

บรรณานุกรม

1. Torikai, A., and Hasegawa, H., "Accelerated Photodegradation of Poly(vinyl chloride)." **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 63 (1999) : 441-445.
2. Owen, E.D., **Degradation and Stabilization of PVC**. New York : Elsevier Applied Science Publishers, 1984, 81-132.
3. Wenguang, M., and La Mantia, F.P., "Processing and Mechanical Properties of Recycled PVC and Homopolymer Blends With Virgin PVC." **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 59 (1996) : 759-767.
4. Scheirs, J., **Polymer Recycling**. New York : John Wiley & Sons, 1998, 2-268.
5. Yarahmadi, N., Jakubowicz, I., and Gevert, T., " Effect of Repeat Extrusion on The Prpperties and Durability of Rigid PVC Scrap." **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 73 (2001) : 93-99.
6. Sevgi, U., "A Recycling Assessment of PVC Bottles By Means of Heat Impact Evaluation on Its Reprocessing." **Journal of Apply Polymer Science**, Vol. 69 (1998) : 865-869.
7. Anold, J.C., and Maund, B., "The Properties of Recycled PVC Bottle Compounds. 2 : Reprocessing Stability." **Polymer Engineering and Science**, Vol. 39 (1999) : 1242-1250.
8. Sombatsompop, N., Sungsanit, K., and Thongpin, C., "Structural Changes of PVC in PVC/LDPE Melt-Blends : Effect of LDPE content and Number of Extrusions." **Polymer Engineering and Science**, Vol. 44 (2004) : 487-495.
9. Mills, N.J., **Plastics Microstructure & Engineering Applications**. 2nd ed. London : Edward Arndd A. member of Hodder Headline group, 1993, 23-29, 144-147.

10. Xi, X., Shaoyun, G., and Zeqiong, W., "Effect of Mechanochemical Degradation on Gelation and Mechanical Properties of PVC." **Journal of Apply Polymer Science**, Vol. 64 (1997) : 2273-2281.
11. ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์, **เคมีโพลีเมอร์พื้นฐาน**. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, 2527, 196-220, 308-322.
12. ปรีชา พหลเทพ, **โพลีเมอร์**. พิมพ์ครั้งที่8. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง, 2540, 261-305, 309-317, 327-330.
13. The European plastics industry., **Report 2-Olefin feedstock sources** [Online], accessed 1 September 2004. Available from <http://www.apme.org/medio/public-documents/20010820-091802/26.pdf>
14. Titow, W.V., **PVC Plastics : Properties, Processing and Applications**. New York : Elsevier Applied Science, 1990, 62-66, 102-143, 249-333.
15. Nicholas, P., **Handbook of Polymer Science and Technology**. Vol. 1 (New York : Marcel Dekker, Inc., 1989, 347-361.
16. Allsopp, M.W. and Burgess, R.H., **Manufacture and Processing of PVC**. New York : Macmill Publishing. Co., inc., 1982, 151-240.
17. Kiyoshi, E., "Synthesis and Structure of Poly(vinyl chloride)." **Progress in Polymer Science**, Vol. 27 (2002) : 2021-2054.
18. Antti Z., **Thermal Degradation Products of Polyethylene, Polypropylene, Polystyrene, Polyvinyl chloride and Polytetrafluoroethylene in the Processing of Plastics** [Online], accessed 1 September 2004. Available from <http://www.niwl.se/ah/ah.htm>
19. Needham, A., Gallagher, E., Peggs, I., Howe, G., and Narris, J., **R & D Technical Report, Environment Agency** [Online], accessed 1 September 2004. Available from <http://www.geosynthetica.net/tech-docs/EA-Report.pdf>
20. Richard, C.P., and James L.T., **Polymer Engineering Principles**. New York : Hanser Publishers, 1993, 27-29, 38-42.
21. Zhang, X.M., Elkoun, S., Ajji A., and Huneault, M.A., "Oriented Structure and Anisotropy Properties of Polymer Blown Films." **Polymer**, Vol. 45 (2004) : 217-229.
22. Mark Alger, S. M., **Polymer Science Dictionary**. London : Elsevier applied science, 1989, 243, 344-345.

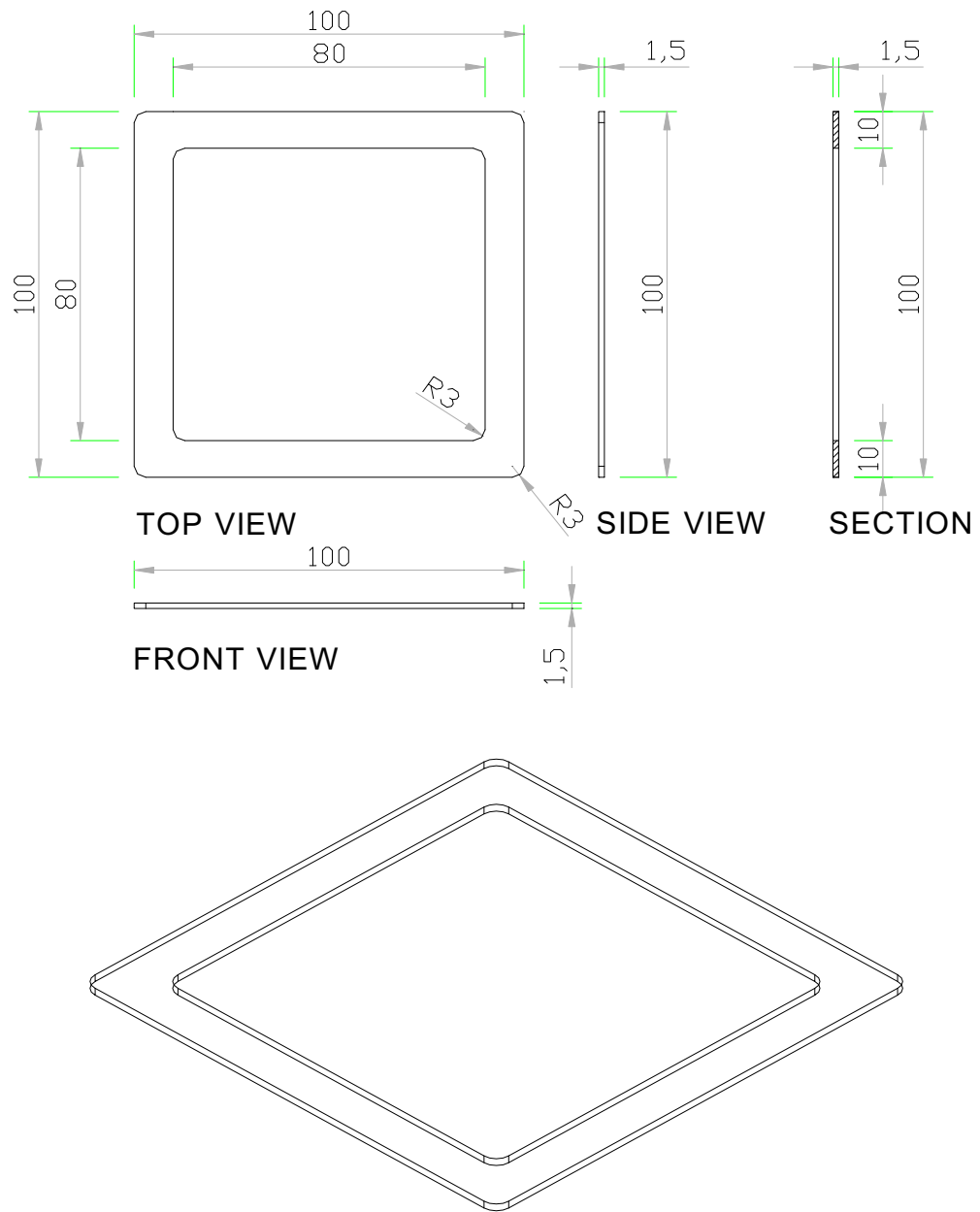
23. Joseph C.S., **Polymer Materials Encyclopedia**. Vol. 8 New York : CRC Press, Inc., 1996, 5953-6001.
24. Donald G.B., and Dimitris I.C., **Polymer Processing**. Boston : Butterworth-Heinemann, 1995, 54.
25. Ravve A., **Principles of Polymer Chemistry**. 2nd ed. New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000, 581-602.
26. Mark Herma F., Bikles and Menges, **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Vol. 3 New York : John Wiley & Sons, 1985 , 653-666.
27. Jacque Line I.K., **Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York : John Wiley & Sons, 1990, 350-357, 1244-1261.
28. Leonard, I.N., and Charles, A.H., "Resin Manufacture and Properties." **Encyclopedia of PVC**. Vol. 1, 2nd ed. New York : Marcel Dekker, 1986, 309-341.
29. Roger L.C., Norman C.B., and Kenneth T.G., **Polymer Durability Degradation, Stabilization, and Life time Prediction**. Wanshington, DC : American Chemical Society, 1996, 651-681.
30. Mark A., **Polymer Science Dictionary**. 2nd ed. New York : Champman & Hall, 1992, 425.
31. Folkes, M.J., and Hope, P.S., **Polymer Blends and Alloys**. London : Chapman & Hall, 1993, 75-81, 163-165.
32. Pual, D.R., and Bucknall, C.B., "Formulation.", **Polymer Blends**. Vol. 1 New York : John Wiley & Sons, 2000), 502-591.
33. Halim, H.S., Mohamed, A.B., and Ali, M.G., **Handbook of Polymer Degradation**. New York : Marcel Dekker, , 95-122.
34. Loutcheva, M.K., proietto, M., Jilov, N., and La Mantia, F.P., "Recycling of High Density Polyethylene Containers." **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 57 (1997) : 77-81.
35. Radu, S., Silviu, J., and Znjiro, O., 1998, "Chemiluminescence Study on the Oxidation of Several Polyolefins - I. Thermal-induced Degradation of Additive-Free Polyolefins." **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 60 (1998) : 377-383.
36. Jin, W.P., Sea, C.O., Hae, P.L., Hee, T.K., and Kyong, O.Y., "A Kinetic Analysis of Thermal Degradation of Polymers Using a Dynamic Method." **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 67 (2000) : 535-540.

37. Moss S., and Zwifel H., **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 25 (1989) : 217-245.
38. Andersson, T., Berit, S., and Bength, W., "Degradation of Polyethylene During Extrusion.II. Degradation of Low-Density Polyethylene, Linear-Density Polyethylene, and High-Density Polyethylene in Film Extrusion." **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 91 (2004) : 1525-1537.
39. Sakata, Y., Uddin, M.A., Koizumi, K., and Murata, K., "Thermal Degradation of Polyethylene Mixed with Poly(vinyl chloride) and Poly(ethylene terephthalate)." **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 53 (1996) : 111-117.
40. Minsker, K.S., "Unusual Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride) in PVC-PE Blends." **Polymer Science Series B**, Vol. 42 (2000) : 44-47.
41. Starnes, Jr., W.H., "Structural and Mechanistic Aspects of the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride)." **Progress in Polymer Science**, Vol. 27 (2002) : 2133-2170.
42. Pospisil J., Horak, Z., Nespurek, S., and Kuroda, S., "Degradation and Ageing of Polymer Blends I. Thermomechanical and Thermal Degradation." **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 65 (1999) : 405-414.
43. Chengwei, X., Zhengping, F., and Jianhua, Z., "Study on Phase Dispersion-Crosslinking Synergism in Binary Blends of Poly(vinyl chloride) with Low Density Polyethylene." **Polymer**, Vol. 38 (1997) : 155-158.
44. Guowei, M., Zhenging, F., and Chengwei, X., "Phase Dispersion-Crosslinking Synergism in Binary Blends of Poly(vinyl chloride) with Low-Density Polyethylene : Entrapping Phenomenon in PVC/LDPE/DCP Blend." **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 88 (2003) : 296-1303.
45. He, P., Huang, Xiao, H.W., Huang, S., and Cheng, S., "A Study on PVC/LLDPE blends with solid-state chlorinated polyethylene as compatibilizer." **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 64 (1997) : 2535-2541.
46. Qing-Ye, Z., Bang-Hua, Z., Mou-Dao, S., and Bing-Lin, H., "Compattibilizing effect of Poly(Hydrogenated butadiene-methyl methacrylate)copolymer for PVC/LLDPE blends." **European Polymer Journal**, Vol. 32 (1996) :114-1150.

47. American Society for Testing and Materials, "ASTM D638 : Tensile Properties of Plastics." **In 1999 Annual Book of ASTM Standards.** Vol. 08.01 ASTM, Philadelphia, 1999, 46-58.
48. American Society for Testing and Materials, "ASTM D638 : Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials." **In 1997 Annual Book of ASTM Standards.** Vol. 08.01 ASTM, Philadelphia, 1997, 1-20.
49. American Society for Testing and Materials, "ASTM D2240 : Rubber Property Durometer Hardness." **In 1990 Annual Book of ASTM Standards.** Vol. 08.02 ASTM, Philadelphia, 1990, 388-391.
50. วิชัย วัชรระกุล, โกศลย์ คุณสำราญ, พิเชษฐ วิริยะจิตรา, สุรัชย์ นิยมจิรวัฒน์ และอภิชาติ สุขสำราญ, การประยุกต์สเปกโตรสโคปีในเคมีอินทรีย์.คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร, 54-153, 154-225.
51. สุนิพนธ์ ภูมิมางกูร, 2527, คาร์บอน-13 NMR สเปกโตรสโคปี. คณะเภสัชศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 1-11.
52. Brandrup, J. and Immergut, E.H., **Polymer Handbook.** 3rd ed. New York : John Wiley, 1989, II-475.
53. Rosa, M., Jin, Y., Christian, R., and Cornelia, V., "Vacuum Pyrolysis of PVC I. Kinetic Study." **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 64 (1999) : 127-144.
54. Geoffrey, M.A., "Kinetic and Chemical Studies of Polymer Cross-linking using Thermal Gravimetry and Hyphenated Methods Degradation of Polyvinylchloride." **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 64 (1999) : 353-357.
55. Zarrage, A., Munoz, M.E., Pena, J.J., and Santamaria, A., "The role of a dechlorinated PVC as compatibiliser forPVC/polyethylene blends." **Polymer Bulletin**, Vol. 48 (2002) : 283-290.
56. El-Taweel, S.H., Hohne G.W.H., Mansour, A.A., Stoll, B., and Seliger, H., "Glass Transition and the Rigid Amorphous Phase in Semicrystalline Blends of Bacterial Polyhydroxybutyrate PHB with Low Molecular Mass Atactic R, S-PHB-diol." **Polymer**, Vol. 45 (2004) : 938-992.
57. Agnieszka I., Danuta S., Patrice R., Janusz K., Henryk J', Zbigniew M., and Adam P., "Synthesis, Characterization and Optical Properties of Oligoketanils Containing Carbon-Carbon Double Bond in The Main Chain." **Synthetic Metals**, Vol. 143 (2004) : 331-339.

58. Van Krevelen, D.W., **Properties of polymer**. New York : Elsevier, 1997, 227-241.
59. Monica Diaz F., Barbosa Silvia E', Numa Capiati J., "Improvement of Mechanical Properties for PP/PS Blends by in situ Compatibilization." **Polymer**, Vol. 46 (2005) : 6096-6101.
60. The SpecialChem for Polymer Additives and Colors., **Functional Ethylene Copolymer** [Online], accessed 15 April 2006. Available from http://www.specialchem4polymers.com/tc/Functional-Ethylene-Copolymers-Impact-Modifiers/index.aspx?id=Basic_mechanism
61. Xu, M.X., Tian-Jing, X., Zeng-min, Z., and Akihiko, T., "Effect of Interfacial Tension on The Formation of The Gradient Morphology in Polymer Blends." **Journal of Colloid and interface science**, Vol. 206 (1998) : 189-194.
62. Guangfeng, W., junfeng, Z., Haitao, S., and Huixuan, Z., "The Influence of Core-Shell Structured Modifiers on The Toughness of Poly(vinyl chloride)." **European Polymer Journal**, Vol. 40 (2004) : 2451-2456.
63. Charles, B.A., **Polymer Toughening**. New York : Marcel Dekker, Inc., 1996, 199-208, 220-221.
64. ชลธิชา นุ่มหอม, **โพลีเมอร์**. กรุงเทพมหานคร : พรศิวิการพิมพ์, 2538, 1-82, 125-154.
65. Gachter, R., and Muller, H., **Plastics Additives**. 2nd ed. New York : Hanser Publishers, 1987, 1-40, 193-246.

ภาคผนวก ก.
แม่พิมพ์สำหรับขึ้นรูปชิ้นงานเป็นแผ่น



Silpakorn University	DRW.	DATE	APP.	DES.	TITLE		
	ONUMA	19/6/4			MOLD		
		8					
					MATERIAL	PVC/PE BLENDS	
	PART NAME		MOLD		SCALE	1:2	A4
	DRAWING NO.		001		Page 1 of 1		

ภาคผนวก ข.

กลไกการทำงานของสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อน (Heat stabilizer) ของ PVC และ PE

กลไกการทำงานของสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อน (Heat stabilizer) ของ PVC และ PE [65]

ข-1 สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนที่ใช้ใน PVC

ข-1.1 กลไกการทำงานของสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนที่ใช้ใน PVC
สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ

ข-1.1.1 แบบป้องกัน (Preventive function)

โดยเข้าไปดูดซับ HCl (Absorption of HCl) หรือ เข้าไปกำจัดจุดเริ่มต้นของการสลายตัว (Elimination of initiation sites) หรือ เข้าไปป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอัตโนมัติ (Prevention of autooxidation)

ข-1.1.2 แบบยับยั้ง (Curative function)

โดยการเข้าไปทำลายเกลือคาร์เบเนียม (carbenium salts) ที่เกิดจากการสลายตัวของ PVC (destruction of carbenium salts) หรือ เข้าไปหยุดการเติบโตของพอลิอิน (polyene) ด้วยปฏิกิริยาการเติม (Addition to polyene)

ข-1.2 ชนิดของสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (Heat stabilizer) ของ PVC
มีหลายชนิดดังนี้

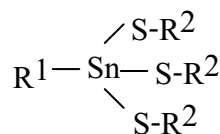
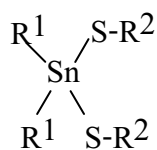
ข-1.2.1 Organotin stabilizer

Organotin stabilizer ที่นำมาใช้เป็นสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับ PVC มี 2 ชนิดคือ Organotin mercaptides (Sulfur-containing stabilizer) และ Organotin carboxylates (Sulfur-free stabilizer) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทั่วไปแสดงดังรูปที่ ข-1 และ ข-2

ข-1.2.1.1 Organotin mercaptides (Sulfur-containing stabilizer) เป็นสารที่ใช้กันอย่างแพร่หลายที่สุด เนื่องจากใช้ได้กับการขึ้นรูปทุกประเภท ซึ่งเหมาะกับการขึ้นรูป rigid PVC ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูปสูง มีกลไกการทำงานทั้งแบบป้องกันและยับยั้งการสลายตัวของ PVC

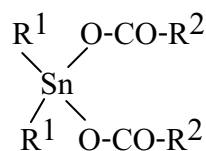
ข-1.2.1.2 Organotin carboxylates (Sulur-free stabilizer) สาร

ประเภทนี้เป็นอนุพันธ์ของ organotin ของกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic) เช่น maleic acid และเป็นสารที่ปราศจากกำมะถันซึ่งสามารถใช้ร่วมกับ สารยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอนุมูลอิสระ (Antioxidants) เช่น phenolic antioxidant ได้ แต่ไอที่ระเหยในขณะขึ้นรูปอาจทำให้เกิดอาการแพ้ได้ ซึ่งกลไกการทำงานของ organotin carboxylates จะเข้าไปยับยั้งการเกิดพอลิอิน (polyene)



R ¹	R ²
H ₃ C-	-CH ₂ -CO-O-alkyl
n-C ₄ H ₉ -	-CH ₂ -CH ₂ -CO-O-alkyl
n-C ₈ H ₁₇ -	-CH ₂ -CH ₂ -O-CO-alkyl
n-C ₁₈ H ₂₅ -	-akyl
alkyl-O-CO-CH ₂ -CH ₂ -	

รูปที่ ข-1 สูตรโครงสร้างทั่วไปของ Organotin mercaptides

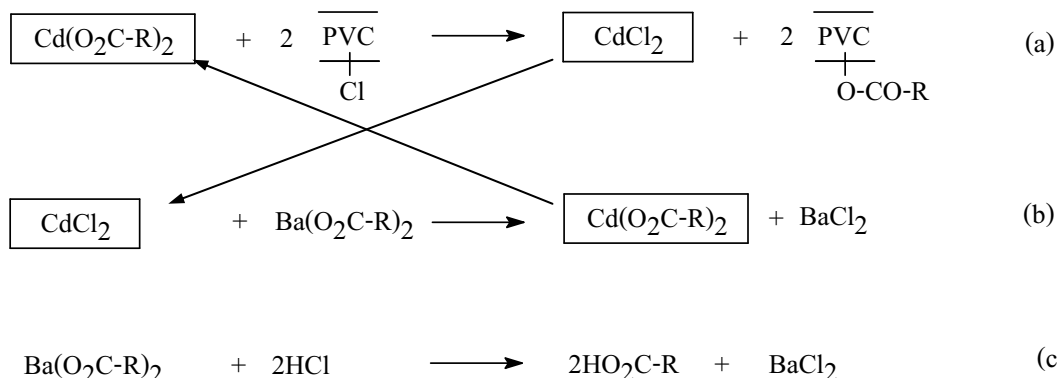


R ¹	R ²
n-C ₄ H ₉ -	-alkyl
n-C ₈ H ₁₇ -	-CH=CH-CO-O-alkyl

รูปที่ ข-2 สูตรโครงสร้างทั่วไปของ Organotin carboxylates

ข-1.2.2 Barium/cadmium stabilizers

คือสารประกอบผสมของ barium carboxylates และ cadmium carboxylates ซึ่งทำให้ PVC มีความเสถียรต่อความร้อนในระยะยาว โดยกรณี rigid PVC จะผสม cadmium สูงกว่า 10% ส่วนกรณี flexible PVC จะผสม cadmium ต่ำกว่า 10%



รูปที่ ข-3 การช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ด้วย Cd/Ba

ข-1.2.3 Barium/zinc และ cadmium/zinc stabilizers

เป็นสารผสมระหว่าง zinc carboxylates กับ barium หรือ calcium carboxylates โดยจะมีประสิทธิภาพดีขึ้นเมื่อเติม co-stabilizer พวก polyol, epoxidized fatty acid esters หรือ phosphates ลงไปด้วย ซึ่งจะชะลอการเกิดปฏิกิริยา dehydrochlorination จาก zinc chloride ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแทนที่คลอรีนอะตอม

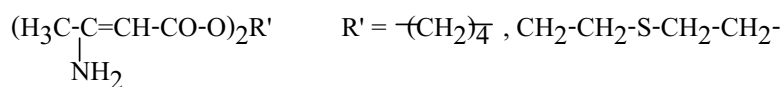
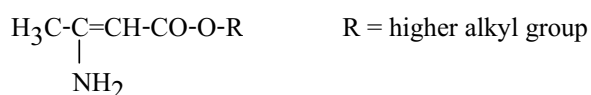
ข-1.2.4 Lead stabilizers

จะทำงานโดยการเข้าแทนที่คลอรีนอะตอม แต่ไม่จำเป็นต้องเติม co-stabilizer เหมือนใน Ba/Zn และ Ca/Zn stabilizers เนื่องจาก lead chloride ที่เกิดขึ้นไม่มีผลต่อประสิทธิภาพของ lead stabilizers มากนัก ดังนั้นจึงนิยมนำมาใช้ในการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ประเภทท่อต่างๆ ตัวอย่างที่สำคัญของ lead stabilizers คือ

- tribasic lead sulfate : $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- dibasic lead phosphite : $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
- dibasic lead phthalate : $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$
- dibasic stearate : $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC}_{17}\text{H}_{35})_2$
- normal lead stearate : $\text{Pb}(\text{OOC}_{17}\text{H}_{35})_2$
- dibasic lead carbonate : $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3$

ข-1.2.5 Metal stabilizers

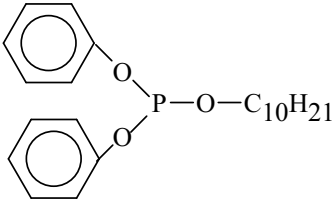
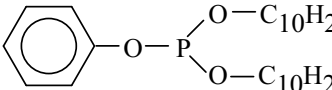
เป็นสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนที่ได้มาจากอนุพันธ์ของยูเรีย (urea) เช่น diphenylthiourea ซึ่งมีไนโตรเจนเป็นส่วนประกอบ แต่มีความเป็นเบสต่ำ ที่ใช้กันมากที่สุดคือ β -Aminocrotonates



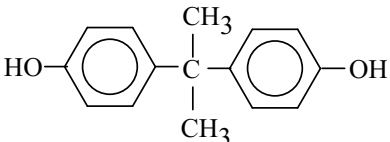
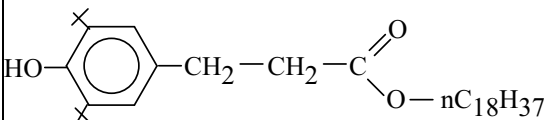
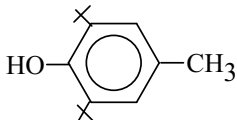
ข-1.2.6 Co-stabilizers

เป็นสารที่ไม่ได้ทำตัวเป็นสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนโดยตรง แต่เป็นตัวช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของระบบการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (stabilizer systems) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบของ phosphates (phosphorous acid), epoxy compounds (epoxy plasticizers), polyol, phenolic antioxidants และ stearylbenzoylmethane ดังแสดงในตารางที่ ข-1

ตารางที่ ข-1 โครงสร้างโมเลกุลและหน้าที่ของ Co-stabilizers

ชนิดของ Co-stabilizer	โครงสร้างโมเลกุล	หน้าที่
Organic phosphites	 Diphenyl-decylphosphite	นำไปใช้ร่วมกับระบบ barium/cadmium, barium/zinc และ calcium/zinc
	 Phenyl-didecylphosphite	
Epoxy compound	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{HC}}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}$ Epoxidized fatty acid esters	เป็น co-stabilizer ที่สำคัญที่สุด ซึ่งได้จาก epoxidized soybean oil และ epoxidized esters ของ oleic acid

ตารางที่ ข-1 โครงสร้างโมเลกุลและหน้าที่ของ Co-stabilizers (ต่อ)

ชนิดของ Co-stabilizer	โครงสร้างโมเลกุล	หน้าที่
Antioxidants	 Bis-phenol A	เป็นสารป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอัตโนมัติ (autooxidation)
	 Octadecyl 3(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionate	
	 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol (BHT)	

ข-1.3 ตัวอย่างกลไกการทำงาน

ข-1.3.1 แบบป้องกัน (Preventive function)

1. โดยเข้าไปดูดซับ HCl (Absorption of HCl) เพื่อป้องกันการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่าง HCl กับพอลิอิน กลายเป็น carbenium salts ซึ่งมีสีเข้ม ดังตารางที่ ข-2

2. เข้าไปกำจัดจุดเริ่มต้นของการสลายตัว (Elimination of initiation sites) ด้วยการกำจัด labile chloride atom โดยปฏิกิริยาการแทนที่หรือ เกิด isomerization (allyl transformation) ซึ่งจะช่วยยับยั้งการเกิดปฏิกิริยา dehydrochlorination ทำให้คลอรีนย้ายจากตำแหน่ง α position กับ proton ไปอยู่ในตำแหน่ง β position กับ proton ทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยา dehydrochlorination ต่อไปได้ ดังตารางที่ ข-3

3. เข้าไปป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอัตโนมัติ (Prevention of autooxidation) เช่น organotin mercaptide เป็นสารประเภท secondary antioxidant เมื่อทำปฏิกิริยากับ hydroperoxide จะสลายตัวกลายเป็นแอลกอฮอล์ (alcohol) แต่ถ้าเติม phenolic antioxidant ลงไปก็จะไปช่วยจับอนุมูลอิสระ (radical) ที่เกิดขึ้นได้ ดังตารางที่ ข-4

ตารางที่ ข-2 กลไกการทำงานของสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนแบบดูดซับ HCl

ชนิดของ Stabilizers	กลไกการทำงาน
Metal carboxylate	$ \begin{array}{c} \text{O-CO-C}_{17}\text{H}_{35} \\ \diagup \\ \text{Pb} \\ \diagdown \\ \text{O-CO-C}_{17}\text{H}_{35} \end{array} + \text{HCl} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O-CO-C}_{17}\text{H}_{35} \\ \diagup \\ \text{Pb} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} + \text{HO-CO-C}_{17}\text{H}_{35} $ (Metal carboxylate) $ \begin{array}{c} \text{O-CO-C}_{17}\text{H}_{35} \\ \diagup \\ \text{Pb} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} + \text{HCl} \longrightarrow \text{PbCl}_2 + \text{HO-CO-C}_{17}\text{H}_{35} $
Organotin mercaptides	$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C-CH}_2\text{-CO-O-isoC}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C-CH}_2\text{-CO-O-isoC}_8\text{H}_{17} \end{array} + \text{HCl} $ ↓ $ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{C-CH}_2\text{-CO-O-isoC}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{Cl} \end{array} + \text{HS-CH}_2\text{-CO-O-isoC}_8\text{H}_{17} $ ↓ + HCl $ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{Cl} \end{array} + \text{HS-CH}_2\text{-CO-O-isoC}_8\text{H}_{17} $

ตารางที่ ข-2 กลไกการทำงานของสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนแบบดูดซับ HCl (ต่อ)

ชนิดของ Stabilizers	กลไกการทำงาน
Epoxidized fatty acid ester	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{HC}}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17} + \text{HCl}$ $\downarrow$ $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_7-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{HC}}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}$

ตารางที่ ข-3 กลไกการทำงานของสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนแบบกำจัด
จุดเริ่มต้นของการสลายตัว (Elimination of initiation sites)

ปฏิกิริยา	กลไกการทำงาน
การเข้าแทนที่	
การเกิด isomerization	

ตารางที่ ข-4 กลไกการทำงานของสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนแบบเข้าไปป้องกัน
การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอัตโนมัติ (Prevention of autooxidation)

ชนิดของ Stabilizers	กลไกการทำงาน
Organotin mercaptide	$ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{S-CH}_2\text{-CO-O-isoC}_8\text{H}_{17} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{S-CH}_2\text{-CO-O-isoC}_8\text{H}_{17} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO-O-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $ ↓ $ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Sn} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_4\text{H}_9 \quad \text{=O} \end{array} + (\text{isoC}_8\text{H}_{17}\text{-O-CO-CH}_2\text{-S})_2 + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $

ข-1.3.2 แบบยับยั้ง (Curative function)

1. โดยการเข้าไปทำลายเกลือคาร์เบเนียม (carbenium salts) ที่เกิดจากการสลายตัวของ PVC (destruction of carbenium salts) ด้วยการกำจัด HCl ที่เกาะอยู่บนเกลือคาร์เบเนียม ดังตารางที่ ข-5

2. เข้าไปหยุดการเติบโตของพอลิอิน (polyene) ด้วยปฏิกิริยาการเติมหมู่แทนที่ของ stabilizer ลงในส่วนหนึ่งของโครงสร้างพอลิอิน (Addition to polyene sequence) ดังตารางที่ ข-5

ตารางที่ ข-5 กลไกการทำงานของสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนแบบยับยั้ง (Curative function)

ปฏิกิริยา	กลไกการทำงาน
destruction of carbenium salts	$\text{—CH=HC—[CH=HC]}_n\text{CH=HC—} \xrightarrow{+\text{HCl}} \text{—CH=HC—[CH=HC]}_n\overset{\oplus}{\text{CH}}\text{—H}_2\text{C} \overset{\ominus}{\text{Cl}}$ $\updownarrow$ $\overset{\oplus}{\text{CH}}\text{—HC—[CH=HC]}_n\overset{\ominus}{\text{Cl}}$ polyene ที่ถูก HCl (carbenium salt) เกาะอยู่จะมีสีเข้ม
	$\text{—CH=HC—[CH=HC]}_n\overset{\oplus}{\text{CH}}\text{—CH}_2 \overset{\ominus}{\text{Cl}} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{—CH=HC—[CH=HC]}_n\overset{\oplus}{\text{CH}}\text{=HC}$ $\overset{\oplus}{\text{CH}}\text{—HC—[CH=HC]}_n\text{CH—CH}_2\text{—} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{—CH=HC—[CH=HC]}_n\overset{\oplus}{\text{CH}}\text{=HC}$ กำจัด HCl ที่เกาะอยู่บน polyene ออก เป็นการทำลาย carbenium salt
Addition to polyene sequene	$\text{isoC}_8\text{H}_{17}\text{—O—CO—CH}_2\text{—SH} + \text{—CH=CH—CH=CH—CH=CH—} \xrightarrow{\text{mercapto compound}}$ $\text{—CH—CH=CH—CH=CH—CH—} \downarrow$ $\text{S—CH}_2\text{—CO=O—isoC}_8\text{H}_{17}$
	$\begin{array}{ccc} \text{HC—CH} & & \text{HC—CH} \\ \text{—CH} & \text{HC—} & \text{—CH} & \text{HC—} \\ \text{HC—CH} & & \text{HC—CH} \\ \text{C}_4\text{H}_9\text{O—O—CO} & \text{OC—O—Sn—} & \text{C}_4\text{H}_9\text{—O} & \text{O—Sn—} \end{array} \xrightarrow{\text{maleic acid}}$

ข-2 กลไกการทำงานของ Stabilizer ที่ใช้ใน PE

ข-2.1 กลไกการทำงานของสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนที่ใช้ใน PE

สารที่ใช้ในการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PE มักถูกใส่ลงไปเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในขณะที่ PE ได้รับความร้อน (Thermooxidation) ซึ่งมักเป็นสารพวก antioxidant โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

ข-2.1.1 Primary antioxidant (chain terminating)

สารประกอบที่นิยมใช้เป็น primary antioxidant คือ Hindered phenols ซึ่งจะให้อนุมูลอิสระของ H เติมลงบนอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นในสายโซ่พอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน ซึ่งจะช่วยยับยั้งการเข้าทำปฏิกิริยาของออกซิเจนบนสายโซ่พอลิเมอร์ได้ดังสมการที่ ข-1

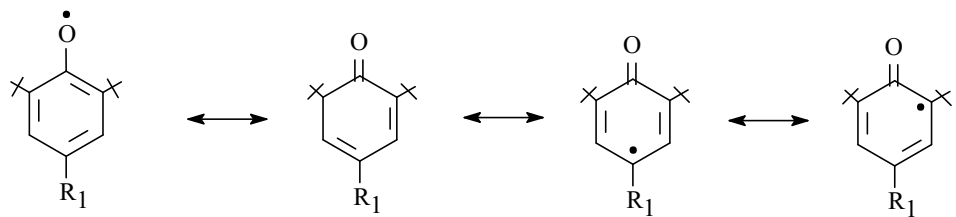
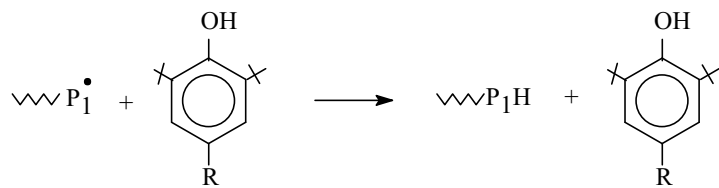


เมื่อ $P^\bullet$ คือ อนุมูลอิสระบนพอลิเมอร์ที่เกิดจากการเริ่มสลายตัวเมื่อได้รับความร้อน
 AH คือ Antioxidant

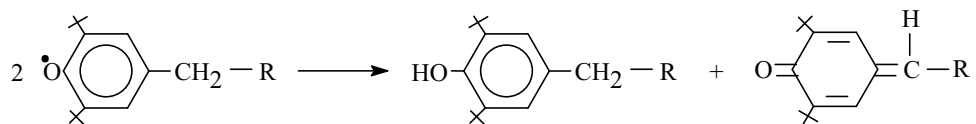
ซึ่งหลังจาก antioxidant ให้อนุมูลอิสระของ H กับพอลิเมอร์แล้ว อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นบน antioxidant ($A^\bullet$) จะเป็นสารที่มีความเสถียรสูงเนื่องจากเป็นสารที่มีหลาย resonance ดังตัวอย่างในสมการ ข-2 อย่างไรก็ตาม ในบางกรณีอนุมูลอิสระของ antioxidant อาจรวมกันเองได้สารที่มีความเสถียรสูง ดังสมการที่ ข-3

ข-2.1.2 Secondary antioxidant (peroxide decomposition)

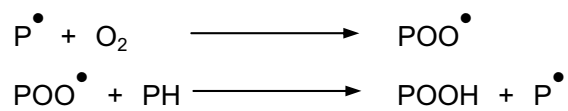
สารนี้เติมลงไปทำลาย hydroperoxide ที่เกิดจากพอลิเมอร์มีการเสื่อมสภาพเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันและป้องกันการเกิดเป็น alkoxy และ hydroxy radical ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไปอีกอย่างต่อเนื่อง โดยการเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันแสดงดังสมการที่ ข-4 และกลไกการทำงานของ antioxidant แสดงดังสมการที่ ข-5 โดยสารที่มักนำมาใช้เป็น Secondary antioxidant คือ สารประกอบพวก trivalent phosphorous, divalent sulfur containing และสารประกอบพวก organophosphate และ triester



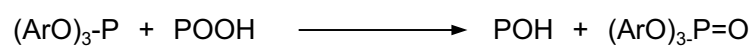
สมการ ข-2 เรโซแนนซ์ของ phenoxy radical (A resonance stabilized Phenoxy Radical)



สมการที่ ข-3



สมการที่ ข-4



สมการที่ ข-5

เมื่อ $(\text{ArO})_3\text{P}$ คือ Secondary antioxidant

ข-2.2 ชนิดของสารที่ใช้เป็นสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (Heat stabilizer) ของ PE แต่ละหลายชนิดมีดังนี้

ข-2.2.1 สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (Heat stabilizer) ของ HDPE

สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ HDPE มีค่อนข้างน้อย เนื่องจาก HDPE มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันน้อยมาก เมื่อเทียบกับพอลิโพรพิลีน (polypropylene) อุณหภูมิที่ใช้ในการผลิต HDPE อยู่ในช่วง 180-280°C ซึ่งมักจะเติมสารประกอบพวก phenolic antioxidants (primary antioxidant) ลงไปเพื่อเพิ่มเสถียรภาพต่อความร้อนที่เวลานาน (long-term heat stability) ได้ ซึ่งความเข้มข้นที่ใช้มักอยู่ในช่วง 0.03 -0.5% และมักใช้ร่วมกับ phosphates หรือ phosphonites (secondary antioxidant) เพื่อช่วยให้มีประสิทธิภาพดีขึ้น ซึ่งความเข้มข้นที่ใช้มักอยู่ในช่วง 0.05 -0.2%

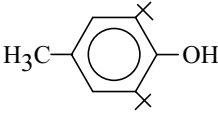
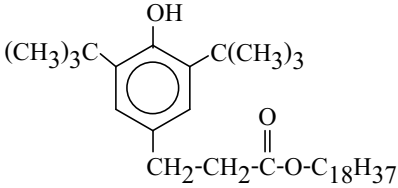
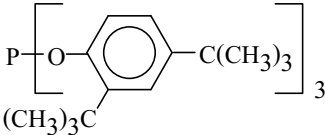
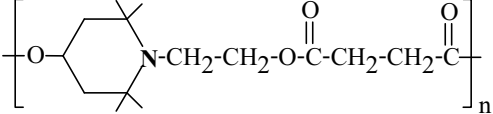
ข-2.2.2 สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (Heat stabilizer) ของ LLDPE

LLDPE เป็น PE ที่มีความสำคัญมากขึ้นในระยะหลัง เริ่มที่จะเข้ามาแทนที่ LDPE เนื่องจากมีสมบัติดีกว่า มักใช้ในอุตสาหกรรมทำฟิล์ม และผสมกับ LDPE เพื่อปรับปรุงสมบัติให้ดีขึ้น โดยพบว่า phenolic antioxidation สามารถใช้เป็นสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนระยะยาว (long term heat stabilizer) ที่ดี และเป็น processing stability ที่ดีด้วย อย่างไรก็ตามพบว่าประสิทธิภาพจะดีขึ้นถ้าใช้ระบบผสมของ phenolic antioxidation ด้วยความเข้มข้นประมาณ 0.01-0.03% กับสารพวก phosphates หรือ phosphonites ด้วยความเข้มข้นประมาณ 0.04-0.08% นอกจากนี้ยังใช้สารจำพวก sterically hindered amines เช่น HALS-2, HALS-3 ร่วมในระบบด้วยประมาณ 0.05% ในกรณีที่ต้องใช้เป็น long term heat stabilizer

ข-2.2.3 สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (Heat stabilizer) ของ LDPE

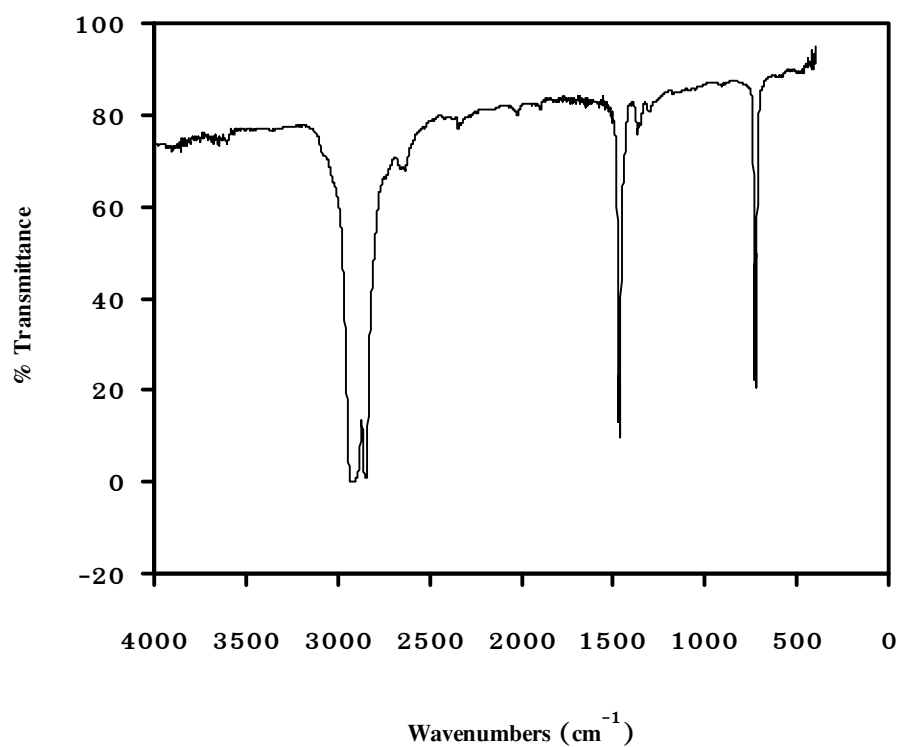
ประมาณ 70% ของ LDPE จะใช้ทำเป็นฟิล์ม เช่นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ ในบางกระบวนการผลิตไม่จำเป็นต้องเติม antioxidant เพราะใช้อุณหภูมิในการผลิตไม่สูงมาก อย่างไรก็ตามการสะสมความร้อนในบางจุดของกระบวนการผลิต อาจทำให้ LDPE สลายตัวได้ นอกจากนั้นปัญหาที่เกิดจากการขึ้นรูปเป็นฟิล์ม คือ การเกิดเจล หรือที่เรียกว่า arrow head หรือ fish eyes อาจทำให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล (crosslinking) หรือ กิ่งสาขายาว (long chain branchin) บนสายโซ่ LDPE ซึ่งส่งผลให้เกิด thermooxidation ได้ง่าย จึงมีการเติมสารพวก phenolic antioxidant ลงไปด้วยความเข้มข้นประมาณ 0.01-0.03%

ตารางที่ ข-6 ตัวอย่างและสูตรโครงสร้างของ Antioxidant ที่ใช้กับ PE

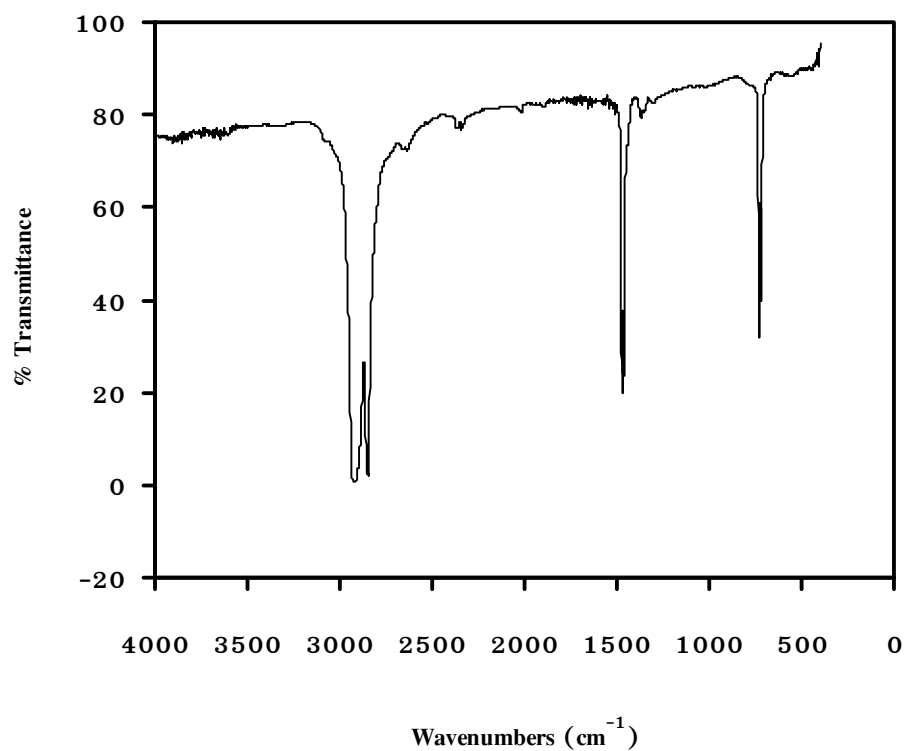
Stabilizer	สูตรโครงสร้าง
Phenolic antioxidant	 2,6-Ditert.butyl-p-cresol (butylated hydroxy toluene, BHT)
Hydroxyphenylpropionates	 AO-3
Phosphites and phosphonites	 P-1
Sterically hindered amines	 HALS-2

ภาคผนวก ค.

