาแล้วว่า หากดึงตัวอย่างจนกระทั่งใกล้ขาด จะเกิดตำหนิที่มีลักษณะคล้ายที่แสดงในรูปที่ 20 ระยะระหว่างแถบ entire band มีขนาดประมาณ 4-5 μm และพบว่า ตำหนิเริ่มเกิดขึ้นที่อัตราส่วนการดึงยืดประมาณ 13 เท่า และขาดที่อัตราส่วนการดึงยืดประมาณ 16 เท่า โดยระยะระหว่างแถบ entire band มีขนาดประมาณ 4-5 μm ตั้งแต่จุดเริ่มเกิดและเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มขึ้น รูปร่างการกระจายของระยะระหว่าง entire band เปลี่ยนไปในบริเวณที่มีระยะสูง ๆ ขณะที่ระยะ 4-5 μm ยังคงเป็นตำแหน่งที่มีความถี่สูงที่สุดเช่นเดิม ดังรูปที่ 21 (a) – (c)

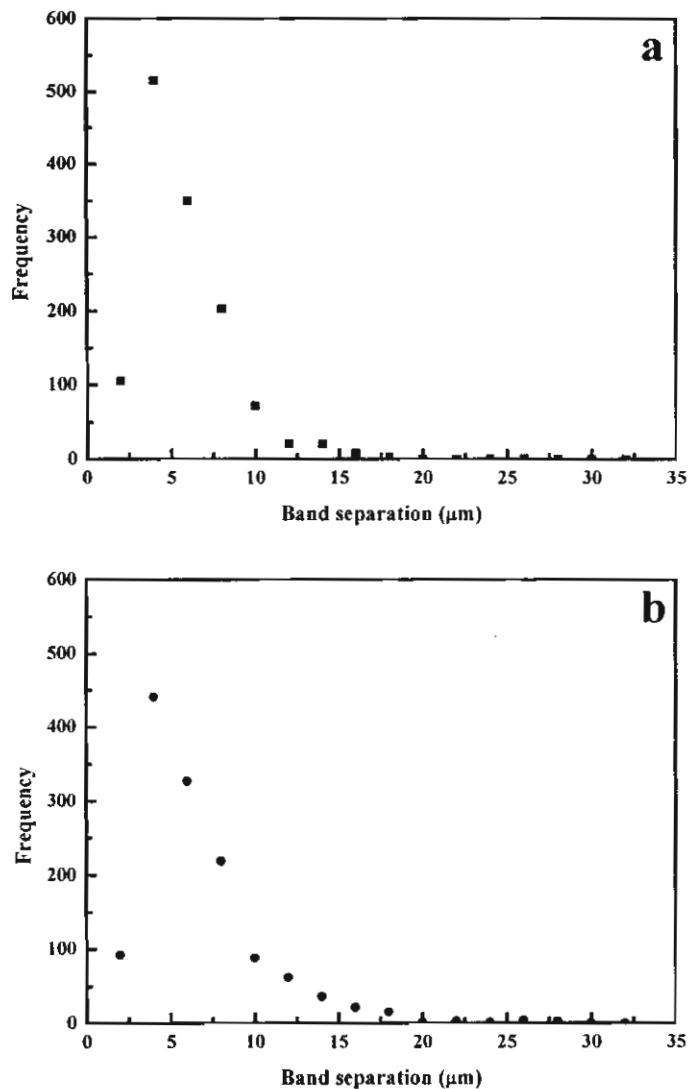


รูปที่ 20 ตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืด 13 เท่าของความยาวเริ่มต้น (ขวา) และภาพวาดลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้น (ซ้าย)

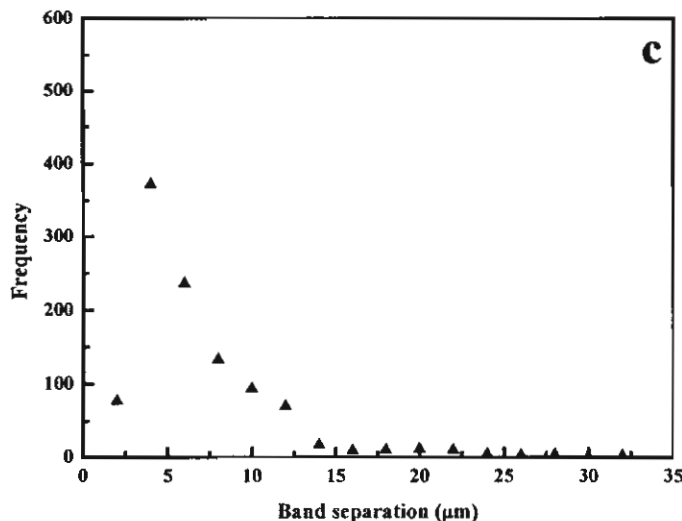


รูปที่ 21 ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำแหน่งที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกตั้งให้ยืดออกจากด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 13 เท่า (a), 14 เท่า (b) และ 16 เท่า (c)

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาตัวอย่าง 1600J ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q ซึ่งมีอัตราส่วนการดึงยืดสูงกว่า 6200B มาก แต่ลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้นก็คล้ายกับในกรณี 6200B ตำแหน่งที่เกิดตำหนิอยู่ที่อัตราส่วนการดึงยืด 25 เท่า ซึ่งสูงกว่ากรณี 6200B และขนาดที่อัตราส่วนการดึงยืดประมาณ 28.5 เท่า ผลจากการวิเคราะห์ระหว่าง entire band ตั้งแต่ตำหนิเริ่มเกิดจนกระทั่งตัวอย่างขาดแสดงในรูปที่ 22 ซึ่งจะเห็นว่า ในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ 1600J นี้ การกระจายของระยะระหว่าง entire band นั้น ค่อนข้างคงที่แม้ว่าอัตราส่วนการดึงยืดจะเปลี่ยนไป ระยะระหว่าง entire band ที่มีค่าสูงสุด คือ 4-5 μm เช่นเดียวกับกรณีตัวอย่าง 6200B



รูปที่ 22 ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 25 เท่า (a), 26.3 เท่า (b) และ 28.5 เท่า (c)

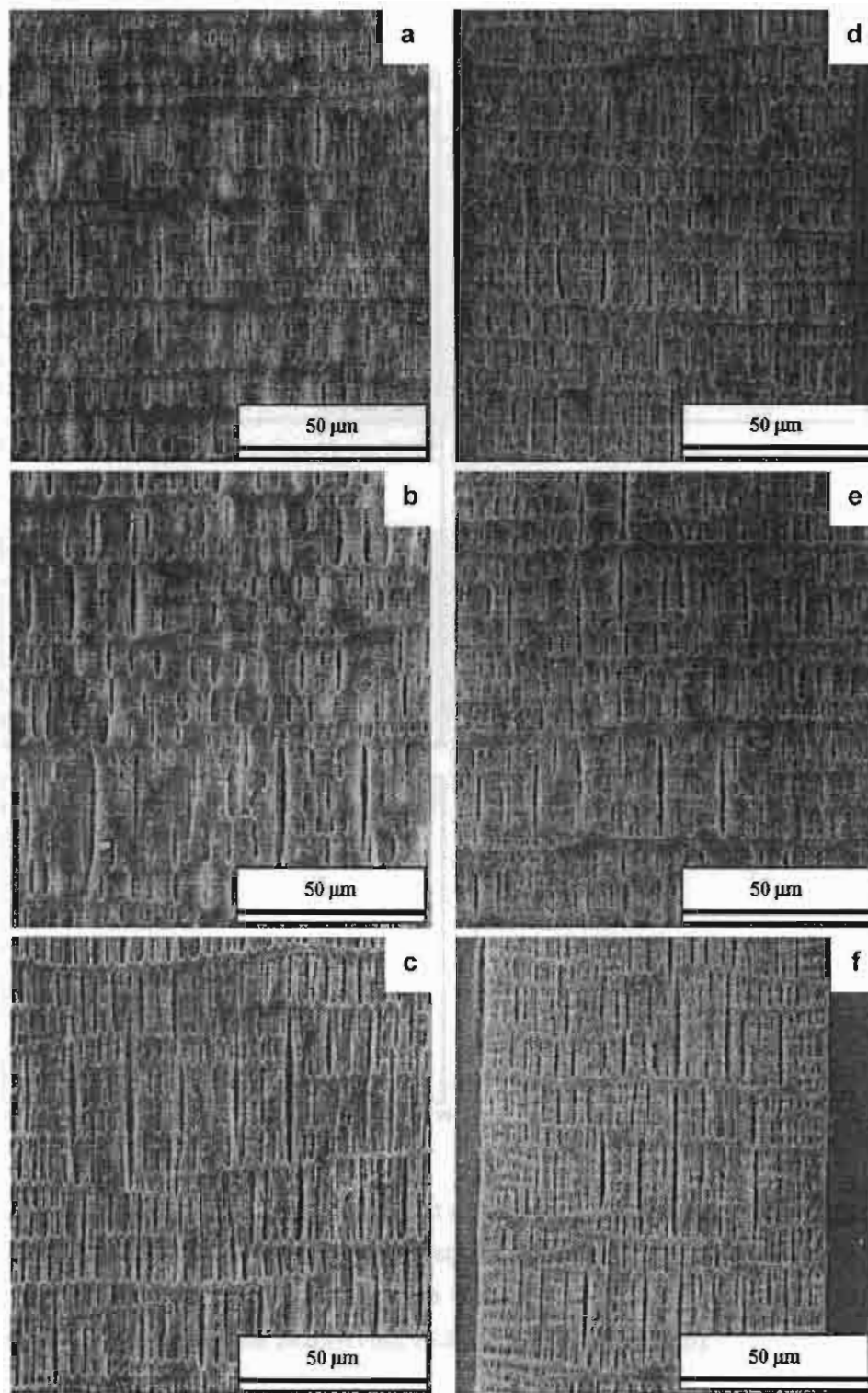


รูปที่ 22 (ต่อ)

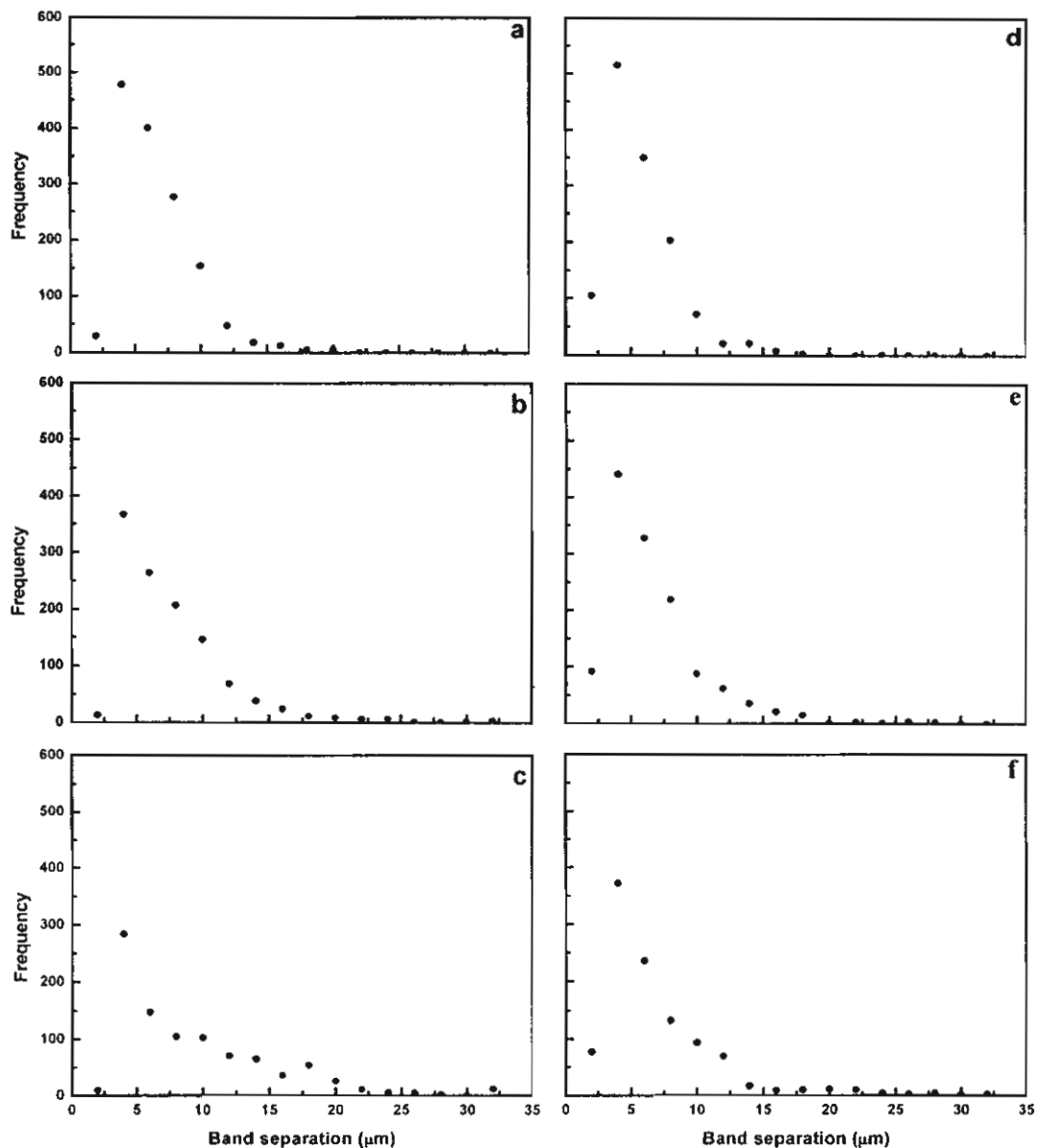
จากธรรมชาติที่แตกต่างของการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และน้ำหนักโมเลกุลต่ำนี้ น่าจะแสดงถึงธรรมชาติในการเกิดของตำหนิที่เหมือนกัน แต่กลไกการดึงยึดที่อาจแตกต่างกัน ซึ่งในปัจจุบันยังไม่มีความกระจ่างนักในเรื่องดังกล่าวนี้

ในระยะต่อมาได้ศึกษาพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง คือ 2208J และ 1600J เพื่อให้เข้าใจอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลต่อพฤติกรรมการดึงยึดของพอลิเอทิลีน โดยทั้งสองเกรดนี้ ได้ใช้แผ่นพอลิเอทิลีนที่ควบคุมการเย็นตัวให้เป็นแบบ Q ซึ่งจะช่วยให้สามารถดึงยึดได้ทั้งสองเกรด

ผลการทดลองที่ได้พบว่า พอลิเอทิลีนทั้งสองเกรดจะเกิดตำหนิขึ้น (รูปที่ 23) เมื่อดึงยึดออกถึงอัตราส่วนการดึงยึดค่าหนึ่ง ซึ่งค่านี้จะเพิ่มขึ้น เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนมีค่าลดลง โดย 2208J จะเริ่มเกิดตำหนิที่อัตราส่วนการดึงยึด 17 เท่า และ 1600J 25 เท่า อย่างไรก็ตาม ผลการวิเคราะห์ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในแต่ละตัวอย่าง พบว่า ระยะ 4-5 μm ยังคงเป็นตำแหน่งที่มีความถี่สูงที่สุด ตั้งแต่เริ่มเกิดตำหนิ และค่อนข้างคงที่แม้ว่าอัตราส่วนการดึงยึดจะเพิ่มขึ้นก็ตาม (รูปที่ 24) แต่สิ่งที่เปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนการดึงยึด คือ การกระจายของระยะระหว่าง entire band ที่ระยะสูง ๆ ซึ่งพบว่า ตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีสัดส่วนของระยะห่างที่มากเพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากการที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีระดับการพันกันของสายโซ่ (chain entanglement) ก่อนข้างมาก เมื่ออัตราส่วนการดึงยึดเพิ่มขึ้น จึงไม่สามารถไหลผ่านกันได้โดยง่าย entire band จึงถูกยึดให้ห่างออกจากกันมากขึ้น ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ระดับการพันกันของสายโซ่มีน้อย การเลื่อนไหลผ่านกันของสายโซ่จึงเกิดได้ไม่ยากนัก ดังนั้น เมื่อเกิดตำหนิขึ้น และมีระยะ 4-5 μm ระยะนี้จึงคงเดิม แม้ว่าอัตราส่วนการดึงยึดจะเพิ่มขึ้นอย่างมากก็ตาม เพราะการเพิ่มความยาวเป็นเพียงการเลื่อนของโครงสร้างภายในผ่านกันเท่านั้น ไม่ใช้การถูกดึงให้ยืดออกเหมือนกับในกรณีพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง



รูปที่ 23 ภาพ SEM แสดงตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q และถูกดิ่งให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดิ่งยืด 17 เท่า (a), 21 เท่า (b), 24.5 เท่า (c) และพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q และถูกดิ่งให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดิ่งยืด 24.5 เท่า (d), 26.3 เท่า (e) และ 28.5 เท่า (f).



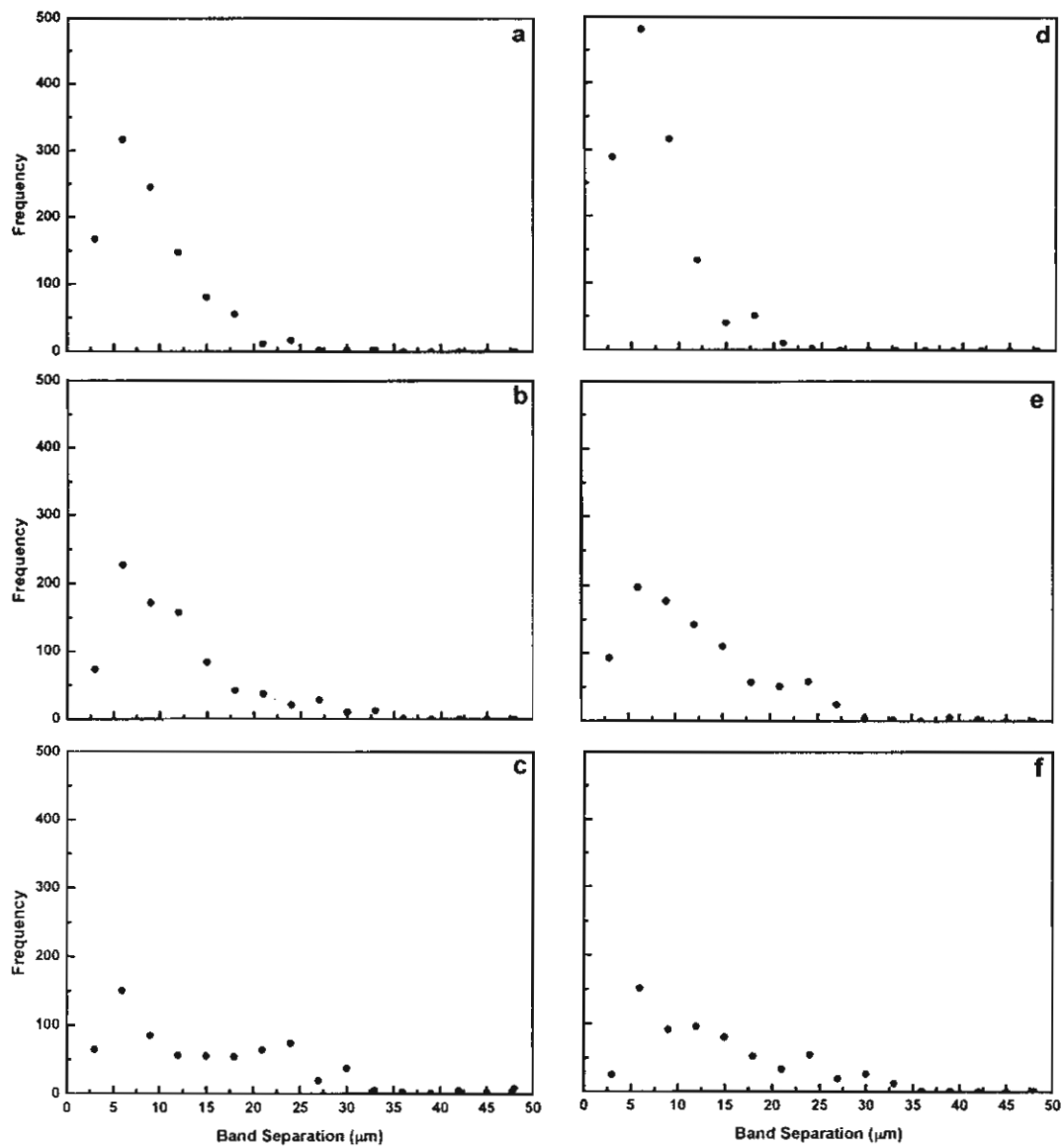
รูปที่ 24 ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนเกรด 2208J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 17 เท่า (a), 21 เท่า (b), 24.5 เท่า (c) และพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 24.5 เท่า (d), 26.3 เท่า (e) and 28.5 เท่า (f).

