

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 นับวันยิ่งเพิ่มจำนวนมากขึ้น ดังนั้น จึงมีความสนใจที่จะนำ PVC กลับมาหมุนเวียนใช้ใหม่ หรือที่เรียกว่า การรีไซเคิล (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 โต้ะ แก้ว กระจาดต้นไม้ 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 เพื่อให้พลาสติกเป็นวัตถุดิบในรูปของมอนอเมอร์ใหม่ อย่างการนำเศษ PVC ไปทำให้เกิดออกไซด์ด้วยการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิในช่วง 150 – 260 องศาเซลเซียส และเพิ่มความดันเพื่อให้ได้กรดออกซาลิก (Oxalic acid) ส่วนผสมของกรด Benzenecarboxylic และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งจะพบว่ากรดออกซาลิกที่เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากสารละลายของ PVC ที่เกิดออกซิเดชัน (Oxidation) ในขั้นแรกจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรคลอไรเนชันของ PVC ที่ทำให้เกิดกลุ่มพอลิอิน จากนั้นออกซิเจนในอากาศและกลุ่มอะโรมาติกจับตัวกันเป็นโมเลกุลคู่ (Bimolecule) เข้าในปฏิกิริยาและเกิดการขจัดมวลของกลุ่มพอลิอิน ส่วนของเหลวที่เกิดออกซิเดชันจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรคลอไรเนชันของ PVC ที่เป็นกลุ่มอะโรมาติกจะรวมตัวเป็นกรด Benzenecarboxylic ชนิดต่างๆ

2.2 พอลิไวนิลคลอไรด์ [Poly(vinyl chloride), PVC]

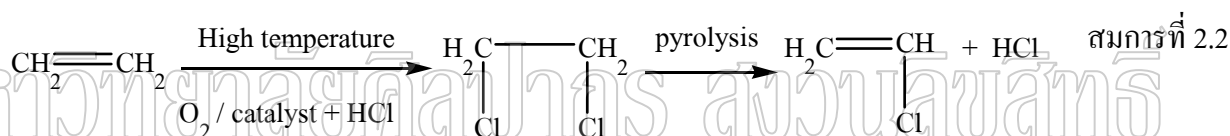
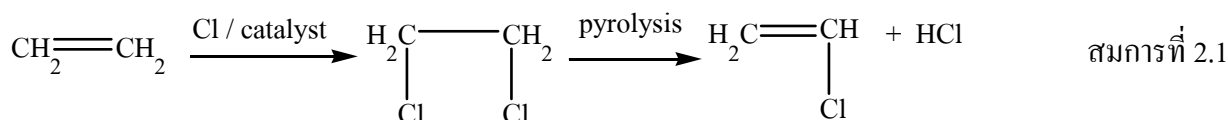
กระบวนการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์ได้ถูกบันทึกไว้ตั้งแต่ปี 1872 แต่ยังคงทำการทดลองอยู่เพียงในห้องปฏิบัติการมากกว่า 50 ปี เนื่องจากมีปัญหาในด้านอุณหภูมิที่ใช้ในการผลิต พอลิไวนิลคลอไรด์ เป็นที่รู้จักเริ่มแรกในปี 1928 ภายใต้สิทธิบัตรของบริษัทคาร์ไบด์และคาร์บอนเคมีคอล, บริษัทอีไอดูปองค์ (E.I. du Pont de Nemours and Company : USA) และสถาบันไอจีฟาร์เบน (I.G. Farben Industrial : Germany) ต่อมาในปี 1930 บริษัทบีเอฟกู๊ดริช (B.F. Goodrich Chemical : USA) ได้ค้นพบทางเลือกในการพัฒนาสมบัติในด้านการทนความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยการผสมกับสารที่มีจุดเดือดสูง เช่น ไตรโทลิลฟอสเฟต (Tritolyl phosphate) ซึ่งจะให้ผลต่างจากการใช้โคพอลิเมอร์ และส่งผลให้มีการวิจัย และพัฒนาพอลิไวนิลคลอไรด์มากขึ้น ต่อมาในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 มีความต้องการพอลิไวนิลคลอไรด์ในปริมาณมากขึ้นเพื่อใช้ผลิตเป็นฉนวนในสายเคเบิล และแม้ว่าสงครามโลกสิ้นสุดลงแล้วปริมาณการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์ยังคงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยมีการพัฒนาพอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดใหม่ๆ ขึ้น เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์แบบนิ่มที่

สามารถขึ้นรูปได้ง่าย และพอลิไวนิลคลอไรด์แบบแข็ง แต่ต่อมาในปี 1974 บริษัทปิเอฟกัวคิริช ได้พบว่าไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์เป็นสารที่ก่อให้เกิดมะเร็ง เป็นผลให้มีการปรับปรุงเปลี่ยนแปลง การควบคุมการผลิตเพื่อให้ไม่เป็นภัยต่อสุขภาพ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีระดับมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ในปริมาณน้อย ซึ่งโดยทั่วไปแล้วในการผลิตพอลิเมอร์จะต้องมีมอนอเมอร์เหลืออยู่น้อยกว่า 5 ส่วนจากล้านส่วน (ppm) [4]

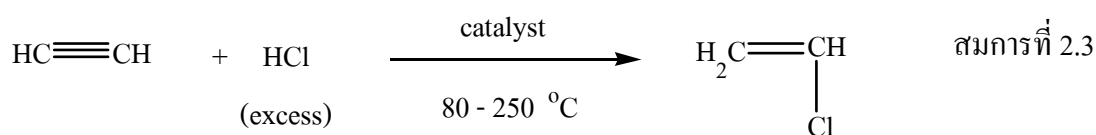
2.2.1 การผลิตไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ [5, 6]

กระบวนการผลิตไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ สามารถทำได้ 2 วิธี

2.2.1.1 กระบวนการผลิตโดยใช้เอทิลีนเป็นสารตั้งต้น (Ethylene route)



2.2.1.2 กระบวนการผลิตโดยใช้อะเซทิลีนเป็นสารตั้งต้น (Acetylene route)



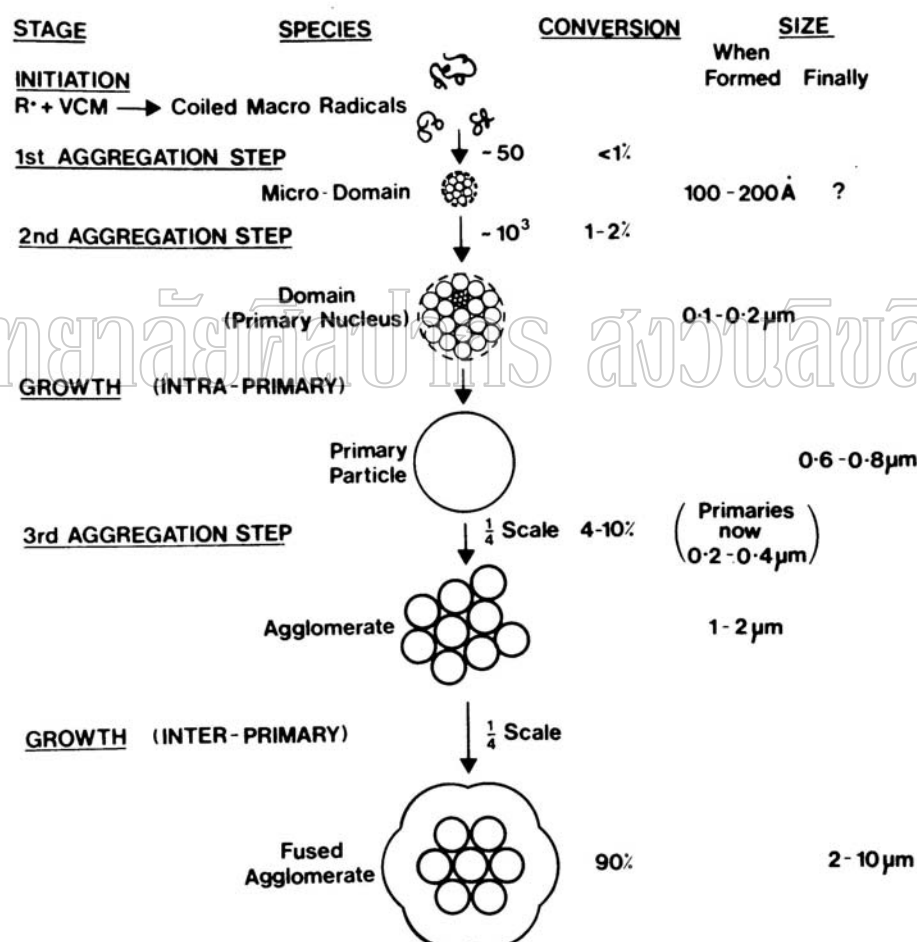
2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์ [6, 8, 9]

สมบัติอันหลากหลายของ PVC เกิดจากกรรมวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน จึงมีการใช้งานที่แตกต่างกันด้วย กระบวนการผลิต PVC ที่สำคัญมีดังนี้

2.2.2.1 การสังเคราะห์แบบสารแขวนลอย (Suspension Polymerization)