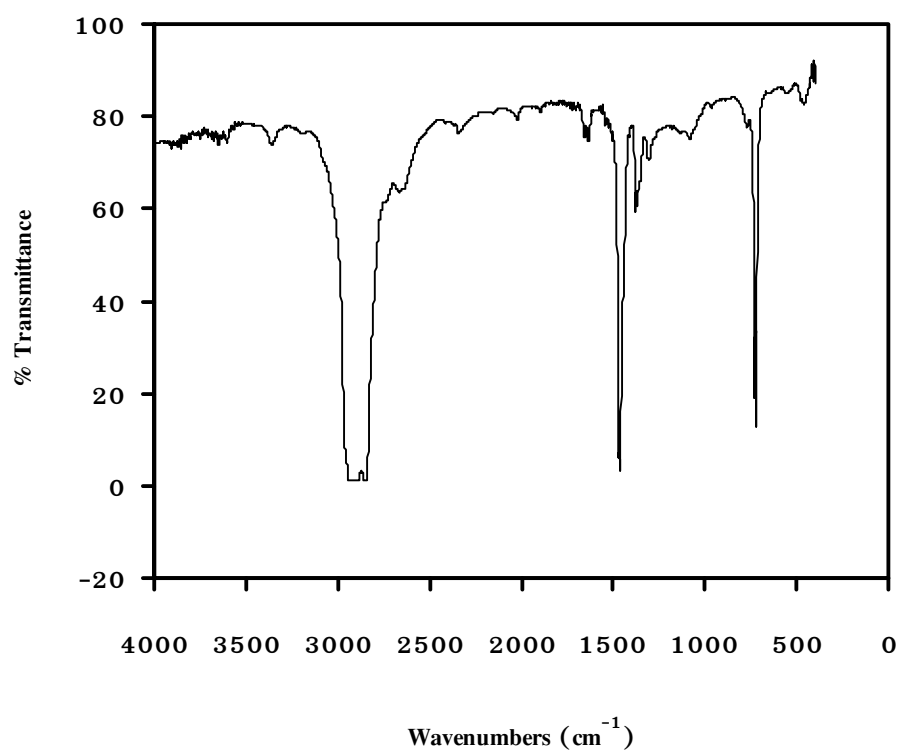
Infrared spectrum ของ PE ที่ผ่านกระบวนการอัดรีด 1 รอบ



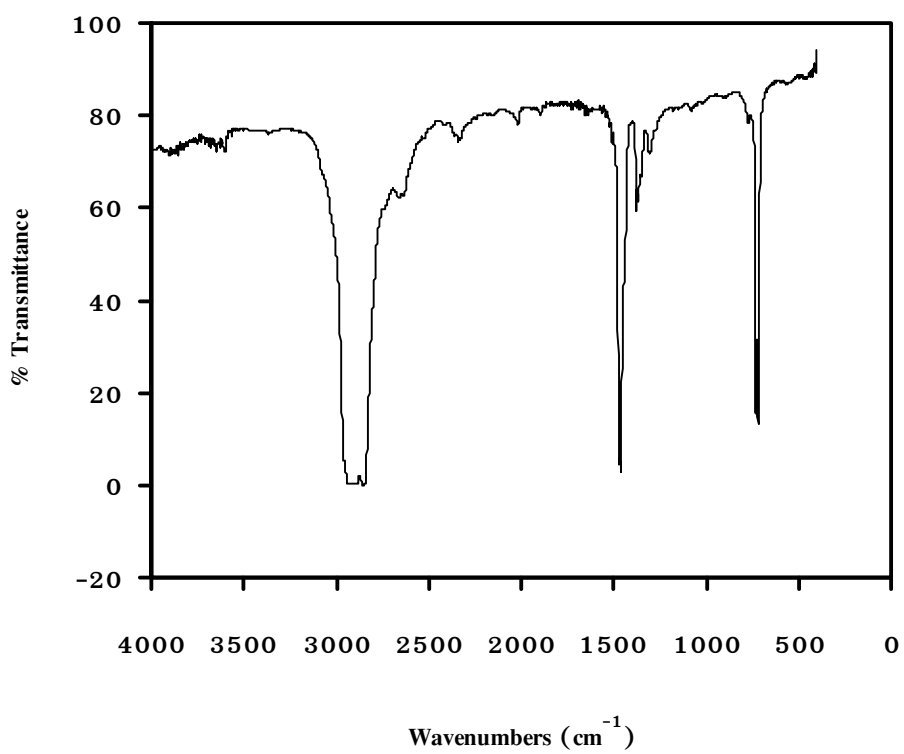
รูปที่ ค.1 Infrared spectrum ของ HDPE (MFI = 5g/10min) ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ



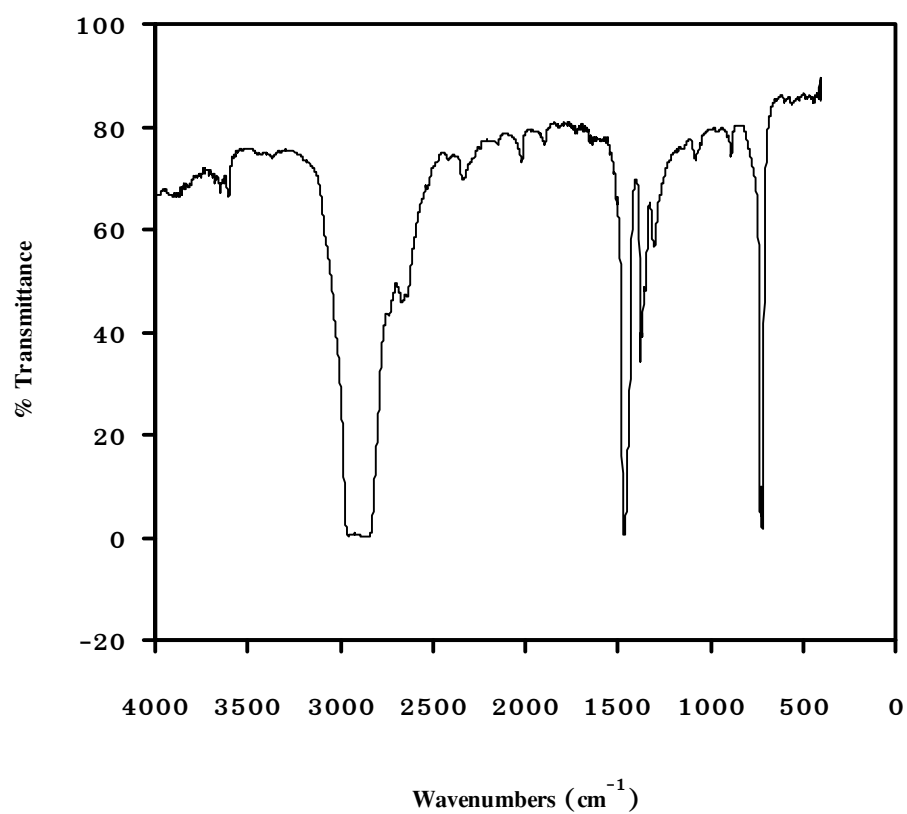
รูปที่ ค.2 Infrared spectrum ของ HDPE (MFI = 20g/10min) ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ



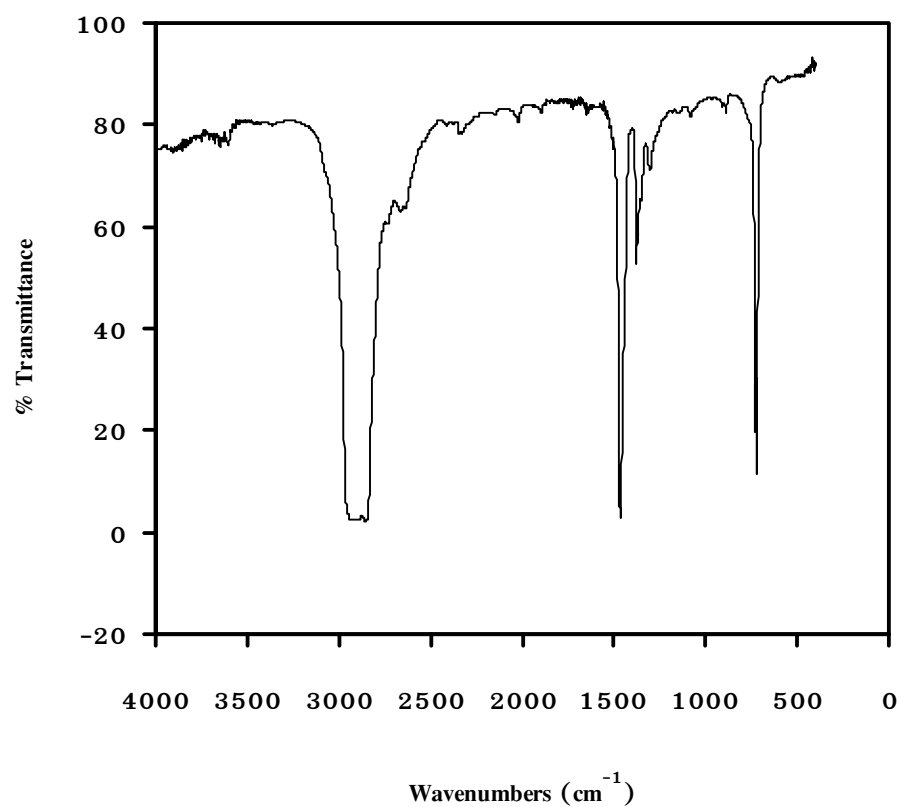
รูปที่ ค.3 Infrared spectrum ของ LLDPE (MFI = 5g/10min) ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ



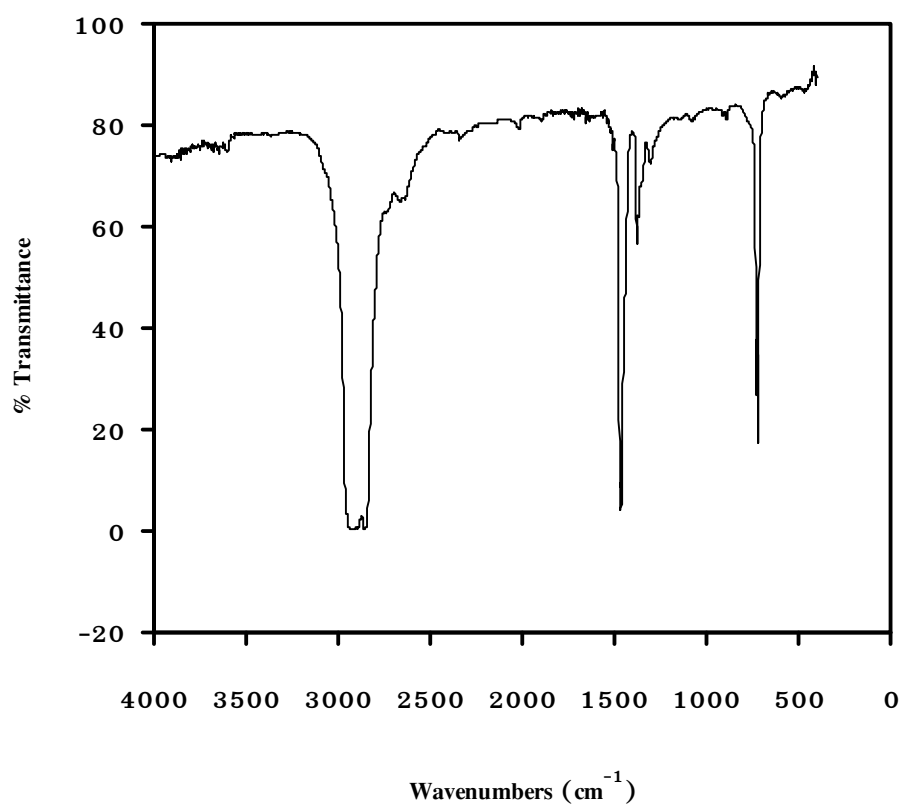
รูปที่ ค.4 Infrared spectrum ของ LLDPE (MFI = 20g/10min) ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ



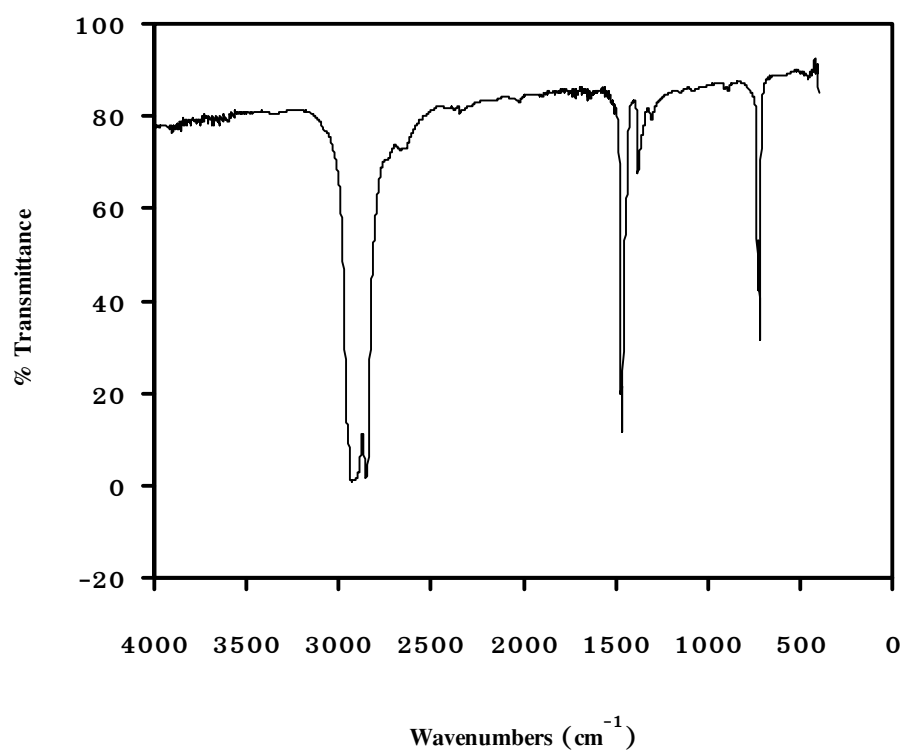
รูปที่ ค.5 Infrared spectrum ของ LDPE (MFI = 5g/10min) ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ



รูปที่ ค.6 Infrared spectrum ของ LDPE (MFI = 8g/10min) ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ



รูปที่ ค.7 Infrared spectrum ของ LDPE (MFI = 20g/10min) ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ



รูปที่ ค.8 Infrared spectrum ของ LDPE (MFI = 43g/10min) ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ

ภาคผนวก ง.

รูปการละลายของพอลิเมอร์ผสมในตัวทำละลาย THF



รูปที่ ง.1 การละลายของ PVC/HDPE (MFI = 5g/10min) ในตัวทำละลาย THF ซึ่งผสม HDPE จำนวน (a) 0 phr, (b) 5 phr, (c) 10 phr, (d) 15 phr, (e) 20 phr, (f) 25 phr และ (g) 30 phr



รูปที่ ง.2 การละลายของ PVC/HDPE (MFI = 20g/10min) ในตัวทำละลาย THF ซึ่งผสม HDPE จำนวน (a) 0 phr, (b) 5 phr, (c) 10 phr, (d) 15 phr, (e) 20 phr, (f) 25 phr และ (g) 30 phr



รูปที่ ๓.๓ การละลายของ PVC/LLDPE (MFI = 5g/10min) ในตัวทำละลาย THF ซึ่งผสม LLDPE จำนวน (a) 0 phr, (b) 5 phr, (c) 10 phr, (d) 15 phr, (e) 20 phr, (f) 25 phr และ (g) 30 phr



รูปที่ ๓.๔ การละลายของ PVC/LLDPE (MFI = 20g/10min) ในตัวทำละลาย THF ซึ่งผสม LLDPE จำนวน (a) 0 phr, (b) 5 phr, (c) 10 phr, (d) 15 phr, (e) 20 phr, (f) 25 phr และ (g) 30 phr



รูปที่ ๕.๕ การละลายของ PVC/LDPE (MFI = 5g/10min) ในตัวทำละลาย THF ซึ่งผสม LDPE จำนวน (a) 0 phr, (b) 5 phr, (c) 10 phr, (d) 15 phr, (e) 20 phr, (f) 25 phr และ (g) 30 phr



รูปที่ ๕.๖ การละลายของ PVC/LDPE (MFI = 20g/10min) ในตัวทำละลาย THF ซึ่งผสม LDPE จำนวน (a) 0 phr, (b) 5 phr, (c) 10 phr, (d) 15 phr, (e) 20 phr, (f) 25 phr และ (g) 30 phr

ตอนที่2

ผลของสภาวะที่ใช้ในกระบวนการอัดรีดที่มีต่อโครงสร้างที่
เปลี่ยนแปลงของพอลิไวนิลคลอไรด์ในพอลิเมอร์ผสมแบบ
หลอม

**EFFECT OF REPEATED EXTRUSION CONDITION ON THE
STRUCTURE CHANGES OF PVC IN PVC/PE MELT BLENDS**

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันวัสดุประเภทพลาสติกได้เข้ามามีบทบาทในการดำเนินชีวิตของคนเรามากขึ้น เช่นในรูปแบบบรรจุภัณฑ์ วัสดุก่อสร้าง ผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ เป็นต้น โดยสมบัติเด่นของวัสดุพลาสติกก็คือ น้ำหนักเบา สามารถขึ้นรูปที่ซับซ้อนได้ง่าย มีสมบัติเชิงกลที่ดี และมีราคาถูก

พอลิไวนิลคลอไรด์จัดเป็นพลาสติกชนิดหนึ่งที่ได้ใช้งานกันอย่างกว้างขวาง ส่งผลให้เกิดปัญหาเรื่องขยะพลาสติกเพิ่มขึ้นซึ่งมีผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมเป็นปัญหาที่สำคัญปัญหาหนึ่ง การแก้ปัญหาของขยะพลาสติกดังกล่าวไม่เหมาะสมที่จะกำจัดด้วยวิธีทั่วไป เช่นการฝังกลบ หรือนำไปเผา เนื่องจากจะก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมได้ การนำเอาพลาสติกดังกล่าวกลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ (Recycling) จึงเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่มีความสนใจ

การนำเอาขยะพอลิไวนิลคลอไรด์กลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่มักจะพบกับปัญหาการปนเปื้อนของฉลากพลาสติก กระดาษ และหมึกพิมพ์ ซึ่งสามารถส่งผลกระทบต่อสมบัติของพลาสติก หลังกระบวนการหลอมขึ้นรูปใหม่ได้ ในกรณีของพอลิไวนิลคลอไรด์ก็พบว่ามี การปนเปื้อนของฉลากของผลิตภัณฑ์ประเภทฟิล์มพลาสติกพอลิเอทิลีนเสมอซึ่งกำจัดออกได้ไม่ถนัดนัก Thongpin, C และคณะ [1] ได้ทำการศึกษากลไกการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์ในพอลิเมอร์ผสม โดยทำการผสมแบบหลอมผ่านเครื่องอัดรีด 1 รอบพบว่า การผสมพอลิเอทิลีนจำนวนเล็กน้อย (5 phr) ลงในพอลิไวนิลคลอไรด์ จะส่งผลให้อุณหภูมิสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิกลาสรานสีขึ้นและค่าดัชนีพอลิเอทิลีนของพอลิไวนิลคลอไรด์ลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระ อย่างไรก็ตามการเติมพอลิเอทิลีนลงไปผสมในพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยปริมาณมากกว่า 5 phr จะส่งผลให้พอลิไวนิลคลอไรด์กลับมาสลายตัวได้ง่ายขึ้น เนื่องจากที่อนุมูลอิสระของพอลิเอทิลีนที่เกิดจากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระเข้าแย่งใช้สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยการผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง จะสามารถสังเกตพฤติกรรม การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อน และโครงสร้างโมเลกุลของพอลิไวนิลคลอไรด์ ได้ชัดเจนที่สุด

ดังนั้น งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ที่จะขยายผลการศึกษาถึงอิทธิพลของปริมาณ น้ำหนักโมเลกุล และชนิดของพอลิเอทิลีนในพอลิเมอร์ผสมโดยพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นองค์ประกอบหลักและพอลิเอทิลีนเป็นองค์ประกอบรอง ในงานวิจัยนี้จะศึกษาอุณหภูมิ และความเร็วรอบของเครื่องอัดรีดที่ใช้ในกระบวนการขึ้นรูปซ้ำ ซึ่งผลการทดลองที่จะได้รับอาจจะสามารถนำมาใช้เป็นแนวทางในการประเมินความเป็นไปได้ของพฤติกรรมทางความร้อน นอกจากนี้ยังศึกษากลไกการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์และพอลิเอทิลีนที่เกิดขึ้น เมื่อผ่านเครื่องอัดรีดจำนวน 5 รอบ และสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์พอลิไวนิลคลอไรด์ผสมกับพอลิเอทิลีนที่ได้จากการนำมาหลอมขึ้นรูปใหม่

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาอิทธิพลของ ดัชนีการไหล และชนิดของพอลิเอทรีลีนในพอลิเมอร์ผสม เมื่อพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นองค์ประกอบหลักและพอลิเอทรีลีนเป็นองค์ประกอบรอง ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์

1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีด เมื่อพอลิเมอร์ผสมผ่านเครื่องอัดรีดจำนวน 5 รอบ โดยพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นองค์ประกอบหลักและพอลิเอทรีลีนเป็นองค์ประกอบรอง ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์

1.2.3 นำเสนอกลไกการสลายตัวที่เกิดขึ้นของพอลิไวนิลคลอไรด์ ที่มีส่วนผสมของพอลิเอทรีลีน โดยทำการผสมแบบหลอมเมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดจำนวน 5 รอบ

1.3 แนวคิดงานวิจัย

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ และความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีดเมื่อพอลิเมอร์ผสมผ่านกระบวนการอัดรีดจำนวน 5 รอบ และศึกษาอิทธิพลของดัชนีการไหล และชนิดของพอลิเอทรีลีนที่มีต่อสมบัติเชิงกลและความเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ เมื่อพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นองค์ประกอบหลักและมีพอลิเอทรีลีนเป็นองค์ประกอบรอง เพื่อนำเสนอกลไกการสลายตัวที่เกิดขึ้นของพอลิไวนิลคลอไรด์ และสมบัติเชิงกล ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสามารถแบ่งออกเป็น 4 ส่วนคือ ส่วนของการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ที่นำมาใช้การทดลอง ส่วนของการเตรียมสัดส่วนขององค์ประกอบต่างๆ ในพอลิเมอร์ผสม ส่วนของกระบวนการขึ้นรูป และส่วนของการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสม

1.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ที่นำมาใช้ในงานวิจัย

ในส่วนนี้จะทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิไวนิลคลอไรด์และพอลิเอทรีลีนเกรดต่างๆ ในด้านของดัชนีการไหลก่อนที่จะนำพอลิเมอร์ดังกล่าวไปผ่านกระบวนการขึ้นรูป เพื่อนำข้อมูลที่ได้ไปใช้เปรียบเทียบกับสมบัติพอลิเมอร์ผสมที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการขึ้นรูป

1.3.2 การเตรียมสัดส่วนขององค์ประกอบต่างๆ ในพอลิเมอร์ผสม

งานวิจัยนี้จะทำการผสมพอลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนในการผสม และมีองค์ประกอบในพอลิเมอร์ผสมแตกต่างกัน 5 กรณี ดังนี้

1.3.2.1 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณ ดัชนีการไหลของพอลิเอทรีลีนที่แตกต่างกัน ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ในพอลิเมอร์ผสม เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีด 5 รอบ

1.3.2.2 ศึกษาสภาวะที่เหมาะสม ของเครื่องอัดรีดในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลคลอไรด์และพอลิเอทรีลีน โดยตัวแปรที่จะทำการศึกษามีดังนี้

1.3.2.5.1 อิทธิพลของความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีด

1.3.2.5.2 อิทธิพลของอุณหภูมิของเครื่องอัดรีด

1.3.2.3 ศึกษาอิทธิพลจากสถาปัตยกรรมเชิงโครงสร้างของพอลิเอทิลีนที่แตกต่างกันในพอลิเมอร์ผสม โดยงานวิจัยนี้ใช้พอลิเอทิลีนที่มีความแตกต่างปริมาณของกิ่งก้านจำนวน 2 ชนิด คือ พอลิเอทิลีน ความหนาแน่นสูง (HDPE) และ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ในพอลิเมอร์ผสม เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีด 5 รอบ

1.3.3 กระบวนการขึ้นรูป

การขึ้นรูปชิ้นงานตัวอย่างสามารถทำได้โดยการนำเม็ดพลาสติกในแต่ละสูตรข้างต้นมาผสมกันด้วยเครื่อง High speed mixer ให้เกิดการกระจายตัวของแต่ละองค์ประกอบเข้าหากันก่อน จากนั้นจึงนำของผสมดังกล่าวไปผสมให้มีความเข้ากันของแต่ละองค์ประกอบมากขึ้นด้วยเครื่อง Twin-screw extruder แล้วนำคอมปาวด์ที่ได้เข้าเครื่อง Two roll mill และใช้ Compression molding อัดขึ้นรูปชิ้นงานตัวอย่าง

1.3.4 การวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสม

คอมปาวด์ตัวอย่างที่ได้จากเครื่อง Twin screw extruder จะถูกนำมาวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

TGA เพื่อศึกษาถึงอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม

FTIR เพื่อศึกษาปริมาณของพอลิเอทิลีนในชิ้นงานตัวอย่าง

ชิ้นงานตัวอย่างที่ได้จากเครื่อง Compression molding จะถูกนำมาวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิคต่างๆ ดังนี้

Tensile-test ศึกษาหาค่าความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม

Impact-test ศึกษาหาค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม

Yellowness (b*) เพื่อใช้ดูการเปลี่ยนแปลงของสีชิ้นงานตัวอย่าง

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพเชิงความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ ในพอลิเมอร์ผสมของพอลิไวนิลคลอไรด์และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำและสูง มี 3 กรณี ดังนี้

1.4.1 ศึกษาอิทธิพลจากดัชนีการไหลของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม โดยใช้ LDPE ซึ่งมีค่าดัชนีการไหลที่ 5, 20 และ 43 g / 10 min

1.4.2 ศึกษาอิทธิพลจากปริมาณของพอลิเอทิลีนในการผสมที่แตกต่างกันในพอลิเมอร์ผสม กรณีนี้ใช้สัดส่วนของพอลิเอทิลีนในพอลิเมอร์ผสมที่ 5 phr, 15 phr และ 25 phr เท่านั้น

1.4.3 ศึกษาอิทธิพลของความเร็รรอบสกรูของเครื่องอัดรีด กรณีนี้จะทำการผสมพอลิไวนิลคลอไรด์และพอลิเอทิลีน โดยความเร็รรอบสกรูของเครื่องอัดรีด 100 rpm และ 40 rpm

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับและการประยุกต์ใช้

1.5.1 สามารถประเมินพฤติกรรมทางความร้อน สมบัติเชิงกล และทราบกลไกการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์ในพอลิเมอร์ผสมที่มีพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นองค์ประกอบหลัก และพอลิเอทิลีนเป็นองค์ประกอบรอง

1.5.2 การนำพอลิไวนิลคลอไรด์และพอลิเอทิลีนมาหมุนเวียนใช้ใหม่เป็นการลดภาระการกำจัดขยะ อันจะก่อให้เกิดสภาวะแวดล้อมที่เป็นพิษ เช่น การเผาขยะโดยตรง เป็นต้น เนื่องจากการย่อยสลายของพอลิไวนิลคลอไรด์จะนำไปสู่การกระจายกระจายของไฮโดรเจนคลอไรด์ซึ่งเป็นกรดร้ายแรงมีอันตรายต่อสุขภาพ

บทที่ 2

เอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.1 กระบวนการนำ PVC กลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ [2,3]

พอลิไวนิลคลอไรด์ [Poly(vinyl chloride)] หรือที่เรียกกันว่า PVC เป็นพลาสติกชนิดหนึ่งที่เป็นวัตถุดิบสำคัญในอุตสาหกรรมแขนงต่างๆ เนื่องจาก PVC เป็นพลาสติกที่มีน้ำหนักเบา ไม่ติดไฟง่าย ทนทาน และยังสามารถผลิตผลิตภัณฑ์เพื่อให้ได้สมบัติที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งานได้อย่างหลากหลาย กล่าวคือสามารถผลิตผลิตภัณฑ์ PVC ที่มีความอ่อนตัว หรือมีความแข็งให้เหมาะสมกับการใช้งาน อีกทั้งยังสามารถผลิตให้มีความใสหรือทึบตามต้องการ จึงทำให้ PVC เป็นวัสดุที่จำเป็นชนิดหนึ่งในพลาสติกทางการค้าที่นิยมใช้กันมาก จะส่งผลให้ขยะที่มาจาก PVC นั้นวันยิ่งเพิ่มจำนวนมากขึ้น ดังนั้น จึงมีความสนใจที่จะนำ PVC กลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ หรือที่เรียกว่า การ รีไซเคิล (Recycling) โดยทั่วไปมี 3 รูปแบบดังนี้

2.1.1 กระบวนการเชิงกล (Mechanical process)

กระบวนการเชิงกลเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ ซึ่งจะเปลี่ยนพลาสติกที่ใช้แล้วกลับมาเป็นเม็ดพลาสติก เพื่อนำไปขึ้นรูปใหม่อีกครั้ง โดยมีขั้นตอนดังนี้

2.1.1.1 แยกผลิตภัณฑ์ PVC ออกจากพลาสติกชนิดอื่น ด้วยการใช้เทคนิคและเครื่องช่วยแยกพลาสติก

2.1.1.2 ทำความสะอาดกำจัดฝุ่นผง สีปนเปื้อนภายในจากสินค้า และจากภายนอก รวมทั้งแยกชิ้นส่วนวัสดุอื่นๆ ที่ประกอบมากับสินค้า

2.1.1.3 บด ตัด ย่อย ให้เป็นเกล็ดชิ้นเล็กๆ พอลงเครื่องบดพลาสติกได้ และล้างทำความสะอาดเศษที่ถูกบดอีกครั้ง

2.1.1.4 หลอมตัดเม็ดเป็นวัตถุดิบเกรดรอง แล้วนำไปขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ที่ไม่สัมผัสอาหาร เช่น ท่อน้ำ โต๊ะ เก้าอี้ กระถางต้นไม้ เป็นต้น

2.1.2 กระบวนการใช้ความร้อน (Thermal process)

ขณะที่เทคโนโลยีการกำจัดขยะด้วยเตาเผายังคงมีอยู่ จึงทำให้เทคโนโลยีนี้ถูกมองเพื่อใช้เป็นทางเลือกในการกำจัดขยะในอนาคตต่อไป ซึ่งในปัจจุบันนี้มีการกล่าวถึงสารที่ก่อตัวขึ้นจากการ

เผาไหม้ PVC ที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น การก่อตัวของสารไดออกซิน (Dioxin) และก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ แต่สารเหล่านี้ก็สามารถลดปริมาณลงได้ด้วยเทคโนโลยีสมัยใหม่ในการเผาขยะ และปัจจุบันก็มีการใช้ตัวจับควัน (Scrubber) เป็นตัวดักก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์เอาไว้ ทำให้ปริมาณก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ที่ออกสู่สภาวะแวดล้อมลดลง ถึงอย่างไรก็ยังสามารถนำก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์กลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นของกระบวนการพอลิเมอไรเซชันด้วยวิธีต่างๆ

2.1.3 กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (Chemical process)

กระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเป็นกระบวนการที่ใช้ปฏิกิริยาเคมี เพื่อทำให้พลาสติกเป็นวัตถุติดในรูปของมอนอเมอร์ใหม่ อย่างการนำเศษ PVC ไปทำให้เกิดออกไซด์ด้วยการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิในช่วง 150 – 260 องศาเซลเซียส และเพิ่มความดันเพื่อให้ได้กรดออกซาลิก (Oxalic acid) ส่วนผสมของกรด Benzenecarboxylic และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะพบว่ากรดออกซาลิกที่เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากสารละลายของ PVC ที่เกิดออกซิเดชัน (Oxidation) ในขั้นแรกจะเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอไรเนชันของ PVC ที่ทำให้เกิดกลุ่มพอลิอิน จากนั้นออกซิเจนในอากาศและกลุ่มอะโรมาติกจับตัวกันเป็นโมเลกุลคู่ (Bimolecule) เพิ่มเข้าไปในปฏิกิริยาและเกิดการขดม้วนของกลุ่มพอลิอิน ส่วนของเหลวที่เกิดออกซิเดชันจากเกิดปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอไรเนชันของ PVC ที่เป็นกลุ่มอะโรมาติกจะรวมตัวเป็นกรด Benzenecarboxylic ชนิดต่างๆ

2.2 พอลิไวนิลคลอไรด์ [Poly(vinyl chloride), PVC]

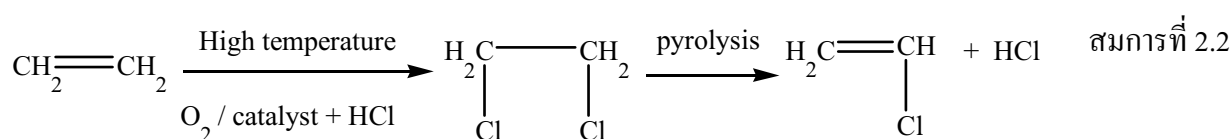
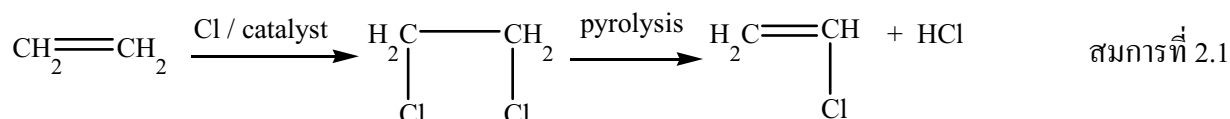
กระบวนการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์ได้ถูกบันทึกไว้ตั้งแต่ปี 1872 แต่ยังคงทำการทดลองอยู่เพียงในห้องปฏิบัติการมากกว่า 50 ปี เนื่องจากมีปัญหาในด้านอุณหภูมิที่ใช้ในการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์ เป็นที่รู้จักเริ่มแรกในปี 1928 ภายใต้สิทธิบัตรของบริษัทคาร์ไบด์และคาร์บอนเคมีคอล, บริษัทอีไอดูปองต์ (E.I. du Pont de Nemours and Company : USA) และสถาบันไอจีฟาร์เบน (I.G. Farben Industrial : Germany) ต่อมาในปี 1930 บริษัทบีเอฟกู๊ดริช (B.F. Goodrich Chemical : USA) ได้ค้นพบทางเลือกในการพัฒนาสมบัติในด้านการทนความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยการผสมกับสารที่มีจุดเดือดสูง เช่น ไตรโทลิลฟอสเฟส (Tritolyl phosphate) ซึ่งจะให้ผลต่างจากการใช้โคพอลิเมอร์ และส่งผลให้มีการวิจัย และพัฒนาพอลิไวนิลคลอไรด์มากขึ้น ต่อมาในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 มีความต้องการพอลิไวนิลคลอไรด์ในปริมาณมากขึ้นเพื่อใช้ผลิตเป็นฉนวนในสายเคเบิล และแม้ว่าสงครามโลกสิ้นสุดลงแล้วปริมาณการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์ยังคงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยมีการพัฒนาพอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดใหม่ๆ ขึ้น เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์แบบนิ่มที่สามารถขึ้นรูปได้ง่าย และพอลิไวนิลคลอไรด์แบบแข็ง แต่ต่อมาในปี 1974 บริษัทบีเอฟกู๊ดริช ได้พบว่าไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์เป็นสารที่ก่อให้เกิดมะเร็ง เป็นผลให้มีการปรับปรุงเปลี่ยนแปลงการควบคุมการผลิตเพื่อให้ไม่เป็นภัยต่อ

สุขภาพ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีระดับมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ในปริมาณน้อย ซึ่งโดยทั่วไปแล้วในการผลิตพอลิเมอร์จะต้องมีมอนอเมอร์เหลือน้อยกว่า 5 ส่วนจากล้านส่วน (ppm) [4]

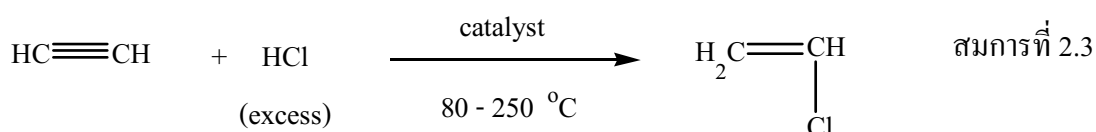
2.2.1 การผลิตไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ [5, 6]

กระบวนการผลิตไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ สามารถทำได้ 2 วิธี

2.2.1.1 กระบวนการผลิตโดยใช้เอทิลีนเป็นสารตั้งต้น (Ethylene route)



2.2.1.2 กระบวนการผลิตโดยใช้อะเซทิลีนเป็นสารตั้งต้น (Acetylene route)

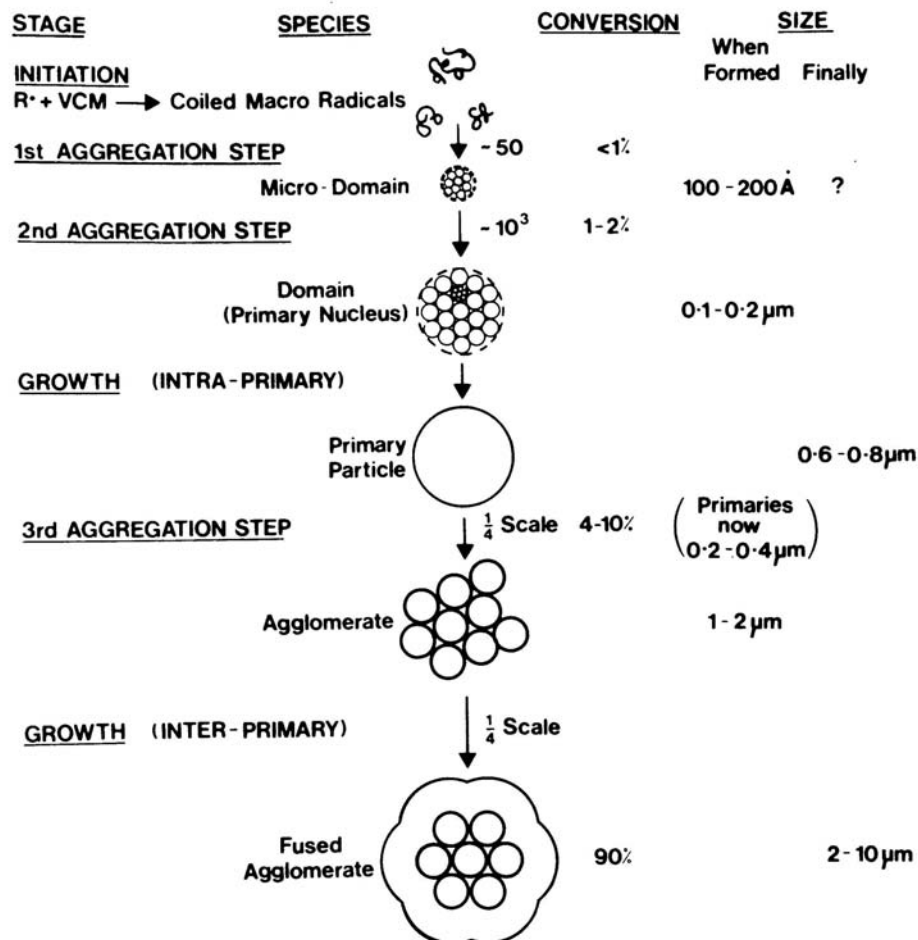


2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์ [6, 8, 9]

สมบัติอันหลากหลายของ PVC เกิดจากกรรมวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน จึงมีการใช้งานที่แตกต่างกันด้วย กระบวนการผลิต PVC ที่สำคัญมีดังนี้

2.2.2.1 การสังเคราะห์แบบสารแขวนลอย (Suspension Polymerization)

โดยการผลิตระบบแขวนลอย PVC ที่ได้มีขนาดเล็กเหมาะสำหรับการใช้งานทั่วไป ตอนเริ่มต้นปฏิกิริยาจะประกอบด้วย น้ำ มอนอเมอร์(VCM) ตัวริเริ่ม (Initiator) ที่ละลายในมอนอเมอร์ และสารช่วยในการกระจายตัว (Dispersing agent, Protective colloids) และการกวนจะทำให้มอนอเมอร์กระจายตัวเป็นหยดเล็กๆ และช่วยป้องกันการรวมตัวของมอนอเมอร์ โดยทั่วไปสารช่วยกระจายตัวจะเป็นพอลิเมอร์ ที่ละลายน้ำได้ เช่น Polyvinyl alcohol (PVA) กระบวนการนี้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อนจนกลายเป็นอนุภาคปฐมภูมิ (Primary particle) และรวมตัวกันมากขึ้นจนเป็นอนุภาคเล็กๆ (Particles) ภายในอนุภาคจะประกอบไปด้วยอนุภาคปฐมภูมิมากมายรวมตัวกันอยู่เป็นก้อน (Agglomerate) ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนของกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของ VCM [7]

2.2.2.2 การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerization)

การผลิตแบบอิมัลชันเหมาะกับการเคลือบผิว ได้แก่ การทำหนังเทียม ขั้นตอนการ Polymerization ตอนเริ่มต้นจะมีน้ำ มอนอเมอร์(VCM) ตัวริเริ่ม (Initiator) ที่ละลายในน้ำ เช่น Potassium persulphate และ Emulsifier ซึ่งเป็นสารที่มีขั้วและไม่มีขั้วอยู่ในสารเดียวกัน เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดจะได้เป็นลาเท็กซ์ ที่ประกอบด้วยอนุภาคเล็กๆ ของพอลิเมอร์ ซึ่งอยู่ในรูปของคอลลอยด์กระจายอยู่ในน้ำ การผลิต PVC แบบอิมัลชันนี้จะผลิตน้อยกว่าการผลิตแบบแขวนลอย แม้จะมีสมบัติการหลอมตัวที่ดีกว่า และเหมาะสำหรับการทำฟิล์มหรืองานที่ต้องการผิวเรียบ งานทำกระเป๋าน้ำเทียม หุ้มเบาะเฟอร์นิเจอร์ กระเบื้องยาง ผ้าใบ ถุงมือซึ่งเรียกเม็ด PVC ที่ได้จากกระบวนการนี้ว่า “E-PVC” แต่ E-PVC มีข้อเสียคือ ใช้เทคนิคที่ยุ่งยาก ซับซ้อนกว่า ราคาแพงกว่า และ PVC บริสุทธิ์น้อยกว่า

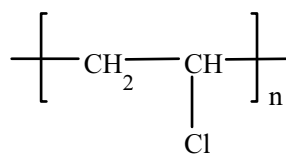
2.2.2.3 การสังเคราะห์แบบบัลค์ (Bulk Polymerization)

กระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ ตอนเริ่มต้นจะมีเพียงมอนอเมอร์และอนุมูลอิสระของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้น (เป็นพวกอะคิลเปอร์ออกไซด์ (Acyl peroxide) หรือเปอร์ออกไซด์คาร์บอเนต (Peroxidecarbonate)) PVC ที่ได้เรียกว่า “Mass-PVC” เหมาะสำหรับงานสัมผัสอาหาร เช่น การบรรจุขวดน้ำดื่ม น้ำแร่ น้ำส้ม แต่มีข้อเสียคือ การควบคุมอุณหภูมิการผลิตได้ยาก เพราะเมื่อเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันมากขึ้น จะทำให้ความหนืดมากขึ้น ความสามารถในการระบายความร้อนลดลง ควบคุมขนาดของ PVC ได้ยาก และการกำจัด VMC ตกค้างได้ยาก

2.2.3 โครงสร้างและสมบัติของ PVC

2.2.3.1 โครงสร้าง (Structure)

PVC จัดเป็นพลาสติกที่จัดอยู่ในประเภทเทอร์โมพลาสติก ที่มีโครงสร้างทางเคมีดังรูปที่ 2.1 โดยส่วนใหญ่จะมีการจัดเรียงตัวแบบอะแทคติก (atactic) ดังนั้นโครงสร้างส่วนใหญ่ของ PVC จึงเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) แต่ในส่วนของ Microdomain นั้นมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลหรือผลึกของ PVC ที่เรียกว่า ผลึกปฐมภูมิ (Primary crystallinity) โดยพบว่าโครงสร้างดังกล่าวมีอยู่ประมาณ 5 – 10 % [10]



รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของ PVC

2.2.3.2 การหลอมตัว (Fusion) ของ PVC หรือการเกิดเจล (Gelation) ของ PVC

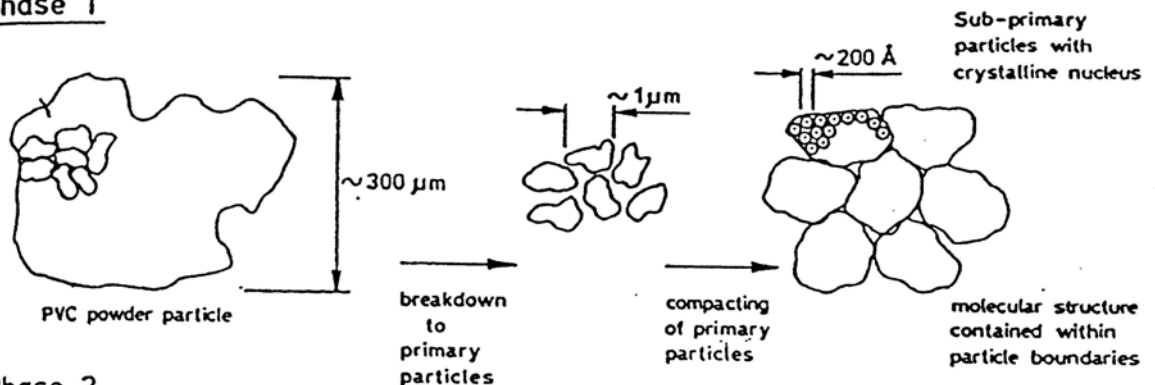
สมบัติของ PVC ทั้งในระหว่างกระบวนการผลิตและหลังขึ้นรูปผลิตภัณฑ์นั้น ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของเกรนหรือรูปร่างลักษณะซึ่งมีความซับซ้อน ทั้งหมดนี้จะเกี่ยวข้องกันในระหว่างกระบวนการผลิต ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่หมายถึงการเกิดเจล หรือเกิดการหลอมตัวของ PVC นั้นเอง โดยมีกลไกการหลอมตัวของ PVC [11] ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งถูกแบ่งออกเป็น 2 ช่วงคือ

ช่วงที่ 1 ระหว่างกระบวนการขึ้นรูปของ PVC ที่ได้รับความร้อนและแรงเฉือน จนทำให้อนุภาคของ PVC ที่มีขนาดอนุภาคหยาบๆ และมีรูพรุนแตกออกเป็นอนุภาคที่ละเอียดมากขึ้น เรียกว่า Microparticles (Primary particles) ซึ่งมีขนาดประมาณ 1 ไมโครเมตร หรืออาจแตกออกจนมีขนาดเล็กกว่านั้น คือ Sub-primary particles (Domains) มีขนาดประมาณ 200-800 อังสตรอม การที่อนุภาคแตกออกจนมีขนาดเล็กลงแค่นี้ขึ้นอยู่กับการขึ้น

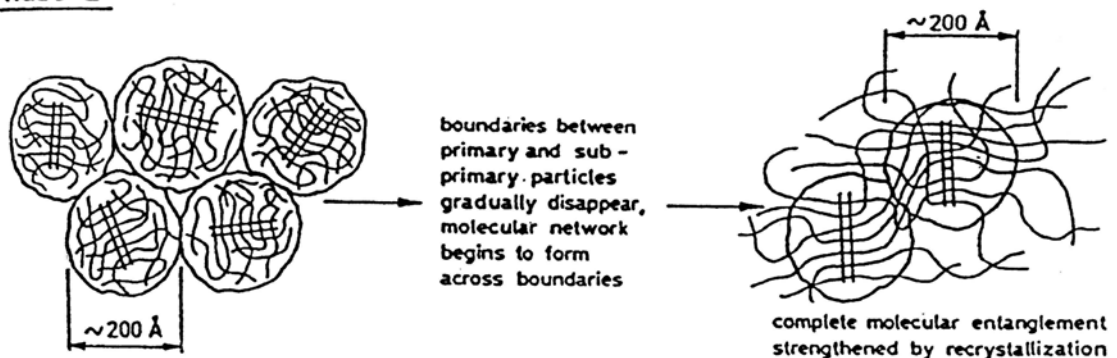
รูป แรงเฉือน ความดัน ประเภทของเครื่องจักรที่ใช้ในการขึ้นรูป และในช่วงนี้สายโซ่โมเลกุลที่มีลักษณะเป็นตาข่ายยังคงอยู่ภายในขอบเขตของแต่ละอนุภาค

ช่วงที่ 2 เมื่อกระบวนการหลอมตัวของ PVC เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ความร้อนและแรงเฉือนจะทำให้ส่วนที่เป็นผลึกปฐมภูมิเกิดการหลอมและขอบเกรนเกิดการเคลื่อนย้ายเพื่อให้สายโซ่โมเลกุลมีการพันข้ามกัน (Entanglement) ระหว่างอนุภาคจนเป็นโครงสร้างตาข่ายและจับกันแน่นขึ้นด้วยการสร้างผลึกทุติยภูมิ (Secondary crystallinity) ขณะที่ถูกทำให้เย็นตัวลง [11] ถ้าสายโซ่โมเลกุลมีความยาวมากก็ทำให้โครงสร้างตาข่ายนั้นแข็งแรงขึ้น เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลสามารถข้ามผ่านส่วนที่เป็นผลึกได้มากกว่า แล้วทำให้เกิดการเชื่อมโยงกันของสายโซ่โมเลกุลของ PVC ทางกายภาพขึ้น

Phase 1



Phase 2



รูปที่ 2.3 กลไกการหลอมตัวของ PVC [11]

2.2.3.3 น้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) [6, 13]

น้ำหนักโมเลกุลของ PVC จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (Free radical) ที่มีขั้นตอนสำคัญ 3 ขั้นตอน คือ ขั้นขยายตัวของการเกิดพอลิ-เมอร์แบบลูกโซ่ (Chain propagation), การถ่ายโอนสายโซ่ (Chain transfer) และสิ้นสุดของการเกิดพอลิ-เมอร์แบบลูกโซ่ (Chain termination) ดังนั้น น้ำหนักโมเลกุลจะมากหรือน้อยต้องขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการขยายตัว (Rate of propagation) ต่อ อัตราการถ่ายโอนสายโซ่ (Rate of chain transfer) ซึ่งก็คือระดับการพอลิเมอไรเซชัน (Degree of Polymerization) แต่

PVC ไม่ได้มีเพียงสายโซ่เดี่ยวที่ต่อเชื่อมกันจนเป็นโมเลกุลใหญ่ แต่จะประกอบไปด้วยสายโซ่ที่มีความยาวแตกต่างกันออกไป

ดังนั้นค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight distribution, MWD) เป็นความสัมพันธ์ระหว่าง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Weight-average molecular weight, $\overline{M}_w$) และ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (Number-average molecular weight, $\overline{M}_n$) โดยที่

$$\text{MWD} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{สมการที่ 2.4}$$

นอกจากนี้ $\overline{M}_n$ ยังสามารถแสดงถึงค่าระดับการพอลิเมอร์ไรเซชันได้โดยเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง $\overline{M}_n$ และ น้ำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่ใช้ ค่าระดับการพอลิเมอร์ไรเซชันนี้เรียกว่า “K-Value” โดยใช้ค่า ความหนืดดั้งเดิม (Inherent viscosity) จากเทคนิคการหาค่าความหนืดโดยวิธีสารละลายเจือจาง ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D 1243 ในการอธิบายถึงน้ำหนักโมเลกุลและระดับพอลิเมอร์ไรเซชันของ PVC โดยทั้ง ค่า K ค่าความหนืดดั้งเดิม และ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักโมเลกุล K-Value และความหนืดดั้งเดิมของ PVC [13]

Average molecular weight by		K-Value			ASTM D 1243-58T	
Weight	Numerber	0.5% in ethylene dichloride	1 % in cyclohexanone	0.4 % in nitrobenzene	Method A Inherent viscosity	Method B Specific viscosity
54000	26000	45	47	52	0.49	0.13
70000	36000	50	54	57.5	0.62	0.24
100000	45500	55	60	62.5	0.75	0.30
140000	55000	60	65	68	0.88	0.36
200000	64000	65	70	70.5	1.01	0.41
260000	73000	70	74	78	1.13	0.47