จากพฤติกรรมการเกิดตำหนิที่แตกต่างกันค่อนข้างมากในพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (6200B) และพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (2208J และ 1600J) ซึ่งคาดว่าน่าจะเกี่ยวข้องกับระดับการพันกันของสายโซ่ โดยพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะสามารถถูกดึงยืดได้ง่าย เนื่องจากมีการพันกันของสายโซ่น้อย แต่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีระดับการพันกันของสายโซ่สูงมาก จึงยืดได้น้อย อย่างไรก็ตาม การนำพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำไปเตรียมเส้นใยนั้น ไม่สามารถทำได้โดยตรง เนื่องจากความหนืดไม่เหมาะสมกับกระบวนการผลิต ดังนั้น จึงมีแนวคิดที่จะเพิ่มความสามารถในการดึงยืดพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (ซึ่งสามารถ

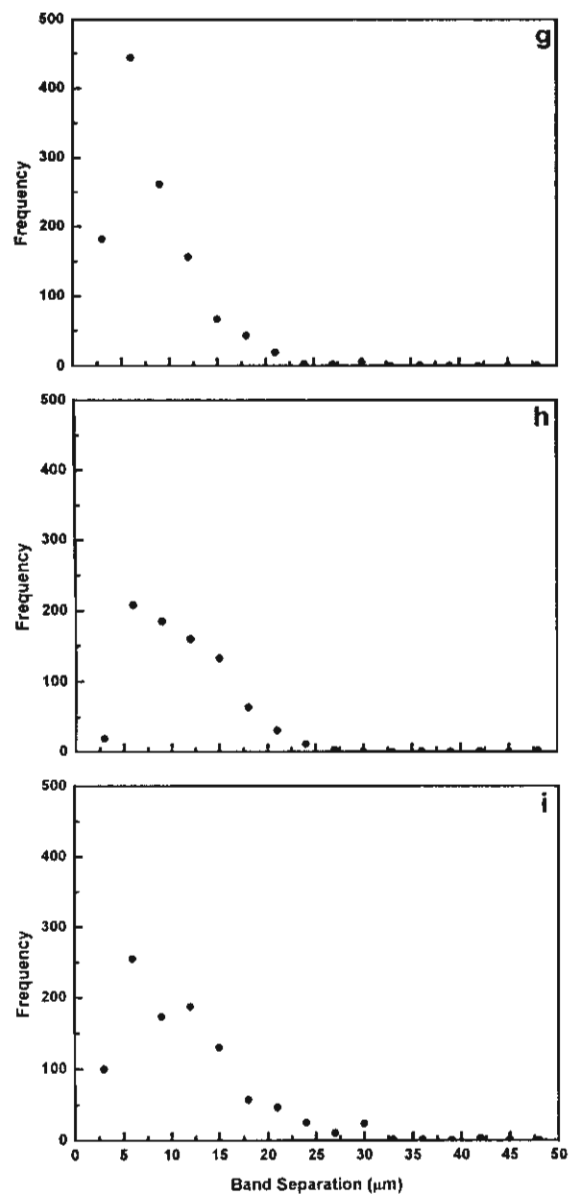
เตรียมเส้นใยได้ง่ายในกระบวนการผลิตจริง) โดยการเติมพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงไป ผลการศึกษาพฤติกรรมการดึงยึด และการเกิดตำหนิเป็นดังนี้

พบว่าพอลิเมอร์ผสม 6200B กับ 2208J ในอัตราส่วน 90:10, 50:50 และ 10:90 จะทำให้ได้อัตราส่วนการดึงยึดที่เริ่มเกิดตำหนิเพิ่มขึ้นจากกรณี 6200B ซึ่งมีค่าเป็น 13 เท่า ไปเป็น 15.5 เท่า 17.3 เท่า และ 19 เท่า ตามลำดับ และอัตราส่วนการดึงสูงสุดเพิ่มขึ้นจากกรณี 6200B ซึ่งมีค่าเป็น 16 เท่า ไปเป็น 18.5 เท่า 23.7 เท่า และ 26.5 เท่า ตามลำดับ เมื่อใช้พอลิเอทิลีน 1600J แทน 2208J ในสัดส่วนเดียวกับข้างต้น พบว่าจะทำให้ได้อัตราส่วนการดึงยึดที่เริ่มเกิดตำหนิเพิ่มขึ้นจากกรณี 6200B ซึ่งมีค่าเป็น 13 เท่า ไปเป็น 18 เท่า 20 เท่า และ 21.5 เท่า ตามลำดับ ในขณะที่ อัตราส่วนการดึงยึดสูงสุดเพิ่มขึ้นจากกรณี 6200B ซึ่งมีค่าเป็น 16 เท่า ไปเป็น 22.5 เท่า 26.5 เท่า และ 28.5 เท่า ตามลำดับ ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนผสมเหล่านี้แสดงในรูปที่ 25 และ 26 ซึ่งหากเปรียบเทียบกับลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นใน 6200B 2208J หรือ 1600J จะพบว่าพฤติกรรมของพอลิเมอร์ผสมจะอยู่ระหว่างเกรดบริสุทธิ์ทั้งสามชนิด

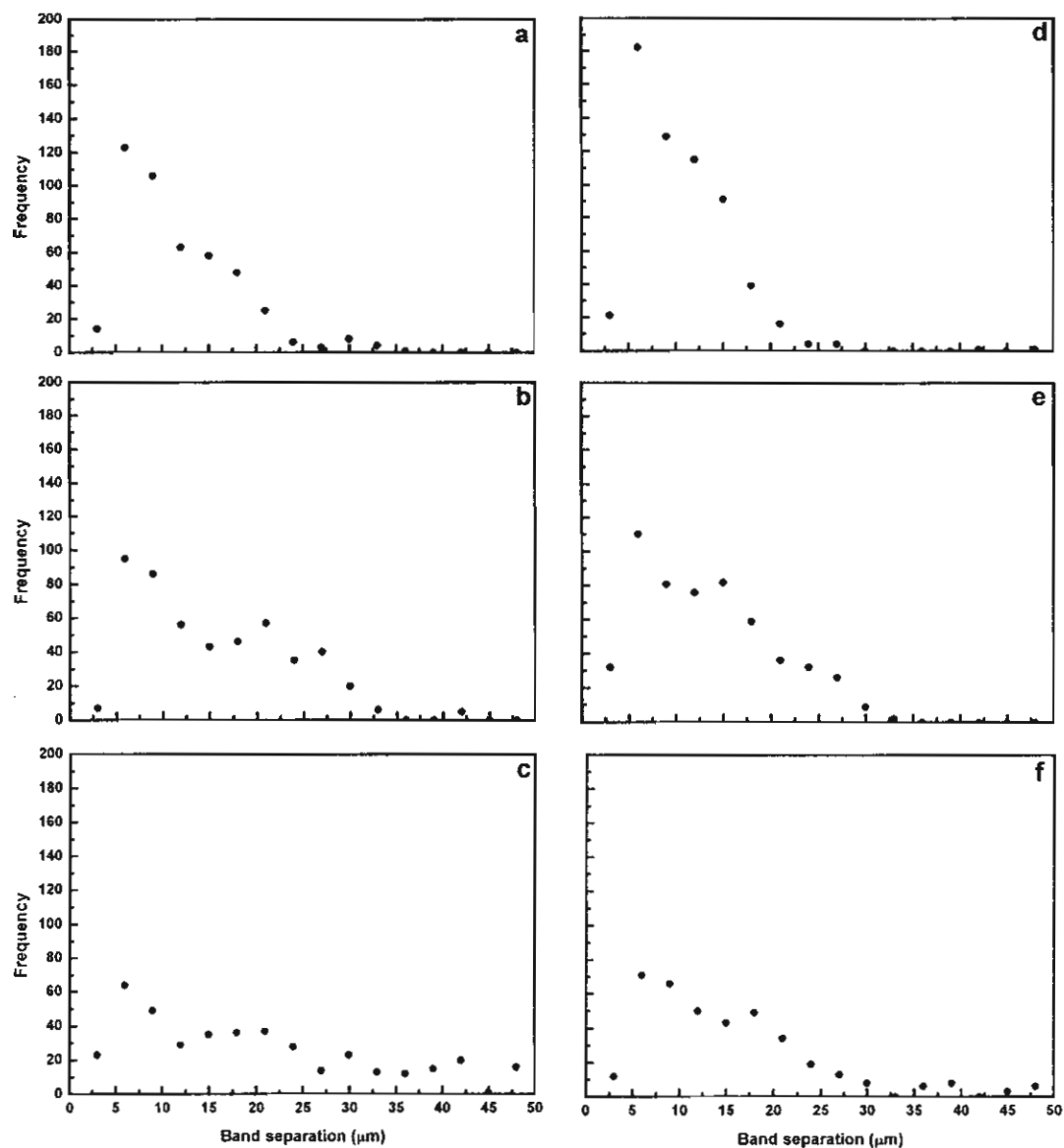
จากผลข้างต้น จึงอาจสรุปได้ว่า สามารถเพิ่มอัตราส่วนการดึงยึดของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้โดยการเติมพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงไป โดยทั้งอัตราส่วนการดึงยึดที่เริ่มเกิดตำหนิ และอัตราส่วนการดึงยึดสูงสุด จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของพอลิเอทิลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่เติมลงไป แนวคิดดังกล่าวนี้ จะกล่าวถึงอีกครั้ง ในการนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูง ซึ่งจะนำเสนอในตอนท้ายของรายงานนี้



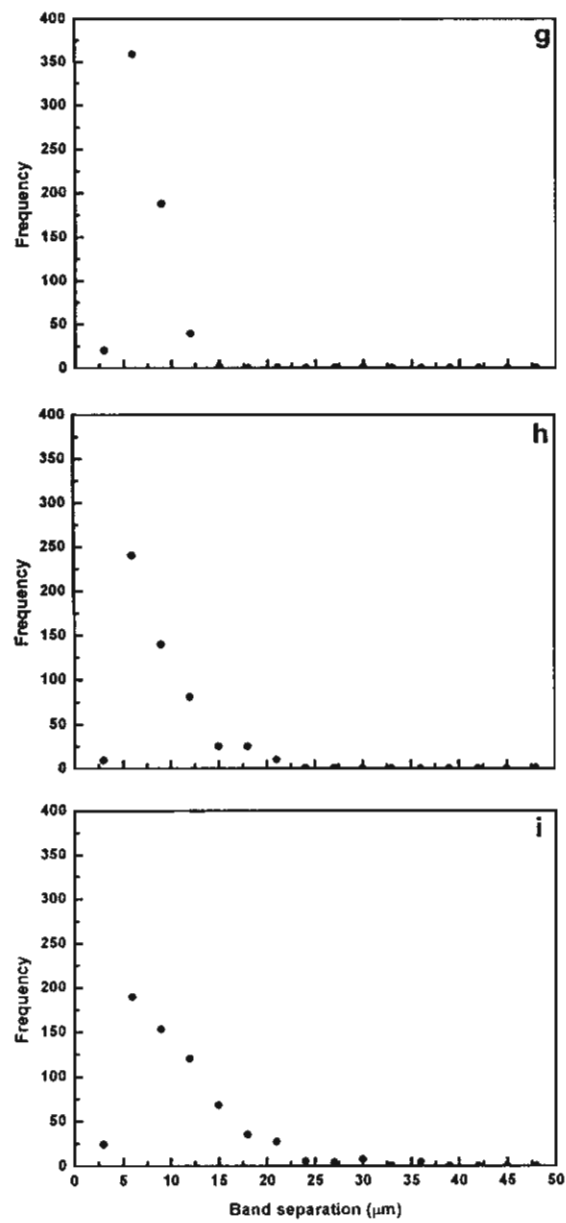
รูปที่ 25 ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีน ผสมระหว่างเกรด 6200B:2208J ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q ในอัตราส่วน 90:10 และถูกดึงให้ยืดออก ด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 15.5 เท่า (a), 17 เท่า (b), 18.5 เท่า (c) และในอัตราส่วน 50:50 ที่ถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 17.3 เท่า (d), 21 เท่า (e) and 24.7 เท่า (f). และในอัตราส่วน 10:90 ที่ถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 19 เท่า (g), 24.3 เท่า (h) and 26.5 เท่า (i)



รูปที่ 25 (ต่อ)



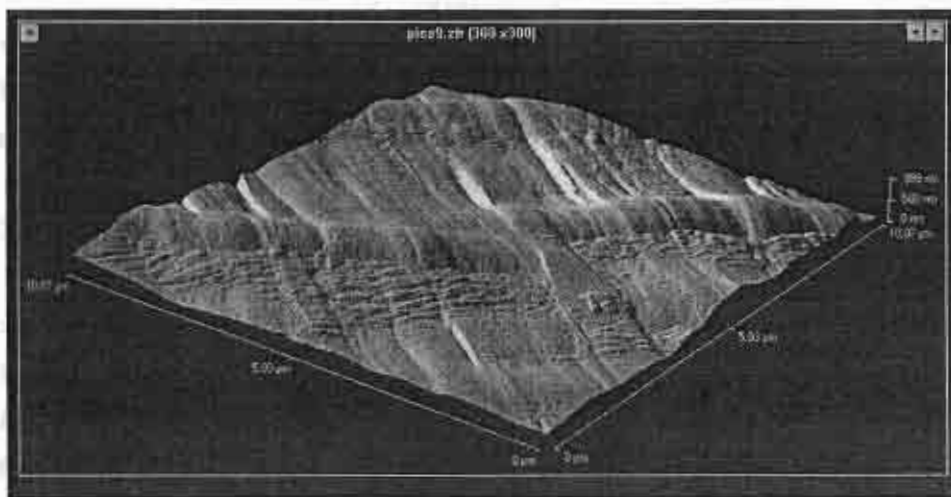
รูปที่ 26 ลักษณะการกระจายของระยะระหว่าง entire band ในตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนผสมระหว่างเกรด 6200B:1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q ในอัตราส่วน 90:10 และถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 18 เท่า (a), 20 เท่า (b), 22.5 เท่า (c) และในอัตราส่วน 50:50 ที่ถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 20 เท่า (d), 23 เท่า (e) and 26.5 เท่า (f). และในอัตราส่วน 10:90 ที่ถูกดึงให้ยืดออกด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 21.5 เท่า (g), 24.5 เท่า (h) and 28.5 เท่า (i)



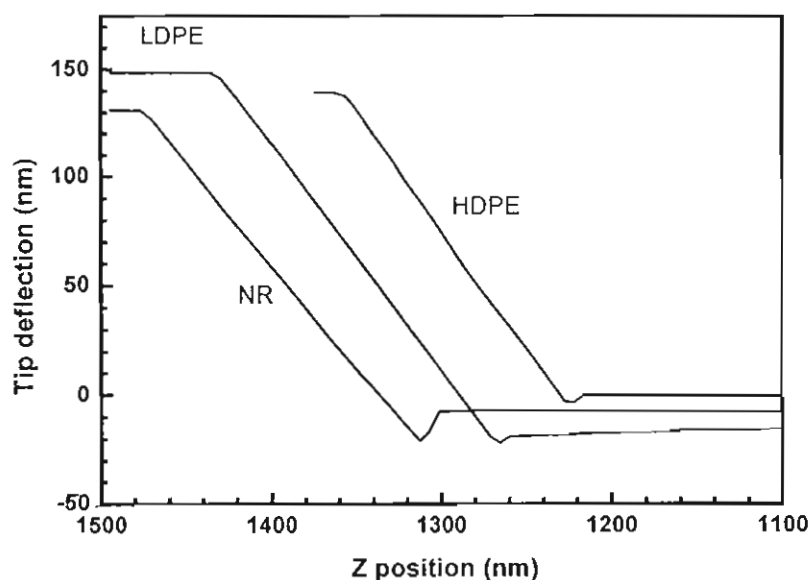
รูปที่ 26 (ต่อ)

4. การศึกษาสมบัติในแต่ละตำแหน่งของตำหนิด้วยอะตอมมิกฟอร์ซไมโครสโกปี (AFM)

ตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนมีลักษณะดังที่ได้แสดงในรูปที่ 20 (ขวา) ซึ่งหากศึกษาด้วย AFM ก็จะได้ภาพดังแสดงในรูปที่ 27 เครื่อง AFM นี้สามารถบันทึกกราฟระหว่างแรงกดของ probe กับระยะทาง (force-displacement curve) ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ได้ โดยได้เริ่มศึกษาลักษณะของกราฟของวัสดุที่มีความแข็งต่างกันมาก ๆ ก่อน คือ ยาง, พอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำ และพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นสูง พบว่ากราฟที่ได้สามารถบอกความแตกต่างของสมบัติเชิงกลของวัสดุเหล่านี้ได้ในระดับหนึ่ง ดังแสดงด้วยกราฟ contact force ในรูปที่ 28 และความชันของกราฟ contact force สำหรับวัสดุแต่ละชนิดแสดงในตารางที่ 6



รูปที่ 27 ภาพ AFM ของตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีน



รูปที่ 28 กราฟ contact force ของยางธรรมชาติ (NR) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LLDPE) และ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE)

ตารางที่ 6 ความชันของกราฟ contact force ที่ได้จากวัสดุต่าง ๆ ที่แสดงในรูปที่ 28

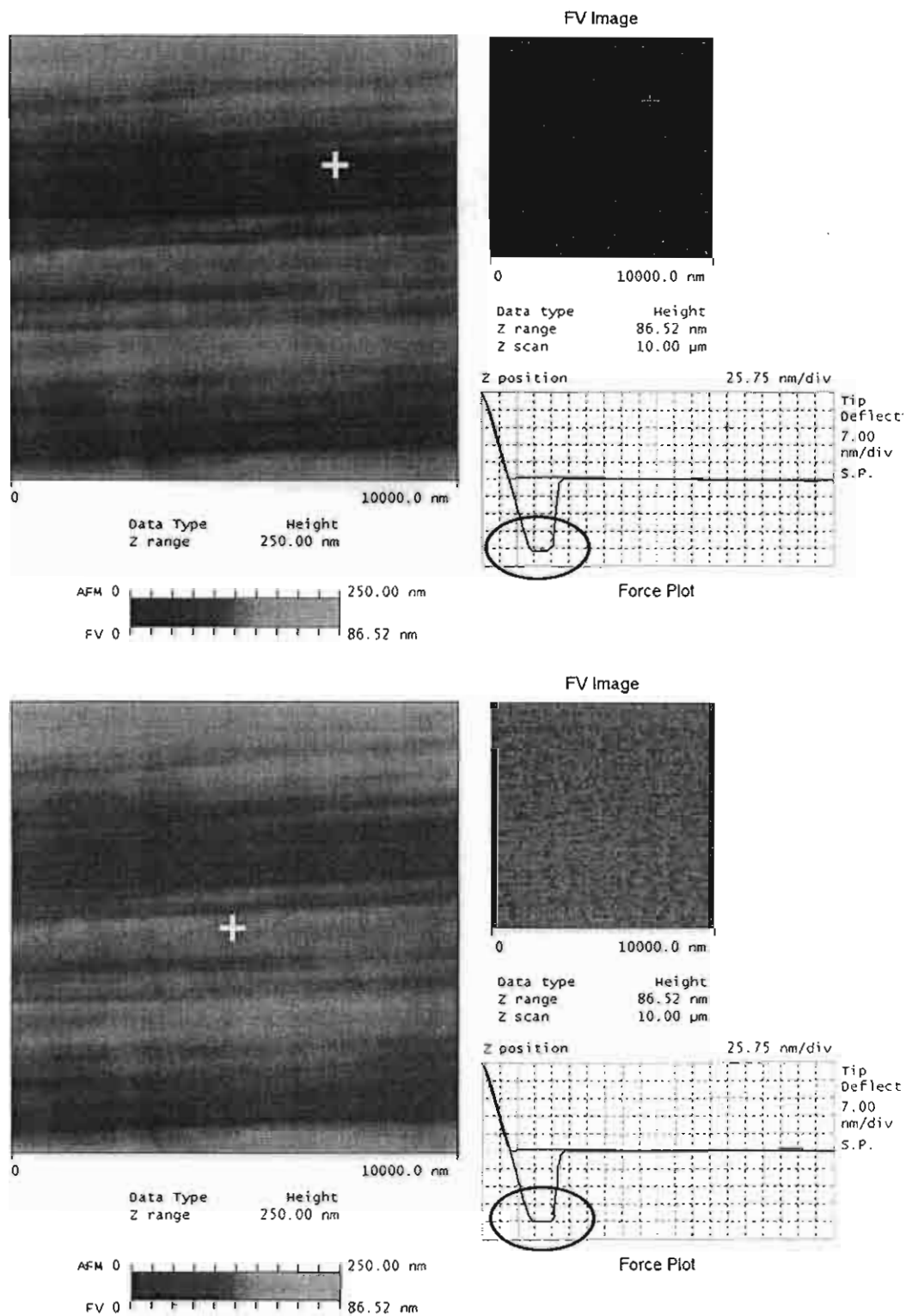
ตัวอย่าง	ความชัน
HDPE	36.80
LDPE	30.82
NR	27.07

จากความชันของกราฟ contact force ที่แสดงในตารางที่ 6 จะเห็นว่า ความชันของกราฟนั้น สัมพันธ์กับความแข็งในระดับมหภาคของวัสดุต่าง ๆ ที่นำมาทดสอบแนวคิด ดังนั้น จึงอาจอนุมานได้ว่า สามารถใช้ AFM ในลักษณะเดียวกันนี้ ในการศึกษาสมบัติเชิงกลในบริเวณต่าง ๆ ของตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนได้ ซึ่งหากแต่ละบริเวณของตำหนิมีความแตกต่างกันในด้านสมบัติเชิงกลแล้ว ก็สามารถที่จะใช้ความแตกต่างนี้ในการสร้างภาพ (image) force-volume ของตำหนิเหล่านี้ได้ และภาพที่ได้น่าจะสามารถเชื่อมโยงให้เห็นการเกิดขึ้น หรือพัฒนาของตำหนิเหล่านี้ได้เช่นกัน

