19 JUN 2002

LIBRARY AND INFORMATION CENTER
MAHIDOL UNIVERSITY

A STUDY OF DEFECT FORMATION IN HIGHLY DRAWN HIGH DENSITY POLYETHYLENES

PONUSA SONGTIPYA

With compliments
of
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2002

ISBN 974-04-1448-6

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

TH
P818s
2002
c.2

Copyright by Mahidol University

4236718SCPO/M : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY; M.Sc. (POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY)
KEY WORDS : POLYETHYLENES/ LONGITUDINAL MORPHOLOGY/ PISA STRUCTURE

PONUSA SONGTIPYA : A STUDY OF DEFECT FORMATION IN HIGHLY DRAWN HIGH DENSITY POLYETHYLENES. THESIS ADVISORS : TAWEECHAI AMORNSAKCHAI, Ph.D., SAUVAROP LIMCHAROEN, Ph.D. , SOMBAT THANAWAN, Ph.D. 99p. ISBN 974-04-1448-6

It is generally known that drawing of polymers, especially those with semicrystalline nature, can improve the 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 that of theoretically predicted. Therefore the characterisation of internal structure becomes important in understanding the mechanical behaviour 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 longitudinal morphology of highly drawn high density polyethylenes which had been drawn close to their breaking points. Attempt is made to understand the development and characteristic of such structure.

Three grades of HDPEs with different molecular weights were used. Two different initial morphologies were obtained by quenching and slow cooling from the melt. The samples were drawn at 75°C close to their breaking points and their longitudinal morphologies were examined under SEM after etching. Two types of defects were observed. These were structures containing a large number of parallel longitudinal etched pockets laid in the regions between almost parallel continuous transverse bands or "Pisa" structure and transverse cracks. The appearance of these defects was found to correlate with molecular weight and thermal history of the samples. For all quenched samples, both "Pisa" structure and transverse cracks were observed. The number of transverse cracks was found to increase with increasing molecular weight. Apparently, the transverse cracks, which were thought to limit the drawing to high draw ratio, can be retarded by drawing at a higher temperature (100°C). This suggested that the formation of transverse cracks related to chain mobility and drawability of the materials. The "Pisa" structure was found to disappear from slowly cooled low molecular weight samples. For slowly cooled high molecular weight samples, the "Pisa" structure became less salient. It was suggested that the formation of "Pisa" structure was determined by molecular entanglement. For samples drawn at 75°C an drawn again at room temperature, the "Pisa" structure was developed only in low molecular weight and quenched samples. For high molecular weight with high entanglements, mobility and drawability decreased and "Pisa" structure did not occur. For slowly cooled low molecular weight samples, which were believed to contain small amounts of molecular entanglements, traces of bands can be seen by drawing at room temperature. It was plausible that at this low temperature the disentanglement might be prevented. Analysis of the band separation of the "Pisa" structure showed that there seemed to be a characteristic value which depended on drawing temperatures.

Partial melting confirmed different thermal stability in different regions of the samples which resist acid etching differently. Areas with low stability were melted and recrystallised earlier and others remain unmelted. Differing stability is believed to be the result of inhomogeneity in samples.

Copyright by Mahidol University

4236718 SCPO/M : สาขาวิชา: วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์; วท.ม. (วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์)

พรอุษา สงทิพย์ : การศึกษาการเกิดตำหนิในพอลิเอธิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ผ่านการยืดอย่างมาก (A STUDY OF DEFECT FORMATION IN HIGHLY DRAWN HIGH DENSITY POLYETHYLENES) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์ : ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, Ph.D., เสาวรภย์ ลิ้มเจริญ, Ph.D., สมบัติ ธนะวันต์, Ph.D. 99 หน้า ISBN 974-04-1448-6

การดึงพอลิเมอร์โดยเฉพาะอย่างยิ่งชนิดที่มีสมบัติกึ่งผลึก (semicrystalline) สามารถทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้นมาก แต่อย่างไรก็ตามพบว่า มีปัจจัยหลายอย่างที่เป็นควบคุมทั้งยังส่งผลให้ค่าที่ได้จริงต่ำกว่าค่าที่คำนวณทางทฤษฎีมาก การศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของพอลิเมอร์จึงมีความสำคัญทำให้สามารถเข้าใจสมบัติเหล่านี้ได้มากขึ้น เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการศึกษาโครงสร้างสัณฐาน (morphology) ในแนวเดียวกับการดึงของพอลิเอธิลีนที่ผ่านการยืดอย่างมาก พบว่ามีโครงสร้างที่ค่อนข้างจำเพาะเกิดขึ้นที่จุดใกล้ขาด ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะศึกษาโครงสร้างสัณฐานในแนวเดียวกับทิศทางของการดึง ของพอลิเอธิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ที่ผ่านการยืดอย่างมาก เพื่อให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับการ develop รวมทั้งลักษณะของโครงสร้างนี้มากยิ่งขึ้น

