



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

ปริญญา

ฟิสิกส์

สาขา

ฟิสิกส์

ภาควิชา

เรื่อง การศึกษาความร้อนโน้มถ่วงของพอลิพรอพิลีน และ พอลิพรอพิลีน/แคลเซียมคาร์บอเนต

Thermogravimetric Study of Polypropylene and Polypropylene/CaCO₃

นามผู้วิจัย นายชนาทร สุกรณ์มาลา

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์สุปรียา ตริวิจิตรเกษม, Dr.Ing.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ศิวาพร สหวัฒน์, วท.ม.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.....

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การศึกษาความร้อนโน้มถ่วงของพอลิพรอพิลีน และ พอลิพรอพิลีน/แคลเซียมคาร์บอเนต

Thermogravimetric Study of Polypropylene and Polypropylene/CaCO₃

โดย

นายชนาทร สุกรณ์มาลา

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)

พ.ศ. 2552

ธนพร ศุภร์มาลา 2552: การศึกษาความร้อนโน้มถ่วงของพอลิพรอพิลีน และ
พอลิพรอพิลีน/แคลเซียมคาร์บอเนต ปรินญาวิทยาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์)
สาขาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก:
รองศาสตราจารย์สุปรียา ศรีวิจิตรเกษม, Dr.Ing. 97 หน้า

การย่อยสลายด้วยความร้อนแบบไม่ไอโซเทอร์มัลของ พอลิพรอพิลีน (PP) และ
พอลิพรอพิลีนผสมแคลเซียมคาร์บอเนต (PP/CaCO₃) ซึ่งได้ศึกษาด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อน
โน้มถ่วง (TGA) ในที่นี้ใช้อัตราส่วน PP:CaCO₃ จำนวน 5 อัตราส่วนดังนี้ 100:0, 92:8, 90:10,
85:15 และ 80:20 โดยน้ำหนัก เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากกราฟ TGA และ กราฟอนุพันธ์ความร้อน
โน้มถ่วง (DTG) มาคำนวณหาค่าพารามิเตอร์จลน์ E , $\ln A$ และ n ด้วยวิธีไฟต์แบบจำลอง คือ
แบบจำลอง Modified Freeman and Carroll (FC) ได้ค่า พลังงานก่อกัมมันต์ E , ลอการิทึม
แฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A$ และ อันดับการเกิดปฏิกิริยา n ของแต่ละการย่อยสลาย
ด้วยความร้อนเพียงชุดเดียว โดย PP/CaCO₃ มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มขึ้นตามอัตราการเพิ่ม
อุณหภูมิ และที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเดียวกัน พลังงานก่อกัมมันต์มีค่าลดลงตามปริมาณ CaCO₃ ที่
เพิ่มขึ้น

เมื่อคำนวณ ค่าพารามิเตอร์จลน์ ด้วยวิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน โดยใช้
แบบจำลอง Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) แบบจำลอง Flynn-Wall-Ozawa (FWO) และ
แบบจำลอง Friedman (FR) ได้ค่า พลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ E_a และลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อน
เอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_a$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α เมื่อใช้วิธีเขียนกราฟหลักโดยไฟต์
แบบจำลอง พบว่า อินทิกรอลคอนเวอร์ชันฟังก์ชัน $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ เป็นฟังก์ชันที่
สอดคล้องกับผลการทดลองมากที่สุด ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อน
เอกซ์โพเนนเชียล เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ที่คำนวณจากแบบจำลอง KAS มีค่าต่ำกว่า
แบบจำลอง FWO และ แบบจำลอง FR เมื่อพิจารณาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ และ
ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล ที่เฉลี่ยจาก $\alpha = 0.1 - 0.7$ พบว่า ค่าพลังงานก่อกัมมันต์
ปรากฏเฉลี่ย ที่คำนวณจาก แบบจำลอง ทั้ง 3 มีค่าลดลงตาม ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่เพิ่มขึ้น
นั่นคือ การเติม CaCO₃ ใน พอลิพรอพิลีน มีผลทำให้ PP/CaCO₃ มีการย่อยสลายได้ง่ายกว่า PP

Thanathon Sukmala 2009: Thermogravimetric Study of Polypropylene and Polypropylene/CaCO₃. Master of Science (Physics), Major Field: Physics, Department of Physics. Thesis Advisor: Associate Professor Supreya Trivijitkasem, Dr.Ing. 97 pages.

The nonisothermal decomposition process of polypropylene / CaCO₃ composites were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). Five composition were used: 100:0, 92:8, 90:10, 85:15 and 80:20. The kinetic parameters E , $\ln A$ and n were determined from model – fitting method : the Modified Freeman and Carroll (FC) using the TG and DTG data. A single set of the kinetic triplet was obtained. The activation energy of PP/CaCO₃ was increased as the increasing of rate of heating, and at a given rate of heating, the activation energy of PP/CaCO₃ was decreased as the increasing of CaCO₃ content.

The dependence of apparent activation energy E_{α} and logarithm pre-exponent factor $\ln A_{\alpha}$ on the degree of conversion α were determined using isoconversion model-free method. The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and the Friedman (FR) models were applied. The appropriate integral conversion function $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$ of the process was selected by means of the model-fitting master-plot method. The dependence of apparent activation energy E_{α} and logarithm pre-exponent factor $\ln A_{\alpha}$ on the degree of conversion α determined from KAS method were lower than FWO method and FR method. The apparent activation energy E_{α} and logarithm pre-exponent factor $\ln A_{\alpha}$ was average from $\alpha = 0.1 - 0.7$, the results showed that the apparent activation energy E_{α} decreased as the increase of CaCO₃ content. Adding CaCO₃ in polypropylene results in a easier decomposition process.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

____ / ____ / ____

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รศ. ดร. สุปรียา ศรีวิจิตรเกษม ประธานกรรมการที่ปรึกษาซึ่งได้อบรมสั่งสอนทั้งด้านวิชาความรู้และด้านจริยธรรม ให้คำปรึกษาแนะนำที่ดี ควบคุมการทำวิทยานิพนธ์ รวมทั้งตรวจและแนะนำการแก้ไขวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ดร. มนตรี มาลีวงศ์ ซึ่งได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ ในการใช้โปรแกรม MATLAB และให้คำปรึกษาแนะนำการเขียนคำลงใน การคำนวณต่างๆ

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ทุกท่านในสถาบันการศึกษาอันทรงเกียรติแห่งนี้ ที่ได้อบรมสั่งสอนวิชาความรู้ด้านวิชาการและด้านอื่นๆ

ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา สำหรับทุกสิ่งทุกอย่างที่ได้ช่วยเหลือ ดูแลและให้กำลังใจ ตลอดช่วงระยะเวลาการศึกษาและช่วงเวลาทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ รุ่นพี่ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคน สำหรับคำปรึกษา ความช่วยเหลือ ประสพการณ์ต่างๆ กำลังกายและกำลังใจที่มีให้เสมอมา

ธนาพร สุกรณ์มาลา

มีนาคม 2552

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(7)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	2
การตรวจเอกสาร	3
อุปกรณ์และวิธีการ	31
อุปกรณ์	31
วิธีการ	34
ผลและวิจารณ์	44
สรุปและข้อเสนอแนะ	77
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	80
ภาคผนวก	83
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	97

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	โครงสร้างเมอร์ อุณหภูมิหลอมเหลว T_m อุณหภูมิแทรนซิชันแก้ว T_g และการใช้งานของพอลิเมอร์บางชนิด	7
2	อุณหภูมิคูรีของสารอ้างอิงมาตรฐานบางชนิด	19
3	แบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยความร้อน ในรูปอนุพันธ์ $f(\alpha)$ และ รูปอินทิกรัล $g(\alpha)$ บางแบบจำลอง	24
4	ค่าความสูงที่จุดยอด h_p อุณหภูมิที่จุดยอด T_p และ ปฏิกิริยาเศษส่วนที่จุดยอด α_m ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ β จากกราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง	50
5	พลังงานก่อกัมมันต์ E อันดับการเกิดปฏิกิริยา n และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A$ ของ PP/CaCO ₃ ที่คำนวณด้วยแบบจำลอง Modified Freeman and Carroll	57
6	พลังงานก่อกัมมันต์ E_α และลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ ที่ค่า α ต่างๆของ PP/CaCO ₃ ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง KAS, FWO และ FR	70

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 อะตอมคาร์บอนในโซ่พอลิเมอร์	6
2 โซ่พอลิเมอร์แสดง (ก) หน่วยเมอร์ (ข) ไอโซแทกติก (ค) ซินดีโอแทกติก (ง) อะแทกติก	8
3 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ (ก) เชิงสาขา (ข) ครอสลิงค์ (ค) เชิงเครือข่าย โดย A แทนหน่วยเมอร์	9
4 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเติบโตของโซ่ โดย R เป็นสารเร่ง และ • เป็นอนุมูลอิสระ	10
5 ลักษณะของโซ่โมเลกุลใน (ก) เทอร์โมพลาสติก (ข) เทอร์โมเซตติง	11
6 (ก) โซ่โมเลกุล (ข) โครงสร้างโมเลกุล ของพอลิพรอพิลีนมีอะตอมคาร์บอนอยู่ที่ แกนกลาง	12
7 ชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง (ก) เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง และ (ข) เครื่องควบคุมการวิเคราะห์ความร้อน (ค) เครื่องคอมพิวเตอร์ และ (ง) ถังบรรจุ ก๊าซไนโตรเจน	15
8 กราฟความร้อนโน้มถ่วงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมวลกับ (ก) เวลาโดยวิธีไอ โซเทอร์มัล (ข) อุณหภูมิโดยวิธีไม้อิโซเทอร์มัล	15
9 ส่วนประกอบภายในเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง	17
10 แผนภาพการเชื่อมต่ออุปกรณ์ในชุด TGA	18
11 พลาสติกตัวอย่าง 5 อัตราส่วน ที่ใช้ในการทดลอง	31
12 เครื่องควบคุมการวิเคราะห์ความร้อน	32
13 เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง	32
14 กะทะใส่พลาสติกตัวอย่าง	33
15 คีมคีบต่างๆ	33
16 ผงอลูมินัมออกไซด์	34
17 หน้าต่างการปรับเทียบมาตรฐานน้ำหนัก ในโปรแกรม PYRIS	35
18 หน้าต่างการปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ ในโปรแกรม PYRIS	36
19 หน้าต่างการปรับเทียบมาตรฐานเตา ในโปรแกรม PYRIS	37

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
20	หน้าต่าง method editor sample info ในโปรแกรม PYRIS	38
21	หน้าต่าง method editor program ในโปรแกรม PYRIS	39
22	แผนภาพแสดงขั้นตอนการคำนวณด้วยวิธีพีตแบบจำลอง	40
23	แผนภาพแสดงขั้นตอนการคำนวณ (ก) E_α และ (ข) $\ln A_\alpha$ ด้วยวิธีแบบจำลอง อิสระไอโซคอนเวอร์ชัน	42
24	(ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) และ (ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) ของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 100:0 โดยน้ำหนัก	45
25	(ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) และ (ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) ของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 92:8 โดยน้ำหนัก	46
26	(ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) และ (ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) ของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 90:10 โดยน้ำหนัก	47
27	(ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) และ (ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) ของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 85:15 โดยน้ำหนัก	48
28	(ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) และ (ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) ของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 80:20 โดยน้ำหนัก	49
29	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FC สำหรับหา (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ (ข) ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 100:0 โดย น้ำหนัก	52
30	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FC สำหรับหา (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ (ข) ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 92:8 โดย น้ำหนัก 52	53
31	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FC สำหรับหา (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ (ข) ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 90:10 โดย น้ำหนัก	54

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
32	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FC สำหรับหา (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ (ข) ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 85:15 โดยน้ำหนัก	55
33	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FC สำหรับหา (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ (ข) ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 80:20 โดยน้ำหนัก	56
34	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง KAS ของพลาสติก PP:CaCO ₃ เท่ากับ (ก) 100:0 (ข) 92:8 โดยน้ำหนัก	60
35	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง KAS ของพลาสติก PP:CaCO ₃ เท่ากับ (ก) 90:10 (ข) 85:15 โดยน้ำหนัก	61
36	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง KAS ของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 80:20	62
37	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FWO ของพลาสติก PP:CaCO ₃ เท่ากับ (ก) 100:0 (ข) 92:8 โดยน้ำหนัก	63
38	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FWO ของพลาสติก PP:CaCO ₃ เท่ากับ (ก) 90:10 (ข) 85:15 โดยน้ำหนัก	64
39	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FWO ของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 80:20 โดยน้ำหนัก	65
40	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FR ของพลาสติก PP:CaCO ₃ = 100:0 โดยน้ำหนัก	65
41	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FR ของพลาสติก PP:CaCO ₃ เท่ากับ (ก) 92:8 (ข) 90:10 โดยน้ำหนัก	66
42	กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FR ของพลาสติก PP:CaCO ₃ เท่ากับ (ก) 85:15 (ข) 80:20 โดยน้ำหนัก	67
43	พลังงานก่อกัมมันต์ E_α เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ของพลาสติก PP/CaCO ₃ ที่คำนวณจากแบบจำลอง KAS	68

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
44	พลังงานก่อกัมมันต์ E_α เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ของพลาสติก PP/CaCO ₃ ที่คำนวณจากแบบจำลอง (ก) FWO (ข) FR	69
45	กราฟ master plot ของรูปแบบปฏิกิริยาในทางทฤษฎี เทียบกับ ผลการทดลองของ พลาสติก PP:CaCO ₃ = 100:0 โดยน้ำหนัก	72
46	กราฟ master plot ของรูปแบบปฏิกิริยาในทางทฤษฎี เทียบกับ ผลการทดลองของ พลาสติก PP:CaCO ₃ เท่ากับ (ก) 92:8 (ข) 90:10 โดยน้ำหนัก	73
47	กราฟ master plot ของรูปแบบปฏิกิริยาในทางทฤษฎี เทียบกับ ผลการทดลองของ พลาสติก PP:CaCO ₃ เท่ากับ (ก) 85:15 (ข) 80:20 โดยน้ำหนัก	74
48	ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ของพลาสติก PP/CaCO ₃ ที่คำนวณจากแบบจำลอง KAS	75
49	ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ของพลาสติกตัว PP/CaCO ₃ ที่คำนวณจากแบบจำลอง (ก) FWO (ข) FR	76

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

α	=	ปฏิกิริยาเศษส่วน, คอนเวอร์ชัน
T_α	=	อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปสัมพันธ์กับคอนเวอร์ชัน ($^{\circ}\text{C}$)
E_α	=	พลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏเป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน (kJ/mol)
E	=	ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (kJ/mol)
A_α	=	แฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลเป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน (min^{-1})
$\ln A_\alpha$	=	ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลเป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน (min^{-1})
$\ln A$	=	ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล (min^{-1})
β	=	อัตราการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C/min}$)
n	=	อันดับการเกิดปฏิกิริยา (K^{-1})
R	=	ค่าคงตัวของก๊าซ ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)
$f(\alpha)$	=	แบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยความร้อน
$g(\alpha)$	=	แบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยความร้อนในรูปอินทิกรัล
$g(0.5)$	=	แบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยความร้อนในรูปอินทิกรัลที่คอนเวอร์ชันเท่ากับ 0.5
k	=	ค่าคงตัวอัตรา
T	=	อุณหภูมิใดๆ ($^{\circ}\text{C}$)
t	=	เวลาใดๆ (min)
m_0	=	มวลตั้งต้นของพลาสติก (g)
m	=	มวลที่อุณหภูมิ หรือ เวลา ใดๆของพลาสติก (g)
m_f	=	มวลเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ของพลาสติก (g)
$p(x)$	=	รูปแบบอินทิกรัลอุณหภูมิใดๆ
$p(0.5)$	=	รูปแบบอินทิกรัลอุณหภูมิที่คอนเวอร์ชันเท่ากับ 0.5
h_p	=	ความสูงที่จุดยอดของกราฟ DTG
T_p	=	อุณหภูมิที่จุดยอด
α_m	=	ปฏิกิริยาเศษส่วนที่จุดยอด

การศึกษาความร้อนโน้มถ่วงของพอลิพรอพิลีน และ พอลิพรอพิลีน/ แคลเซียมคาร์บอเนต

Thermogravimetric Study of Polypropylene and Polypropylene/CaCO₃

คำนำ

พอลิเมอร์ได้เข้ามามีบทบาทสำคัญในด้านวัสดุศาสตร์เป็นอย่างมาก และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มมากขึ้นทุกปี โดยเฉพาะพอลิเมอร์สังเคราะห์ เช่น พลาสติก ซึ่งเป็นวัสดุที่สามารถนำมาใช้งานแทนไม้ หรือ โลหะต่างๆ เนื่องจาก พลาสติกมีราคาถูก มีน้ำหนักเบา และสามารถผลิตให้มีสมบัติที่เหมาะสมต่อการใช้งานประเภทต่างๆ ได้ ซึ่งพลาสติกมีสมบัติพิเศษที่ดีเด่นมากมาย เช่น มีอัตราส่วนระหว่างความแข็งแรงต่อน้ำหนักสูง ทนการสึกกร่อน อ่อนนุ่ม แต่พลาสติกมีการย่อยสลายตามธรรมชาติค่อนข้างช้า และกระบวนการย่อยสลายตามธรรมชาติของพลาสติกต้องอาศัยปัจจัยทางธรรมชาติ เช่น อากาศ แสงแดด และความร้อน ส่งผลให้มีขยะที่เกิดจากผลิตภัณฑ์พลาสติกเพิ่มมากขึ้นทุกปี ในปัจจุบันจึงมีการรณรงค์ให้ลดการใช้ผลิตภัณฑ์พลาสติก เช่น ถุงพลาสติก หรือ ให้ใช้พลาสติกที่ผสมสารเติมแต่ง เพื่อช่วยให้พลาสติกมีการย่อยสลายเร็วขึ้น

สารเติมแต่งชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ผสมในผลิตภัณฑ์พลาสติกทั่วไป ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) ซึ่งนอกจากเป็นการใช้ทรัพยากรธรรมชาติอย่างคุ้มค่าแล้ว ยังช่วยลดต้นทุนการผลิตและทำให้พลาสติกมีการย่อยสลายเร็วขึ้นอีกด้วย

พอลิพรอพิลีน (polypropylene, PP) และ พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) เป็นพลาสติกที่นำมาใช้ประโยชน์ในชีวิตประจำวันเป็นจำนวนมาก ในการวิจัยนี้ได้ศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนของพลาสติกพอลิพรอพิลีน และ พลาสติกพอลิพรอพิลีนที่ผสม CaCO₃ ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง (Thermogravimetric Analysis, TGA) โดยให้ความร้อนแก่พลาสติกตัวอย่าง แล้วศึกษามวลที่เปลี่ยนไปเมื่อเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิ ซึ่งทำให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับการย่อยสลาย และ กลไกการย่อยสลายของพลาสติก แล้วคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ (apparent activation energy, E_a) และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล (logarithm pre-exponential factor, $\ln A_a$) เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน (conversion, α) ของการย่อยสลายด้วยความร้อน

วัตถุประสงค์

การวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ดังนี้

1. เพื่อศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของพลาสติกพอลิพรอพิลีน (PP) และพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่ผสม CaCO_3 ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง (TGA)
2. เพื่อหาแบบจำลองปฏิกิริยา (reaction model) ของการย่อยสลายด้วยความร้อน ด้วยคอมพิวเตอร์ โดยใช้ข้อมูลการทดลองจากชุด TGA
3. เพื่อคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลเป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน ของการย่อยสลายของพลาสติกพอลิพรอพิลีน และ พลาสติกพอลิพรอพิลีนที่ผสม CaCO_3 ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันโดยใช้โปรแกรม MATLAB

ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยนี้ศึกษาพลาสติกพอลิพรอพิลีน (PP) ที่ผสมแคลเซียมคาร์บอเนต(CaCO_3) 5 อัตราส่วน ดังนี้ $\text{PP}:\text{CaCO}_3 = 100:0, 92:8, 90:10, 85:15$ และ $80:20$ โดยน้ำหนัก

การศึกษการย่อยสลายทางความร้อนที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ กรณีไม่ไอโซเทอร์มัล (nonisothermal) ของพลาสติก PP และ PP ที่ผสม CaCO_3 ด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง (TGA) โดยศึกษามวลที่เปลี่ยนแปลงไปเทียบกับอุณหภูมิ ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง $100 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ แล้วนำข้อมูลที่ได้จากชุด TGA ไปคำนวณค่าพารามิเตอร์จลน์ (kinetic parameter) ด้วยวิธีฟิตแบบจำลอง (model-fitting) คำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ และลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลเป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชันด้วยวิธี แบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน (model-free isoconversion) ด้วยคอมพิวเตอร์ และหาแบบจำลองปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อน โดยใช้โปรแกรม MATLAB

การตรวจเอกสาร

Li and Chang (1998) ศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนของ เส้นใยเคฟลาร์ (Kevlar fiber) ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วงการแยกสูง (High-Resolution Thermogravimetry) ในช่วงอุณหภูมิ 25 – 900 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัว 50 °C/min และความละเอียดที่ 4.0 คงตัว ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน และ อากาศ พบว่า เส้นใยเคฟลาร์มีการย่อยสลายเพียงขั้นตอนเดียวภายใต้ก๊าซไนโตรเจน และ ภายใต้ก๊าซ โดยีอุณหภูมิการย่อยสลายสูงสุดที่ 530 °C และ 520 °C เมื่อคำนวณด้วยวิธี Freeman-Carroll, Friedman, Chang, Coats-Redfren และ Kissinger ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน และ อากาศ พบว่า มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยา (reaction order) และ ค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล แตกต่างกัน

Vyazovkin and Wight (1999) คำนวณค่าพารามิเตอร์จลน์ในกรณีไม่ไอโซเทอร์มัลของสาร 2 ชนิด คือ 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) และ แอมโมเนียม ไดไนทราไมด์ (ammonium dinitramide, ADN) และคาดเดาค่าพารามิเตอร์จลน์ของกรณีไอโซเทอร์มัล จากผลการทดลองในกรณีไม่ไอโซเทอร์มัล ด้วยวิธีฟิตแบบจำลอง และ แบบจำลองอิสระ พบว่า ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่คำนวณได้จากวิธีฟิตแบบจำลองมีเพียงค่าเดียว และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่คำนวณได้จากกรณีไม่ไอโซเทอร์มัล และ กรณีไอโซเทอร์มัล ไม่สอดคล้องกัน แต่วิธีแบบจำลองอิสระได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏที่ขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาเศษส่วน (fractional reaction) และ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏที่คำนวณได้จากกรณีไม่ไอโซเทอร์มัล และ ไอโซเทอร์มัล มีความสอดคล้องกัน

Liu and Fan (1999) ศึกษาความร้อนโน้มถ่วงและวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์จลน์ของ *Camellia oleifera* ด้วยวิธี Freeman-Carroll พบว่า อันดับการเกิดปฏิกิริยาที่คำนวณจากความชันของสมการมีความผิดพลาดสูง จึงต้องจัดรูปแบบของสมการใหม่ให้สามารถคำนวณอันดับการเกิดปฏิกิริยาได้จากจุดตัดแกน y ของกราฟเส้นตรง

Carniti and Gervasini (2001) ศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนของพอลิพรอพิลีนที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา (catalyst) silica gel (SiO₂), silica-magnesia (SM), silica-titania (ST), mordenite (MO), silica-alumina (SALA) และ silica-alumina (SAHA) ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 50-600 °C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 3 อัตรา 5, 10 และ 20 °C/min หาค่าพารามิเตอร์จลน์โดยใช้ทฤษฎีของ Freeman - Carroll พบว่า สารเร่งปฏิกิริยา

SAHA สามารถลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และ แฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพอลิพรอพิลีน ได้มากที่สุด โดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เป็น $84 \pm 8 \text{ kJ/mol}$ และมีแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล เป็น $\ln A = 15.9 \pm 2.0 \text{ min}^{-1}$

Wang *et al.* (2003) ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยา (reaction mechanism) ของการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมพอลิพารา-ไดออกซานอน (poly p-dioxanone, PPDO) กับแป้ง โดยวิธีความร้อน ไน้มถ่วง และคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์โดยใช้ทฤษฎี Kissinger พบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบการแพร่ใน 3 มิติ (three-dimensional diffusion) และพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าเท่ากับ 121 kJ/mol

Ramis *et al.* (2004) นำพอลิพรอพิลีนที่เจือสารย่อยสลายทางชีวภาพ แป้ง Mater-Bi AF05H ไปฝังดินที่เวลาแตกต่างกัน 0, 20 วัน, 4, 6 และ 12 เดือน แล้วศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนโดยวิธีความร้อนไน้มถ่วง ทำการทดลองภายใต้ก๊าซ ไนโตรเจน และ ก๊าซออกซิเจน ในช่วงอุณหภูมิ 25-600 °C โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 9 อัตรา 0.5, 0.75, 1.5, 2.5, 5, 10, 15, 25 และ 50 °C/min หาค่าพารามิเตอร์จลน์โดยใช้ทฤษฎีของ Coats-Redfern และหาแบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยกราฟ reduced master curves พบว่า แป้ง Mater-Bi AF05H เป็นสารประกอบที่เพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้แก่พอลิพรอพิลีน และการฝังดินมีผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนของแป้ง แต่ไม่มีผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิพรอพิลีน และ Ethylene vinyl alcohol copolymers ซึ่งเป็นสารประกอบที่อยู่ใน Mater-Bi

Arbelaz *et al.* (2006) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเสถียรภาพทางความร้อน ด้วยวิธีความร้อน ไน้มถ่วง ของพอลิพรอพิลีน เมื่อผสมเส้นใยของต้นแฟลกซ์ (flax fibre) ที่ผ่านกรรมวิธีผสมสาร แอนไฮไดรด์ (anhydride), ไวนิลไตรเมทอโรกซีไซเลน (vinyltrimethoxy silane) และ อัลคาไลเซชัน (alkalization) ทำการคำนวณค่าพารามิเตอร์จลน์ของการย่อยสลายทางความร้อนด้วยวิธี Kissinger และศึกษาการตกผลึกด้วย ชุดวิเคราะห์แคลอรีเมตริแบบส่องกราดอนุพันธ์ (Differential scanning calorimetry, DSC) พบว่า เส้นใยของต้นแฟลกซ์ช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน และอัตราการตกผลึกให้กับพลาสติกพอลิพรอพิลีน

Saha and Ghoshal (2006) ศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนของตัวอย่างขยะพอลิเอทิลีน (waste polyethylene sample) ด้วยวิธีความร้อนไน้มถ่วง ทำการทดลองแบบไม้ออกซิเทอร์มัล ในช่วง

อุณหภูมิ 303 – 873 K ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัว 10, 15, 20 และ 25 K/min และหาค่าพารามิเตอร์จลน์ด้วยแบบจำลองอิสระ 5 แบบจำลอง ได้แก่แบบจำลอง Vyazovkin, Coats-Redfern, Gorbachev, Agrawal & Siva Subramanian และ Cai พบว่าในช่วงต้นของการย่อยสลายของทุกแบบจำลอง พลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นผลมาจากการแตกตัวโดยเร็วและพร้อมกันด้วยกลไกการตัดแบบสุ่ม (random chain scission) ของพันธะอย่างอ่อนในโมเลกุลของพอลิเอทิลีน และเมื่อปฏิกิริยาเศษส่วนมีค่ามาก พลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย และมีค่าคงตัวตลอดจนกระทั่งสิ้นสุดปฏิกิริยาการย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ สอดคล้องกันทุกแบบจำลอง

Saha and Ghoshal (2007) ศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อน แบบไมโอโซเทอร์มัลของพอลิพรอพิลีน (PP) และ พอลิพรอพิลีนที่ผสม สารเร่งปฏิกิริยามีซอพอรัส (mesoporous catalysts) Al-MCM-41 6 อัตราส่วนคือ 7.7, 13.1, 18.5, 21.6, 24.6 และ 32.5 %โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัว 5 อัตราคือ 5, 10, 15, 20 และ 25 K/min พบว่ากราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG curve) และ กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (differential thermogravimetry curve, DTG curve) มีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณ Al-MCM-41 ที่ผสมในพอลิพรอพิลีน โดยพอลิพรอพิลีนมีอุณหภูมิการย่อยสลายสูงสุด T_m สูงกว่า พอลิพรอพิลีนที่ผสม Al-MCM-41 และเมื่อผสม Al-MCM-41 ในอัตราส่วนที่มากขึ้น อุณหภูมิของการย่อยสลายสูงสุดจะลดลงมากขึ้น เมื่อคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏด้วยวิธีแบบจำลองอิสระ พบว่าปริมาณ Al-MCM-41 ที่เหมาะสมที่สุดในการนำมาผสมกับพอลิพรอพิลีนคือ 18.5 %โดยน้ำหนัก

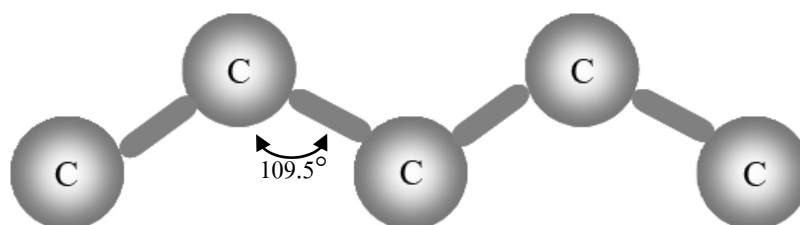
Jankovic (2008) ศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนแบบไมโอโซเทอร์มัลของโพแทสเซียมเมตาไบซัลไฟท์ (potassium metabisulfite) ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง และคำนวณค่าพารามิเตอร์จลน์ของการย่อยสลายด้วยความร้อน ด้วยวิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน ได้แก่ แบบจำลอง Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose และ Flynn-Wall-Ozawa แล้วเปรียบเทียบค่าพารามิเตอร์จลน์ที่คำนวณได้จากแบบจำลองทั้ง 3 กับ ค่าพารามิเตอร์จลน์ที่คำนวณได้จากวิธีแบบจำลองอิสระ คือแบบจำลอง Vyazovkin ซึ่งเป็นแบบจำลองที่มีประสิทธิภาพสูงในคำนวณค่าพารามิเตอร์จลน์ พบว่าแบบจำลอง Friedman ให้ค่าพารามิเตอร์จลน์ที่ใกล้เคียงกับแบบจำลอง Vyazovkin มากที่สุด

พอลิเมอร์

พอลิเมอร์เป็นวัสดุโมเลกุล ประกอบด้วยโซ่ยาวของมอนอเมอร์ (monomer) หรือเมอร์ (mer) หลายๆเมอร์มาต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ (covalent bond) เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ พอลิเมอร์ที่พบในสัตว์และพืช เช่น โปรตีน เอนไซม์ (enzymes) เซลลูโลส (cellulose) เป็นต้น ซึ่งอยู่ในไม้ ลำต้น ขนแกะ หนังสือ และผ้าไหม ฯลฯ ปัจจุบันมีการสังเคราะห์วัสดุพอลิเมอร์มาใช้งาน เช่น พลาสติกและใยผ้า วัสดุพอลิเมอร์แบ่งเป็น พอลิเมอร์อนินทรีย์ (inorganic polymer) ซึ่งไม่ได้ประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอน เช่น ซิลิเกต (silicate) หรือซิลิโคน (silicone) ฯลฯ และ พอลิเมอร์อินทรีย์ (organic polymer) ซึ่งประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอน เช่น พลาสติก (plastic) และ อีลาสโตเมอร์ (elastomer)

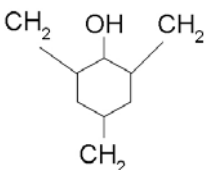
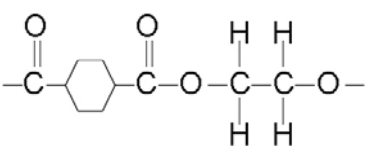
พอลิเมอร์อินทรีย์