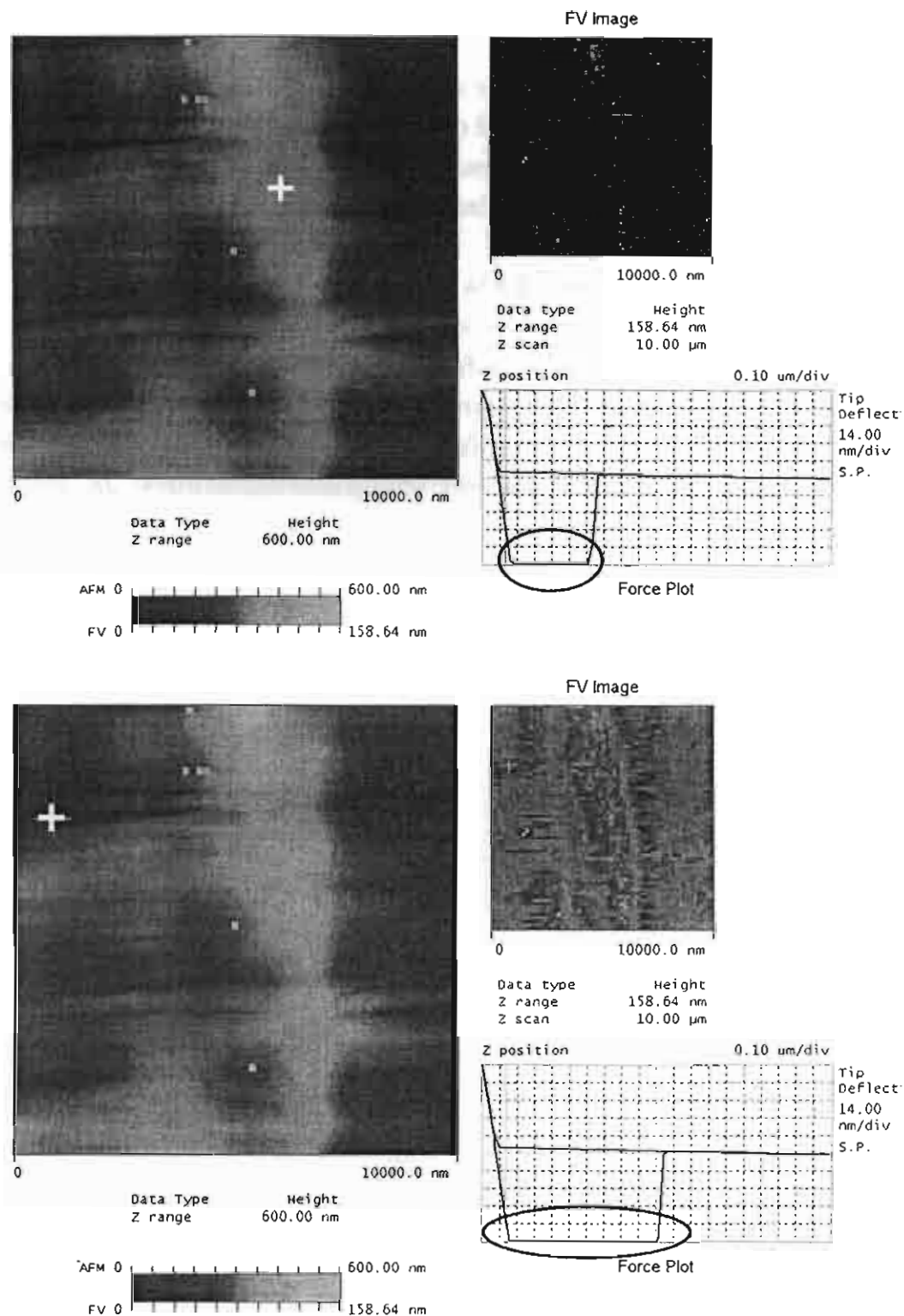
เมื่อนำแนวคิดข้างต้นไปใช้ในการศึกษาโครงสร้างภายในของตัวอย่างพอลิเอทิลีน 6200B ที่ผ่านการยืดด้วยอัตราส่วนการดึงยืด 9 เท่า (ยังไม่เกิดตำหนิ) และ 16 เท่า (เกิดตำหนิแล้ว) พบว่า ความชันของกราฟ contact force ในแต่ละบริเวณของตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกัน และหากใช้ความชันของกราฟของแต่ละตำแหน่งในการสร้างภาพ force volume จะพบว่าไม่สามารถบอกความแตกต่างของแต่ละตำแหน่งบนตัวอย่างได้เลย ไม่ว่าตัวอย่างจะเกิดตำหนิ หรือไม่เกิดตำหนิเลยก็ตาม แต่หากพิจารณาแรงยึดติด (แรงที่ใช้ในการดึงหัววัด หรือเข็มวัดให้หลุดออกจากพื้นผิว) จะพบความแตกต่างที่ค่อนข้างมากในแต่ละบริเวณของตัวอย่างที่เกิดตำหนิ ซึ่งความชัน และค่าแรงยึดติดของแต่ละตำแหน่งแสดงดังตารางที่ 7 ค่าแรงยึดติดที่แตกต่างกันค่อนข้างมากนี้ ทำให้สามารถใช้เป็นเกณฑ์ที่ดีในการสร้างภาพ force volume ซึ่งจะช่วยให้สามารถจำแนกสมบัติของแต่ละบริเวณของตำหนิได้ ภาพ force volume ที่สร้างขึ้นจากการใช้ค่าแรงยึดติดสำหรับตัวอย่าง 6200B ที่ดึงยืด 9 เท่า และ 16 เท่า แสดงดังรูปที่ 29 และ 30 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่า สำหรับตัวอย่างที่ยืด 9 เท่า และยังไม่เกิดตำหนิเกิดขึ้นนั้น ภาพ force volume ด้านมุมมองของรูป จะไม่มีรายละเอียดใด ๆ เลย และเมื่อเปรียบเทียบกับ force curve ในแต่ละตำแหน่งบนภาพความสูงทางซ้ายมือ (บริเวณที่ทำเครื่องหมาย +) จะเห็นว่า force curve ทางด้านล่างขวามือ (ภายในวงรี) ของแต่ละตำแหน่งมีลักษณะที่คล้ายคลึงกันมาก ซึ่งเป็นเหตุผลว่า เหตุใดภาพที่สร้างขึ้นจึงไม่มีรายละเอียดใด ๆ

ตารางที่ 7 ความชันของกราฟ contact force และค่าแรงยึดติดสำหรับตำแหน่งต่าง ๆ ของพื้นผิว หรือตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีน 6200B ที่ดึงยืด 9 เท่า และ 16 เท่า

ตัวอย่าง 6200B	ความชัน	แรงยึดติด (Adhesion force) (nN)
9x	53	30.07
16x (band)	54	227.36
16x (pocket)	45	372.71



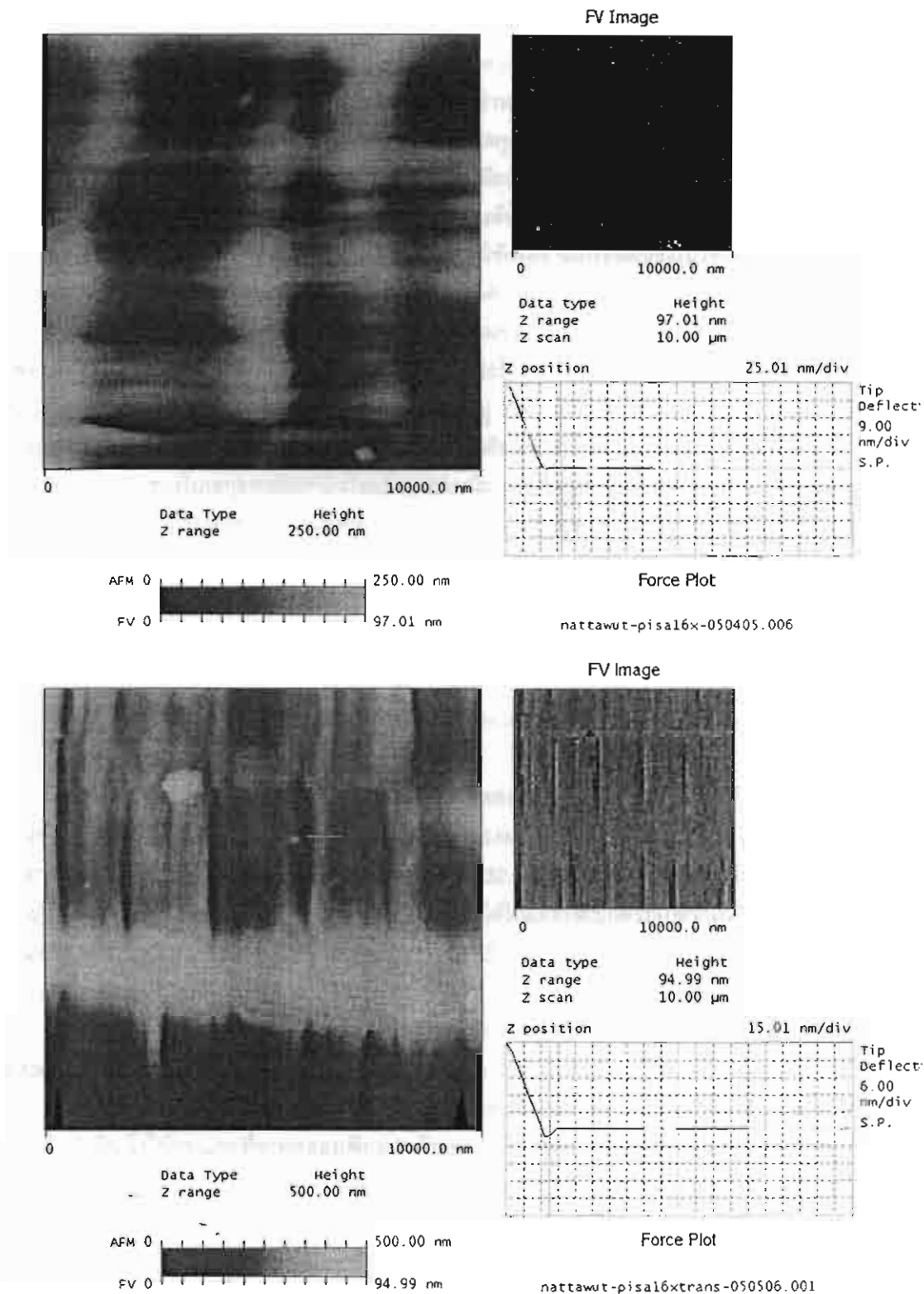
รูปที่ 29 ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 9 เท่า (ยังไม่เกิดตำหนิ) ภาพบน และล่าง แสดง force plot ที่มีลักษณะเหมือนกัน สำหรับบริเวณเครื่องหมาย + ในแต่ละภาพของความสูงด้านซ้ายมือ



รูปที่ 30 ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 16 เท่า (เกิดตำหนิแล้ว) ภาพบน และล่าง แสดง force plot ที่มีลักษณะแตกต่างกันอย่างมาก สำหรับบริเวณเครื่องหมาย + ในบริเวณ band และ pocket ของตำหนิที่เห็นในภาพความสูงด้านซ้ายมือ

หากพิจารณาภาพ force volume ของตัวอย่างที่ดัดยัด 16 เท่า ซึ่งมีตำหนิเกิดขึ้นแล้ว ดังแสดงในรูปที่ 30 จะเห็นว่าภาพ force volume (มุมบนขวา) มีลักษณะที่สอดคล้องกับภาพความสูง (ซ้าย) ซึ่งภาพทั้งสองนี้ได้จากหลักการที่แตกต่างกัน และเมื่อพิจารณา force curve ของแต่ละบริเวณของตำหนิ (บริเวณที่ทำเครื่องหมาย +) จะพบว่า force curve ทางด้านล่างขวามือ (ภายในวงรี) ที่ได้แตกต่างกันอย่างมาก จึงเป็นเหตุผลให้เห็นภาพใน force volume เพื่อเป็นการยืนยันว่าสามารถใช้ความแตกต่างของแรงยึดติดในแต่ละตำแหน่งในการสร้างภาพ force volume ที่สอดคล้องกับภาพความสูงได้ จึงได้ทำการสร้างภาพ force volume ในบริเวณอื่น ๆ ของตัวอย่างที่เกิดตำหนิ ซึ่งภาพที่ได้แสดงดังรูปที่ 31

จากผลที่แสดง จะสามารถสรุปได้ว่า สามารถใช้ AFM ในการบอกความแตกต่างของสมบัติเชิงกลในแต่ละบริเวณของตำหนิที่เกิดขึ้นในตัวอย่างพอลิเอทิลีนได้ ซึ่งสมบัติที่แตกต่างกันมากพอที่จะทำให้เห็นภาพ force volume ที่ชัดเจน คือ แรงยึดติด (แรงที่ใช้ในการดึงหัววัด หรือเข็มวัดให้หลุดออกจากพื้นผิว) ซึ่งเมื่อพิจารณาค่าแรงยึดติดที่แสดงในตารางที่ 7 อาจเสนอได้ว่า เมื่อตัวอย่างถูกดัดให้มีอัตราส่วนการดัดเพิ่มขึ้น ค่าแรงยึดติดจะมากขึ้น ดังนั้น ความแตกต่างของค่าแรงยึดติดในแต่ละบริเวณของตำหนิน่าจะเกิดจากการที่แต่ละบริเวณถูกดึงให้ยึดติดไม่เท่ากัน โดยบริเวณที่เป็น band หรือแถบ จะถูกยึดน้อยกว่าบริเวณที่เป็น pocket



รูปที่ 31 ภาพเปรียบเทียบจาก AFM ที่ได้จากการวัดความสูง (height, ซ้าย) และ ภาพ force volume (FV image, ขวา) ซึ่งสร้างจากการใช้ค่าแรงยึดติด (adhesion force) ตัวอย่าง 6200B ที่มีอัตราส่วนการดึงยึดเท่ากับ 16 เท่า (เกิดตำหนิแล้ว) จากหลาย ๆ บริเวณในตัวอย่าง เพื่อแสดงให้เห็นว่าสามารถสร้างภาพ Force volume ขึ้นมาได้ในลักษณะเดียวกันกับที่แสดงในรูปที่ 30

5 การศึกษาตัวอย่างที่ผ่านการดึงด้วย solid-state ^{13}C NMR

ในการใช้ solid-state ^{13}C NMR เพื่อศึกษาพฤติกรรมของโมเลกุลในตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่ถูกดึงยืดแล้วนั้น เพื่อต้องการศึกษาอิทธิพลของการดึงต่อการเปลี่ยนแปลงต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นกับโมเลกุล เนื่องจากคำหันทันที่เกิดขึ้น ดังที่ได้แสดงมาแล้วข้างต้นว่า สมบัติในแต่ละตำแหน่งของคำหันทันนั้นแตกต่างกัน และ solid-state ^{13}C NMR นั้นเป็นเทคนิคที่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับสภาพแวดล้อมของโมเลกุล หรือส่วนของโมเลกุลได้ จึงน่าสนใจที่จะนำมาใช้ในการศึกษา เพื่อเป็นการสร้างความเข้าใจพื้นฐาน จะได้กล่าวถึงหลักการเบื้องต้นที่ทำให้สามารถใช้ solid-state ^{13}C NMR ในการศึกษาพฤติกรรมของโมเลกุลดังกล่าวข้างต้นได้

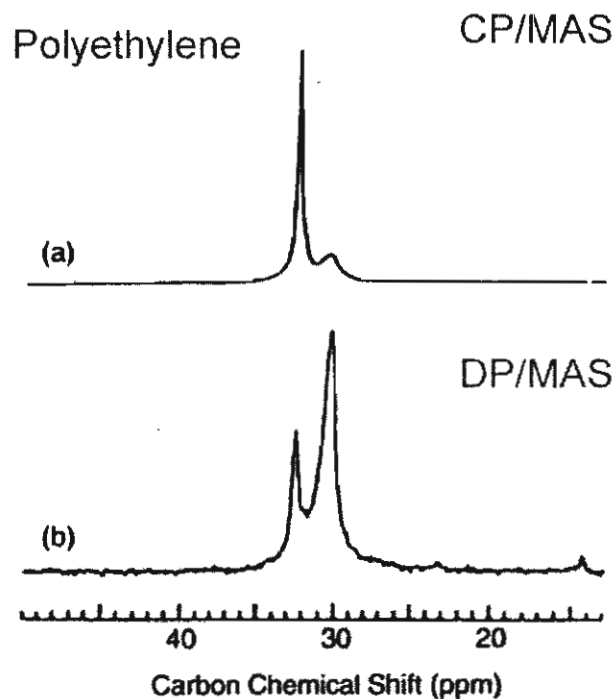
โดยทั่วไปแล้ว การใช้ NMR นั้น ส่วนใหญ่เป็นการใช้เพื่อจำแนกชนิดของโปรตอน หรือคาร์บอน ว่ามีโครงสร้างทางเคมีอย่างไร และสร้างพันธะอยู่กับอะตอมชนิดใด ผลที่ได้จากการใช้ NMR คือ โครงสร้างทางเคมี แต่สำหรับพอลิเอทิลีนแล้ว โครงสร้างทางเคมีนั้นทราบกันแน่ชัดอยู่แล้ว ว่าเป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว และเป็นสายโซ่ตรง อย่างไรก็ตาม แม้ว่าโครงสร้างทางเคมีจะเป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวแบบโซ่ตรง ซึ่งหมายถึงว่า ควรจะมีสัญญาณของ ^{13}C NMR เพียงค่าเดียวคือ สัญญาณของหมู่ CH_2 แต่ในความเป็นจริงแล้ว พอลิเอทิลีนของแข็ง จะมีสัญญาณเกิดขึ้นที่หลายตำแหน่ง เนื่องจากสภาพแวดล้อม (การประกอบกันเป็นผลึก) และรูปร่างของโมเลกุล (conformation) ของโมเลกุลพอลิเอทิลีนในผลึกแต่ละชนิด หรือในบริเวณที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) นั้นแตกต่างกัน ซึ่งสิ่งเหล่านี้มีผลต่อตำแหน่งของสัญญาณ หรือ chemical shift โดยตำแหน่งที่ได้มีการพิสูจน์แล้วสำหรับพอลิเอทิลีน สำหรับผลึกแต่ละชนิด และในแต่ละบริเวณ มีดังนี้

ผลึกชนิด Monoclinic (โมเลกุลมีรูปร่างแบบ <i>all-trans</i>)	สัญญาณปรากฏที่	34.2 ppm
ผลึกชนิด Orthorhombic (โมเลกุลมีรูปร่างแบบ <i>all-trans</i>)	สัญญาณปรากฏที่	33.0 ppm
โมเลกุลบริเวณรอยต่อผลึก-อสัณฐาน (interfacial)	สัญญาณปรากฏที่	31.0 ppm
โมเลกุลบริเวณอสัณฐาน ที่เปลี่ยนแปลงรูปร่างตลอดเวลา (rubbery amorphous)		30.5 ppm

นอกจากตำแหน่งที่สัญญาณปรากฏจะขึ้นกับรูปร่างของโมเลกุลในแต่ละตำแหน่งดังแสดงข้างต้นแล้ว ความเข้มของสัญญาณที่ได้ ยังขึ้นอยู่กับอัตราการสลายไปของความเป็นแม่เหล็กของนิวเคลียสเหล่านั้นอีกด้วย ซึ่งสามารถติดตามได้ด้วยโปรแกรมพัลส์ที่เหมาะสม รูปที่ 32 แสดง ^{13}C NMR สเปกตรัม ของพอลิเอทิลีนที่บันทึกด้วยโปรแกรมพัลส์ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะเห็นว่าสัญญาณที่ได้ในแต่ละสเปกตรัมเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกัน แต่ความเข้มของแต่ละสัญญาณแตกต่างกัน ทั้งนี้เป็นผลมาจากอัตราการสลายไปของความเป็นแม่เหล็กของนิวเคลียสในแต่ละตำแหน่งแตกต่างกัน

ดังนั้น หากใช้โปรแกรมพัลส์ที่เหมาะสม จะสามารถจำแนกหมู่ CH_2 ในแต่ละบริเวณของตัวอย่าง (ผลึก ออสัณฐาน รอยต่อ หรืออื่น ๆ) ออกเป็นส่วน ๆ ตามพฤติกรรมของหมู่ CH_2 ได้

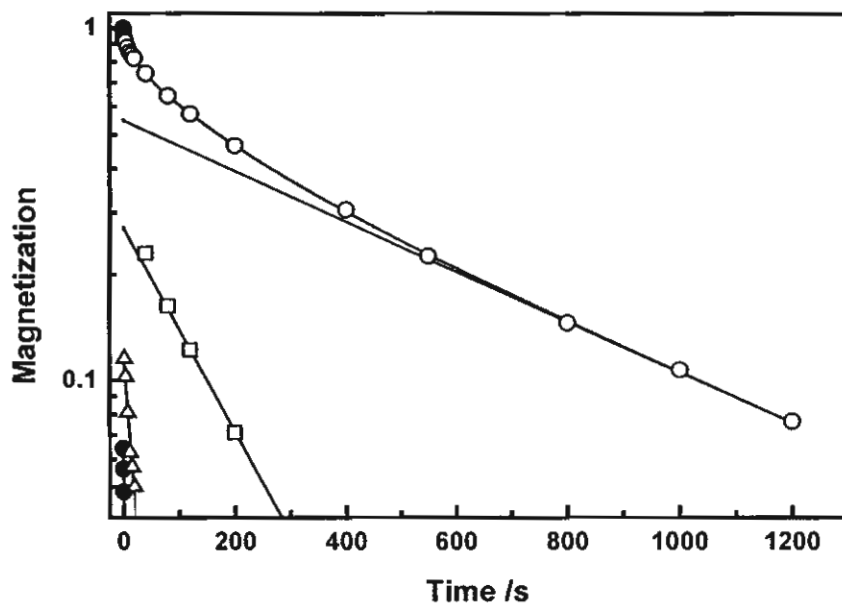
เนื่องจากการทดลอง solid-state ^{13}C NMR ใช้เวลานานมาก ประกอบกับเวลาของเครื่องมือมีค่อนข้างจำกัด ดังนั้น จึงได้วางแผนที่จะทดลองเพียง 3 ตัวอย่าง คือ พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลต่ำที่สุด (6200B) และพอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลสูงที่สุด (1600J) ซึ่งมีการเกิดคำหันทันที่อัตราส่วนการดึงยืดต่ำ และสูงที่สุดตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ได้ทำการทดลองเพิ่มเติมโดยใช้พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลเพิ่มขึ้นอีก (หรือมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง) (KM490K) เพื่อพิสูจน์สมมุติฐานที่เกี่ยวข้องสัดส่วนของบางองค์ประกอบกับน้ำหนักโมเลกุล โดยตัวอย่างพอลิเอทิลีนนี้ได้รับความอนุเคราะห์จากศาสตราจารย์ Fumitaka Horii แห่งมหาวิทยาลัยเกียวโต



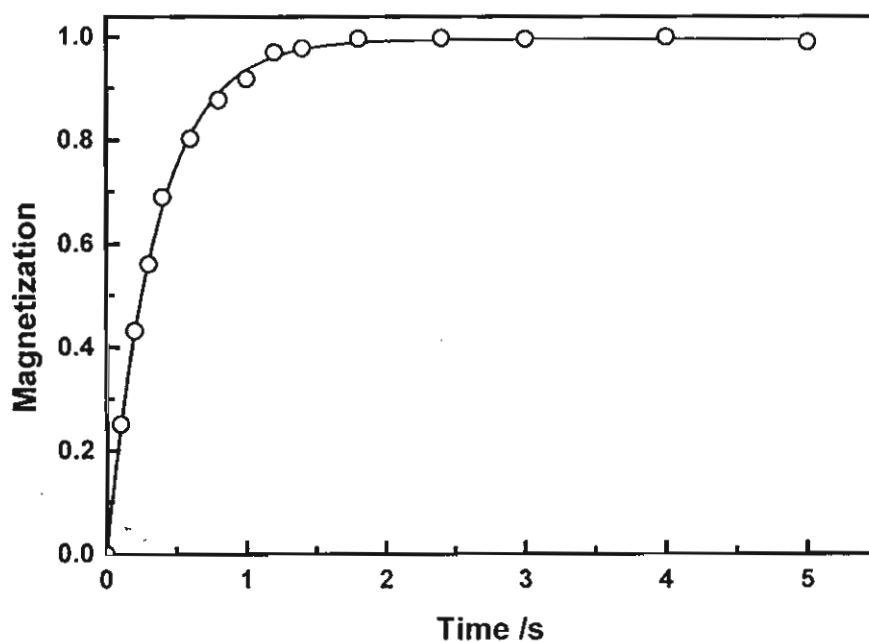
รูปที่ 32 ^{13}C NMR สเปกตรัม ของพอลิเอทิลีนที่บันทึกด้วยโปรแกรมพัลส์ที่แตกต่างกัน ซึ่งจะให้ความเข้มของสัญญาณในแต่ละตำแหน่งแตกต่างกัน โดยสเปกตรัมด้านบนใช้โปรแกรมแบบ CP และด้านล่าง DP