จากมาตรฐานการทดสอบ ASTM D 1243 การวัดค่าความหนืดของสารละลายเจือจางทำได้โดยการละลาย PVC ในตัวทำละลายไซโคลเฮกซานอน (Cyclohexanone) และจับเวลาใน

การไหลผ่านหลอดคาร์ปิลารีของตัวทำละลายและสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำๆ โดยการควบคุมอุณหภูมิของอ่างทดสอบให้คงที่ที่ 30 องศาเซลเซียส และนำเวลามาคำนวณเป็นค่าความหนืดสัมพัทธ์ (Relative viscosity, η_{rel}) ดังสมการที่ 2.5

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \text{สมการที่ 2.5}$$

จากสมการที่ 2.4 สามารถนำค่าความหนืดสัมพัทธ์ที่ได้มา คำนวณหาค่า K จากสมการ Fikentshner Equation ในสมการที่ 2.6

$$\log_{10} \eta_{rel} = \left[\left(\frac{75K^2 \times 10^{-6}}{1 + 1.5Kc \times 10^{-3}} \right) + (K \times 10^{-3}) \right] c \quad \text{สมการที่ 2.6}$$

โดยที่	η_{rel}	=	Relative viscosity
	t	=	Efflux time of the solution
	t_0	=	Efflux time of the pure solvent
	c	=	Concentration of solution

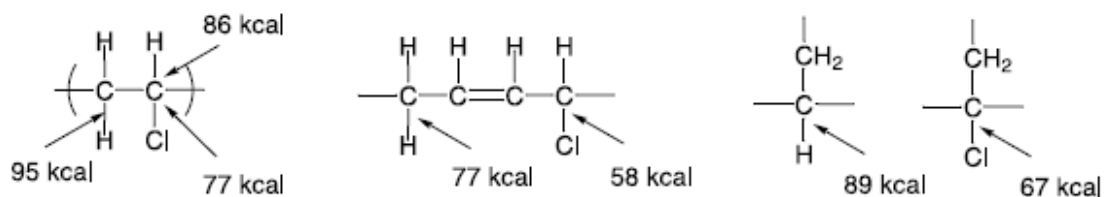
สำหรับค่า K ของ PVC จะมีค่าที่แตกต่างกันตามวิธีการวัดที่ใช้และความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้และยังขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ละลาย PVC อีกด้วย สำหรับการแสดงค่า K ต้องระบุชนิดตัวทำละลายและความเข้มข้นที่ใช้ พร้อมทั้งระบุมาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบ ส่วนใหญ่ค่า K ทางการค้าจะอยู่ในช่วง 55-80 ค่า K เป็นตัวเลขที่มีความสำคัญสำหรับการเลือกใช้เกรด PVC ให้เหมาะสมกับกระบวนการผลิตทางพลาสติกหลายๆ กระบวนการ ค่า K ประมาณ 50-58 เป็น PVC มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูปต่ำ ความหนืดต่ำ ใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งแรงต่ำ ใช้ในกระบวนการฉีดขึ้นรูป ค่า K ประมาณ 55-63 สำหรับทำการผลิต Rigid Sheet ค่า K ประมาณ 60-68 เป็น PVC ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูปสูง ความหนืดสูง ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งแรงสูง ใช้สำหรับการผลิตท่อ

2.2.4 การเสื่อมสภาพของ PVC (Degradation)

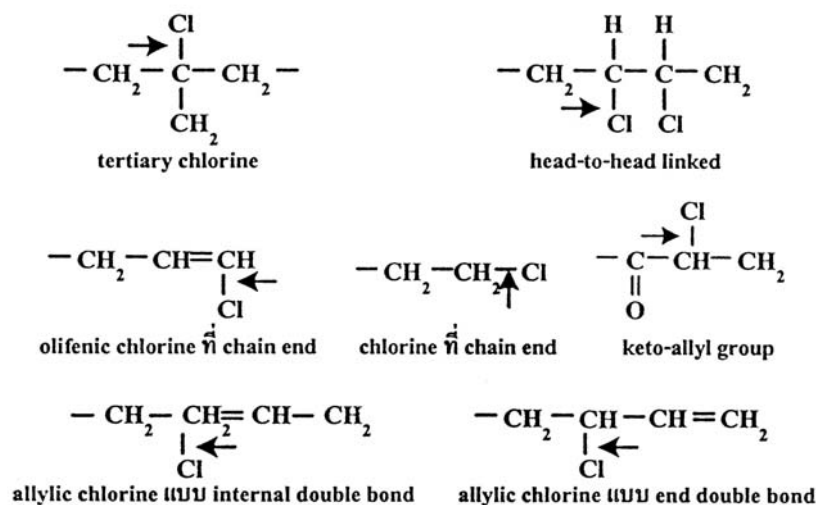
การเสื่อมสภาพทางความร้อน (Thermal Degradation) [14-19]

กลไกสำคัญในการเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ PVC คือ การเกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ (Dehydrochlorination) โดยเมื่อ PVC ไม่มีสารเพิ่มเสถียรภาพและได้รับความร้อนสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส ทำให้มีการแตกตัวแบบขจัดโซ่ด้านข้าง โดยจะเกิดการด

ไฮโดรคลอ-ริกซัน กรดไฮโดรคลอริกมีผลทำให้ปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชันเกิดเร็วขึ้น คือ มันทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอัตโนมัติ (Auto-catalyst) และเรียกกระบวนการแตกตัวดังกล่าวว่า เอมอลดี-ไฮโดรคลอรีเนชัน (Thermal dehydrochlorination) ซึ่งการแตกตัวออกของพันธะที่จะเกิดขึ้นนั้นขึ้นอยู่กับค่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมของพันธะ [14] แสดงในรูปที่ 2.4 และจะสามารถเกิดขึ้นได้หลายตำแหน่งซึ่งเป็นพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับคลอรีน สำหรับการหลุดของอะตอมคลอรีนจะเกิดขึ้นง่ายที่บริเวณที่อยู่ใกล้ตำแหน่งพันธะคู่ที่เรียกว่า “Allylic chlorine และ Tertiary chlorine” [16] แสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.4 โครงสร้างและค่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมในโมเลกุลของ PVC [14]



รูปที่ 2.5 แสดงตำแหน่งที่มีการแตกตัวออกของพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับคลอรีนในโมเลกุลของ PVC [15]

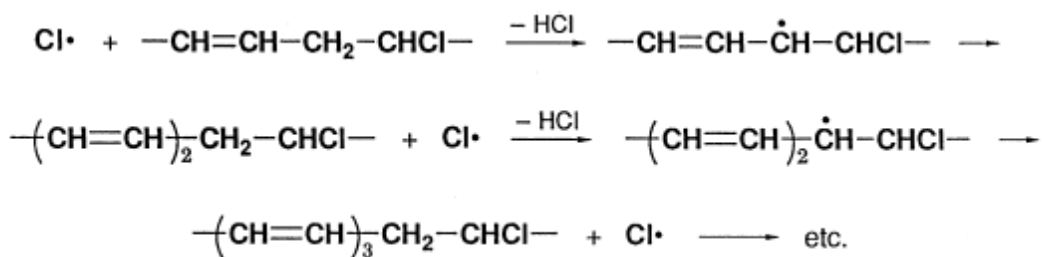
ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อนอะตอมของคลอรีนจะแตกตัวออกไปก่อน จากนั้นจะไปดึงอะตอมของไฮโดรเจนข้างเคียงให้หลุดออกมากลายเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์ และจะมีการเกิดเป็นพันธะคู่หลาย ๆ ตำแหน่งขึ้นในสายโซ่ของ PVC ซึ่งลำดับของพันธะคู่จะยาวขึ้นเรื่อยๆ เรียกกลไกที่เกิดขึ้นนี้เป็นแบบ zipper ในที่สุดสายโซ่จะกลายเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวอย่างต่อเนื่อง (Polyconjugate) หรือที่เรียกว่าพอลิอิน (Polyene) การเกิดพันธะคู่ขึ้นนี้ทำให้พอลิเมอร์

เกิดการเปลี่ยนสี (Discoloration) เป็นสีเข้มขึ้นจนเป็นสีน้ำตาลไหม้และสีดำ เนื่องจากโครงสร้างลักษณะดังกล่าวจะมีหมู่ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงยูวีและแสงในช่วงที่สามารถมองเห็นได้ เรียกว่า โคร-โมฟอร์ (Chromophore) นอกจากนี้สมบัติทางกลของชิ้นงานที่เกิดขึ้นจากการเสื่อมสภาพของ PVC จะลดลง แต่ความสามารถในการนำไฟฟ้าจะมากขึ้นเนื่องจากโครงสร้างเคมีแบบพอลิอื่นจะมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ออกจากสายโซ่ PVC ทำให้เกิดเป็นพอลิอื่นขึ้นนั้น มีการนำเสนอไว้หลายรูปแบบแตกต่างกัน ซึ่งสามารถจำแนกออกเป็น 2 กระบวนการหลัก คือ การเกิดปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (Free radical mechanism) และการเกิดปฏิกิริยาแบบคู่ประจุ (Ion pair mechanism) โดยแต่ละปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นในรูปแบบที่แตกต่างกันดังนี้

กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (Free radical mechanism)

ปฏิกิริยาเริ่มต้นโดยอาศัยอนุมูลอิสระจากตัวกระตุ้นหรือจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นการเริ่มต้น จากนั้นอนุมูลอิสระนี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่อยู่ในสายโซ่หลักให้หลุดออกมา ทำให้มีอนุมูลอิสระเกิดขึ้นในสายโซ่ ส่งผลต่อให้อะตอมของคลอรีนที่อยู่ข้างเคียงถูกขจัดให้หลุดออกมาด้วย ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดเป็นพันธะคู่ และสำหรับคลอรีนที่หลุดออกมาจะกลายเป็นอนุมูลอิสระที่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาต่อไป แสดงในรูปที่ 2.6 จากนั้นตัวกลางที่ได้จะเกิดปฏิกิริยาขั้นแพร่ขยาย (Propagation) ต่อโดยอนุมูลอิสระของคลอรีนที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนแรก จะเข้าทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่อยู่ตำแหน่งติดกันเกิดเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์ ซึ่งการขจัดอะตอมของไฮโดรเจนนี้ จะทำให้เกิดอนุมูลอิสระตัวใหม่ขึ้นในสายโซ่อีกครั้ง และส่งผลให้อะตอมของคลอรีนที่อยู่ติดกันถูกขจัดให้หลุดออกมาเกิดเป็นอนุมูลอิสระที่พร้อมจะทำปฏิกิริยาต่อได้อีก ส่วนสายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดเป็นพันธะคู่เกิดขึ้นตามลำดับปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นต่อไปอย่างต่อเนื่องตลอดสายโซ่

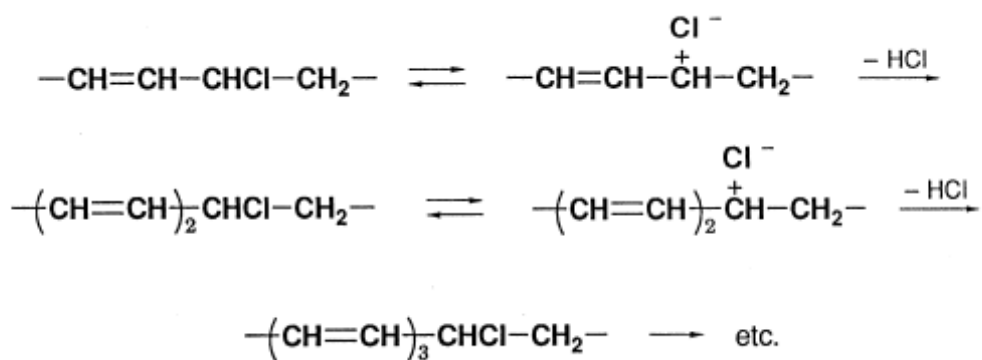


รูปที่ 2.6 กลไกการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ แบบอนุมูลอิสระ [16]

ปฏิกิริยาขั้นแพร่ขยายนั้นจะเกิดการหยุดหรือยับยั้งปฏิกิริยา เมื่อมีการดึงอะตอมของคลอรีนหรือไฮโดรเจนจากโมเลกุลของ PVC ตัวอื่นเข้ามาทำปฏิกิริยา หรือเกิดปฏิกิริยากันเองของอนุมูลอิสระระหว่างสายโซ่ PVC เกิดเป็นโครงสร้างเคมีแบบตาข่ายเกิดขึ้น

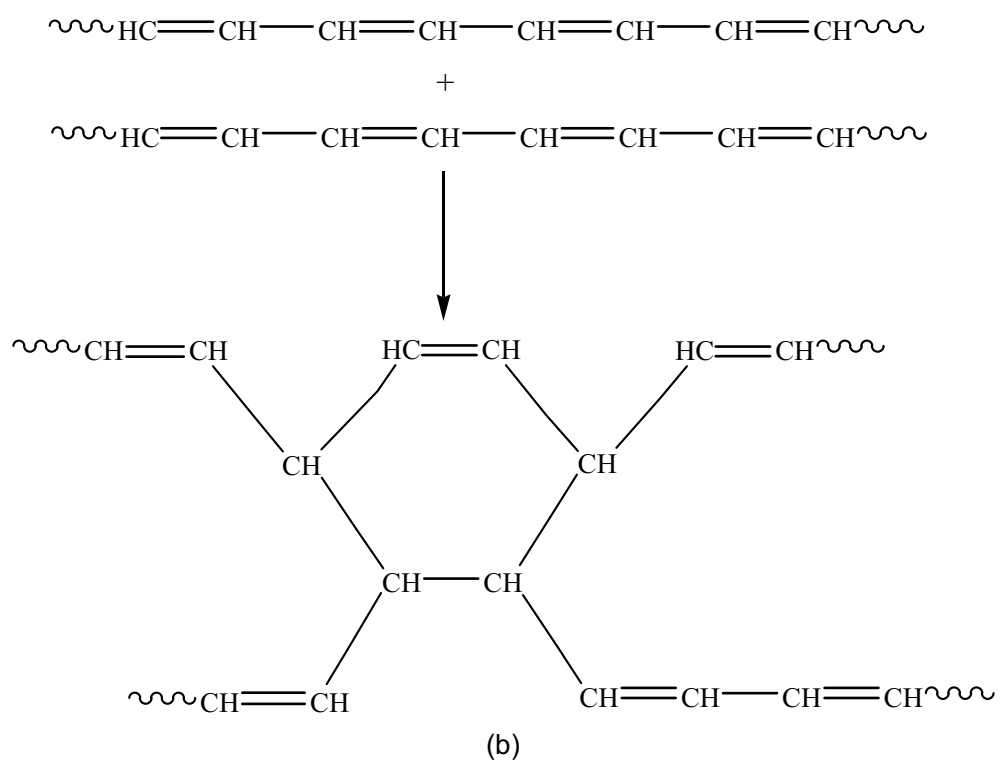
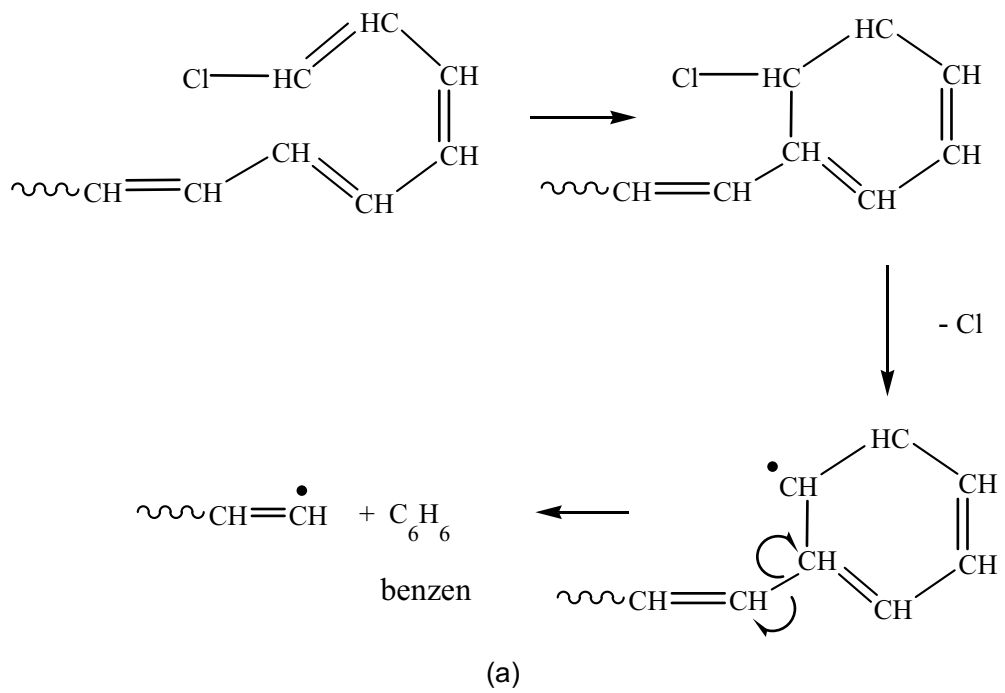
กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบคู่ประจุ (Ion pair mechanism)

โดยเริ่มต้นจากปฏิกิริยาการแตกตัวเป็น ไอออน (Ionization) ของสารตั้งต้น แสดงในรูปที่ 2.7 โดยอะตอมของคลอรีนจะถูกขจัดออกมาจากสายโซ่ PVC อย่างรวดเร็วและเกิดเป็นประจุลบขึ้น (Cl^-) ส่วนคาร์บอนในสายโซ่จะเกิดเป็นประจุบวก (Carbonation) จากนั้นประจุลบของคลอรีนจะไปดึงไฮโดรเจนที่อยู่ติดกับอะตอมของคาร์บอน ซึ่งมีประจุบวกให้หลุดออกมาแล้วเกิดเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์เช่นเดียวกับในกรณีเกิดแบบปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ หลังจากนั้นสายโซ่พอลิเมอร์ที่ได้จะกลายเป็นพันธะคู่เกิดขึ้นพร้อมกับเกิดปฏิกิริยาการขจัดคลอรีนตัวถัดไปให้หลุดออกมาและเกิดเป็นประจุลบของคลอรีนขึ้นอีกครั้งปฏิกิริยาจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ ในลักษณะเช่นนี้



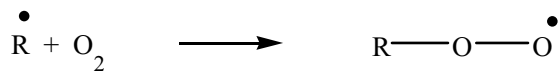
รูปที่ 2.7 กลไกการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ แบบคู่ประจุ [16]

นอกจากนั้นยังพบว่าอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาสามารถเพิ่มได้ โดยการเพิ่มความเข้มข้นของตัวทำละลายโดยเมื่อตัวทำละลายมีขั้วมาก จะทำให้เกิดการแตกออกของอะตอมของคลอรีนเกิดเป็นประจุลบและทำให้เกิดประจุบวกที่อะตอมของคาร์บอนได้มาก (Carbonium ion และ chloride ion) เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างขั้ว ดังนั้นจึงทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นด้วย เมื่อหมู่ Polyene ที่เกิดขึ้นจะเกิดการเชื่อมสภาพต่อ ซึ่งทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PVC เกิดการขาดออก (Chain scission) หรือ เชื่อมโยงโมเลกุล (Crosslinking) นำไปสู่การเกิดสารประกอบอะโรมาติก (Aromatic compounds) เช่น Benzene และ Toluene แสดงในรูปที่ 2.8 (a) และ 2.8 (b) ตามลำดับ

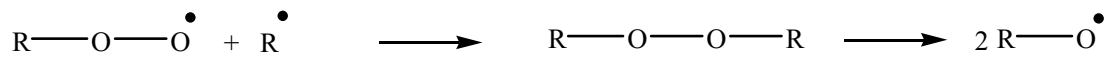
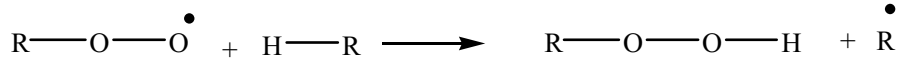


รูปที่ 2.8 การสลายตัวของพอลิอีthin (a) การขาดออกของสายโซ่ PVC บริเวณพอลิอีthin และ (b) การเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link) [18]

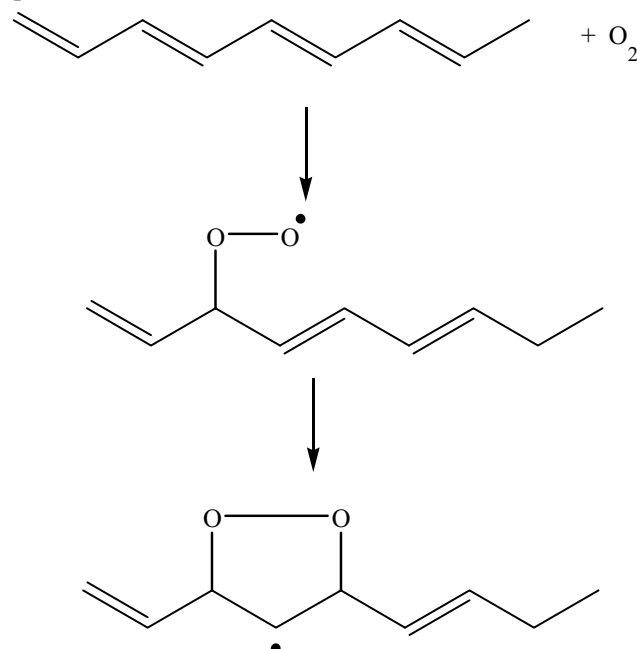
สำหรับการเสื่อมสภาพทางความร้อนเมื่อมีการสัมผัสกับออกซิเจนในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป หรือการมีออกซิเจนเหลืออยู่ภายในโมเลกุลของ PVC จากกระบวนการสังเคราะห์ที่เป็นปฏิกิริยา Thermo-oxidative สามารถอธิบายได้จากขั้นตอนดังนี้



และ Peroxide radical สามารถเป็นตัวเริ่มการเกิดปฏิกิริยา Autooxidation โดย



จากกลไกข้างต้นนี้ พบว่าสามารถเกิดพันธะคู่และ HCl ขึ้นได้ในปริมาณสูง และเมื่อเกิด Oxidation กับส่วนที่เป็นกลุ่มพอลิอินในสายโซ่ สามารถเกิดเป็น five หรือ six-membered cyclic peroxides ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 การเกิดปฏิกิริยา Thermooxidative เป็นแบบ five or six-membered cyclic peroxides [19]

2.2.5 สารเติมแต่ง (Additives) [5, 20 - 24]

การเติมสารเติมแต่งก่อนนำไปขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ เพื่อให้ได้สมบัติของผลิตภัณฑ์ตามต้องการ อาทิ สมบัติทางกล ความทนทานต่อสภาพดินฟ้าอากาศ สี สัน สมบัติทางไฟฟ้า โดยหน้าที่ของสารเติมแต่งที่ใช้เติมในพลาสติก PVC มีสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อน (Heat stabilizer) สารหล่อลื่น (Lubricants) และสารเพิ่มความยืดหยุ่น (Plasticizer) สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความอ่อนตัว นอกจากนี้ ยังมีสารช่วยในการขึ้นรูป (Processing aids) สารเพิ่มแรงกระแทก (Impact modifiers) สารเพิ่มความเสถียรต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV stabilizer) สารช่วยพองตัว (Blowing agents) และสารเติมแต่งที่ช่วยเพิ่มสมบัติเฉพาะตามต้องการ มีดังนี้

2.2.5.1 สารเพิ่มความยืดหยุ่น (Plasticizer)

Plasticizer เป็นสารที่ช่วยเพิ่มความอ่อนตัวหรือยืดหยุ่นให้ PVC โดยปกติ PVC ถ้าไม่เติม Plasticizer จะแข็งและเปราะที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นการเติม Plasticizer ก็เพื่อให้เกิดการยืดหยุ่นตัวที่ดี โดยจะทำให้แรงดึงดูดระหว่างโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ลดลง เนื่องจากสายโซ่ของ Plasticizer ไปขัดขวางโซ่โมเลกุลของ PVC ทำให้สายโซ่เป็นอิสระที่จะเคลื่อนผ่านซึ่งกันและกันมากขึ้น ทำให้ Glass transition temperature ลดต่ำลง ความหนืดลดลง สามารถขึ้นรูปที่อุณหภูมิต่ำลงรวมทั้ง Melting point, Softening point, Elastic modulus, Hardness, Tensile strength ลดต่ำลงด้วย แต่ค่า Elongation, Flexibility, Impact strength มีค่าที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถนำ PVC ไปทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้หลากหลาย

2.2.5.2 สารเพิ่มความเสถียร (Stabilizer)

Stabilizer เป็นสารที่ทำหน้าที่ป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจากความร้อน (Thermo oxidation) และจากแสง (Photo oxidation) ไม่ให้ PVC เสื่อมสภาพเมื่อถูกความร้อนหรือแสง หรือเมื่อถูกแรงบดหรือเคลื่อนในระหว่างกระบวนการผลิต ปกติจะมีมากมายหลายชนิด และการเลือกใช้ PVC stabilizer จะต้องคำนึงถึงว่า PVC stabilizer นั้นมีผลต่อกระบวนการผลิตด้วยหรือไม่ คือมีผลต่อ Rheology ของ PVC compound อย่างไร

2.2.5.3 สารหล่อลื่น (Lubricant)

PVC ที่ไม่ได้ผ่านการผสมสารอื่นลงไปจะมีคุณสมบัติแข็ง ไม่ยืดหยุ่น และเปราะ ทำให้กระบวนการผลิตเป็นไปได้อย่างยาก ดังนั้นจึงต้องเติม Lubricant ลงไป หน้าที่หลักของ Lubricant คือการช่วยให้กระบวนการผลิตง่ายขึ้น คือ ช่วยลด Melt viscosity ทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวลดลง มากที่สุดเท่าที่จะทำได้ ณ อุณหภูมิที่เราคงไว้ที่ shear rate ที่เรากำหนด ช่วยลดความเสียดทานระหว่างภายในสายโซ่กับ External operation (ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งหมดกับ Barrel และ Sub-machine) และช่วยปรับปรุง Surface quality ช่วยแก้ปัญหาการเกิด Die swell และยังต้านทานการแตกจาก Enviroment stress

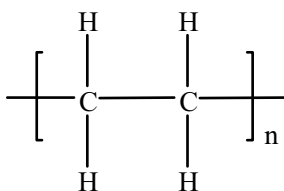
2.3 พอลิเอทิลีน [Polyethylene, PE]

พอลิเอทิลีน ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ. 1933 โดย March แต่ไม่มีการนำไปผลิตใช้จริงแต่ต่อมา Fawcett ได้นำผลงานเสนอ เมื่อปี ค.ศ. 1936 ภายใต้ลิขสิทธิ์ของบริษัท อิมพีเรียล เคมีกัล อินดัสตรี (Imperial Chemical Industries Co., England) และเป็นที่ยอมรับในปี ค.ศ. 1937 จนกระทั่งกลางปี ค.ศ. 1950 พอลิเอทิลีน ได้ถูกผลิตใช้ในทางการค้า โดยกระบวนการ “กระบวนการความดันสูง” (High Pressure Process) ซึ่งพอลิเอทิลีนที่ได้นั้นจะมีกิ่งก้านสาขา และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยปานกลาง (ต่ำกว่า 50,000) จนถึงปี ค.ศ. 1954 วิธีการผลิตอีก 2 วิธี ได้ถูกพัฒนาขึ้น โดยวิธีแรกใช้โลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่า “กระบวนการฟิลลิปส์” (Phillips Process) และวิธีที่สองใช้อะลูมิเนียมแอลคิล (Aluminium alkyl) หรือสารที่ใกล้เคียงกัน เรียกว่า “กระบวนการซีเกลอร์” (Ziegler Process) และจากกระบวนการเหล่านี้ ทำให้สามารถผลิตพอลิเอทิลีนได้ที่มีความดันและอุณหภูมิต่ำ รวมทั้งโครงสร้างที่ได้ต่างไปจากเดิม นั่นคือ พอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่น ความแข็ง และจุดอ่อนตัวสูงขึ้น

ปลายปี ค.ศ. 1970 ได้มีการค้นพบพอลิเอทิลีนเชิงเส้นความหนาแน่นต่ำ (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE) ซึ่งมีสมบัติและโครงสร้างอยู่ระหว่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene, LDPE) [6]

2.3.1 โครงสร้างและสมบัติของ PE [26]

PE จัดเป็นพลาสติกที่จัดอยู่ในประเภทเทอร์โมพลาสติก ที่มีโครงสร้างทางเคมี ดังรูปที่ 2.10 เป็นพลาสติกที่มีการใช้งานมากที่สุด เนื่องจากมีราคาถูกและมีสมบัติที่เอื้อต่อการใช้งานหลายๆ ด้าน เช่น มีความแข็งแรงพอสมควร เมื่ออยู่ในรูปแผ่นบางสามารถพับงอได้ดีมาก มีความยืดหยุ่นสูง ฉีกขาดยาก ไม่มีกลิ่น ไม่เกาะติดน้ำ เป็นฉนวนไฟฟ้าดีเยี่ยมเนื่องจากโมเลกุลของ PE ไม่มีหมู่ที่มีขั้วเลย สามารถทนสารเคมีดีเยี่ยม ขึ้นรูปได้ง่าย เหนียว ความยืดหยุ่น (Flexibility) ของพันธะ C-C ทำให้มี T_g ค่อนข้างต่ำ ขึ้นอยู่กับปริมาณที่เป็นส่วนต่อสัณฐานและผลึก โดย T_g จะมีค่าตั้งแต่ -130 ถึง 60 องศาเซลเซียส ซึ่งมีทั้งต่ำกว่า และสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ดังนั้น PE จึงมีลักษณะที่ยืดหยุ่นและแข็งแรงมากกว่าปกติแล้วแต่ชนิดของ PE นั้นๆ



รูปที่ 2.10 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของ PE

พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) สามารถแบ่งออกเป็นชนิดได้ตามลักษณะความหนาแน่น ซึ่งเป็นผลมาจากลักษณะของโครงสร้างทางสถาปัตยกรรมที่แตกต่างกันของ PE แสดงดังตารางที่ 2.4 เนื่องมาจากการพอลิเมอร์ไรเซชันที่ต่างกัน และ PE สามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิดใหญ่ๆ คือ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene, LDPE), พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE) และ พอลิเอทิลีนเชิงเส้นความหนาแน่นต่ำ (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE)

ตารางที่ 2.2 แสดงลักษณะเฉพาะของชนิดพอลิเอทิลีน. [17]

Polyethylene	Density (g/cm ³)	Number of branches (per 1000 carbon atoms)	Degree of crystalline (%)
LDPE (Low Density Polyethylene)	0.910-0.925	20-30 (methyl) 3-5 (n-butyl)	40-50
LLDPE (Linear Low Density Polyethylene)	0.910-0.925	-	-
MDPE (Medium Density Polyethylene)	0.926-0.940	4-6	-
HDPE (High Density Polyethylene)	0.942-0.965	< 4 (Phillips) 5-7 (Ziegler)	60-80

2.3.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเอทิลีน [6, 9, 26, 27]

การสังเคราะห์ PE มีหลายแบบ การจะเลือกใช้วิธีใดขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางสถาปัตยกรรม และสมบัติที่ผู้ผลิตต้องการ

2.3.2.1 กระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันที่ความดันสูง (High pressure process)

กระบวนการนี้จะใช้ความดันในการผลิตประมาณ 1000-3000 บรรยากาศ และถ้าต้องการให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากๆ ต้องใช้มอนอเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง เพราะสารปนเปื้อนเช่นไฮโดรเจนและอะซิทีลีน (C₂H₂) ทำหน้าที่เป็นตัวย้ายเรดิคัลได้จากการศึกษาถึงโครงสร้างของ LDPE พบว่าพอลิเมอร์ชนิดนี้มีกิ่งก้านที่เป็นไฮโดรคาร์บอน ซึ่งสามารถเกิดได้ 2 วิธีคือ การย้ายเรดิคัลระหว่างโมเลกุล (Intermolecular chain transfer) และการย้ายเรดิคัลภายในโมเลกุล (Intramolecular chain transfer) หรือเรียกว่าการเกิด Backbiting

ซึ่งจะเกิดได้ดีในกรณีสายโซ่คาร์บอนจัดตัวเป็นวงรูปหกเหลี่ยม (six-membered ring) ซึ่งจะได้สาขาเป็นหมู่บิวทิล (butyl, $-C_4H_9$) และการเกิด Backbiting ของพอลิเมอร์กิ่งสาขาดังกล่าวจะนำไปสู่สาขาที่เป็นหมู่เอทิล (ethyl, $-C_2H_5$) และถ้าต้องการลักษณะของกิ่งก้านที่ต่างออกไป อาจทำได้โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิ ความดัน ชนิดของตัวริเริ่ม หรืออาจฉีดตัวริเริ่มเข้าไปที่ตำแหน่งต่างๆ กันของเตาปฏิกรณ์

2.3.2.2 กระบวนการซีเกลอร์ (Ziegler process)

กระบวนการนี้ใช้ตัวเร่งของซีเกลอร์-แนตตา (Ziegler-Natta catalyst) พอลิเมอร์ที่ได้แตกต่างจากพอลิเมอร์ที่เตรียมจากกระบวนการใช้ความดันสูงมาก คือมีกิ่งก้านสาขาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น การศึกษาโครงสร้างโดยวิธีอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีพบว่า มีหมู่เอทิลเพียง 5-7 หมู่ต่อคาร์บอนอะตอม 1000 อะตอมเท่านั้น และไม่ปรากฏกิ่งก้านสาขาที่เป็นหมู่บิวทิล

2.3.2.3 กระบวนการฟิลลิปส์ (Phillips process)

กระบวนการนี้ใช้โครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) ที่มีตัวพุง เช่น ซิลิกา หรือ อะลูมินา เป็นตัวเร่งในตัวกลางเฉื่อย สภาวะของปฏิกิริยาอยู่ระหว่างกลางของกระบวนการความดันสูงที่ใช้เตรียมพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำและกระบวนการซีเกลอร์ พอลิเอทิลีนที่ได้มีโครงสร้างเชิงเส้นตรงเกือบสมบูรณ์ การศึกษาโครงสร้างโดยวิธีอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีไม่ปรากฏมีหมู่เอทิลหรือบิวทิลเป็นกิ่งก้านสาขา และมีหมู่เมทิล ($-CH_3$) เพียง 3 หมู่ต่อคาร์บอนอะตอม 1000 อะตอมเท่านั้น

2.3.2.4 กระบวนการสแตนดาร์ด ออยล์ (Standard Oil process)

กระบวนการนี้คล้ายคลึงกับกระบวนการฟิลลิปส์มาก ตัวเร่งที่ใช้ได้แก่ ออกไซด์ของโลหะ พอลิเมอร์ที่ได้เช่นเดียวกับพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการฟิลลิปส์ คือมีโครงสร้างเชิงเส้นตรงเกือบสมบูรณ์

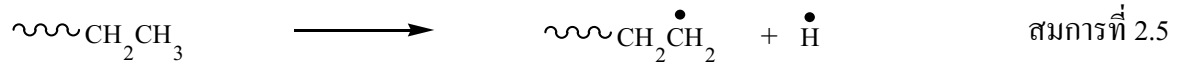
2.3.3 การเสื่อมสภาพทางความร้อนของ PE (Thermal Degradation) [17,23]

สำหรับ PE แม้จะเป็นพอลิเมอร์ที่ค่อนข้างเสถียรเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ แต่ก็มีความว่องไวต่อการเสื่อมสภาพต่อออกซิเจน โดยที่กลไกการเสื่อมสภาพของ PE สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ Initiation, Propagation และ Termination

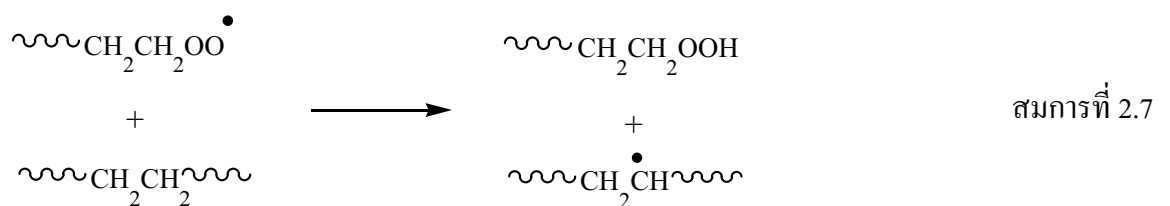
การเสื่อมสภาพของ PE สามารถเกิดในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปเนื่องจากได้รับความร้อนหรือแรงเค้นเฉือน ส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระ (Free radical) ที่มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.5 อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะรวมตัวกับออกซิเจนเกิดเป็นปฏิกิริยาออกซิเดชันแบบอัตโนมัติ (Auto-oxidation process) เกิดเป็น Peroxide radical ดังสมการที่ 2.6 Peroxide radical ซึ่งสามารถดึงไฮโดรเจนอะตอมจากสายโซ่ PE อื่นได้ทำให้สายโซ่ PE เกิดอนุมูลอิสระขึ้นและจะทำให้เกิด Hydroperoxide ดังสมการที่ 2.7 อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นใหม่นี้จะเข้าปฏิกิริยากับโมเลกุลของออกซิเจน และสร้างเป็น Peroxide radical ต่อไปอีก ส่วน Hydroperoxide

อาจจะเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ PE อีก ดังสมการที่ 2.8 และอาจจะเกิดการสลายตัว ดังสมการที่ 2.9-2.10 ปฏิกิริยาทั้งหมดจะสิ้นสุดได้ ดังสมการที่ 2.11-2.13

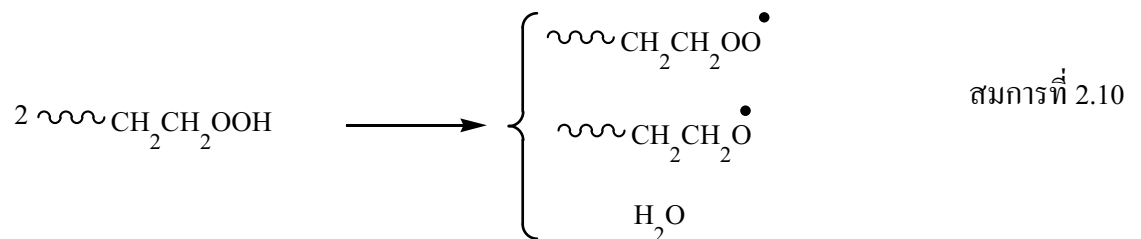
ขั้น Initiation



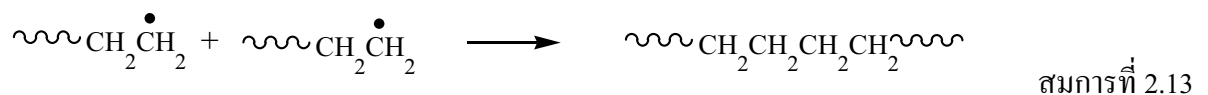
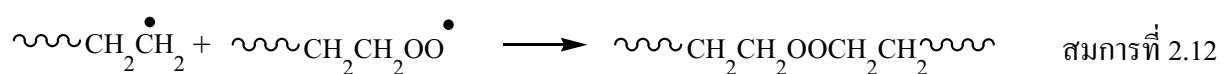
ขั้น Propagation



ขั้น Propagation

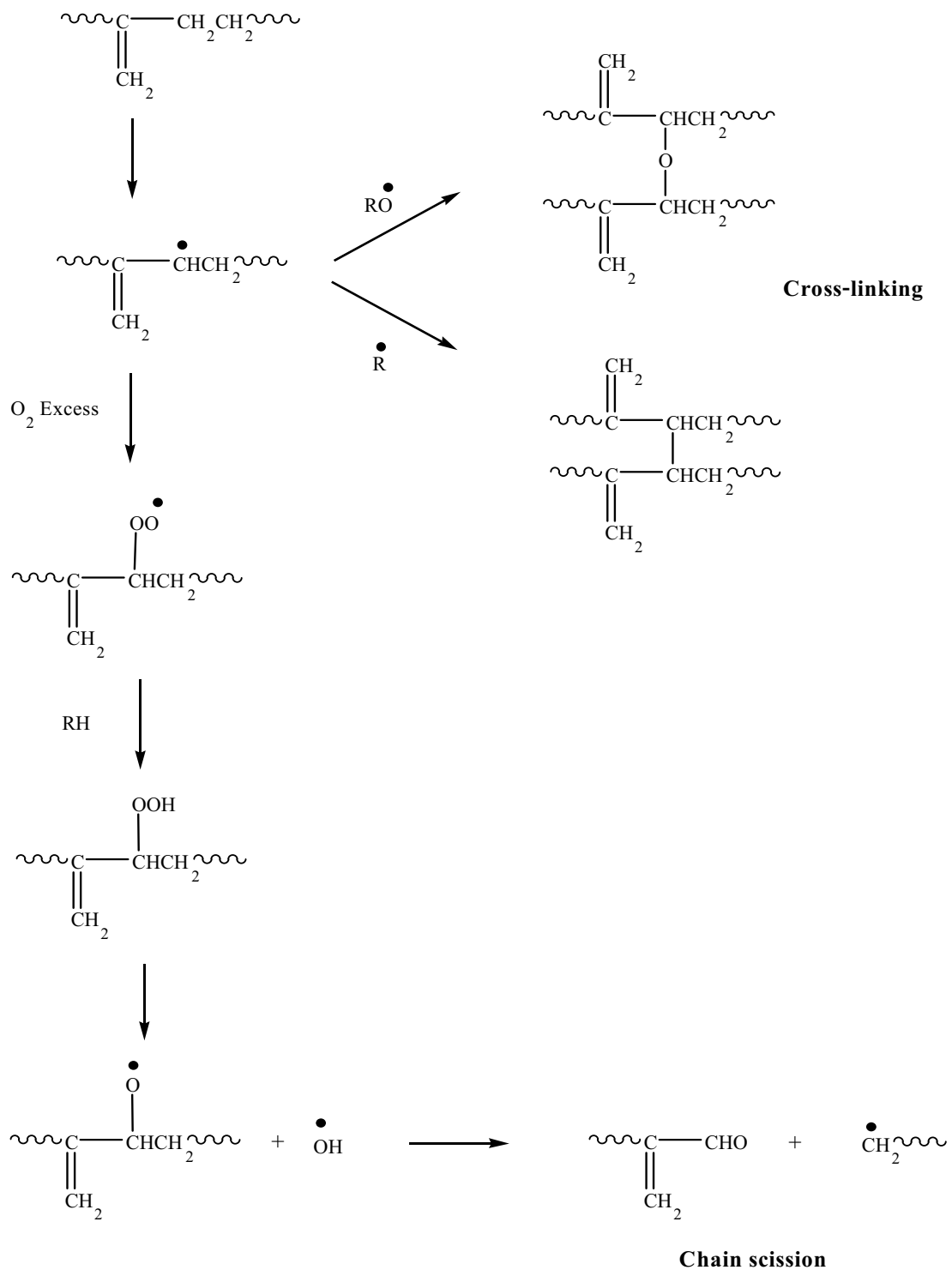


ขั้น Termination



จากปฏิกิริยา Thermooxidation ของ PE จะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุล และความหนืดของ PE เปลี่ยนไป ซึ่งความหนืดจะมากขึ้นหรือลดลงนั้นขึ้นอยู่กับกลไกการเสื่อมสภาพของ PE โดยกรณีที่ความหนืดเพิ่มมากขึ้นมักเป็นผลมากจากการเสื่อมสภาพผ่านปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุล (Crosslinking) เป็นหลัก และกรณีที่ความหนืดของ PE ลดลง เป็นผลจากการเสื่อมสภาพผ่านปฏิกิริยาการขาดออกของสายโซ่โมเลกุล (Chain scission) เป็นหลัก ดังรูปที่

2.11



รูปที่ 2.11 โครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงของ LDPE เมื่อผ่านกระบวนการขึ้นรูป [23]

2.4 หลักการเบื้องต้นเกี่ยวกับพอลิเมอร์ผสม [24, 25, 28]

2.4.1 ความหมายของพอลิเมอร์ผสม

วัสดุที่ทำมาจากพอลิเมอร์ส่วนใหญ่ มักจะไม่ได้มาจากพอลิเมอร์ล้วนๆ แต่มักจะมีการผสมกับสารเติมแต่ง (Additive) หรือผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เพื่อให้ได้สมบัติที่กว้างขึ้นและสามารถนำไปใช้งานได้กว้างขึ้น ในกรณีพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) นั้นจะหมายถึงโครงสร้างแบบที่มีสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์มากกว่าหนึ่งชนิดมาอยู่รวมกัน และระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์สองชนิดมักจะเชื่อมต่อกันโดยแรงทางฟิสิกส์ มากกว่าที่จะเป็นพันธะทางเคมี (ยกเว้นบางกรณีที่มีปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลตรงรอยต่อระหว่างเฟส)

2.4.2 ความสำคัญของการทำพอลิเมอร์ผสม

ในช่วงอดีตที่ผ่านมาได้มีการค้นพบวัสดุพอลิเมอร์ชนิดใหม่ๆ ที่นำมาใช้ทางการค้าเป็นจำนวนมากและก็ยังมีการพัฒนาเป็นไปอย่างต่อเนื่อง ซึ่งพอลิเมอร์ผสมจัดเป็นกลุ่มที่มีการศึกษาและพัฒนาเป็นจำนวนมาก ทั้งนี้อาจจะมีสาเหตุเนื่องมาจากการทำพอลิเมอร์ผสมมีกรรมวิธีที่ไม่ยุ่งยากเมื่อเทียบกับวิธีการอื่นๆ เช่น การสังเคราะห์พอลิเมอร์ตัวใหม่ขึ้นมาจากมอนอเมอร์ ซึ่งในกรณีหลังจะมีขั้นตอนที่ยุ่งยากมากกว่า เช่น ขั้นตอนการทำสารตั้งต้นให้บริสุทธิ์และขั้นตอนการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างน้ำหนักโมเลกุล และปริมาณที่ต้องการ นอกจากนี้วิธีการนี้ยังต้องการใช้ผู้ที่มีความรู้เฉพาะด้านเกี่ยวกับเคมีพอลิเมอร์ในการทำงาน และเมื่อพิจารณาในแง่ของการผลิตในระดับปริมาณมากๆ แล้ว ก็พบว่าวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะมีค่าใช้จ่ายในการลงทุนที่สูงกว่า และอาจจะมีปัญหาในด้านสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ร่วมในการสังเคราะห์ ในขณะที่การผสมพอลิเมอร์จะสามารถทำได้ง่ายกว่า และได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ (% Yield) ในปริมาณที่สูงมากกว่า

เหตุผลโดยทั่วไปในการทำพอลิเมอร์ผสม คือการปรับปรุงคุณสมบัติบางประการของพอลิเมอร์ที่มีอยู่แล้วให้ดียิ่งขึ้นเพื่อตอบสนองต่อเงื่อนไขของสภาวะในการใช้งาน โดยนำไปผสมกับพอลิเมอร์ที่มีสมบัติตามที่ต้องการ เช่น ต้องการปรับปรุงสมบัติด้านความเหนียวใน Polystyrene ในการผสมเข้ากับยาง หรือที่รู้จักในชื่อของ HIPS (High Impact Polystyrene) การทำพอลิเมอร์ผสมบางกรณีจะเป็นการทำให้ลดปริมาณการใช้พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติดีแต่ราคาแพง โดยการผสมกับพอลิเมอร์ที่เข้ากันได้แต่มีราคาถูกกว่า โดยที่สมบัติเด่นของพอลิเมอร์ตัวแรกอาจจะลดลงไปบางแต่อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ในการใช้งาน นอกจากนี้ในการทำพอลิเมอร์ผสมจะเป็นวิธีการหนึ่งในการลดขั้นตอนในการแยกขยะพลาสติก (Sorting) โดยการนำขยะพลาสติกหลายๆ ชนิดมาผ่านกระบวนการ Recycle ร่วมกัน

จากตารางที่ 2.3 จะเห็นได้ว่าการนำพอลิเมอร์ผสมไปใช้ในเชิงการค้าเป็นจำนวนมาก เช่น พอลิเมอร์ผสมระหว่าง Nitrile Rubber, NBR กับ Poly(vinyl chloride), PVC ที่อัตราส่วนผสม 23 ถึง 43% ของ NBR พอลิเมอร์ผสมคู่นี้จัดอยู่ในประเภท Miscible โดยเป็นการรวมเอา

สมบัติเด่นของ PVC คือ ความแข็ง เข้ากับสมบัติเด่นของ NBR คือ ความสามารถในการยืดตัวได้มาก โดยเริ่มใช้เชิงการค้าตั้งแต่ปี ค.ศ. 1940 โดยนำไปทำผลิตภัณฑ์หลายๆ ด้าน เช่น ลูกบอลในเครื่องพิมพ์ ปะเก็น(Gaskets) ท่อน้ำมัน ปลอกหุ้มสายไฟ และสายพาน

ตารางที่ 2.3 ชนิดพอลิเมอร์ผสมที่นิยมใช้ทางการค้า [28]