พอลิเมอร์อินทรีย์ส่วนใหญ่ประกอบด้วยอะตอมไฮโดรเจนและอะตอมคาร์บอน โดยอะตอมคาร์บอนอยู่ที่แกนกลางคล้ายกับเป็นกระดูกสันหลัง อะตอมคาร์บอน C^6 มีโครงสร้างอิเล็กตรอน (electron configuration) เป็น $1S^22S^22P^2$ เมื่ออิเล็กตรอนไฮบริด (hybrid) เป็น $1S^22S^12P^3$ ในรูป เททราฮีดรอน (tetrahedron) ทำให้เกิดพันธะโคเวเลนต์ ที่แข็งแรงกับอะตอมอื่น ได้มุมพันธะระหว่างอะตอมคาร์บอนเท่ากับ 109.5° ดังภาพที่ 1 ถ้าอะตอมกลุ่มข้างเป็นอะตอมไฮโดรเจนจะได้ พอลิเอทิลีน (PE) ถ้าอะตอมกลุ่มข้างเป็นอะตอมไฮโดรเจนสลับกับกลุ่มเมทิล (methyl group) CH_3 จะได้พอลิพรอพิลีน (PP) ซึ่งสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ขึ้นกับอะตอมหรืออะตอมกลุ่มข้างดังตารางที่ 1



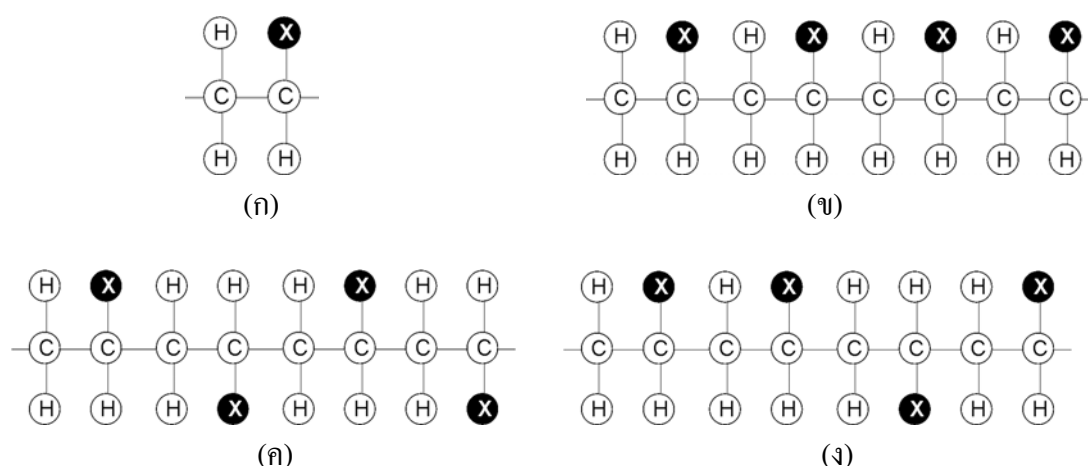
ภาพที่ 1 อะตอมคาร์บอนในโซ่พอลิเมอร์

ตารางที่ 1 โครงสร้างเมอร์ อุณหภูมิหลอมเหลว T_m อุณหภูมิทรานซิชันแก้ว T_g และการใช้งาน
ของพอลิเมอร์บางชนิด

พอลิเมอร์	โครงสร้างเมอร์	$T_m (^{\circ}\text{C})$	$T_g (^{\circ}\text{C})$	การใช้งาน
พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	98-115	-110	ถุงเย็น ขวด พลาสติก
พอลิพรอพิลีน (polypropylene, PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	168-175	-20	ถุงร้อน ขวดน้ำ
ฟีนอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ (phenol-formaldehyde)		200	-	ภาชนะใส่ โทรศัพท์
พอลิเอทิลีน-เทเรฟทา แลต (polyethylene terephthalate, PET)		245-265	73-80	ภาชนะพอลิ เอสเตอร์ (polyester) ไบพัตลม
พอลิเมทิลเพนทีน (polymethylpentene, PMP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	230-250	30	บีกเกอร์ อุปกรณ์ ทาง การแพทย์

พอลิเมอร์อินทรีย์มีโครงสร้างโมเลกุลแบ่งตามลักษณะต่างๆ ดังนี้

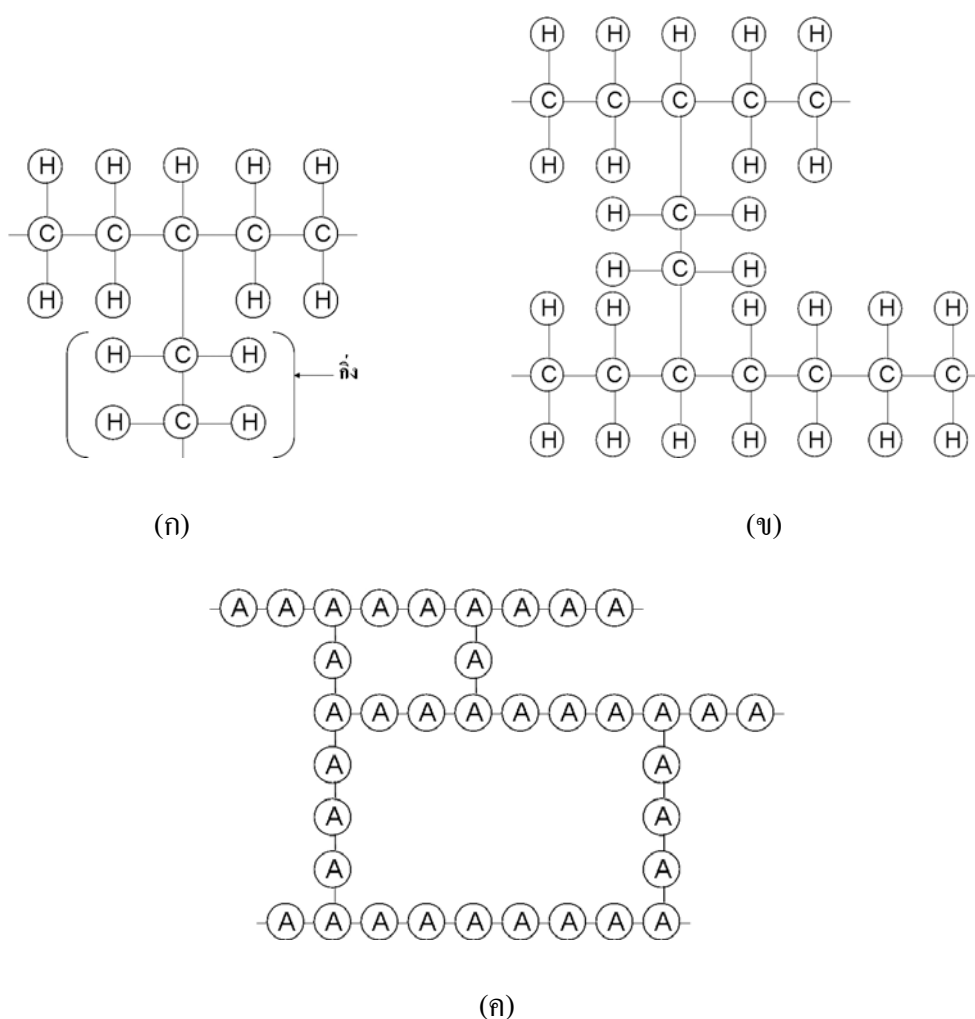
1. พอลิเมอร์เชิงเส้น (linear polymer) เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ ดังภาพที่ 2 (ก) ชนิดเดียวกันต่อกันเป็นโซ่ยาว โดย X เป็นอะตอมกลุ่มข้าง เช่น H, Cl หรือกลุ่มเมทิล ($-CH_3$) พอลิเมอร์เชิงเส้นจะมีโซ่พอลิเมอร์เรียงชิดกันมาก จึงมีความหนาแน่น และจุดหลอมเหลวสูง มีความแข็งแรงและเหนียวกว่าโครงสร้างอื่นๆ พอลิเมอร์ที่มีมอนอเมอร์ต่อกันอย่างเป็นระเบียบ และอะตอมกลุ่มข้าง X อยู่ด้านเดียวกันตลอดทั้งโซ่ ดังภาพที่ 2 (ข) เรียกว่า ไอโซแทกติก (isotactic) พอลิเมอร์ที่มีมอนอเมอร์ต่อสลับด้านกันอย่างเป็นระเบียบ ดังภาพที่ 2 (ค) เรียกว่า ซินดีโอแทกติก (syndiotactic) โดยพอลิเมอร์ทั้งสองแบบนี้จะตกผลึกได้ง่าย พอลิเมอร์ที่มีมอนอเมอร์ต่อสลับด้านกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ดังภาพที่ 2 (ง) เรียกว่า อะแทกติก (atactic) ทำให้พอลิเมอร์มีโครงสร้างไม่อัดแน่น มีความแข็งแรงน้อยกว่า และตกผลึกได้ยาก



ภาพที่ 2 โซ่พอลิเมอร์แสดง (ก) หน่วยเมอร์ (ข) ไอโซแทกติก (ค) ซินดีโอแทกติก (ง) อะแทกติก

2. พอลิเมอร์เชิงสาขา (branched polymer) เป็นพอลิเมอร์ที่แตกสาขาทางด้านข้างของโซ่ ดังภาพที่ 3 (ก) เกิดจากอะตอมกลุ่มข้างของโซ่ทำปฏิกิริยากับเมอร์อื่นในระหว่างการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (polymerization) จึงแตกสาขาทางด้านข้างของโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งโครงสร้างที่ได้มีลักษณะคล้ายกิ่งก้าน เมื่อปริมาณสาขาเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของพอลิเมอร์จะลดลง สาขาที่แตกออกจากพอลิเมอร์ของโซ่หลักทำให้ไม่สามารถจัดเรียงโซ่พอลิเมอร์ให้ชิดกันได้มาก พอลิเมอร์เชิงสาขามีความหนาแน่นและจุดหลอมเหลวต่ำ ยืดหยุ่นได้น้อย ความเหนียวต่ำ โครงสร้างเปลี่ยนรูปได้ง่าย เมื่ออุณหภูมิร้อนขึ้นพอลิเมอร์จะอ่อนตัว และเมื่ออุณหภูมิลดลง พอลิเมอร์จะแข็งตัว

3. พอลิเมอร์เชิงครอสลิงค์ (crosslinked polymer) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งมีพันธะโควาเลนต์เชื่อมโยงระหว่างโซ่โมเลกุล ซึ่งเรียกว่าครอสลิงค์ ดังภาพที่ 3 (ข) พอลิเมอร์ชนิดนี้มีความแข็งแรงและเปราะหักง่าย ถ้าโซ่โมเลกุลหลายๆ โซ่ ที่มีครอสลิงค์มาต่อกัน จะได้โครงสร้างแบบครอสลิงค์ ถ้าพอลิเมอร์มีโครงสร้างแบบครอสลิงค์ในปริมาณมากจะได้พอลิเมอร์เชิงเครือข่าย (network polymer) ดังภาพที่ 3 (ค) ซึ่งมีสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนที่ดีขึ้น เช่น มีความแข็งแรง และสภาพต้านทานความร้อนมากขึ้น



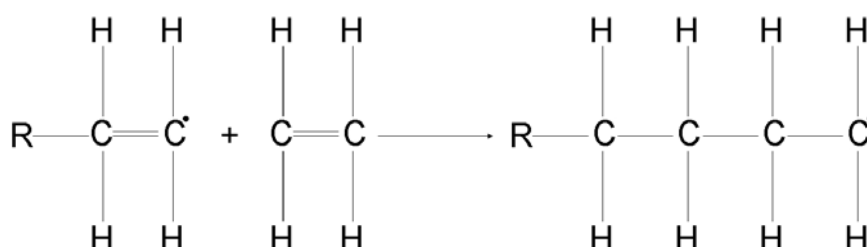
ภาพที่ 3 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ (ก) เชิงสาขา (ข) ครอสลิงค์ (ค) เชิงเครือข่าย โดย A แทนหน่วยเมอร์

การสังเคราะห์พอลิเมอร์

การสังเคราะห์พอลิเมอร์ทำได้โดยใช้กระบวนการทางความร้อนที่ทำให้เกิดโซ่โมเลกุลที่ยาว เช่น กระบวนการสังเคราะห์แบบเติบโตของโซ่ (Chain – growth polymerization) โดยการต่อ โมโนเมอร์ ให้เป็นโซ่ยาวด้วยพันธะโคเวเลนต์ ซึ่งแบ่งกระบวนการสังเคราะห์ได้เป็น 3 ขั้นตอนคือ

1. ขั้นตอนเริ่มต้น (initiation) เป็นการทำให้เกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นโดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา

2. ขั้นตอนการแผ่ออก (propagation) เป็นการทำให้เกิดโซ่พอลิเมอร์ โดยการนำโมโนเมอร์เข้าไปต่อกันอย่างต่อเนื่องเป็นหน่วยที่ใหญ่ขึ้น ดังภาพที่ 4 หัวหรือท้ายของโมเลกุลจะมีอิเล็กตรอนขาดคู่ เรียกว่าอิเล็กตรอนอิสระ (free electron) หรือ อนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งสามารถเกิดพันธะโคเวเลนต์กับโมเลกุลอื่นที่มีอิเล็กตรอนขาดคู่เช่นเดียวกัน กระบวนการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปอย่างต่อเนื่อง ทำให้ โซ่พอลิเมอร์ ยาวขึ้น และพลังงานของระบบต่ำลง นั่นคือ พลังงานรวมของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะต่ำกว่าผลรวมของพลังงานของโมโนเมอร์ที่ทำให้เกิดพอลิเมอร์

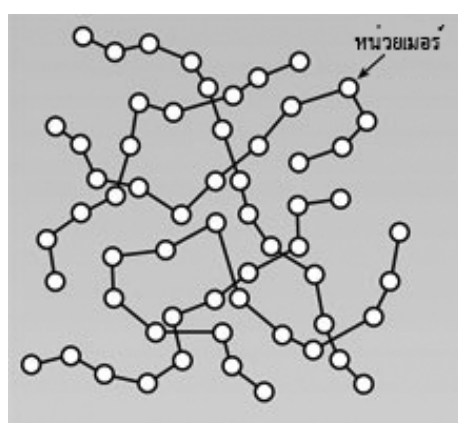


ภาพที่ 4 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเติบโตของโซ่ โดย R เป็นสารเร่ง และ • เป็น อนุมูลอิสระ

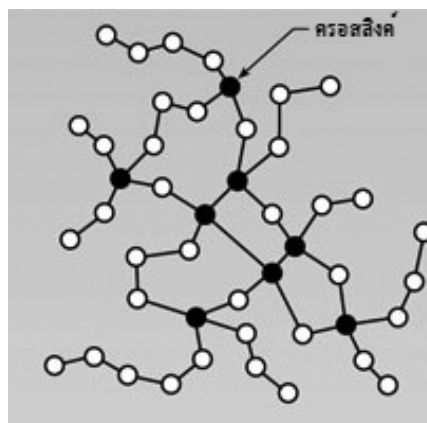
3. ขั้นตอนสิ้นสุด (termination) เป็นการทำให้สิ้นสุดกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยการเติมสารสิ้นสุด (terminator) เช่น สารเจือปน (impurities) หรือให้โซ่อนุมูลอิสระสองโซ่มาต่อรวมกัน เพื่อให้หยุดการเกิดอนุมูลอิสระ

พลาสติกที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบเติมโตของโซ่ เรียกว่า เทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) ซึ่งเป็นพลาสติกที่มีโครงสร้างเป็นโซ่ยาวที่พันไปมา โดยไม่มีพันธะเชื่อมโยงกันระหว่างโซ่โมเลกุล ดังภาพที่ 5 (ก) ที่อุณหภูมิห้อง เทอร์โมพลาสติกมีสถานะเป็นของแข็งที่มีความยืดหยุ่น มีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ไม่สูง ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) และสามารถขึ้นรูปได้ด้วยความร้อน เมื่อปล่อยให้เย็นลงจะแข็งตัว และมีโครงสร้างเมอร์เหมือนเดิม จึงสามารถนำพลาสติกเหล่านี้มารีไซเคิล (recycle) ได้ โดยมีสมบัติทางกายภาพเปลี่ยนไปจากเดิมเล็กน้อย ตัวอย่างของเทอร์โมพลาสติก ได้แก่ พอลิเอทิลีน (PE) พอลิพรอพิลีน (PP) และ พอลิเอทิลีน-เทเรฟทาเลต (PET) เป็นต้น

การสังเคราะห์พอลิเมอร์อีกวิธีหนึ่งเป็นกระบวนการสังเคราะห์แบบการกลั่น (condensation polymerization) พลาสติกที่ได้จากกระบวนการแบบนี้เรียกว่า เทอร์โมเซตติง (thermosetting) ซึ่งเป็นพลาสติกที่มีครอสลิงค์ หรือมีพันธะเชื่อมโยงระหว่างโซ่โมเลกุล ทำให้พลาสติกมีโครงสร้างแบบครอสลิงค์ ดังภาพที่ 5 (ข) เทอร์โมเซตติงมีความแข็ง แต่เปราะกว่าเทอร์โมพลาสติก เมื่อทำให้หลอมเหลวด้วยความร้อน เทอร์โมเซตติงจะมีลักษณะเป็นของเหลวหนืด และครอสลิงค์จะแตกออก เมื่อนำมารีไซเคิล จะไม่สามารถนำมาขึ้นรูปให้มีสมบัติเหมือนเดิมได้ ตัวอย่างของพลาสติกเทอร์โมเซตติง ได้แก่ เมลามีน-ฟอร์มาลดีไฮด์ (melamine-formaldehyde), ฟีนอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ (phenol-formaldehyde) อีพ็อกซี (epoxy) พอลิเอสเตอร์ (polyester) และ พอลิยูรีเทน (polyurethane) เป็นต้น



(ก)

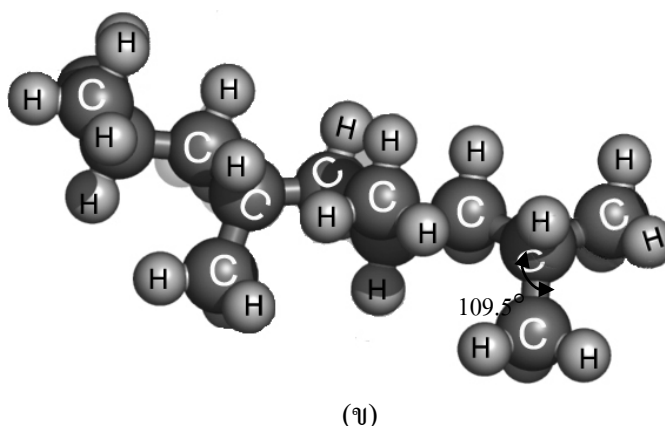
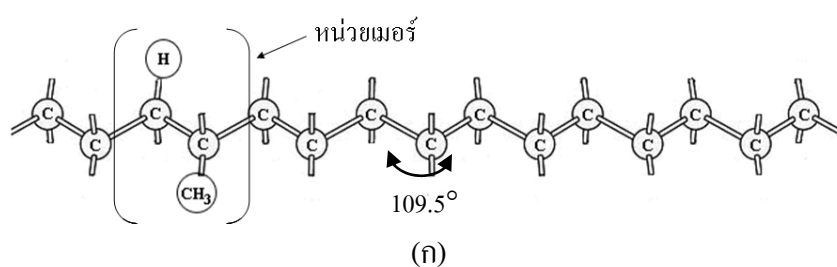


(ข)

ภาพที่ 5 ลักษณะของโซ่โมเลกุลใน (ก) เทอร์โมพลาสติก (ข) เทอร์โมเซตติง

พอลิพรอพิลีน

พอลิพรอพิลีน เป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติก ประกอบด้วยหน่วยเมอร์ของ $-C_3H_6-$ ต่อกันเป็นสายโซ่โมเลกุล มีโครงสร้างโมเลกุลดังภาพที่ 6 พอลิพรอพิลีนมีสมบัติทั่วไป คือ มีผิวแข็ง มีสีขาวขุ่น ทนทานต่อการขีดข่วน ไม่เสียรูปทรงง่าย มีความทนทานและทึบแสงกว่าพอลิเอทิลีน มีความลื่นมันในตัว มีความยืดหยุ่น ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส ไม่ติดแม่พิมพ์ เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีแม้ที่อุณหภูมิสูง ทนทานต่อสารเคมีส่วนมาก แต่สารเคมีบางชนิดอาจทำให้พองตัวหรืออ่อนนุ่มได้ มีความเหนียวที่อุณหภูมิตั้งแต่ 40°C ถึง 10°C แต่ที่ 0°C จะเปราะ มีความต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซได้ดี ทนความร้อนได้ดี สามารถทนที่อุณหภูมิสูง (100°C) ได้ จึงใช้เป็นภาชนะใส่สารที่ต้องการฆ่าเชื้อ (sterilization) และ ผสมสีได้ง่ายทั้งลักษณะโปร่งแสงและทึบแสง สามารถลอยน้ำได้ มีอุณหภูมิหลอมเหลวระหว่าง $168 - 175^{\circ}\text{C}$ เมื่ออยู่ในรูปอสัณฐาน (amorphous) มีความหนาแน่นในช่วง $0.855 - 0.905 \text{ g/cm}^3$ เมื่อเป็นผลึกมีความหนาแน่น 0.946 g/cm^3 สามารถทำให้เป็นผลึกประมาณ 50 – 60 %



ภาพที่ 6 (ก) โซ่โมเลกุล (ข) โครงสร้างโมเลกุล ของพอลิพรอพิลีนมีอะตอมคาร์บอนอยู่ที่
แกนกลาง

การนำพอลิพรอพิลีนมาใช้งาน เช่น ใช้ทำบานพับประตู กล่องเครื่องมือ กระเป๋ ปกแฟ้ม เอกสาร กล่องและตลับเครื่องสำอาง เครื่องใช้ในครัวเรือน กล่องบรรจุอาหาร อุปกรณ์ของรถยนต์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ วัสดุบรรจุภัณฑ์ในอุตสาหกรรม อุปกรณ์ทางการแพทย์ ขวดใส่สารเคมี กระป๋องน้ำมันเครื่อง กระสอบข้าว และถุงบรรจุปุ๋ย

ฟิลเลอร์

ปัจจุบันนี้ มีการผสมสารฟิลเลอร์ (filler) หรือสารเติมแต่งที่เหมาะสม ในพลาสติกชนิดต่างๆ เพื่อเป็นการปรับปรุงสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และเพื่อลดต้นทุนการผลิตพลาสติก การใช้สารฟิลเลอร์จำเป็นที่จะต้องคำนึงถึงสมบัติต่างๆของสารผสม เช่น การกระจายตัวของสารฟิลเลอร์ในเนื้อพลาสติก การขัดสีของสารกับเครื่องมือ สารที่นิยมนำมาเป็นฟิลเลอร์ ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เนื่องจากเป็นฟิลเลอร์ที่มีราคาถูก มีความขาว และมีหลายขนาด

แคลเซียมคาร์บอเนตมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว ไม่ละลายน้ำ มีความหนาแน่น 2.8 g/cm^3 มีอุณหภูมิหลอมเหลวประมาณ 825°C สามารถจำแนกได้เป็น 2 ชนิด คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากธรรมชาติ ได้แก่ เปลือกหอย โครงกระดูกสัตว์ หินอ่อน หินปูน และหินปะการัง และ แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยกระบวนการตกตะกอนหรือที่เรียกกันทั่วไปว่า Calcium Carbonate Precipitate CCP ได้จากกระบวนการผลิตหลายๆวิธี เช่น การนำปูนขาว (lime, Ca(OH)_2) ไปตกตะกอนด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ฯลฯ

แคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากการสังเคราะห์มีข้อดี คือ มีความบริสุทธิ์มากกว่า มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า และสามารถสังเคราะห์ให้มีขนาดของอนุภาคที่แตกต่างกัน จึงเป็นฟิลเลอร์ที่นิยมใช้มากที่สุด ในอุตสาหกรรมพลาสติก และยาง

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์

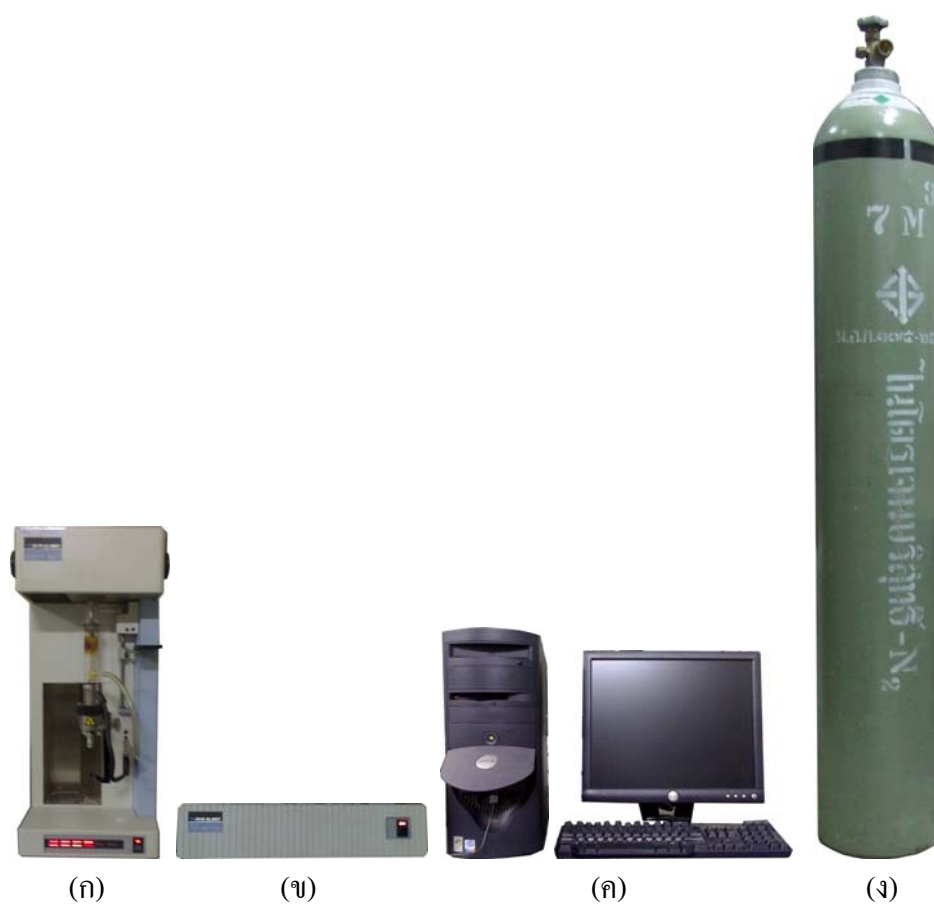
เมื่อพอลิเมอร์ได้รับความร้อน จะทำให้สมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงไป เช่น เปลี่ยนจากสถานะของแข็งไปเป็นของเหลว ฯลฯ อุปกรณ์ที่ใช้วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ มีหลายชนิด เช่น ชุดวิเคราะห์แคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ (DSC) และชุดวิเคราะห์ความร้อนอนุพันธ์ (Differential Thermal Analysis, DTA) ซึ่งชุดวิเคราะห์ทั้ง 2 ชนิดนี้ ใช้วิเคราะห์ อุณหภูมิหลอมเหลว เอนทาลปี (enthalpy) หรือความร้อนของการหลอม (heat of fusion) และความจุความร้อน (heat capacity, C_p) ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ และชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง (TGA) ใช้วิเคราะห์การย่อยสลายของพอลิเมอร์ โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงมวลที่อุณหภูมิต่างๆ ของพอลิเมอร์ เป็นต้น

ชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

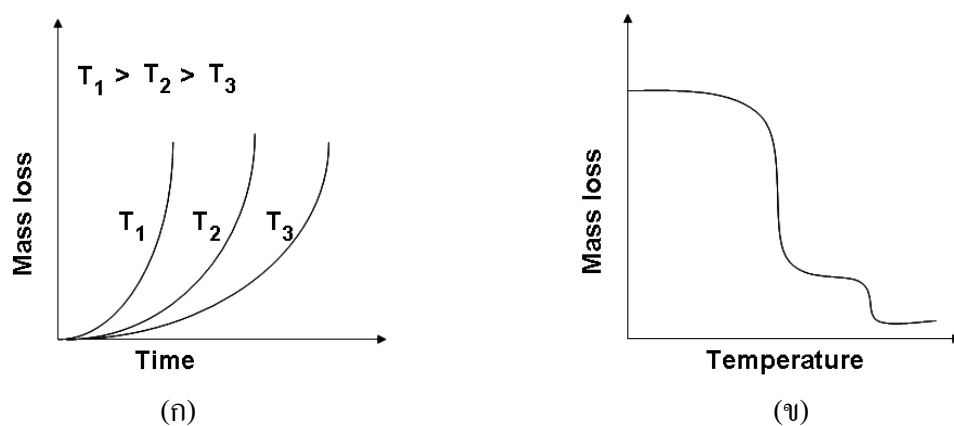
ชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง ประกอบด้วย เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง TGA เครื่องคอมพิวเตอร์ เครื่องควบคุมการวิเคราะห์ความร้อน (Thermal Analysis Controller, TAC) ก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99% ดังภาพที่ 7 ชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงใช้ศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของพอลิเมอร์ ซึ่งทำได้ 2 วิธี คือ วิธีไอโซเทอร์มัล และ วิธีไมไอโซเทอร์มัล

วิธีไอโซเทอร์มัล โดยให้สารตัวอย่างมีอุณหภูมิคงตัวในขณะที่ทำการทดลอง และศึกษาการเปลี่ยนแปลงของมวลเทียบกับเวลา จะได้กราฟ TGA ของความสัมพันธ์ระหว่างมวลกับเวลา (m, t) ดังภาพที่ 8 (ก) เรียกว่ากราฟความร้อนโน้มถ่วง (thermogravimetry curve หรือ TG curve)

วิธีไมไอโซเทอร์มัล โดยให้สารตัวอย่างมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัวในขณะที่ทำการทดลอง และศึกษาการเปลี่ยนแปลงของมวลเทียบกับอุณหภูมิ จะได้กราฟ TGA ของความสัมพันธ์ระหว่างมวลกับอุณหภูมิ (m, T) ดังภาพที่ 8 (ข)



ภาพที่ 7 ชุดวิเคราะห์ความร้อนไอน้ำถ่วง (ก) เครื่องวิเคราะห์ความร้อนไอน้ำถ่วง และ (ข) เครื่องควบคุมการวิเคราะห์ความร้อน (ค) เครื่องคอมพิวเตอร์ และ (ง) ถังบรรจุก๊าซไนโตรเจน



ภาพที่ 8 กราฟความร้อนไอน้ำถ่วงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมวลกับ (ก) เวลาโดยวิธีไอโซเทอร์มัล (ข) อุณหภูมิโดยวิธีไม้อิโซเทอร์มัล