โดยการผลิตระบบแขวนลอย PVC ที่ได้มีขนาดเล็กเหมาะสำหรับการใช้งานทั่วไป ตอนเริ่มต้นปฏิกิริยาจะประกอบด้วย น้ำ มอนอเมอร์ (VCM) ตัวริเริ่ม (Initiator) ที่ละลายใน

มอนอเมอร์ 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)

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

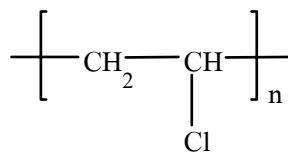
2.2.2.3 การสังเคราะห์แบบบัลค์ (Bulk Polymerization)

กระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ ตอนเริ่มต้นจะมีเพียงมอนอเมอร์และอนุมูลอิสระของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้น (เป็นพวกอะซิลเปอร์ออกไซด์ (Acyl peroxide) หรือ เปอร์ออกซีคาร์บอเนต (Peroxidecarbonate)) PVC ที่ได้เรียกว่า “Mass-PVC” เหมาะสำหรับงานสัมผัสอาหาร เช่น การบรรจุขวดน้ำดื่ม น้ำแร่ น้ำส้ม แต่มีข้อเสียคือ การควบคุมอุณหภูมิการผลิตได้ยาก เพราะเมื่อเกิดพอลิเมอร์เชชันมากขึ้น จะทำให้ความหนืดมากขึ้น ความสามารถในการระบายความร้อนลดลง ควบคุมขนาดของ PVC ได้ยาก และการกำจัด VMC ตกค้างได้ยาก

2.2.3 โครงสร้างและสมบัติของ PVC

2.2.3.1 โครงสร้าง (Structure)

PVC จัดเป็นพลาสติกที่จัดอยู่ในประเภทเทอร์โมพลาสติก ที่มีโครงสร้างทางเคมี ดังรูปที่ 2.1 โดยส่วนใหญ่จะมีการจัดเรียงตัวแบบอะแทคติก (atactic) ดังนั้นโครงสร้างส่วนใหญ่ของ PVC จึงเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) แต่ในส่วนของ Microdomain นั้น มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลหรือผลึกของ PVC ที่เรียกว่า ผลึกปฐมภูมิ (Primary crystallinity) โดยพบว่าโครงสร้างดังกล่าวมีอยู่ประมาณ 5 – 10 % [10]



รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของ PVC

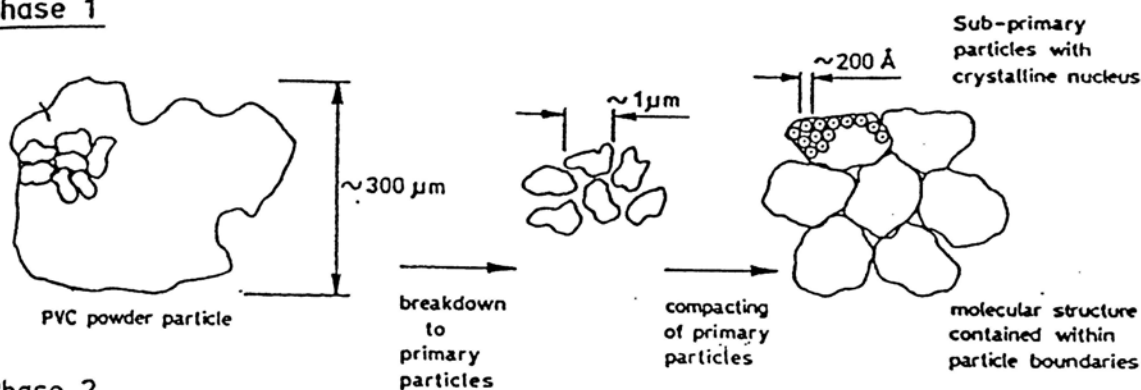
2.2.3.2 การหลอมตัว (Fusion) ของ PVC หรือการเกิดเจล (Gelation) ของ PVC

สมบัติของ PVC ทั้งในระหว่างกระบวนการผลิตและหลังขึ้นรูปผลิตภัณฑ์นั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างของเกรนหรือรูปร่างลักษณะซึ่งมีความซับซ้อน ทั้งหมดนี้จะเกี่ยวข้องกันในระหว่างกระบวนการผลิต ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่หมายถึงการเกิดเจล หรือเกิดการหลอมตัวของ PVC นั้นเอง โดยมีกลไกการหลอมตัวของ PVC [11] ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ซึ่งถูกแบ่งออกเป็น 2 ช่วง คือ

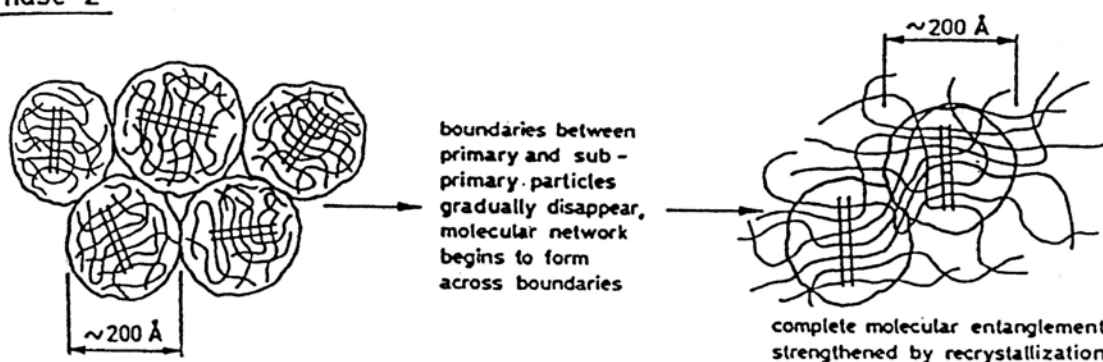
ช่วงที่ 1 ระหว่างกระบวนการขึ้นรูปของ PVC ที่ได้รับความร้อนและแรงเฉือน จนทำให้อนุภาคของ PVC ที่มีขนาดอนุภาคหยาบๆ และมีรูพรุนแตกออกเป็นอนุภาคที่ละเอียดมากขึ้น เรียกว่า Microparticles (Primary particles) ซึ่งมีขนาดประมาณ 1 ไมโครเมตร หรืออาจแตกออกจนมีขนาดเล็กกว่านั้น คือ Sub-primary particles (Domains) มีขนาดประมาณ 200-800 อังสตรอม การที่อนุภาคแตกออกจนมีขนาดเล็กลงแค่นี้ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูป แรงเฉือน ความดัน ประเภทของเครื่องจักรที่ใช้ในการขึ้นรูป และในช่วงนี้สายโซ่โพลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นตาข่ายยังคงอยู่ภายในขอบเขตของแต่ละอนุภาค

ช่วงที่ 2 เมื่อกระบวนการหลอมตัวของ PVC เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ความร้อนและแรงเฉือนจะทำให้ส่วนที่เป็นผลึกปฐมภูมิเกิดการหลอมและขอบเกรนเกิดการเคลื่อนย้ายเพื่อทำให้สายโซ่โพลิเมอร์มีการพันข้ามกัน (Entanglement) ระหว่างอนุภาคจนเป็นโครงสร้างตาข่ายและจับกันแน่นขึ้นด้วยการสร้างผลึกทุติยภูมิ (Secondary crystallinity) ขณะที่ถูกทำให้เย็นตัวลง [11] ถ้าสายโซ่โพลิเมอร์มีความยาวมากก็ทำให้โครงสร้างตาข่ายนั้นแข็งแรงขึ้น เนื่องจากสายโซ่โพลิเมอร์สามารถข้ามผ่านส่วนที่เป็นผลึกได้มากกว่า แล้วทำให้เกิดการเชื่อมโยงกันของสายโซ่โพลิเมอร์ของ PVC ทางกายภาพขึ้น

Phase 1



Phase 2



มหาวิทยาลัยศิลปากร ส่วนลิขสิทธิ์

รูปที่ 2.3 กลไกการหลอมตัวของ PVC [11]

2.2.3.3 น้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) [6, 13]

น้ำหนักโมเลกุลของ PVC จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (Free radical) ที่มีขั้นตอนสำคัญ 3 ขั้นตอน คือ ขั้นขยายตัวของการเกิดพอลิเมอร์แบบลูกโซ่ (Chain propagation), การถ่ายโอนสายโซ่ (Chain transfer) และสิ้นสุดของการเกิดพอลิเมอร์แบบลูกโซ่ (Chain termination) ดังนั้น น้ำหนักโมเลกุลจะมากหรือน้อยต้องขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการขยายตัว (Rate of propagation) ต่อ อัตราการถ่ายโอนสายโซ่ (Rate of chain transfer) ซึ่งก็คือระดับการพอลิเมอไรเซชัน (Degree of Polymerization) แต่ PVC ไม่ได้มีเพียงสายโซ่เดียวที่ต่อเชื่อมกันจนเป็นโมเลกุลใหญ่ 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 และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังตารางที่ 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 nitrobenzen	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 การวัดค่าความหนืดของสารละลายเจือจาง ทำได้โดยการละลาย PVC ในตัวทำละลายไซโคลเฮกซานอน (Cyclohexanone) และจับเวลาในการไหลผ่านหลอดคาร์ปัลลารีของตัวทำละลายและสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำๆ 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