ชนิดพอลิเมอร์ผสม	สมบัติที่ได้จากการผสม	การใช้งาน
LLDPE/LDPE	เพิ่มความเหนียวและความสามารถในการผลิต	ฟิล์มห่อของ
PP/EPR หรือ EPDM	เพิ่มความเหนียว	กันชนสำหรับรถยนต์
PVC/PMMA	เพิ่มความเหนียว ติดไฟต่ำและทนต่อสารเคมี	พลาสติกแผ่นขึ้นรูป
PVC/EVA หรือ CPE	เพิ่มความเหนียว	กรอบโครงหน้าต่าง
PVC/PBA	มีความใสเหนียวและทนต่อสภาพแวดล้อม	หลังคาโปร่งใส
PVC/MBS	มีความใสและความเหนียว	ขวดที่ใช้กับวิธีการเป่า
PVC/ABS	เพิ่มความเหนียวและติดไฟต่ำ	กรอบจอคอมพิวเตอร์
PVC/TPE	นิ่มและโค้งงอได้ดี	สายไฟแบบอ่อน
PVC/NBR	Thermoplastic Elastomer	Car norm pad
NBR/EPDM	ทนต่อความร้อนและทนต่อน้ำมัน	สายยางที่ใช้ในรถยนต์
BR/SBR	เพิ่มความสามารถในการยึดเกาะถนน	ยางรถยนต์
PC/ABS	เพิ่มความเหนียวและ Strength balance	กรอบเครื่องพิมพ์เลเซอร์
PA-6,6/EPR-g-MA	ปรับปรุงสมบัติด้านการรับแรงกระแทก	ชิ้นส่วนรถยนต์
PC/PBT/rubber	เพิ่มความแข็งแรงเหนียวสำหรับงานพลาสติกวิศวกรรม	กันชนรถยนต์และชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์

พอลิเมอร์ผสมระหว่าง Poly(phenyl oxide), PPO กับ Polystyrene, PS เป็นพอลิเมอร์ผสมประเภท Miscible มีชื่อทางการค้า LURANYL และ PREVEX เป็นการรวมเอาสมบัติเด่นของ PPO คือ ความสามารถทนต่อเปลวไฟได้สูง การทนต่ออุณหภูมิต่อการเปลี่ยนรูปที่ดี เข้ากับสมบัติเด่นของ PS คือ ความสามารถในการผ่านกระบวนการผลิต (Processability) และราคาถูก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากพอลิเมอร์ผสมคู่นี้จะนำไปใช้งาน เป็นชิ้นส่วนเครื่องจักรงานหาม ชิ้นส่วนเครื่องเป่าลม ชิ้นส่วนในเครื่องฟอกอากาศ แผ่นกันโคลนรถยนต์ อุปกรณ์ในการติดตั้งท่อน้ำประปา [29] เป็นต้น

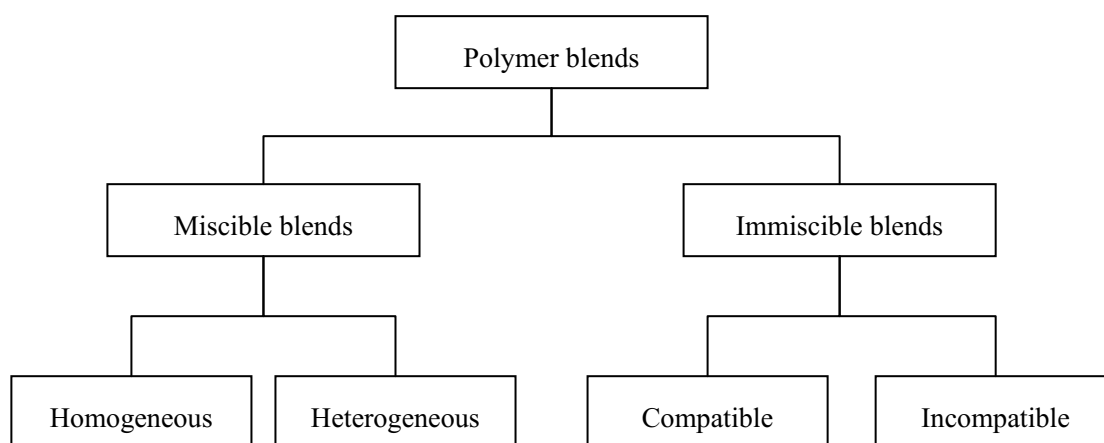
ในน้ำ PVC มาผสมกับ MBS จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความเหนียวที่ดีขึ้น โดยยังคงความใสของ PVC เอาไว้ และนำไปใช้งานเกี่ยวกับการทำขวด ส่วนพอลิเมอร์ผสมระหว่าง

Polycarbonate, PC กับ Poly(butylene thalaphthalate), PBT จะมีความแข็งและเหนียวและนำไปใช้ทำเป็นกันชนรถยนต์ ภายใต้ชื่อทางการค้าว่า XENYO โดยบริษัท General Motor

สรุปวัตถุประสงค์ของการทำพอลิเมอร์ผสม

เพื่อปรับปรุงให้พอลิเมอร์มีสมบัติที่ดีขึ้นในราคาที่เหมาะสม โดยสมบัติที่ต้องการปรับปรุง ได้แก่ สมบัติในการต้านทานแรงกระแทกและการทนทานต่อสภาพดินฟ้าอากาศ (Weathering resistance) เป็นต้น การขยายขีดความสามารถในการนำไปใช้ประโยชน์ของพอลิเมอร์ที่มีราคาแพง การนำพลาสติกที่ใช้แล้วหรือเศษพลาสติกกลับมาใช้ใหม่ให้เป็นประโยชน์ เพื่อสร้างวัสดุให้มีเอกลักษณ์พิเศษที่เหมาะสม สามารถนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้

2.4.3 ประเภทของพอลิเมอร์ผสม

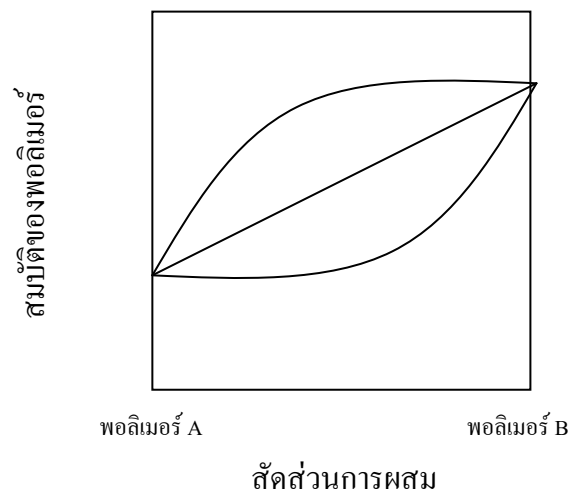


รูปที่ 2.12 การแบ่งประเภทของพอลิเมอร์ผสม

พอลิเมอร์ผสมสามารถแบ่งได้เป็น 2 คือ พอลิเมอร์ผสมที่ละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน (Miscible blend) และพอลิเมอร์ผสมแบบแยกเฟส (Immiscible blend) ซึ่งในส่วนของ Miscible blend สามารถแบ่งย่อยได้เป็น 2 แบบ คือ Homogeneous ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันแต่ต่างเกรดกัน และ Heterogeneous ซึ่งเป็นพอลิเมอร์เนื้อเดียวกันที่มาจากสารตั้งต้นที่ต่างชนิดกัน เช่น Poly(vinyl chloride) ผสมกับ Nitrile rubber โดยสมบัติของพอลิเมอร์ผสมแบบ Miscible มักจะอยู่กึ่งกลางๆ ระหว่างสมบัติของสารตั้งต้น ดังรูปที่ 2.13 เช่น ค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมแบบ Miscible จะอยู่ตรงกลางระหว่างค่า T_g เดิมของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมและสามารถทำนายค่าได้โดย Rule of Mixture ดังสมการข้างล่าง

$$T_{gb} = \frac{T_{g1}W_1 + T_{g2}W_2}{W_1 + W_2} \quad \text{สมการที่ 2.14}$$

เมื่อ	T_{bg}	คือ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ผสม
	T_{g1}	คือ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ตัวที่ 1
	T_{g2}	คือ	อุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ตัวที่ 2
	W_1	คือ	Weight fraction ของพอลิเมอร์ตัวที่ 1
	W_2	คือ	Weight fraction ของพอลิเมอร์ตัวที่ 2

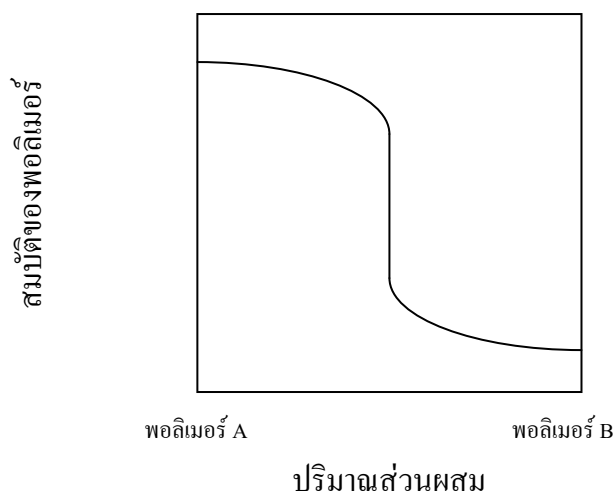


รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทั่วไปกับสัดส่วนผสมของพอลิเมอร์ผสม
ประเภท Miscible [30]

ส่วนพอลิเมอร์ผสมแบบ Immiscible จะมีโครงสร้างแบบแยกเฟสซึ่งเกิดจากการที่พอลิเมอร์ที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งแบ่งย่อยได้เป็น 2 ชนิด คือ เป็นพอลิเมอร์ผสมที่มีการยึดเกาะที่เหนียวแน่นระหว่างเฟส (Compatible blend) และ เป็นพอลิเมอร์ผสมที่มีการยึดเกาะระหว่างเฟสที่ไม่ดี (Incompatible blend) ซึ่งจะมีสมบัติทางกลที่ต่ำแต่การยึดเกาะและสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว สามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการเติมสารช่วยผสม (Compatibilizer หรือ Coupling agent) ลงไป ซึ่งสารดังกล่าวมักจะเป็นพวก Block หรือ Graft copolymer ที่เข้ากันได้ทั้งพอลิเมอร์ทั้งสองเฟส (โดยอาจจะมีการสร้างทางเคมีที่เหมือนกันหรือคล้ายคลึงกันก็ได้) และต้องมีน้ำหนักโมเลกุลสูงพอที่จะทำให้เกิดการพันกัน (Entanglement) กับสายโซ่ของพอลิเมอร์แต่ละเฟสด้วย

พอลิเมอร์ผสมที่มีโครงสร้างแบบแยกเฟส (Immiscible blend) จะมีสมบัติอย่างไรนั้น ขึ้นอยู่กับว่าโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมมีพอลิเมอร์ชนิดไหนเป็นหลัก หรือเป็นเฟสที่มีปริมาณมากกว่า ดังรูปที่ 2.14 ซึ่งตัวแปรหลักที่กำหนดว่าพอลิเมอร์ใดจะเป็นเฟสต่อเนื่อง (Matrix) คือ สัดส่วนในการผสมและสัดส่วนของความหนืด โดยทั่วไปพอลิเมอร์ตัวที่มีปริมาณมากกว่าจะมี

โอกาสเกิดเป็น Matrix ได้มากกว่า และพอลิเมอร์ชนิดที่มีความหนืดน้อยกว่า ก็จะมีโอกาสเป็น Matrix ได้มากกว่าเช่นกัน



รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทั่วไปกับสัดส่วนผสมของพอลิเมอร์ผสม
ประเภท Immiscible [9]

2.5 รายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.5.1 Wenguang, M. และ Mantia, F.P.L. [31] ได้ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงกลและสมบัติในการขึ้นรูปได้ทั้งเกรตขวดและเกรตท่อของ PVC ที่นำกลับมาใช้ใหม่ผสมเข้ากับ PVC บริสุทธิ์เกรตท่อ โดยศึกษาถึงสมบัติเชิงกลและความเสถียรทางความร้อนของ PVC ที่นำกลับมาใช้ใหม่ทั้งเกรตขวดและเกรตท่อ พบว่า สมบัติเชิงกลด้านการต้านทานแรงดึงลดลง แต่มีการยืดตัว ณ จุดขาดและการทนทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเติม PVC ที่นำกลับมาใช้ใหม่เพิ่มขึ้น ส่วนสมบัติด้านความเสถียรทางความร้อนนั้น PVC บริสุทธิ์มีค่าความเสถียรต่อความร้อนได้ดีกว่า PVC ที่นำกลับมาใช้ใหม่ และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) มีค่าลดลงเมื่อเติม PVC ที่นำกลับมาใช้ใหม่เพิ่มขึ้น

2.5.2 Torikai, A. และ Hasegawa, H. [32] ศึกษาการเสื่อมสภาพของขยะพลาสติก PVC โดยการฉายแสงที่มีความยาวคลื่น 253.7 นาโนเมตร เป็นเวลา 0, 1, 3 และ 10 ชั่วโมง ลงบน PVC เกรตบริสุทธิ์ แล้วนำมาทดสอบฉายแสงอีกครั้งที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 275-500 นาโนเมตร (ใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของแสงดวงอาทิตย์) พบว่า PVC ที่ผ่านการฉายแสงเกิดโครงสร้างของพันธะคู่ที่ต่อเนื่องกัน (Conjugate double bond) และหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) ขึ้นภายในโครงสร้างโมเลกุลของ PVC นอกจากนี้ นำ PVC ไปทดสอบหาการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า PVC มีสัดส่วนของส่วนประกอบที่มี

น้ำหนักโมเลกุลต่ำเพิ่มขึ้น และมีสัดส่วนของส่วนประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงลดลง ในขณะที่ PVC ที่ไม่ได้ผ่านการฉายแสงจะมีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลน้อยมาก แสดงว่ากลไกการสลายตัวของ PVC ที่เกิดจากการฉายแสงเป็น 2 แบบ คือ การสลายตัวที่สายโซ่โมเลกุลของ PVC สิ้นลงจากการขาดออกของสายโซ่หลัก (Main chain scission) และการสลายตัวให้โครงสร้างแบบร่างแห (Crosslinking)

2.5.3 Yarahmadi, N. และคณะ [33] ได้ศึกษาผลจากกระบวนการขึ้นรูปซ้ำด้วยวิธีการอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ ที่มีต่อสมบัติและความทนทานของ PVC ชนิดแข็ง โดยการนำเม็ดพลาสติก PVC มาผ่านกระบวนการขึ้นรูปซ้ำถึง 5 รอบ ซึ่งแต่ละครั้งจะนำมาทดสอบสมบัติการต้านทานแรงดึง การเปลี่ยนสี สภาวะเร่งอายุ พบว่าการเปลี่ยนสีของ PVC เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งการอัดรีด ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเกิดการหลุดออกของคลอรีนในสายโซ่โมเลกุล ทำให้เกิดพันธะคู่ในโครงสร้างที่ไวต่อแสงและออกซิเจน และจากผลการทดสอบสมบัติด้านการต้านทานต่อแรงดึง พบว่าค่า Tensile strength มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มจำนวนรอบของการอัดรีดจากรอบที่ 1 ถึงรอบที่ 3 และเริ่มลดลงในรอบที่ 4 และรอบที่ 5 แต่อย่างไรก็ตามค่า Tensile strength ที่ได้ยังคงสูงกว่า PVC ที่ผ่านการอัดรีดเพียงรอบเดียว ทั้งนี้คาดว่าเนื่องจากการเกิด Gelation เนื่องจากกระบวนการอัดรีด

2.5.4 Braun, D. [34] ได้ศึกษาประสิทธิภาพของการเติมสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อน (10 wt% Chalk) ใน PVC เมื่อผ่านกระบวนการขึ้นรูปซ้ำด้วยวิธีการอัดรีด พบว่าค่าความแข็งแรง (Modulus) และค่า Tensile strength มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มจำนวนรอบในการอัดรีดซ้ำมากขึ้นจาก 1-8 รอบและค่าดังกล่าวจะเริ่มลดลงเมื่อผ่านการอัดรีดในรอบที่ 9-12 รอบ สำหรับ PVC บริสุทธิ์ พบว่า ค่าความแข็งแรง (Modulus) มีแนวโน้มคงที่ และยังมีค่าต่ำกว่ากรณีที่เติมสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อน เมื่อผ่านจำนวนรอบในการอัดรีดถึง 8 รอบ

2.5.5 Loultcheva, M.K. และคณะ [35] ได้ศึกษาผลของความแตกต่างระหว่างกระบวนการอัดรีดซ้ำแบบเกลียวหนอนเดี่ยวและกระบวนการอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ โดยนำเอาขวด HDPE ที่ผ่านการใช้งานแล้วมาหลอมขึ้นรูปใหม่ พบว่า HDPE ที่ผ่านกระบวนการอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยว ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลและค่าความหนืดที่ลดลง เนื่องจากการขาดออกของสายโซ่หลัก (Chain scission) อย่างไรก็ตาม HDPE ที่ผ่านกระบวนการอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ก็มีสมบัติเชิงกลที่ไม่เปลี่ยนแปลงแม้ผ่านกระบวนการขึ้นรูปใหม่ถึง 5 รอบ ส่วนค่าความหนืดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยทั้งนี้คาดว่าเนื่องจากการเกิดกิ่งสาขาขึ้นบนสายโซ่ของ HDPE ซึ่งสมบัติที่ต่างกันของ HDPE หลังผ่านกระบวนการอัดรีดด้วยอุปกรณ์ที่แตกต่างกัน มีสาเหตุมาจากระยะเวลาที่อยู่ภายในเครื่องอัดรีด (Residence times) และแรงเค้นเฉือน (Shear stress) ที่

แตกต่างกัน โดยที่การอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยวได้รับแรงเค้นเฉือนต่ำและระยะเวลาที่อยู่ภายในเครื่องอัดรีดนานกว่ากรณีการอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่แต่มีแรงเค้นเฉือนที่สูงกว่า

2.5.6 Radu, S. และคณะ [36] และ Jin, W.P. และคณะ [37] ได้ศึกษาความเสถียรภาพทางความร้อนของ PE สามชนิดเปรียบเทียบกัน คือ HDPE, LDPE และ LLDPE ด้วยเทคนิค Thermogravimetry analysis (TGA) ผลจากการวิจัยดังกล่าวพบว่า ความเสถียรภาพทางความร้อนของ PE สามารถเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้ คือ HDPE, LLDPE และ LDPE เนื่องจาก PE มีปริมาณและความยาวของกิ่งสาขาในสายโซ่ที่แตกต่างกัน

2.5.7 Andersson, T. และคณะ [38] ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเสื่อมสภาพทางความร้อนของ HDPE, LDPE และ LLDPE ในกระบวนการ Extrusion coating พบว่ากรณีของ LDPE เมื่อใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูปต่ำ เกิดการเสื่อมสภาพของ LDPE ผ่านปฏิกิริยา Cross-linking เป็นหลักและเมื่อใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูปสูง การเสื่อมสภาพของ LDPE จะเกิดผ่านปฏิกิริยา Scission เป็นหลัก ส่วนกรณีของ HDPE และ LLDPE พบว่าเกิดการเสื่อมสภาพผ่านปฏิกิริยา Scission เป็นหลักไม่ว่าจะขึ้นรูปที่อุณหภูมิสูงหรือต่ำ

2.5.8 Abad, M.J. และคณะ [39] ได้ศึกษาประสิทธิภาพของการเติมสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อน (Primary Antioxidant: Phenolic และ Secondary Antioxidant: Phosphite) ลงใน HDPE และ LDPE เมื่อผ่านกระบวนการขึ้นรูปซ้ำ ด้วยการอัดรีด พบว่า HDPE เกิดการเสื่อมสภาพผ่านปฏิกิริยา Chain scission แต่สำหรับการเสื่อมสภาพของ LDPE จะเกิดผ่านปฏิกิริยา Cross-linking และ Chain branching เมื่อเติมสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อนลงใน LDPE ส่งผลต่อค่า Melt flow index เพิ่มขึ้น เนื่องจาก LDPE เกิดการเสื่อมสภาพแบบ Chain scission เพิ่มขึ้น และ เมื่อเติมสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อนลงใน HDPE พบว่าค่า Melt flow index ต่ำกว่ากรณีที่ไม่เติมสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อน เนื่องจาก HDPE เกิดการเสื่อมสภาพแบบ Chain scission ลดลง

2.5.9 Pinheiro, L.A. และคณะ [40] ศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ HDPE มีผลต่อการเสื่อมสภาพทางความร้อนเมื่อผ่านกระบวนการขึ้นรูปด้วยการอัดรีดในรอบที่ 5 พบว่า HDPE ที่สังเคราะห์จากกระบวนการฟิลลิปส์ เกิดการเสื่อมสภาพแบบ Chain branching มากกว่ากรณีที่ HDPE สังเคราะห์ด้วยกระบวนการซีเกลอร์ เนื่องจากการสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันทำให้ได้โครงสร้างของ HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลและมีปริมาณของ Vinyl groups ที่แตกต่างกัน

2.5.10 Aji, A. [41] ศึกษาคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LDPE เมื่อเติมสารช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล (Crosslinking agent) ชนิด Dibenzoyl Peroxides โดยทำการผสมพอลิเมอร์ดังกล่าวด้วยเครื่อง Brabender mixer ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 60 รอบต่อนาที เวลาทำการผสมตั้งแต่ 2 นาทีถึง 8 นาที พบว่า ค่า Tensile modulus และค่า Stress at break มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการผสมนานขึ้น เนื่องจากการกระจายตัวของ LDPE ที่เพิ่มมากขึ้นและเกิด Graft ระหว่างโครงสร้างของพอลิเมอร์

2.5.11 Sakata, Y. และคณะ [42] ได้ศึกษาการเชื่อมสภาพของ HDPE, PVC และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ HDPE ด้วย Glass reactor พบว่า PVC ปริมาณ 10-12% wt ผสมกับ HDPE จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเชื่อมสภาพในส่วนที่เป็นของเหลว มีทั้งส่วนที่เกิดจากการเชื่อมสภาพของ HDPE และ PVC นอกจากนั้นพบสารที่เกิดขึ้นใหม่ซึ่งสารดังกล่าวจะมีจุดเดือดต่ำ ซึ่งคาดว่าเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก Interaction ระหว่าง HDPE และอนุมูลอิสระที่เกิดจากการเชื่อมสภาพของ PVC ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเชื่อมสภาพในส่วนที่เป็นของเหลวนี้อาจลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ PVC ในการผสมมากขึ้น โดยของเหลวดังกล่าวจะมีส่วนประกอบของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จึงคาดว่า Interaction ที่เกิดระหว่าง HDPE กับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการเชื่อมสภาพของ PVC จะกระตุ้นให้ HDPE เกิดการเชื่อมสภาพให้สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำได้เร็วขึ้น

2.5.12 Pospisil, J. และคณะ [43] ศึกษาการสลายตัวและเชื่อมสภาพของพอลิเมอร์ผสมภายใต้ความร้อนและแรงเชิงกล พบว่าในบางพอลิเมอร์ผสมจะสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างส่วนผสมเช่น 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 นอกจากนั้นยังพบว่าเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับปฏิกิริยา 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% และจำนวนการเชื่อมต่อดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ PVC ใน

พอลิเมอร์ผสม ซึ่งการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดคาดว่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง macro-radical ของพอลิเมอร์ทั้งสอง ซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างที่พอลิเมอร์ทั้งสองเกิดการสลายตัวในขณะที่ถูกผสมโดยการหลอมเข้าด้วยกัน อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเชื่อมสภาพของ PVC (HCl, Cl-radical) จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับ LDPE-macroradical ส่งผลให้ LDPE สลายตัวได้เร็วขึ้น

2.5.13 Anold, J.C. และ Maund, B. [44] ทำการศึกษาวิเคราะห์ถึงกระบวนการผลิตซ้ำของ PVC จากเครื่อง Torque Rheometer ด้วยการเพิ่มความเร็วและเวลา เพื่อให้เกิดการสลายตัว ซึ่งช่วงที่เริ่มเกิดการสลายตัวของ PVC สีของวัสดุคล้ำขึ้น และมีก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์เกิดขึ้น แล้วนำเกล็ดเล็กๆ ที่ได้จากเครื่องมาเตรียมเป็นฟิล์มบาง เพื่อนำวิเคราะห์หาปริมาณของสารจากการสลายตัวของ PVC ด้วยเครื่องอินฟราเรด พบว่าหมู่พอลิอินสูงขึ้น จากการเกิดเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุล และกลุ่มคาร์บอนิลที่ค่อยๆ ลดลง ซึ่งหมายถึงสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อนนั้นเริ่มลดลง จนทำให้เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์อย่างเต็มที่ เมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธี GPC นั้น พบว่า การกระจายน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น เนื่องมาจากเกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุลและรวมกันของสายโซ่โมเลกุลสั้นๆ สิ่งที่มีผลต่อการสลายตัวของ PVC อีกอย่างคือ สิ่งปะปน ซึ่งพบว่าเมื่อเติม PE เข้าไปในปริมาณเพียงร้อยละ 0.2 ทำให้ความสามารถของกระบวนการผลิตซ้ำลดลง เนื่องจากเกิดการสลายตัวของ PE ที่เติมไป จึงทำให้มีการแตกตัวเป็นอะตอมอิสระ แล้วเป็นตัวเร่งที่ทำให้เกิดการสลายตัวของ PVC เร็วขึ้น

2.5.14 Starnes Jr. W.H. [16] ได้ศึกษาการเชื่อมสภาพของ PVC เนื่องจากความร้อนจะเริ่มจากบริเวณโครงสร้างแบบ Internal allylic chloride และ Tertiary chloride ซึ่งเป็นส่วนของโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ของ PVC ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ สำหรับการเชื่อมสภาพของ PVC ในระบบพอลิเมอร์ผสมนั้น จะได้รับอิทธิพลจากปัจจัยทางกายภาพและเคมี ความเข้ากันได้ (Miscible) กับพอลิเมอร์ที่นำมาผสม ความเป็นขั้วของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม การเกาะกลุ่มของอนุภาค PVC ความสามารถในการละลายและการแพร่ของ HCl ในพอลิเมอร์ผสม อันตรกิริยาระหว่าง HCl กับหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม และอันตรกิริยาระหว่าง PVC กับผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเชื่อมสภาพในระหว่างการผลิตพอลิเมอร์ ซึ่งในกรณีการผลิต PVC กับ Polyolefin (PP, PE, PIB) พบว่าระบบการผลิตที่โมเลกุลของของผสมดังกล่าวไม่สามารถแนบชิดกันได้ (Incompatible) นั้นจะไม่ส่งผลกระทบต่อเชื่อมสภาพทางความร้อนของ PVC แต่ในระบบการผลิตแบบ Elastic-deformation grinding พบว่าการเติม PE ลงไปจะส่งผลให้เกิดการเร่งการปลดปล่อย HCl ของ PVC

2.5.15 Guowai, M. และคณะ [45] ศึกษาผลระบบการผลิตระหว่าง PVC และ LDPE เมื่อมีการเติม Dicumyl peroxide ในอัตราส่วน 100 : 10 : 1 ด้วยเครื่อง Two-roll-mill (Roll

ด้านหน้าอุณหภูมิ 155-160 องศาเซลเซียส Roll ด้านหลังอุณหภูมิ 145-150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที) หลังจากการสกัดพบว่าอาจเกิด Co-crosslink ขึ้นระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง ชนิดและ PVC อาจเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลภายใน PVC เอง และเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนในการผสมเป็น 50 : 50 : 1 (PVC : LDPE : DCP) จะส่งผลให้โมเลกุลของ LDPE เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลภายใน LDPE เอง (Semi-interpenetrating network) และไปห่อหุ้มสายโซ่ โมเลกุลของ PVC ไว้ (Entrapping)

2.5.16 Sombatsompop, N. และคณะ [46] ได้ศึกษาการเชื่อมสภาพทางความร้อนของ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LDPE (9.0 % wt) โดยทำการผสม PVC และ LDPE ด้วย เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ และใช้อุณหภูมิในการอัดรีดเรียงตามจากส่วนที่ใกล้ Hopper ไป จนถึงหัว Die คือ 140 150 160 160 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ใช้ความเร็วรอบในการหมุนของ เกลียวหนอนเป็น 100 รอบต่อนาที พบว่าหลังผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ 5 รอบ น้ำหนักโมเลกุล เฉลี่ยโดยน้ำหนัก และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการอัดรีดครั้งที่ 1-4 แต่จะลดลงเมื่อผ่านการอัดรีดครั้งที่ 5 แสดงว่าโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นจากปฏิกิริยา Macro-radical cross-recombination จนเกิดโครงสร้างแบบกิ่งก้านในสายโซ่ของ PVC และ ความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ผสมในสารละลาย THF มีแนวโน้มลดลง นอกจากนี้ยัง ยืนยันผลของโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค NMR ทำให้สรุปได้ว่าการกราฟท์เป็นโคพอลิ เมอร์ระหว่างโมเลกุลของ PVC กับโมเลกุลของ LDPE (LDPE-g-PVC)

2.5.17 Thongpin, C และคณะ [1] ได้ศึกษาผลจากปริมาณ ค่าดัชนีการไหล และองศา ของความเป็นกิ่ง (ชนิด) ของพอลิเอทิลีน ที่มีต่อกลไกการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์ใน พอลิเมอร์ผสม โดยทำการผสมแบบหลอมผ่านเครื่องอัดรีด 1 รอบ พบว่า การผสมพอลิเอทิลีน จำนวนเล็กน้อย (5 phr) ลงในพอลิไวนิลคลอไรด์ จะส่งผลให้อุณหภูมิสลายตัวของพอลิไวนิล คลอไรด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิกลาสทรานสิชันและค่าดัชนีพอลิอินของพอลิไวนิลคลอไรด์ ลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระ อย่างไรก็ตามการเติมพอลิเอทิลีนลงไป ผสมในพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยปริมาณมากกว่า 5 phr จะส่งผลให้พอลิไวนิลคลอไรด์กลับมา สลายตัวได้ง่ายขึ้น เนื่องจากที่อนุมูลอิสระของพอลิเอทิลีนที่เกิดจากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย อนุมูลอิสระเข้าแย่งใช้สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยการผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง จะสามารถสังเกตพฤติกรรม การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อน และโครงสร้างโมเลกุลของพอลิไวนิลคลอไรด์ ได้ชัดเจนที่สุด สำหรับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม จะขึ้นอยู่กับปริมาณของพอลิเอทิลีนที่นำมาผสมเป็น หลัก ในขณะที่ชนิดและค่าดัชนีการไหลของพอลิเอทิลีน มีผลต่อสมบัติเชิงกลน้อยมาก โดยตัว แปรสำคัญที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมคือ ระดับการกระจายตัวของพอลิเอทิลีน ในวัฏภาคของพอลิไวนิลคลอไรด์

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลและความเสถียรต่อความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปของ PVC เมื่อถูกผสมด้วย PE โดยสามารถแบ่งงานวิจัยออกเป็น 3 ส่วน คือ

1. การศึกษาอิทธิพลของปริมาณ Melt Flow Index ของ PE และอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอัดรีดของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ
2. การศึกษาอิทธิพลของความเร็รรอบสกรูในกระบวนการอัดรีดของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ
3. การศึกษาอิทธิพลของชนิด PE และอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอัดรีดในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ

เพื่อนำเสนอกลไกการสลายตัวที่เกิดขึ้นของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว เมื่อผ่านเครื่องอัดรีดซ้ำ ซึ่งมี PVC เป็นองค์ประกอบหลักและมี PE เป็นองค์ประกอบรอง

3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 เม็ดพลาสติก PVC

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เม็ดพลาสติก PVC ซึ่งอยู่ในรูปคอมปาวด์ (Compound) มาใช้ในการทำการทดลอง คือ เกรดสำหรับเป่า (B0504BLA) ซึ่งมีค่า Melt Flow Index 5 g/10min และค่า K-value 58 โดยได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทไทยพลาสติกและเคมีภัณฑ์ จำกัด (มหาชน) โดยตัวอย่างเม็ดพลาสติกแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เม็ดพลาสติก PVC คอมปาวด์ เกรดเป่าขวด (B0504BLA)

3.1.2 เม็ดพลาสติก PE

เนื่องจากงานวิจัยนี้ทำการศึกษาอิทธิพลของสถาปัตยกรรมเชิงโครงสร้าง และดัชนีการไหลของ PE [ภาคผนวก ก] ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงไปของสมบัติของ PVC ดังนั้น PE ที่เลือกนำมาใช้ในงานวิจัยแบ่งออกได้ดังนี้

3.1.2.1 แบ่งตามลักษณะทางสถาปัตยกรรมเชิงโครงสร้างของ PE

ชนิดของ PE ที่ใช้ในงานวิจัยนั้น ประกอบด้วย High Density Polyethylene (HDPE) และ Low Density Polyethylene (LDPE)

3.1.2.2 แบ่งตามค่า Melt Flow Index (MFI) ของ PE

โดยงานวิจัยนี้มีการใช้ LDPE ที่มีค่า MFI แตกต่างกัน 3 ค่า คือ 5, 20 และ 45 g/10min ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แหล่งที่มาของเม็ดพลาสติก PE เกรตต่างๆ

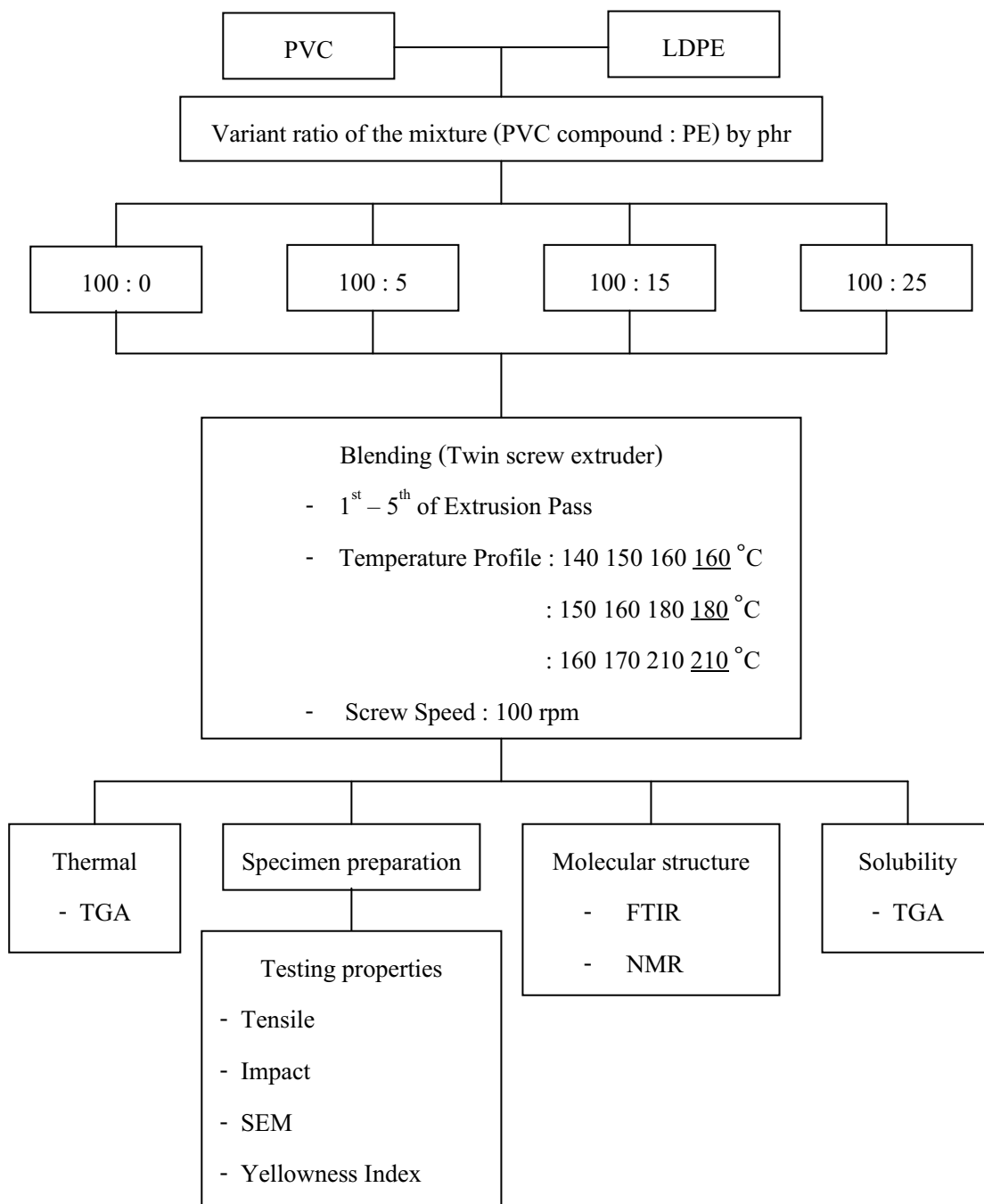
ชนิดของพลาสติก PE	Melt Flow Index [*] (g/10min)	ชื่อทางการค้า	บริษัทผู้ผลิต
HDPE	5	H6205JU	Thai Polyethylene Co.,Ltd.
	20	H5818J	Thai Polyethylene Co.,Ltd.
LDPE	5	1905F	Thai Polyethylene Co.,Ltd. ^{**}
	20	s1018	Thai Petrochemical Industry Public Co.,Ltd. ^{**}
	43	su1018	Thai Petrochemical Industry Public Co.,Ltd. ^{**}

^{*} ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 1238 โดยใช้น้ำหนักกด 2.16 kg และอุณหภูมิที่ใช้ 190 °C

^{**} ได้รับความอนุเคราะห์

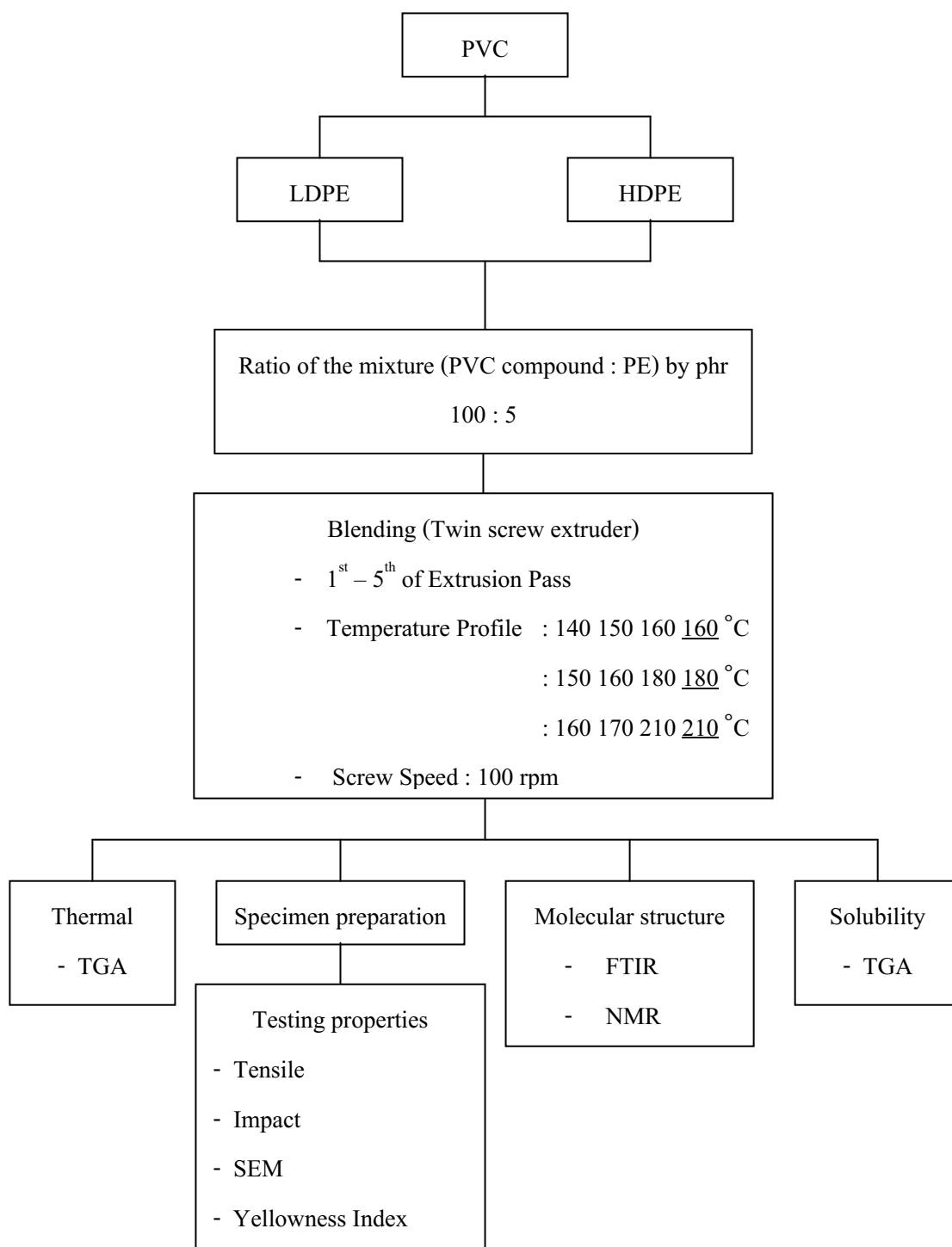
3.2 การออกแบบการทดลอง

3.2.1 การศึกษาอิทธิพลของ ปริมาณและน้ำหนักโมเลกุลของ PE และอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอัดรีดของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ ซึ่งมีแผนผังแสดงการดำเนินงานดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการดำเนินงานส่วนที่ 1

3.2.3 การศึกษาอิทธิพลของ สถาปัตยกรรมเชิงโครงสร้าง ของ PE ในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำซึ่งมีแผนผังแสดงการดำเนินงานรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 แผลงผังแสดงการดำเนินงานส่วนที่ 3

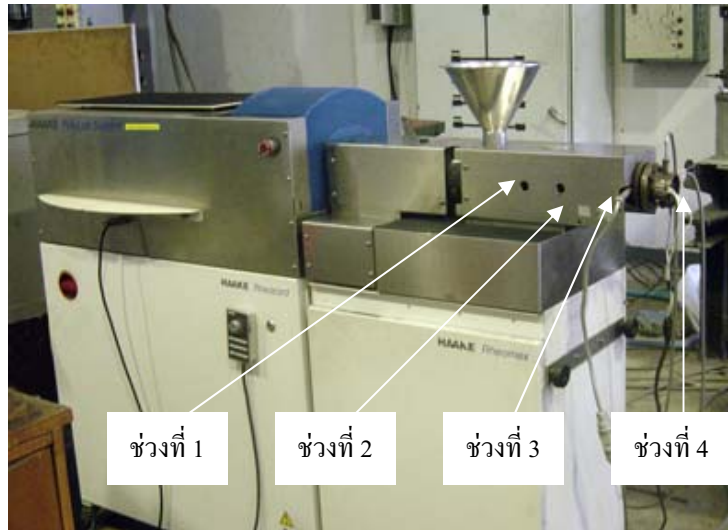
จากรูปที่ 3.2-3.4 แสดงการดำเนินงานวิจัยส่วนที่ 1-3 ตามลำดับ ซึ่งเริ่มจากการนำเอาเม็ดพลาสติก PVC มาผสมกับ PE แต่ละชนิดในอัตราส่วนต่างๆ ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหมุนคู่ (Counter Rotating Intermshing Twin Screw Extruder) ส่วนผสมจะผ่านกระบวนการอัดรีดตั้งแต่ครั้งที่ 1 ถึงครั้งที่ 5 จากนั้นนำเอาคอมปาวด์ที่ผสมได้ส่วนหนึ่งมาทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยการหาอุณหภูมิการสลายตัว (Decomposition Temperature) ด้วยเครื่อง TGA อีกส่วนหนึ่งนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นเพื่อทดสอบสมบัติทางกลด้วยการทดสอบต้านทานแรงดึง ความทนแรงกระแทก และตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเครื่อง SEM นอกจากนี้ยังตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของ PVC หลังการผสมกับ PE ด้วยเครื่อง FTIR และ NMR

3.3 การเตรียมตัวอย่างทดสอบในรูปแบบเม็ดคอมปาวด์

สามารถเตรียมได้โดยการนำเอา PVC และ PE แต่ละสูตรที่จะทำการผสมตามอัตราส่วนต่างๆ ดังตารางที่ 3.2 มาผ่านการคลุกเคล้าให้เม็ดพลาสติกดังกล่าวมีการกระจายตัวเข้าหากัน (Distribution) ก่อนด้วยเครื่อง High speed mixer ของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด ดังรูปที่ 3.5 จากนั้นนำไปผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหมุนคู่ (Twin screw extruder) ของบริษัท HAKKE Co., Ltd. (Germany) รุ่น HAKKE Polylab Rhemex CTW 100p ดังรูปที่ 3.6 (a) เพื่อผสมให้เม็ดทั้งสองชนิดเกิดการแตกออกจากกลุ่มของพลาสติกแต่ละชนิด (Disperse) และเกิดการกระจายตัวเข้าหากันของพลาสติกทั้งสองชนิดมากขึ้น ภายใต้ความร้อนและแรงเค้นเฉือน โดยของผสมดังกล่าวจะถูกผ่าน Circular die ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 มิลลิเมตร และเป็น die ประเภท 3 รู ดังรูปที่ 3.6 (c) สำหรับขั้นตอนการผสมนี้ ได้ทำการต่อเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหมุนคู่เข้ากับระบบหล่อเย็นด้วยน้ำที่อุณหภูมิห้อง และเครื่องตัดเม็ด เพื่อผลิตพอลิเมอร์ผสมออกมาในรูปแบบของเม็ดคอมปาวด์



รูปที่ 3.5 เครื่อง High speed mixer



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 3.6 เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ของบริษัท HAKKE Co., Ltd. (Germany) โดยลำดับดังนี้

- (a) เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่และตำแหน่งของอุณหภูมิในแต่ละช่วงของเครื่อง
- (b) ระบบหล่อเย็นและเครื่องตัดเม็ด
- (c) หัวขึ้นรูปชนิด 3 รูที่ใช้ในการอัดรีด

3.4 การเตรียมตัวอย่างชิ้นงานทดสอบที่เป็นแผ่น

ในขั้นตอนของการเตรียมแผ่นจากเครื่องบดลูกกลิ้งคู่ (Two-roll-mill) จะใช้เม็ดพลาสติกที่ได้จากการผสมจากเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ ดังรูปที่ 3.7 ปริมาณ 100 กรัม เทลงบนเครื่องบดลูกกลิ้งคู่ของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด ดังรูปที่ 3.8 (a) ซึ่งใช้อุณหภูมิผสม 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 นาที เพื่อให้คอมพาวด์ดังกล่าวเกิดการหลอมตัวเข้าหากันก่อน จากนั้นนำไปแยกอัดแผ่นขึ้นรูปร้อนตามขนาดที่ต้องการที่ความหนา 3 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัด

แผ่นขึ้นรูปร้อน (Hot press) รุ่น LP-S-20 ของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด ดังรูปที่ 3.8 (b) โดยใช้แม่พิมพ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมมีขนาดกว้าง 20 เซนติเมตร ยาว 20 เซนติเมตร และขึ้นรูปตามโดยใช้อุณหภูมิขึ้นรูปที่ 180 องศาเซลเซียส ซึ่งเริ่มจากการอุ่นแม่พิมพ์ให้ร้อนเป็นเวลา 4 นาที แล้วจึงอัดขึ้นรูปเป็นเวลา 4 นาที จากนั้นหล่อเย็นอีก 4 นาที ซึ่งแผ่นขึ้นงานทดสอบที่ได้หลังการอัดแผ่นขึ้นรูปร้อน ผิวจะเรียบขึ้น จากนั้นนำแผ่นขึ้นงานทดสอบไปตัดขึ้นงานทดสอบด้านทานแรงดึง โดยใช้เครื่องกัด (Contour cutting) ซึ่งมีรูปร่างขึ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D 638 Type I และขึ้นงานทดสอบที่ได้มีลักษณะดังรูปที่ 3.9 (a) ส่วนขึ้นงานทดสอบแรงกระแทก ตัดรูปร่างขึ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D 256 แบบ Izod พร้อมกับทำรอยบากด้วยมีดตัดด้วยเครื่องทำรอยบากรุ่น CS-93E ของ บริษัท Ceast จำกัด และขึ้นงานทดสอบที่ได้มีลักษณะดังรูปที่ 3.9 (b)



(a) (b) (c) (d) (e)

รูปที่ 3.7 ตัวอย่างของเม็ดที่ผ่านการผสมจากเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่

- (a) ผ่านกระบวนการอัดรีดครั้งที่ 1
- (b) ผ่านกระบวนการอัดรีดครั้งที่ 2
- (c) ผ่านกระบวนการอัดรีดครั้งที่ 3
- (d) ผ่านกระบวนการอัดรีดครั้งที่ 4
- (e) ผ่านกระบวนการอัดรีดครั้งที่ 5

