



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของสถาปัตยกรรมของพอลิเอธิลีนที่มีต่อกลไกการ
เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทร์ฉาย ทองปิ่น และ คณะ
มหาวิทยาลัยศิลปากร

กุมภาพันธ์ 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ ผลของสถาปัตยกรรมของพอลิเอธิลีนที่มีต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยาการ
สลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์

Effect of Molecular Architecture onto Degradation Mechanism of Polyvinyl
Chloride in Polymer Blend

คณะผู้วิจัย

สังกัด

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทร์ฉาย ทองปิ่น	มหาวิทยาลัย ศิลปากร
ศาสตราจารย์ ดร. ณรงค์ฤทธิ์ สมบัติสมภพ	มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี

สนับสนุนโดยทบวงมหาวิทยาลัย และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย ทบวง ฯ และสกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

สารบัญตอนที1

	หน้า
สารบัญตาราง	iv
สารบัญรูปประกอบ	v
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับและการประยุกต์ใช้	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับพอลิไวนิลคลอไรด์ [Poly (vinyl chloride): PVC]	5
2.1.1 โครงสร้างโมเลกุลของ PVC	5
2.1.2 การสังเคราะห์ PVC	7
2.1.3 ส่วนประกอบของ PVC compound	14
2.1.4 การขึ้นรูป PVC เพื่อนำไปใช้งาน	16
2.1.5 กลไกการเกิด Gelation ของ PVC	17
2.2 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับพอลิเอทิลีน [Polyethylene: PE]	18
2.2.1 โครงสร้างโมเลกุลของ PE	18
2.2.2 การสังเคราะห์ PE	18
2.2.3 ส่วนประกอบของ PE compound	25
2.2.4 การขึ้นรูป PE เพื่อนำไปใช้งาน	26
2.3 กระบวนการสลายตัวของพอลิเมอร์	26
2.3.1 การสลายตัวของ PVC ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป	26
2.3.2 การสลายตัวของ PE ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป	27
2.4 พอลิเมอร์ผสม	39
2.4.1 อุณหพลศาสตร์ของพอลิเมอร์ผสม	39
2.4.2 ปัจจัยที่มีต่อ morphology ของพอลิเมอร์ผสม	40
2.4.3 การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม	43
2.4.4 การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มี PVC เป็นส่วนประกอบ	44
2.5 รายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	44
2.5.1 การสลายตัวของ PVC	44

2.5.2 การสลายตัวของ PE	45
2.5.3 การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC กับ PE	46
2.5.4 การผสม PVC และ PE ร่วมกับสารเติมแต่งอื่นๆ	50
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	51
3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย	51
3.2 การออกแบบการทดลอง	54
3.2.1 การดำเนินงาน	54
3.3 การเตรียมตัวอย่างทดสอบในรูปเม็ดคอมปาวด์	58
3.4 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่างเป็นแผ่น	59
3.5 วิธีการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสม	60
3.5.1 สมบัติทางความร้อน	60
3.5.1.1 การทดสอบอุณหภูมิสลายตัว	60
3.5.1.2 การทดสอบอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว	61
3.5.2 สมบัติทางกล	62
3.5.2.1 ความต้านทานแรงดึง	62
3.5.2.2 ความทนแรงกระแทก	64
3.5.2.3 ความความแข็งของพื้นผิว	65
3.5.3 โครงสร้างจุลภาค	66
3.5.3.1 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope	66
3.5.4 การตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุล	67
3.5.4.1 การตรวจด้วยเครื่อง FTIR	67
3.5.4.2 การตรวจด้วยเครื่องด้วยเครื่อง NMR	71
3.6 การทดสอบความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ผสม	72
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	73
4.1 สมบัติทางความร้อน	73
4.1.1 ผลจากปริมาณของ PE ที่มีต่ออุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน พอลิเมอร์ผสม	81
4.1.2 ผลจากค่าดัชนีการไหล และองศาของความเป็นกิ่งของ PE ที่มีต่อ อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม	92

4.2 สมบัติเชิงกล	94
4.2.1 ผลจากปริมาณของ PE ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม	98
4.2.1.1 ความต้านทานแรงดึง (Tensile properties)	98
4.2.1.2 ความทนต่อแรงกระแทก (Impact strength)	101
4.2.1.3 ความแข็งของผิวพอลิเมอร์ผสม (Hardness)	103
4.2.2 ผลจากค่าดัชนีการไหล และองศาของความเป็นกิ่งของ PE ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม	104
4.2.2.1 ความทนทานต่อแรงดึง(Tensile properties)	104
4.2.2.2 ความทนต่อแรงกระแทก (Impact strength)	107
4.2.2.3 ความแข็งของผิวพอลิเมอร์ผสม (Hardness)	108
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	110
5.1 สรุปผลการทดลอง	110
5.1.1 สมบัติทางความร้อน	110
5.1.2 สมบัติเชิงกล	111
5.2 ข้อเสนอแนะ	112
บรรณานุกรม	113
ภาคผนวก ก. แม่พิมพ์สำหรับขึ้นรูปชิ้นงานเป็นแผ่น	119
ภาคผนวก ข. กลไกการทำงานของสารเพิ่มเสถียรต่อความร้อน (Heat stabilizer) ของ PVC และ PE	120
ภาคผนวก ค Infrared spectrum ของ PE ที่ผ่านกระบวนการอัดรีด 1 รอบ	134
ภาคผนวก ง รูปการละลายของพอลิเมอร์ผสมในตัวทำละลาย THF	138

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 เทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ PVC	7
2.2 วิธีให้ชื่อตามขนาดของ PVC	12
2.3 การแบ่งชนิดของ PE ตามความหนาแน่น	19
2.4 ส่วนแบ่งในตลาดของ PE แต่ละชนิด	20
2.5 สารเติมแต่งที่ใช้ในพอลิเอทิลีน	25
2.6 วิธีการขึ้นรูปและอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปพอลิเอทิลีน	26
3.1 ส่วนประกอบโดยทั่วไปของ PVC เกรดขวด	52
3.2 แหล่งที่มาของเม็ดพลาสติก PE เกรดต่างๆ	52
3.3 รหัสตัวอย่างและส่วนผสมต่างๆ	55
3.4 เลขคลื่นหลักที่ PVC ดูดกลืนสัญญาณ IR ซึ่งวัดจากการทำงานวิจัยนี้	70
3.5 เลขคลื่นหลักที่ PE ดูดกลืนสัญญาณ IR ซึ่งวัดจากการทำงานวิจัยนี้	71
4.1 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC และ PE ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ	75
4.2 อุณหภูมิสลายตัวของ LDPE ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ	91

สารบัญรูปประกอบ

รูปที่		หน้า
2.1	แผนผังการผลิต PVC	6
2.2	กลไกการเกิดพอลิเมอร์ในหยดโมโนเมอร์ ภายใต้การสังเคราะห์ด้วยการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย	9
2.3	แบบจำลองขนาดโครงสร้าง sub-microscopic ของ PVC และ แบบจำลองลักษณะของอนุภาค PVC ที่ได้จากการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย	10
2.4	กลไกการพอลิเมอไรเซชันของไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์	10
2.5	รูปร่างลักษณะของ PVC	11
2.6	กลไกการเกิด gelation ระหว่างกระบวนการขึ้นรูป	16
2.7	การแบ่งเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูปที่มีต่อกลไกการเกิด gelation แบบ comminution และแบบ densification	16
2.8	แสดงโครงสร้างของพอลิเอทีลีนแบบต่างๆ	20
2.9	การเตรียมพอลิเอทีลีนด้วยกระบวนการความดันสูง	21
2.10	การเตรียมพอลิเอทีลีนด้วยกระบวนการซีเกลอร์	23
2.11	การเตรียมพอลิเอทีลีนด้วยกระบวนการฟิลลิปส์	24
2.12	ส่วนของโครงสร้างและพลังงานที่ใช้ในการแยกพันธะ (bond dissociation energy) ที่อยู่ใน PVC	28
2.13	โครงสร้างและเปอร์เซ็นต์ของการเป็นจุดเริ่มสลายตัวของ PVC	28
2.14	ผลของการผสมพอลิเมอร์ (effects of blending polymers)	38
3.1	ตัวอย่างเม็ด PVC คอมปาวด์ เกรดเป่าขวด (BO504BLA)	51
3.2	แผนผังแสดงการดำเนินงาน	54
3.3	เครื่อง High speed mixer ของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด และ เครื่อง contour cutting ของบริษัท Ceast	57
3.4	เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin screw extruder) ของบริษัท HAKKE Co., Ltd	58
3.5	เครื่อง Two-roll-mill และ Hot Press ของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด	59
3.6	ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความต้านทานแรงดึงและตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความทนแรงกระแทก	59
3.7	เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) ของบริษัท Perkin Elmer	
3.8	เครื่อง DMA รุ่น TA 2980 ของบริษัท TA Instrument Ltd. (USA)	61
3.9	เครื่อง Universal Testing Machine ของบริษัท LLOYD Instruments	62

3.10	เครื่อง Impact Pendulum Tester ของบริษัท ZWICK และ เครื่องทำรอยบากบน ชิ้นงานทดสอบของบริษัทสิทธิพรแอสโซซิเอต จำกัด	64
3.11	เครื่องทดสอบความแข็ง Durometer สเกล shore D ของบริษัท PTC [®] Instrument	65
3.12	เครื่อง SEM ของ CamScan Analytical รุ่น Maxin2005	66
3.13	เครื่อง Fourier Infrared spectroscopy (FTIR) ของบริษัท Nicolet	67
3.14	Infrared spectrum ของ PVC ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ	68
3.15	Infrared spectrum ของ HDPE (MFI = 5g/10min) ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ	69
3.16	Infrared spectrum ของ PVC/HDPE (MFI = 5g/10min) ที่อัตราส่วนการผสม HDPE จำนวน 5 phr ซึ่งผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ	69
3.17	เครื่อง NMR ระบบ CP/MAS ของบริษัท Bruker รุ่น AVANCE 300	71
4.1	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของสารและอุณหภูมิ จาก การทดสอบหาค่าอุณหภูมิละลายตัวของเม็ดพลาสติก PVC เกรดเป่าขวด และ HDPE (MFI=5g/10min)	73
4.2	Infrared spectrum ของเม็ด PVC ที่ยังไม่ผ่านการอัดรีด	76
4.3	Infrared spectrum ของ PVC ที่ผ่านการอัดรีด 1 รอบ	76
4.4	อุณหภูมิละลายตัวของ PVC ใน PVC/PE blends	78
4.5	อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของ PVC ใน PVC/PE blends	79
4.6	ตำแหน่ง chemical shift ของพอลิเมอร์ผสมซึ่งมี PE เป็นส่วนประกอบปริมาณ 5 phr	80
4.7	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิของ PVC/HDPE (MFI = 5g/10min)	82
4.8	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิของ PVC/HDPE (MFI = 20g/10min)	82
4.9	ค่าดัชนีพอลิเอิน (Polyene index) ของ PVC ใน PVC/PE blends	84
4.10	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิของ PVC/LLDPE (MFI = 5g/10min)	86
4.11	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิของ PVC/LLDPE (MFI = 20g/10min)	86
4.12	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิของ PVC/LDPE (MFI = 5g/10min)	87

4.13	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิของ PVC/LDPE (MFI = 20g/10min)	87
4.14	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของ PVC/HDPE (MFI = 20g/10min)	90
4.15	อุณหภูมิละลายตัวของ PVC ใน PVC/LDPE blends	92
4.16	กราฟ Stress-%Strain ของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC เกรดขวด กับ HDPE (MFI = 5g/10min) ในปริมาณ 0-30 phr	94
4.17	Young's modulus ของ PVC/PE blends	95
4.18	ความทนต่อแรงดึงที่จุดครากของ PVC/PE blends	96
4.19	ความยืดตัวที่จุดขาดของ PVC/PE blends	97
4.20	ความทนแรงกระแทกของ PVC/PE blends	99
4.21	ลักษณะการแตกหักของชิ้นงาน PVC/LDPE (MFI = 20g/10min) blends	100
4.22	การเกิด craze	100
4.23	ความแข็งของผิว PVC/PE blends	102
4.24	Young's modulusของ PVC/LDPE blends	103
4.25	ความทนต่อแรงดึงที่จุดครากของ PVC/LDPE blends และ ความสามารถ ในการยืดตัวของ PVC/LDPE blends	105
4.26	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม PVC/LLDPE ที่การผสม LLDPE ปริมาณ 5 phr	106
4.27	ความทนแรงกระแทกของ PVC/LDPE blends	107
4.28	ความแข็งของผิว PVC/LDPE blends	108

สารบัญตอนที่ 2

	หน้า
สารบัญตาราง	xi
สารบัญรูปประกอบ	xii
บทที่1 บทนำ	141
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	141
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	142
1.3 แนวคิดงานวิจัย.	142
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย	143
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับและการประยุกต์ใช้	144
บทที่2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	145
2.1 กระบวนการนำ PVC กลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่	145
2.1.1 กระบวนการเชิงกล	145
2.1.2 กระบวนการใช้ความร้อน	145
2.1.3 กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมี	146
2.2 พอลิไวนิลคลอไรด์ [Poly(vinyl chloride), PVC]	146
2.2.1 การผลิตไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์	147
2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์	147
2.2.3 โครงสร้างและสมบัติของ PVC	149
2.2.4 การเสื่อมสภาพของ PVC	152
2.2.5 สารเติมแต่ง (Additives)	158
2.3 พอลิเอทิลีน [Polyethylene, PE]	159
2.3.1 โครงสร้างและสมบัติของ PE	159
2.3.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเอทิลีน	160
2.3.3 การเสื่อมสภาพทางความร้อนของ PE	161
2.4 หลักการเบื้องต้นเกี่ยวกับพอลิเมอร์ผสม	164
2.4.1 ความหมายของพอลิเมอร์ผสม	164
2.4.2 ความสำคัญของการทำพอลิเมอร์ผสม	164
2.4.3 ประเภทของพอลิเมอร์ผสม	166
2.5 รายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	168

บทที่3 วิธีดำเนินงานวิจัย.	174
3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย	174
3.2 การออกแบบการทดลอง	176
3.3 การเตรียมตัวอย่างทดสอบในรูปแบบเม็ดคอมปาวด์	179
3.4 การเตรียมตัวอย่างชิ้นงานทดสอบที่เป็นแผ่น	180
3.5 วิธีการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสม	182
3.5.1 อุณหภูมิละลายตัว	182
3.5.2 สมบัติต้านทานแรงดึง	183
3.5.3 สมบัติทนแรงกระแทก	184
3.5.4 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาค	185
3.5.5 การตรวจสอบค่า Yellowness (b*)	185
3.5.6 การตรวจสอบค่า Polyene Index	186
บทที่4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	189
4.1 สมบัติทางความร้อน	190
4.1.1 อิทธิพลของดัชนีการไหลของ LDPE และอุณหภูมิในการอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ	190
4.1.2 อิทธิพลของความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ	202
4.1.3 อิทธิพลของชนิด PE และอุณหภูมิของการอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ	205
4.2 สมบัติเชิงกล	213
4.2.1 อิทธิพลของดัชนีการไหลของ LDPE และอุณหภูมิในการอัดรีดที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ	213
4.2.2 อิทธิพลของความเร็วรอบสกรูเครื่องอัดรีดที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LDPE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ	225
4.2.3 อิทธิพลของชนิด PE และอุณหภูมิของการอัดรีดที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ	227
บทที่5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	237
5.1 สรุปผลการทดลอง	237
5.2 ข้อเสนอแนะ	239
บรรณานุกรม	240

ภาคผนวก ก	245
ภาคผนวก ข	247

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักโมเลกุล, K-Valueและความหนืดดั้งเดิมของ PVC	151
2.2 ลักษณะเฉพาะของชนิดพอลิเอทิลีน	160
2.3 ชนิดพอลิเมอร์ผสมที่นิยมใช้ทางการค้า	165
3.1 แหล่งที่มาของเม็ดพลาสติก PE เกรตต่างๆ	175
4.1 อุณหภูมิละลายตัวของ PVC/LDPE (5g/10 min) ที่ปริมาณ LDPE 5 phr ที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF	200
4.2 อุณหภูมิละลายตัวของ LDPE ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ	200
4.3 อุณหภูมิละลายตัวของ PVC/HDPE (5g/10 min) ที่ปริมาณ HDPE 5 phr ที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF	212

สารบัญรูปประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 ขั้นตอนของกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของ VCM	148
2.2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของ PVC	149
2.3 กลไกการหลอมตัวของ PVC	150
2.4 โครงสร้างและค่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมในโมเลกุลของ PVC	153
2.5 แสดงตำแหน่งที่มีการแตกตัวออกของพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับคลอรีนในโมเลกุลของ PVC	153
2.6 กลไกการจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ แบบอนุมูลอิสระ	154
2.7 กลไกการจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ แบบคู่ประจุ	155
2.8 การสลายตัวของพอลิเอิน (a) การขาดออกของสายโซ่ PVC บริเวณพอลิเอิน และ (b) การเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link)	156
2.9 การเกิดปฏิกิริยา Thermooxidative เป็นแบบ five or six-membered cyclic peroxides	157
2.10 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของ PE	159
2.11 โครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงของ LDPE เมื่อผ่านกระบวนการขึ้นรูป	163
2.12 การแบ่งประเภทของพอลิเมอร์ผสม	166
2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทั่วไปกับสัดส่วนผสมของพอลิเมอร์ผสมประเภท Miscible	167
2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทั่วไปกับสัดส่วนผสมของพอลิเมอร์ผสมประเภท Immiscible	168
3.1 เม็ดพลาสติก PVC คอมปาวด์ เกรดเปาขวด (B0504BLA)	174
3.2 แผงผังแสดงการดำเนินงานส่วนที่ 1	176
3.3 แผงผังแสดงการดำเนินงานส่วนที่ 2	177
3.4 แผงผังแสดงการดำเนินงานส่วนที่ 3	178
3.5 เครื่อง High speed mixer	179
3.6 เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ของบริษัท HAKKE Co., Ltd. (Germany)	180
3.7 ตัวอย่างของเม็ดที่ผ่านการผสมจากเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่	181
3.8 เครื่องบดลูกกลิ้งคู่และเครื่องอัดแผ่นขึ้นรูปร้อนของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด	182
3.9 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความต้านทานแรงดึงและความทนแรงกระแทก	182
3.10 เครื่อง Thermogravimetric Analyser (TGA) ของบริษัท Perkin Elmer	183
3.11 เครื่อง Universal Testing Machine ของบริษัท LLOYD Instruments	184

3.12	เครื่อง Impact Pendulum Tester ของบริษัท ZWICK	185
3.13	แกนสามมิติแสดงระดับของสีแต่ละเฉด	186
3.14	เครื่อง Spectrophotometer ยี่ห้อ GretagMacbeth	186
3.15	เครื่อง Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR) ของบริษัท Nicolet	187
4.1	แสดงเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปและอุณหภูมิของ neat PVC และ PVC/LDPE (5 g/ 10min) ที่ปริมาณ LDPE 5 phr เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดรอบที่ 5	190
4.2	อุณหภูมิละลายตัวของ neat PVC และ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	194
4.3	อุณหภูมิละลายตัวของ neat PVC และ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 20g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	195
4.4	อุณหภูมิละลายตัวของ neat PVC และ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 43g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	196
4.5	Infrared spectrum ของ neat PVC ที่ผ่านการอัดรีด (a) 1 รอบ และ (b) 5 รอบ ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 210 °C	197
4.6	ค่าดัชนีพอลิอิน ของ neat PVC และ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10 min) ที่ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	198
4.7	ค่าความเหลืองของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 5g/10 min) ที่ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	199
4.8	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE (MFI 5g/10min) ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 180 °C เมื่อผ่านการอัดรีดรอบที่ 3	200
4.9	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ Derivative และอุณหภูมิของ Residue ที่เหลือจากการละลายในตัวทำละลาย THF ของ PVC/LDPE (MFI 5g/10min) ที่ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีด 160 °C	201
4.10	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ Derivative และอุณหภูมิของ Residue ที่เหลือจากการละลายในตัวทำละลาย THF ของ PVC/LDPE (MFI 5g/10min) ที่ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีด 160 °C	201
4.11	อุณหภูมิละลายตัวของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10min) blends มีปริมาณ LDPE 5 phr ณ ความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีด 100 rpm และ 40 rpm	203
4.12	(a) ค่าดัชนีพอลิอิน (Polyene index) (b) ค่าความเหลือง (Yellowness, b [*]) ของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10 min) blends มีปริมาณ LDPE 5 phr	

ณ ความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีด 100 rpm และ 40 rpm	204
4.13 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10min) และใน PVC/HDPE (MFI 5g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	207
4.14 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 20g/10min) และใน PVC/HDPE (MFI 5g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	208
4.15 ค่าดัชนีฟลออิอื่นของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10 min) และ ใน PVC/HDPE (MFI 5g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	209
4.16 ค่าดัชนีฟลออิอื่นของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 20g/10 min) และ ใน PVC/HDPE (MFI 20g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	210
4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ Derivative และอุณหภูมิของ Residue ที่เหลือจากการละลายในตัวทำละลาย THF ของ PVC/HDPE (MFI 5g/10min) ที่ปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีด 160 °C	212
4.18 Young's Modulus ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	214
4.19 Young's Modulus ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	215
4.20 Young's Modulus ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 43 g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	216
4.21 Ultimate Tensile Stress ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	217
4.22 Ultimate Tensile Stress ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	218
4.23 Ultimate Tensile Stress ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 43 g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	219
4.24 Impact Strength ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	221
4.25 Impact Strength ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	222
4.26 Impact Strength ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 43 g/10min) ณ อุณหภูมิ	

	ของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	223
4.27	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE (MFI 5g/10min) ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 210 °C (a) เมื่อผ่านการอัดรีดรอบที่ 1 (b) รอบที่ 3 และ (c) รอบที่ 5	224
4.28	Young's Modulus ของ PVC/LDPE (MFI 5g/10min) ความเร็วรอบสกรู ของเครื่องอัดรีด(a) 100 rpm และ (b) 40 rpm	225
4.29	Ultimate Tensile Stress ของ PVC/LDPE (MFI 5g/10min) ความเร็วรอบสกรู ของเครื่องอัดรีด (a) 100 rpm และ (b) 40 rpm	226
4.30	Impact Strength ของ PVC/LDPE (MFI 5g/10min) blends ความเร็วรอบสกรู ของเครื่องอัดรีด (a) 100 rpm และ (b) 40 rpm	227
4.31	Young's Modulus ของ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 5 g/10min) มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	229
4.32	Young's Modulus ของ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 20 g/10min) มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	230
4.33	Ultimate Tensile Stress ของ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 5 g/10min) มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	231
4.34	Ultimate Tensile Stress ของ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 20 g/10min) มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	232
4.35	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม ที่มีปริมาณ PE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 210°C เมื่อผ่านการอัดรีดรอบที่ 5 (a) PVC/LDPE (MFI 5) (b) PVC/HDPE (MFI 5)	233
4.36	Impact Strength ของ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 5 g/10min) มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	234
4.37	Impact Strength ของ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 20 g/10min) มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C	235
4.38	ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของ PVC/HDPE ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 210 °C (a) HDPE (MFI 5) ที่ผ่านการอัดรีดรอบที่ 1 (b) HDPE (MFI 5)	

ผ่านการอัดรีดรอบที่ 5 (c) HDPE (MFI 20) ที่ผ่านการอัดรีดรอบที่ 1 และ
(d) HDPE (MFI 20) ผ่านการอัดรีดรอบที่ 5

236

สรุปโครงการผู้บริหาร (Executive Summary)

สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

1. ชื่อโครงการ : ผลของสถาปัตยกรรมของพอลิเอทิลีนที่มีต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์
Effect of Molecular Architecture onto Degradation Mechanism of Polyvinyl Chloride in Polymer Blend

2. บทสรุปผลงานวิจัยที่ได้รับ

ในช่วงศตวรรษที่ 21 วัสดุประเภทพลาสติกสังเคราะห์ ถูกนำมาใช้งานในระบบอุตสาหกรรม มากกว่า 50% ของวัสดุโดยรวม (คิดเทียบกับโลหะและเซรามิกส์) เนื่องจากพลาสติกสังเคราะห์มีสมบัติเด่นคือน้ำหนักเบาและสามารถขึ้นรูปที่ซับซ้อนได้ง่าย

สำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride : PVC) จัดเป็นพลาสติกสังเคราะห์ชนิดหนึ่งที่มีความนิยม นำมาขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกสำหรับใช้งานมากเป็นอันดับที่ 2 รองจากพลาสติกประเภทพอลิเอทิลีน เนื่องจาก PVC เป็นพลาสติกที่แข็งและเหนียว อีกทั้งยังมีความทนทานต่อสารเคมี

ท่อ กรอบหน้าต่าง ผนังเทียม แผ่นยางปูพื้น และฉนวนหุ้มสายไฟฟ้า จัดเป็นตัวอย่างของผลิตภัณฑ์จากพลาสติก PVC ประเภทที่มีอายุการใช้งานยาวนาน ส่วนผลิตภัณฑ์จากพลาสติก PVC ประเภทที่มีอายุการใช้งานสั้นมักจะอยู่ในรูปของบรรจุภัณฑ์ ภาชนะ ขวดต่างๆ อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการใช้พลาสติกในปัจจุบัน ส่งผลให้ปริมาณของขยะจากพลาสติกเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งจำเป็นต้องหาวิธีการกำจัดอย่างเหมาะสม และเนื่องจาก PVC ไม่สามารถย่อยสลายโดยธรรมชาติในเวลาอันสั้นได้ อีกทั้งการกำจัดด้วยวิธีการเดียวกับการกำจัดขยะทั่วไป เช่น การเผาหรือการฝังกลบ จะก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และประสบกับปัญหาที่ดินมีราคาแพง ดังนั้นการนำเอาขยะ PVC กลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ จึงเป็นแนวคิดที่ได้รับความสนใจและมีการวิจัยเกี่ยวกับเรื่องนี้กันอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามการนำเอาขยะ PVC มาหมุนเวียนใช้ใหม่ด้วยกรรมวิธีทางเคมีจัดเป็นเทคนิคที่ต้องใช้เงินลงทุนสูง ในขณะที่การนำมาหมุนเวียนใช้ใหม่ด้วยกรรมวิธีทางกล

PVC เป็นพลาสติกที่มีความทนทานต่อความร้อนต่ำ การนำกลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ด้วยการหลอมแล้วขึ้นรูปซ้ำ จึงมักประสบกับปัญหาการสลายตัวของ PVC และการปนเปื้อนของพลาสติกต่างชนิด รวมถึง กระดาษ หมึกพิมพ์ และสารเติมแต่งต่างๆ ซึ่งสามารถส่งผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์พลาสติกหลังกระบวนการหลอมขึ้นรูปใหม่ได้ ในกรณีของ PVC ก็พบว่ามี การปนเปื้อนของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly (ethylene terephthalate) : PET) และฟิล์มจากพลาสติกพอลิเอทิลีน (Polyethylene : PE) ซึ่งการปนเปื้อนของ PET มักเป็นผลมาจากการที่ PET มีค่าความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) อยู่ในช่วงเดียวกับ PVC (PET และ PVC มีค่าความถ่วงจำเพาะเป็น 1.34-1.36 และ 1.30-1.37 g/cm³ ตามลำดับ) ส่วนพอลิเอทิลีน

(Polyethylene : PE) เป็นพลาสติกที่มีอัตราการนำมาใช้งานสูง และบ่อยครั้งที่ถูกนำมาใช้ร่วมกับ PVC ในรูปของฉลากผลิตภัณฑ์ ซึ่งผลจากการปนเปื้อน ของทั้ง PET และ PE มักส่งผลให้ ผลิตภัณฑ์ PVC มีสมบัติเชิงกลลดลง อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาเอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยพบว่า ผลจากการมี LDPE จำนวนเล็กน้อยผสมอยู่ใน PVC ที่ถูกนำมาหลอมขึ้นรูปใหม่ด้วยจำนวนรอบที่เพิ่มขึ้น PE จะช่วยปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ได้ โดยการเข้าไปกราฟท์ (graft) อยู่บนสายโซ่ของ PVC

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาถึงอิทธิพลจากปริมาณ ค่าดัชนีการไหล และองค์ประกอบของความเป็นกึ่งของ PE (ชนิด) ในพอลิเมอร์ผสมซึ่งมี PVC เป็นองค์ประกอบหลัก และมี PE เป็นองค์ประกอบรอง เพื่อนำมาใช้เป็นแนวทางในการประเมินความเสถียรต่อความร้อน และ สมบัติเชิงกล รวมทั้งปฏิกิริยาเคมีระหว่าง PVC และ PE ที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป นอกจากนี้ยังจะศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และความเร็วยรอบของเครื่องอัดรีดที่ใช้ในกระบวนการขึ้นรูปซ้ำ ว่ามีผลต่อพฤติกรรมทางความร้อน กลไกการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์และพอลิเอทิลีนที่เกิดขึ้น ในพอลิเมอร์ผสม เมื่อผ่านเครื่องอัดรีดจำนวน 5 รอบ พร้อมทั้งสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์พอลิไวนิลคลอไรด์ผสมกับพอลิเอทิลีนที่ได้จากการนำมาหลอมขึ้นรูปใหม่ด้วย

ผลการวิจัยในตอนที1 งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลจากปริมาณ ค่าดัชนีการไหล และองค์ประกอบของความเป็นกึ่ง (ชนิด) ของพอลิเอทิลีน ที่มีต่อกลไกการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์ ในพอลิเมอร์ผสมซึ่งมีพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นองค์ประกอบหลัก และมีพอลิเอทิลีนเป็นองค์ประกอบรอง โดยทำการผสมแบบหลอมผ่านเครื่องอัดรีด 1 รอบ งานวิจัยนี้สังเกตพฤติกรรมของการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์จากการเปลี่ยนแปลงของ อุณหภูมิสลายตัว อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน ดัชนีพอลิอิน และโครงสร้างจุลภาค ซึ่งผลการศึกษาพบว่า การผสมพอลิเอทิลีนจำนวนเล็กน้อย (5 phr) ลงในพอลิไวนิลคลอไรด์ จะส่งผลให้อุณหภูมิสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน และค่าดัชนีพอลิอินของพอลิไวนิลคลอไรด์ลดลง ซึ่งการที่พอลิไวนิลคลอไรด์ ได้รับการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนที่อัตราส่วนการผสมดังกล่าว สามารถอธิบายได้ด้วยปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระ อย่างไรก็ตามการเติมพอลิเอทิลีนลงไปผสมในพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยปริมาณมากกว่า 5 phr จะส่งผลให้พอลิไวนิลคลอไรด์กลับมาสลายตัวได้ง่ายขึ้น เนื่องจากอนุมูลอิสระของพอลิเอทิลีน ที่เกิดจากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระ เข้าแย่งใช้สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยการผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง ซึ่งมีค่าดัชนีการไหลสูง จะสามารถสังเกตพฤติกรรมของการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อน และกลไกการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระของพอลิไวนิลคลอไรด์ ได้ชัดเจนที่สุด สำหรับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม จะขึ้นอยู่กับปริมาณของพอลิเอทิลีนที่นำมาผสมเป็นหลัก ในขณะที่ชนิดและค่าดัชนีการไหลของพอลิเอทิลีน มีผลต่อสมบัติเชิงกลน้อยมาก โดยตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมคือ ระดับการกระจายตัวของพอลิเอทิลีน ในวัฏภาคของพอลิไวนิลคลอไรด์

สำหรับงานวิจัยตอนที่ 2 นั้น จะศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีด อิทธิพลของชนิดและดัชนีการไหลของ PE ที่ปริมาณ 5, 15 และ 25 phr ผสมใน PVC ที่มีผลต่อสมบัติทางความร้อน ทางกล ของพอลิเมอร์ผสม โดยทำการผสมแบบหลอมผ่านเครื่องอัดรีดถึงรอบที่ 5 ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA พบว่า ณ ความเร็วรอบสกรู 100 rpm ที่อุณหภูมิเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 160, 180 และ 210°C พบว่าการผสม LDPE ปริมาณ 5 phr จะสามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมได้ ซึ่งการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนนี้สามารถเกิดได้ทั้งที่ทุกอุณหภูมิการผสม กลไกการเพิ่มเสถียรภาพเกิดจากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระ (Radical transfer reaction) จากสายโซ่ PVC ที่เริ่มเกิดการสลายตัวไปยัง LDPE สำหรับที่ปริมาณการผสม LDPE 15 phr นั้น อุณหภูมิสลายตัวของ PVC มีแนวโน้มลดลง เนื่องจาก LDPE ในพอลิเมอร์ผสม ณ ขณะทำการอัดรีดนั้น เกิดการสลายตัวแล้วเกิดการใช้ Heat stabilizer ใน PVC ที่ปริมาณการผสม LDPE 25 phr นั้น อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงขึ้นอีกครั้ง เนื่องจากการแยกวัฏภาคของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดนี้ ในพอลิเมอร์ผสม ทำให้ Heat Stabilizer ใน PVC สามารถทำหน้าที่ในการเพิ่ม เสถียรภาพทางความร้อนให้กับ PVC ได้ดีกว่า LDPE ที่มีค่า MFI ต่ำกว่า อย่างไรก็ตาม การเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ด้วย LDPE นั้น ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิสลายตัวของ LDPE ด้วย สำหรับอิทธิพลของความเร็วยรอบในการหมุนของสกรูนั้น ที่ 40 rpm และอุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 160°C 180°C และ 210°C พบว่า การผสม LDPE ที่ MFI 5 g/10 min ปริมาณ 5 phr ส่งผลให้อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก เนื่องจากเมื่อ พอลิเมอร์ผสมอยู่ในห้องหลอมเป็นเวลานาน จะเกิดการสลายตัวได้มากขึ้น ทั้งวัฏภาคของ LDPE และ PVC ในขณะเดียวกัน Heat stabilizer จะถูกใช้ไป ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมอยู่ในห้องหลอม เมื่ออยู่นาน Heat stabilizer ก็เหลือน้อยลง ทำให้ PVC เกิดการสลายตัวได้ง่ายขึ้น

ในการเปรียบเทียบสภาวะการผสมและความแตกต่างของชนิด PE ในงานวิจัยนี้ ศึกษาการเปรียบเทียบเฉพาะที่ความเร็วรอบสกรู 100 rpm โดยศึกษาอุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 160, 180 และ 210°C เช่นกัน ซึ่งจากการทดลองพบว่า เมื่อมีการผสม HDPE ที่ปริมาณ 5 phr ลงในพอลิเมอร์ผสม สามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ได้ดีกว่า LDPE และพบผลเช่นนี้ในทุกๆ อุณหภูมิการผสม ซึ่งสามารถอธิบายได้จากการที่ HDPE มีองค์ประกอบของความเป็นกึ่งน้อยกว่า LDPE ดังนั้น HDPE จะสามารถกระจายไปในวัฏภาคของ PVC ได้ดีกว่า การผสม LDPE ลงในพอลิเมอร์ผสม

สำหรับการศึกษาสภาวะในการอัดรีดที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมนั้น พบว่า ค่าความต้านทานต่อการเสียรูปและค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดของพอลิเมอร์ผสม จะขึ้นอยู่กับปริมาณของ PE แต่เมื่อมีการเพิ่มความเร็วยรอบในการผสม เพิ่มจำนวนรอบการอัดรีด และเพิ่มอุณหภูมิของเครื่องอัดรีด สมบัติดังกล่าวมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก หรืออาจสามารถพูดได้ว่าสมบัติที่กล่าวข้างต้นนี้ไม่ได้รับอิทธิพลจากสภาวะในการขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสม อย่างไรก็ตาม

ตามค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม ที่ปริมาณการผสม LDPE 5 phr นั้น ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทก เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนรอบการอัดรีด และพบผลเช่นนี้ในทุกๆ อุณหภูมิที่หว่าดาย ซึ่งตัวแปรสำคัญที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมคือ ระดับการกระจายตัวของ PE ในวัฏภาคของ PVC

ผลลัพธ์ที่ได้จากโครงการ (Output)

สัญญาเลขที่ MRG4680019

ชื่อโครงการ ผลของสถาปัตยกรรมของพอลิเอทิลีนที่มีต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์

หัวหน้าโครงการ นางสาว จันทน์ฉาย ทองปิ่น สถาบัน ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม 73000

โทรศัพท์ 034 219 363

โทรสาร 034 219 363 E-mail chanchai@su.ac.th

ความสำคัญ/ความเป็นมา

PVC จัดเป็นพลาสติกที่มีความทนทานต่อความร้อนต่ำ การนำกลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ด้วยการหลอมแล้วขึ้นรูปซ้ำ จึงมักประสบกับปัญหาการสลายตัวของ PVC และการปนเปื้อนของพลาสติกต่างชนิด รวมถึง กระจกซ์ หมึกพิมพ์ และสารเติมแต่งต่างๆ ซึ่งสามารถส่งผลกระทบต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์พลาสติกหลังกระบวนการหลอมขึ้นรูปใหม่ได้ ในกรณีของ PVC ก็พบว่ามี การปนเปื้อนของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly (ethylene terephthalate) : PET) และฟิล์มจากพลาสติกพอลิเอทิลีน (Polyethylene : PE) ซึ่งการปนเปื้อนของ PET มักเป็นผลมาจากการที่ PET มีค่าความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) อยู่ในช่วงเดียวกับ PVC (PET และ PVC มีค่าความถ่วงจำเพาะเป็น 1.34-1.36 และ 1.30-1.37 g/cm³ ตามลำดับ) [4] ส่วนพอลิเอทิลีน (Polyethylene : PE) เป็นพลาสติกที่มีอัตราการนำมาใช้งานสูง และบ่อยครั้งที่ถูกนำมาใช้ร่วมกับ PVC ในรูปของฉลากผลิตภัณฑ์ ซึ่งผลจากการปนเปื้อน ของทั้ง PET และ PE มักส่งผลให้ ผลิตภัณฑ์ PVC มีสมบัติเชิงกลลดลง อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาเอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยพบว่า ผลจากการมี LDPE จำนวนเล็กน้อยผสมอยู่ใน PVC ที่ถูกนำมาหลอมขึ้นรูปใหม่ด้วยจำนวนรอบที่เพิ่มขึ้น PE จะช่วยปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ได้ โดยการเข้าไปกราฟท์ (graft) อยู่บนสายโซ่ของ PVC

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาถึงอิทธิพลจากปริมาณ ค่าดัชนีการไหล และองค์ประกอบของความเป็นกิ่งของ PE (ชนิด) ในพอลิเมอร์ผสมซึ่งมี PVC เป็นองค์ประกอบหลัก และมี PE เป็นองค์ประกอบรอง เพื่อนำมาใช้เป็นแนวทางในการประเมินความเสถียรต่อความร้อน และ สมบัติเชิงกล รวมทั้งปฏิกิริยาเคมีระหว่าง PVC และ PE ที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป

วัตถุประสงค์โครงการ

1. ศึกษาอิทธิพลของ ปริมาณ ค่าดัชนีการไหล และองศาของความเป็นกิ่งของ PE (ชนิด) ในพอลิเมอร์ผสมของ PVC และ PE ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและความเสถียรต่อความร้อนของPVC เมื่อพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมี PVC เป็นองค์ประกอบหลักและมี PE เป็นองค์ประกอบรอง
2. นำเสนอกลไกการสลายตัวที่เกิดขึ้น ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปแบบหลอมของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมของ PVC และPE
3. ศึกษาอิทธิพลของ ดัชนีการไหล และชนิดของพอลิเอทธิลีนในพอลิเมอร์ผสมเมื่อพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นองค์ประกอบหลักและพอลิเอทธิลีนเป็นองค์ประกอบรอง ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์
4. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีด เมื่อพอลิเมอร์ผสมผ่านเครื่องอัดรีดจำนวน 5 รอบ โดยพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นองค์ประกอบหลักและพอลิเอทธิลีนเป็นองค์ประกอบรอง ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์
5. นำเสนอกลไกการสลายตัวที่เกิดขึ้นของพอลิไวนิลคลอไรด์ ที่มีส่วนผสมของพอลิเอทธิลีน โดยทำการผสมแบบหลอมเมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดจำนวน 5 รอบ

ผลที่ได้จากโครงการ

ผลที่ได้รับ	บรรลु วัตถุประสงค์ ข้อที่	โดยทำให้
1. PE จะสามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมได้ จากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระ (radical transfer reaction) จากสายโซ่ PVC ที่เริ่มเกิดการสลายตัวไปยัง PE 2. เมื่อเพิ่มปริมาณ PE อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจากการเสื่อมสภาพของ PE ขณะถูกหลอมผสมเข้ากับ PVC มีมากขึ้น และเข้าไปแย่งจับกับสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อน (stabilizer) ที่ผสมอยู่ใน PVC คอมปาวด์ แข่งกับอนุมูลอิสระที่เกิดจาก	1และ2 1-3	1. ทราบกลไกการเกิดการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน 2. ทราบกลไกการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายเท อนุมูลอิสระ และทราบอิทธิพลของชนิดและปริมาณของ PE ว่ามีผลต่อการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC อย่างไร

การเสื่อมสภาพของ PVC เอง ส่งผลให้ปริมาณสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนในระบบ หมดลงเร็วขึ้น PVC ในพอลิเมอร์ผสมจึงสลายตัวเร็วขึ้น		
3. ความสามารถของ PE ในการเข้าปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ HDPE>LLDPE>LDPE เนื่องจาก PE ที่มีองศาของความเป็นกิ่งน้อย จะกระจายไปใน PVC ได้ดีกว่า PE ที่มีองศาของความเป็นกิ่งมาก	1-3	3. ทราบอิทธิพลของ ชนิด ของ PE ที่มีต่อความสามารถในการกระจายตัวและ การเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC
4. HDPE และ LLDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูง จะสลายตัวได้ง่าย จึงเข้าปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ได้ง่ายกว่า HDPE และ LLDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำซึ่งสลายตัวได้ยากกว่า ขณะที่ LDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำ จะสลายตัวได้ง่าย จึงเข้าปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ได้ง่ายกว่า LDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูงซึ่งสลายตัวได้ยากกว่า	3	4. ทราบอิทธิพลของชนิด และองศาของความเป็นกิ่งของ PE ที่มีต่อการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC
5. องศาของความเป็นกิ่ง และค่าดัชนีการไหลของ PE มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมน้อยมาก เนื่องจากสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมได้รับอิทธิพลจากระดับการกระจายตัวของ PE ใน PVC เป็นหลักซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของ PE ในพอลิเมอร์ผสม	4	5. ทราบว่า สมบัติ เชิงกลของ พอลิเมอร์ผสม จะขึ้นอยู่กับ การกระจายตัวของ PE ใน PVC มากกว่า ชนิดของ PE
6. ผลจากดัชนีการไหลของ LDPE และอุณหภูมิในการอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPEการ	4-5	6. ทราบอิทธิพลของ ดัชนีการไหล และอุณหภูมิ ในการอัดรีด ที่มีต่อสมบัติ ของพอลิเมอร์ผสม และ การ

ผสม LDPE ปริมาณ 5 phr จะสามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมได้ ทุกๆ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ 160 °C 180 °C และ 210 °C จากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระ (Radical transfer reaction) จากสายโซ่ PVC ที่เริ่มเกิดการสลายตัวไปยัง LDPE สำหรับที่ปริมาณการผสม LDPE 15 phr ค่าอุณหภูมิสลายตัวมีแนวโน้มลดลง และการผสม LDPE 25 phr ค่าอุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้น LDPE ที่มี MFI สูงสามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับ PVC ได้ดีกว่า ทุกๆ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ 160 °C 180 °C และ 210 °C เนื่องจาก LDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ มีความหนืดต่ำ จะสามารถสัมผัสผิวภาคของ PVC มากกว่า จึงสามารถเกิด radical transfer ได้มากกว่า LDPE ที่มี น้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า หรือ MFI ต่ำกว่าผลจากความเร็วยรอบสกรูของเครื่องอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE การผสม LDPE ปริมาณ 5 phr เมื่อผ่านการอัดรีดที่ความเร็วรอบสกรู 100 rpm ทุกๆ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ 160 °C 180 °C และ 210 °C อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่ที่ความเร็วรอบสกรู 40 rpm และอุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ 160 °C 180 °C และ		เกิดปฏิกิริยา Transfer ของ อนุมูลอิสระ
---	--	---

210 °C ส่งผลให้อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมลดลงตามลำดับ เนื่องจากระดับของความเร็วยรอบสกรูต่ำ ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมได้รับความร้อน		
--	--	--

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ -

การประชาสัมพันธ์

1) บทความวิจัยตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- 1.1 Thongpin C, Santavitee O & Sombatsompop N (2006) Degradation Mechanism and Mechanical Properties of PVC in PVC-PE Melt-Blend: Effects of Molecular Architecture, Content and MFI of PE – **Journal of Vinyl & Additive Technology** 12 (3): 115-123. (JIF = 0.796)

2) บทความวิจัยเสนอในที่ประชุมวิชาการและมีการพิมพ์รวมเล่มในรูปแบบ CD-ROM Proceeding ดังต่อไปนี้

- 2.1 Thongpin C, Santavitee O & Sombatsompop N (2005) Effects of Molecular Architectures of PE Structural Changes of PVC in PVC/PE Blend - **The Society of Plastics Engineers: Annual Technical Conference, SPE ANTEC Technical Papers**, 1-5 May 2005, Boston USA, 51: 3278-3282.
- 2.2 Thongpin C., Sombatsompop N. and Yotharuk A., Effect of Repeated Extrusion and Temperature on Thermal Properties of Poly(vinyl chloride) (PVC) in PVC/PE Melt Blends, **31st Congress on Science and Technology of Thailand at Suranaree University of Technology, 18-20 October 2005**, Oral Presentation.