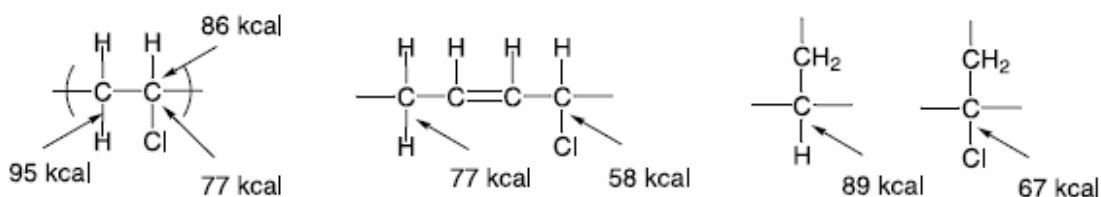
สำหรับค่า K ของ PVC จะมีค่าที่แตกต่างกันตามวิธีการวัดที่ใช้และความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้และยังขึ้นอยู่กับชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ละลาย PVC อีกด้วย สำหรับการแสดงค่า K ต้องระบุชนิดตัวทำละลายและความเข้มข้นที่ใช้ พร้อมทั้งระบุมาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบ ส่วนใหญ่ค่า K ทางการค้าจะอยู่ในช่วง 55-80 ค่า K เป็นตัวเลขที่มีความสำคัญสำหรับการเลือกใช้เกรด 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 ใช้สำหรับทำการผลิตท่อ

2.2.4 การเสื่อมสภาพของ PVC (Degradation)

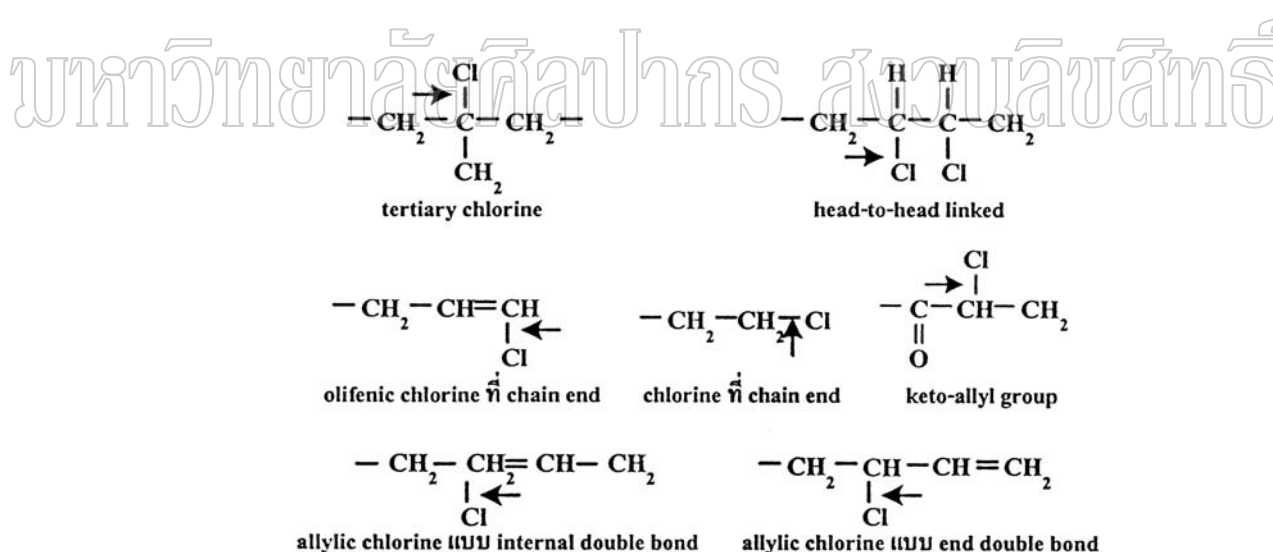
การเสื่อมสภาพทางความร้อน (Thermal Degradation) [14-19]

กลไกสำคัญในการเกิดการสลายตัวทางความร้อนของ PVC คือ การเกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ (Dehydrochlorination) โดยเมื่อ PVC ไม่มีสารเพิ่มเสถียรภาพและได้รับความร้อนสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส ทำให้มีการแตกตัวแบบขจัดโซ่ด้านข้าง โดยจะเกิดกรดไฮโดรคลอริกขึ้น กรดไฮโดรคลอริกมีผลทำให้ปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีนชันเกิดเร็วขึ้น คือ มันทำหน้าที่เป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอัตโนมัติ (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]

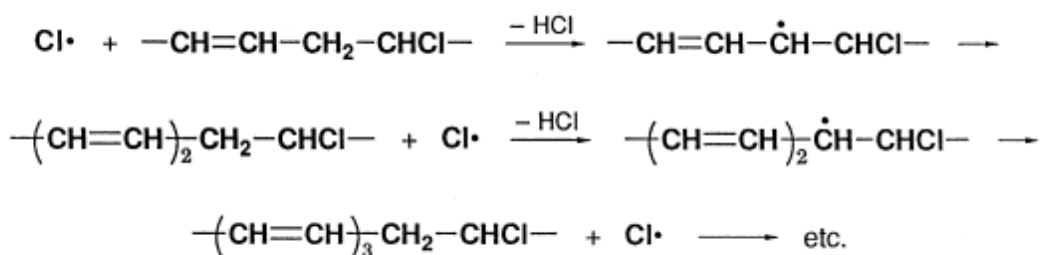
ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อนอะตอมของคลอรีนจะแตกตัวออกไปก่อน จากนั้นจะไปดึงอะตอมของไฮโดรเจนข้างเคียงให้หลุดออกมากลายเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์ และจะมีการเกิดเป็นพันธะคู่หลายๆ ตำแหน่งขึ้นในสายโซ่ของ PVC ซึ่งลำดับของพันธะคู่จะยาวขึ้นเรื่อยๆ เรียกกลไกที่

เกิดขึ้นนี้เป็นแบบ zipper ในที่สุดสายโซ่จะกลายเป็นพันธะคู่สลับพันธะเดี่ยวอย่างต่อเนื่อง (Polyconjugate) หรือที่เรียกว่าพอลิอิน (Polyene) การเกิดพันธะคู่ขึ้นนี้ทำให้พอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนสี (Discoloration) เป็นสีเข้มขึ้นจนเป็นสีน้ำตาลไหม้และสีดำ เนื่องจากโครงสร้างลักษณะดังกล่าวจะมีหมู่ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงยูวีและแสงในช่วงที่สามารถมองเห็นได้ เรียกว่า โครโมฟอร์ (Chromophore) นอกจากนี้สมบัติทางกลของชิ้นงานที่เกิดขึ้นจากการเสื่อมสภาพของ PVC จะลดลง แต่ความสามารถในการนำไฟฟ้าจะมากขึ้นเนื่องจากโครงสร้างเคมีแบบพอลิอินจะมีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนได้

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

กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (Free radical mechanism)

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

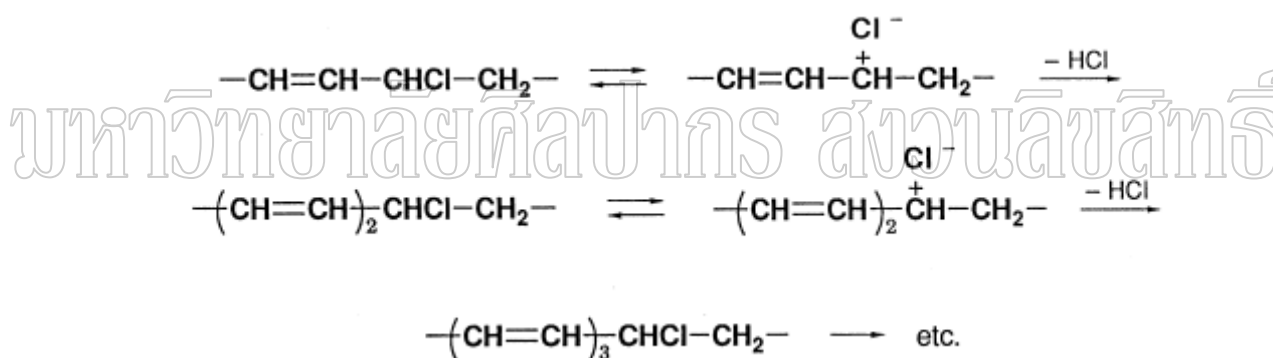


รูปที่ 2.6 กลไกการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ แบบอนุมูลอิสระ [16]

ปฏิกิริยาขึ้นแผ่ขยายนั้นจะเกิดการหยุดหรือยับยั้งปฏิกิริยา เมื่อมีการดึงอะตอมของคลอรีน หรือไฮโดรเจนจากโมเลกุลของ PVC ตัวอื่นเข้ามาทำปฏิกิริยา หรือเกิดปฏิกิริยากันเองของอนุมูลอิสระระหว่างสายโซ่ PVC เกิดเป็นโครงสร้างเคมีแบบตาข่ายเกิดขึ้น

