

## เอกสารอ้างอิง

1. Capaccio, G., Crompton, T.A. and Ward, I.M., "Drawing behavior of linear polyethylene. II. Effect of draw temperature and molecular weight on draw ratio and modulus", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **18**, 301-309 (1980).
2. Lemstra, P.J., Kirschbaum, R., Ohta, T. and Yasuda, H., in *Developments in Oriented Polymers - 2*, edited by Ward, I.M., Elsevier Applied Science, London, pp. 39-77 (1987).
3. Prasad, K. and Grubb, D.T., "Direct observation of taut tie molecules in high-strength polyethylene fibers by Raman spectroscopy", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **27**, 381-403 (1989).
4. van Eijk, M.C.P., Leblans, P.J.R., Meier, R.J. and Kip, B.J., "Raman spectroscopic determination of the number of high-stress bearing C-C bonds within high-modulus polyethylene fibres during stress relaxation" *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1263-1265, (1990).
5. Moonen, J.A.H.M., Roovers, W.A.C., Meier, R.J. and Kip, B.J., "Crystal and molecular deformation in strained high-performance polyethylene fibers studied by wide-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **30**, 361-372, (1992).
6. Amornsakchai, T., Unwin, A.P., Ward, I.M. and Batchelder, D.N., "Strain Inhomogeneities in Highly Oriented Gel-Spun Polyethylene", *Macromolecules*, **30**, 5034-5044 (1997).
7. Jarecki, L. and Meier, D. J., "Ultrahigh modulus polyethylene. II. Effect of drawing temperature on void formation and modulus", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **17**, 1611 (1979).
8. Amornsakchai, T., Cansfield, D.L.M., Jawad, S.A., Pollard, G., and Ward, I.M., "The relation between filament diameter and fracture strength for ultra-high-modulus polyethylene fibres", *J. Mater. Sci.*, **28**, 1689-1698, (1993).
9. Zhurkov, S. N., Zakrevskiy, V. A., Korsukov, V. E., and Kuksenko, V. S., "Mechanism of submicrocrack generation in stressed polymers", *J. Polym. Sci. A-2*, **10**, 1509 (1972).
10. Kuksenko, V. S., Ryskin, V. S., Betekhtin, V. I., Slutsker, A. I., "Nucleation of submicroscopic cracks in stressed solids", *Int. J. Fract.*, **11**, 829 (1975).
11. Kuksenko, V. S., and Slutsker, A. I., "Structural conditions of deformation and fracture of oriented crystalline polymers", *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B12**, 487 (1976).
12. Wu, W., and Black, W.B., "High-strength polyethylene", *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1163-1169 (1979).
13. Smith, J. B., Davies, G. R., Capaccio, G., and Ward, I. M., "The dynamic mechanical behavior of ultra-high modulus linear polyethylenes", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **13**, 2331 (1975).
14. Abo El Maaty, M. I., Bassett, D. C., Olley, R. H., Dobb, M. G., Tomka, J. G., and Wang, I. C., "On the formation of defects in drawn polypropylene fibres", *Polymer*, **37**, 213 (1996).
15. Garton, A., Sturgeon, P. Z., Carlsson, D. J., and Wiles, D. M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **15**, 2013 (1977).
16. Garton, A., Carlsson, D. J., Stepaniak, R. F., and Wiles, D. M., "Crazing of Fibrous Polymers", *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 923 (1978).
17. Juska, T., and Harrison, J. R., "A Criterion for Craze Formation", *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 767 (1982).

18. Amornsakchai, T., Olley, R. H., Bassett, D. C., Al-Hussein, M. O. M., Unwin, A. P., and Ward, I. M., "On the Influence of Initial Morphology on the Internal Structure of Highly-Drawn Polyethylene", *Polymer*, **41**, 8291-8298 (2000).
19. Amornsakchai, T., Bassett, D. C., Olley, R. H., Unwin, A. P., and Ward, I. M., "Remnant Morphologies in Highly-Drawn Polyethylene after Annealing", *Polymer*, **42**, 4117-4126 (2001).
20. Torchia, D. A. "The Measurement of Proton-Enhanced Carbon-13 T1 Values by a Method Which Suppresses Artifacts", *J. Magn. Reson.*, **30**, 613-616, (1978).
21. Kitamaru, R.; Horii, F.; Murayama, K. "Phase-Structure of Lamellar Crystalline Polyethylene by Solid-State High-Resolution C-13 NMR - Detection of the Crystalline-Amorphous Interphase", *Macromolecules*, **19**, 636-643 (1986).
22. Kuwabara, K.; Kaji, H.; Horii, F.; Bassett, D. C.; Olley, R. H. "Solid-State <sup>13</sup>C NMR Analyses of the Crystalline-Noncrystalline Structure for Metallocene-Catalyzed Linear Low-Density Polyethylene", *Macromolecules*, **30**, 7516-7521 (1997).
23. Nakagawa, M.; Horii, F.; Kitamaru, R. "Phase Structure of Uniaxially Oriented Polyethylene Films as Studied by High Resolution Solid-State <sup>13</sup>C n.m.r. Spectroscopy", *Polymer*, **31**, 323-328 (1990).
24. Kuwabara, K.; Kaji, H.; Tsuji, M.; Horii, F. "Crystalline-Noncrystalline Structure and Chain Diffusion Associated with the 180° Flip Motion for Polyethylene Single Crystals as Revealed by Solid-State <sup>13</sup>C NMR Analyses", *Macromolecules*, **33**, 7093-7100 (2000).
25. Chaiyut, N., Amornsakchai, T., Kaji, H., and Horii, F. "Solid-State 13C NMR Investigation of the Structure and Dynamics of Highly Drawn Polyethylene - Detection of the Oriented Noncrystalline Component", *Polymer*, **47**, 2470-2481 (2006).
26. Chaiyut, N., "A Study of Structural Defect Formation in Highly Drawn Polyethylenes", Ph. D. Thesis, Mahidol University (2005)
27. Ohta, T., "Review on processing ultra high tenacity fibers from flexible polymer", *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 697-703 (1983).

## Output จากโครงการ

1. ณัฐภูมิ ชัยยุตต์ และทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, "อิทธิพลของสภาวะในการดึงต่อการพัฒนาของตำหนิที่เกิดขึ้นภายในโพลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก" เอกสารประกอบการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 28 (2545)
2. ณัฐภูมิ ชัยยุตต์ ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย Hironori Kaji และ Fumitaka Horii, "การศึกษาโครงสร้างและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในโพลิเอทิลีนที่ผ่านการยืดอย่างมากด้วยเทคนิค solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR" เอกสารประกอบการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 30 (2547)
3. Taweechai Amornsakchai, Nattawut Chaiyut, , Hironori Kaji and Fumitaka Horii. "Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR Study of the Structure and Dynamics of Highly Drawn Polyethylene Samples", abstract presented in Japan Polymer Meeting 2003
4. Nattawut Chaiyut, Taweechai Amornsakchai, Hironori Kaji, and Fumitaka Horii "Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR Investigation of the Structure and Dynamics of Highly Drawn Polyethylene - Detection of the Oriented Noncrystalline Component", *Polymer*, 47, 2470-2481 (2006).
5. Nattawut Chaiyut, "A Study of Structural Defect Formation in Highly Drawn Polyethylenes", Ph.D. Thesis, Mahidol University (2005).
6. Nattawut Chaiyut and Taweechai Amornsakchai, "On the Development and Some Characteristics of Internal Defect Formed in Highly Drawn Polyethylenes", in preparation *J Appl. Polym. Sci.*
7. Nattawut Chaiyut, Taweechai Amornsakchai and Sombat Thanawan, "Local Mechanical Properties of Defect Formed in Highly Drawn High Density Polyethylene: An Atomic Force Microscopy Study", in preparation for *J Appl. Polym. Sci.*
8. Siripan Chantrasakul and Taweechai Amornsakchai, "High Strength Polyethylene Fibers from High Density Polyethylene/Organoclay Composites", in preparation for *Polym. Adv. Technol.*
9. Siripan Chantrasakul, "A Study of High Density Polyethylene/Organoclay Composite Fibres: Mechanical Properties and Morphology", M.Sc. Thesis, Mahidol University (2006).
10. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ โดยการผลิตเส้นใยความแข็งแรงสูง สำหรับการผลิตเกราะกันกระสุนน้ำหนักรเบากว่าวัสดุภายในประเทศ (เอกสารเผยแพร่โครงการ)

ภาคผนวก

# อิทธิพลของสภาวะในการดึงต่อการพัฒนาของตำหนิที่เกิดขึ้นภายในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก

## EFFECT OF DRAWING CONDITIONS ON THE DEVELOPMENT OF INTERNAL DEFECTS IN HIGHLY DRAWN HIGH DENSITY POLYETHYLENES

ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ และทวิชย์ อมรศักดิ์ชัย\*

Nattawut Chaiyut and Taweekhai Amornsakchai\*

\*Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand; e-mail address : sctam@mahidol.ac.th

**บทคัดย่อ:** งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาโครงสร้างพื้นฐาน (morphology) ในทิศทางการดึง ที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก โดยชิ้นงานตัวอย่างจะถูกดึงด้วย 2 ขั้นตอน ในขั้นแรกดึงที่ 75°C ที่ความเร็ว 100 mm/min จะทำให้ได้ draw ratio ประมาณ 10 หลังจากนั้นนำมาดึงเพิ่มในขั้นที่ 2 ไปยัง draw ratio ต่างๆ ด้วยสภาวะการดึงที่ต่างกัน ซึ่งพบว่าตำหนิที่เกิดขึ้นหลังจากการดึงในขั้นที่ 2 มี 2 ประเภทคือ โครงสร้างที่ประกอบด้วย longitudinal pockets ที่อยู่ระหว่างแถบที่เรียงตัวในแนวความกว้างของตัวอย่างหรือเรียกว่า "Pisa" structure และรอยแตกที่เกิดขึ้นในทิศตั้งฉากกับการดึง (transverse cracks) เมื่อเพิ่ม draw ratio พบว่า "Pisa" structure จะเห็นได้ชัดเจนขึ้น ส่วน cracks ก็จะมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและลดความเร็วในการดึง พบว่าโครงสร้างทั้งสองยังคงปรากฏให้เห็นแต่จะเกิดขึ้นที่ draw ratio ที่สูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าจำนวนของ cracks จะลดลงอย่างมากเมื่อดึงที่อุณหภูมิสูง แต่สำหรับการดึงด้วยความเร็วต่ำ cracks ยังคงมีจำนวนที่ค่อนข้างคงที่เมื่อเทียบกับการดึงด้วยความเร็วสูง ซึ่งลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้นในระหว่างทำการดึงนั้นจะสัมพันธ์กับ draw ratio drawing temperature และ drawing speed

**Abstract:** Longitudinal morphology of highly drawn HDPE was investigated in this work. HDPE samples were firstly drawn at 75°C, 100 mm/min to draw ratio ~ 10 and then further drawn to higher different draw ratio at various drawing conditions. Two types of defects after second drawing were observed, parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or "Pisa" structure and cracks perpendicular to drawing direction or transverse crack. From SEM micrographs, "Pisa" structure was found to become more distinct, and transverse cracks increase in number when draw ratio was increased. With increasing drawing temperature and decreasing drawing speed, these textures can still be observed but at higher draw ratio. The number of cracks decreased when drawing temperature was increased, however, those drawn at slow drawing speed were still the same. It is found that the appearance of defects formed during drawing related to draw ratio, drawing temperature and drawing speed.

**Methodology:** HDPE used was 6200B grade ( $\bar{M}_w=2.5 \times 10^5$ ,  $\bar{M}_n=3.8 \times 10^4$ ) obtained from Bangkok Polyethylene PCL., Thailand. Sheets were prepared by compression molding at a temperature of 160°C then crystallized in water at room temperature. Dumbbell specimens (gauge length = 20 mm and width 5 mm) cut from the sheets were firstly drawn at 75°C and 100 mm/min using an Instron testing machine. Second drawing of specimens was carried out at the following conditions: 75°C, 100 mm/min; 75°C, 10 mm/min; and 100°C, 100 mm/min. Draw ratio was calculated from the separation of ink marks printed on the original surface. To prepare specimen for SEM, the drawn samples were embedded in Kraton® block copolymer (Shell). Longitudinal surface was removed with a glass knife in a microtome. The exposed surface was etched with a permanganic reagent for 2 hr at room temperature, with 1% solution of potassium permanganate in a 10:4:1 (by volume) mixture, respectively, of concentrated sulfuric acid, 85% orthophosphoric acid and water. Longitudinal morphology is then observed under SEM.

**Result, Discussion and Conclusion:** SEM micrographs of highly drawn HDPE show two characteristic textures, "Pisa" structure and transverse cracks. For samples drawn at 75°C, 100 mm/min and at various draw ratios. At low draw ratio, unclear entire bands can be observed, etched pockets are quite short, whereas transverse cracks have small quantity. With increasing draw ratio, bands display more distinct features, pockets are longer and cracks also tend to increase in number. When drawing temperature is increased to 100°C (second stage of drawing), the longitudinal morphology of the sample still contains similar features as that drawn at 75°C but the draw ratio at which the defects are observed shifted to higher value and cracks are deeply decreased in number. For low drawing speed (10 mm/min, 75°C), the features are still the same, however, they appear at higher draw ratio and cracks are almost unchanged in number. From the results, it may be suggested that the occurrence of sharp bands should result from drawing of unclear bands at low draw ratio both from top and bottom side of them as that observed in neck extending process. Incorporation or merging of smaller etched pockets should occur when transverse bands are broken, therefore, longer etched pockets are resulted. Crack formation and appearance of "Pisa" structure are proposed to relate to molecular mobility of polymer chains which is controlled by drawing temperature and drawing speed. Both textures would be retarded as temperature is increased. Transverse cracks and "Pisa" structure can be observed and found to depend on both draw ratio and drawing temperature. The higher the draw ratio the defects are more develop, that is higher number of the cracks, more distinct "Pisa" structure, and longer distance bands formed by band breaking. With increasing drawing temperature and decreasing drawing speed, the defects are observed at higher draw ratio with similar pattern.

**Acknowledgement:** Nattawut Chaiyut wishes to acknowledge the studentship provided by The Thailand Research Fund (TRF) through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (grant no. PHD/0158/2544).

- References:** (1) Jarecki, L. and Meier, D. J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1611, 1979.  
 (2) Amornsakchai, T., Olley, R. H., Bassett, D. C., Al-Hussein, M. O. M., Unwin, A. P. and Ward, I. M., *Polymer*, **41**, 8291, 2000.  
 (3) Amornsakchai, T., Bassett, D. C., Olley, R. H., Unwin, A. P. and Ward, I. M., *Polymer*, **42**, 4117, 2001.  
 (4) Abo El Maaty, M. I., Bassett, D. C., Olley, R. H., Dobb, M. G., Tomka, J. G. and Wang, I. C., *Polymer*, **37**, 213, 1996.  
 (5) Komatsu, T., *J. Mater. Sci.*, **28**, 3035, 1993.  
 (6) Amornsakchai, T. and Songtipya, P., *Polymer*, **43**, 4231, 2002.

**Keywords:** highly drawn high density polyethylene, Pisa structure, longitudinal defects, band separation

การศึกษาโครงสร้างและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในพอลิเอทิลีนที่ผ่านการดึงยืดอย่างมากด้วยเทคนิค solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR

## STUDY OF STRUCTURE AND MOLECULAR MOTION IN HIGHLY DRAWN POLYETHYLENES USING SOLID-STATE $^{13}\text{C}$ NMR TECHNIQUE

ณัฐวุฒิ ชัยยศ<sup>1</sup>, ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย<sup>1\*</sup>, Hironori Kaji<sup>2</sup>, และ Fumitaka Horii<sup>2</sup>

Nattawut Chaityut<sup>1</sup>, Taweechai Amornsakchai<sup>1\*</sup>, Hironori Kaji<sup>2</sup>, and Fumitaka Horii<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University, Japan

\*e-mail address: [sctam@mahidol.ac.th](mailto:sctam@mahidol.ac.th)

**บทคัดย่อ:** งานวิจัยนี้ได้เน้นถึงการศึกษาในส่วนโครงสร้างและการเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่เกิดขึ้นภายในตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลและระดับการดึงยืดที่แตกต่างกันด้วยเทคนิค solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ซึ่งจากผลของ  $T_{1\rho}$  relaxation time ในทุกตัวอย่างพบว่าส่วนของผลึกประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีระดับการเคลื่อนที่ต่างกัน 4 กลุ่ม โดย 3 กลุ่มใน 4 กลุ่มนี้สามารถพบได้ในชิ้นตัวอย่างโดยทั่วไปที่เป็นไอโซโทริกและอีก 1 กลุ่มที่มี chemical shift ใกล้เคียงกับ orthorhombic crystalline phase แต่มีค่า  $T_{1\rho}$  ที่สั้นมาก โดยคาดว่ามี conformation เป็นแบบ all-trans และจากผลของ  $T_{1\rho}$  และ  $T_{2\rho}$  relaxation times สามารถบอกได้ว่าในส่วนที่ไม่เป็นระเบียบประกอบด้วยส่วนที่เป็น interfacial และ rubbery amorphous และจากการวิเคราะห์รูปร่างของ fully relaxed spectra ก็ทำให้สามารถยืนยันผลข้างต้นได้ นอกจากนี้ยังได้รายงานอิทธิพลของระดับการดึงยืดและน้ำหนักโมเลกุลที่มีต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของบางกลุ่มอีกด้วย

**Abstract:** The structure and molecular motion of highly drawn polyethylene have been studied by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Polyethylenes with different molecular weights and draw ratios were used.  $T_{1\rho}$  relaxation time for crystalline component was found to compose of 4 components. Three from four components can be normally seen in isotropic samples and another one component having the chemical shift close to orthorhombic crystalline phase but having very short  $T_{1\rho}$ . This component was suggested to be all-trans conformation. From  $T_{1\rho}$  and  $T_{2\rho}$  relaxation times for noncrystalline component, interfacial and rubbery amorphous components can be assigned. The above results can be confirmed by lineshape analysis of fully relaxed spectra. In addition, the effect of draw ratio and molecular weight on molecular motion of some components are also reported.

**Methodology:** High density polyethylenes (HDPEs) having different molecular weights (MW), 6200B, 1600J, and KM490K, at different levels of drawing were investigated. HDPE sheets were compression molded from pellets at 160°C and solidified by quenching in water. Dumbbell specimens were cut from these sheets and drawn in a hot air oven at 75°C at a speed of 100 mm/min to different draw ratios. Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were obtained on a Chemagnetic CMX-400 spectrometer operating under a static magnetic field of 9.4 T. The MAS rate was set to 4 kHz. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  field strengths  $\gamma B_1/2\pi$  were 62.5 kHz and contact time for the cross polarization process was 1.0 ms. Spin-lattice relaxation time ( $T_{1\rho}$ ) of crystalline and noncrystalline phases were measured by the CPT1 and solid-state saturation recovery pulse sequences, respectively. Spin-spin relaxation time ( $T_{2\rho}$ ) of the noncrystalline phase was obtained with solid-state spin-echo pulse sequence. Fully relaxed DD/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra was measured by the 45° single pulse sequence with recycle delay times longer than the respective longest  $T_{1\rho}$  of the sample.

**Results, Discussion and Conclusion:** Only NMR results for quenched HDPE 1600J having draw ratio of 31x are displayed here and comparison with other grades and draw ratios will be shown later.

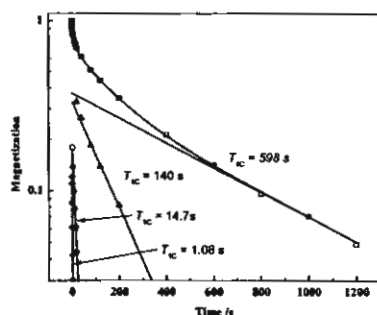


Figure 1.  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation behavior of the resonance at 33.0 ppm obtained by CPT1 pulse sequence.

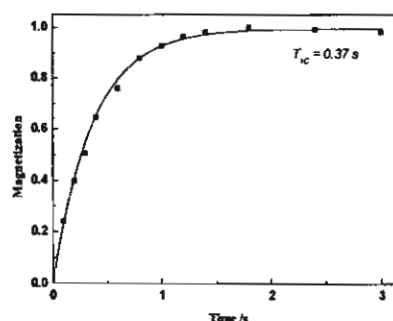


Figure 2.  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation behavior of the resonance at 31.5 ppm obtained by the solid-state saturation recovery pulse sequence.

Figure 1 displays that four spin-lattice relaxation times,  $T_{1C}$ , are required to describe completely the observed behavior. Similar spin-lattice relaxation behavior was also observed for all samples with different draw ratios and molecular weights. From Figure 2, it is clearly seen that the relaxation process of non-crystalline component can be described by only one relaxation time of 0.37 s. Such behavior was also observed in all other samples.

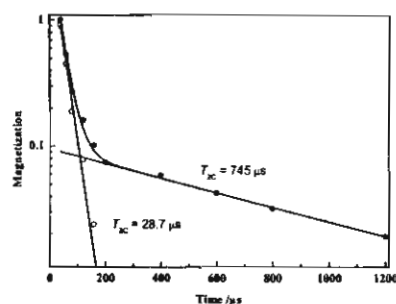


Figure 3.  $^{13}\text{C}$  spin-spin relaxation behavior of the resonance at 31.5 ppm obtained by solid-state  $^{13}\text{C}$  spin-echo pulse sequence.

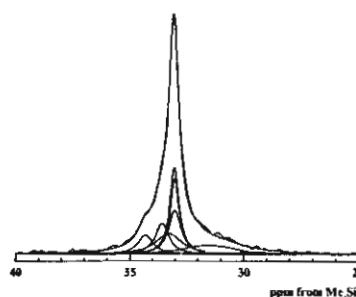


Figure 4. Fully relaxed DD/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra obtained by the  $45^\circ$  single pulse sequence with recycle delay time longer than the respective longest  $T_{1C}$ .

The noncrystalline region seems to consist of only one component considering from the  $T_{1C}$  value. As shown in Figure 3, this region can be separated into two components with different spin-spin relaxation times ( $T_{2C}$ ) assigned as interfacial and rubbery amorphous components. It can be suggested that these two components have different chain conformation but show the same molecular mobility. Eight components, 1 monoclinic, 3 orthorhombic, 1 interfacial, 1 rubbery amorphous, and other two components around 33.2 and 33.6 ppm, were obtained from lineshape analysis of fully relaxed spectra as shown in Figure 4. The first six components can be normally seen in isotropic samples. The component at about 33.2 ppm having  $T_{1C}$  in the order of second is suggested, based on separated studies, to be chains with all-*trans* conformation which could be taut-tie molecules that traverse the noncrystalline region. The 33.6 ppm component did not show particular behavior, however, it was supposed to be also all-*trans* conformation. Figure 5 shows that the longest  $T_{1C}$  increases with increasing draw ratio and MW. It can be

suggested that, because of high entanglement density, the molecular chains in high

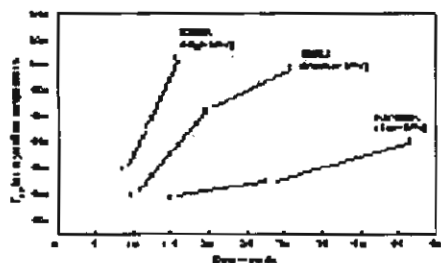


Figure 5. Plot of the longest  $T_{1C}$  for crystalline component at 33.0 ppm against draw ratios and MWs.

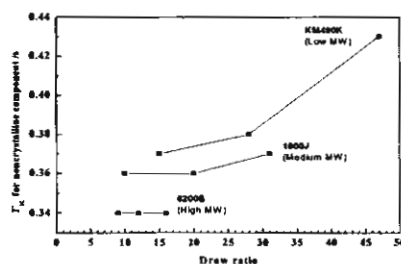


Figure 6. Plot of  $T_{1C}$  for noncrystalline component at 31.5 ppm against draw ratios and MWs.

MW HDPE were easily stretched and their all-*trans* sequence became longer and also more restricted than the lower ones. Figure 6 shows that, in contrast crystalline component, molecular chains in noncrystalline component in low MW HDPE has more restricted motion than in the higher one with increasing draw ratio. This may be due to the smaller amount of entanglement density in low MW HDPE, so chain slipping occurred easily, a little bit of chain stretching can increase  $T_{1C}$  significantly.

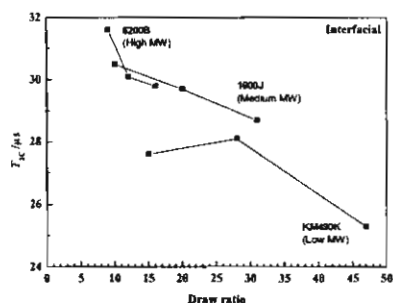


Figure 7. Plot of  $T_{2C}$  for interfacial component against draw ratios and MWs.

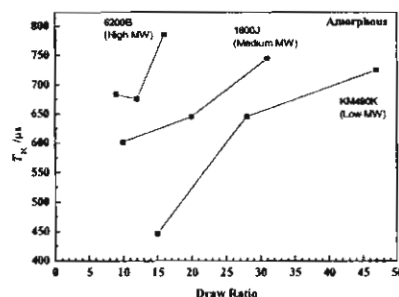


Figure 8. Plot of  $T_{2C}$  for rubbery amorphous component against draw ratios and MWs.

It can be seen in Figure 7 that  $T_{2C}$  values of interfacial component were very short and decreased with increasing draw ratio, and seem not to be affected by MW. This suggests that restricted motion occurred in this component. For amorphous component,  $T_{2C}$  values increased with further drawing and increasing MW as shown in Figure 8. This suggests that amorphous was occupied by highly mobile molecules. In accord to an increasing in  $T_{1C}$  for noncrystalline components, it can be suggested that this phenomena is dominated by interfacial component. The increasing of mobility in amorphous component with increasing draw ratio and MW may be due to the present of highly mobile molecules which amorphous are separated out from the system.

**Acknowledgement:** TA is grateful to The Thailand Research Fund for granting the research project RSA4580038. NC is a student in the Royal Golden Jubilee Program (grant no. PHD/0158/2544).

**References:** [1] Kitamaru, R., Horii, F., Murayama, K., *Macromolecules*. **1986**, 19, 636.  
[2] Kuwabara, K., Kaji, H., Horii, F., Bassett, D.C., Olley, R.H., *Macromolecules*. **1997**, 30, 7516.

**Keyword:** highly drawn polyethylene, solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR, entanglement density, molecular weight, draw ratio.

# Solid-State $^{13}\text{C}$ NMR Study of the Structure and Dynamics for Highly Drawn Polyethylene Samples

Taweechai Amornsakchai and Nattawut Chaiyut

*Faculty of Science, Mahidol University*

Hironori Kaji and Fumitaka Horii

*Kyoto University, Institute for Chemical Research*

## Introduction

Polyethylene (PE) exists in several different physical states and structures despite its very simple molecular structure. Various techniques which are sensitive to different components or structures have been employed in order to gain as much as information to deduce the structure and morphology. Among these are the existence of the interfacial phase, the existence of the multicomponent crystalline phase, etc.<sup>1,2</sup> Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR is one of the best techniques which could provide structural information for solid polymers. It has been used to identify the existence of two types of crystal forms and two types of noncrystalline phases which have different  $^{13}\text{C}$  chemical shifts. In addition, components which were claimed to be the intermediate phases, having  $^{13}\text{C}$  chemical shifts in between, have also been reported.<sup>3</sup> They were tentatively suggested to associate with the interface of the monoclinic and orthorhombic phases. In this study uniaxially drawn high density polyethylene samples have been investigated by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. These sample were shown to contain defects with very distinct morphology called as "Pisa structure."<sup>3</sup> Some results on the structure and dynamics of the materials will be presented.

## Experimental

**Samples:** Materials used in this study was high density polyethylenes grade 6200B manufactured by Bangkok Polyethylene Pcl, Thailand. The material has a melt flow index of 0.5 g/10 min and  $\overline{M}_w = 2.5 \times 10^5$  and  $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 6.58$ . Sheets were compression molded from pellets at 160°C and solidified by quenching in water. Dumbbell specimens were cut from these sheets and drawn in a hot air oven set at 75°C at a speed of 100 mm/min. Samples were uniaxially drawn to draw ratios of 9x, 12x and 16x. They are designated as DPE9, DPE12 and DPE16, respectively.

**Solid-State  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy:** Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were obtained on a Chemagnetics CMX-400 spectrometer operating under a static magnetic field of 9.4 T. The MAS rate was set to 4 kHz. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  field strengths  $\gamma B_1/2\pi$  were 62.5 kHz and the contact time for the cross polarization (CP) process was 0.5 ms.  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation times ( $T_{1\rho}$ ) were measured by the CPT1 pulse sequence or the saturation recovery pulse sequence for solid-state measurements.

## Results and Discussion

Figure 1 displays  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation behavior of crystalline component appearing at 33 ppm of solid-state drawn polyethylene of draw ratio 16. The relaxation behavior cannot be described by a single relaxation time as generally observed in isotropic polyethylene.<sup>1,2</sup> However, in this sample four spin-lattice relaxation times,  $T_{1\rho}$ , are required to describe completely the observed behavior.

Similar spin-lattice relaxation behavior describing with four relaxation times was also observed for other samples with different draw ratios. Full account for DPE9 and DPE12 together with DPE16 will be reported later. The fastest relaxed component has  $T_{1\rho}$  in the order of second. In order to check the existence of such fast relaxing component and determine its  $^{13}\text{C}$  chemical shift, the 90° single

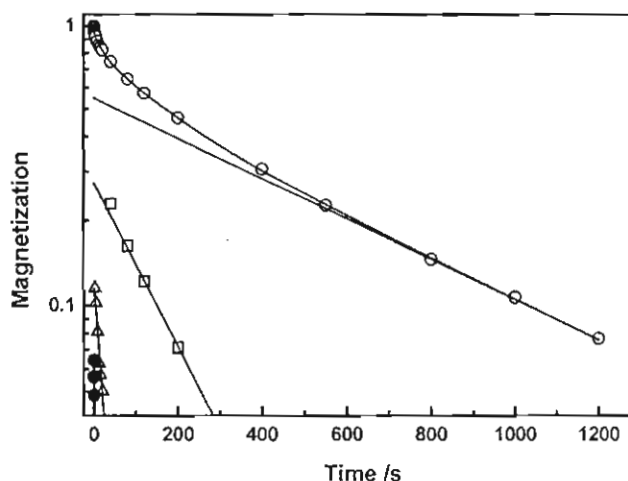


Figure 1  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation behavior of the resonance line at 33.00 ppm for DPE16, which was obtained by the CPT1 pulse sequence.