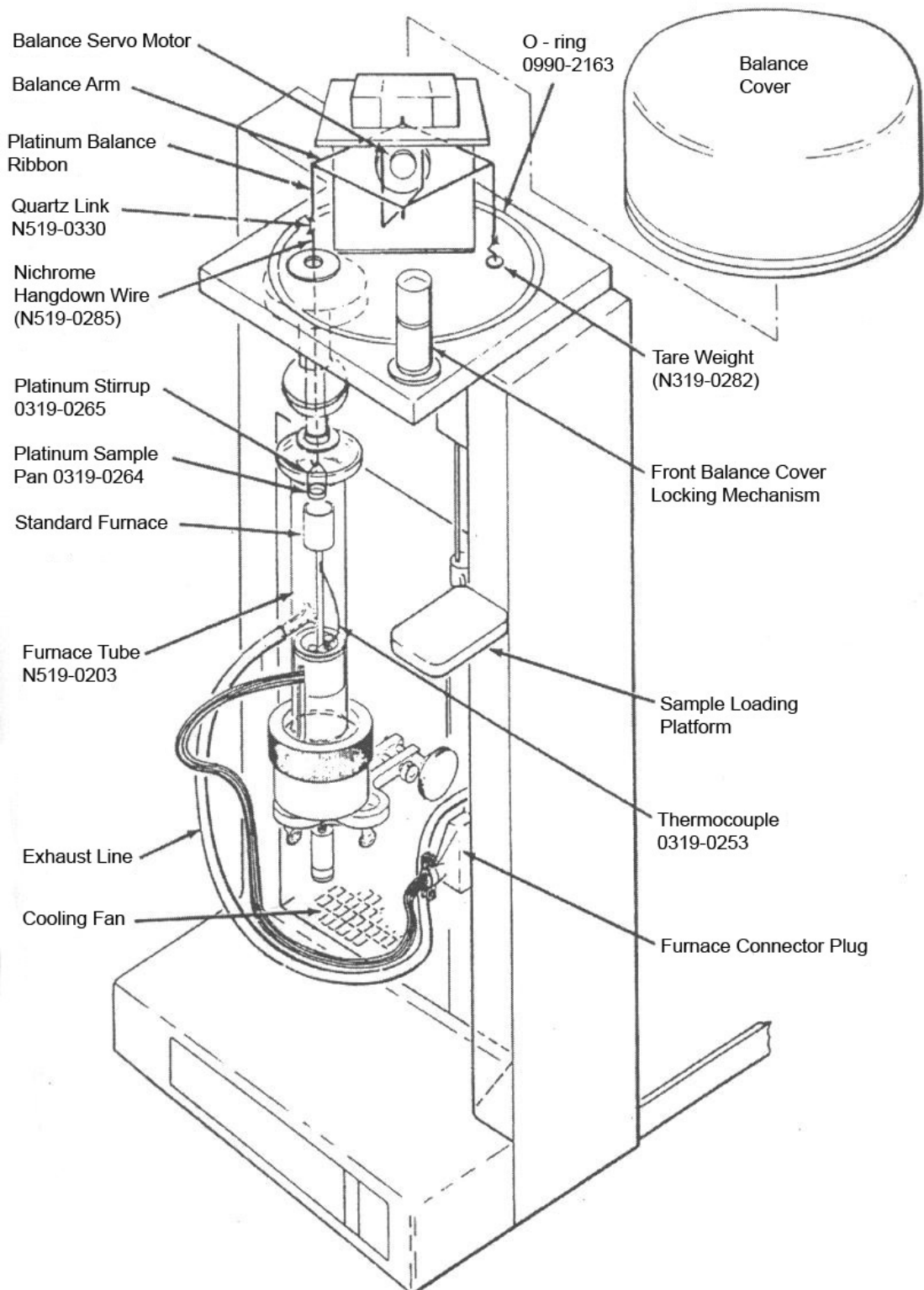
เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง ดังภาพที่ 9 ประกอบด้วย

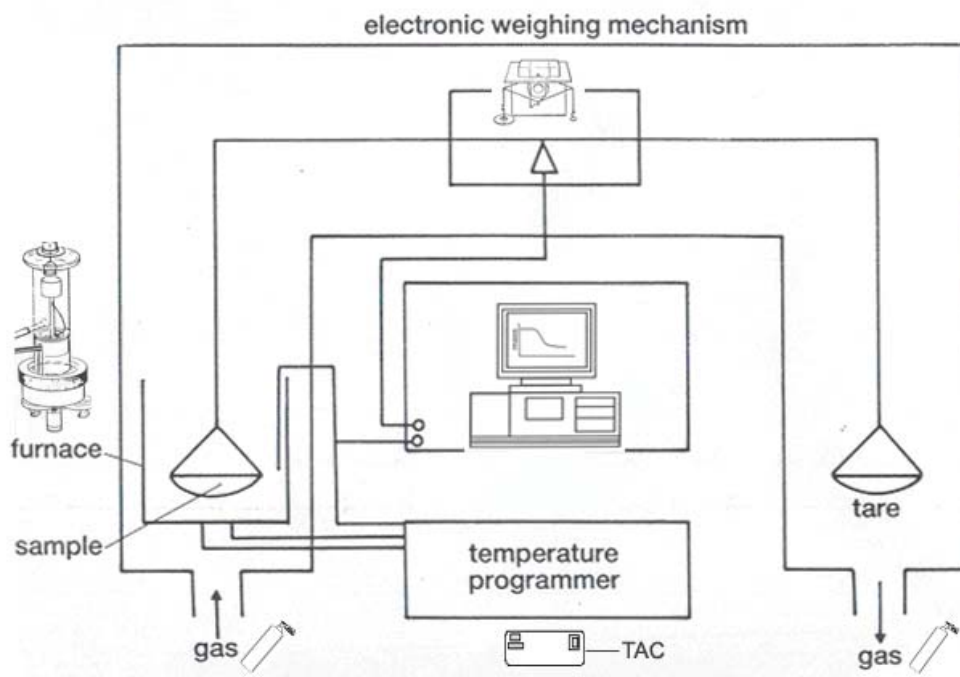
1. เตามาตรฐาน (standard furnace) สามารถปรับเปลี่ยนอุณหภูมิภายในเตาได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิสูงสุดประมาณ 1000°C มีการระบายความร้อนของเตาด้วยพัดลมเป่าเย็น (cooling fan) เพื่อทำให้บริเวณรอบเตามีอุณหภูมิเย็นลง
2. แขนเครื่องชั่ง (balance arm) สำหรับชั่งมวลของสารตัวอย่างเทียบกับมวลของสารมาตรฐาน ซึ่งมีมวลเท่ากับ 100 mg
3. กะทะ (pan) ทำจากแพลตตินัม ซึ่งทนความร้อนได้สูง สำหรับใส่สารตัวอย่าง
4. เทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิของสารตัวอย่าง

หลักการทำงานของชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

เมื่อให้ข้อมูลและคำสั่งผ่านโปรแกรมควบคุมในเครื่องคอมพิวเตอร์ เครื่องคอมพิวเตอร์จะส่งคำสั่งไปสู่เตาของเครื่อง TGA ดังภาพที่ 10 ซึ่งเตาจะปรับเปลี่ยนอุณหภูมิภายในเตาตามคำสั่ง โดยเตาจะร้อนขึ้นหรือรักษาอุณหภูมิให้คงตัว เพื่อให้ทำให้อุณหภูมิของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นหรือคงตัว เทอร์โมคัปเปิลที่ติดตั้งอยู่ที่เตาจะทำการตรวจสอบอุณหภูมิของสารตัวอย่าง ซึ่งในที่นี้จะประมาณว่าอุณหภูมิของเตากับของสารตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกัน จากนั้นจะส่งข้อมูลไปยังเครื่องคอมพิวเตอร์ ซึ่งแสดงผลออกมาในรูปแบบกราฟ TG ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมวลของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไปเทียบกับ เวลา (วิธีไอโซเทอร์มัล) หรือ อุณหภูมิ (วิธีไมไอโซเทอร์มัล)



ภาพที่ 9 ส่วนประกอบภายในเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง



ภาพที่ 10 แผนภาพการเชื่อมต่ออุปกรณ์ในชุด TGA

การปรับเทียบมาตรฐานของเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

การปรับเทียบมาตรฐาน (calibration) ของเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงจะต้องทำเมื่อเริ่มใช้เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่มีความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด หรือเมื่อมีการเปลี่ยนช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ มีการเปลี่ยนชนิดของก๊าซ มีการเปลี่ยนอัตรา การไหลของก๊าซ มีการเปลี่ยนเตาใหม่ มีการเปลี่ยนเทอร์โมคัปเปิล หรือเปลี่ยนตำแหน่ง เทอร์โมคัปเปิล มีการเคลื่อนย้ายเครื่อง TGA หรือ ไม่ได้มีการใช้เครื่องเป็นเวลานาน

การปรับเทียบมาตรฐานของเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงมี 3 ขั้นตอน คือ การปรับเทียบมาตรฐานน้ำหนัก (weight calibration), การปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ (temperature calibration) และ การปรับเทียบมาตรฐานเตา (furnace calibration)

การปรับเทียบมาตรฐานน้ำหนัก

การปรับเทียบมาตรฐานน้ำหนัก เป็นการปรับน้ำหนักที่ชั่งได้ของเครื่องชั่งในเครื่องวิเคราะห์ ความร้อนโน้มถ่วงให้มีความถูกต้อง โดยใช้สารอ้างอิง ที่มีน้ำหนักมาตรฐาน 100 mg เครื่องคอมพิวเตอร์จะบันทึกน้ำหนักของสารอ้างอิงมาตรฐานที่ชั่งได้ เพื่อนำไปเปรียบเทียบกับน้ำหนักที่แท้จริงของสารอ้างอิงซึ่งมีน้ำหนักมาตรฐาน 100 mg และเมื่อทำการปรับความคลาดเคลื่อนของเครื่องชั่งให้มีความถูกต้อง แล้วนำค่าที่ได้ไปใช้เป็นค่ามาตรฐานในการวิเคราะห์

การปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ

การปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ เป็นการปรับอุณหภูมิในช่วงที่ต้องการศึกษาให้กับเทอร์โมคัปเปิลของเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง โดยใช้สารอ้างอิงมาตรฐานที่มีความบริสุทธิ์และมีอุณหภูมิคูรี (curie temperature) อยู่ในช่วงอุณหภูมิที่จะทำการวิเคราะห์ข้อมูล ซึ่งอุณหภูมิคูรีคืออุณหภูมิที่วัสดุหมดสภาพความเป็นแม่เหล็ก เช่น ถ้าต้องการวิเคราะห์ข้อมูลของสารตัวอย่างที่มีการย่อยสลายแบบ 2 ขั้นตอนที่อุณหภูมิประมาณ 500 °C และ 800 °C ต้องใช้เพอร์คัลลอย (perkalloy) และ เหล็ก ซึ่งมีอุณหภูมิคูรีเท่ากับ 596 °C และ 780 °C เป็นสารอ้างอิงมาตรฐาน เพื่อใช้เป็นค่ามาตรฐานอุณหภูมิ โดยเครื่องจะบันทึกค่าอุณหภูมิคูรีของสารมาตรฐานที่เครื่องอ่านได้ และปรับความคลาดเคลื่อนของอุณหภูมิ ให้เป็นอุณหภูมิคูรีที่แท้จริงของสารมาตรฐาน ตารางที่ 2 แสดงค่าอุณหภูมิคูรีของสารอ้างอิงมาตรฐานบางชนิด โดยจำเป็นต้องปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ ก่อนการปรับเทียบมาตรฐานเตา

ตารางที่ 2 อุณหภูมิคูรีของสารอ้างอิงมาตรฐานบางชนิด

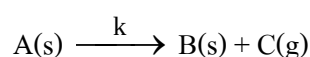
สารอ้างอิงมาตรฐาน	อุณหภูมิคูรี (°C)
อลูเมล (Alumel)	154.2
นิเกิล (Nickel)	355.3
เพอร์คัลลอย (Perkalloy)	596.0
เหล็ก (Iron)	780.0
ไฮเซท-50 (Hisat-50)	1000.0

การปรับเทียบมาตรฐานเตา

การปรับเทียบมาตรฐานเตาเป็นการปรับอุณหภูมิที่เตาซึ่งคอมพิวเตอร์อ่านค่าได้จากเทอร์โมคัปเปิล ให้สอดคล้องกับอุณหภูมิที่ผู้ทดลองโปรแกรมเข้าไปในคอมพิวเตอร์ โดยการกำหนดช่วงอุณหภูมิมากที่สุดที่จะใช้ในการวิเคราะห์ข้อมูลให้กับเตา ซึ่งเครื่องคอมพิวเตอร์จะบันทึกช่วงอุณหภูมิดังกล่าวไว้ แล้วนำช่วงอุณหภูมิมาตรฐานของเตาไปใช้ในการวิเคราะห์ต่อไป

การศึกษาพารามิเตอร์จลน์ของการย่อยสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์

เมื่อใส่พอลิเมอร์ A(s) ในชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง แล้วทำให้อุณหภูมิร้อนขึ้นจนกระทั่งพอลิเมอร์เริ่มย่อยสลาย จะได้ปฏิกิริยาการย่อยสลายเป็นปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous reaction) ดังนี้



โดย A (s) คือ พอลิเมอร์ตั้งต้นของแข็งที่ทำปฏิกิริยา (reactant)

B (s) และ C (g) คือ ผลิตภัณฑ์ (product) ของแข็งและก๊าซ ที่ได้จากปฏิกิริยาการย่อยสลายของพอลิเมอร์ตั้งต้น

และ k คือ ค่าคงตัวอัตรา (rate constant)

ในกรณีการย่อยสลายด้วยความร้อน จะได้อัตรา (rate) ของปฏิกิริยาของแข็ง (solid reaction)

$\frac{d\alpha}{dt}$ ตามสมการ

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

โดย $f(\alpha)$ คือ แบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยความร้อนในรูปอนุพันธ์

และ α คือ ปฏิกิริยาเศษส่วน หรือ คอนเวอร์ชัน ซึ่ง

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f} \quad (2)$$

โดย W_o, W และ W_f คือ น้ำหนักตั้งต้น, น้ำหนักที่อุณหภูมิ T หรือ เวลา t ใดๆ และ น้ำหนักสุดท้ายเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ของพอลิเมอร์ ตั้งต้น ตามลำดับ

ค่าคงตัวอัตรา k เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ดังนี้

$$k = A \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (3)$$

โดย A คือ แฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล

E คือ พลังงานก่อกัมมันต์

และ R คือ ค่าคงตัวของก๊าซ (gas constant) มีค่าเท่ากับ $8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

เมื่อแทน สมการ (3) ลงในสมการ (1) จะได้อัตราของปฏิกิริยาของแข็ง เป็นดังสมการ

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) f(\alpha) \quad (4)$$

จากกฎลูกโซ่ (chain rule) สามารถแปลงอัตราของปฏิกิริยาของแข็งจากสมการ (4) เป็น อนุพันธ์ของคอนเวอร์ชัน (α) เทียบกับอุณหภูมิได้ดังนี้

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \left(\frac{dt}{dT} \right) \quad (5)$$

แทนสมการ (4) ในสมการ (5) จะได้

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) f(\alpha) \quad (6)$$

โดยอัตราการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ $\beta = \frac{dT}{dt}$ มีหน่วยเป็น K/min

จัดรูป สมการ (6) ใหม่และอินทิเกรต จะได้

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^\alpha \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

โดย $g(\alpha)$ เป็น แบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยความร้อนในรูปอินทิกรัล (integral)

เมื่อกำหนดให้ $x = E / RT$ จะได้สมการ (7) เป็น

$$g(\alpha) = \frac{AE}{R\beta} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{R\beta} p(x) \quad (8)$$

โดย
$$p(x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (9)$$

แบบจำลองปฏิกิริยา $g(\alpha)$ สามารถคำนวณได้จากสมการ (7) และ (8) โดยใช้คอมพิวเตอร์

ค่าพารามิเตอร์จลน์ของการย่อยสลายด้วยความร้อน E , $\ln A$ และ n สามารถคำนวณได้จากสมการ (6) โดยใช้วิธี พิธแบบจำลอง และ แบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน ซึ่งมีแบบจำลองจำนวนมาก แต่ในวิทยานิพนธ์นี้จะใช้ แบบจำลอง Modified Freeman and Carroll (FC) ซึ่งเป็นวิธี พิธแบบจำลอง คำนวณค่าพารามิเตอร์จลน์ และ ใช้ แบบจำลอง Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) แบบจำลอง Flynn-Wall-Ozawa (FWO) และ แบบจำลอง Friedman (FR) ซึ่งเป็น แบบจำลองอิสระ ไอโซคอนเวอร์ชัน ในการคำนวณค่า พลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ E_α และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อน เอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน

แบบจำลอง Modified Freeman and Carroll

แบบจำลอง Modified Freeman and Carroll (FC) เป็นวิธีการคำนวณค่าพารามิเตอร์จลน์ของการย่อยสลายด้วยความร้อน โดยวิธีพิธแบบจำลอง ซึ่งต้องเลือกแบบจำลองปฏิกิริยาจากตารางที่ 3 ที่เหมาะสมกับผลการทดลอง ตารางที่ 3 แสดงแบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยความ

ร้อนในรูปอนุพันธ์ $f(\alpha)$ และ อินทิกรัล $g(\alpha)$ บางแบบจำลอง ซึ่งแบบจำลอง Modified Freeman and Carroll (FC) ใช้แบบจำลองปฏิกิริยา $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ โดย n คือ อันดับการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อแทน $f(\alpha)$ ในสมการ (6) จะได้

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (10)$$

ใส่ลอการิทึม ทั้งสองข้างของสมการ (10) จะได้

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} + n\ln(1-\alpha) \quad (11)$$

เมื่อเลือกอุณหภูมิแบบสุ่ม 2 ค่าจากกราฟ TGA จะได้สมการ Freeman และ Carroll (FC) ของผลต่างอุณหภูมิ เป็น

$$\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = -\frac{E}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) + n\Delta \ln(1-\alpha) \quad (12)$$

หารทั้งสองข้างของสมการ (12) ด้วย $\Delta \ln(1-\alpha)$ จะได้สมการ FC เป็น

$$\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln(1-\alpha)} = -E \frac{\Delta(1/T)}{R\Delta \ln(1-\alpha)} + n \quad (13)$$

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ กับ $-\frac{\Delta(1/T)}{R\Delta \ln(1-\alpha)}$ จากสมการ (13) จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งสามารถหาค่า พลังงานก่อกัมมันต์ E ได้จากความชันของกราฟ

ตารางที่ 3 แบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยความร้อน ในรูปอนุพันธ์ $f(\alpha)$ และ
รูปอินทิกรัล $g(\alpha)$ บางแบบจำลอง

Reaction model	Symbol	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
Power Law	P1	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$
Power Law	P2	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$
Power Law	P3	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$
Power Law	P4	$\alpha^{3/2}$	$(2/3)\alpha^{-1/2}$
Phase-boundary controlled reaction (contracting area)	R2	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$	$2(1 - \alpha)^{1/2}$
Phase-boundary controlled reaction (contracting volume)	R3	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$3(1 - \alpha)^{2/3}$
First-order (Mampel)	F1	$-\ln(1 - \alpha)$	$(1 - \alpha)$
n-order (Mampel)	Fn	$\frac{1}{(n+1)}(- (1 - \alpha)^{(n+1)})$	$(1 - \alpha)^n$
Avrami-Erofe'ev (m=2)	A2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$2(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avrami-Erofe'ev (m=3)	A3	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	$3(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
Avrami-Erofe'ev (m=4)	A4	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	$4(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{3/4}$
One-dimensional diffusion	D1	α^2	$(1/2)\alpha$
Two-dimensional diffusion	D2	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$
Three-dimensional diffusion	D3	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1 - \alpha)^{2/3}[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$

หารทั้งสองข้างของสมการ (12) ด้วย $n\Delta \ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ จะได้

$$\frac{1}{n} = \frac{-E\Delta(1/T)}{nR\Delta \ln(d\alpha/dT)} + \frac{\Delta \ln(1 - \alpha)}{\Delta \ln(d\alpha/dT)} \quad (14)$$

จัดรูปสมการ (14) ใหม่ได้

$$\frac{\Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta \ln(d\alpha/dT)} = \frac{E}{n} \frac{\Delta(1/T)}{R \Delta \ln(d\alpha/dT)} + \frac{1}{n} \quad (15)$$

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{\Delta \ln(1-\alpha)}{\Delta \ln(d\alpha/dT)}$ กับ $\frac{E \Delta(1/T)}{R \Delta \ln(d\alpha/dT)}$ จากสมการ (15) จะได้กราฟเส้นตรง เมื่อแทนค่า พลังงานก่อกัมมันต์ E จากสมการ (13) จะสามารถหาค่า พารามิเตอร์จลน์ n ได้จากความชันของกราฟ

เมื่อหารทั้งสองข้างของสมการ (11) ด้วย $\ln(1-\alpha)$ จะได้

$$\frac{\ln(d\alpha/dT)}{\ln(1-\alpha)} = \frac{\ln(A/\beta)}{\ln(1-\alpha)} - \frac{(E/RT)}{\ln(1-\alpha)} + n \quad (16)$$

เมื่อเลือกอุณหภูมิแบบสุ่ม 2 ค่าจากกราฟ TGA แล้วนำสมการทั้งสองมาลบกันจะได้

$$\Delta \left(\frac{\ln(d\alpha/dT)}{\ln(1-\alpha)} \right) = \ln \frac{A}{\beta} \Delta \left(\frac{1}{\ln(1-\alpha)} \right) - \frac{E}{R} \Delta \left(\frac{1}{T \ln(1-\alpha)} \right) \quad (17)$$

เมื่อหารทั้งสองข้างของสมการ (17) ด้วย $\Delta(1/T \ln(1-\alpha))$ จะได้

$$\frac{\Delta \left(\frac{\ln(d\alpha/dT)}{\ln(1-\alpha)} \right)}{\Delta \left(\frac{1}{T \ln(1-\alpha)} \right)} = \ln \left(\frac{A}{\beta} \right) \frac{\Delta \left(\frac{1}{\ln(1-\alpha)} \right)}{\Delta \left(\frac{1}{T \ln(1-\alpha)} \right)} - \frac{E}{R} \quad (18)$$

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{\Delta(\ln(d\alpha/dT)/\ln(1-\alpha))}{\Delta(1/T \ln(1-\alpha))}$ กับ $\frac{\Delta(1/\ln(1-\alpha))}{\Delta(1/T \ln(1-\alpha))}$ จากสมการ (18) จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งสามารถหาค่าพารามิเตอร์จลน์ $\ln A$ ได้จากความชันของกราฟ

แบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน

การหาค่าพารามิเตอร์จลน์ของการย่อยสลายด้วยความร้อนโดยวิธีพีตแบบจำลอง มีข้อเสียคือ ไม่มีกฎเกณฑ์ในการเลือกแบบจำลองปฏิกิริยาการย่อยสลายเพื่อนำมาใช้คำนวณพารามิเตอร์จลน์ ในบางครั้งแบบจำลองปฏิกิริยาที่ได้เลือกมาใช้ ไม่มีความเกี่ยวข้องกับกลไกของปฏิกิริยาที่ทำการทดลอง นอกจากนี้ค่าพารามิเตอร์จลน์ที่ได้จากวิธีพีตแบบจำลอง ยังมีค่าเปลี่ยนแปลงไปตามแบบจำลองปฏิกิริยา และมีความผิดพลาดซึ่งขึ้นอยู่กับการเลือกแบบจำลองปฏิกิริยาที่นำมาคำนวณ

วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน ใช้หาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการย่อยสลายด้วยความร้อน โดยไม่ต้องใช้รูปแบบจำลองปฏิกิริยา และหาค่าลอการิทึมก่อนเอกซ์โพเนนเชียล ได้จากการแทนแบบจำลองปฏิกิริยา โดยการเลือกแบบจำลองปฏิกิริยาอย่างมีหลักการ และมีความสอดคล้องกับผลการทดลอง ดังนั้น วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชันจึงไม่มีความผิดพลาดในการเลือกแบบจำลองปฏิกิริยา และ มีความแม่นยำในการคำนวณ วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชันที่จะกล่าวถึงในที่นี้ ได้แก่ แบบจำลอง KAS, แบบจำลอง FWO และ แบบจำลอง FR ซึ่งเป็น แบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชันที่นิยมใช้ในหลากหลายงานวิจัย เพราะเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพ และ มีความแม่นยำสูง

แบบจำลอง Kissinger – Akahira – Sunose

Kissinger, Akahira and Sunose (KAS) ได้ใช้วิธีการประมาณของ Coats and Redfern ในการประมาณผลเฉลยของสมการ (7) เนื่องจากไม่สามารถอินทิเกรตเพื่อหาผลเฉลยของสมการได้ เมื่อพิจารณา $\frac{2RT}{E} \ll 1$ จะได้สมการ (8) เป็น

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{A_\alpha R}{E_\alpha \beta} \right] - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (19)$$

เมื่อกระจายพจน์ของลอการิทึมในสมการ (19) จะได้

$$\ln(g(\alpha)) - \ln(T^2) = \ln \left[\frac{A_\alpha R}{E_\alpha} \right] - \ln(\beta) - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (20)$$

จัดรูปสมการ (20) ใหม่ ได้

$$\ln(\beta) - \ln(T^2) = \ln\left[\frac{A_\alpha R}{E_\alpha}\right] - \ln(g(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (21)$$

แบบจำลอง KAS ได้จากการจัดสมการ (21) ใหม่ ดังนี้

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln\left[\frac{A_\alpha R}{g(\alpha)E_\alpha}\right] - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (22)$$

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \frac{\beta}{T^2}$ กับ T^{-1} จากสมการ(22) จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งสามารถหาค่า พารามิเตอร์จลน์ E_α และ $\ln\left(\frac{A_\alpha R}{g(\alpha)E_\alpha}\right)$ ได้จากความชัน และจุดตัดแกน y ของกราฟ ตามลำดับ

แบบจำลอง Flynn – Wall - Ozawa

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ได้ประมาณค่า $p(x)$ ในสมการ (8) ด้วยวิธีการประมาณ Doyle (the Doyle approximation) โดย

$$\ln p(x) = -5.331 - 1.052x \quad (23)$$

แบบจำลอง FWO ได้จากการจัดสมการ (8) ใหม่ ดังนี้

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT} \quad (24)$$

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \beta$ กับ T^{-1} จากสมการ (24) จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งสามารถหาค่าพารามิเตอร์จลน์ E_α และ $\ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right)$ ได้จากความชัน และจุดตัดแกน y ของกราฟ ตามลำดับ

แบบจำลอง Friedman

Friedman (FR) ได้จัดรูปสมการ (6) ใหม่ได้แบบจำลอง FR โดยใส่ลอการิทึมทั้งสองข้างของสมการ ดังนี้

$$\ln \left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right] = \ln [A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (25)$$

เมื่อเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right]$ กับ T^{-1} จากสมการ (25) จะได้กราฟเส้นตรง ซึ่งสามารถหาค่า พารามิเตอร์จลน์ E_α และ $\ln [A_\alpha f(\alpha)]$ ได้จากความชัน และจุดตัดแกน y ของกราฟ ตามลำดับ

การหาแบบจำลองปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ โดยใช้วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน

การหาค่า แฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล A ทำได้โดยการแทนรูปแบบจำลองปฏิกิริยา $g(\alpha)$ ของปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ ในค่าพารามิเตอร์ $\ln \left[\frac{A_\alpha R}{g(\alpha) E_\alpha} \right]$, $\ln \left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)} \right)$ และ $\ln [A_\alpha f(\alpha)]$ ซึ่งหาได้จากจุดตัดแกน y ของกราฟเส้นตรงของ สมการ (22), (24) และ (25) ตามลำดับ การหารูปแบบจำลองปฏิกิริยา $g(\alpha)$ ของปฏิกิริยาการย่อยสลายของพอลิเมอร์ทำได้โดยใช้ระเบียบวิธี master-plot

ระเบียบวิธี master-plot เป็นวิธีการเขียนกราฟแบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์รูปแบบต่างๆในตารางที่ 3 เปรียบเทียบกับ กราฟแบบจำลองปฏิกิริยาที่ใช้ข้อมูลจากผลการทดลอง แบบจำลองปฏิกิริยา $g(\alpha)$ ทางทฤษฎีที่ให้กราฟตรงกับผลการทดลอง จะเป็นรูปแบบจำลองปฏิกิริยา $g(\alpha)$ ของการย่อยสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์นั้น

เมื่อเลือกจุดอ้างอิงที่ $\alpha = 0.5$ จะได้สมการ (8) เป็น

$$g(0.5) = \frac{AE}{RT} p(x_{0.5}) \quad (26)$$

โดย $x_{0.5} = E / RT_{0.5}$ และ $T_{0.5}$ คือ อุณหภูมิที่สารตัวอย่างนั้นมีน้ำหนักสูญหายไป 50%

เมื่อเขียน สมการ (8) ให้อยู่ในรูปลดทอน (reduced form) จะได้สมการระเบียบวิธี master-plot ดังนี้

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = \frac{p(x)}{p(x_{0.5})} \quad (27)$$

โดยด้านซ้ายของสมการ (27) คือ แบบจำลองปฏิกิริยาการย่อยสลายในทางทฤษฎี ซึ่งสามารถเลือก $g(\alpha)$ แบบต่างๆ ได้จาก ตารางที่ 3 และด้านขวาของสมการ (27) คือข้อมูลผลการทดลองที่ได้จากปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อน

เมื่อเขียนกราฟแบบจำลองปฏิกิริยา $g(\alpha)$ รูปแบบต่างๆในทางทฤษฎีที่ค่า α ต่างๆ เปรียบเทียบกับกราฟ $p(x)$ ที่ใช้ข้อมูลจากการทดลองที่ค่า α ต่างๆ กราฟแบบจำลองปฏิกิริยา $g(\alpha)$ ที่ตรงกับกราฟที่ใช้ข้อมูลจากผลการทดลอง $p(x)$ จะเป็นแบบจำลองปฏิกิริยาของการย่อยสลายด้วยความร้อน

การประมาณค่า $p(x)$

การหาค่า $p(x)$ ต้องทำโดยการประมาณ เนื่องจากไม่สามารถอินทิเกรต สมการ (9)

$$p(x) = \int_x^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \text{ เพื่อหาผลเฉลยที่ถูกต้องในทางคณิตศาสตร์ได้ การประมาณค่า } p(x)$$

สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การประมาณเชิงตัวเลข (numerical approximation) และการประมาณด้วยสมการ Senum และ Yang ระดับชั้น 4 (Forth degree Senum and Yang equation) ฯลฯ ซึ่งการวิจัยนี้ใช้วิธีการประมาณแบบหลัง

การประมาณด้วยสมการ Senum และ Yang ระดับชั้น 4 เป็นวิธีการประมาณที่มีความแม่นยำสูง และเป็นที่ยอมรับในงานวิจัย ซึ่งประมาณค่า $p(x)$ ได้เป็น

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x} - \frac{\exp(-x)}{x} \left(\frac{x^4 + 19x^3 + 102x^2 + 154x + 24}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (28)$$

สมการ Senum และ Yang ระดับชั้น 4 ได้จากการจัดสมการ (28) ใหม่ ดังนี้

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \cdot \left(\frac{x^3 + 18x^2 + 86x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \right) \quad (29)$$

เมื่อนำค่า $p(x)$ ที่ประมาณได้จากสมการ (29) ไปเขียนกราฟ $p(x)/p(0.5)$ ดังทางด้านขวาของสมการ (27) จะได้กราฟที่ใช้ข้อมูลจากผลการทดลอง

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

พลาสติกตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง

พลาสติกตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง เป็น พอลิพรอพิลีนที่ผสมแคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีความหนา 0.114 mm และมีอัตราส่วนระหว่าง PP:CaCO₃ 5 อัตราส่วนดังนี้ PP:CaCO₃ = 100:0, 92:8, 90:10, 85:15 และ 80:20 โดยน้ำหนัก และตัดพลาสติกตัวอย่างด้วยที่เจาะกระดาษเป็นวงกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.5 cm ดังภาพที่ 11



ภาพที่ 11 พลาสติกตัวอย่าง 5 อัตราส่วน ที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์ที่ใช้ศึกษาการย่อยสลายทางความร้อน

1. เครื่องควบคุมการวิเคราะห์ความร้อน (TAC) รุ่น TAC 7/DX ผลิตโดยบริษัท Perkin-Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา ดังภาพที่ 12



ภาพที่ 12 เครื่องควบคุมการวิเคราะห์ความร้อน

2. เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง (TGA) รุ่น TGA 7 ผลิตโดยบริษัท Perkin-Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา ดังภาพที่ 13



ภาพที่ 13 เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

3. กะทะสำหรับใส่พลาสติกตัวอย่าง เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.7 cm ลึก 1.7 mm ดังภาพที่ 14