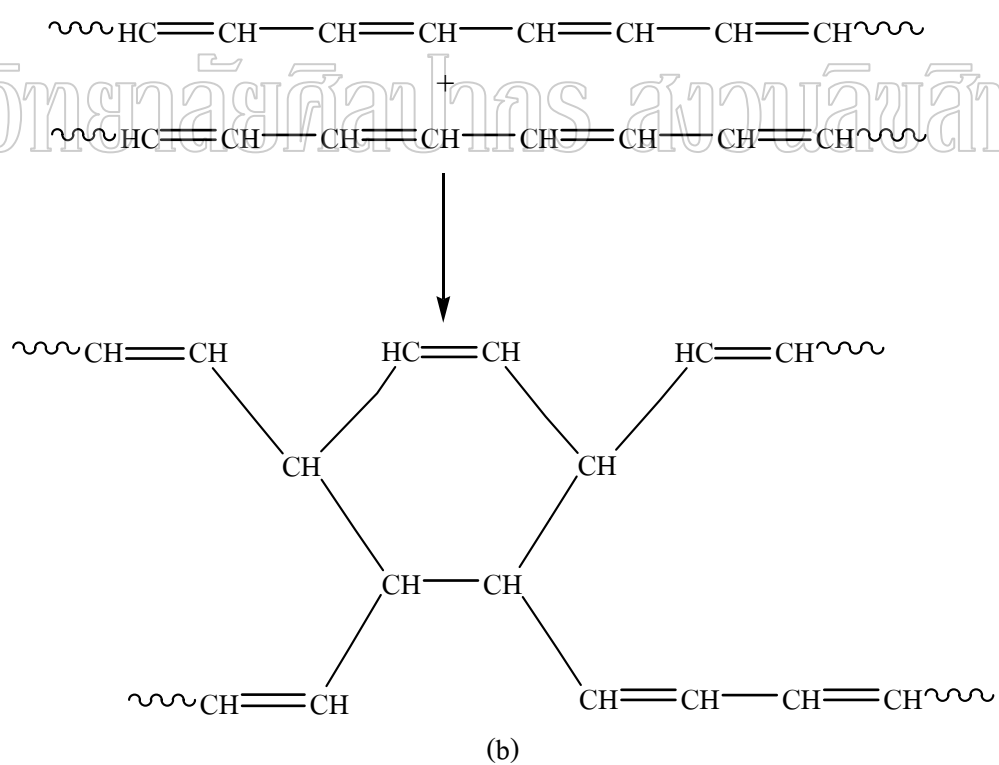
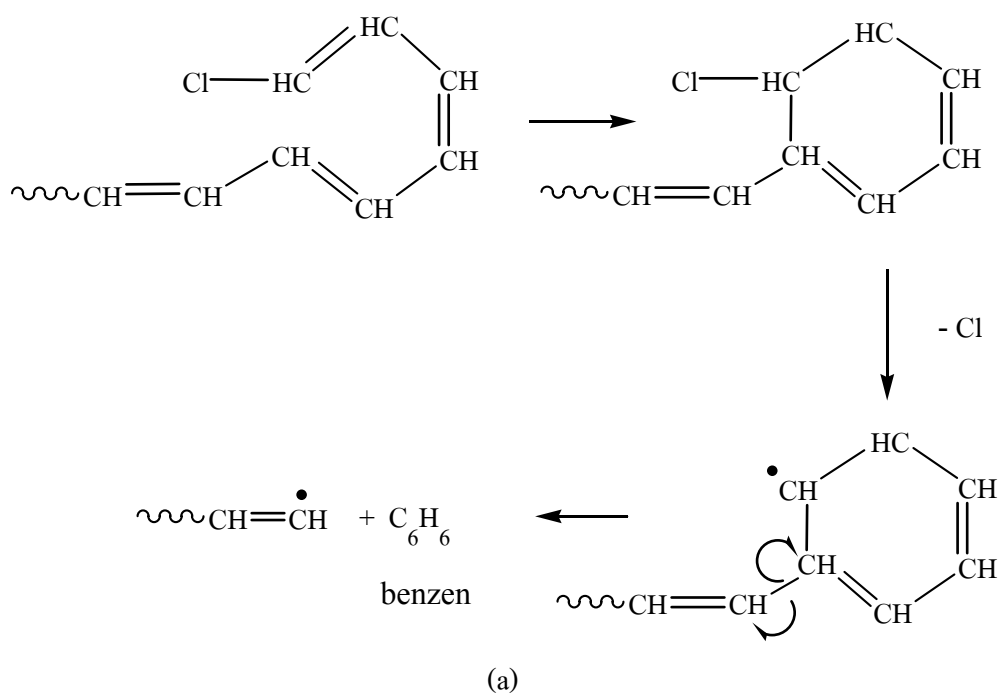
กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบคู่ประจุ (Ion pair mechanism)

โดยเริ่มต้นจากปฏิกิริยาการแตกตัวเป็น ไอออน (Ionization) ของสารตั้งต้น แสดงในรูปที่ 2.7 โดยอะตอมของคลอรีนจะถูกขจัดออกมาจากสายโซ่ PVC อย่างรวดเร็วและเกิดเป็นประจุลบขึ้น (Cl⁻) ส่วนคาร์บอนในสายโซ่จะเกิดเป็นประจุบวก (Carbonation) จากนั้นประจุลบของคลอรีนจะไปดึงไฮโดรเจนที่อยู่ติดกับอะตอมของคาร์บอน ซึ่งมีประจุบวกให้หลุดออกมาแล้วเกิดเป็นไฮโดรเจนคลอไรด์เช่นเดียวกับในกรณีเกิดแบบปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ หลังจากนั้นสายโซ่พอลิเมอร์ที่ได้จะกลายเป็นพันธะคู่เกิดขึ้นพร้อมกับเกิดปฏิกิริยาการขจัดคลอรีนตัวถัดไปให้หลุดออกมา และเกิดเป็นประจุลบของคลอรีนขึ้นอีกครั้งปฏิกิริยาจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ ในลักษณะเช่นนี้



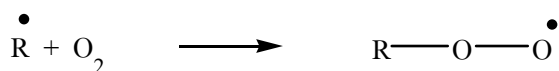
รูปที่ 2.7 กลไกการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ แบบคู่ประจุ [16]

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

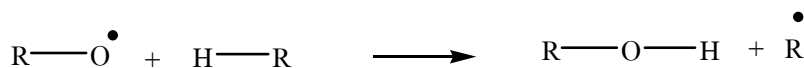
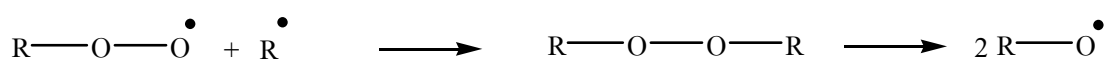
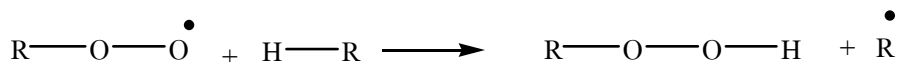


รูปที่ 2.8 การสลายตัวของพอลิไน (a) การขาดออกของสายโซ่ PVC บริเวณพอลิไน และ (b) การเชื่อม โยง โมเลกุล (cross-link) [18]

สำหรับการเสื่อมสภาพทางความร้อนเมื่อมีการสัมผัสกับออกซิเจนในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป หรือการมีออกซิเจนเหลืออยู่ภายในโมเลกุลของ PVC จากกระบวนการสังเคราะห์ที่เป็นปฏิกิริยา Thermo-oxidative สามารถอธิบายได้จากขั้นตอนดังนี้

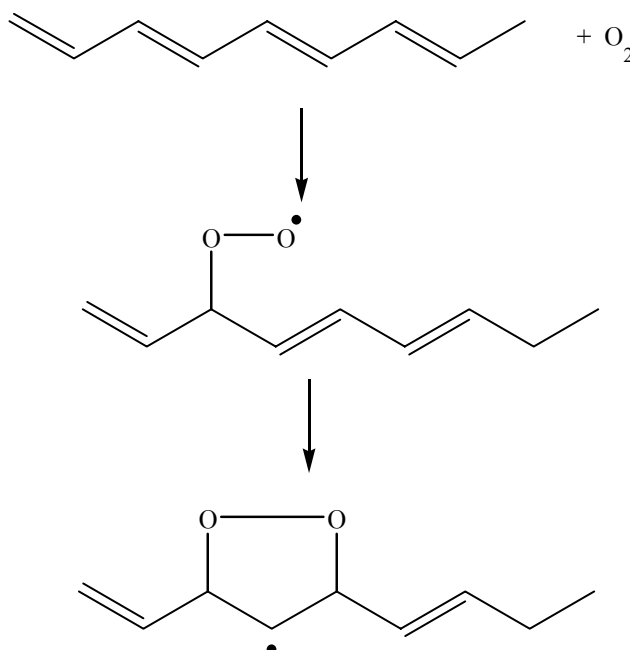


และ Peroxide radical สามารถเป็นตัวเริ่มการเกิดปฏิกิริยา Autooxidation โดย



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 สีสัน สมบัติทางไฟฟ้า โดยหน้าที่ของสารเติมแต่งที่ใช้เติมในพลาสติก PVC มีสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อน (Heat stabilizer) สารหล่อลื่น (Lubricants) และสารเพิ่มความยืดหยุ่น (Plasticizer) สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความอ่อนตัว นอกจากนี้ ยังมีสารช่วยในการขึ้นรูป (Processing aids) สารเพิ่มแรงกระแทก (Impact modifiers) สารเพิ่มความเสถียรต่อแสงอัลตราไวโอเลต (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 ทำให้กระบวนการผลิตเป็นไปได้ยาก ดังนั้นจึงต้องเติม Lubricant ลงไป หน้าที่หลักของ Lubricant คือการช่วยให้กระบวนการผลิตง่ายขึ้น คือ ช่วยลด Melt viscosity ทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวลดลง มากที่สุดเท่าที่จะมากได้ ณ อุณหภูมิที่เราคงที่ไว้ที่