## Solid-State $^{13}\text{C}$ NMR Study of the Structure and Dynamics of Highly Drawn Polyethylene Samples

Taweechai Amornsakchai and Nattawut Chaiyut (Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, Thailand), Hironori Kaji and Fumitaka Horii (Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan)

Tel & Fax: 0774-38-3148; horii@scl.kyoto-u.ac.jp

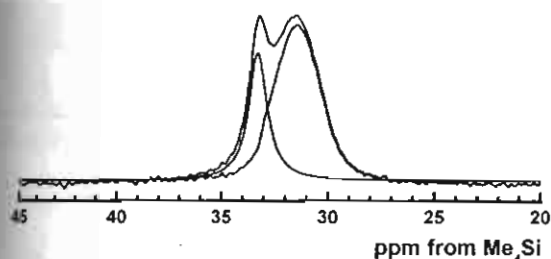


Figure 2 Partially relaxed DD/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra measured for DPE16 by the  $90^\circ$  single pulse sequence with a recycle delay of 0.5 s.

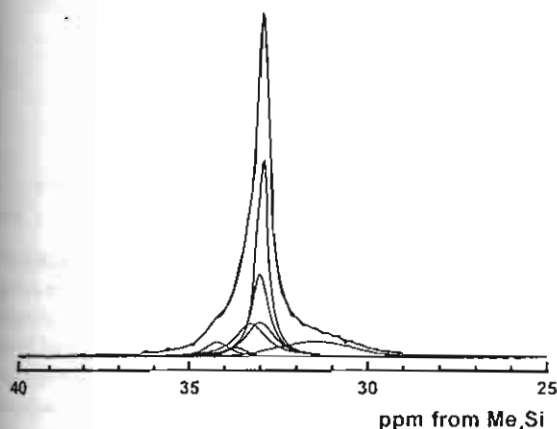


Figure 3 Fully relaxed DD/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra measured for DPE16 by the  $90^\circ$  single pulse sequence with recycle delay 5 times longer than the longest  $T_{1\rho}$ .

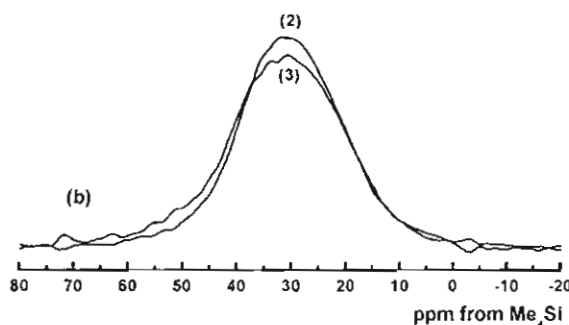
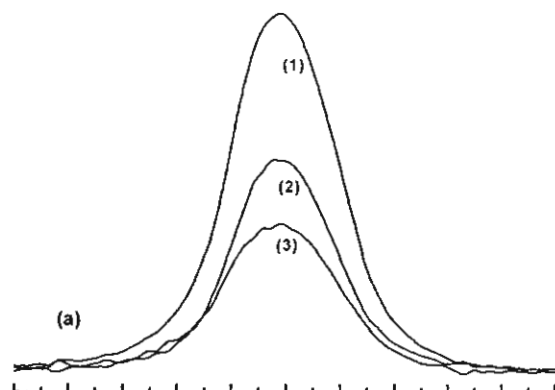


Figure 4  $^{13}\text{C}$  CSA spectra of DPE16 obtained without MAS with the solid-state saturation recovery pulse sequence with different delay times: (1) 1 s; (2) 0.2 s; (3) difference spectrum  $((1) - 1.45 \times (2))$ , which should be the fast all-*trans* component. (b)  $^{13}\text{C}$  CSA spectra of the fast all-*trans* component (3) and the noncrystalline component (2) as demonstrated with the same integrated intensity.

ulse sequence with a recycle delay of 0.5 s was employed and the result is shown in Figure 2. This component was found to have a  $^{13}\text{C}$  chemical shift value of 33.25 ppm, slightly higher than the value of 33.0 ppm normally observed for the crystalline resonance line. The existence of this component was also confirmed by the line shape analysis of the fully relaxed dipolar decoupled (DD)/MAS spectrum as shown in Figure 3. The chemical shift of this component suggests that it should have the all-*trans* conformation and its very short  $T_{1\rho}$  also implies very high molecular mobility. It is, therefore, proposed that this component could be the taut tie-molecules which traverse the noncrystalline region. To ascertain this proposal, chemical shift anisotropy (CSA) spectra for components with short  $T_{1\rho}$  values were recorded and resolved into those of the noncrystalline and fast all-*trans* components as shown in Figure 4. For the interfacial and rubbery amorphous components with the shortest  $T_{1\rho}$  their CSA spectrum displays only slight asymmetry as expected. In contrast, the CSA spectrum of the fast all-*trans* component shows higher asymmetry but is still much narrower than that of the normal orthorhombic crystalline phase, indicating high degree of motional averaging of the CSA. Further CP/DD NMR characterization of the all-*trans* component is in progress by setting the draw axis parallel or perpendicular to the static magnetic field.

#### Acknowledgments

T. Amornsakchai is grateful to The Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) for visiting fellowship to the Institute for Chemical Research, Kyoto University. TA is also grateful to The Thailand Research Fund for granting the research project RSA4580038. N. Chaiyut is a student in The Royal Golden Jubilee Program (PHD/0158/2544, 2L MU/44/H1).

#### References

1. Kitamaru, R.; Horii, F.; Murayama, K. *Macromolecules*, **1986**, *19*, 636.
2. K. Kuwabara, H. Kaji, F. Horii, D. C. Bassett, and R. H. Olley R. H. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7516.
3. Hillebrand, L.; Schmidt, A.; Bolz, A.; Hess, M.; Veeman, W.; Meier, R.J.; van der Velden, G. *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5010.
4. Amornsakchai, T.; Songtipya, P. *Polymer*, **2002**, *43*, 4231.



# Solid-state $^{13}\text{C}$ NMR investigation of the structure and dynamics of highly drawn polyethylene—detection of the oriented non-crystalline component

Nattawut Chaikut <sup>a</sup>, Taweekchai Amornsakchai <sup>a,\*</sup>, Hironori Kaji <sup>b</sup>, Fumitaka Horii <sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama 6 Road, Phayathai, Bangkok 10400, Thailand

<sup>b</sup> Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

Received 20 August 2005; received in revised form 11 January 2006; accepted 25 January 2006

Available online 20 February 2006

## Abstract

The structure and dynamics of highly drawn polyethylene samples were studied by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The analyses of the  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation time ( $T_{1\rho}$ ) and the  $^{13}\text{C}$  spin-spin relaxation time ( $T_{2\rho}$ ) have revealed that at least three components with different  $T_{1\rho}$  and  $T_{2\rho}$  values, which correspond to the crystalline, less mobile non-crystalline, and rubbery amorphous components, exist for these materials, as in the case of isothermally crystallized samples. However, another component with a mass fraction of 0.13–0.18 exists which has a  $^{13}\text{C}$  chemical shift very close to that of the orthorhombic crystalline phase but has an extremely small  $T_{1\rho}$ . Since this component is believed to have the all-trans conformation, it is termed fast all-trans. The chemical shift anisotropy (CSA) spectra for various samples that have small  $T_{1\rho}$  values have been recorded and resolved into those of the non-crystalline and fast all-trans components. As expected, the CSA spectra of the less mobile non-crystalline and rubbery amorphous components that have the smallest  $T_{1\rho}$  values display only a slight asymmetry. In contrast, the CSA spectrum of the fast all-trans component displays higher asymmetry. However, the spectrum is still much narrower than that of the normal orthorhombic crystalline phase, indicating a high degree of motional averaging. It is proposed that this component should be a highly oriented non-crystalline component, which may exist as taut tie-molecules traversing the non-crystalline region. To account for the narrow CSA, this component must undergo rapid fluctuation with large amplitudes at the torsional potential minimum in each C–C bond and possibly an additional random jump or diffusional rotation around the chain axis. Additional measurements obtained by aligning the draw axis of the sample parallel or perpendicular to the static magnetic field indicate that the fast all-trans component is oriented along the drawing direction and subjected to rapid motion around the chain axis.

© 2006 Published by Elsevier Ltd.

**Keywords:** Drawn polyethylene; Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR; Oriented non-crystalline

## Introduction

The structure and morphology of polyethylene, both in the isotropic and oriented states, have received much attention. The main reason for this is its simple chemical structure that can generally serve as a model for polymers. Despite its simple structure, it is possible to produce various physical states and structures for polyethylene. Several techniques that are specific to different components or structures have been employed in order to obtain sufficient

information to deduce the structure and morphology of this polymer. Some of these techniques are simple mechanical measurements, dynamic mechanical analyses, DSC, optical and electron microscopy, electron and X-ray diffractometry, and Raman, Infrared, and NMR spectroscopy. To date, although new findings are reported regularly, such as the existence of the intermediate phase and the existence of the multicomponent crystalline phase, several questions remain to be solved. Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR is one of the best techniques to provide structural information on solid polymers. Using this technique, a wealth of information can be obtained. In the simplest case, an isotropic chemical shift of a chemically identical polymer depends on conformation, packing, and relatively slow molecular motion of the constituent chains. Further, sophisticated pulse sequences and higher dimensional spectroscopy can provide more detailed structural information.

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [sciam@mahidol.ac.th](mailto:sciam@mahidol.ac.th) (T. Amornsakchai), [horii@sci.kyoto-u.ac.jp](mailto:horii@sci.kyoto-u.ac.jp) (F. Horii).

In this paper, we investigate the detailed structure of solid-state drawn high-density polyethylene by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. This technique was used to identify the existence of four phases—two crystalline and two non-crystalline—that exhibit distinct  $^{13}\text{C}$  chemical shifts, namely, the monoclinic crystalline phase (MCP), the orthorhombic crystalline phase (OCP), and the less mobile non-crystalline and rubbery amorphous phases, respectively [1–3]. Since these components can be identified by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR, they were considered. Although, the highly mobile non-crystalline component [4,5] was identified as a separate component, it is not considered in this study. In addition to the above four phases, components that were classified as intermediate components having in-between  $^{13}\text{C}$  chemical shifts were also observed [6,7]. They were assumed to be associated with the MCP/OCP interface [6,7] or the crystalline/amorphous interphase [7]. Such intermediate components have been the subject of many investigations; largely by Raman spectroscopy [8–11] and recently by NMR spectroscopy [12–14]. This study focuses on the intermediate component and describes the detection of the oriented non-crystalline component that has the all-trans conformation.

## 2. Experimental section

### 2.1. Samples

The material used in this study was a high-density polyethylene, grade 6200B, manufactured by Bangkok Polyethylene Pcl, Thailand. This material has a melt flow index of 0.5 g/10 min and  $\overline{M}_w = 2.5 \times 10^5$  and  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 6.58$ . The sheets were compression molded from pellets at 160 °C and solidified by quenching in water. Dumbbell specimens were cut from these sheets and drawn in a hot-air oven set at 75 °C at a speed of 100 mm/min. The draw ratios were calculated using the separation of the ink marks printed on the samples. The samples were drawn to draw ratios of 9 $\times$ , 12 $\times$ , and 16 $\times$ , and they were designated as DPE9, DPE12 and DPE16, respectively. Each drawn sample was cut into small pieces using a sharp razor blade and packed into a magic angle-spinning (MAS) rotor.

### 2.2. Solid-state $^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy

Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were primarily obtained using a Chemagnetics CMX-400 spectrometer operating under a static magnetic field of 9.4 T. The MAS rotor comprised a 7.5-mm diameter zirconia rotor and the rate was set at 4 kHz. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  field strengths  $\gamma B_1/2\pi$  were 62.5 kHz and the contact time for the cross polarization (CP) process was 1.0 ms.  $^{13}\text{C}$  chemical shifts were expressed as values relative to tetramethylsilane ( $\text{Me}_4\text{Si}$ ) by using the  $\text{CH}_3$  line at 17.36 ppm of hexamethylbenzene crystals as an external reference. Spin-lattice relaxations of the orthorhombic crystalline and non-crystalline phases were measured by the CPT1 [15] and solid-state saturation recovery [3,16] pulse sequences, respectively. The spin-spin relaxation of the non-crystalline phase

was obtained by the solid-state spin-echo pulse sequence [3,16].  $^{13}\text{C}$  chemical shift anisotropy (CSA) spectra of components having smaller  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation time ( $T_{1\rho}$ ) values were obtained without MAS for each sample packed in a MAS rotor using the solid-state saturation recovery pulse sequence [3,16] by setting a short  $T_{1\rho}$  delay time.

CP/dipolar decoupling (DD)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were obtained for drawn samples at different temperatures on a Chemagnetics CMX-200 spectrometer operating under a static magnetic field of 4.7 T. A JEOL CP/DD probe with a goniometer was employed by setting the draw axis of each sample parallel or perpendicular to the magnetic field. Most of experimental conditions were approximately the same as those for the measurements by the CMX-400 spectrometer, unless described specifically.

### 2.3. X-ray measurements

The degrees of crystallinity of the drawn samples were estimated using the X-ray diffraction patterns. The samples were cut into small pieces and diffraction patterns were recorded using a Nonius DIP2000 image plate system. A monochromatized X-ray beam with a wavelength of 1.54 Å produced by a rotating anode operating at 40 kV and 70 mA was used. Its intensity was integrated in the direction of the incident beam. Three crystalline peaks and a broad non-crystalline peak, all with Gaussian lineshape, were fitted to the diffraction patterns at approximately  $2\theta = 15\text{--}30^\circ$ . The degree of crystallinity was calculated from the peak area of the crystalline peaks [MCP (001), OCP (110), and OCP (200)] and the total area.

## 3. Results

### 3.1. CP/MAS $^{13}\text{C}$ NMR spectra

Fig. 1 displays CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of highly drawn HDPE samples. It can be observed that the most prominent feature of the spectra is the  $\text{CH}_2$  resonance line of the OCP at 33.0 ppm. Small fractions of the MCP and non-crystalline resonances are present downfield and upfield, respectively, from the main resonance line. The fractions of components cannot be deduced from the CP/MAS spectra due to differences in their CP efficiencies. However, it can be simply observed that the amount of the non-crystalline component at the upfield shoulder tends to decrease with increasing draw ratio.

### 3.2. Spin relaxation behavior

#### 3.2.1. $^{13}\text{C}$ Spin-lattice relaxation behavior

In the CP/MAS spectra shown above, it can be observed that sufficiently large quantities of the crystalline and non-crystalline phases are present for spin relaxation studies.  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation behavior was investigated for the resonance line at 33.0 ppm by the CPT1 pulse sequence to examine whether this line contains some components with different  $T_{1\rho}$  values as already reported for other polyethylene samples

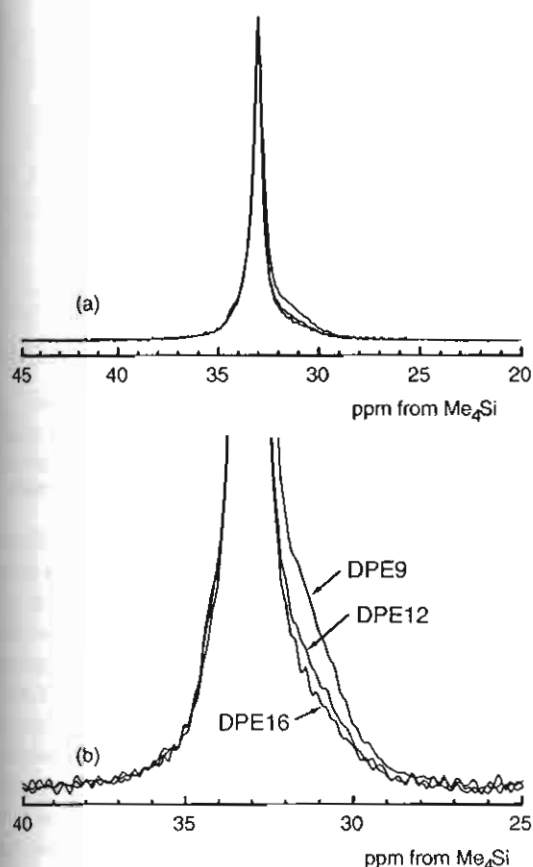


Fig. 1. (a) Comparison of CP/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of DPE9, DPE12, and DPE16; (b) enlarged spectra of (a).

[16,18,19]. With regard to DPE16, the normalized peak height at 33.0 ppm is plotted against the  $T_{1\rho}$  delay time in Fig. 2. It is found that a single exponential decay cannot be fitted to the observed result, and, therefore, multiple exponential decay may be required [17]. As suggested by several previous studies [3,16,18,19], an attempt was first made to fit three lines of exponential decay to the results. An unsatisfactory fit was obtained since there is a low percentage

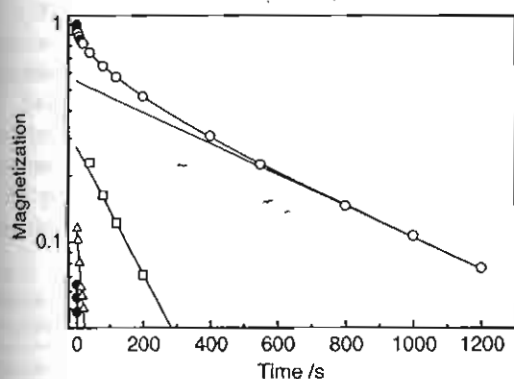


Fig. 2.  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation behavior of the resonance line at 33.00 ppm in DPE16, which was obtained by the CPT1 pulse sequence. The peak intensities indicated by circles are plotted against the delay time for the relaxation.

Table 1

Apparent mass fractions ( $w$ ) and spin-lattice relaxation times ( $T_{1\rho}$ ) of components constituting the resonance line at 33.00 ppm

| Parameters        | DPE9            | DPE12           | DPE16           |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $w_A$             | $0.11 \pm 0.01$ | $0.06 \pm 0.01$ | $0.07 \pm 0.01$ |
| $T_{1\rho}^A$ (s) | $1.39 \pm 0.18$ | $0.90 \pm 0.18$ | $1.10 \pm 0.14$ |
| $w_B$             | $0.16 \pm 0.02$ | $0.10 \pm 0.01$ | $0.11 \pm 0.02$ |
| $T_{1\rho}^B$ (s) | $18.9 \pm 3.8$  | $9.8 \pm 3.0$   | $22.7 \pm 4.1$  |
| $w_C$             | $0.27 \pm 0.03$ | $0.29 \pm 0.02$ | $0.27 \pm 0.02$ |
| $T_{1\rho}^C$ (s) | $126 \pm 16$    | $95 \pm 12$     | $150 \pm 14$    |
| $w_D$             | $0.46 \pm 0.04$ | $0.55 \pm 0.02$ | $0.55 \pm 0.03$ |
| $T_{1\rho}^D$ (s) | $519 \pm 28$    | $552 \pm 20$    | $606 \pm 24$    |

of the intensity that remains unfitted in the short time region. A fit with four exponential decays was tried next, and the best fit was obtained as shown in Fig. 2. DPE9 and DPE12 were also found to exhibit similar behavior and required four exponential decays. The reliability of the four-component analysis is very high because the  $T_{1\rho}$  values obtained differ significantly from each other [17]. The results for all the samples are listed in Table 1. It can be seen that the  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation behavior for the 33.0 ppm region requires four differential components with a wide range of  $T_{1\rho}$  values. The characterization of the smallest  $T_{1\rho}$  component will be made below and the other three components should be assigned to the orthorhombic crystalline components with different  $T_{1\rho}$  values detected by this  $T_{1\rho}$  analysis probably owing to the much less contributions of other co-existing components, as seen in Fig. 6 later, and the smaller  $T_{1\rho}$ s. It should be noted here that the fraction reported in the table was determined by the peak height in the CPT1 measurement. These values are not indicative of the real mass fractions of the respective components in the sample due to differences in the CP efficiency and line width.

The  $^{13}\text{C}$   $T_{1\rho}$  values for the resonance line at 33.0 ppm range from a few seconds to about 600 s. The largest  $T_{1\rho}$  value for each sample appears to increase with increasing draw ratio. On the basis of these  $T_{1\rho}$  analyses, lineshapes of three orthorhombic crystalline components, which can be described as Lorentzians with different chemical shifts and line widths, were determined by the subtraction method [20] for the partially relaxed spectra, which were obtained using different  $T_{1\rho}$  delay times and used for the multi-component lineshape analysis of fully relaxed spectra as described later.

The solid-state saturation recovery pulse sequence was employed for the non-crystalline phase appearing at 31.5 ppm due to its fast relaxation behavior. Each recovery process can be described by a single exponential as previously reported for isotropic polyethylene samples [3,16,18,19], and all the drawn samples were found to have a  $T_{1\rho}$  of 0.34 or 0.36 s, as shown in Table 3.

### 3.2.2. $^{13}\text{C}$ Spin-spin relaxation behavior

The  $^{13}\text{C}$  spin-spin relaxation behavior was studied without  $^1\text{H}$  decoupling during the relaxation only for the non-crystalline phase in each sample to examine the existence of the rubbery amorphous component in the drawn samples. The solid-state spin-echo pulse sequence [3,16] was used, and it

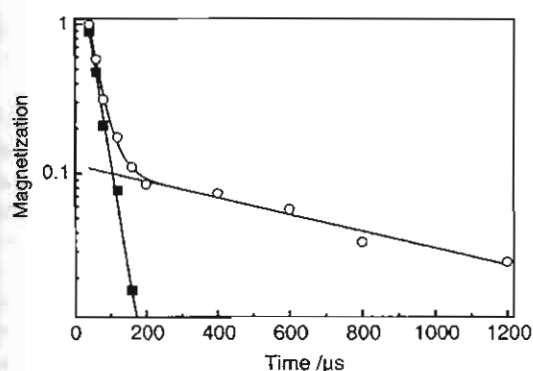


Fig. 3.  $^{13}\text{C}$  Spin-spin relaxation behavior of the resonance line at 31.50 ppm for DPE16, which was obtained by the solid-state  $^{13}\text{C}$  spin-echo pulse sequence. The peak intensities indicated by circles are plotted against the delay time for the relaxation.

was found that two components were required to describe the decay in magnetization of the non-crystalline phase. The spin-spin relaxation time,  $T_{2C}$ , of one component was about 30  $\mu\text{s}$ , and that of the other was about 700  $\mu\text{s}$ . According to previous studies for the isothermally crystallized isotropic samples [3,16,19], they correspond to the interfacial and rubbery amorphous components, respectively. However, the former component should be called the less mobile non-crystalline component compared to the rubbery amorphous component for the drawn polyethylene samples. An example of the results is shown in Fig. 3 for DPE16. Table 2 lists the results obtained for all the samples. It can be observed that the  $T_{2C}$  value of the less mobile non-crystalline component decreases slightly with increasing draw ratio while that of the rubbery amorphous component increases with increasing draw ratio. It should be noted here that some amount of the rubbery amorphous component is involved even in highly drawn polyethylene samples.

### 3.3. $90^\circ$ Single pulse measurements

#### 3.3.1. Partially relaxed spectra measured with a short recycle delay

In the spin-lattice relaxation behavior of the 33.0 ppm resonance line shown above, a component with very fast relaxation ( $T_{1C} \sim 1$  s) was observed. In order to confirm the existence of this component, a  $90^\circ$  single pulse measurement with a short recycle delay of 0.5 s was conducted. The spectrum displayed two peaks: one is close to the position of the OCP and the other corresponds to the non-crystalline component. The spectrum is dominated by

Table 2

Apparent mass fractions ( $w$ ) and spin-spin relaxation times ( $T_{2C}$ ) of the non-crystalline components appearing at 31.50 ppm

| Parameters                   | DPE9            | DPE12           | DPE16           |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $w_A$                        | $0.96 \pm 0.02$ | $0.96 \pm 0.02$ | $0.97 \pm 0.02$ |
| $T_{2C}^A$ ( $\mu\text{s}$ ) | $31.6 \pm 1.6$  | $30.1 \pm 1.5$  | $29.8 \pm 1.5$  |
| $w_B$                        | $0.04 \pm 0.01$ | $0.04 \pm 0.01$ | $0.03 \pm 0.01$ |
| $T_{2C}^B$ ( $\mu\text{s}$ ) | $684 \pm 45$    | $676 \pm 40$    | $786 \pm 44$    |

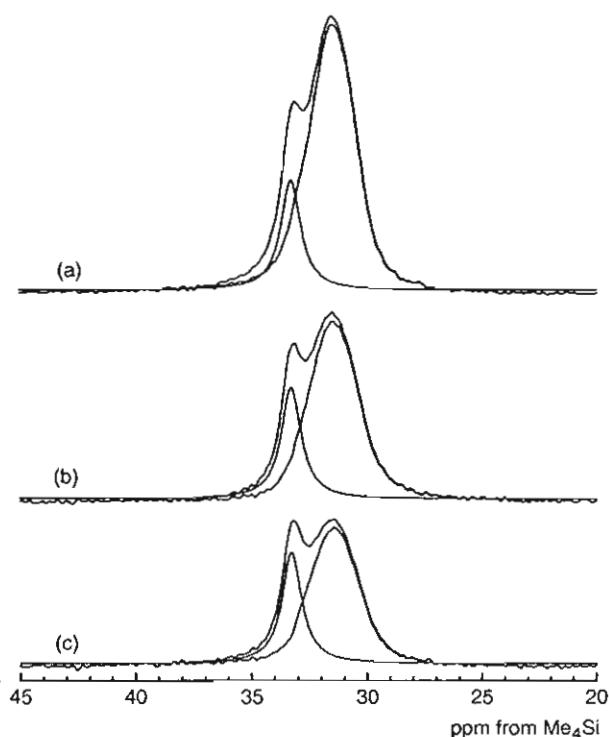


Fig. 4. Partially relaxed DD/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra measured for DPE9 (a), DPE12 (b), and DPE16 (c) by the  $90^\circ$  single pulse sequence with a recycle delay of 0.5 s. A Lorentzian curve was fitted at about 33.3 ppm for each partially relaxed spectrum and a smooth lineshape was obtained for the non-crystalline component by subtracting the Lorentzian curve from each spectrum.

the non-crystalline component. As the draw ratio is increased, the spectrum continues to exhibit two peaks; however, the amount of the non-crystalline component decreases. These results are shown in Fig. 4. For each spectrum, a Lorentzian curve at about 33.3 ppm can be fitted to all the samples. This Lorentzian lineshape at 33.3 ppm is used for the multi-component lineshape analysis of fully relaxed spectra, as described later. The lineshape of the non-crystalline component for each sample can then be obtained by the subtraction of the Lorentzian at 33.3 ppm from the total spectrum.

The non-crystalline lineshape thus obtained is found to be fairly broad and does not have a simple Lorentzian lineshape. Attempts to separate the broad peak into multiple Lorentzian peaks were not successful. To avoid complexities, the non-crystalline lineshape is retained; further, it is used for the multi-component lineshape analysis of fully relaxed  $^{13}\text{C}$  NMR spectra, as described later. The non-Lorentzian lineshape of the less mobile non-crystalline component has also been previously observed in drawn polyethylene [18]. When we needed to determine the mass fractions of the less mobile non-crystalline and rubbery amorphous components, the non-crystalline lineshape was further separated into these components by the subtraction of the rubbery amorphous component from the total non-crystalline lineshape in each sample. Here, the lineshape of the rubbery amorphous component, which was well assumed as a Lorentzian, was

ained as a longer  $T_{2C}$  component shown in Fig. 3 for each sample by the solid-state spin-echo pulse sequence [3,16].

## 1.2 Fully relaxed spectra

In the relaxation results shown above, at least seven components constitute the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the samples; one Lorentzian corresponding to the MCP peak at 34.2 ppm, one Lorentzian with different half-widths forming the OCP peak at 33.0 ppm, one non-Lorentzian composed of two non-crystalline components similar to the cases of isotropic samples [16,19], and an additional Lorentzian at about 33.3 ppm in drawn samples. The general procedure for obtaining the number of components and the spectra of the components is summarized in a flow chart shown in Fig. 5. The procedures to experimentally determine their lineshapes and chemical shift values were described above. In order to verify this finding and

obtain the mass fraction of each component, fully relaxed spectra of the samples were recorded using a  $90^\circ$  single pulse with recycle delay times that were greater than five times of the largest  $T_{1C}$  values in the respective samples. The spectra are shown in Fig. 6 and multi-component lineshape analyses were conducted on them using the constituent components described above. The least-squares method was used to obtain best fits for the fully relaxed spectra. Here, the non-crystalline components, whose total lineshape is given as an upfield contribution in Fig. 4, were subtracted from each fully relaxed spectrum in advance, for simplicity. In each least-squares fitting, only the chemical shifts and intensities of the three crystalline components were fixed around their respective values that had been obtained by the subtraction method described above or by the  $T_{1C}$  analysis shown in Table 1 and several fittings were conducted by changing their fixed chemical shifts and

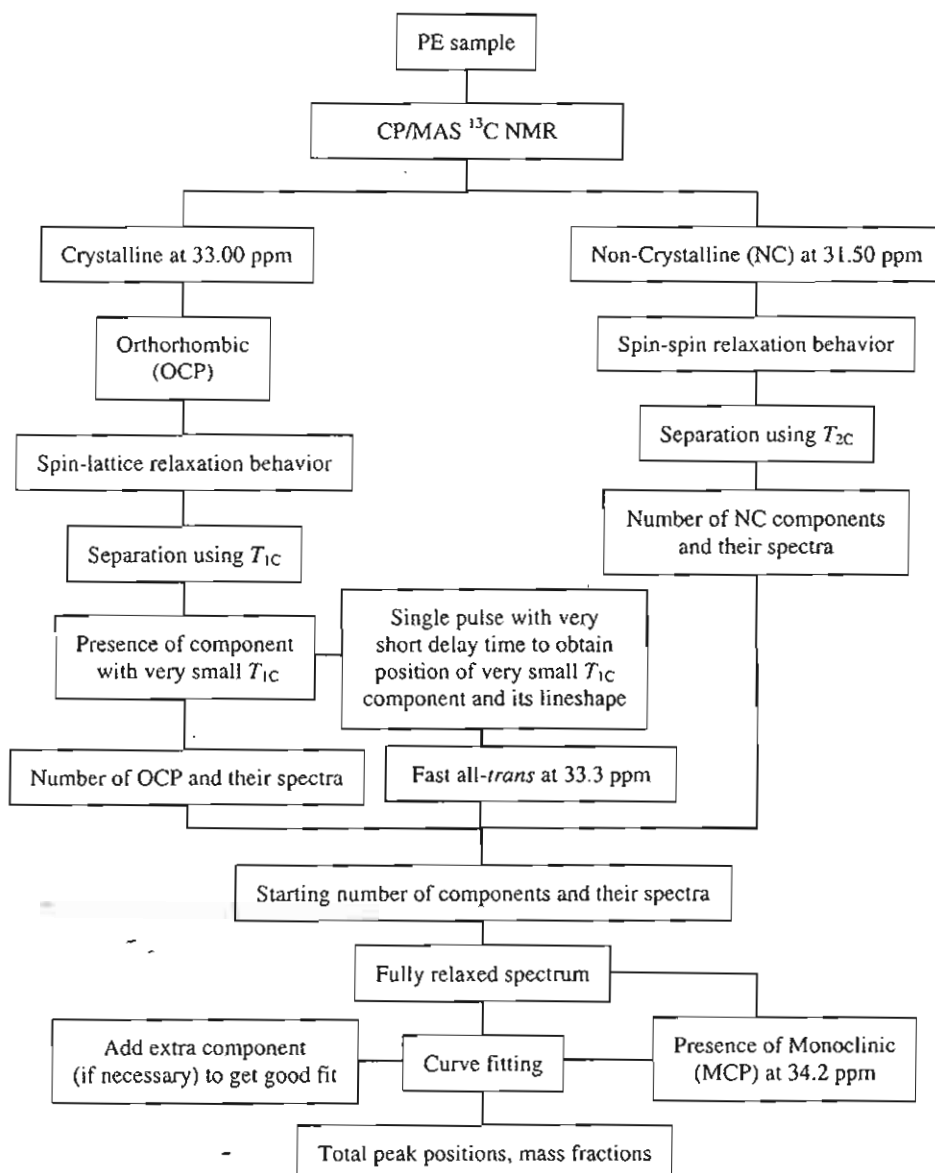


Fig. 5. Flow chart for a general procedure in determining the number of components and their own spectra for the lineshape analysis of a fully relaxed spectrum for drawn polyethylene.