ตอนที่ 1

โครงการ ผลของสถาปัตยกรรมของพอลิเอธิลีนที่มีต่อกลไกการ
เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์

**Effect of Molecular Architecture onto Degradation Mechanism of
Polyvinyl Chloride in Polymer Blend**

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในช่วงศตวรรษที่ 21 วัสดุประเภทพลาสติกสังเคราะห์ ถูกนำมาใช้งานในระบบอุตสาหกรรม มากกว่า 50% ของวัสดุโดยรวม (คิดเทียบกับโลหะและเซรามิกส์) [1] เนื่องจากพลาสติกสังเคราะห์มีสมบัติเด่นคือน้ำหนักเบาและสามารถขึ้นรูปที่ซับซ้อนได้ง่าย

สำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride : PVC) จัดเป็นพลาสติกสังเคราะห์ชนิดหนึ่งที่มีความนิยม นำมาขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกสำหรับใช้งานมากเป็นอันดับที่ 2 รองจากพลาสติกประเภทพอลิเอทิลีน [2-4] เนื่องจาก PVC เป็นพลาสติกที่แข็งและเหนียว อีกทั้งยังมีความทนทานต่อสารเคมี

ท่อ กรอบหน้าต่าง ผนังเทียม แผ่นยางปูพื้น และฉนวนหุ้มสายไฟฟ้า จัดเป็นตัวอย่างของผลิตภัณฑ์จากพลาสติก PVC ประเภทที่มีอายุการใช้งานยาวนาน ส่วนผลิตภัณฑ์จากพลาสติก PVC ประเภทที่มีอายุการใช้งานสั้นมักจะอยู่ในรูปของบรรจุภัณฑ์ ภาชนะ ขวดต่างๆ อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการใช้พลาสติกในปัจจุบัน ส่งผลให้ปริมาณของขยะจากพลาสติกเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งจำเป็นต้องหาวิธีการกำจัดอย่างเหมาะสม และเนื่องจาก PVC ไม่สามารถย่อยสลายโดยธรรมชาติในเวลาอันสั้นได้ อีกทั้งการกำจัดด้วยวิธีการเดียวกับการกำจัดขยะทั่วไป เช่น การเผาหรือการฝังกลบ จะก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และประสบกับปัญหาที่ดินมีราคาแพง ดังนั้นการนำเอาขยะ PVC กลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ จึงเป็นแนวคิดที่ได้รับความสนใจและมีการวิจัยเกี่ยวกับเรื่องนี้กันอย่างกว้างขวาง [3, 5-6] อย่างไรก็ตามการนำเอาขยะ PVC มาหมุนเวียนใช้ใหม่ด้วยกรรมวิธีทางเคมีจัดเป็นเทคนิคที่ต้องใช้เงินลงทุนสูง ในขณะที่การนำเอาขยะ PVC มาหมุนเวียนใช้ใหม่ด้วยกรรมวิธีทางกล (หลอมขึ้นรูปใหม่) ยังคงเป็นเทคนิคซึ่งเป็นที่ต้องการสำหรับภาคอุตสาหกรรมอยู่ในปัจจุบัน

อย่างไรก็ตาม PVC จัดเป็นพลาสติกที่มีความทนทานต่อความร้อนต่ำ การนำกลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ด้วยการหลอมแล้วขึ้นรูปซ้ำ จึงมักประสบกับปัญหาการสลายตัวของ PVC และการปนเปื้อนของพลาสติกต่างชนิด รวมถึง กระดาษ หมึกพิมพ์ และสารเติมแต่งต่างๆ ซึ่งสามารถส่งผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์พลาสติกหลังกระบวนการหลอมขึ้นรูปใหม่ได้ [4,7] ในกรณีของ PVC ก็พบว่าการปนเปื้อนของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly (ethylene terephthalate) : PET) และฟิล์มจากพลาสติกพอลิเอทิลีน (Polyethylene : PE) ซึ่งการปนเปื้อนของ PET มักเป็นผลมาจากการที่ PET มีค่าความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) อยู่ในช่วงเดียวกับ PVC (PET และ PVC มีค่าความถ่วงจำเพาะเป็น 1.34-1.36 และ 1.30-1.37 g/cm³

ตามลำดับ) [4] ส่วนพอลิเอทิลีน (Polyethylene : PE) เป็นพลาสติกที่มีอัตราการนำมาใช้งานสูง และบ่อยครั้งที่ถูกนำมาใช้ร่วมกับ PVC ในรูปของฉลากผลิตภัณฑ์ ซึ่งผลจากการปนเปื้อน ของ ทั้ง PET และ PE มักส่งผลให้ ผลิตภัณฑ์ PVC มีสมบัติเชิงกลลดลง [4] อย่างไรก็ตาม จาก การศึกษาเอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยพบว่า ผลจากการมี LDPE จำนวนเล็กน้อยผสมอยู่ใน PVC ที่ถูกนำมาหลอมขึ้นรูปใหม่ด้วยจำนวนรอบที่เพิ่มขึ้น PE จะช่วยปรับปรุงเสถียรภาพทาง ความร้อนของ PVC ได้ โดยการเข้าไปกราฟท์ (graft) อยู่บนสายโซ่ของ PVC [8]

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาถึงอิทธิพลจากปริมาณ ค่าดัชนีการไหล และองศาของ ความเป็นกิ่งของ PE (ชนิด) ในพอลิเมอร์ผสมซึ่งมี PVC เป็นองค์ประกอบหลัก และมี PE เป็น องค์ประกอบรอง เพื่อนำมาใช้เป็นแนวทางในการประเมินความเสถียรต่อความร้อน และ สมบัติ เชิงกล รวมทั้งปฏิกิริยาเคมีระหว่าง PVC และ PE ที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาอิทธิพลของ ปริมาณ ค่าดัชนีการไหล และองศาของความเป็นกิ่งของ PE (ชนิด) ในพอลิเมอร์ผสมของ PVC และ PE ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและความเสถียรต่อความร้อน ของPVC เมื่อพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมี PVC เป็นองค์ประกอบหลักและมี PE เป็นองค์ประกอบ รอง

1.2.2 นำเสนอกลไกการสลายตัวที่เกิดขึ้น ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปแบบหลอม ของPVC ในพอลิเมอร์ผสมของ PVC และPE

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาสมบัติเชิงกล และความเสถียรต่อความร้อน ของพอลิเมอร์ ผสม ซึ่งมี PVC เป็นองค์ประกอบหลัก และมี PE เป็นองค์ประกอบรอง เมื่อทำการผสมพอลิ เมอร์ดังกล่าวด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ โดยมีตัวแปรในการผสมแตกต่างกัน 4 กรณี ดังนี้

1.3.1 งานวิจัยนี้จะศึกษาอิทธิพลจากปริมาณของ PE ที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม โดยทำการผสม PE ในพอลิเมอร์ผสมด้วยสัดส่วนของ PE ในพอลิเมอร์ผสมในช่วง 0-30 phr

1.3.2 งานวิจัยนี้จะศึกษาอิทธิพลจากองศาของความเป็นกิ่งของ PE (ชนิด) ที่มีต่อ สมบัติของพอลิเมอร์ผสม โดยใช้ PE ที่มีองศาของความเป็นกิ่งแตกต่างกัน 3 ชนิด คือ HDPE LLDPE และ LDPE

1.3.3 งานวิจัยนี้จะศึกษาอิทธิพลจากค่าดัชนีการไหล (Melt flow index: MFI) ของ PE ที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม โดยใช้ PE ที่มีค่าดัชนีการไหล แตกต่างกัน 4 ค่า คือ 5 g/10min, 8 g/10min, 20 g/10min และ 43 g/10min

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.4.1 ศึกษาและรวบรวมข้อมูลทางวิชาการเบื้องต้นเกี่ยวกับสมบัติด้านต่างๆของ PVC และ PE รวมทั้งเทคนิคต่างๆที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติด้านความทนทานต่อความร้อน สมบัติเชิงกลของพลาสติกหลังจากผ่านกระบวนการขึ้นรูปแล้ว

1.4.2 จัดหาวัตถุดิบที่ต้องใช้ในการทดลอง

1.4.3 ออกแบบวิธีการทดลอง รวมทั้งเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ต้องใช้ในการทดลองให้เหมาะสมกับวัตถุดิบที่นำมาใช้ในการทดลอง

1.4.4 ผสม PVC และ PE เกรดต่างๆตามที่ออกแบบการทดลองไว้ และทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ได้

1.4.5 วิเคราะห์และประเมินสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ได้

1.4.6 สรุปผลการทดลอง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับและการประยุกต์ใช้

1.5.1 ด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

การประเมินพฤติกรรมทางความร้อน สมบัติเชิงกล และทราบกลไกการสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งมีส่วนของ PVC เป็นองค์ประกอบหลัก และ PE เป็นองค์ประกอบรอง จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมการแยกขยะพลาสติกในแง่ปริมาณที่เหมาะสมของการปนเปื้อน PE ใน PVC และการนำเอาพลาสติกดังกล่าวกลับมาเข้าสู่กระบวนการหลอมขึ้นรูปใหม่ได้

1.5.2 ด้านเศรษฐกิจและสังคม

ปริมาณการปนเปื้อน PE ใน PVC ที่สามารถยอมรับได้ในทางอุตสาหกรรม จะช่วยลดขั้นตอนและการสูญเสียพลังงานในการแยกพลาสติกดังกล่าวออกจากกัน ทำให้สามารถลดต้นทุนการผลิต และราคาของผลิตภัณฑ์ลงได้

1.5.3 ด้านสิ่งแวดล้อม

สามารถนำผลการทดลองที่ได้มาใช้ประเมินความเป็นไปได้ในการนำเอา PVC ที่ผ่านการใช้งานแล้วและมี PE ปนอยู่ กลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ด้วยวิธีทางกล ซึ่งจะลดภาระการกำจัดขยะจาก PVC และ PE ที่มักทำโดยการเผาซึ่งก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม และอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตจากสารที่เกิดขึ้นจากการเผา PVC เช่นไฮโดรเจนคลอไรด์ และสารไดออกซิน

1.5.4 ด้านวิชาการทั่วไป

สามารถนำองค์ความรู้ที่ได้มาใช้เป็นแนวทางในการศึกษาด้านความสามารถในการนำเอา PVC ที่มีการปนเปื้อนของ PE มาหมุนเวียนขึ้นรูปใหม่ได้

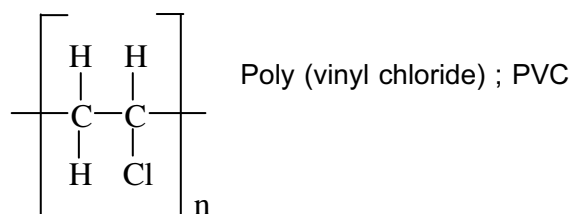
บทที่ 2

เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

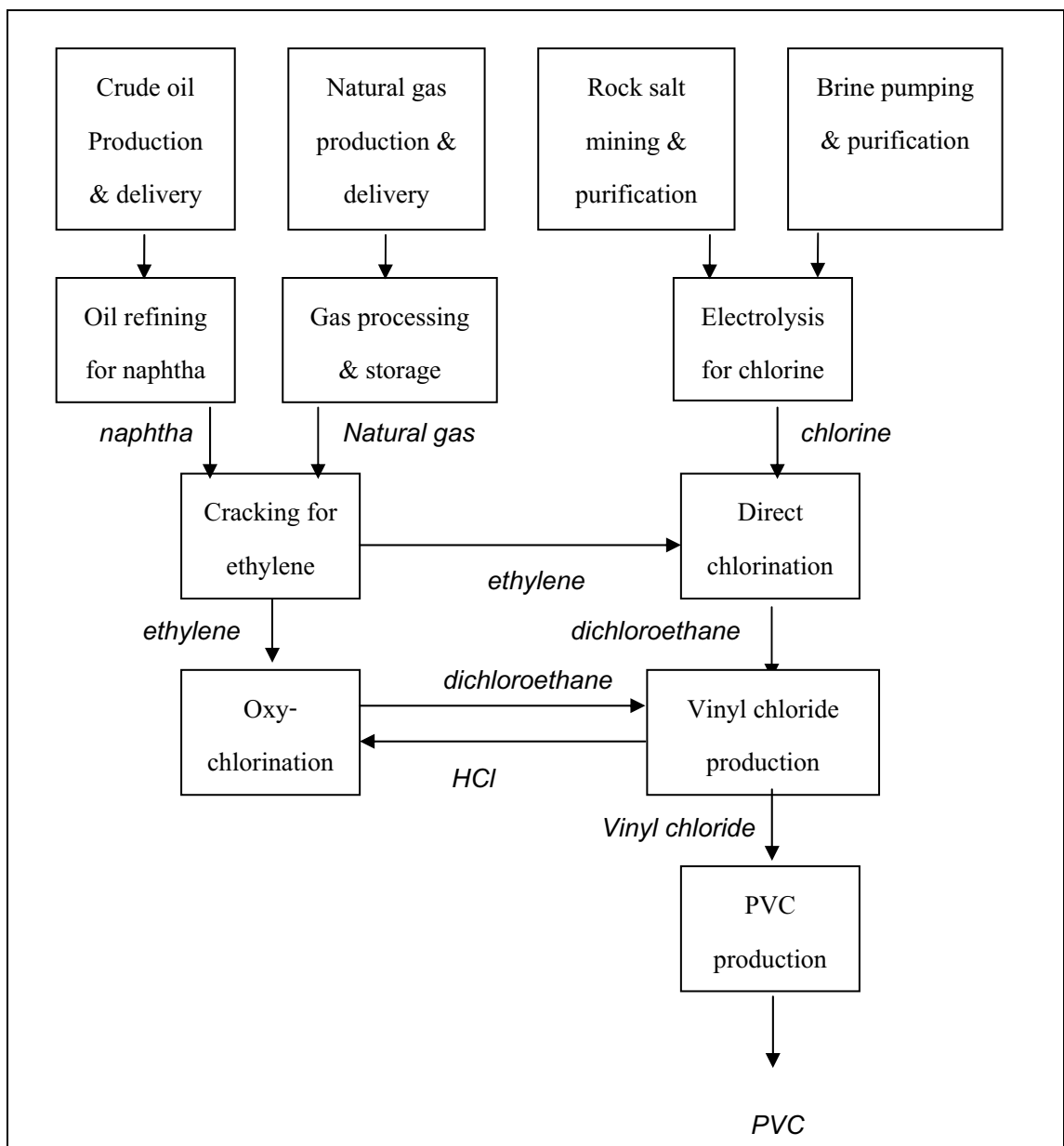
2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับพอลิไวนิลคลอไรด์ [Poly(vinyl chloride) : PVC]

2.1.1 โครงสร้างโมเลกุลของ PVC

PVC จัดเป็นพลาสติกสังเคราะห์ที่มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางมากในปัจจุบัน เพราะ PVC ไม่ถูกกัดกร่อนด้วยสารเคมี ไม่ละลายในตัวทำละลายชนิดมีขั้ว ไม่ติดไฟ และมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ซึ่งโครงสร้างทางเคมีของหน่วยย่อยคือ



จากโครงสร้างทางเคมีของหน่วยย่อยของ PVC จะเห็นว่ามีอะตอมใหญ่ของคลอรีนต่ออยู่กับคาร์บอนอะตอมในโครงสร้างของ PVC จึงส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของ PVC มีความสามารถในการ pack ตัวเข้าหากันเพื่อเกิดผลึกได้น้อย (steric hindrance effect) PVC จึงเป็น semi-crystalline polymer ที่มีความเป็นผลึกอยู่ประมาณ 5-10% [9-10] เท่านั้น ซึ่งช่วงอุณหภูมิหลอมเหลวของ PVC จะอยู่ที่ประมาณ 212°C นอกจากนั้นอะตอมของคลอรีนโมเลกุลยังก่อให้เกิดสภาพขั้ว (dipole moment) ระหว่างสายโซ่โมเลกุลของ PVC จึงส่งผลให้ PVC มีอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) ประมาณ 87°C ซึ่งค่อนข้างสูงและมีความแข็งแรงของโมเลกุลมาก ดังนั้นจึงเป็นการยากในการนำเอา PVC เพียงอย่างเดียวไปผ่านกระบวนการผลิต ดังนั้นการเติมสารเคมีบางชนิดลงไป เพื่อช่วยในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์จาก PVC จึงเป็นสิ่งจำเป็น เช่น การเติมสารหล่อลื่น (lubricant) จะส่งผลให้ PVC สามารถไหลได้ง่ายขึ้น สารทำให้อ่อนตัว (plasticizer) ช่วยเปลี่ยนสมบัติของ PVC จากแข็งเปราะเป็นอ่อน สารทำให้เสถียรต่อความร้อน (heat stabilizer) เพื่อลดการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของ PVC ในระหว่างกระบวนการผลิต [11-12] ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ทำจาก PVC คือ ท่อน้ำ ผนังเทียม ฉนวนหุ้มสายไฟ ขวด รองเท้า อุปกรณ์ทางการแพทย์ และอุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น



รูปที่ 2.1 แผนผังการผลิต PVC [13]

2.1.2 การสังเคราะห์ PVC [11-15]

PVC สามารถสังเคราะห์ได้โดยอาศัยกลไกแบบฟรีเรดิคัล (Free radical) โดยเทคนิคที่ใช้เตรียมมีหลายวิธี เช่นแบบบัลค์ (bulk) แบบอิมัลชัน (emulsion) และแบบแขวนลอย (suspension polymerisation) ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคที่ต่างกันนี้จะส่งผลให้ PVC ที่ได้มีสมบัติทางกายภาพ (physical properties) และความเหมาะสมกับการนำไปใช้งานที่ต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1 โดยเทคนิคที่ใช้กันมากที่สุดในอุตสาหกรรม ได้แก่ การพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย เนื่องจากสามารถนำ PVC ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้มาประยุกต์ใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ PVC ทั้งแบบอ่อน (flexible) และแข็ง (rigid) ได้ [11-13]

ตารางที่ 2.1 เทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ PVC [14-15]

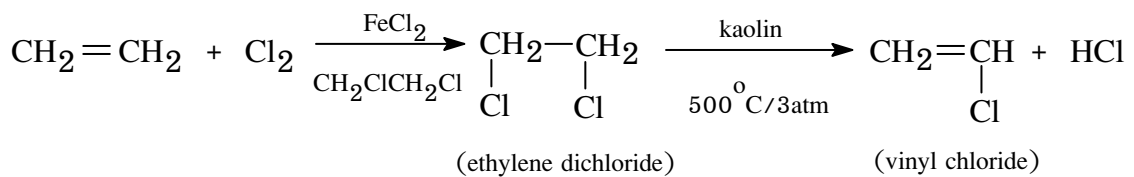
ระบบพอลิเมอไรเซชัน	สัดส่วนการผลิต	การนำไปใช้งาน
แบบแขวนลอย (suspension polymerization)	80%	ใช้ทำท่อ กรอบประตู หน้าต่าง และงานที่เกี่ยวข้องกับการก่อสร้าง
แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization)	10-15%	ใช้ทำหนังเทียม กระเบื้องยาง ถุงมือ
แบบบัลค์ (bulk polymerization)	10%	ใช้กับผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสกับอาหาร เนื่องจาก PVC ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง

สำหรับการเตรียม PVC ในอุตสาหกรรมนั้นจะเริ่มจากการนำสารตั้งต้นคือ น้ำมันดิบหรือก๊าซธรรมชาติและโซเดียมคลอไรด์ มาเตรียมโมโนเมอร์ (monomer) สำหรับสังเคราะห์ PVC ซึ่งก็คือ ไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ (vinyl chloride monomer; VCM) ก่อน จากนั้นจึงนำเอา VCM ที่เตรียมได้มาทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerisation) เพื่อผลิต PVC ออกมาดังรูปที่ 2.1 ซึ่งแสดงขั้นตอนการผลิต PVC ที่ใช้กันในระดับอุตสาหกรรมจะเห็นว่า น้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติจะถูกนำมาเตรียมเป็นส่วนของสารไฮโดรคาร์บอน ที่จะนำมาผ่านกระบวนการให้ความร้อนจนเกิดการสลายตัว (cracking) เป็น เอทิลีน (ethylene ; C_2H_4) ซึ่งจะถูกนำมาทำปฏิกิริยากับคลอรีนที่เตรียมจากการทำอิเล็กโทรไลส์ (electrolyze) โซเดียมคลอไรด์ (สมการที่ 2.1) เพื่อเตรียม VCM โดยนำเอทิลีนมาทำปฏิกิริยากับคลอรีนแล้วทำปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน (Dehydrochlorination) ตาม ดังสมการที่ 2.2 ในขั้นนี้คลอรีน ถูกใช้ไปเพียงครึ่งโมลเท่านั้น เหลืออีกครึ่งโมลซึ่งออกมาในรูปของกรดไฮโดรคลอริก ดังนั้นเพื่อไม่ให้เกิดความ

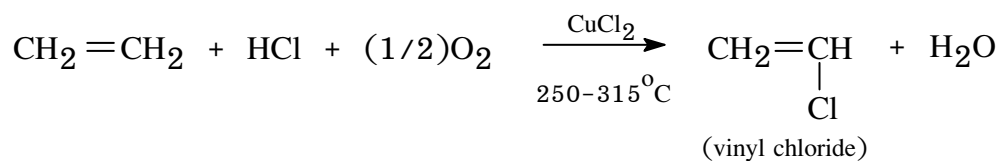
สับเปลี่ยนคลอรีน จึงนำกรดไฮโดรคลอริก ไปทำปฏิกิริยาออกซิคลอรีเนชัน (oxychlorination) ดังสมการที่ 2.3 เพื่อเตรียม VCM ได้อีกทางหนึ่ง



สมการที่ 2.1 การเตรียมคลอรีนจากการทำอิเล็กโทรไลส์ (electrolyze) โซเดียมคลอไรด์ [11]



สมการที่ 2.2 การเตรียมไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์จากเอทิลีนและคลอรีน [11]



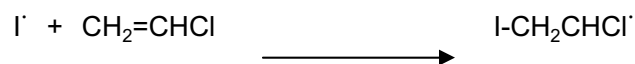
สมการที่ 2.3 การเตรียมไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์จากเอทิลีนและกรดไฮโดรคลอริก [11]

2.1.2.1 การสังเคราะห์ PVC แบบแขวนลอย (suspension polymerization)

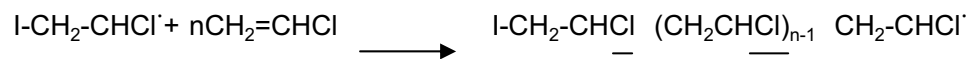
สำหรับการสังเคราะห์ PVC โดยใช้เทคนิค suspension polymerisation มีอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์อยู่ในช่วง $40-75^\circ\text{C}$ อาศัยการกระจายตัวหรือแขวนลอยของโมโนเมอร์ในรูปของหยดเล็กๆ (droplet) ขนาดประมาณ 50-150 ไมครอน ในตัวกลางที่โมโนเมอร์ไม่สามารถละลายได้เช่น น้ำ โดยอาศัยการกวนอย่างรวดเร็วหรือการปั่นด้วยเครื่องปั่น (blender) ควบคู่ไปกับการเติมตัวดิสเพอร์แซนต์ (dispersant) หรือ สเตบิไลเซอร์ (stabilizer) หรือ โปรเตก-ตีฟคอลลอยด์ (protective colloide) ซึ่งสามารถละลายในน้ำได้ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) เพื่อทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้หยดโมโนเมอร์ที่กำลังพอลิเมอไรซ์อยู่ มีโอกาสรวมตัวเป็นหยดใหญ่ ดังนั้น PVC ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จึงออกมาในรูปแบบเม็ดตามขนาดของหยดโมโนเมอร์ ส่วนตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiator) ที่ใช้ เช่น peroxide จะสามารถละลายอยู่ในหยดของโมโนเมอร์ได้ สำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ PVC แสดงดังสมการที่ 2.4 การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้น้ำจะเป็นตัวช่วยหล่อเย็นไม่ให้อุณหภูมิสูงเกินไป เมื่อปริมาณของโมโนเมอร์ถูกเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ประมาณ 80-90% ปฏิกิริยาการสังเคราะห์จะถูกทำให้สิ้นสุดลง

โดยการทำให้โมโนเมอร์ระเหยกลายเป็นไอแยกออกจากอนุภาคของ PVC ที่แขวนลอยอยู่ในน้ำ ซึ่งอยู่ในรูปของของเหลวขุ่น (slurry) ซึ่งสามารถแยกออกได้ง่ายโดยการกรองธรรมดา ตามด้วยการล้างน้ำมาก ๆ แล้วทำให้แห้ง PVC ที่ได้จะมีลักษณะเปื่อยเรียกว่า “cake” หลังจากนั้นจะถูกนำมาผ่านขั้นตอนการอบแห้ง บด และคัดขนาด PVC ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ จะถูกเรียกว่า S-PVC

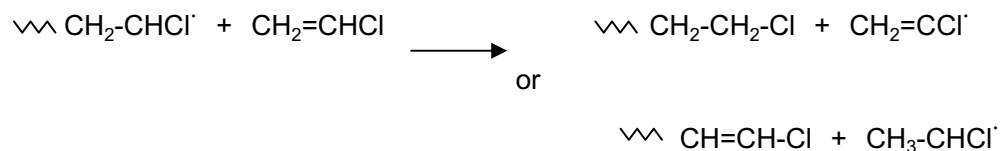
Initiation



Propagation

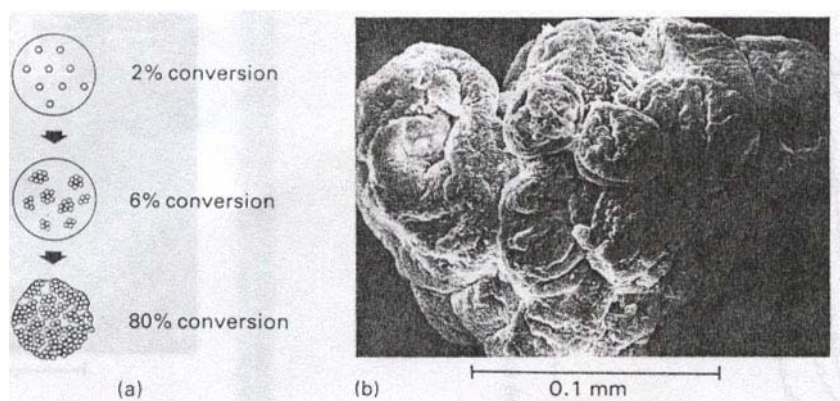


Termination (by chain transfer to monomer)

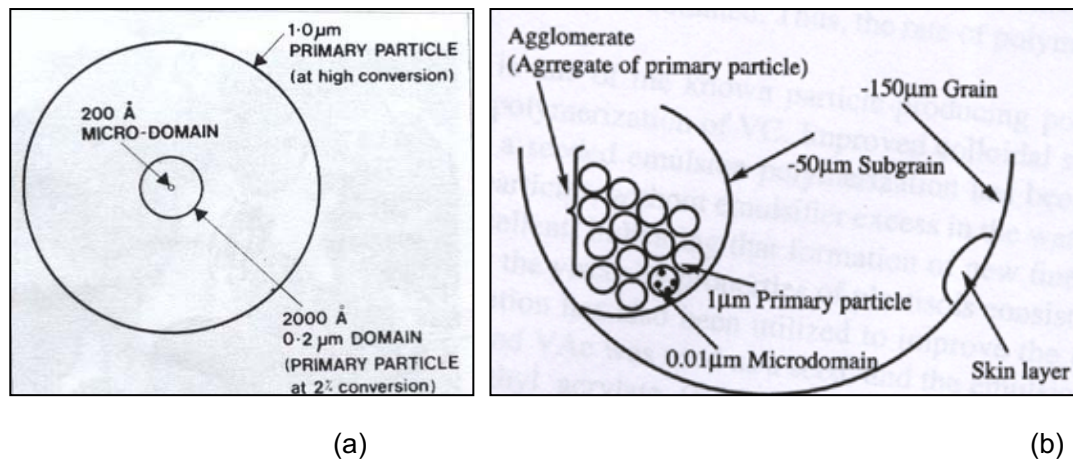


เมื่อ I คือ ตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator)

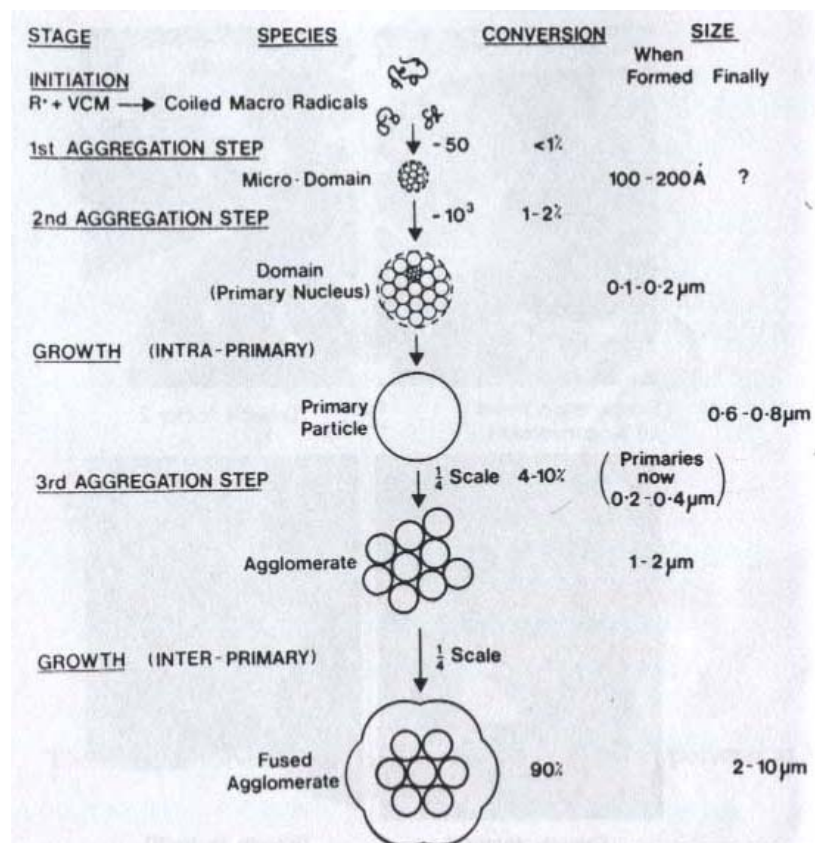
สมการที่ 2.4 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ PVC [13]



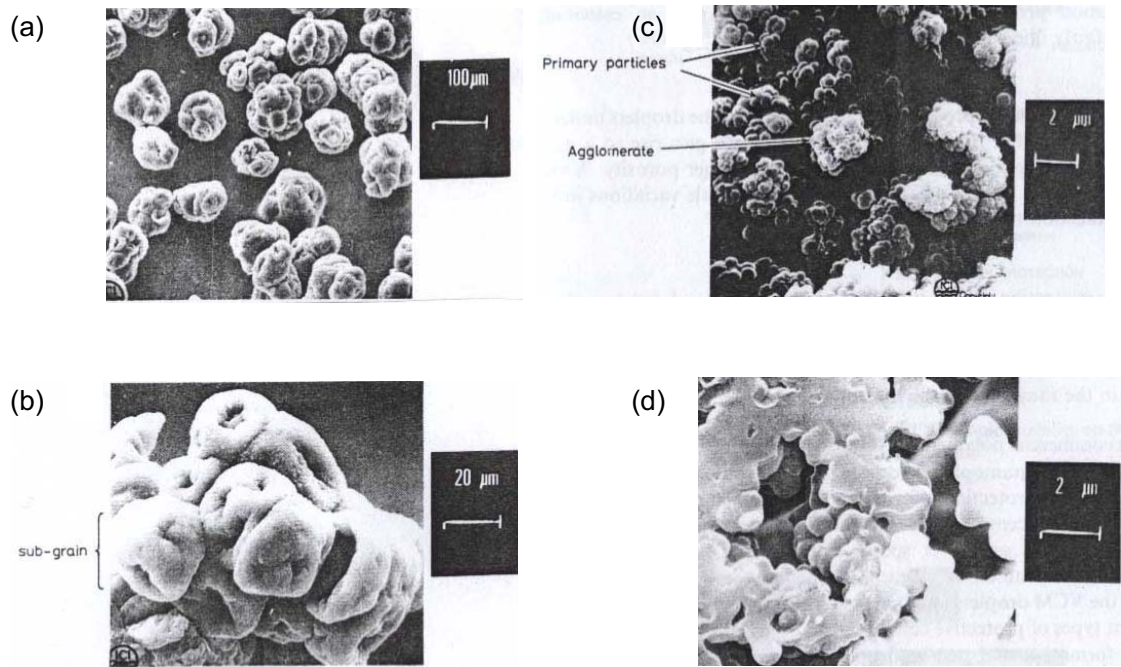
รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดพอลิเมอร์ในหยดโมโนเมอร์ ภายใต้การสังเคราะห์ด้วยการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย โดย (a) ตะกอนของอนุภาค PVC ในหยดไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ (VCM) ในระหว่างกระบวนการพอลิเมอไรเซชันและ (b) ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงพอลิเมอร์ ที่แห้งแล้ว [9]



รูปที่ 2.3 (a) แบบจำลองขนาดโครงสร้าง sub-microscopic ของ PVC [16] และ (b) แบบจำลองลักษณะของอนุภาค PVC ที่ได้จากการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย [17]



รูปที่ 2.4 กลไกการพอลิเมอไรเซชันของไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ [16]



รูปที่ 2.5 รูปร่างลักษณะของ PVC : (a) Grain, (b) Sub-grain, (c) Primary particle, และ (d) Agglomerate [16]

จากกลไกการเติบโตของ PVC ภายในหยดโมโนเมอร์ในรูปที่ 2.2 นั้นเมื่อพิจารณากระบวนการพอลิเมอไรเซชันของ VCM อย่างละเอียดตามลักษณะทางกายภาพจะพบว่าสายโซ่โมเลกุลของ PVC ที่เกิดขึ้นจะเข้าจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน จนมีขนาด $\sim 0.02 \mu\text{m}$ ซึ่งขนาดของโครงสร้างนี้จะถูกเรียกว่า micro-domain จากนั้นแต่ละ micro-domain จะเข้าจับตัวกันจนมีขนาด $\sim 0.2 \mu\text{m}$ หรือที่เรียกว่า domain และ domain ดังกล่าวจะค่อยๆ เติบโตขึ้นจนมีขนาด $\sim 0.7 \mu\text{m}$ เรียกว่า primary particle และเมื่อ primary particle เข้ารวมตัวกันจนมีขนาด $\sim 5 \mu\text{m}$ จะถูกเรียกว่า agglomerate จากนั้นแต่ละ agglomerate ในหยดโมโนเมอร์จะหลอมตัว (fuse) เข้าหากันจนมีขนาด $\sim 40 \mu\text{m}$ เรียกว่า sub-grain และเมื่อแต่ละ sub-grain หรือหยดโมโนเมอร์จำนวนมากกว่า 1 หยดเข้ารวมตัวกันจนมีขนาด $\sim 130 \mu\text{m}$ เราจะเรียกขนาดดังกล่าวว่า grain ดังแสดงในรูป 2.3-2.5 และตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 วิธีให้ชื่อตามขนาดของ PVC [16]

Term	Approximate size (μm)		Origin or description
	Range	Average	
Grain	50-250	130	Visible constituents of free flowing powders made up of more than 1 monomer droplet.
Sub-grain	10-150	40	Polymerized monomer droplet.
Agglomerate	2-10	5	Formed during early stage of polymerization by coalescence of primary particle (1-2 μm). Grows with conversation to size shown.
Primary particle	0.6-0.8	0.7	Grows from domain. Formed at low conversation (less than 2%) by coalescence of micro-domain: grows with conversation to size shown.
Domain	0.1-0.2	0.2 (200nm) (2000A)	Primary particle nucleus. Contains about 10^3 microdomains. Only observed at low conversation (less than 2%) or after mechanical working. Term only used to describe 0.1 μm species: becomes primary particle as soon as growth starts.
Micro-domain	0.01-0.02	≈ 0.02	Smallest species so far identified. Aggregate of polymer chains-probably about 50 in number.

2.1.2.2 การสังเคราะห์ PVC แบบอิมัลชัน (emulsion polymerization)

ระบบการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน ประกอบด้วย โมโนเมอร์และน้ำ ซึ่งมีสารอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) ที่เป็นพวกแอนไอออนิก และตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายน้ำได้ การกวนจะทำให้หยดของโมโนเมอร์กระจายตัวและมีขนาดเล็ก (ประมาณ 0.1 ไมครอน) ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาที่ใช้คือ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulphate) หรือ แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต (ammonium persulphate) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอนุมูลอิสระในวัฏภาคของน้ำทำให้เกิดการเริ่มต้นของปฏิกิริยาขึ้นที่ระหว่างวัฏภาคของน้ำและหยดโมโนเมอร์ อุณหภูมิของการเริ่มปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 40-60°C อนุภาคของพอลิเมอร์ที่ถูกสร้างขึ้นจะมีขนาดใหญ่ขึ้นในระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไป สารอิมัลซิฟายเออร์จะเป็นตัวควบคุมเสถียรภาพของอิมัลชัน เมื่อโมโนเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ 90% สำหรับโมโนเมอร์ส่วนเกินจะถูกกำจัดออกจากระบบ เพื่อให้เกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยา อนุภาคพอลิเมอร์จะถูกแยกออกและทำให้แห้งด้วยวิธี “spray-drying” แล้วทำการบดและคัดขนาด PVC ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้เรียกว่า E-PVC ข้อเสียของการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้คือยุ่งยาก ราคาแพง และ E-PVC ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์น้อยกว่า S-PVC

2.1.2.3 การสังเคราะห์ PVC แบบบัลค์ (bulk polymerization)

สำหรับการสังเคราะห์ PVC ด้วยวิธีนี้ ระบบจะประกอบด้วยตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาซึ่งสามารถละลายได้ในพอลิเมอร์ ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้อาจเป็นเอซิลเปอร์ออกไซด์ (acyl peroxide) หรือ เปอร์ออกซิไดคาร์บอเนต (peroxidicarbonate) อุณหภูมิพอลิเมอไรเซชันจะอยู่ในช่วง 40-70°C สายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะไม่ละลายในโมโนเมอร์ และตกตะกอนออกมามีลักษณะคล้ายแป้ง ภายใต้การกวนซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ถึงปฏิกรณ์ ถึงแรกจะกวนด้วยความเร็วสูง เกรนของ PVC จึงมีขนาดสม่ำเสมอ ที่ระดับการเปลี่ยนจากโมโนเมอร์เป็นพอลิเมอร์ต่ำ (~10%) VCM ซึ่งอยู่ในรูปของของเหลวจะถูกดูดซับอยู่บนรูพรุนของพอลิเมอร์ และความหนืดของระบบจะเพิ่มมากขึ้นในขณะที่เกรนของ PVC มีการเติบโตของขนาด จากนั้นระบบพอลิเมอไรเซชันจะถูกย้ายไปในถังปฏิกรณ์ถัดไปที่มีความเร็วในการกวนต่ำลง การเติบโตของพอลิเมอร์จะสมบูรณ์ในถังนี้ และปฏิกิริยาจะถูกทำให้สิ้นสุดลงจากการกำจัดโมโนเมอร์ออกจากระบบด้วยการใช้ไอน้ำและก๊าซเฉื่อยทำหน้าที่เป็นตัวพาเมื่อการเปลี่ยนแปลงจากโมโนเมอร์เป็นพอลิเมอร์อยู่ที่ประมาณ 80% PVC ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้เรียกว่า Bulk-PVC หรือ Mass-PVC ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูง อย่างไรก็ตามข้อเสียของการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้คือทำการควบคุมอุณหภูมิในการพอลิเมอไรเซชัน และขนาดของอนุภาคได้ยาก

2.1.3 ส่วนประกอบของ PVC compound

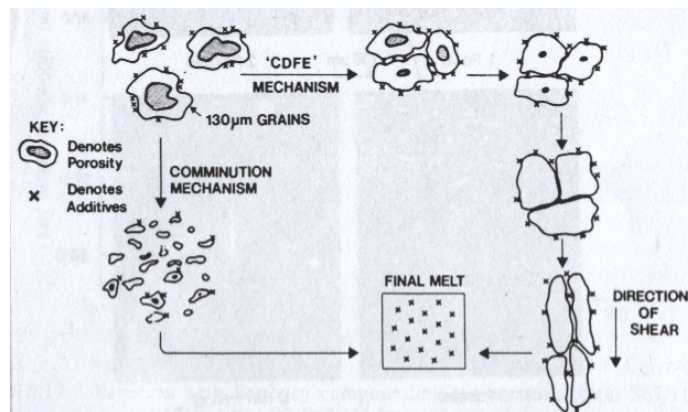
PVC โดยทั่วไปจะถูกนำมาผสมกับสารเติมแต่งบางชนิด เพื่อปรับปรุงคุณภาพของ PVC ให้เหมาะสมกับการใช้งาน ตัวอย่างของสารเติมแต่งที่ใช้ใน PVC แสดงดังตารางที่ 2.3 โดยหน้าที่ของสารเติมแต่งที่ผสมลงไปใน PVC compound [11-12] คือ

- Plasticizers** เป็นสารที่เติมลงไปเพื่อเพิ่มความอ่อน (flexible) ให้กับพอลิเมอร์ โดยการเข้าไปลดอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของพอลิเมอร์ จากแข็งเปราะเป็นอ่อน มีความยืดหยุ่นและเหนียว สำหรับ plasticizers ที่ดีนั้น ต้องสามารถผสมเข้ากันกับพอลิเมอร์ได้ดี อีกทั้งยังต้องอยู่ในพอลิเมอร์ ได้นานไม่ซึมระเหยออกไปได้ง่าย โดยสามารถแบ่ง plasticizers ออกได้เป็น 2 ชนิด คือ *แบบภายใน* (เข้าไปเกิดพันธะกับพอลิเมอร์แล้วทำให้โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์เปลี่ยนไป เช่นการทำให้ความสมมาตรของโมเลกุล PVC เสียไปด้วยการเติมไวนิลอะซิเตตให้เข้าไปเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน) และ *แบบภายนอก* (ผสมหรือละลายอยู่ในพอลิเมอร์ แล้วช่วยลดแรงระหว่างสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์) ตัวอย่างของสารที่นิยมนำมาใช้เป็น plasticizer ใน PVC เช่น phthalates, adipates และ polymeric plasticisers [18]
- Heat stabilizers** เป็นสารที่ช่วยป้องกันไม่ให้พอลิเมอร์ เกิดการเสื่อมสภาพด้วยความร้อนในระหว่างการผลิต และยังช่วยให้อายุของผลิตภัณฑ์ที่ทำได้อายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้น โดยกลไกการทำงานของ heat stabilizers แสดงดังภาคผนวก ข. ตัวอย่างของสารที่นิยมนำมาใช้เป็น heat stabilizer ใน PVC เช่น lead compounds (e.g. carbonate, sulphate, phthalate), เกลือของ Cd, Ba, และ Organotin compounds [18]
- Lubricant** เป็นสารหล่อลื่นสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ *สารหล่อลื่นแบบภายนอก* จะทำหน้าที่ลดแรงเสียดทานระหว่างพอลิเมอร์กับผิวโลหะของเครื่องที่กำลังใช้ผลิต (friction reducing effect) โดยการเกิดเป็นฟิล์มคั่นเอาไว้ ซึ่งช่วยลดการติดของพอลิเมอร์กับเครื่องมือ และป้องกันการเสีรูปของพอลิเมอร์หลอม (prevention of melt fraction) เนื่องจากฟิล์มของสารหล่อลื่นมีผลทำให้อัตราการเลื่อนผ่านผนังโลหะของพอลิเมอร์ (wall slippage) มีเพิ่มมากขึ้น และด้านการเกาะติดของพอลิเมอร์ที่ผนัง (stick-slip effect) และ *สารหล่อลื่นภายใน* เป็นสารที่สามารถผสมเข้ากับพอลิเมอร์ได้ ซึ่งจะทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์ลดลง (viscosity reduction) ส่งผลให้พอลิเมอร์มีความสามารถในการไหลดีขึ้น นอกจากนี้ยังลดแรงเสียดทานระหว่างพอลิ

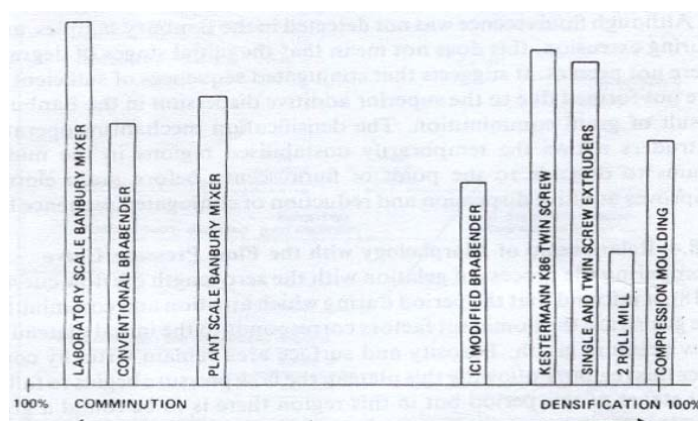
	เมอร์ลงด้วย ซึ่งมีผลทำให้ความร้อนที่เกิดจากการเสียดทานในระหว่างการได้รับแรงเฉือนมีลดลง (reduction of heat dissipation) แต่สารหล่อลื่นภายในมีผลให้อุณหภูมิการเสียรูปด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ (heat distortion temperature) ลดต่ำลงด้วย ดังนั้นการเติมสารหล่อลื่นภายในจึงควรเติมในปริมาณน้อยๆ (โดยทั่วไปประมาณ 0.3-3%) ตัวอย่างของสารที่นิยมนำมาใช้เป็น external lubricant เช่น paraffin wax และ polyethylene wax สารที่นิยมนำมาใช้เป็น internal lubricant ใน PVC เช่น fatty acid esters และ glycerol esters สำหรับตัวอย่างสารที่เป็นได้ทั้ง external lubricant และ internal lubricant เช่น fatty acid salt (e.g. calcium stearate) [18]
Filler	มักเป็นสารที่มีราคาถูก เติมเข้าไปเพื่อเพิ่มปริมาตรของผลิตภัณฑ์ เป็นการลดต้นทุนในการผลิต ตัวอย่างของสารที่นิยมนำมาใช้เป็น filler ใน PVC เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต และ China clay [18]
Pigments	เป็นสีอินทรีย์หรือสีอนินทรีย์ที่ผสมเข้ากับ PVC ให้ออกมาเป็นสีสวยงาม แต่ทำให้ขุ่น และทนต่อสภาวะอากาศได้ดีขึ้น ตัวอย่างของสารที่นิยมนำมาใช้เป็น pigments ใน PVC เช่น Titanium dioxide [18]
Processing aids	เป็นสารช่วยขึ้นรูปที่มักใช้ใน PVC ชนิดแข็งเป็นหลัก มันทำให้กระบวนการขึ้นรูปสามารถทำได้ง่ายขึ้น โดยเปลี่ยนพฤติกรรมการไหลของ PVC ที่อุณหภูมิขึ้นรูปประมาณ 190°C จากการไหลแบบ plug flow ซึ่งสามารถเลื่อนผ่านผนัง (wall-slipping) ได้ง่าย เป็น shear flow ซึ่งเกิดจากการเข้าไปเพิ่มสัมประสิทธิ์แรงเสียดทานของสารช่วยขึ้นรูป ทำให้พอลิเมอร์ได้รับแรงเฉือนและเกิดความร้อนเพิ่มขึ้น ตัวอย่างของสารที่นิยมนำมาใช้เป็น processing aids ใน PVC เช่น ABS materials [18]
Impact modifier	เป็นสารช่วยปรับปรุงความสามารถในการรับแรงกระแทกให้กับพอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์มีความเหนียวมากขึ้น ด้วยการช่วยดูดซับพลังงานที่เกิดจากการกระแทกเอาไว้ ตัวอย่างของสารที่นิยมนำมาใช้เป็น impact modifier ใน PVC เช่น chlorinated polyethylene (CPE) และ methyl methacrylate/ butadiene/ styrene copolymer (MBS) [18]