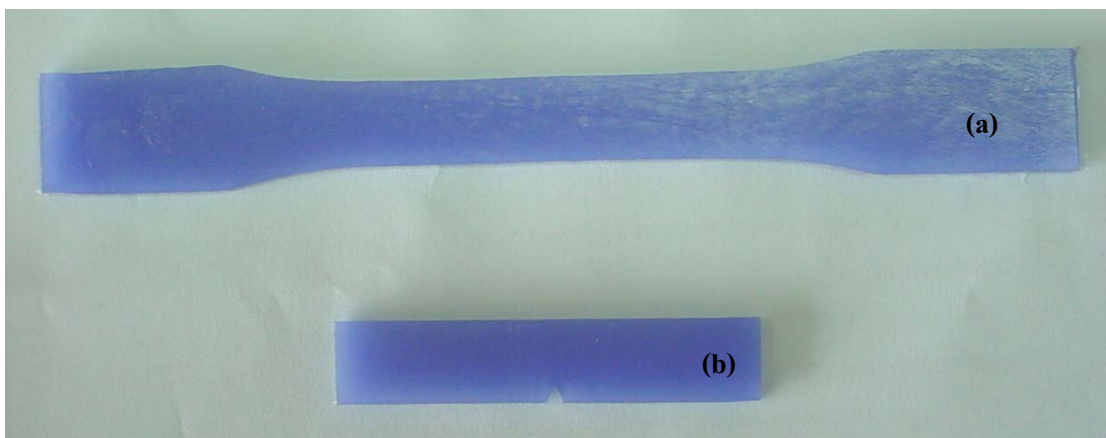


(a)



(b)

รูปที่ 3.8 (a) เครื่องบดลูกกลิ้งคู่ของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด
(b) เครื่องอัดแผ่นขึ้นรูปร้อนของบริษัท Lab Tech Engineering จำกัด



รูปที่ 3.9 (a) ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความต้านทานแรงดึง
(b) ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบความทนแรงกระแทก

3.5 วิธีการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสม

3.5.1 อุณหภูมิสลายตัว (Decomposition Temperature : Td)

ในการทดสอบอุณหภูมิเริ่มการสลายตัวนั้น ได้ทำการทดสอบจากเครื่อง Thermogravimetric Analyser (TGA) ซึ่งเป็นเครื่องมือวัดปริมาณน้ำหนักที่สูญเสียเมื่อได้รับ

ความร้อนเพิ่มขึ้น จากการทดสอบด้วยเครื่อง TGA มักจะแสดงผลในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะช่วงที่มีการสูญเสียน้ำหนักของตัวอย่างชิ้นงานมากๆ แสดงถึงการสลายตัวของส่วนประกอบที่มีอยู่ในพอลิเมอร์

สำหรับงานวิจัยนี้จะทดสอบด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyser ของบริษัท Perkin Elmer รุ่น TGA 7 Serial no.519 N7031104 ดังรูปที่ 3.10 โดยมีการเตรียมตัวอย่างชิ้นงานจากเม็ดพลาสติกที่ผ่านการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ มาตัดให้มีขนาด 7-12 มิลลิกรัม แล้วบรรจุลงในจาน (Pan) ที่แขวนอยู่บน Micro balance แล้วทำการทดสอบโดยการตั้งโปรแกรมทดสอบให้ความร้อนต่อชิ้นงานตัวอย่างที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก 50 องศาเซลเซียส จนถึง 700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน



รูปที่ 3.10 เครื่อง Thermogravimetric Analyser (TGA) ของบริษัท Perkin Elmer

3.5.2 สมบัติด้านทานแรงดึง (Tensile properties)

สมบัติด้านทานแรงดึงของวัสดุ เป็นตัวบอกความแข็งแรงและความสามารถในการทนรับแรงดึงของวัสดุจนขาดในระยะเวลาสั้นๆ ด้วยอัตราการดึงคงที่ โดยการเตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบ จะเตรียมให้อยู่ในรูปของดัมเบล (Dumbbell) ตามมาตรฐาน ASTM D 638, Type I การทดสอบทำได้โดยนำชิ้นงานที่เตรียมไว้ไปจับยึดด้วยหัวจับขนาด 5 กิโลนิวตัน ที่ปลายทั้งสองข้างของชิ้นงาน แล้วทำการดึงชิ้นงานด้วยเครื่อง Universal Testing Machine ของบริษัท LLOYD Instruments รุ่น LR50K Serial no. 10396 ดังรูปที่ 3.11 ด้วยอัตราเร็ว 50 มิลลิเมตรต่อนาที จนชิ้นงานแยกขาดจากกัน โดยผลการทดลองที่ได้จะแสดงในรูปของความสัมพันธ์

ระหว่างความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) โดยค่าดังกล่าวสามารถคำนวณได้จากสูตร [ภาคผนวก ข]



รูปที่ 3.11 เครื่อง Universal Testing Machine ของบริษัท LLOYD Instruments

3.5.3 สมบัติทนแรงกระแทก (Impact properties)

ในการทดสอบสมบัติทนแรงกระแทกนั้น เป็นการทดสอบที่บอกถึงความสามารถของการทนแรงกระแทก โดยแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์นั้นมีความเปราะหรือเหนียว ซึ่งความเหนียวนั้นเป็นความสามารถที่พอลิเมอร์ดูดซับพลังงาน (Energy absorbing) ที่ให้ได้ โดยทดสอบโดยการให้แรงกระแทกกับชิ้นงานที่มีรอยบาก (Notch) ซึ่งเป็นจุดเริ่มของการเสียหาย จากการทดสอบมักจะแสดงในรูปค่าความทนแรงกระแทก (Impact strength) ดังสมการที่ 3.1 ตามมาตรฐาน ASTM D256 แบบ Izod นำชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติทนแรงกระแทกด้วยเครื่อง Impact Pendulum Tester ของบริษัท ZWICK รุ่น B5120.202 Serial no.140503/98 ดังรูปที่ 3.12 โดยงานวิจัยนี้ใช้หัวเหวี่ยง (Pendulum) ขนาด 4 จูล

$$\text{Impact strength} = \frac{E}{w_n} \quad \text{สมการที่ 3.1}$$

โดย	Impact strength	คือ ค่าความทนแรงกระแทก หน่วยเป็นจูลต่อเมตร
	E	คือ ค่าพลังงานดูดซับที่ชิ้นงานรับได้ หน่วยเป็นจูล
	w_n	คือ ความกว้างของชิ้นงาน หน่วยเป็นมิลลิเมตร



รูปที่ 3.12 เครื่อง Impact Pendulum Tester ของบริษัท ZWICK

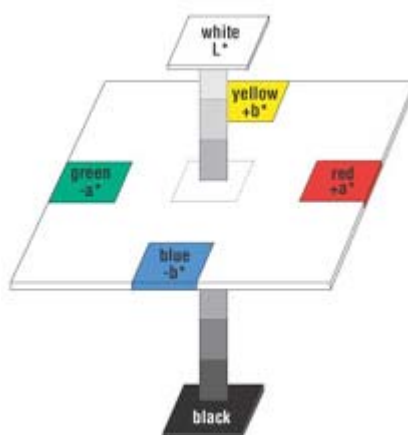
3.5.4 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

ในงานวิจัยนี้ใช้ SEM ดูโครงสร้างทางจุลภาคเพื่อสังเกตการกระจายตัวของ PE ใน PVC โดยนำคอมปาวด์ของพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปเป็นแผ่นแล้วมาทดสอบ โดยทำการหักชิ้นงานหลังจากแช่ในไตรเจนเหลว 2 นาที แล้วตัดตัวอย่างไปวางบนแผ่นรองตัวอย่างที่ทำจากกระดาษฟอยล์และทาเคลือบกาวคาร์บอนที่ผิวขอบของชิ้นงานจนถึงเป็นร่อง เพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ แล้วนำไปเคลือบทอง (Gold Sputter) จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ของ Cam Scan Analytical รุ่น Maxin2005 ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ด้วยกระแสไฟฟ้า 15 กิโลโวลต์ ทำการจับภาพและเลือกภาพบริเวณที่ต้องการ

3.5.5 การตรวจสอบค่า Yellowness (b^*) โดยเครื่อง Spectrophotometer CIE LAB

การทดสอบด้วยเครื่อง Spectrophotometer ภายใต้แหล่งกำเนิดแสงในการส่องตัวอย่างที่เป็น Daylight ($D65/10^\circ$) การทดสอบนี้ใช้วัดค่าความเหลือง ตัวอย่างสามารถแสดงแกนแต่ละแกนดังรูปที่ 3.13 สำหรับงานวิจัยนี้ทดสอบโดยใช้เครื่อง Spectrophotometer ยี่ห้อ GretagMacbeth รุ่น Color-Eye 3100 ดังรูปที่ 3.14 ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 1925 การทดสอบนี้ใช้วัดค่าความเหลือง ที่แสดงในแกน Y_{CIE} คือค่า Yellowness (b^*) ทั้งนี้เนื่องจากเม็ด

พลาสติกก่อนผ่านกระบวนการอัดรีดเป็นเม็ดสีฟ้าเมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดตั้งแต่ครั้งที่ 1 ถึงครั้งที่ 5 เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีเนื่องจากเกิดการเสื่อมสภาพของตัวอย่าง



รูปที่ 3.13 แขนสามมิติแสดงระดับของสีแต่ละเฉด



รูปที่ 3.14 เครื่อง Spectrophotometer ยี่ห้อ GretagMacbeth

3.5.6 การตรวจสอบค่า Polyene Index ด้วยเครื่อง Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง FTIR ของบริษัท Nicolet รุ่น Impact 410 Serial no. ADF9600608 ดังรูปที่ 3.15 ในการตรวจสอบเอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีของชิ้นงานตัวอย่าง โดยการยิงรังสีอินฟราเรด (IR) ลงบนชิ้นงานตัวอย่าง แล้ววัดปริมาณรังสีที่ถูกดูดกลืน (Absorbance) หรือทะลุผ่านออกมา (Transmission) สัมพันธ์กับช่วงความยาวคลื่นของรังสี ที่ช่วงความยาวคลื่น 400 – 4000 เซนติเมตร⁻¹



รูปที่ 3.15 เครื่อง Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR) ของบริษัท Nicolet

หลักการของการตรวจสอบเอกลักษณ์ทางโครงสร้างเคมีของสารตัวอย่างด้วยเครื่อง FTIR อาศัยการสั่น (ยืด หรือ งอ) ของพันธะที่เชื่อมระหว่างอะตอมต่างๆ ภายในโมเลกุลของสาร เมื่อได้รับพลังงานจากคลื่นแม่เหล็กแถบรังสีอินฟราเรด ซึ่งธรรมชาติทางเคมีในโมเลกุลของสารตัวอย่าง จะสามารถดูดกลืนพลังงานดังกล่าวได้เลขคลื่นต่างๆ กันไป

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad \text{สมการที่ 3.3}$$

โดย	$\bar{\nu}$	คือ เลขคลื่น มีหน่วยเป็นเซนติเมตร ⁻¹
	λ	คือ ความยาวคลื่น มีหน่วยเป็นเซนติเมตร
	ν	คือ ความถี่ มีหน่วยเป็นจำนวนรอบต่อวินาที
	c	คือ ความเร็วของแสง (3×10^{10} เซนติเมตรต่อวินาที)

เมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างได้รับรังสีอินฟราเรด ที่มีความถี่ตรงกับการสั่นของพันธะใดๆ ก็จะสามารถดูดกลืนรังสีที่มีความถี่นั้นในรูปของพลังงาน ตามความสัมพันธ์ในสมการที่ 3.4

ข้อดีของการใช้เทคนิค Fourier transfer คือ ช่วยให้การวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะการวัดด้วยเครื่องธรรมดาจะสามารถวัดได้ที่ละความถี่ (Sequentially) แต่ FTIR จะสามารถวัดที่ความถี่ต่างๆ ได้อย่างต่อเนื่อง (Simultaneously)

$$E = h\nu \quad \text{สมการที่ 3.4}$$

โดย	E	คือ พลังงาน มีหน่วยเป็นเอิร์ก
	h	คือ ค่าคงตัวของ Planck (6.624×10^{-27} เอิร์ก-วินาที)
	ν	คือ ความถี่ มีหน่วยเป็นจำนวนรอบต่อวินาที

การเตรียมชิ้นตัวอย่างทดสอบในรูปของแผ่นฟิล์ม

ทำได้โดยการนำเอาคอมปาวด์ของของผสม ที่ได้หลังจากการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ มาอัดเป็นแผ่นฟิล์มด้วยเครื่อง Hot press โดยทำการอุ่นแม่พิมพ์เป็นเวลา 1 นาที แล้วอัดขึ้นรูปแผ่นฟิล์มเป็นเวลา 2 นาที จากนั้นหล่อเย็นอีก 2 นาที ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ภายใต้อุณหภูมิ 30,000 ปอนด์ แล้วเลือกชิ้นงานที่มีความหนาประมาณ 60-80 ไมครอน มาทดสอบ FTIR โดยผลการทดสอบที่ได้จะถูกนำไปคำนวณหาค่า Polyene Index ดังสมการที่ 3.5

$$\text{Polyene Index} = \frac{(T_b - T_{1579})}{(T_b - T_{2916})} \quad \text{สมการที่ 3.5}$$

โดย T_b คือ Base line
 T_{2916} คือ % Transmission ของ C-H stretching
 T_{1579} คือ % Transmission ของ polyene sequences

บทที่ 4

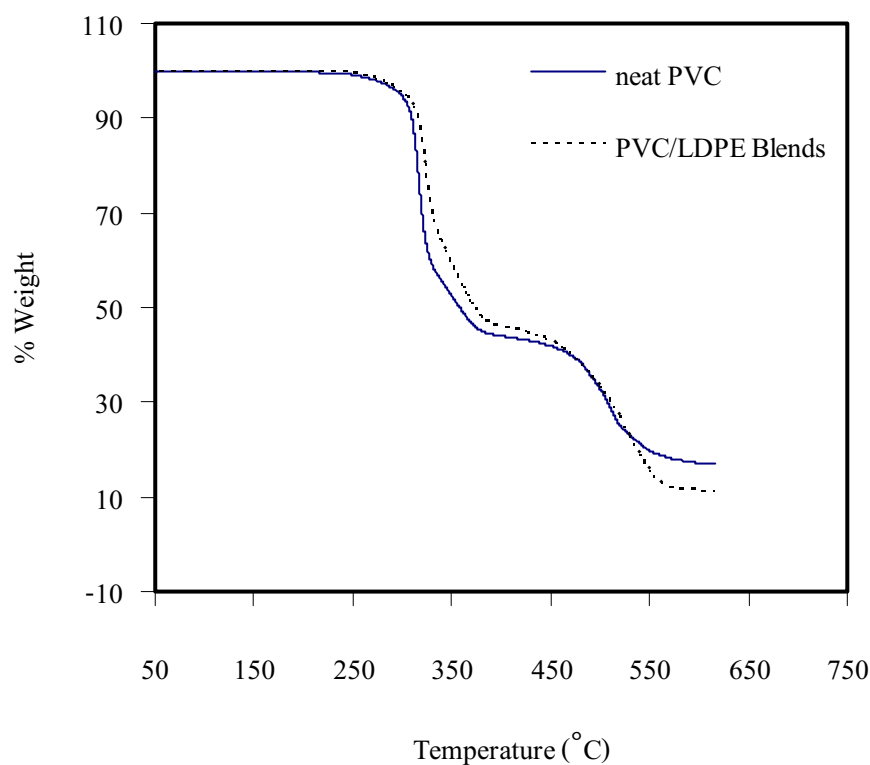
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมบัติต่างๆ จากเม็ดพอลิเมอร์ผสม ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. ศึกษาอิทธิพลของดัชนีการไหลของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ที่ปริมาณ 5, 15 และ 25 phr ในพอลิเมอร์ผสม และอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอัดรีดอัดรีด เมื่อผ่านเครื่องอัดรีด 5 รอบ ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ในพอลิเมอร์ผสม
2. ศึกษาอิทธิพลของความเร็วรอบสกรูและอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอัดรีดที่มีปริมาณพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำที่ปริมาณ 5 phr ในพอลิเมอร์ผสม เมื่อผ่านเครื่องอัดรีด 5 รอบที่มีต่อสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ในพอลิเมอร์ผสม
3. ศึกษาอิทธิพลจากสถาปัตยกรรมเชิงโครงสร้างของพอลิเอทิลีนที่แตกต่างกันในพอลิเมอร์ผสม โดยงานวิจัยนี้ใช้พอลิเอทิลีนที่มีความแตกต่างปริมาณของกิ่งก้านจำนวน 2 ชนิด คือ พอลิเอทิลีน ความหนาแน่นสูง (HDPE) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ในพอลิเมอร์ผสม

4. สมบัติทางความร้อน

4.1.1 อิทธิพลของดัชนีการไหลของ LDPE และอุณหภูมิในการอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ



รูปที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของสารและอุณหภูมิ จากการทดสอบหาค่าอุณหภูมิสลายตัวของ neat PVC และ PVC/LDPE (5 g/10 min) blends ที่ปริมาณ LDPE 5 phr เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดรอบที่ 5

จากรูปที่ 4.1 กราฟแสดงอุณหภูมิสลายตัวของ neat PVC และ PVC/LDPE (5 g/10 min) blends ที่ปริมาณ LDPE 5 phr เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดรอบที่ 5 ด้วยเครื่อง TGA พบว่า neat PVC ซึ่งมีพันธะ C-Cl อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลนั้นคลอรีนอะตอมสามารถหลุดออกจากโมเลกุลได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนสูงกว่า 100 °C [14, 19, 47] เกิดการสลายตัวของส่วนประกอบอยู่ 2 ช่วงโดยอุณหภูมิการสลายในช่วงแรก 250 – 370 °C การลดลงของน้ำหนักเกิดจากการปลดปล่อยของก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ ผ่านปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน (Dehydrochlorination) ซึ่งในขั้นตอนดังกล่าวจะก่อให้เกิดโครงสร้างของหมู่พอลิอิน (Polyene) ขึ้นในโครงสร้างของ PVC และอุณหภูมิในช่วง 400 – 550 °C น้ำหนักของสารจะลดลงอีกขั้นเนื่องจากการสลายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยสายโซ่โมเลกุลขาดจากกัน แล้วเข้าทำปฏิกิริยากันเป็นสารประเภทอะโรมาติก (Aromatic) ซึ่งจะเป็นส่วนของถ่าน (Char) ที่เหลืออยู่ภายหลังการทดสอบ ซึ่งถ้ำดังกล่าวทำให้เปอร์เซ็นต์น้ำหนักสุดท้ายของสารไม่เป็นศูนย์ [42,

48-49] และ PVC ที่ผสม LDPE มีช่วงการลดลงของเปอร์เซ็นต์น้ำหนัก แนวน้ำมันเลื่อนไปทางขวา นั้นหมายความว่า เมื่อมีการผสม LDPE ใน PVC มีผลต่ออุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมที่อุณหภูมิสูงขึ้น

พิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิในการอัดรีด

รูปที่ 4.2 - 4.4 แสดงผลการทดสอบอุณหภูมิการสลายตัวของ neat PVC เปรียบเทียบกับ PVC ใน PVC/PE blends พบว่า neat PVC ที่ผ่านการอัดรีด ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ 160°C 180°C และ 210°C ค่าอุณหภูมิสลายตัวของ neat PVC จะเพิ่มขึ้นในรอบการผสมที่ 2 หลังจากนั้นอุณหภูมิสลายตัวของ neat PVC จะค่อยๆ ลดลงเมื่อผ่านการอัดรีดเพิ่มขึ้น แต่อุณหภูมิสลายตัวที่ลดลงมากที่สุด คือกรณีของอุณหภูมิของเครื่องที่ 210°C ซึ่งเมื่อตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลของ PVC ด้วยเครื่อง FTIR ดังรูป 4.5 พบว่าค่าดัชนีพอลิอินของ neat PVC มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.12 ไปเป็น 0.18 หลังจากเข้าเครื่องอัดรีด 1 รอบไปเป็น 5 รอบ ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หวัคย 210°C เนื่องจาก neat PVC เกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเมื่อได้รับความร้อนและแรงเฉือน นั้นหมายความว่าทำให้เกิดการหลุดออกของ Chlorine radical จึงทำให้เกิดเป็นปฏิกิริยา Dehydrochlorination ที่เกิดก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์ และในสายโซ่โมเลกุลของ PVC เกิดเป็นหมู่พอลิอิน (Polyene group) หรือ เอทิลีนพันธะคู่ ($-\text{CH}=\text{CH}-$) เพิ่มขึ้น [32-33, 44, 46]

สำหรับงานวิจัยนี้ การผสมซ้ำที่อุณหภูมิอัดรีดที่หวัคย 160°C LDPE ที่ปริมาณ 5 phr นั้น พฤติกรรมเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการสลายตัวมีแนวโน้มเดียวกับใน neat PVC ยกเว้นที่จำนวนรอบในการผสมที่สูงขึ้น คือที่รอบที่ 4 และรอบที่ 5 ค่าอุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมจะสูงกว่าใน neat PVC สำหรับที่ปริมาณการผสม LDPE 15 phr นั้น ค่าอุณหภูมิสลายตัวมีแนวโน้มลดลง ด้วยเหตุผลเนื่องจากการที่ LDPE ดึง heat stabilizer ใน PVC ไปใช้ในการเพิ่มเสถียรภาพ จึงทำให้ค่าอุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน พอลิเมอร์ผสมลดลง ที่ปริมาณการผสม LDPE 25 phr ค่าอุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม กลับมาสูงขึ้นอีกครั้ง เนื่องจากการแยกตัวออกของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดนี้ อย่างสิ้นเชิงที่ปริมาณการผสม LDPE ที่สูงขึ้น [1] ในรูปที่ 4.6 ยังแสดงให้เห็นการเพิ่มขึ้นของค่าดัชนีของพอลิอิน ใน PVC เมื่อเพิ่มจำนวนรอบของการผสมซ้ำ ซึ่ง พอลิอินที่เกิดขึ้น เกิดจากการสลายตัว แบบ Dehydrochlorination ของ PVC แล้วได้พันธะคู่ เกิดขึ้นในโมเลกุลของ PVC ถ้ามีการเกิด การสลายตัวดังกล่าวมากขึ้น ก็จะมีพันธะคู่ที่มากขึ้น สิ่งที่น่าสังเกตคือ ดัชนีพอลิอินของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการอัดรีดซ้ำที่มี LDPE ปริมาณ 5 phr จะมีค่าดัชนีพอลิอินที่ต่ำกว่าดัชนีพอลิอินของ neat PVC ที่มีการผสมซ้ำ นอกจากนั้นค่าความเหลือง (Yellowness, b^*) ซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงแกนของสีระหว่างสีฟ้า (-b) และสีเหลือง (+b) จากค่าความเหลืองที่มีค่าติดลบ ทั้งนี้เนื่องจากเม็ดพลาสติกก่อนนำมาผ่านกระบวนการอัดรีดเป็นเม็ดสีฟ้า เมื่อผ่านการอัดรีดส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนสีของเม็ดพลาสติกจะมีความเป็นสีเหลืองเพิ่มขึ้น แสดงในรูปที่ 4.7 (a) ยังเป็นสิ่งที่ยืนยันให้เห็น การเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม

ที่มีการผสม LDPE ปริมาณ 5 phr เนื่องจากการเปลี่ยนสีของพอลิเมอร์ผสมไปเป็นสีเหลืองเกิดน้อยกว่าในกรณี neat PVC

เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการผสมซ้ำที่หัวตายของเครื่องอัดรีด สูงขึ้นคือที่ 180 และ 210 °C ดังแสดงในรูป 4.2 - 4.4 (b) – (c) จะพบว่า การผสม LDPE ลงใน PVC ที่ ปริมาณ 5 phr จะช่วยทำให้เกิดการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ได้เช่นกัน แต่เมื่ออุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย ที่ใช้ในการผสมสูงขึ้น เกิดการสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม จะเกิดได้ง่ายขึ้น ทำให้มีค่าดัชนีพอลิอื่นที่สูงขึ้นทั้งในกรณี neat PVC และ PVC ในพอลิเมอร์ผสม ดังแสดงในรูปที่ 4.6 (b) และ (c) อย่างไรก็ตาม ยังสามารถเห็นการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ด้วยการผสม LDPE 5 phr ที่การผสมที่อุณหภูมิสูงอยู่บ้าง จากค่าความเหลือง ดังแสดงในรูปที่ 4.7 (b) และ (c) จะเห็นว่า ความเหลืองของพอลิเมอร์ผสม มีค่าต่ำกว่า (หรือออกไปทางสีฟ้า) neat PVC ทั้งในการผสมที่อุณหภูมิ 180 และ 210 °C แต่ความเหลืองของพอลิเมอร์ผสมที่ผสมที่อุณหภูมิสูง จะมีมากกว่า พอลิเมอร์ผสมที่ผสมที่อุณหภูมิ 160 °C

กลไกในการเพิ่มเสถียรภาพของ PVC ด้วย LDPE

เมื่อมีการให้ความร้อนและแรงเฉือนกับพอลิเมอร์ผสม PVC จะเกิดการหลุดออกของ Chlorine radical ก่อน ส่งผลให้เกิด radical ขึ้นในโมเลกุลของ PVC LDPE ที่ปริมาณน้อยๆ จะสามารถเกิดการกระจายตัวเป็นอนุภาคเล็กๆ ดังแสดงในภาพ SEM รูปที่ 4.8 ซึ่งจะสามารถสัมผัสกับวัฏภาคของ PVC และสามารถเกิดการถ่ายโอน radical (radical transfer) จากสายโซ่โมเลกุลของ PVC ไปสู่สายโซ่โมเลกุลของ LDPE อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น [1] สามารถเกิดการสลายตัว เกิดการเชื่อมขวางหรือเกิดเป็นกิ่ง เช่นเดียวกับที่ค้นพบโดย Abad และคณะ [39] ทำให้ได้ PE ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กลงกรณีเกิดการสลายตัว และมีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้นกรณีเกิดการเชื่อมขวางหรือเกิดเป็นกิ่ง ในกรณีแรกอนุมูลสลายตัวของ LDPE จะต่ำลง ในกรณีถัดมาอนุมูลสลายตัวจะสูงขึ้น ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.9 และ 4.10 ซึ่งเป็นรูปแสดง TGA thermogram ของ LDPE ที่สกัด โดยใช้ THF จากพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการผสมด้วยจำนวนรอบต่างๆกัน โดยปกติ LDPE จะสามารถเกิดการเชื่อมขวางและกิ่งมากกว่าเกิดการสลายตัว ดังนั้นอนุมูลสลายตัวของ LDPE ที่เพิ่มขึ้นมาจากการ transfer radical จาก PVC มาสู่โมเลกุลของ LDPE เองแล้วเกิดการเชื่อมขวาง หรือเกิดการเป็นกิ่งเพิ่มขึ้น ตารางที่ 4.1 แสดงค่าอนุมูลมีการสลายตัวของ LDPE ที่มาจากการสกัดออกจากพอลิ-เมอร์ผสม และทดสอบด้วย TGA

พิจารณาอิทธิพลของ MFI (Melt flow index)

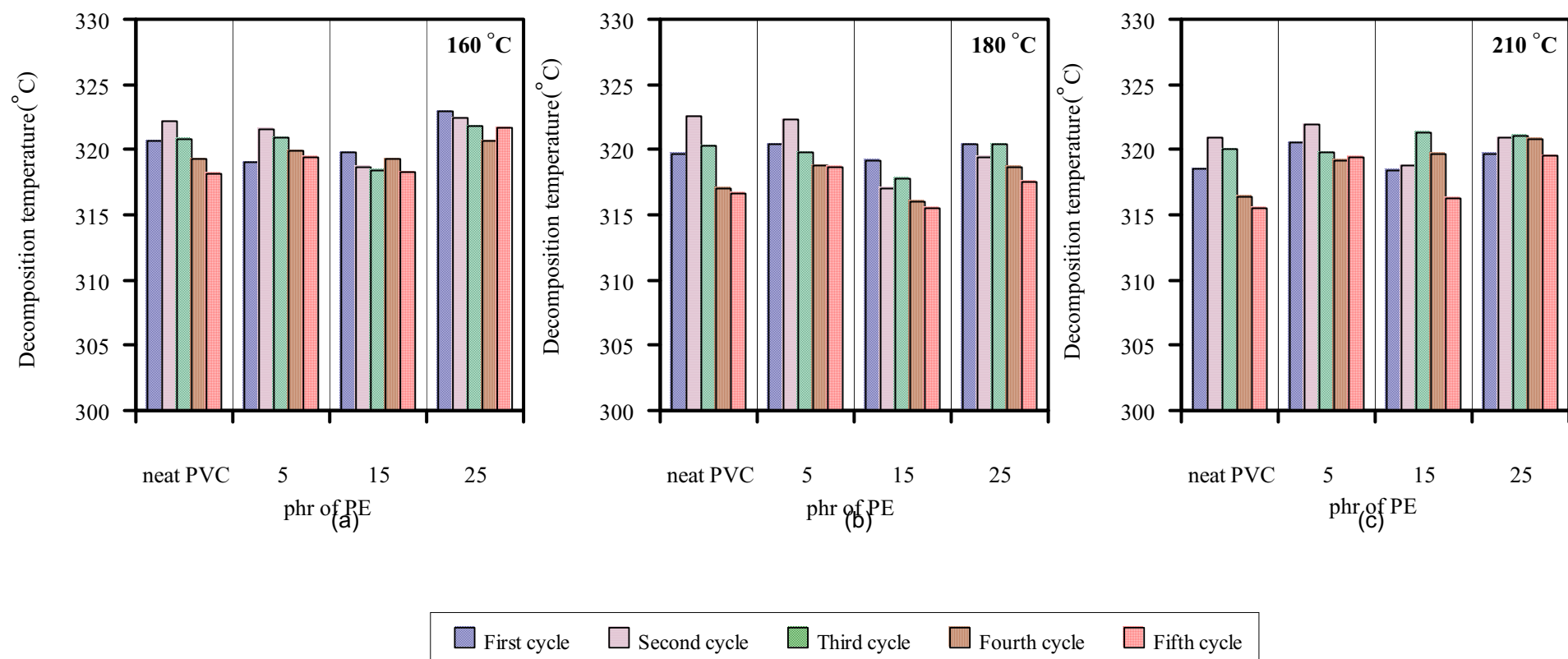
เมื่อ LDPE ที่ใช้ในการผสมมีค่า MFI เพิ่มขึ้น กล่าวคือ ที่ 5 g/10min, 20 g/10min และ 43 g/10min จากผลการทดลอง พบว่าพฤติกรรมการณ์เพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC จะมีความแตกต่างกัน โดยจะขอพิจารณา ที่ปริมาณ LDPE 5 phr และ มากกว่า 5 phr

ที่ปริมาณการผสม LDPE 5 phr พฤติกรรมการณ์เปลี่ยนแปลงของอนุมูลสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมที่มี LDPE MFI 5 g/10min และ 43 g/10 min นั้น จะคล้ายคลึงกัน คืออนุมูลสลายตัวจะเพิ่มขึ้น แล้วจึงลดลง เช่นเดียวกับพฤติกรรมการณ์เปลี่ยนแปลงของอนุมูล

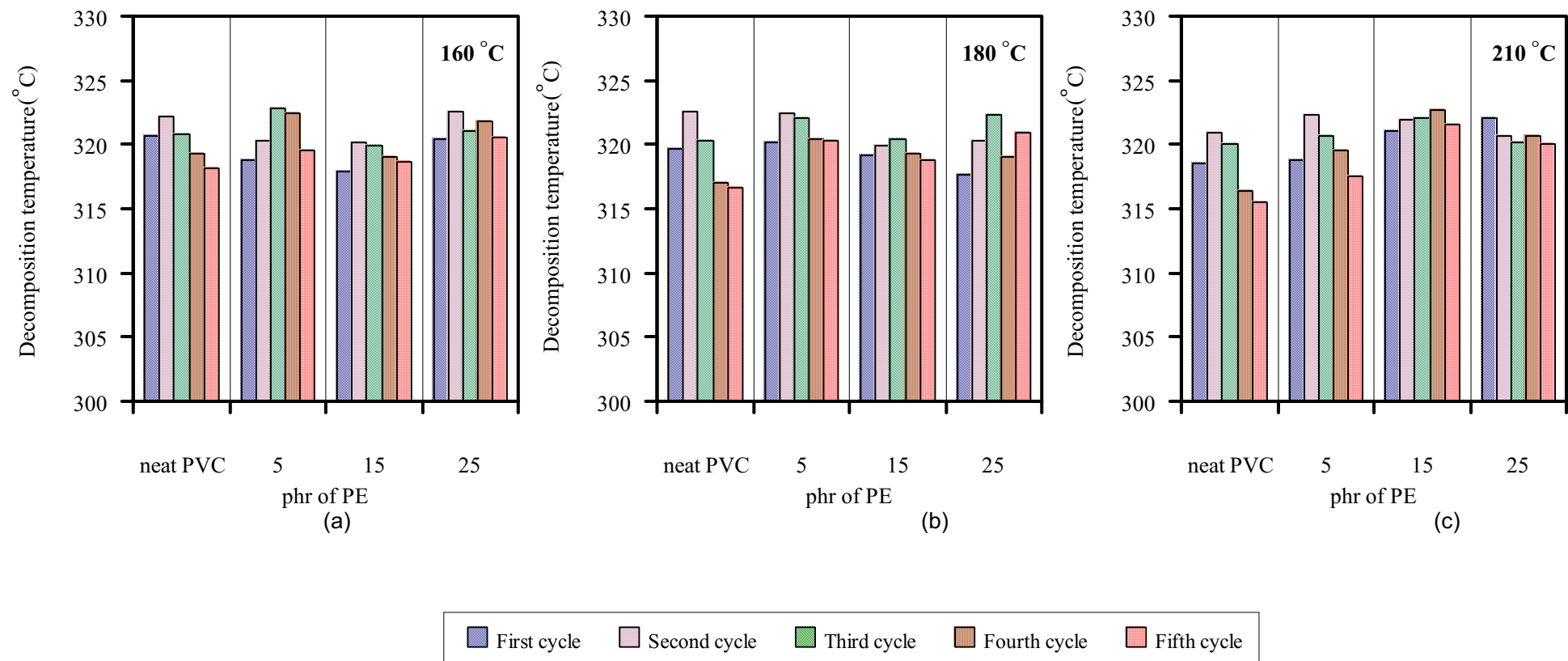
สลายตัวใน neat PVC โดยภาพรวมแล้วจะพบว่า เมื่อผสม LDPE ที่มีค่า MFI สูงขึ้น PVC ในพอลิเมอร์ผสม จะมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงขึ้น โดยจะเห็นว่า ที่ LDPE ที่มี MFI 20 g/10min ดังรูปที่ 4.3 (a) พบว่า LDPE จะสามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้ PVC ในพอลิเมอร์ผสม ได้ดีที่สุด โดยอุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ถึงรอบการผสมที่ 4 แล้วจึงลดลง

สำหรับกลไกในการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC สามารถอธิบายด้วยกลไกของ radical transfer ดังที่ได้กล่าวแล้วข้างต้น แต่กรณีที่มีการใช้ LDPE ที่มี MFI สูงขึ้น สามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับ PVC ได้ดีกว่านั้น เนื่องจาก LDPE ที่มี น้ำหนักโมเลกุลต่ำ มีความหนืดต่ำ จะสามารถสัมผัสผิวภาวของ PVC ในมากกว่า และอาจจะเป็นผลจากอุณหภูมิสลายตัวของ LDPE เอง ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิสลายตัวของ LDPE ที่ MFI สูง (น้ำหนักโมเลกุลต่ำ) มีค่าต่ำกว่า จึงสามารถเกิด radical transfer ได้มากกว่า LDPE ที่มี MFI ต่ำกว่า (น้ำหนักโมเลกุลสูง) นั้นเอง

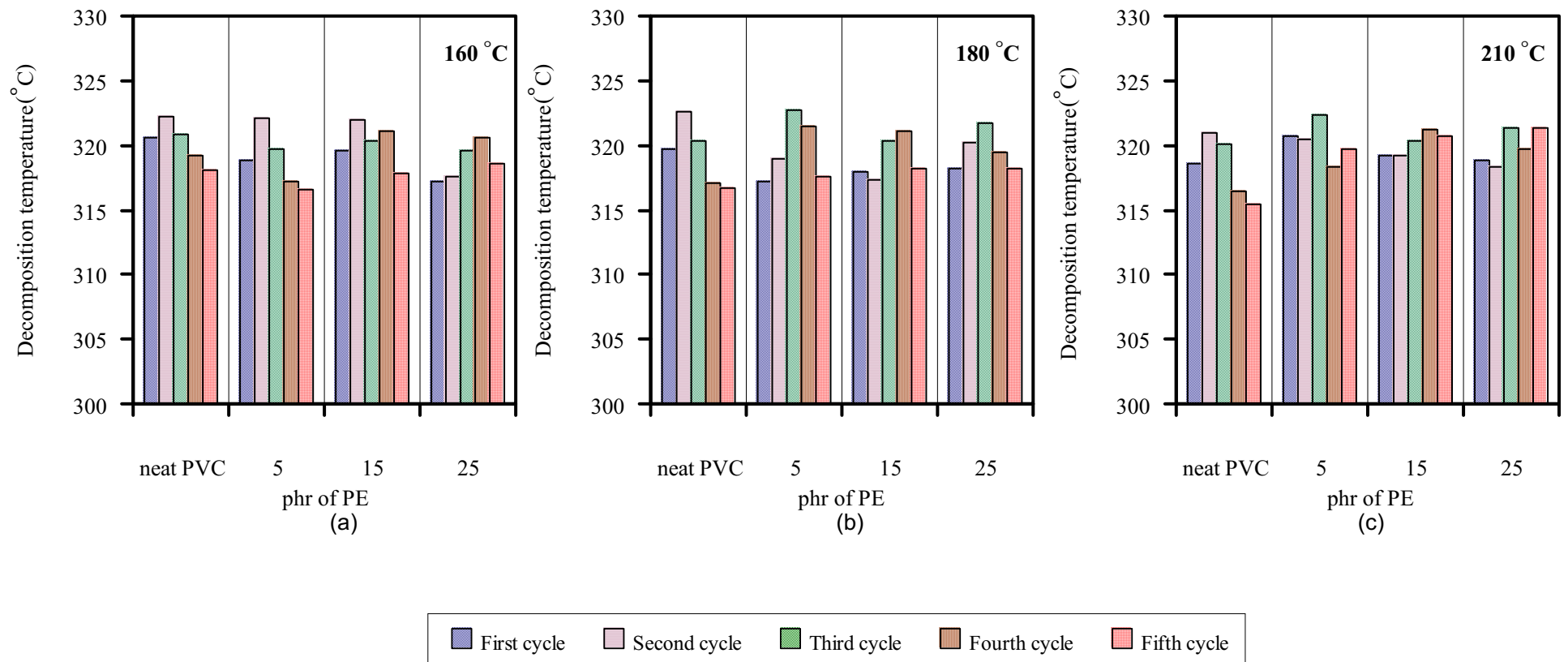
สำหรับการผสม LDPE ที่มีค่า MFI 20 และ 43 g/10 min ที่ปริมาณ 15 และ 25 phr นั้น จะพบว่า เสถียรภาพทางความร้อนของ PVC จะเพิ่มขึ้น ซึ่งกลไกในการเพิ่ม เสถียรภาพทางความร้อนของ PVC หรืออุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่านี้ น่าจะมาจากทั้งส่วนที่เป็นทั้ง radical transfer และ การทำงานของ heat stabilizer ที่มีอยู่ใน ภาวของ PVC



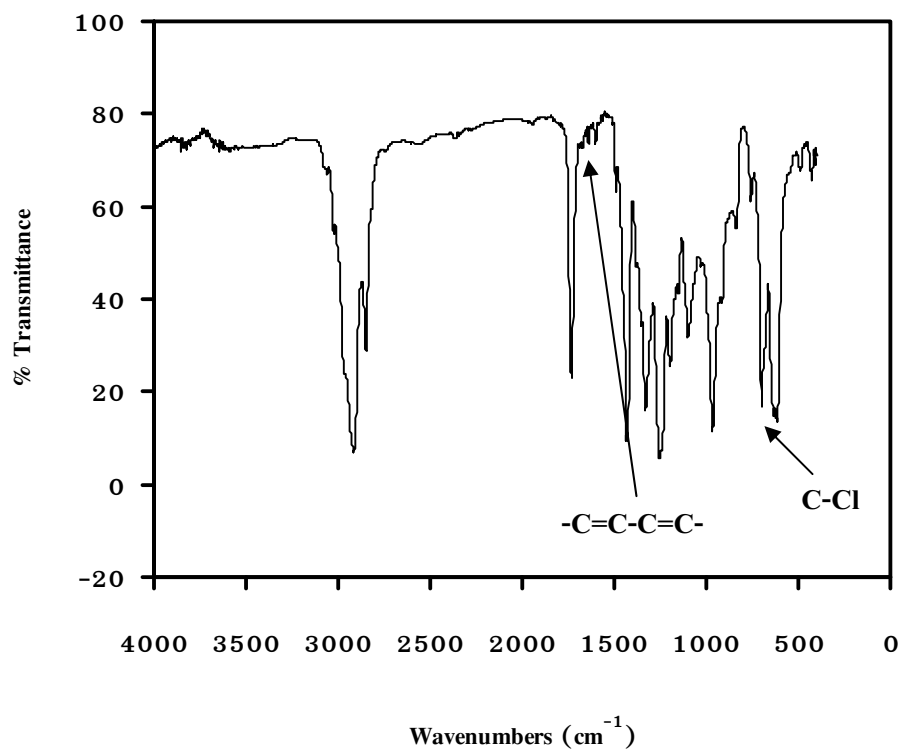
รูปที่ 4.2 อุณหภูมิสลายตัวของ neat PVC และ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



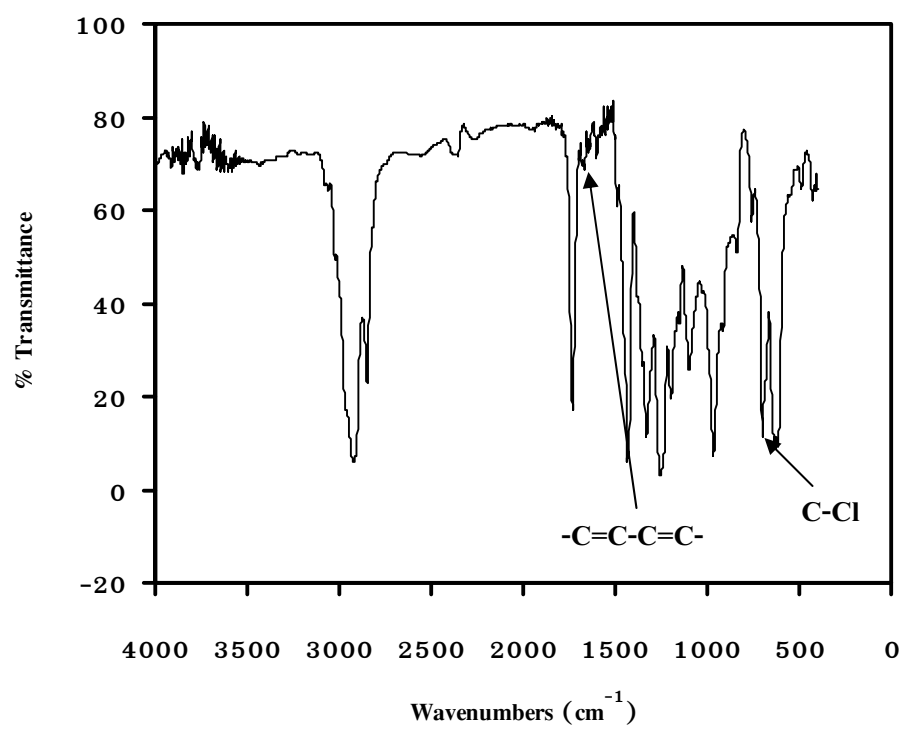
รูปที่ 4.3 อุณหภูมิสลายตัวของ neat PVC และ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 20g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



รูปที่ 4.4 อุณหภูมิสลายตัวของ neat PVC และ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 43g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C

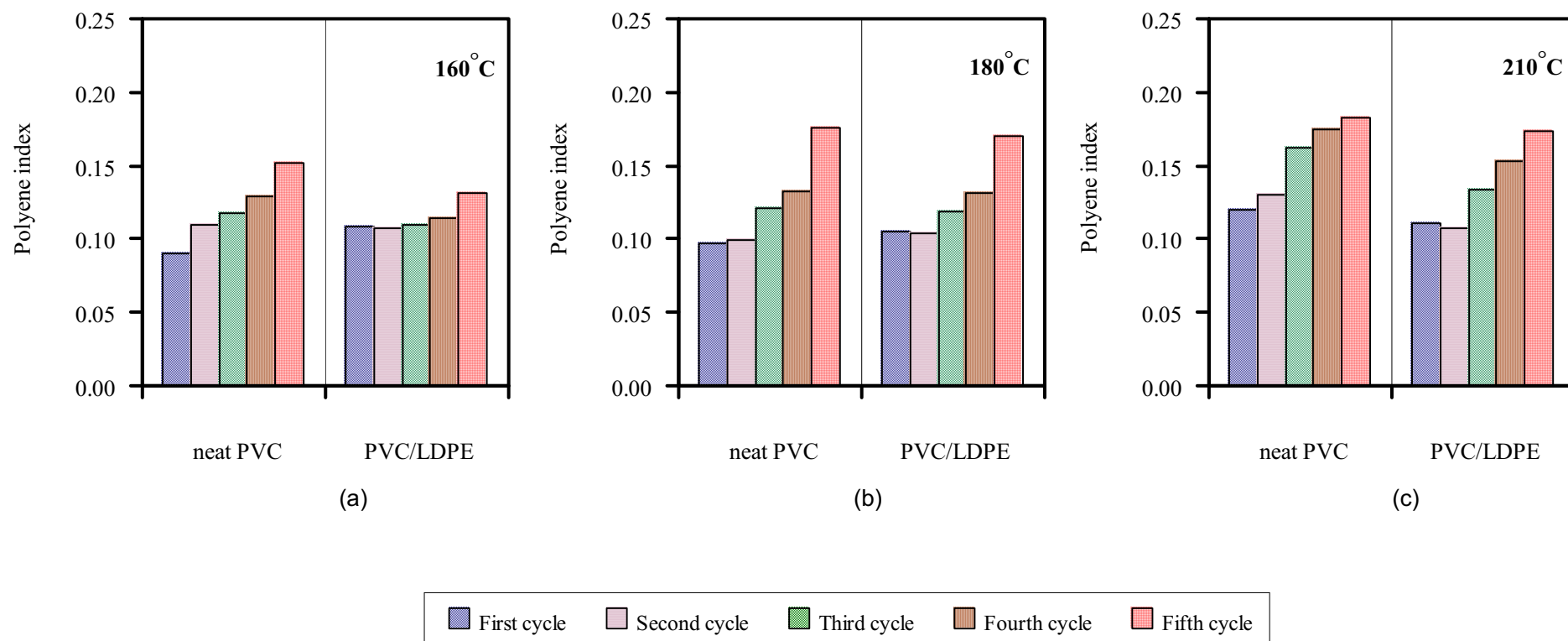


(a)

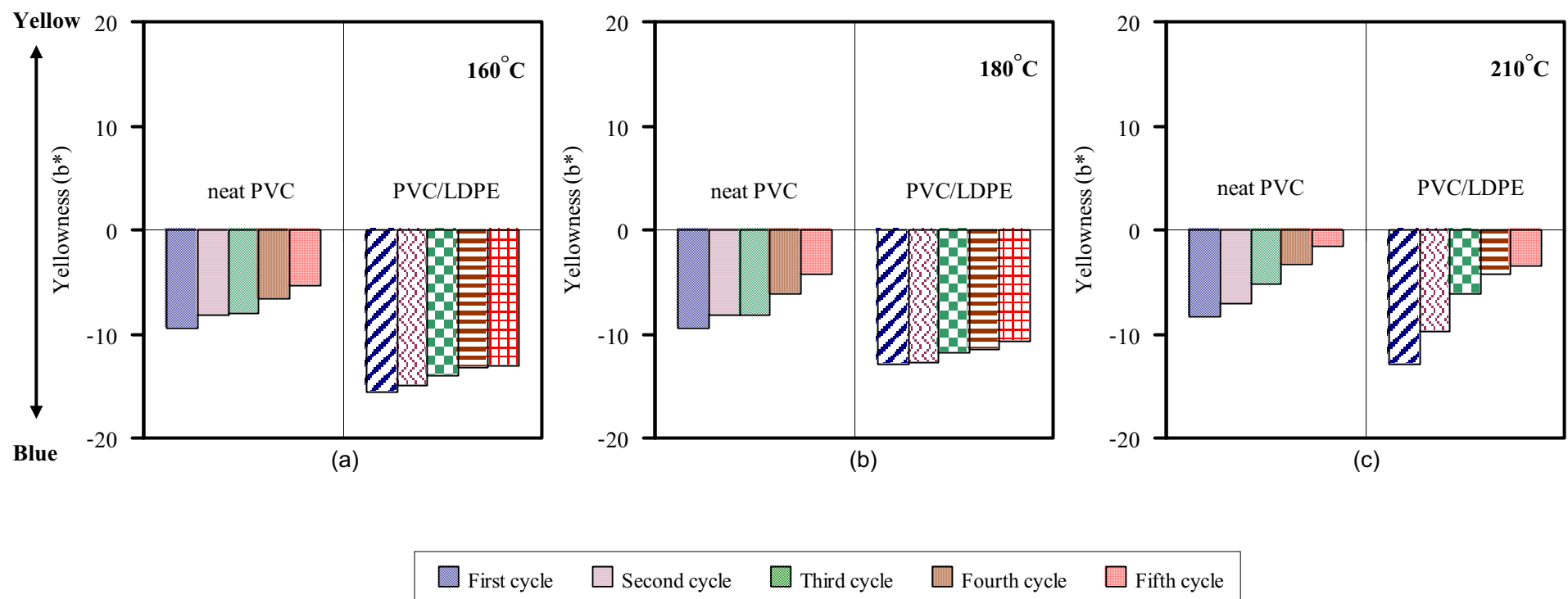


(b)