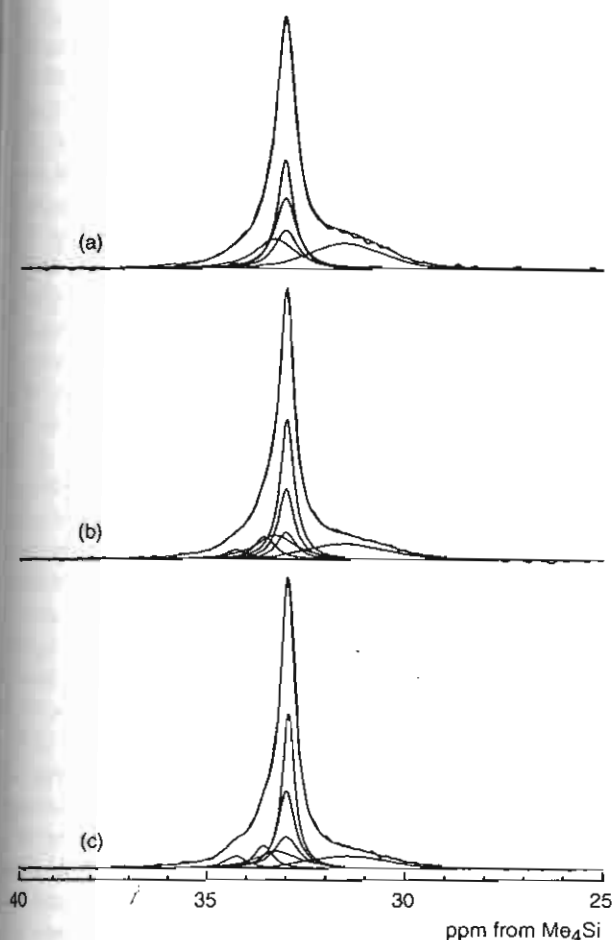


Fig. 6. Fully relaxed DD/MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra measured for DPE9 (a), DPE12 (b), and DPE16 (c) by the  $90^\circ$  single pulse sequence with recycle delay times longer than five times of the longest  $T_{1\rho}$  values for the respective samples. The mass fractions of the less mobile non-crystalline and rubbery amorphous components shown in Tables 3 and 4 were determined as described in the text.

Table 3

The numerical results obtained by the lineshape analysis of the fully relaxed spectra for different samples

|                               | Peak 1 MCP       | Peak 2 all-trans | Peak 3 all-trans | Peak 4 OCP 1     | Peak 5 OCP 2     | Peak 6 OCP 3     | Peak 7 less mobile non-crystalline | Peak 8 rubbery amorphous |
|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------------------|--------------------------|
| <b>DPE9</b>                   |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                                    |                          |
| Chemical shift (ppm)          | $34.27 \pm 0.04$ | –                | $33.28 \pm 0.01$ | $33.01 \pm 0.01$ | $33.01 \pm 0.01$ | $33.02 \pm 0.01$ | 31.50                              | 30.50                    |
| $T_{1\rho}$ (s)               | –                | –                | $1.39 \pm 0.18$  | $18.9 \pm 3.8$   | $126 \pm 16$     | $519 \pm 28$     | $0.34 \pm 0.01$                    | $0.34 \pm 0.01$          |
| $T_{1\rho}$ ( $\mu\text{s}$ ) | –                | –                | –                | –                | –                | –                | $31.6 \pm 1.6$                     | $684 \pm 43$             |
| Half-width (ppm)              | $0.60 \pm 0.11$  | –                | $1.24 \pm 0.20$  | $0.71 \pm 0.13$  | $0.65 \pm 0.11$  | $0.48 \pm 0.10$  | $\sim 2.26$                        | –                        |
| Mass fraction                 | $0.02 \pm 0.005$ | 0                | $0.18 \pm 0.02$  | $0.13 \pm 0.02$  | $0.21 \pm 0.02$  | $0.25 \pm 0.02$  | $0.20 \pm 0.02$                    | $0.01 \pm 0.005$         |
| <b>DPE12</b>                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                                    |                          |
| Chemical shift (ppm)          | $34.25 \pm 0.03$ | $33.54 \pm 0.02$ | $33.27 \pm 0.01$ | $33.00 \pm 0.01$ | $32.99 \pm 0.01$ | $32.97 \pm 0.01$ | 31.50                              | 30.50                    |
| $T_{1\rho}$ (s)               | –                | $< 16^a$         | $0.90 \pm 0.18$  | $9.8 \pm 3.0$    | $95 \pm 12$      | $552 \pm 20$     | $0.34 \pm 0.01$                    | $0.34 \pm 0.01$          |
| $T_{1\rho}$ ( $\mu\text{s}$ ) | –                | –                | –                | –                | –                | –                | $30.1 \pm 1.5$                     | $676 \pm 40$             |
| Half-width (ppm)              | $0.83 \pm 0.11$  | $0.64 \pm 0.12$  | $1.24 \pm 0.20$  | $0.57 \pm 0.11$  | $0.47 \pm 0.12$  | $0.43 \pm 0.12$  | $\sim 2.50$                        | –                        |
| Mass fraction                 | $0.04 \pm 0.01$  | $0.08 \pm 0.02$  | $0.16 \pm 0.03$  | $0.09 \pm 0.01$  | $0.17 \pm 0.02$  | $0.31 \pm 0.02$  | $0.14 \pm 0.02$                    | $0.01 \pm 0.005$         |
| <b>DPE16</b>                  |                  |                  |                  |                  |                  |                  |                                    |                          |
| Chemical shift (ppm)          | $34.26 \pm 0.02$ | $33.57 \pm 0.01$ | $33.23 \pm 0.01$ | $32.99 \pm 0.01$ | $32.99 \pm 0.01$ | $32.94 \pm 0.01$ | 31.50                              | 30.50                    |
| $T_{1\rho}$ (s)               | –                | $< 16^a$         | $1.10 \pm 0.14$  | $22.7 \pm 4.1$   | $150 \pm 14$     | $606 \pm 24$     | $0.36 \pm 0.01$                    | $0.36 \pm 0.01$          |
| $T_{1\rho}$ ( $\mu\text{s}$ ) | –                | –                | –                | –                | –                | –                | $29.8 \pm 1.5$                     | $786 \pm 44$             |
| Half-width (ppm)              | $0.72 \pm 0.06$  | $0.56 \pm 0.15$  | $1.35 \pm 0.22$  | $0.73 \pm 0.14$  | $0.52 \pm 0.11$  | $0.37 \pm 0.10$  | $\sim 2.53$                        | –                        |
| Mass fraction                 | $0.05 \pm 0.01$  | $0.07 \pm 0.02$  | $0.13 \pm 0.02$  | $0.12 \pm 0.02$  | $0.21 \pm 0.02$  | $0.30 \pm 0.02$  | $0.11 \pm 0.02$                    | $0.01 \pm 0.005$         |

<sup>a</sup> Estimated approximately using the delay time at which the peak disappears in the spectrum measured by the CPT1 pulse sequence.

intensities. If no good fit could be obtained, such a case was neglected. When several good fits were obtained, then an averaged value and its dispersion for each parameter were determined in these fits for each sample.

As shown as the best fit case in each sample in Fig. 6, a reasonably good fit was obtained in each drawn sample. The main difference among the samples lies in the non-crystalline region whose amount decreases as the draw ratio increases. Another notable difference is the existence of a new additional peak at 33.5 ppm, which is also described as a Lorentzian, for the samples with higher draw ratios. Eight peaks are required to satisfactorily fit the spectra of DPE12 and DPE16, while seven peaks are sufficient for DPE9. The parameters of the peaks are displayed in Table 3 [21]. The peaks that have known or published origins are stated explicitly as MCP, OCP, and less mobile non-crystalline and rubbery amorphous phases. The peaks that do not currently have clear origins at present are called all-trans. As evident from Table 3, these all-trans components appear at about 33.5 and 33.3 ppm for all the samples. The 33.5 ppm component is found only in DPE12 and DPE16, while the other peaks are observed in all the samples.

The mass fractions of the various components can be summarized as follows. The fractions of the MCP and the all-trans component at 33.5 ppm, if present, range from about 0.07 to 0.08. The mass fraction of the all-trans component at 33.3 ppm is as somewhat high as approximately 0.16 for all the draw ratios. The OCP mass fractions for DPE9, DPE12 and DPE16 are about 0.59, 0.57, and 0.63, respectively. The fraction of the less mobile non-crystalline component decreases from 0.20 to 0.14 and further to 0.11 with increasing draw ratio, while it remains as low as 0.01 for the rubbery amorphous component. These results appear to suggest that the entire OCP increases as the less mobile non-crystalline component decreases.

As far as solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR is concerned, there are only two known positions for the crystalline region, i.e. 34.2 ppm for the MCP and 33.0 ppm for the OCP. This results in degrees of crystallinity of about 61, 61 and 68% for DPE9, DPE12, and DPE16, respectively. These values are very close to those (59, 61 and 69%, respectively) estimated by wide-angle X-ray diffractometry.

The appearance of two new peaks observed at 33.5 and 33.3 ppm in specific cases is notable since they are not generally observed. The 33.5 ppm peak, which is 0.5 ppm downfield of our OCP, is believed to be equivalent to the 34 ppm peak observed for the UHMWPE nascent reactor powder in which the OCP peak is observed at 32.8 ppm [7]. The 33.3 ppm peak, which is about 0.3 ppm downfield of our OCP, is believed to be equivalent to the 33.0 ppm peak observed for ultraoriented polyethylene in which the OCP peak is observed at 32.8 ppm [6].

The effects of temperature on the various components described above were studied in DPE12. The fully relaxed spectrum of the sample was recorded at 60 and 80 °C, and the lineshape analysis of the spectrum was carried out. The results are listed in Table 4. The results obtained at room temperature (23 °C) are incorporated in the table to facilitate comparison. At 60 °C, the fully relaxed spectrum can still be separated into eight peaks but with different mass fractions. When the temperature is increased to 80 °C, the fully relaxed spectrum can be separated into seven peaks: the peak at 33.5 ppm is found to disappear. Attempts were made to fit a curve assuming the presence of a peak at 33.5 ppm, but none resulted in a good fit. It can be, therefore, concluded that, as the temperature increases, the fraction of the all-trans component at 33.3 ppm increases, while that at 33.5 ppm decreases and finally disappears at 80 °C. As seen in Table 4, changes are also

observed in other components; however, they will be investigated in another study.

### 3.4. Chemical shift anisotropy

From the above results, the component at 33.3 ppm was observed in all the drawn samples. This component was found to have a very small  $T_{1\rho}$  value of the order of 1 s. The chemical shift at which it appears suggests that this component should have the all-trans conformation. Its small  $T_{1\rho}$  value suggests that it may undergo rapid local fluctuation with rates comparable to the  $^{13}\text{C}$  Larmor frequency. In order to obtain more detailed information about molecular motion of this component, the CSA spectrum of this component was evaluated.

Fig. 7 displays the CSA spectrum of DPE9 obtained by the solid-state saturation recovery pulse sequence [3,16] using a  $T_{1\rho}$  delay time of 1 s. The spectrum was resolved into the non-crystalline and fast all-trans components using the difference between their  $T_{1\rho}$  values. The latter spectrum (3) was obtained by the subtraction of the former spectrum (2) measured at a delay time of 0.2 s from the total spectrum (1). It can be observed that both components do not exhibit the static CSA powder pattern of polyethylene orthorhombic crystals [19]: the non-crystalline component (2) exhibits a nearly symmetric peak while the fast all-trans (3) displays a slightly larger contribution at a lower field [22]. A similar trend is observed for DPE16, as shown in Fig. 8; however, the CSA spectra of both the non-crystalline and fast all-trans components are broader than those of DPE9 [23].

The CSAs of the randomly oriented samples shown above can only provide an overview of the average motion of the fast all-trans component at 33.3 ppm in the samples. To obtain specific information regarding the orientation and the mode of

Table 4  
The numerical results obtained by the lineshape analysis of the fully relaxed spectra for DPE12 at various temperatures

|                      | Peak 1 MCP   | Peak 2 all-trans  | Peak 3 all-trans | Peak 4 OCP1  | Peak 5 OCP2  | Peak 6 OCP3  | Peak 7 less mobile non-crystalline | Peak 8 rubbery amorphous |
|----------------------|--------------|-------------------|------------------|--------------|--------------|--------------|------------------------------------|--------------------------|
| 23 °C                |              |                   |                  |              |              |              |                                    |                          |
| Chemical shift (ppm) | 34.25 ± 0.03 | 33.54 ± 0.02      | 33.27 ± 0.01     | 33.00 ± 0.01 | 32.99 ± 0.01 | 32.97 ± 0.01 | 31.50                              | 30.50                    |
| $T_{1\rho}$ (s)      | —            | < 16 <sup>a</sup> | 0.90 ± 0.18      | 9.8 ± 3.0    | 95 ± 12      | 552 ± 20     | 0.34 ± 0.01                        | 0.34 ± 0.01              |
| $T_{2\rho}$ (μs)     | —            | —                 | —                | —            | —            | —            | 30.1 ± 1.5                         | 676 ± 40                 |
| Half-width (ppm)     | 0.83 ± 0.11  | 0.64 ± 0.12       | 1.24 ± 0.20      | 0.57 ± 0.11  | 0.47 ± 0.12  | 0.43 ± 0.12  | ~2.50                              | —                        |
| Mass fraction        | 0.04 ± 0.01  | 0.08 ± 0.02       | 0.16 ± 0.03      | 0.09 ± 0.01  | 0.17 ± 0.02  | 0.31 ± 0.02  | 0.14 ± 0.02                        | 0.01 ± 0.005             |
| 60 °C                |              |                   |                  |              |              |              |                                    |                          |
| Chemical shift (ppm) | 34.29 ± 0.02 | 33.69 ± 0.03      | 33.26 ± 0.01     | 33.03 ± 0.01 | 33.03 ± 0.01 | 33.00 ± 0.01 | 31.50                              | 30.87                    |
| $T_{1\rho}$ (s)      | —            | < 16 <sup>a</sup> | 1.53 ± 0.24      | 10.2 ± 2.9   | 94.2 ± 14    | 309 ± 17     | 0.48 ± 0.02                        | 0.48 ± 0.02              |
| $T_{2\rho}$ (μs)     | —            | —                 | —                | —            | —            | —            | 34.1 ± 2.2                         | 684 ± 48                 |
| Half-width (ppm)     | 1.46 ± 0.15  | 0.86 ± 0.16       | 1.27 ± 0.15      | 1.10 ± 0.14  | 0.92 ± 0.12  | 0.92 ± 0.13  | 2.19                               | 1.97                     |
| Mass fraction        | 0.07 ± 0.01  | 0.01 ± 0.005      | 0.16 ± 0.02      | 0.15 ± 0.02  | 0.15 ± 0.02  | 0.17 ± 0.02  | 0.19 ± 0.02                        | 0.10 ± 0.01              |
| 80 °C                |              |                   |                  |              |              |              |                                    |                          |
| Chemical shift (ppm) | 34.35 ± 0.01 | —                 | 33.27 ± 0.01     | 33.06 ± 0.01 | 33.07 ± 0.01 | 33.04 ± 0.01 | 31.50                              | 30.50                    |
| $T_{1\rho}$ (s)      | —            | —                 | 1.22 ± 0.12      | 9.7 ± 2.0    | 54.4 ± 10    | 250 ± 13     | 0.73 ± 0.02                        | 0.73 ± 0.02              |
| $T_{2\rho}$ (μs)     | —            | —                 | —                | —            | —            | —            | 38.1 ± 2.3                         | 838 ± 50                 |
| Half-width (ppm)     | 1.62 ± 0.14  | —                 | 1.45 ± 0.15      | 1.25 ± 0.13  | 1.22 ± 0.13  | 1.18 ± 0.14  | 2.30                               | 1.53                     |
| Mass fraction        | 0.05 ± 0.01  | 0                 | 0.17 ± 0.02      | 0.13 ± 0.02  | 0.16 ± 0.02  | 0.17 ± 0.02  | 0.19 ± 0.02                        | 0.13 ± 0.02              |

<sup>a</sup> Estimated approximately using the delay time at which the peak disappears in the spectrum measured by the CPT1 pulse sequence.

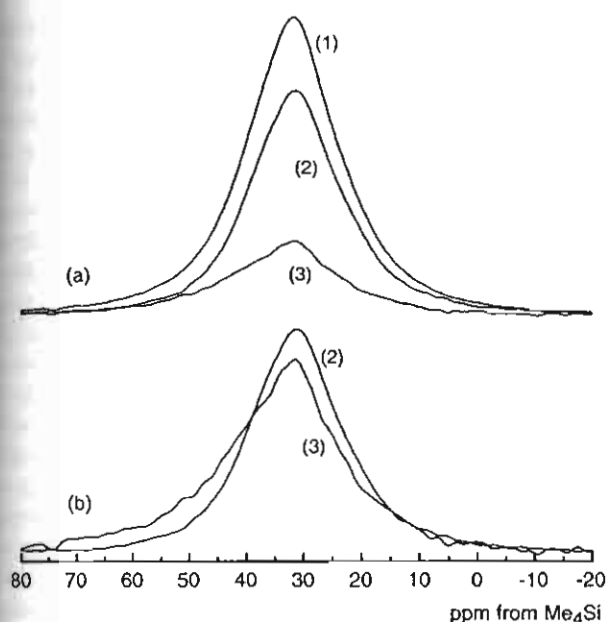


Fig. 7. (a)  $^{13}\text{C}$  CSA spectra of DPE9 obtained without MAS by the solid-state saturation recovery pulse sequence with different delay times: (1) 1 s; (2) 0.2 s; (3) difference spectrum  $((1) - 1.87 \times (2))$ , which should be the fast all-trans component. (b)  $^{13}\text{C}$  CSA spectra of the fast all-trans component (3) and the non-crystalline component (2) as demonstrated with the same integrated intensity.

motion of this component, a CSA spectrum of DPE12 was measured further by aligning the draw axis parallel or perpendicular to the static magnetic field  $B_0$  using a CP/DD  $^{13}\text{C}$  NMR probe with a goniometer. The spectra were recorded

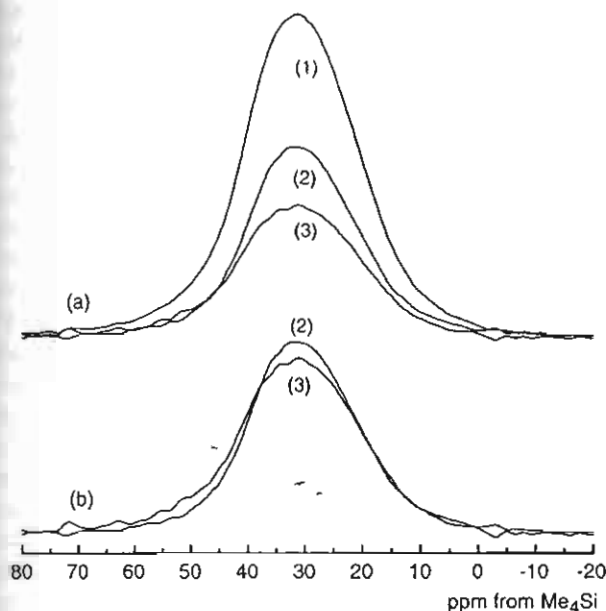


Fig. 8.  $^{13}\text{C}$  CSA spectra of DPE16 obtained without MAS by the solid-state saturation recovery pulse sequence with different delay times: (1) 1 s; (2) 0.2 s; (3) difference spectrum  $((1) - 1.45 \times (2))$ , which should be the fast all-trans component. (b)  $^{13}\text{C}$  CSA spectra of the fast all-trans component (3) and the non-crystalline component (2) as demonstrated with the same integrated intensity.

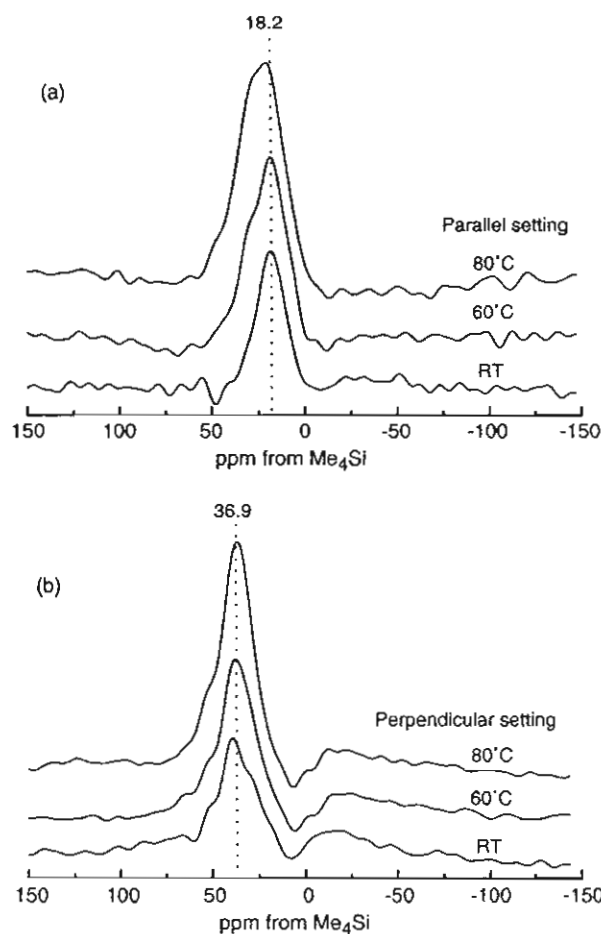


Fig. 9.  $^{13}\text{C}$  CSA spectra of the fast all-trans component obtained for DPE12 at different temperatures by setting the draw axis of the sample parallel (a) or perpendicular (b) to the static magnetic field.

at room temperature, 60 and 80 °C using the solid-state saturation recovery pulse sequence with short delay times of 0.5 and 2 s. Initially, the background contributions obtained by blank measurements were subtracted from the respective CSA spectra; then, the spectrum of the fast all-trans component was obtained by subtraction of the two spectra obtained for delay times of 2 and 0.5 s in a parallel or perpendicular setting.

Fig. 9 shows the CSA spectra obtained for the fast all-trans component when the draw axis is aligned parallel (a) and perpendicular (b) to  $B_0$  at different temperatures. In the parallel setting, a single peak is observed at 18.2 ppm, and it becomes slightly wider and more intense as the temperature increases. When the draw axis is perpendicular to  $B_0$ , a considerably broad singlet is observed at about 36.9 ppm at room temperature. As the temperature is increased, the peak becomes significantly narrower and more intense.

#### 4. Discussion

It is worthwhile to summarize a few points at the beginning of this section. It was found that several components constitute the fully relaxed  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of highly drawn PE

amples. These include MCP, all-trans at 33.5 ppm, all-trans at 33.0 ppm, three OCPs, and less mobile non-crystalline and rubbery amorphous components. The first six components are composed of segments that have the all-trans conformation. If they are regularly packed into three dimensional cells, they would form either the MCP or the OCP. The last two components, the less mobile non-crystalline and rubbery amorphous components, are really non-crystalline. It should be noted that the rubbery amorphous component in this case consists of a portion of chains, which adopt a statistically random conformation and undergo rapid *trans*–*gauche* exchange in each C–C bond. In contrast, the less mobile non-crystalline component is subjected to relatively restricted slower motion associated with a smaller  $T_{2C}$  value, and it contains a significantly higher fraction of *trans* conformation than the rubbery amorphous component [3,16,18,19]. It is important to recognize that similarity cannot be assumed between the interfacial component observed by Raman spectroscopy and the component mentioned above that is separately detected by NMR spectroscopy. It is known that the former contains chains, which adopt the all-trans conformation but lack lateral order. It is, however, important to acknowledge that there exists a critical sequence length that can be detected in a particular band. For example, the  $1130\text{ cm}^{-1}$  band, which is associated with  $\text{CH}_2$  in the all-trans conformation, may be observed if the sequence length is longer than 18 methylene units [25,26].

The fact that polyethylene contains multiple components has been reported in many studies. It has been shown that  $T_{1C}$  of the OCP increases with lamellar thickness. It has been suggested that the OCP with the smallest  $T_{1C}$  may either represent segments in crystalline regions that are closer to interfaces, or it should be ascribed to very thin or defective lamellae if they exist. The component with the largest  $T_{1C}$  is the core of lamellar crystallites [19,20,27].

Recently, the concept of chain diffusion as a mechanism for spin–lattice relaxation was proposed [28]. Although supporting experiments have been documented [17,29–31], there is a discrepancy between the observed relaxation and that predicted by one-dimensional chain diffusion [19,20]. In addition, using a very large number of samples, it was demonstrated that two OCPs with distinct dynamics exist in polyethylene [6]. It was not clarified if these two OCPs are related to two of the three components with different  $T_{1C}$ s that are generally observed in polyethylene [3,16,32–34]. In our study, it was found that the resonance line at 33.0 ppm can be separated into four components. The fourth component, which has not been observed before, was found to have a very small  $T_{1C}$  ranging from 0.9 to 1.39 s and a chemical shift of about 33.3 ppm. This peak will be focused upon as it is fairly large and its nature is unclear.

The conformation of the fourth component will be considered first although the all-trans conformation was previously assumed. It is known that an isotropic chemical shift depends on the conformation as well as the packing of chains. Since the chemical shift of this component is higher than that of the OCP and any deviation from the conformation

in this state would lower the chemical shift, this component is understood to have the same all-trans conformation as the OCP but with different packing. As the  $T_{1C}$  value of this component is very small, ranging 0.90–1.39 s, it appears to have a very high mobility. This observation is consistent with its narrow CSA spectrum, which will be discussed later.

As already mentioned, this component at 33.3 ppm has been previously observed in ultradrawn PE fiber and is tentatively suggested to be associated with the monoclinic/orthorhombic interface [6]. However, in this study, the mass fraction of this component was estimated to be much higher than that of the MCP. Therefore, the component at 33.3 ppm cannot be attributed to the monoclinic/orthorhombic interface. It is possible that the component at 33.3 ppm can be assigned to chains that have the all-trans conformation but without lateral order, i.e., the highly oriented non-crystalline component having the all-trans conformation. However, for the NMR to recognize the all-trans conformation, the sequence length should preferably be greater than about 10 nm (or about 80 methylene units) because the introduction of about 5% of the *gauche* conformation would be sufficient to induce an upfield shift of less than approximately 0.25 ppm due to the motional average of the  $\gamma$ -*gauche* effect [35] that is produced by the rapid migration of the *gauche* conformations along each sequence.

A similar all-trans component with a small  $T_{1C}$  value may be deduced from the spectrum of the non-crystalline component of stretched UHMWPE [1]. The chemical shift of this component is very close to that of the OCP, but it was not determined. Moreover, no comments were provided for the all-trans component. Recently, this component was also observed in isotropic polyethylene [12], gel-spun polyethylene fibers [13,14], and ultradrawn polyethylene fibers [5] at a fraction of about 0.20, 0.30, and 0.05, respectively. However, the chemical shift values in these cases were reported to be the same as the value of the OCP. We cannot explain these observations; however, careful inspection of a particular spectrum in Fig. 10 of Ref. [14] reveals slight asymmetry on the downfield shoulder of the OCP peak. This asymmetry appears to be caused not by the MCP peak but by another peak at a slightly downfield than the OCP. This issue can only be resolved by the lineshape analysis of spectra that were newly developed on the basis of the detailed  $T_{1C}$  and  $T_{2C}$  analyses in this study.

Additionally, it should be noted that there exists a difference in the meaning of ‘intermediate phase’ employed by Wunderlich’s group [12–14] and our all-trans non-crystalline component. The former was deduced from a fast relaxing orthorhombic crystalline peak that may have had a  $T_{1C}$  of the order of 1–20 s. This ‘intermediate phase’ has been suggested to have a structure similar to that of the OCP with the exception that the chains are able to reorient themselves around their axes at high rates. It should also be noted that such a fast relaxing OCP has been observed previously [3,16,19,20,32,35]; however, it was treated as an OCP and not as an ‘intermediate phase.’ Thus, it would be useful to compare it with a recent finding by one of the authors [36]. In that research, as-received

and annealed ethylene ionomers were studied by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR. Although not discussed in that work, the OCP in the former ionomers was found to exhibit a chemical shift of approximately 33.4 ppm. After annealing, the peak shifted about 0.3 ppm upfield to the position that is generally observed for the OCP. This may be partially related to the packing, as discussed above.