2.1.4 การขึ้นรูป PVC เพื่อนำไปใช้งาน

PVC นั้นสามารถนำมาขึ้นรูปได้หลายเทคนิค เช่นกระบวนการอัดรีด (Extrusion), การฉีดเข้าแม่พิมพ์ (Injection molding), การเป่าขึ้นรูปในแม่พิมพ์ (Blow molding) และการรีดให้เป็นแผ่น (Calendering) เป็นต้น ซึ่งสภาวะที่ใช้ในการขึ้นรูปจะขึ้นอยู่กับรูปแบบของผลิตภัณฑ์ สูตรของส่วนผสมในสารที่นำมาขึ้นรูป และเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูป โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูป PVC จะอยู่ในช่วงที่ PVC เปลี่ยนพฤติกรรมจากแข็งเปราะเป็นยางและนิ่มขึ้น แต่ยังไม่หลอมเหลว $140-250^{\circ}\text{C}$ [19] (สามารถขึ้นรูป PVC ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของ PVC ได้เนื่องจากมีการเติม plasticizer ลงไปซึ่งช่วยให้ PVC อ่อนตัวลง) ดังนั้นสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงขึ้นอยู่กับระดับการหลอมตัวเข้าหากัน (gelation หรือ fusion) ของอนุภาค PVC [9-10, 16]



รูปที่ 2.6 กลไกการเกิด gelation ระหว่างกระบวนการขึ้นรูป [16]



รูปที่ 2.7 การแบ่งเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูปที่มีต่อกลไกการเกิด gelation แบบ comminution และแบบ densification [16]

2.1.5 กลไกการเกิด Gelation (การหลอมตัว) ของ PVC [16]

จากรูปที่ 2.6 แสดงกลไกการเกิด Gelation ของ PVC จะเห็นว่าการเกิด Gelation ของ PVC มีสองแบบ คือ comminution mechanism และ CDFE (densification) mechanism ซึ่งการเกิด gelation ของ PVC จะเป็นแบบใดขึ้นอยู่กับสถานะของ อุณหภูมิ ความดัน และความเค้นเฉือนที่ PVC ได้รับซึ่งเป็นผลจากลักษณะของเครื่องมือที่ใช้ในการผสมหรือขึ้นรูป PVC นั้นเอง และรูปที่ 2.7 แสดงผลจากการใช้เครื่องมือในการผสมที่มีต่อกลไกการเกิด gelation ของ PVC

2.1.5.1 กลไกการบดเป็นผง (comminution mechanism)

กลไกการหลอมจะเริ่มจากการทำให้อนุภาคของ PVC ที่มีขนาดอนุภาคหยาบๆ และมีรูพรุนแตกออกเป็นอนุภาคที่ละเอียดมากขึ้น เรียกว่า microparticles (primary particles) ซึ่งมีขนาดประมาณ 1 ไมครอน หรืออาจแตกออกจนมีขนาดเล็กกว่านั้น คือ submicroparticles (domain) มีขนาดประมาณ 200-800 อังสตรอม การที่อนุภาคแตกออกจนมีขนาดเล็กลงแค่นี้ นั้น ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ แรงเค้นเฉือน และความดันที่ใช้ในการขึ้นรูป จากนั้นอนุภาคที่แตกออกจะถูกกดอัด และเริ่มหลอมตัวจนเกิดการเชื่อมโยงเป็นโครงร่างตาข่ายระหว่างขอบอนุภาค (sintering or interdiffusion) โดยประเภทของเครื่องจักรที่ทำให้อนุภาคเกิดการลดขนาดก่อนแล้วจึงเกิดการหลอมตัวคือ Banbury Mixer และ Brabender Plasticoder

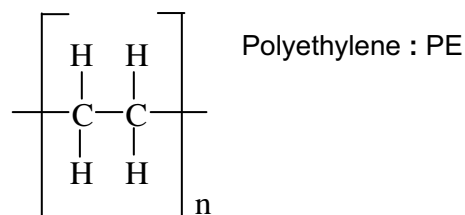
2.1.5.2 กลไกการอัดแน่น (densification mechanism or CDFE mechanism)

กรณีนี้้อนุภาคของ PVC จะไม่เกิดการแตกออกของอนุภาค เมื่อ PVC เข้าสู่กระบวนการขึ้นรูป แต่อนุภาคจะผ่านเข้าสู่กลไกการหลอมตัว ซึ่งประกอบด้วย กระบวนการกดอัด (compaction), การทำให้มีความหนาแน่นมากขึ้น (densification), การหลอมตัวเข้าหากัน (fusion) และการยืดออกของเกรน หรืออนุภาค (elongation) ตามลำดับ โดย CDFE มาจากลำดับของกลไกดังกล่าว คือ **compaction**, **densification**, **fusion** และ **elongation** ดังนั้นเกรนจะถูกทำให้มีรูพรุนลดลง หลังจากนั้นเกรนจะถูกทำให้ยืดตัวออกตามทิศทางแรงเฉือน และหลอมตัว กลไกการหลอมตัวในรูปแบบนี้จะเกิดในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยว, เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่, two roll mill, และเครื่องอัดขึ้นรูปแบบใช้แม่พิมพ์

2.2 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับพอลิเอทิลีน [Polyethylene : PE]

2.2.1 โครงสร้างโมเลกุลของ PE

พอลิเอทิลีนเป็นเทอร์โมพลาสติกชนิด semi-crystalline polymer มีความเป็นผลึกประมาณ 50-70% ขึ้นอยู่กับลักษณะของโครงสร้างโมเลกุล โดยมีโครงสร้างทางเคมีของหน่วยย่อย คือ



พอลิเอทิลีนเป็นพลาสติกที่ใช้กันมากทั่วโลก เนื่องจากมีราคาถูกและมีสมบัติที่เอื้อต่อการใช้งานหลายๆด้าน แข็งแรงพอสมควร เหนียว กันการสึกกร่อนได้ดี ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส กลายเป็นไอได้น้อย [11-12] ความยืดหยุ่นของพันธะ C-C ทำให้มีอุณหภูมิกลาสทรานสิชันต่ำ โดยอยู่ในช่วง -130°C ถึง 60°C ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของส่วนอสัณฐาน (amorphous) และผลึก (crystalline) ดังนั้น PE จึงมีทั้งลักษณะยืดหยุ่นและแข็งที่อุณหภูมิห้องตามแต่ชนิดของมัน ส่วนอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ก็ขึ้นอยู่กับเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น กรณีใช้กระบวนการความดันสูงในการผลิต อุณหภูมิหลอมเหลวจะมีค่าประมาณ 108°C กรณีใช้กระบวนการซีเกลอร์ในการผลิต อุณหภูมิหลอมเหลวจะมีค่าประมาณ 130°C กรณีใช้กระบวนการฟิลลิปส์และสแตนดาร์ดออยส์ในการผลิต อุณหภูมิหลอมเหลวจะมีค่าประมาณ 133°C ตัวอย่างของผลิตภัณฑ์จาก PE คือ ภาชนะต่างๆ ของเล่นเด็ก แผ่นฟิล์ม เชือก ถัง ฉนวนหุ้มสายไฟ วัสดุเคลือบผิว เป็นต้น [11-12]

2.2.2 การสังเคราะห์ PE

PE สามารถแบ่งออกเป็นชนิดได้ตามลักษณะของความหนาแน่นดังตารางที่ 2.3 ซึ่งแบ่งจากลักษณะของโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกันของ PE เนื่องจากการพอลิเมอไรเซชันในสภาวะที่แตกต่างกัน [19, 20]

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene: LDPE) สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบใช้ความดันสูง (high pressure process) [18] สายโซ่โมเลกุลของ LDPE ที่สังเคราะห์ได้จะมีส่วนประกอบของกิ่งสาขา (branches) ทั้งแบบสั้น

(short chain branches, 10-30 กิ่ง/1000 อะตอมของคาร์บอน) และแบบยาว (long chain branches, 1-3 กิ่ง/1000 อะตอมของคาร์บอน) [21]

ส่วนกระบวนการสังเคราะห์ PE ที่ใช้ความดันปกติร่วมกับระบบของตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แบบซีเกลอร์ (Ziegler process), แบบฟิลิปส์ (Philips process) และแบบ Standard oil (Indiana) process จะใช้ในการสังเคราะห์ PE ชนิดความหนาแน่นสูง (High density polyethylene ; HDPE) และความหนาแน่นปานกลาง (Medium density polyethylene ; MDPE) ซึ่งระดับของกิ่งสาขา (degree of branching) บนสายโซ่ของ PE ที่สังเคราะห์ได้จะเป็นกิ่งสาขาแบบสั้นๆ ส่วนพอลิเอทิลีนเชิงเส้นความหนาแน่นต่ำ (Linear Low density polyethylene ; LLDPE) สามารถสังเคราะห์ได้จากการใช้ระบบความดันปกติร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาและการเติมโคโมโนเมอร์ (co-monomer) ด้วย alpha-olefin เช่น butene-1, hexene-1 และ octene-1 เป็นต้น ซึ่งผลจากปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชัน (copolymerisation) จะทำให้ได้ปริมาณและความยาวของกิ่งสาขาสายโซ่หลักตามความต้องการ

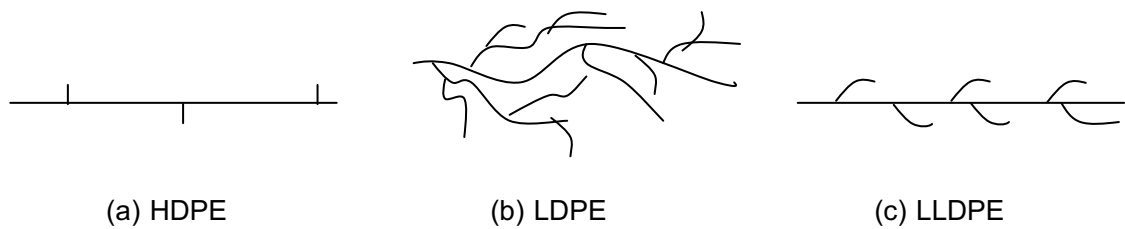
ตารางที่ 2.3 การแบ่งชนิดของ PE ตามความหนาแน่น [19]

Resin Density(g/cm ³)	Description from ASTM D883	Description from ASTM D1248
0.910-0.925	Low density	Low density (Type I)
0.919-0.925	Linear low density	
0.926-0.940	Medium density	Medium density (Type II)
0.926-0.940	Linear medium density	
0.941-0.960	High density	High density (Type III)
0.961 and higher		High density (Type IV)

Note: Low and medium density polyethylenes are usually produced commercially by a process employing free radical polymerisation. Linear low and linear medium density polyethylenes are usually produced catalytically, i.e. by processes not employing free radical polymerisation.

ในปัจจุบันส่วนแบ่งการใช้งานของ PE แต่ละชนิดในสหรัฐอเมริกาโดยประมาณต่อปีนั้นพบว่า LDPE มีส่วนแบ่ง 30% , HDPE 45% และ LLDPE (Linear low density polyethylene) 25% [21] โดยลักษณะของการนำไปใช้งานแสดงดังตารางที่ 2.5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า LLDPE ถูกนำมาผลิตฟิล์มมากกว่า LDPE ในปัจจุบัน เพราะ LLDPE มีโครงสร้างโมเลกุลที่ประกอบด้วยกิ่งสาขาสั้นๆ (short chain branches) แต่ LDPE มีโครงสร้างโมเลกุลที่ประกอบด้วยทั้งกิ่งสาขาสั้นๆ (short chain branches) และกิ่งสาขาที่ยาวพอกับสายโซ่หลัก (long chain branches)

จึงส่งผลให้ LLDPE มีสมบัติโดยทั่วไปเหมือนกับ LDPE แต่ LLDPE จะมีค่า melt viscosity สูงกว่า LDPE ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป ความแข็งแรงของ LLDPE ในระหว่างการขึ้นรูปเป็นฟิล์มจึงสูงกว่า LLDPE จึงได้รับความนิยมในการผลิตเป็นฟิล์มมากกว่า [22] สำหรับโครงสร้างโมเลกุลของ HDPE, LDPE และ LLDPE แสดงดังรูปที่ 2.8

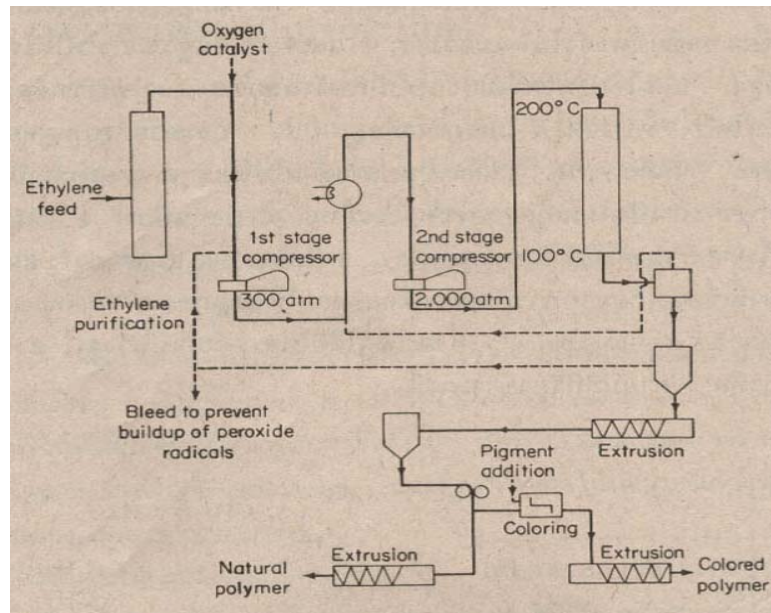


รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างของพอลิเอทีลีนแบบต่างๆ [24]

ตารางที่ 2.4 ส่วนแบ่งในตลาดของ PE แต่ละชนิด [23]

Market area	LDPE (%)	HDPE (%)	LLDPE (%)
Film	58	19	66
Extrusion coating	13	7	<1
Injection molding	6	18	10
Blow molding	<1	35	<1
Wire and cable	4	<1	3
All other	19	20	22

สำหรับเทคนิคที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ PE ในระดับอุตสาหกรรมนั้น มีหลายแบบ การจะเลือกใช้วิธีใดขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุล และสมบัติที่ผู้ผลิตต้องการ

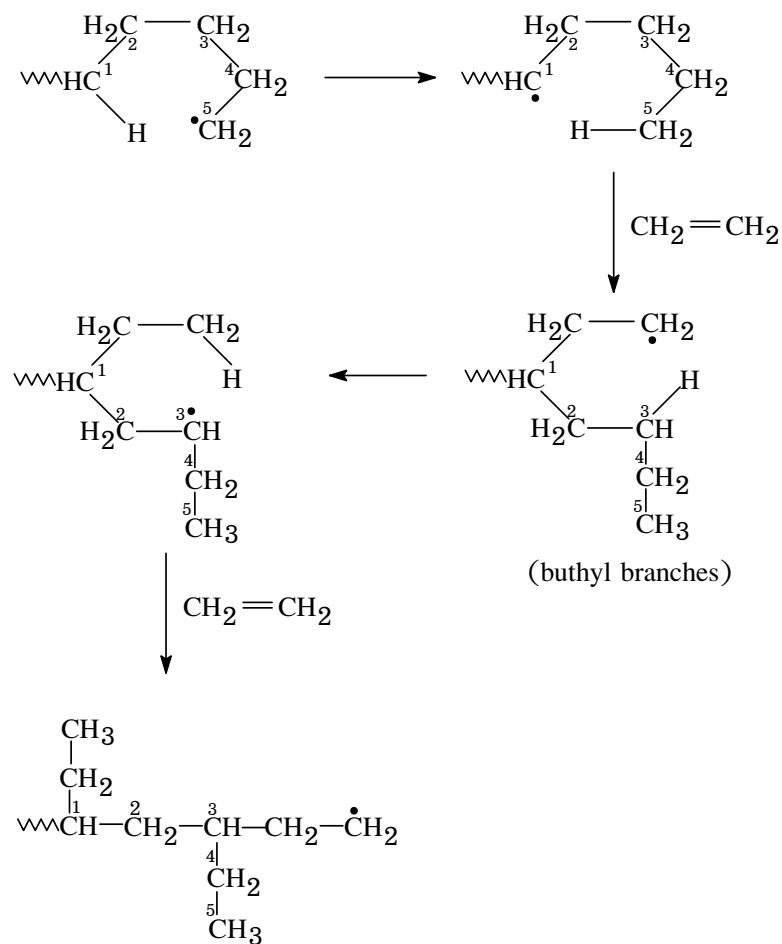


รูปที่ 2.9 การเตรียมพอลิเอทิลีนด้วยกระบวนการความดันสูง [12]

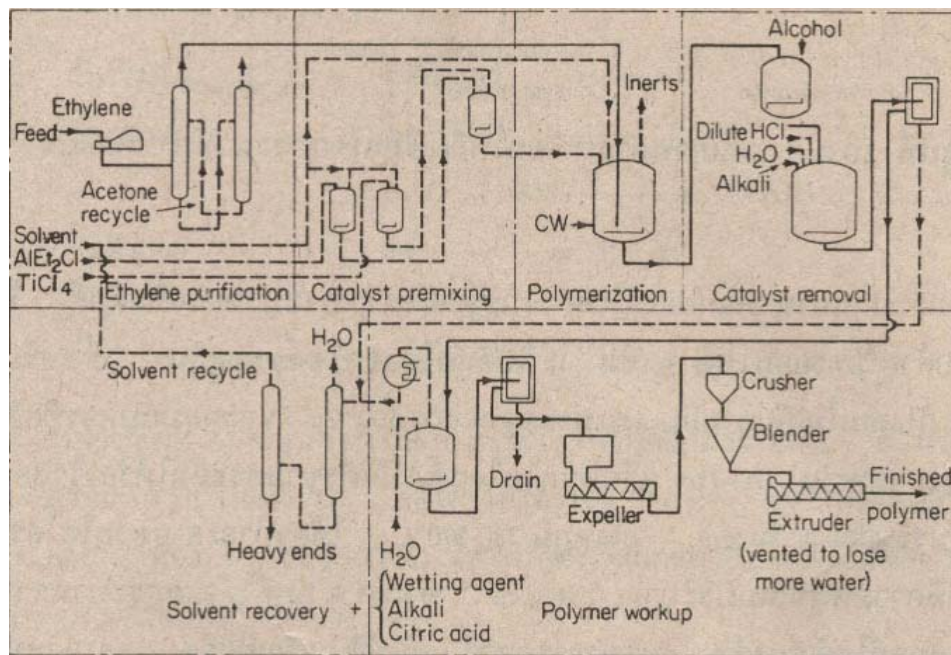
2.2.2.1 กระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่ความดันสูง (High pressure process)

กระบวนการนี้จะใช้ความดันในการผลิตประมาณ 1000-3000 บรรยากาศ และใช้อุณหภูมิประมาณ 80-300°C ตัวริเริ่มที่ใช้ (initiator) เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ในขณะที่การใช้ออกซิเจนเป็นตัวริเริ่ม (0.03-0.1% เอทิลีนโมโนเมอร์) จะใช้ความดันประมาณ 1500 บรรยากาศ อุณหภูมิ 200°C กระบวนการพอลิเมอไรเซชันทำโดยการผ่านโมโนเมอร์และตัวริเริ่มเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ (reactor) จะเกิดการคายความร้อนสูงมาก ต้องมีการระบายความร้อนอย่างมีประสิทธิภาพ เช่นอาจใช้น้ำหรือเบนซีน ช่วยในการระบายความร้อน โดยปกติแล้ว โมโนเมอร์ 10-30% จะเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ แล้วจึงแยกพอลิเอทิลีนออกจากเอทิลีน การใช้โมโนเมอร์ที่เข้มข้นมากและใช้สภาวะการพอลิเมอไรเซชันที่ความดันสูง จะได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีกิ่งสาขา จากการทดสอบด้วยอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีพบว่า ใน 1 โมเลกุลจะมีหมู่ $-CH_3$ ซึ่งเป็นปลายสายโซ่โมเลกุลประมาณ 10-30 หมู่/1000 อะตอมของคาร์บอน แสดงว่ามีกิ่งสาขาจำนวน 10-30กิ่ง/1000 อะตอมของคาร์บอน นอกจากนี้ยังพบว่ากิ่งสาขาที่ได้จะไม่ยาวมากนัก จะมีเพียง 2-4 อะตอมของคาร์บอนเท่านั้น โดยเชื่อว่ากิ่งสาขาดังกล่าวเกิดจากการย้ายแรดิคัลภายในโมเลกุลเอง (intramolecular transfer) หรือเรียกว่าการเกิด backbiting ซึ่งจะได้ดีในกรณีสายโซ่คาร์บอนจัดตัวเป็นวงรูปหกเหลี่ยม ซึ่งจะได้สาขาเป็นหมู่บิวทิล (buthyl : $-C_4H_9$) และการเกิด backbiting ของพอลิเมอร์ กิ่งสาขาดังกล่าวจะนำไปสู่สาขาที่เป็นหมู่เอทิล

(ethyl : $-C_2H_5$) ดังสมการที่ 2.5 และถ้าต้องการลักษณะของกิ่งสาขาที่ต่างออกไป อาจทำได้โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิ ความดัน ชนิดของตัวเริ่ม หรืออาจฉีดตัวเริ่มเข้าไปที่ตำแหน่งต่าง ๆ กันของเตาปฏิกรณ์ รูปที่ 2.9 แสดงการเตรียมพอลิเอทิลีนที่มีความดันสูง ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ นิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเม็ดพลาสติก LDPE



สมการที่ 2.5 Backbiting [12]



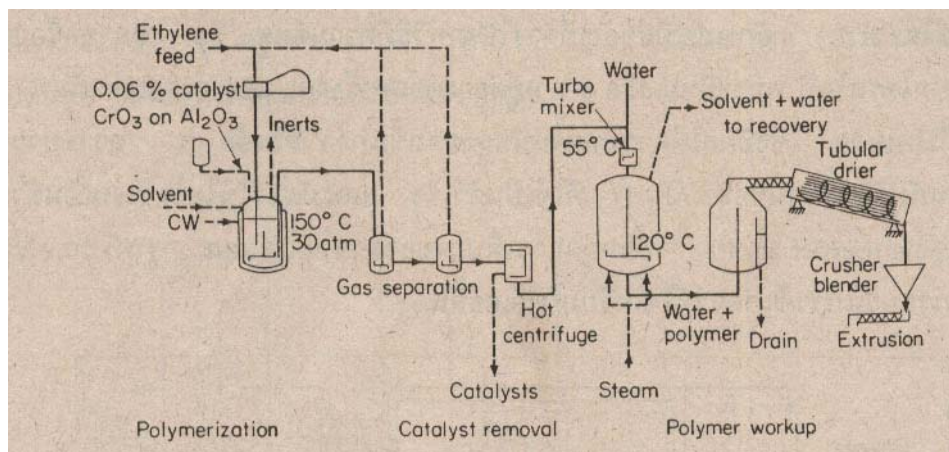
รูปที่ 2.10 การเตรียมพอลิเอทิลีนด้วยกระบวนการซีเกลอร์ [12]

2.2.2.2 กระบวนการซีเกลอร์ (Ziegler process)

กระบวนการนี้อาศัยการพอลิเมอไรเซชันแบบโคออร์ดิเนชัน ของสารเชิงซ้อน (complex) ระหว่างโมโนเมอร์กับระบบตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ตัวเร่งของซีเกลอร์-นัตตา (Ziegler-Natta catalyst) ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์ PE ได้แก่ ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาของเกลือโครเมียม โดยมีอะลูมิเนียมอัลกิลเป็นตัวกระตุ้นระบบตัวเร่งปฏิกิริยา ($\text{CrCl}_3\text{-R}_3\text{Al}$) ที่ความดัน 2-3 บรรยากาศ อุณหภูมิ $50\text{-}70^\circ\text{C}$ ในตัวกลางเฉื่อยเช่นน้ำมันดีเซล เฮปเทน หรือ โทลูอิน และไนบรียากาตเฉื่อยเช่นบรรยากาศของไนโตรเจน เนื่องจากพอลิเอทิลีนไม่ละลายในตัวกลางเฉื่อย ดังนั้นเมื่อเกิดเป็นพอลิเมอร์แล้วจะตกตะกอนออกมา และหลังจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสิ้นสุดลง ตัวเร่งซีเกลอร์-นัตตา จะถูกทำลายโดยการเติมแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล เอทานอล หรือโพรพานอล สารทั้งหมดที่เกิดขึ้นยกเว้นพอลิเมอร์ จะถูกสกัดออกด้วยกรดไฮโดรคลอริกในแอลกอฮอล์ แล้วนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปทำให้ตกตะกอนด้วยเครื่องเซนตริฟิวจ์ (centrifuge) แล้วทำให้แห้ง

พอลิเมอร์ที่ได้จะเป็นกิ่งสาขาสั้นๆ คือหมู่เอทิล 5-7 หมู่/1000 อะตอมของคาร์บอนและไม่ปรากฏสาขาโซ่ที่เป็นหมู่บิวทิลเลย PE ที่ได้จะมีความหนาแน่นอยู่ในระดับปานกลาง [22] นิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเม็ดพลาสติกจำพวก HDPE และ LLDPE อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาประเภทนี้มีส่วนไวต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่เท่ากันอยู่หลายส่วน (Heterogeneous catalyst หรือ Multisite Catalyst) จึงไม่สามารถควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight Distribution : MWD) และค่าการกระจายตัวของสายโซ่รองตลอดความยาวของสายโซ่

พอลิเมอร์ (Short Chain Branching Distribution : SCBD) และการเกิดขึ้นของสายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งถือว่าเป็นผลิตภัณฑ์รอง (By-Product) ที่ไม่พึงประสงค์ ความหลากหลายของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทำให้ยากต่อกระบวนการผลิต LLDPE เพราะผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นของผสมระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากอยู่กลุ่มหนึ่ง และสายโซ่โมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยอยู่อีกกลุ่มหนึ่ง โดยที่สายโซ่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่าจะมีจำนวนกิ่งสาขาเฉลี่ยตลอดความยาวสายโซ่พอลิเมอร์มากกว่าสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า ทำให้ LLDPE ที่ผลิตได้มีค่า MWD และ SCBD กว้างมาก ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้ด้วยการใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเมทัลโลซีน (Metallocene)



รูปที่ 2.11 การเตรียมพอลิเอทีลีนด้วยกระบวนการฟิลลิปส์ [12]

2.2.2.3 กระบวนการฟิลลิปส์ (Phillip process)

กระบวนการนี้ใช้โครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) ที่มีตัวพวยเช่นซิลิกา หรืออะลูมินาเป็นตัวเร่งในตัวกลางเฉื่อยเช่นไซโคลเฮกเซน สภาพของปฏิกิริยาอยู่ระหว่างกระบวนการความดันสูงและกระบวนการซีเกลอร์ คือ ความดัน 30-40 บรรยากาศ อุณหภูมิ $90-160^\circ\text{C}$ พอลิเอทีลีนที่ได้จะมีโครงสร้างเชิงเส้นตรงเกือบสมบูรณ์ ไม่ปรากฏหมู่เอทิลหรือบิวทิลเป็นสาขาโซ่ แต่มีหมู่เมทิล ($-\text{CH}_3$) เพียง 3 หมู่/1000 อะตอมของคาร์บอน

2.2.2.4 กระบวนการแสดนดาร์ดอยล์ (Standard Oil)

กระบวนการนี้คล้ายกับกระบวนการฟิลลิปส์มาก ตัวเร่งที่ใช้ได้แก่ออกไซด์ของโลหะเช่นโมลิบดีนัมไดออกไซด์ (MoO_3) บนตัวพวยอะลูมินา (Al_2O_3) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) หรือโซโครเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ภายใต้ความดัน 40-100 บรรยากาศ อุณหภูมิ $200-300^\circ\text{C}$ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีลักษณะเช่นเดียวกับพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการฟิลลิปส์

2.2.2.5 กระบวนการเมทัลโลซีน (Metallocene)

ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเมทัลโลซีน (Metallocene) ประกอบด้วยสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะทรานสิชันหมู่ IV และสารเมทิลอลูมิเนียมออกเซน (Methylaluminumoxane) ซึ่งมีจุดไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเพียงจุดเดียว (Homogenous Catalyst หรือ Single site Catalyst) ทำให้สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ได้

2.2.3 ส่วนประกอบของ PE compound

โดยทั่วไป PE สามารถนำมาใช้งานได้โดยไม่ต้องใส่สารเติมแต่งใดๆ แต่การใส่สารเติมแต่งบางชนิดจะช่วยให้สามารถนำ PE มาประยุกต์ใช้งานได้มากขึ้น ตัวอย่างของสารเติมแต่งที่ใช้ใน PE แสดงดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 สารเติมแต่งที่ใช้ในพอลิเอทิลีน [18]

Class of additives	Examples
Fillers	Carbon black
Pigment	Titanium dioxide, chromic oxide
Flame retardants	Antimony trioxide, chlorinated compound
Slip agents	Fatty acid amines
Blowing agents	Azodicarbonamide, 4,4'-oxybisbenzenesulphonohydrazide
Rubbers	Polyisobutylene, butyl rubber
Cross-linking agents	Peroxides
Antioxidants	Phenol (like 4-methyl-2,6-tert-butylphenol)
Antistatics	Polyethylene glycol alkyl esters

ตารางที่ 2.6 วิธีการขึ้นรูปและอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปพอลิเอทิลีน [18]

Processing method	Processing temperature (°C)
Extrusion (pipes)	140-170
Film and coatings	200-340
Injection molding	150-370
Compression molding	130-230

2.2.4 การขึ้นรูป PE เพื่อใช้งาน

PE สามารถขึ้นรูปได้หลายวิธี ดังตัวอย่างในตารางที่ 2.6

2.3 กระบวนการสลายตัวของพอลิเมอร์ [12,19,25]

การสลายตัว (Degradation) ของพอลิเมอร์ หมายถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติของพอลิเมอร์เนื่องจาก ลักษณะที่มีการแตกออกของโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งจะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุล และสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลง โดยสาเหตุที่ทำให้เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์สามารถแยกออกได้เป็น 2 กลุ่มดังนี้

2.3.1 สาเหตุจากพลังงาน

2.3.1.1 พลังงานจากความร้อน (Thermal) เกิดจากการที่พอลิเมอร์ได้รับความร้อนในระหว่างกระบวนการผลิต หรืออยู่ในที่มีอุณหภูมิสูง ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการแตกออกหรือขาด ทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ลักษณะการสลายตัวมี 2 แบบ คือ

2.3.1.1.1 การสลายตัวแบบสุ่ม (random degradation)

การแตกออกของสายโซ่พอลิเมอร์ จะเกิดที่จุดใดจุดก็ได้ของสายโซ่ คือมีโอกาสเกิดการแตกออกได้เท่าๆกันทุกจุดไม่แน่นอน ขนาดของโมเลกุลของพอลิเมอร์ส่วนที่เหลือจะยังคงใหญ่กว่าโมโนเมอร์

2.3.1.1.2 การเกิดดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (depolymerisation)

การสลายตัวจะเกิดจากการที่โมโนเมอร์หลุดออกทีละหนึ่งหน่วยจากสายโซ่โมเลกุล

2.3.1.2 พลังงานกล (Mechanical) บางครั้งการได้รับแรงกระทำจากภายนอกอาจทำให้เกิดการขาดของสายโซ่โมเลกุลหลัก ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง เช่น การให้แรงเฉือนในระหว่างขึ้นรูปพอลิเมอร์ การกวนแรงๆหรือ การผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic) เข้าไปในสารละลายพอลิเมอร์ เป็นต้น

2.3.1.3 พลังงานจากรังสี (Radiation) รังสีจะทำให้เกิดการเร้า (exciting) คือเกิดการย้ายของอิเล็กตรอนไปอยู่ในออร์บิทัลใหม่ ที่มีระดับพลังงานสูงกว่าเดิม ซึ่งอาจนำไปสู่การแตกออกของพันธะระหว่างอะตอม

2.3.2 สาเหตุจากปฏิกิริยาทางเคมี

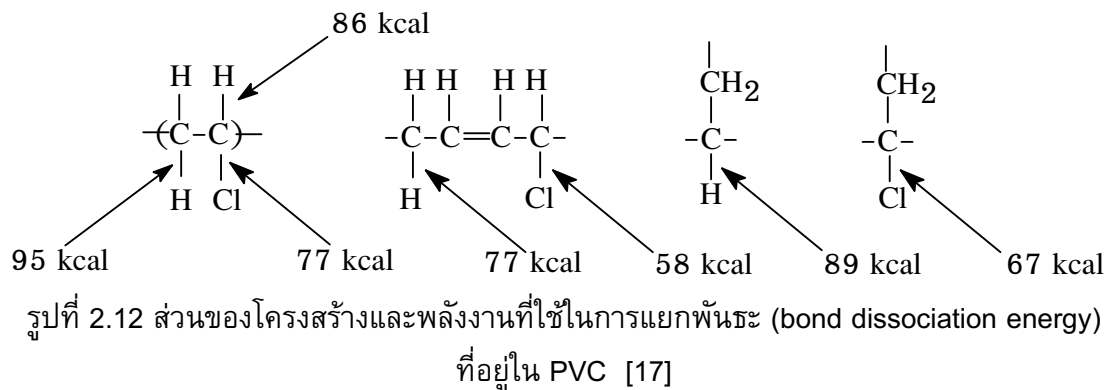
2.3.2.1 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) มักเกิดขึ้นในพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ไวต่อการทำปฏิกิริยากับน้ำ ซึ่งพอลิเมอร์ดังกล่าวมักเกิดจากการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น

2.3.2.2 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) การสลายตัวนี้เป็นผลมาจากการถูกออกซิเดชันโดยออกซิเจน

2.3.2.3 การเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ เช่น การสลายตัวเนื่องจากถูกจุลินทรีย์ทำลาย (Biological) ซึ่งจะเกิดกับพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซึ่งจุลินทรีย์สามารถเข้าไปทำลายได้

จากสาเหตุการสลายตัวของพอลิเมอร์ดังกล่าวข้างต้น แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์สามารถเกิดการสลายตัวได้ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป เนื่องจากขั้นตอนการขึ้นรูป พอลิเมอร์จะได้รับทั้งความร้อนและแรงเค้นเฉือนที่สูงเพื่อให้พอลิเมอร์สามารถไหลและขึ้นรูปได้ง่าย อีกทั้งกระบวนการขึ้นรูปมักทำภายใต้บรรยากาศปกติซึ่งมีก๊าซออกซิเจนอยู่ทั่วไป ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์เกิดสลายตัวได้ทั้งสิ้น ซึ่งการสลายตัวดังกล่าวจะทำให้พอลิเมอร์มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุล การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล สี และสมบัติในด้านต่างๆ [9]

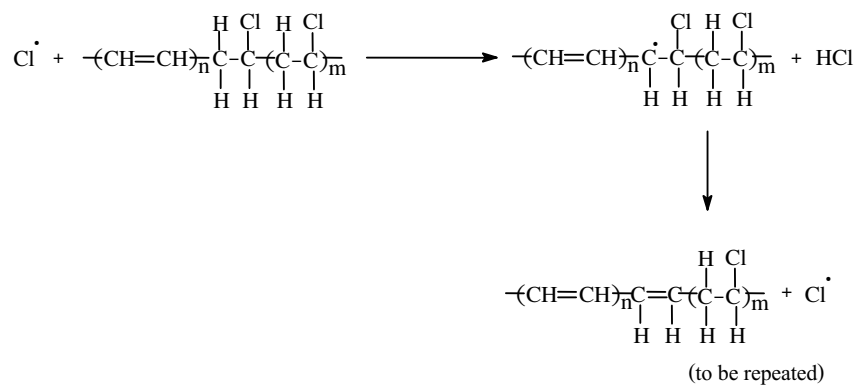
2.3.3 การสลายตัวของ PVC ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป [2, 17, 26-28]



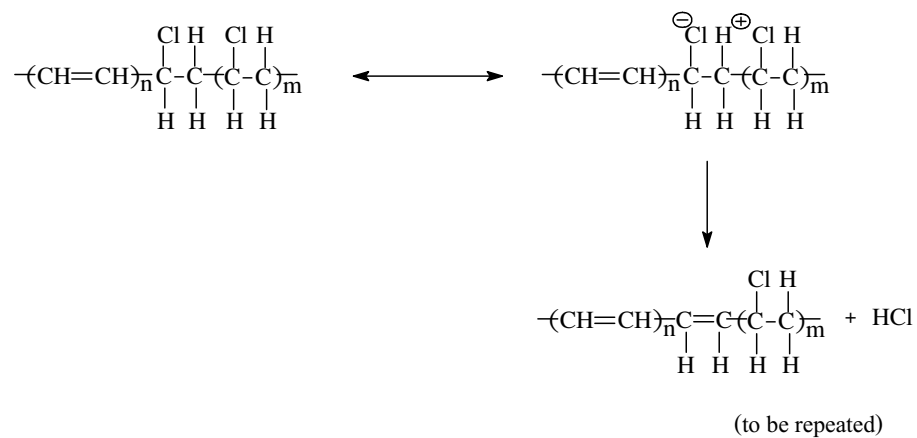
PVC เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่เสถียรต่อความร้อน เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของ PVC ประกอบไปด้วยพันธะที่มีระดับพลังงานต่ำ นอกจากนั้นโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ (structural irregularities) ของ PVC ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาย้ายลูกโซ่ (chain transfer) ไปยัง monomer, initiator หรือ solvent ขณะเกิด pressure drop ในระหว่างการสังเคราะห์ เช่น branching, head-to-head units, unsaturation, oxygen-containing groups และ end groups มักเป็นจุดเริ่มต้นในการสลายตัว เนื่องจากพลังงานพันธะบริเวณดังกล่าวมีค่าค่อนข้างต่ำ โดยรูปที่ 2.12 แสดงระดับพลังงานที่ใช้ในการทำให้พันธะภายในโครงสร้างของ PVC แยกขาดออกจากกัน

tertiary chlorine	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{C} \end{array}$	70-80%
allylic chloride	$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	10-15%
vinyl chloride monomer unit	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	10-15%

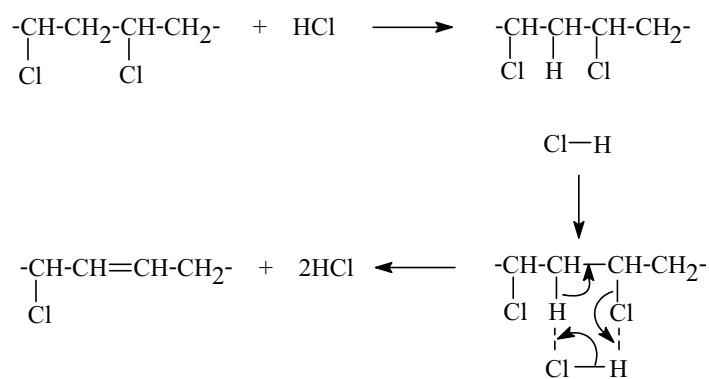
รูปที่ 2.13 โครงสร้างและเปอร์เซ็นต์ของการเป็นจุดเริ่มสลายตัวของ PVC [26-27]



(a)

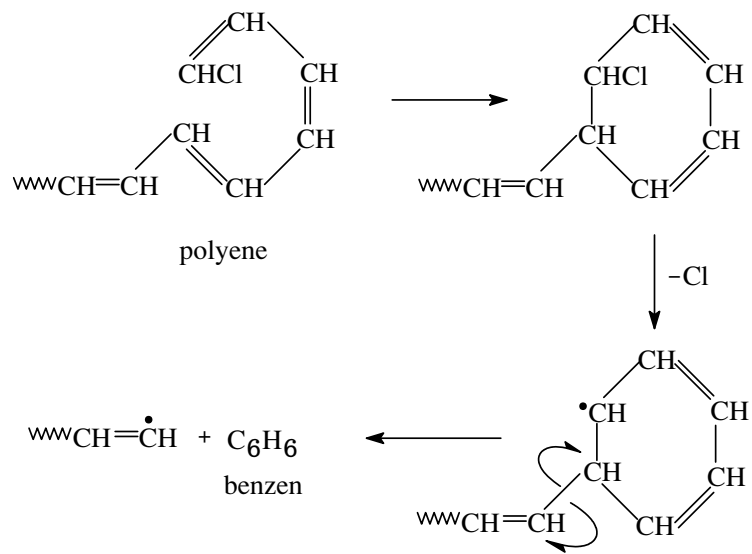


(b)

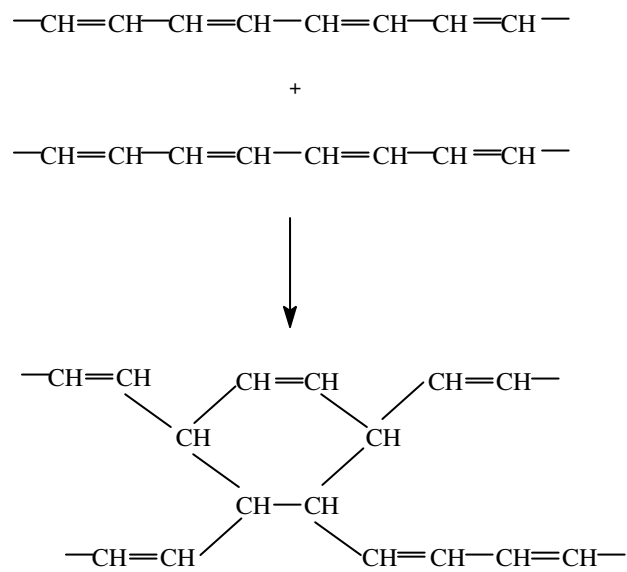


(c)

สมการที่ 2.6 ปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน (a) Free radical mechanism, (b) Ion pair mechanism และ (c) ปฏิกิริยาการเร่งสลายตัวโดยอนุมูลของ PVC ด้วยโมเลกุลของ HCl [2]



(a)



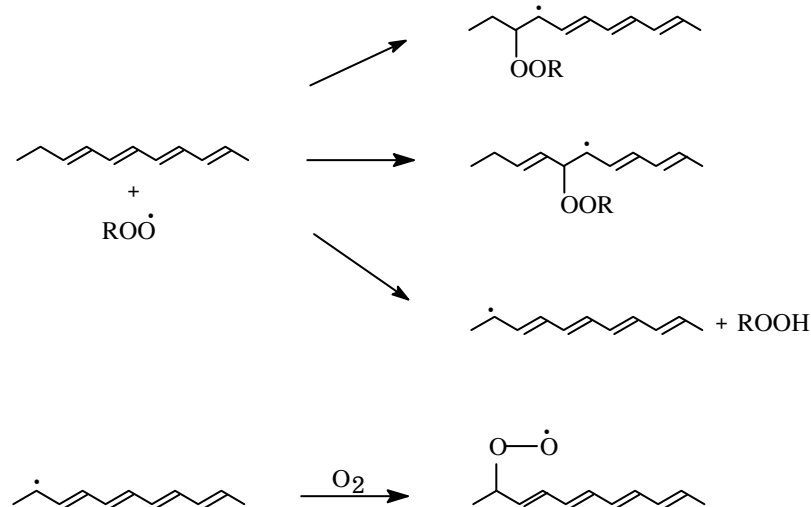
(b)

สมการที่ 2.7 การสลายตัวของพอลิอิน (a) การขาดออกของสายโซ่ PVC บริเวณพอลิอิน และ (b) การเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link) [2]

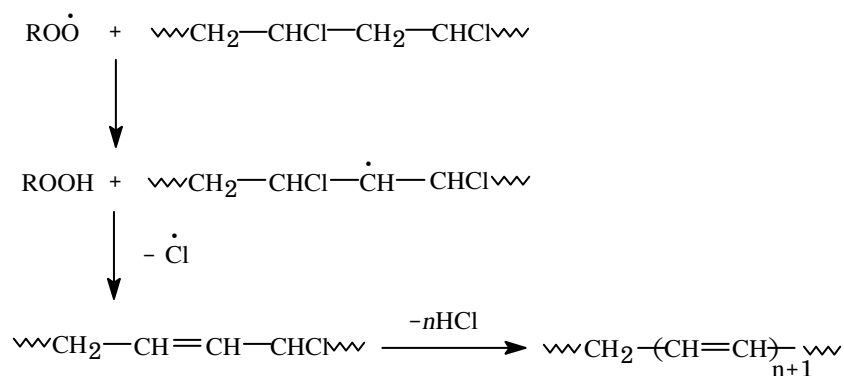
การให้ความร้อนกับ PVC ที่อุณหภูมิสูงกว่า 100°C จะส่งผลให้เกิดการสลายตัวของ PVC โดยส่วนใหญ่แล้วจะเริ่มเกิดจากการขาดออกของพันธะระหว่าง อะตอมของคลอรีน (Cl-atom) กับ tertiary carbon ที่บริเวณโครงสร้างของกิ่ง (tertiary chlorine) และ allylic chlorine เนื่องจากพันธะในบริเวณดังกล่าวจะถูกทำลายได้ง่าย จากรูปที่ 2.13 แสดงให้เห็นว่าการเสื่อมสภาพของ PVC จะเริ่มที่ tertiary chlorine มากที่สุดแม้พันธะจะขาดยากกว่า allylic ทั้งนี้เพราะโครงสร้างแบบ tertiary chlorine จะมีปรากฏในโครงสร้างของ PVC มากกว่า สำหรับขั้นตอนการสลายตัวของ PVC เนื่องจากความร้อน สามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นแรก เมื่อได้รับความร้อน PVC จะเริ่มเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน (Dehydrochlorination) ปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) ออกจากโมเลกุล ซึ่งกลไกดังกล่าวถูกนำเสนอไว้ทั้งแบบ free radical และ ion pair ดังสมการ 2.6(a) และ 2.6(b) ตามลำดับ ซึ่งปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชันจะเกิดแบบลูกโซ่ หรือที่เรียกว่าการสลายตัวแบบถอดซิป (unzipper reaction) และไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ถูกปลดปล่อยออกมา จะสามารถเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชันได้ ดังนั้นไฮโดรเจนคลอไรด์ จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชันโดยอัตโนมัติ (autocatalysis) ดังสมการที่ 2.6(c) ซึ่งหลังสูญเสียไฮโดรเจนคลอไรด์ออกไป จะเกิดหมู่เอทีลีน ($-\text{CH}=\text{CH}-$) เป็นจำนวนมาก ซึ่งอยู่แบบคอนจูเกต (conjugate) กัน หรือที่เรียกว่าหมู่พอลิเอีน (polyene) โดยหมู่พอลิเอีนสามารถดูดกลืนแสงในช่วงคลื่นของแสงมองเห็น (visible light) ได้ ดังนั้นการสูญเสียไฮโดรเจนคลอไรด์ออกไปจากโมเลกุลของ PVC จึงก่อให้เกิดการเปลี่ยนสีของ PVC ไปเรื่อยๆ จากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลจนในที่สุดเป็นสีดำ ซึ่งขึ้นกับปริมาณไฮโดรเจนคลอไรด์ที่สูญเสียไป หรือจำนวนหมู่เอทีลีนที่เกิดขึ้นในโซ่คาร์บอนของพอลิเมอร์

ขั้นที่สอง หมู่ polyene ที่เกิดขึ้นจะเกิดการสลายตัวต่อ ซึ่งทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PVC เกิดการขาดออก (chain scission) หรือ เชื่อมโยงโมเลกุล (crosslinking) นำไปสู่การเกิดสารประกอบอะโรมาติก (aromatic compounds) เช่น benzene และ toluene ดังสมการ 2.7(a) และ 2.7(b) ตามลำดับ



(a)