การศึกษาตัวอย่างด้วย solid-state ^{13}C NMR ได้เริ่มศึกษาตัวอย่างที่มีแนวโน้มในการเกิดตำหนิสูง คือ พอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q รูปที่ 33 แสดง ^{13}C NMR สเปกตรัมของตัวอย่างที่ถูกดัดให้มีความถี่ส่วนการดัดเท่ากับ 9 (DPE9) 12 (DPE12) และ 16 เท่า (DPE16) บันทึกด้วยโปรแกรมพัลส์แบบ CP จะเห็นว่า ตัวอย่างมีสัญญาณที่ตำแหน่งของผลึกแบบ orthorhombic สูงมาก และปริมาณอสัณฐาน (บริเวณไหล่ขวาของพีค) ลดลงตามอัตราส่วนการดัดที่สูงขึ้น ในการวัด relaxation time ของส่วนที่เป็นผลึก หรือส่วนที่มีโครงสร้างเป็นแบบ *all-trans* ที่มี chemical shift ใกล้เคียงกับ Orthorhombic crystalline phase (33 ppm) นั้นสามารถแบ่งตาม spin-lattice relaxation behaviour หรือค่า $T_{1\rho}$ ได้เป็น 4 ส่วน ดังแสดงในรูปที่ 34 ลักษณะเช่นนี้ พบในทุกตัวอย่างที่ศึกษาของ 6200B ที่ผ่านการเย็นตัวแบบ Q คือ อัตราส่วนการดัด 9 เท่า 12 เท่า และ 16 เท่า ซึ่งโดยทั่วไปแล้วในพอลิเอทิลีนโดยทั่วไป แม้จะมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน แต่ก็จะสามารถแบ่งได้เพียง 3 ส่วนเท่านั้น [21-24] โดยส่วนที่ 4 นี้ จะได้นำเสนอต่อไปว่า ควรจะมีโครงสร้างเป็นอย่างไร

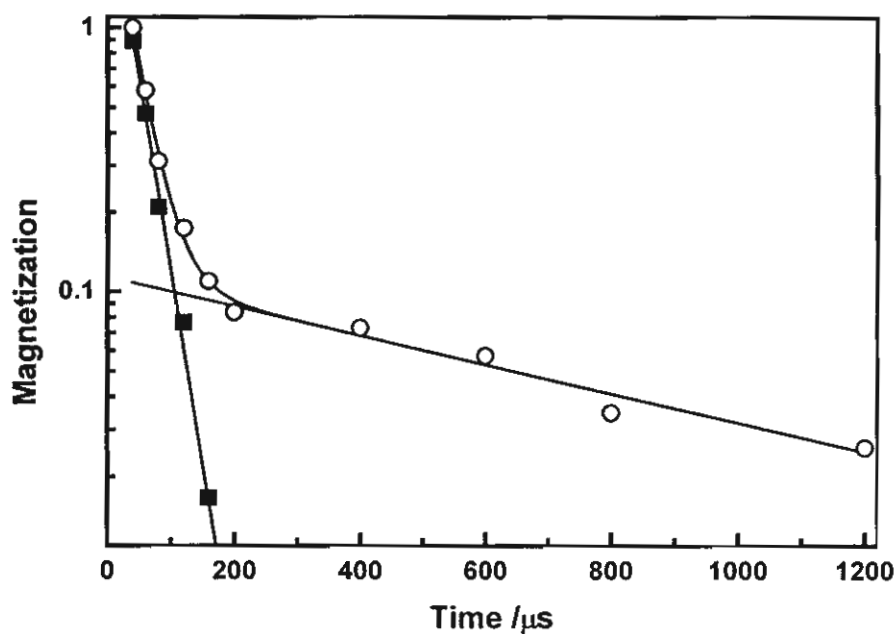
เพื่อให้สามารถแยกองค์ประกอบต่าง ๆ ออกจากกันได้ อีก จึงได้ทำการวัดค่า ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm พบว่าไม่สามารถแยกองค์ประกอบที่ตำแหน่งนี้ได้ ดังแสดงในรูปที่ 35 แต่หากทำการวัดค่า ^{13}C spin-spin relaxation ของหมู่ CH_2 ในตำแหน่งเดียวกันแทน จะพบว่าสามารถแยกเป็นองค์ประกอบย่อยที่มีค่า ^{13}C spin-spin relaxation time ที่แตกต่างกันได้ ดังแสดงในรูปที่ 36 ดังนั้น จึงอาจกล่าวได้ว่าหมู่ CH_2 ในตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่นำมาศึกษานี้ สามารถจำแนกออกไปเป็นองค์ประกอบย่อยอย่างน้อย 6 องค์ประกอบที่มีพฤติกรรม หรือ dynamic แตกต่างกัน โดยพฤติกรรมเช่นนี้ พบในทุกตัวอย่าง (อัตราส่วนการดัด 9 เท่า 12 เท่า และ 16 เท่า) เพื่อให้สามารถกำหนดตำแหน่งของโครงสร้างที่ 4 ซึ่งพบใหม่ข้างต้น จึงได้ทดลองบันทึกสเปกตรัมด้วย delay time สั้นมาก ๆ (เนื่องจากส่วนนี้มีค่า $T_{1\rho}$ ที่สั้นมาก ๆ) ผลที่ได้สำหรับแต่ละตัวอย่าง แสดงในรูปที่ 37 ซึ่งจะเห็นได้ว่าหมู่ CH_2 ที่มีตำแหน่งของสัญญาณเทียบเท่ากับส่วนที่อยู่ในผลึก (33 ppm) สามารถเคลื่อนตัวได้รวดเร็วใกล้เคียงกับส่วนอสัณฐาน (พีคใหญ่ทางขวามือที่ตำแหน่งประมาณ 31 ppm)



รูปที่ 34 พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ศึกษาด้วย CPT1 pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 16 เท่า

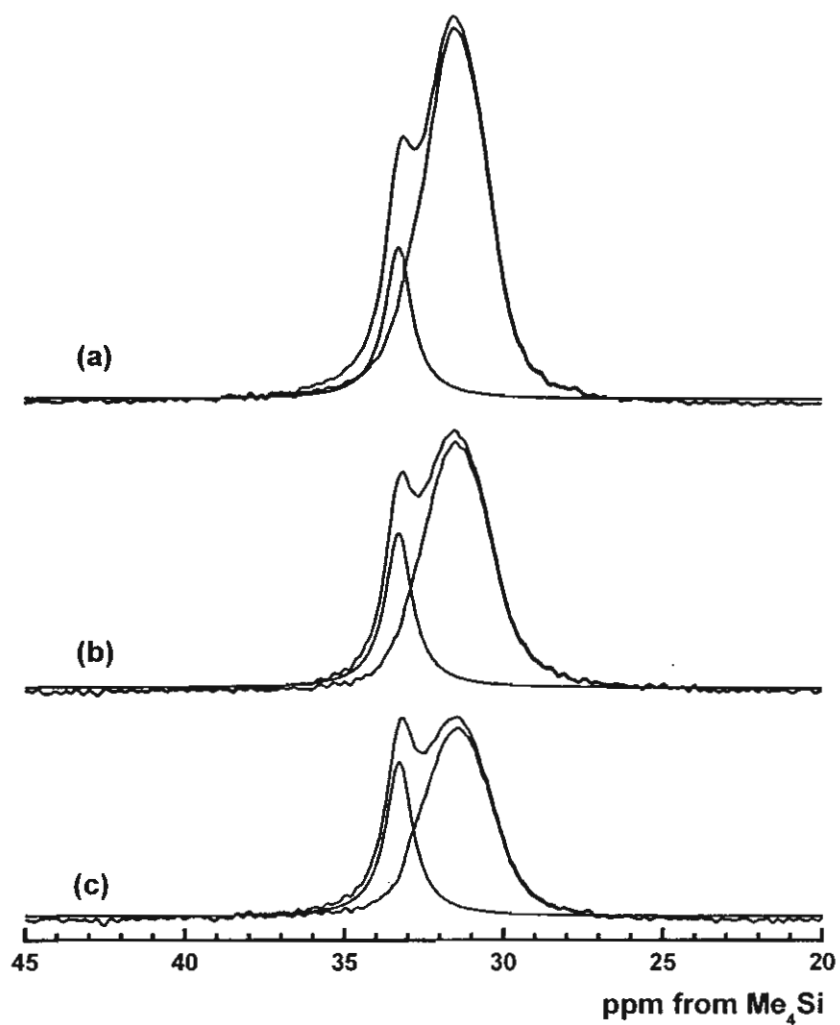


รูปที่ 35 พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย saturation recovery pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการดิงยัด 16 เท่า

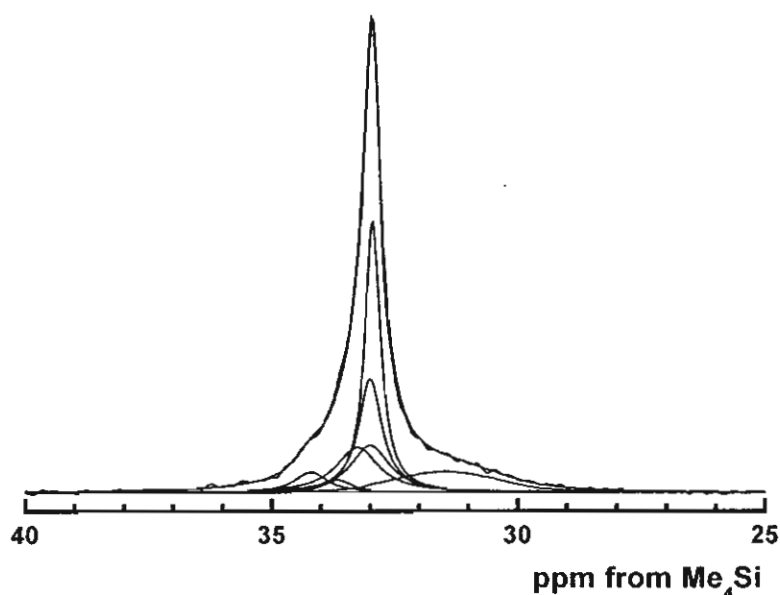
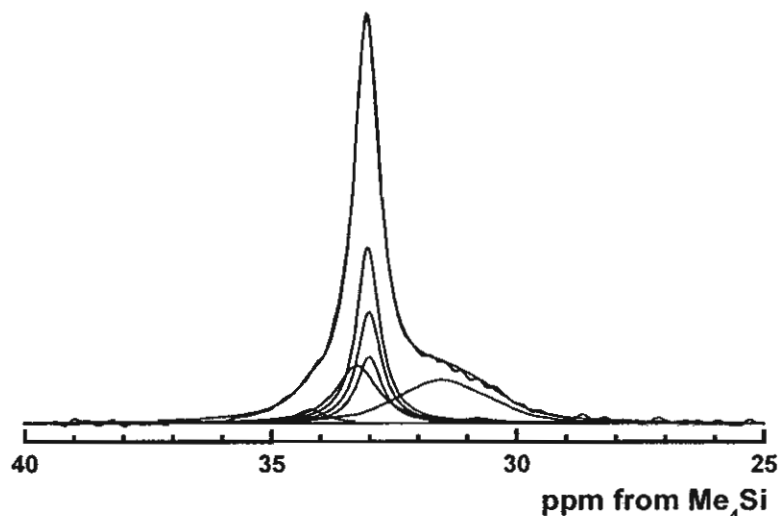


รูปที่ 36 พฤติกรรม ^{13}C spin-spin relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย spin-echo pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการตั้งยัด 16 เท่า

อย่างไรก็ตาม ส่วนที่ 4 ที่พบนี้ มีค่า chemical shift สูงกว่าตำแหน่งของพีคพอลิเอทิลีนในส่วนที่เป็นผลึก ประมาณ 0.25 ppm และมีค่า $T_{1\rho}$ ที่สั้นมาก ๆ ในระดับ 1 วินาที จากลักษณะเช่นนี้ จึงได้มีการเสนอว่า พีคดังกล่าวนี้อาจเป็นสายโซ่ที่มีรูปร่างเป็น *all-trans* แต่อยู่ในส่วนที่ไม่เป็นผลึก หรือคือ taut-tie molecules ที่เชื่อมระหว่างผลึก การพบลักษณะดังกล่าวข้างต้น สามารถยืนยันได้โดยการวิเคราะห์รูปร่าง (lineshape analysis) ของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของตัวอย่าง ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 38 ซึ่งจะเห็นว่าพีคที่บริเวณ 33 ppm นั้นประกอบด้วย 4 พีคย่อย สำหรับผลการวิเคราะห์จะได้กล่าวถึงอีกครั้งในตอนท้าย



รูปที่ 37 ^{13}C DD/MAS NMR สเปกตรัมแบบ partially relaxed บันทึกด้วยพัลส์เดี่ยว 90 องศา (single pulse) ใช้ recycle delay เท่ากับ 0.5 วินาที และแยกด้วย Lorentzian curve ที่ตำแหน่ง 33.25 ppm สำหรับตัวอย่างที่มีอัตราส่วนการดองยัด 9 (a) 12 (b) และ 16 เท่า (c)

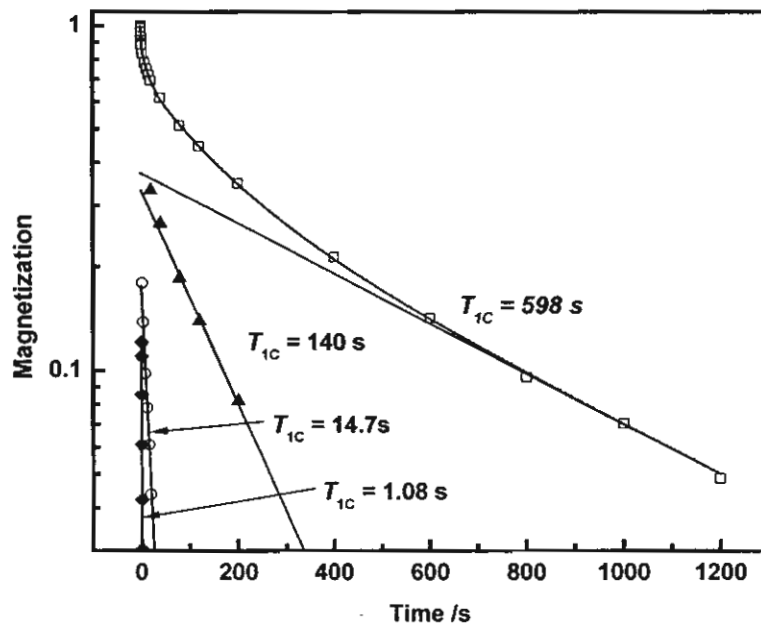


รูปที่ 38 การวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่าน การทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืด 9 เท่า (บน) และ 16 เท่า (ล่าง)

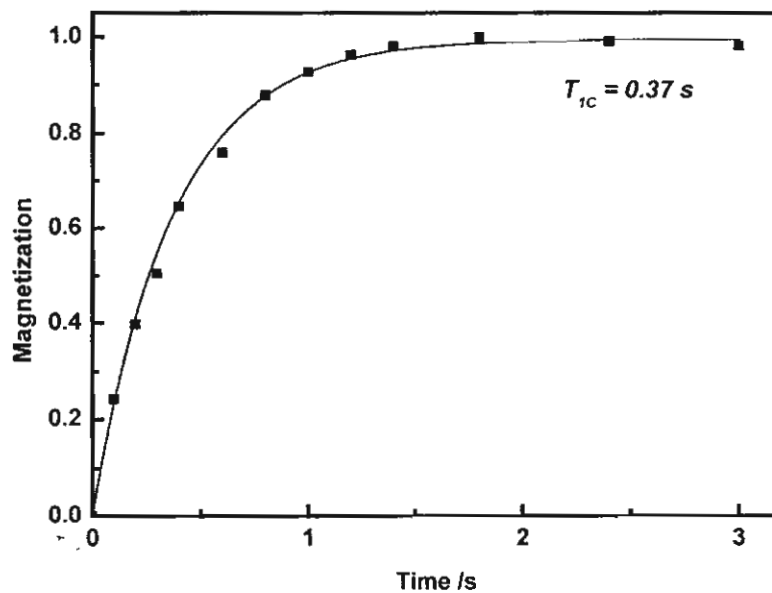
การพบส่วนที่ 4 ซึ่งน่าจะเป็นโมเลกุลที่มีรูปร่าง *all-trans* ในตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และมีแนวโน้มใน การเกิดตำหนิสูงนี้ อาจเกี่ยวข้องในทางใดทางหนึ่งกับการเกิดตำหนิ แม้ว่าพบในทุกตัวอย่างทั้งที่ตำหนิยังไม่ พัฒนา (สังเกตไม่เห็นภายใต้กล้องจุลทรรศน์) หรือที่ตำหนิพัฒนาอย่างเต็มที่แล้วก็ตาม

เพื่อเป็นการยืนยันผลที่พบในตัวอย่าง 6200B ที่แสดงข้างต้น จึงได้ยืนยันผลโดยการศึกษาเพิ่มเติมในตัวอย่าง 1600J ซึ่งมีดัชนีการไหลสูง ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 40-43 จะเห็นว่า พฤติกรรมของโมเลกุลในตัวอย่าง 1600J มีลักษณะคล้ายกับที่สังเกตได้ในตัวอย่าง 6200B คือ โมเลกุลในผลึกซึ่งมีโครงสร้างแบบ *all-trans* นั้นยังคงสามารถแบ่งตาม spin-lattice relaxation behaviour หรือค่า $T_{1\rho}$ ได้เป็น 4 ส่วน เช่นเดียวกับใน 6200B (เปรียบเทียบรูปที่ 34 กับรูปที่ 39) สำหรับส่วนที่เป็นอสัณฐานนั้น ก็ยังมีพฤติกรรมที่ไม่แตกต่างกัน (เปรียบเทียบรูปที่ 35 กับรูปที่ 40 และรูปที่ 36 กับรูปที่ 41) จากจำนวนองค์ประกอบที่พบอย่างน้อย 6 องค์ประกอบในตัวอย่าง 1600J นี้ จึงได้ยืนยันได้โดยการวิเคราะห์รูปร่าง (lineshape analysis) ของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของตัว

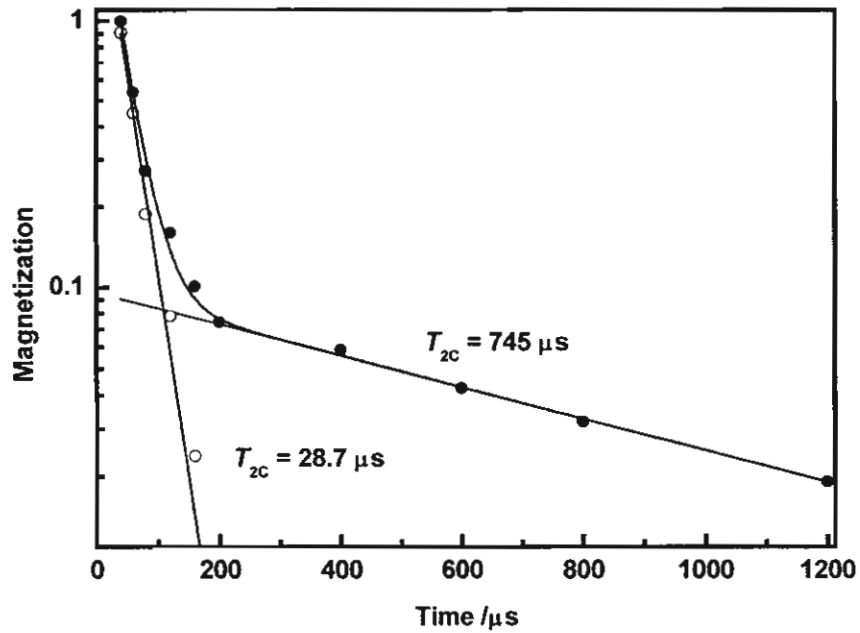
อย่างดังกล่าว ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 42 ซึ่งจะเห็นว่าพีกที่บริเวณ 33 ppm นั้นประกอบด้วย 4 พัลย่อย ในลักษณะที่คล้ายกับที่พบในตัวอย่าง 6200B (รูปที่ 38)



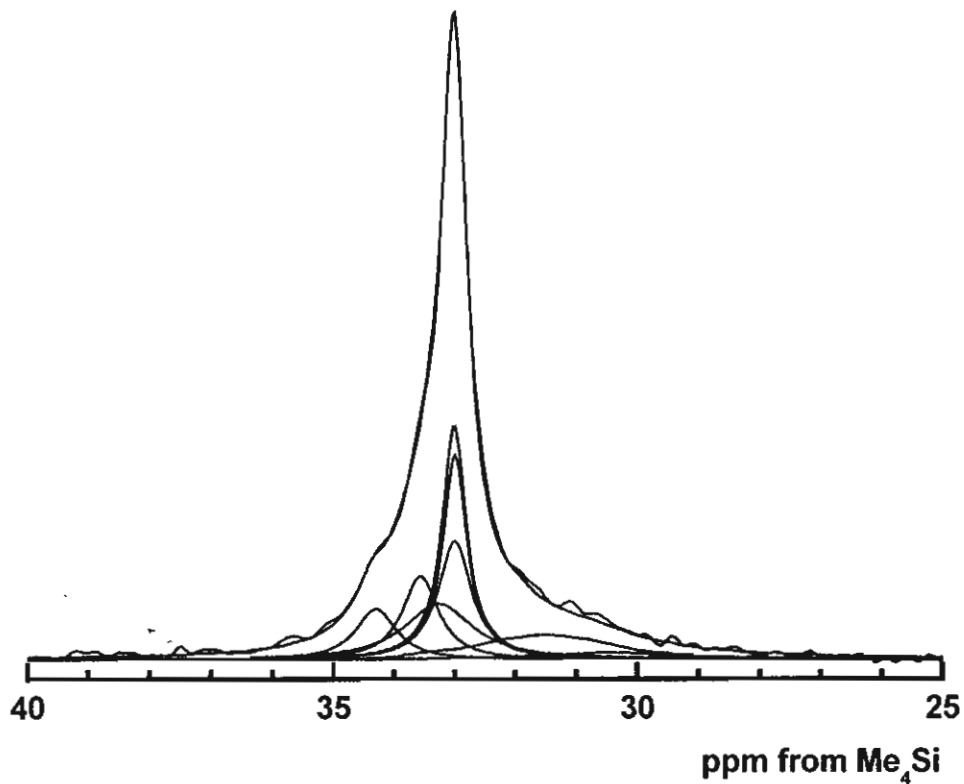
รูปที่ 39 พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ศึกษาด้วย CPT1 pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยัด 31 เท่า



รูปที่ 40 พฤติกรรม ^{13}C spin-lattice relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย saturation recovery pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยัด 31 เท่า



รูปที่ 41 พฤติกรรม ^{13}C spin-spin relaxation ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.5 ppm ศึกษาด้วย spin-echo pulse sequence ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการตั้งยัด 31 เท่า



รูปที่ 42 การวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed ^{13}C spectrum ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เย็นตัวแบบ Q และตั้งให้มีอัตราส่วนการตั้งยัด 31 เท่า.