The fast motion of the all-trans non-crystalline component is confirmed by the significantly narrow CSA spectra, as shown in Figs. 7 and 8. The CSA spectrum of the non-crystalline component in DPE9 is slightly asymmetric and very similar to that observed in the drawn PE [18] with the exception that its half width is about twice as that observed in the present study. There is slight anisotropy in the non-crystalline component. This observation can be easily understood by recognizing that such anisotropy is greatly reduced in this component because *trans-gauche* exchanges are induced along with large-amplitude fluctuation around the torsional potential minima. The non-crystalline region in the present samples is primarily composed of the less mobile non-crystalline component. It should be noted that our non-crystalline CSA lineshape is very different from that reported by Hughes et al. [37] and Liu et al. [38] in which the CSA was very large. The CSA spectrum of the fast all-trans component displays slightly higher anisotropy than that of the non-crystalline component. When the draw ratio is increased to 16, the CSA spectra of both the non-crystalline and fast all-trans components become wider. Following the above reasoning regarding the shape of the CSA spectrum, it can be concluded that both the non-crystalline and fast all-trans components in DPE16 have higher structural distributions and anisotropy. In other words, both non-crystalline and fast all-trans components become more oriented. This is in good agreement with the observation of Pigeon et al. [10] who showed, by Raman spectroscopy, that the orientation of the all-trans component increases with the draw ratio. The fact that the CSA spectrum of this all-trans component is much narrower than that of normal orthorhombic crystalline phase suggests a high degree of motional averaging in this component. However, as mentioned by Hu et al. [17] and demonstrated by our recent CSA simulation [39], the CSA spectrum is not greatly averaged when the chains having the all-trans conformation undergo diffusional rotation around the chain axis even under the fast limit condition. It should be, therefore, assumed that rapid fluctuation with fairly large amplitude may be allowed in the torsional potential minimum in each C–C bond for the fast all-trans component. Consequently, this fast all-trans component should be non-crystalline and may exist as taut tie-molecules.

To clarify the above issue, the orientation and mode of motion of the fast all-trans component at 33.3 ppm will now be considered. In the CSA spectra shown in Fig. 9(a), a singlet is observed at approximately 18.2 ppm for this component in DPE12; the draw axis of this sample was set parallel to the static magnetic field  $B_0$ . This value is very close to the principal value  $\sigma_{33}$  of the chemical shift tensor for orthorhombic crystals of polyethylene [40], indicating that the chain axis of the fast all-trans component may be aligned along the drawing

direction. As the temperature is increased, the peak becomes wider and more intense. An increase in the intensity of the peak can be interpreted as an increase in the amount of the fast all-trans component with increasing temperature. The greater width of the peak suggests a slight deviation in the chain axis of the component away from the draw axis. Such a situation is likely since highly oriented polymers are known to have a negative thermal expansion coefficient in the drawing direction (or *c*-axis). Such contraction as a result of heating would allow greater off-axis motion.

When the draw axis is aligned perpendicular to  $B_0$ , a fairly broad single peak is observed at room temperature at about 36.9 ppm, as shown in Fig. 9(b). The spectrum does not exhibit a doublet at the principal values  $\sigma_{11}$  and  $\sigma_{22}$  of the chemical shift tensor [40]; this suggests that the fast all-trans component undergoes enhanced molecular motion around the chain axis, which in turn is perpendicular to  $B_0$ . As the temperature is increased, the peak becomes narrower and more intense. As in the case of parallel alignment, an increase in the intensity of this peak is also attributed to an increase in the amount of the fast all-trans component. However, the sharper peak that is observed when the temperature increases may be due to faster motion of this component around its chain axis. These results clearly indicate that the fast all-trans component is highly oriented in the drawing direction.

The fact that the amount of the fast all-trans component increases with temperature may require further examination. In this section, we consider the results of the lineshape analysis for the fully relaxed spectrum of sample DPE12 listed in Table 4. As indicated in the 'Results' section, the fraction of the fast all-trans component increases with temperature while that of the all-trans component at 33.5 ppm decreases with increasing temperature and disappears at 80 °C. Therefore, it is likely that the all-trans component at 33.5 ppm would transform into the fast all-trans component at 33.3 ppm as the temperature increases.

In the above discussion, it should be noted that the fast all-trans component at 33.3 ppm is associated with isolated chains that have the all-trans conformation. These chains are not crystalline, and they can be considered as taut chains that traverse the non-crystalline region. Since it has been previously suggested that these all-trans sequences should be longer than 10 nm to be detectable by NMR spectroscopy, these taut chains may be in the interfibrillar region. Further, it is likely that these chains are located in the lateral intercrystallite region since drawn polyethylene is known to have long crystallites with lateral dimensions of approximately 10–13 nm [41]. However, adequate information is not available for the all-trans component at 33.5 ppm. A separate estimation using the CPT1 pulse sequence indicated that this component appears to have a significantly larger  $T_{1\rho}$  value than the fast all-trans component, as seen in Table 3. Therefore, it can be proposed that this component may be a cluster or group of chains having the all-trans conformation. The packing of these chains may not be as regular as in the case of the OCP or the MCP. Upon heating, the molecular motion will be greatly enhanced, and contraction in the chain axis and expansion in the transverse

ection may cause dissociation of this cluster, leading to isolated chains. Such dissociation would result in an upfield shift of the resonance line. Consequently, the all-trans component at 33.5 ppm will disappear and the behavior of corresponding chains will be identical to that of the fast all-trans component at 33.3 ppm.

In addition to the above discussion regarding the nature of the fast all-trans component, structural transformation clearly occurs during the drawing. The mass fraction of the less mobile non-crystalline component decreases and that of the OCP increases. As the samples are composed of many components, elucidating the transformation route is presently very difficult. Finally, it should be noted that the lineshape analysis in terms of the seven or eight components developed for the PE samples in this study would be unambiguously available for the spectra obtained under a static magnetic field higher than 9.4 T due to the resulting higher resolution.

## Conclusions

The structure and dynamics of several components, particularly those of the oriented non-crystalline component, present in highly drawn polyethylene samples were studied by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. In general, the degree of crystallinity increases with the draw ratio. Each longitudinal relaxation decay curve of the resonance line at 33.0 ppm is found to be composed of four components that have different  $T_{1\rho}$  values, while the transverse relaxation decay of the non-crystalline component is composed of two components having different  $T_{2\rho}$ s. The drawing appears to mainly affect the  $T_{1\rho}$  values in a manner such that these values increase with the draw ratio. The fully relaxed spectra have been resolved into seven or eight components. In addition to the six resonance lines that are generally observed in the isotropic samples as one monoclinic, three orthorhombic, and two non-crystalline components, two additional peaks are found to exist 0.3 and 0.5 ppm downfield from the orthorhombic resonance line. By examining the broad half-width, small  $T_{1\rho}$  value, and narrow CSA of the former peak as well as by comparing the mass fractions with the degree of crystallinity determined by X-ray diffractometry, the former peak is assigned to the non-crystalline component with the all-trans conformation that probably exists as taut-tie molecules. It is suggested that the lack of lateral order may allow those chains to undergo rapid random jump or diffusional rotation around the chain axis. Moreover, it can be assumed that each chain may be subjected to rapid fluctuation with fairly large amplitudes around the torsional potential minimum in each C–C bond as deduced from the narrow CSA. Additional experiments also confirmed that these fast all-trans chains are aligned in the draw direction and that rapid motion occurs around their chain axis. The results of the component that appears 0.5 ppm downfield from the orthorhombic resonance line suggest that the component can be considered to be a cluster or a group of chains that have the all-trans conformation. At room temperature, they appear downfield due to packing. As a result of increased motion at higher temperatures, they may dissociate themselves and

behave in the same manner as isolated chains having the all-trans conformation and, namely, as the fast all-trans component.

## Acknowledgements

T. Amornsakchai is grateful to the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) for the visiting fellowship to the Institute for Chemical Research, Kyoto University. TA is also grateful to the Thailand Research Fund for supporting the research project RSA4580038. N. Chaiyut is a student in the Royal Golden Jubilee Program (PHD/0158/2544, 2L MU/44/H1).

## References

- [1] VanderHart DL, Khoury F. *Polymer* 1984;25:1589.
- [2] Horii F, Kitamaru R, Maeda S, Saika A, Terao T. *Polym Bull* 1985;13:179.
- [3] Kitamaru R, Horii F, Murayama K. *Macromolecules* 1986;19:636.
- [4] Smith JB, Manuel AJ, Ward IM. *Polymer* 1975;16:57.
- [5] Hu W-G, Schmidt-Rohr K. *Polymer* 2000;41:2979.
- [6] Hillebrand L, Schmidt A, Bolz A, Hess M, Veeman W, Meier RJ, et al. *Macromolecules* 1998;31:5010.
- [7] Joo YL, Han OH, Lee H-K, Song JK. *Polymer* 2000;41:1355.
- [8] Strobl GR, Hagedorn W. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1978;16:1181.
- [9] Wang LH, Porter RS, Stidham HD, Hsu SL. *Macromolecules* 1991;24:5535.
- [10] Pigeon M, Prud'homme RE, Pezolet M. *Macromolecules* 1991;24:5687.
- [11] Naylor CC, Meier RJ, Kip BJ, Williams KPJ, Mason SM, Conroy N, et al. *Macromolecules* 1995;28:2969.
- [12] Cheng J, Fone M, Reddy VN, Schwartz KB, Fisher HP, Wunderlich B. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1994;32:2683.
- [13] Chen W, Fu Y, Wunderlich B, Cheng J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1994;32:2661.
- [14] Fu Y, Chen W, Pyda M, Londono D, Annis B, Boller A, et al. *J Macromol Sci-Phys* 1996;B35(1):37.
- [15] Torchia DA. *J Magn Reson* 1981;44:117.
- [16] Kuwabara K, Kaji H, Horii F, Bassett DC, Olley RH. *Macromolecules* 1997;30:7516.
- [17] Hu et al. (Hu, J. Z.; Wang, W.; Bai, S.; Pugmire, R. J.; Taylor, C.M. V.; Grant, D.M. *Macromolecules* 2000, 33, 3359) reported by using the two-dimensional magic angle turning (MAT) method that the CSA spectra of the crystalline components with different  $T_{1\rho}$  values in polyethylene samples crystallized from the melt have almost the same powder pattern in the rigid state even when the  $T_{1\rho}$  decay curve could be analyzed in terms of plural components. This fact implies that the non-exponential decay curve could not be interpreted by the existence of different  $T_{1\rho}$  components but mainly by the segmental exchange between the crystalline and non-crystalline regions through the so-called chain diffusion. However, possible rapid fluctuation with a small amplitude around the potential minimum in each C–C bond does not contribute to the change in CSA line shape, although such motion greatly reduces the  $T_{1\rho}$  value. Moreover, the respective components obtained by the  $T_{1\rho}$  decay analysis have their own line widths for their MAS-averaged resonance lines and their  $T_{1\rho}$  values evidently differ 4–21 times from each other, as seen in Table 3 in this paper. These facts indicate that the crystalline components with different  $T_{1\rho}$ s should be really different in structure and molecular mobility associated with  $T_{1\rho}$  although their observed values are partially subjected to the average by the chain diffusion. In addition, these values may be averaged values for differently oriented chains against the static magnetic field, which may have slightly different  $T_{1\rho}$  values.
- [18] Nakagawa M, Horii F, Kitamaru R. *Polymer* 1990;31:323.
- [19] Kuwabara K, Kaji H, Tsuji M, Horii F. *Macromolecules* 2000;33:7093.

- [20] Kuwabara K, Kaji H, Horii F. *Macromolecules* 2000;33:4453.
- [21] The stability of the 9.4 T magnet was 0.0196 Hz/h, which corresponds to  $1.98 \times 10^{-4}$  ppm/h. Since it took about 24 h to measure the fully relaxed  $^{13}\text{C}$  NMR spectra shown in Fig. 6, a chemical shift drift is estimated to be 0.0047 ppm during the measurements. This order of the drift does not significantly affect the chemical shift values of the respective components that are listed in Tables 3 and 4.
- [22] The isotropic chemical shifts calculated from the first moment [24] of the CSA spectra for the non-crystalline and the fast all-trans components in DPE9 are 30.94 and 33.24 ppm, respectively. The isotropic chemical shift of the latter component is very close to that observed in the corresponding MAS spectrum (33.25 ppm). Since the shape of the non-crystalline peak in the MAS spectrum is not symmetric like a Lorentzian, its top position cannot be simply compared with the 30.94 ppm calculated above.
- [23] The isotropic chemical shifts calculated from the first moment of the CSA spectra for the non-crystalline and the fast all-trans components in DPE16 are 30.67 and 32.01 ppm, respectively. The value estimated for the fast all-trans is slightly different from its chemical shift of 33.25 ppm obtained under MAS. This disagreement may be due to macroscopic anisotropy that will still exist for the sample packed in a MAS rotor after cutting into small pieces in the case of higher-level drawing.
- [24] Herreros B, Metz AW, Harbison GS. *Solid State NMR* 2000;16:141.
- [25] Cho Y, Kobayashi M, Tadokoro H. *Polym Prepr Jpn* 1986;30:1842.
- [26] Tashiro K, Sasaki S, Kobayashi M. *Macromolecules* 1996;29:7460.
- [27] Kuwabara K, Kaji H, Tsuji M, Horii F. *Macromolecules* 2000;33:8520.
- [28] Schmidt-Rohr K, Spiess HW. *Macromolecules* 1991;24:5288.
- [29] Robertson MB, Ward IM, Klein PG, Packer KJ. *Macromolecules* 1997;30:6893.
- [30] Klein PG, Robertson MB, Driver MAN, Ward IM, Packer KJ. *Polym Int* 1998;47:76.
- [31] Driver MAN, Klein PG. *Macromol Symp* 1999;141:263.
- [32] Horii F, Kitamaru R, Maeda S, Saika A, Terao T. *Polym Bull* 1985;13:179.
- [33] Kuwabara K, Horii F. *Macromolecules* 1999;32:5600.
- [34] Bin Y, Ma L, Adachi R, Kurosu H, Matsuo M. *Polymer* 2001;42:8125.
- [35] Tonelli AE. *NMR spectroscopy and polymer microstructure: the conformational connection*. New York: VCH Publishers; 1989.
- [36] Kuwabara K, Horii F. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 2002;40:1142.
- [37] Hughes CD, Sethi NK, Baltisberger JH, Grant DM. *Macromolecules* 1989;22:2551.
- [38] Liu S-F, Mao J-D, Schmidt-Rohr K. *J Magn Reson* 2002;155:15.
- [39] Nishimura T, Kaji H, Horii F; to be published.
- [40] VanderHart DL. *Macromolecules* 1979;12:1232.
- [41] Clements J, Jakeways R, Ward IM. *Polymer* 1978;19:639.

Thesis  
Entitled

**A STUDY OF STRUCTURAL DEFECT FORMATION IN  
HIGHLY DRAWN POLYETHYLENES**

*N. Chaiput*

.....  
Mr. Nattawut Chaiput  
Candidate

*T. Amornsakchai*

.....  
Assoc. Prof. Taweechai Amornsakchai,  
Ph.D. (Polymer Physics)  
Major-Advisor

*K. Suchiva*

.....  
Asst. Prof. Krisda Suchiva,  
Ph.D. (Polymer Science)  
Co-Advisor

*Fumitaka Horii*

.....  
Prof. Fumitaka Horii  
Ph.D. (Polymer Physical Chemistry)  
Co-Advisor

*S. Thanawan*

.....  
Dr. Sombat Thanawan,  
Ph.D. (Polymer Materials and  
Composites)  
Co-Advisor

*M.R. Jisnuson Svasti*

.....  
Prof. Dr. M.R. Jisnuson Svasti,  
Ph.D.  
Dean  
Faculty of Graduate Studies.

*K. Sirisinha*

.....  
Assoc. Prof. Kalyanee Sirisinha,  
Ph.D. (Polymer Technology)  
Chair  
Doctor of Philosophy Programme  
In Polymer Science and Technology  
Faculty of Science

Thesis  
Entitled

**A STUDY OF STRUCTURAL DEFECT FORMATION IN  
HIGHLY DRAWN POLYETHYLENES**

was submitted to the Faculty of Graduate Studies, Mahidol University  
For the degree of Doctor of Philosophy (Polymer Science and Technology)  
on  
November 30, 2005

.....  
Mr. Nattawut Chaikut  
Candidate

.....  
Assoc. Prof. Tawechai Amornsakchai,  
Ph.D. (Polymer Physics)  
Chair

.....  
Prof. Fumitaka Horii  
Ph.D. (Polymer Physical Chemistry)  
Member

.....  
Asst. Prof. Krisda Suchiva  
Ph.D. (Polymer Science)  
Member

.....  
Assoc. Prof. Ittipol Jangchud  
Ph.D. (Polymer Science)  
Member

.....  
Dr. Sombat Thanawan,  
Ph.D. (Polymer Materials and  
Composites)  
Member

.....  
Prof. Dr. M.R. Jisnuson Svasti,  
Ph.D.  
Dean  
Faculty of Graduate Studies  
Mahidol University

.....  
Prof. Amaret Bhumiratana  
Ph.D.  
Dean  
Faculty of Science  
Mahidol University

**A STUDY OF STRUCTURAL DEFECT FORMATION IN HIGHLY DRAWN POLYETHYLENES****NATTAWUT CHAIYUT 4236716 SCPO/D****Ph.D. (POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)****THESIS ADVISORS: TAWEECHAI AMORNSAKCHAI, Ph.D., FUMITAKA HORII, Ph.D., KRISDA SUCHIVA, Ph.D., SOMBAT THANAWAN, Ph.D.****ABSTRACT**

Drawing of polymers, especially those with semicrystalline nature, can improve mechanical properties significantly. However, there is a limit to which the materials can be drawn, depending on various factors. The achievable properties of these drawn materials are still many times lower than those theoretically predicted. Therefore, characterization of the internal structure becomes important in understanding the mechanical behavior of polymers. Recent studies of longitudinal morphology of highly drawn high density polyethylenes suggested that near breaking point a special structure would develop. In this study particular attention is paid to the development of longitudinal morphology in highly drawn high density polyethylenes (HDPE) with various draw ratios. Molecular motion and local mechanical properties of drawn HDPEs were also studied with solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR and atomic force microscopy (AFM).

HDPE with different molecular weights and selected blends were used. HDPE sheets with three cooling conditions, i.e. quenched, medium cooled and slowly cooled were prepared to obtain different initial morphologies. HDPE samples were drawn at various drawing conditions to various draw ratios and their longitudinal morphologies examined under scanning electron microscope (SEM) after acid etching. Two types of defects containing a large number of parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or 'Pisa' structures and transverse cracks were observed. The appearance of these defects was found to correlate with molecular weight, thermal treatment and drawing level of the samples. Analysis of the band separation of the 'Pisa' structure showed that there seemed to be a characteristic value of 4-6  $\mu\text{m}$  as previously suggested for all HDPEs studied. However this value depended on drawing temperature. With increasing temperature the value shifts higher. Some blend samples of high and low molecular weight HDPEs were also studied and a similar characteristic was observed. In addition, the behaviour of the blends was found to be in between its respective HDPE.

The molecular motion and structure of highly drawn polyethylene samples with different molecular weights and draw ratios were studied by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The analysis of the  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation time ( $T_{1\text{C}}$ ) and the  $^{13}\text{C}$  spin-spin relaxation time ( $T_{2\text{C}}$ ) revealed that at least three components with different  $T_{1\text{C}}$  and  $T_{2\text{C}}$  values, which correspond to the crystalline, crystalline-amorphous interfacial, and rubbery amorphous components, exist for these materials, as in the case of isothermally crystallized samples. However, an additional component exists which has a  $^{13}\text{C}$  chemical shift very close to that of the orthorhombic crystalline phase but an extremely small  $T_{1\text{C}}$ . This component is proposed to have the all-*trans* conformation without lateral order.

Atomic force microscope (AFM) was used to distinguish the difference in fine scale mechanical properties between regions of pocket and band contained in the highly drawn sample. It was found that different mechanical properties such as hardness and interaction force between these two regions can be detected.

Fibers of some neat HDPEs and some blend samples were prepared and investigated in this study. It was found that by adding low molecular weight HDPE into high molecular weight HDPE, fiber with higher maximum draw ratio could be prepared. As a result, fibers with higher tensile modulus and strength were obtained.

**KEY WORDS: POLYETHYLENES/ PISA STRUCTURE/ SEM/ SOLID STATE  
 $^{13}\text{C}$  NMR/ AFM****170 P. ISBN 974-04-6741-5**

# ศึกษาการเกิดตำหนิทางโครงสร้างที่เกิดขึ้นในพอลิเอทิลีนที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก (A STUDY OF STRUCTURAL DEFECT FORMATION IN HIGHLY DRAWN POLYETHYLENES)

ณัฐพร ชัยยุตต์ 4236716 SCPO/D

ปร.ค. (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, Ph.D., Fumitaka Horii, Ph.D., กฤษฎา สุชีวะ, Ph.D., สมบัติ ธนะวันต์, Ph.D.

## บทคัดย่อ

การดึงพอลิเมอร์โดยเฉพาะอย่างยิ่งชนิดที่มีสมบัติกึ่งผลึก (semicrystalline) สามารถทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้นได้อย่างมาก แต่อย่างไรก็ตามพบว่ายังมีปัจจัยหลายอย่างเป็นตัวควบคุมการดึงและสมบัติดังกล่าว ทั้งยังส่งผลให้ค่าที่ทดสอบได้จริงต่ำกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณทางทฤษฎีมาก การศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของพอลิเมอร์จึงมีความสำคัญเพื่อที่จะทำให้สามารถเข้าใจสมบัติเชิงกลได้มากขึ้น เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการศึกษาโครงสร้างสัณฐาน (morphology) ในแนวเดียวกับทิศการดึงของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการยืดอย่างมาก พบว่ามีโครงสร้างที่ค่อนข้างเฉพาะเกิดขึ้นที่จุดโกล์ซาค โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาการเกิดขึ้นของโครงสร้างสัณฐานดังกล่าวในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ที่ผ่านการดึงยืดอย่างมาก ที่สัดส่วนการดึงยืด (draw ratio) ที่ต่างกัน

HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันจะถูกนำมาศึกษาในงานวิจัยนี้ โดย HDPE จะถูกหลอมและทำให้เย็นตัวลงสามแบบได้แก่เย็นตัวอย่างรวดเร็ว เย็นด้วยวิธีอัตราการเย็นตัวปานกลางและเย็นตัวอย่างช้าๆ ทั้งนี้เพื่อให้ได้โครงสร้างสัณฐานเริ่มต้นที่แตกต่างกัน ชิ้นตัวอย่าง HDPE ที่เตรียมได้ดังกล่าวจะถูกดึงด้วยสภาวะการดึงที่แตกต่างกัน โดยให้สัดส่วนการดึงยืดต่างๆ ส่วนโครงสร้างสัณฐานที่เกิดขึ้นภายหลังจากการดึงจะถูกตรวจสอบด้วย SEM โดยจะทำการตรวจสอบหลังจากที่ชิ้นตัวอย่างถูกกัดด้วยกรดแล้ว ซึ่งจะพบว่ามีการเกิดขึ้นสองแบบได้แก่ โครงสร้างที่ประกอบด้วยร่อง (pocket) ตามแนวยาวขนานกับทิศการดึงที่อยู่ระหว่างแถบ (band) ที่เรียงตัวในแนวตั้งฉากกับทิศการดึงหรือเรียกว่าโครงสร้างปิซ่า (Pisa) นอกจากนี้ยังพบรอยแตก (crack) ที่วางตัวในแนวตั้งฉากกับทิศการดึงอีกด้วย การเกิดขึ้นของตำหนิดังกล่าวพบว่าจะสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล สภาวะที่ใช้ในการดึง การเตรียมตัวอย่างและสัดส่วนการดึงยืดของชิ้นตัวอย่าง นอกจากนี้การวิเคราะห์ระยะห่างระหว่างแถบ (band separation) ในโครงสร้างปิซ่าพบว่ามีค่าที่ค่อนข้างเฉพาะค่าหนึ่งประมาณ 4-6  $\mu\text{m}$  ซึ่งสอดคล้องกับที่ได้มีการรายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ อย่างไรก็ตามค่านี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการดึง พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ ระยะห่างระหว่างแถบจะมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาดำหนิที่เกิดขึ้น ส่วนชิ้นตัวอย่างที่มีการผสม HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงไปในน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยพบว่าพฤติกรรมในการเกิดตำหนิจะคล้ายกับที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง HDPE ที่ไม่ได้มีการผสม โดยพฤติกรรมของชิ้นตัวอย่างผสมจะอยู่ระหว่าง HDPE ที่นำมาผสม

การเคลื่อนที่ของโมเลกุลและโครงสร้างใน HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ที่ถูกทำการดึงยืดอย่างมาก ให้มีสัดส่วนการดึงยืดต่างๆ จะนำมาทำการศึกษด้วย solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy การวิเคราะห์  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation time ( $T_{1\rho}$ ) และ  $^{13}\text{C}$  spin-spin relaxation time ( $T_{2\rho}$ ) แสดงว่ามีอย่างน้อยสามส่วนประกอบที่พบในชิ้นตัวอย่าง โดยที่มีค่า  $T_{1\rho}$  และ  $T_{2\rho}$  ต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับส่วนประกอบที่เป็น crystalline crystalline-amorphous interface และ rubbery amorphous ซึ่งคล้ายกับที่พบในชิ้นตัวอย่างที่ถูกทำให้ตกผลึกแบบอุณหภูมิคงที่ นอกจากนี้ยังพบส่วนประกอบอื่นๆ เพิ่มเติมที่มีค่า chemical shift ใกล้เคียงกับ orthorhombic crystalline phase แต่มีค่า  $T_{1\rho}$  ที่น้อยกว่ามาก โดยส่วนประกอบที่พบนี้คาดว่าจะมีลักษณะของ conformation เป็นแบบ all-trans และในที่นี้จะเรียกว่าเป็น fast all-trans

AFM ได้ถูกนำมาใช้ในการศึกษานี้ เพื่อที่จะบ่งบอกถึงความแตกต่างของสมบัติเชิงกลในระดับเล็กมากๆ ในบริเวณที่เป็นร่องและแถบที่ปรากฏอยู่ในชิ้นตัวอย่างที่ถูกดึงอย่างมากได้ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าความแตกต่างกันของความแข็ง (hardness) และแรงยึดติด (interaction force) ระหว่างสองบริเวณนี้มีค่าที่ต่างกันและสามารถที่จะตรวจสอบพบได้ใน AFM

การดึงเส้นใยของตัวอย่าง HDPE ที่ไม่ได้ผสมและ HDPE ที่มีการผสมระหว่างน้ำหนักโมเลกุลสูงและต่ำ ได้ทำการศึกษานในงานวิจัยนี้พบว่า HDPE ที่ไม่ได้มีการผสมที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะสามารถที่จะถูกดึงยืดได้มากกว่า HDPE ที่ไม่ได้ผสมที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า นอกจากนี้การดึงเส้นใยของชิ้นตัวอย่างผสมจะมีพฤติกรรมที่อยู่ระหว่าง HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและสูงที่ใช้ในการเตรียมเป็นชิ้นตัวอย่างดังกล่าว Tensile modulus และ strength พบว่ามีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนการดึงยืดของเส้นใยและปริมาณของ HDPE น้ำหนักโมเลกุลต่ำ

**On the Development and Some Characteristics of  
Internal Defect Formed in Highly Drawn Polyethylenes**

Nattawut Chaiyut  
and  
Taweechai Amornsakchai\*

Department of Chemistry  
Faculty of Science, Mahidol University  
Rama 6 Road, Phyathai  
Bangkok 10400, THAILAND

\* Corresponding author

Tel.: +66-2-441-9816 ext 1161

Fax.: +66-2-441-9322

E-mail address: [sctam@mahidol.ac.th](mailto:sctam@mahidol.ac.th)

### *Abstract*

Development of longitudinal morphology in highly drawn high density polyethylenes (HDPE) has been studied. HDPE with different molecular weights were used. HDPEs quenched from the melt were drawn at 75°C to various draw ratios and their longitudinal morphologies examined under scanning electron microscope (SEM) after etching. As reported previously, defect with parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or 'Pisa' structure was found. Attention was paid to the development of this type of defect. Analysis of the band separation of the 'Pisa' structure showed that the band distance started off with a rather typical value of 4-6  $\mu\text{m}$  as previously suggested for all HDPEs studied. As drawing proceeded, the distribution curve of the band separation may change depending on molecular weight of the HDPE. For low molecular weight sample, the distribution pattern remained relatively unchanged with draw ratio. For high molecular weight sample, the distribution changed in a way that fraction with large band separation increased. These findings confirmed the previously reported results. Thermal treatment was found to have little effect on the distribution of band separation. Increasing drawing temperature was found to result in larger band separation. Difference in drawing mechanism between different molecular weight was proposed.

Keywords: drawn polyethylene; longitudinal morphology

## 1. Introduction

Drawing is known to improve mechanical properties of various polymeric materials. Provided that drawing is effective, higher draw ratio would result in materials with higher mechanical properties. In most cases, drawing is limited to a certain value depending on molecular weight, drawing condition and more importantly the type of polymers. Certain group of polymer are capable of being drawn to very large draw ratio due to the presence of  $\alpha$ -relaxation process such as polyethylene, polypropylene (PP), polyoxymethylene (POM). Drawing of this group of polymer could, however, be limited by entanglement [1, 2, 3] and the formation of internal defects [4, 5, 6, 7, 8, 9]. Recently longitudinal morphology containing a large number of parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or 'Pisa' structure was found in polyethylenes drawn close to their breaking points [10]. Morphology resemble to this was also found in drawn product of other polymers such as PP [9] and POM [8]. It is this type of longitudinal morphology that is the main focus of the present paper. Development of the 'Pisa' structure during drawing was followed and distance between bands measured. The distribution of this distance in samples with different molecular weight, thermal treatment and drawing conditions was discussed in relation to drawing mechanism.

## 2. Experimental

The materials used were commercially available HDPEs grade Thai-Zex 1600J, 2208J and 6200B obtained from a local manufacture, Bangkok Polyethylene, Thailand. The melt flow indices of these materials were 12, 4 and 0.3 g/10 min (2.16 kg, 190°C) respectively. The molecular weight characteristic of these materials was

the same as that used in previous study [11]. Sheets were prepared by compression molding from polymer pellets at a temperature of 160°C and then crystallized by quenching in cold water. Additional thermal treatments were also carried out by either leaving the melt to solidify in hot water (60°C) or leaving the melt to cool slowly at a rate of approximately 1 °C/min in a platen heater. These samples would be called medium cooled and slowly cooled, respectively. Dumbbell specimens (gauge length = 20 mm and width = 5 mm) were cut from the sheets. The specimens were drawn with 2-stage drawing. The specimens were firstly drawn to low draw ratio at 75±1°C at cross head speed of 100 mm/min using an Instron tensile testing machine and then further drawn at different conditions; 75°C, 100 mm/min, 75°C, 10 mm/min, and 100°C, 100mm/min, respectively. The draw ratio was calculated from the separation of ink marks printed on the original surface. To prepare the specimen for SEM, the drawn samples were embedded in Kraton<sup>®</sup> block copolymer (Shell). The longitudinal surface was removed with a glass knife in a microtome. The exposed surface was etched with permanganic reagent [12] for 2 h at room temperature, with 1% solution of potassium permanganate in a 10:4:1 (by volume) mixture, respectively, of concentrated sulfuric acid, 85% orthophosphoric acid and water [13]. Surface morphology of etched specimen was observed with Hitachi-S2500 scanning electron microscope operating at 15 kV. The image was analyzed with the aid of UTHSCSA *Image tool* Program [14].