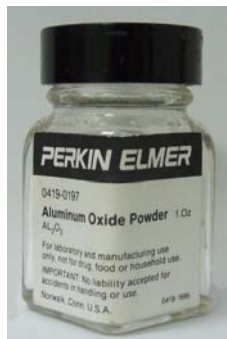
ภาพที่ 14 กะทะใส่พลาสติกตัวอย่าง

4. คีมสำหรับใช้คีบพลาสติก ดังภาพที่ 15



ภาพที่ 15 คีมคีบต่างๆ

5. ผงอลูมินัมออกไซด์ (Aluminum Oxide powder, Al_2O_3) ดังภาพที่ 16



ภาพที่ 16 ผงอลูมินัมออกไซด์

6. ถูมือยาง

7. ที่เจาะกระดาษ

วิธีการ

การวิจัยนี้ได้แบ่งขั้นตอนการทำวิจัยออกเป็น 3 ขั้นตอนคือ การปรับเทียบมาตรฐานเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง การศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง และ การคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล

การปรับเทียบมาตรฐานเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

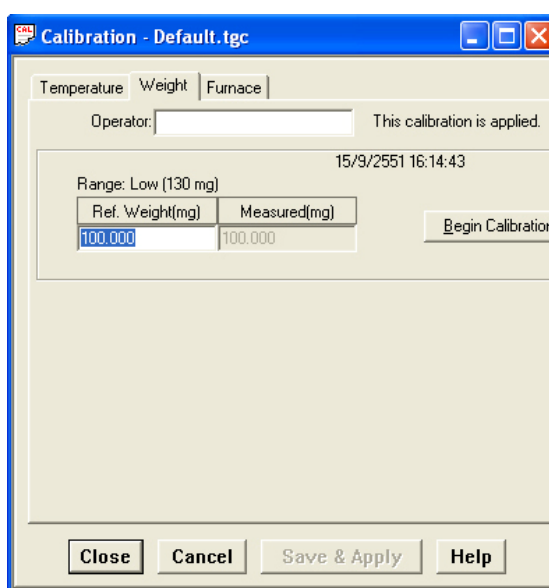
ก่อนการใช้เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง ต้องทำการปรับเทียบมาตรฐานน้ำหนัก การปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ และการปรับเทียบมาตรฐานเตา ดังนี้

1. การปรับเทียบมาตรฐานน้ำหนัก มีขั้นตอนการปรับเทียบดังนี้

1.1 เปิดวาล์วก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99% เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ เปิดเครื่องวิเคราะห์ความร้อน ไน้มถ่วง เปิดเครื่องควบคุมการวิเคราะห์ความร้อน และ เปิดโปรแกรม PYRIS เวอร์ชัน 7.0

1.2 เปิดหน้าต่าง view และเลือก คำสั่ง calibration จะปรากฏหน้าต่าง ดังภาพที่ 17 เลือก weight tab กดปุ่มเริ่มการปรับเทียบมาตรฐาน (begin calibration) โดยแขวนกะตาะสารตัวอย่างเปล่าที่ตะขอแขวนกะตาะสารตัวอย่างของเครื่อง กดปุ่ม ok แล้ว furnace จะเลื่อนมาปิดบริเวณกะตาะ รอจน sample weight นิ่ง กดปุ่มตกลง และ furnace จะเปิดออก

1.3 ใส่สารมาตรฐานน้ำหนัก 100 mg ลงในกะตาะ กดปุ่ม ok แล้ว furnace จะเลื่อนมาปิดบริเวณกะตาะ รอจน sample weight นิ่ง กดปุ่ม ok แล้วกด save&apply เพื่อเป็นการเสร็จสิ้นขั้นตอนการปรับเทียบมาตรฐานน้ำหนัก



ภาพที่ 17 หน้าต่างการปรับเทียบมาตรฐานน้ำหนัก ในโปรแกรม PYRIS

2. การปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ มีขั้นตอนการปรับเทียบ ดังนี้

2.1 จากหน้าต่างในภาพที่ 17 เลือก temperature tab จะปรากฏหน้าต่างดังภาพที่ 18 และบันทึกข้อมูลดังต่อไปนี้

2.1.1 ชื่อสารมาตรฐานที่ใช้ปรับเทียบในช่อง Ref.Material

2.1.2 อุณหภูมิคูรีที่แท้จริงของสารมาตรฐานในช่อง Exp.Onset

2.1.3 อุณหภูมิคูรีของสารมาตรฐานที่เครื่องวัดได้ในช่อง Mea.Onset

2.2 ใส่ผงอลูมินัมออกไซด์ และสารมาตรฐานลงในกะทะ เพื่อให้เครื่องบันทึกเป็นค่า zero weight และ นำแม่เหล็กวางใกล้ๆ furnace บริเวณกะทะที่ใส่สารมาตรฐาน ขยับแม่เหล็กขึ้น ลงจน sample weight มีค่า 6 – 7 mg (ตามที่ระบุไว้ในคู่มือการใช้เครื่อง) แล้วบันทึกเป็นค่า sample weight

	Ref. Material	Exp. Onset(?C)	Meas. Onset(?C)	Method	Use
1	Nickel	354	354		☒
2		0	0		☐
3		0	0		☐
4		0	0		☐
5		0	0		☐
6		0	0		☐
7		0	0		☐
8		0	0		☐
9		0	0		☐
10		0	0		☐

ภาพที่ 18 หน้าต่างการปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ ในโปรแกรม PYRIS

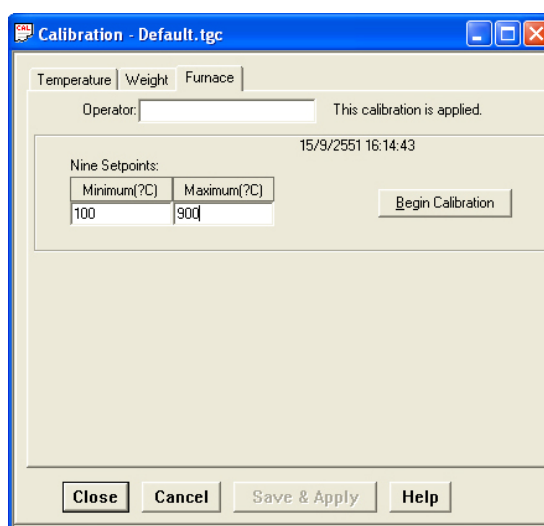
2.3 ตั้งค่าใน method program เช่น ให้ initial temperature เท่ากับ 100 °C hold for 1 min, minimum temperature เท่ากับ 100 °C, maximum temperature เท่ากับ 850 °C และ rate เท่ากับ 5 °C/min แล้วกดปุ่ม start run เครื่อง TGA จะบันทึกกราฟ TG เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ

2.4 หาค่า Onset จากกราฟ TG ที่ได้จากข้อ 2.3 แล้วใส่ค่า Onset ที่ได้นี้ในช่อง Mea.Onset ตามข้อ 2.1.3 แล้วกด save&apply เพื่อเป็นการเสร็จสิ้นขั้นตอนการปรับเทียบมาตรฐานอุณหภูมิ

3. การปรับเทียบมาตรฐานเตา มีขั้นตอนการปรับเทียบ ดังนี้

3.1 จากหน้าต่างในภาพที่ 17 เลือก furnace tab จะปรากฏหน้าต่างดังภาพที่ 19 บันทึกข้อมูล minimum temperature และ maximum temperature ของช่วงอุณหภูมิที่ต้องการปรับเทียบมาตรฐานเตา และกดปุ่ม begin calibration รอจนการปรับเทียบมาตรฐานเสร็จสิ้น

3.2 กดปุ่ม save&apply เพื่อเป็นการเสร็จสิ้นขั้นตอนการปรับเทียบมาตรฐานเตา



ภาพที่ 19 หน้าต่างการปรับเทียบมาตรฐานเตา ในโปรแกรม PYRIS

การศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

การวิจัยนี้ ได้ศึกษาการย่อยสลายทางความร้อนของพลาสติกพอลิพรอพิลีนด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง โดยศึกษาเฉพาะวิธีไมโครไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งมีขั้นตอนการดำเนินการ ดังนี้

1. เปิดวาล์วก๊าซไนโตรเจนบริสุทธิ์ 99% เปิดเครื่องคอมพิวเตอร์ เปิดเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง เปิดเครื่องควบคุมการวิเคราะห์ความร้อน เปิดโปรแกรม PYRIS เวอร์ชัน 7.0

2. บันทึกข้อมูลในหน้าต่าง method editor ดังนี้

2.1 เลือก method sample info tab ดังภาพที่ 20 และบันทึกข้อมูลในช่อง sample ID, Operator ID, comment (ถ้ามี) และ เลือก directory ที่จะเก็บข้อมูลกราฟ TG

2.2 เลือก method editor program ดังภาพที่ 21 และเลือกคำสั่ง ดังนี้

2.2.1 กดปุ่ม add step เลือกคำสั่ง isothermal และกำหนดค่าให้ hold temperature ที่ 100 °C เป็นเวลา 1.0 min เพื่อไล่ความชื้นออกจากพลาสติกตัวอย่าง และ ป้องกันการ over shoot ของอุณหภูมิ

Method Editor - Cyber30%Rate2.5-4new.tgd

Sample Info | Initial State | Program | View Program

Method File Name: Cyber30%Rate2.5-4new.tgd
Sample ID: Cyber30%Rate2.5-4new
Data to be saved as: Cyber30%Rate2.5-4new.tgd

Enter Sample Info

Sample ID: Cyber30%Rate2.5-4new
Operator ID: Cyber30%Rate2.5-4new
Comment:

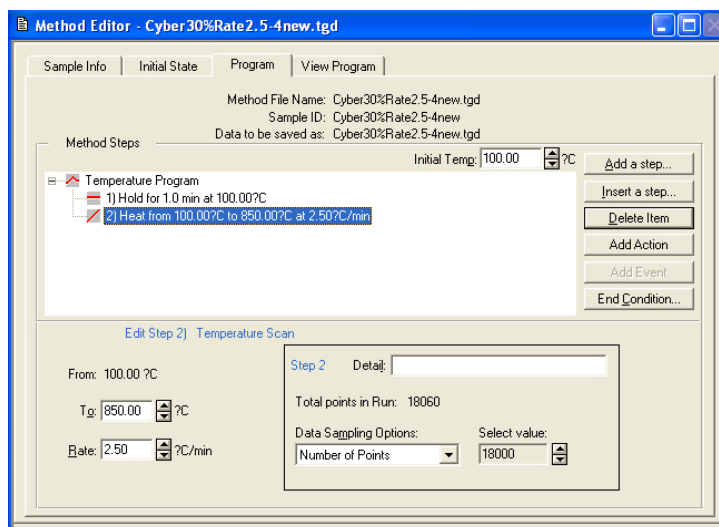
Save Data As

Directory: C:\Bank\Data File\CyberZero 30
File Name: Cyber30%Rate2.5-4new.tgd
Browse...

Enter Sample Weight

Weight: 1.204 mg Zero: 23.271 mg

ภาพที่ 20 หน้าต่าง method editor sample info ในโปรแกรม PYRIS



ภาพที่ 21 หน้าต่าง method editor program ในโปรแกรม PYRIS

2.2.2 กดปุ่ม add step อีกครั้ง เลือกคำสั่ง temperature scan และกำหนดค่าให้ initial temperature เท่ากับ 100 °C ถึง 850 °C และเลือกค่า rate 6 อัตราดังนี้ 1, 2.5, 5, 10, 15 และ 20 °C/min

3. ใส่ผงอลูมิเนียมออกไซด์ลงในกะทะใส่สารตัวอย่าง นำกะทะที่มีผงอลูมิเนียมออกไซด์ไปวางบนตะขอสําหรับแขวนกะทะสารตัวอย่างของเครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง กดปุ่ม raise furnace รอจนกระทั่งมวลนิ่ง กดปุ่ม zero weight เพื่อบันทึกค่าน้ำหนักเริ่มต้น

4. ตัดพลาสติกตัวอย่างให้มีขนาดเล็กด้วยที่เจาะกระดาษ กดปุ่ม lower furnace เมื่อ furnace เปิดออก ใส่พลาสติกตัวอย่างเข้าไปบริเวณตรงกลางของกะทะใส่สารตัวอย่าง กดปุ่ม raise furnace และรอจนกระทั่งมวลนิ่ง กดปุ่ม sample weight เพื่อบันทึกค่าน้ำหนักตั้งต้นของพลาสติกตัวอย่าง

5. กดปุ่ม start run เพื่อเริ่มทำการทดลอง เครื่องวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วงจะบันทึกข้อมูลของมวลที่อุณหภูมิต่างๆ และแสดงกราฟของมวลที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิบนจอคอมพิวเตอร์

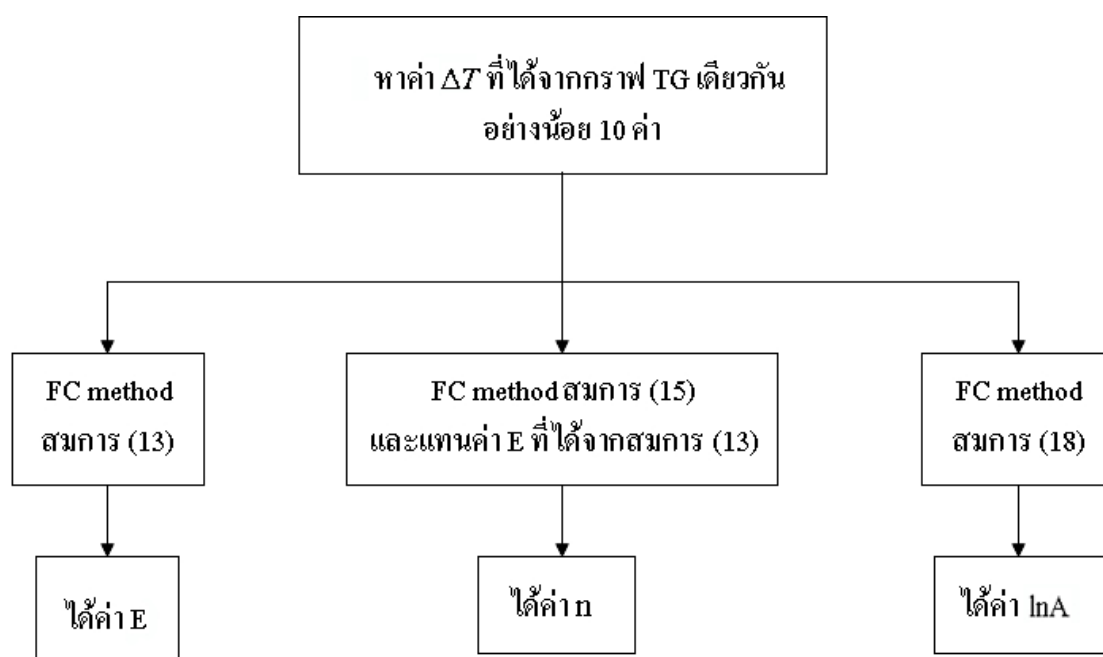
6. นำกราฟความร้อนโน้มถ่วง TG ของมวลที่เปลี่ยนแปลงไปเทียบกับอุณหภูมิ ที่ได้จากข้อที่ .5 มาทำวิธีอนุพันธ์เทียบกับอุณหภูมิ โดยใช้โปรแกรม MATLAB จะได้กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง DTG

การคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล

การคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล ของ พลาสติก PP/CaCO₃ ในที่นี้ได้ใช้ 2 วิธีคือ วิธีไฟต์แบบจำลอง ได้แก่ แบบจำลอง Modified Freeman and Carroll (FC) และ วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน ซึ่งมี 3 แบบจำลอง ได้แก่ แบบจำลอง Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) แบบจำลอง Flynn – Wall – Ozawa (FWO) และ แบบจำลอง Friedman (FR)

1. วิธีไฟต์แบบจำลอง

การคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล ด้วย แบบจำลอง FC มีขั้นตอนการคำนวณ ดังแผนภาพที่ 22 ดังนี้



ภาพที่ 22 แผนภาพแสดงขั้นตอนการคำนวณด้วยวิธีไฟต์แบบจำลอง

1.1 หาผลต่างของอุณหภูมิ (ΔT) โดยการสุ่มเลือกอุณหภูมิ 2 ค่าที่แตกต่างกันจากกราฟ TG โดยหาค่า ΔT อย่างน้อย 10 ค่าในกราฟ TG เดียวกัน

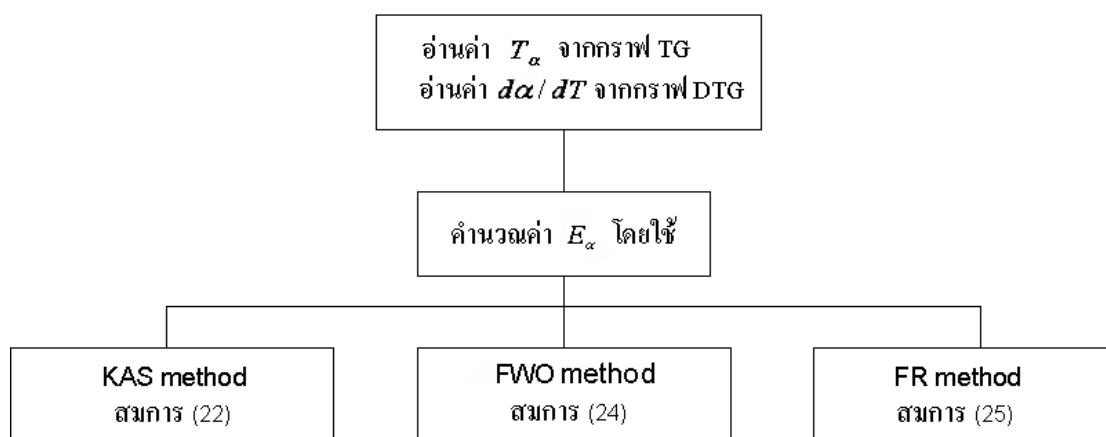
1.2 แทนค่า ΔT ที่ได้จากข้อ 1.1 ลงในสมการ (13) เพื่อคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E) จากแบบจำลอง FC โดยใช้โปรแกรม MATLAB

1.3 คำนวณค่าอันดับการเกิดปฏิกิริยา (n) โดยการแทนค่า E ที่คำนวณได้จากข้อ 1.2 และ ค่า ΔT ที่ได้จากข้อ 1.1 ลงในสมการ(15) และคำนวณโดยใช้โปรแกรม MATLAB

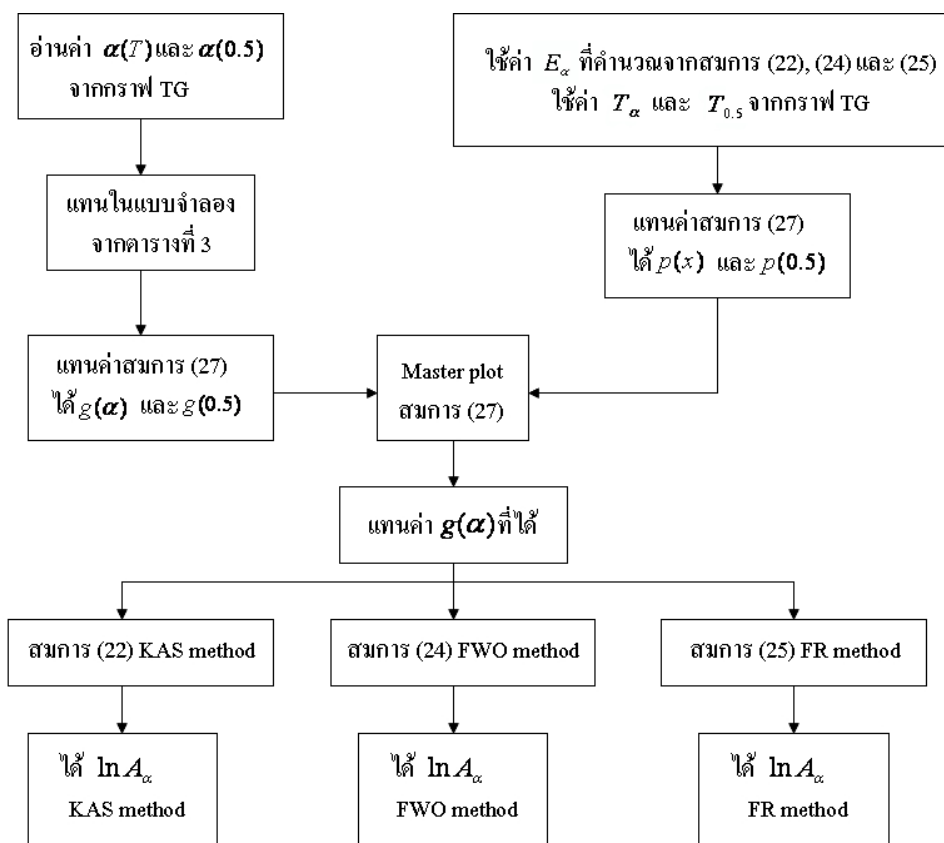
1.4 คำนวณค่าลอการิทึมก่อนเอกซ์โพเนนเชียล ($\ln A$) โดยการแทนค่า ΔT จากข้อ 1.1 ลงในสมการ (18) และคำนวณโดยใช้โปรแกรม MATLAB

2. วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน

2.1 การคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ปรากฏเป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน มีขั้นตอนการคำนวณ ดังแผนภาพที่ 23 (ก) ดังนี้



(ก)



(ข)

ภาพที่ 23 แผนภาพแสดงขั้นตอนการคำนวณ (ก) E_α และ (ข) $\ln A_\alpha$ ด้วยวิธีแบบจำลอง
อิสระไอโซคอนเวอร์ชัน

2.1.1 อ่านค่าอุณหภูมิ (T_α) ที่คอนเวอร์ชัน $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ และ 0.9 จากกราฟ TG ของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัวทั้ง 6 อัตรา

2.1.2 อ่านค่า $d\alpha/dT$ ที่คอนเวอร์ชัน $\alpha = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ และ 0.9 จากกราฟ DTG ของอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัวทั้ง 6 อัตรา

2.1.3 คำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_α) เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α โดยการแทนค่า T_α ในแบบจำลอง KAS และ FWO ในสมการ (22) และ (24) ตามลำดับและแทนค่า $d\alpha/dT$, T_α ลงในแบบจำลอง FR ในสมการ (25) และคำนวณโดยใช้โปรแกรม MATLAB

2.2 การคำนวณลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลเป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน จำเป็นต้องเลือกรูปแบบปฏิกิริยาการย่อยสลายทางความร้อน $g(\alpha)$ ที่เหมาะสมที่สุด จากระเบียบวิธี master plot ซึ่งมีขั้นตอนการคำนวณ ดังแผนภาพที่ 23 (ข) ดังนี้

2.2.1 จากกราฟ TG ที่ได้จากการทดลอง แทนค่า α ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิ $T_\alpha(T)$ ลงในรูปแบบปฏิกิริยา $g(\alpha)$ ต่างๆในตารางที่ 3 และแทนค่า α ที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิที่คอนเวอร์ชัน $\alpha = 0.5$, $\alpha(0.5)$ ในแบบจำลองปฏิกิริยาที่คอนเวอร์ชันเท่ากับ 0.5 , $g(0.5)$ ซึ่งอยู่ทางด้านซ้ายของสมการ (27)

2.2.2 แทนค่า E_α ที่คำนวณได้จากข้อ 2.1.3 แทนค่า T_α ที่สัมพันธ์กับค่า α ในข้อ 2.2.1 และแทนค่า $T_{0.5}$ ที่คอนเวอร์ชันเท่ากับ 0.5 ลงในสมการ (27) จะได้ค่า $p(x)$ และ $p(0.5)$ ตามลำดับ ที่คำนวณได้จากสมการ (29) ซึ่งเป็นวิธีการประมาณของ senum และ yang ระดับชั้น 4 ซึ่งอยู่ทางด้านขวาของสมการ (27)

2.2.3 ใช้โปรแกรม MATLAB จำลองค่าที่ได้ในรูปกราฟ master plot และเลือก $g(\alpha)$ ที่มีค่าตรงกับกราฟ master plot ที่ได้จากผลการทดลองมาคำนวณลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลเป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน ($\ln A_\alpha$)

2.2.4 แทนค่า $g(\alpha)$ ที่คำนวณได้จากข้อ 2.2.3 ในสมการ (22), (24) และ (25) เพื่อหาค่า $\ln A_\alpha$ ของแบบจำลอง KAS, FWO และ FR ตามลำดับ

ผลและวิจารณ์

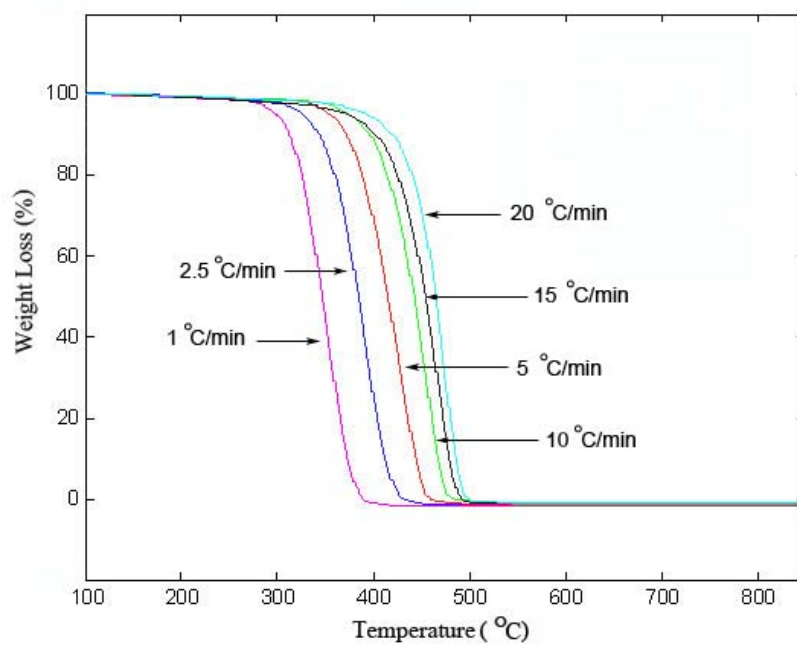
ผลการศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง

การศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนของพลาสติกพอลิพรอพิลีน PP และ พอลิพรอพิลีน ที่ผสมแคลเซียมคาร์บอเนตด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง ในที่นี้ ได้ทำการศึกษาด้วยวิธี ไมโครเทอร์มัล โดยให้อุณหภูมิเริ่มต้นการทดลองเท่ากับ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ และอุณหภูมิสุดท้ายเท่ากับ $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัว 6 อัตรา คือ 1, 2.5, 5, 10, 15 และ $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ตลอดการทดลอง โดยตัดตัวอย่างพลาสติกให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.5 cm น้ำหนักประมาณ $3 \pm 1\text{ mg}$ ทำการทดลองภายใต้ก๊าซไนโตรเจน โดยมีอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนเท่ากับ $20\text{ ml}/\text{min}$

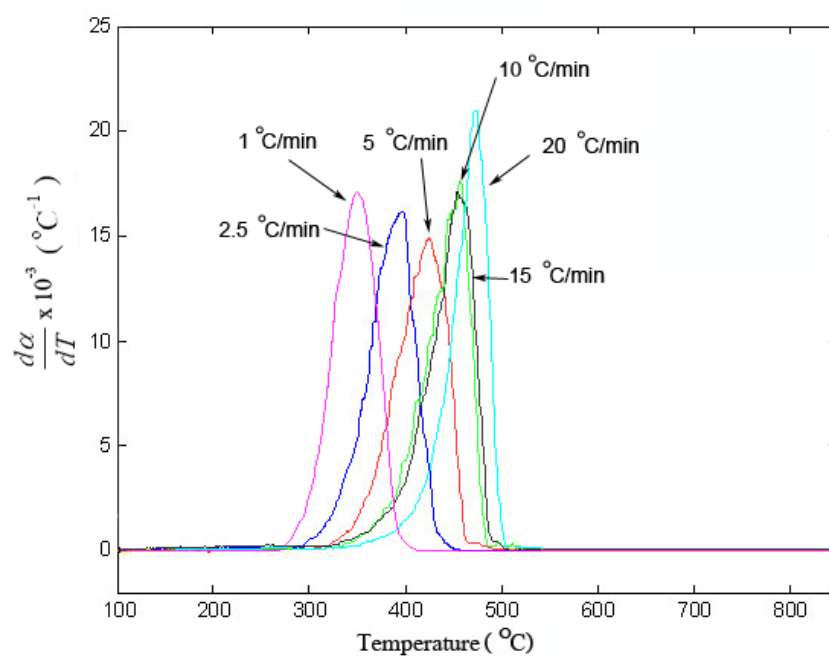
พลาสติกตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษา มีความหนา 0.144 mm และ มีอัตราส่วนระหว่าง $\text{PP}:\text{CaCO}_3$ 5 อัตราส่วน คือ 100:0, 92:8, 90:10, 85:15 และ 80:20 โดยน้ำหนัก

กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) ของพลาสติก PP และ PP ที่ผสมแคลเซียมคาร์บอเนต จากอุณหภูมิ $100 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัว 6 อัตรา ได้แสดงใน ภาพที่ 24 (ก) - 28 (ก) ซึ่ง จะเห็นว่าพลาสติก PP มีการย่อยสลายเพียง 1 ขั้นตอน อยู่ในช่วงอุณหภูมิ $300 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ พลาสติก PP ผสม CaCO_3 มีการย่อยสลายแบบ 2 ขั้นตอน โดยการย่อยสลายในขั้นตอนแรกอยู่ในช่วงอุณหภูมิ $260 - 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งเป็นการย่อยสลายของพอลิพรอพิลีน โดยอุณหภูมิการย่อยสลายมีค่าต่ำกว่าพลาสติกพอลิพรอพิลีน และการย่อยสลายในขั้นตอนที่ 2 ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิ $500 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นการย่อยสลายของแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ช่วงอุณหภูมิการย่อยสลายของพลาสติกจะเลื่อนไปในบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการส่งผ่านความร้อน (heat transfer) จากเตาไปยังสารตัวอย่าง ถ้าอัตราการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น การส่งผ่านความร้อนจะตามไม่ทันอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ

กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) สามารถหาได้จากกราฟ TG โดยใช้โปรแกรม MATLAB ซึ่งตัวอย่างโปรแกรมที่ใช้คำนวณกราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง ได้แสดงใน ภาคผนวก ก.1 ภาพที่ 24 (ข) - 28 (ข) แสดงกราฟ DTG ของพลาสติกตัวอย่าง โดยความสูงที่จุดยอด h_p ของกราฟ DTG มีค่าแปรผันตามความชันของกราฟ TG ถ้ากราฟ TG มีความชันมาก กราฟ DTG จะมีความสูงที่จุดยอด h_p ของกราฟมากขึ้น

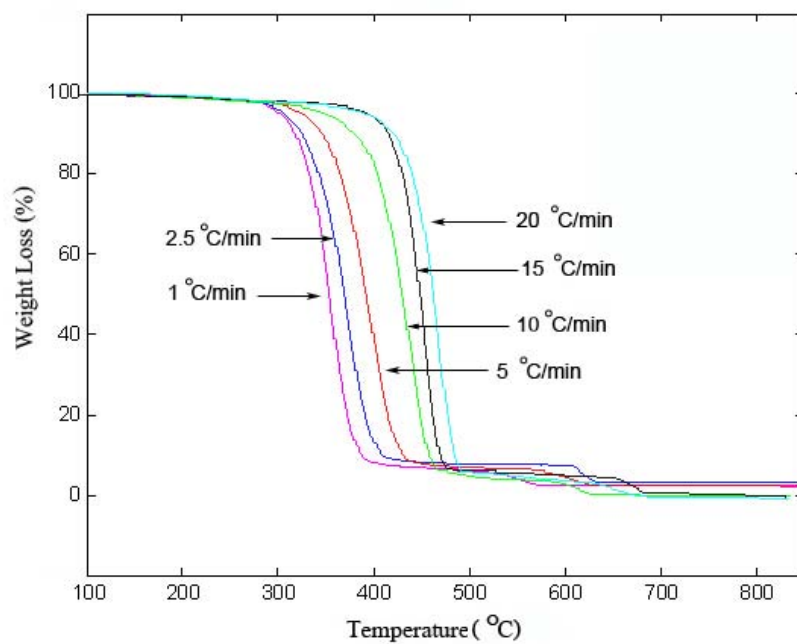


(ก)