shear rate ที่เรากำหนด ช่วยลดความเสียหายระหว่างภายในสายโซ่กับ External operation (ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งหมดกับ Barrel และ Sub-machine) และช่วยปรับปรุง Surface quality ช่วยแก้ปัญหาการเกิด Die swell และยังด้านทานการแตกจาก Enviroment stress

2.3 พอลิเอทิลีน [Polyethylene, PE]

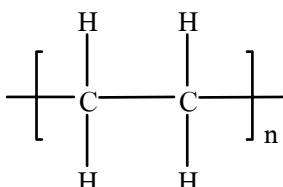
พอลิเอทิลีน ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นเป็นครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ. 1933 โดย March แต่ไม่มีการนำไปผลิตใช้จริงแต่ต่อมา Fawcett ได้นำผลงานเสนอ เมื่อปี ค.ศ. 1936 ภายใต้ลิขสิทธิ์ของบริษัท อิมพีเรียล เคมีกัล อินดัสตรี (Imperial Chemicals Industries Co., England) และเป็นที่ยอมรับในปี ค.ศ. 1937 จนกระทั่งกลางปี ค.ศ. 1950 พอลิเอทิลีน ได้ถูกผลิตใช้ในทางการค้าโดยกระบวนการ “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 ไม่เกาะดินน้ำ เป็นฉนวนไฟฟ้าดีเยี่ยมเนื่องจากโมเลกุลของ PE ไม่มีหมู่ที่มีขั้วเลย สามารถทนสารเคมีดีเยี่ยม ขึ้นรูปได้ง่าย เหนียว ความยืดหยุ่น (Flexibility) ของพันธะ C-C ทำให้มี T_g ต่ำกว่า 0°C ขึ้นอยู่กับปริมาณที่เป็นส่วนต่อประสานและผลึก โดย T_g จะมีค่า

ตั้งแต่ -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 เนื่องมาจากการพอลิเมอไรเซชันที่ต่างกัน 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 กระบวนการพอลิเมอไรเซชันที่ความดันสูง (High pressure process)

กระบวนการนี้จะใช้ความดันในการผลิตประมาณ 1000-3000 บรรยากาศ และถ้าต้องการให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากๆ ต้องใช้มอนอเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง เพราะสารปนเปื้อนเช่นไฮโดรเจนและอะซิทีลีน (C_2H_2) ทำหน้าที่เป็นตัวย่ำยเรดิคัลได้ จากการศึกษาถึงโครงสร้างของ LDPE พบว่าพอลิเมอร์ชนิดนี้จะมีกิ่งก้านที่เป็นไฮโดรคาร์บอน 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 อะลูมินาเป็นตัวเร่งในตัวกลางเฉื่อย สภาวะของปฏิกิริยาอยู่ระหว่างกลางของกระบวนการความดันสูงที่ใช้เตรียมพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำและกระบวนการซีเกลอร์ พอลิเอทิลีนที่ได้มีโครงสร้างเชิงเส้นตรงเกือบสมบูรณ์ การศึกษาโครงสร้างโดยวิธีอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีไม่ปรากฏหมู่เอทิลหรือบิวทิลเป็นกิ่งก้านสาขา และมีหมู่เมทิล ($-CH_3$) เพียง 3 หมู่ต่อคาร์บอนอะตอม 1000 อะตอมเท่านั้น

2.3.2.4 กระบวนการสแตนด์ออยล์ (Standard Oil process)

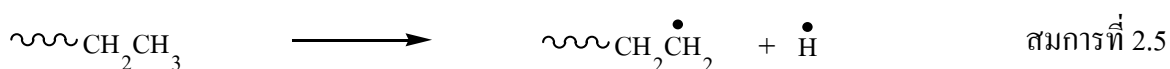
กระบวนการนี้คล้ายคลึงกับกระบวนการฟิลลิปส์มาก ตัวเร่งที่ใช้ได้แก่ ออกไซด์ของโลหะ พอลิเมอร์ที่ได้เช่นเดียวกับพอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการฟิลลิปส์ คือมีโครงสร้างเชิงเส้นตรงเกือบสมบูรณ์

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

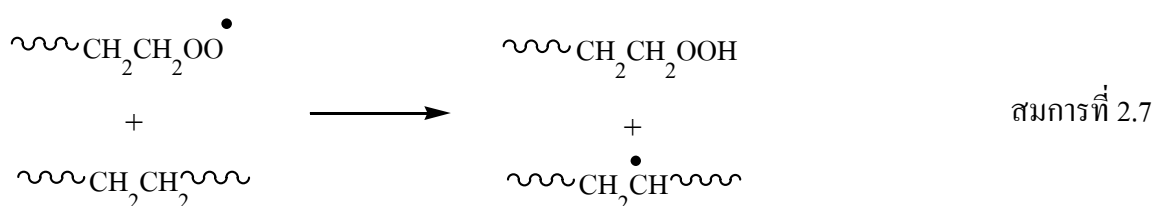
สำหรับ PE แม้จะเป็นพอลิเมอร์ที่ค่อนข้างเสถียรเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ แต่ก็มีแนวโน้มที่จะเกิดการเสื่อมสภาพต่อออกซิเจน โดยที่กลไกการเสื่อมสภาพของ PE สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ Initiation, Propagation และ Termination

การเสื่อมสภาพของ PE สามารถเกิดในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปเนื่องจากได้รับความร้อนหรือแรงเค้นเฉือน ส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระ (Free radical) ที่มีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาดังสมการที่ 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

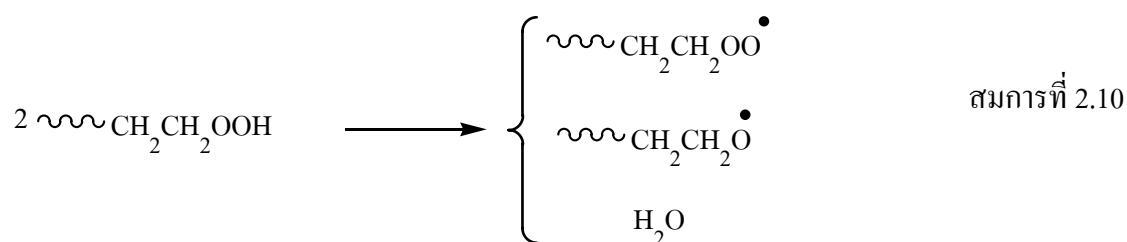
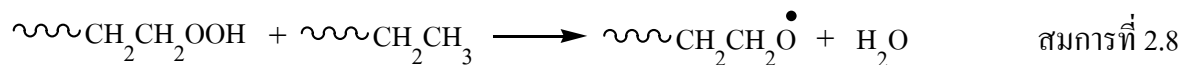
ขั้น Initiation



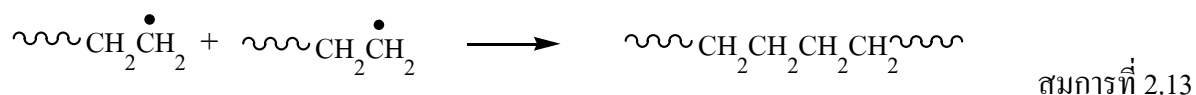
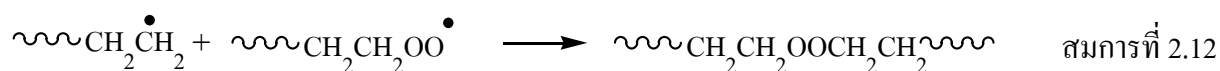
ขั้น Propagation