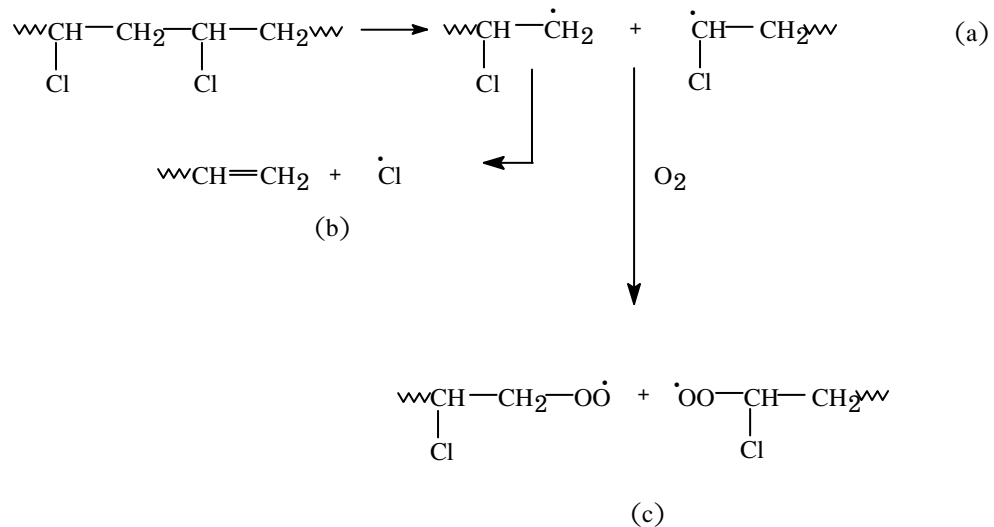


(b)

สมการที่ 2.8 การสลายตัวของ PVC ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน (a) ปฏิกิริยา thermo-oxidative และ (b) Dehydrochlorination : chain scission [2]

นอกจากการสลายตัวของ PVC เนื่องจากการได้รับความร้อนภายใต้บรรยากาศออกซิเจน จะสามารถเร่งการสลายตัวของ PVC ได้จากปฏิกิริยา thermo-oxidative โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยา thermo-oxidative มักอธิบายในแบบกลไกฟรีเรดิคัล (free radical mechanism) ดังสมการที่ 2.8 ซึ่งเริ่มจากการเกิดปฏิกิริยา Dehydrochlorination เช่นเดียวกับการสลายตัวเนื่องจากความร้อน จนเกิดหมู่ polyene ขึ้นในโครงสร้างของ PVC จากนั้นออกซิเจนจึงจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ polyene ได้สาร peroxide ซึ่งผลจากการสลายตัวดังกล่าวจะได้หมู่ของ polyene ที่มีความยาวสั้นกว่าการสลายตัวด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศเฉื่อย

และสมการที่ 2.8(b) แสดงการสร้าง จุดเริ่มต้นของปฏิกิริยา Dehydrochlorination จากการดึง H-atom จากโครงสร้างของ PVC ด้วย peroxy radical



สมการที่ 2.9 Dehydrochlorination: peroxy radical [2]

สำหรับการสลายตัวของ PVC ขณะขึ้นรูป นอกจากจะสลายตัวเนื่องจากความร้อนแล้ว ยังสามารถเกิดการสลายตัวแบบสายโซ่ขาดออก (chain scission) เนื่องจากการได้รับแรงเค้นเฉือน ดังสมการที่ 2.9(a) ซึ่งสามารถกลายเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอริเนชัน (dehydrochlorination) ดังสมการที่ 2.9(b) และการสัมผัสกับออกซิเจนในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป หรือการมีออกซิเจนเหลืออยู่ภายในโมเลกุลของ PVC จากกระบวนการสังเคราะห์ จะนำไปสู่การสลายตัวของ PVC ได้เร็วขึ้นเนื่องจากการเกิด peroxy radical ดังสมการที่ 2.9(c) ซึ่งจะเป็นตัวก่อให้เกิดปฏิกิริยา thermo-oxidative ต่อไปดังสมการที่ 2.8(a)

2.3.4 การสลายตัวของ PE ระหว่างกระบวนการขึ้นรูป [19, 26 และ 29]

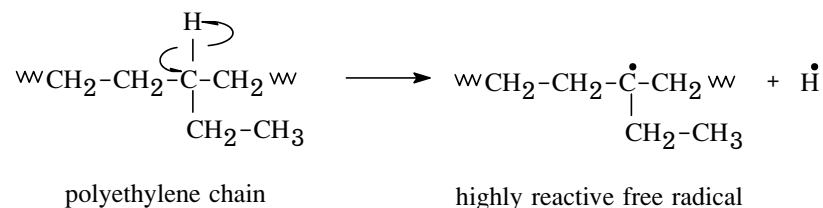
PE เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรต่อความร้อนสูงกว่า PVC เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วยพันธะที่แข็งแรงกว่าโครงสร้างโมเลกุลของ PVC กลไกการสลายตัวของ PE แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน คือ initiation, propagation และ termination การสลายตัวของ PE ในระหว่างการขึ้นรูปจะเริ่มจากการที่โมเลกุลเกิดการแตกออกเนื่องจากได้รับความร้อนหรือแรงเค้นเฉือน ส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระ (free radical) ที่มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.10 จากนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอัตโนมัติจะเกิดขึ้น (auto-oxidation process) โดยอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะเข้ารวมตัวกับออกซิเจน เกิดเป็น peroxide radical ดังสมการที่ 2.11(a)

จากนั้น peroxide radical ดังกล่าวจะเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ PE แล้วเกิดเป็นอนุมูลอิสระ และ hydroperoxide มากขึ้น ดังสมการที่ 2.11(b) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นใหม่นี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของออกซิเจน และสร้าง peroxide radical เพิ่มอีกดังสมการที่ 2.11(a) ส่วน hydroperoxide จะเกิดการสลายตัวดังสมการที่ 2.12(a) และ 2.12(b) หรืออาจเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ PE อีกดังสมการที่ 2.12(c) และปฏิกิริยาที่กล่าวมาจะสิ้นสุดลงได้ ดังสมการที่ 2.13 (a) และ 2.13 (b)

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาการสลายตัวดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วเมื่อมีโลหะทรานสิชัน (transition metal) เช่น manganese, copper, aluminum และ iron ซึ่งมักมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน โดยโลหะทรานสิชันจะทำให้ hydroperoxide แตกออก และสร้างอนุมูลอิสระเพิ่มขึ้น ดังสมการ 2.14(a) และ 2.14(b)

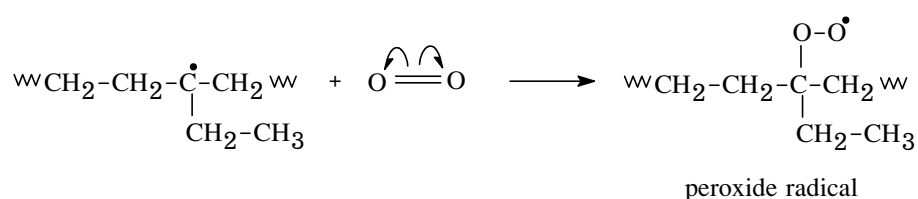
จากปฏิกิริยา thermo-oxidation ของ PE จะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุล และความหนืดของ PE เปลี่ยนไป ซึ่งความหนืดจะมากขึ้นหรือลดลงนั้นขึ้นอยู่กับกลไกการสลายตัวของ PE โดยกรณีที่ความหนืดเพิ่มขึ้น มักเป็นผลมาจากการสลายตัวผ่านปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link) เป็นหลัก และกรณีที่ความหนืดของ PE ลดลง เป็นผลจากการสลายตัวผ่านปฏิกิริยาการขาดออกของสายโซ่โมเลกุล (scission) เป็นหลัก [29]

Chain initiation:

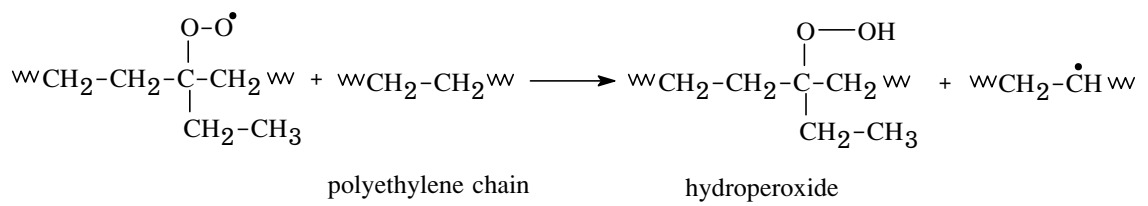


สมการที่ 2.10 chain initiation of PE degradation [19]

Chain propagation:



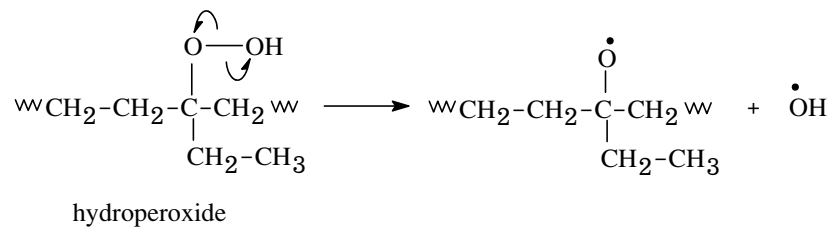
(a)



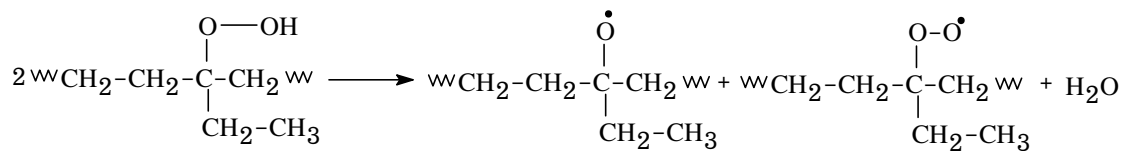
(b)

สมการที่ 2.11 chain propagation of PE degradation [19]

Decomposition:

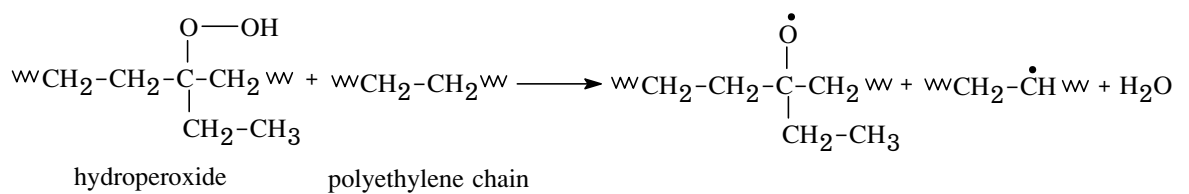


(a)



(b)

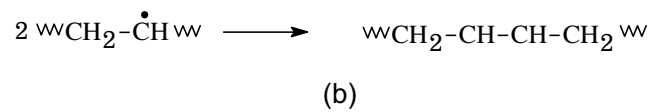
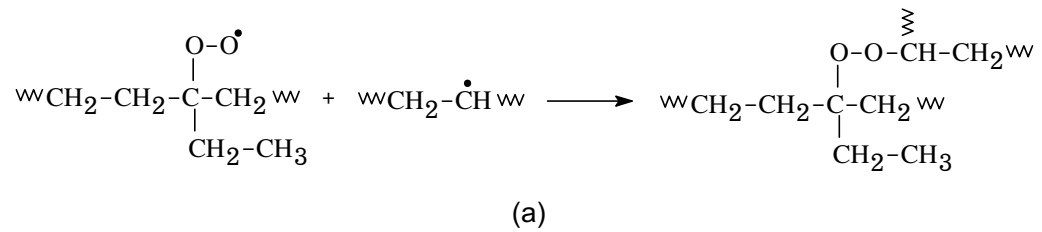
Reaction:



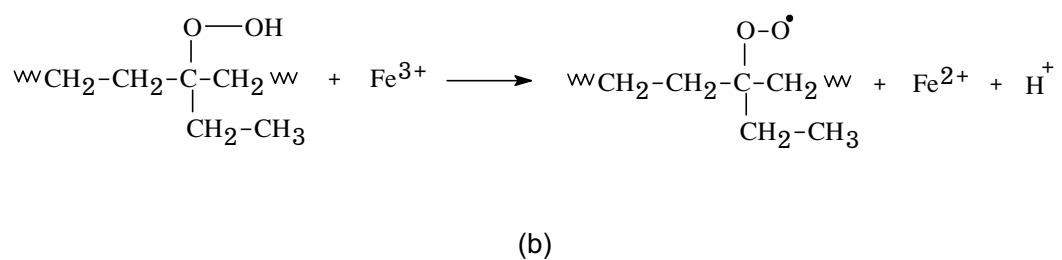
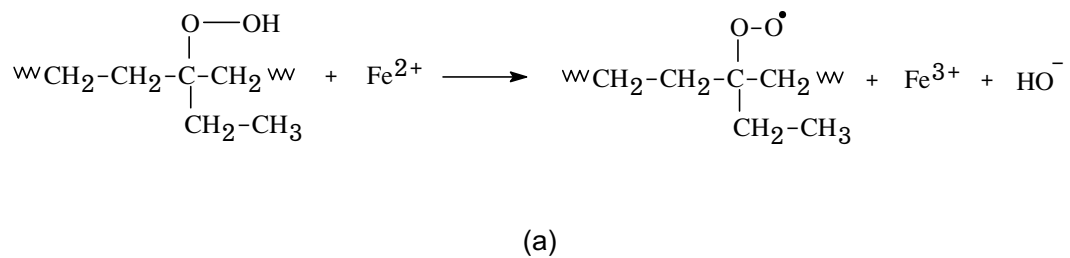
(c)

สมการที่ 2.12 Decomposition of PE degradation [19]

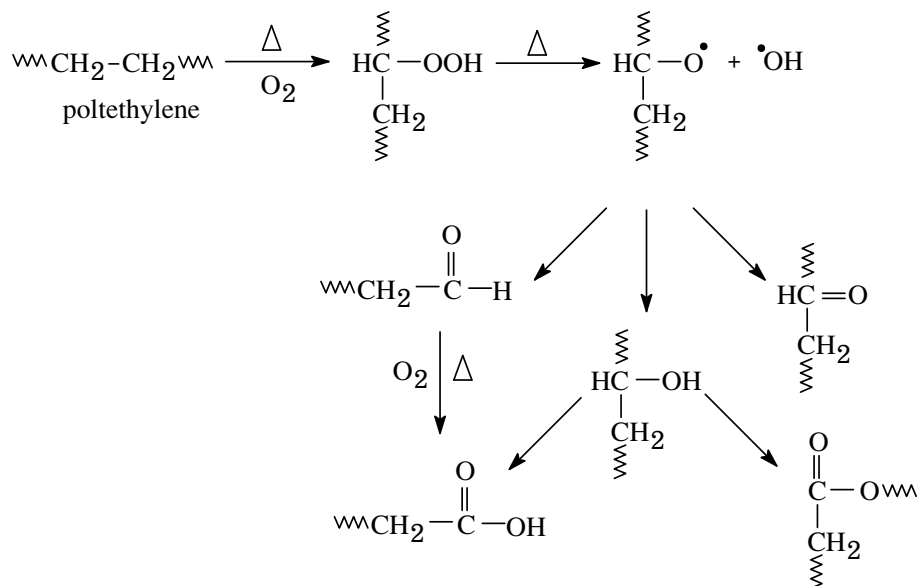
Chain termination:



สมการที่ 2.13 Chain termination of PE degradation [19]



สมการที่ 2.14 ปฏิกริยาออกซิเดชันในสภาวะที่มีโลหะทรานสิชัน [19]



สมการ 2.15 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของ PE [26]

2.3.4.1 ปฏิกิริยาการขาดออกของสายโซ่โมเลกุล (scission) ปฏิกิริยาการขาดออกของสายโซ่โมเลกุลสามารถเกิดได้มากขึ้นเมื่อ PE ได้รับความร้อนสูงขึ้น โดยมีกลไก 2 แบบ คือ

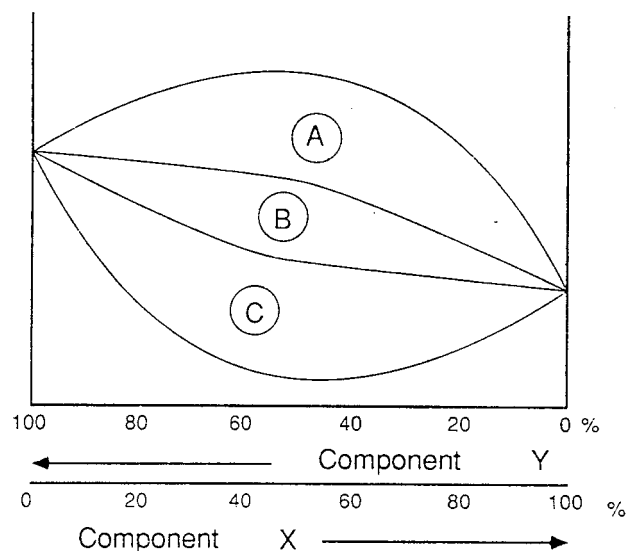
2.3.4.1.1 Oxidative scission

เกิดจากการแตกโมเลกุลของ alkoxy radical ออกมาตามสมการ 2.15 ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารจำพวก aldehyde, ketone และ acid ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีพลังงานการกระตุ้นต่ำ คือประมาณ 59 kJ/mol และมักเกิดเมื่อ PE ได้รับความร้อนและสัมผัสกับออกซิเจน

2.3.4.1.2 Thermal scission

เกิดจากการแตกโมเลกุลของ alkyl radical ออกมา ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น vinyl group ($\text{CH}_2=\text{CH-R}$) หรือ vinylidene group ($\text{CH}_2=\text{C-RR}'$) และ alkyl radical ซึ่งการเกิด thermal scission ไม่จำเป็นต้องอาศัยออกซิเจน แต่ในปฏิกิริยา thermo-oxidation สามารถก่อให้เกิด alkyl radical ได้ ดังนั้นปฏิกิริยา thermal scission จึงเกิดได้ภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยา thermo-oxidation โดยพลังงานการกระตุ้นประมาณ 84-117 kJ/mol สามารถแตกโมเลกุลของ alkyl radical ได้

2.3.4.2 ปฏิกริยาการเชื่อมโยงโมเลกุล (crosslinking) [29] ภายใต้สภาวะของ ปฏิกริยา thermo-oxidation นั้น PE สามารถเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link) ได้จากการ เข้ารวมกัน (coupling) ของ alkyl radical หรือปฏิกริยาการเติม (addition) ของ alkyl radical ลง บนหมู่ที่ไม่อิ่มตัวในโครงสร้างโมเลกุลของ PE เช่น vinyls, vinylidenes และ t-vinylenes โดย ปริมาณและการกระจายของหมู่ดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ PE ซึ่งพบว่า HDPE ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยตัวเร่งปฏิกริยาแบบซีเกลอร์ ความเข้มข้นของหมู่ไม่อิ่มตัวต่ำกว่า กรณีที่สังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกริยาแบบฟิลลิปส์ ส่งผลให้หลังผ่านกระบวนการอัดรีด HDPE ที่ สังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกริยาแบบฟิลลิปส์มี โครงสร้างแบบเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link) เกิดขึ้น ในขณะที่ไม่พบโครงสร้างดังกล่าวใน HDPE ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยตัวเร่งปฏิกริยาแบบซี เกลอร์ นอกจากนี้ยังพบว่า HDPE สามารถเกิดโครงสร้างแบบเชื่อมโยงโมเลกุล ได้ง่ายกว่า LLDPE ทั้งนี้เป็นเพราะ HDPE มีระยะระหว่างสายโซ่โมเลกุลสั้นกว่า LLDPE ทำให้แต่ละสายโซ่ โมเลกุลของ HDPE เกิดการเชื่อมโยงระหว่างกันได้ง่ายกว่า อย่างไรก็ตามกลไกการสลายตัว ของ PE ยังขึ้นอยู่กับความร้อนที่มันได้รับระหว่างการขึ้นรูปด้วย โดยพบว่าการขึ้นรูปที่อุณหภูมิ สูง PE จะสลายตัวผ่านปฏิกริยาการขาดออกของสายโซ่โมเลกุล (scission) เป็นหลัก และการ ขึ้นรูปที่อุณหภูมิต่ำ PE จะสลายตัวผ่านปฏิกริยาการเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link) เป็นหลัก



รูปที่ 2.14 ผลของการผสมพอลิเมอร์ (effects of blending polymers); ขอบเขต A แสดงส่วน ของพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสมบัติที่เสริมกัน (synergism properties) จากพอลิเมอร์เดิม, ขอบเขต B แสดงส่วนของพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสมบัติพอกๆกับสมบัติเดิม (simple properties), ขอบเขต C แสดงส่วนของพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสมบัติที่ต่ำกว่าพอลิเมอร์เดิมเนื่องจากความไม่เข้ากันของพอลิเมอร์ผสม (incompatibility in properties) [30]

2.4 พอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) [30-32]

พอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) คือพอลิเมอร์ 2 ชนิด หรือมากกว่า 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งถูกนำมารวมกัน (combining) โดยวิธีทางกายภาพ ซึ่งส่วนมากจะปราศจากการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยวัตถุประสงค์ของการทำพอลิเมอร์ผสม คือปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ให้มีความหลากหลายมากขึ้น [30]

สมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จะแตกต่างกันไป ดังแสดงในรูปที่ 2.14 พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติดีกว่าพอลิเมอร์เดิมบ่อยครั้งจะถูกเรียกว่าอัลลอย (alloy) อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ผสมที่ขาดความเข้ากันในระดับสายตา (incompatible blend) จะมีสมบัติต่ำกว่าสมบัติเดิมของพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถปรับปรุงได้โดยการเติมสารเติมแต่ง (additive) ที่เรียกว่า compatibilizer ลงไป ช่วยเพิ่มการยึดติดระหว่างผิว (interfacial adhesion) ของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ซึ่งส่วนใหญ่มักเป็น block copolymer หรือ graft copolymer ของพอลิเมอร์ที่ถูกนำมาผสมกัน

อย่างไรก็ตามบางกรณีของพอลิเมอร์ผสม พบว่าเกิดการกราฟท์ (graft) ระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่นำผสมกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวิธีที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์ เช่น การผสมพอลิเมอร์ด้วยวิธีหลอมเข้าด้วยกัน (melt mixing) อาจทำให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ขาดออก (scission) เนื่องจากการสลายตัว ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์แต่ละชนิดมีโอกาสดเกิดการเชื่อมโยงระหว่างกันได้ [31]

2.4.1 อุณหพลศาสตร์ของการผสม [31]

ความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมสามารถอธิบายได้จากสมดุลของเอนทัลปีค (enthalpic) และเอนโทรปีค (entropic) ที่มีต่อพลังงานอิสระของการผสมกัน สำหรับสารที่มีโมเลกุลใหญ่อย่างพอลิเมอร์นั้นจะมีค่าเอนโทรปี (entropy) ใกล้เคียงศูนย์ ทำให้โอกาสที่พอลิเมอร์จะผสมเข้ากันได้ลดลง ซึ่งสามารถพิจารณาได้จากสมการ 2.16

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

สมการ 2.16 ความแตกต่างของพลังงานอิสระในการผสม [31]

เมื่อ

ΔG คือ ความแตกต่างของพลังงานอิสระในการผสม มีหน่วยเป็นกิโลจูลต่อโมล (Gibb's free energy of mixing : kJ/mol)

ΔH คือ ความแตกต่างของเอนทัลปี (enthalpy) ของสารองค์ประกอบ มีหน่วยเป็นกิโลจูลต่อโมล (kJ/mol)

ΔS คือ ความแตกต่างของความไม่เป็นระเบียบ (entropy) ของสารองค์ประกอบมี
หน่วยเป็นกิโลจูลต่อโมล (kJ/mol)

T คือ อุณหภูมิ มีหน่วยเป็นองศาเคลวิน (K)

โดยความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันสามารถจำกัดความหมายได้ จากค่าความ
แตกต่างของพลังงานอิสระในการผสม (ΔG) ดังนี้ [31]

Miscible polymer blend คือ พอลิเมอร์ผสมที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous)
ในระดับโมเลกุล ค่า ΔG เป็นลบ นั่นคือ $\Delta H - T\Delta S < 0$

Immiscible polymer blend มีค่า ΔG เป็นบวก นั่นคือ $\Delta H - T\Delta S > 0$

Compatible polymer blend คือ พอลิเมอร์ผสมที่มีความเข้ากันได้ (homogeneous) ใน
ระดับสายตา

Polymer alloy คือ immiscible polymer blend ที่มีการดัดแปลงผิวหน้าของ
พอลิเมอร์ (modified) และ/หรือลักษณะทางกายภาพ
(morphology)

และถ้าค่า ΔG เป็นศูนย์ นั่นคือ $\Delta H - T\Delta S = 0$ พอลิเมอร์ผสมจะอยู่ในสภาวะสมดุล
เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ หรือปริมาณองค์ประกอบจะทำให้ความสามารถในการผสมกัน
ของระบบพอลิเมอร์ผสมมีการเปลี่ยนแปลง

2.4.2 ปัจจัยที่มีต่อลักษณะทางกายภาพ (morphology) ของพอลิเมอร์ผสม [32]

ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของส่วนประกอบที่นำมาผสม
กัน และเทคนิคที่ใช้ในการผสม

$$\text{Viscosity ratio} = \frac{\text{Dispersed phase}}{\text{Matrix phase}}$$

สมการที่ 2.17 viscosity ratio [32]

2.4.2.1 ปัจจัยทางธรรมชาติของส่วนประกอบ

2.4.2.1.1 อัตราส่วนความหนืด (viscosity ratio) คือ อัตราส่วนของ

ความหนืดของวัฏภาคที่กระจายอยู่ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งมักจะเป็นส่วนประกอบที่มีน้อย (dispersed phase) ต่อความหนืดของวัฏภาคหลักของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่มีมาก (matrix phase) ดังสมการที่ 2.17 โดยพอลิเมอร์ผสมที่ความหนืดของ dispersed phase ต่ำกว่า matrix phase จะมีลักษณะทางกายภาพของ dispersed phase ที่ละเอียด และการกระจายของ dispersed phase จะมีความสม่ำเสมอ (uniform) ในทางตรงข้าม ถ้า dispersed phase มีความหนืดสูงกว่า matrix phase การกระจายของ dispersed phase ในพอลิเมอร์ผสม จะค่อนข้างหยาบ หรือหากพิจารณาจากค่า viscosity ratio ของพอลิเมอร์ผสมจะพบว่า ถ้าค่า viscosity ratio ของพอลิเมอร์ผสมต่ำ dispersed particle จะมีขนาดเล็กและถ้าค่า viscosity ratio ของพอลิเมอร์ผสมสูง dispersed particle จะมีขนาดใหญ่

2.4.2.1.2 องค์ประกอบ (Composition) การเพิ่มสัดส่วนของ

dispersed phase จะทำให้ขนาดอนุภาค (particle) ของมันเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเข้ารวมตัวกันของ dispersed particle อย่างไรก็ตาม ความตึงผิว (interfacial tension) ของคู่พอลิ-เมอร์ที่นำมาผสมกัน จะมีผลต่อการเข้ารวมตัวกันของวัฏ-ภาคดังกล่าว คือหากค่าความตึงผิวต่ำจะสามารถลดการเข้ารวมตัวกันของ dispersed particle ได้

2.4.2.1.3 ความยืดหยุ่น (Elasticity) เนื่องจากความเป็น

viscoelastic ของส่วนประกอบในพอลิเมอร์ผสม สามารถส่งผลต่อลักษณะการไหลของพอลิเมอร์ ในระหว่างกระบวนการผสมได้ พอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงจึงมักกลับคืนรูปเดิมได้ง่าย จึงทำให้ความยืดหยุ่นสามารถส่งผลต่อขนาด และรูปร่างของ dispersed phase ได้

2.4.2.2 ปัจจัยจากเทคนิคที่ใช้ในการผสม เทคนิคที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์มีหลายแบบดังนี้ [31]

2.4.2.2.1 การผสมภายใต้แรงเชิงกล (Mechanical blending)

เป็นวิธีการผสมพอลิเมอร์ผ่านเครื่องมือ เช่น เครื่องรีดสองลูกกลิ้ง (two-roll-mill), เครื่องผสมภายใน (internal mixer) และ เครื่องอัดรีด (extruder) ซึ่งการแตกตัวของ dispersed phase จะค่อนข้างหยาบ อย่างไรก็ตาม สมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จะขึ้นอยู่กับ ความเร็ว เวลา และ อุณหภูมิที่ใช้ในการผสม

2.4.2.2.2 การผสมในสภาวะสารละลาย (Solution blending)

เป็นการผสมที่ต้องอาศัยการละลายของพอลิเมอร์ ในตัวทำละลาย ซึ่งมี 2 วิธีหลักๆคือ *casting* ทำได้โดยการละลายพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย (solvent) แล้วนำสารละลายที่ได้ของพอลิเมอร์แต่ละชนิดมาผสมกัน จากนั้นทำการระเหยตัวทำละลายออกไป และ *freeze drying* ทำเหมือนการ *casting* แต่เอาตัวทำละลายออกด้วยการระเหิด ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ และการแยกตัวทำละลายออกจากพอลิเมอร์ผสมที่ได้

2.4.2.2.3 การผสมผ่านปฏิกิริยาพอลิเมไรเซชัน (Polymerisation)

พอลิเมอร์จะถูกผสมภายใต้ ปฏิกิริยาพอลิเมไรเซชันแบบอิมัลชัน (emulsion) ในระบบที่มีองค์ประกอบของโมโนเมอร์ (monomer), อิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) และตัวเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ที่ละลายได้ในตัวกลาง วิธีนี้การกระจายตัวและแตกตัวของ dispersed phase จะค่อนข้างดี

2.4.2.2.4 การผสมผ่านปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลต่างชนิด

ในสภาวะหลอม (Reactive blending) เป็นการผสมที่มีการเติมสารพวกโคพอลิเมอร์ (copolymer) หรือตัวเร่งปฏิกิริยาแลกเปลี่ยน (trans-reactive catalyst) ลงไปเพื่อปรับปรุงความเข้ากันของคู่พอลิเมอร์ที่ไม่เข้ากัน (incompatible) โดยสารดังกล่าวจะลดแรงตึงผิวของพอลิ

เมอร์ที่นำมาผสมกัน หรือทำหน้าที่เป็นอิมัลซิฟายเออร์ ในระหว่างการผสมแบบหลอม (melt blending) พอลิเมอร์ผสมที่ได้จะมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) สูง

อย่างไรก็ตามแต่ละเทคนิคที่ใช้ในการผสมนั้น การเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมจะขึ้นอยู่กับ การได้รับแรงเค้นเฉือน (shear stress) ที่ได้รับในระหว่างการผสมด้วย โดยเมื่อพอลิเมอร์ที่ได้รับแรงเค้นเฉือนในระหว่างการผสมสูง อนุภาคของ dispersed phase จะเล็กลง

2.4.3 การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม [33]

การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม สามารถก่อให้เกิดปฏิกิริยาได้ 6 แบบ ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเกิดได้ทั้งใน bulk ของแต่ละพอลิเมอร์ที่นำมาผสม หรือเกิดขึ้นที่ขอบเฟสระหว่างพอลิเมอร์ซึ่งถูกนำมาผสมกัน

2.4.3.1 ปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลขนาดใหญ่ (macromolecules) และโมเลกุลขนาดเล็ก (small molecules)

2.4.3.2 ปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลขนาดใหญ่ (macromolecules) และอนุมูลอิสระขนาดเล็ก (small-radical)

2.4.3.3 ปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลอิสระขนาดใหญ่ (macro-radical) และโมเลกุลขนาดเล็ก (small molecules)

2.4.3.4 ปฏิกิริยาระหว่างสองโมเลกุลขนาดเล็ก (small molecules)

2.4.3.5 ปฏิกิริยาระหว่างสองอนุมูลอิสระขนาดใหญ่ (macro-radical)

2.4.3.6 ปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลขนาดใหญ่ (macromolecules) และอนุมูลอิสระขนาดใหญ่ (macro-radical)

โดยโมเลกุลขนาดเล็กและอนุมูลอิสระ เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ชนิดใดๆ ซึ่งสำหรับปฏิกิริยาระหว่างสองอนุมูลอิสระขนาดใหญ่ และปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลขนาดใหญ่กับอนุมูลอิสระขนาดใหญ่ จะก่อให้เกิด copolymer ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นสารช่วยเพิ่มเสถียรภาพระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันได้ ซึ่งผลดังกล่าวจะช่วยปรับปรุงบางสมบัติเชิงกลให้กับพอลิเมอร์ผสมได้ สำหรับการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมนั้น ยากต่อการทำนายผล เพราะมันจะได้รับทั้งอิทธิพลจากการสลายตัวของพอลิเมอร์แต่ละตัวที่นำมาผสมกัน และสารเคมีที่เกิดขึ้นใหม่จากการสลายตัวของแต่ละพอลิเมอร์

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาซึ่งสามารถเกิดได้ใน bulk ของแต่ละพอลิเมอร์นั้น (ปฏิกิริยาแบบที่ 1-4) ตัวแปรที่นำมาสู่บทสรุปของปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นคือ ความสามารถในการแพร่ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเสื่อมสภาพ ในขณะที่ปฏิกิริยาที่สามารถเกิดได้เฉพาะที่ขอบเฟส (ปฏิกิริยาแบบที่ 5-6) บางปฏิกิริยาจะสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำ การสลายตัวเนื่องจากความ

ร้อน จึงมักได้รับอิทธิพลจากการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลขนาดเล็กที่เกิดขึ้นใหม่ในระหว่างการสลายตัว ส่วนการสลายตัวเนื่องจากรังสีและกระบวนการขึ้นรูป มักถูกควบคุมจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลขนาดใหญ่และอนุมูลอิสระขนาดใหญ่

สำหรับการสังเกตการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมพบว่า การสลายตัวที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปหรือได้รับรังสี พอลิเมอร์ผสมที่มีลักษณะเป็น incompatible blend การเกิด copolymer ขึ้นจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมได้ ส่วนการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมเนื่องจากความร้อนนั้น จะได้รับอิทธิพลจากธรรมชาติทางเคมีของแต่ละพอลิเมอร์ที่นำมาผสม และสภาวะที่ใช้ในการผสม

2.4.4 การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมซึ่งมี PVC เป็นองค์ประกอบ [33]

เนื่องจากการสลายตัวของ PVC จะมีการปลดปล่อยโมเลกุลของ HCl ออกมา ซึ่ง HCl สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ macromolecule หรือ macroradical กับส่วนประกอบอื่นในพอลิเมอร์ผสมได้ ปฏิกิริยาดังกล่าวจะนำไปสู่การลดลงของความเสถียรของพอลิเมอร์อื่นที่ผสมอยู่ด้วย เนื่องจาก HCl แพร่เข้าไปในเฟสของพอลิเมอร์อื่นแล้วทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระขนาดใหญ่ (macroradical), โมเลกุลขนาดใหญ่ (macromolecule) หรือ โมเลกุลที่เกิดจากการสลายตัวแล้วของพอลิเมอร์อื่นที่ผสมอยู่ เช่นในพอลิเมอร์ผสมของ PVC กับ poly(vinyl acetate) (PVA), polyacrylamide (PAM) และ chlorinated rubber อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์บางตัวเมื่อนำมาผสมกับ PVC แล้วจะมีความเสถียรมากขึ้น เช่น polyacrylonitrile (PAN) และ acrylic polymer บางตัว

2.5 รายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.5.1 การสลายตัวของ PVC

2.5.1.1 Torikai, A. และ Hasegawa, H. [1] ได้ศึกษาผลจากการฉายแสง UV ลงบน PVC ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีหล่อฟิล์ม เพื่อเร่งให้ PVC สามารถสลายตัวภายใต้สภาวะการได้รับแสงจากดวงอาทิตย์ได้ จากผลการวิจัยพบว่า การฉายรังสี UV ลงบนฟิล์ม PVC ก่อนจะทำให้เกิดโครงสร้างของพันธะคู่ที่ต่อเนื่องกัน (Conjugate double bond) และหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) ขึ้นภายในโครงสร้างโมเลกุลของ PVC และเมื่อนำเอา PVC ดังกล่าวมาฉายด้วยแสงที่มีความยาวคลื่นเดียว (ความยาวคลื่น 450 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของแสงจากดวงอาทิตย์) ซ้ำ แล้วนำไปทดสอบหาการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า PVC ดังกล่าวมีสัดส่วนของส่วนประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเพิ่มขึ้น และมีสัดส่วนของ

ส่วนประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงลดลง ในขณะที่กรณีของฟิล์ม PVC ที่ไม่ได้ผ่านการฉายรังสี UV ก่อน จะมีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลน้อยมาก ดังนั้นการสลายตัวของ PVC ภายใต้แสงอาทิตย์จึงสามารถเร่งให้เกิดได้โดยการฉายรังสี UV ลงบน PVC ก่อน นอกจากนั้น Torikai และ Hasegawa ยังได้นำเสนอกลไกการสลายตัวของ PVC ที่เกิดจากการฉายแสงเป็น 2 แบบ คือ การสลายตัวที่ให้สายโซ่โมเลกุลของ PVC สั้นลงจากการขาดออกของสายโซ่หลัก (main chain scission) และการสลายตัวให้โครงสร้างแบบร่างแห (Cross-link) ของ PVC เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยากันเองของอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นบนแต่ละสายโซ่ของ PVC

2.5.1.2 Yarahmadi, N. และคณะ [5] ได้ทำการศึกษาผลจากกระบวนการขึ้นรูปซ้ำ ด้วยวิธีการอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ ที่มีต่อสมบัติและความทนทานของเศษ PVC ชนิดแข็ง พบว่าเศษ PVC ชนิดแข็งจะยังคงมีอายุการใช้งานที่ยาวนาน และมีสมบัติเชิงกลที่อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ แม้จะผ่านกระบวนการขึ้นรูปซ้ำถึง 5 รอบ จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำเศษ PVC ดังกล่าวกลับมาหลอมขึ้นรูปใช้ใหม่ อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ PVC ที่ได้จะเริ่มมีการเปลี่ยนไปของสีมากขึ้นจนเกินเกณฑ์มาตรฐานที่โรงงานจะยอมรับได้ เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำตั้งแต่ 3 รอบขึ้นไป เนื่องจากการสลายตัวของ PVC จากปฏิกิริยา Dehydrochlorination และจากผลการทดสอบสมบัติด้านความต้านทานต่อการดึง (Tensile test) พบว่าค่า tensile strength ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการอัดรีดซ้ำมากขึ้นจาก 1-3 รอบ และค่าดังกล่าวจะเริ่มลดลงเมื่อผ่านการอัดรีดซ้ำในรอบที่ 4 และ 5 อย่างไรก็ตามค่า tensile strength ที่ได้จะยังคงสูงกว่าผลิตภัณฑ์ PVC ที่ได้จากการอัดรีดเพียงรอบเดียว ทั้งนี้คาดว่าเป็นเพราะการเกิด Gelation เนื่องจากการบวนการอัดรีด

2.5.2 การสลายตัวของ PE

2.5.2.1 Loultcheva, M.K. และคณะ [34] ศึกษาผลจากการนำเอาขวด HDPE ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาหลอมขึ้นรูปใหม่ด้วยเครื่องอัดรีด และเปรียบเทียบผลจากการใช้เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยวและเกลียวหนอนคู่ ที่มีต่อสมบัติของ HDPE พบว่าการผ่านเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยวเพียง 2 รอบ จะทำให้สมบัติเชิงกลของ HDPE ลดลง เนื่องจากการขาดออกของสายโซ่หลัก (chain scission) ส่วนความหนืดของ HDPE จะลดลง อย่างไรก็ตามในขณะผ่านเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ นั้นสมบัติเชิงกลของพลาสติกจะยังคงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แม้จะผ่านกระบวนการขึ้นรูปใหม่ถึง 5 รอบ ส่วนความหนืดของ HDPE จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้คาดว่าเป็นผลจากการเกิดกิ่งสาขาขึ้นบนสายโซ่ของ HDPE ซึ่งสมบัติที่ต่างกันของ HDPE หลังผ่านการอัดรีดด้วยอุปกรณ์ที่แตกต่างกัน มีสาเหตุมาจากในกรณีของเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยวนั้นพลาสติกจะได้รับแรงเค้นเฉือนต่ำ แต่มีเวลาอยู่ในกระบอกลอมเหลวมากเมื่อเทียบกับกรณีของเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่

2.5.2.2 Radu, S. และคณะ [35] และ Jin, W.P. และคณะ [36] ได้ศึกษาความเสถียรต่อความร้อนของ PE สามชนิดเปรียบเทียบกับคือ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) และ พอลิเอทิลีนเชิงเส้นความหนาแน่นต่ำ (LLDPE) ด้วยเทคนิค Thermogravimetry analysis (TGA) ผลจากการวิจัยดังกล่าวพบว่าความเสถียรต่อความร้อนของ PE ทั้งสามชนิดนั้นแตกต่างกัน เนื่องจากปริมาณและความยาวของกิ่งสาขาในสายโซ่แตกต่างกัน ซึ่งความเสถียรต่อความร้อนของพอลิเมอร์ดังกล่าว สามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ คือ HDPE LLDPE และ LDPE ตามลำดับ

2.5.2.3 Moss, S. and Zwifel, H. [37] ได้ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือจากการสังเคราะห์ HDPE ซึ่งส่งผลต่อกลไกการสลายตัวของพอลิเมอร์ดังกล่าว พบว่า HDPE ที่สังเคราะห์จากกระบวนการฟิลลิปส์เมื่อเกิดการสลายตัว โครงสร้างโมเลกุลมักจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของร่างแห (cross-link) ในขณะที่ HDPE ซึ่งได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการซีเกลอร์ HDPE มักเกิดการสลายตัวแบบ chain scission (สายโซ่โมเลกุลขาดออกจากกัน) ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ HDPE ลดลงและสามารถไหลได้ง่ายขึ้น

2.5.2.4 Andersson, T. และคณะ [38] ทำการศึกษาการสลายตัวของ PE 3 ชนิด คือ LDPE, LLDPE และ HDPE ระหว่างกระบวนการ Extrusion coating พบว่ากรณีของ LDPE เมื่อใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูปต่ำ การสลายตัวของ LDPE จะเกิดผ่านปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link) เป็นหลัก และเมื่อใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูปสูง การสลายตัวของ LDPE จะเกิดผ่านปฏิกิริยาการขาดออกของสายโซ่โมเลกุล (chain scission) เป็นหลัก ส่วนกรณีของ LLDPE และ HDPE พบว่าเกิดการสลายตัวผ่านปฏิกิริยาการขาดออกของสายโซ่โมเลกุล (chain scission) เป็นหลัก ไม่ว่าจะขึ้นรูปที่อุณหภูมิสูงหรือต่ำ

2.5.3 การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC กับ PE

2.5.3.1 Sakata, Y. และคณะ [39] ได้ศึกษาการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของ HDPE และ PVC ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนที่ไหลด้วยอัตรา 400 mL/min พบว่าเมื่อให้ความร้อนกับ HDPE ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 500°C ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 4°C/min นั้น HDPE จะเริ่มเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 360°C และสลายตัวหมดที่อุณหภูมิ 500°C ในขณะที่ PVC จะมีขั้นตอนการสลายตัว 2 ขั้นตอน ขั้นแรกเกิดจากการปล่อยก๊าซ HCl เนื่องจากปฏิกิริยา Dehydrochlorination ของ PVC เมื่อได้รับความร้อน โดยขั้นนี้จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 200-340°C โดยที่ปริมาณของ HCl ใน PVC ที่หาได้จากขั้นนี้จะมีประมาณ 58%wt และการสลายตัวของ PVC ในขั้นที่ 2 จะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 400-500°C ซึ่งขั้นนี้เกิดจากการขาดออกของสายโซ่หลัก (main chain scission) น้ำหนักของสารตัวอย่างจะลดลงประมาณ 28%wt และพบว่าจะหลงเหลือเถ้าหลังการสลายตัว

ของ PVC ประมาณ 12%wt ซึ่งเป็นผลจากการเกิดโครงสร้างแบบ aromatic ของสารไฮโดรคาร์บอน

นอกจากนั้น Sakata และคณะยังทำการศึกษาผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของ HDPE, PVC และของผสมระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง ด้วย glass reactor ที่ทำงานในระบบ batch operating พบว่าการมี PVC จำนวน 10-12%wt ปนอยู่ใน HDPE จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวในส่วนที่เป็นของเหลวมีส่วนผสมของสารที่ไม่ได้เกิดจากการสลายตัวของ HDPE หรือ PVC เพียงอย่างเดียว และสารดังกล่าวจะมีจุดเดือดต่ำ ซึ่งคาดว่าเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากอันตรกิริยา (interaction) ระหว่าง HDPE และ อนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวของ PVC อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของ HDPE จะอยู่ในรูปของของเหลว 70%wt ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของ PVC จะอยู่ในรูปของของเหลวเพียง 4.7%wt เท่านั้น และผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวของ HDPE ที่มี PVC ปนอยู่ในส่วนที่เป็นของเหลวจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ PVC ในของผสมมากขึ้น โดยของเหลวดังกล่าวจะมีส่วนประกอบของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จึงคาดว่า interaction ที่เกิดระหว่าง HDPE กับอนุมูลอิสระของ PVC จะกระตุ้นให้ HDPE เกิดการสลายตัวให้สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำได้เร็วขึ้น

2.5.3.2 Arnold, J.C. และ Mound, B. [7] ได้นำ PVC เกรดขวดกลับมาผ่านกระบวนการหลอมใหม่ด้วย Torque Rheometer เพื่อศึกษาสมบัติของ PVC ที่เปลี่ยนไปเนื่องจากการนำกลับมาหลอมใหม่ ซึ่งผลจากการวิเคราะห์ ค่าดัชนีพอลิอิน (Polyene Index) และ ค่าดัชนีคาร์บอนิล (Carbonyl Index) พบว่า PVC จะเกิดการสลายตัวอย่างเต็มที่เมื่อผ่านเครื่อง Torque Rheometer แล้ว 7 รอบ และการเติมพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นปานกลาง (MDPE) ลงไปเพียง 0.2% จะส่งผลให้ PVC สลายตัวอย่างเต็มที่ได้เร็วขึ้นเมื่อผ่านเครื่อง Torque Rheometer แล้ว 5 รอบ เนื่องจากอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวด้วยความร้อนของ MDPE จะเข้าไปแย่งจับกับ stabilizer แข่งกับ PVC ส่งผลให้ปริมาณ stabilizer ในระบบหมดลงเร็วขึ้น PVC จึงสลายตัวเร็วขึ้น

2.5.3.3 Minsker, K.S. [40] ศึกษากลไกการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PE และ PVC ด้วยวิธีการผสมหลายรูปแบบ พบว่าการเกิดปฏิกิริยา Dehydrochlorination จะขึ้นอยู่กับวิธีที่ใช้ในการผสม กรณีการผสมเชิงกล PE จะถูกรวมเข้าไปอยู่ในขอบระหว่างเฟสจนกลายเป็นเฟสเดียวกันกับ PVC และอัตราการเกิดปฏิกิริยา Dehydrochlorination จะเพิ่มสูงขึ้นในกรณีของผสมระหว่าง PE และ PVC ผ่านการอบคืนตัว (annealing) ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของ PE นอกจากนั้นการเพิ่มปริมาณ PE ในพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวจะทำให้ PVC เสื่อมสภาพได้เร็วขึ้น