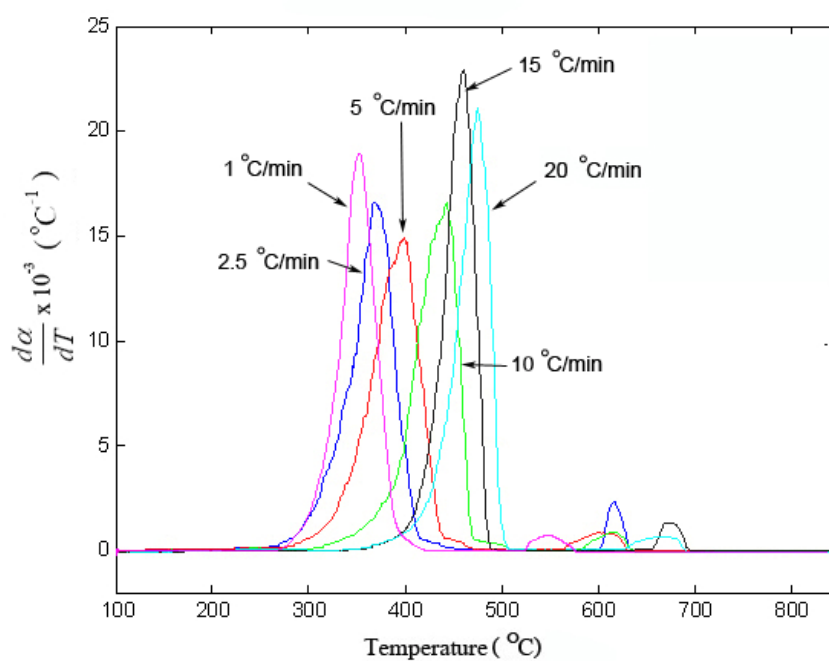


(ข)

ภาพที่ 24 (ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) และ (ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG)
ของพลาสติก PP:CaCO₃ = 100:0 โดยน้ำหนัก

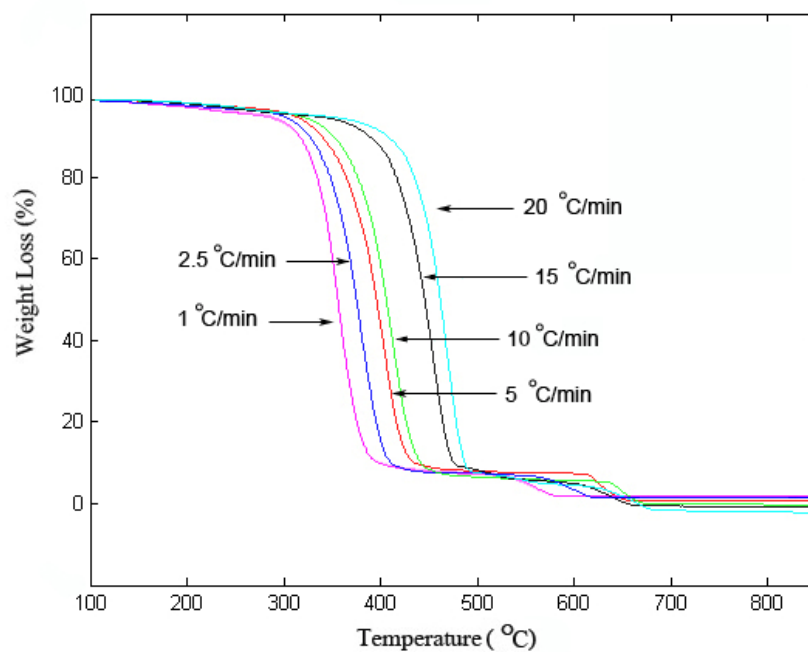


(ก)

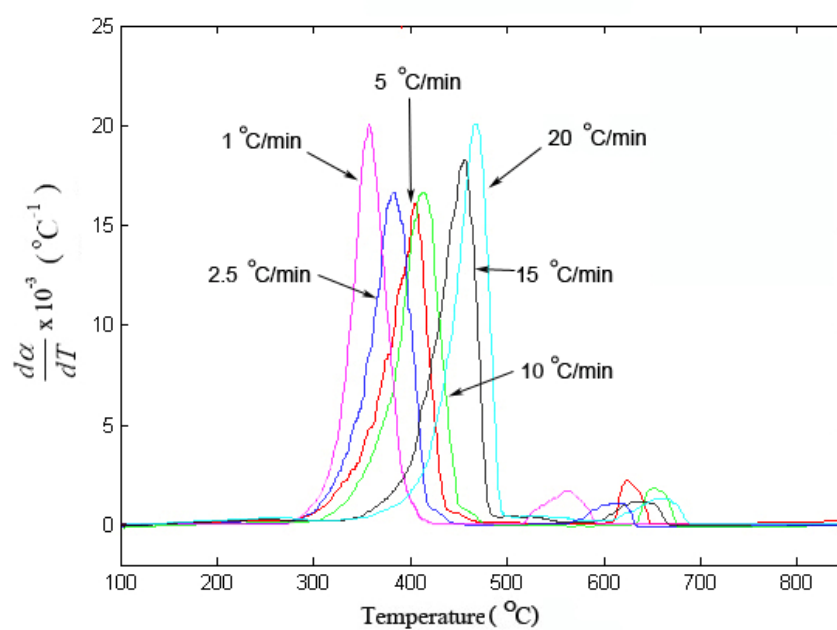


(ข)

ภาพที่ 25 (ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) และ (ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) ของพลาสติก PP:CaCO₃ = 92:8 โดยน้ำหนัก

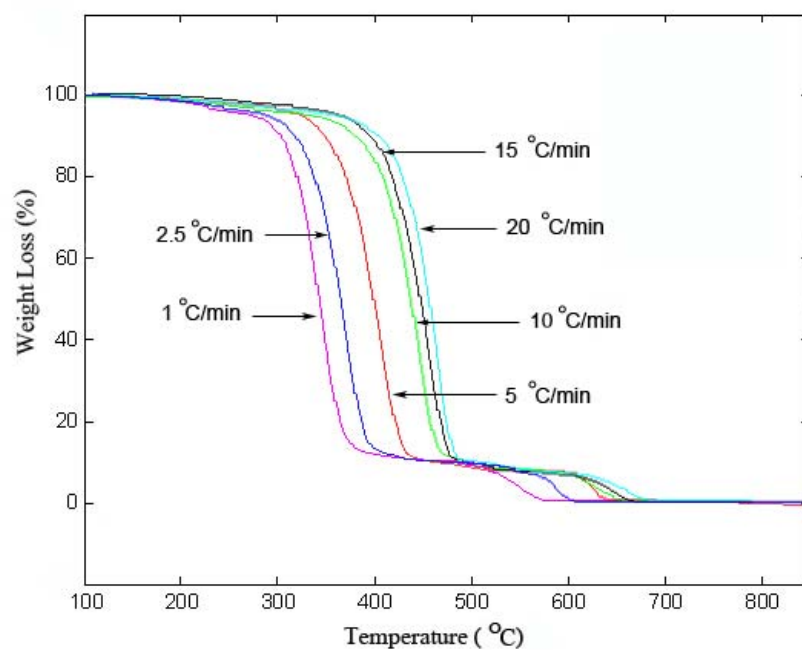


(ก)

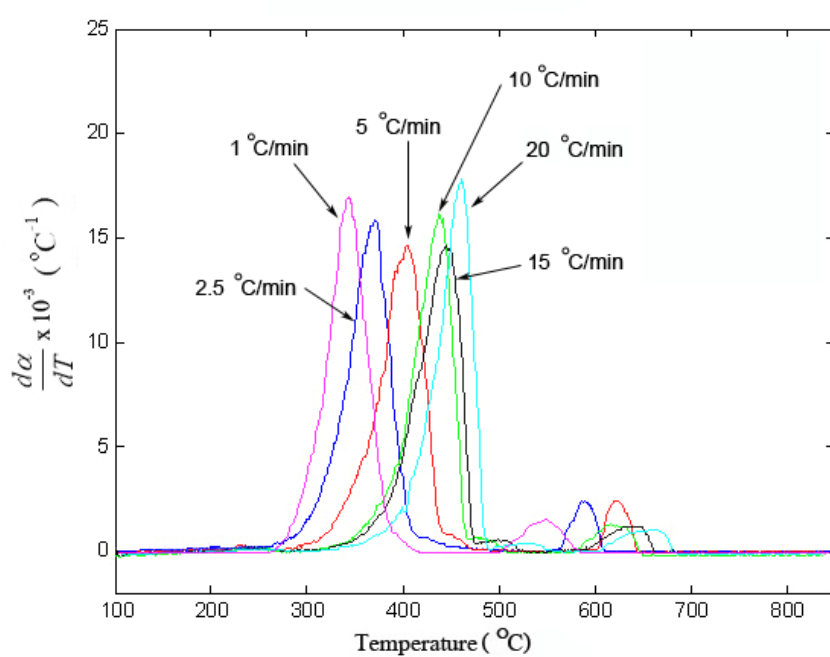


(ข)

ภาพที่ 26 (ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) และ (ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) ของพลาสติก PP:CaCO₃ = 90:10 โดยน้ำหนัก

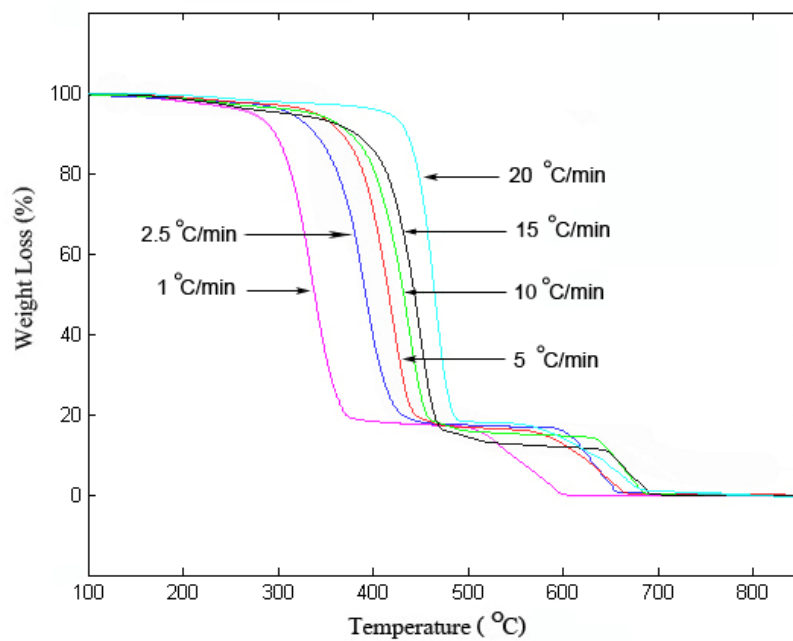


(ก)

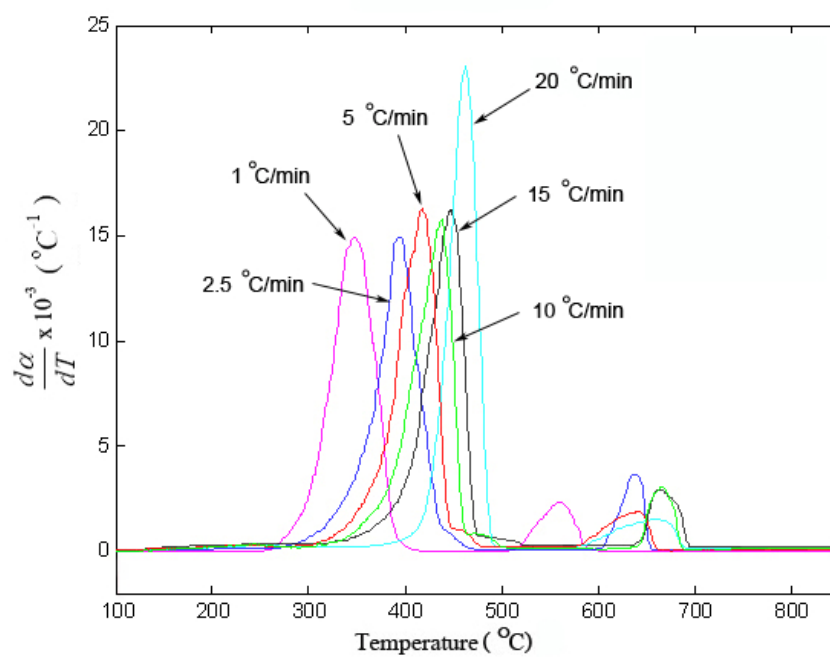


(ข)

ภาพที่ 27 (ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) และ (ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG)
ของพลาสติก PP:CaCO₃ = 85:15 โดยน้ำหนัก



(ก)



(ข)

ภาพที่ 28 (ก) กราฟความร้อนโน้มถ่วง (TG) และ (ข) กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง (DTG) ของพลาสติก PP:CaCO₃ = 80:20 โดยน้ำหนัก

ค่าความสูงที่จุดยอด h_p ค่าอุณหภูมิที่จุดยอด T_p และ ปฏิกริยาเศษส่วนที่จุดยอด α_m จากกราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ β ได้แสดงในตารางที่ 4 ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น T_p จะมีค่ามากขึ้น และเมื่ออัตราส่วนของ CaCO_3 มากขึ้น อุณหภูมิ T_p มีค่าลดลง ในขณะที่ α_m มีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย

ตารางที่ 4 ค่าความสูงที่จุดยอด h_p อุณหภูมิที่จุดยอด T_p และ ปฏิกริยาเศษส่วนที่จุดยอด α_m ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ β จากกราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง

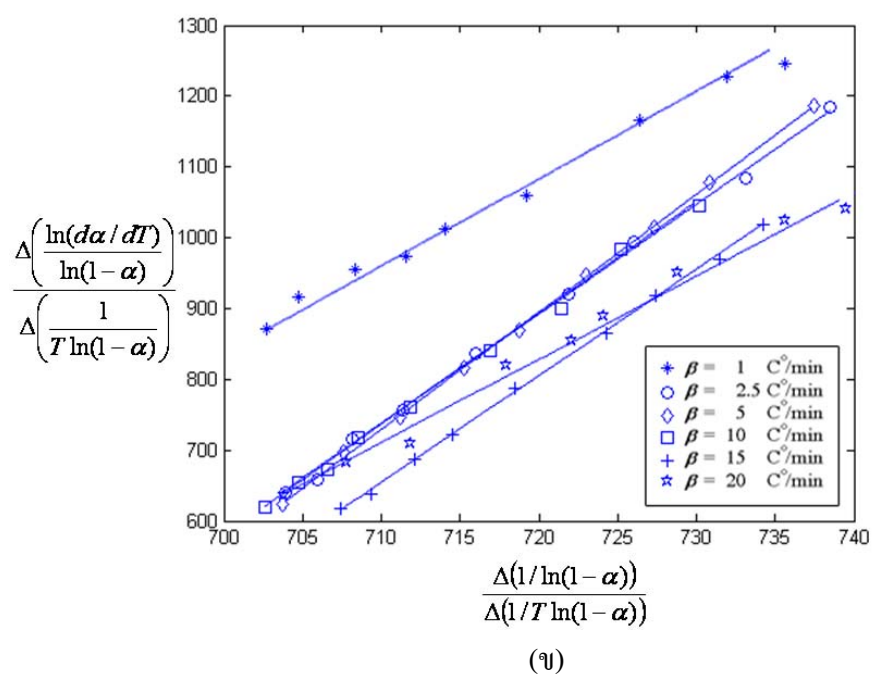
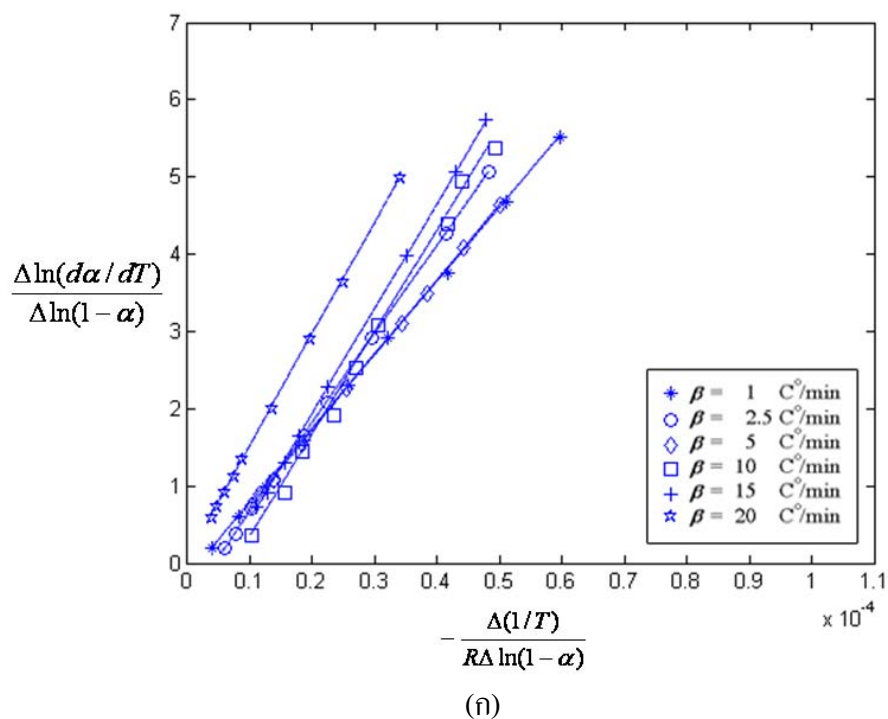
พลาสติกตัวอย่าง		β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	h_p (K^{-1})	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	α_m
ที่	PP: CaCO_3				
1	100:0	1	0.0172	351.5	0.61
		2.5	0.0163	398.0	0.62
		5	0.0149	426.0	0.65
		10	0.0178	456.0	0.61
		15	0.0170	462.0	0.62
		20	0.0209	474.0	0.64
2	92:8	1	0.0171	358.7	0.60
		2.5	0.0168	369.5	0.60
		5	0.0149	399.5	0.60
		10	0.0166	444.0	0.69
		15	0.0229	456.5	0.61
		20	0.0211	472.1	0.61
3	90:10	1	0.0203	358.1	0.60
		2.5	0.0175	367.3	0.61
		5	0.0168	405.7	0.63
		10	0.0173	413.1	0.61
		15	0.0188	460.6	0.67
		20	0.0204	468.9	0.62
4	85:15	1	0.0173	355.2	0.69
		2.5	0.0158	372.3	0.61
		5	0.0147	405.4	0.65
		10	0.0163	442.3	0.61
		15	0.0147	452.7	0.61
		20	0.0180	463.4	0.62

ตารางที่ 4 (ต่อ)

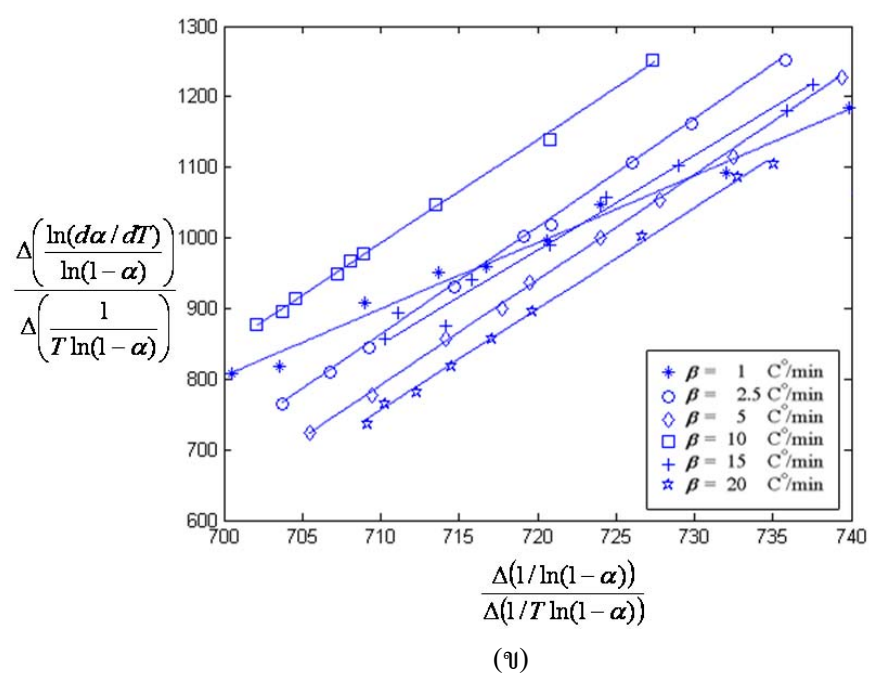
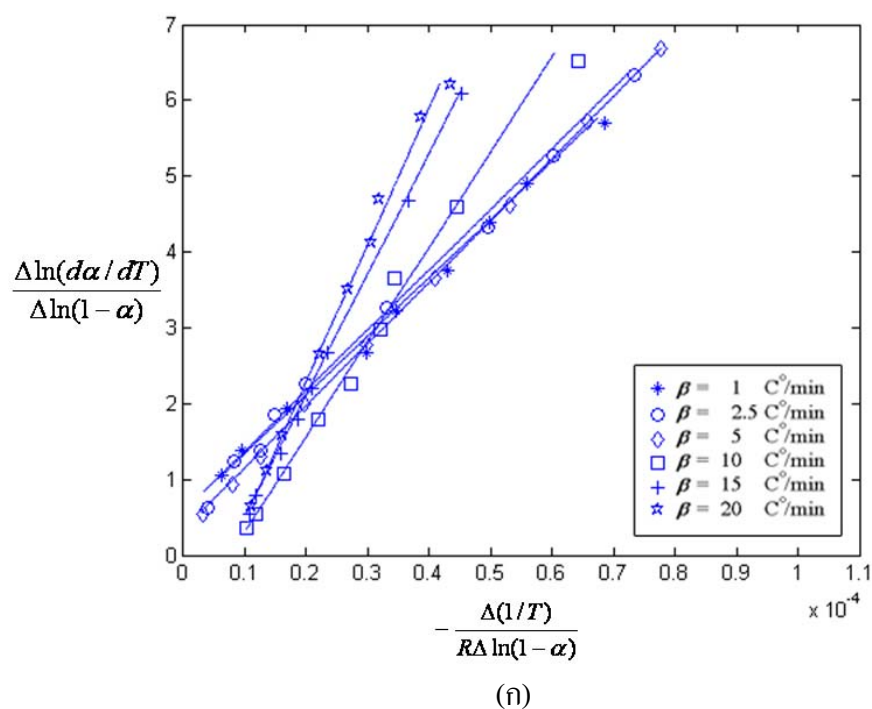
พลาสติกตัวอย่าง		β	h_p	T_p	α_m
ที่	PP:CaCO ₃	(°C/min)	(K ⁻¹)	(°C)	
5	80:20	1	0.0151	334.7	0.50
		2.5	0.0151	390.2	0.50
		5	0.0162	411.6	0.52
		10	0.0157	433.8	0.60
		15	0.0162	444.4	0.60
		20	0.0230	460.5	0.50

ผลการหาค่าพารามิเตอร์จลน์ด้วยวิธีพีตแบบจำลอง

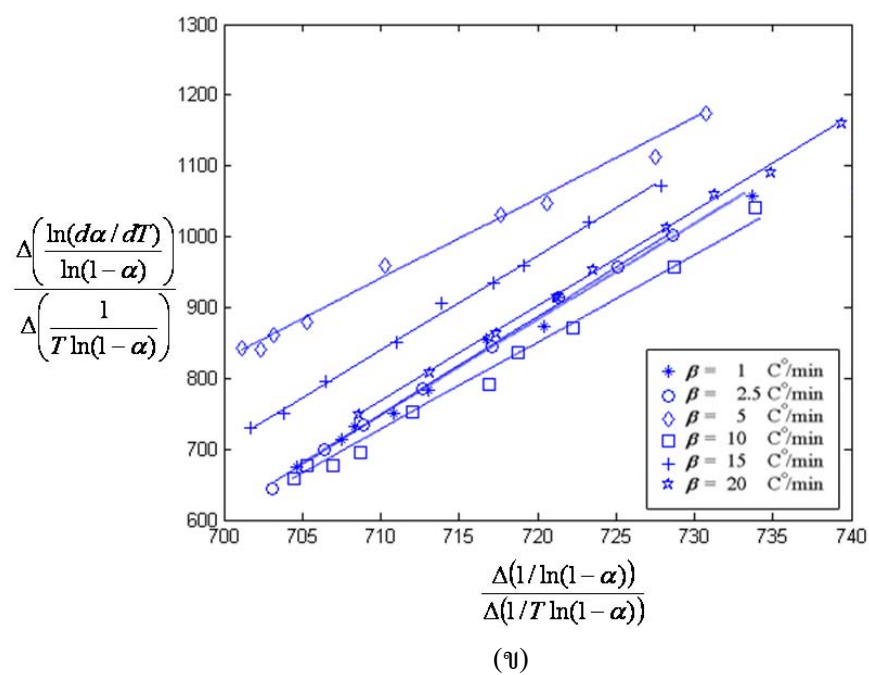
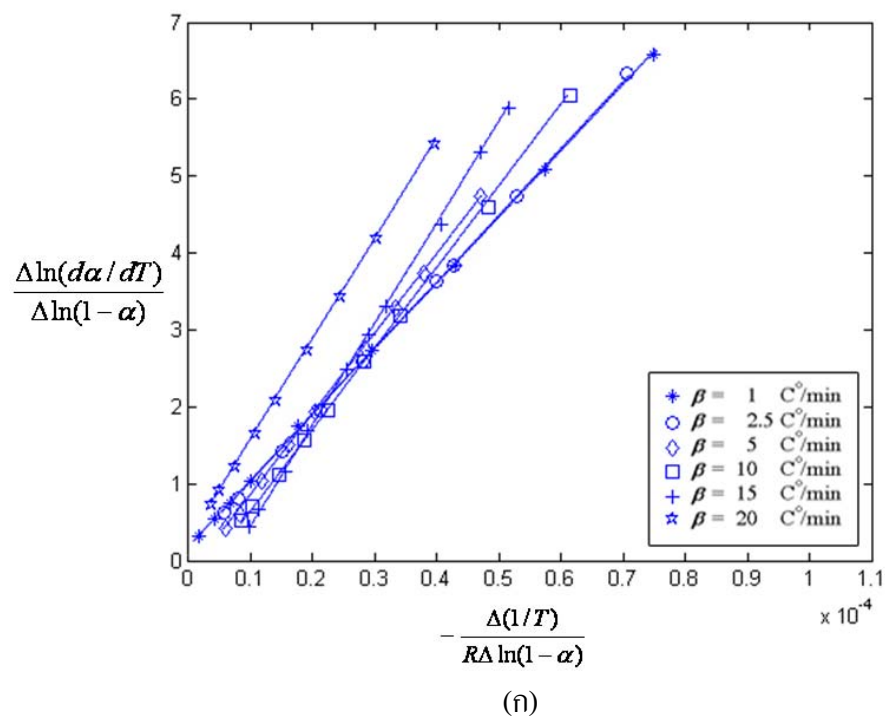
การหาค่าพารามิเตอร์จลน์ E , n และ $\ln A$ ของพลาสติก PP/CaCO₃ ด้วย วิธีพีตแบบจำลอง ในที่นี้ใช้ แบบจำลอง Modified Freeman and Carroll (FC) โดย นำผลการทดลองที่ได้จากกราฟ TG และ DTG มาแทนค่าใน สมการ (13) และ (18) แล้วเขียนกราฟความสัมพันธ์ของสมการทั้งสอง ดังภาพที่ 29 (ก) – 33 (ก) ซึ่งแสดงกราฟเส้นถดถอยของความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{\Delta \ln(d\alpha/dT)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ กับ $-\frac{\Delta(1/T)}{R\Delta \ln(1-\alpha)}$ จากสมการ (13) ซึ่งสามารถหา ค่าพารามิเตอร์จลน์ E ได้จากความสัมพันธ์ของกราฟเส้นตรง ภาพที่ 29 (ข) – 33 (ข) แสดงกราฟเส้นถดถอยของความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{\Delta(\ln(d\alpha/dT)/\ln(1-\alpha))}{\Delta(1/T \ln(1-\alpha))}$ กับ $\frac{\Delta(1/\ln(1-\alpha))}{\Delta(1/T \ln(1-\alpha))}$ จากสมการ (18) ซึ่งสามารถหาค่าพารามิเตอร์จลน์ $\ln A$ ได้จากความสัมพันธ์ของกราฟเส้นตรง



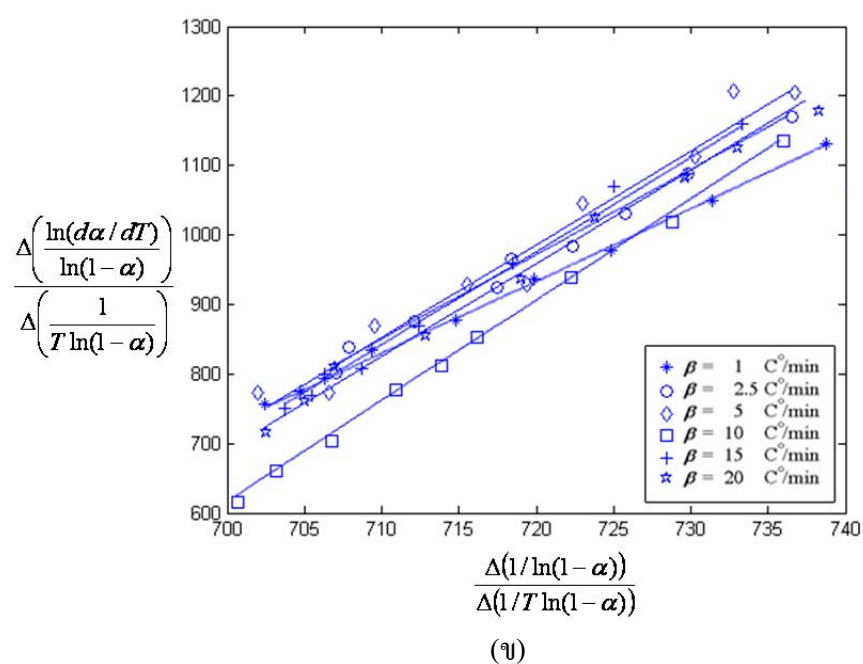
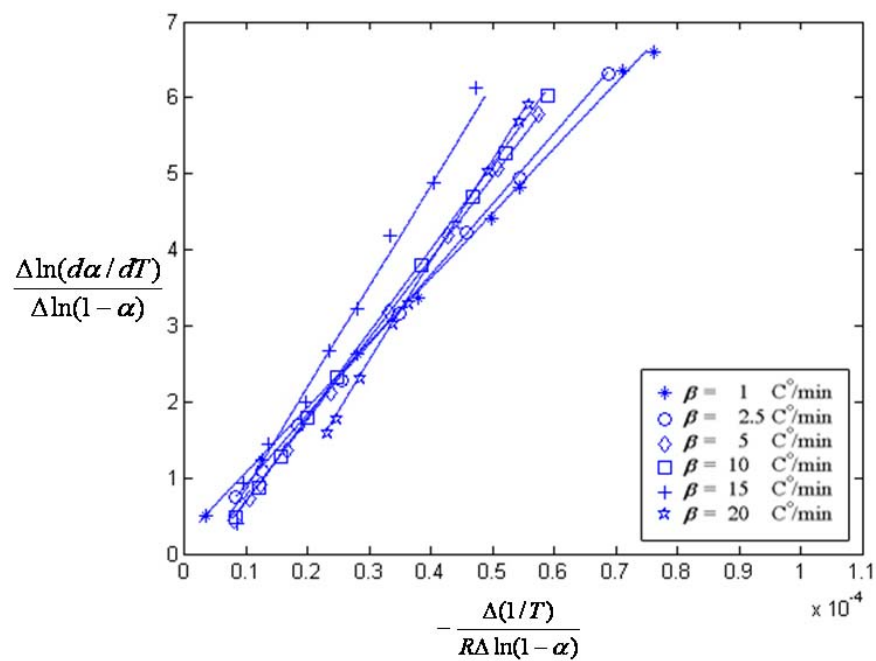
ภาพที่ 29 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FC สำหรับหา (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ (ข) ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพลาสติก PP:CaCO₃ = 100:0 โดยน้ำหนัก