### 3. Results

Results from previous study [11] showed that molecular weight had strong effect on the formation of 'Pisa' structure through entanglement density. Samples investigated were 6200B, 2208J and 1600J in the order of decreasing molecular

weight. Figure 1 shows SEM micrographs of longitudinal morphology of drawn quenched 6200B with draw ratios of 13x, 14x and 16x. At low draw ratio of 13x, it can be seen that the 'Pisa' structure starts to develop. Transverse cracks can also be seen at this draw ratio. At this early stage of formation the bands are not quite clear, etched pockets are quite short and transverse cracks are small in quantity. When specimens were drawn to higher draw ratios of 14x and 16x, respectively, bands become more distinct, etched pockets longer and transverse cracks also tend to increase in number. This general trend is also displayed in drawn quenched 2208J and 1600J. The draw ratio at which 'Pisa' structure can be observed is shifted to higher value for lower molecular weights. It was 17x for quenched 2208J and 24.5x for 1600J. SEM micrographs of longitudinal morphology of drawn quenched 2208J with draw ratios of 17x, 21x, and 24.5x are shown in Figures 2 (a) – (c) and of drawn quenched 1600J with draw ratios of 24.5x, 26.3x and 28.5x are also shown in Figures 2 (d) – (f). The number of transverse cracks seen in 1600J is much less than that seen in 2208J and 6200B.

Attention will now be paid to the characteristic of the 'Pisa' structure by determining the separation between the entire bands. Since the 'Pisa' structure is a result of etching away less resistance material in density deficient region, it would be appropriate not to use the size of etched pocket but the distance between the bands center. The distributions of band separation are shown in Figure 3 for drawn quenched 6200B with draw ratios of 13x, 14x and 16x. At draw ratio of 13x, the distribution centers around 4-6  $\mu\text{m}$ . With increasing draw ratio, the peak of distribution remains roughly at around 4-6  $\mu\text{m}$  but decreases in frequency while distribution at large band separation increases.

Band separation distribution curves for drawn quenched 2208J are shown in Figures 4 (a) – (c). At low draw ratio, the distribution curve is seen to take the same shape as that of 6200B and the separation center is also at around 4-6  $\mu\text{m}$ . With increasing draw ratio, the pattern of distribution changes in a similar manner as that seen in 6200B, i.e. the center of the distribution curve still remains at around 4-6  $\mu\text{m}$  but appears to decrease in frequency whereas distribution at large band separation appears to increase. However, the drop in frequency at 4-6  $\mu\text{m}$  and an increase at large band separation were not as large as that seen in 6200B.

For drawn quenched 1600J, band separation distribution curves are shown in Figures 4 (d) – (f). Again at low draw ratio, the distribution curve is seen to take the same shape as that of quenched 6200B and 2208J. The separation center is also at around 4-6  $\mu\text{m}$ . However, the distribution curve for 1600J remains sharp and does not appear to change with increasing draw ratio as seen in 6200B and 2208J.

Effect of thermal treatment on the development of ‘Pisa’ structure was studied in the highest molecular weight grade, 6200B. This was because the others could only be drawn when quenched from the melt. Two additional thermal treatments, i.e. medium cooled 6200B and slowly cooled 6200B were investigated. It was found that, these samples also displayed similar trend in ‘Pisa’ structure formation as observed in quenched 6200B. Maximum draw ratios were found to shift to higher values with decreasing cooling rate. They were 16x, 18.5x and 21x for quenched, medium and slowly cooled 6200B, respectively. Band separation distribution curves for these samples are shown in Figure 5. The distribution curves for medium cooled 6200B with draw ratios of 15x, 17.5x and 18.5x are shown in Figures 5 (a) – (c), respectively and that of slowly cooled 6200B with draw ratios of 16x, 19x and 21x in Figures 5 (d) – (f), respectively. Again, it can be seen that for both cases the changes in distribution

curve with draw ratio are very similar to that seen in quenched 6200B (cf Figure 3). At low draw ratio, the band separation peaks at about 4-6  $\mu\text{m}$  and with increasing draw ratio the peak of distribution remains roughly at around 4-6  $\mu\text{m}$  but decreases in frequency while distribution at large band separation increases.

Effect of drawing speed on the development of longitudinal morphology was studied in 6200B and the results are shown in Figure 6. Drawing at a lower speed of 10 mm/min in the second drawing stage was found to shift the draw ratio at which the 'Pisa' structure forms to slightly higher value. The maximum draw ratio shifted from 16x to 20x. Figure 6 displays the SEM micrographs for samples with draw ratios of 14x, 17x, and 20x. In general, the pattern seen with drawing speed of 100 mm/min was repeated here. At low draw ratio of 14, it started with rather faint, but observable, morphology of bands, short etched pockets and small amount of transverse cracks. When specimens were drawn to higher draw ratios of 17 and 20 the bands became more distinct, etched pockets became longer and the number of cracks increased.

Figure 7 displays the distribution curves of band separations for the above samples. Again, the distribution curves look very similar to samples drawn at 75°C, 100 mm/min (cf Figure 3) and their maximum stand at around 4-6  $\mu\text{m}$ . No other significant difference can be seen.

When the drawing temperature was increased to 100°C, it was found that the draw ratio at which the 'Pisa' structure could be observed shifted to higher values of 16x compared to 9x at drawing temperature of 75°C. Figure 8 shows SEM micrographs of longitudinal morphology of 6200B drawn at 100°C, 100 mm/min to draw ratios of 16x, 17x, 19.5x and 21x, respectively. The longitudinal morphology of the specimens still contains the same features as seen in previous conditions. The

largest difference between the samples drawn at 75°C and 100°C is that the number of perpendicular cracks decreased significantly when draw temperature was increased.

Figure 9 displays band separation distribution curves of specimen drawn at 100°C, 100 mm/min to various draw ratios. At this drawing temperature, the distribution curves still displayed the same shape as those drawn at 75°C, but the peak center shifted to around 7-8  $\mu\text{m}$  and the amount of the longer band separation is also increased with increasing draw ratio and the band center was at about 15  $\mu\text{m}$ . This is in good agreement with previous study [11]. However, at draw ratio of 21x, peak center appeared to shift back to a lower value of around 7-8  $\mu\text{m}$ .

#### 4. Discussion

Recently it has been shown that the 'Pisa' structure can be easily produced in sample which was quenched from the melt [11]. This is known to produce sample with high entanglement density. Therefore, samples used in the present study are those quenched from the melt in order to trap the molecular entanglement. In the same work it appears that the 'Pisa' structure has band separation centers at about 4-6  $\mu\text{m}$  when samples were drawn close to their respective breaking points. The differences in band separation distribution between samples were in the region of long separation. High molecular weight material displays larger fraction at long band separations. It has been proposed that those band started up in the same manner and change later on in high molecular weight polymers. We will now consider if the above statement still hold in the light of the present investigation.

Let begin our discussion on the fact that 'Pisa' structure forms at lower draw ratio for sample with higher molecular weight. It is known that high molecular weight polymer does not draw to very high draw ratio. This is due largely to high

entanglement density in the materials. The success in lowering the entanglement density to obtain ultradrawn materials is seen in the case of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) [15]. Upon drawing structural transformation occurs. This includes fragmentation of lamellae, sliding of chains passing each others, chain pullout, etc [16, 17]. The latter is possible due to the present of  $\alpha$ -relaxation in the polymer. However, the present of entanglement would hamper the sliding process. As chains become longer, the number of entanglement a chain traverse would increase and chains become taut at relatively low draw ratio. It is suggested that 'Pisa' structure would form when this point is reached. Therefore 'Pisa' structure in high molecular weight sample would form at lower draw ratio. This has also been suggested to form at the onset of necking in the drawn materials [9]. It is worth mentioning that there is also another type of defect which is very similar in appearance to 'Pisa' before etching. These is termed 'kink bands' [18]. It was proposed that the kink bands were resulted from the rupture of the fibrils which generates compression waves that propagate along the drawing direction in the same manner as that occurs in tensile recoil test which has been used to determine compressive strength of highly oriented fibers [19] . Such compression waves would cause compressive failure in the samples and revealed themselves as kink bands. However, our experience on compressive strength of highly drawn polyethylene fiber [20, 21] showed that compressive strength of polyethylene fiber was higher than stress involved in the drawing at high temperature. In addition, fibers which had been deliberately put under compressive failure by tensile recoil test did not show such high frequency of kink band. Therefore it is believed that the 'Pisa' structure does not forms by this fibril failure mechanism.

The 'Pisa' structure first manifest itself as rather faint and thick bands. Etched pockets are rather shallow presumably due to small difference in density of the entire bands and the density deficient region. As drawing proceeds, the bands became sharper and etched pocket longer. This is because larger difference in density of those regions is introduced. In addition, the bands may be drawn (through neck propagation) on both side and resulted in shaper bands. Merging of short etched pockets to become longer pockets may occur when some weak points on the band was broken.

From the results shown above, it is seen that when the 'Pisa' structure starts off the distance between the centers of the entire band is indeed about 4-6  $\mu\text{m}$  for all samples despite the differences in molecular weight, draw ratio and thermal treatment. We are not able to provide any reason at present as to why such as typical value exists or what that value relates to. Although this type of structure has been suggested to have overlaid the true morphology [22], it can still serve as markers. Further drawing of the samples containing 'Pisa' structure only affects the band separation distribution of the high molecular weight 6200B and 2208J. This observation would reinforces previous suggestions that drawing in low molecular weight 1600J was dominated by sliding of the structural element and the band separations, once formed, remains unchanged despite an increase in draw ratio from 25x to 28.5x. For high molecular weight 6200B, sliding becomes difficult due to high lateral cohesion between structural elements [23]. Such lateral cohesion is believed to result from high bonding strength [24] which in turn a result of high number of inter-microfibrillar tie molecules [25] which hold the structural elements together. As a consequence, drawing out in high molecular weight would be much more effective. Wider distribution of band separation toward larger value is then observed. For intermediate

molecular weight sample, 2208J, the behavior was found to be in between that of 1600J and 6200B.

With increasing drawing temperature and decreasing drawing speed, both 'Pisa' structure and transverse cracks are still observed but at higher draw ratios. Such changes would provide the polymer chains with more energy and enough time to move. Disentanglement would therefore become easier and thus prolong the formation of defects to higher draw ratios. The number of transverse cracks in specimens drawing at low speed is not decreased so much. Their number may be roughly estimated to be similar to that seen in specimens drawn at higher speed. The number of transverse cracks, however, significantly decreased when the drawing temperature was increased. It may be said that increasing the drawing temperature is more effective in reducing the number of transverse cracks than lowering the drawing speed. This can be understandable. Generally for the behavior of materials to change, strain rate needed to be changed by several decades while a few degrees changes in temperature is enough to cause a change [26].

Increasing drawing temperature from 75°C to 100°C also shifted band separation center from 4-5  $\mu\text{m}$  to 7-8  $\mu\text{m}$  and to about 15  $\mu\text{m}$  depending on draw ratio. This would suggest that temperature is the most important parameter which controls band separation center. Considering the resemblance of the 'Pisa' structure and that of porous PE hollow fiber membrane, it is very interesting to speculate that this observed fact may be useful in the manufacture of such membrane where it is desirable to control the pore size of the membrane and also to have larger pore size [27].

The fact that band separation center of samples drawn at 100°C increased to about 15  $\mu\text{m}$  and then decreased to around 7-8  $\mu\text{m}$  again might suggest that there is a

repeated occurrence of 'Pisa' structure. If it is assumed that the previously proposed mechanism for 'Pisa' structure formation [9] is valid, then the repeated occurrence of the 'Pisa' structure may be related to multiple necking process taking place at higher draw ratio.

## 5. Conclusions

Longitudinal morphology of highly drawn polyethylene has been studied. Particular emphasis has been placed on the development of a defect with parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or 'Pisa' structure. It was found that the longitudinal morphology of highly drawn polyethylene at low draw ratio is of rather featureless with some longitudinal striations. At certain draw ratios, depending on molecular weight, thermal treatment and drawing conditions, the 'Pisa' structure starts to develop. Fainted short etched pockets can be seen and the bands become more distinct, etched pockets become longer with increasing draw ratio. The band separation distributions for all samples studied are very similar centering at about 4-6  $\mu\text{m}$  when the 'Pisa' structure starts to form. With increasing draw ratio, the band separation distribution for low molecular weight sample remains relatively unchanged while that of high molecular weight increases in the region of large band separation. Thermal treatment and drawing speed were found to have small effect on this distribution while drawing temperature can alter the distribution. Band separation was found to increase with increasing drawing temperature.

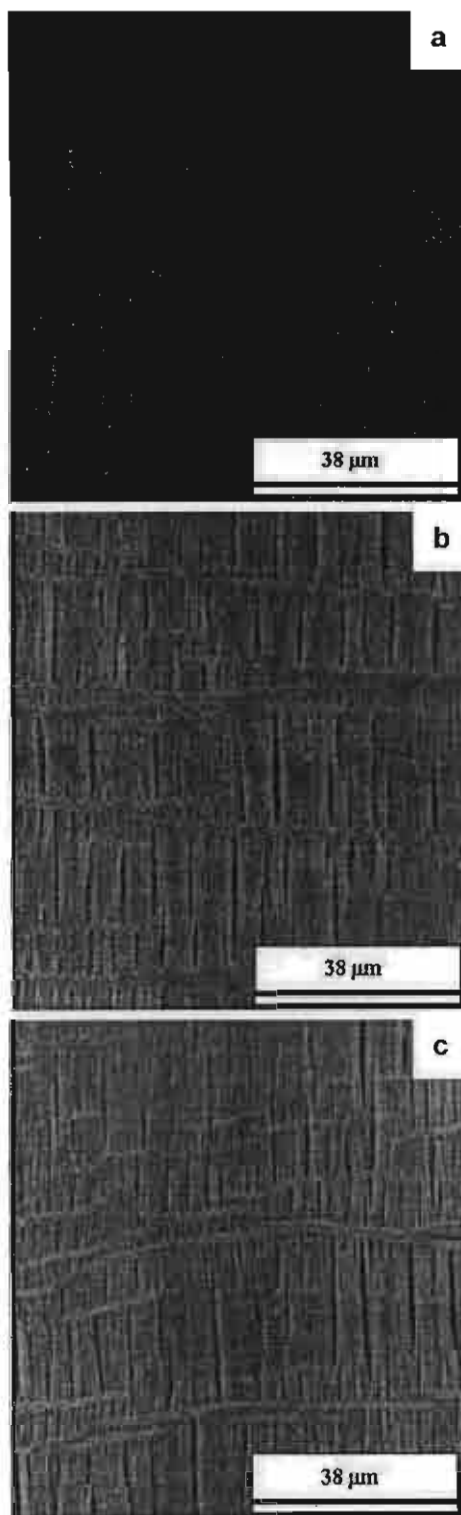
## **Acknowledgements**

T. Amornsakchai is grateful to The Thailand Research Fund for research grant RSA4580038. N. Chaiyut is a student in The Royal Golden Jubilee Program (PHD/0158/2544, 2.L.MU/44/H1).

## **References**

- [1] Capaccio G, Ward IM. Nature Phys Sci 1973; 243: 143.
- [2] Capaccio G, Ward IM. Polymer 1975; 16: 239.
- [3] Smith P, Lemstra PJ, Booy HC. J Polym Sci Polym Phys Edn 1981; 19: 877.
- [4] Smith JB, Davies GR, Capaccio G, Ward IM. J Polym Sci Polym Phys Edn 1975; 13: 2331.
- [5] Jarecki L, Meier DJ. Polymer 1979; 20: 1078.
- [6] Jarecki L, Meier DJ. J Polym Sci Polym Phys Edn 1979; 17: 1611.
- [7] Wu W, Black WB. Polym Eng Sci 1979; 19: 1163.
- [8] Komatsu, T. J Mater Sci 1993; 28: 3035.
- [9] Abo El Maaty MI, Bassett DC, Olley RH, Dobb MG, Tomka JG, Wang IC. Polymer 1996; 37: 213.
- [10] Amornsakchai T, Olley RH, Bassett DC, Al-Hussein MOM, Unwin AP, Ward IM. Polymer 2000; 41: 8291.
- [11] Amornsakchai T, Songtipya P. Polymer 2002; 43: 4231.
- [12] Olley RH, Bassett DC. Polymer 1982; 23: 1707.
- [13] Shanin MM, Olley RH, Blissett MJ. J Polym Sci, Polym Phys Ed 1999; 37: 2279.

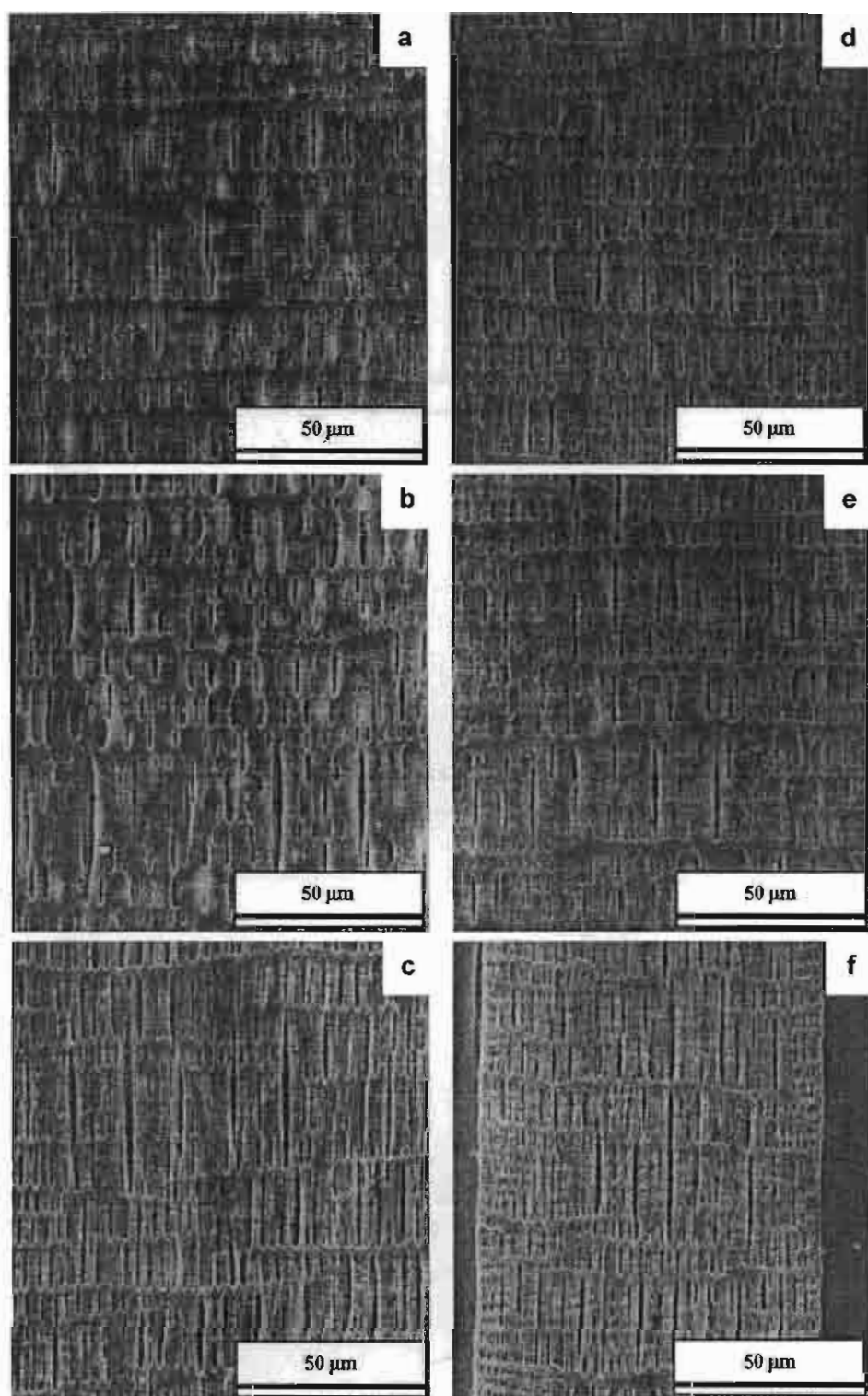
- [14] UTHSCSA ImageTool program developed at the University of Texas Health Science Center at San Antonio, Texas and available from the Internet by anonymous FTP from maxrad6.uthscsa.edu.
- [15] Smith P, Lemstra PJ. J Mater Sci 1980; 15: 505.
- [16] Bowden, PB, Young, RJ. J Mater Sci 1974; 9: 2034.
- [17] Hu WG, Schmidt-Rohr K. Acta Polym 1999; 50: 271.
- [18] Myasnikova LP, Marikhin VA, Ivan'kova EM, Yakushev PN. J Macromol Sci Phys 2001; B40: 473.
- [19] Allen, tensile recoil test.
- [20] Amornsakchai T, Wangsoub S, Bualek-Limcharoen S. J Mater Sci Lett 2000; 19: 1391.
- [21] Amornsakchai T, Wangsoub S, Bualek-Limcharoen S. J Appl Polym Sci 2001; 79: 2494.
- [22] Amornsakchai T, Bassett DC, Olley RH, Unwin AP, Ward IM. Polymer 2001; 42: 4117.
- [23] Amornsakchai T, Cansfield DLM, Jawad SA, Pollard G, Ward IM. J Mater Sci 1993; 28: 1689.
- [24] Prevorsek DC, Harget PJ, Sharma RK, Reimschuessel AC. Macromol Sci Phys 1973; B8: 129.
- [25] Smook J, Harmersma W, Pennings AJ. J Mater Sci 1984; 19: 1359.
- [26] Ferry JD. Viscoelastic properties of polymers 2<sup>nd</sup> edn, New York, Wiley, 1980; 16.
- [27] Kamo J, Hirai T, Takahashi H, Kondo K. in US patent 5,294,338, Mitsubishi Rayon Co., Ltd.: 1992.