ผลการวิเคราะห์ข้อมูลจาก solid-state ^{13}C spectrum ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ (6200B 1600J และ KM490K) ดังได้แสดงตัวอย่างในรูปที่ 38 และ 42 สามารถรวบรวมได้ดังแสดงในตารางที่ 8-10

ตารางที่ 8 ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด 6200B ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืดต่าง ๆ

	Line 1	Line 2	Line 3	Line 4	Line 5	Line 6	Line 7	Line 8
	MCP	All-trans	All-trans	OCP1	OCP2	OCP3	Interfacial	Rubbery amorphous
DR 9								
Chemical shift/ppm	34.2	-	33.25	33.00	33.00	33.02	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	x	-	1.39	18.9	126	519	0.34	0.34
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	31.6	684
Half-width/ppm	0.76	-	1.03	0.62	0.59	0.56	~2.26	-
Mass fraction	0.03	0	0.15	0.10	0.17	0.25	0.28	0.02
DR 12								
Chemical shift/ppm	34.2	33.65	33.25	33.0	33.0	32.96	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	x	x	0.90	9.8	95	552	0.34	0.34
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	30.1	676
Half-width/ppm	0.80	0.61	1.03	0.71	0.59	0.34	~2.50	-
Mass fraction	0.04	0.05	0.15	0.09	0.21	0.23	0.21	0.02
DR 16								
Chemical shift/ppm	34.2	33.65	33.25	32.99	32.99	32.94	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	x	x	1.10	22.7	150	606	0.34	0.34
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	29.8	786
Half-width/ppm	0.80	0.70	1.03	0.94	0.58	0.38	~2.53	-
Mass fraction	0.05	0.03	0.14	0.14	0.20	0.32	0.11	0.01

ตารางที่ 9 ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด 1600J ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืดต่าง ๆ

	Line 1	Line 2	Line 3	Line 4	Line 5	Line 6	Line 7	Line 8
	MCP	All-trans	All-trans	OCP1	OCP2	OCP3	Interfacial	Rubbery amorphous
DPEM 10								
Chemical shift/ppm	34.30	33.57	33.25	33.00	33.00	33.03	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	<200 ^a	<16 ^b	1.16	14.2	110	499	0.36	0.36
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	30.5	602
Half-width/ppm	0.83	0.70	1.02	0.58	0.44	0.44	2.37	2.12
Mass fraction	0.06	0.08	0.13	0.09	0.14	0.29	0.16	0.05
DPEM 20								
Chemical shift/ppm	34.34	33.53	33.26	33.00	33.01	33.00	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	<200 ^a	<16 ^b	1.30	16.1	138	565	0.36	0.36
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	29.7	646
Half-width/ppm	0.82	0.73	1.24	0.69	0.48	0.40	2.67	2.23
Mass fraction	0.05	0.10	0.15	0.16	0.17	0.19	0.14	0.04
DPEM 31								
Chemical shift/ppm	34.30	33.56	33.26	33.00	33.00	33.01	31.5	30.5
$T_{1\rho}/s$	<200 ^a	<16 ^b	1.08	14.7	140	598	0.37	0.37
$T_{2\rho}/\mu s$	-	-	-	-	-	-	28.7	745
Half-width/ppm	0.80	0.70	1.35	0.66	0.48	0.48	2.63	2.89
Mass fraction	0.07	0.11	0.14	0.15	0.18	0.21	0.11	0.03

^{a, b} these values were estimated from the time of CPT1 spectra at which the peak of MCP and all-trans component (~33.55), respectively, disappear.

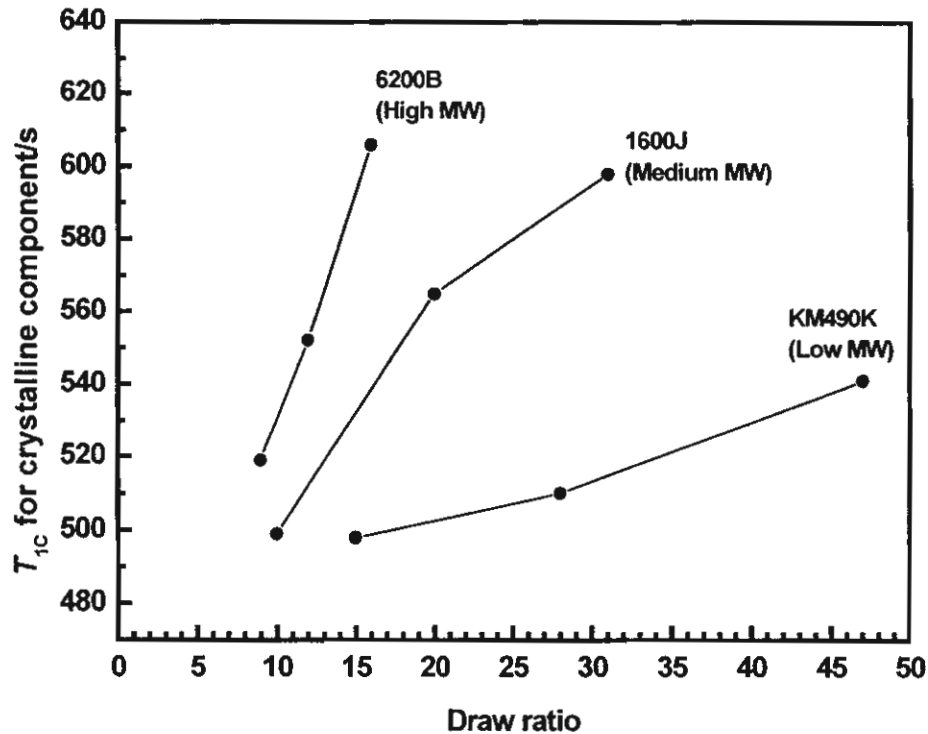
ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ของพอลิเอทิลีนเกรด KM490K ที่ผ่านการทำให้เป็นตัวแบบ Q และดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืดต่าง ๆ

	Line 1	Line 2	Line 3	Line 4	Line 5	Line 6	Line 7	Line 8
	MCP	All-trans	All-trans	OCP1	OCP2	OCP3	Interfacial	Rubbery amorphous
DPEL 15								
Chemical shift/ppm	34.25	33.63	33.26	33.05	33.04	33.03	31.5	30.5
T_{1c} /s	x	x	1.37	16.4	118	498	0.37	0.37
T_{2c} /μs	-	-	-	-	-	-	27.6	447
Half-width/ppm	0.87	0.69	1.24	0.73	0.62	0.58	2.48	2.26
Mass fraction	0.06	0.04	0.21	0.10	0.16	0.25	0.12	0.06
DPEL 28								
Chemical shift/ppm	34.25	33.59	33.26	32.97	32.97	32.94	31.5	30.5
T_{1c} /s	x	x	1.11	13.9	119	510	0.38	0.38
T_{2c} /μs	-	-	-	-	-	-	28.1	646
Half-width/ppm	0.85	0.67	1.53	0.84	0.62	0.58	2.09	2.88
Mass fraction	0.05	0.06	0.18	0.12	0.18	0.23	0.12	0.06
DPEL 47								
Chemical shift/ppm	34.27	33.57	33.26	33.04	33.04	32.98	31.5	30.5
T_{1c} /s	x	x	1.01	12.6	136	541	0.43	0.43
T_{2c} /μs	-	-	-	-	-	-	25.3	726
Half-width/ppm	0.86	0.68	1.61	0.99	0.77	0.66	2.23	2.63
Mass fraction	0.06	0.07	0.19	0.13	0.16	0.23	0.10	0.06

จากตารางที่ 8-10 จะเห็นว่าทุกตัวอย่างสามารถแยกเป็นองค์ประกอบต่าง ๆ ได้ถึง 7-8 องค์ประกอบ ซึ่งมากกว่าองค์ประกอบที่พบในพอลิเอทิลีนแบบไอโซโทริก โดยเฉพาะที่ตำแหน่ง 33.25 และ 33.6 ppm ซึ่งคาดว่าองค์ประกอบที่เพิ่มขึ้นมานี้จะเป็นสายโซ่ที่มีรูปร่างเป็น all-trans ที่อยู่ในบริเวณอสัณฐาน อย่างไรก็ตามขณะนี้กำลังทำการศึกษาเพิ่มเติม โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิ

จากผลการทดลองของพอลิเอทิลีนแต่ละเกรดที่ได้ สามารถนำมาเปรียบเทียบเพื่อให้เห็นอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลต่อพฤติกรรมของโมเลกุลที่วัดจาก magnetic relaxation ได้ดังนี้

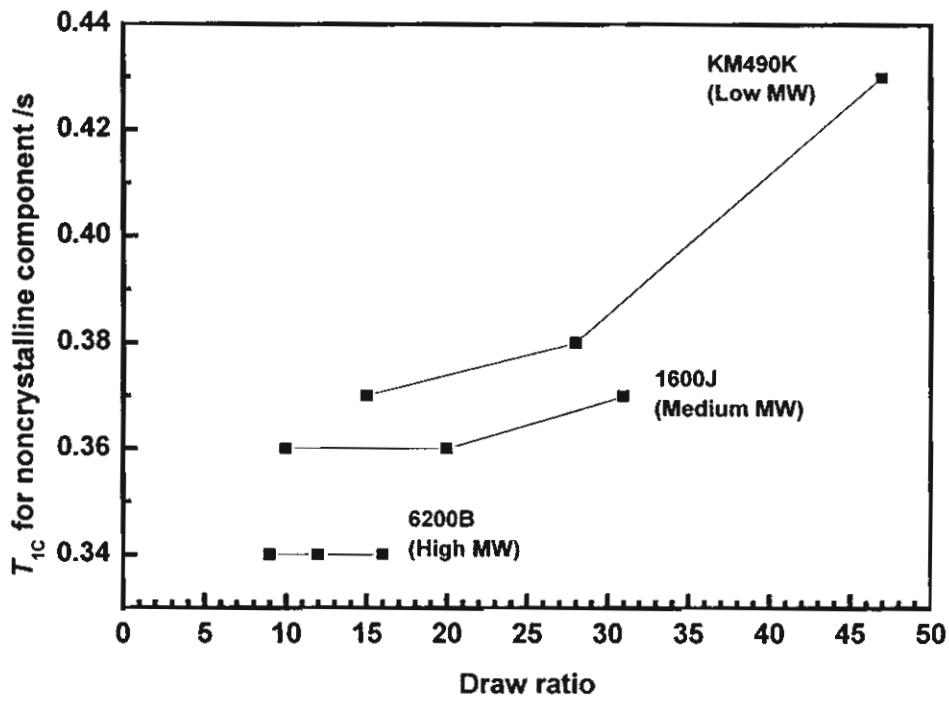
รูปที่ 43 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ spin-lattice relaxation time, T_{1c} , ที่ยาวที่สุดของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ จะเห็นว่า สำหรับพอลิเอทิลีนแต่ละเกรด ค่า T_{1c} จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น การเพิ่มขึ้นของค่า T_{1c} ของพอลิเอทิลีนแต่ละเกรดจะไม่เท่ากัน พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะให้ค่า T_{1c} ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะมีอัตราการเพิ่มขึ้นของค่า T_{1c} ก่อนช้ากว่า แม้ว่าอัตราส่วนการดึงยืดจะเพิ่มอย่างมาก จากลักษณะดังกล่าวนี้ แสดงว่า dynamic ของโมเลกุลกลุ่มที่เป็นผลึกในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน แม้ว่าค่าดึงให้มีอัตราส่วนการดึงยืดเท่ากัน ก็จะมีผลแตกต่างกันอย่างมาก ความแตกต่างนี้ น่าจะเป็นผลมาจากธรรมชาติที่แตกต่างกันในการยืดออกของพอลิเอทิลีน ซึ่งถูกกำหนดโดยระดับการพันกันของสายโซ่พอลิเมอร์ (entanglement density of polymer chains) อีกทอดหนึ่ง จากค่า T_{1c} ที่สูงของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง น่าจะแสดงว่า สายโซ่ของพอลิเมอร์ที่อยู่ในผลึกจะมีการเคลื่อนไหวก่อนช้ากว่า ซึ่งอาจจะเป็นเพราะ ผลึกมีความยาวมาก หรือปลายของสายโซ่ถูกตรึงไว้ (ด้วยวิธีการใดวิธีการหนึ่ง) การเคลื่อนไหวของสายโซ่จึงเกิดได้น้อยกว่าในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ



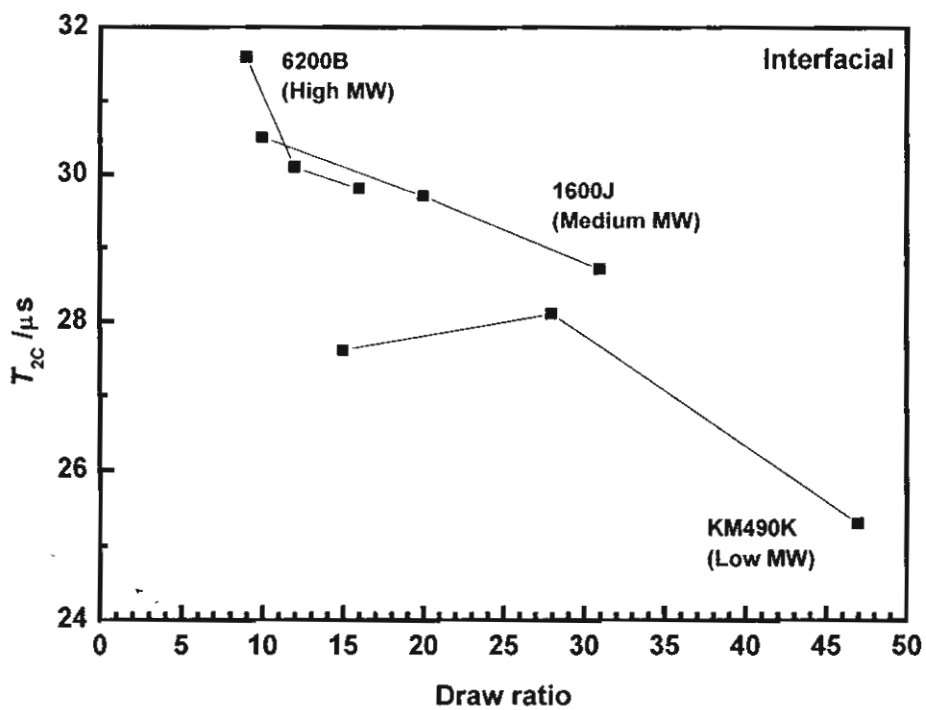
รูปที่ 43 อิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ T_{1c} ที่ยาวที่สุดของหมู่ CH_2 ในผลึกพอลิเอทิลีนซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 33 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ

รูปที่ 44 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ spin-lattice relaxation time, T_{1c} , ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐานของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ จะเห็นว่าในกรณีนี้ ค่า T_{1c} ของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก หรือไม่เลย เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มขึ้น ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะให้ค่า T_{1c} ที่เพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น หากพิจารณาในอีกแง่หนึ่ง อาจกล่าวได้ว่า ข้อมูลของพอลิเอทิลีนทุกเกรดน่าจะอยู่บนเส้นตรงเดียวกัน ซึ่งหมายความว่าอัตราส่วนการดึงยืดมีผลต่อค่า T_{1c} ของอสัณฐานมากกว่าน้ำหนักโมเลกุล ค่า T_{1c} ที่เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น หมายความว่า ส่วนที่เป็นอสัณฐานจะมีการเคลื่อนไหวได้ยากมากขึ้น เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น

รูปที่ 45 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ spin-spin relaxation time, T_{2c} , ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐานที่มีสัดส่วนของ gauche conformation สูง หรือ interfacial component ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ จะเห็นว่าในกรณีนี้ อาจกล่าวได้อีกเช่นกันว่า น้ำหนักโมเลกุลมีอิทธิพลน้อยมากเมื่อเทียบกับอัตราส่วนการดึงยืด และหากพิจารณารูปที่ 45 จะเห็นว่าข้อมูลที่ได้จากพอลิเมอร์แต่ละเกรดน่าจะตกอยู่บนเส้นตรงเดียวกัน และมีแนวโน้มที่จะมีค่าต่ำลง เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น ค่า T_{2c} ที่ลดลงนี้ น่าจะแสดงว่าพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็น interfacial component มีการเคลื่อนไหวได้น้อยลง การแปลผลดังกล่าวนี้ให้เป็นภาพของโมเลกุลหรือการอยู่ร่วมกันของโมเลกุลในส่วน interfacial component ยังไม่สามารถทำได้ในขณะนี้

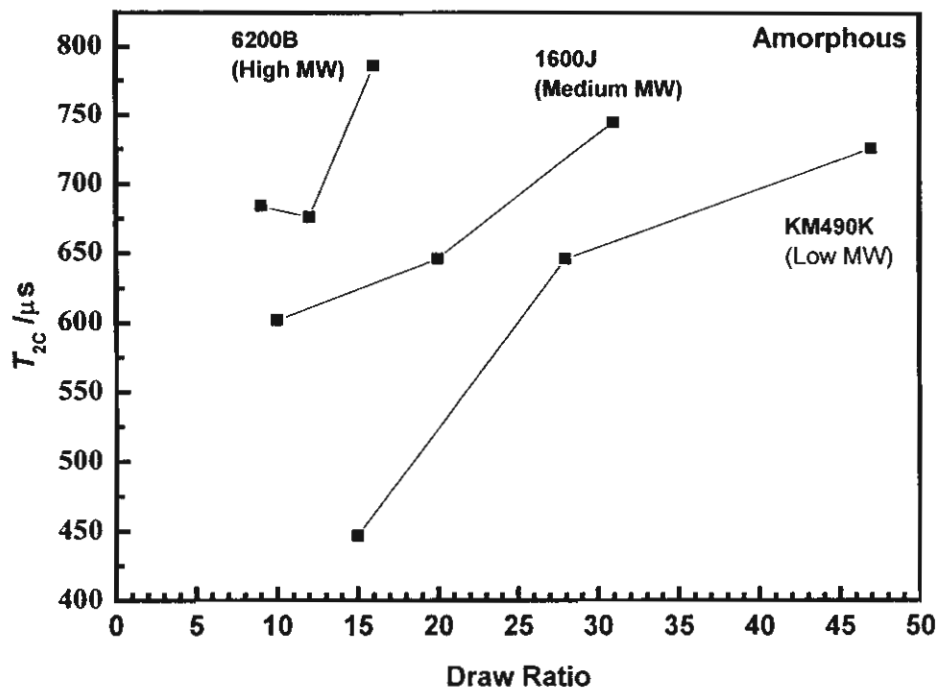


รูปที่ 44 อิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยัดต่อ T_{1c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐาน ซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.53 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ



รูปที่ 45 อิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยัดต่อ T_{2c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็น interfacial component ซึ่งปรากฏที่ตำแหน่ง 31.53 ppm ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ

รูปที่ 46 แสดงอิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ T_{2c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐาน (rubbery amorphous) ของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ จะเห็นว่า พฤติกรรมของ T_{2c} นั้นค่อนข้างใกล้เคียงกับผลที่พบในรูปที่ 10 นั่นคือ T_{2c} ขึ้นอยู่กับทั้งน้ำหนักโมเลกุล และอัตราส่วนการดึงยืด โดยค่า T_{2c} ของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มขึ้น ในขณะที่อัตราส่วนการดึงยืดของค่า T_{2c} ของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะมีค่าต่ำกว่า อย่างไรก็ตาม การเพิ่มขึ้นของค่า T_{2c} นี้ จะมีความหมายในทางตรงกันข้ามกับ T_{1c} ในที่นี้ ค่า T_{2c} ที่เพิ่มขึ้น แสดงว่า โมเลกุลที่อยู่ในส่วนที่เป็นอสัณฐานชนิด rubbery นี้ จะมีการเคลื่อนไหวที่เพิ่มขึ้น มีลักษณะที่ mobile มากขึ้น นั่นคือ ส่วนของโมเลกุลที่เป็น rubbery amorphous ในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีการเคลื่อนไหวที่เป็นอิสระมากกว่าในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ



รูปที่ 46 อิทธิพลของอัตราส่วนการดึงยืดต่อ T_{2c} ของหมู่ CH_2 ในพอลิเอทิลีนส่วนที่เป็นอสัณฐานของพอลิเอทิลีนเกรดต่าง ๆ

แม้ว่าผลการทดลองที่ได้จาก solid-state ^{13}C NMR จะสามารถให้ข้อมูลได้ว่าแต่ละส่วนของโมเลกุลพอลิเอทิลีนจะมีพฤติกรรมเปลี่ยนแปลงไปอย่างไร เมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น และพฤติกรรมเดียวกันนี้ ในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน จะแตกต่างกันอย่างไร การนำข้อมูลเหล่านั้นมาประกอบกันให้เป็นโครงสร้างทางกายภาพไม่สามารถทำได้โดยตรงในขณะนี้ เนื่องจากแต่ละส่วนของโมเลกุลไม่สามารถแยกออกจากกันได้ เพราะมีพันธะเคมีเชื่อมต่อกัน นอกจากนั้นแล้ว โครงสร้างทางกายภาพที่ได้จะต้องสามารถอธิบายพฤติกรรมโดยรวมทั้งหมดได้ ซึ่งไม่ใช่เรื่องที่ย่างยาก ในขณะนี้ ได้กำลังพยายามที่จะเข้าใจพฤติกรรมดังกล่าวอยู่ โดยร่วมมือกับศาสตราจารย์ Fumitaka Horii แห่งมหาวิทยาลัยเกียวโต

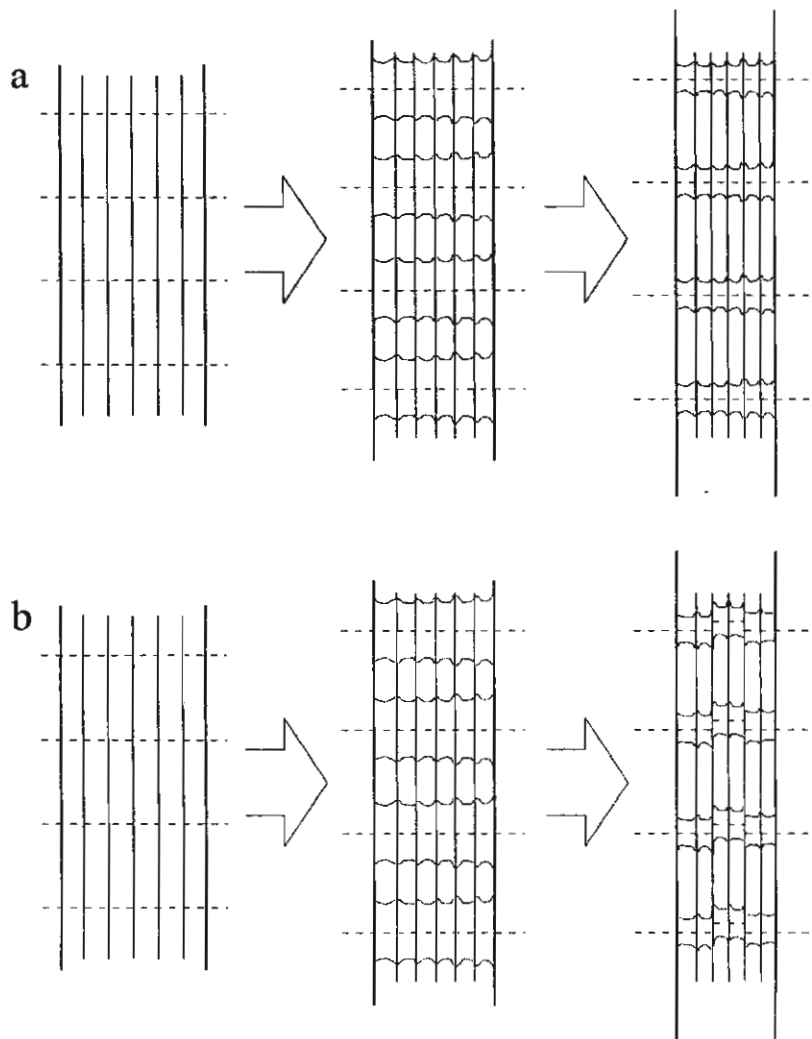
การวิเคราะห์ทางด้าน solid-state ^{13}C NMR ที่ละเอียดเกี่ยวกับหมู่ CH_2 ที่มีรูปร่างเป็น all-trans และมีค่า relaxation time ที่ค่อนข้างสั้น ซึ่งคาดว่าจะอยู่ในส่วนที่ไม่เป็นผลึกนั้น ได้ตีพิมพ์ในเอกสารอ้างอิงหมายเลข 25 และ 26