การศึกษานี้ใช้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน และผ่านการเตรียมโดยวิธีทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว และปล่อยให้เย็นตัวอย่างช้าๆ จากสภาวะหลอมเพื่อให้ได้โครงสร้างสัณฐานเริ่มต้นที่แตกต่างกัน ส่วนแรกทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส พบว่าตำหนิ (defect) ที่เกิดขึ้น มีสองประเภทคือ โครงสร้างที่ประกอบด้วย longitudinal pockets อยู่ระหว่างแถบ (band) ที่เรียงตัวไปในแนวความกว้างของตัวอย่าง หรือที่เรียกว่าโครงสร้างปีซา (pisa structure) นอกจากนี้ยังพบรอยแตก (cracks) ที่วางตัวในทิศทางตั้งฉากกับการดึง ซึ่งลักษณะของตำหนิที่เกิดขึ้น พบว่ามีความสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลของสารและสภาวะที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง จากการศึกษาพบว่าทั้งโครงสร้างปีซาและรอยแตก เกิดขึ้นในตัวอย่างที่เตรียมโดยทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังพบว่ารอยแตกจะมีจำนวนเพิ่มขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของสารมากขึ้น การดึงที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสสามารถชะลอการเกิดของรอยแตกซึ่งเป็นตัวจำกัดในการดึงให้ได้มาก แสดงว่าการเกิดขึ้นของรอยแตกมีความสัมพันธ์กับความสามารถในการเคลื่อนตัวของสายโซ่โมเลกุลและการยืดออกของวัสดุ ส่วนในตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและเตรียมโดยให้เย็นตัวอย่างช้าๆ พบว่ามีเฉพาะรอยแตกเกิดขึ้นเท่านั้น แต่ในตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงแสดงโครงสร้างปีซาแม้ไม่ชัดเจนนัก นั่นแสดงให้เห็นว่าการพันกันของโมเลกุล (molecular entanglement) มีอิทธิพลต่อการเกิดโครงสร้างปีซา การศึกษาในอีกสภาวะคือเริ่มต้นดึงตัวอย่างที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส แล้วดึงต่อที่อุณหภูมิห้องให้ได้ระยะยืดที่สูงขึ้น พบว่าโครงสร้างปีซาเกิดขึ้นในตัวอย่างที่เตรียมโดยทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ในขณะที่ตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมีแนวโน้มการเกิดแถบ แต่ไม่เด่นชัด ทั้งนี้ที่อุณหภูมิต่ำจะส่งผลให้การเคลื่อนตัวของสายโซ่และการยืดออกลดลง โครงสร้างปีซาจึงไม่เกิดขึ้น แต่ตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและเตรียมจากการทำให้เย็นตัวอย่างช้าๆ ที่คาดว่าน่าจะมีการพันกันของสายโซ่อยู่น้อยนั้นแสดงร่องรอยของแถบของโครงสร้างปีซา ซึ่งแสดงว่าการดึงที่อุณหภูมิต่ำสามารถลดอัตราการเคลื่อนผ่านและยังคงตรึง entanglement อยู่ ทำให้ร่องรอยของแถบปรากฏขึ้น นอกจากนี้การศึกษาและวิเคราะห์ลักษณะของแถบในโครงสร้างปีซาพบว่าระยะระหว่างแถบมีลักษณะการกระจายที่ค่อนข้างเฉพาะลักษณะดังกล่าวขึ้นกับอุณหภูมิในการดึง

การศึกษาโดยการหลอมตัวอย่างบางส่วนยืนยันว่าความทนต่อความร้อนในตัวอย่างแต่ละบริเวณแตกต่างกัน ซึ่งสอดคล้องกับความสามารถต่อการทนกรดที่แตกต่างกัน บริเวณที่มีเสถียรภาพต่ำกว่าจะหลอมก่อนแล้วเกิดการตกผลึกใหม่ ในขณะที่ยังมีบางส่วนไม่เกิดการหลอมความ แตกต่างของเสถียรภาพทางความร้อนนี้น่าจะเกิดจากความไม่สม่ำเสมอในตัวอย่างที่ผ่านการยืด

Copyright by Mahidol University