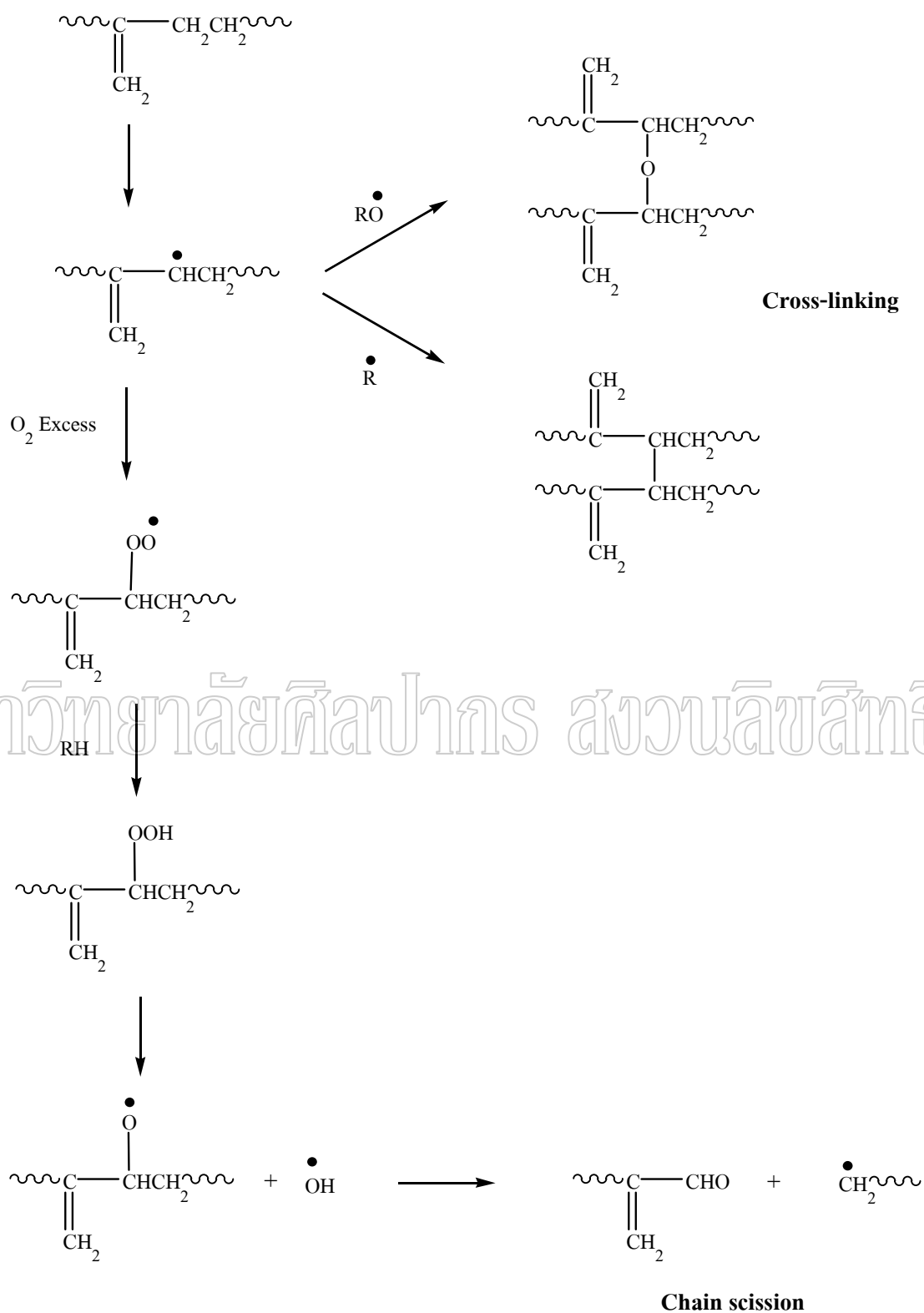
ขั้น Propagation



ขั้น Termination



จากปฏิกิริยา Thermooxidation ของ PE จะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุล และความหนืดของ PE เปลี่ยนไป ซึ่งความหนืดจะมากขึ้นหรือลดลงนั้นขึ้นอยู่กับกลไกการเสื่อมสภาพของ PE โดยกรณีที่ความหนืดเพิ่มมากขึ้นมักเป็นผลมาจากการเสื่อมสภาพผ่านปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุล (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) นั้นจะหมายถึงโครงสร้างแบบที่มีสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์มากกว่าหนึ่งชนิดมาอยู่ร่วมกัน และระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์สองชนิดมักจะเชื่อมต่อกันโดยแรงทางฟิสิกส์ มากกว่าที่จะเป็นพันธะทางเคมี (ยกเว้นบางกรณีที่มีปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลตรงรอยต่อระหว่างเฟส)

2.4.2 ความสำคัญของการทำพอลิเมอร์ผสม

ในช่วงอดีตที่ผ่านมาได้มีการค้นพบวัสดุพอลิเมอร์ชนิดใหม่ๆ ที่นำมาใช้ทางการค้าเป็นจำนวนมากและก็ยังคงมีการพัฒนาเป็นไปอย่างต่อเนื่อง ซึ่งพอลิเมอร์ผสมจัดเป็นกลุ่มที่มีการศึกษาและพัฒนาเป็นจำนวนมาก ทั้งนี้อาจจะมีสาเหตุเนื่องมาจากการทำพอลิเมอร์ผสมมีกรรมวิธีที่ไม่ยุ่งยากเมื่อเทียบกับวิธีการอื่นๆ เช่น การสังเคราะห์พอลิเมอร์ตัวใหม่ขึ้นมาจากมอนอเมอร์ ซึ่งในกรณีหลังจะมีขั้นตอนที่ยุ่งยากมากกว่า เช่น ขั้นตอนการทำสารตั้งต้นให้บริสุทธิ์และขั้นตอนการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณที่ต้องการ นอกจากวิธีการนี้ยังต้องการใช้ผู้ที่มีความรู้เฉพาะด้านเกี่ยวกับเคมีพอลิเมอร์ในการทำงาน และเมื่อพิจารณาในแง่ของการผลิตในระดับปริมาณมากๆ แล้ว ก็จะพบว่าวิธีการสังเคราะห์พอลิเมอร์จะมีค่าใช้จ่ายในการลงทุนที่สูงกว่า และอาจจะมีปัญหาในด้านสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ร่วมในการสังเคราะห์ ในขณะที่การผสมพอลิเมอร์จะสามารถทำได้ง่ายกว่า และได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ (% Yield) ในปริมาณที่สูงมากกว่า

เหตุผลโดยทั่วไปในการทำพอลิเมอร์ผสม คือการปรับปรุงคุณสมบัติบางประการของพอลิเมอร์ที่มีอยู่แล้วให้ดียิ่งขึ้นเพื่อตอบสนองต่อเงื่อนไขของสภาวะในการใช้งาน โดยนำไปผสมกับพอลิเมอร์ที่มีสมบัติตามที่ต้องการ เช่น ต้องการปรับปรุงสมบัติด้านความเหนียวใน Polystyrene ในการผสมเข้ากับยาง หรือที่รู้จักในชื่อของ HIPS (High Impact Polystyrene) การทำพอลิเมอร์ผสมบางกรณีจะเป็นการทำให้ลดปริมาณการใช้พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติดีแต่ราคาแพง โดยการผสมกับพอลิเมอร์ที่เข้ากันได้แต่มีราคาถูกกว่า โดยที่สมบัติเด่นของพอลิเมอร์ตัวแรกอาจจะลดลงไปบางส่วนแต่อยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ในการใช้งาน 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 โดยเป็นการรวมเอาสมบัติเด่นของ PVC คือ ความแข็ง เข้ากับสมบัติเด่นของ NBR คือ ความสามารถในการยืดตัวได้มาก โดยเริ่มใช้เชิงการค้าตั้งแต่ปี ค.ศ. 1940 โดยนำไปทำผลิตภัณฑ์หลายๆ ด้าน เช่น ลูกล้อในเครื่องพิมพ์ 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 norn pad
NBR/EPDM	ทนต่อความร้อนและทนต่อน้ำมัน	สายยางที่ใช้ในรถยนต์
BR/SBR	เพิ่มความสามารถในการยืดเกาะถนน	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 ผลิตภัณฑ์ที่

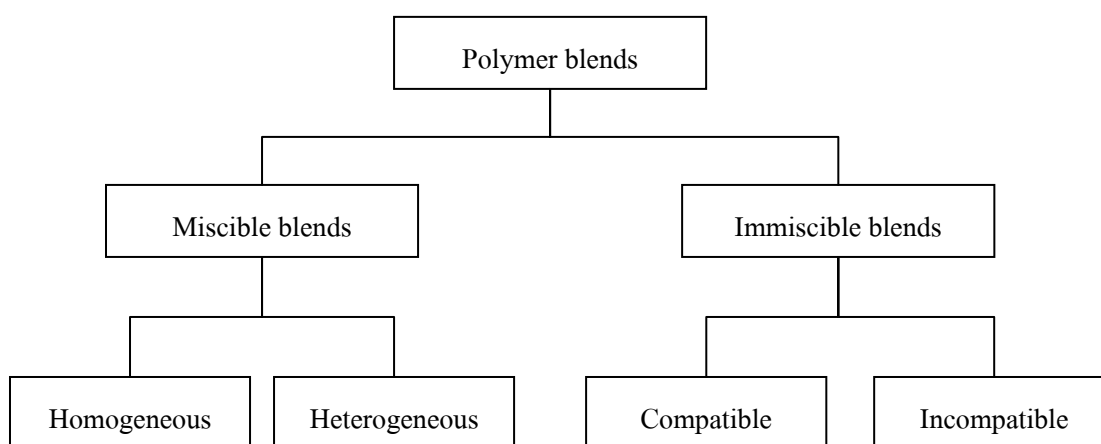
ได้จากพอลิเมอร์ผสมคู่นี้จะนำไปใช้งาน เป็นชิ้นส่วนเครื่องล้างจานสาม ชิ้นส่วนเครื่องเป่าผม ชิ้นส่วนในเครื่องฟอกอากาศ แผ่นกันโคลนรถยนต์ อุปกรณ์ในการติดตั้งท่อน้ำประปา [29] เป็นต้น