รูปที่ 4.5 Infrared spectrum ของ neat PVC ที่ผ่านการอัดรีด (a) 1 รอบ และ (b) 5 รอบ
ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 210 °C



รูปที่ 4.6 ค่าดัชนีพอลิเอิน (Polyene index) ของ neat PVC และ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10 min) blends ที่ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



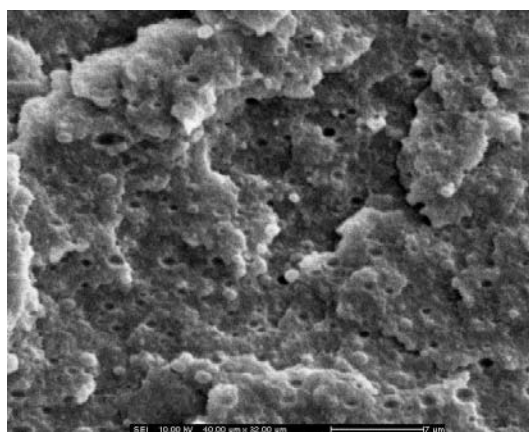
รูปที่ 4.7 ค่าความเหลือง (Yellowness, b^*) ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 5g/10 min) blends ที่ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C

ตารางที่ 4.1 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC/LDPE (5 g/10min) มีปริมาณ LDPE 5 phr ที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF

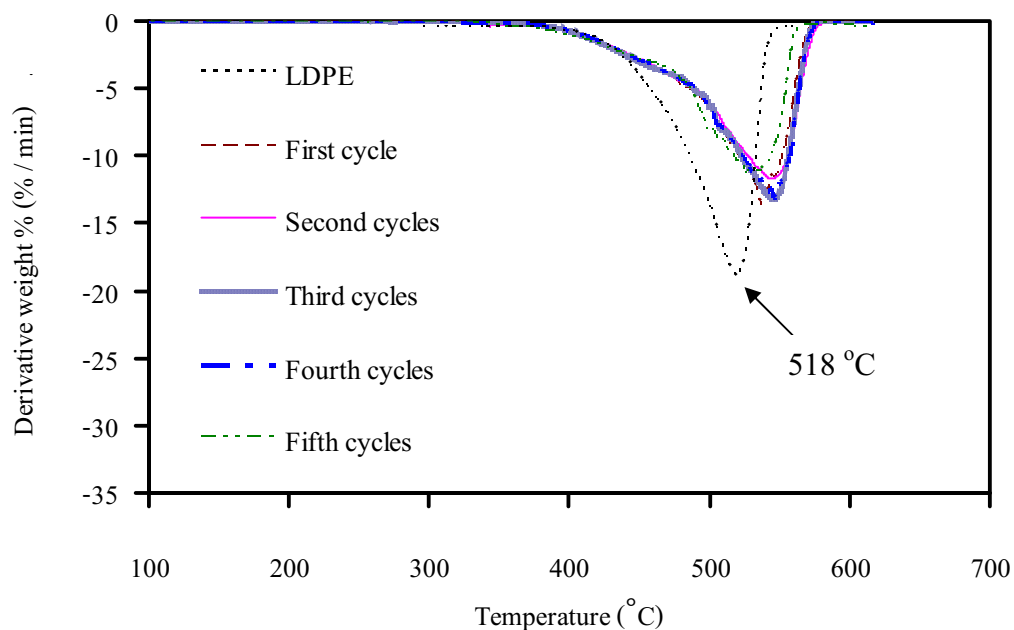
จำนวนรอบของ พอลิเมอร์ผสมที่ผ่าน กระบวนการอัดรีด	Decomposition Temperature: T_d , max ($^{\circ}\text{C}$)	
	PVC/LDPE ที่ไม่ละลายในตัว ทำละลาย THF ณ อุณหภูมิ ของเครื่องอัดรีด 160 $^{\circ}\text{C}$	PVC/LDPE ที่ไม่ละลายในตัว ทำละลาย THF ณ อุณหภูมิ ของเครื่องอัดรีด 210 $^{\circ}\text{C}$
1	538	545
2	548	544
3	547	540
4	549	543
5	540	546

ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิสลายตัวของ LDPE ที่ผ่านการอัดรีดแล้ว 1 รอบ

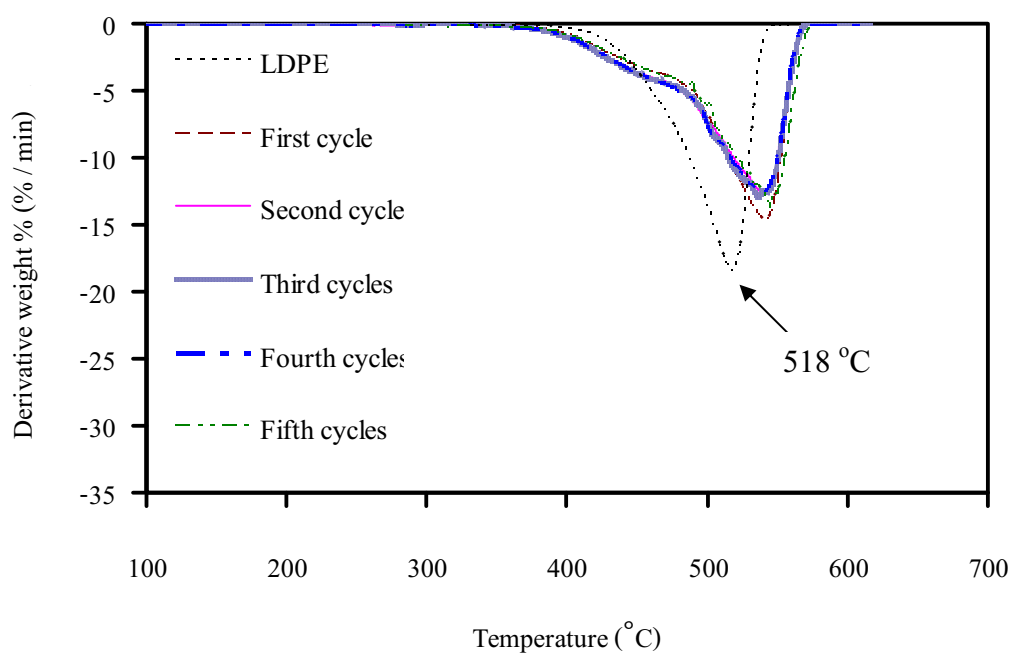
ชนิดของเม็ดพลาสติก	Decomposition Temperature : T_d ,max ($^{\circ}\text{C}$)
LDPE (MFI = 5g/10min)	518
LDPE (MFI = 20g/10min)	519
LDPE (MFI = 43g/10min)	516



รูปที่ 4.8 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE (MFI 5g/10min) ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 180 $^{\circ}\text{C}$ เมื่อผ่านการอัดรีดรอบที่ 3



รูปที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ Derivative และอุณหภูมิของ Residue ที่เหลือจากการละลายในตัวทำละลาย THF ของ PVC/LDPE (MFI 5g/10min) blends ที่ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีด 160 °C

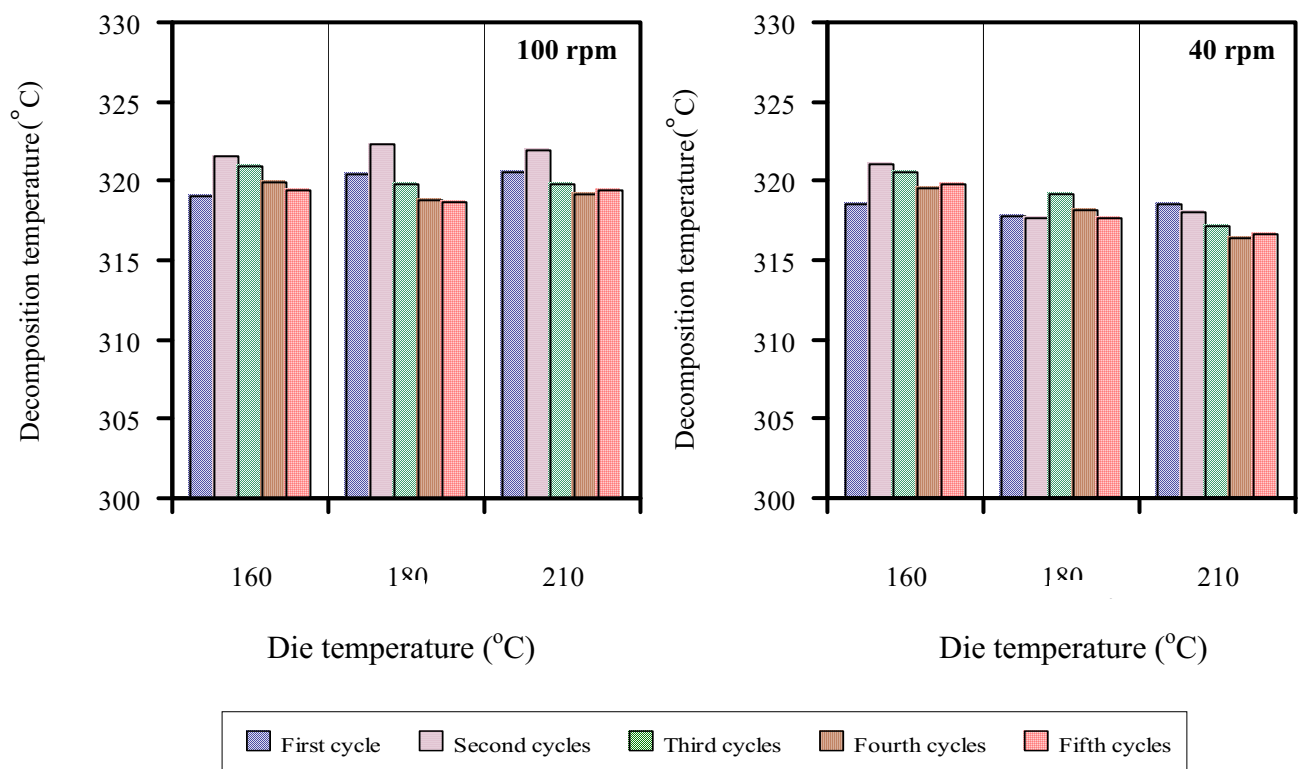


รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ Derivative และอุณหภูมิของ Residue ที่เหลือจากการละลายในตัวทำละลาย THF ของ PVC/LDPE (MFI 5g/10min) blends ที่ปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีด 210 °C

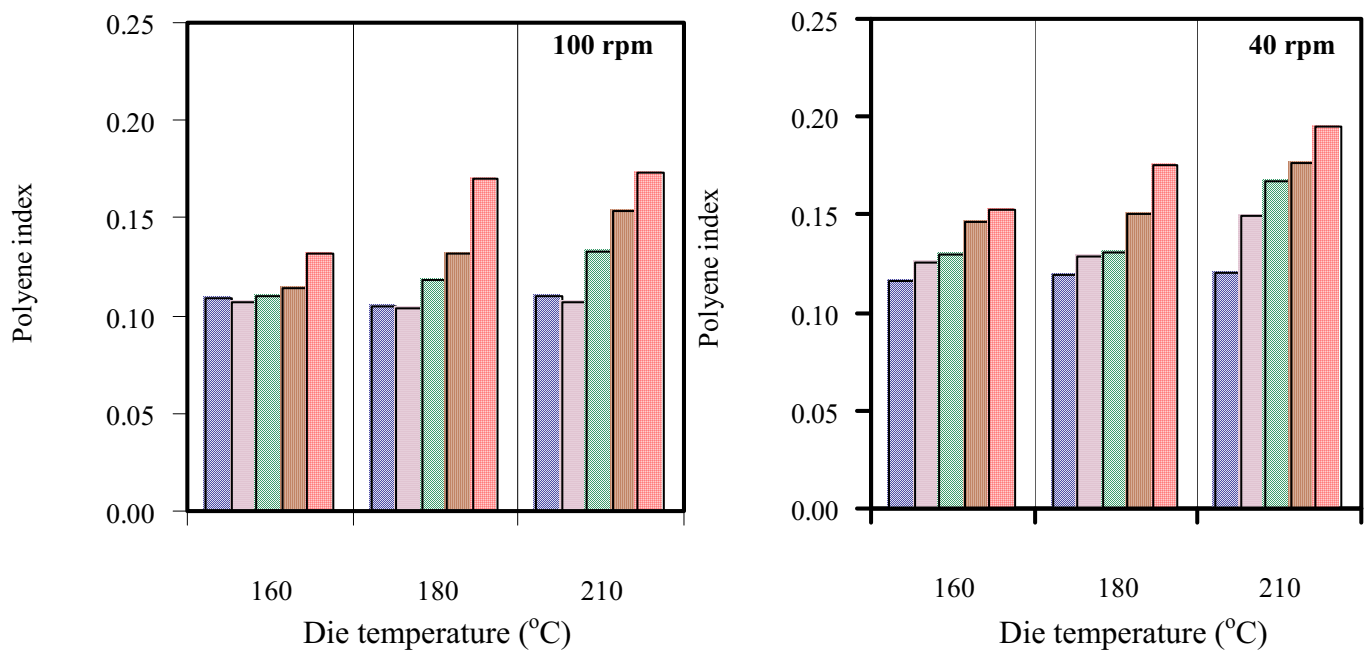
4.1.2 อิทธิพลของความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ

จากการศึกษาในหัวข้อที่ 4.1.1 พบว่า จำนวนครั้งที่ พอลิเมอร์ผสม ผ่านการอัดรีด อุณหภูมิ ที่ใช้ในการอัดรีด และ ค่า MFI ของ LDPE ที่ผสมกับ PVC มีผลต่อความสามารถในการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม งานวิจัยในขั้นต่อมาจึงสนใจที่จะศึกษาอิทธิพลของความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีดที่มีต่อ พอลิเมอร์ผสม เนื่องจากความเร็วรอบในการอัดรีด คือ แรงเฉือนนั่นเอง และย่อมหมายถึง ระยะเวลาที่ พอลิเมอร์ผสมจะอยู่ในกระบอกหลอม ของเครื่องอัดรีดด้วย ในการศึกษาขั้นนี้จึงได้เลือกอัตราส่วนการผสมของ LDPE 5 phr เนื่องจาก LDPE ที่ปริมาณนี้ จะมีการกระจายของอนุภาคเข้าไปในวัฏภาค PVC ได้ดี และยังเป็นปริมาณการผสม ที่มีการเพิ่มเสถียรภาพของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมได้ดีที่สุด โดยจะทำการศึกษาการอัดรีด พอลิเมอร์ผสมที่ความเร็วรอบ 100 rpm และ 40 rpm

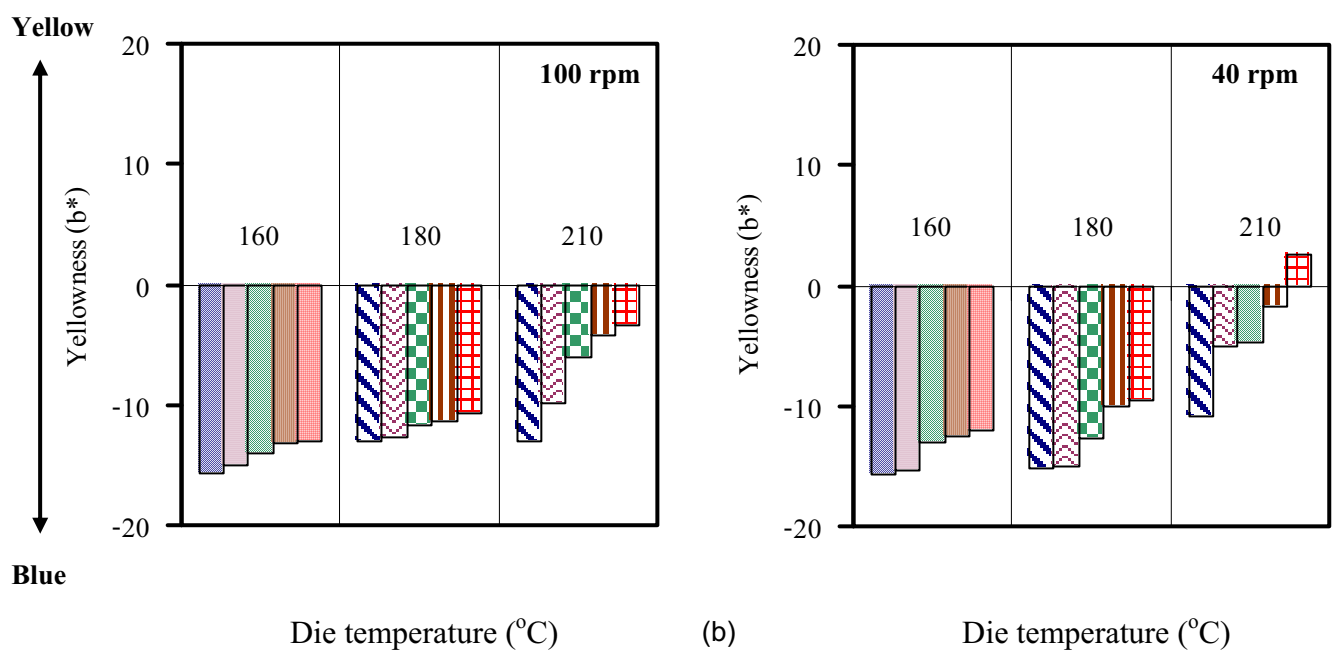
จากรูปที่ 4.11 แสดงอุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน พอลิเมอร์ผสม ที่ LDPE (MFI 5g/10min) มีปริมาณ 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 160 180 และ 210 °C พบว่า ความเร็วรอบสกรูที่ 100 rpm อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่ที่ ความเร็วรอบสกรู 40 rpm ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมลดลง เนื่องจากระดับของความเร็วรอบสกรูต่ำ ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสม ได้รับความร้อนในกระบอกหลอมเป็นระยะเวลานานกว่า มีผลต่อการเสื่อมสภาพทางความร้อน ของ PVC ซึ่งมีผลสอดคล้องกับค่าดัชนีพอลิอื่น ดังรูปที่ 4.12 (a) ซึ่งแสดงค่าดัชนีพอลิอื่นที่ เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิของเครื่องอัดรีดเพิ่มสูงขึ้น ที่ความเร็วรอบสกรู 40 rpm และค่าความเหลือง ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิของเครื่องอัดรีดเพิ่มสูงขึ้น ดังรูปที่ 4.12 (b)



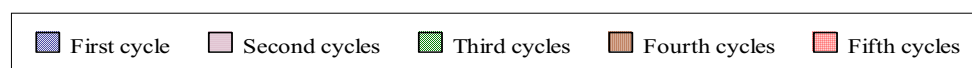
รูปที่ 4.11 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10min) blends มีปริมาณ LDPE 5 phr ณ ความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีด 100 rpm และ 40 rpm



(a)



(b)



รูปที่ 4.12 (a) ค่าดัชนีพอลิเอิน (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

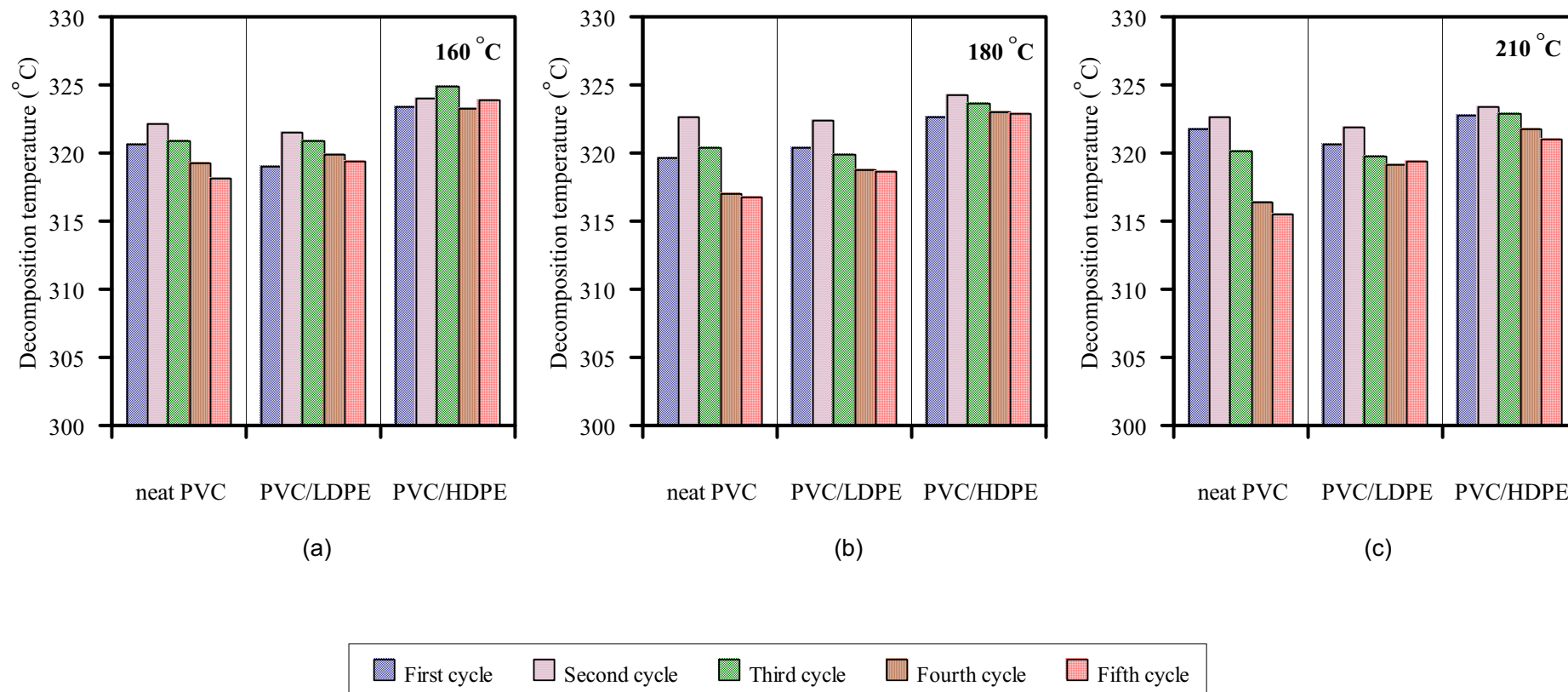
4.1.3 อิทธิพลของชนิด PE และอุณหภูมิของการอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ

สำหรับงานวิจัยนี้ มีจุดประสงค์ในการศึกษาอิทธิพลของการขึ้นรูปซ้ำของ PE 2 ชนิด คือ HDPE และ LDPE ที่อุณหภูมิในการอัดรีดต่างกัน โดย PE ทั้ง 2 นี้มีโครงสร้างที่ต่างกันโดยสิ้นเชิง กล่าวคือ HDPE มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง ขณะที่ LDPE มีโครงสร้างเป็นกิ่ง ซึ่งผลของลักษณะโครงสร้างทางสถาปัตยกรรมทางโมเลกุลของ PE ที่แตกต่างกันนี้ และอุณหภูมิในการอัดรีด พอลิเมอร์ผสมพบว่า มีผลต่ออุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม ดังแสดงในรูปที่ 4.13 - 4.14 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม PVC/HDPE มีค่าสูงกว่า อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน พอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE และ neat PVC ในทุกรอบการผสม โดย PVC ที่ผสมใน PVC/HDPE จะมีความเสถียรต่อความร้อนสูงที่สุด ในทุกอุณหภูมิการผสม และ ทุกรอบการผสม ทั้งนี้ เนื่องจากเหตุผลของการเกิด radical transfer ดังในงานวิจัยก่อนหน้านี้ Thongpin, C และคณะ [1] ได้ศึกษาผลจากปริมาณ ค่าดัชนีการไหล และองศาของความ เป็นกิ่ง (ชนิด) ของ PE ที่มีต่อการสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม โดยทำการผสม แบบหลอมผ่านเครื่องอัดรีด 1 รอบ พบว่า การผสม HDPE จำนวนเล็กน้อย (5 phr) สามารถ ช่วยปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมได้ เนื่องจากการสลายตัว เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของ PVC แสดงดังสมการที่ 1 อนุมูลอิสระบนสายโซ่ โมเลกุลของ PVC จะเคลื่อนย้าย (Transfer radical) ไปสู่สายโซ่โมเลกุลของ HDPE โดยดึง ไฮโดรเจนจาก HDPE มาช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับ PVC ช่วยให้เกิดการชะลอ ปฏิกิริยาการเร่งสลายตัวโดยอัตโนมัติ (Autocatalytic degradation หรือ Zipper) ของ PVC จาก ปฏิกิริยา Dehydrochlorination อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมจึงเพิ่มขึ้น ในขณะที่ การเกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่ของ HDPE จะส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพผ่านปฏิกิริยา Chain scission เป็นส่วนใหญ่ สำหรับงานวิจัยนี้เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดในรอบที่ 2 ถึงรอบที่ 5 อนุมูล อิสระที่เกิดบนสายโซ่โมเลกุลของ PVC สามารถที่จะเคลื่อนย้ายไปสู่สายโซ่โมเลกุลของ HDPE ได้อย่างต่อเนื่องช่วยให้เกิดการชะลอปฏิกิริยาการเร่งการสลายตัวของ PVC ซึ่งแตกต่างกับกรณี ของ LDPE เมื่ออนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของ PVC จะเคลื่อนย้ายไปสู่สายโซ่โมเลกุลของ LDPE ส่งผลให้อนุมูลอิสระบนสายโซ่ของ LDPE สามารถเกิดการเสื่อมสภาพผ่านปฏิกิริยา Cross-linking และ Chain branching ด้วยสายโซ่โมเลกุลของ LDPE ด้วยกันเองส่งผลให้เกิด Hindered effect จากกีดกันของสายโซ่โมเลกุล LDPE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดในรอบต่อไปการ เกิดปฏิกิริยาการเติมอนุมูลอิสระบนสายโซ่ LDPE น้อยลง [38]

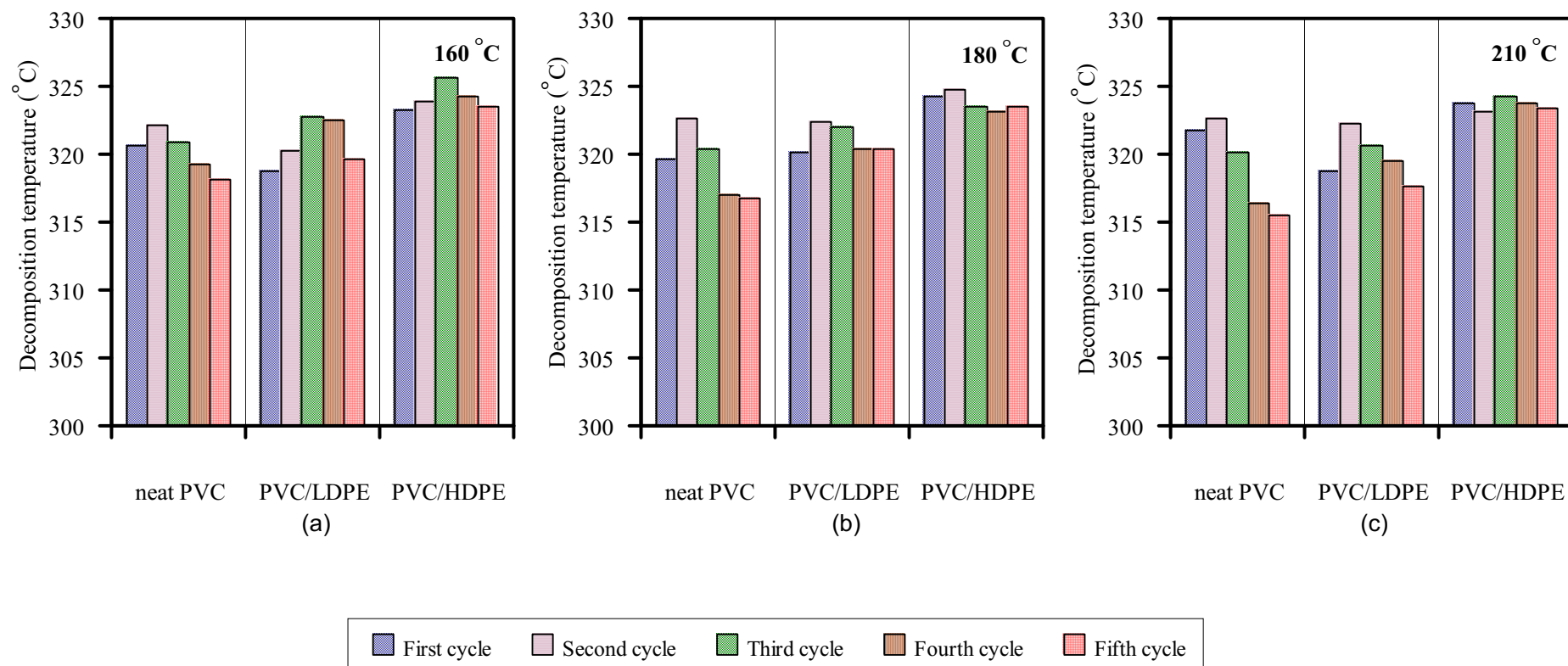
การใช้ PE ที่มีค่า MFI 5 g/10min และ 20 g/10min อัดรีดที่อุณหภูมิเครื่องอัดรีดที่หวั ดาย 160 °C 180 °C และ 210 °C จะเห็นได้ว่า PVC ใน พอลิเมอร์ผสม จะมีเสถียรภาพทาง ความร้อนดีขึ้น โดยเฉพาะ เมื่อมีการใช้ HDPE ในการผสม ทั้งนี้เนื่องมาจาก HDPE ที่ MFI ค่า สูง น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (สายโซ่โมเลกุลสั้น) HDPE จะสามารถเกิดการ Transfer radical จาก PVC ได้ดีกว่า HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ดังนั้นจึงเกิดการสลายตัวได้ง่ายกว่า เนื่องจาก

ความหนืดที่ต่ำลง ของ HDPE ที่มีค่า MFI สูง นอกจากนั้น HDPE ที่มีค่า MFI สูง ยังสามารถเข้าใกล้วิฏภาคของ PVC ได้ดีกว่า HDPE ที่มีค่า MFI ต่ำ

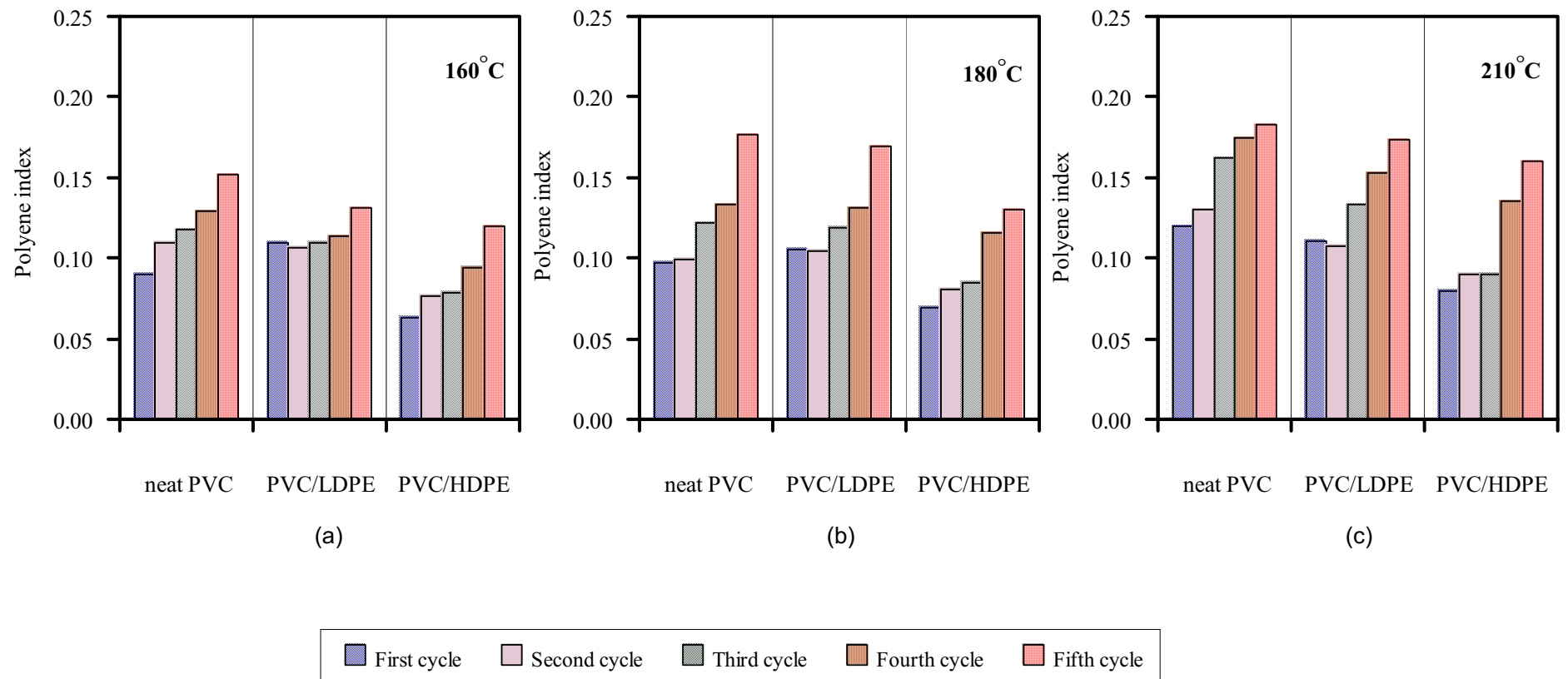
นอกจากนั้น การหาค่าดัชนีพอลิอินของพอลิเมอร์ผสม แสดงดังรูปที่ 4.15 – 4.16 แสดงค่าดัชนีพอลิอินของพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่าดัชนีพอลิอินของ neat PVC โดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิเมอร์ผสม ในระบบ PVC/HDPE จะมีค่าดัชนีพอลิอินต่ำที่สุด และที่ PE ที่มี MFI สูงขึ้น จะสามารถทำให้ ดัชนีพอลิอินของพอลิเมอร์ผสมต่ำลงกว่า กรณีการใช้ PE ที่ MFI ค่าต่ำกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้ HDPE ผสมลงใน PVC จะเห็นผลได้ชัดเจนยิ่งขึ้น



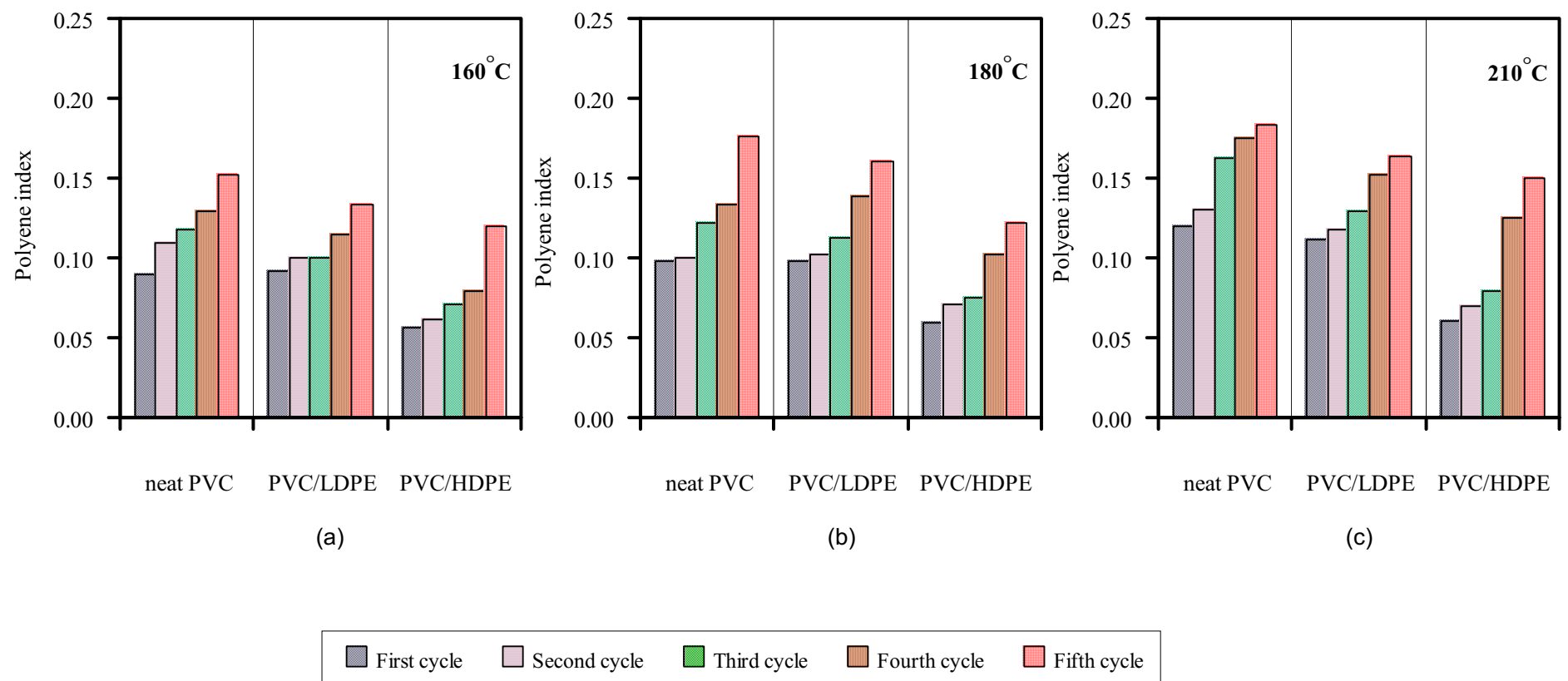
รูปที่ 4.13 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10min) blends และ PVC ใน PVC/HDPE (MFI 5g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



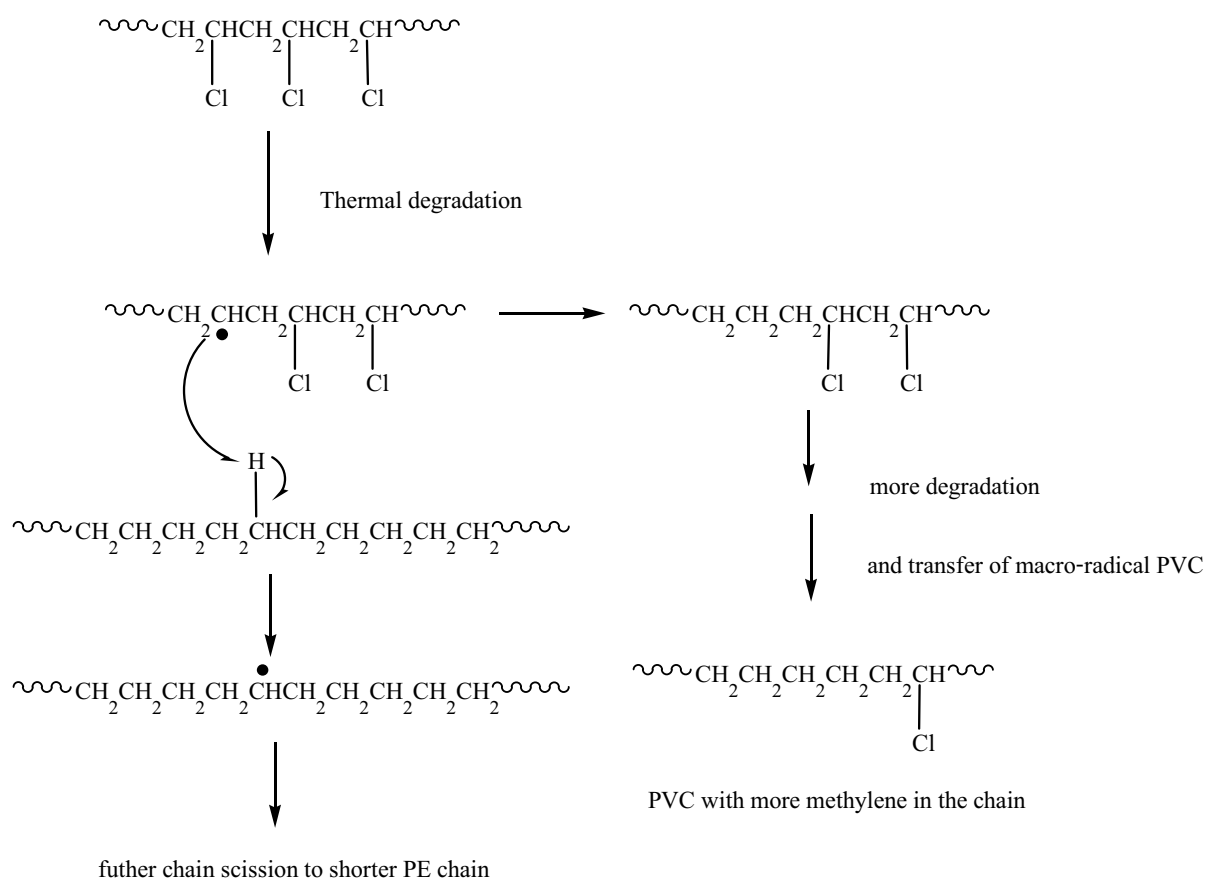
รูปที่ 4.14 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 20g/10min) blends และ PVC ใน PVC/HDPE (MFI 20g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



รูปที่ 4.15 ค่าดัชนีพอลิเอิน (Polyene index) ของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 5g/10 min) blends และ PVC ใน PVC/HDPE (MFI 5g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C

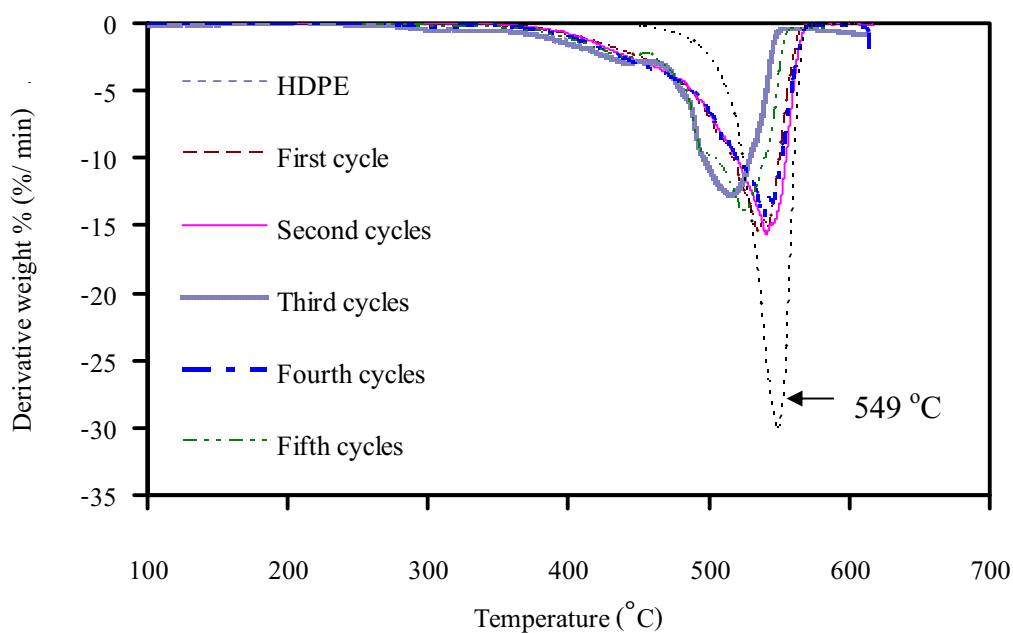


รูปที่ 4.16 ค่าดัชนีพอลิเอิน (Polyene index) ของ PVC ใน PVC/LDPE (MFI 20g/10 min) blends และ PVC ใน PVC/HDPE (MFI 20g/10min) ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



สมการที่ 4.1 ปฏิกิริยาการเติมอนุมูลอิสระที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของ PVC ลงบนสายโซ่ PE ส่งผลต่อการเชื่อมสภาพ [1]

เมื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ HDPE ที่ MFI 5 g/10min และมีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีด 210 °C นำพอลิเมอร์ผสมมาทำการละลายในตัวทำละลาย THF เป็นเวลา 4 วัน นำส่วนที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF ซึ่งเป็นส่วนของ HDPE หลังการเกิดอันตรกิริยาระหว่างผสมกับ PVC แบบหลอม มาทำให้แห้งแล้วทดสอบหาอุณหภูมิสลายตัวด้วยเครื่อง TGA เพื่อสังเกตสมบัติทางความร้อนที่เปลี่ยนแปลง แสดงดังรูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง %Derivative weight และอุณหภูมิ และตารางที่ 4.2 แสดงอุณหภูมิสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF พบว่าอุณหภูมิสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF มีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิสลายตัวของเม็ดพลาสติก HDPE ที่ผ่านกระบวนการอัดรีด 1 รอบ ซึ่งมีค่าอุณหภูมิสลายตัวที่ 549 °C เนื่องจากส่วนของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF เป็น HDPE ที่เกิดการเชื่อมสภาพผ่านปฏิกิริยา Chain scission ทำให้ HDPE สลายตัวเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ [42] จึงสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำลง



รูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ Derivative และอุณหภูมิของ Residue ที่เหลือจากการละลายในตัวทำละลาย THF ของ PVC/HDPE (MFI 5g/10min) blends ที่มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีด 210 °C

ตารางที่ 4.3 อุณหภูมิสลายตัวของ PVC/HDPE blends (5 g/10min) ที่มีปริมาณ HDPE 5phr ที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF

จำนวนรอบของ พอลิเมอร์ผสมที่ผ่าน กระบวนการอัดรีด	Decomposition Temperature: $T_d, \max$ (°C) PVC/HDPE ที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย THF ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีด 210 °C
1	536
2	539
3	519
4	537
5	520

4.2 สมบัติเชิงกล

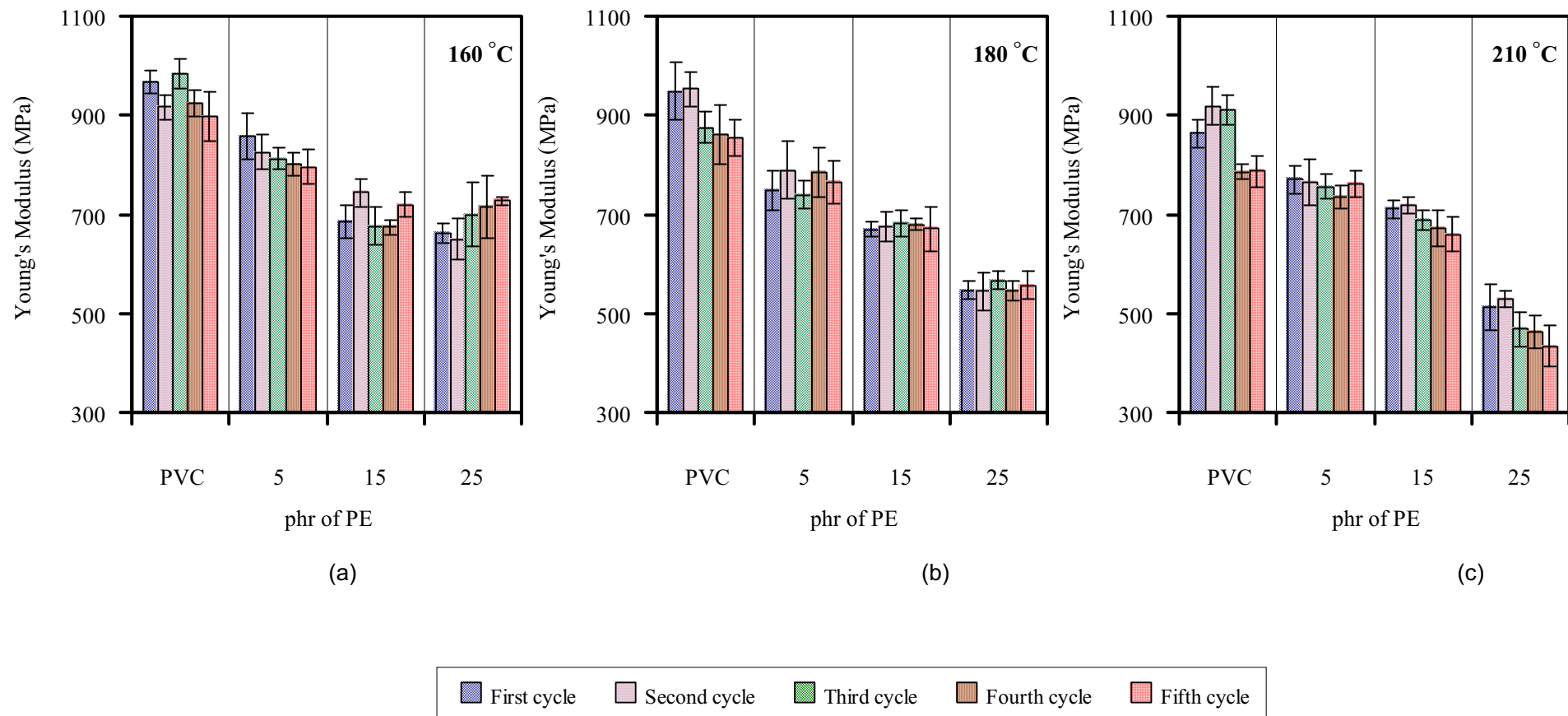
สมบัติเชิงกลโดยทั่วไปจะสนใจถึงความแข็งแรงของพอลิเมอร์ผสมซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบความต้านทานแรงดึง และความทนทานต่อแรงกระแทก เพื่อศึกษาผลจากปริมาณดัชนีการไหล และชนิดของ PE และศึกษาถึงความเร็วรอบสกรูและอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมซึ่งมี PVC เป็นองค์ประกอบหลักและมี PE เป็นองค์ประกอบรอง