6. กลไกการเกิดตำหนิ และโครงสร้างของตำหนิ

จากการศึกษาธรรมชาติของตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนที่ผ่านการดึงยืดอย่างสูง ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน ประกอบกับผลที่ได้จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่า relaxation time ของบางตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ด้วย solid-state ^{13}C NMR สามารถที่จะเสนอกลไกการพัฒนาของตำหนิในพอลิเอทิลีนได้ดังนี้

พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีระดับการพันกันของสายโซ่ที่สูง ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะมีระดับการพันกันของสายโซ่ต่ำ ดังนั้น เมื่อตัวอย่างเหล่านี้ถูกดึงยืดให้มีความยาวเพิ่มขึ้น โมเลกุลในตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะเกิดการดึงได้เร็วกว่า เนื่องจากแต่ละส่วนของโมเลกุลถูกยึดด้วยปมที่เกิดจากการพันกันของสายโซ่ ที่ไม่สามารถคลายตัวได้ ในขณะที่ตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น อาจเกิดการคลายตัวของสายโซ่ออกจากปมได้ (เพราะโมเลกุลพาดผ่านจำนวนปมที่น้อยกว่ามาก) ดังนั้น ความดึงของโมเลกุลจึงน้อยกว่า ซึ่งสอดคล้องกับค่า relaxation time ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เมื่อดึงยืดตัวอย่างไปถึงระดับหนึ่ง ซึ่งสายโซ่ส่วนใหญ่มีความดึงมากแล้ว และพอลิเมอร์มีสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้น การไหลผ่านกันเกิดได้ยากขึ้น ขณะที่ยังคงมีการให้แรงเพื่อยืดตัวอย่างต่อไปอีก จะเริ่มเกิดการเสียรูปแบบไม่สม่ำเสมอ บางบริเวณจะยืดมากกว่าบริเวณอื่น ๆ ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ด้วย AFM ทำให้เสนอได้ว่า บริเวณที่เป็นแถบขวาง หรือ entire band นั้น น่าจะเป็นบริเวณที่ไม่ยืดตัว แต่บริเวณที่เป็นช่องยาว หรือ etched pocket นั้น เป็นบริเวณที่ถูกยืดออกมากกว่า สำหรับตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น การเคลื่อนที่ผ่านกันขององค์ประกอบภายใน (fibril) นั้นเกิดได้ง่ายกว่า ดังนั้นสายโซ่จึงดึงที่อัตราส่วนการดึงยืดที่สูงกว่ากรณีตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเมื่อมีความดึงพอเพียง จะเริ่มมีการพัฒนาของตำหนิในลักษณะเดียวกัน

เมื่อตำหนิเริ่มพัฒนา และยังคงมีการดึงยืดต่อไป ในตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงนั้น การเคลื่อนผ่านกันขององค์ประกอบภายในเส้นใย หรือ ไฟบริลนั้น เกิดได้ยากกว่า เพราะมีโมเลกุลที่เชื่อมระหว่างไฟบริล (interfibrillar tie molecules) ค่อนข้างมาก การยืดในทิศความยาวจึงเกิดขึ้น ไปพร้อม ๆ กับการเคลื่อนผ่านกัน แม้จะไม่มากก็ตาม ดังนั้น จึงทำให้ระยะระหว่างแถบ entire band นั้น มีการเปลี่ยนแปลง คือ มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้น ระดับการพันกันของสายโซ่มีน้อยกว่า โมเลกุลที่เชื่อมระหว่างไฟบริลก็จะน้อยตามไปด้วย ดังนั้น การเคลื่อนผ่านกันขององค์ประกอบภายในเส้นใย จึงเกิดได้ง่ายกว่า การยืดออกในทิศของความยาว ทำให้ระยะระหว่างแถบ entire band นั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลง แบบจำลองการเกิด และการพัฒนาของตำหนิแสดงได้ดังรูปที่ 47



รูปที่ 47 แบบจำลองการเกิดตำหนิในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (a) และน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (b) แนวเส้นประ คือ แนวอ้างอิงบนตัวอย่าง ที่จะมีระยะเพิ่มขึ้นเมื่อตัวอย่างถูกยืดออก แนวเส้นขนาน คือ แนวไฟบริลที่เกิดขึ้น แถวกลางคือ จุดที่เริ่มเกิดตำหนิ แถวสุดท้าย แสดงการพัฒนาของตำหนิเมื่อตัวอย่างถูกยืดให้มีความยาวเพิ่มขึ้นอีก

7 การผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงแบบต่อเนื่อง

7.1 การสร้างอุปกรณ์ให้ความร้อนสำหรับการดึงเส้นใย

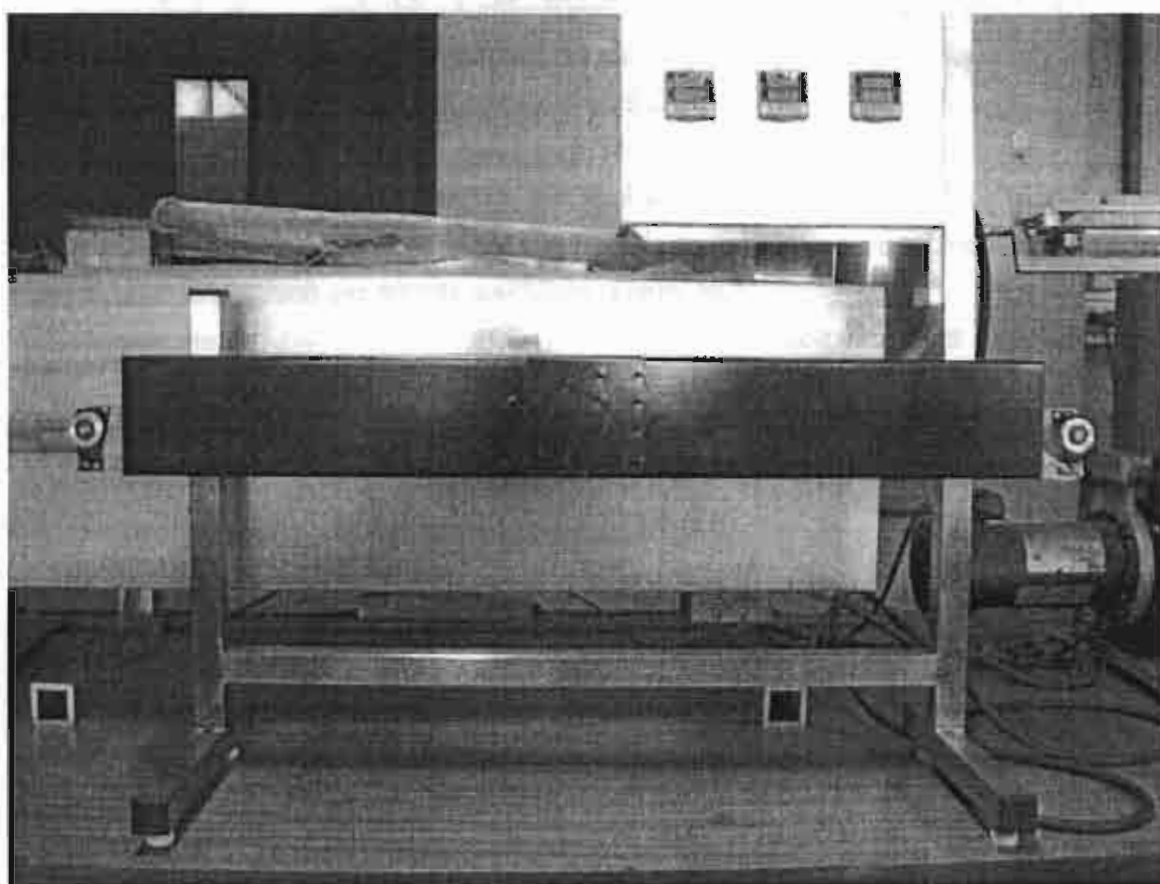
ได้ทำการสร้างส่วนให้ความร้อนในการดึงเส้นใย เพื่อใช้แทนอุปกรณ์เดิมซึ่งเป็นแบบตู้อบอากาศร้อน หรือ hot air oven ซึ่งข้อเสียของอุปกรณ์แบบนี้ คือ ให้ความร้อนแก่เส้นใยได้ช้า และตำแหน่งที่เกิดการเสียรูปของเส้นใย หรือ neck ไม่อยู่ในตำแหน่งที่แน่นอน มีการเปลี่ยนแปลงได้ง่าย เป็นผลให้อัตราส่วนการดึงยืด หรือ draw ratio มีการเปลี่ยนแปลง สมบัติของเส้นใยจะไม่สม่ำเสมอ ดังนั้น จึงได้สร้างส่วนให้ความร้อนขึ้นมาให้ โดยให้เป็นแบบร่องโลหะร้อน และ แบบให้ความร้อนด้วยของเหลวร้อน

แบบร่องโลหะร้อน แบบนี้จะมีลักษณะเป็นแถบโลหะที่เจาะร่อง และตัดให้อ่อนเล็กน้อย มีแถบให้ความร้อนอยู่ด้านล่างของแถบโลหะ จำนวน 3 แถบ ทำให้สามารถแยกส่วนการให้ความร้อนออกเป็น 3 ส่วน แต่ละส่วนมีอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิที่แยกกัน อุปกรณ์ให้ความร้อนแบบนี้การส่งผ่านความร้อนเกิดขึ้นได้ดีกว่าชนิดที่เป็นอากาศร้อน และไม่ได้อาศัยของเหลวในการส่งผ่านความร้อน ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องล้างเส้นใยหลังผ่านกระบวนการดึงยืด แต่เส้นใยที่ได้จากอุปกรณ์ให้ความร้อนแบบนี้ จะมีภาพตัดขวางที่ไม่กลม แต่จะรี ๆ เนื่องจากถูกแรงดึงให้กดลงบนโลหะ และส่วนที่สัมผัสกับโลหะจะร้อนกว่าจุดอื่น ๆ ซึ่งมีอุณหภูมิสูงขึ้นจากการนำความร้อนของพอลิเมอร์ ดังนั้นการเสียรูปจึงไม่เท่ากันทีเดียว นอกจากนี้แล้ว การเพิ่มระยะในการให้ความร้อน ทำได้โดยการเพิ่มความยาวของแถบโลหะเท่านั้น การเปลี่ยนแปลงความยาวของระยะที่ให้ความร้อนจึงทำได้ไม่ยากนัก อุปกรณ์ที่สร้างขึ้นมามีลักษณะดังรูปที่ 48 (บน)

แบบให้ความร้อนด้วยของเหลวร้อน อุปกรณ์ให้ความร้อนแบบนี้ มีลักษณะเป็นอ่างสำหรับบรรจุของเหลว ด้านล่างอ่างมีแถบให้ความร้อน ที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ 3 โซนเช่นเดียวกันกับแบบแรก การให้ความร้อนโดยใช้ของเหลวมีข้อดีคือ สามารถให้ความร้อนได้อย่างรวดเร็ว สม่ำเสมอ และสามารถควบคุมตำแหน่งที่เกิด neck ได้แน่นอน และไม่เปลี่ยนแปลงในกระบวนการดึงยืด ดังนั้นอัตราส่วนการดึงยืดของเส้นใยจะมีค่าที่สม่ำเสมอ การเพิ่มระยะในการให้ความร้อนสามารถทำได้โดยการพันให้เส้นใยวนรอบลูกกลิ้งมากกว่า 1 รอบ แต่การให้ความร้อนแบบนี้ จะต้องทำความสะอาดเส้นใย เพื่อขจัดของเหลวที่ใช้ในการให้ความร้อน อุปกรณ์ให้ความร้อนแบบใช้ของเหลวนี้ มีลักษณะดังรูปที่ 48 (กลาง)

อุปกรณ์ให้ความร้อนทั้งสองแบบนี้ ติดตั้งอยู่บนขาตั้ง และสามารถถอดเปลี่ยนเพื่อสลับกันได้ ลักษณะของอุปกรณ์ให้ความร้อนแบบร่องโลหะร้อนที่ติดตั้งอยู่บนขาตั้ง มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 48 (ล่าง)

ได้ทำการทดสอบอุปกรณ์ให้ความร้อนแบบร่องโลหะร้อน พบว่าสามารถใช้ร่วมกับเครื่องเตรียมเส้นใยที่มีอยู่ได้อย่างดี และการควบคุมการดึงเส้นใยทำได้ดีกว่าตู้อบแบบอากาศร้อนมาก



รูปที่ 48 แสดงอุปกรณ์ให้ความร้อนแบบร่องโลหะร้อน (บน) แบบให้ความร้อนด้วยของเหลวร้อน (กลาง) และแบบร่องโลหะร้อนที่ติดตั้งอยู่บนขาตั้ง ในลักษณะพร้อมใช้งาน (ล่าง)

7.2. เส้นใยพอลิเอทิลีนจากพอลิเอทิลีนผสม

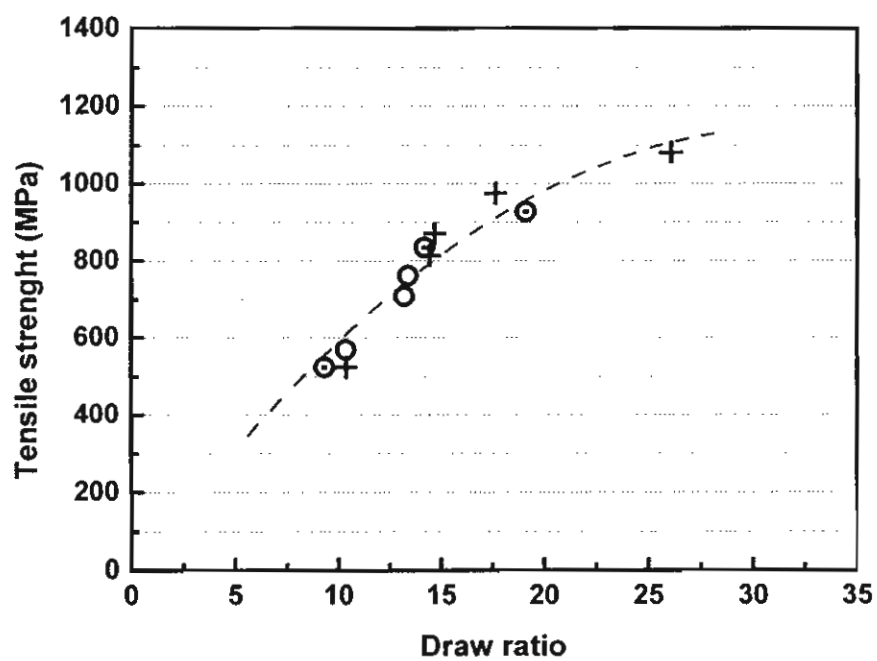
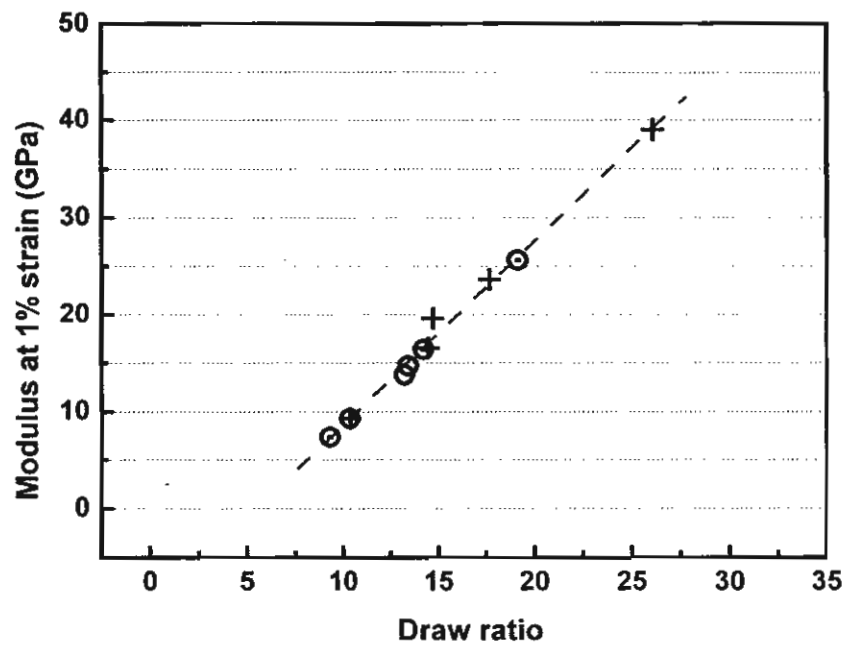
จากผลการทดลองที่แสดงมาข้างต้น จะเห็นได้ชัดว่า พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลต่ำ (หรือมีน้ำหนักโมเลกุลสูง) จะเกิดการพัฒนาของตำหนิที่อัตราส่วนการดึงยืดที่ต่ำ ในขณะที่พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลสูง (หรือมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ) จะเกิดการพัฒนาของตำหนิที่อัตราส่วนการดึงยืดที่สูง นอกจากนี้แล้ว ผลจาก solid-state ^{13}C NMR ยังชี้ให้เห็นว่า โมเลกุลในตัวอย่างที่มีดัชนีการไหลต่ำ จะมีค่า relaxation time ที่ยาวนานกว่าโมเลกุลในตัวอย่างที่มีดัชนีการไหลสูง ซึ่งแสดงว่าโมเลกุลในพอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลต่ำน่าจะถูกตรึงด้วยการพันกันของสายโซ่โมเลกุล จึงไหลผ่านกันได้ยากกว่า ดังนั้น เมื่อตัวอย่างถูกดึงให้ยืดออก โมเลกุลที่ถูกตรึงระหว่างปมของการพันกันของโมเลกุลจึงเริ่มดึงก่อน ทำให้ค่า relaxation time ของโมเลกุลเหล่านี้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับโมเลกุลที่อยู่ในพอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลสูง แต่สำหรับโมเลกุลของพอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลสูง มีระดับการพันกันของโมเลกุลต่ำกว่า ดังนั้น จึงไหลผ่านกันได้ง่ายกว่าในระหว่างที่ตัวอย่างถูกดึงให้ยืดออก จึงได้นำแนวคิดนี้มาใช้ในการเพิ่มอัตราส่วนการดึงยืด เพื่อให้สามารถผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นได้

ตามแนวคิดข้างต้น จะต้องใช้พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลต่ำเป็นโครงสร้างที่จะทำให้พอลิเอทิลีนยังคงมีความเหนียวที่เหมาะสมกับการเตรียมเส้นใยโดยกระบวนการอัดรีด และใช้พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลสูงให้ทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่น ช่วยชะลอการเกิดตำหนิในพอลิเอทิลีนที่เป็นโครงสร้างหลัก ซึ่งจะทำให้สามารถเพิ่มอัตราการดึงยืดได้

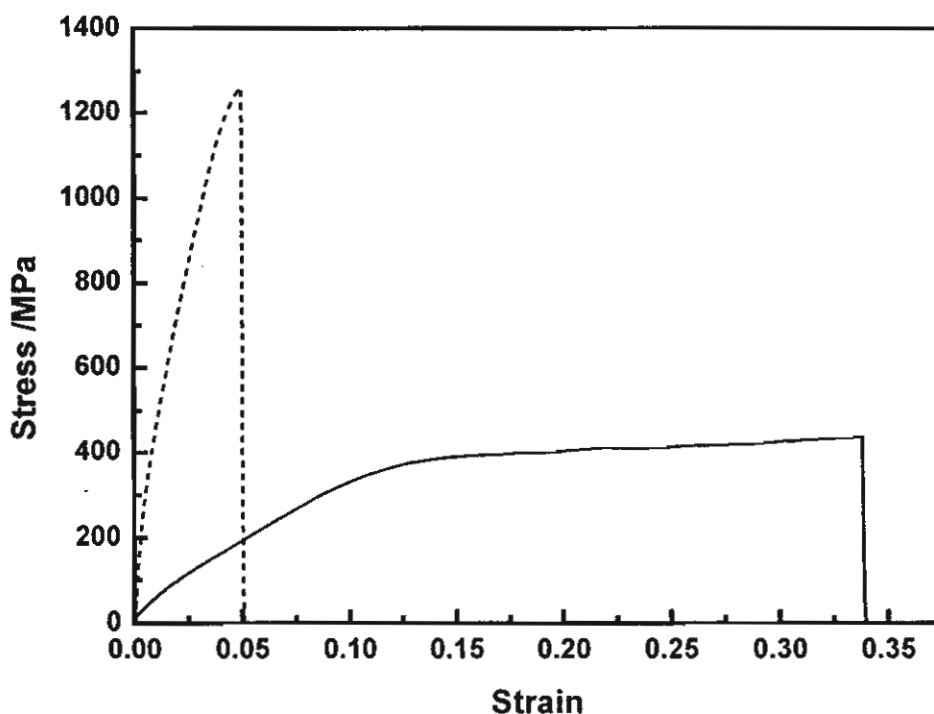
ในการทดลองเพื่อทดสอบแนวคิดดังกล่าวนี้ ใช้พอลิเอทิลีนที่มีดัชนีการไหลต่ำ 6200B ผสมกับพอลิเมอร์ที่มีดัชนีการไหลสูง 1600J ในอัตราส่วน 1:1 และผลิตเป็นเส้นใยต่อเนื่อง เปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีนบางเกรดที่สามารถผลิตเส้นใยได้ (6200B และ 5000S) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 35

จากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 49 จะเห็นว่า พอลิเอทิลีนเกรด 6500B และ 5000S นั้น มีอัตราส่วนการดึงยืดที่ค่อนข้างจำกัดประมาณ 20 เท่า มอดุลัส และความแข็งแรงของเส้นใยที่ได้มีค่าประมาณ 25 GPa และ 900 MPa แต่เมื่อใช้พอลิเอทิลีนผสม สามารถเพิ่มอัตราส่วนการดึงยืดได้จนถึงประมาณ 26 เท่า และมอดุลัส และความแข็งแรงของเส้นใยมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นประมาณ 40 GPa และ 1100 MPa ตามลำดับ ขณะที่สมบัติของเส้นใยที่อัตราส่วนการดึงยืดอื่น ๆ มีค่าเทียบเท่าพอลิเอทิลีนเกรดที่ไม่มีการผสม

ดังนั้น จึงอาจสรุปได้ว่า แนวทางการใช้พอลิเอทิลีนผสมนั้น สามารถใช้เพื่อเพิ่มอัตราส่วนการดึงยืดในการผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนได้ ซึ่งจะทำให้ได้เส้นใยที่มีมอดุลัสและความแข็งแรงเพิ่มขึ้นในสัดส่วนที่ค่อนข้างมาก โดยเฉพาะมอดุลัส ในขณะที่ความแข็งแรงของเส้นใยนั้นเริ่มถึงจุดอิ่มตัว (กราฟเริ่มเบี่ยงเบนออกจากแนวเส้นตรง) ทั้งนี้เนื่องจากการที่ยังคงมีการเกิดตำหนิในเส้นใยอยู่ ตำหนิเพียงถูกชะลอให้เกิดขึ้นที่อัตราส่วนการดึงยืดที่สูงขึ้นเท่านั้น การใช้พอลิเอทิลีนผสมนี้ ไม่ทำให้มอดุลัส และความแข็งแรงของเส้นใยที่อัตราส่วนการดึงยืดต่ำ ๆ ลดลงแต่อย่างใด หากเปรียบเทียบพฤติกรรมของเส้นใยภายใต้แรงดึงดังรูปที่ 50 จะเห็นว่าเส้นใยที่ดีที่สุดที่ผลิตได้จากพอลิเอทิลีนผสม ให้ค่ามอดุลัส (พิจารณาจากความชันของกราฟ) และความแข็งแรง (พิจารณาจากจุดสูงสุดของกราฟ) สูงกว่าเส้นใยพอลิเอทิลีนที่จำหน่ายตามท้องตลาดค่อนข้างมาก



รูปที่ 49 สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนเกรดเดียว (O, ⊙) และพอลิเอทิลีนผสม (+)



รูปที่ 50 พฤติกรรมภายใต้แรงดึงของเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ตีที่ตีที่ผลิตได้ในงานวิจัย (---)
เปรียบเทียบกับเส้นใยพอลิเอทิลีนที่จำหน่ายในท้องตลาด (—)

7.3. เส้นใยพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต

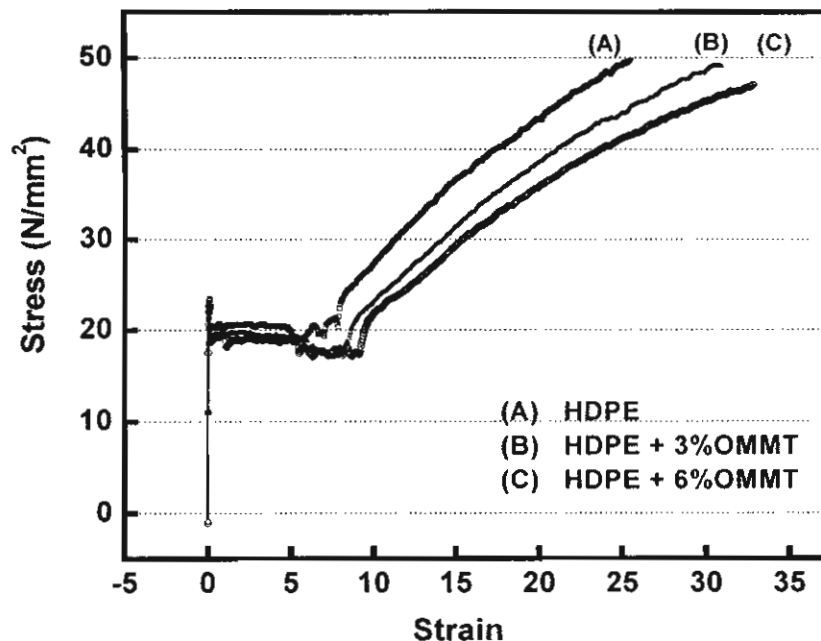
ในการใช้พอลิเมอร์ผสมเพื่อผลิตเส้นใยพอลิเอทิลีนความแข็งแรงสูงนั้น การเกิดตำหนิถูกชะลอให้เกิดขึ้นที่อัตราส่วนการดึงยืดที่สูงขึ้น จึงทำให้สามารถดึงยืดเส้นใยได้เพิ่มมากขึ้น เส้นใยที่ได้จึงมีมอดุลัส และความแข็งแรงสูงขึ้น แต่หากพยายามที่จะยับยั้งไม่ให้เกิดตำหนิขึ้นในเส้นใยได้ ความแข็งแรงที่จะได้เพิ่มขึ้น ควรจะมีค่าที่สูงขึ้นกว่าเดิมมาก ในการทดลองส่วนนี้ ได้ใช้ออร์กาโนเคลย์ ซึ่งในปัจจุบันกำลังได้รับความนิยมสูงในการใช้เป็นสารเติมในพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มมอดุลัส และความแข็งแรง แต่ยังไม่มีการใช้แพร่หลายในเส้นใย โดยมีแนวคิดจากการรายงานในวารสารวิชาการว่า ขนาดที่เล็กมาก ๆ ของอนุภาคเคลย์นั้น สามารถที่จะทำให้กลไกการเสียหายของพอลิเมอร์เปลี่ยนไปได้ จึงเป็นที่น่าสนใจว่า อนุภาคเคลย์จะยังคงสามารถทำงานในลักษณะเดียวกันนี้ได้หรือไม่ ในกระบวนการผลิตเส้นใย ซึ่งหากพิจารณาแล้ว มีความคล้ายคลึงกับการพยายามทำให้วัสดุเสียหาย (วัสดุถูกดึงให้ยืดออกเป็นเส้นใย คล้ายกับการทดสอบความแข็งแรงภายใต้แรงดึง)

ในการเติมออร์กาโนเคลย์ลงในพอลิเอทิลีน พบว่า ออร์กาโนเคลย์ที่ใช้สามารถกระจายตัวได้ดีในพอลิเอทิลีน อย่างไรก็ตาม จากการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่าคอมพอสิตที่ได้อาจยังเป็นแบบแยกเฟส (phase separated) หรือไมโครคอมพอสิต เมื่อนำคอมพอสิตที่ได้ไปเตรียมเป็นเส้นใย as-spun และนำไปทดสอบพฤติกรรมการดึงยืด ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 51 จะเห็นว่า พฤติกรรมที่แตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด คือ แรงที่ใช้ดึงเส้นใยให้ยืดออกจะมีระยะเท่ากันนั้น จะลดลงจากพอลิเอทิลีนปกติ และระดับการลดลงของแรงนี้จะมากขึ้น เมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงว่าพอลิเอทิลีน-ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิตนั้น สามารถยืดได้ง่ายกว่าพอลิเอทิลีนปกติ

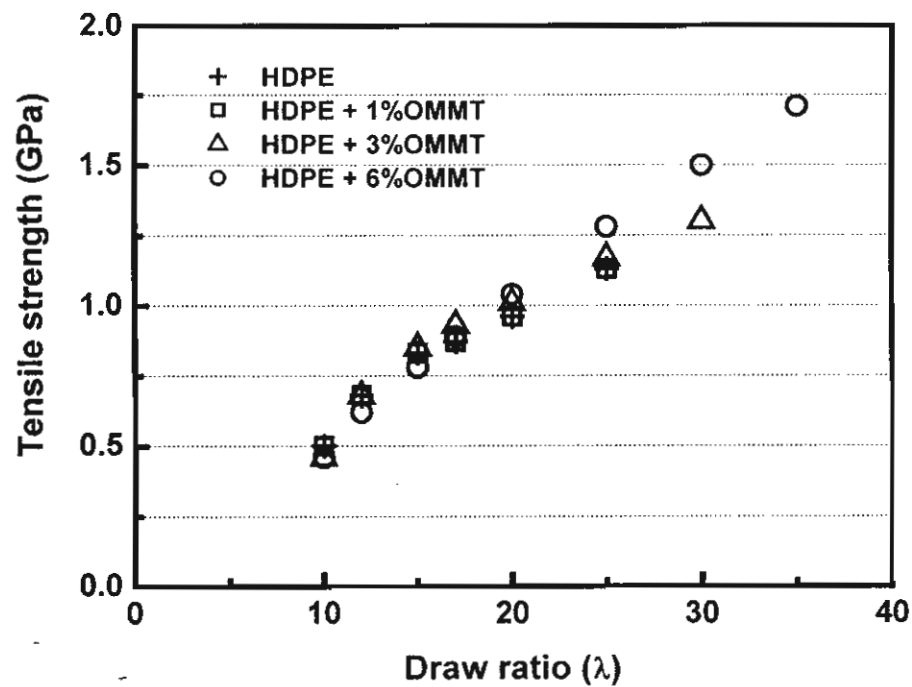
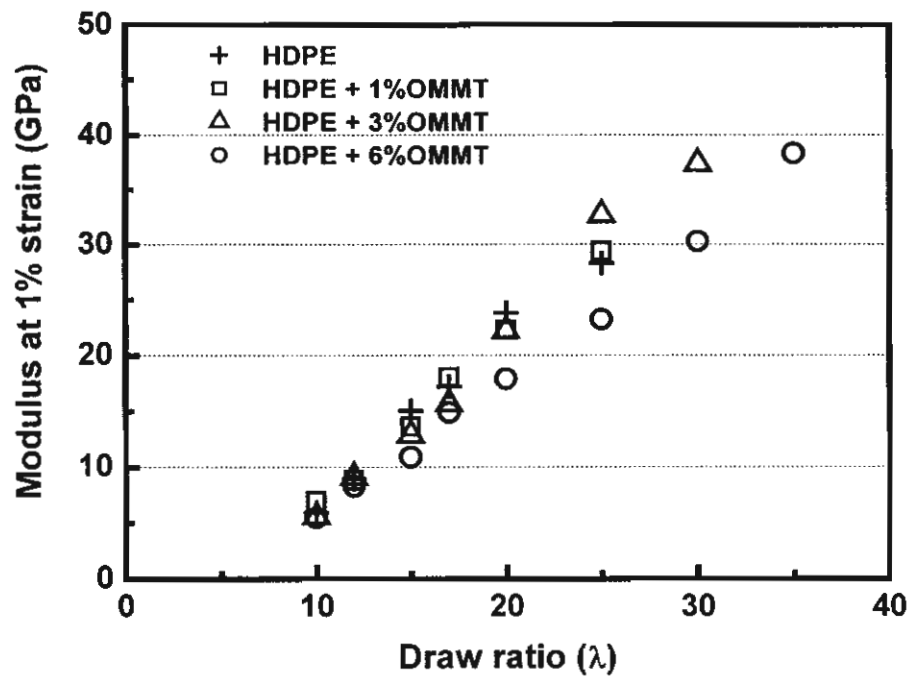
เมื่อนำเส้นใย as-spun ไปผ่านกระบวนการดึงยืดให้เป็นเส้นใยที่มีความแข็งแรงสูง พบว่า เส้นใยพอลิเอทิลีน/ออร์กาโนเคลย์คอมพอสิตสามารถดึงยืดได้มากกว่าพอลิเอทิลีนปกติ และอัตราการดึงยืดสูงสุด เพิ่มขึ้นตาม

ปริมาณออร์กาโนเคลย์ที่เติมลงไป เมื่อใช้ปริมาณเคลย์ร้อยละ 6 โดยน้ำหนักของพอลิเอทิลีน จะให้อัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดเพิ่มขึ้นเป็น 35 เท่า สมบัติเชิงกลของเส้นใยที่ได้แสดงดังรูปที่ 52. ซึ่งจะเห็นได้ว่า เส้นใยที่ดีที่สุดมีค่ามอดุลัสสูงถึงเกือบ 40 GPa และความแข็งแรงสูงถึง 1.75 GPa ซึ่งสูงกว่าค่าเดิมที่เคยได้ค่อนข้างมาก

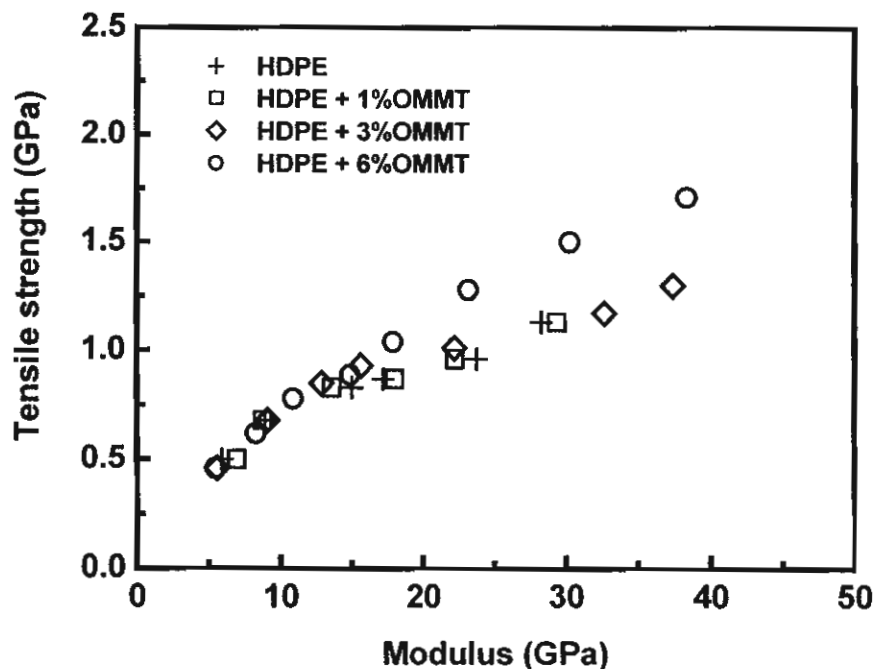
การพิจารณาโมดูลัสในรูปที่ 52 จะพบว่า เส้นใยที่ใช้ออร์กาโนเคลย์ 6% นั้น จะมีมอดูลัสที่อัตราส่วนการดึงยืดต่าง ๆ ต่ำกว่าตัวอย่างอื่น ๆ ดังนั้น เพื่อให้การเปรียบเทียบสมบัติของเส้นใยแต่ละชนิดถูกต้องมากขึ้น จึงแสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง กับมอดูลัส ดังแสดงในรูปที่ 53 ซึ่งจะได้ชัดเจนว่า เส้นใยทุกชนิด ยกเว้นที่ใช้ออร์กาโนเคลย์ 6% จะให้สมบัติที่มีลักษณะคล้ายกัน ข้อมูลต่าง ๆ ตกอยู่บนแนวเส้นเดียวกัน การเพิ่มขึ้นของความแข็งแรง จะไม่สูงมากนัก เมื่อมอดูลัสมีค่าเพิ่มขึ้น มีแนวโน้มที่จะเข้าใกล้ค่าคงที่ แต่สำหรับเส้นใยที่ใช้ ออร์กาโนเคลย์ 6% นั้น พฤติกรรมจะแตกต่างออกไป ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง กับมอดูลัสมีลักษณะเป็นเส้นตรง และในช่วงท้ายนั้น จะมีความแข็งแรงสูงกว่ากรณีอื่น ๆ อย่างเห็นได้ชัด การที่กราฟแสดงลักษณะเส้นตรงนี้ ชี้ให้เห็นว่าหากสามารถเพิ่มมอดูลัสของตัวอย่างได้อีก ความแข็งแรงของเส้นใยจะยังคงเพิ่มขึ้นได้อย่างมาก



รูปที่ 51 พฤติกรรมการดึงยืดของเส้นใย as-spun ของพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิต

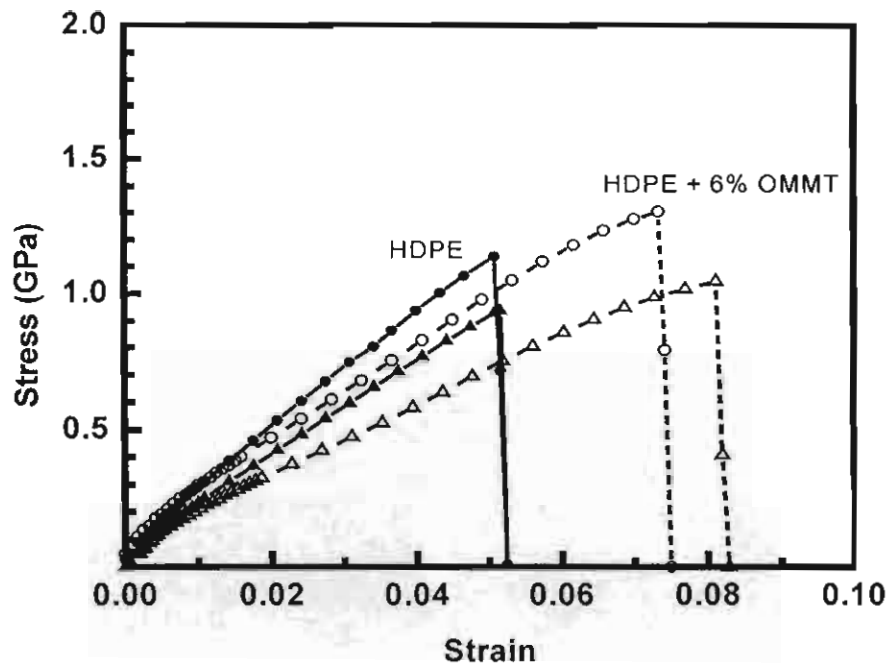


รูปที่ 52 สมบัติเชิงกลของเส้นใยพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์คอมพอสิตที่มีอัตราการจัดเรียงต่างกัน
 +: HDPE, □: HDPE + 1%เคลย์, △: HDPE + 3%เคลย์, ○: HDPE + 6%เคลย์

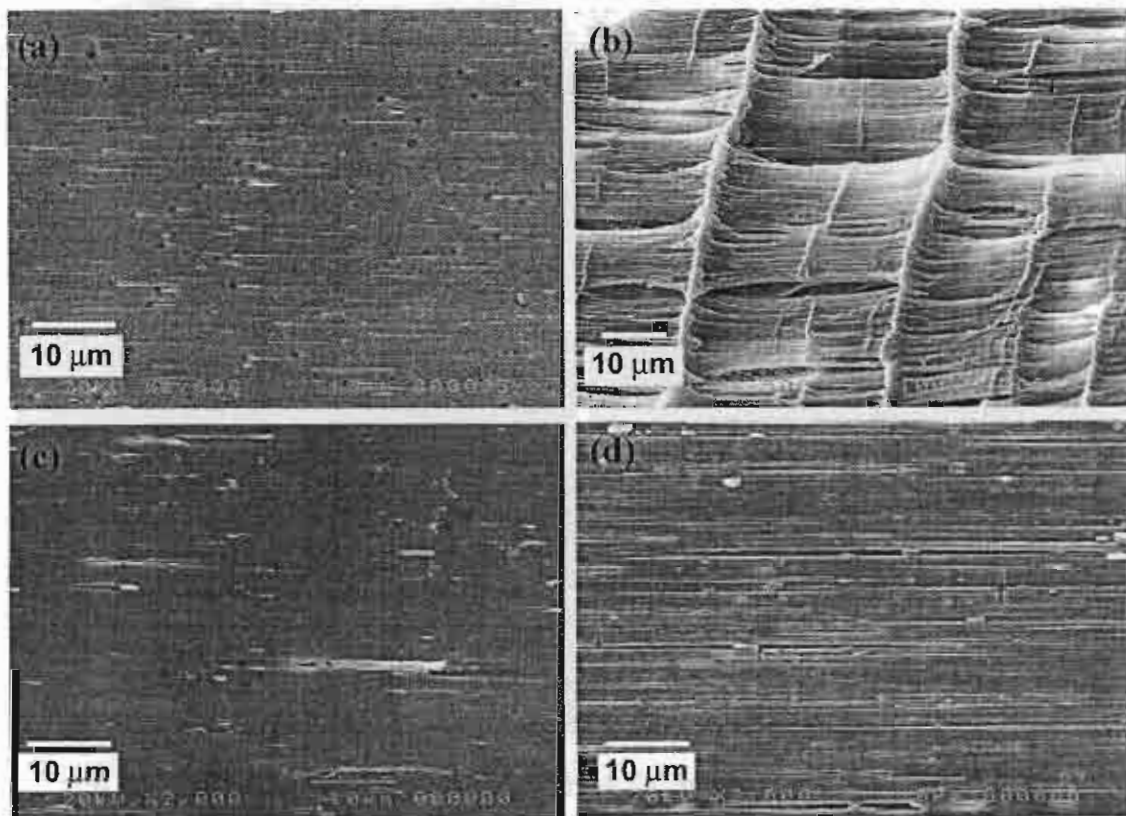


รูปที่ 53 กราฟแสดงความแข็งแรงที่มอดุลัสต่าง ๆ ของเส้นใยพอลิเอทิลีน และพอลิเอทิลีน-เคลย์ คอมพอสิตที่มีอัตราการจัดยัดต่าง ๆ +: HDPE, □: HDPE + 1%เคลย์, △: HDPE + 3%เคลย์, ○: HDPE + 6%เคลย์

ในการวิเคราะห์ถึงเหตุผลของการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนการจัดยัด มอดุลัส และความแข็งแรง พบว่าเมื่อนำกราฟการทดสอบเส้นใยที่มีอัตราส่วนการจัดยัดเท่ากับ 20 และ 25 เท่า มาเปรียบเทียบกัน ดังรูปที่ 54 จะพบว่าเส้นใยคอมพอสิต สามารถยึดได้มากกว่าเส้นใยพอลิเอทิลีนในระหว่างการทดสอบ ดังนั้น ความแข็งแรงที่จุดขาดจึงสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาโครงสร้างภายในของเส้นใยคอมพอสิตเปรียบเทียบกับเส้นใยพอลิเอทิลีนปกติ ดังรูปที่ 55 จะพบว่าเส้นใยพอลิเอทิลีนปกติมีตำหนิเกิดขึ้นอย่างชัดเจน ในขณะที่เส้นใยคอมพอสิตนั้น ไม่พบว่ามีตำหนิในลักษณะเดียวกันเกิดขึ้น สังเกตเห็นเพียงอนุภาคของเคลย์เท่านั้น จึงอาจสรุปได้ว่า การที่มีอนุภาคเคลย์อยู่ในระบบจะช่วยยับยั้งการเกิดตำหนิในเส้นใย จึงสามารถจัดยัดได้มากขึ้น และในการทดสอบก็จะยึดได้มากขึ้น ความแข็งแรงจึงเพิ่มขึ้น ดังที่สังเกตเห็น