ในน้ำ PVC มาผสมกับ MBS จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความเหนียวที่ดีขึ้น โดยยังคงความใสของ PVC เอาไว้ และนำไปใช้งานเกี่ยวกับการทำขวด ส่วนพอลิเมอร์ผสมระหว่าง Polycarbonate, PC กับ Poly(butylene thalaphthalate), PBT จะมีความแข็งและเหนียวและนำไปใช้ทำเป็นกันชนรถยนต์ ภายได้ชื่อทางการค้าว่า XENOY โดยบริษัท General Motor

สรุปวัตถุประสงค์ของการทำพอลิเมอร์ผสม

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

2.4.3 ประเภทของพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 2.12 การแบ่งประเภทของพอลิเมอร์ผสม

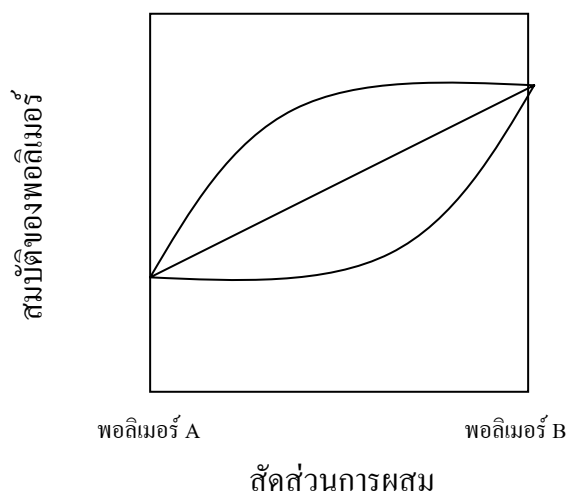
พอลิเมอร์ผสมสามารถแบ่งได้เป็น 2 คือ พอลิเมอร์ผสมที่ละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน (Miscible blend) และพอลิเมอร์ผสมแบบแยกเฟส (Immiscible blend) ซึ่งในส่วนของ Miscible blend สามารถแบ่งย่อยได้เป็น 2 แบบ คือ Homogeneous ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันแต่ต่างเกรด

กัน และ Heterogeneous ซึ่งเป็นพอลิเมอร์เนื้อเดียวกันที่มาจากสารตั้งต้นที่ต่างชนิดกัน เช่น Poly(vinyl chloride) ผสมกับ Nitrile rubber โดยสมบัติของพอลิเมอร์ผสมแบบ Miscible มักจะอยู่กลางๆ 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

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์

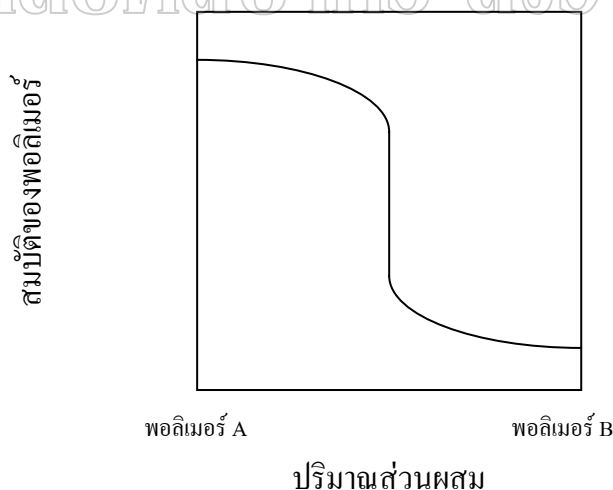


รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทั่วไปกับสัดส่วนผสมของพอลิเมอร์ผสมประเภท Miscible [30]

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) จะมีสมบัติอย่างไรนั้นขึ้นอยู่กับว่าโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมมีพอลิเมอร์ชนิดไหนเป็นหลัก หรือเป็นเฟสที่มีปริมาณมากกว่า ดังรูปที่ 2.14 ซึ่งตัวแปรหลักที่กำหนดว่าพอลิเมอร์ใดจะเป็นเฟสต่อเนื่อง (Matrix) คือสัดส่วนในการผสมและสัดส่วนของความหนืด โดยทั่วไปพอลิเมอร์ตัวที่มีปริมาณมากกว่าจะมีโอกาสเกิดเป็น Matrix ได้มากกว่า และพอลิเมอร์ชนิดที่มีความหนืดน้อยกว่า ก็จะมีโอกาสเป็น Matrix ได้มากกว่าเช่นกัน

มหาวิทยาลัยศิลปากร สงวนลิขสิทธิ์



รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทั่วไปกับสัดส่วนผสมของพอลิเมอร์ผสมประเภท Immiscible [9]

2.5 รายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.5.1 Wenguang, M. และ Mantia, F.P.L. [31] ได้ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงกลและสมบัติในการขึ้นรูปได้ทั้งเกรดขวดและเกรดท่อของ PVC ที่นำกลับมาใช้ใหม่ผสมเข้ากับ PVC บริสุทธิ์เกรดท่อ โดยศึกษาถึงสมบัติเชิงกลและความเสถียรทางความร้อนของ PVC ที่นำกลับมาใช้ใหม่ทั้งเกรดขวดและเกรดท่อ พบว่า สมบัติเชิงกลด้านการต้านทานแรงดึงลดลง แต่มีการยืดตัว ณ จุดขาดและการทนทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเติม PVC ที่นำกลับมาใช้ใหม่เพิ่มขึ้น ส่วนสมบัติด้านความเสถียรทางความร้อนนั้น PVC บริสุทธิ์มีค่าความเสถียรต่อความร้อนได้ดีกว่า PVC ที่นำกลับมาใช้ใหม่ และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) มีค่าลดลง เมื่อเติม 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 เกรดบริสุทธิ์ แล้วนำมาทดสอบฉายแสงอีกครั้งที่ความยาวคลื่นตั้งแต่ 275-500 นาโนเมตร (ใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของแสงดวงอาทิตย์) พบว่า PVC ที่ผ่านการฉายแสงเกิดโครงสร้างของพันธะคู่ที่ต่อเนื่องกัน (Conjugate double bond) และหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) ขึ้นภายในโครงสร้างโมเลกุลของ PVC นอกจากนี้ นำ PVC ไปทดสอบหาการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC พบว่า PVC มีสัดส่วนของส่วนประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเพิ่มขึ้น และมีสัดส่วนของส่วนประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงลดลง ในขณะที่ PVC ที่ไม่ได้ผ่านการฉายแสงจะมีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลน้อยมาก แสดงว่ากลไกการสลายตัวของ PVC ที่เกิดจากการฉายแสงเป็น 2 แบบ คือ การสลายตัวที่สายโซ่โมเลกุลของ PVC สั้นลงจากการขาดออกของสายโซ่หลัก (Main chain scission) และ การสลายตัวให้โครงสร้างแบบร่างแห (Crosslinking)

2.5.3 Yarahmadi, N. และคณะ [33] ได้ศึกษาผลจากกระบวนการขึ้นรูปซ้ำด้วยวิธีการอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ ที่มีต่อสมบัติและความทนทานของ PVC ชนิดแข็ง โดยการนำเม็ดพลาสติก PVC มาผ่านกระบวนการขึ้นรูปซ้ำถึง 5 รอบ ซึ่งแต่ละครั้งจะนำมาทดสอบสมบัติการต้านทานแรงดึง การเปลี่ยนสี สภาวะเร่งอายุ พบว่าการเปลี่ยนสีของ PVC เพิ่มเป็นสีเหลืองเข้มขึ้นเมื่อเพิ่มจำนวนครั้งการอัดรีด ซึ่งมีสาเหตุมาจากการเกิดการหลุดออกของคลอรีนในสายโซ่โมเลกุล ทำให้เกิดพันธะคู่ในโครงสร้างที่ไวต่อแสงและออกซิเจน และจากผลการทดสอบสมบัติด้านการต้านทานต่อแรงดึง พบว่าค่า Tensile strength มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มจำนวนรอบของการอัดรีดจากรอบที่ 1

ถึงรอบที่ 3 และเริ่มลดลงในรอบที่ 4 และรอบที่ 5 แต่อย่างไรก็ตามค่า Tensile strength ที่ได้ยังคงสูงกว่า PVC ที่ผ่านการอัดรีดเพียงรอบเดียว ทั้งนี้คาดว่าเป็เพราะการเกิด Gelation เนื่องจากระบวนการอัดรีด