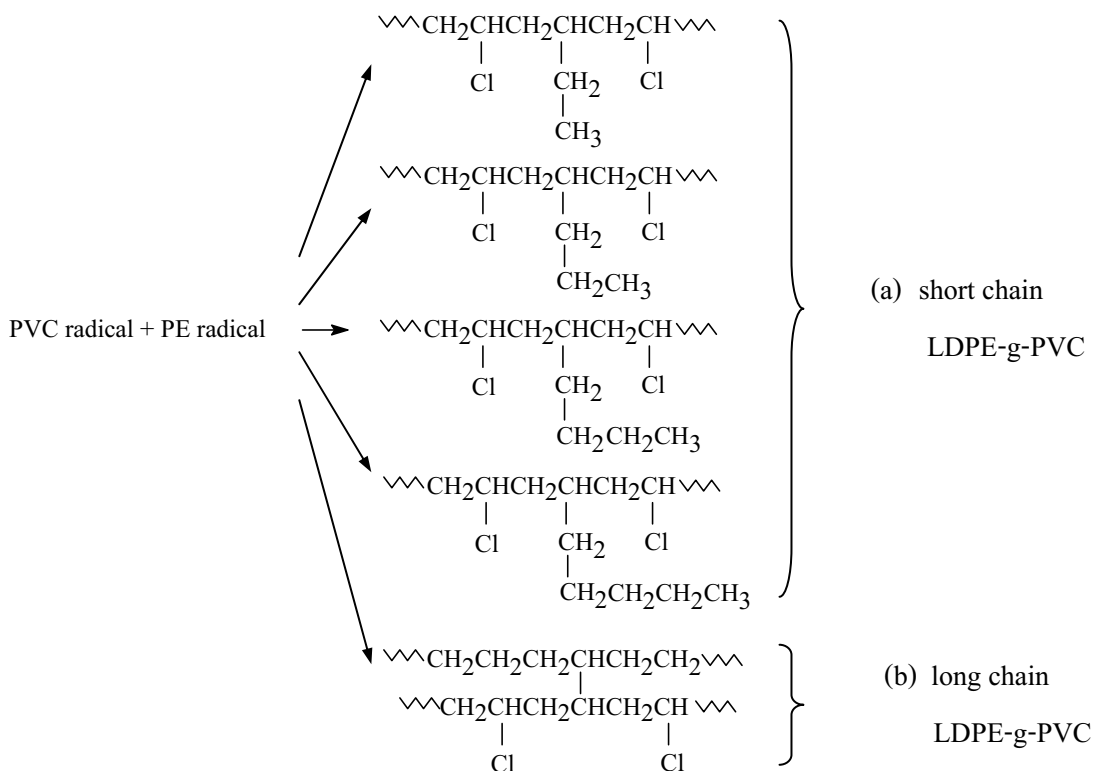
2.5.3.4 Starnes, Jr., W.H. [41] ได้ศึกษาลักษณะทางโครงสร้างและการสลายตัวของ PVC เนื่องจากความร้อน และสรุปว่าปฏิกิริยา Dehydrochlorination ของ PVC เมื่อได้รับความร้อนจะเริ่มจากบริเวณโครงสร้างแบบ internal allylic chloride และ tertiary chloride ซึ่งเป็นส่วนของโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ของ PVC ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการพอลิเมอไรเซชันสำหรับการสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมนั้นยังไม่เป็นที่เข้าใจนัก ซึ่งคาดว่า การสลายตัวของ PVC จะได้รับอิทธิพลจากปัจจัยทางกายภาพและเคมีของระบบพอลิเมอร์ผสม รวมทั้งความเข้ากันได้ (miscible) กับพอลิเมอร์ที่นำมาผสม, ความเป็นขี้ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม, การเกาะกลุ่มของอนุภาค PVC, ความสามารถในการละลายและการแพร่ของ HCl ในพอลิเมอร์ผสม, อันตรกิริยาระหว่าง HCl กับหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม และอันตรกิริยาระหว่าง PVC กับผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวในระหว่างการผสมพอลิเมอร์ ซึ่งในกรณีการผสม PVC กับ Polyolefin พบว่าระบบการผสมที่โมเลกุลของของผสมดังกล่าวไม่สามารถแนบชิดกันได้ (incompatible) นั้น polyolefin จะไม่ส่งผลกระทบต่อการสลายตัวทางความร้อนของ PVC แต่ในระบบการผสมที่ของผสมดังกล่าวสามารถเข้ากันได้ดีกว่า เช่นการผสมแบบ elastic-deformation grinding พบว่าการเติม PE ลงไปจะส่งผลให้เกิดการเร่งการปลดปล่อย HCl ของ PVC

2.5.3.5 Pospisil, J. [42] ศึกษาการสลายตัวและเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์ผสมภายใต้ความร้อนและแรงเชิงกล พบว่าในบางพอลิเมอร์ผสมจะสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างส่วนผสม เช่น การเกิดปฏิกิริยา cross-recombination ระหว่าง macro-molecule และโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ หรือ กับ free radical ที่หลุดออกมาอยู่ที่บริเวณขอบเฟสของการผสม เนื่องจากการสลายตัวระหว่างกระบวนการหลอมที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์ (melt blending) ก่อให้เกิด graft copolymer ในระหว่างผิว (interface) ของพอลิเมอร์ผสมได้ ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะส่งผลต่อลักษณะโครงสร้างทางกายภาพ (morphology) ของพอลิเมอร์ผสม และช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมได้ นอกจากนี้ยังพบว่าเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยา และโครงสร้างที่เกิดขึ้นในของผสมนั้นๆ หรือปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นร่วมกันระหว่างพอลิเมอร์ และ/หรือผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวซึ่งอาจเป็นสารชนิดใหม่

ในกรณีการผสมของ LDPE และ PVC ในอัตราส่วน 80:20 ด้วยกระบวนการหลอมในเครื่องผสมแบบปิด (closed mixer) ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 5 นาที พบว่ามีโครงสร้าง LDPE-g-PVC เกิดขึ้น โดยพบการเชื่อมต่อ (graft) ระหว่างโมเลกุลของ PVC ลงบนโมเลกุลของ LDPE ประมาณ 30% และจำนวนการเชื่อมต่องดดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดคาดว่าน่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง macro-radical ของพอลิเมอร์ทั้งสอง ซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างที่พอลิเมอร์ทั้งสองเกิดการสลายตัวในขณะที่ถูกผสมโดยทำการหลอมเข้าด้วยกัน อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่

เกิดจากการเสื่อมสภาพของ PVC (HCl, Cl-radical) จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับ LDPE-macroradical ส่งผลให้ LDPE สลายตัวได้เร็วขึ้น

2.5.3.6 Sambatsompop, N. และคณะ [8] ได้ศึกษาการสลายตัวเนื่องจากความร้อนและแรงทางกลของพอลิเมอร์ผสมที่มี PVC เป็นองค์ประกอบหลัก และ LDPE เป็นองค์ประกอบรอง โดยทำการผสม PVC และ LDPE ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ และใช้อุณหภูมิในการอัดรีดเรียงตามจากส่วนที่ใกล้ hopper ไปจนถึงหัว die คือ 140, 150, 160, และ 160°C ตามลำดับ และใช้ความเร็วรอบในการหมุนของเกลียวหนอนเป็น 100 รอบต่อนาที พบว่าหลังผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ 5 รอบ ผลจากการเพิ่มปริมาณของ LDPE (MFI=5g/10min) ลงในพอลิเมอร์ผสม จะทำให้พอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมี ค่าดัชนีฟลออิ้น และอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วลดลง ส่วนอุณหภูมิการสลายตัวเพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของพอลิเมอร์ผสมคงที่ ในขณะที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ผสมในสารละลาย THF มีแนวโน้มลดลง ซึ่งผลจากการทดสอบลักษณะของโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค NMR ทำให้สรุปได้ว่าจะเกิดการกราฟท์เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างโมเลกุลของ PVC กับโมเลกุลของ LDPE (LDPE-g-PVC) เนื่องจาก macroradical ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดเข้าทำปฏิกิริยาต่อกันดังสมการที่ 2.18



สมการที่ 2.18 โครงสร้าง LDPE-g-PVC ที่อาจเกิดขึ้น จากการผสม LDPE กับ PVC โดยที่ (a) short-LDPE-g-PVC และ (b) long-LDPE-g-PVC [8]

2.5.4 การผสม PVC และ PE ร่วมกับสารเติมแต่งอื่น ๆ

2.5.4.1 Chengwei, X. และคณะ [43] ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกล ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LDPE โดยผสมพอลิเมอร์ดังกล่าว ด้วยเครื่อง two-roll-mill ซึ่งผลจากการผสม PVC และ LDPE ในอัตราส่วน 3:2 (w/w) นั้นคาดว่าจะไม่ก่อให้เกิด co-crosslink ระหว่างโมเลกุลของสองพอลิเมอร์ แต่การเติมสารช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล (crosslinking agent) ชนิด dicumyl peroxide ลงไป จะช่วยให้เกิด co-crosslink ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดได้ เมื่อการกระจายของ PE ใน PVC ดีเพียงพอ

2.5.4.2 Guowei, M. และคณะ [44] ศึกษาผลจากการผสม PVC และ LDPE ด้วยเครื่อง two-roll-mill พบว่าผลจากการสกัด และข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุล ด้วยเครื่อง อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี ของพอลิเมอร์ผสมของ PVC และ LDPE และ dicumyl peroxide ในอัตราส่วน 100:10:1 (w/w/w) นั้นนอกจากอาจเกิด co-crosslink ขึ้นระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดแล้ว PVC ยังอาจเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลภายในตัวมันเอง และเมื่อเปลี่ยนอัตราส่วนในการผสมของ PVC และ LDPE และ dicumyl peroxide เป็น 50:50:1 หรือ 10:100:1 (w/w/w) จะส่งผลให้โมเลกุลของ LDPE เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลภายในตัวเอง (semi-interpenetrating network) แล้วไปหุ้มห่อสายโซ่โมเลกุลของ PVC ไว้ (entrapping)

2.5.4.3 He, P. และคณะ [45] ศึกษาการผสม PVC และ LDPE ด้วยเครื่อง twin-roll masticator พบว่าการใช้ chlorinated polyethylene เป็นตัวประสาน (compatibilizer) ในพอลิเมอร์ผสมจะช่วยปรับปรุงความสามารถในการยึดติดระหว่างวัฏภาคของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ซึ่งสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้านความต้านทานแรงดึง (tensile mechanical) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LLDPE ได้

2.5.4.4 Qing-Ye, Z. และคณะ [46] ศึกษาการผสม PVC และ LLDPE ด้วยเครื่อง two-roll-mill พบว่าการใช้ poly(hydrogenated butadiene-methyl methacrylate) copolymer เป็นตัวประสาน (compatibilizer) จะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้านความต้านทานแรงดึง และความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LLDPE ได้โดยประสิทธิภาพของตัวประสานจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและน้ำหนักโมเลกุลของมัน รวมทั้งอัตราส่วนที่ถูกผสมลงในระบบพอลิเมอร์ผสมด้วย

บทที่3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลและความเสถียรต่อความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปของ PVC เมื่อถูกผสมด้วย PE โดยสามารถแบ่งการวิจัยออกเป็น 3 ส่วน คือ

1. การศึกษาอิทธิพลของปริมาณ PE ในพอลิเมอร์ผสม
2. การศึกษาอิทธิพลของค่าดัชนีการไหล (Melt Flow Index: MFI) ของ PE ในพอลิเมอร์

ผสม

3. การศึกษาอิทธิพลขององศาของความเป็นกิ่งของ PE ด้วย PE ที่มีโครงสร้างโมเลกุลแตกต่างกัน 3 ชนิด ในพอลิเมอร์ผสม

เพื่อนำเสนอกลไกการสลายตัวที่เกิดขึ้น ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งมี PVC เป็นองค์ประกอบหลัก และมี PE เป็นองค์ประกอบรอง

3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 เม็ดพลาสติก PVC

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เม็ดพลาสติก PVC เกรดสำหรับเป่าขวด (BO504BLA) ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีแขวนลอย (suspension polymerization) และอยู่ในรูปคอมปาวด์ (compound) มีค่า K = 58 มาใช้ในงานวิจัย โดยได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทไทยพลาสติกและเคมีภัณฑ์ จำกัด (มหาชน) โดยตัวอย่างของเม็ดพลาสติกแสดงดังรูปที่ 3.1 โดยส่วนประกอบของ PVC แสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ตัวอย่างเม็ด PVC คอมปาวด์ เกรดเป่าขวด (BO504BLA)

ตารางที่ 3.1 ส่วนประกอบโดยทั่วไปของ PVC เกรดขวด [14]

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (pbw)
PVC polymer (S or M, K value 54-58)	100
Stabilizer: liquid thiotin	1.4-1.6
Impact modifier: MBS type	10-12
Processing aid: acrylic type	1-2
Lubricant: (internal/external): fatty-acid ester type	1.0-1.5

หมายเหตุ pbw = parts by weight

ตารางที่ 3.2 แหล่งที่มาของเม็ดพลาสติก PE เกรดต่างๆ

ชนิดของ พลาสติก PE	Melt Flow Index* (g/10min)	ชื่อทางการค้า	บริษัทผู้ผลิต
HDPE	5	H6205JU	Thai Polyethylene Co.,Ltd.
	20	H5818J	Thai Polyethylene Co.,Ltd.
LLDPE	5	L1810FI	Thai Polyethylene Co.,Ltd.
	20	M20024	Saudi Basic Industries Corporation (Sabic)
LDPE	5	LD1905FA	Thai Polyethylene Co.,Ltd.
	8	mm1018	Thai Petrochemical Industry Public Co.,Ltd. ¹
	20	s1018	Thai Petrochemical Industry Public Co.,Ltd. ¹
	43	su1018	Thai Petrochemical Industry Public Co.,Ltd. ¹

*ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D1238 โดยใช้น้ำหนักกด 2.16 kg และใช้อุณหภูมิในการทดสอบเป็น 190°C

¹ ได้รับความอนุเคราะห์

3.1.2 เม็ดพลาสติก PE

เนื่องจากงานวิจัยนี้ทำการศึกษาอิทธิพลของทั้ง ค่าดัชนีการไหล (Melt Flow Index: MFI) ของ PE และองศาของความเป็นกิ่งของ PE ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงไปของสมบัติของ PVC ดังนั้น PE ที่เลือกนำมาใช้ในงานวิจัยจึงแบ่งออกได้ดังนี้

3.1.2.1 แบ่งตามลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของ PE

ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของ PE ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ มี 3 แบบด้วยกัน คือ

3.1.2.1.1 พอลิเอทิลีนเชิงเส้นหรือพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง

(High Density Polyethylene: HDPE)

3.1.2.1.2 พอลิเอทิลีนเชิงเส้นความหนาแน่นต่ำ

(Linear Low Density Polyethylene: LLDPE)

3.1.2.1.3 พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ

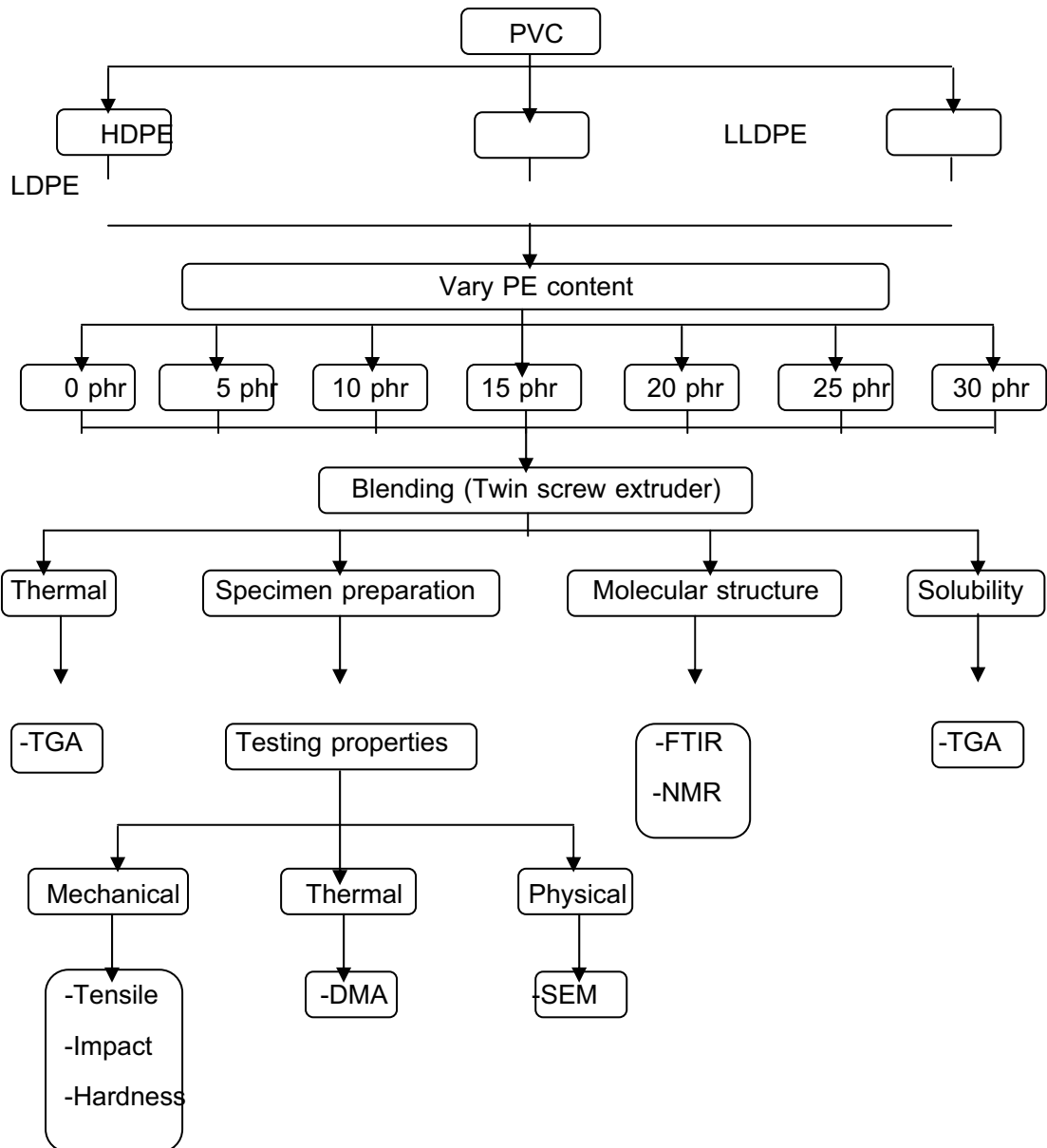
(Low density Polyethylene: LDPE)

3.1.2.2 แบ่งตามค่าดัชนีการไหลของ PE

งานวิจัยนี้มีการใช้ PE ที่มีค่าดัชนีการไหล แตกต่างกัน 4 ค่าคือ 5 g/10min, 8 g/10min, 20 g/10min และ 43 g/10min ดังแสดงในตารางที่ 3.2

3.2 การออกแบบการทดลอง

3.2.1 การดำเนินงาน



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการดำเนินงาน

ตารางที่ 3.3 รหัสตัวอย่างและส่วนผสมต่างๆ

รหัส ตัวอย่าง	Type of PE	HDPE		LLDPE		LDPE			
	MFI (g/10min)	5	20	5	20	5	8	20	43
	ส่วนผสม (phr)								
	PVC								
5HJU	100	5	-	-	-	-	-	-	-
10HJU	100	10	-	-	-	-	-	-	-
15HJU	100	15	-	-	-	-	-	-	-
20HJU	100	20	-	-	-	-	-	-	-
25HJU	100	25	-	-	-	-	-	-	-
30HJU	100	30	-	-	-	-	-	-	-
5HJ	100	-	5	-	-	-	-	-	-
10HJ	100	-	10	-	-	-	-	-	-
15HJ	100	-	15	-	-	-	-	-	-
20HJ	100	-	20	-	-	-	-	-	-
25HJ	100	-	25	-	-	-	-	-	-
30HJ	100	-	30	-	-	-	-	-	-
5LFI	100	-	-	5	-	-	-	-	-
10LFI	100	-	-	10	-	-	-	-	-
15LFI	100	-	-	15	-	-	-	-	-
20LFI	100	-	-	20	-	-	-	-	-
25LFI	100	-	-	25	-	-	-	-	-
30LFI	100	-	-	30	-	-	-	-	-
5LLM	100	-	-	-	5	-	-	-	-
10LLM	100	-	-	-	10	-	-	-	-
15LLM	100	-	-	-	15	-	-	-	-
20LLM	100	-	-	-	20	-	-	-	-
25LLM	100	-	-	-	25	-	-	-	-
30LLM	100	-	-	-	30	-	-	-	-

ตารางที่ 3.3 รหัสตัวอย่างและส่วนผสมต่างๆ(ต่อ)

รหัส ตัวอย่าง	Type of PE	HDPE		LLDPE		LDPE			
	MFI (g/10min)	5	20	5	20	5	8	20	43
	ส่วนผสม (phr)								
	PVC								
5LDFA	100	-	-	-	-	5	-	-	-
10LDFA	100	-	-	-	-	10	-	-	-
15LDFA	100	-	-	-	-	15	-	-	-
20LDFA	100	-	-	-	-	20	-	-	-
25LDFA	100	-	-	-	-	25	-	-	-
30LDFA	100	-	-	-	-	30	-	-	-
5MM	100	-	-	-	-	-	5	-	-
10MM	100	-	-	-	-	-	10	-	-
15MM	100	-	-	-	-	-	15	-	-
20MM	100	-	-	-	-	-	20	-	-
25MM	100	-	-	-	-	-	25	-	-
30MM	100	-	-	-	-	-	30	-	-
5S	100	-	-	-	-	-	-	5	-
10S	100	-	-	-	-	-	-	10	-
15S	100	-	-	-	-	-	-	15	-
20S	100	-	-	-	-	-	-	20	-
25S	100	-	-	-	-	-	-	25	-
30S	100	-	-	-	-	-	-	30	-
5SU	100	-	-	-	-	-	-	-	5
10SU	100	-	-	-	-	-	-	-	10
15SU	100	-	-	-	-	-	-	-	15
20SU	100	-	-	-	-	-	-	-	20
25SU	100	-	-	-	-	-	-	-	25
30SU	100	-	-	-	-	-	-	-	30

จากรูปที่ 3.2 แสดงการดำเนินงานวิจัย ซึ่งเริ่มจากการนำเอาเม็ดพลาสติก PVC มาผสมกับ PE แต่ละชนิดในอัตราส่วนต่างๆกัน ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหอนคู่ (Twin screw extruder) จากนั้นนำเอาคอมปาวด์ (compound) ที่ผสมได้ส่วนหนึ่งมาทดสอบสมบัติทางความร้อน ด้วยการหาอุณหภูมิการสลายตัว (Decomposition Temperature) ด้วยเครื่อง TGA อีกส่วนหนึ่งนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกล โดยการทดสอบความต้านทานแรงดึง ความทนแรงกระแทก ความแข็ง และทดสอบสมบัติทางความร้อนเพื่อหา อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน ด้วยเครื่อง DMA และตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเครื่อง SEM นอกจากนี้ยังตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของลักษณะของโครงสร้างโมเลกุลของ PVC หลังการผสมกับ PE ด้วยเครื่อง FTIR และ NMR และทำการละลายพอลิเมอร์ผสมในตัวทำละลาย Tetrahydrofuran (THF) รวมทั้งหาอุณหภูมิสลายตัวของส่วนประกอบของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่สามารถละลายใน THF ได้ เพื่อนำเสนอกลไกการสลายตัวที่เกิดขึ้น ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว

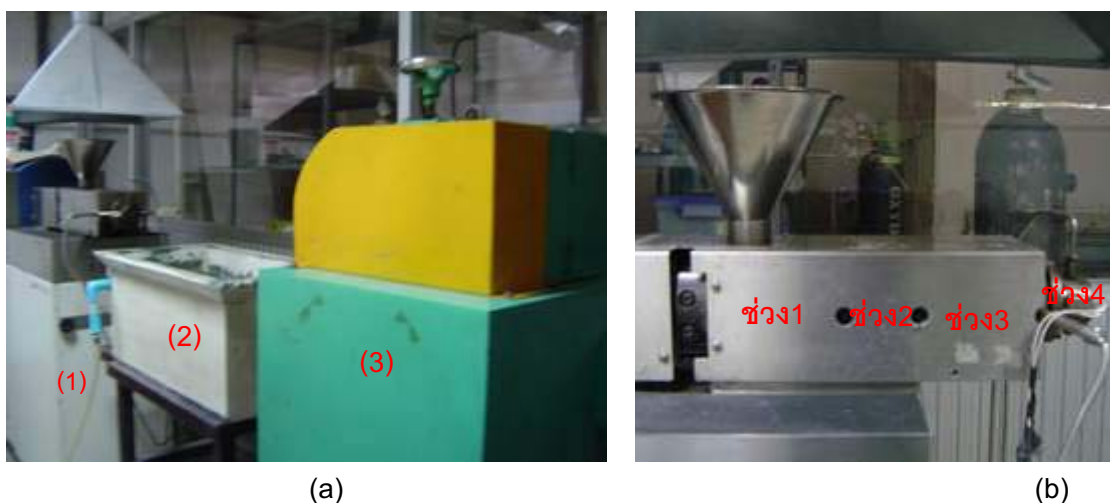


(a)



(b)

รูปที่ 3.3 (a) เครื่อง High speed mixer ของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด และ
(b) เครื่อง contour cutting ของบริษัท Ceast



รูปที่ 3.4 เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin screw extruder) ของบริษัท HAKKE Co., Ltd. (Germany) โดยลำดับดังนี้

(a) เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ต่อเข้ากับระบบหล่อเย็นและเครื่องตัดเม็ด

(1) เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่

(2) ระบบหล่อเย็น

(3) เครื่องตัดเม็ด

(b) ตำแหน่งของอุณหภูมิในแต่ละช่วงของเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่

3.3 การเตรียมตัวอย่างทดสอบในรูปแบบเม็ดคอมปาวด์ (Compound)

สามารถเตรียมได้โดยการนำเอา PVC และ PE แต่ละสูตรที่จะทำการผสมดังตารางที่ 3.3 มาผ่านการคลุกเคล้าให้เม็ดพลาสติกมีการกระจายตัวเข้าหากัน (Distribution) ก่อนด้วยเครื่อง High speed mixer ของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด ดังรูปที่ 3.3 จากนั้นจึงนำไปผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin screw extruder) ของบริษัท HAKKE Co., Ltd. (Germany) รุ่น HAKKE Polylab Rhemex CTW 100p ดังรูปที่ 3.4 เพื่อผสมให้เม็ดพลาสติกทั้งสองชนิดเกิดการแตกออกจากกลุ่มของพลาสติกแต่ละชนิด (Dispersed) และเกิดการกระจายตัวเข้าหากันของพลาสติกทั้งสองชนิดมากขึ้น ภายใต้ความร้อนและแรงเค้นเฉือน โดยของผสมดังกล่าวจะถูกอัดรีดผ่านหัวขึ้นรูปแบบกลม (circular die) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร และมี 3 รู โดยใช้ความเร็วรอบในการหมุนของเกลียวหนอนขณะผสมเท่ากับ 120 รอบต่อนาที และใช้อุณหภูมิในแต่ละช่วง คือ ช่วงที่ 1 = 160°C (โถใส่ hopper)

ช่วงที่ 2 = 170°C

ช่วงที่ 3 = 210°C

ช่วงที่ 4 = 210°C (ใกล้ die)

สำหรับขั้นตอนการผสมนี้ ได้ทำการต่อเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่เข้ากับระบบหล่อเย็นด้วยน้ำที่อุณหภูมิห้อง และเครื่องตัดเม็ด เพื่อผลิตพอลิเมอร์ผสมออกมาในรูปแบบของเม็ดคอมปาวด์

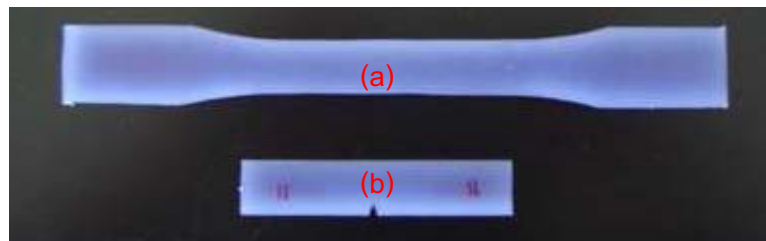


(a)



(b)

รูปที่ 3.5 (a) เครื่อง Two-roll-mill และ (b) Hot Press ของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด



รูปที่ 3.6 (a) ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความต้านทานแรงดึงและ (b) ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความทนแรงกระแทก

3.4 การเตรียมชิ้นงานตัวอย่างเป็นแผ่น

การเตรียมชิ้นงานตัวอย่างเป็นแผ่น สามารถทำได้โดยนำคอมปาวด์ ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE ในแต่ละสูตร มาผ่านเข้าเครื่อง Two-roll-mill ที่ผลิตโดยบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด โดยใช้อุณหภูมิในการผสมที่ 180°C เป็นเวลา 7 นาที เพื่อให้คอมปาวด์ ดังกล่าวเกิดการหลอมตัวเข้าหากันก่อน จากนั้นจึงนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นหนา 3 มิลลิเมตร ด้วยเครื่อง Hot press ที่ผลิตโดยบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด ซึ่งใช้น้ำที่อุณหภูมิห้อง

ช่วยในระบบหล่อเย็น ดังรูปที่ 3.5 โดยทำการขึ้นรูปชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ 180°C โดยเริ่มจากการอุ่นแม่พิมพ์ให้ร้อนเป็นเวลา 4 นาที ภายใต้ความดัน 500 psi แล้วจึงอัดขึ้นรูปแผ่นด้วยเวลา 4 นาที ภายใต้ความดัน 150 kg/cm^2 จากนั้นหล่อเย็นอีก 4 นาที โดยไม่ต้องให้ความดัน แล้วจึงนำชิ้นงานที่ได้ไปตัดให้มีขนาดตามมาตรฐานต่างๆ เพื่อทดสอบสมบัติทางกล และทางความร้อนต่อไป สำหรับแม่พิมพ์ที่ใช้แสดงดังภาพเขียนแบบหมายเลข 001 ในภาคผนวก ก.

สำหรับแผ่นชิ้นงานทดสอบที่เตรียมได้จะถูกนำไปตัดด้วยเครื่อง contour cutting ดังรูปที่ 3.3(b) ตามขนาดมาตรฐานสำหรับทดสอบสมบัติต่างๆ โดยชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติด้านความต้านทานแรงดึง จะมีรูปร่างตามขนาดมาตรฐาน ASTM D 638 Type I [47] และชิ้นงานสำหรับทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทกจะมีรูปร่างตามขนาดมาตรฐาน ASTM D256 [48] แบบ Izod พร้อมกับทำรอยบากด้วยเครื่องทำรอยบาก ซึ่งรูปร่างชิ้นงานทดสอบที่เตรียมได้จะแสดงดังรูปที่ 3.6

3.5 วิธีการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสม

3.5.1 สมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

3.5.1.1 อุณหภูมิสลายตัว (Decomposition Temperature)

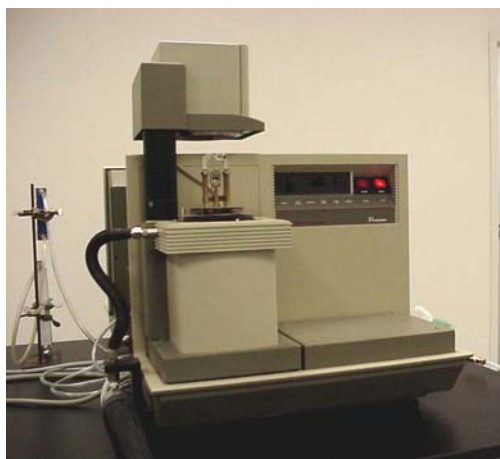


รูปที่ 3.7 เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) ของบริษัท Perkin Elmer

สำหรับงานวิจัยนี้จะทดสอบด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) ของบริษัท Perkin Elmer รุ่น TGA7HT Serial no.519 N7031104 ดังรูปที่ 3.7 ซึ่งโดยหลักการแล้ว

มันจะทำการวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนไปของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งผลที่ได้มักแสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่าง ร้อยละของน้ำหนักที่หายไปกับอุณหภูมิ สำหรับงานวิจัยนี้ทำการทดสอบโดยใช้ตัวอย่างชิ้นงานในรูปคอมปาวด์ซึ่งได้จากการผสมด้วยเครื่องอัดรีด มาตัดให้มีขนาด 4-7 มิลลิกรัม แล้วบรรจุลงในจาน (pan) ที่แขวนอยู่บน micro balance แล้วทำการทดสอบโดยตั้งโปรแกรมทดสอบให้ความร้อนต่อชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 1 นาทีจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก $50-700^{\circ}\text{C}$ ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น 10°C ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน

3.5.1.2 อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass transition Temperature)



รูปที่ 3.8 เครื่อง DMA รุ่น TA 2980 ของบริษัท TA Instrument Ltd. (USA)

งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) ของบริษัท TA Instrument Ltd. (USA) รุ่น TA 2980 ดังรูปที่ 3.8 โดยชิ้นงานที่นำมาทดสอบจะอยู่ในรูปของแผ่นชิ้นงานหนา 3 มิลลิเมตร กว้างและยาวประมาณ 12 และ 35 มิลลิเมตร ตามลำดับ เทคนิคนี้จะให้ผลการทดสอบออกมาในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss Modulus (E'') และอุณหภูมิ โดยในการทดสอบจะให้แรงกระทำต่อชิ้นงาน ด้วยค่าแอมพลิจูดและความถี่ค่าหนึ่งพร้อมๆกันกับการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเรื่อย ซึ่งงานวิจัยนี้จะทำการทดสอบภายใต้สภาวะก๊าซเฉื่อย (ไนโตรเจน) โดยให้ความร้อนกับชิ้นงาน ตั้งแต่ -100°C ถึง 150°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3°C ต่อนาที ที่แอมพลิจูด $15\text{ }\mu\text{m}$ และความถี่ 1 Hz

3.5.2 สมบัติเชิงกล

3.5.2.1 ความต้านทานแรงดึง (Tensile Properties)



รูปที่ 3.9 เครื่อง Universal Testing Machine ของบริษัท LLOYD Instruments

ความต้านทานแรงดึงของวัสดุ เป็นตัวบอกความแข็งแรงและความสามารถในการทนรับแรงดึงของวัสดุจนขาดในช่วงระยะเวลาสั้นๆด้วยอัตราการดึงคงที่ การเตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบ จะเตรียมให้อยู่ในรูปของดัมเบลล์ (Dumbbell) ตามมาตรฐาน ASTM D638, Type I [47] การทดสอบทำโดยนำชิ้นงานที่เตรียมไว้ไปจับยึดด้วยหัวจับขนาด 50 kN ที่ปลายทั้งสองข้างของชิ้นงาน แล้วทำการดึงชิ้นงานด้วยเครื่อง Universal Testing Machine ของบริษัท LLOYD Instruments รุ่น LR50K Serial no.10396 ดังรูปที่ 3.9 ด้วยความเร็วคงที่ (50 mm/min) จนชิ้นงานแยกขาดจากกัน โดยผลการทดลองที่ได้จะแสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (stress) และความเครียด (strain) โดยค่าดังกล่าวสามารถคำนวณได้จากสูตรที่แสดงในสมการที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ งานวิจัยนี้จะนำเสนอข้อมูลที่ได้จากการทดสอบแรงดึง ในรูปของค่าความทนทานต่อการเสียรูป (Young's modulus) ค่าความต้านทานแรงดึงที่จุดคราก (Yield stress) และความสามารถในการยืดตัวที่จุดขาด (% Strain at break) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสูตรที่แสดงในสมการที่ 3.3-3.5 ตามลำดับ

$$\text{Stress (} \sigma \text{)} = F/A_0$$

สมการที่ 3.1

$$\text{Strain (} \epsilon \text{)} = (L_i - L_0)/L_0$$

สมการที่ 3.2

เมื่อ

Stress (σ) คือ ความเค้น มีหน่วยเป็นนิวตันต่อตารางเมตร

Strain (ϵ) คือ ความเครียด

F คือ แรงดึงที่ให้กับชิ้นงาน มีหน่วยเป็นนิวตัน

A_0 คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานในช่วงความยาวเกจ (Gauge length)
มีหน่วยเป็นตารางเมตร

L_i คือ ความยาวชิ้นงาน ณ ตำแหน่งหรือระยะยืดใดๆ มีหน่วยเป็น
มิลลิเมตร

L_0 คือ ความยาวของชิ้นงานเริ่มต้นในช่วงความยาวเกจ มีหน่วยเป็น
มิลลิเมตร

3.5.2.1.1 ความทนทานต่อการเสียรูป (Young's modulus)

ค่า Young's modulus คือค่าที่สามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด ในช่วงก่อนถึงจุดครากของเส้นกราฟ ซึ่งในช่วงดังกล่าวชิ้นงานตัวอย่างจะสามารถกลับคืนสู่ขนาดเดิมก่อนทำการดึงชิ้นงานตัวอย่างได้ เมื่อปล่อยแรงที่ให้กับชิ้นงาน โดยสูตรที่ใช้ในการคำนวณแสดงดังสมการที่ 3.3 โดยค่า Young's modulus มีหน่วยเป็นนิวตันต่อตารางเมตร

$$\text{Young's modulus} = \sigma/\epsilon$$

สมการที่ 3.3

3.5.2.1.2 ความต้านทานแรงดึงที่จุดคราก (Yield stress)

เป็นอัตราส่วนของแรงดึงที่ชิ้นงานรับก่อนเกิดการครากกับพื้นที่หน้าตัดเริ่มต้น ตั้ง
สมการที่ 3.4 เมื่อ F คือแรงดึงที่จุดคราก มีหน่วยเป็นนิวตัน

$$\text{Yield stress} = F_{\text{at yield}}/A_0$$

สมการที่ 3.4

3.5.2.1.3 ความสามารถในการยืดตัวที่จุดขาด (% Strain at break)

ค่า Strain at break เป็นค่าที่บอกความสามารถในการยืดตัวของชิ้นงาน ณ จุดขาด นิยมรายงานในรูปของเปอร์เซ็นต์ โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.5

$$\% \text{ Strain} = [(L_i - L_0) \times 100] / L_0$$

สมการที่ 3.5

3.5.2.2 ความทนแรงกระแทก (Impact Properties)



(a)



(b)

รูปที่ 3.10 (a) เครื่อง Impact Pendulum Tester ของบริษัท ZWICK และ (b) เครื่องทำรอยบากบนชิ้นงานทดสอบของบริษัทสิทธิพรแอสโซซิเอต จำกัด

ความทนต่อแรงกระแทกของวัสดุคือ ความสามารถในการดูดซับพลังงานของวัสดุก่อนการแตกหัก การทดสอบสามารถทำได้โดยการตัดชิ้นงานสำหรับทดสอบ พร้อมทำรอยบาก (notch) ลงบนชิ้นงาน เพื่อเป็นจุดเริ่มต้นของการเสียหายบนชิ้นงาน ตามมาตรฐาน ASTM D256 [48] แบบ Izod จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติทนแรงกระแทกด้วยเครื่อง Impact Pendulum Tester ของบริษัท ZWICK รุ่น B5120.202 Serial no. 140503/98 ดังรูปที่ 3.10(a) และรูปที่ 3.10(b) คือเครื่องทำรอยบากบนชิ้นงานทดสอบ โดยในงานวิจัยนี้ใช้หัวเหวี่ยง(Pendulum) ขนาด 4 จูล สำหรับผลที่ได้จากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกจะรายงานในรูปของค่า Impact strength มีหน่วยเป็น จูลต่อตารางเมตร ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.6

	$\text{Impact strength} = E/[(W-W_n) \times T]$	สมการที่ 3.6
เมื่อ		
E	คือ ค่าพลังงานที่ชิ้นงานสามารถดูดซับได้ มีหน่วยเป็นจูล	
W	คือ ความกว้างของชิ้นงานตัวอย่าง มีหน่วยเป็นมิลลิเมตร	
W_n	คือ ความกว้างของรอยบาก มีหน่วยเป็นมิลลิเมตร	
T	คือ ความหนาของชิ้นงานตัวอย่าง มีหน่วยเป็นมิลลิเมตร	

3.5.2.3 ความแข็งของพื้นผิว (Hardness Properties)



รูปที่ 3.11 เครื่องทดสอบความแข็ง Durometer สเกล shore D ของบริษัท PTC[®] Instrument

สมบัติความแข็งเป็นค่าที่บอกความต้านทานการเปลี่ยนรูปร่างถาวร รอยทะลุ หรือรอยขีดบนผิวของพอลิเมอร์ ซึ่งมีวิธีการทดสอบหลายวิธีซึ่งเหมาะกับวัสดุแต่ละชนิด สำหรับงานวิจัยนี้การทดสอบจะใช้วิธี Durometer hardness ซึ่งเป็นวิธีทดสอบที่เหมาะสมกับวัสดุพอลิเมอร์ ตามมาตรฐาน ASTM D2240 [49] ด้วยเครื่องทดสอบความแข็ง Durometer สเกล shore D ของบริษัท PTC[®] Instrument รุ่น Model 473 ดังรูปที่ 3.11 โดยนำหนักที่ใช้ในการกดชิ้นงานตัวอย่างหนัก 5 กิโลกรัม



รูปที่ 3.12 เครื่อง SEM ของ CamScan Analytical รุ่น Maxin 2005

3.5.3 โครงสร้างจุลภาค

3.5.3.1 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเครื่อง Scanning Electron

Microscope (SEM)

ในงานวิจัยนี้ใช้ SEM ดูโครงสร้างทางจุลภาคเพื่อสังเกตการกระจายตัวของ PE ใน PVC โดยนำคอมปาวด์ของพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการขึ้นรูปเป็นแผ่นแล้วมาทดสอบ โดยทำการหักชิ้นงานหลังแช่ในไนโตรเจนเหลว 2 นาที แล้วตัดตัวอย่างไปวางบนแผ่นรองตัวอย่างที่ทำจากกระดาษฟอยล์และทาเคลือบกาวคาร์บอนที่ผิวขอบของชิ้นงานจนถึงแผ่นรอง เพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ แล้วนำไปเคลือบทอง (Gold Sputter) จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ของ CamScan Analytical รุ่น Maxin2005 ดังรูปที่ 3.12 ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ด้วยกระแสไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ ทำการจับภาพและเลือกภาพบริเวณที่ต้องการ

3.5.4 การตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุล

3.5.4.1 การตรวจสอบด้วยเครื่อง Fourier Infrared spectroscopy (FTIR)



รูปที่ 3.13 เครื่อง Fourier Infrared spectroscopy (FTIR) ของบริษัท Nicolet

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง FTIR ของบริษัท Nicolet รุ่น Impact 410 Serial no. ADF 9600608 ดังรูปที่ 3.13 ในการตรวจสอบเอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่าง โดยการยิงรังสีอินฟราเรด (IR) ลงบนชิ้นงานตัวอย่าง แล้ววัดปริมาณรังสีที่ถูกดูดกลืน (Absorbance) หรือทะลุผ่านออกมา (Transmission) สัมพันธ์กับช่วงความยาวคลื่นของรังสี ในช่วงความยาวคลื่น $400\text{--}40000\text{ cm}^{-1}$

หลักการของการตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างเคมีของสารตัวอย่างด้วยเครื่อง FTIR อาศัยการสั่น (ยืด หรือ งอ) ของพันธะที่เชื่อมระหว่างอะตอมต่าง ๆ ภายในโมเลกุลของสาร เมื่อได้รับพลังงานจากคลื่นแม่เหล็กแถบรังสีอินฟราเรด ซึ่งธรรมชาติทางเคมีในโมเลกุลของสารตัวอย่าง จะสามารถดูดกลืนพลังงานดังกล่าวได้ที่เลขคลื่นต่าง ๆ กันไป [50]

$$\overline{\nu} = 1/\lambda = \nu/c \quad \text{สมการที่ 3.7}$$

เมื่อ

$\overline{\nu}$	คือเลขคลื่น มีหน่วยเป็น เซนติเมตร ⁻¹
λ	คือความยาวคลื่น มีหน่วยเป็น เซนติเมตร
ν	คือความถี่ มีหน่วยเป็น จำนวนรอบต่อวินาที
c	คือความเร็วของแสง (3×10^{10} เซนติเมตร/วินาที)

เมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างได้รับรังสีอินฟราเรด ที่มีความถี่ตรงกับการสั่นของพันธะใด ๆ ก็จะต้องกลืนรังสีที่มีความถี่นั้นในรูปของพลังงาน ตามความสัมพันธ์ในสมการที่ 3.8

ข้อดีของการใช้เทคนิค Fourier transfer คือ ช่วยให้การวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะสามารถวัดได้ทีละความถี่ (Sequentially) แต่ FTIR จะสามารถวัดที่ความถี่ต่างๆได้อย่างต่อเนื่อง (Simultaneously)

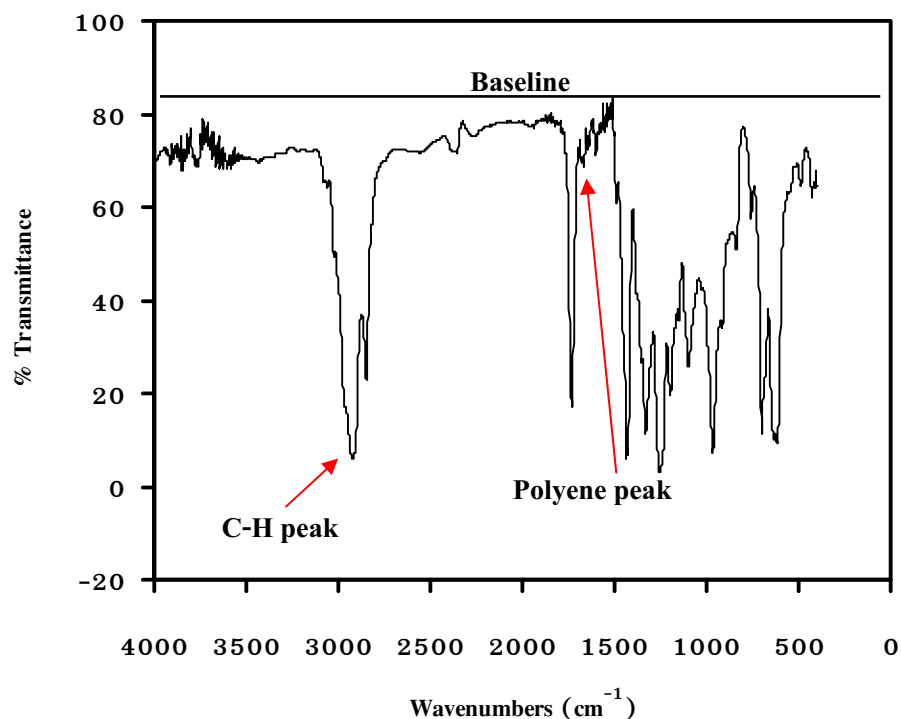
$$E = h\nu \quad \text{สมการที่ 3.8}$$

เมื่อ

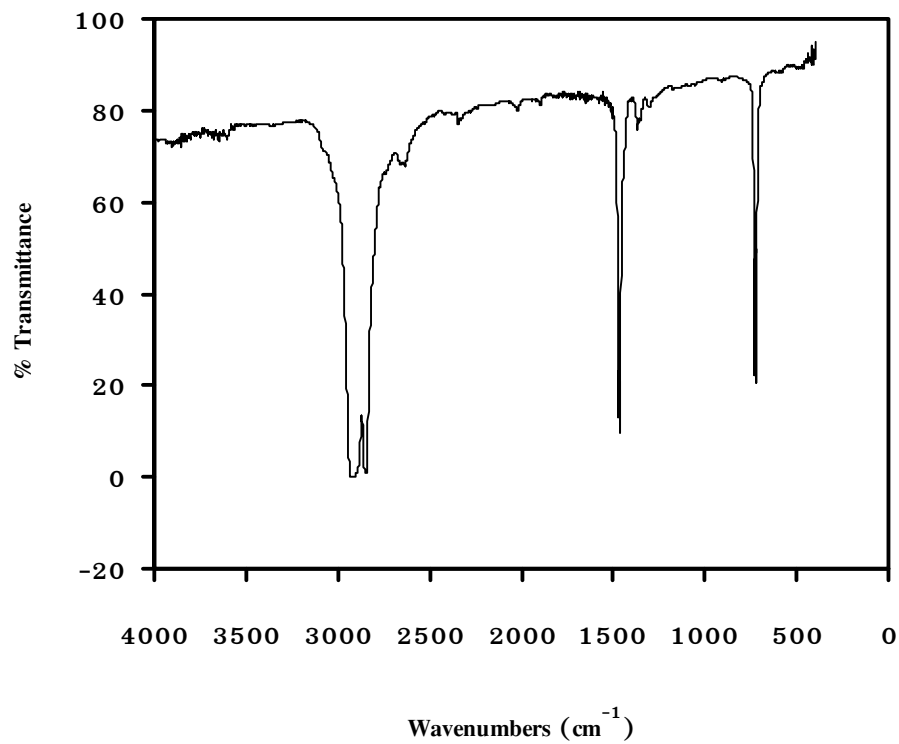
E คือ พลังงาน มีหน่วยเป็นเอิร์ก

h คือ ค่าคงตัวของ Planck (6.624×10^{-27} เอิร์ก-วินาที)