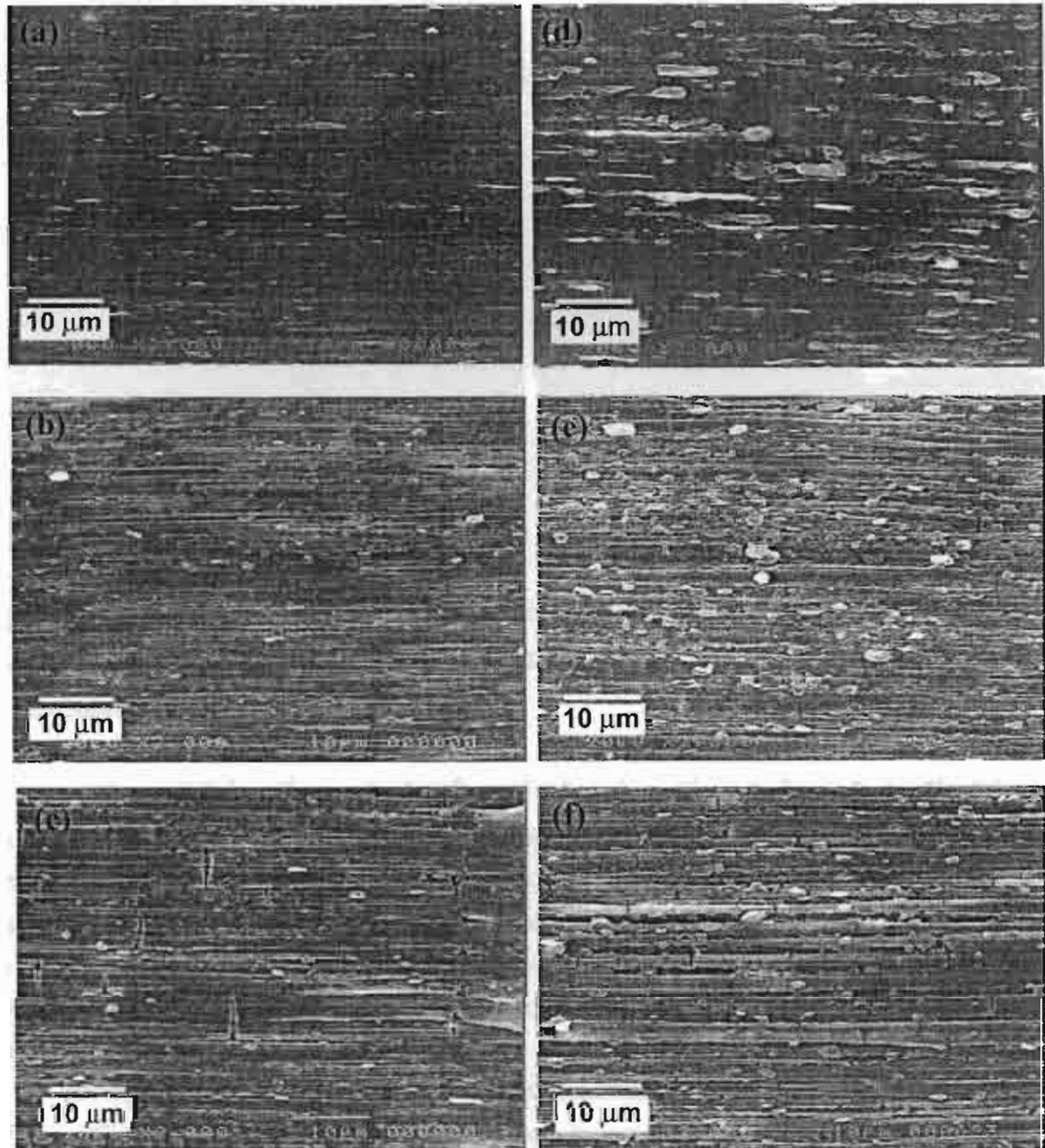


รูปที่ 54 กราฟระหว่างแรง และการยืดออกของเส้นใยพอลิเอทิลีน (●, ▲)เทียบกับพอลิเอทิลีน - 6% เคลย์คอมพอสิต (○, △) ที่มีอัตราการดึงยืด 20X (▲, △) and 25X (●, ○)

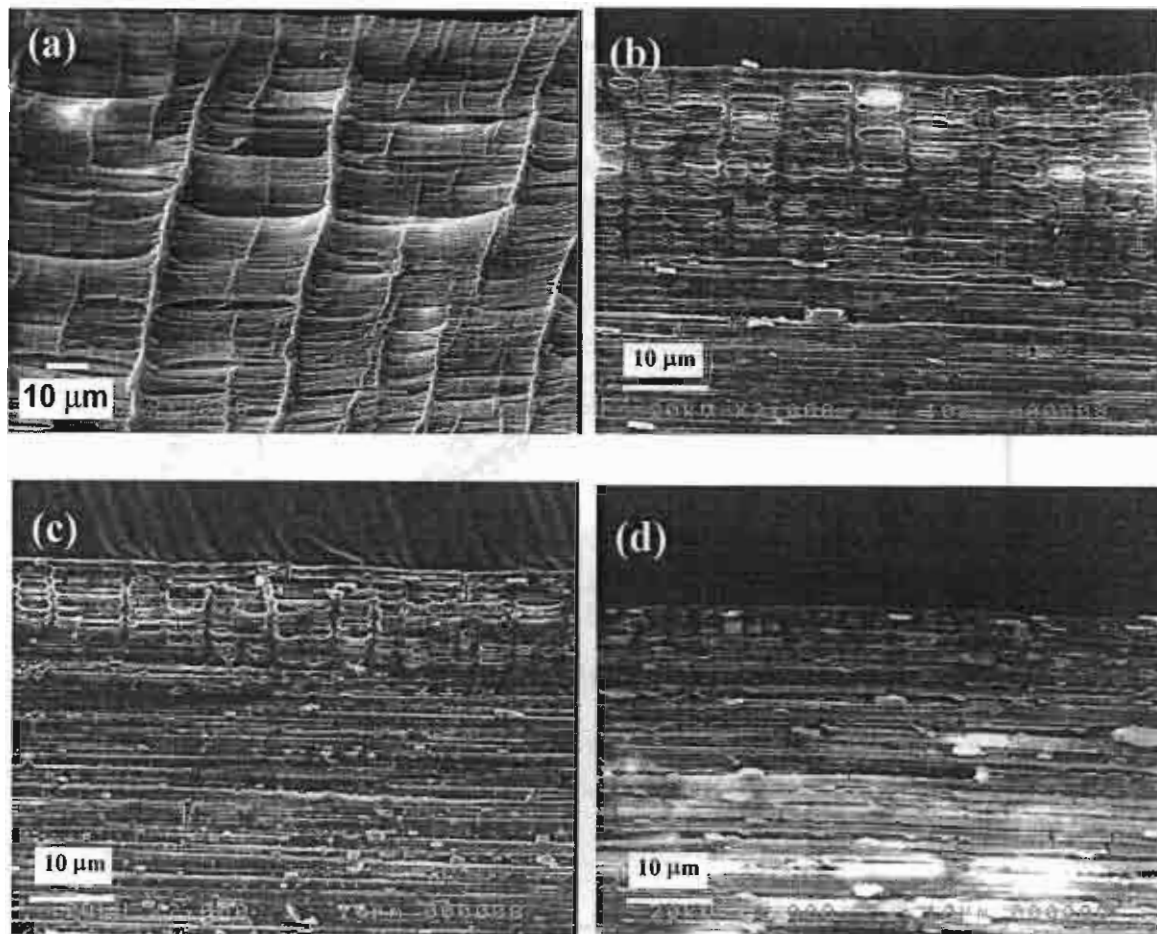


รูปที่ 55 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาในแนวนอนเส้นใยของเส้นใยชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตจากพอลิเอทิลีนเกรด 5000S; (a) $\lambda = 10$, (b) $\lambda = 25$ และพอลิเอทิลีน + 1% เคลย์ (c) $\lambda = 10$, (d) $\lambda = 25$.

เมื่อเพิ่มปริมาณเคลือบขึ้น โครงสร้างภายในโดยส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นเพียงแนวยาวตามทิศของการดึง ซึ่งเกิดขึ้นโดยปกติ ดังรูปที่ 56 สำหรับตัวอย่างที่มีอัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดสำหรับแต่ละปริมาณเคลือบ จะสังเกตเห็นรอยแตกขนาดเล็ก ซึ่งวางตัวตั้งฉากกับทิศทางของการดึง แต่ไม่พบว่ามีลักษณะคล้ายตำหนิที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนปกติ (รูปที่ 55 (b)) อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาบริเวณขอบของเส้นใย จะพบว่า มีร่องรอยของตำหนิแบบดังกล่าวนี้ อยู่ในบริเวณที่จำกัด การเปรียบเทียบโครงสร้างเหล่านี้ แสดงในรูปที่ 57 ซึ่งจะเห็นว่า ความหนาของชั้นตำหนิ มีค่าลดลง เมื่อปริมาณเคลือบในเส้นใยมีค่าเพิ่มขึ้น



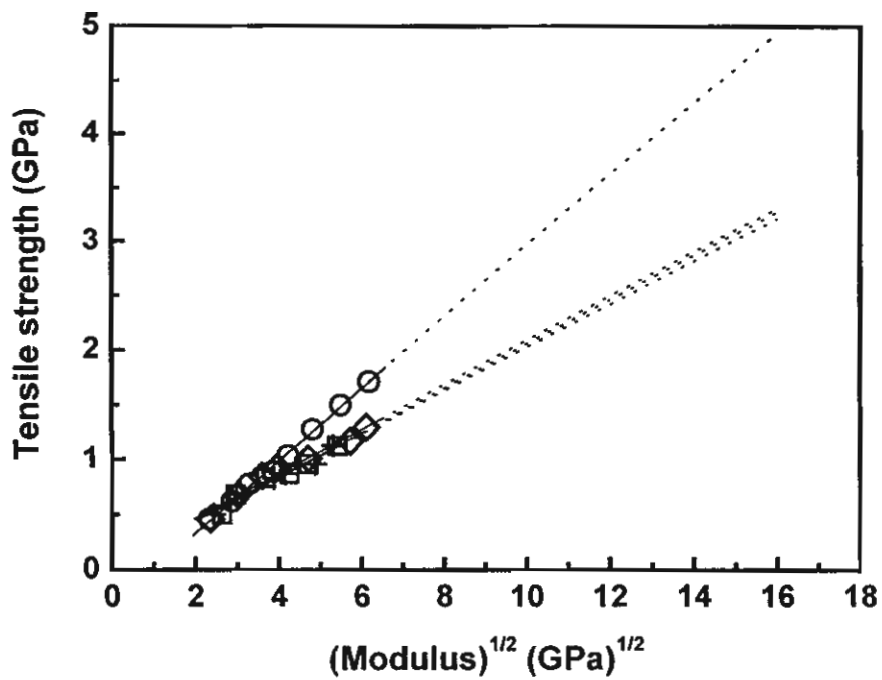
รูปที่ 56 ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาในแนวนานเส้นใยของเส้นใยชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตจากคอมพอสิตพอลิเอทิลีน - 3% เคลือบ; (a) $\lambda = 10$, (b) $\lambda = 25$ และ (c) $\lambda = 30$, และพอลิเอทิลีน - 6% เคลือบ (d) $\lambda = 10$, (e) $\lambda = 25$, และ (f) $\lambda = 35$



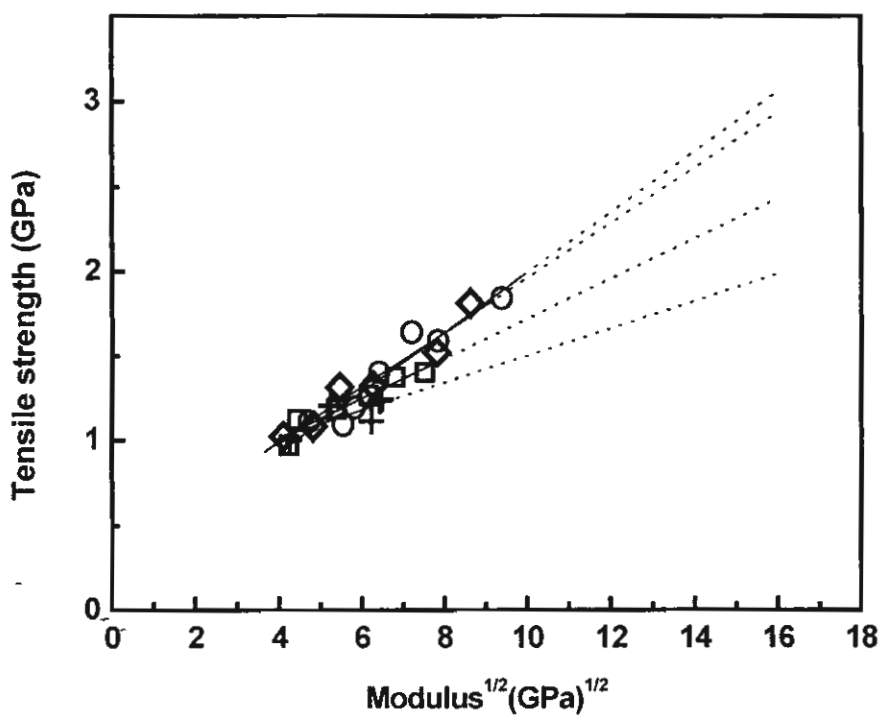
รูปที่ 57 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างภายในของเส้นใยต่าง ๆ ที่ดึงไปที่อัตราส่วนการดึงยืดสูงสุด (a) HDPE at $\lambda=25$, 1000X; (b) HDPE + 1%OMMT at $\lambda=25$, 2000X; (c) HDPE + 3%OMMT at $\lambda=30$, 2000X; (d) HDPE + 6%OMMT at $\lambda=35$, 2000X.

จากลักษณะที่เห็นในรูปที่ 57 ข้างต้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงในการเกิดตำหนิในเส้นใยพอลิเอทิลีน แต่การวัดขนาดของตำหนิทำได้ยาก เนื่องจากตำหนิที่ทำให้ตัวอย่างเสียหาย (ขาด) ภายใต้การทดสอบนั้นไม่สามารถกำหนดได้ว่าเกิดจากส่วนใดของภาพที่เห็น ดังนั้นจึงได้ทำการวิเคราะห์ผลการทดสอบความแข็งแรงตามทฤษฎีการเสียหายที่เสนอโดย Griffith และ Ohta [27] ได้นำมาประยุกต์ใช้ในการประเมินขนาดตำหนิที่เกิดขึ้นในเส้นใยพอลิเอทิลีนที่ผลิตด้วยกระบวนการต่าง ๆ กัน ซึ่งขนาดของตำหนิในตัวอย่างนั้น จะแปรผกผันกับความชันของกราฟ จากกราฟจะพบว่า ความชันของกราฟจะมากขึ้น เมื่อปริมาณของเคลย์เพิ่มขึ้น แสดงว่าขนาดของตำหนิมีค่าลดลง

แม้ว่าพฤติกรรมภายใต้แรงดึงของเส้นใยพอลิเอทิลีน จะมีลักษณะคล้ายกับการเสียหายแบบเปราะ (brittle) ก็ตาม แต่ที่อุณหภูมิห้องจะยังคงมีพฤติกรรมแบบ viscoelastic ในระดับหนึ่ง ดังนั้น จึงได้ทำการวัดความแข็งแรงของเส้นใยที่อุณหภูมิ -55°C ซึ่งเป็นช่วงที่ไม่มี relaxation ใด ๆ และอาจตั้งสมมุติฐานได้ว่ามีพฤติกรรมแบบเปราะจริง ๆ เพื่อให้สอดคล้องกับทฤษฎีของกริฟฟิธ ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 59 จะเห็นว่า ความชันของกราฟจะมากขึ้น เมื่อปริมาณของเคลย์เพิ่มขึ้น ในลักษณะเดียวกันกับที่พบที่อุณหภูมิห้อง จึงอาจสรุปได้ว่า แม้ว่าพฤติกรรมของเส้นใยจะเป็นแบบเปราะมากขึ้น และน่าจะแสดงพฤติกรรมที่ขึ้นกับตำหนิมากขึ้น แต่เคลย์ก็ยังคงช่วยลดอิทธิพลของตำหนิได้ โดยตำแหน่งที่มีเคลย์ ไม่ได้ทำหน้าที่เป็นตำหนิ (แม้ที่อุณหภูมิห้อง)



รูปที่ 58 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง และรากที่สองของมอดุลัสของเส้นใยต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง
 +: HDPE, $\square$: HDPE + 1%OMMT, $\diamond$: HDPE + 3%OMMT, $\circ$: HDPE + 6%OMMT.



รูปที่ 59 ความสัมพันธ์ระหว่างความแข็งแรง และรากที่สองของมอดุลัสของเส้นใยต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ -55°C
 +: HDPE, $\square$: HDPE + 1%OMMT, $\diamond$: HDPE + 3%OMMT, $\circ$: HDPE + 6%OMMT.

ในการวิเคราะห์ผลตามทฤษฎีของ Griffith ที่ Ohta นำมาประยุกต์ใช้นี้ สามารถใช้ทำนายความแข็งแรงสูงสุด (attainable strength) ของเส้นใยที่มีขนาดตำหนิเดียวกันนี้ได้ โดยการต่อเส้นกราฟไปที่ค่ามอดุลัสเท่ากับค่าที่ทำนายทางทฤษฎี (240 GPa) ค่าความแข็งแรงสูงสุดสำหรับเส้นใยแต่ละชนิดแสดงดังตารางที่ 11 ในตารางได้แสดงค่าที่ Ohta หาได้จากการวิเคราะห์ข้อมูลของนักวิจัยอื่น ๆ เพื่อเปรียบเทียบด้วย จะเห็นว่า ค่าความแข็งแรงสูงสุดที่ทำนายโดย Ohta และค่าที่ได้จากงานวิจัยนี้ มีค่าที่สอดคล้องกันมาก ซึ่งแสดงว่า ความแข็งแรงของเส้นใยที่เตรียมโดยกระบวนการแบบหลอมเหลว และดึงยืดที่อุณหภูมิสูงนี้ จะมีขีดจำกัดค่าหนึ่ง ซึ่งเป็นธรรมชาติของกระบวนการ สำหรับเส้นใยคอมพอสิตที่มีปริมาณเคลย์ต่าง ๆ กัน จะเห็นว่า ความแข็งแรงสูงสุดที่ได้นี้ จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเคลย์ และมีค่าสูงถึง 4.7 GPa เมื่อใช้คอมพอสิตที่มีปริมาณเคลย์ 6% ของพอลิเอทิลีน เป็นที่น่าสังเกตว่า ค่าความแข็งแรงสูงสุด 4.7 GPa ที่ทำนายได้นี้ ต่ำกว่าค่าความแข็งแรงสูงสุดที่ Ohta ทำนายสำหรับเส้นใยที่ผลิตด้วยกระบวนการเจลสปินนิ่ง (5.1 GPa) เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

ตารางที่ 11 สมบัติเชิงกลสูงสุดของเส้นใยพอลิเอทิลีนต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้องที่ทำนายได้

Materials	Attainable strength (GPa)
PE (hot drawing, อ้างใน [27])	3.1
HDPE	3.0
HDPE +1%OMMT	3.1
HDPE +3%OMMT	3.2
HDPE +6%OMMT	4.7

จากผลที่แสดงข้างต้นนี้ แสดงได้อย่างชัดเจนว่า การเติมออร์กาโนเคลย์ลงในพอลิเอทิลีนนั้น สามารถที่จะยับยั้งการเกิดตำหนิขึ้นในเส้นใยได้ และทำให้ได้เส้นใยที่มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นมาก เป็นที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งว่า กลไกดังกล่าวนี้จะสามารถประยุกต์ใช้ในเส้นใยประเภทอื่น ๆ เช่น พอลิพรอพิลีน หรือพอลิออกซีเมทิลีน ซึ่งมีลักษณะการเกิดของตำหนิคล้ายกับพอลิเอทิลีน ได้หรือไม่

สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองที่แสดงมาทั้งหมด สามารถสรุปได้ดังนี้

1. พอลิเอทิลีนที่ถูกยืดอย่างมาก จะเกิดตำหนิที่สามารถมองเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน หลังผ่านการกัดด้วยกรด โครงสร้างของตำหนิค่อนข้างเป็นระเบียบ ที่ประกอบด้วยแถบที่วางตัวตั้งฉากกับแนวดึง สลับกับร่องที่ถูกกัดด้วยกรด
2. พอลิเอทิลีนที่มีความหนืดสูง หรือมีน้ำหนักโมเลกุลสูงมีแนวโน้มที่จะเกิดตำหนิในข้อ 1 ที่อัตราส่วนการดึงยืดที่ต่ำ สำหรับพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง การเกิดตำหนิจะเกิดที่อัตราส่วนการดึงยืดที่สูงขึ้น
3. การเกิดตำหนิเกิดจากการเสียรูป หรือยืดออกแบบไม่สม่ำเสมอ (inhomogeneous deformation) บริเวณที่เป็นแถบวางตัวตั้งฉากกับแนวดึง มีการยืดออกน้อยกว่าบริเวณที่เป็นช่องระหว่างแถบ
4. พอลิเอทิลีนที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก มีโครงสร้างที่ซับซ้อน องค์ประกอบภายในสามารถแบ่งตามพฤติกรรมของคาร์บอนได้ถึง 7-8 องค์ประกอบ โดยมีองค์ประกอบหนึ่งที่มีการเคลื่อนไหวอย่างรวดเร็ว คาดว่าน่าจะมีโครงสร้างเป็นแบบ all-trans และพาดผ่านบริเวณที่ไม่เป็นผลึก
5. พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีการเพิ่มขึ้นของค่า spin-lattice relaxation time อย่างมากเมื่ออัตราส่วนการดึงยืดเพิ่มสูงขึ้น แสดงว่า โครงสร้างภายในมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก โดยเฉพาะความตึง และการเพิ่มความยาวของผลึก
6. การเพิ่มความยาวเพื่อรับการการดึงยืดนั้น เกิดจากการยืดออกตามแนวแรง และการเลื่อนผ่านกันของไฟบริลองค์ประกอบ โดยพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะเกิดแบบแรงมากกว่า แต่ในพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะเกิดแบบหลังมากกว่า
7. สามารถใช้พอลิเอทิลีนผสมในการเตรียมเส้นใยพอลิเอทิลีนที่มีความแข็งแรงสูงได้ โดยพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะทำหน้าที่เป็นโครงสร้างหลักให้สามารถเตรียมเส้นใยได้ ส่วนพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะช่วยให้การดึงเกิดได้ดีขึ้น
8. สามารถยับยั้งการเกิดตำหนิได้โดยการเติมออร์กาโนเคลย์ลงในพอลิเอทิลีน เส้นใยที่จะได้จะมีอัตราส่วนการดึงยืดสูงสุดเพิ่มขึ้น และมีความแข็งแรงเพิ่มสูงกว่าเดิมอย่างมาก