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 พบว่าค่าความแข็งแรง (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 ที่ผ่านกระบวนการอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ นั้นมีสมบัติเชิงกลที่ไม่เปลี่ยนแปลงแม้ผ่านกระบวนการขึ้นรูปใหม่ถึง 5 รอบ ส่วนค่าความหนืดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยทั้งนี้คาดว่าเป็ผลจากการเกิดกิ่งสาขาขึ้นบนสายโซ่ของ HDPE ซึ่งสมบัติที่ต่างกันของ HDPE หลังผ่านกระบวนการอัดรีดด้วยอุปกรณ์ที่แตกต่างกัน มีสาเหตุมาจากระยะเวลาที่อยู่ภายในเครื่องอัดรีด (Residence times) และแรงเค้นเฉือน (Shear stress) ที่แตกต่างกัน 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 เป็นหลัก และเมื่อใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูปสูง การเสื่อมสภาพของ LDPE จะเกิดผ่านปฏิกิริยา Scission เป็นหลัก ส่วนกรณีของ HDPE และ LLDPE พบว่าเกิดการเสื่อมสภาพผ่านปฏิกิริยา Scission เป็นหลัก ไม่ว่าจะขึ้นรูปที่อุณหภูมิสูงหรือต่ำ

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 และเมื่อเติมสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อนลงใน HDPE พบว่าค่า Melt flow index ต่ำกว่ากรณีที่ไม่มีเติมสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อน 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 Ajji, 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] ได้ศึกษาการเสื่อมสภาพของ HDPE, PVC และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ HDPE ด้วย Glass reactor พบว่า PVC ปริมาณ 10-12% wt ผสมกับ HDPE จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเสื่อมสภาพในส่วนที่เป็นของเหลว มีทั้งส่วนที่เกิดจากการเสื่อมสภาพของ HDPE และ PVC นอกจากนั้นพบสารที่เกิดขึ้นใหม่ซึ่งสารดังกล่าวจะมีจุดเดือดต่ำ ซึ่งคาดว่าเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจาก Interaction ระหว่าง HDPE และอนุมูลอิสระที่เกิดจากการเสื่อมสภาพของ PVC ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเสื่อมสภาพในส่วนที่เป็นของเหลวนี้จะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ PVC ในการผสมมากขึ้น โดยของเหลวดังกล่าวจะมีส่วนประกอบของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จึงคาดว่า Interaction ที่เกิดระหว่าง HDPE กับอนุมูลอิสระที่เกิดจากการเสื่อมสภาพของ PVC จะกระตุ้นให้ HDPE เกิดการเสื่อมสภาพให้สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำได้เร็วขึ้น

2.5.12 Pospisil, J. และคณะ [43] ศึกษาการสลายตัวและเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์ผสมภายใต้ความร้อนและแรงเชิงกล 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% และจำนวนการเชื่อมตődังกล่าวจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ PVC ใน

พอลิเมอร์ผสม ซึ่งการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดคาดว่าน่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง macro-radical ของพอลิเมอร์ทั้งสอง ซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างที่พอลิเมอร์ทั้งสองเกิดการสลายตัวในขณะที่ถูกผสมโดยทำการหลอมเข้าด้วยกัน อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเสื่อมสภาพของ 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 สีของวัสดุดำขึ้น และมีก๊าซไฮโดรเจนคลอไรด์เกิดขึ้น แล้วนำเกล็ดเล็กๆ ที่ได้จากเครื่องมาเตรียมเป็นฟิล์มบาง เพื่อนำวิเคราะห์หาปริมาณของสารจากการสลายตัวของ PVC ด้วยเครื่องอินฟราเรด พบว่าหมู่พอลิอินสูงขึ้น จากการเกิดเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุล และกลุ่มคาร์บอนิลที่ค่อยๆ ลดลง ซึ่งหมายถึงสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อนนั้นเริ่มลดลง จนทำให้เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์อย่างเต็มที่ เมื่อนำไปวิเคราะห์การกระจายน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธี GPC นั้น พบว่า การกระจายน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น เนื่องมาจากเกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุล และรวมกันของสายโซ่โมเลกุลสั้นๆ 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] ได้ศึกษาการเสื่อมสภาพของ PVC เนื่องจากความร้อนจะเริ่มจากบริเวณโครงสร้างแบบ Internal allylic chloride และ Tertiary chloride ซึ่งเป็นส่วนของโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ของ PVC ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ สำหรับการเสื่อมสภาพของ PVC ในระบบพอลิเมอร์ผสมนั้น จะได้รับอิทธิพลจากปัจจัยทางกายภาพและเคมี ความเข้ากันได้ (Miscible) กับพอลิเมอร์ที่นำมาผสม ความเป็นขั้วของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม การเกาะกลุ่มของอนุภาค PVC ความสามารถในการละลายและการแพร่ของ HCl ในพอลิเมอร์ผสม อันตรกิริยาระหว่าง HCl กับหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม และอันตรกิริยาระหว่าง PVC กับผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการเสื่อมสภาพในระหว่างการผลิตพอลิเมอร์ ซึ่งในกรณีการผสม PVC กับ Polyolefin (PP, PE, PIB) พบว่าระบบการผสมที่โมเลกุลของของผสมดังกล่าวไม่สามารถแนบชิดกันได้ (Incompatible) นั้นจะไม่ส่งผลกระทบต่อการศึกษาการเสื่อมสภาพทางความร้อนของ PVC แต่ในระบบการผสมแบบ Elastic-deformation grinding พบว่าการเติม PE ลงไปจะส่งผลให้เกิดการเร่งการปลดปล่อย HCl ของ PVC

2.5.15 Guowai, M. และคณะ [45] ศึกษาผลระบบการผสมระหว่าง 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 ขึ้นระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดและ PVC อาจเกิด

การเชื่อมโยงโมเลกุลภายใน PVC เอง และเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนในการผสมเป็น 50 : 50 : 1 (PVC : LDPE : DCP) จะส่งผลให้โมเลกุลของ LDPE เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลภายใน LDPE เอง (Semi-interpenetrating network) และไปห่อหุ้มสายโซ่โมเลกุลของ PVC ไว้ (Entrapping)

2.5.16 Sombatsompop, N. และคณะ [46] ได้ศึกษาการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC และ LDPE (9.0 % wt) โดยทำการผสม PVC และ LDPE ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ และใช้อุณหภูมิในการอัดรีดเรียงตามจากส่วนที่ใกล้ Hopper ไปจนถึงหัว Die คือ 140 150 160 160 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ใช้ความเร็วรอบในการหมุนของเกลียวหนอนเป็น 100 รอบต่อนาที พบว่าหลังผ่านกระบวนการอัดรีดซ้ำ 5 รอบ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน เพิ่มขึ้นเมื่อผ่านการอัดรีดครั้งที่ 1-4 แต่จะลดลงเมื่อผ่านการอัดรีดครั้งที่ 5 แสดงว่าโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้นจากปฏิกิริยา Macro-radical cross-recombination จนเกิดโครงสร้างแบบกึ่งก้านในสายโซ่ของ PVC และความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ผสมในสารละลาย THF มีแนวโน้มลดลง นอกจากนี้ยังยืนยันผลของโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค NMR ทำให้สรุปได้ว่าการกราฟท์เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างโมเลกุลของ PVC กับโมเลกุลของ LDPE (LDPE-g-PVC)

2.5.17 Thongpin, C และคณะ [1] ได้ศึกษาผลจากปริมาณ ค่าดัชนีการไหล และองศาของความเป็นกิ่ง (ชนิด) ของพอลิเอทธิลีน ที่มีต่อการสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์ในพอลิเมอร์ผสม โดยทำการผสมแบบหลอมผ่านเครื่องอัดรีด 1 รอบ พบว่า การผสมพอลิเอทธิลีนจำนวนเล็กน้อย (5 phr) ลงในพอลิไวนิลคลอไรด์ จะส่งผลให้อุณหภูมิสลายตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิกลาสทรานซิชันและค่าดัชนีพอลิอินของพอลิไวนิลคลอไรด์ลดลงเนื่องจากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระ อย่างไรก็ตามการเติมพอลิเอทธิลีนลงไปผสมในพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยปริมาณมากกว่า 5 phr จะส่งผลให้พอลิไวนิลคลอไรด์กลับมาสลายตัวได้ง่ายขึ้นเนื่องจากที่อนุมูลอิสระของพอลิเอทธิลีนที่เกิดจากปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระเข้าแย่งใช้สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยการผสมพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยพอลิเอทธิลีนความหนาแน่นสูง จะสามารถสังเกตพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อน และโครงสร้างโมเลกุลของพอลิไวนิลคลอไรด์ ได้ชัดเจนที่สุด สำหรับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมจะขึ้นอยู่กับปริมาณของพอลิเอทธิลีนที่นำมาผสมเป็นหลัก ในขณะที่ชนิดและค่าดัชนีการไหลของพอลิเอทธิลีน มีผลต่อสมบัติเชิงกลน้อยมาก โดยตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมคือ ระดับการกระจายตัวของพอลิเอทธิลีน ในวัฏภาคของพอลิไวนิลคลอไรด์