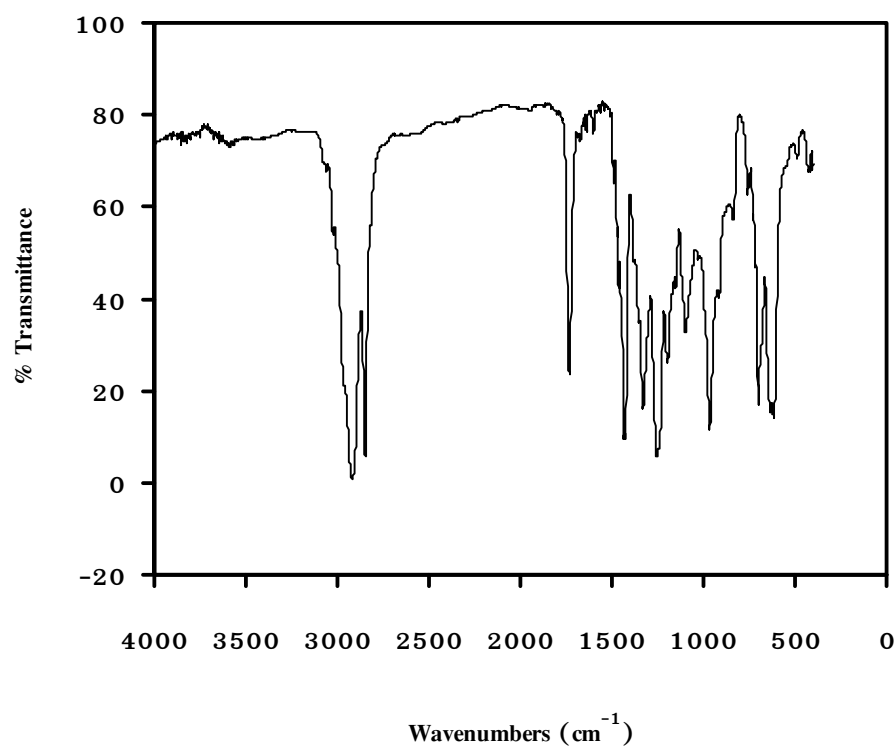
ν คือ ความถี่ มีหน่วยเป็น จำนวนรอบต่อวินาที



รูปที่ 3.14 Infrared spectrum ของ PVC ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ



รูปที่ 3.15 Infrared spectrum ของ HDPE (MFI = 5g/10min) ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ



รูปที่ 3.16 Infrared spectrum ของ PVC/HDPE (5g/10min) ที่อัตราส่วนการผสม HDPE จำนวน 5 phr ซึ่งผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ

$$\text{Polyene Index} = (T_b - T_{\text{polyene sequences}}) / (T_b - T_{\text{C-H stretching}}) \quad \text{สมการที่ 3.9}$$

เมื่อ

T_b คือ Base line

$T_{\text{C-H stretching}}$ คือ %Transmission ของ C-H stretching
(ในงานวิจัยนี้อยู่ที่เลขคลื่น 2968 cm^{-1})

$T_{\text{polyene sequences}}$ คือ %Transmission ของ polyene sequences
(ในงานวิจัยนี้อยู่ที่เลขคลื่น 1579 cm^{-1})

สำหรับงานวิจัยนี้ มีการเตรียมตัวอย่างสำหรับทดสอบ FTIR ในรูปของแผ่นฟิล์ม โดยการนำเอาคอมปาวด์ของพอลิเมอร์ผสมที่ได้หลังจากการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอน คู่ มาอัดให้เป็นแผ่นฟิล์มด้วยเครื่อง Hot press โดยทำการอุ่นแม่พิมพ์เป็นเวลา 1 นาที ภายใต้อุณหภูมิ 500 psi ที่อุณหภูมิ 190°C แล้วอัดขึ้นรูปแผ่นฟิล์มเป็นเวลา 2 นาที ภายใต้อุณหภูมิ 30,000 ปอนด์ จากนั้นหล่อเย็นอีก 2 นาที แล้วเลือกเอาชิ้นงานที่มีความหนา 60 ไมครอน มาทดสอบ FTIR โดยในงานวิจัยนี้จะทำการวิเคราะห์พีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นดังนี้

(1) 2968 cm^{-1} แสดง C-H stretching of PVC

(2) 1579 cm^{-1} แสดง polyene sequences of PVC

เพื่อนำไปคำนวณหาค่า Polyene index ดังสมการที่ 3.9 [7] โดยรูปที่ 3.14 แสดงตัวอย่างสเปกตรัมของ PVC รูปที่ 3.15 และรูปในภาคผนวก ค. แสดงตัวอย่างสเปกตรัมของ PE ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบในสภาวะเดียวกับที่ใช้ในการอัดรีด PVC และผสมพอลิเมอร์ผสม และรูปที่ 3.16 แสดงตัวอย่างสเปกตรัมของ PVC/HDPE blend ซึ่งพีคของ polyene sequences ที่เลขคลื่น 1579 cm^{-1} ไม่ถูกฟีดใดๆของ PE ซ้อนทับ โดยพีคหลักๆของ PVC และ PE แสดงดังตารางที่ 3.4 และ 3.5 ตามลำดับ

ตารางที่ 3.4 เลขคลื่นหลักที่ PVC ดูดกลืนสัญญาณ IR ซึ่งวัดจากการทำงานวิจัยนี้

Banding (cm^{-1})	Assignment
2968	CH_2 asymmetric stretching
2840	CH_2 symmetric stretching
1731	C=O stretching
700	C-Cl stretching

ตารางที่ 3.5 เลขคลื่นหลักที่ PE ดูดกลืนสัญญาณ IR ซึ่งวัดจากการทำงานวิจัยนี้

Banding (cm ⁻¹)	Assignment
2908	CH ₂ asymmetric stretching
2840	CH ₂ symmetric stretching
1473	CH ₂ bending deformation
1387	CH ₃ symmetric stretching
720	CH ₂ rocking deformation

3.5.4.2 การตรวจสอบด้วยเครื่อง Nuclear Magnetic resonance ด้วยเทคนิค Solid-State ¹³C Carbon (¹³C NMR)



รูปที่ 3.17 เครื่อง NMR ระบบ CP/MAS ของบริษัท Bruker รุ่น AVANCE 300

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิค ¹³C NMR เพื่อตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างโมเลกุลของ PVC ที่เปลี่ยนไปหลังการผสมกับ PE ภายในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ ซึ่งพอลิเมอร์ผสมที่ได้จะถูกนำมาปั่นให้มีลักษณะเป็นผงละเอียด แล้วทดสอบด้วยเครื่อง NMR ระบบ CP/MAS ของบริษัท Bruker รุ่น AVANCE 300 ดังรูปที่ 3.17 โดยทำการทดสอบที่ความถี่ 75.4 MHz ใช้อัตราการหมุนเคลื่อนที่ (Spining rate) 4 kHz. และใช้เวลาหนึ่งในการหมุนรอบ 2 วินาที เวลา

contact 1 มิลลิวินาที ผลการทดสอบจะรายงานเป็นตำแหน่งของ chemical shift (ตำแหน่งที่เกิดสัญญาณ เรโซแนนซ์, δ)

$$\delta = \frac{\text{สนามแม่เหล็กที่ทำให้เกิดเรโซแนนซ์ (วัดเป็นเกาส์)}}{\text{ความเข้มสนามแม่เหล็กภายนอกที่ใช้(วัดเป็นเกาส์)}} \quad \text{สมการที่ 3.10}$$

สำหรับเทคนิคที่ใช้ในการทำงานวิจัยนี้ chemical shift จะเกิดจากการที่นิวเคลียส¹³₆C ภายในโมเลกุลของสารตัวอย่างดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในความถี่แถบคลื่นวิทยุซึ่ง NMR สเปกตรัมสามารถบอกได้ว่า นิวเคลียสที่ดูดกลืนพลังงานมีสภาพแวดล้อมทางเคมีอย่างไร นิวเคลียสนั้นมีอยู่ที่นิวเคลียส และเกาะอยู่ ณ ตำแหน่งใดในโมเลกุล โดยตำแหน่งของ chemical shift จะขึ้นอยู่กับอะตอมแวดล้อมของนิวเคลียส ซึ่งมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่อยู่รอบๆ นิวเคลียสแตกต่างกันไปตามลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของสารตัวอย่าง โดยอิเล็กตรอนที่หมุนอยู่รอบๆนิวเคลียส จะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กเล็กๆขึ้นอีกสนามหนึ่ง ในทิศตรงข้ามกับสนามแม่เหล็กภายนอกที่เราให้กับสารตัวอย่าง ผลคือสนามแม่เหล็กที่แม่เหล็กภายนอกส่งมายังนิวเคลียส จะถูกสนามแม่เหล็กที่เกิดจากอิเล็กตรอนบดบัง (shielded) ทำให้ต้องเพิ่มความเข้มสนามแม่เหล็กจากแม่เหล็กภายนอกขึ้น เพื่อให้เกิดเรโซแนนซ์ในความถี่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าเดิม ดังนั้นค่า chemical shift จึงหาได้จากสมการที่ 3.10 [50] ข้อดีของ ¹³C NMR คือสัญญาณของคาร์บอนในลักษณะต่างๆสามารถครอบคลุมได้ถึง 200 ppm ทำให้สัญญาณส่วนใหญ่จะปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจน ไม่ซ้อนกัน [51]

3.6 การทดสอบความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ผสม

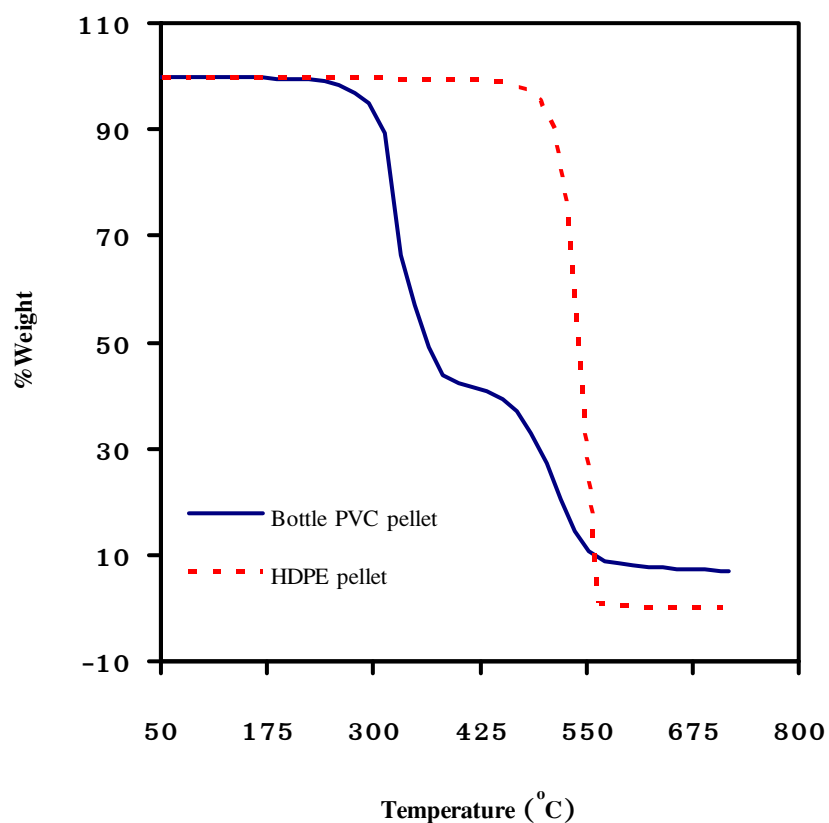
งานวิจัยนี้ทำการละลายพอลิเมอร์ผสมแต่ละสูตรจำนวน 0.5 กรัม ในตัวทำละลาย Tetrahydrofuran (THF) 20 มิลลิลิตร เป็นเวลา 4 วัน จากนั้นทำการบันทึกด้วยภาพถ่ายซึ่งแสดงไว้ในภาคผนวก ง. เพื่อนำมาใช้ประกอบการอธิบายผลการทดลอง นอกจากนั้นยังได้ทำการแยกส่วนของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่สามารถละลายได้ใน THF ออกมาทดสอบอุณหภูมิการสลายตัว ด้วยเครื่อง TGA อีกครั้ง

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของปริมาณ องค์ประกอบของความเป็นกิ่ง และค่าดัชนีการไหล (Melt Flow Index: MFI) ของพอลิเอทิลีน (PE) ที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งมีพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) เป็นองค์ประกอบหลัก และมีพอลิเอทิลีน (PE) เป็นองค์ประกอบรอง และศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่ได้ เพื่อนำเสนอกลไกการสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม ในขณะที่ผ่านกระบวนการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ และนำเอาเม็ดพอลิเมอร์ผสมที่ได้มาทดสอบสมบัติด้านต่าง ๆ ดังนี้

4.1 สมบัติทางความร้อน

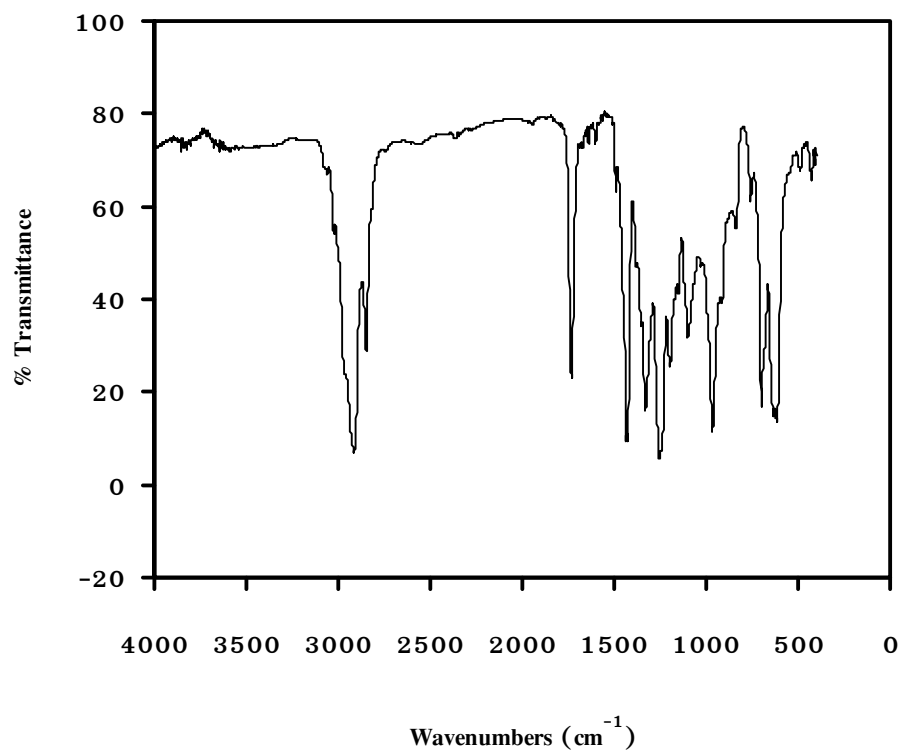


รูปที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของสารและอุณหภูมิ จากการทดสอบอุณหภูมิสลายตัวของเม็ดพลาสติก PVC เกรดเป้าขวด และ HDPE (MFI = 5g/10min)

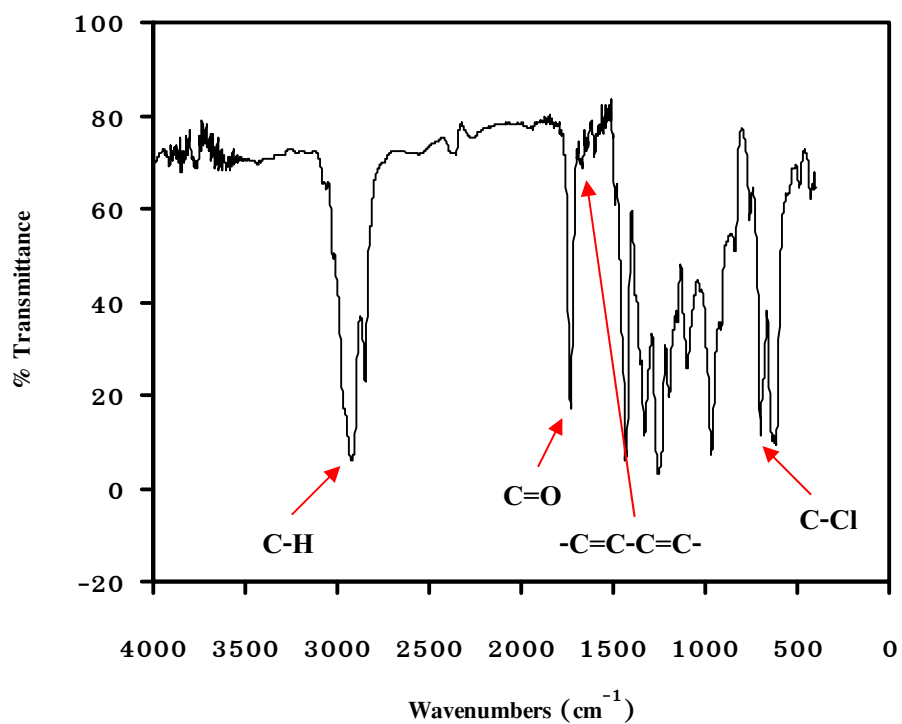
โมเลกุลหลักขาดออกจากกัน (main chain scission) [25, 39 , 52] ในขณะที่ PVC ซึ่งมีพันธะ C-Cl อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลนั้น คลอรีนอะตอมสามารถหลุดออกจากโมเลกุลได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนสูงกว่า 100°C [9, 17 , 41] โดยการสลายตัวของ PVC สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ขั้นตอน ขั้นแรกที่อุณหภูมิประมาณ 250-370°C การลดลงของน้ำหนักเกิดจากการปลดปล่อยก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ผ่านปฏิกิริยา ดีไฮโดรคลอรีเนชัน (Dehydrochlorination) ซึ่งในขั้นตอนดังกล่าวจะก่อให้เกิดโครงสร้างของหมู่พอลิอิน (polyene) ขึ้นใน PVC ดังสมการที่ 4.1(a) จากนั้นที่อุณหภูมิประมาณ 400-550°C น้ำหนักของสารจะลดลงอีกขั้น เนื่องจากการสลายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยสายโซ่โมเลกุลจะขาดออกจากกัน แล้วเข้าทำปฏิกิริยากันเป็นสารประเภทอะโรมาติก (aromatic) ซึ่งจะเป็นส่วนของถ่าน (char) ที่เหลืออยู่ภายหลังการทดสอบ ซึ่งถ้ำดังกล่าวทำให้เปอร์เซ็นต์น้ำหนักสุดท้ายของสารไม่เป็นศูนย์ [39, 53-55] ดังสมการที่ 4.1(b)

ตารางที่ 4.1 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC และ PE ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ

ชนิดของเม็ดพลาสติก	Decomposition Temperature : Td,max (°C)
PVC เกรดเป่าขวด (ยังไม่ผ่านเครื่องอัดรีด)	320
PVC เกรดเป่าขวด	317
HDPE (5g/10min)	549
HDPE (20g/10min)	533
LLDPE (5g/10min)	518
LLDPE (20g/10min)	498
LDPE (5g/10min)	518
LDPE (MFI = 8g/10min)	527
LDPE (MFI = 20g/10min)	519
LDPE (MFI = 43g/10min)	516

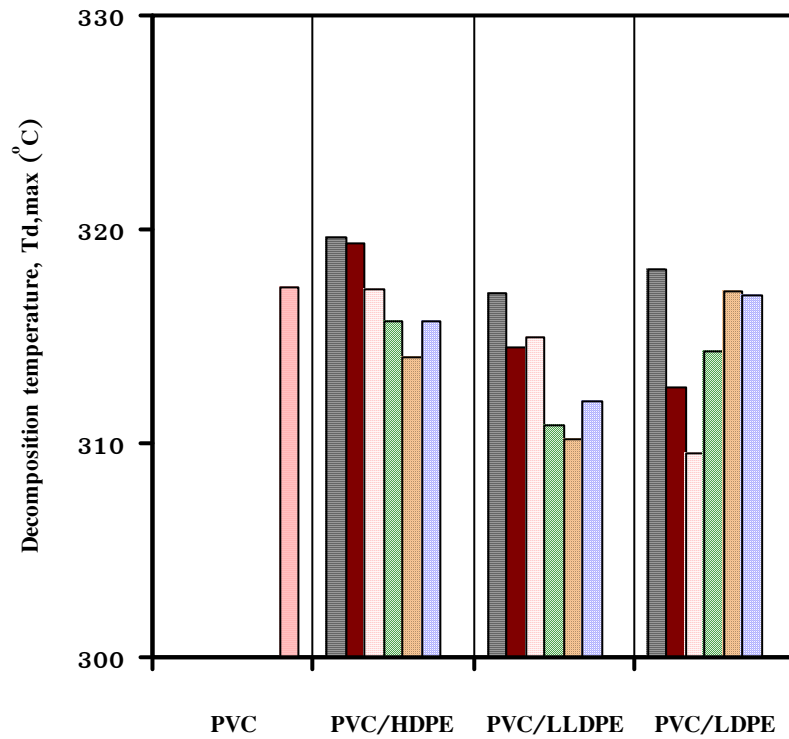


รูปที่ 4.2 Infrared spectrum ของเม็ด PVC ที่ยังไม่ผ่านการอัดรีด



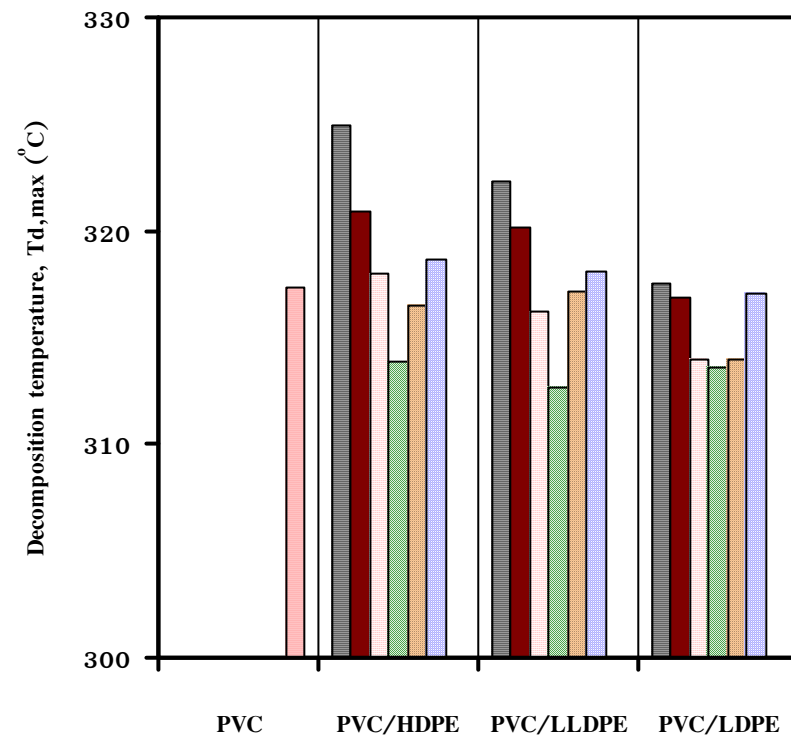
รูปที่ 4.3 Infrared spectrum ของ PVC ที่ผ่านการอัดรีด 1 รอบ

จากตารางที่ 4.1 พบว่าอุณหภูมิสลายตัวของ PVC ลดลง 3°C หลังจากผ่านเข้าเครื่องอัดรีด แล้ว ซึ่งเมื่อตรวจโครงสร้างโมเลกุลของ PVC ด้วยเครื่อง FTIR ดังรูปที่ 4.2 และ 4.3 พบว่าค่าดัชนีพอลิอินของ PVC ซึ่งสามารถคำนวณได้ตามวิธีที่กล่าวไว้ในบทที่ 3 มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.06 ไปเป็น 0.12 หลังจากผ่านเข้าเครื่องอัดรีด 1 รอบ ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า PVC มีการสลายตัวผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน (Dehydrochlorination) และเกิดหมู่พอลิอินขึ้นในโครงสร้าง [5, 7-8] หลังจากการอัดรีด 1 รอบ ดังสมการที่ 4.1(a)



Type of PE at MFI = 5g/10min

(a)

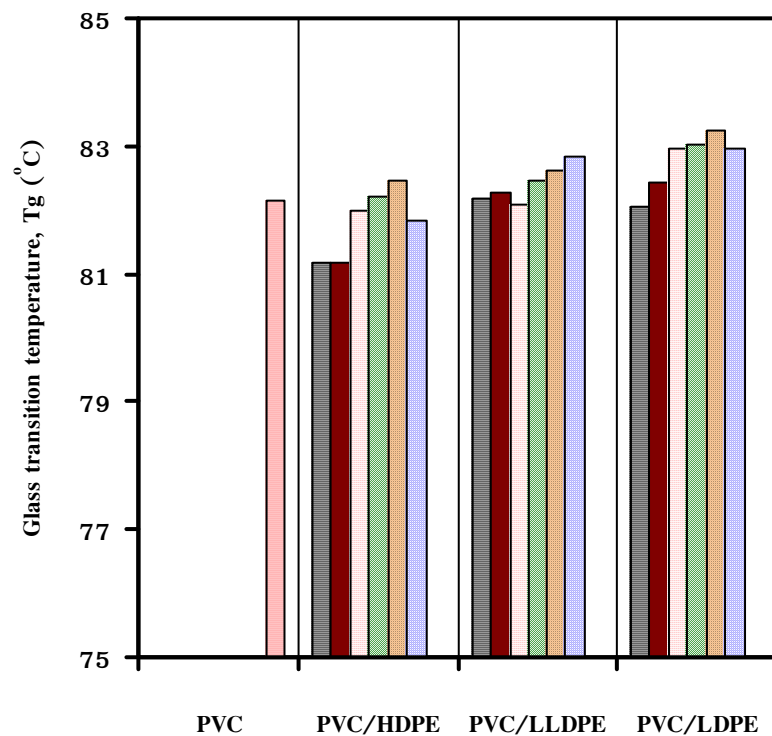


Type of PE at MFI = 20g/10min

(b)

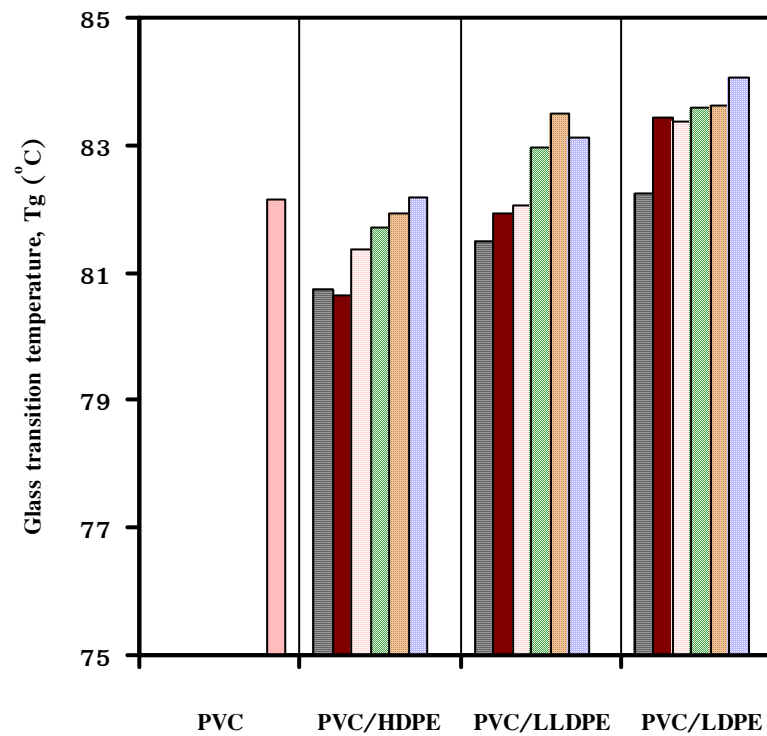
PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

รูปที่ 4.4 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน PVC/PE blends (a) PE มีค่า MFI = 5g/10min และ (b) PE มีค่า MFI = 20g/10min



Type of PE at MFI = 5g/10min

(a)

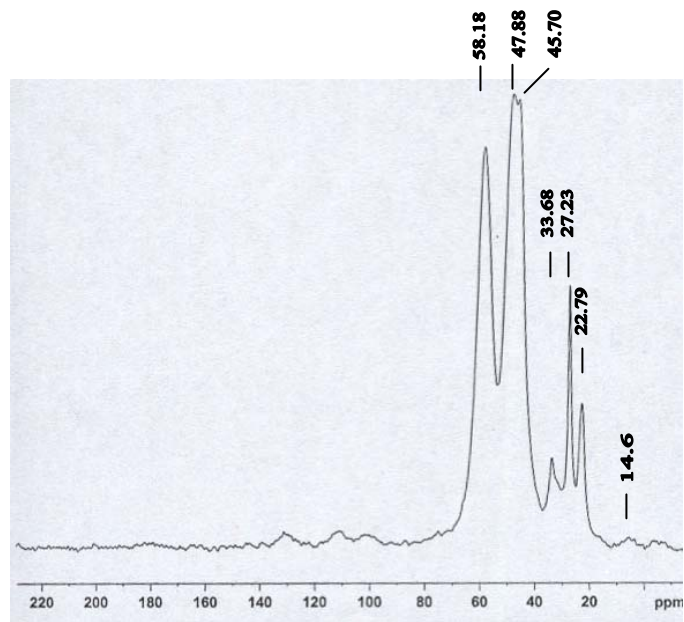


Type of PE at MFI = 20g/10min

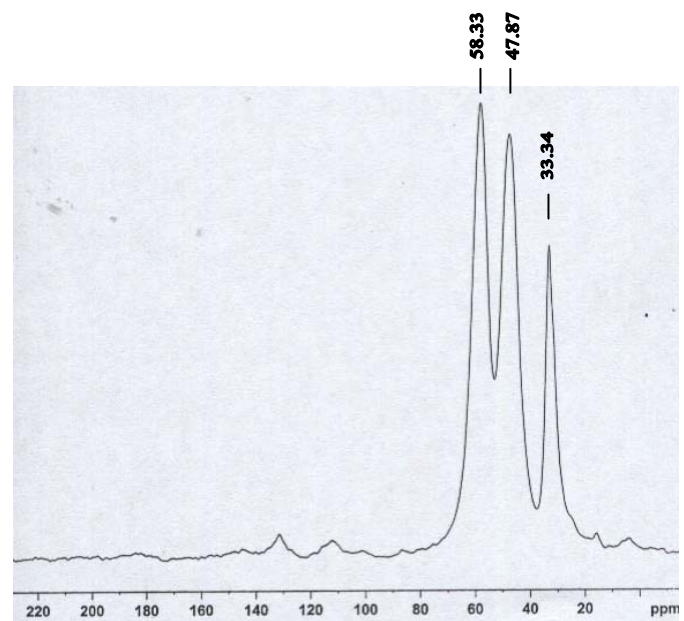
(b)

PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

รูปที่ 4.5 อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของ PVC ใน PVC/PE blends (a) PE มีค่า MFI = 5g/10min และ (b) PE มีค่า MFI = 20g/10min



(a)



(b)

รูปที่ 4.6 ตำแหน่ง chemical shift ของพอลิเมอร์ผสมซึ่งมี PE เป็นส่วนประกอบจำนวน 5 phr
 (a) PVC/LDPE blends จากงานวิจัยของ Sambatsompop และคณะ [8] และ
 (b) PVC/HDPE (MFI = 20g/10min) blends จากงานวิจัยนี้

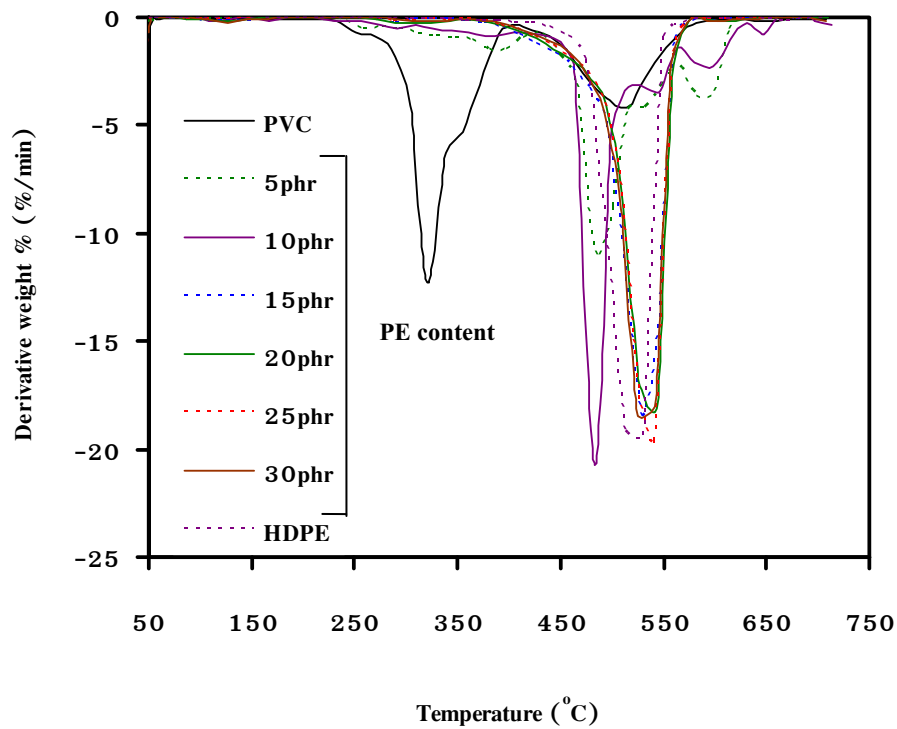
4.1.1 ผลจากปริมาณของ PE ที่มีต่ออุณหภูมิละลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม

จากรูปที่ 4.4 พบว่าในทุกชนิด และทุก MFI ของ PE ที่ผสมลงใน PVC นั้น ในช่วงแรก เมื่อผสม PE ลงใน PVC ปริมาณเล็กน้อย (5 phr) ค่าอุณหภูมิละลายตัวของ PVC จะเพิ่มขึ้น แล้วในช่วงที่สอง เมื่อเพิ่มปริมาณ PE (10-20 phr) อุณหภูมิละลายตัวของ PVC จะค่อยๆลดลง จนถึงจุดหนึ่งในช่วงที่สาม เมื่อเพิ่มปริมาณ PE (20-30 phr) อุณหภูมิละลายตัวจะกลับไปเพิ่มขึ้นอีก ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้

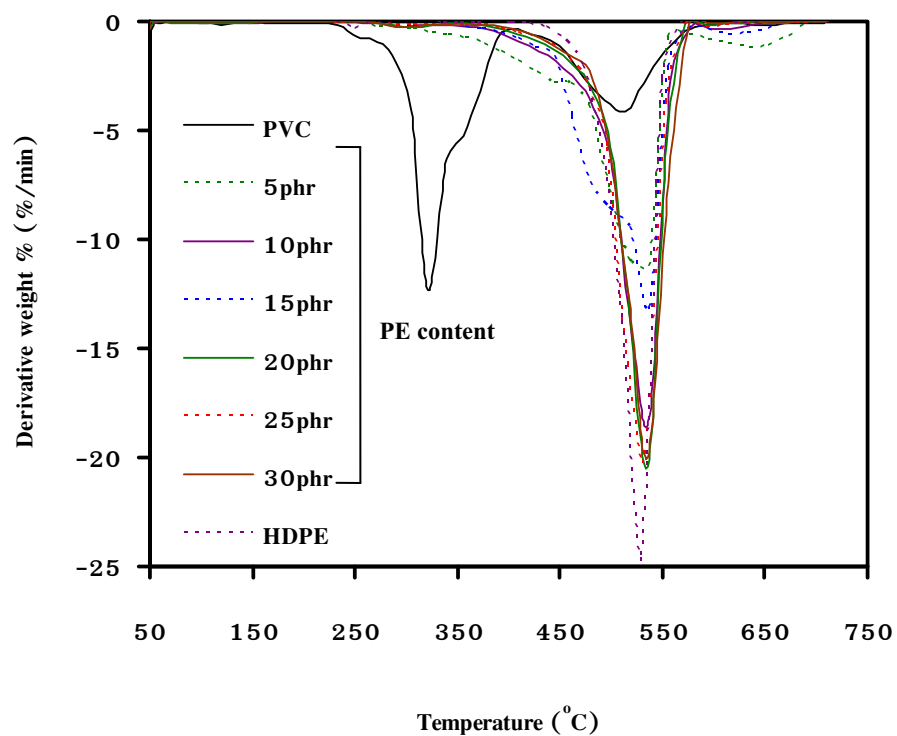
4.1.1.1 การผสม PE ลงไปในพอลิเมอร์ผสมจำนวน 5 phr

อุณหภูมิละลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อผสม PE ลงในพอลิเมอร์ผสมจำนวน 5 phr อาจเป็นเพราะ PE มีการกระจายและแตกตัวออก (distribution and dispersion) ใน PVC ได้ดี จึงก่อให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ที่ถูกนำมาผสมกัน ซึ่งอันตรกิริยาดังกล่าวสามารถช่วยปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ให้ดีขึ้นได้ จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ มีหลายสมมติฐานที่พยายามอธิบายอันตรกิริยาระหว่าง PVC และ PE เมื่อพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดถูกนำมาผสมกัน [8, 39, 42] งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะอธิบายอันตรกิริยาดังกล่าว จึงได้นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้ไปทดสอบหาอุณหภูมิกลาสทรานสิชันด้วยเครื่อง DMA พบว่าค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมที่เติม PE ลงไปจำนวน 5 phr จะมีค่าต่ำกว่าของ neat PVC ดังแสดงในรูปที่ 4.5 จากงานวิจัยของ Sambatsompop และคณะ [8] พบว่าการผสม PE ลงไปใน PVC จะก่อให้เกิดการกราฟท์ของสายโซ่ LDPE ลงบนสายโซ่ของ PVC (LDPE-g-PVC) ในระหว่างการหลอมผสมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ซึ่งบริเวณที่เกิดการกราฟท์ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด สามารถยืนยันได้จากการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค ^{13}C NMR ดังแสดงในรูปที่ 4.6(a) ตำแหน่ง chemical shift ที่ 27 และ 22 ppm ซึ่งเป็นบริเวณที่แสดงว่าเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล (LDPE-g-PVC) ซึ่งผลจากการกราฟท์ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดจะส่งผลให้อุณหภูมิละลายตัวของ PVC เพิ่มขึ้น และทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PVC มีความยืดหยุ่นมากขึ้นซึ่งทำให้อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของ PVC มีแนวโน้มลดลง

งานวิจัยนี้ได้ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค ^{13}C NMR กับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE ทั้งชนิด HDPE, LLDPE และ LDPE ทั้งกรณี MFI = 5 และ MFI = 20 g/10min ซึ่งไม่พบตำแหน่ง chemical shift ที่ 27 และ 22 ppm ซึ่งเป็นบริเวณที่แสดงว่าเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล (LDPE-g-PVC) ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ดังแสดงในรูปที่ 4.6(b) และภาคผนวก จ.