**Figure 1**

**On the Development and Some Characteristics of ...**

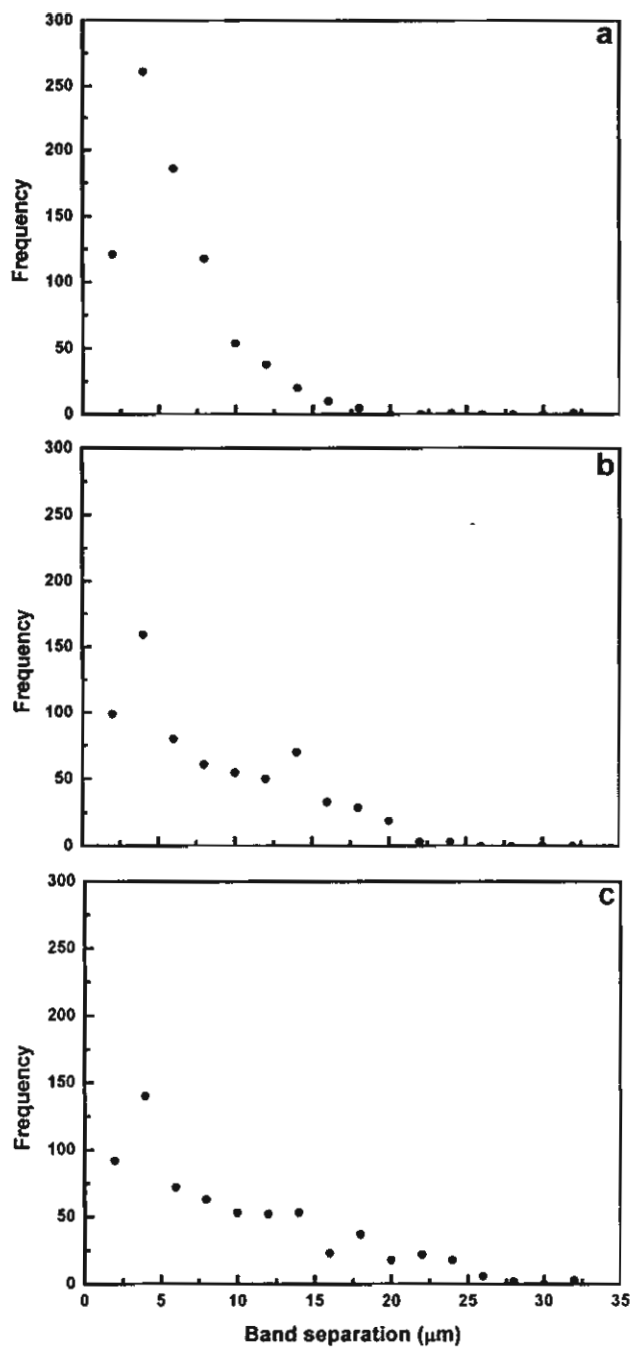
**Chaiyut N. and Amornsakchai T.**



**Figure 2**

**On the Development and Some Characteristics of ...**

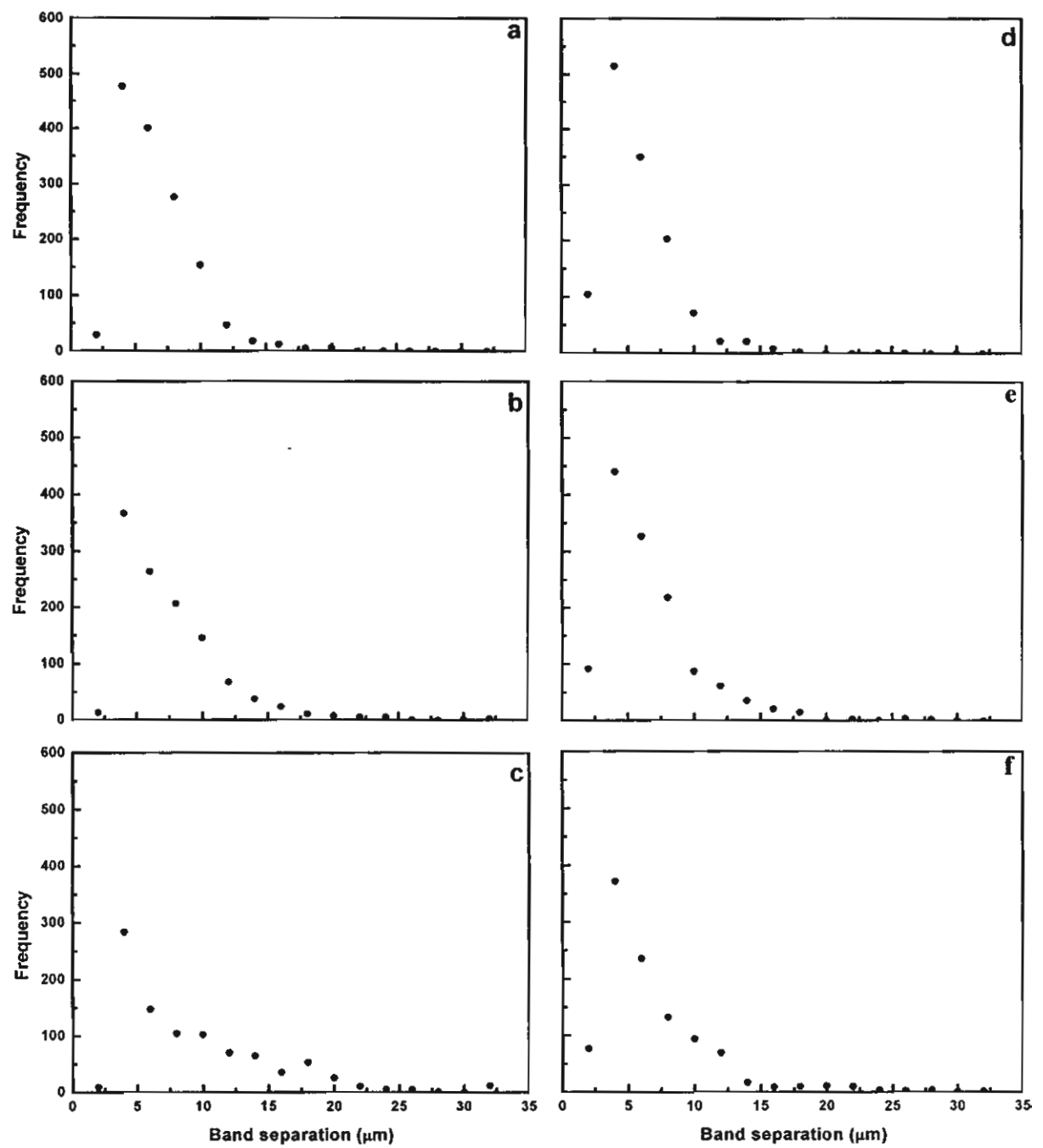
**Chaiyut N. and Amornsakchai T.**



**Figure 3**

**On the Development and Some Characteristics of ...**

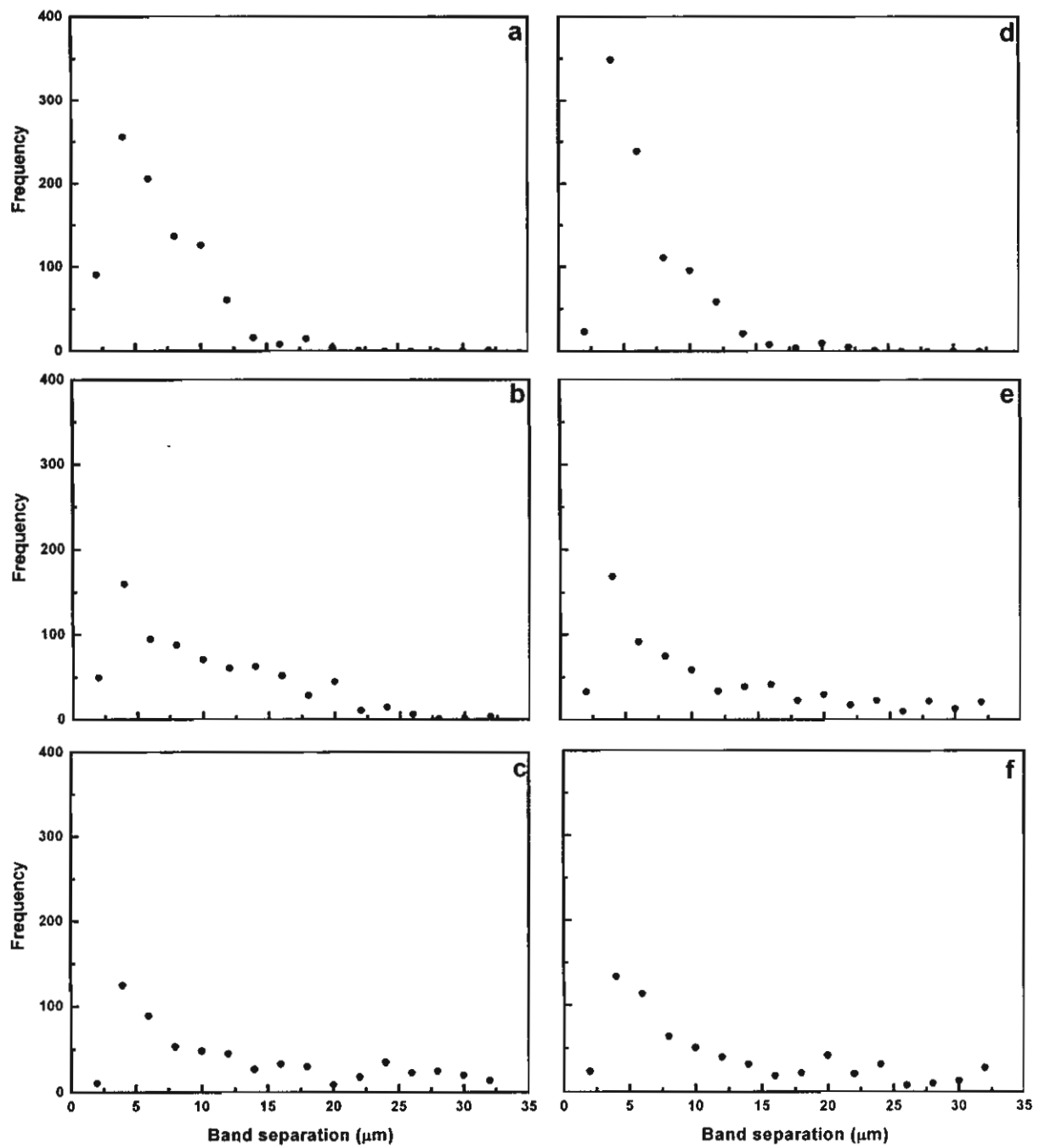
**Chaiyut N. and Amornsakchai T.**



**Figure 4**

**On the Development and Some Characteristics of ...**

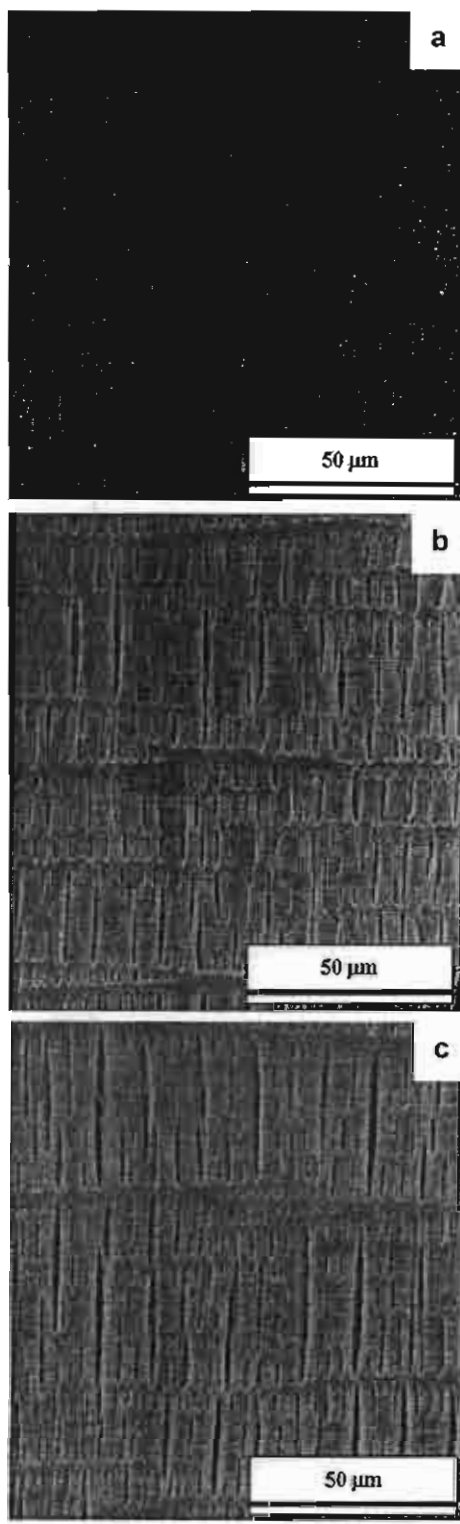
**Chaiyut N. and Amornsakchai T.**



**Figure 5**

**On the Development and Some Characteristics of ...**

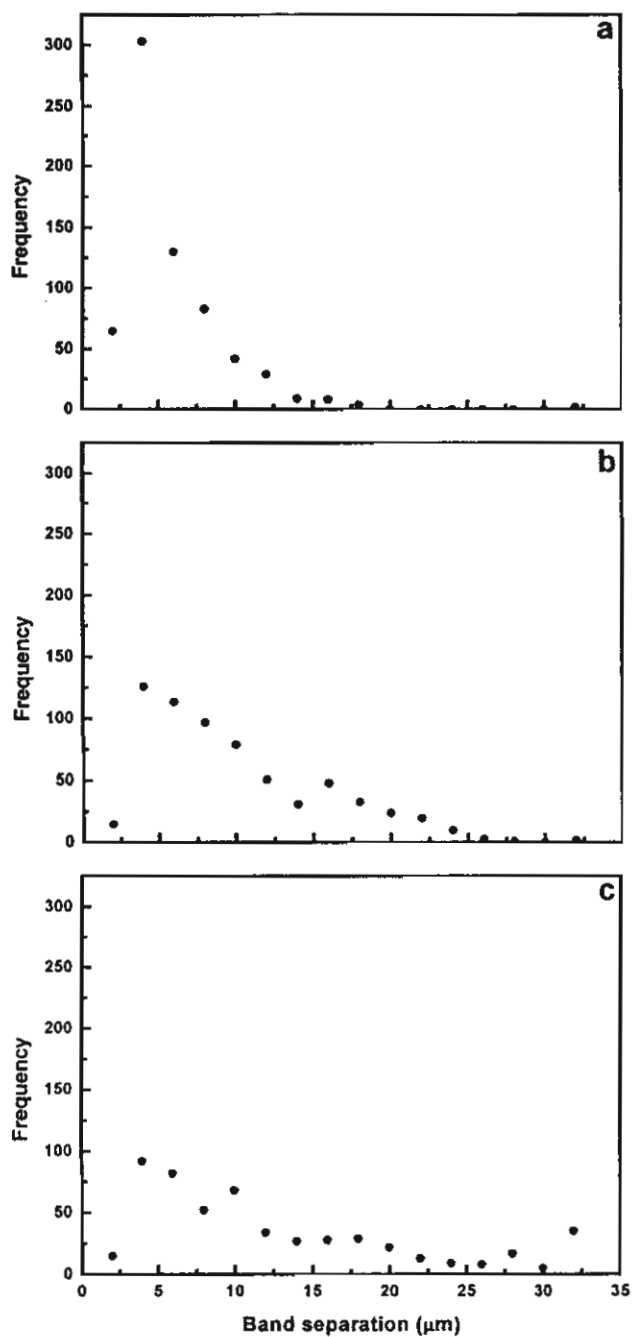
**Chaiyut N. and Amornsakchai T.**



**Figure 6**

**On the Development and Some Characteristics of ...**

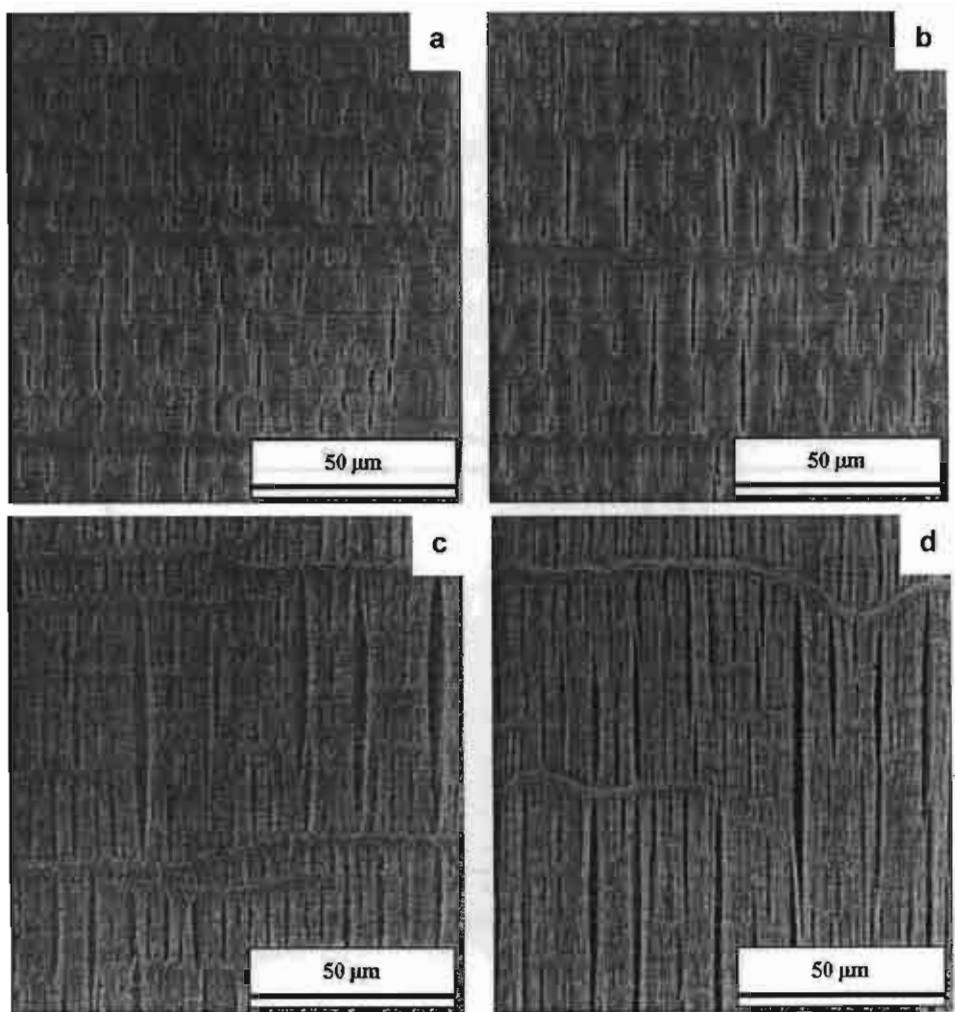
**Chaiyut N. and Amornsakchai T.**



**Figure 7**

**On the Development and Some Characteristics of ...**

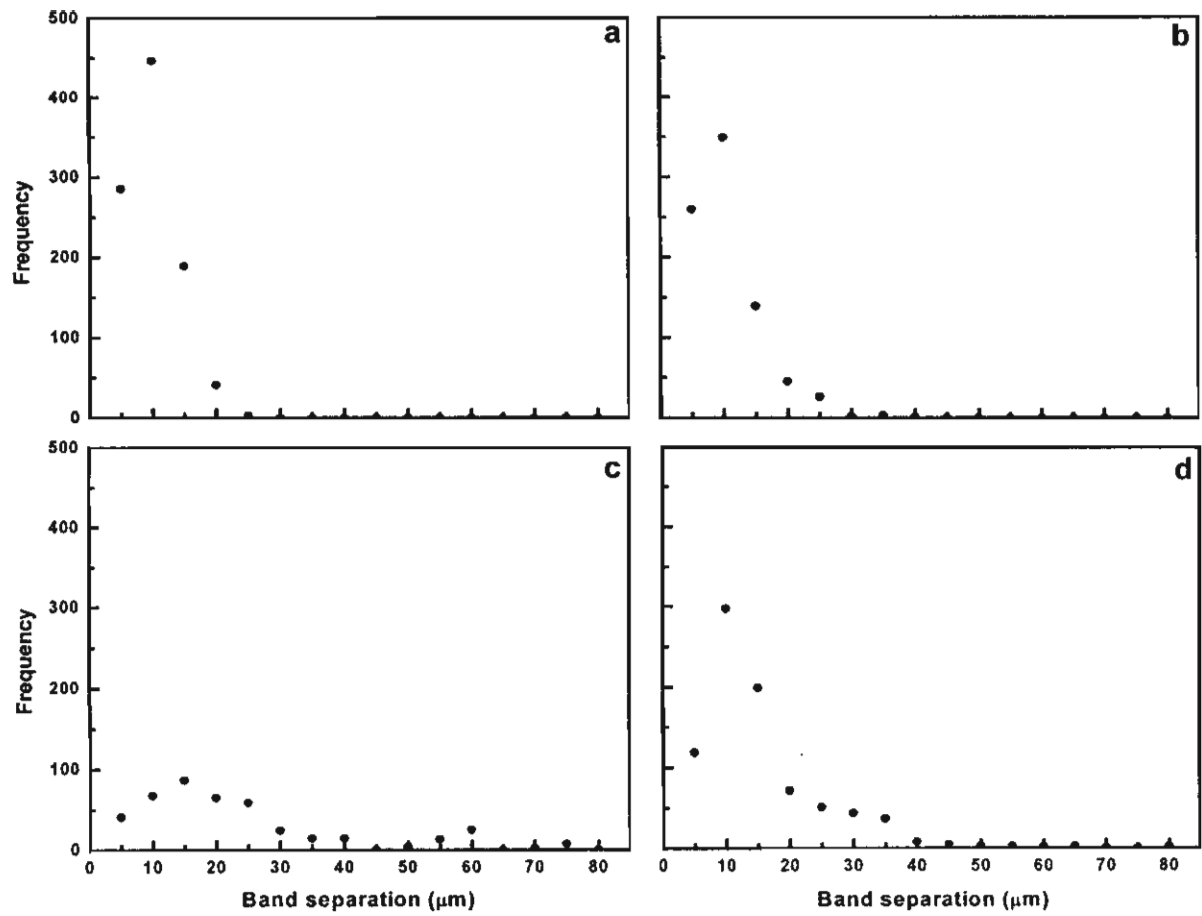
**Chaiyut N. and Amornsakchai T.**



**Figure 8**

**On the Development and Some Characteristics of ...**

**Chaiyut N. and Amornsakchai T.**



**Figure 9**

**On the Development and Some Characteristics of ...**

**Chaiyut N. and Amornsakchai T.**

**High Strength Polyethylene Fibers  
from High Density Polyethylene/Organoclay Composites**

Siripan Chantrasakul  
and  
Taweechai Amornsakchai\*

Department of Chemistry  
Faculty of Science, Mahidol University  
Rama 6 Road, Phyathai  
Bangkok 10400, THAILAND

\* Corresponding author

Tel.: +66-2-441-9816 ext 1161

Fax.: +66-2-441-9322

E-mail address: sctam@mahidol.ac.th

### **Abstract**

High strength fibers were prepared from high density polyethylene (HDPE)/organically modified montmorillonite (OMMT) composites. OMMT was found to increase drawability of HDPE significantly. As a result of an increased drawability, fibers with much higher mechanical properties were obtained. The highest modulus and tensile strength obtained in the present study were 38 GPa and 1.7 GPa, respectively. Study of internal morphology suggests that the role of OMMT is to suppress a defect formation and allows the fiber to be drawn to higher draw ratio.

**Keywords:** polyethylene fiber; high strength; defect

## **1. Introduction**

Producing high modulus and high strength fibers from flexible polymers have been one of the challenges in polymer science and technology for a very long time. The polymer in focus is polyethylene due to its availability and very high theoretical modulus and strength. Strong polyethylene fibers have been produced by various drawing methods. These include solid state hot drawing [1, 2], solid state extrusion [3, 4], free growth [5], surface growth [6] and gel-spinning [7]. It has been shown that the mechanical properties depend on draw ratio achieved. Melt spinning is an attractive method although the modulus and strength of melt-spun and hot drawn fibers obtained are still much lower than that of gel-spun fiber. This is due primarily to the much lower molecular weight of the polymer employed in melt spinning [8, 9]. Others include the lower level of chain extension and also the formation of various types of defect within the fiber [10-16]. In recent years, polymer/organoclay composite has received a great deal of attention. A small amount of organoclay can significantly improve mechanical properties of the base polymer. This is presumably due to the very large aspect ratio of clay particles and the very high Young's modulus in the layer direction of clay particles, which has been estimated to be about 50 to 400 times higher than that of a typical polymer [17-21]. Most of researches on polymer/organoclay nanocomposite are on molded specimens. There is a very few reports on melt-spun fibers from nanocomposites [22-29]. The level of improvement in mechanical properties of these nanocomposite fibers varies depending on polymer and organoclay systems. The highest values achieved, however, are still quite low. In this communication, we report preliminary results of a novel approach to produce high strength fiber from polyethylene/clay composites by using solid state hot drawing. The level of mechanical properties achieved is much higher than that obtained from other nanocomposite fibers reported so far.

## **2. Experimental**

### **2.1 Materials**

HDPE with an MFI of 5.0 g/10 min grade 5000S produced by Bangkok Polyethylene, Thailand was used. Organoclay based on montmorillonite (OMMT), which is commercially available under the trade name 'Claytone' produced by Southern Clay Products, USA, was used.

## **2.2 Preparation of HDPE/OMMT composites**

The composites were prepared by melt-blending with a laboratory two-roll mill at 150-155°C. OMMT was found to dispersed homogeneously in the HDPE matrix.

## **2.3 X-ray characterisation**

Measurements of the interlayer spacing of the clay in the composites were carried out. The results (not shown) indicated that our HDPE/OMMT composites were of conventional type. Evidence for dispersed OMMT particles can also be seen from electron microscopy. No attempt was made to improve the degree of OMMT exfoliation at the moment since the composites already showed better drawability than the neat HDPE.

## **2.4 Spinning of HDPE/OMMT composites**

The composite was converted into continuous fiber using a Randcastle laboratory single crew extruder. The spinning temperatures were set at 140, 180, 190 and 220°C for zone 1, zone 2, zone 3 and die. Screw speed was set at 2 rpm. The as-spun fiber was allowed to cool in air. As-spun fiber with diameter of about 500  $\mu\text{m}$  was obtained. The as-spun fiber was drawn to different draw ratios in a hot glycerol bath set at 85°C.

## **2.5 Tensile properties measurements**

Tensile properties of the drawn fibers were measured at room temperature with an Instron universal tester (Model 5569) using sample gauge length of 10 cm and cross head speed of 5 cm/min. An average of 5 specimens was used for each fiber.

## **2.6 Scanning electron microscopy (SEM)**

To observe the internal morphology, the fiber was embedded in Kraton copolymer (Shell) and the surface was removed at low temperature with a glass knife in a microtome. The exposed surface was etched with permanganic reagent [30] for 2 hours at room temperature. Surface morphology of the etched specimen was observed with a JEOL (JSM-5410LV) scanning electron microscope operating at 20 kV with no specimen tilt.

### **3. Results and Discussion**

#### **3.1 Drawability of the HDPE/OMMT composites**

The maximum draw ratios achieved were found to be 25x, 25x, 30x and 35x for 0%, 1%, 3% and 6% OMMT respectively. It is clear that maximum draw ratios of HDPE/OMMT composite fibers are higher than that of the neat HDPE (5000S) and are dependent on the amount of OMMT.

#### **3.2 Tensile properties of HDPE/OMMT composite fibers**

Tensile properties of the drawn fibers are shown in Figure 1. It can be seen that modulus exhibits a unique relationship with draw ratio as that observed by Andrew and Ward [1] and Smith and Lemstra [7]. It can be also noticed that moduli of all fibers fall on the same line. Fiber with 6% OMMT displays the highest modulus approaching 40 GPa. Fibers with less OMMT have correspondingly lower moduli due to their lower draw ratios. These results suggest that OMMT loading have very small effect on modulus of the composite fibers provided the fibers were drawn to the same draw ratio. Like the modulus, the tensile strength initially increases linearly with the draw ratio. Tensile strength of all fibers also falls on the same line. At high draw ratio, however, differences in tensile strength between fibers begin to occur and the tensile strength tends to approach an upper limit depending on the amount of OMMT as shown in Figure 1 (b). Fiber with higher amount of OMMT shows higher tensile strength than that with lower amount of OMMT. Fiber with 6% OMMT shows the highest tensile strength up to 1.7 GPa at a draw ratio of 35X.

The fact that all fibers exhibit approximately the same modulus at the same draw ratio regardless OMMT content suggests that OMMT plays virtually no roll in reinforcing the fiber as might be expected from a composite model. However, an increase in maximum draw ratio coupled with higher tensile strength with increasing OMMT content indicates that OMMT plays an important roll in postponement of failure of the fiber. This can be seen in Figure 2 where stress-strain curves of 20X and 25X drawn fibers without and with 6% OMMT are displayed. Fibers with 6% OMMT can extend to a much larger strain than that without OMMT and hence higher tensile strength.

### 3.3 Longitudinal morphology of the fibers

The increase in failure strain observed prompted us to look at fiber's internal longitudinal morphology. The SEM micrographs are shown in Figure 3. As expected, there is a very clear change in internal morphology in the presence of OMMT. In general, the appearance of defect occurring in drawn fiber, called "Pisa" structures [15-16], can be expected at maximum ratio of polyethylene fibers. This structure is clearly seen in drawn HDPE fibers at the maximum draw ratio of 25X, as shown in Figure 3 (a). Such structure largely disappears from the fibers with OMMT. Instead "sheath-core" structure was observed for fibers with OMMT at their respective maximum draw ratios (Figures 3 (b)-(d)). Sheath is a layer of Pisa structure of HDPE and core consists of dispersed OMMT distributing in the HDPE fibril. Moreover, we have found that the thickness of the sheath decrease with increasing the amount of OMMT. The sheath thickness in HDPE/1% OMMT, HDPE/3% OMMT and HDPE/6% OMMT are around 20, 10 and 5  $\mu\text{m}$ , respectively.

The change in internal morphology shown above would suggest that the role of OMMT is to suppress defect formation in drawn fibers. It is proposed that defect suppression is achieved through OMMT dispersion, which acts as tiny stress concentrators evenly distributed in the composite fiber. These tiny stress concentrators would facilitate flowing of HDPE during drawing and result in higher maximum draw ratios. It is believed that this effect is similar to that observed in PVC/nanocalcium carbonate in which nanoparticles cause a dramatic change in failure mechanism of PVC from brittle to ductile [31]. The disappearance of defect in the drawn fiber also prevents premature failure of the fiber during tensile testing by causing the applied stress to distributed more evenly in the fiber structure.

### 3.4 Attainable strength

Ohta [32] has suggested the use of attainable strength for comparing fiber produced with different processing techniques. Since the fiber fails in brittle manner, the flaw theory of fracture proposed by Griffith [33] may be applied. According to the theory, tensile strength of a brittle solid is governed by cracks and is given by the following equation.

$$\sigma = mE^{1/2}$$

where  $\sigma$  and  $E$  correspond to tensile strength and modulus, and  $m$  is a proportional constant which is in reverse proportion to the square-root of crack size. Figure 4 illustrates the Griffith plot for drawn HDPE and HDPE/OMMT fibers. It can be seen that the slope,  $m$ , increases with increasing the amount of OMMT. The attainable strength at a theoretical modulus of 250 GPa predicted by the theory increases from 3.0 GPa for HDPE to 3.1, 3.2 and 4.7 GPa for HDPE with 1%, 3% and 6% OMMT, respectively. These results strongly suggest a much reduced crack size in the composite fibers.

#### 4. Summary

High strength polyethylene fiber with a modulus approaching 40 GPa and a strength of 1.7 GPa has been prepared from HDPE/OMMT composite. The increase in mechanical properties over neat HDPE is due to an increase in draw ratio and failure strain provided by the OMMT particles in the composite fiber. A significant increase in drawability was obtained even the composite was of conventional phase-separated type. Work is now underway to investigate the effect of degree of OMMT exfoliation on drawability of the composite fiber and also related mechanism.

#### Acknowledgement

Financial support of the research grant (RSA4580038) from The Thailand Research Fund is gratefully acknowledged.

#### References

1. Andrews JM, Ward IM. J Mater Sci 1970;5:411.
2. Capaccio G, Ward IM. Polymer 1975;16:239.
3. Perkins WM, Capiati NJ, Porter RS. Polym Eng Sci 1976;16:200.
4. Kanamoto T, Tsuruta A, Tanaka K, Takeda M, Porter RS. Macromolecules 1988;21:470.
5. Zwijnenburg A, Pennings AJ. Colloid Polym Sci 1975;253:452.
6. Zwijnenburg A, Pennings AJ. J Polym Sci, Polym Lett Ed 1976;14:339.
7. Smith P, Lemstra PJ. J Mater Sci 1980;15:505.
8. Smith P, Lemstra PJ, Pijpers JPL. J Polym Sci, Polym Phys Ed 1982;20:2229.
9. Hallam MA, Pollard G, Ward IM. J Mater Sci Lett 1987;6: 975.

10. Zhurkov SN, Zakrevskiy VA, Korsukov VE, Kuksenko VS. *J Polym Sci, A-2* 1972;10:1509.
11. Kuksenko VS, Ryskin VS, Betekhtin VI, Slutsker AI. *Int J Fract* 1975;11:829.
12. Jarecki L, Meier DJ. *J Polym Sci, Polym Phys Ed* 1979;17:1611.
13. Wu W, Black WB. *Polym Eng Sci* 1979;19:1163.
14. Amornsakchai T, Cansfield DLM, Jawad SA, Pollard G, Ward IM. *J Mater Sci* 1993;28:1689.
15. Amornsakchai T, Olley RH, Bassett DC, Al-Hussein MOM, Unwin AP, Ward IM. *Polymer* 2000;41:8291.
16. Amornsakchai T, Songtipya P. *Polymer* 2002;43:4231.
17. Wang Z, Wang H, Cates ME. *Geophysics* 2001;66:428.
18. Brune DA, Bicerano. *Polymer* 2002;43:369.
19. Luo JJ, Daniel IM. *Compos Sci Technol* 2003;63:1607.
20. Fornes TD, Paul DR. *Polymer* 2003;44:4993.
21. Manevitch OL, Rutledge GC. *J Phys Chem, B* 2004;108:1428.
22. Pavlikova S, Thomann R, Reichert P, Mulhaupt R, Marcincin A, Borsig E. *J Appl Polym Sci* 2003;89:604.
23. Siochi EJ, Working DC, Park C, Lillehei PT, Rouse JH, Topping CC, Bhattacharyya AR, Kumar S. *Composites: Part B* 2004;35:439.
24. Chang J, An YU, Kim SJ, Im S. *Polymer* 2003;44:5655.
25. Chang J, Kim SJ, Joo YL, Im S. *Polymer* 2004;45:919.
26. Chang J, An YU, Chul RS, Giannelis EP. *Polym Bull* 2003;51:69.
27. Zita M, Dirk K, Ralf T, Rolf M, Eberhard B, Anton M. *Polym Adv Technol* 2005;16:362.
28. Zita M, Eberhard B, Jaroslav L, Anton M, Pavol A. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem* 2005; A42:543.
29. Yoon KH, Polk MB, Min BG, Schiraldi DA. *Polym Int.* 2004;53:2072.
30. Olley RH, Bassett DC. *Polymer* 1982;23:1707.
31. Wu D, Wang X, Song Y, Jin RJ. *Appl Polym Sci* 2004;92:2714.
32. Ohta T. *Polym Eng Sci* 1983;23:697.
33. Griffith AA. *Phil Trans Roy Soc* 1920;A221:163.

## List of Figure Captions

- Figure 1 Tensile properties of HDPE/OMMT fibers drawn to different draw ratios: (a) modulus at 1% strain and (b) tensile strength.  $\text{+}$ : HDPE,  $\square$ : HDPE + 1%OMMT,  $\diamond$ : HDPE + 3%OMMT,  $\circ$ : HDPE + 6%OMMT.
- Figure 2 Stress-strain curves of HDPE ( $\bullet$ ,  $\blacktriangle$ ) compared with HDPE + 6%OMMT ( $\circ$ ,  $\triangle$ ) fibers drawn to draw ratios of 20X ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ ) and 25X ( $\bullet$ ,  $\circ$ ).
- Figure 3 SEM micrographs of longitudinal morphology of fibers drawn to their respective maximum draw ratios. (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.
- Figure 4 Relationship between tensile strength and square root of modulus.  $\text{+}$ : HDPE,  $\square$ : HDPE + 1%OMMT,  $\diamond$ : HDPE + 3%OMMT,  $\circ$ : HDPE + 6%OMMT. Extrapolations of the lines to theoretical modulus of 250 GPa (square root = 15.81) yields the predicted attainable strengths (see text).

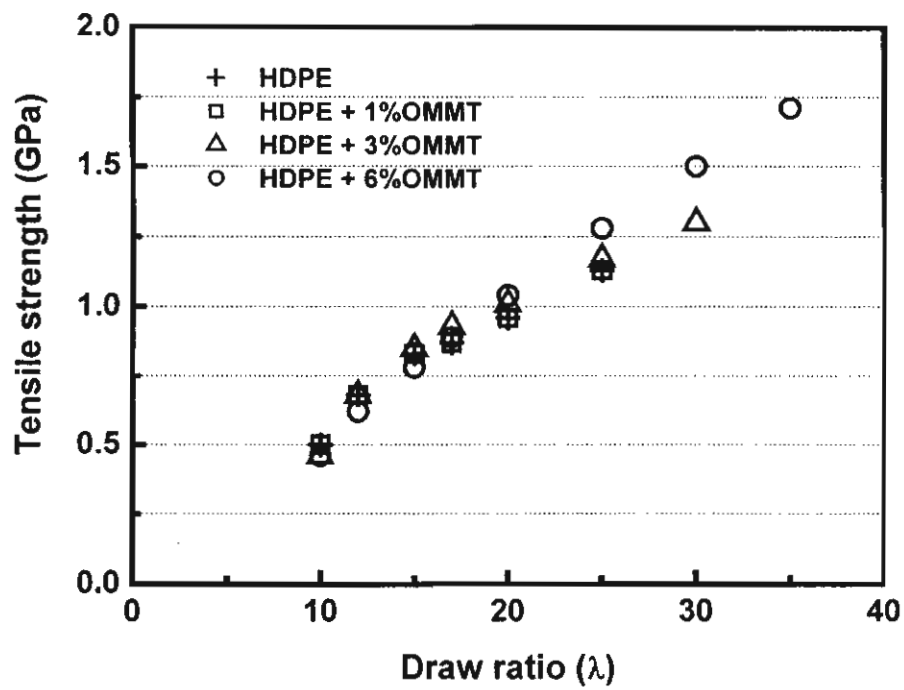
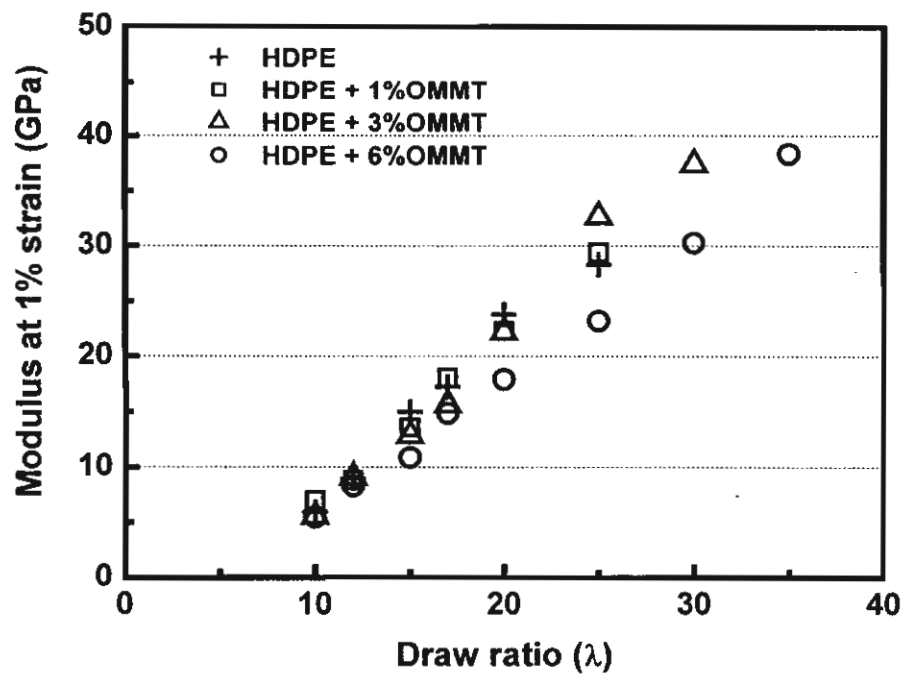


Figure1.