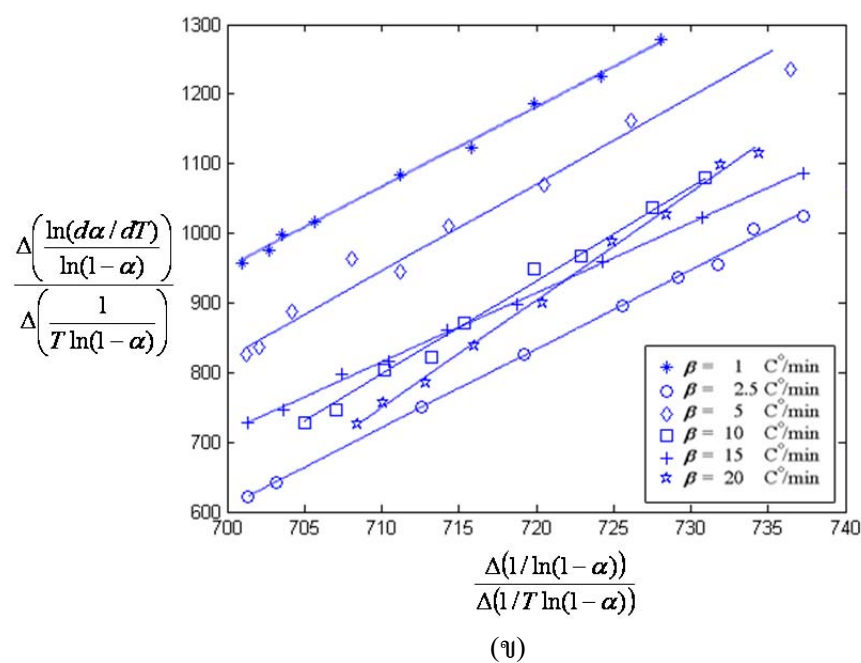
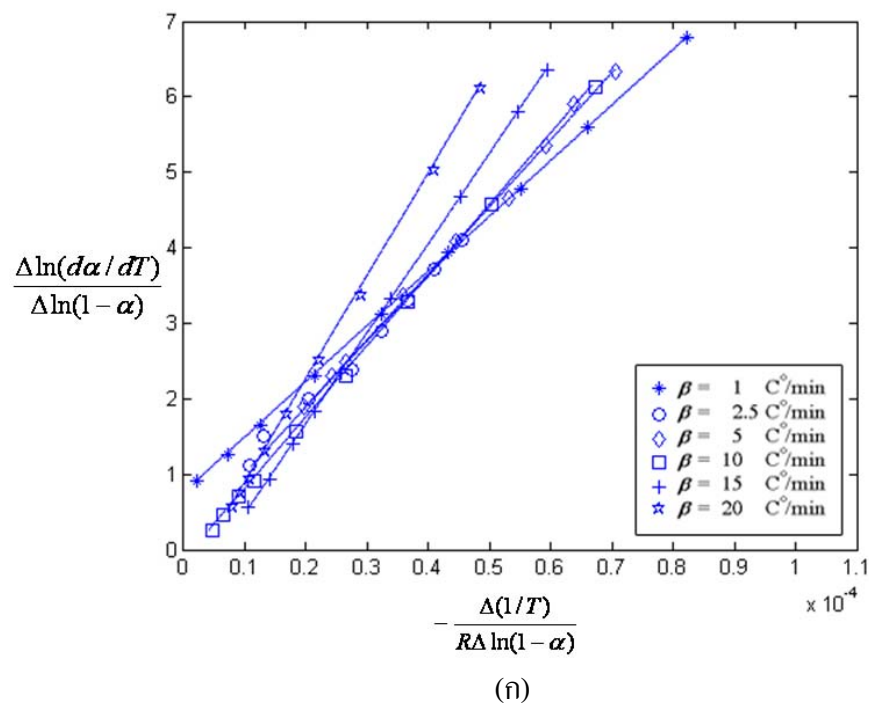
ภาพที่ 30 กราฟเส้นดัดออกจากแบบจำลอง FC สำหรับหา (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ (ข) ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพลาสติก PP:CaCO₃ = 92:8 โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 31 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FC สำหรับหา (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ (ข) ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพลาสติก PP:CaCO₃ = 90:10 โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 32 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FC สำหรับหา (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ (ข) ลอการิทึม
แฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพลาสติก PP:CaCO₃ = 85:15 โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 33 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FC สำหรับหา (ก) พลังงานก่อกัมมันต์ (ข) ลอการิทึม
แฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลของพลาสติก PP:CaCO₃ = 80:20 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 5_ พลังงานก่อกัมมันต์ E อันดับการเกิดปฏิกิริยา n และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A$ ของ PP/CaCO₃ ที่คำนวณด้วยแบบจำลอง Modified Freeman and Carroll

พลาสติกตัวอย่าง		β	E	n	$\ln A$
ที่	PP:CaCO ₃	($^{\circ}C / \min$)	(kJ/mol)		(min ⁻¹)
1	100:0	1	89.86	0.9	14.23
		2.5	94.93	0.9	15.68
		5	91.56	0.8	16.25
		10	99.77	0.9	15.69
		15	100.15	0.8	15.47
		20	102.77	0.7	14.06
		เฉลี่ย	96.50	0.8	15.23
2	92:8	1	82.46	1.0	13.06
		2.5	83.66	1.0	15.80
		5	85.40	0.9	15.42
		10	96.89	1.3	15.28
		15	104.53	1.2	15.54
		20	105.59	1.0	15.13
		เฉลี่ย	93.08	1.0	15.03
3	90:10	1	86.97	0.9	14.87
		2.5	87.21	1.2	14.96
		5	92.03	1.4	14.01
		10	92.40	1.2	14.23
		15	99.41	1.0	14.59
		20	99.86	1.0	14.84
		เฉลี่ย	92.98	1.1	14.58
4	85:15	1	86.56	1.1	13.47
		2.5	87.87	1.4	14.11
		5	92.53	1.4	14.59
		10	92.79	1.2	15.23
		15	99.25	0.9	14.88
		20	99.89	1.2	14.76
		เฉลี่ย	90.64	1.2	14.50

ตารางที่ 5 (ต่อ)

ที่	พลาสติกตัวอย่าง PP:CaCO ₃	β ($^{\circ}\text{C} / \text{min}$)	E (kJ/mol)	n	$\ln A$ (min ⁻¹)
5	80:20	1	80.77	1.0	13.99
		2.5	86.21	1.2	13.89
		5	87.44	1.2	14.51
		10	88.95	1.1	14.78
		15	95.24	1.4	13.20
		20	100.02	1.8	15.88
		เฉลี่ย	89.93	1.2	14.37

ตารางที่ 5 แสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ E อันดับการเกิดปฏิกิริยา n และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A$ ของ PP/CaCO₃ ที่หาได้จากภาพที่ 29 – 33 ซึ่งจะเห็นว่าปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อนของแต่ละอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ β จะให้ค่า E , n และ $\ln A$ 1 ชุด

พลังงานก่อกัมมันต์ เป็นพลังงานที่น้อยที่สุดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อน เมื่อพิจารณา ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ที่คำนวณได้ ด้วย วิธีพีทแบบจำลอง จากตารางที่ 5 จะเห็นว่าพลาสติก PP/CaCO₃ มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มขึ้นตามอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ และที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเดียวกัน พลังงานก่อกัมมันต์มีค่าลดลงตามปริมาณ CaCO₃ ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเฉลี่ย ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของทุกอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ β ได้ค่าเฉลี่ยของพลังงานก่อกัมมันต์ของพลาสติก PP มีค่าเท่ากับ 96.50 kJ/mol และเมื่อปริมาณ CaCO₃ เพิ่มขึ้น ค่าเฉลี่ยของพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าลดลง เมื่อปริมาณ CaCO₃ เพิ่มขึ้นเป็น 20% โดยน้ำหนัก ค่าเฉลี่ยของพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าลดลงเท่ากับ 89.93 kJ/mol นั่นคือ พอลิพรอพิลีนที่ผสมแคลเซียมคาร์บอเนตสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อนได้ง่ายกว่า พอลิพรอพิลีน และเมื่อเพิ่มปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนที่มากขึ้น ปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อนของพลาสติก PP/CaCO₃ จะเกิดได้ง่ายขึ้น

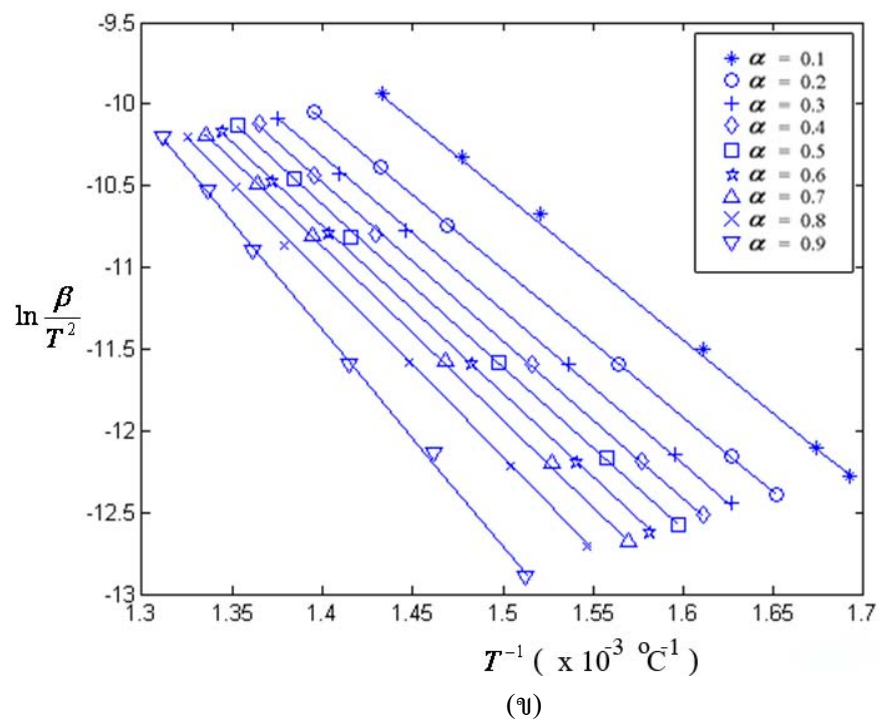
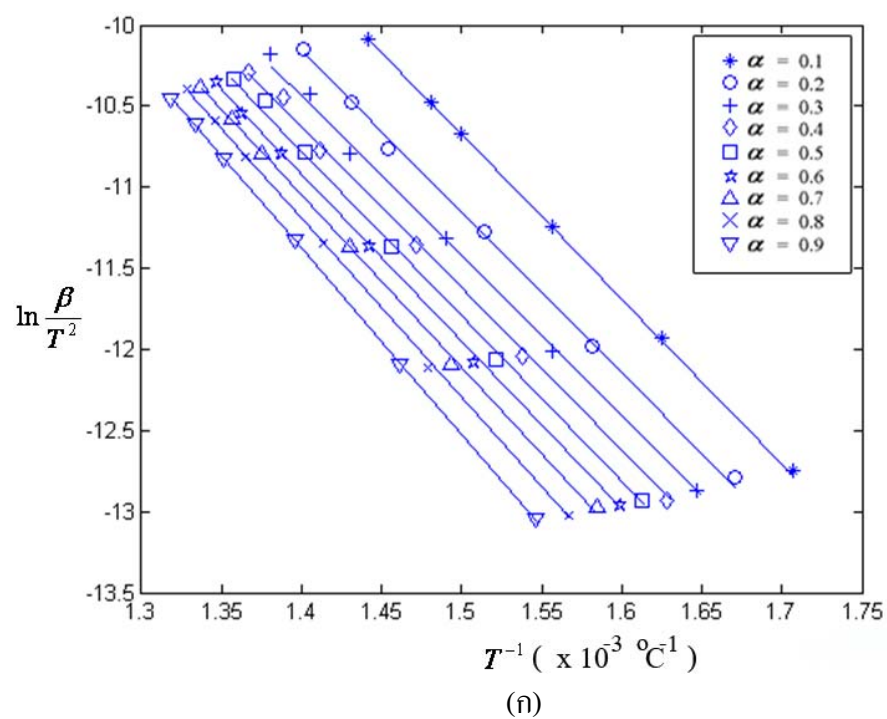
อันดับการเกิดปฏิกิริยา n ของ PP/CaCO₃ มีค่าเฉลี่ยเพิ่มขึ้นตามปริมาณ CaCO₃ โดย PP มีค่าเฉลี่ยของ n เท่ากับ 0.8 และเพิ่มเป็น 1.2 ที่ปริมาณ CaCO₃ เพิ่มขึ้นเป็น 20% โดยน้ำหนัก นั่นคือการย่อยสลายจะเกิดขึ้นใน 1 นาที

ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A$ ของพลาสติก PP มีค่าระหว่าง 14.0 – 16.3 min^{-1} และ พลาสติก PP/CaCO₃ มีค่าระหว่าง 13.0–15.9 min^{-1} ค่าเฉลี่ยของลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล มีค่าลดลงตามปริมาณ CaCO₃ ที่เพิ่มขึ้นโดย PP มีค่าเฉลี่ยของ $\ln A$ เท่ากับ 15.23 min^{-1} เมื่อปริมาณ CaCO₃ เพิ่มขึ้นเป็น 20% โดยน้ำหนัก ค่าเฉลี่ยของ $\ln A$ มีค่าลดลงเท่ากับ 14.37 min^{-1} นั่นคือ เมื่อผสม CaCO₃ ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น พลาสติก PP/CaCO₃ มีค่าคงตัวอัตรา k ในการย่อยสลายลดลง จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อนง่ายขึ้น

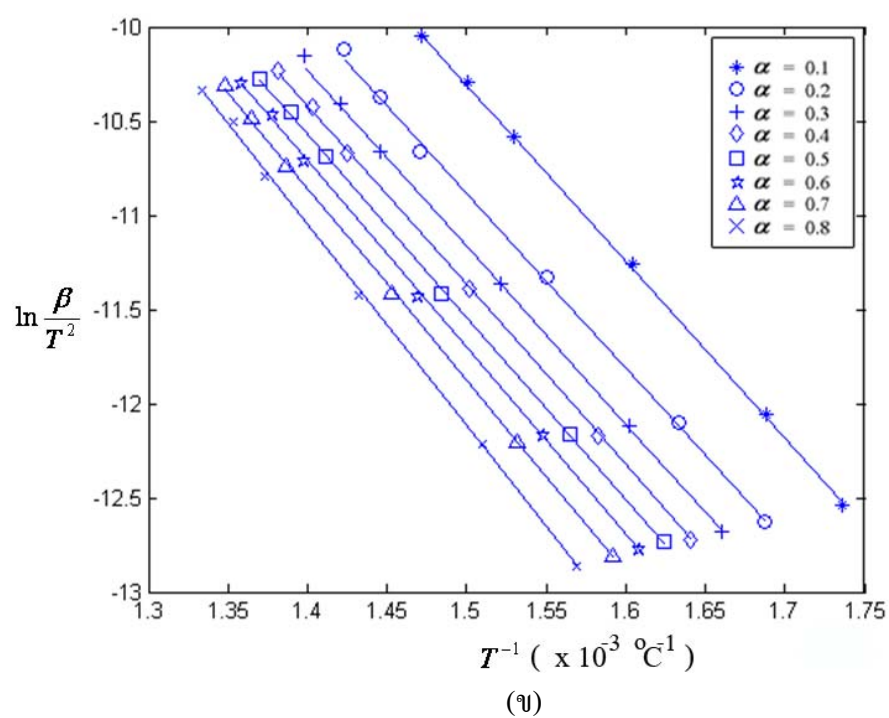
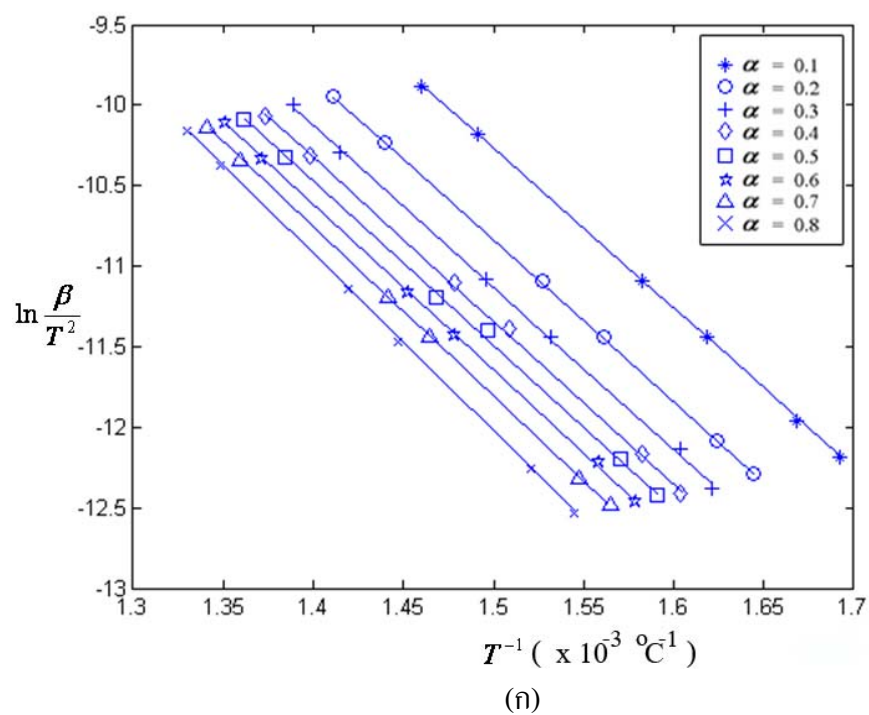
ผลการหาค่าพารามิเตอร์จลน์ด้วยวิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน

การหาค่าพารามิเตอร์จลน์ด้วยวิธี แบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน โดยนำผลการทดลองที่ได้จากกราฟ TG และ DTG มาคำนวณ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ E_a และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ในการวิจัยนี้ ได้ใช้ 3 แบบจำลองได้แก่ แบบจำลอง Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) แบบจำลอง Flynn – Wall – Ozawa (FWO) และ แบบจำลอง Friedman (FR)

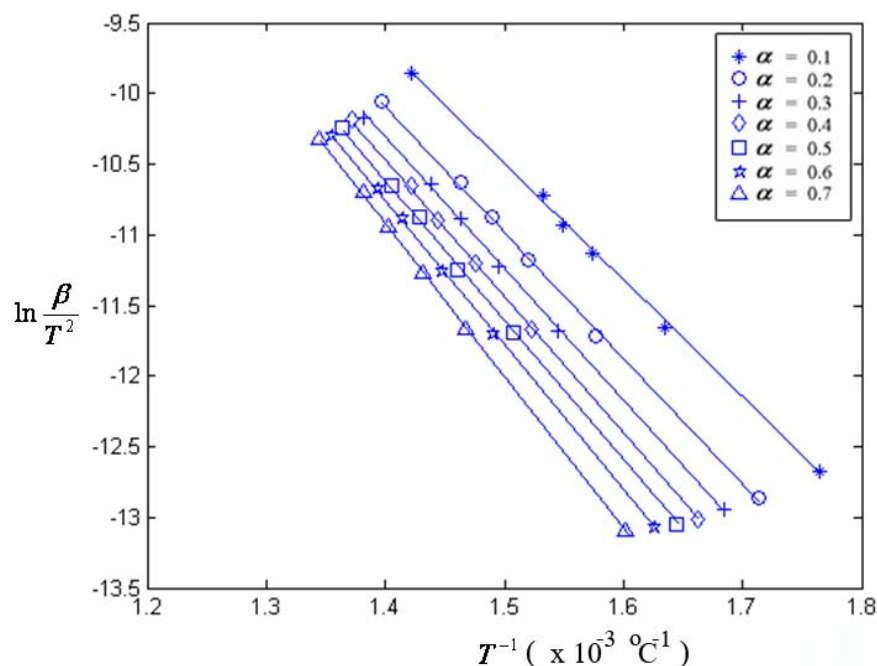
เมื่อนำผลการทดลองที่ได้จากกราฟ TG และ DTG มาแทนค่าใน สมการ (22), (24) และ (25) แล้วเขียนกราฟความสัมพันธ์ของสมการทั้งสาม ดังภาพที่ 34 – 36 ซึ่งแสดงกราฟเส้นถดถอยของความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \frac{\beta}{T^2}$ กับ T^{-1} จากสมการ (22) ของแบบจำลอง Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) ซึ่งได้กราฟเส้นตรง 9 เส้น ซึ่งเส้นตรงแต่ละเส้น มีค่าคอนเวอร์ชัน α คงตัว



ภาพที่ 34 กราฟเส้นดัดออกจากแบบจำลอง KAS ของพลาสติก PP:CaCO₃ เท่ากับ (ก) 100:0
(ข) 92:8 โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 35 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง KAS ของพลาสติก PP:CaCO₃ เท่ากับ (ก) 90:10
(ข) 85:15 โดยน้ำหนัก

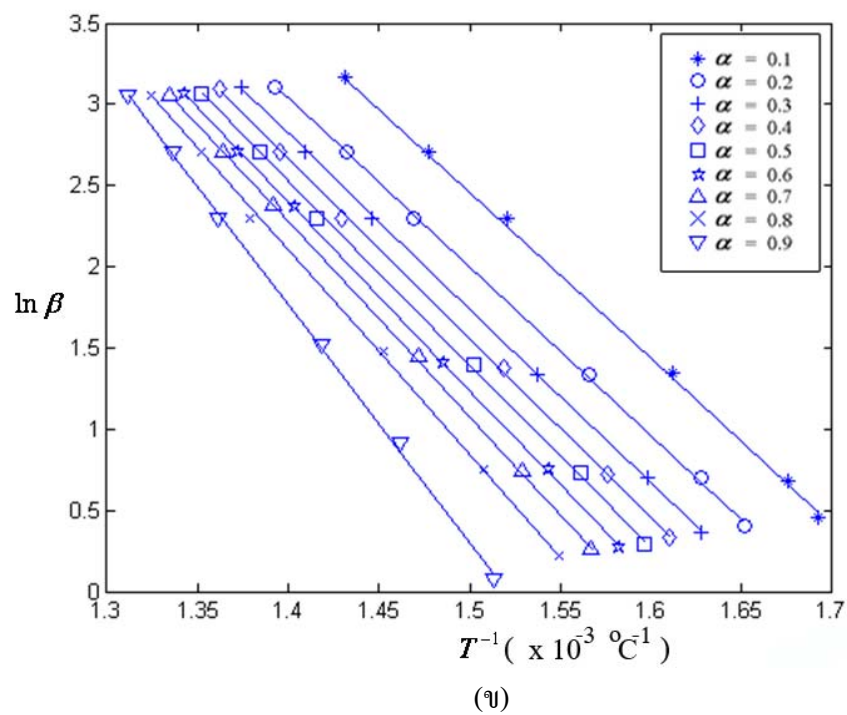
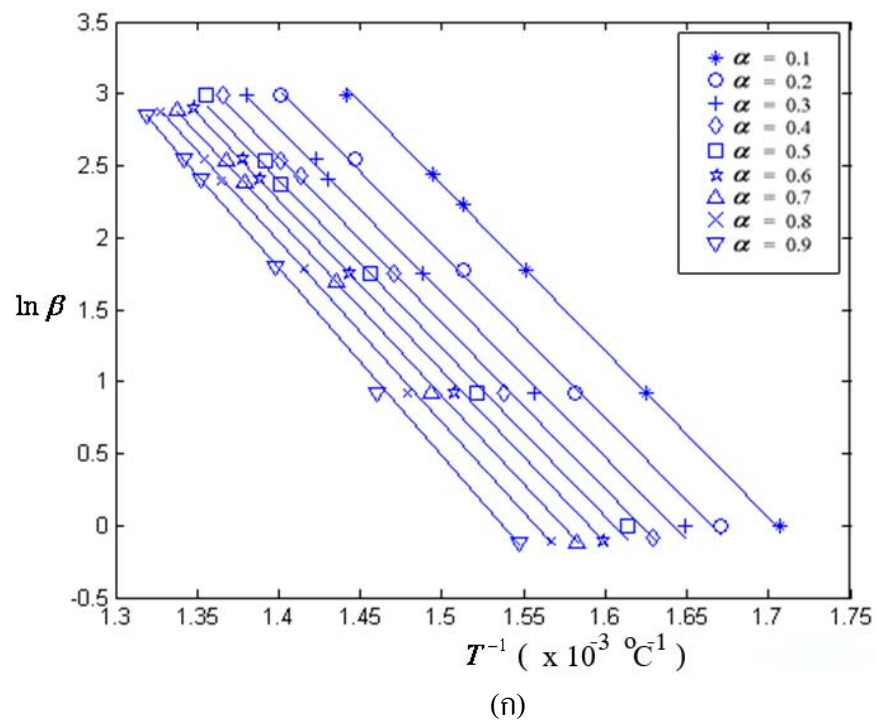


ภาพที่ 36 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง KAS ของพลาสติก PP:CaCO₃ = 80:20

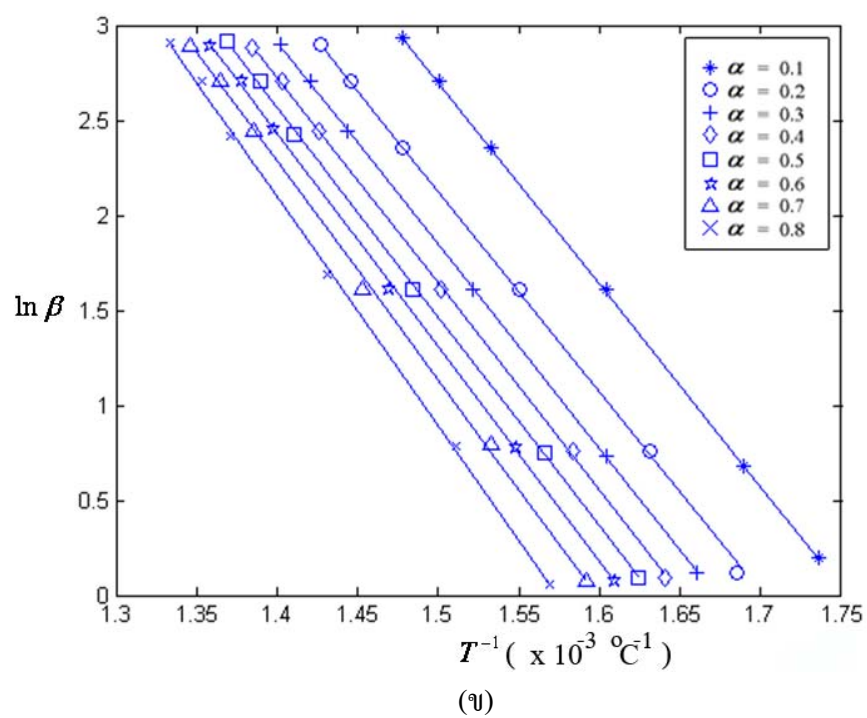
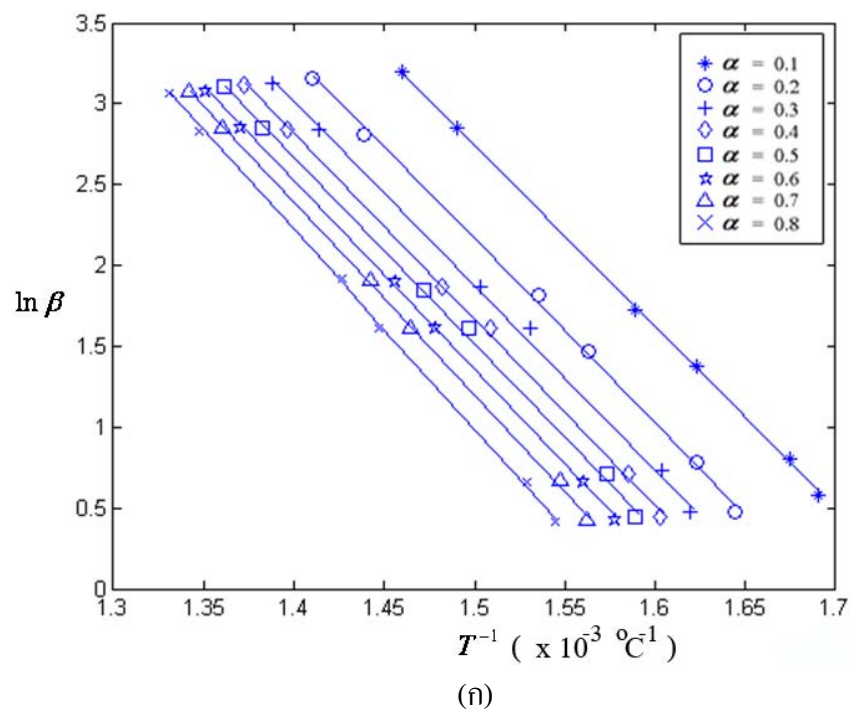
โดย $\alpha = 0.1-0.9$ ค่าพารามิเตอร์จลน์ E_α และ $\ln\left(\frac{A_\alpha R}{g(\alpha)E_\alpha}\right)$ ที่ค่า α แต่ละค่าสามารถหาได้จากความชัน และจุดตัดแกน y ของกราฟเส้นตรง ตามลำดับ

ภาพที่ 37-39 แสดงกราฟเส้นถดถอยของความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \beta$ กับ T^{-1} จากสมการ (24) ของแบบจำลอง Flynn – Wall – Ozawa (FWO) ซึ่งได้กราฟเส้นตรง 9 เส้น โดยเส้นตรงแต่ละเส้น มีค่าคอนเวอร์ชัน α คงตัว ซึ่ง $\alpha = 0.1 - 0.9$ ค่าพารามิเตอร์จลน์ E_α และ $\ln\left(\frac{AE_\alpha}{Rg(\alpha)}\right)$ ที่ค่า α แต่ละค่าสามารถหาได้จากความชัน และจุดตัดแกน y ของกราฟเส้นตรง ตามลำดับ

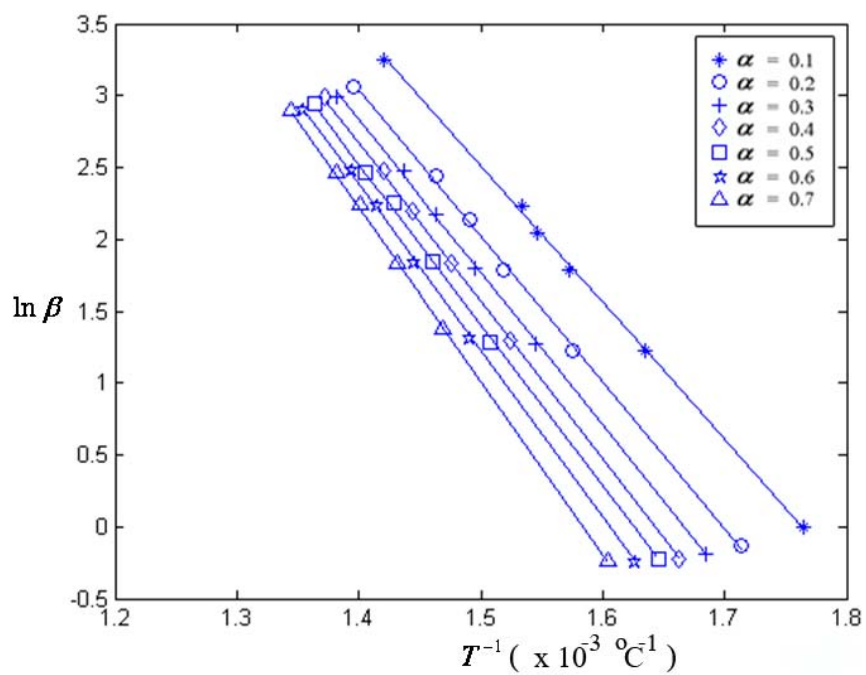
ภาพที่ 40 – 42 แสดงกราฟเส้นถดถอยของความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right]$ กับ T^{-1} จากสมการ (25) ของแบบจำลอง Friedman (FR) ซึ่งได้กราฟเส้นตรง 9 เส้น โดยเส้นตรงแต่ละเส้น มีค่าคอนเวอร์ชัน α คงตัว ซึ่ง $\alpha = 0.1 - 0.9$ ค่าพารามิเตอร์จลน์ E_α และ $\ln[A_\alpha f(\alpha)]$ ที่ค่า α แต่ละค่าสามารถหาได้จากความชัน และจุดตัดแกน y ของกราฟเส้นตรง ตามลำดับ