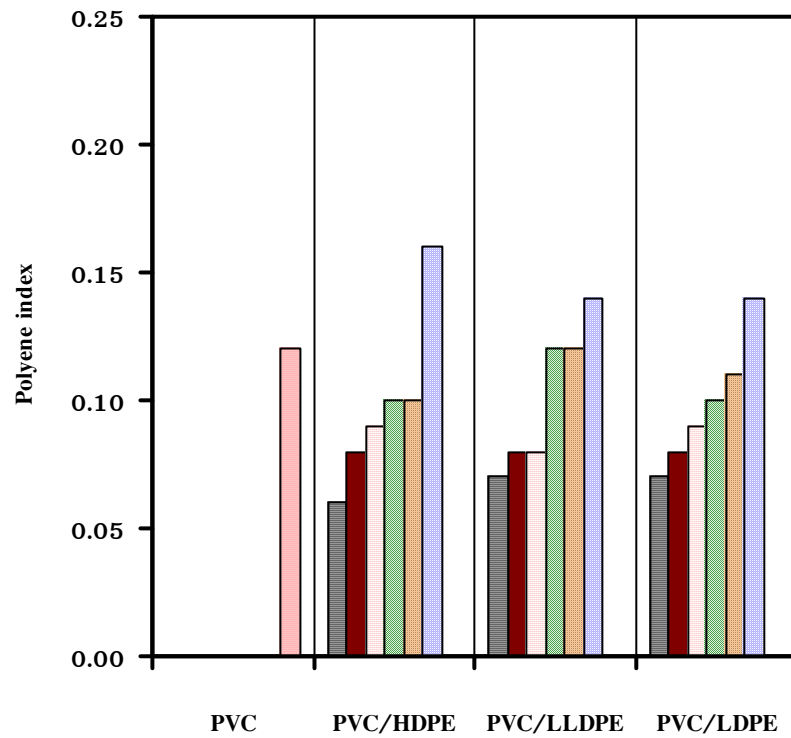


รูปที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิ
ของ PVC/HDPE (MFI = 5g/10min)



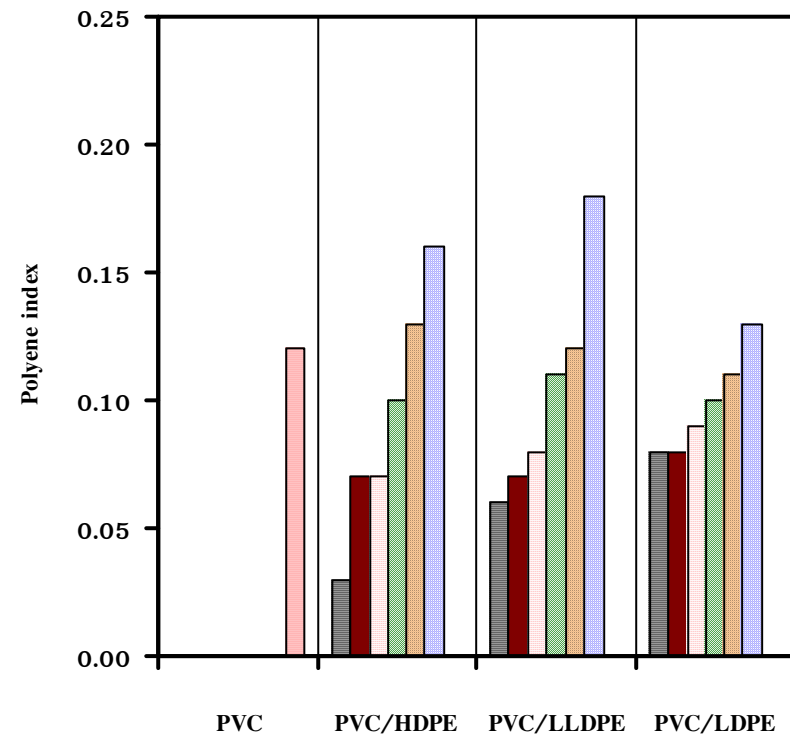
รูปที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิ
ของ PVC/HDPE (MFI = 20g/10min)

งานวิจัยนี้จึงทำการทดสอบหาอุณหภูมิสลายตัวของ PE ในพอลิเมอร์ผสม โดยนำเอาพอลิเมอร์ผสมไปละลายในตัวทำละลาย THF เพื่อแยกเอาส่วนของ PVC ที่สามารถละลายใน THF ได้ออกไป แล้วนำเอาส่วนที่ไม่สามารถละลายใน THF ได้ ซึ่งเป็นส่วนของ PE หลังจากเกิด อันตรกิริยาระหว่างผสมกับ PVC แบบหลอม มาทำให้แห้งแล้วทดสอบหาอุณหภูมิสลายตัวด้วยเครื่อง TGA และวาดความสัมพันธ์ระหว่าง %Derivative weight และ อุณหภูมิ เพื่อสังเกตสมบัติทางความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไป พบว่า กรณีของ PVC/HDPE ที่ อัตราส่วนการผสม HDPE จำนวน 5 phr จะสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า PVC แต่ต่ำกว่า HDPE ที่ผ่านการหลอมด้วยสภาวะเดียวกับที่ใช้ผสมพอลิเมอร์ 1 รอบ ดังรูปที่ 4.7 และ 4.8 จึงมีความเป็นไปได้ที่ส่วนที่ไม่สามารถละลายได้ใน THF จะเป็นส่วนของโมเลกุลของ HDPE ที่เกิดอันตรกิริยากับไฮโดรเจนคลอไรด์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน ของ PVC ทำให้ HDPE สลายตัวเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ [39] จึงสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำลง



Type of PE at MFI = 5g/10min

(a)

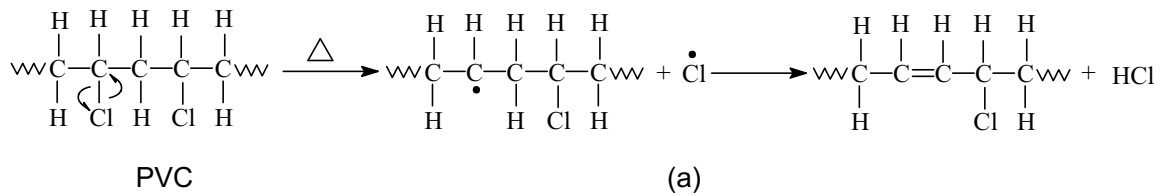


Type of PE at MFI = 20g/10min

(b)

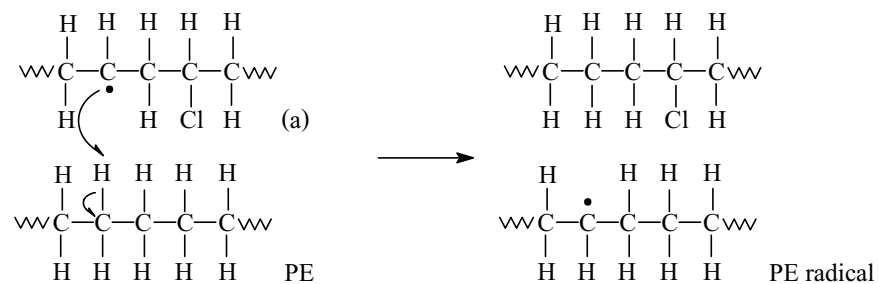
PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

รูปที่ 4.9 ค่าดัชนีพอลิอิน (polyene index) ของ PVC ใน PVC/PE blends (a) PE มีค่า MFI = 5g/10min และ (b) PE มีค่า MFI = 20g/10min

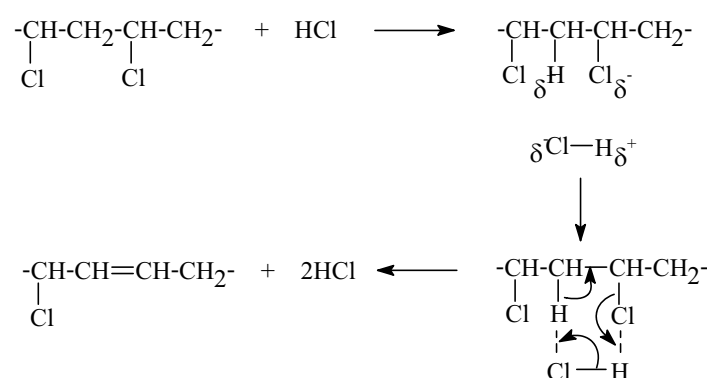


to be repeated

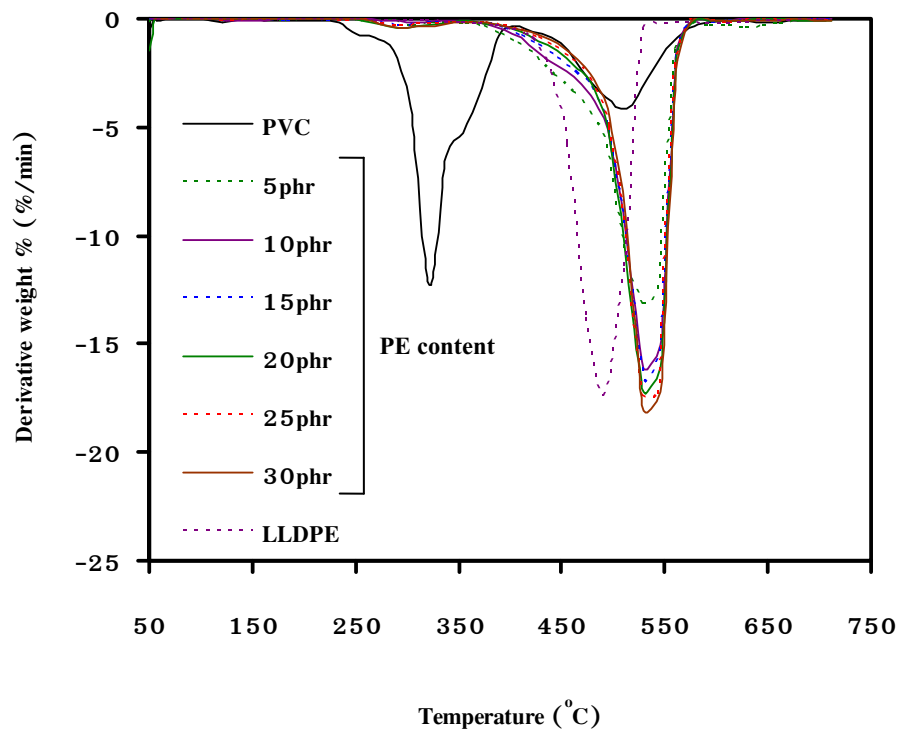
สมการที่ 4.2 ปฏิกริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน (dehydrochlorination) ของ PVC



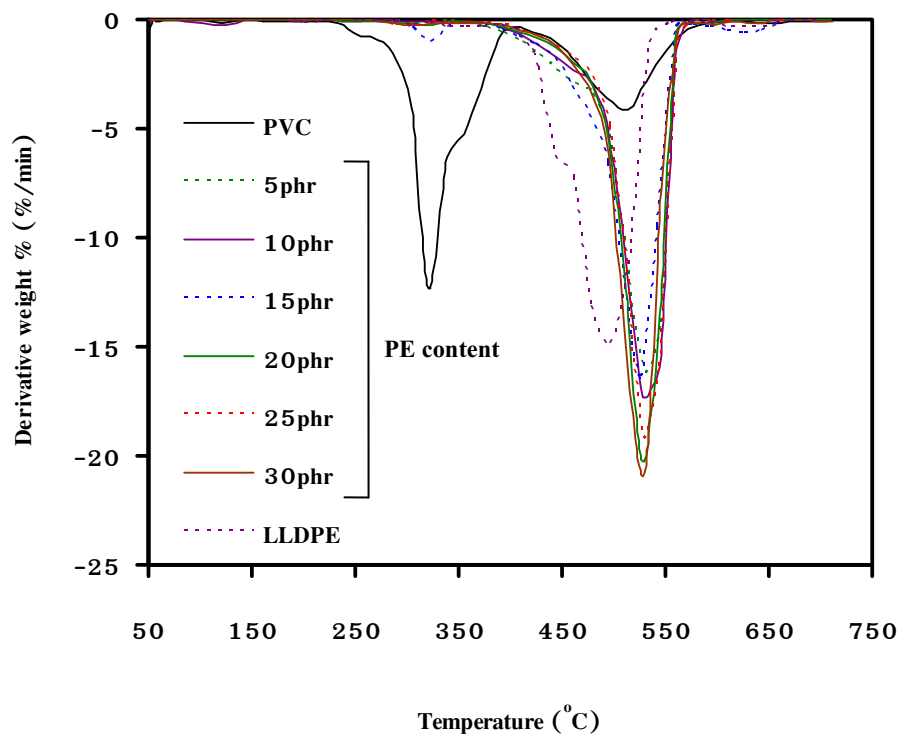
สมการที่ 4.3 ปฏิกริยาการย้ายอนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวของ PVC ไปสู่สายโซ่โมเลกุลของ PE



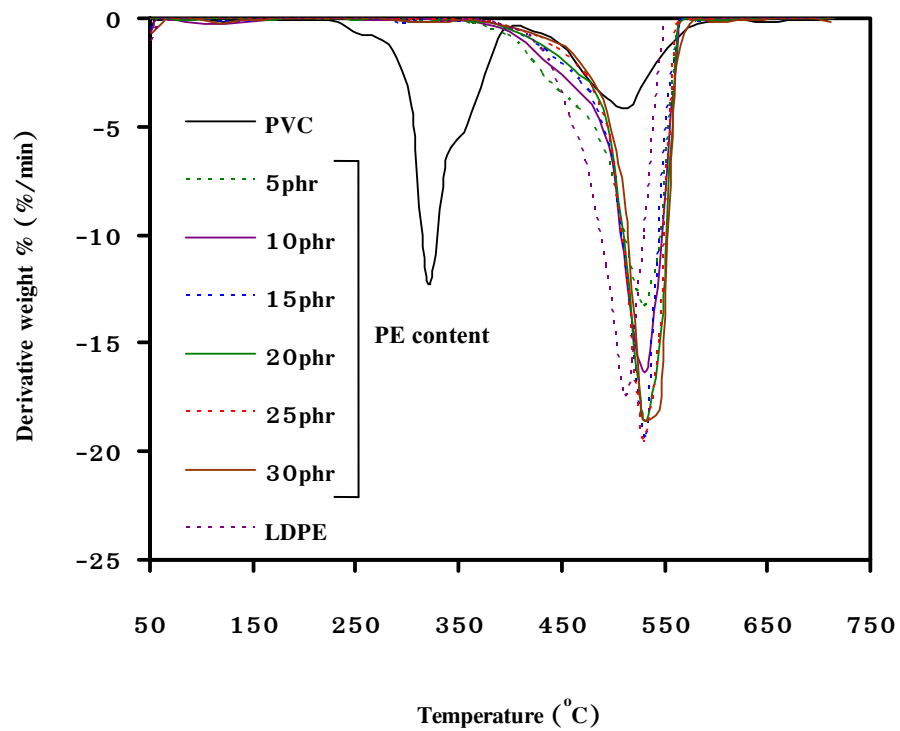
สมการที่ 4.4 ปฏิกริยาการเร่งสลายตัวโดยอัตโนมัติของ PVC ด้วยโมเลกุลของ HCl ซึ่งเกิดจาก ปฏิกริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน (dehydrochlorination) [2]



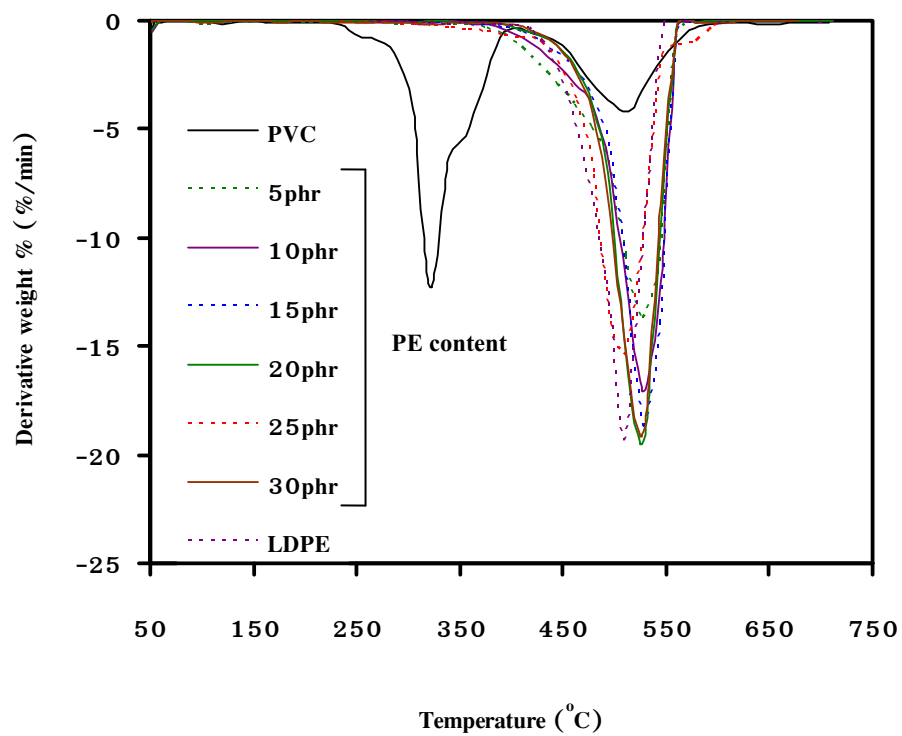
รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิ
ของ PVC/LLDPE (MFI = 5g/10min)



รูปที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิ
ของ PVC/LLDPE (20g/10min)



รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิ
ของ PVC/LDPE (MFI = 5g/10min)

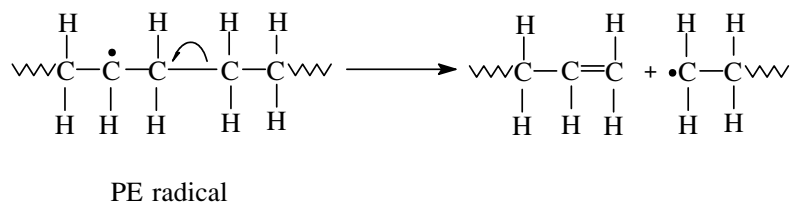


รูปที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Derivative และอุณหภูมิ
ของ PVC/LDPE (MFI = 20g/10min)

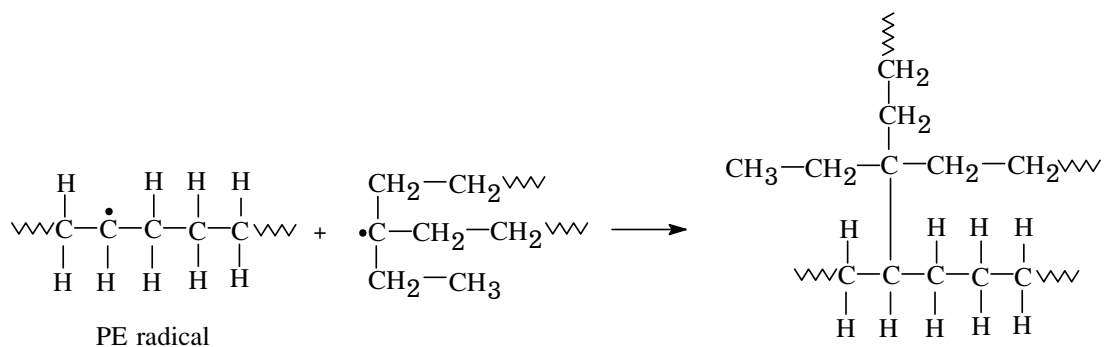
นอกจากนั้นผลการหาค่าดัชนีพอลิอินของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งพิจารณาจาก % Transmittance ของหมู่พอลิอินซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ PVC ที่เลขคลื่น 1579 (ไม่พบการซ้อนทับของพีคดังกล่าว กับพีคใดๆของ PE โดย Infrared spectrum ของ PE แสดงไว้ในภาคผนวก ค.) พบว่าที่อัตราส่วนการผสม HDPE จำนวน 5 phr ค่าดัชนีพอลิอินของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่ากรณีของ PVC ที่ผ่านการอัดรีด 1 รอบ โดยไม่ผสม HDPE ดังรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่าอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง PVC และ HDPE สามารถช่วยปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมได้ โดยอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่โมเลกุลของ PVC และ HDPE ที่ส่งผลให้อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้น อาจเป็นผลจากขณะที่ทำการผสมพอลิเมอร์ ในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ เมื่อ PVC เริ่มสลายตัวจากปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน และเกิดอนุมูลอิสระขึ้นบนสายโซ่โมเลกุลของ PVC ดังสมการที่ 4.2 อนุมูลอิสระบน PVC จะเคลื่อนย้าย (transfer radical) ไปสู่สายโซ่โมเลกุลของ HDPE โดยดึงไฮโดรเจนจาก HDPE มาช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับ PVC ดังสมการที่ 4.3 ช่วยให้เกิดการชะลอปฏิกิริยาการเร่งสลายตัวโดยอัตโนมัติ (autocatalytic degradation หรือ zipperlike) ของ PVC จากปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน ดังสมการที่ 4.4 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมจึงเพิ่มขึ้น ในขณะที่การเกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่ของ HDPE จะส่งผลให้เกิดการเร่งสลายตัวของ HDPE

จากกลไกการช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ด้วย HDPE ดังกล่าวข้างต้น ดังสมการที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของ PVC จะมีหมู่เมทิลีน (methylene group) ในสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลมีความอ่อนตัว (flexibility) มากขึ้น นอกจากนั้นสายโซ่โมเลกุลที่สั้นลงของ HDPE ยังสามารถกระจายตัว (dispersion) ใน PVC ได้ดีขึ้น จึงส่งผลให้สายโซ่ PVC ในพอลิเมอร์ผสม เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้นและมีอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของ PVC ลดลง [56]

อย่างไรก็ตามกรณีพอลิเมอร์ผสมของ PVC/LLDPE และ PVC/LDPE มีพฤติกรรมทางความร้อนที่แตกต่างออกไปดังแสดงในรูปที่ 4.10, 4.11, 4.12 และ 4.13 คืออุณหภูมิสลายตัวของ LLDPE และ LDPE ในพอลิเมอร์ผสม จะสูงกว่าทั้ง LLDPE หรือ LDPE ที่ผ่านเครื่องอัดรีดที่สภาวะเดียวกับการผสม 1 รอบ และอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมของ PVC/LLDPE และ PVC/LDPE มีค่าสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมของ PVC/HDPE ซึ่งอาจเป็นเพราะ LLDPE และ LDPE มีกิ่งสาขาในโครงสร้างโมเลกุลมาก เมื่อมันเริ่มเกิดการสลายตัวหลังจากเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระของไฮโดรเจนไปให้อนุมูลอิสระบนสายโซ่ PVC อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นบนโมเลกุลของ LLDPE และ LDPE จึงมีโอกาสเข้าเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลกันเองได้ง่ายกว่า HDPE จึงทำให้ LLDPE และ LDPE ในพอลิเมอร์ผสมมีอุณหภูมิสลายตัวสูงขึ้น โดยกลไกการสลายตัวของ PE หลังจากสูญเสียอนุมูลอิสระของอะตอมไฮโดรเจนให้ PVC ไปแล้ว แสดงในสมการที่ 4.5

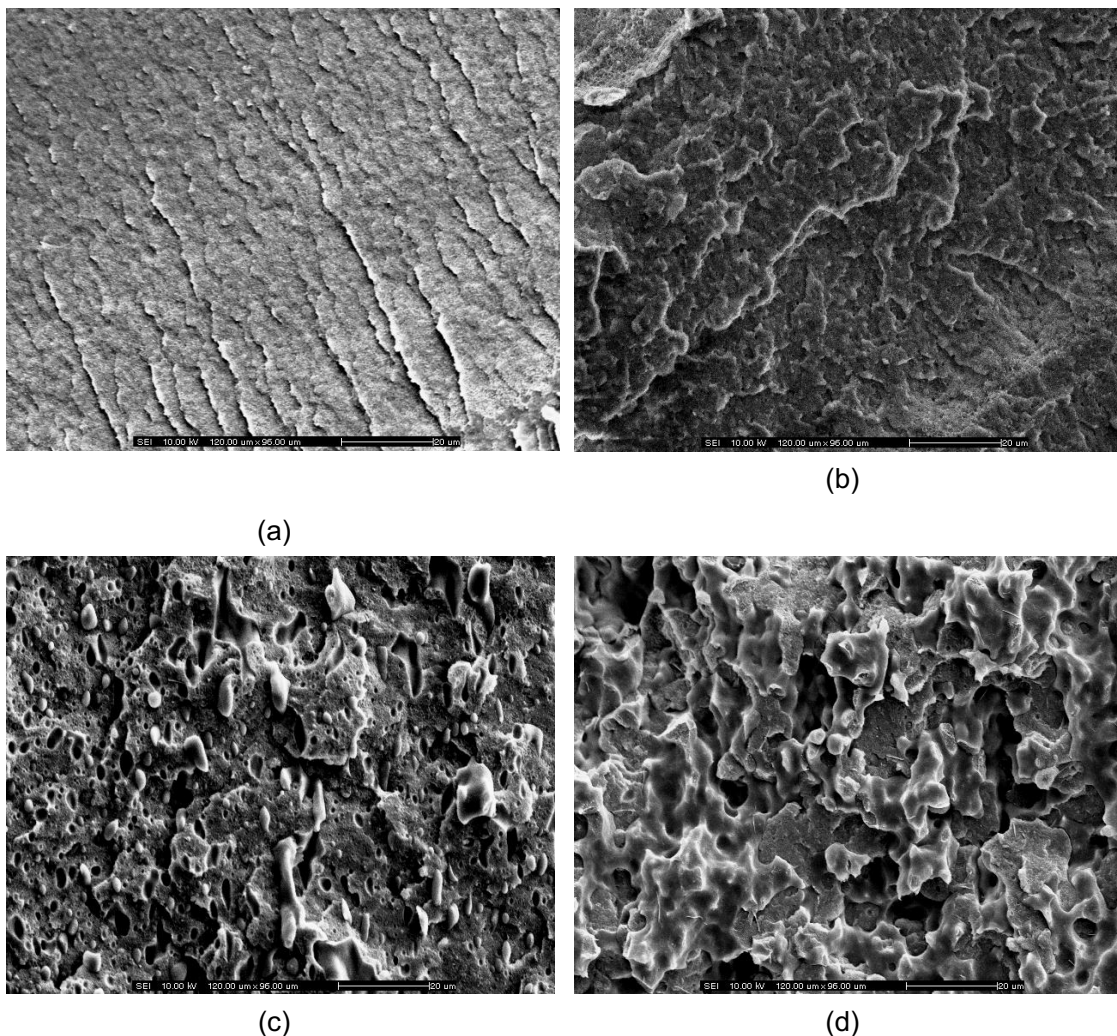


(a)



(b)

สมการที่ 4.5 การสลายตัวของ PE หลังจากเกิดปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระ (a) การสลายตัวของ PE แบบสายโซ่หลักขาดออกจากกัน (main chain scission) ในกรณีของ PVC/HDPE blends และ (b) การสลายตัวของ PE แบบเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link) ในกรณีของ PVC/LLDPE blends และ PVC/LDPE blends



รูปที่ 4.14 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของ PVC/HDPE (MFI = 20g/10min) โดยมีปริมาณ PE ในพอลิเมอร์ผสมเรียงลำดับดังนี้ (a) 0 phr, (b) 5 phr, (c) 15 phr และ (d) 30 phr

4.1.1.2 การผสม PE ลงในพอลิเมอร์ผสมจำนวน 10-20 phr

จากรูปที่ 4.4, 4.5 และ 4.9 เมื่อเพิ่มปริมาณของ PE ลงในพอลิเมอร์ผสมจำนวน 10-20 phr อุณหภูมิละลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมจะมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน และค่าดัชนีพอลิอิน มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ทั้งนี้คาดว่าน่าจะมีสาเหตุจากการมี PE ในระบบพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น ทำให้จำนวนอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจากการเสื่อมสภาพของ PE ขณะถูกหลอมผสมเข้ากับ PVC มีมากขึ้น และเข้าไปแย่งจับกับสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อน (stabilizer) ที่ผสมอยู่ใน PVC คอมปาวด์ แข่งกับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการเสื่อมสภาพของ PVC เอง ส่งผลให้ปริมาณสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนในระบบ หดลงเร็วขึ้น PVC ในพอลิเมอร์ผสมจึงสลายตัวเร็วขึ้น [7] ซึ่งการที่ PVC สลายตัวเร็วขึ้น จะส่งผลให้ความยาวของหมู่พอลิอินในโครงสร้างของ PVC มากขึ้น สายโซ่ของ PVC จึงแข็ง [57] และทำ

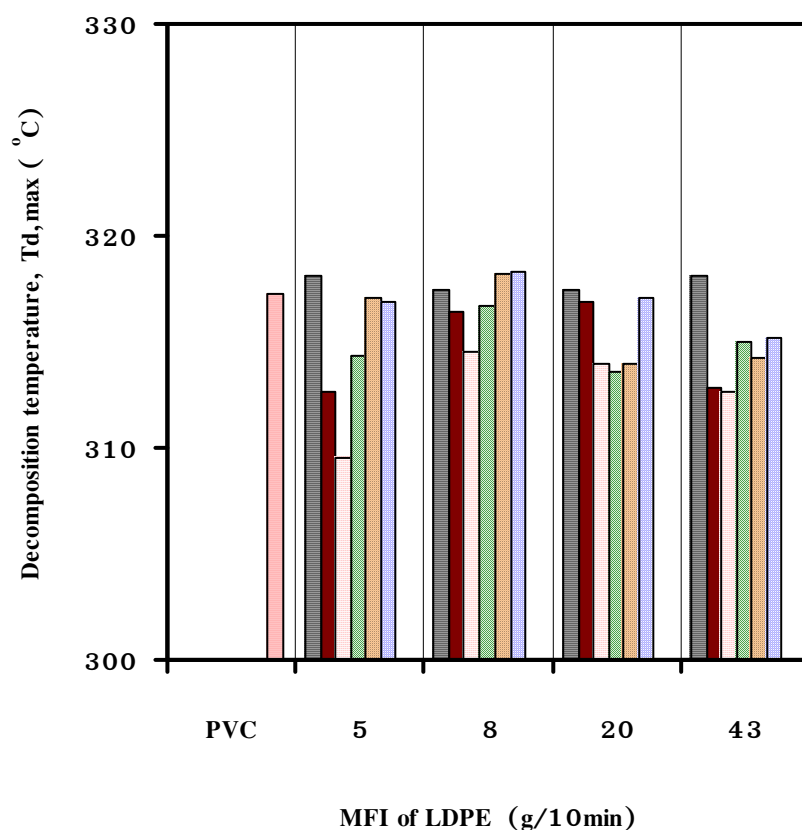
ให้อุณหภูมิกลาสทรานสิชันเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิกลาสทรานสิชันและค่าดัชนีพอลิอื่นที่แสดงในรูปที่ 4.5 และ 4.9

4.1.1.3 การผสม PE ลงไปในพอลิเมอร์ผสมจำนวน 25-30 phr

เมื่อมี PE ในพอลิเมอร์ผสมมากจนพอลิเมอร์ผสมไม่เข้ากัน (incompatible) และเกิดการแยกวัฏภาคของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด (25-30 phr) ดังเห็นได้จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคในรูปที่ 4.14 ส่งผลให้อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมกลับมาเพิ่มขึ้น และมีค่าพองกับหรือมากกว่า PVC ที่ผ่านการอัดรีด 1 รอบโดยไม่ผสม PE เลยดังแสดงในรูปที่ 4.4 เพราะพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดไม่สามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างกันได้ [41] นอกจากนั้น PE ในพอลิเมอร์ผสมยังอาจทำตัวเสมือนสารหล่อลื่นภายนอก (external lubricant) เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการผสม PE จะมีความหนืดน้อยกว่า PVC [43] ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมออกจากเครื่องอัดรีดเร็วขึ้น จึงมีประวัติทางความร้อน (thermal history) น้อย PVC ในพอลิเมอร์ผสมจึงอาจมีอุณหภูมิสลายตัวสูงกว่า PVC ที่ผ่านเครื่องอัดรีด 1 รอบ โดยไม่ผสม PE อย่างไรก็ตามการขึ้นรูปตัวอย่างเพื่อนำมาทดสอบสมบัติ จะทำให้พอลิเมอร์ผสมได้รับความร้อนและแรงเค้นเฉือน ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันมากขึ้น PE ที่เติมลงไปจำนวนมากจึงเข้าแย่งใช้สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (heat stabilizer) ของ PVC มากขึ้น ส่งผลให้ค่าดัชนีพอลิอื่น และ อุณหภูมิกลาสทรานสิชันของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิสลายตัวของ LDPE ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ

ชนิดของเม็ดพลาสติก	Decomposition Temperature : Td,max (°C)
LDPE (MFI = 5g/10min)	518
LDPE (MFI = 8g/10min)	527
LDPE (MFI = 20g/10min)	519
LDPE (MFI = 43g/10min)	516



PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

รูปที่ 4.15 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน PVC/LDPE blends

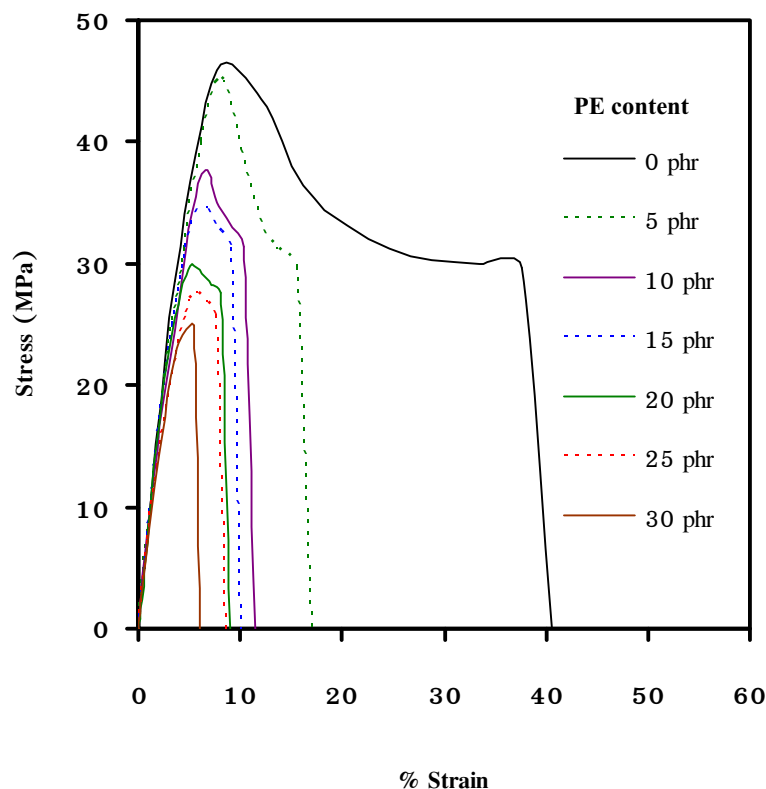
4.1.2 ผลจากค่าดัชนีการไหล และองศาของความเป็นกิ่งของ PE ที่มีต่ออุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม

จากรูปที่ 4.4 และ 4.15 เมื่อพิจารณาผลจากค่าดัชนีการไหลของ PE ทุกชนิดที่นำมาผสม พบว่าการผสม PE ในช่วง 5-30 phr การผสม PVC ด้วย PE ที่มีค่าดัชนีการไหลทั้งสูงและต่ำ จะให้แนวโน้มการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสลายตัวเหมือนกัน คือแบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ **ช่วงแรก** ผสม PE จำนวน 5 phr ค่าอุณหภูมิสลายตัวของ PVC จะเพิ่มขึ้น **ช่วงที่สอง** เมื่อเพิ่มปริมาณ PE เป็นจำนวน 10-20 phr อุณหภูมิสลายตัวของ PVC จะค่อยๆลดลง จนถึงจุดหนึ่งใน **ช่วงที่สาม** เมื่อเพิ่มปริมาณ PE เป็น 20-30 phr อุณหภูมิสลายตัวจะกลับไปเพิ่มขึ้นอีก ซึ่งผลจากปริมาณของ PE ได้กล่าวไว้ใน 4.1.1 แล้ว ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงขอพิจารณาผลจาก ค่าดัชนีการไหล และองศาของความเป็นกิ่งของ PE ที่มีต่ออุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม ที่ปริมาณการผสม PE จำนวน 5 phr เท่านั้น เนื่องจากที่ปริมาณการผสม PE จำนวน 10-30 phr PE มีความสามารถในการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ได้ต่ำกว่าที่การผสม PE จำนวน 5 phr

จากรูปที่ 4.4 การผสม PVC ด้วย HDPE และ LLDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูง ที่ช่วงการผสม HDPE และ LLDPE จำนวน 5-30 phr จะให้ระดับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิสลายตัวกว้างกว่า การผสม PVC กับ HDPE และ LLDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำ และเมื่อพิจารณาเฉพาะที่การผสม HDPE หรือ LLDPE จำนวน 5 phr การผสม PVC ด้วย HDPE และ LLDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูง จะให้อุณหภูมิสลายตัวสูงกว่าการผสมด้วย HDPE และ LLDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำ ทั้งนี้เป็นเพราะ HDPE และ LLDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูงจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทำให้สลายตัวได้ง่ายและเข้าเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับ PVC ได้ง่ายกว่า HDPE และ LLDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า

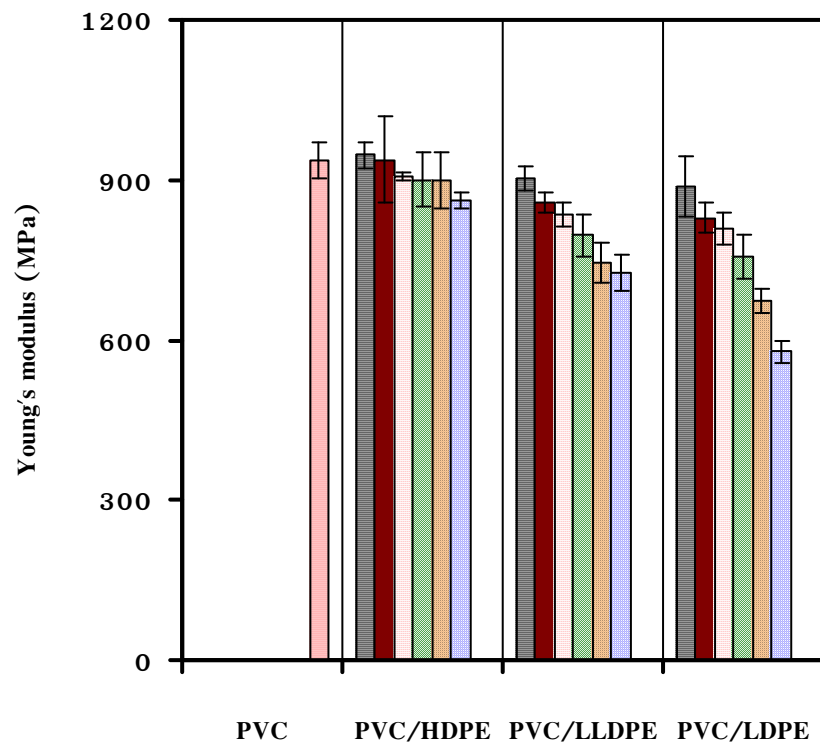
ในกรณีที่ผสม PVC ด้วย LDPE จำนวน 5 phr การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิสลายตัวจะตรงข้ามกับกรณีผสมด้วย HDPE และ LLDPE คือกรณีผสมด้วย LDPE ซึ่งมีค่าดัชนีการไหลสูงกว่า อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยกว่าการผสม PVC กับ LDPE ซึ่งมีค่าดัชนีการไหลต่ำกว่า ดังรูปที่ 4.15 ซึ่งอาจเป็นผลจากอุณหภูมิสลายตัวของ LDPE เอง ดังแสดงในตารางที่ 4.1 และ 4.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิสลายตัวของ HDPE และ LLDPE ซึ่งมีค่าดัชนีการไหล 5g/10min มีค่าสูงกว่า กรณีมีค่า ดัชนีการไหล 20g/10min ในขณะที่อุณหภูมิสลายตัวของ LDPE ซึ่งมีค่าดัชนีการไหล 5g/10min มีค่าต่ำกว่า กรณีมีค่าดัชนีการไหล 20g/10min และเมื่อเปรียบเทียบผลจากองศาของความเป็นกิ่งของ PE ที่อัตราส่วนการผสม PE จำนวน 5 phr จากรูปที่ 4.4 พบว่าอุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมของ PVC/HDPE มีค่ามากกว่าอุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน PVC/LLDPE และ PVC/LDPE ทั้งนี้คาดว่าเป็นเพราะ HDPE สามารถเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระของไฮโดรเจนให้กับอนุมูลอิสระบนสายโซ่ของ PVC ได้ดีกว่า LLDPE และ LDPE ซึ่งสามารถเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลได้ง่ายหลังจากเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระของไฮโดรเจนให้กับอนุมูลอิสระบนสายโซ่ของ PVC เนื่องจากมีโครงสร้างโมเลกุลที่เป็นกิ่ง

4.2 สมบัติเชิงกล



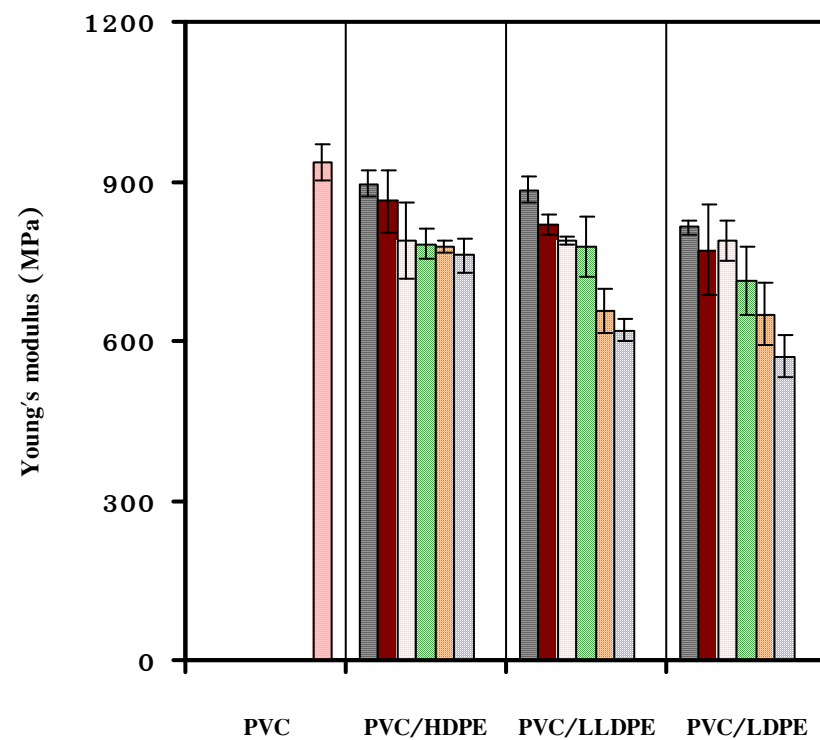
รูปที่ 4.16 กราฟ Stress-%Strain ของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC เกรดขวด กับ HDPE ซึ่งมีค่าดัชนีการไหลเป็น 5 g/10min ในปริมาณ 0-30 phr

สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมโดยทั่วไปแล้ว จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางกายภาพ (morphology) และความสามารถในการยึดติดระหว่างผิว (interfacial adhesion) ของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งสามารถควบคุมได้จากหลายตัวแปรเช่น อัตราส่วนการผสม (composition), อัตราส่วนความหนืด (viscosity ratio), และความตึงผิวระหว่างคู่พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน (interfacial tension) [58-59] สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติเชิงกลต่ำมักมีสาเหตุมาจากความไม่เข้ากัน (incompatible) และการแยกวัฏภาค (phase separation) ของคู่พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน [60] งานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบสมบัติเชิงกลด้านความต้านทานแรงดึง ความทนต่อแรงกระแทก และความแข็งแรงบริเวณผิว ของพอลิเมอร์ผสม เพื่อศึกษาผลจากปริมาณ องค์ประกอบของความเป็นกิ่ง และดัชนีการไหลของ PE ที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมซึ่งมี PVC เป็นองค์ประกอบหลักและมี PE เป็นองค์ประกอบรอง ซึ่งมีหลายงานวิจัย [43-46] พบว่าพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีสมบัติเชิงกลต่ำ เนื่องจากความไม่เข้ากัน ของ PVC และ PE และความสามารถในการยึดติดระหว่างผิวของทั้งสองมีระดับต่ำ



Type of PE at MFI = 5g/10min

(a)

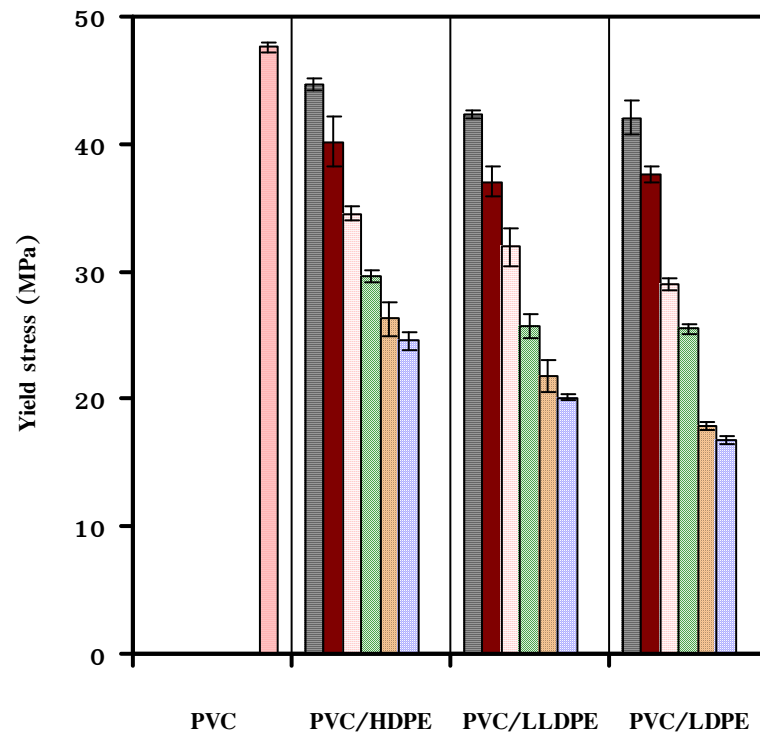


Type of PE at MFI = 20g/10min

(b)

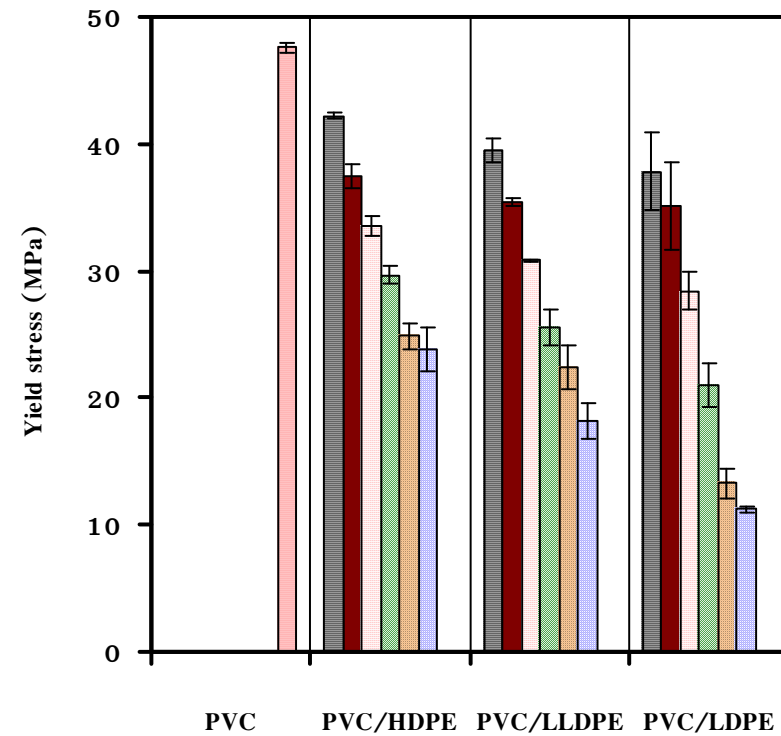
PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

รูปที่ 4.17 Young's modulus ของ PVC/PE blends (a) PE มีค่า MFI = 5g/10min และ (b) PE มีค่า MFI = 20g/10min



Type of PE at MFI = 5g/10min

(a)

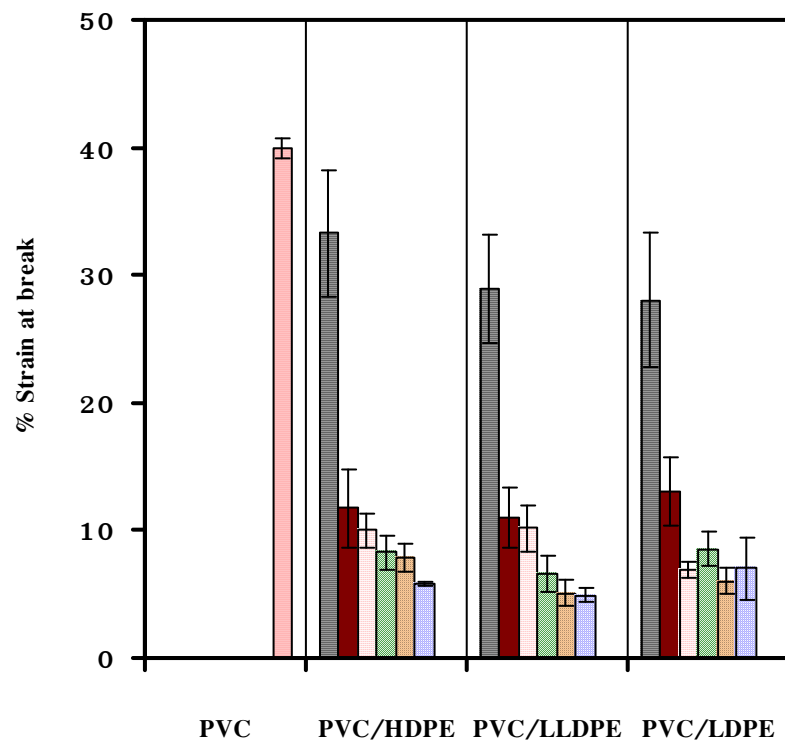


Type of PE at MFI = 20g/10min

(b)

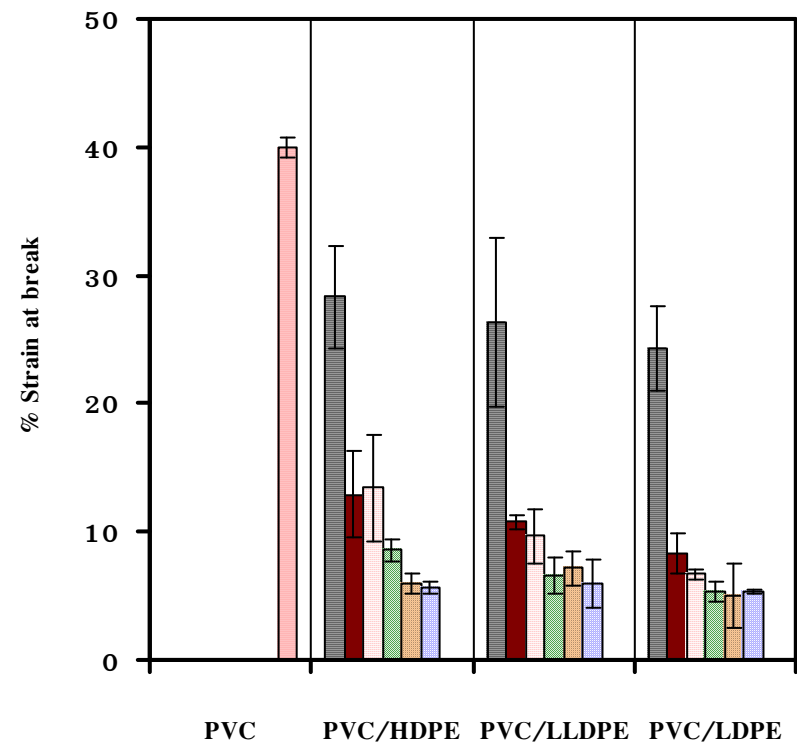
PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

รูปที่ 4.18 ความทนแรงดึงที่จุดครากของ PVC/PE blends (a) PE มีค่า MFI = 5g/10min และ (b) PE มีค่า MFI = 20g/10min



Type of PE at MFI = 5g/10min

(a)



Type of PE at MFI = 20g/10min

(b)

PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

รูปที่ 4.19 ความยืดตัวที่จุดขาดของ PVC/PE blends (a) PE มีค่า MFI = 5g/10min และ (b) PE มีค่า MFI = 20g/10min

4.2.1 ผลจากปริมาณของ PE ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

4.2.1.1 ความต้านทานแรงดึง (Tensile properties)