S. Chantrasakul and T. Amornsakchai

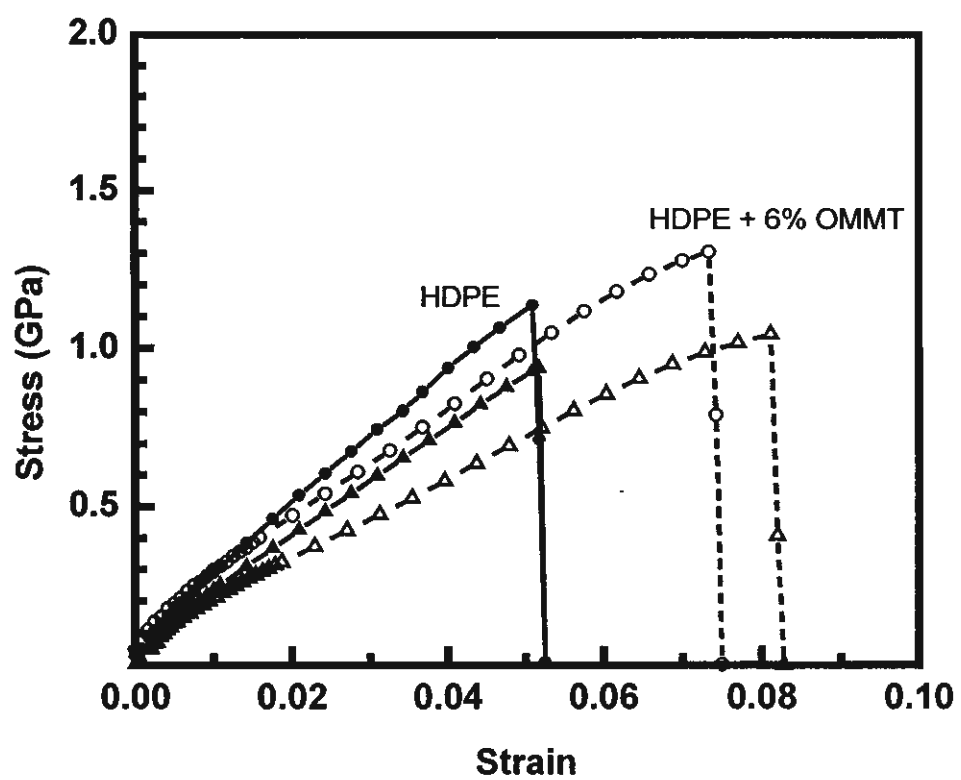


Figure 2.

S. Chantrasakul and T. Amornsakchai

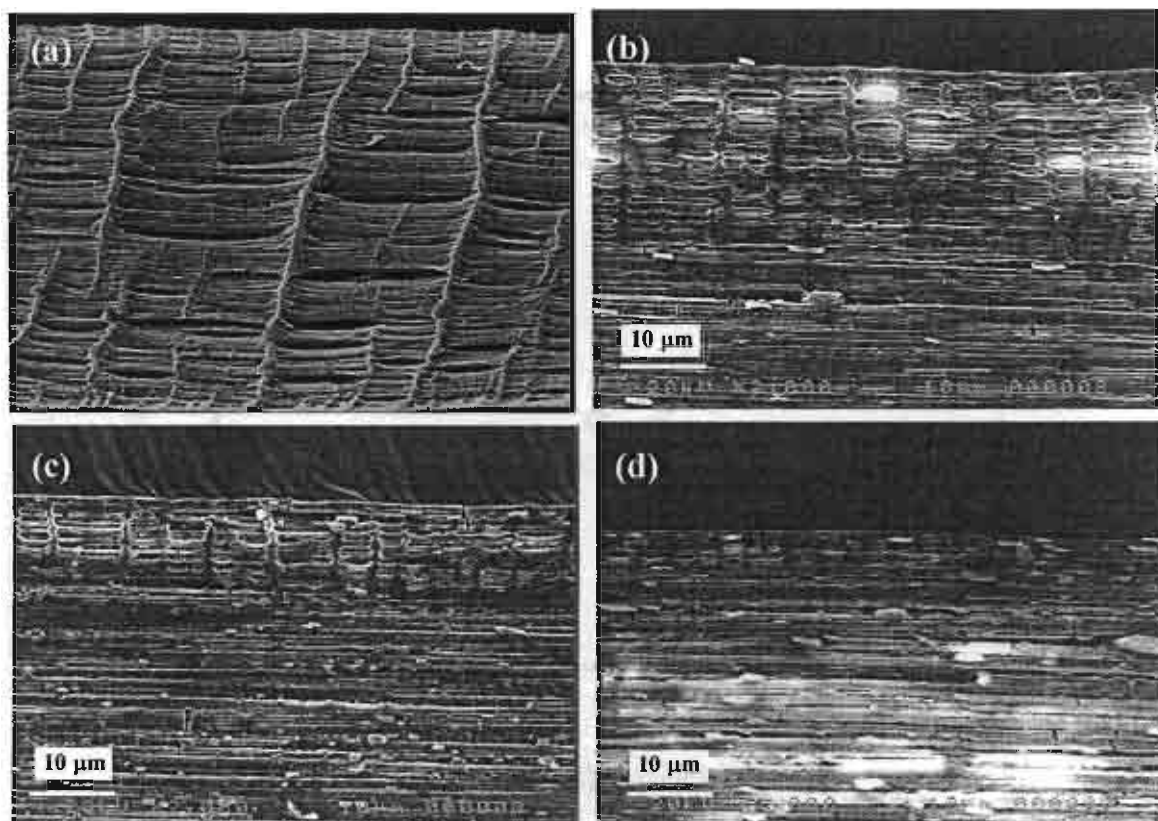
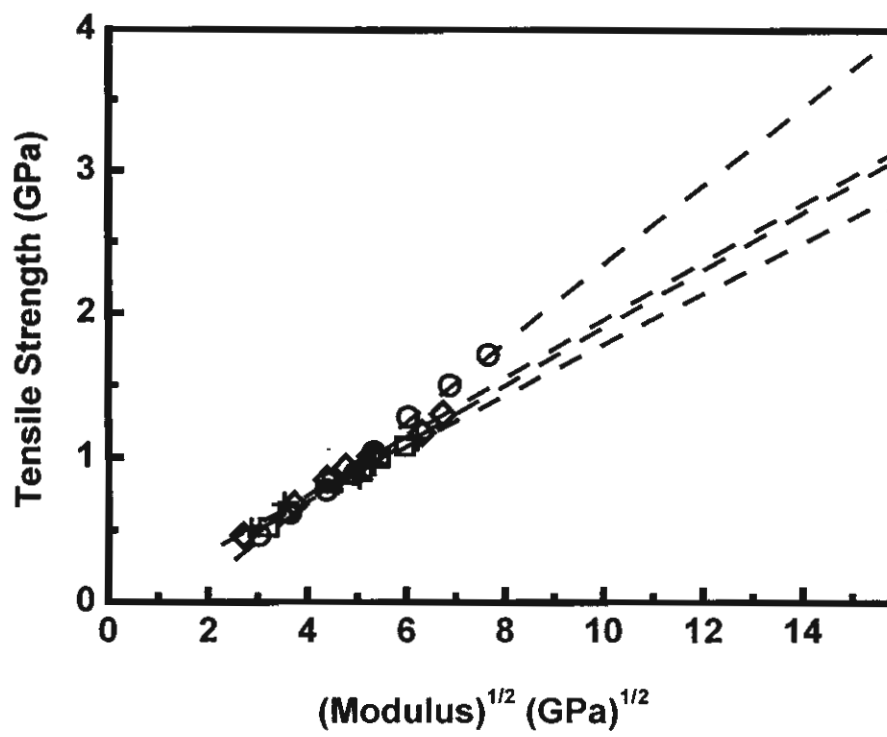


Figure 3.

S. Chantrasakul and T. Amornsakchai



**Figure 4**

**S. Chantrasakul and T. Amornsakchai**

Thesis  
Entitled

**A STUDY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/ORGANOCLAY  
COMPOSITE FIBRES: MECHANICAL PROPERTIES  
AND MORPHOLOGY**

*S. Chantrasakul*

Miss Siripan Chantrasakul  
Candidate

*T. Amornsakchai*

Assoc. Prof. Taweechai Amornsakchai  
Ph.D. (Polymer Physics)  
Major-Advisor

*S. Thanawan*

Lect. Sombat Thanawan,  
Ph.D. (Polymer Materials and  
Composites)  
Co-Advisor

*K. Sirisinha*

Assoc. Prof. Kalyanee Sirisinha  
Ph.D. (Polymer Technology)  
Chair  
Master of Science Programme  
in Polymer Science and Technology  
Faculty of Science

Prof. M. R. Jisnuson Svasti,  
Ph.D.  
Dean  
Faculty of Graduate Studies  
Mahidol University

Thesis  
Entitled

**A STUDY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/ORGANOCLAY  
COMPOSITE FIBRES: MECHANICAL PROPERTIES  
AND MORPHOLOGY**

was submitted to the Faculty of Graduate Studies, Mahidol University  
for the degree of Master of Science (Polymer Science and Technology)

on  
July 21, 2006

*S. Chantrasakul*

Miss Siripan Chantrasakul  
Candidate

*T. Amornsakchai*

Assoc. Prof. Taweechai Amornsakchai  
Ph.D. (Polymer Physic)  
Chair

*S. Thanawan*

Lect. Sombat Thanawan,  
Ph.D. (Polymer Materials and  
Composites)  
Member

*Ittipol J.M.*

Assoc. Prof. Ittipol Jangchud  
Ph.D. (Polymer Science)  
Member

Prof. M. R. Jisnuson Svasti,  
Ph.D.  
Dean  
Faculty of Graduate Studies  
Mahidol University

Prof. Amaret Bhumiratana,  
Ph.D.  
Dean  
Faculty of Science  
Mahidol University

**A STUDY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/ORGANOCLAY COMPOSITE FIBRES: MECHANICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY****SIRIPAN CHANTRASAKUL 4636551 SCPO/M****M.Sc. (POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)****THESIS ADVISORS: TAWEECHAI AMORNSAKCHAI, Ph.D.,  
SOMBAT THANAWAN, Ph.D.****ABSTRACT**

High density polyethylene (HDPE) can be drawn to produce high modulus and high strength fibres. There are two main processes to achieve such products. They are melt-spinning/hot drawing and gel-spinning processes. The former is suitable for melt processable polyethylene while the latter is for ultra high molecular weight polyethylene. The mechanical properties achieved by melt-spinning/hot drawing are restricted by the low molecular weight of polymer employed and also the formation of internal defects during drawing process. The modulus and ultimate strength of melt-spun/hot drawn fibres are still much lower than those of gel-spun fibres. Recently a very promising improvement in mechanical properties of polymer/organoclay, especially organically modified montmorillonite (OMMT), composites in moulded specimen have been reported. This has stimulated investigation of such improvement in composite fibres.

In this study, melt-spun/hot drawn HDPE/OMMT composite fibres have been developed. Attention is paid to the mechanical properties and morphology of the fibres. Composite fibres with various OMMT amounts were firstly prepared by simple direct melt blending. The composites were found to have phase-separated structure or microcomposite. These composites were then melt spun into fibres and subsequently hot drawn to produce highly oriented fibres. It was found that the presence of OMMT allowed the fibres to be drawn to higher maximum draw ratios. Preliminary mechanical properties and morphological results of such fibres were found to depend on the amount of OMMT. A significant improvement in tensile strength was obtained. Tensile strength as high as 1.7 GPa was obtained at 6 php OMMT content for 35X drawn fibre. Investigation of fine internal morphology suggested that the presence of clay platelets could suppress the formation of defects. The absence of defect therefore provided fibres with higher strength.

In order to investigate the effect of composite structure on drawing behaviour of composite fibres and also their mechanical properties, attempts were made to prepare exfoliated HDPE/OMMT composite. Two methods were employed. The first method was by introducing the compatibiliser, PE-g-MA, into the composite. The second was a solution method operated under high pressure and temperature known as solvothermal method. It was found that PE-g-MA can help dispersing clay platelets. X-ray results suggested that exfoliated structure was obtained. However, these composite fibres did not draw to very high draw ratios. Moreover, tensile strength of this composite fibre was much poorer than normal composite fibres. This was attributed to the low mechanical properties of PE-g-MA compatibiliser. For composite prepared by solvothermal method, although no improvement in drawability was achieved, mechanical properties of the fibres were very similar to those of normal composite fibres. It is suggested that the clay platelets may be too small to be effective in suppressing defect formation as in composites prepared by direct melt blending.

**KEY WORDS: POLYETHYLENES/ POLYMER ORGANOCLAY COMPOSITES**

92 P. ISBN xxx-xx-xxxx-x

**การศึกษาเส้นใยพอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูง/ออกาโนเคล คอมโพสิต: สมบัติเชิงกลและลักษณะพื้นฐาน  
วิทยา (A STUDY OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE/ORGANOCLAY  
COMPOSITE FIBRES: MECHANICAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY)**

**ศิริพรรณ จันทราสกุล 4636551 SCPO/M**

**วท.ม. (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์)**

**คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, Ph.D., สมบัติ ธนวันต์, Ph.D.**

**บทคัดย่อ**

พอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูงสามารถดัดแปลงเพื่อผลิตเป็นเส้นใยที่มีโมดูลัสและความแข็งแรงสูงได้ กระบวนการที่ใช้ผลิตเส้นใยสองวิธี วิธีแรกเป็นการเตรียมเส้นใยแบบหลอมเหลวและดึงยืดขณะร้อน (melt-spinning/hot drawing) ซึ่งมักใช้กับพอลิเอธิลีนที่สามารถผลิตเป็นเส้นใยได้ดีโดยการกระบวนการหลอมเหลว และวิธีที่สองคือ เจลสปินนิง (gel spinning) ซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสมกับพอลิเอธิลีนน้ำหนักโมเลกุลสูง จากการศึกษาพบว่าสมบัติเชิงกลของเส้นใยที่ได้ผลิตโดยวิธีหลอมเหลวและดึงยืดขณะร้อนถูกจำกัดโดยน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ และค่าพลาสมาที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิต ส่งผลให้ค่าโมดูลัสและความแข็งแรงสูงสุดของเส้นใยดังกล่าวมีค่าต่ำกว่าเส้นใยที่ผลิตโดยกระบวนการเจลสปินนิงอยู่มาก เมื่อไม่นานมานี้ได้มีรายงานพบว่า สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์/ออกาโนเคล คอมโพสิตที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยแม่แบบมีค่าเพิ่มสูงขึ้นมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในระบบที่ใช้มอนทอร์มิลโลไนท์ (montmorillonite) ดังนั้นแนวทางนี้จึงเป็นที่สนใจที่จะนำมาศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเส้นใยคอมโพสิต

สำหรับงานวิจัยนี้ เส้นใยพอลิเอธิลีนความหนาแน่นสูง/ออกาโนเคล คอมโพสิต ได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยมุ่งศึกษาทางด้านสมบัติเชิงกลและลักษณะพื้นฐานวิทยาของเส้นใย โดยในขั้นแรกเป็นการเตรียมเส้นใยคอมโพสิตที่มีปริมาณ OMMT ต่างกันโดยวิธีการหลอมเหลวโดยตรง (direct melt blending) คอมโพสิตที่ได้พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบการแยกเฟส (phase-separated structure) หรือที่เรียกว่าไมโครคอมโพสิต (microcomposite) จากนั้นจะนำไปเตรียมเป็นเส้นใยโดยกระบวนการหลอมเหลวและดึงยืดขณะร้อนเพื่อให้ได้เส้นใยที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลสูงต่อไป จากผลการศึกษาเบื้องต้นพบว่า OMMT ส่งผลให้เส้นใยคอมโพสิตยืดยาวมากขึ้น นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าสมบัติเชิงกลและลักษณะพื้นฐานวิทยาของเส้นใยคอมโพสิตขึ้นอยู่กับปริมาณของ OMMT ที่ใช้ และความแข็งแรงของเส้นใยเพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเส้นใยที่ได้จากระบบที่มีการเติม 6 phr OMMT สามารถดัดยืดยาวได้ถึง 35 เท่า และให้ค่าความแข็งแรงสูงถึง 1.7 GPa จากการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาภายในชี้ให้เห็นว่าออกาโนเคลสามารถลดการเกิดชั้นของค้ำหนึ่ภายในเส้นใยได้ ส่งผลให้เส้นใยมีความแข็งแรงสูงขึ้น

เพื่อศึกษาอิทธิพลทางโครงสร้างของคอมโพสิตที่มีผลต่อพฤติกรรมการดัดยืดยาวและสมบัติเชิงกลของเส้นใยคอมโพสิต จึงทำให้มีความพยายามที่จะเตรียม exfoliated HDPE/OMMT composite จากสองวิธี วิธีแรกคือ การใช้สารเชื่อมประสานระหว่างเฟส (compatibiliser) PE-g-MA และวิธีที่สองคือโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) ซึ่งเป็นการผสมในรูปของสารละลายโดยใช้ความร้อนและอุณหภูมิสูง จากการศึกษาพบว่า PE-g-MA สามารถช่วยให้ OMMT กระจายตัวได้ดี และจากผล X-ray แสดงให้เห็นว่า exfoliated HDPE/OMMT composite สามารถเตรียมได้จากวิธีนี้ แต่อย่างไรก็ตามเส้นใยคอมโพสิตที่ได้ไม่สามารถดัดยืดยาวมากขึ้น อีกทั้งความแข็งแรงของเส้นใยดังกล่าวมีค่าต่ำกว่าเส้นใยที่ได้จากไมโครคอมโพสิต ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากสมบัติเชิงกลที่ค่อนข้างต่ำของสารเชื่อมประสานระหว่างเฟส PE-g-MA สำหรับคอมโพสิตที่เตรียมโดยวิธีโซลโวเทอร์มอล ถึงแม้ว่าความสามารถในการดัดยืดยาวจะไม่เพิ่มขึ้น แต่สมบัติเชิงกลของเส้นใยที่ได้ค่อนข้างจะเหมือนกับเส้นใยที่ได้จากไมโครคอมโพสิต ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจาก OMMT ที่มีขนาดเล็กเกินไป จึงทำให้ไม่สามารถลดการเกิดชั้นของค้ำหนึ่ได้เช่นเดียวกับคอมโพสิตที่เตรียมจากการหลอมเหลวโดยตรง



### สถานการณ์ปัจจุบัน

ท่ามกลางการก่อการร้ายที่กำลังเกิดขึ้นทั่วโลก ไม่ว่าจะเป็นที่นิวยอร์ก ลอนดอน แบกแดด บานห์ หรือแม้กระทั่งสถานการณ์ที่กำลังเกิดขึ้นที่ภาคใต้ ซึ่งเป็นเหตุการณ์ที่โหดร้ายทารุณอย่างไม่เคยปรากฏมาก่อน ดังพระราชดำรัสของสมเด็จพระนางเจ้าฯ พระบรมราชินีนาถ ที่พระราชทานแก่คณะใต้ฉันทามัย ทวีปประเทศ เจ้าเฝ้าฯ ณ ศาลาดุสิตาลัย สวนจิตรลดา กรุงเทพฯ วันที่ 16 พฤศจิกายน 2547

ข้าพเจ้าตามเสด็จพระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวมากกว่า 30 ปี ไม่เคยพบเคยเห็นเหตุการณ์ โหดร้ายทารุณเช่นนี้เลย ..... ช่วยกันคิดว่า ควรจะหาอย่างไรบ้าง ที่พยายามที่จะช่วยชีวิตคนไทยประมาณ 300,000 คน ทางภาคใต้ ให้เขามีทางที่จะเข้ามาหาบิดาและได้มีชีวิตอยู่ ขอให้เขามีสิทธิที่จะมีชีวิตอยู่

การแก้ปัญหานี้ที่แท้จริงอาจจำเป็นต้องทำที่ระดับรากหญ้า และอาจต้องใช้ระยะเวลาที่ยาวนาน อย่างไรก็ตาม ในระหว่างนี้ การบรรเทาความสูญเสียแก่ชีวิตและทรัพย์สินอาจทำได้ด้วยการพัฒนาการป้องกันตัว และเกราะกันกระสุนก็เป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถพัฒนาขึ้นได้เองภายในประเทศ

### ลักษณะการใช้เกราะกันกระสุน

เกราะเป็นอุปกรณ์ที่ช่วยป้องกันอันตรายจากกระสุนหรืออาวุธแหลมคมได้ กระทรวงกลาโหม ได้แบ่งระดับภัยคุกคามจากกระสุนไว้ 6 ระดับ ตามมาตรฐานยุโรปกรณี กระทรวงกลาโหม ว่าด้วย แผ่นเกราะกันกระสุน (กมย.กน. 2/2547)

- ระดับ 1 กันกระสุนปืนพก .22 LR และ .380 ACP ได้
- ระดับ 2A กันกระสุนปืนพก 9 มม ลูเกอร์, .40 S&W และระดับ 1 ได้
- ระดับ 2 กันกระสุนปืนพก 9 มม ลูเกอร์, .357 แม็กนัม และระดับ 1 กับ 2A ได้
- ระดับ 3A กันกระสุนปืนพก 9 มม ลูเกอร์ ความเร็วสูง หรือ .44 แม็กนัม และระดับ 1, 2A กับ 2 ได้
- ระดับ 3 กันกระสุนปืนเล็กยาว (Rifle) 7.62 มม นาโต้ และระดับ 1, 2A, 2 กับ 3A ได้
- ระดับ 4 กันกระสุนจรวดเกราะขนาด .30 แลม M2 ของปืนเล็กยาว และระดับ 1, 2A, 2, 3A กับ 3 ได้

นอกจากนี้ การใช้เกราะยังมีลักษณะแบบอยู่กับที่ เช่น แท่น บั้ม กำแพง เป็นต้น หรือการใช้งานที่มีการเคลื่อนที่ เช่น บุคคล รถยนต์ เฮลิคอปเตอร์ เป็นต้น การใช้งานในลักษณะหลังนี้ จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องเลือกใช้วัสดุที่มีสมรรถนะสูงแต่น้ำหนักเบา การพัฒนาครั้งนี้จึงมีเป้าหมายเพื่อผลิตต้นแบบเกราะน้ำหนักเบา ที่ผ่านการทดสอบในระดับ 4 ตาม มาตรฐาน (กมย.กน. 2/2547) โดยคาดว่าจะสามารถส่งเสริมให้เกิดการผลิตเกราะหรือวัสดุที่ใช้ทำเกราะขึ้นในประเทศได้ในอนาคตอันใกล้

### วัสดุที่ใช้ทำเกราะ

การเลือกใช้เกราะให้เหมาะสมกับงาน จำเป็นต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ ได้แก่ สมรรถนะดี หรือมีความสามารถในการรับกระสุนที่มีอำนาจทะลุทะลวง น้ำหนักเบา ไม่เป็นภาระต่อการปฏิบัติงานของผู้นี้ และที่สำคัญคือ ราคาเหมาะสม การพัฒนาความสามารถในการผลิตเกราะขึ้นภายในประเทศ จำเป็นต้องสร้างองค์ความรู้เกี่ยวกับทางเลือกวัสดุที่เหมาะสม เนื่องจากวัสดุเซรามิกส์ โสหนะ และพอลิเมอร์ ต่างมีข้อดีและข้อด้อยต่างกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง พฤติกรรมการแตกร้าวที่เกิดขึ้นเมื่อได้รับการกระทบจากกระสุนที่มีความเร็วสูง

## โลหะ

(ดร. กฤษดา ประภากร ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)

โลหะที่ได้รับความนิยมที่นำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับกันกระสุนได้แก่ เหล็กกล้า อลูมิเนียมอัลลอย ซึ่งโลหะเหล่านี้เมื่อผ่านการอบชุบทางความร้อนแล้ว จะมีความแข็ง (hardness) และความแข็งแรง (strength) สูงขึ้นมาก ทำให้เกราะสามารถทนทานต่อการเจาะทะลุของหัวกระสุน และในขณะเดียวกัน ก็มีความเหนียว (ductility) และมีความสามารถในการรับแรงกระแทกสูง ทำให้เกราะสามารถ ยึดหยุ่นและทนต่อการกระแทกของหัวกระสุนได้

เหล็กกล้าถือเป็นตัวแทนของโลหะที่ใช้สำหรับกันกระสุนเนื่องจากมีราคาถูก แต่มีข้อเสียคือน้ำหนักมาก ปัจจุบันได้มีการกำหนดมาตรฐานของเหล็กกล้ากันกระสุนโดยเฉพาะ (Ballistic steel grade) เช่น MIL-A-12560 MIL-A-46100 และ MIL-A-46177 โดยมาตรฐานเหล่านี้ เป็นมาตรฐานทางการทหาร และเหล็กกล้าตามมาตรฐานนี้ก็จะนำไปสร้างพานะกันกระสุน หรือป้อมกันกระสุน ตารางที่ 1 และ 2 แสดงตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีและคุณสมบัติทางกลของ เหล็กกล้า MIL-A-12560 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีของเหล็กกล้า MIL-A-12560

| %C   | %Si     | %Mn | %P    | %S    | %Cr | %Ni | %Mo | %B    |
|------|---------|-----|-------|-------|-----|-----|-----|-------|
| 0.32 | 0.1-0.4 | 1.2 | 0.015 | 0.010 | 1.0 | 1.8 | 0.7 | 0.005 |
| max  | max     | max | max   | max   | max | max | max | max   |

ตารางที่ 2 ตัวอย่างคุณสมบัติทางกลของเหล็กกล้า MIL-A-12560

| Hardness<br>(HB) | Impact (Joules)<br>at -40°C | Yield Strength<br>(MPa) | Tensile Strength<br>(MPa) | Elongation<br>(%) |
|------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------|
| 350-430          | 20 min.                     | 800 min.                | 900-1350                  | 10 min.           |

นอกจากนี้ยังพบว่ามีความพยายามที่จะใช้เหล็กกล้าเกรดเชิงพาณิชย์ที่มีราคาไม่สูง และมีความแข็งแรงและความเหนียวปานกลาง นำมาผ่านกระบวนการชุบแข็งผิวแบบ Carburizing เพื่อให้ได้เหล็กที่มีชั้นความแข็งแรงเฉพาะที่ผิวแต่ยังคงสภาพเนื้อเหล็กไว้เช่นเดิม ทำให้ได้เหล็กกล้าที่มีความแข็งแรงสูงเฉพาะที่ผิวเพื่อต้านทานการเจาะของกระสุนและในขณะเดียวกันก็มีความเหนียวเพื่อดูดซับแรงกระแทกจากกระสุน

ในส่วนของอลูมิเนียมอัลลอยนั้น ได้ถูกนำมาใช้เป็นเกราะกันกระสุนเนื่องจากมีน้ำหนักเบาเมื่อเทียบกับเหล็ก แต่จะมีราคาถูกกว่าเหล็ก และความแข็งแรงน้อยกว่าเหล็ก อลูมิเนียมอัลลอยที่นิยมนำมาใช้ในระยะแรกคือ Aluminium-4.5% magnesium alloy เกรด 5083 ภายหลังได้มีการพัฒนา Aluminium-zinc-magnesium alloy เกรด 7017 7018 7020 และ 7039 เพื่อตอบสนองต่อความต้องการอลูมิเนียมอัลลอยที่มีความแข็งแรงสูงขึ้น ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีและคุณสมบัติทางกลของอลูมิเนียมอัลลอย ดังแสดงในตารางที่ 3 และ 4 ตามลำดับ

ตารางที่ 3 ตัวอย่างส่วนผสมทางเคมีของอลูมิเนียมอัลลอยที่นำมาใช้ทำเกราะกันกระสุน

| Alloy grade | %Zn       | %Mg | %Cu       | %Mn | %Cr  | %Zr       | %Al       |
|-------------|-----------|-----|-----------|-----|------|-----------|-----------|
| 5083        | 0.05 max. | 4.8 | 0.05 max. | 0.7 | 0.12 | 0.05 max. | remainder |
| 7017        | 5         | 2.5 | 0.1       | 0.3 | 0.17 | 0.13      | remainder |
| 7018        | 5         | 1.7 | 0.1       | 0.3 | 0.17 | 0.13      | remainder |
| 7020        | 4.5       | 1.2 | 0.1       | 0.3 | 0.17 | 0.13      | remainder |
| 7039        | 4.3       | 2.5 | 0.1       | 0.2 | 0.15 | 0.05 max. | remainder |

ตารางที่ 4 ตัวอย่างคุณสมบัติทางกลของอลูมิเนียมอัลลอยที่นำมาใช้ทำเกราะกันกระสุน

| Alloy grade | Yield strength (MPa) | Tensile strength (MPa) | Elongation (%) |
|-------------|----------------------|------------------------|----------------|
| 5083        | 290                  | 360                    | 9              |
| 7017        | 425                  | 485                    | 12             |
| 7018        | 380                  | 360                    | 13             |
| 7020        | 360                  | 400                    | 12             |
| 7039        | 400                  | 360                    | 12             |

Metal



## พอลิเมอร์

(รศ.ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล)