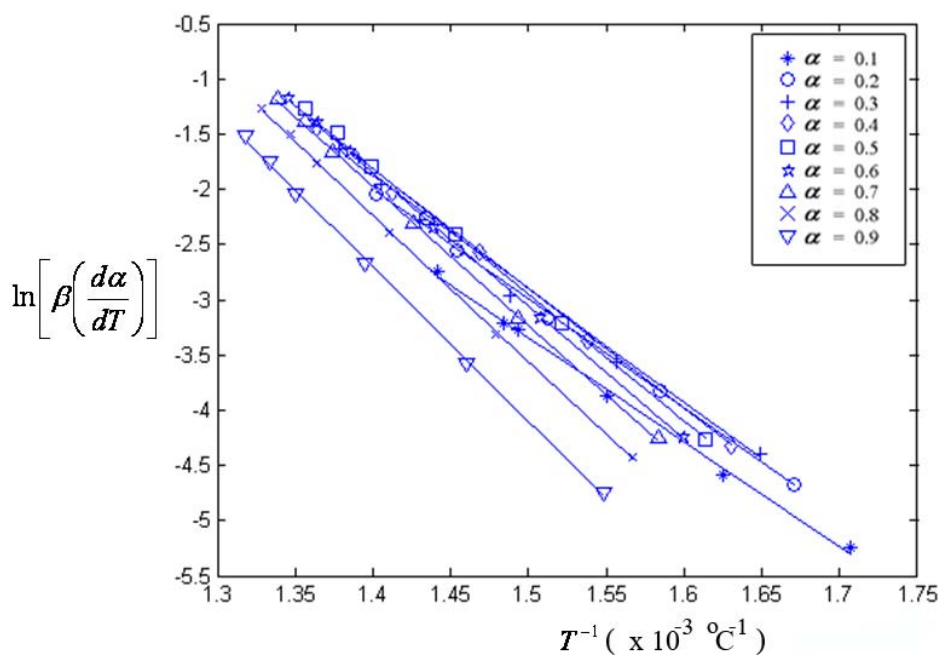
ภาพที่ 37 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FWO ของพลาสติก PP:CaCO₃ เท่ากับ (ก) 100:0
(ข) 92:8 โดยน้ำหนัก



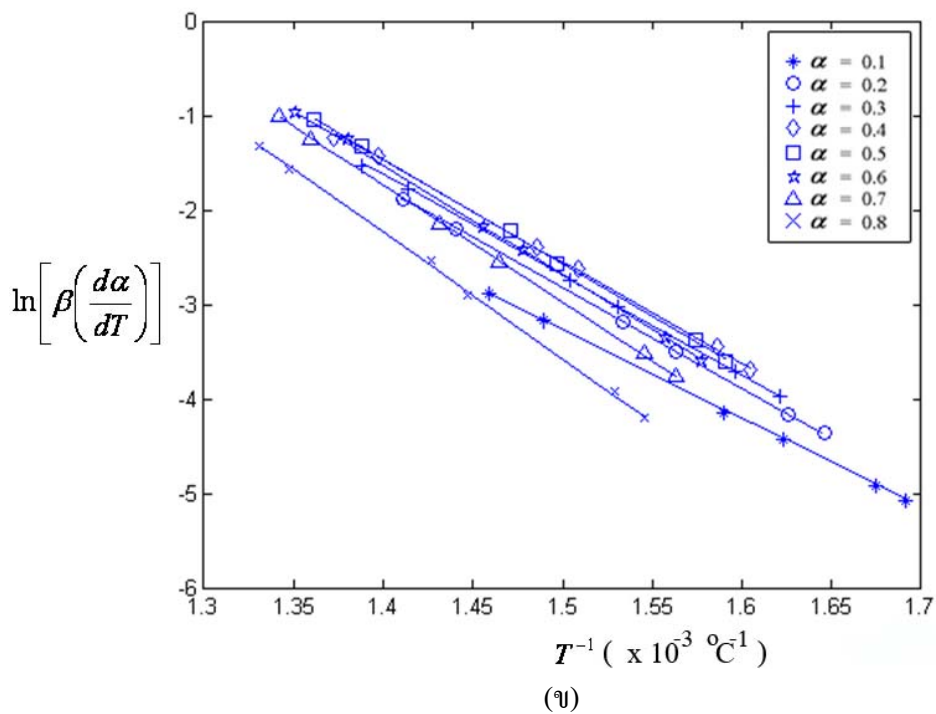
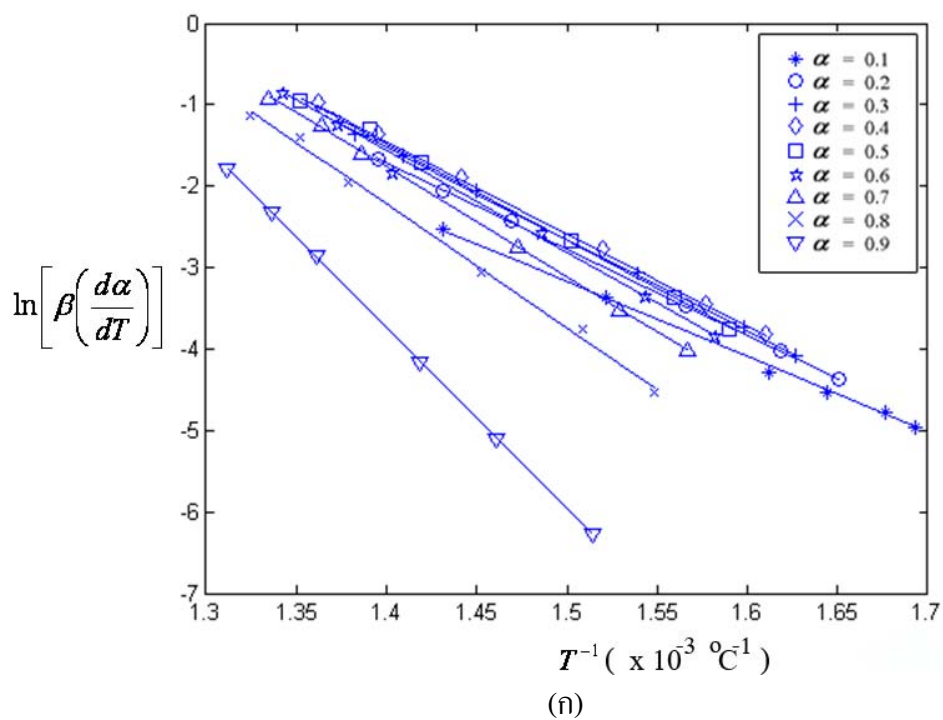
ภาพที่ 38 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FWO ของพลาสติก PP:CaCO₃ เท่ากับ (ก) 90:10
(ข) 85:15 โดยน้ำหนัก



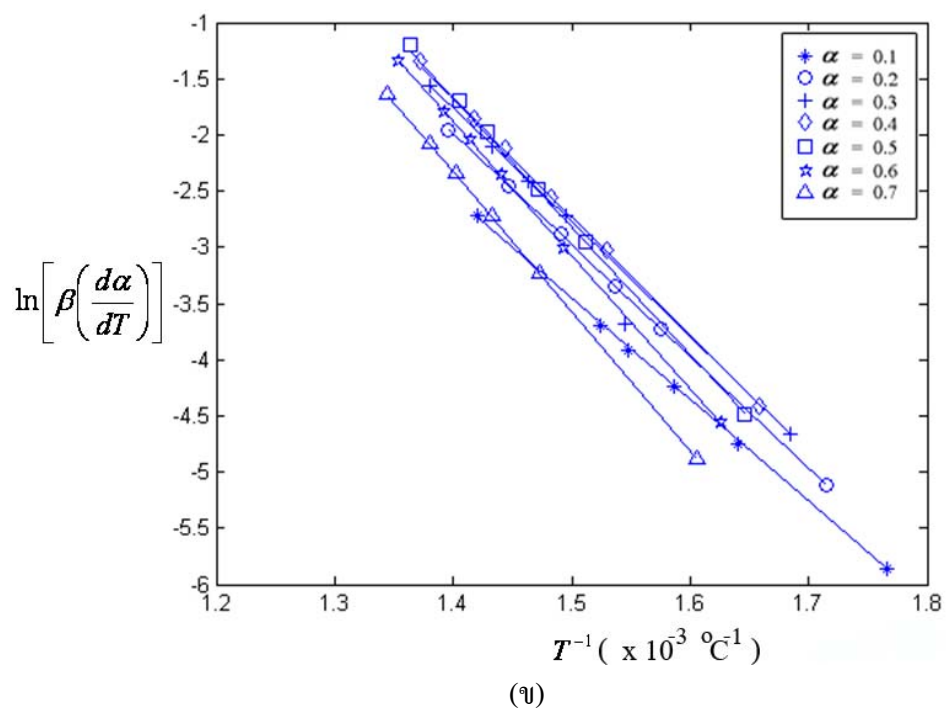
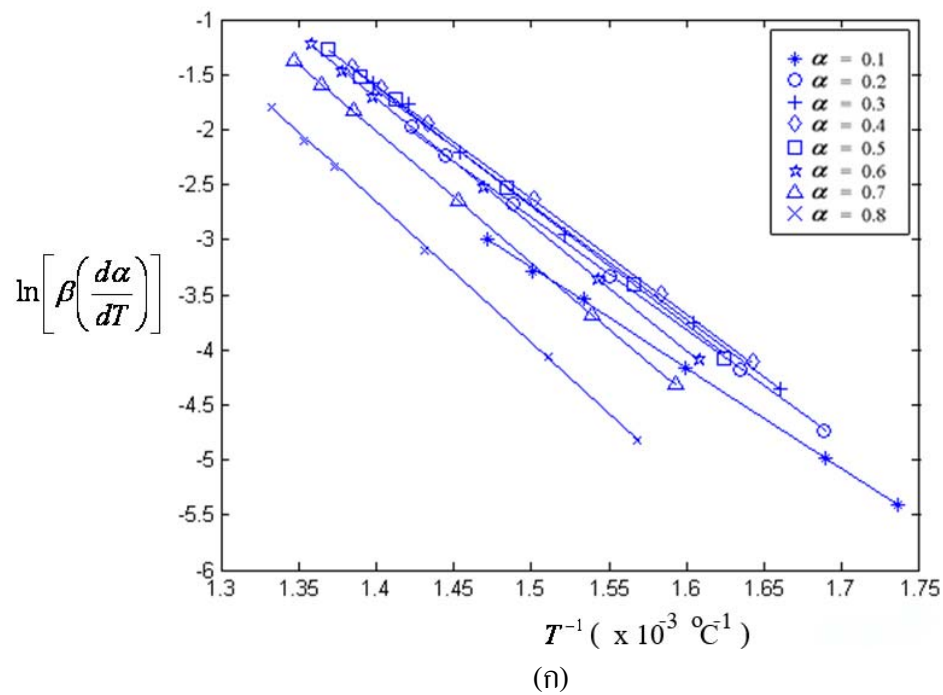
ภาพที่ 39 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FWO ของพลาสติก PP:CaCO₃ = 80:20 โดยน้ำหนัก



ภาพที่ 40 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FR ของพลาสติก PP:CaCO₃ = 100:0 โดยน้ำหนัก



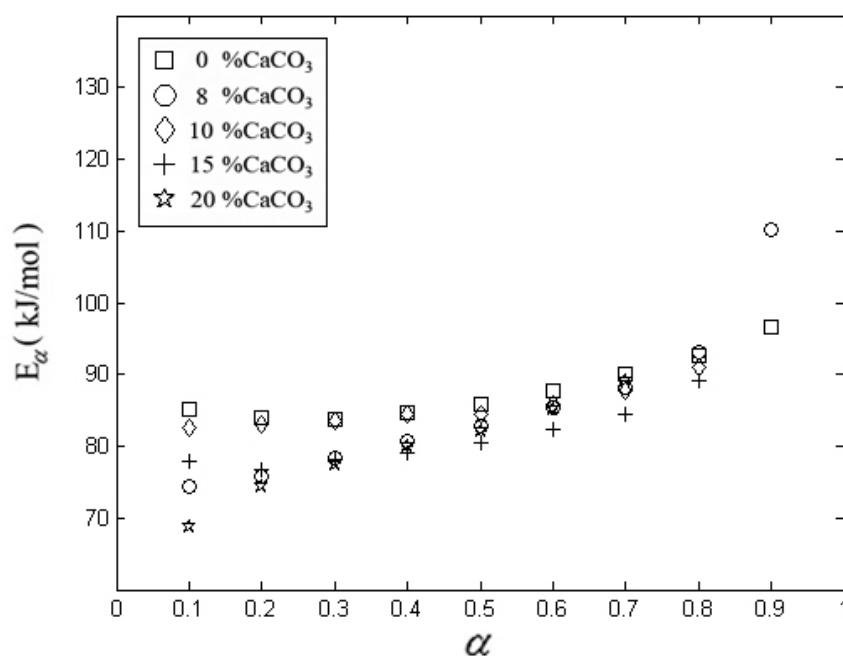
ภาพที่ 41 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FR ของพลาสติก PP:CaCO₃ เท่ากับ (ก) 92:8 (ข) 90:10 โดยน้ำหนัก



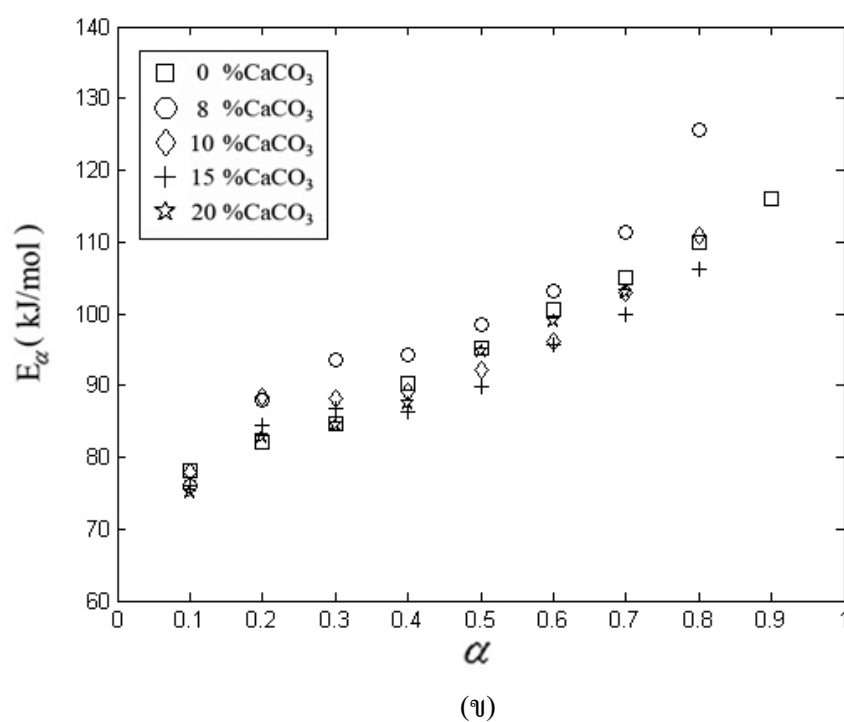
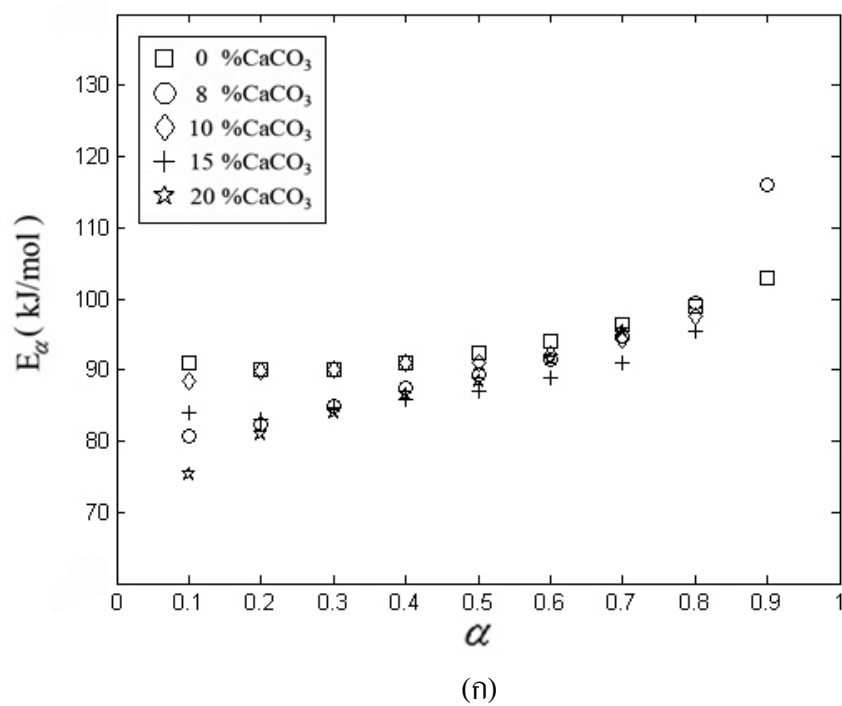
ภาพที่ 42 กราฟเส้นถดถอยจากแบบจำลอง FR ของพลาสติก PP:CaCO₃ เท่ากับ (ก) 85:15
(ข) 80:20 โดยน้ำหนัก

ผลการหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ

วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน ให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ E_α เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ซึ่งสามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟเส้นตรงของ ภาพที่ 34–42 ภาพที่ 43 แสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ E_α เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง KAS และ ภาพที่ 44 แสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ E_α เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง FWO และ แบบจำลอง FR ตารางที่ 6 แสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ E_α ที่ค่าคอนเวอร์ชัน $\alpha = 0.1 - 0.9$ ของพลาสติก PP/CaCO₃ ที่คำนวณได้จากแบบจำลองทั้งสาม ซึ่งจะเห็นว่า E_α ของพลาสติก PP/CaCO₃ มีค่าเพิ่มขึ้นตามค่า α ที่เพิ่มขึ้น โดยกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง E_α กับ α ที่คำนวณจาก แบบจำลอง KAS และแบบจำลอง FWO มีความชันของกราฟคล้ายกัน แต่แบบจำลอง FR มีความชันของกราฟมากกว่า เมื่อพิจารณา ค่าเฉลี่ยของ E_α ที่ค่า $\alpha = 0.1 - 0.7$ ของพลาสติก PP/CaCO₃ ซึ่งแสดงในตารางที่ 6 พบว่า ค่าเฉลี่ยของ E_α ของ PP/CaCO₃ ที่คำนวณจาก แบบจำลอง KAS ต่ำกว่าแบบจำลอง FWO และต่ำกว่าแบบจำลอง FR ตามลำดับ



ภาพที่ 43 พลังงานก่อกัมมันต์ E_α เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ของพลาสติก PP/CaCO₃ ที่คำนวณจากแบบจำลอง KAS



ภาพที่ 44 พลังงานก่อกัมมันต์ E_α เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ของพลาสติก PP/CaCO₃ ที่คำนวณจากแบบจำลอง (ก) FWO (ข) FR

ตารางที่ 6_ พลังงานก่อกัมมันต์ E_α และลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ ที่ค่า α ต่างๆ ของ PP/CaCO₃ ที่คำนวณได้จากแบบจำลอง KAS, FWO และ FR

พลาสต์ิกตัวอย่าง ที่	PP:CaCO ₃	α	KAS		FWO		FR	
			E_α	$\ln A_\alpha$	E_α	$\ln A_\alpha$	E_α	$\ln A_\alpha$
			(kJ/mol)	(min ⁻¹)	(kJ/mol)	(min ⁻¹)	(kJ/mol)	(min ⁻¹)
1	100:0	0.1	85.25	12.846	91.08	14.552	78.23	11.306
		0.2	83.97	12.498	90.12	14.281	82.14	12.110
		0.3	83.68	12.409	89.99	14.225	84.71	12.896
		0.4	84.71	12.578	91.08	14.392	90.22	13.530
		0.5	85.91	12.784	92.33	14.589	96.22	14.414
		0.6	87.72	13.108	94.14	14.890	100.56	12.125
		0.7	90.03	13.519	96.43	15.267	104.94	16.113
		0.8	92.70	13.994	99.05	15.704	110.00	16.964
		0.9	96.69	14.702	102.97	16.351	116.10	16.428
		เฉลี่ยที่ $\alpha = 0.1 - 0.7$	85.89	12.815	94.92	13.160	95.79	13.213
2	92:8	0.1	74.27	10.819	80.70	12.798	76.11	11.096
		0.2	75.72	11.019	82.36	13.011	87.89	13.361
		0.3	78.35	11.508	85.02	13.465	93.64	14.752
		0.4	80.74	11.966	87.40	13.885	94.19	14.556
		0.5	82.81	12.356	89.46	14.243	98.52	15.293
		0.6	85.39	12.835	91.39	14.569	103.10	15.835
		0.7	88.17	13.335	94.72	15.134	111.44	17.413
		0.8	92.99	14.177	99.41	15.894	125.72	19.626
		0.9	110.28	17.097	116.05	18.523	185.53	27.088
		เฉลี่ยที่ $\alpha = 0.1 - 0.7$	80.77	11.976	87.29	13.872	94.98	14.615
3	90:10	0.1	82.55	12.704	88.53	14.474	77.88	11.321
		0.2	83.11	12.613	89.91	14.521	88.43	13.405
		0.3	83.61	12.654	90.00	14.485	88.17	13.737
		0.4	84.47	12.790	90.93	14.622	89.18	13.690
		0.5	84.56	12.810	91.11	14.656	92.10	14.232
		0.6	85.82	13.036	92.27	14.849	96.20	14.713

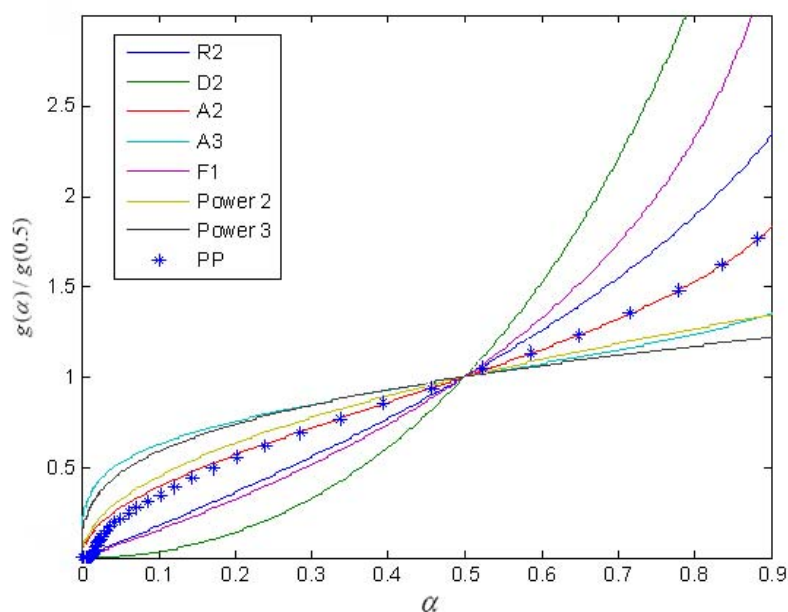
ตารางที่ 6 (ต่อ)

ที่	พลาสติกตัวอย่าง PP:CaCO ₃	α	KAS		FWO		FR	
			E_α	$\ln A_\alpha$	E_α	$\ln A_\alpha$	E_α	$\ln A_\alpha$
			(kJ/mol)	(min ⁻¹)	(kJ/mol)	(min ⁻¹)	(kJ/mol)	(min ⁻¹)
3	90:10	0.7	87.82	13.395	94.37	15.199	103.01	16.030
		0.8	91.01	13.942	97.52	15.697	110.95	17.1172
		0.9	-	-	-	-	-	-
		เฉลี่ยที่ $\alpha = 0.1 - 0.7$	84.56	12.857	91.02	14.682	90.71	13.875
4	85:15	0.1	77.95	11.773	83.97	13.616	76.09	11.014
		0.2	76.73	11.340	83.14	13.274	84.43	12.713
		0.3	78.11	11.119	84.62	13.490	86.72	13.477
		0.4	79.17	11.741	85.75	13.670	86.42	13.109
		0.5	80.36	11.951	87.07	13.885	89.77	13.685
		0.6	82.29	12.302	88.92	14.194	95.60	14.429
		0.7	84.44	12.677	91.06	14.538	99.93	15.237
		0.8	89.01	13.458	95.53	15.241	106.16	15.896
		0.9	-	-	-	-	-	-
		เฉลี่ยที่ $\alpha = 0.1 - 0.7$	69.86	11.843	86.36	13.809	88.42	13.380
5	80:20	0.1	68.70	9.794	75.23	11.885	75.00	10.614
		0.2	74.34	10.778	80.83	12.764	82.92	12.264
		0.3	77.45	11.359	83.92	13.293	84.55	12.992
		0.4	80.05	11.845	86.50	13.736	87.50	13.214
		0.5	82.00	12.218	88.52	14.079	94.79	14.470
		0.6	85.19	12.780	91.57	14.588	98.91	14.814
		0.7	89.08	13.448	95.38	15.191	102.92	15.417
		0.8	-	-	-	-	-	-
		0.9	-	-	-	-	-	-
		เฉลี่ยที่ $\alpha = 0.1 - 0.7$	79.56	11.746	85.99	13.648	89.51	13.398

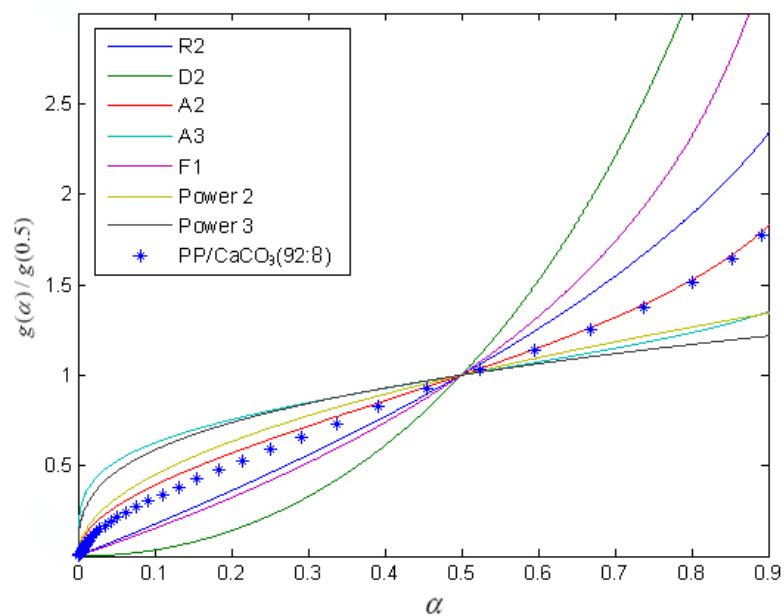
ผลการหารูปแบบจำลองปฏิกิริยา

การหาค่า ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α จะต้องหารูปแบบจำลองปฏิกิริยา $g(\alpha)$ ของการย่อยสลายด้วยความร้อน ซึ่งรูปแบบจำลอง

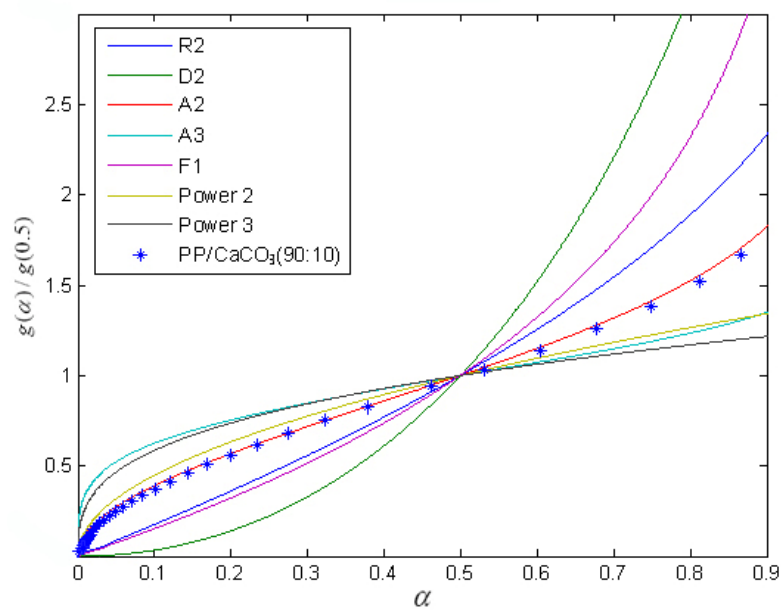
ปฏิกิริยา $g(\alpha)$ หาได้จากการเขียน กราฟ master plot ของรูปแบบปฏิกิริยาต่างๆในทางทฤษฎีที่ได้แสดงในตารางที่ 3 เทียบกับกราฟที่เขียนโดยใช้ข้อมูลจากผลการทดลองของพลาสติก PP/CaCO₃ ภาพที่ 45 – 47 แสดงกราฟ master plot ของรูปแบบปฏิกิริยาต่างๆในทางทฤษฎี และกราฟที่ได้จากผลการทดลอง ซึ่งจะเห็นว่าแบบจำลองปฏิกิริยา $g(\alpha)$ ที่ตรงกับผลการทดลองของพลาสติก PP/CaCO₃ คือรูปแบบ A₂ ซึ่ง $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$



ภาพที่ 45 กราฟ master plot ของรูปแบบปฏิกิริยาในทางทฤษฎี เทียบกับ ผลการทดลองของพลาสติก PP:CaCO₃ = 100:0 โดยน้ำหนัก

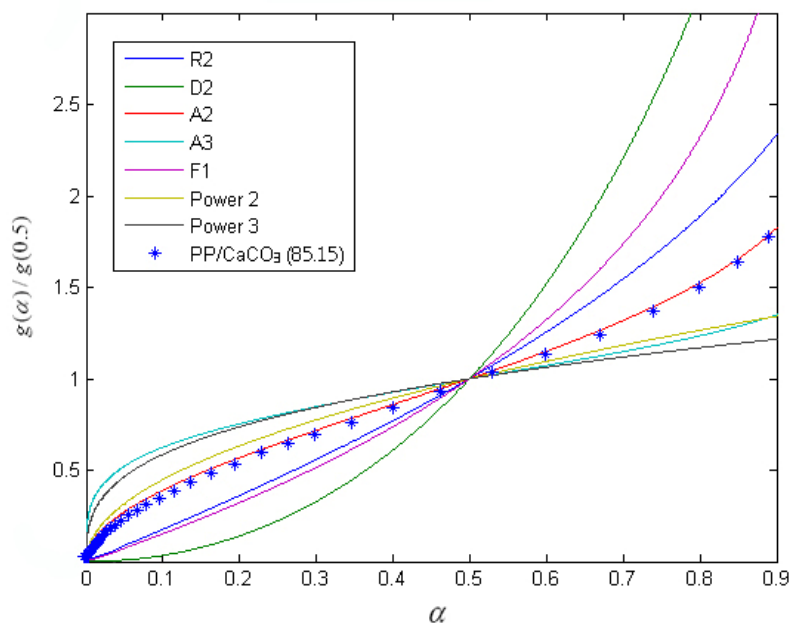


(ก)