4.2.1 อิทธิพลของดัชนีการไหลของ LDPE และอุณหภูมิในการอัดรีดที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ

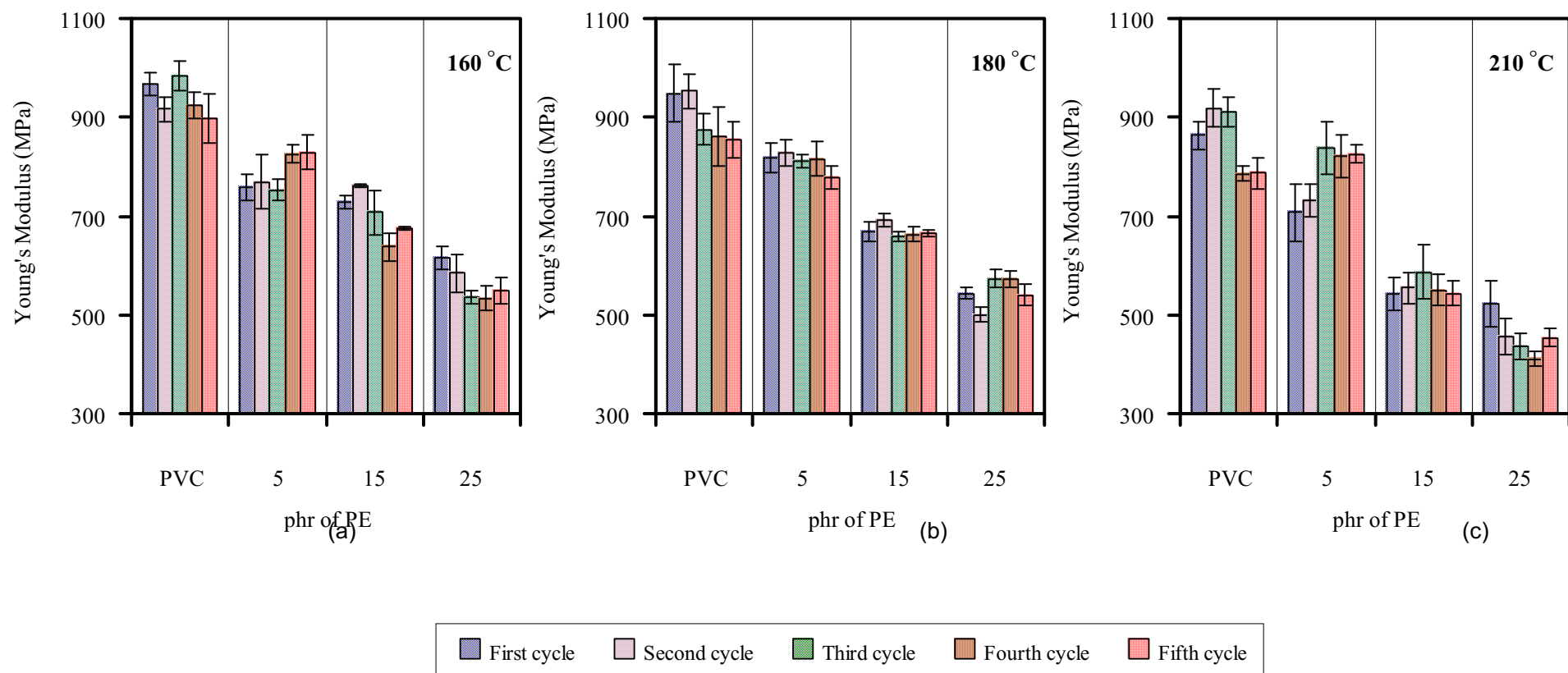
4.2.1.1 สมบัติด้านความต้านทานแรงดึง (Tensile properties)

สมบัติด้านความต้านทานต่อการเสียรูป (Young's modulus) ของพอลิเมอร์ผสม แสดงในรูปที่ 4.18 - 4.20 โดยรวมแล้ว การเพิ่มปริมาณ LDPE มีผลทำให้ Young's Modulus มีค่าลดลง เนื่องจากการผสม พอลิเมอร์ที่มีค่า Young's Modulus ต่ำลงไป จึงทำให้ Young's Modulus ของพอลิเมอร์ผสมลดลง [9, 27] ไม่ว่าจะเป็นผสมที่ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตายสูงขึ้น และ MFI ของ LDPE ที่สูงขึ้น ก็ตาม อย่างไรก็ตาม สิ่งที่น่าสังเกต คือระบบพอลิเมอร์ผสมที่มีการใช้ LDPE 5 phr จำนวนรอบของการผสม ค่า MFI ของ LDPE และ อุณหภูมิในการอัดรีด จะมีผลต่อสมบัติเชิงกล ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ การใช้ LDPE ที่มี MFI สูง (20 และ 43 g/10 min) จะสามารถเกิดการกระจายเข้าไปใกล้กับวัฏภาคของ PVC ทำให้เกิดการสลายตัวของ LDPE ได้มากขึ้น ซึ่งการสลายตัวของ LDPE ทำให้เกิดการ เชื่อมขวางหรือกึ่งได้มากขึ้น ซึ่งส่งผลต่อการลดลงของค่า Young's Modulus ของ PVC น้อยลง เมื่อจำนวนรอบการผสมซ้ำที่เพิ่มขึ้น ยกเว้นกรณีการใช้ LDPE MFI 5 g/10min ปริมาณ 5 phr ค่า Young's Modulus จะมีค่าลดลง เมื่อ จำนวนรอบในการผสมเพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการเสื่อมสภาพของ neat PVC นั้นเอง

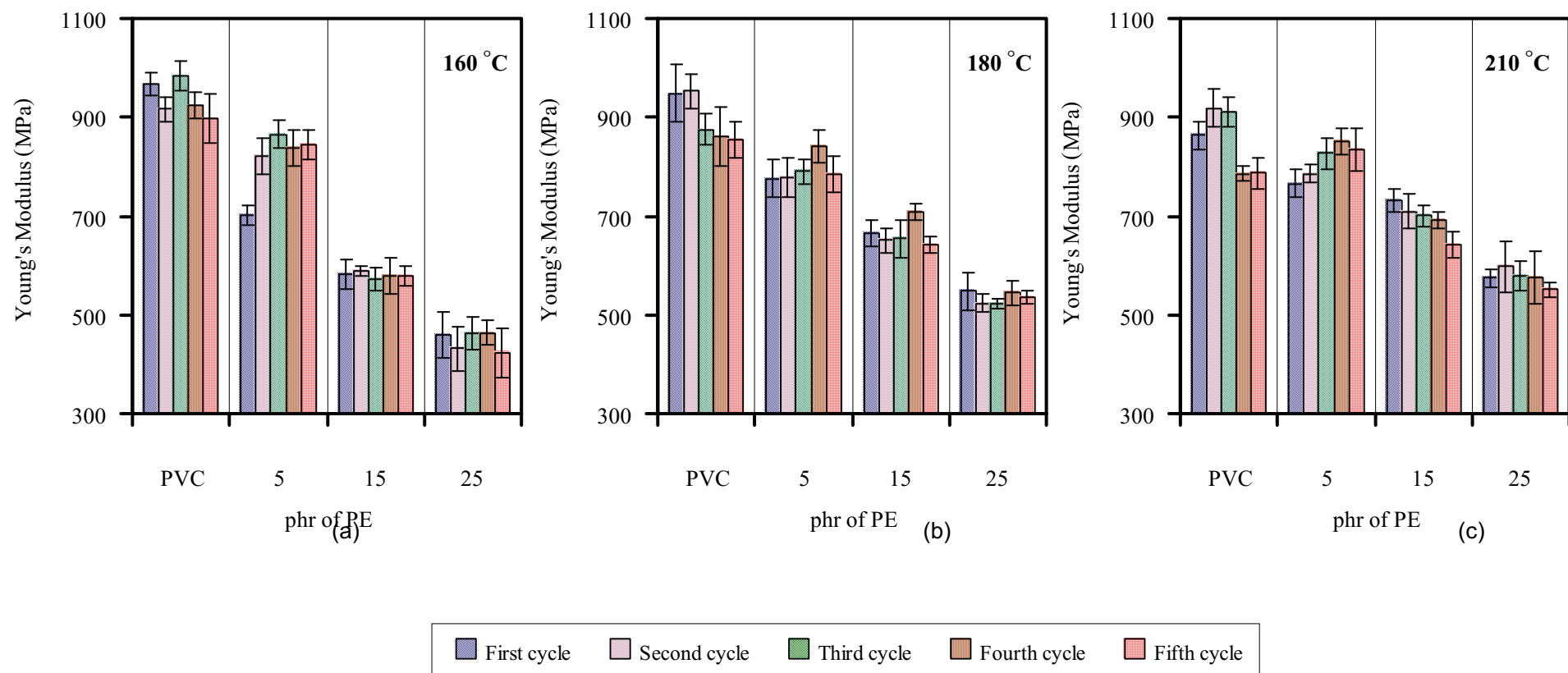
จากรูปที่ 4.21 - 4.23 แสดงให้เห็นค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด (Ultimate Tensile Stress) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ LDPE ในพอลิเมอร์ผสมค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดจะมีค่าลดลง [50] ทั้งนี้เนื่องจากเพราะความเป็นขั้วที่ต่างกันของ PVC และ PE [51] เกิดการรวมกลุ่มเป็นก้อนของ PE อย่างชัดเจนและเกิดการแยกวัฏภาคของพอลิเมอร์ผสม ส่งผลให้ไม่สามารถส่งผ่านแรงภายในชิ้นงานทดสอบได้อย่างต่อเนื่อง เพราะความสามารถในการยึดติดระหว่างผิวของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด (Interface adhesion) มีน้อยการส่งผ่านแรง (Transfer stress) ระหว่างวัฏภาคของพอลิเมอร์จึงเป็นไปได้ยาก ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตายทุกอุณหภูมิและทุก MFI ของ LDPE ไม่มีผลต่อค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด และเมื่อเพิ่มจำนวนรอบของการอัดรีดพบว่าค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดของพอลิเมอร์ผสมจะมีแนวโน้มคงที่ [52]



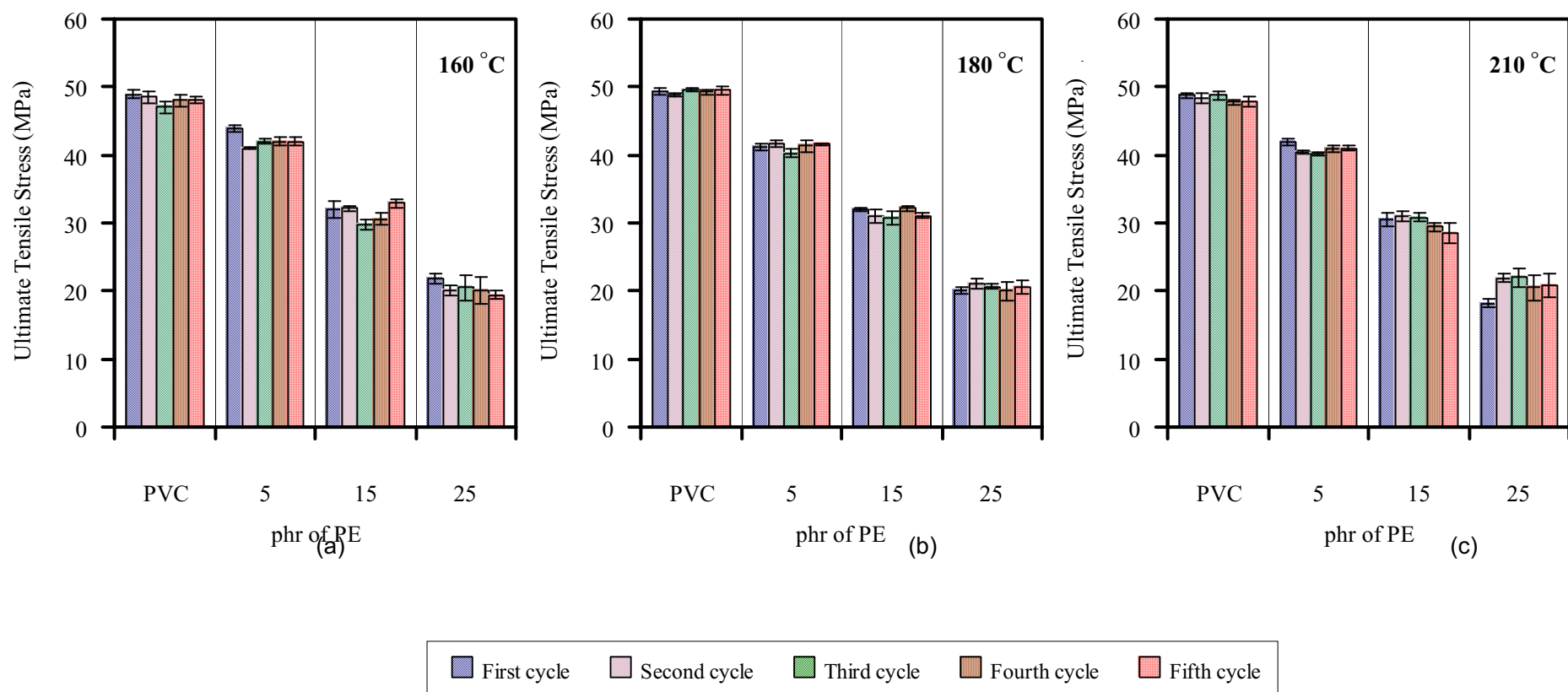
รูปที่ 4.18 Young's Modulus ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



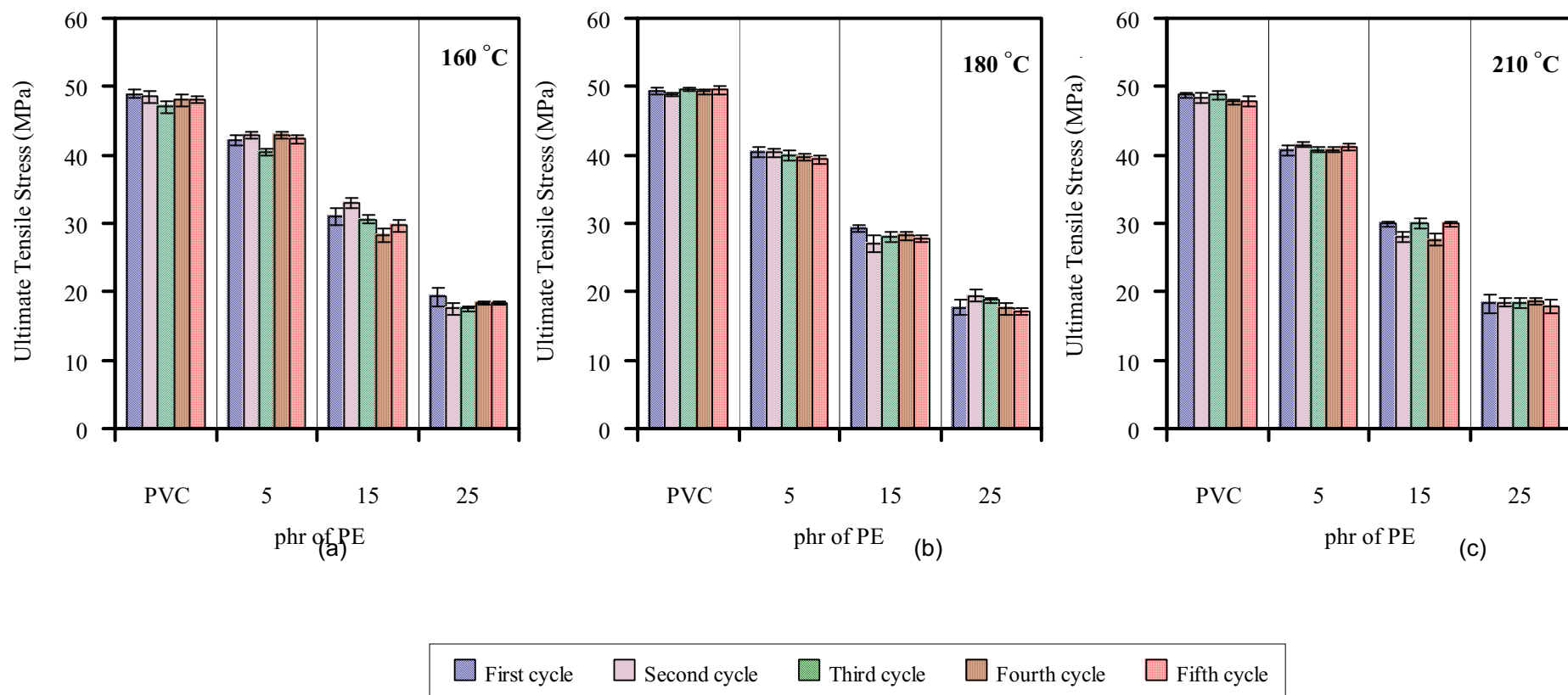
รูปที่ 4.19 Young's Modulus ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



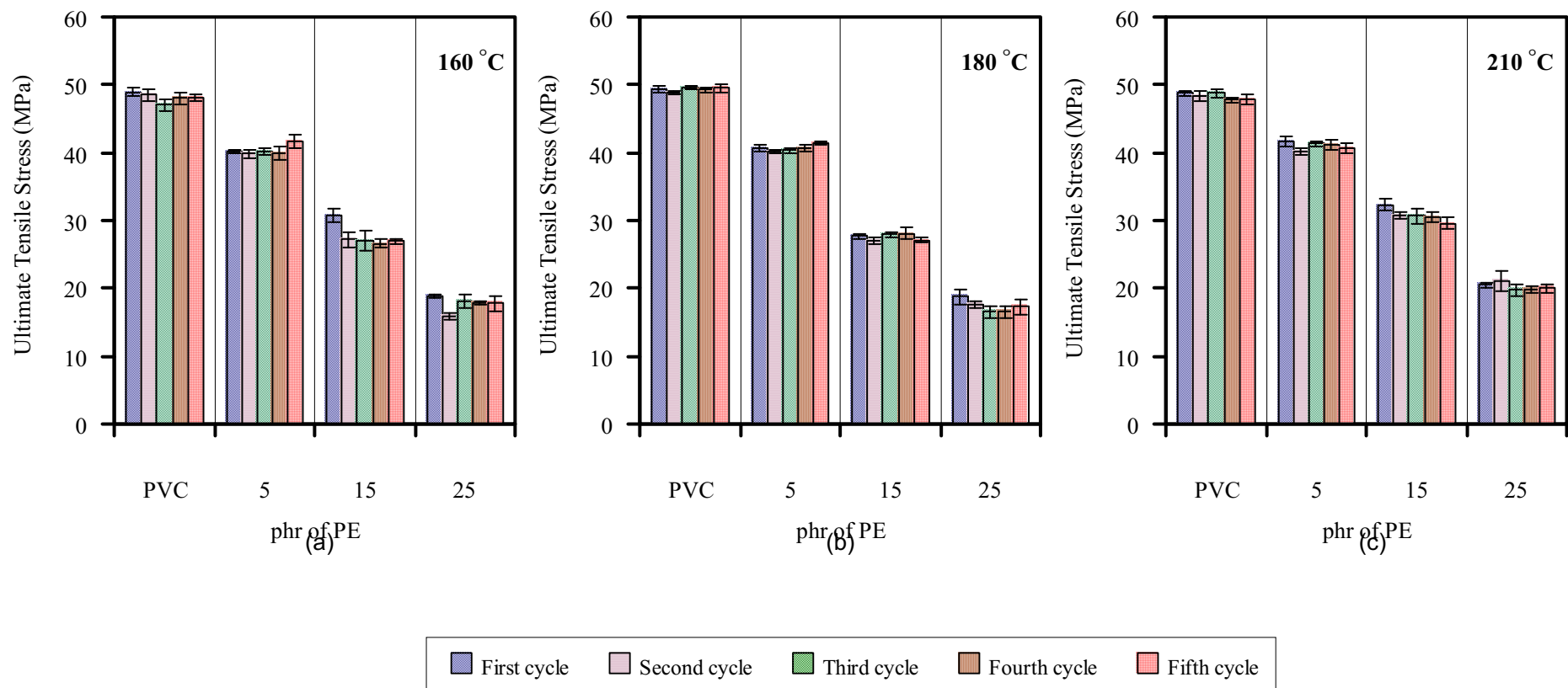
รูปที่ 4.20 Young's Modulus ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 43 g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



รูปที่ 4.21 Ultimate Tensile Stress ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



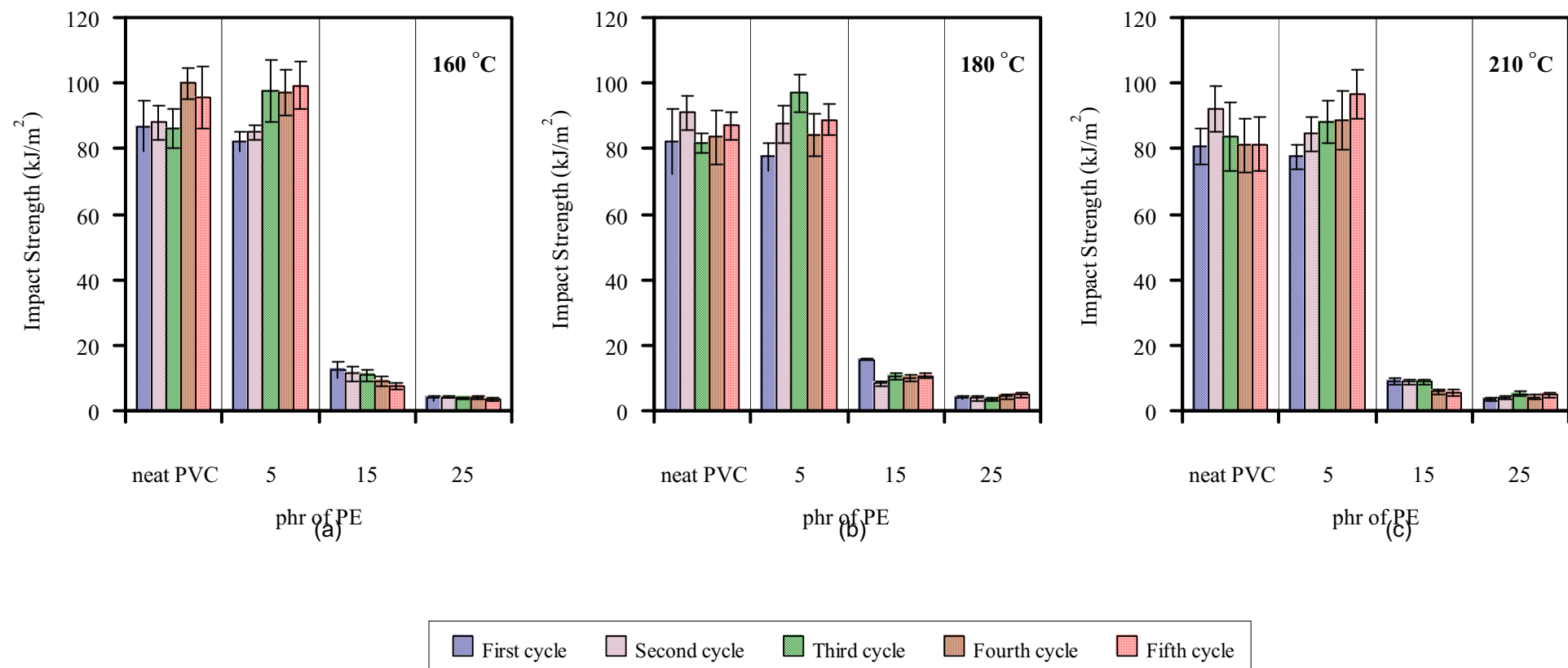
รูปที่ 4.22 Ultimate Tensile Stress ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



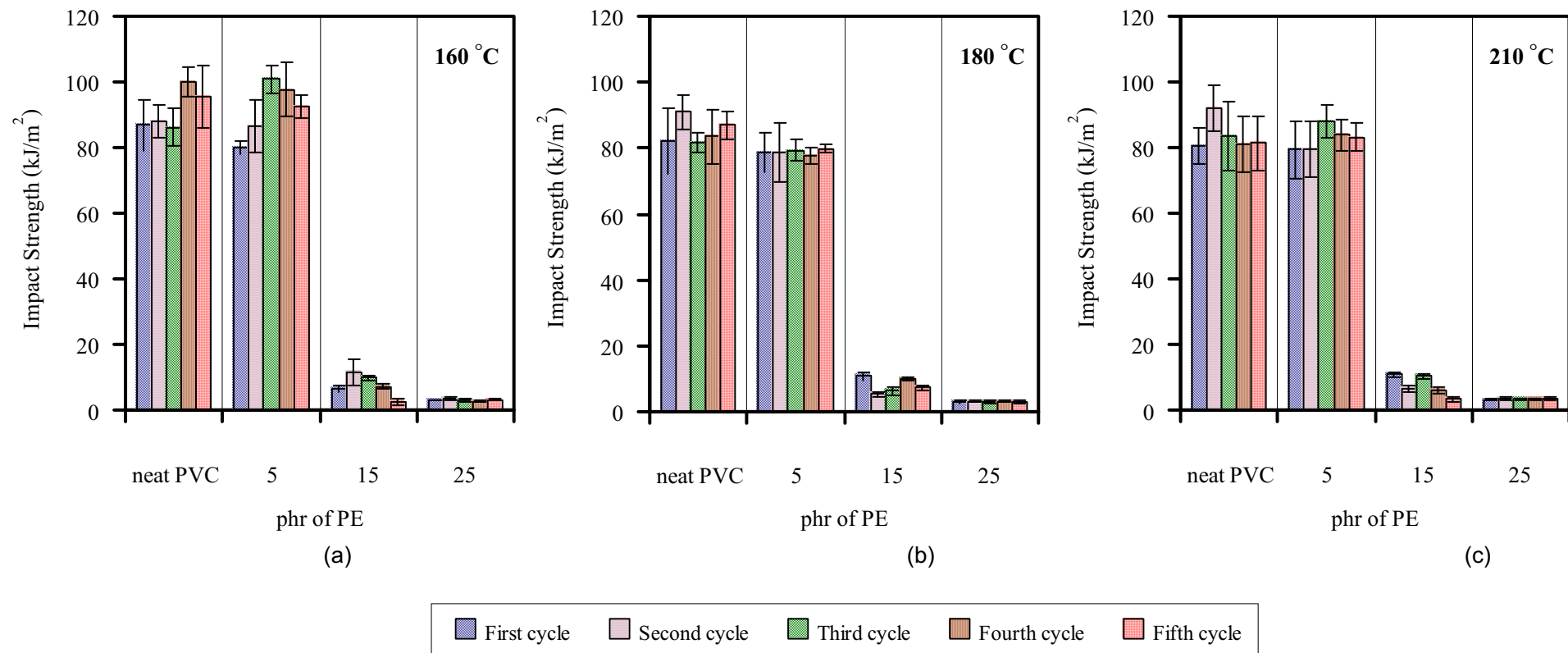
รูปที่ 4.23 Ultimate Tensile Stress ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 43 g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C

4.2.1.2 ความทนต่อแรงกระแทก (Impact strength)

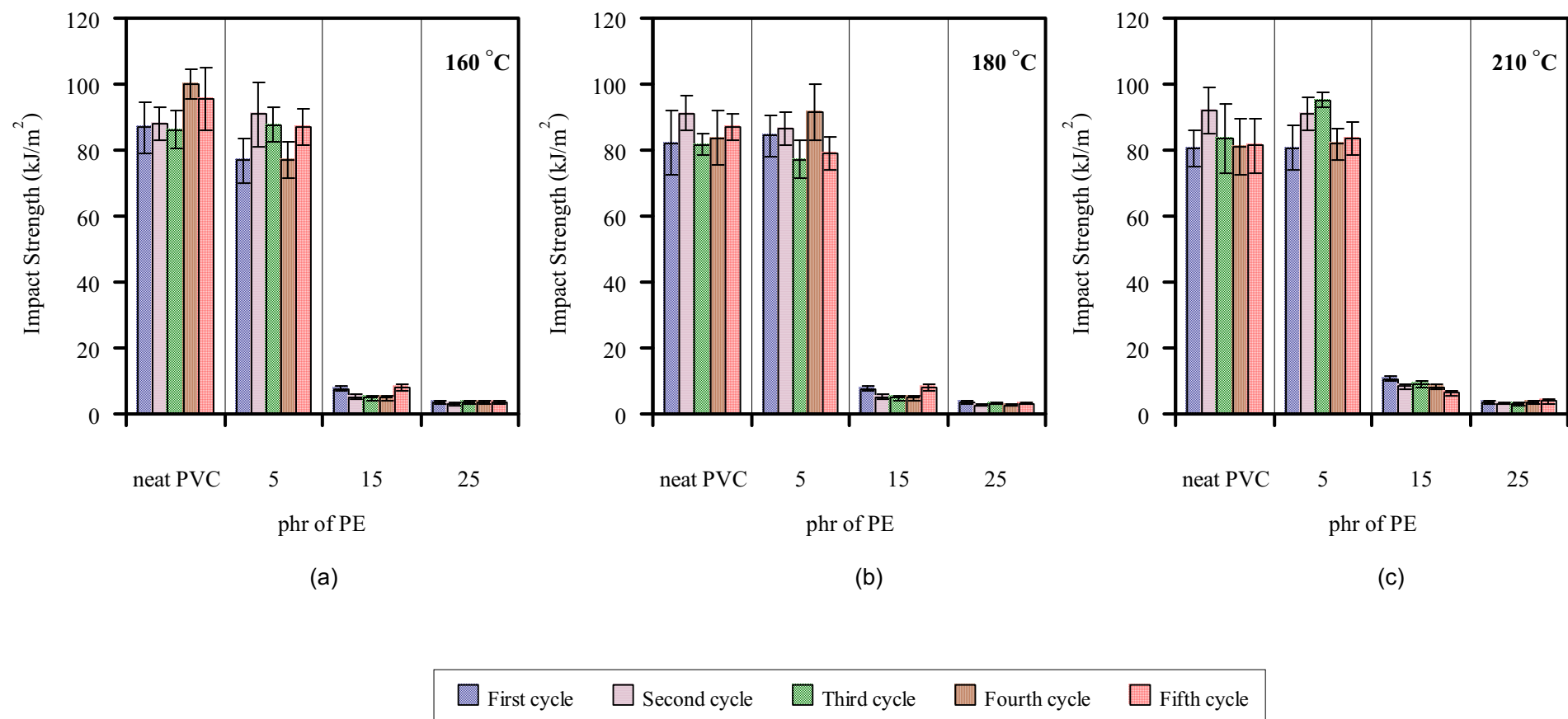
สมบัติด้านความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม แสดงดังรูปที่ 4.24 – 4.26 กราฟของความทนต่อแรงกระแทกของ neat PVC เปรียบเทียบกับ PVC/LDPE blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 160 °C, 180 °C และ 210 °C พบว่าค่าความทนต่อแรงกระแทกของ neat PVC มีแนวโน้มคงที่เป็นส่วนใหญ่ เมื่อมีการผสม LDPE ที่ MFI 5 g/ 10 min ปริมาณ 5 phr ลงในพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะการแตกโดยไม่หักออกจากกัน เมื่อจำนวนครั้งที่ผ่านการอัดรีดเพิ่มขึ้น พบว่าค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก LDPE มีความเหนียว (Ductility) และเป็นวัฏภาคที่อ่อน (Soft phase) กว่า PVC เมื่อผ่านการอัดรีดเพิ่มขึ้นช่วยให้ LDPE สามารถกระจายตัวและแตกกลุ่มก้อนออก (Distribution and Dispersion) ได้ดีขึ้นส่งผลให้ช่วยดูดซับพลังงานที่เกิดจากการกระแทกได้ ดังภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคในรูปที่ 4.27 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE (MFI 5g/10min) มีปริมาณ LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 210 °C (a) เมื่อผ่านการอัดรีดรอบที่ 1 (b) รอบที่ 3 และ (c) รอบที่ 5 พบว่าเมื่อผ่านการอัดรีดเพิ่มขึ้นช่วยให้ LDPE สามารถกระจายตัวดีขึ้น จึงช่วยดูดซับแรงที่เกิดจากการกระแทก และยับยั้งการเกิด craze ได้ [53] อย่างไรก็ตามเมื่ออัตราส่วนการผสม LDPE 15 phr และ 25 phr พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LDPE เกิดการแยกเฟสกัน (Phase separation) ในสภาวะนี้ LDPE จะประพฤติตัวเป็นจุดบกพร่องในชิ้นงาน เมื่อผ่านการอัดรีดเพิ่มขึ้นพบว่าค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากประพฤติตัวเป็นจุดบกพร่องในพอลิเมอร์ ถึงอย่างไรก็ตามเมื่อมีการเพิ่มจำนวนรอบของการผสมก็ไม่สามารถเพิ่มความเข้ากันของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดนี้ที่ปริมาณ PE สูงๆ



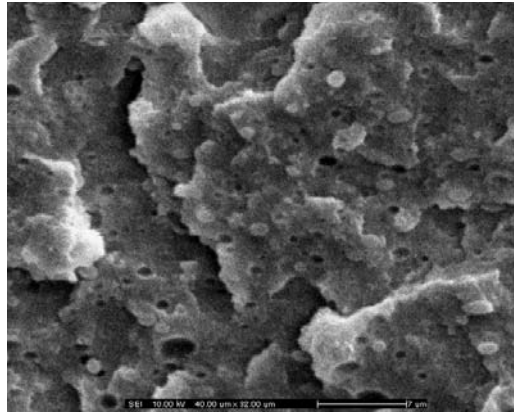
รูปที่ 4.24 Impact Strength ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



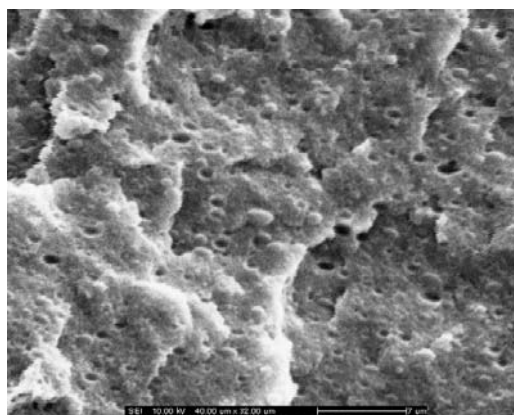
รูปที่ 4.25 Impact Strength ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



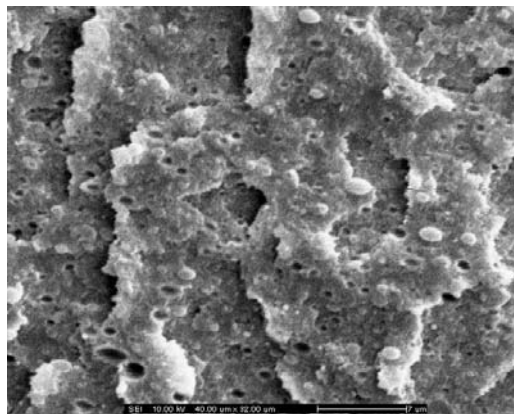
รูปที่ 4.26 Impact Strength ของ neat PVC และ PVC/LDPE (MFI 43 g/10min) blends ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย
(a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



(a)



(b)



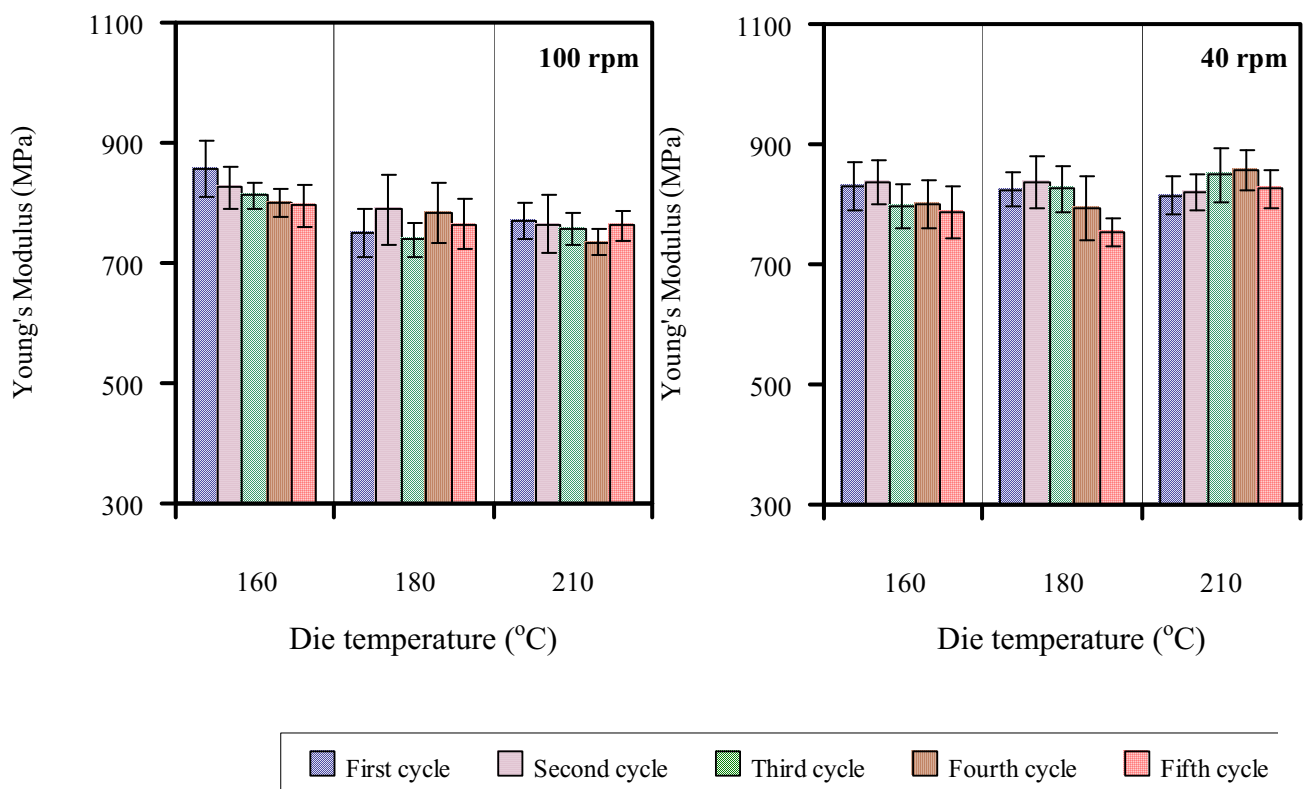
(c)

รูปที่ 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

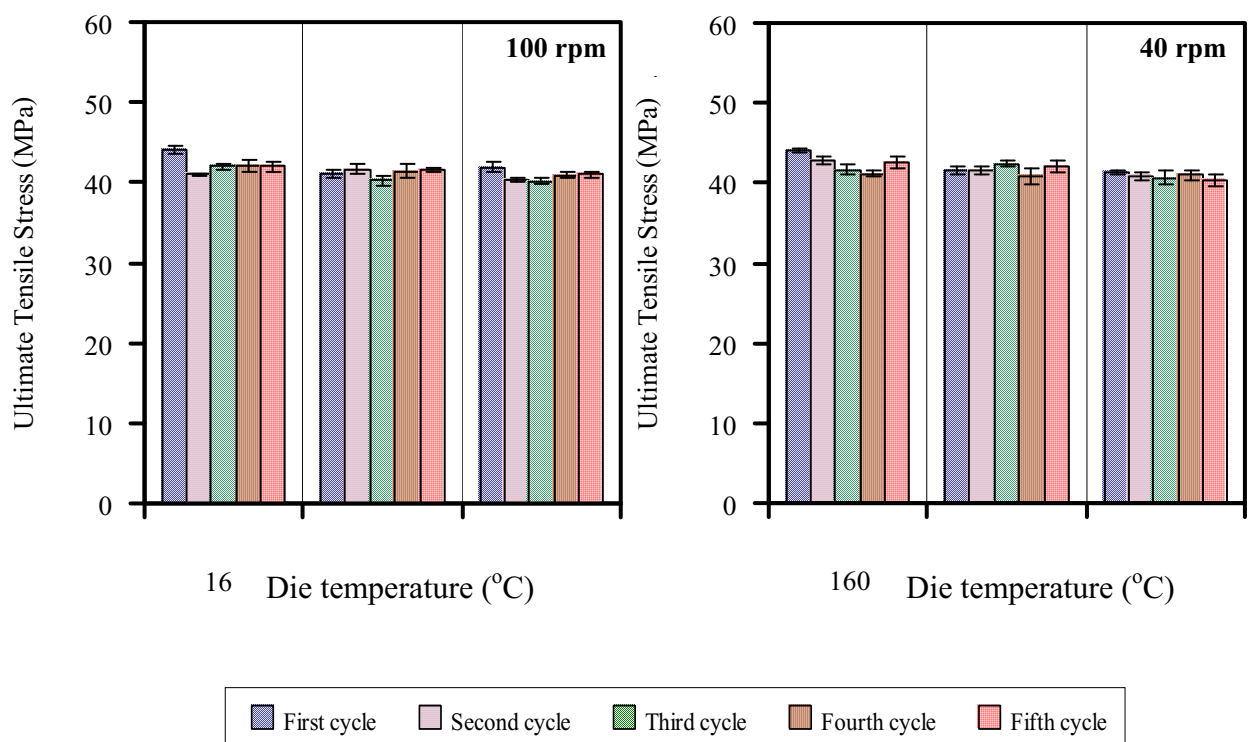
4.2.2 อิทธิพลของความเร็วรอบสกรูเครื่องอัดรีดที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างPVC และ LDPE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ

4.2.2.1 สมบัติด้านความต้านทานแรงดึง (Tensile properties)

จากรูปที่ 4.28 แสดงค่าความต้านทานต่อการเสียรูป (Young's modulus) ของพอลิเมอร์ผสม ระหว่าง PVC และ LDPE (MFI 5 g/10min) ที่อัตราส่วนการผสม 5 phr ในแต่ละอุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ตำแหน่งหัวตาย เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดเพิ่มขึ้นทั้งกรณีของความเร็วยรอบสกรูที่ 100 รอบต่อนาทีและที่ความเร็วยรอบ 40 รอบต่อนาที มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก เมื่อพิจารณาที่ความเร็วยรอบสกรูที่ 100 รอบต่อนาที พบว่าค่า Young's Modulus โดยรวมมีค่าน้อยกว่า ที่ความเร็วยรอบสกรู 40 รอบต่อนาที เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมที่ความเร็วยรอบสกรู 40 รอบต่อนาที ได้รับความร้อนในห้องหลอมเป็นระยะเวลาที่นานส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมเกิด gelation มากกว่าที่ความเร็วยรอบ 100 rpm [12, 33] ส่วนค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด (Ultimate Tensile Stress) พบว่าเมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดเพิ่มขึ้น มีค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดไม่เปลี่ยนแปลง ทุกอุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ตำแหน่งหัวตาย แสดงดังรูปที่ 4.29



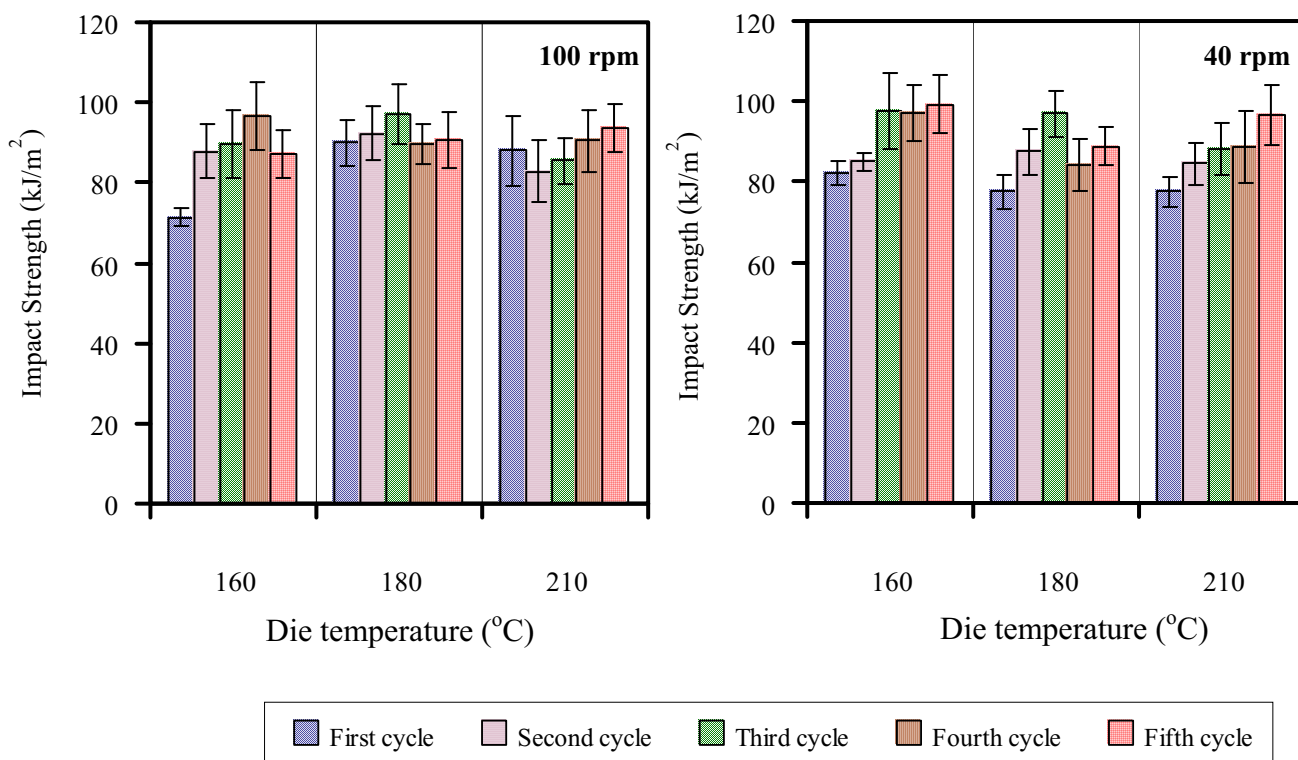
รูปที่ 4.28 Young's Modulus ของ PVC/LDPE (MFI 5g/10min) blends ณ ความเร็วยรอบสกรูของเครื่องอัดรีด 100 rpm และ 40 rpm



รูปที่ 4.29 Ultimate Tensile Stress ของ PVC/LDPE (MFI 5g/10min) blends
ณ ความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีด 100 rpm และ 40 rpm

4.2.2.2 ความทนต่อแรงกระแทก (Impact strength)

จากรูปที่ 4.30 แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทก (Impact Strength) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LDPE (MFI 5 g/10min) ที่อัตราส่วนการผสม 5 phr ในแต่ละอุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ตำแหน่งหัวตาย ทั้งกรณีของความเร็วยรอบสกรูที่ 100 รอบต่อนาที และที่ความเร็วยรอบสกรู 40 รอบต่อนาที โดยรวมแล้วค่า Impact Strength มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ เมื่อเปรียบเทียบความเร็วยรอบสกรู 40 รอบต่อนาที พบว่า กรณีนี้ จำนวนครั้งในการอัดรีดมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่า Impact Strength มากกว่าการผสมที่ความเร็วยรอบการผสม 100 รอบต่อนาที โดยที่ ค่า Impact Strength ของพอลิเมอร์ผสมที่ผสมด้วยความเร็วยรอบของสกรู 40 รอบต่อนาที มีค่าสูงกว่า เนื่องจากระดับของความเร็วยรอบสกรูที่หมุนไม่เร็วมากนักทำให้พอลิเมอร์ผสมได้รับความร้อนในห้องหลอมเป็นระยะเวลาที่นานกว่าส่งผลให้ LDPE สามารถกระจายตัวและแตกกลุ่มก้อนออก (Distribution and Dispersion) ได้ดีขึ้นส่งผลให้ช่วยดูดซับพลังงานที่เกิดจากการกระแทกได้ดี



รูปที่ 4.30 Impact Strength ของ PVC/LDPE (MFI 5g/10min) blends
ณ ความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีด 100 rpm และ 40 rpm