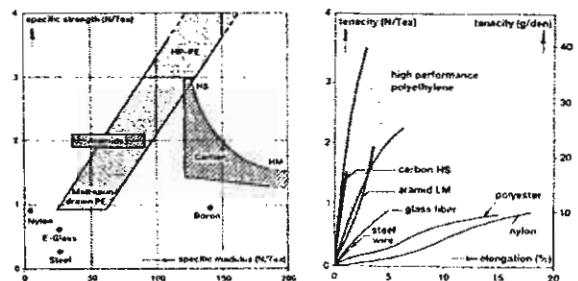
### เส้นใย

ในปัจจุบัน เส้นใยพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงสูงได้เข้ามามีบทบาทอย่างมากต่อการพัฒนาเกราะกันกระสุนแบบต่างๆ จนอาจกล่าวได้ว่าเป็นการปฏิวัติวิธีการทำเกราะกันกระสุน ตัวอย่างของเส้นใยเหล่านี้ คือ เส้นใยอารามิด เช่น เคฟลาร์ หรือ ทวารอน เส้นใยพอลิเอทิลีน เช่น ลเปคตรา หรือ ไคเนมา และเส้นใยโซลอน เส้นใยเหล่านี้ต้องใช้เทคโนโลยีที่สูงในการผลิต จึงทำให้มีราคาสูงมาก การพัฒนาเส้นใยขึ้นมาทดแทนโดยใช้วัสดุภายในประเทศจึงจำเป็นอย่างยิ่ง โดยเฉพาะในสถานการณ์ปัจจุบัน

เส้นใยที่เหมาะสมในการนำมาใช้ในงานเกราะกันกระสุน จะต้องมีความแข็งแรงจำเพาะ (specific strength) และมอดุลัสจำเพาะ (specific modulus) ที่สูง โดยสมบัติเหล่านี้ของเส้นใยต่าง ๆ แสดงดังในภาพที่ 1 ความแข็งแรงจำเพาะ และมอดุลัสจำเพาะของเส้นใยนั้น ขึ้นอยู่กับพฤติกรรมการยืดภายใต้แรงดึงของเส้นใย และเส้นใยที่ดี คือ เส้นใยที่ยืดตัวได้น้อย และต้องใช้แรงมากในการ ยืดเส้นใย ดังภาพที่ 1 (ขวา)

งานวิจัยในส่วนนี้ มุ่งที่จะพัฒนาเส้นใยพอลิเอทิลีนจากวัตถุดิบภายในประเทศ โครงสร้างที่ง่าย และเป็นระเบียบของพอลิเอทิลีน ทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถดัดแปลงได้ง่าย และสามารถตั้งให้เป็นเส้นใยที่มีความแข็งแรง และมอดุลัสสูงมากได้ ซึ่งความแข็งแรง และมอดุลัสของเส้นใยที่ได้นั้น อยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น เกร็ดของพอลิเอทิลีนที่ใช้ และตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการผลิตเส้นใย โดยในระยะแรกได้ตั้งเป้าหมายที่จะผลิตเส้นใยให้มีความแข็งแรงอยู่ในระดับประมาณ 1 GPa หรือ 1 N/tex และมอดุลัสประมาณ 25 GPa หรือ 25 N/tex ขึ้นไป และในระยะต่อไปจะทำการพัฒนาเส้นใยให้มีความแข็งแรง และมอดุลัสสูงขึ้นไปอีก

ภาพที่ 1 กราฟความแข็งแรงจำเพาะ (specific strength) และมอดุลัสจำเพาะ (specific modulus) ของเส้นใยชนิดต่าง ๆ (ซ้าย) และ พฤติกรรมการยืดภายใต้แรงดึงของเส้นใยเหล่านั้น (ขวา)

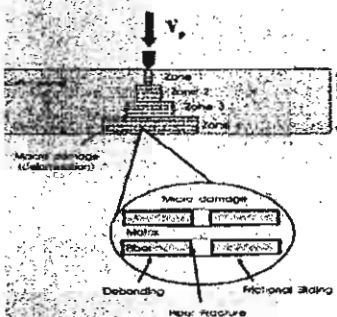


### คอมพอสิต

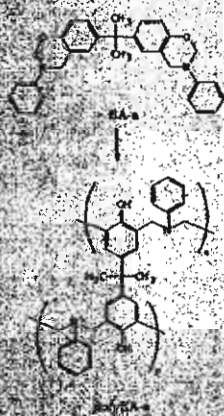
(รศ.ดร. ศราวุธ ริมตลิ่ง ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะ วิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

การออกแบบเกราะน้ำหนักเบาเพื่อให้มีระดับของการป้องกันที่สูงขึ้น (ด.ย. มาตรฐาน NIJ II-A หรือสูงกว่า) จำเป็นต้องออกแบบให้อยู่ในรูปวัสดุประกอบแต่งหรือคอมพอสิต ทั้งนี้เป็นที่ทราบกันดีว่าการใช้วัสดุสองชนิดรวมกันเพื่อผลิตเป็นวัสดุคอมพอสิตแม้วัสดุเริ่มต้นทั้งคู่อาจไม่สามารถกันกระสุนได้ หรือได้แต่อาจไม่คุ้มกัน หากทำเป็นคอมพอสิตก็จะสามารถเพิ่มระดับการป้องกันที่สูงขึ้นได้เนื่องจาก การทำเป็นวัสดุคอมพอสิตสามารถออกแบบให้มีกลไกการรับแรงและสลายพลังงานที่เพิ่มขึ้นได้มาก ด้วยเหตุนี้จึงเป็นที่มาของรายงานการใช้เส้นใย ในทางปฏิบัติอาจไม่สามารถทนการทะลุผ่านของ กระสุนได้ทันที (เช่นเส้นใย E-glass, S-glass, Nylon, หรือ graphite) แต่สามารถพัฒนาให้ เป็นเส้นใยเหล่านี้ร่วมกับพอลิเมอร์เมทริกที่เหมาะสม ทำให้ได้คอมพอสิตที่สามารถทำหน้าที่เป็นเกราะที่ดีได้ วัสดุคอมพอสิตจึงมีความสำคัญสูงในการออกแบบเพื่อผลิตเกราะน้ำหนักเบาสมรรถนะสูง

อย่างไรก็ดีในปัจจุบัน ความเข้าใจหรือ การพัฒนาเมทริกเพื่อออกแบบให้มีคุณลักษณะที่เหมาะสมกับเส้นใยกันกระสุนยังมีน้อยมาก อันอาจเนื่องจากข้อจำกัดด้านสมบัติเมทริกที่ใช้ส่วนใหญ่ในปัจจุบัน ที่ไม่สามารถดัดแปรให้มีสมบัติที่เหมาะสมกับเส้นใยที่ใช้ได้ (lack of tailor-made property) ทำให้เกราะกันกระสุนที่ได้อาจไม่ใช่วัสดุคอมพอสิตที่มีสมรรถนะที่สูงเท่าที่ควรจะเป็น ส่งผลทำให้เกราะคอมพอสิตกันกระสุนที่ได้มีความหนา น้ำหนัก รวมถึงต้นทุนการผลิตที่อาจสูงกว่าความเป็นจริง ทั้งนี้จากงานวิจัยที่ผ่านมาไม่นานนี้พบว่าเรซินชนิดใหม่ประเภทเบนซอกซาซินเรซิน (ภาพที่ 3) นอกจาก จะสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย รวดเร็ว และปลอดภัย มีความสมบัติด้านการขึ้นรูป สมบัติทางกล และทางความร้อนที่โดดเด่นเมื่อเทียบกับเรซินส่วนใหญ่ที่ใช้ในทางการค้าในปัจจุบันแล้ว ยังมีพบว่า มีคุณสมบัติสำคัญในการดัดแปรร่วมกับเรซินหรือพอลิเมอร์อื่นๆ ได้อย่างหลากหลายและให้สมบัติการใช้งานที่กว้างขวางรวมทั้งสามารถปรับสมบัติให้เหมาะสมกับสารเติมต่างๆ ได้ดี และมีความเป็นไปได้สูงในการพัฒนาเพื่อเป็นเมทริกที่เหมาะสมกับเส้นใยต่างๆ เพื่อพัฒนาเป็นเกราะกันกระสุนน้ำหนักเบาสมรรถนะสูง



ภาพที่ 2 แนวโน้มการพดลเมื่อรับแรงกระทำกับแรง (load/impact) แสดงให้เห็นถึงกลไกการพดลที่นำไปสู่การแตกหักของเส้นใย



ภาพที่ 3 โครงสร้างของเรซินเบนซอกซาซินเรซิน

## เซรามิกส์

(ดร.กุลจิรา สุจิโรจน์ Ceraparts Group, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)

เซรามิกส์มีจุดเด่นที่เป็นวัสดุเบาและแข็ง จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ ในการเพื่อเพิ่มระดับการป้องกันภัยคุกคามของเกราะกันกระสุน การใช้เซรามิกส์เป็นด้านที่รับกระสุน จะทำให้กระสุนแตกออกเป็นชิ้นเล็ก และกระจายแรงช็อกในวงกว้าง เซรามิกส์ที่ดี ควรจะแตกเป็นเสี่ยงๆ แต่จำกัดพื้นที่อยู่ในบริเวณที่กำหนดได้ และอยู่ในชั้นเซรามิกส์เท่านั้น ส่วนพอลิเอทิลีนคอมพอสิต และ/หรือโลหะด้านหลัง จะทำหน้าที่รับแรงกระแทกที่เหลือ และช่วยป้องกันสะเก็ดของเซรามิกส์และสะเก็ดของกระสุนปืนที่แตกจากการกระแทก

จากการที่ความสามารถในการรับกระสุนได้หลายๆ นัด จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการจำกัดพื้นที่การแตกของแผ่นเซรามิกส์ ขนาดของแผ่นเซรามิกส์ที่ใช้จึงมักได้รับการออกแบบให้เล็กที่สุดเท่าที่จะรับแรงที่แต่ละระดับภัยคุกคามได้ และรูปร่างที่เหมาะสมมักจะเป็นรูปหกเหลี่ยมดังตัวอย่างในภาพที่ 4

ตารางที่ 5 ได้เปรียบสมบัติของแก้วเทียบกับตัวอย่างเซรามิกส์ที่มีสมบัติเด่นดังที่กล่าวข้างต้น จะเห็นได้ว่าแก้วไม่เหมาะที่จะใช้เป็นเกราะกันกระสุนเนื่องจากมีค่าความแข็งและความแข็งแรงต่ำมาก ในขณะที่ ซิลิคอนคาร์ไบด์และอลูมินาเป็นวัสดุที่น่าสนใจในแง่ของความหนาแน่นและความแข็งแรง โดยหากกล่าวได้ว่า อลูมินาเหมาะกับการใช้งานเกราะทั่วไป ส่วนซิลิคอนคาร์ไบด์เหมาะกับการใช้งานที่ต้องการรับภัยคุกคามที่ระดับสูงขึ้นและจำเป็นต้องมีน้ำหนักที่เบาลง เนื่องจากปัจจัยราคาที่สูงขึ้น

ตารางที่ 5 ลักษณะเฉพาะและราคาเปรียบเทียบของเซรามิกส์ที่เป็นตัวเลือกในการใช้งานกันกระสุน

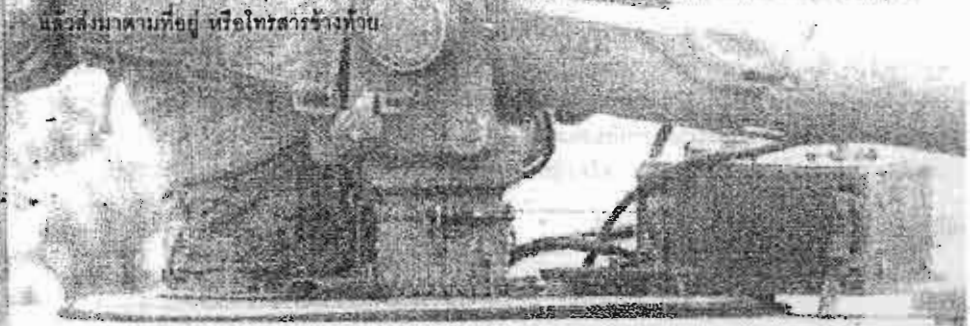
| วัสดุ                                     | ความหนาแน่น<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | ความแข็งวิกเกอร์<br>Hv (kg/mm <sup>2</sup> ) | ความแข็งแรง<br>$\sigma_t$ (MPa) | ปัจจัยราคา<br>Price factor |
|-------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| แก้ว                                      | 2.5                                 | 550                                          | 45                              | 1                          |
| อลูมินา (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 3.8                                 | 1530                                         | 360                             | 10                         |
| ซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC)                     | 3.2                                 | 2600                                         | 400                             | 50                         |

กลุ่มเซราฟรท์ ได้ทำการประมวลและพัฒนาต่อยอด เทคโนโลยีการผลิตเซรามิกส์โดยการอัดแบบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเซรามิกส์ชนิดอลูมินา ซึ่งเป็นเทคโนโลยีที่มีความลงตัว ทั้งด้านความต้องการจากการใช้งานที่หลากหลายในอุตสาหกรรมต่างๆ และด้านศักยภาพความสามารถในการผลิตเซรามิกส์ที่มีอยู่ภายในประเทศ ดังที่ได้แสดงรายละเอียดไว้ใน <http://www.mtec.or.th/th/research/ceraparts/>

นอกจากนี้ กลุ่มฯ ยังได้ทำการวิจัยพัฒนาอย่างต่อเนื่อง ทั้งด้านวัสดุ (เช่น ซิลิคอน คาร์ไบด์ ซิลิคอนไนไตรด์ เป็นต้น) ด้านกระบวนการผลิต และการพัฒนาผลิตภัณฑ์ ซึ่ง โครงการพัฒนาเกราะแข็งน้ำหนักเบาจากวัสดุภายในประเทศ\* นี้ เป็นอีกโครงการหนึ่ง ที่น่าจะช่วยให้เกิดการใช้ประโยชน์ด้านการผลิตที่สอดคล้องกับศักยภาพและความต้องการในประเทศได้อย่างรวดเร็ว ประหยัด และยั่งยืน

ปัจจุบัน กลุ่มฯ มีความพร้อมที่จะเป็นแหล่งเทคโนโลยีการผลิตผลิตภัณฑ์อลูมินาเซรามิกส์ และได้ให้บริการหลายรูปแบบ ทั้งการให้คำปรึกษาระบบงาน การผลิตต้นแบบ และการผลิตระดับโรงงานเพื่อทดสอบตลาด ผู้สนใจสามารถสอบถามรายละเอียดเกี่ยวกับกลุ่มเซราฟรท์และบริการทั้งหมดได้โดยการส่ง e-mail มาที่ [ceraparts@mtec.or.th](mailto:ceraparts@mtec.or.th) หรือ กรอกแบบขอรับบริการ ซึ่งสามารถ download ได้จาก [http://www.mtec.or.th/th/research/ceraparts/docs/CG\\_CR\\_01.pdf](http://www.mtec.or.th/th/research/ceraparts/docs/CG_CR_01.pdf) แล้วส่งมาตามที่อยู่ หรือโทรสารร่วมด้วย

ภาพที่ 4  
แผนผังการจัดเรียงแผ่นอลูมินาหกเหลี่ยม  
เพื่อการใช้งานในเกราะกันกระสุน



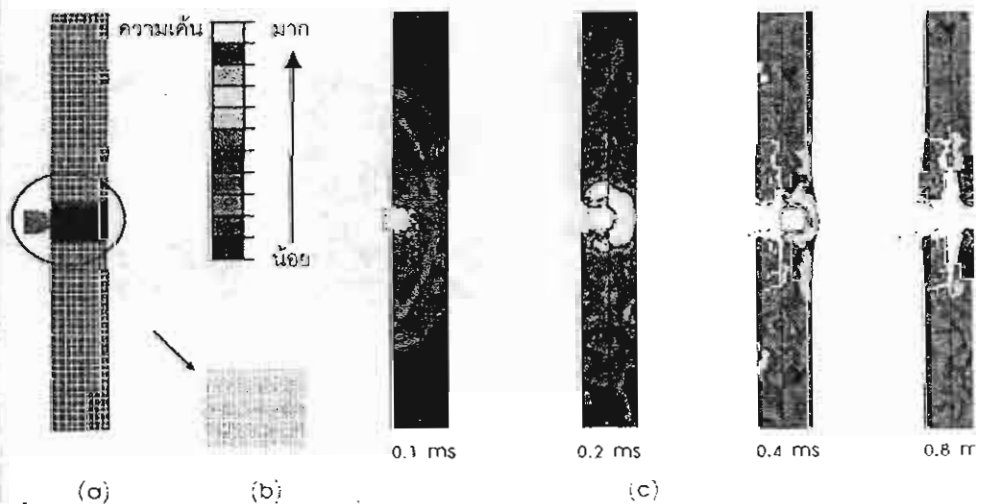
### การออกแบบเกราะ

(ดร.บุรุษ รัตนกุล, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ และ

ผศ.ดร.กฤษณี มณีรัตน์ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

ในปัจจุบันการวิจัยเพื่อศึกษาและพัฒนาผลิตภัณฑ์โดยส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยการทำาทดลองจริงควบคู่ไปกับการจำลองแบบเชิงตัวเลข โดยมีพื้นฐานของทฤษฎีทางวิทยาศาสตร์และการจำลองแบบทางคณิตศาสตร์ที่มีอยู่และเป็นที่ยอมรับ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการทำนายลักษณะการทำงานของผลิตภัณฑ์ได้โดยไม่ต้องทำการทดลองจริง ซึ่งจะช่วยลดทั้งเวลาและค่าใช้จ่ายในการทำาทดลอง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่ทำาทดลองนั้นกระทำได้ยากและใช้ต้นทุนสูง อีกทั้งสามารถนำไปเป็นแนวทางการออกแบบและพัฒนาผลิตภัณฑ์เพื่อลดกระบวนการลองผิดลองถูกในด้านการศึกษา ปรับเปลี่ยนหรือหาค่าที่เหมาะสมที่สุดของตัวแปรในการออกแบบและผลิต เพื่อที่จะสามารถกำหนดปัจจัยที่สำคัญในการออกแบบและกระบวนการผลิตที่มีต่อคุณสมบัติต่างๆของผลิตภัณฑ์ที่สนใจได้

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการจำลองแบบเชิงตัวเลขด้วยระเบียบวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ ประกอบกับการทดลองจริงตามมาตรฐานเพื่อเป็นแนวทางในออกแบบเกราะให้มีสมบัติที่ต้องการ คือ มีสมรรถนะดี น้ำหนักเบา และราคาเหมาะสม โดยจะเลือกหาแบบจำลองและลักษณะการเสียหายที่เหมาะสมกับประเภทของวัสดุต่างๆ มาใช้ แล้วเปรียบเทียบความแม่นยำของการจำลองแบบกับผลการทดลองยิงจริงแบบเชิงคุณภาพ โดยจะทำการจำลองภายใต้สภาวะแบบสถิตหรือกึ่งสถิตก่อน ต่อจากนั้นจึงจะขยายผลไปสู่สภาวะแบบพลวัต ซึ่งจะนำไปสู่การคำนวณในสภาวะชีพะสำหรับการจำลองความเสียหายของเกราะจากการปะทะของกระสุนที่มีความเร็วสูง



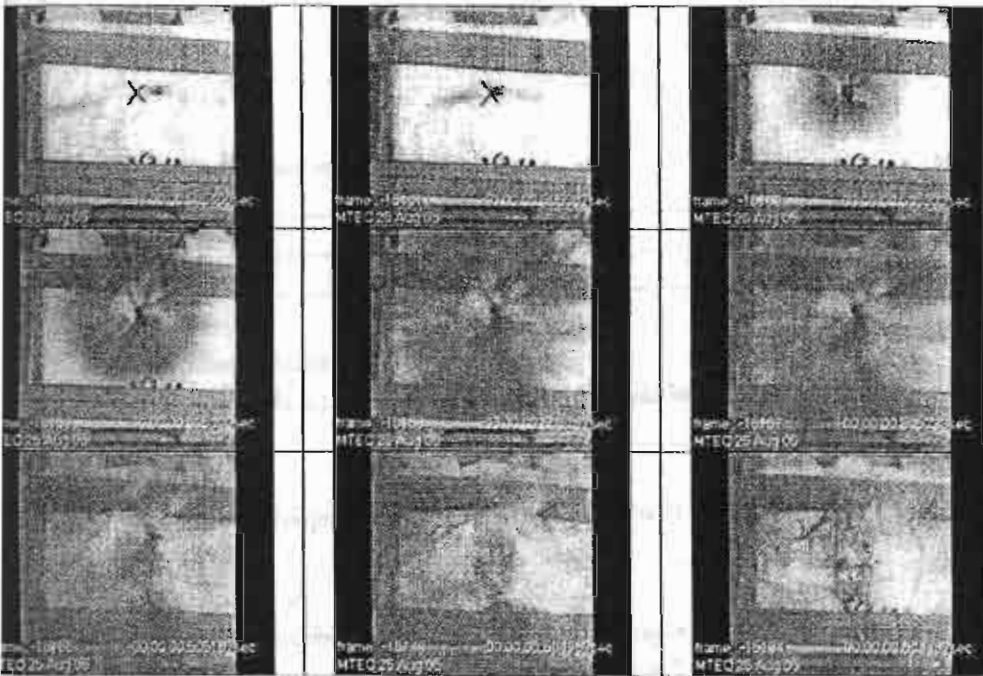
ภาพที่ 5 ตัวอย่างผลการจำลองเบื้องต้นของการยิงลูกกระสุนด้วยความเร็วสูง

ตัวอย่างผลการจำลองเบื้องต้นของการยิงลูกกระสุนด้วยความเร็วสูง เข้าปะทะเกราะซึ่งประกอบด้วยแผ่นเซรามิกส์ (ด้านซ้าย) บนแผ่นโลหะที่มีความแข็งแรงสูง (ด้านขวา) โดยภาพที่ 5a แสดงให้เห็นถึงขนาดของการแบ่งย่อยโดเมน (mesh) ที่มีการออกแบบให้ละเอียดเพียงพอเพื่อผลการคำนวณที่ถูกต้อง โดยเฉพาะในบริเวณที่จะมีการกระแทกของกระสุน (ภาพที่ 5b) ภาพที่ 5c เป็นการแสดงให้เห็นความเค้น (stress) ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการปะทะของกระสุน โดยจะเห็นได้ว่าแผ่นเซรามิกส์มีการแตก กระจัดตัวและเริ่มหลุดเป็นชิ้นๆ เมื่อเวลาผ่านไป ส่วนแผ่นโลหะมีการยุบตัวเนื่องจากแรงกระแทกของกระสุน จนกระทั่งความเค้นเฉือนมีค่ามากพอ (บริเวณที่มีความเค้นสีแดง) ที่จะเฉือนชิ้นส่วนโลหะให้หลุดออกมาพร้อมกระสุน ถึงแม้ว่าผลการจำลองเบื้องต้นนี้ยังมีข้อจำกัดจากสมมุติฐานทางการคำนวณอยู่บ้าง เช่น การยึดตัวกันของวัสดุทั้ง 2 ประเภท คุณสมบัติเชิงกลของวัสดุที่อัตราความเครียดสูง (high strain rate) หลักเกณฑ์การนิรูปร่างของวัสดุ แต่ผลที่ได้สามารถนำไปช่วยในการออกแบบเพื่อผลิตชิ้นงานในการทดสอบยิงจริง และเป็นแนวทางในการพัฒนาแบบจำลองที่แม่นยำมากขึ้น

## ผลการทดสอบเบื้องต้น

ผลการทดสอบอิงจากภาพถ่ายความเร็วสูง (ด้วยความร่วมมือกับสถาบันหมวกนิรภัย มหาวิทยาลัยศิลปากร) ทำให้สามารถบันทึกภาพการเคลื่อนที่ของกระสุนและผลของแรงปะทะกับชิ้นงานได้โดยละเอียด ดังแสดงในภาพที่ 6 ซึ่งข้อมูลเหล่านี้จะได้รับการวิเคราะห์เพื่อทำแบบจำลองการยิงต่อไป

การทดสอบครั้งนี้ได้แสดงให้เห็นว่า การจัดเรียงวัสดุให้เหมาะสมกับระดับแรงกระแทกของกระสุนแต่ละระดับ จะช่วยให้สามารถออกแบบเกราะแข็งน้ำหนักเบาที่เหมาะสมกับการใช้งานได้ ซึ่งเห็นได้ว่า คอมโพสิตที่เหมาะสมสำหรับการยิงระดับ 3A(9mm), SS109, และ 3(7.62) ควรมีน้ำหนักต่อพื้นที่ไม่น้อยกว่า 3.5, 4.0, และ 7.5 (g/cm<sup>2</sup>) ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม อย่างไรก็ดี คณะผู้วิจัยยังต้องทำการทดลองเพิ่มเติม เพื่อปรับปรุงสมรรถนะของเกราะแข็งให้สามารถรับแรงได้ในระดับ 3 ขึ้นไป โดยคำนึงถึงน้ำหนัก ราคา และความสามารถในการผลิตได้เองภายในประเทศเป็นหลัก



ภาพที่ 6

ตัวอย่างภาพนิ่งแสดงผลจากการยิงเกราะประกอบจากอลูมิเนียมและโลหะที่ระดับ 3 ด้วยกระสุนเจาะเกราะขนาด 7.62 ซึ่งผลการยิงปรากฏว่าเกราะไม่ทะลุ



กิจกรรมประเภท

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ศาสตราจารย์นายแพทย์วีระ กลานติกุล สถาบันหมวกนิรภัย มหาวิทยาลัยศิลปากร และ น.ท.บุญศิลป์ กุลศิริพฤกษ์ ร.น. ฝ่ายทดสอบทางซีปนวิธียุทธศาสตร์การอุตสาหกรรมป้องกันประเทศ และพลังงานทหาร ที่ได้ให้ความร่วมมือทางเทคนิค ในการทดสอบทางซีปนวิธียุทธศาสตร์การอุตสาหกรรมป้องกันประเทศเป็นอย่างดี และขอขอบคุณ พลตรี ดร. วีระ พลวัฒน์ ที่ได้ให้คำแนะนำและเป็นพี่ปรึกษาให้แก่คณะผู้วิจัย

### ข้อมูลจากผู้มีส่วนเกี่ยวข้อง

เพื่อให้การพัฒนากระถางครั้งนี้บรรลุวัตถุประสงค์ในการผลิตกระถางที่เหมาะสมกับศักยภาพและการใช้งานภายในประเทศอย่างแท้จริง ข้อมูลจากภาคส่วนต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นภาครัฐ ภาคเอกชน ภาคประชาชน กลุ่มผู้ผลิตวัสดุ ผู้ประกอบการ ผู้ใช้งาน และผู้มีส่วนเกี่ยวข้อง จะเป็นประโยชน์ต่อคณะผู้วิจัยเป็นอย่างยิ่ง

ท่านที่มีข้อมูล หรือ ข้อเสนอแนะ กรุณากรอกแบบสอบถามแล้วส่งมาได้ที่งานที่อยู่ด้านล่างนี้  
ภายในวันที่ 30 มิถุนายน 2549

ดร.กุลจิรา ลุจิโรจน์ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ 114 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถ.พหลโยธิน  
ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120 โทรศัพท์ 0-2564-6447 E-mail kuljiras@mtec.or.th

## การพัฒนากระถางกันกระสุนจากวัสดุภายในประเทศ

พบบทความเกี่ยวกับการพัฒนากระถางเป็นบ้านเก็บยาจากวัสดุภายในประเทศ

### 1. ข้อมูลเบื้องต้นของผู้ตอบแบบสอบถาม

ชื่อ \_\_\_\_\_  
ที่อยู่ \_\_\_\_\_  
โทรศัพท์ \_\_\_\_\_ โทรศัพท์ \_\_\_\_\_ e-mail \_\_\_\_\_

### 2. ข้าพเจ้ามีส่วนเกี่ยวข้องกับกระถางกันกระสุนคือ

☐ หน่วยงานการ (ต่อข้อ 3.) ☐ ผู้ใช้งาน (ต่อข้อ 3.) ☐ ผู้ผลิตวัสดุ (ต่อข้อ 4.) ☐ ผู้ประกอบกระถาง (ต่อข้อ 5)  
อื่นๆ (โปรดระบุ) \_\_\_\_\_

### 3. โปรดเรียงลำดับความสำคัญระดับภัยคุกคาม\* ของกระถางที่ต้องการ (1 หมายถึงต้องการมากที่สุด)

\_\_\_\_\_ 1 \_\_\_\_\_ 2A \_\_\_\_\_ 2  
\_\_\_\_\_ 3A \_\_\_\_\_ 3 \_\_\_\_\_ 4

ปริมาณความต้องการใช้ต่อปี \_\_\_\_\_ คิดเป็นมูลค่า \_\_\_\_\_ บาท

### โปรดเรียงลำดับความสำคัญคุณลักษณะของกระถางที่ต้องการ (1 หมายถึงต้องการมากที่สุด)

\_\_\_\_\_ น้ำหนักเบา \_\_\_\_\_ ความสบายเมื่อสวมใส่ \_\_\_\_\_ ราคา  
\_\_\_\_\_ ป้องกันกระสุนได้หลายนัด \_\_\_\_\_ ถอด-ประกอบได้  
\_\_\_\_\_ ทนความชื้น \_\_\_\_\_ อื่น ๆ (+โปรดระบุ) \_\_\_\_\_

### 4. วัสดุที่ บริษัท/หน่วยงาน ของข้าพเจ้าผลิตอยู่ คือ \_\_\_\_\_ กำลังการผลิตต่อปี \_\_\_\_\_ คิดเป็นมูลค่า \_\_\_\_\_ บาท

### 5. ผลิตภัณฑ์ที่ บริษัท/หน่วยงาน ของข้าพเจ้าผลิตอยู่คือ

☐ กระถางบุคคล ☐ รถหุ้มกระถาง ☐ อื่นๆ (โปรดระบุ) \_\_\_\_\_

กำลังการผลิตต่อปี \_\_\_\_\_ คิดเป็นมูลค่า \_\_\_\_\_ บาท

วัสดุที่ บริษัท/หน่วยงาน ของข้าพเจ้าต้องนำเข้าจากต่างประเทศ คือ \_\_\_\_\_

ปริมาณความต้องการใช้ต่อปี \_\_\_\_\_ คิดเป็นมูลค่า \_\_\_\_\_ บาท

### 6. ข้อเสนอแนะ \_\_\_\_\_

☐ ยินดีให้เผยแพร่ข้อมูล \_\_\_\_\_ ยินดีให้เผยแพร่ข้อมูลในภาพรวมเท่านั้น ☐ กรุณาเก็บข้อมูลเป็นความลับ