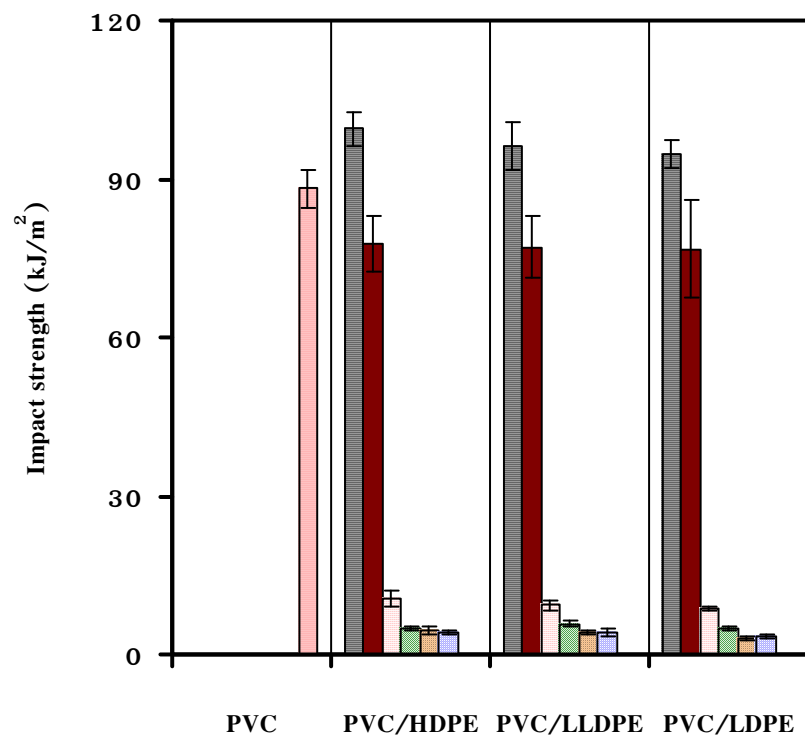
จากการทดสอบสมบัติด้านความต้านทานแรงดึงของ PVC เกรดขวด พบว่า PVC เกรดขวดมีค่า Young's modulus, Yield stress และ %Strain at break ประมาณ 936.83 ± 33.44 MPa, 47.61 ± 0.39 MPa และ 39.93 ± 0.78 % ตามลำดับ โดยตัวอย่างกราฟ Stress-%Strain ของ PVC เกรดขวด แสดงดังรูปที่ 4.16 จะเห็นว่า PVC เกรดขวดมีการขาดออกจากกันแบบ ductile และเมื่อทำการผสม HDPE (MFI = 5g/10min) ลงไปในปริมาณที่มากขึ้น คือ 5-30 phr จะเห็นว่าสมบัติด้านความต้านทานแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม มีแนวโน้มลดลงเมื่อมีปริมาณของ HDPE ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น และเมื่อผสมด้วย PE ชนิดและเกรดอื่นๆ ลงใน PVC ด้วยปริมาณที่เพิ่มขึ้น แนวโน้มของผลการทดลองจะเป็นไปในทางเดียวกันดังรูปที่ 4.17-4.19

4.2.1.1.1 ความทนทานต่อการเสียรูป (Young's modulus)

จากรูปที่ 4.14 แสดงความทนทานต่อการเสียรูปของพอลิเมอร์ผสม มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PE ในพอลิเมอร์ผสม เนื่องจาก PE เป็นพลาสติกที่มีความอ่อนตัว (flexible plastic) ในขณะที่ PVC จัดเป็นพลาสติกแข็ง (rigid plastic) [11-12] การเติม PE ลงไปผสมใน PVC ซึ่งเป็นส่วนประกอบหลักจึงทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความแข็งแรงลดลง และความแข็งแรงจะยิ่งลดลงเมื่อใส่ PE ลงไปผสมกับ PVC ในอัตราส่วนที่มากขึ้น

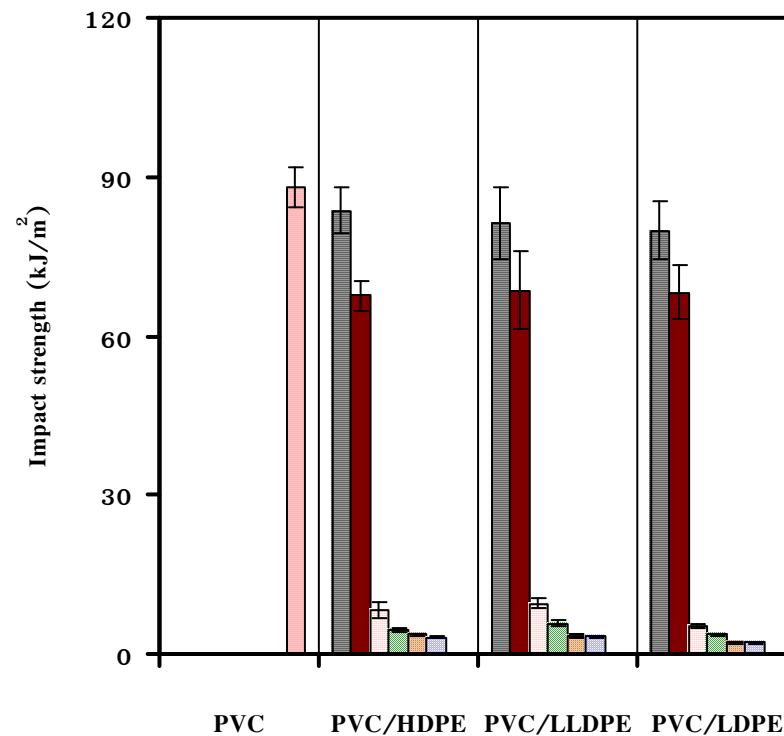
4.2.1.1.2 ความต้านทานแรงดึงที่จุดคราก (Yield stress) และความสามารถในการยืดตัวที่จุดขาด (%Strain at break)

จากรูปที่ 4.18 และ 4.19 แสดงให้เห็นว่าค่าความต้านทานแรงดึงที่จุดครากและความสามารถในการยืดตัวของพอลิเมอร์ผสมที่จุดขาด จะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ PE ในพอลิเมอร์ผสม [45] ทั้งนี้เป็นเพราะความเป็นขั้วที่ต่างกันของ PVC และ PE [54] จะทำให้ PE จับกลุ่มกันเป็นก้อน แล้วทำตัวเป็นจุดบกพร่อง (defect) ภายในชิ้นงาน ดังจะเห็นได้จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคในรูปที่ 4.14 ที่การผสม HDPE จำนวน 5 phr นั้น PE จะกระจายไปใน PVC ได้ดีและขนาดของ PE ในพอลิเมอร์ผสมจะค่อนข้างเล็ก เมื่อเทียบกับกรณีการผสม HDPE จำนวน 30 phr จะเห็นการรวมกลุ่มเป็นก้อนขนาดใหญ่ของ PE อย่างชัดเจนและเกิดการแยกวัฏภาคของพอลิเมอร์ผสม ส่งผลให้ไม่สามารถส่งผ่านแรงภายในชิ้นงานทดสอบได้อย่างต่อเนื่อง เพราะความสามารถในการยึดติดระหว่างผิวของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด (interface adhesion) มีน้อย การส่งผ่านแรง (transfer stress) ระหว่างวัฏภาคของพอลิเมอร์จึงเป็นไปได้ยาก การเพิ่มปริมาณ PE ในพอลิเมอร์ผสมจึงส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงดึงที่จุดคราก และความสามารถในการยืดตัวที่จุดขาด มีแนวโน้มลดลง



Type of PE at MFI = 5g/10min

(a)

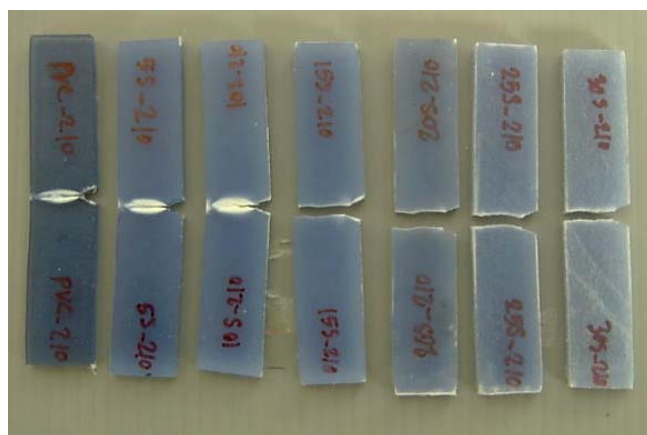


Type of PE at MFI = 20g/10min

(b)

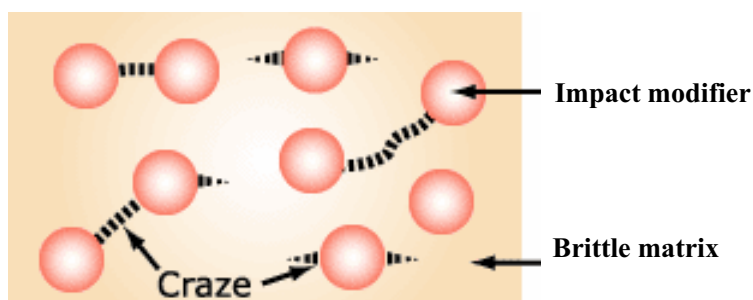
PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

รูปที่ 4.20 ความทนแรงกระแทกของ PVC/PE blends (a) PE มีค่า MFI = 5g/10min และ (b) PE มีค่า MFI = 20g/10min

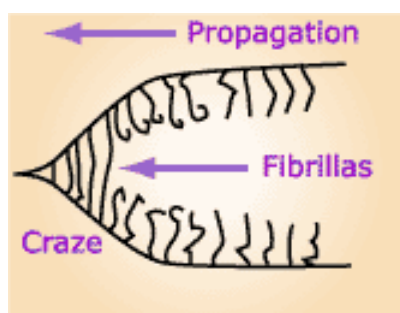


(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g)

รูปที่ 4.21 ลักษณะการแตกหักของชิ้นงาน PVC/LDPE (MFI = 20g/10min) blends เมื่อมีปริมาณ LDPE ในพอลิเมอร์ผสมดังนี้ (a) 0 phr, (b) 5 phr, (c) 10 phr, (d) 15 phr, (e) 20 phr, (f) 25 phr, และ(g) 30 phr



(a)

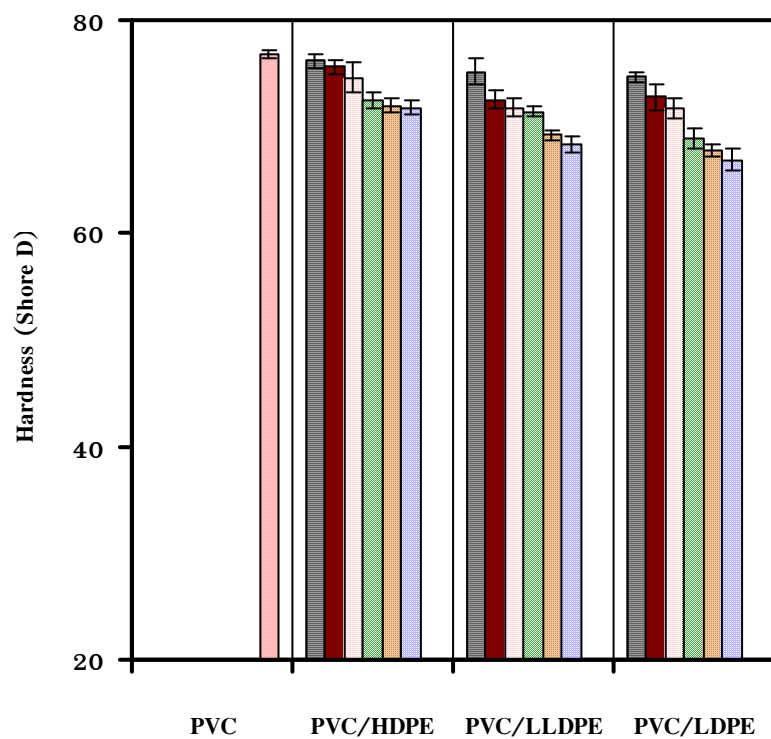


(b)

รูปที่ 4.22 การเกิด craze (a) กลไกการเกิด craze ในพอลิเมอร์ที่มีการเติมสารปรับปรุงการรับแรงกระแทก และ (b) การเปลี่ยนรูปจาก craze ไปเป็นรอยแตกฉ่ำวที่ทำให้วัสดุเกิดการแตกหัก [60]

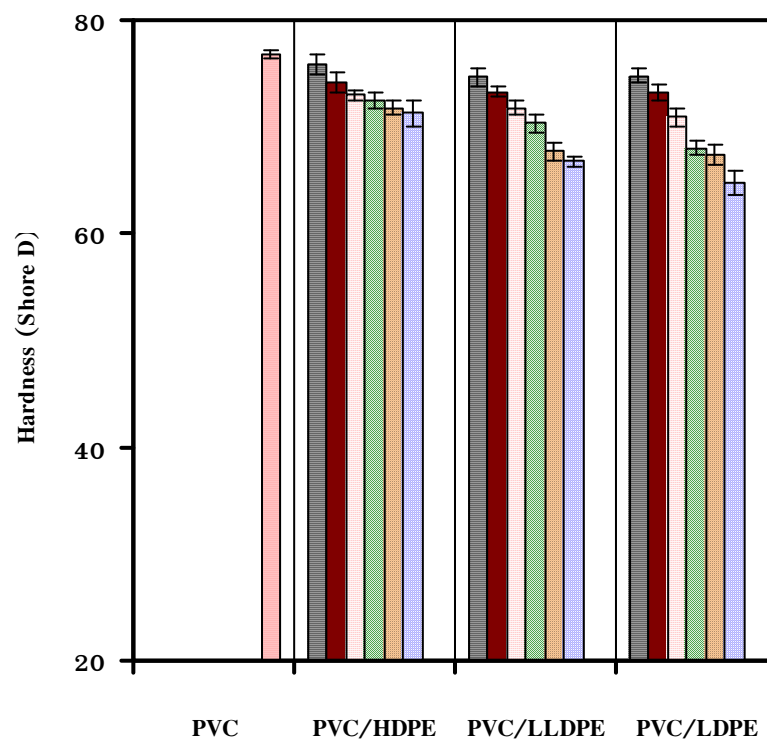
4.2.1.2 ความทนต่อแรงกระแทก (Impact strength)

จากรูปที่ 4.21 แสดงตัวอย่างการแตกหักของพอลิเมอร์ผสมหลังทดสอบความทนต่อแรงกระแทก จะเห็นกรณีของ neat PVC ซึ่งงานทดสอบจะไม่แตกหักออกจากกัน แต่เกิดรอย craze ในชิ้นงานทดสอบ เนื่องจากเกรตของ PVC ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้มีการเติมสารปรับปรุงแรงกระแทก (Impact modifier) ซึ่งบริเวณใกล้เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคสารปรับปรุงแรงกระแทกจะเป็นตำแหน่งเริ่มต้นของการเกิด craze และอนุภาคสารปรับปรุงแรงกระแทกอื่นที่อยู่ใกล้เคียงจะช่วยยับยั้งการแผ่ขยายของ craze ดังแสดงในรูปที่ 4.22 และเมื่อเติม PE ลงไปผสมจำนวน 5 phr รอย craze จะลดลงและจากรูปที่ 4.20 แสดงให้เห็นว่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมจะเพิ่มขึ้นเมื่อเติม PE จำนวน 5 phr ทั้งนี้เป็นเพราะที่อัตราส่วนการผสมดังกล่าว PE สามารถกระจายและแตกกลุ่มก้อนออก (distribution and dispersion) ได้ดีใน PVC ดังรูปที่ 4.14 (b) และ PE มีความยืดหยุ่นมากกว่า PVC จึงช่วยลดซับแรงที่เกิดจากการกระแทก และยับยั้งการเกิด craze ได้ [46] อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณ PE ในพอลิเมอร์ผสมมากกว่า 5 phr ความสามารถในการกระจายตัวของ PE ใน PVC จะลดลงและจับตัวกันเป็นกลุ่ม ดังภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคในรูปที่ 4.14 (c) และ 4.14 (d) PE จึงทำตัวเป็นจุดบกพร่องภายในชิ้นงาน และจุดบกพร่องมีขนาดใหญ่ขึ้นจนเกิดการแยกตัวภาคของพอลิเมอร์ผสม และความสามารถในการยึดติดระหว่างผิวของ PVC และ PE (interface adhesion) มีน้อย PVC จึงไม่สามารถกระจายพลังงานที่ได้รับมา (dissipate energy) ไปยังกลุ่มก้อน PE ได้ จึงส่งผลให้ความสามารถในการรับแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มลดลง พอลิเมอร์ผสมจึงแตกหักอย่างสมบูรณ์เมื่อเพิ่มปริมาณของ PE ในพอลิเมอร์ผสม



Type of PE at MFI = 5g/10min

(a)



Type of PE at MFI = 20g/10min

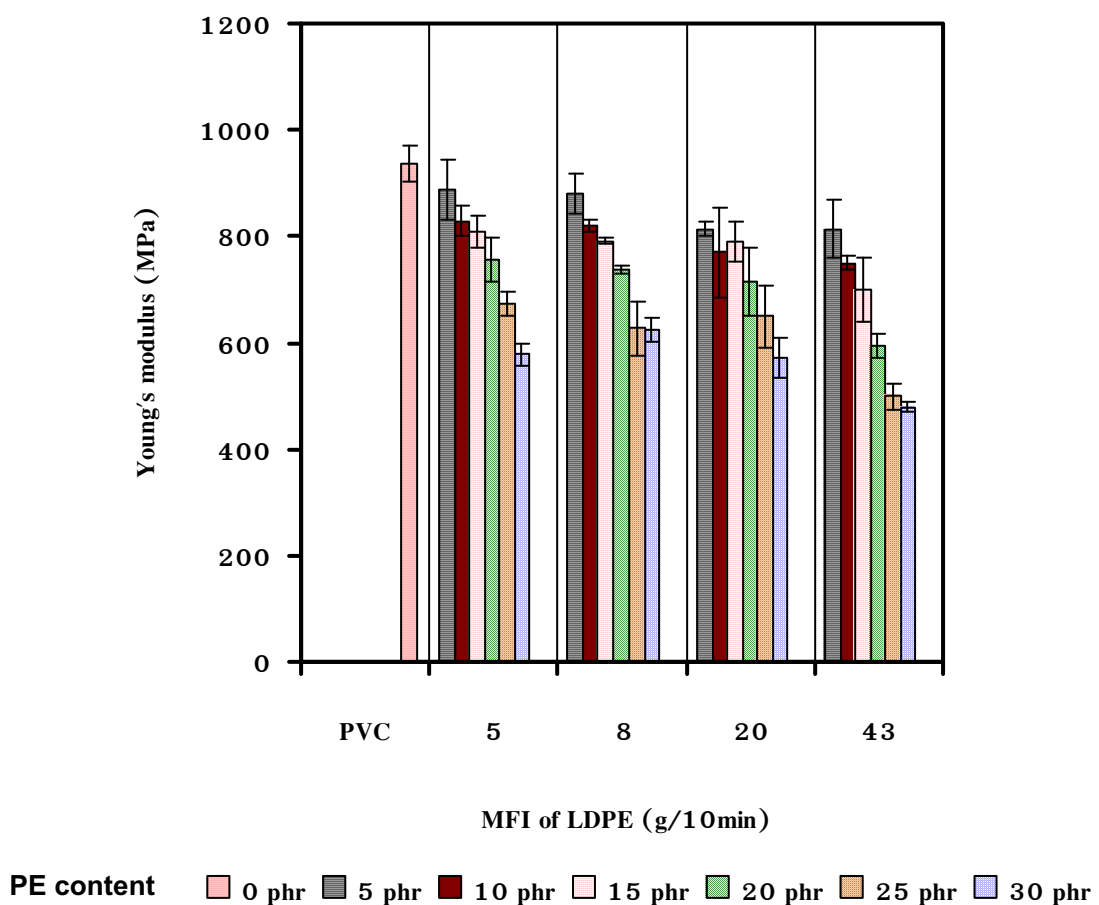
(b)

PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

รูปที่ 4.23 ความแข็งของผิว PVC/PE blends (a) PE มีค่า MFI = 5g/10min และ (b) PE มีค่า MFI = 20g/10min

4.2.1.3 ความแข็งของผิวพอลิเมอร์ผสม (Hardness)

จากรูปที่ 4.23 แสดงให้เห็นว่าความแข็งของผิวพอลิเมอร์ผสมจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PE ในพอลิเมอร์ผสมมากขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะการเพิ่มปริมาณ PE เป็นการเพิ่มส่วนที่มีความอ่อนตัวให้กับพอลิเมอร์ผสม [61] อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าความแข็งของผิวมีระดับการลดลงน้อยกว่าสมบัติอื่นๆ ทั้งนี้เป็นการทดสอบดั่งกล่าวครอบคลุมเพียงบริเวณผิวของพอลิเมอร์ผสมเท่านั้น



รูปที่ 4.24 Young's modulus ของ PVC/LDPE blends

4.2.2 ผลจากค่าดัชนีการไหล และองศาของความเป็นกิ่งของ PE ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

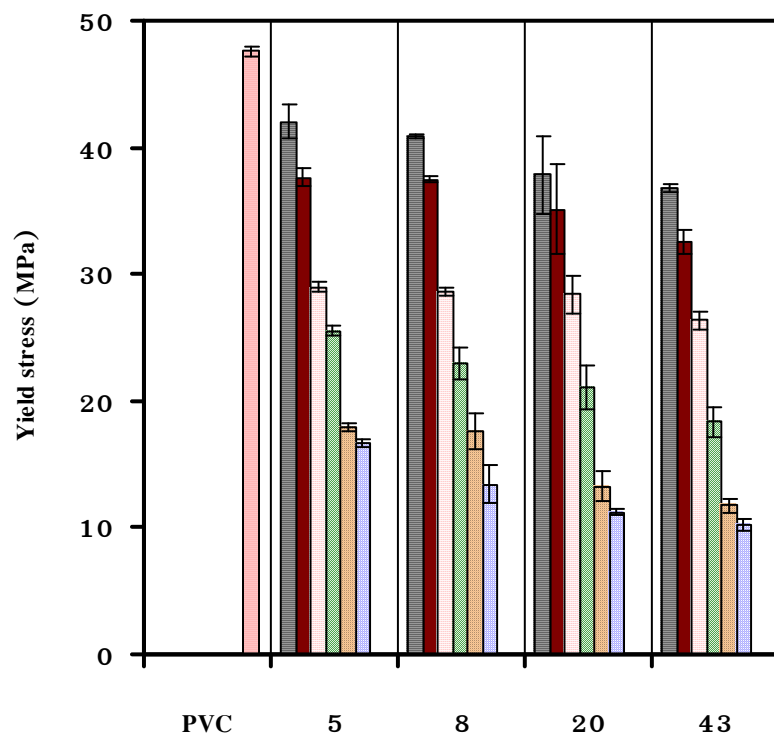
เนื่องจากสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม ขึ้นอยู่กับความสามารถในการกระจายตัวของ PE ใน PVC เป็นหลัก ค่าดัชนีการไหล และองศาของความเป็นกิ่งของ PE จึงมีผลต่อสมบัติเชิงกลน้อยมากเมื่อเทียบกับผลจากปริมาณของ PE ในพอลิเมอร์ผสม โดยความแตกต่างของสมบัติดังกล่าวจะเห็นได้ชัดที่อัตราส่วนการผสมของ PE ในปริมาณมาก ซึ่งเป็นผลจากการแยกวัฏภาคของพอลิเมอร์ผสม

4.2.2.1 ความต้านทานแรงดึง (Tensile properties)

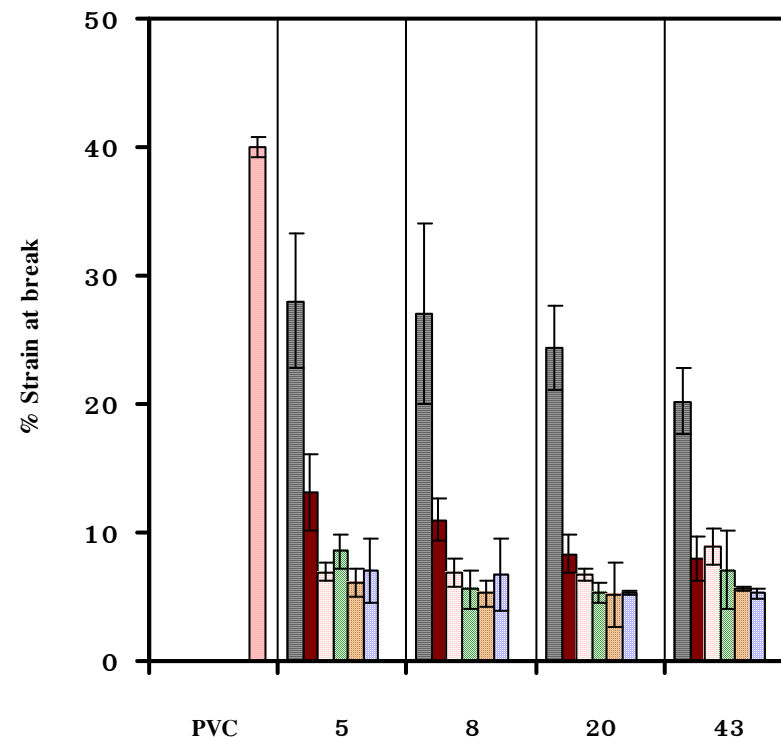
4.2.1.1.1 ความทนทานต่อการเสียรูป (Young's modulus)

จากรูปที่ 4.17 และ 4.24 เมื่อเปรียบเทียบผลจากการใช้ PE ซึ่งมีค่า ดัชนีการไหล ต่างกันมาผสมกับ PVC พบว่าค่าความทนทานต่อการเสียรูปของพอลิเมอร์ผสม จะมีแนวโน้มลดลงเมื่อใช้ PE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูงขึ้นมาผสมกับ PVC ทั้งนี้เป็นเพราะ PE ที่มีค่า ดัชนีการไหลสูงจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทำให้สายโซ่มีความยืดหยุ่น (flexibility) มาก และมีความทนต่อการเสียรูปเนื่องจากการดึงต่ำกว่า PE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลมาก [45] เมื่อนำเอา PE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูงมาผสมใน PVC พอลิเมอร์ผสมที่ได้จึงมีความทนต่อการเสียรูปต่ำกว่าการผสมกับ PE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำ

กรณีเปรียบเทียบผลจากองศาของความเป็นกิ่ง ในกรณีที่ผสม PE จำนวน 5 phr พบว่าความทนทานต่อการเสียรูปของพอลิเมอร์ผสมของ PVC/HDPE มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ PVC/LLDPE ซึ่งมีความทนทานต่อการเสียรูปมากกว่าหรือเท่ากับ PVC/LDPE เนื่องจากโดยปกติแล้ว PE ที่มีกิ่งสาขาน้อยจะมีความหนาแน่นสูง ส่งผลให้มันมีความทนทานต่อการเสียรูปมากกว่า PE ชนิดอื่น [62] อย่างไรก็ตามหลังจากผ่านการอัดรีด กรณีผสม PVC ด้วย PE จำนวน 5 phr สายโซ่ HDPE บางส่วนจะสลายตัวเป็นสายโซ่สั้นทำให้ความแข็งแรงลดลง ในขณะที่สายโซ่ LLDPE และ LDPE บางส่วนเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลดังนั้นความแข็งแรงของมันจะเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ความทนทานต่อการเสียรูปของพอลิเมอร์ผสมไม่ลดลงอย่างชัดเจนเมื่อผสมด้วย PE ที่มีองศาของความเป็นกิ่งต่างกัน สำหรับกรณีที่ผสม PE มากกว่า 5 phr ความทนทานต่อการเสียรูปของพอลิเมอร์ผสมจะได้รับอิทธิพลจากการแยกวัฏภาคของ PVC และ PE และกรณีที่ผสม PVC ด้วย PE ที่มีกิ่งสาขา PE สูง จะมีความทนทานต่อการเสียรูปต่ำกว่าการผสมด้วย PE ที่มีกิ่งสาขาลด



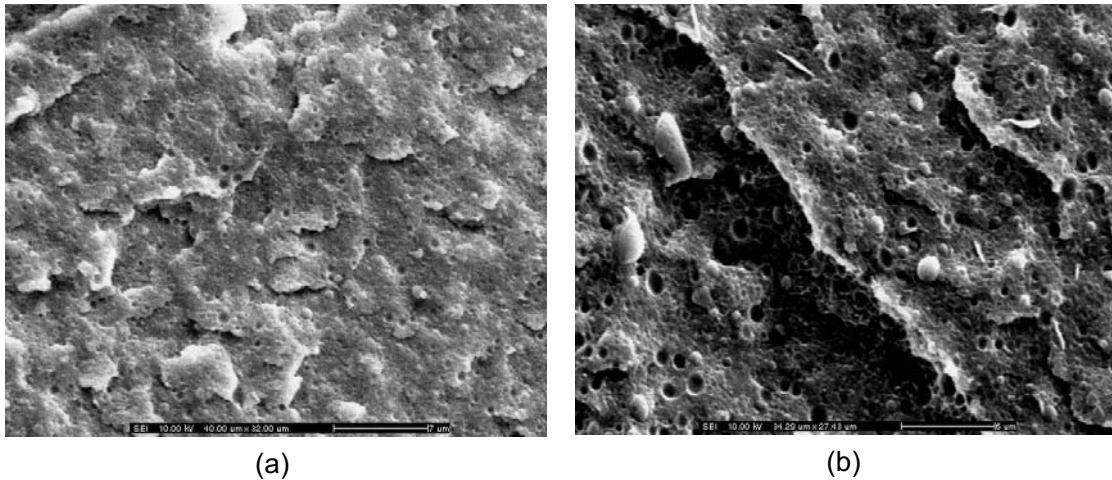
MFI of LDPE (g/10min)
(a)



MFI of LDPE (g/10min)
(b)

PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

รูปที่ 4.25 (a) ความทนแรงดึงที่จุดคราก และ (b) ความยืดตัวที่จุดขาดของ PVC/LDPE blends

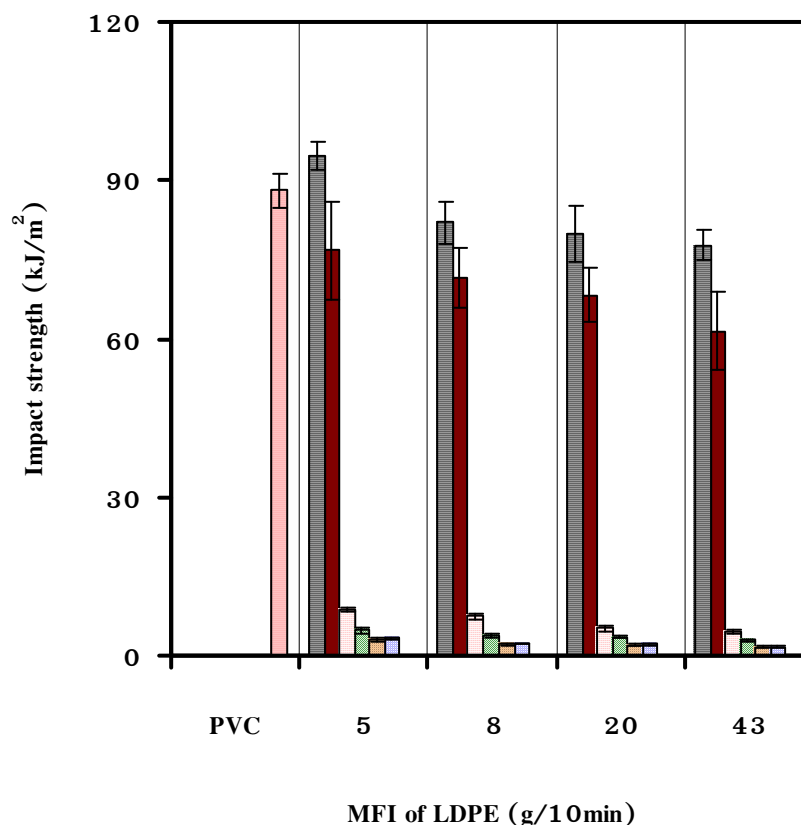


รูปที่ 4.26 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม PVC/LLDPE ที่การผสม LLDPE จำนวน 5 phr เมื่อ (a) คือ PVC/LLDPE (5g/10min), (b) คือ PVC/LLDPE (20g/10min)

4.2.1.1.2 ความต้านทานแรงดึงที่จุดคราก (Yield stress) และความสามารถในการยืดตัวที่จุดขาด (%Strain at break)

จากรูปที่ 4.18, 4.19, 4.25(a) และ 4.25(b) แสดงให้เห็นว่าค่าความต้านทานแรงดึงที่จุดครากและความสามารถในการยืดตัวของพอลิเมอร์ผสมที่จุดขาด มีค่าลดลงเมื่อผสมด้วย PE ที่มีค่าดัชนีการไหลเพิ่มขึ้น เพราะ PE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูงสามารถกระจายตัว (dispersed) ใน PVC ได้น้อยและมีการแยกวัฏภาคกับ PVC มากกว่า PE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 4.26 จึงทำให้ค่าความต้านทานแรงดึงที่จุดครากและความสามารถในการยืดตัวของพอลิเมอร์ผสมที่จุดขาดลดลงเมื่อผสมด้วย PE ที่มีค่าดัชนีการไหลเพิ่มขึ้น

กรณีเปรียบเทียบผลจากองศาของความเป็นกิ่ง กรณีที่ผสม PE จำนวน 5 phr พบว่าความต้านทานแรงดึงที่จุดคราก และความสามารถในการยืดตัวที่จุดขาดของ PVC/HDPE มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ PVC/LLDPE ซึ่งมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ PVC/LDPE ตามลำดับ เนื่องจากโดยปกติแล้ว PE ที่มีกิ่งสาขาน้อยจะยืดตัวได้น้อยกว่า PE ที่มีกิ่งสาขามาก แต่หลังจากผ่านการอัดรีด กรณีที่ผสม PE จำนวน 5 phr สายโซ่ LLDPE และ LDPE บางส่วนเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล ส่งผลให้ความสามารถในการยืดตัวของมันลดลง จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความต้านทานแรงดึงที่จุดคราก และความสามารถในการยืดตัวที่จุดขาด มีค่าต่ำกว่ากรณีผสม PVC ด้วย HDPE สำหรับกรณีที่ผสม PE มากกว่า 5 phr ความต้านทานแรงดึงที่จุดคราก และความสามารถในการยืดตัวที่จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมจะขึ้นอยู่กับการแยกวัฏภาคของ PVC และ PE เป็นหลัก สมบัติดังกล่าวจึงของพอลิเมอร์ผสมจึงค่อนข้างคงที่ แม้จะผสมด้วย PE ที่มีองศาของความเป็นกิ่งแตกต่างกัน



PE content 0 phr 5 phr 10 phr 15 phr 20 phr 25 phr 30 phr

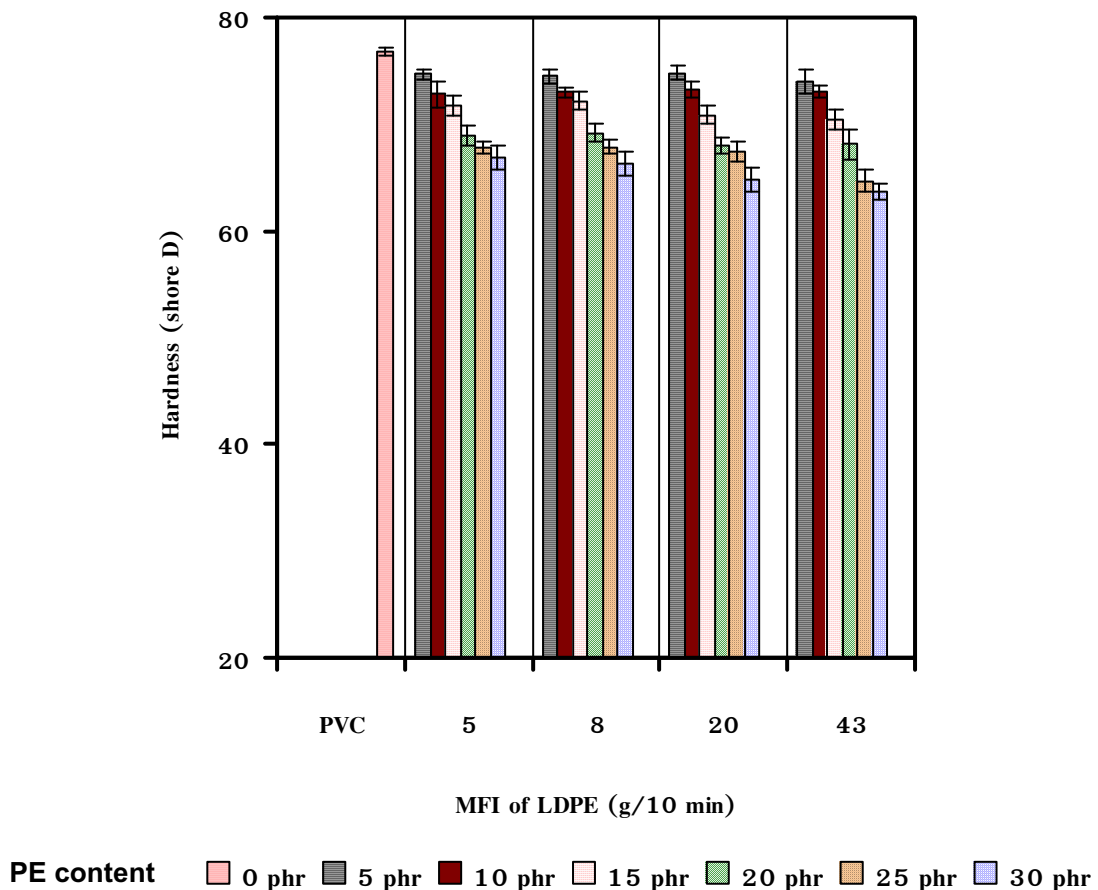
รูปที่ 4.27 ความทนแรงกระแทกของ PVC/LDPE blends

4.2.2.2 ความทนต่อแรงกระแทก (Impact strength)

จากรูปที่ 4.20 และ 4.27 แสดงความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม มีแนวโน้มลดลง เมื่อใช้ PE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูงมาผสม เนื่องจาก PE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูงจะสามารถกระจายใน PVC ได้น้อยกว่า PE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำ ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น และ PE ที่มีดัชนีการไหลสูงจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งจะช่วยให้ดูดซับพลังงานที่เกิดจากการกระแทกได้น้อยกว่า PE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง [63-64]

สำหรับผลจากองศาของความเป็นกิ่งของ กรณีสผสม PE จำนวน 5 phr ซึ่ง PE สามารถกระจายตัวใน PVC ได้ดี อิทธิพลขององศาของความเป็นกิ่งของ PE ที่มีต่อความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมแสดงดังนี้ HDPE > LLDPE > LDPE เนื่องจากหลังผ่านกระบวนการอัดรีดแล้ว PE ที่มีกิ่งสาขามาก มักสลายตัวเป็นโครงสร้างร่างแห (cross-link) ซึ่งมีความแข็งแรงมาก จึงเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิด craze ได้ง่ายกว่าสายโซ่ PE ปกติ ส่วนการผสม PVC ด้วย PE จำนวนมากกว่า 5 phr นั้น องศาของความเป็นกิ่งของ PE มีผลต่อความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมน้อยมาก เพราะความทนแรงกระแทกจะขึ้นอยู่กับความสามารถใน

การกระจายพลังงานและการส่งผ่านแรงระหว่าง PVC และ PE ซึ่งความเป็นขั้วที่ต่างกันของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม ทำให้การยึดติดระหว่างผิว (interface adhesion) ของ PVC กับ PE ชนิดต่างๆมีน้อยจนไม่สามารถเห็นพฤติกรรมที่แตกต่างกันจากอิทธิพลของชนิดของ PE ที่นำมาผสมกับ PVC ได้อย่างชัดเจน



รูปที่ 4.28 ความแข็งของผิว PVC/LDPE blends

4.2.2.3 ความแข็งของผิวพอลิเมอร์ผสม (Hardness)

จากรูปที่ 4.22 และ 4.28 จะเห็นว่าความแข็งของผิวพอลิเมอร์ผสมค่อนข้างคงที่ เมื่อผสมด้วย PE ที่มีค่าดัชนีการไหลเพิ่มขึ้นเมื่อผสมด้วย PE ในปริมาณต่ำกว่า 20 phr ซึ่งอาจเป็นผลจากการทดสอบทำเพียงบริเวณผิวของชิ้นงาน และปริมาณการผสม PE ที่น้อย ทำให้ไม่เห็นความแตกต่างของตัวแปรดังกล่าว อย่างไรก็ตามพบว่าที่การผสมด้วย PE ตั้งแต่ 20 phr ขึ้นไป ซึ่ง PVC และ PE เกิดการแยกวัฏภาคแล้ว ความแข็งของผิวพอลิเมอร์ผสมจะมีแนวโน้มลดลง

เมื่อใช้ PE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูงขึ้นมาผสมกับ PVC ทั้งนี้เป็นเพราะ PE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูงจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทำให้มีความแข็ง (rigidity) น้อยกว่า เมื่อถูกผสมกับ PVC จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความแข็งบริเวณผิวต่ำ

กรณีเปรียบเทียบผลจากองศาของความเป็นกิ่ง พบว่าความแข็งของผิวพอลิเมอร์ผสมของ PVC/HDPE มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ PVC/LLDPE ซึ่งมีความแข็งของผิวมากกว่าหรือเท่ากับ PVC/LDPE ในกรณีที่ผสม PE จำนวน 5 phr เนื่องจากโดยปกติแล้ว PE ที่มีกิ่งสาขา น้อยจะมีความหนาแน่นสูง ส่งผลให้มันมีความแข็งของผิวมากกว่า PE ชนิดอื่น อย่างไรก็ตาม หลังจากผ่านการอัดรีด กรณีผสม PVC ด้วย PE จำนวน 5 phr สายโซ่ HDPE บางส่วนจะสลายตัวเป็นสายโซ่สั้นทำให้ความแข็งลดลง ในขณะที่สายโซ่ LLDPE และ LDPE บางส่วนเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลดังนั้นความแข็งของมันจะเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ความแข็งของผิวพอลิเมอร์ผสมไม่ลดลงอย่างชัดเจนเมื่อผสมด้วย PE ที่มีองศาของความเป็นกิ่งต่างกัน สำหรับกรณีที่ผสม PE มากกว่า 5 phr ความแข็งของผิวพอลิเมอร์ผสมจะได้รับอิทธิพลจากการแยกวัฏภาคของ PVC และ PE และทำให้กรณีที่ผสม PVC ด้วย PE ที่มีกิ่งสาขา PE สูง มีความแข็งของผิวต่ำกว่าการผสมด้วย PE ที่มีกิ่งสาขาต่ำ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของปริมาณ องค์ประกอบของความเป็นกิ่ง และค่าดัชนีการไหล ของ PE ที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม ที่ได้ เพื่อนำเสนอกลไกการสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม ขณะผ่านกระบวนการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ ซึ่งสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1.1 สมบัติทางความร้อน

5.1.1.1 ผลจากปริมาณของ PE

5.1.1.1.1 การผสม PE ปริมาณ 5 phr

PE จะสามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมได้ จากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระ (radical transfer reaction) จากสายโซ่ PVC ที่เริ่มเกิดการสลายตัวไปยัง PE

5.1.1.1.2 การผสม PE ปริมาณ 10-20 phr

เมื่อเพิ่มปริมาณ PE อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจากการเสื่อมสภาพของ PE ขณะถูกหลอมผสมเข้ากับ PVC มีมากขึ้น และเข้าไปแย่งจับกับสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อน (stabilizer) ที่ผสมอยู่ใน PVC คอมปาวด์ แข่งกับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการเสื่อมสภาพของ PVC เอง ส่งผลให้ปริมาณสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนในระบบ หดลงเร็วขึ้น PVC ในพอลิเมอร์ผสมจึงสลายตัวเร็วขึ้น

5.1.1.1.3 การผสม PE ปริมาณ 25-30 phr

เนื่องจากมี PE ในพอลิเมอร์ผสมเป็นจำนวนมาก จึงเกิดการแยกวัฏภาคระหว่าง PVC และ PE ทำให้อุณหภูมิสลายตัวของ PVC กลับมามีค่าใกล้เคียงกับกรณีของ neat PVC ที่ผ่านเครื่องอัดรีด 1 รอบ

5.1.1.2 ผลจากองศาความเป็นกิ่งของ PE

ความสามารถของ PE ในการเข้าปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ $HDPE > LLDPE > LDPE$ เนื่องจาก PE ที่มีองศาของความเป็นกิ่งน้อย จะกระจายไปใน PVC ได้ดีกว่า PE ที่มีองศาของความเป็นกิ่งมาก

5.1.1.3 ผลจากดัชนีการไหลของ PE

5.1.1.3.1 กรณีที่ผสม PVC ด้วย HDPE หรือ LLDPE

HDPE และ LLDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูง จะละลายตัวได้ง่าย จึงเข้าปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ได้ง่ายกว่า HDPE และ LLDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำซึ่งละลายตัวได้ยากกว่า

5.1.1.3.2 กรณีที่ผสม PVC ด้วย LDPE

LDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำ จะละลายตัวได้ง่าย จึงเข้าปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ได้ง่ายกว่า LDPE ที่มีค่าดัชนีการไหลสูงซึ่งละลายตัวได้ยากกว่า

5.1.2 สมบัติเชิงกล

5.1.2.1 ผลจากปริมาณของ PE

สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE ซึ่งมี PVC เป็นองค์ประกอบหลัก และมี PE เป็นองค์ประกอบรองนั้นขึ้นอยู่กับปริมาณของ PE ในพอลิเมอร์ผสมเป็นหลัก โดยสมบัติเชิงกลของ PVC ที่ผสมกับ PE จำนวน 5 phr จะมีค่าใกล้เคียงกับ PVC ที่ไม่ได้ผสม PE อย่างไรก็ตามสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PE ในพอลิเมอร์ผสมมากขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม ได้รับอิทธิพลจากระดับการกระจายตัวของ PE ใน PVC

5.1.2.2 ผลจากองศาความเป็นกิ่งและดัชนีการไหลของ PE

องศาของความเป็นกิ่ง และค่าดัชนีการไหลของ PE มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมน้อยมาก เนื่องจากสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมได้รับอิทธิพลจากระดับการกระจายตัวของ PE ใน PVC เป็นหลักซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของ PE ในพอลิเมอร์ผสม

5.2 ข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้พบว่าการผสม PVC และ PE ผ่านเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ รุ่น HAKKE PolyLab Rhemex CTX 100p ด้วยความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิเรียงจากใกล้ hopper จนถึง หัว die เป็น 160°C , 170°C , 210°C และ 210°C โดยพอลิเมอร์ผสมผ่านเครื่องอัดรีดเพียง 1 รอบ นั้นทำให้ไม่สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างโมเลกุลในส่วนที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ผสมได้ ดังนั้นเพื่อให้สามารถยืนยันกลไกการเข้าช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ด้วย PE ได้อย่างชัดเจนมากขึ้น จึงควรทำการผสมพอลิเมอร์ผสมด้วยเวลาที่มากขึ้น จากการเพิ่มจำนวนรอบในการผสมด้วยเครื่องอัดรีด หรือปรับสภาวะในการผสมให้พอลิเมอร์ได้รับความร้อนและแรงเค้นเฉือนจากกระบวนการผสมมากขึ้น