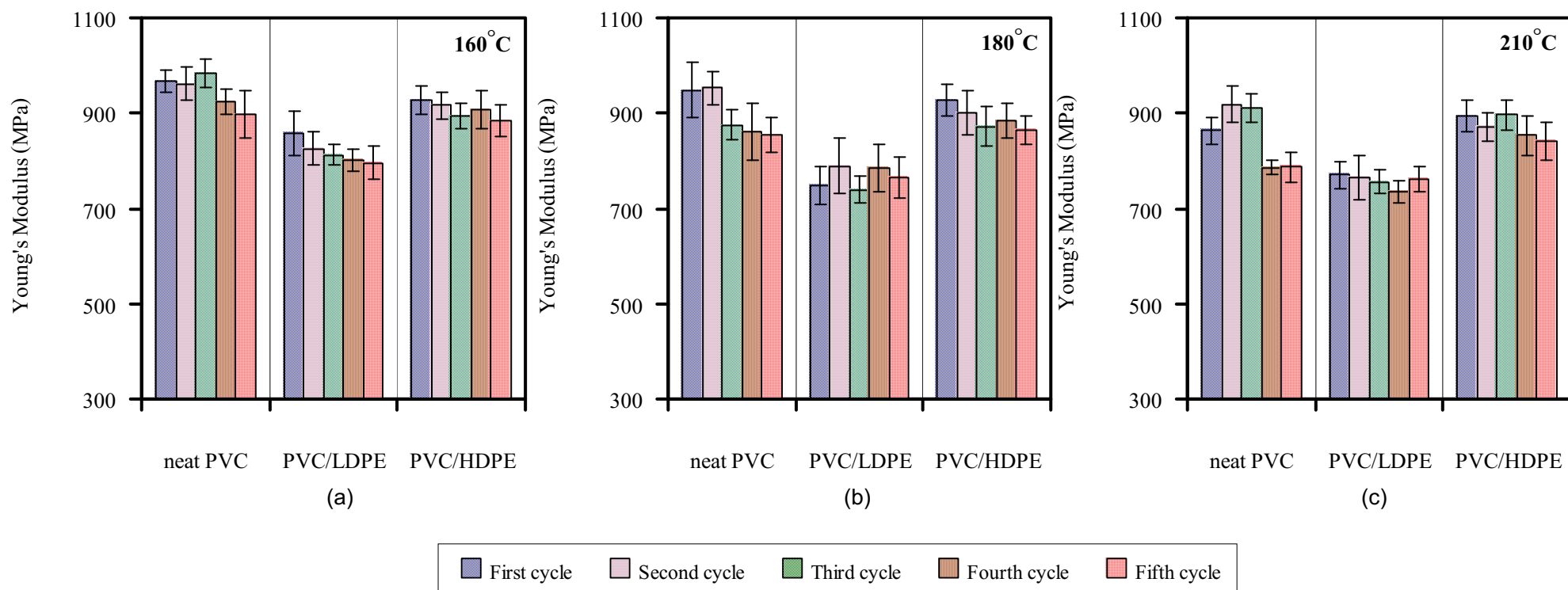
4.2.3 อิทธิพลของชนิด PE และอุณหภูมิของการอัดรีดที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ PE เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ

4.2.3.1 สมบัติด้านความต้านทานแรงดึง (Tensile properties)

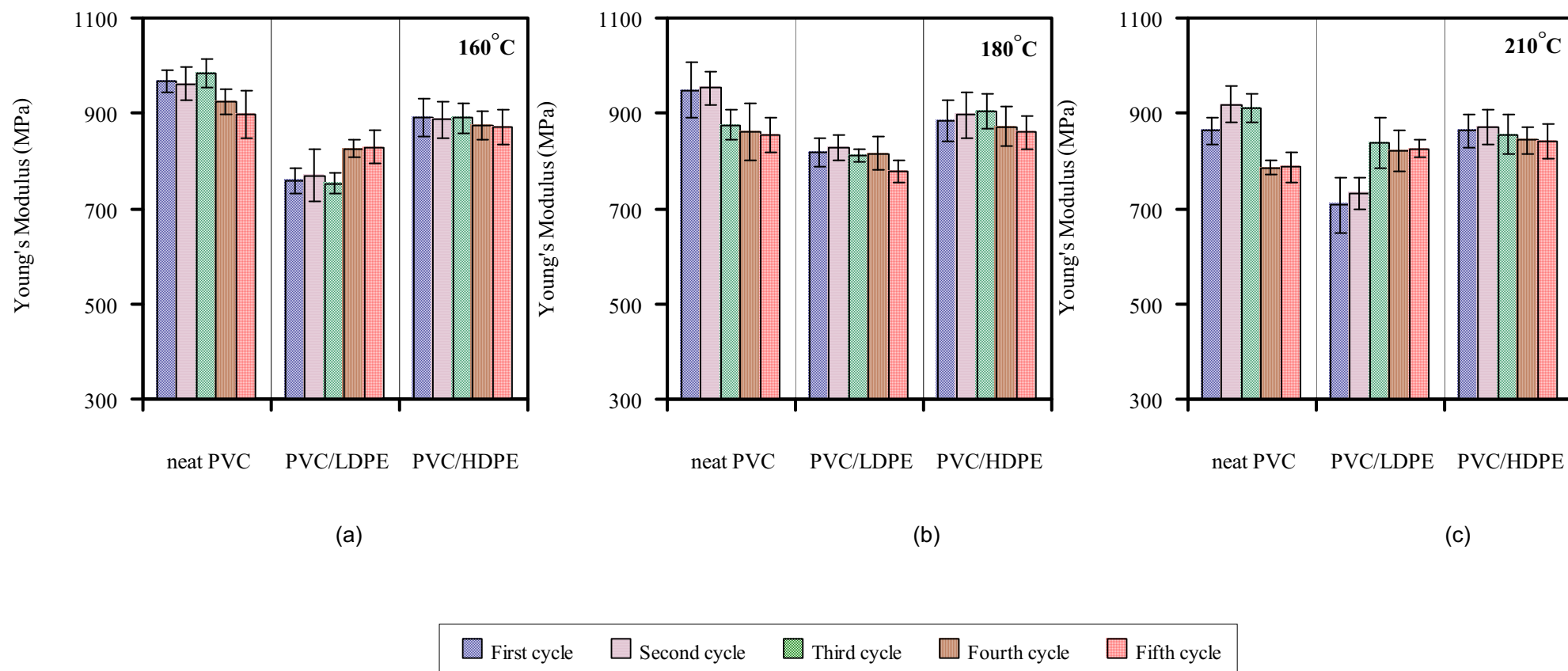
รูปที่ 4.31 - 4.32 แสดงความทนทานต่อการเสียรูป (Young's modulus) ของพอลิเมอร์ผสมที่ผสมระหว่าง PVC กับ LDPE และ PVC กับ HDPE ที่มี MFI 5 และ 20 g/10min ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่บริเวณหัวตาย 160 °C, 180 °C และ 210 °C โดยเลือกการผสมที่มีปริมาณ PE 5 phr พบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LDPE มีค่า Young's Modulus น้อยกว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ HDPE เนื่องจาก LDPE มีกิ่งสาขามากจะมีความหนาแน่นต่ำทำให้มีความยืดหยุ่นของสายโซ่โมเลกุลมากส่งผลต่อความทนทานต่อการเสียรูปร่างน้อยกว่า HDPE เมื่อจำนวนรอบของการอัดรีดเพิ่มขึ้น พอลิเมอร์ผสมที่มี PE MFI 5 g/10min มีแนวโน้มของค่า Young's Modulus ลดลง แต่ที่ PE MFI 20 g/10 min นั้น เมื่อจำนวนรอบการผสมเพิ่มมากขึ้น การเปลี่ยนแปลงของ ค่า Young's Modulus แสดงอย่างไม่ชัดเจน อาจสามารถพูดได้ว่า ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก

จากรูปที่ 4.33 - 4.34 แสดงให้เห็นค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด (Ultimate Tensile Stress) ของพอลิเมอร์ผสม PVC/HDPE และ PVC/ LDPE โดยมีอุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่

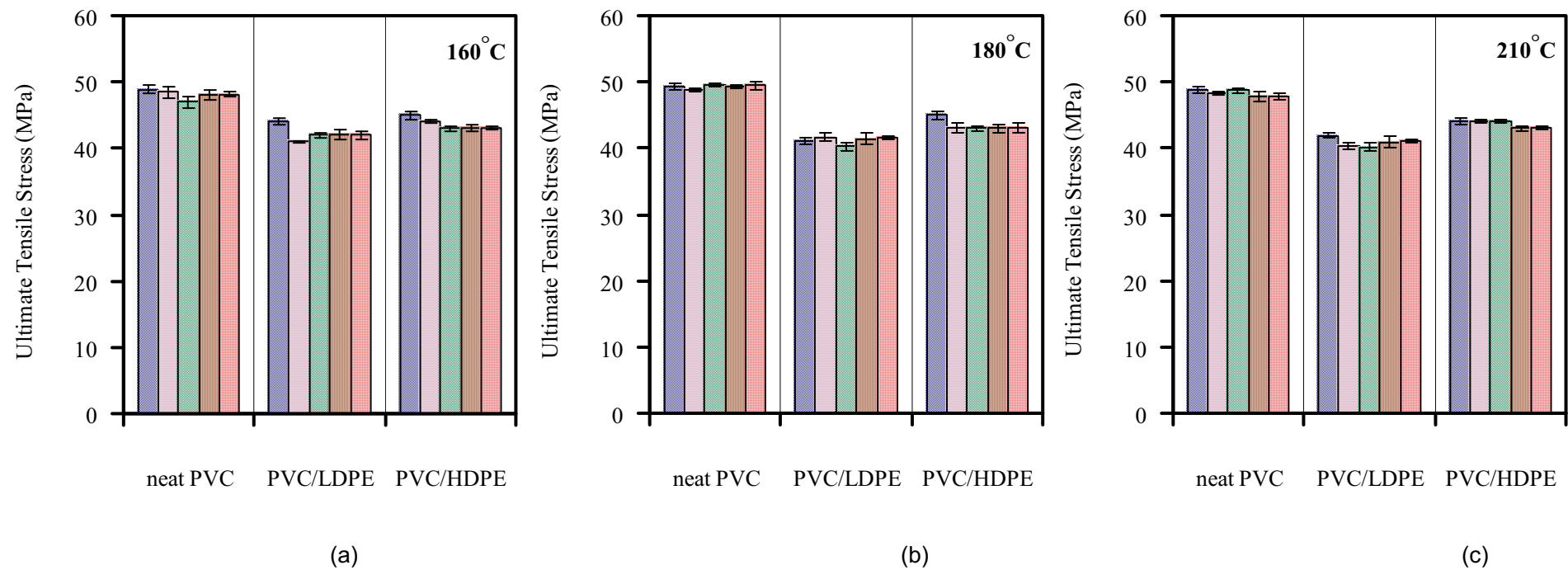
บริเวณหัวตาย 160 °C, 180 °C และ 210 °C เมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ พบว่า ค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดไม่เปลี่ยนแปลงนัก โดยรวมแล้ว พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ HDPE มีค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LDPE ทั้งนี้เนื่องจากผลของความสามารถในการกระจายตัวของ HDPE ได้ดีในของวิฏภาค PVC ในพอลิเมอร์ผสม คู่พอลิเมอร์ผสมที่มีความตึงระหว่างผิวต่ำจะสามารถกระจายตัวได้ดีกว่าคู่พอลิเมอร์ผสมที่มีความตึงระหว่างผิวสูง [52] ทำให้ส่งผ่านแรงภายในชิ้นงานทดสอบได้ดีกว่า ดังแสดงในภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคในรูป 4.35 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม ที่มีปริมาณ PE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่บริเวณหัวตาย 210 °C เมื่อผ่านการอัดรีดรอบที่ 5 (a) PVC/LDPE (b) PVC/HDPE



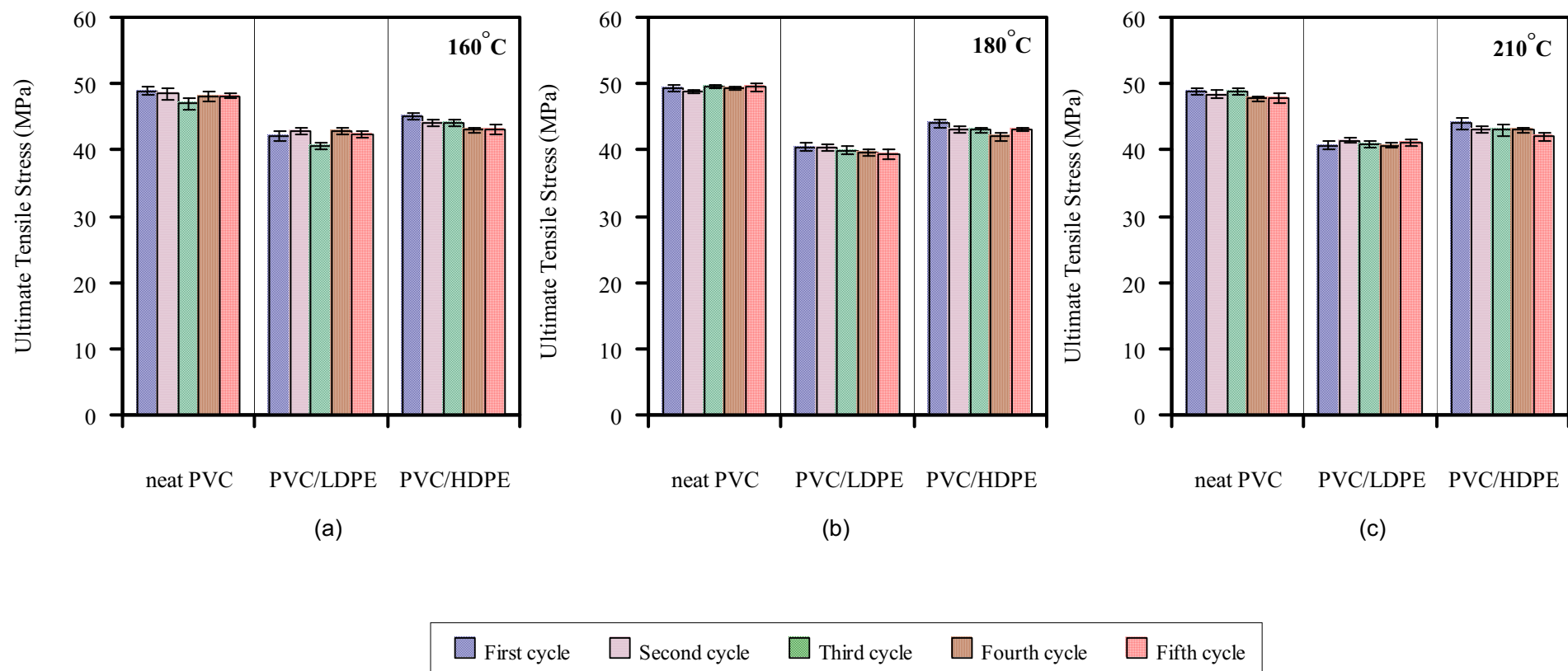
รูปที่ 4.31 Young's Modulus ของ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) blends มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 5 g/10min) blends มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



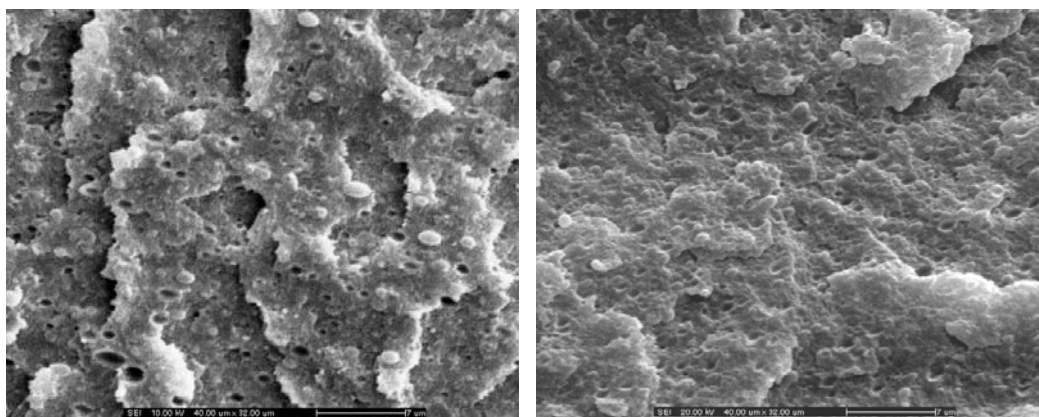
รูปที่ 4.32 Young's Modulus ของ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) blends มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 20 g/10min) blends มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



รูปที่ 4.33 Ultimate Tensile Stress ของ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) blends มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 5 g/10min) blends มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



รูปที่ 4.34 Ultimate Tensile Stress ของ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) blends มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 20 g/10min) blends มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



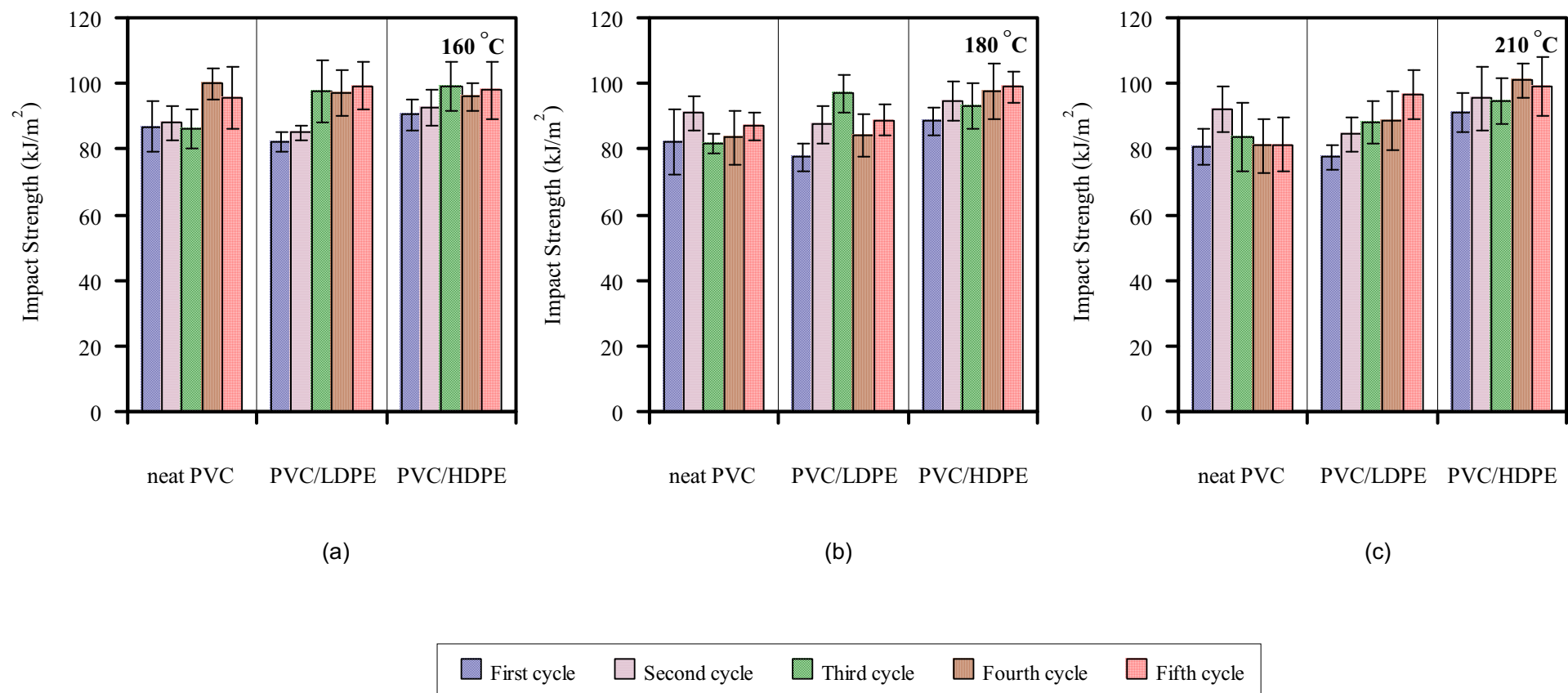
(a)

(b)

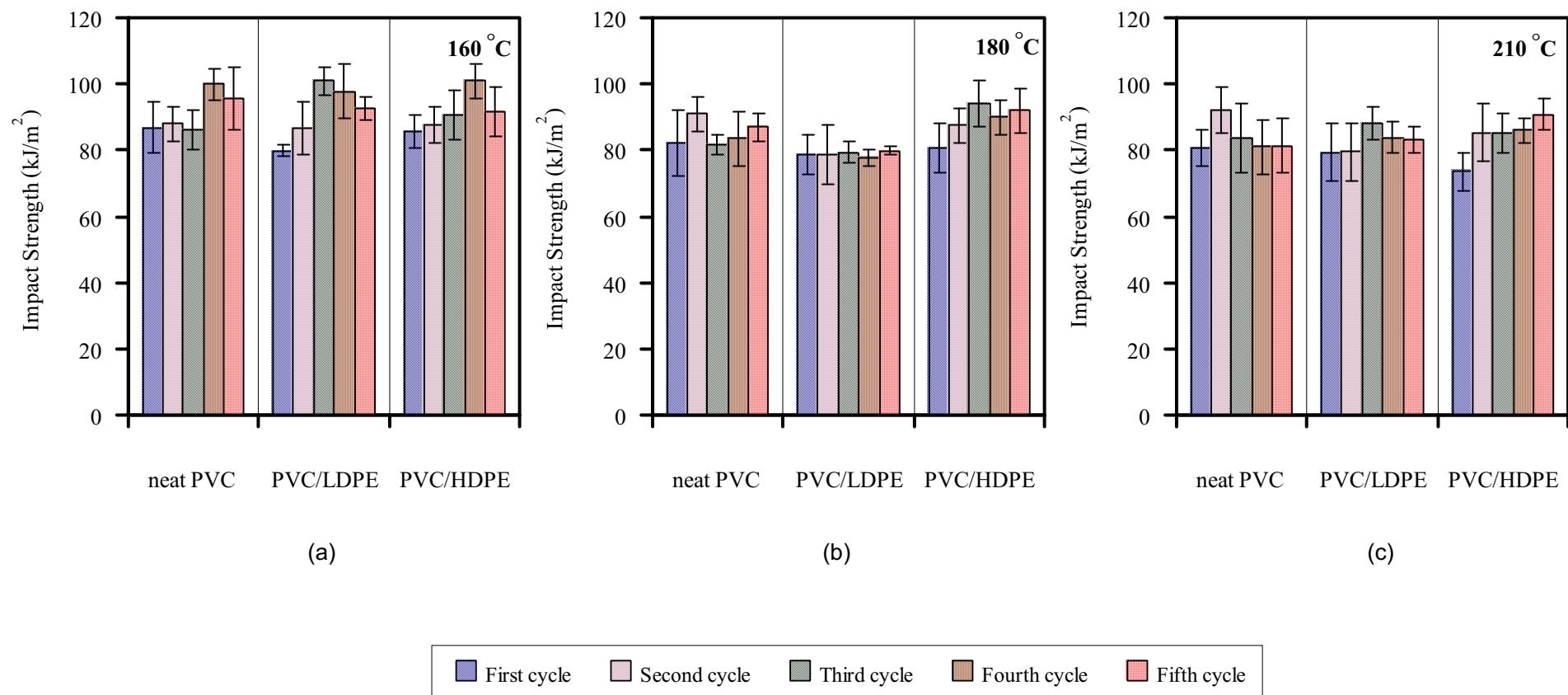
รูปที่ 4.35 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม ที่มีปริมาณ PE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย 210 °C เมื่อผ่านการอัดรีดรอบที่ 5
(a) PVC/LDPE (MFI 5) (b) PVC/HDPE (MFI 5)

4.2.3.2 ความทนต่อแรงกระแทก (Impact strength)

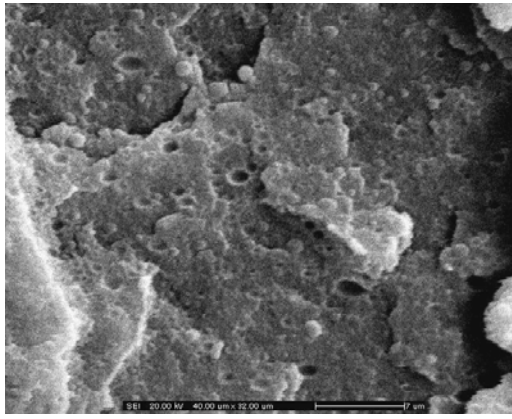
จากรูปที่ 4.36 – 4.37 แสดงให้เห็นว่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ HDPE ที่มีค่า MFI 5 g/10min และ 20 g/10min กับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LDPE ที่มีค่า MFI 5 g/10min และ 20 g/10min ที่ปริมาณของ PE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่บริเวณหัวตาย 160 °C, 180 °C และ 210 °C พบว่ามีค่าความทนทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ เมื่อศึกษา ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของ PVC/HDPE ที่อุณหภูมิการอัดรีดที่ 210 °C MFI 5 และ 20 g/10min ผ่านการอัดรีดรอบที่ 1 และที่ผ่านการอัดรีดรอบที่ 5 ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.38 พบว่าเมื่อพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวผ่านการอัดรีดด้วยจำนวนรอบการผสมซ้ำที่เพิ่มขึ้น HDPE สามารถกระจายตัวและแตกเป็นอนุภาคเล็ก (Distribution and Dispersion) ได้ดีขึ้น เมื่อมีการขึ้นรูปซ้ำเพิ่มขึ้น อนุภาค HDPE ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ยืดหยุ่นกว่า และมีการกระจายตัวเป็นอนุภาคเล็กๆ ทั่วไปใน วัสดุภาค PVC จะสามารถช่วยลดข้อพลังงานที่มาจากการกระแทกได้ดีขึ้น ซึ่งปรากฏการณ์นี้เกิดทั้งกรณีของ LDPE และ HDPE



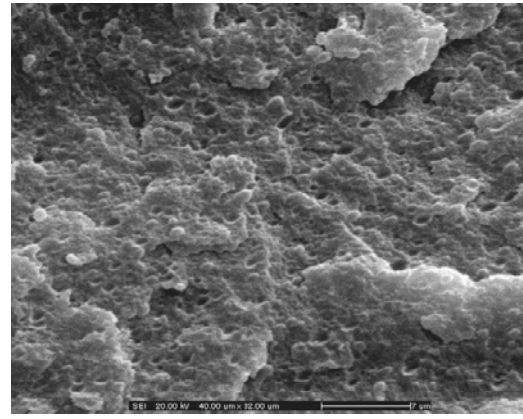
รูปที่ 4.36 Impact Strength ของ PVC/LDPE (MFI 5 g/10min) blends มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 5 g/10min) blends มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



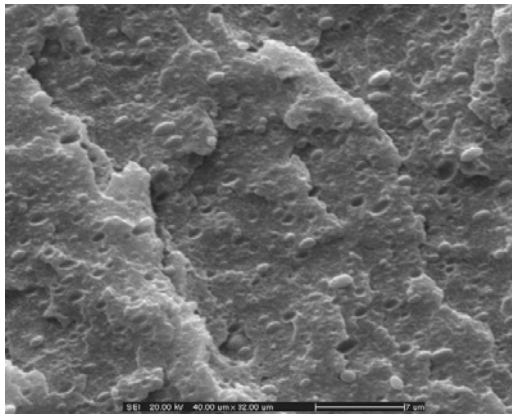
รูปที่ 4.37 Impact Strength ของ PVC/LDPE (MFI 20 g/10min) blends มีปริมาณ LDPE 5 phr และ PVC/HDPE (MFI 20 g/10min) blends มีปริมาณ HDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่หัวตาย (a) 160 °C (b) 180 °C และ (c) 210 °C



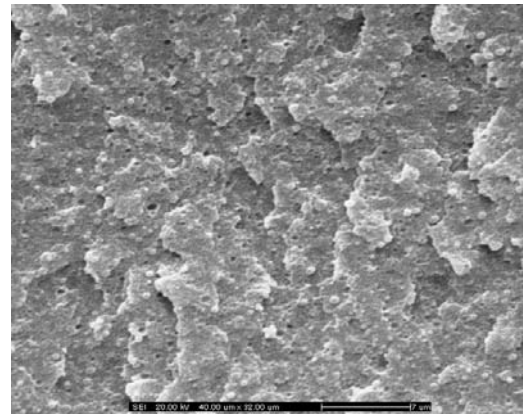
(a)



(b)



(c)



(d)

รูปที่ 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 (d) HDPE (MFI 20) ผ่านการอัดรีดรอบที่ 5

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของ PE เกรดต่างๆ ทั้ง LDPE และ HDPE ในปริมาณ 5 phr, 15 phr, 25 phr และดัชนีการไหล ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีด ที่ 160°C 180°C และ 210°C ที่มีต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสม และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่ได้ ขณะผ่านกระบวนการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ ซึ่งสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1.1 สมบัติทางความร้อน

5.1.1.1 ผลจากดัชนีการไหลของ LDPE และอุณหภูมิในการอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE

การผสม 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 สูง สามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับ 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 ต่ำกว่า

5.1.1.2 ผลจากความเร็รรอบสกรูของเครื่องอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE

การผสม LDPE ปริมาณ 5 phr เมื่อผ่านการอัดรีดที่ความเร็รรอบสกรู 100 rpm ทุกๆ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ 160°C 180°C และ 210°C อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่ที่ความเร็รรอบสกรู 40 rpm และอุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ 160°C 180°C และ 210°C ส่งผลให้อุณหภูมิสลายตัวของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมลดลงตามลำดับ เนื่องจากระดับของความเร็รรอบสกรูต่ำ ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมได้รับความร้อนในกระบอกหลอมเป็นระยะเวลานานกว่าและได้รับปริมาณความร้อนในกระบอกหลอมที่สูงขึ้น มีผลต่อการเสื่อมสภาพทางความร้อนของ PVC มากขึ้น

5.1.1.3 ผลจากชนิด PE ที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE

HDPE สามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ได้ดีกว่า LDPE ทุกๆ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ 160°C 180°C และ 210°C เนื่องจาก HDPE ที่มีองค์ความเป็นกิ่ง

น้อยจะสามารถกระจายไปใน PVC ได้ดีกว่า LDPE ที่มีองศาของความเป็นกิ่งมาก และเมื่ออุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลเสียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมทั้ง PVC/HDPE blends และ PVC/LDPE blends ลดลงตามลำดับ

การผสม HDPE ที่มีค่า MFI สูง จะสามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของ PVC ในพอลิเมอร์ผสมได้ดีกว่าการผสม HDPE ที่มีค่า MFI ต่ำ ทุกๆ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่ 160 °C 180 °C และ 210 °C เนื่องจาก HDPE ที่ MFI ค่าสูง น้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะสามารถเกิดการ Transfer radical จาก PVC ได้ดีกว่า HDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

5.1.2 สมบัติเชิงกล

5.1.2.1 ผลจากดัชนีการไหลของ LDPE และอุณหภูมิในการอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE

สำหรับค่าความต้านทานต่อการเสียรูปและค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดของ PVC/LDPE blends เมื่อเพิ่มปริมาณ LDPE ในพอลิเมอร์จะมีค่าลดลง และเมื่อเพิ่มจำนวนรอบของการอัดรีดและอุณหภูมิของเครื่องอัดรีดเพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานต่อการเสียรูปและค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก สำหรับค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม ที่ปริมาณ LDPE 5 phr จะมีค่าสูงขึ้น เมื่อจำนวนรอบของการอัดรีดเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ LDPE ค่าความทนต่อแรงกระแทกลดลงเนื่องจากเกิดการแยกวัฏภาคกัน (Phase separation)

5.1.2.2 ผลจากความเร็รรอบสกรูของเครื่องอัดรีดที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE

PVC/LDPE blends ที่ปริมาณการผสม LDPE 5 phr ณ อุณหภูมิของเครื่องอัดรีดที่บริเวณหัวตายค่าต่างๆ ความเร็รรอบสกรูต่างๆ และที่จำนวนรอบของการผสมซ้ำต่างๆ พบว่าความเร็รรอบสกรู 40 rpm มีค่าความต้านทานต่อการเสียรูปมากกว่าที่ความเร็รรอบสกรู 100 rpm และค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด เปลี่ยนแปลงไปมากนัก สำหรับค่าทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการอัดรีดความเร็รรอบ 40 rpm มีค่ามากกว่าที่ความเร็รรอบ 100 rpm เนื่องจากทำให้พอลิเมอร์ผสมได้รับความร้อนในกระบอกหลอมเป็นระยะเวลาที่นานกว่าส่งผลให้ LDPE สามารถกระจายตัวและแตกกลุ่มก้อนออก (Distribution and Dispersion) ได้ดีขึ้น

5.1.2.3 ผลจากชนิด PE ที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PVC/LDPE

ค่าความต้านทานต่อการเสียรูปของ PVC/HDPE blends มีค่ามากกว่า PVC/LDPE blends เนื่องจาก LDPE มีกิ่งสาขามากจะมีความหนาแน่นต่ำทำให้มีความยืดหยุ่นของสายโซ่โมเลกุลมากส่งผลต่อความทนทานต่อการเสียรูปร่างน้อยกว่า HDPE และค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด ของ PVC/HDPE blends มีค่ามากกว่า PVC/LDPE blends เนื่องจากผลของ

ความสามารถในการเข้าใกล้กันได้ของวัสดุ PVC และ วัสดุ HDPE ในพอลิ-เมอร์ผสมและอุณหภูมิของเครื่องอัดรีดเพิ่มขึ้นค่าความทนทานต่อการเสีรูปและค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก สำหรับค่าค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการอัดรีดจำนวนรอบเพิ่มขึ้นทั้ง PVC/HDPE blends และ PVC/LDPE blends

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการทำงานวิจัยครั้งนี้เพื่อให้เกิดความรู้และความเข้าใจมากขึ้นควรจะศึกษาถึงอิทธิพลด้านอื่นๆ ของ HDPE เช่น น้ำหนักโมเลกุลและปริมาณ เป็นต้น และอิทธิพลของสารเติมแต่งที่จะช่วยให้ PVC และ HDPE ที่มีปริมาณมากเพื่อเพิ่มความเข้ากัน รวมทั้งศึกษาถึงสมบัติด้านการไหล สมบัติทางด้านเคมี เพื่อเป็นแนวทางในการนำ PVC ที่มี HDPE ปนเปื้อนกลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่

บรรณานุกรม

1. Thongpin, C., Santavitee, O., and Sombatsompop, N., 2006, "Degradation Mechanism and Mechanical Properties of PVC in PVC - PE Melt Blends: Effect of Molecular Architecture, Content and MFI of PE", **Journal of Vinyl & Additive Technology**, Vol. 12, pp. 115-123.
2. กมล ดวงนิลม, 2542, "แนวทางการเพิ่มขีดความสามารถในการแข่งขันอุตสาหกรรมพลาสติกแปรรูปของประเทศไทยในต่างประเทศ", วารสารพลาสติก, ปีที่15, ฉบับที่ 6, หน้า 60.
3. Scheirf, J., 1998, **Polymer Recycling**, John Wiley, New York, pp. 2-268.
4. Wypych, J., 1986, **Poly (vinyl chloride) Stabilization**, Chapman & Hall, New York, pp. 74-175.
5. Titow, W.V., 1990, **PVC Plastics: Properties, Processing and Application**, Elsevier Applied Science, New York, pp. 62-333.
6. Brydson, J.A., 1989, **Plastics Materials**, 5th ed., Anchor Press, London, pp. 291-341.
7. Burgess, R.H., 1982, **Manufacture and Processing of PVC**, Macmillan Publishing CO., INC., New York, pp. 1-213.
8. Nicholas, P., 1989, **Handbook of Polymer Science and Technology**, Vol.1, Marcel Dekker, INC., New York, pp. 347-361.
9. ชลธิชา นุ่มหอม, 2538, โพลีเมอร์, พรตีการพิมพ์, หน้า 2-163.
10. Uitenham, L.C. and Geil P.H., 1981, "Processing, Morphology and Properties of PVC", **Journal of Macromolecule Science – Physics**, B Vol. 20, No. 4, pp. 593-622.
11. Benjamin, P., 1980, "Quality and Quality Control of Unplasticized Poly (vinyl chloride) Pressure Pipe", **Plastics and Rubber Processing and Application**, Vol. 6, pp. 151-160.
12. Tersilius, B. And Jansson, J.F., 1985, "Gelation of PVC: Effect on Structure and Physical Properties", **Plastics and Rubber Processing and Application**, Vol. 5, No. 3, pp. 193-201.
13. Chanda, M., and Salil, K.R., 1998, **Plastics Technology Handbook**, 3rd ed., Marcel Dekker, New York, pp. 310-320.
14. Kiyoshi, E., 2002, "Synthesis and Structure of Poly (vinyl chloride)", **Progress in Polymer Science**, Vol. 27, pp. 2021-2054.

15. Williams, P.T., and Williams, E.A., 1999, "Interaction of Plastic in Mixed – Plastics Pyrolysis", *Energy Fuels*, Vol. 13, pp 188-196.
16. Starnes Jr. W.H., 2002, "Structural and Mechanistic Aspects of the Thermal Degradation of Poly (vinyl chloride)", **Progress in Polymer Science**, Vol. 27, pp. 2133-2170.
17. Adisa, A., Alan, E., and Lan, H., 2003, **Polymers the Environment and Sustainable Development**, John Wiley & Sons Ltd., England, pp. 32-43.
18. Owen, E.D., 1984, **Degradation and Stabilisation of PVC**, Elsevier Applied Science, New York, pp. 81-132.
19. Leonard, I.N., and Charles, A.H., 1986, **Encyclopedia of PVC Volume 1: Resin Manufacture and Properties**, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, pp. 397-433.
20. Jesse, E., 1992, **Plastics Additive and Modifiers Handbook**, Van Nostrand Reinhold, New York, p. 3-55.
21. Pritchard, G., 1998, **Plastics Additives: An A-Z Reference**, Chapman & Hall, London, p. 500.
22. Gachter, R. and Muller, H., 1990, **Plastics Additives Handbook**, Hanser Publishers, New York, pp. 271-535.
23. Nicholas, P., 1989, **Handbook of Polymer Science and Technology**, Vol.2, Marcel Dekker, INC., New York, pp. 261-365.
24. Titow, W.V. and Lanham, B.J., 1971, **PVC Technology**, 3rd ed., Applied Science Publishers, London, pp. 544 .
25. Paul, D.R. and Newman, S., 1978, **Polymer Blend**, New York, Academic Press, p. 501.
26. Wiseman, P., 1986, **Petrochemicals**, John Wiley&Son Ltd., New York, pp. 44-48.
27. ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์, 2527, **เคมีโพลิเมอร์พื้นฐาน**, สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, กรุงเทพมหานคร, หน้า 308-318.
28. Crawford, R.J., 1987, **Plastics Engineering**, 2nd ed., Oxford, Pergamon press, pp. 11-21.
29. Cheremisinoff, N.P., 1993, **Guidebook to Commercial Polymer Properties and Application**, New Jersey, PTR Prentice Hall, pp. 145-147.
30. Burke, D.M., 1996, "Ambient Mechanical Properties of Impact-Modified Poly (vinyl chloride) and Methyl Methacrylate Copolymer Blends", **Journal of Vinyl & Additive Technology**, Vol. 2, No.3, pp. 202-210.

31. Wenguang, M. and Mantia, F.P.L., 1996, "Processing and Mechanical Properties of Recycled PVC and Homopolymer Blends with Virgin PVC", **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 59, No. 5, pp. 759-767.
32. Torikai, A. and Hasegawa, H., 1999, "Accelerated Photodegradation of Poly (vinyl chloride)", **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 63, pp. 441-445.
33. Yarahmadi, N., Jakubowicz, I., and Gevert, T., 2001, "Effect of Repeated Extrusion on The Properties and Durability of Rigid PVC Scrap", **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 73, pp. 93-99.
34. Braun, D., 2002, "Recycling of PVC", **Progress in Polymer Science**, Vol. 27, pp. 2171-2195.
35. Loutcheva, M.K., Proietto, M., Jilov, N., and Mantia, F.P.L., 1997, "Recycling of High Density Polyethylene Containers", **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 57, pp. 77-81.
36. Radu, S., Silviu, J., and Znjiro, O., 1998, "Chemiluminescence Study on the Oxidation of Several Polyolefins – I. Thermal-induced Degradation of Additive-Free Polyolefins", **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 60, pp. 377-383.
37. Jin, W.P., Sea, C.O., Hae, P.L., Hee, T.K., and Kyong, O.Y., 2000 "A Kinetic Analysis of Thermal Degradation of Polymer Using a Dynamic Method", **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 67, pp. 535-540.
38. Andersson, T., Stalbm, B., and Wesslen, B., 2004, "Degradation of Polyethylene During Extrusion. II. Degradation of Low-Density Polyethylene, Linear Low-Density Polyethylene, and High-Density Polyethylene in Film Extrusion", **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 91, pp. 1525-1537.
39. Abad, M.J., Ares, A., and Barral, L., 2004, "Effect of a Mixture of Stabilizers on the Structure and Mechanical Properties of Polyethylene During Reprocessing", **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 92, pp. 3910-3916.
40. Pinheiro, L.A., Chinelatto, M.A., and Canevarolo, S.V., 2004, "The Role of Chain Scission and Chain Branching in High Density Polyethylene During Thermo-Mechanical Degradation", **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 86, pp. 445-453.
41. Ajji, A., 1995, "Morphology and Mechanical Properties of Virgin and Recycled Polyethylene/Polyvinyl Chloride Blends", **Polymer Engineering and Science**, Vol. 35, pp. 64-71.

42. Sakata, Y., Uddin, M.A., Koizumi, K., and Murata, K., 1996, "Thermal Degradation of Polyethylene Mixed with Poly (vinyl chloride) and Poly (ethylene terephthalate)", **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 53, pp. 111-117.
43. Pospisil, J., Horak, Z., Nespurek, S., and Kuroda, S., 1999, "Degradation and Ageing of Poly Blends I. Thermomechanical and Thermal Degradation", **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 65, pp. 405-414.
44. Anold, J.C., and Maund, B., 1999, "The Properties of Recycled PVC Bottle Compounds. 2: Reprocessing Stability", **Polymer Engineering and Science**, Vol. 39, pp. 1242-1250.
45. Guowai, M., Zhenging, F., and Chengwai, X., 2003, "Phase Dispersion-Crosslinking Synergism in Binary Blends of Poly (vinyl chloride) with Low-Density Polyethylene: Entrapping Phenomenon in PVC/LDPE/DCP Blends", **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 88, pp. 1296-1303.
46. Sombatsompop, N., Sugsanit, K., and Thongpin, C., 2004, "Structure Changes of PVC in PVC/LDPE Melt-Blends: Effect of LDPE Content and Number of Extrusion", **Polymer Engineering and Science**, Vol. 44, pp. 487-495.
47. Mills, N.J., 1993, **Plastics Microstructure & Engineering Applications**, 2nd ed., London : Edward Arndd A. member of Hodder Headline group, 23-29, 144-147.
48. Brandrup, J., and Immergut, E.H., 1989, **Polymer Handbook**, 3rd ed., New York, John Wiley, pp. II-475.
49. Matuschek, G., Milanov, N., and Kettrup, A., 2000, "Thermoanalytical Investigations for the Recycling of PVC", **Thermochimica Acta**, Vol. 361, pp. 77-84.
50. He, P., Huang, Xiao, H.W., Huang, S., and Cheng, S., 1997, "A Study on PVC/LLDPE Blends with Solid-State Chlorinated Polyethylene as Compatibilizer", **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 64, pp. 2535-2541.
51. Geoffrey, M.A., 1999, "Kinetic and Chemical Studies of Polymer Cross-linking using Thermal Gravimetry and Hyphenated Methods Degradation of Polyvinylchloride." **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 64, pp. 353-357.
52. Anold, J.C., Maund, B., and Isaac D.H., 1996, "The Mechanical Properties of Recycled PVC Bottle Compounds", **Materials Processing Technology**, Vol. 56, pp. 475-481.
53. Qing-Ye, Z., Bang-Hua, Z., Mou-Dao, S., and Bing-Lin, H., 1996, "Compattibilizing effect of Poly(Hydrogenated butadiene-methyl methacrylate)copolymer for PVC/LLDPE blends." **European Polymer Journal**, Vol. 32, pp. 1140 -1150.

54. Charles, B.A., 1996, **Polymer Toughening**, New York , Marcel Dekker, Inc., pp. 199-208, 220-221.

ภาคผนวก ก

ตารางแสดงคุณสมบัติของ High Density Polyethylene ที่ใช้ในงานวิจัย

Properties	Unit	Testing Method (ASTM)	HDPE	
			H6105JU	H5818J
Melt Flow Index	g/10 min	D 1238	5	18
Density	g/cm ³	D 1505	0.961	0.958
Tensile Strength at Yield	MPa	D 638	30.4	27.5
Tensile Strength at Break	MPa	D 638	16.7	19.6
Elongation at Break	%	D 638	>500	100
Flexural Modulus	MPa	D 790	1226	1275
Hardness, Shore D	-	D 2240	66	66
Melting Point	°C	D 2117	133	131
Vicat Softening Point	°C	D 1525	127	122

หมายเหตุ : ข้อมูลต่างๆ ได้รับจากแคตตาล็อกผลิตภัณฑ์ของ Thai Polyethylene Co.,Ltd. และเป็นข้อมูลแสดงสมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ ซึ่งได้จากการทดสอบภายใต้สภาวะการควบคุมในห้องทดสอบของเจ้าของเทคโนโลยีการผลิตเท่านั้น ทั้งนี้สมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับสภาวะการผลิตของผู้ผลิต

ตารางแสดงคุณสมบัติของ Low Density Polyethylene ที่ใช้ในงานวิจัย

Properties	Unit	Testing Method (ASTM)	LDPE		
			LD1905F	S1018	SU1018
Melt Flow Index	g/10 min	D 1238	5	20	45
Density	g/cm ³	D 1505	0.919	0.916	0.916
Tensile Strength at Yield	MPa	D 638	-	9.5	9.5
Tensile Strength at Break	MPa	D 638	20.6 (MD) 16.7 (TD)	8.5	7.5
Elongation at Break	%	D 638	200 (MD) 720 (TD)	400	170
Hardness, Shore D	-	D 2240	46	48	48
Melting Point	°C	D 2117	110	-	-
Vicat Softening Point	°C	D 1525	90	82	78

หมายเหตุ : ข้อมูลต่างๆ ได้รับจากแคตตาล็อกผลิตภัณฑ์ของ Thai Polyethylene Co.,Ltd. และเป็นข้อมูลแสดงสมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ ซึ่งได้จากการทดสอบภายใต้สภาวะการควบคุมในห้องทดสอบของเจ้าของเทคโนโลยีการผลิตเท่านั้น ทั้งนี้สมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับสภาวะการผลิตของผู้ผลิต

ภาคผนวก ข

วิธีการคำนวณสมบัติด้านทานแรงดึง

สมบัติด้านทานแรงดึงของวัสดุ เป็นตัวบอกความแข็งแรงและความสามารถในการทนรับแรงดึงของวัสดุจนขาดในระยะเวลาสั้นๆ ด้วยอัตราการดึงคงที่ โดยการเตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบ จะเตรียมให้อยู่ในรูปของดัมเบล (Dumbbell) ตามมาตรฐาน ASTM D638, Type ด้วยอัตราเร็ว 50 มิลลิเมตรต่อนาที จนชิ้นงานแยกขาดจากกัน โดยผลการทดลองที่ได้จะแสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) โดยค่าดังกล่าวสามารถคำนวณได้จากสูตรที่แสดงในสมการที่ 1 และ 2 ตามลำดับงานวิจัยนี้จะนำเสนอข้อมูลที่ได้จากการทดสอบแรงดึง ในรูปของค่าความทนทานต่อการเสียรูป (Elastic modulus) ค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด (Ultimate Tensile Stress) และความสามารถในการยืดตัวสูงสุด (Elongation at break) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสูตรที่แสดงในสมการที่ 3 - 5 ตามลำดับ

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{สมการที่ 1}$$

$$\varepsilon = \frac{L_i - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \text{สมการที่ 2}$$

โดย	σ	คือ ความเค้น มีหน่วยเป็นนิวตันต่อตารางเมตร
	ε	คือ ความเครียด
	F	คือ แรงดึงที่ให้กับชิ้นงาน มีหน่วยเป็นนิวตัน
	A_0	คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานในช่วงความยาวเกจ (Gauge length) มีหน่วยเป็นตาราง เมตร
	L_i	คือ ความยาวชิ้นงาน ณ ตำแหน่งหรือระยะยืดใดๆ มีหน่วยเป็นมิลลิเมตร
	L_0	คือ ความยาวของชิ้นงานเริ่มต้นในช่วงความยาวเกจ มีหน่วยเป็นมิลลิเมตร

ความทนทานต่อการเสียรูป (Elastic modulus)

ค่า Elastic modulus คือค่าที่สามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด ในช่วงก่อนถึงจุดคราก (Yield) ของเส้นกราฟซึ่งในช่วงดังกล่าว

ชิ้นงานตัวอย่างจะสามารถกลับคืนสู่ขนาดเดิมก่อนทำการดึงชิ้นงานตัวอย่างได้ เมื่อปล่อยแรงที่ให้กับชิ้นงาน โดยสูตรที่ใช้ในการคำนวณแสดงดังสมการที่ 3 โดยค่า Elastic modulus มีหน่วยเป็นนิวตันต่อตารางเมตร

$$\text{Elastic modulus} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{สมการที่ 3}$$

ความต้านทานแรงดึงที่จุดคราก (Yield strength)

เป็นอัตราส่วนของแรงดึงที่ชิ้นงานได้รับที่จุดครากซึ่งมีค่าสูงสุดกับพื้นที่หน้าตัดเริ่มต้น ดังสมการที่ 4 เมื่อ $F_{\max}$ คือแรงดึงสูงสุดที่ชิ้นงานสามารถรับได้ มีหน่วยเป็นนิวตัน

$$\text{Yield strength} = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad \text{สมการที่ 4}$$

ความสามารถในการยืดตัวสูงสุด (Elongation at break)

ค่า Elongation at break เป็นค่าบอกความสามารถในการยืดตัวของชิ้นงาน ณ จุดขาด นิยมรายงานในรูปของเปอร์เซ็นต์ โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 5

$$\% \text{ Elongation} = \frac{(L_i - L_0) \times 100}{L_0} \quad \text{สมการที่ 5}$$