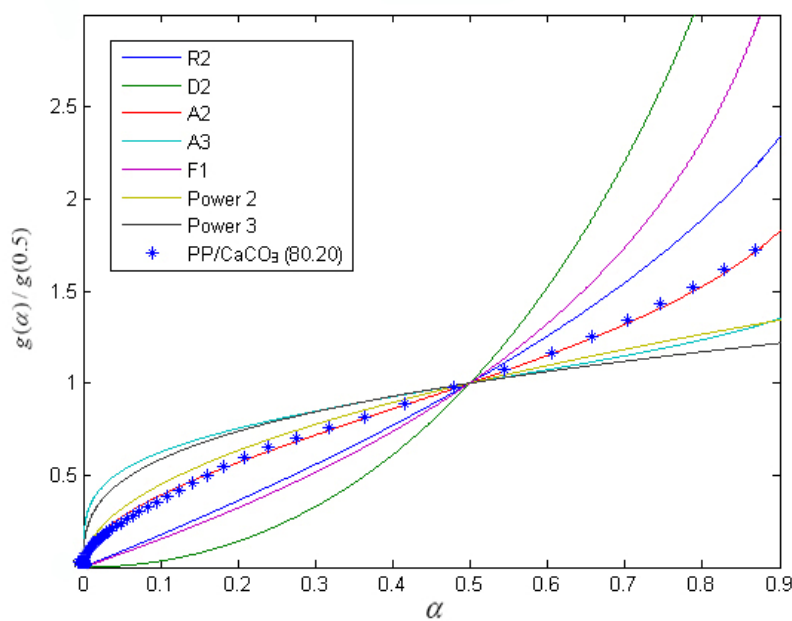


(ข)

ภาพที่ 46 กราฟ master plot ของรูปแบบปฏิกิริยาในทางทฤษฎี เทียบกับ ผลการทดลองของ พลาสติก PP:CaCO₃ เท่ากับ (ก) 92:8 (ข) 90:10 โดยน้ำหนัก



(ก)

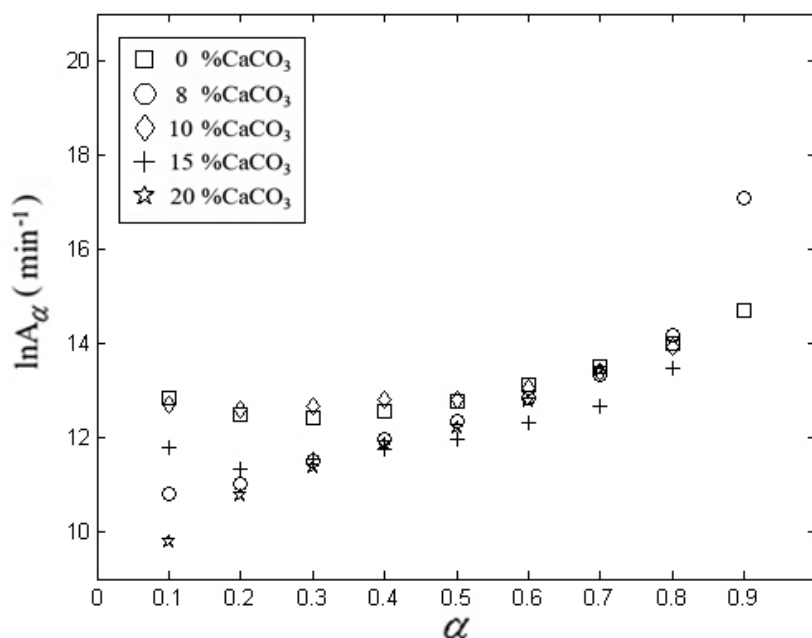


(ข)

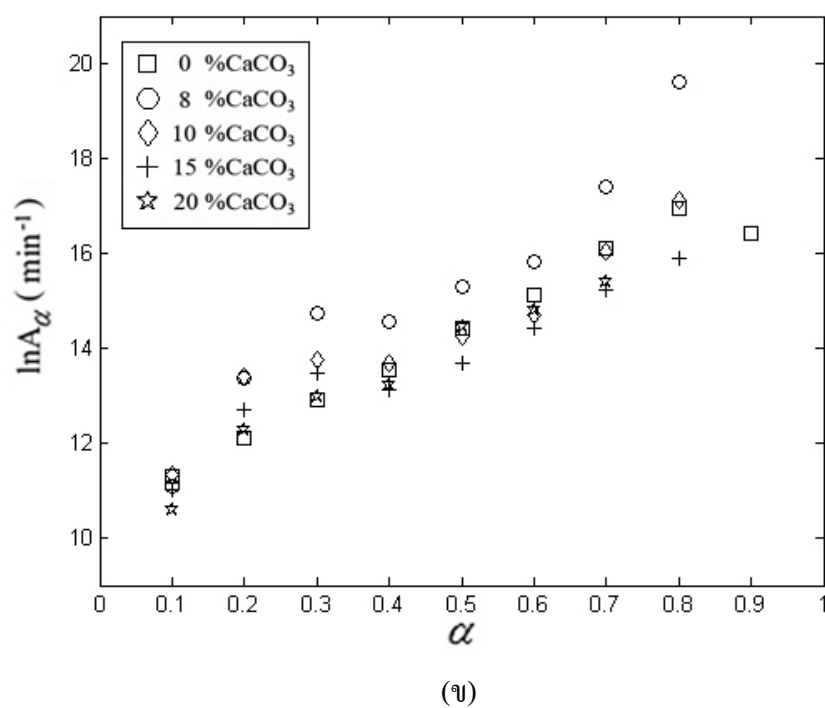
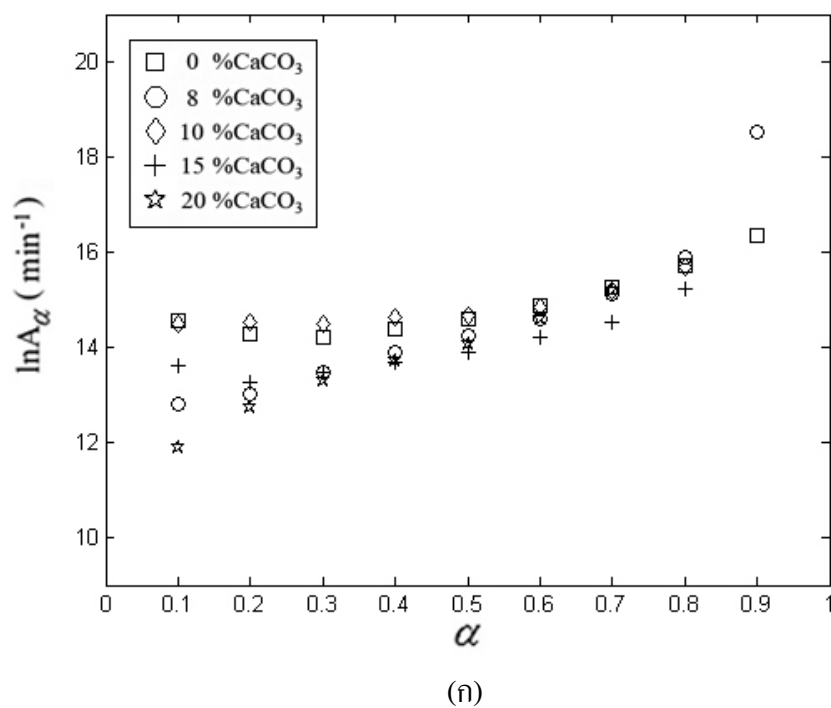
ภาพที่ 47 กราฟ master plot ของรูปแบบปฏิกิริยาในทางทฤษฎี เทียบกับ ผลการทดลองของ
พลาสติก PP:CaCO₃ เท่ากับ (ก) 85:15 (ข) 80:20 โดยน้ำหนัก

ผลการหาค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล

วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน ให้ค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ซึ่งสามารถหาได้โดย การแทนค่า รูปแบบจำลองปฏิกิริยา A_2 ซึ่ง $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$ ในพารามิเตอร์ $\ln\left(\frac{A_\alpha R}{g(\alpha)E_\alpha}\right), \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)}\right)$ และ $\ln(A_\alpha f(\alpha))$ ที่คำนวณได้จากจุดตัดแกน y ของกราฟเส้นถดถอย ของภาพที่ 34–36, ภาพที่ 37–39 และ ภาพที่ 40–42 ของแบบจำลอง KAS, FWO และ FR ตามลำดับ โดย ค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ที่คำนวณได้จาก แบบจำลอง KAS ได้แสดง ดังภาพที่ 48 ที่คำนวณได้จาก แบบจำลอง FWO และ แบบจำลอง FR ได้แสดงดังภาพที่ 49 ตารางที่ 6 แสดงค่า ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ ที่ค่าคอนเวอร์ชัน $\alpha = 0.1 - 0.9$ ของพลาสติก PP/CaCO₃ ที่คำนวณได้จากแบบจำลองทั้งสาม ซึ่งจะเห็นว่า ค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล ของพลาสติก PP/CaCO₃ มีค่าเพิ่มขึ้นตามค่า คอนเวอร์ชัน α ที่เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกันกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ โดย ค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ ที่คำนวณจากแบบจำลอง KAS และ แบบจำลอง FWO มีลักษณะคล้ายกัน



ภาพที่ 48 ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ของพลาสติก PP/CaCO₃ ที่คำนวณจากแบบจำลอง KAS



ภาพที่ 49 ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α ของพลาสติกตัว PP/CaCO₃ ที่คำนวณจากแบบจำลอง (ก) FWO (ข) FR

สรุปและข้อเสนอแนะ

การศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนแบบไม่ไอโซเทอร์มัล ของพลาสติกพอลิพรอพิลีนผสมแคลเซียมคาร์บอเนต ด้วยวิธีความร้อนโน้มถ่วง โดยการศึกษาที่ใช้พลาสติกที่มีอัตราส่วนระหว่าง PP:CaCO₃ 5 อัตราส่วน ดังนี้

PP:CaCO₃ = 100:0, 92:8, 90:10, 85:15 และ 80:20 โดยน้ำหนัก

พลาสติกแต่ละอัตราส่วนมีความหนาเท่ากับ 0.114 mm โดยตัดพลาสติกตัวอย่างเป็นแผ่นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.5 cm ด้วยที่เจาะกระดาษ ทำการทดลองด้วยชุดวิเคราะห์ความร้อนโน้มถ่วง ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน โดยอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนเท่ากับ 20 ml/min อุณหภูมิเริ่มต้นการทดลองเท่ากับ 100 °C และอุณหภูมิสุดท้ายเท่ากับ 850 °C มีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงตัว 6 อัตรา คือ 1, 2.5, 5, 10, 15 และ 20 °C/min

ผลการศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อน ของพลาสติกพอลิพรอพิลีนผสมแคลเซียมคาร์บอเนต สามารถสรุปได้ดังนี้

1. ได้กราฟความร้อนโน้มถ่วง และ กราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง โดยพลาสติกพอลิพรอพิลีนมีการย่อยสลาย 1 ขั้นตอน อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 300 – 500 °C และพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่ผสมแคลเซียมคาร์บอเนตมีการย่อยสลาย 2 ขั้นตอน การย่อยสลายในขั้นตอนที่ 1 อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 260 – 480 °C เป็นการย่อยสลายของพอลิพรอพิลีน และการย่อยสลายในขั้นตอนที่ 2 อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 500 – 700 °C เป็นการย่อยสลายของแคลเซียมคาร์บอเนต เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ช่วงของการย่อยสลายของพลาสติกจะเลื่อนไปทางด้านที่มีอุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการส่งผ่านความร้อนจากเตามาตรฐานมาสู่พลาสติกที่สูงขึ้น

พลาสติกพอลิพรอพิลีนมีช่วงอุณหภูมิของการย่อยสลายมากกว่าพอลิพรอพิลีนผสมแคลเซียมคาร์บอเนต และเมื่อปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตเพิ่มขึ้น ช่วงอุณหภูมิของการย่อยสลายในขั้นตอนที่ 1 มีค่าลดลง นั่นคือ แคลเซียมคาร์บอเนตช่วยให้มีการย่อยสลายเร็วขึ้น

2. การคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ มี 2 วิธี ดังนี้

2.1 วิธีพีตแบบจำลอง ในที่นี้ใช้แบบจำลอง Modified Freeman and Carroll หรือแบบจำลอง FC ซึ่งปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อนของแต่ละอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ β จะให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ E เพียงค่าเดียว โดยพลาสติก PP/CaCO₃ มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มขึ้นตามอัตราการเพิ่มอุณหภูมิกงตัว β และที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิกงตัวเดียวกัน พลังงานก่อกัมมันต์มีค่าลดลงตามปริมาณ CaCO₃ ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเฉลี่ยค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของค่า β ได้ค่าเฉลี่ยของค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าลดลง ตามปริมาณ CaCO₃ ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นพลาสติก PP/CaCO₃ ใช้พลังงาน ในการทำให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อนน้อยกว่าพลาสติก PP นั่นคือ CaCO₃ ช่วยให้พลาสติก PP/CaCO₃ เกิดการย่อยสลายด้วยความร้อนได้ง่ายกว่าพลาสติก PP

2.2 วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน ในที่นี้ใช้แบบจำลอง 3 แบบ ดังนี้ แบบจำลอง Kissinger – Akahira – Sunose (KAS) แบบจำลอง Flynn – Wall - Ozawa (FWO) และ แบบจำลอง Friedman (FR) โดยวิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชันให้ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ E_α เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α โดยพลังงานปรากฏ E_α ที่คำนวณจาก แบบจำลอง KAS มีค่าต่ำกว่า แบบจำลอง FWO และต่ำกว่า แบบจำลอง FR และเมื่อเพิ่มปริมาณ CaCO₃ ค่าเฉลี่ยพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ E_α จะมีค่าลดลงทั้ง 3 แบบจำลอง

3. รูปแบบจำลองปฏิกิริยาทางทฤษฎีที่สอดคล้องกับผลการทดลอง ของพลาสติก PP/CaCO₃ ที่หาได้ด้วยระเบียบวิธี master plot เมื่อพิจารณากราฟ master plot คือรูปแบบปฏิกิริยา A2 ซึ่ง $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$

4. การคำนวณค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล มี 2 วิธี ดังนี้

4.1 วิธีพีตแบบจำลอง ในที่นี้ใช้แบบจำลอง Modified Freeman and Carroll เมื่อพิจารณา ค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A$ ที่คำนวณด้วยแบบจำลอง FC จากตารางที่ 5 พบว่า พลาสติก PP/CaCO₃ มีค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล เพิ่มขึ้นหรือลดลงไม่แน่นอน เมื่ออัตราการเพิ่มอุณหภูมิกงตัว β มีค่าเพิ่มขึ้นโดยในแต่ละอัตราการเพิ่มอุณหภูมิกงตัวของแต่ละพลาสติก PP/CaCO₃ ที่คำนวณด้วยวิธีพีตแบบจำลอง จะมีค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล เพียงค่าเดียว เมื่อเฉลี่ยค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลทุกค่า β ใน

แต่ละพลาสติก PP/CaCO₃ จะเห็นว่า ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียลจะมีค่าลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณของ CaCO₃ นั่นคือ เมื่อผสม CaCO₃ ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น พลาสติก PP/CaCO₃ มีค่าคงตัวอัตรา k ในการย่อยสลายลดลง จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อนง่ายขึ้น

4.2 วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน ในที่นี้ใช้ 3 แบบจำลอง คือ แบบจำลอง Kissinger – Akahira – Sunose แบบจำลอง Flynn – Wall - Ozawa และ แบบจำลอง Friedman โดยวิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชันให้ ค่าลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน α เมื่อนำแบบจำลองปฏิกิริยา A2 ไปคำนวณหาค่า $\ln A_\alpha$ พบว่าแบบจำลอง KAS มีค่า $\ln A_\alpha$ ต่ำกว่า แบบจำลอง FR และ ต่ำกว่าแบบจำลอง FWO ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มปริมาณ CaCO₃ ค่าเฉลี่ยลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล $\ln A_\alpha$ จะมีค่าลดลงทั้ง 3 แบบจำลอง

5. จากการวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้ และวิเคราะห์เปรียบเทียบค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ ค่าลอการิทึมก่อนเอกซ์โพเนนเชียล ที่ได้จาก แบบจำลอง FC ซึ่งเป็นวิธีฟิตแบบจำลองแบบจำลอง KAS, FWO และ FR ซึ่งเป็นวิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน พบว่า ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ และ ค่าลอการิทึมก่อนเอกซ์โพเนนเชียล ที่ได้จากวิธีฟิตแบบจำลอง มีเพียงชุดเดียว แตกต่างจาก วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน ซึ่งมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ปรากฏ และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล เป็นฟังก์ชันของคอนเวอร์ชัน แต่ทั้งวิธีฟิตแบบจำลอง และ วิธีแบบจำลองอิสระไอโซคอนเวอร์ชัน 3 แบบจำลอง ให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกัน คือ ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล ของพอลิพรอพิลีน มีค่าสูงกว่า พลาสติกพอลิพรอพิลีนผสมแคลเซียมคาร์บอเนต และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และ ลอการิทึมแฟกเตอร์ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล มีค่าลดลงเมื่อ เพิ่มปริมาณ CaCO₃ แสดงให้เห็นว่า CaCO₃ เป็นฟิลเลอร์ซึ่งนอกจากจะช่วยลดต้นทุนในการผลิตพลาสติกพอลิพรอพิลีนแล้ว แคลเซียมคาร์บอเนต CaCO₃ ยังสามารถช่วยลด ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ E และ ค่าคงตัวอัตรา k ของปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยความร้อนของพอลิพรอพิลีนได้ ส่งผลให้ พอลิพรอพิลีนเกิดการย่อยสลายได้ง่ายขึ้นอีกด้วย

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

ชนเศ สุขมาตย์, สุปรียา ศรีวิจิตรเกษม, วาญุ ฤดิษฐ์ทรัพย์, วศิน ลิ้มชัยลักษณ์ และ
วิไลวรรณ ภูตะอ. 2545. การศึกษาความร้อนโน้มถ่วงของการย่อยสลายทางความร้อน
ของแผ่นฟิล์มพลาสติก HDPE ที่เจือสารย่อยสลายชีวภาพ 20%. การประชุมวิชาการ
วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 28 วิทยาศาสตร์กายภาพ: 222.

ปราโมทย์ เดชะอำไพ. 2546. ระเบียบวิธีเชิงตัวเลขในงานวิศวกรรม. โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์
มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ.

Arbelaiz, A., B. Fernandez, J. A. Ramos and I. Mondragon. 2006. Thermal and crystallization
studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of
treatments. **Thermochimica Acta.** 440: 111-121.

Carniti, P. and A. Gervasini. 2001. Thermogravimetric study of kinetics of degradation of
polypropylene with solid catalysts. **Thermochimica Acta.** 379: 51-58.

Deshpande, G. and M. E. Rezac. 2002. Kinetic aspects of the thermal degradation of poly
(dimethyl siloxane) and poly (dimethyl diphenyl siloxane). **Polym. Degrad. Stab.**
76: 17-24.

Grioui, N., K. Halouani, A. Zoulalian and F. Halouani. 2006. Thermogravimetric analysis and
kinetics modeling of isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere.
Thermochimica Acta. 440: 23-30.

Jankovic, B. 2008. Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium
metabisulfite using the model-fitting and isoconversional (model-free) methods. **Chem.
Eng. J.** 139: 128-135.

- Kim, S., E. Jang, D. Shin and K. Lee. 2004. Using peak properties of a DTG curve to estimate the kinetic parameters of the pyrolysis reaction: application to high density polyethylene. **Polym. Degrad. Stab.** 85: 799-805.
- Lua, A. and J. Su. 2006. Isothermal and non-isothermal pyrolysis kinetics of Kapton polyimide. **Polym. Degrad. Stab.** 91: 144-153.
- Liu, N.A. and W.C. Fan. 1999. Critical consideration on the Freeman and Carroll method for evaluating global mass loss kinetics of polymer thermal degradation. **Thermochimica Acta.** 338: 85-94.
- Mamleev, V., S. Bourbigot, M. Le Bras, J. Yvon And J. Lefebvre. 2006. Model-free method for evaluation of activation energies in modulated thermogravimetry and analysis of cellulose decomposition. **Chem. Eng. Sci.** 61: 1276-1292.
- Rjeb, M., A. Labzour, A. Rjeb, S. Sayouri, Y. Claire and A. Perichaud. 2005. TG and DSC studies of natural and artificial aging of polypropylene. **Physica A.** 358: 212-217.
- Ramis, X., A. Cadenato, J. M. Salla, J. M. Morancho, A. Valles, L. Contat and A. Ribes. 2004. Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability. **Polym. Degrad. Stab.** 86: 483-491.
- Reverte, C., J. L. Dirion and M. Cabassud. 2007. Kinetic model identification and parameters Estimation from TGA experiments. **J. Anal. Pyrolysis.** 79: 297-305.
- Saha, B. and A. K. Ghoshal. 2006. Model-free kinetics analysis of waste PE sample. **Thermochimica Acta.** 451: 27-33
- Saha, B. and A. K. Ghoshal. 2007. Model-free kinetics analysis of decomposition of polypropylene over Al-MCM-41. **Thermochimica Acta.** 460: 77-84.

- Saha, B., A. K. Maiti and A. K. Ghoshal. 2006. Model-free method for isothermal and non-isothermal decomposition kinetics analysis of PET sample. **Thermochimica Acta.** 444: 46-52.
- Vyazovkin, S. 2000. Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project – the light at the end of the tunnel. **Thermochimica Acta.** 355: 155-163.
- Vyazovkin, S. and C. A. Wight. 1999. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Thermochimica Acta.** 340-341: 53-68.
- Wang, X., K. Yang, Y. Wang, B. Wu, Y. Liu and B. Yang. 2003. Thermogravimetric analysis of the decomposition of poly (1,4-dioxane-2-one) /starch blends. **Polym. Degrad. Stab.** 81: 415-421.
- Wu, B., Y. Z. Wang, X. L. Wang, K. K. Yang, Y. D. Jin and H. Zhao. 2002. Kinetics of thermal oxidative degradation of phosphorus-containing flame retardant copolyesters. **Polym. Degrad. Stab.** 76: 401-409.
- Zhang, Y., X. Jiang, Y. Guan and A. Zheng. 2005. Crystallization kinetics of ATPU grafted polypropylene. **Materials L.** 59: 3626-3634.

ภาคผนวก

ตัวอย่างโปรแกรม MATLAB อย่างย่อที่ใช้หากราฟอนุพันธ์ความร้อนโน้มถ่วง

เมื่อ 'Purerate5.txt' คือ ไฟล์ชุดข้อมูลการย่อยสลายทางความร้อนของ $\text{PP}:\text{CaCO}_3 = 100:0$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จากกราฟ TG ที่ทำการโหลดเข้าไปในโปรแกรม

```
L = load('Purerate5.txt');
M = L(:,2);
T = L(:,1);
N = max(size(T))
Mf = min(M);
Mo = max(M);
Alfa = (Mo - M)/(Mo - Mf);
% interpolation
x = 100:1:850;
y = interp1(T,Alfa,x,'spline');
hold on
% diff forward first order
n = max(size(y));
h = 0.001;
y(n+1) = y(n);
for i = 1:n;
dy(i) = (y(i+1)-y(i))/h;
end
% plot and smooth graph
sdy = smooth(dy,'sgolay',0);
plot(x,sdy,'b')
axis([100 850 -2 25])
```


**ตัวอย่างโปรแกรม MATLAB อย่างย่อที่ใช้คำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ และ ลอการิทึมแฟกเตอร์
ก่อนเอกซ์โพเนนเชียล**

1. แบบจำลอง FC

เมื่อ 'PureRate1.txt' คือ ไฟล์ชุดข้อมูลการย่อยสลายทางความร้อนของ $\text{PP:CaCO}_3 = 100:0$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ จากกราฟ TG ที่ทำการโหลดเข้าไปในโปรแกรม

```

L = load('PureRate1.txt');
R = 8.314 ; % J/mol.K
M = L(:,2);
Tc = L(:,1);
NM = max(size(M));
N = max(size(Tc)) ;
Mf = min(M);
Mo = max(M);
for i = 1:N;
    Tk(i) = Tc(i) + 273 ;
end
Alfa = (Mo - M)/(Mo - Mf);
nA = max(size(Alfa));
% interpolation
x = 100:0.1:850;
y = interp1(Tk,Alfa,x,'spline');
n = max(size(y));
h = 0.001;
y(n+1) = y(n);
for i = 1:n;
    dalfax(i) = (y(i+1)-y(i))/h;
    lndalfa(i) = abs(log(dalfa(i))); %%
end
beta = 1 ; %rate
nda = max(size(dalfax));
nT = max(size(Tk));
for i = 1:nda
    dalfa(i) = (dalfax(i)*(10^(-3)));
end
for i = 1:nA ;
    lnAlfa(i) = abs(log(1-Alfa(i))); %%
end
for i = 1:nA-1 ;
    dellnAlfa(i) = abs((lnAlfa(i))- (lnAlfa(i+1)));
end
for i = 1:nT-1
    Tneg(i) = abs((1/Tk(i)) - (1/Tk(i+1)));
end
for i = 1:nT ;
    TklnAlfa(i) = Tk(i)*lnAlfa(i) ;
end
for i = 1:nT-1 ;
    delTklnAlfa(i) = abs(TklnAlfa(i) - TklnAlfa(i+1))
;%%

```

```

end
for i = 1:nda-1 ;
    delInalfa(i) = abs(lndalfa(i) -
lndalfa(i+1));
end
% method FC.....
nx1 = max(size(dellnAlfa));
for i = 1:nx1 ;
    x1(i) =
(1)*((Tneg(i))/(R*(dellnAlfa(i)))) ;
    y1(i) = (delInalfa(i)/dellnAlfa(i)) ;
end
n1 = max(size(y1));
figure('name','E')
plot(x1,y1,'*')
hold on
%.....
%regresstion linear
sumx1 = sum(x1);
sumx2 = sum(x1.*x1);
sumy = sum(y1);
sumxy = sum(x1.*y1);
% find a0 , a1
aa = ((n1*sumx2) - ((sumx1)^2));
a0 = ((sumy*sumx2) -
(sumxy*sumx1))/aa ;
a1 = ((n1*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.....
for i = 1:n1
    gx1(i) = a0 + a1*(x1(i)) ;

```

```

end
for i = 1:nda ;
    % method n FC.....
nx2 = max(size(dellnAlfa));
for i = 1:nx2 ;
    x2(i) = (E)*((Tneg(i))/(R*(delInalfa(i)))) ;
    y2(i) = (dellnAlfa(i)/delInalfa(i)) ;
end
n2 = max(size(y2));
figure('name','n')
plot(x2,y2,'*')
hold on
%.....
%regresstion linear
sumx1 = sum(x2);
sumx2 = sum(x2.*x2);
sumy = sum(y2);
sumxy = sum(x2.*y2);
% find a0 , a1
aa = ((n2*sumx2) - ((sumx1)^2));
a0 = ((sumy*sumx2) - (sumxy*sumx1))/aa ;
a1 = ((n2*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.....
for i = 1:n2
    gx2(i) = a0 + a1*(x2(i)) ;
end
plot(x2,gx2)
n1 = (1/a1)
n2 = (1/a0)

```

```

end
plot(x1,gx1)
E = a1*(10^-3)

y3(i) =
((delIndalfa(i))/(delInAlfa(i)))/(1/(delTkln
Alfa(i))) ;
end
n3 = max(size(y3));
figure('name','A')
plot(x3,y3,'*')
hold on
%.....
%regresstion linear
sumx1 = sum(x3);
sumx2 = sum(x3.*x3);
sumy = sum(y3);
sumxy = sum(x3.*y3);
% find a0 , a1
aa = ((n3*sumx2) - ((sumx1)^2));
a0 = ((sumy*sumx2) -
(sumxy*sumx1))/aa ;
a1 = ((n3*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.....
for i = 1:n3
gx3(i) = a0 + a1*(x3(i)) ;
end
plot(x3,gx3)
lnA = a1+log(beta)

```

```

% method A FC.....
nx3 = max(size(dellnAlfa));
for i = 1:nx3 ;
x3(i) = (1/(dellnAlfa(i)))/(1/(delTklnAlfa(i))) ;

```

2. แบบจำลอง KAS

พลาสติกตัวอย่างมีอัตราส่วน PP:CaCO₃ = 85:15 โดยชุดข้อมูล T และ alfause เปลี่ยนแปลงตามพลาสติกตัวอย่าง และคอนเวอร์ชันที่ต้องการวิเคราะห์

% at alfa = 0.1

Rate = [1 2.5 5 10 15 20];

alfause = 0.1 ;

model = ((-log(1-alfause))^(1/2)); %model type
A2

T = [303.024 319.021 350.45 381.28 393.422
406.592];

m = max(size(T));

for i = 1:m;

Tk(i) = T(i) + 273 ;

end

for i = 1:m;

x(i) = Tk(i)^(-1) ;

y(i) = log(Rate(i)/(Tk(i)^2));

end

n = max(size(y));

%.....

%regression linear

sumx1 = sum(x);

sumx2 = sum(x.*x);

sumy = sum(y);

sumxy = sum(x.*y);

% find a0 , a1 for linear regression

aa = ((n*sumx2) - ((sumx1)^2));

a0 = ((sumy*sumx2) - (sumxy*sumx1))/aa ;

% at alfa = 0.2

Rate = [1 2.5 5 10 15 20];

alfause = 0.2 ;

model = ((-log(1-alfause))^(1/2)); %model type
A2

T = [319.638 338.827 371.854 407.535
418.898 430.053];

m = max(size(T));

for i = 1:m;

Tk(i) = T(i) + 273 ;

end

for i = 1:m;

x(i) = Tk(i)^(-1) ;

y(i) = log(Rate(i)/(Tk(i)^2));

end

n = max(size(y));

%.....

%regression linear

sumx1 = sum(x);

sumx2 = sum(x.*x);

sumy = sum(y);

sumxy = sum(x.*y);

% find a0 , a1 for linear regression

aa = ((n*sumx2) - ((sumx1)^2));

a0 = ((sumy*sumx2) - (sumxy*sumx1))/aa ;

```

a1 = ((n*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.....

for i = 1:n
    gx(i) = a0 + a1*(x(i)) ;
end

R = 8.314 ;% J/mol.K
E0_1 = (-1)*(a1*R)
lnA0_1 = a0-log((R)/(E0_1*model))
%.....
% at alfa = 0.3
Rate = [1 2.5 5 10 15 20];
alfause = 0.3 ;
model = ((-log(1-alfause))^(1/2)); %model type
A2
T = [329.393 350.211 384.512 419.947
430.706 442.193];
m = max(size(T));
for i = 1:m;
    Tk(i) = T(i) + 273 ;
end
for i = 1:m;
    x(i) = Tk(i)^(-1) ;
    y(i) = log(Rate(i)/(Tk(i)^2));
end
n = max(size(y));
%.....
%regresstion linear
sumx1 = sum(x);
sumx2 = sum(x.*x);
sumy = sum(y);
sumxy = sum(x.*y);
% find a0 , a1 for linear regression
aa = ((n*sumx2) - ((sumx1)^2));
a0 = ((sumy*sumx2) - (sumxy*sumx1))/aa ;
a1 = ((n*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.....
for i = 1:n
    gx(i) = a0 + a1*(x(i)) ;
end
R = 8.314 ;% J/mol.K
E0_3 = (-1)*(a1*R)
a1 = ((n*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.....
for i = 1:n
    gx(i) = a0 + a1*(x(i)) ;
end
R = 8.314 ;% J/mol.K
E0_2 = (-1)*(a1*R)
lnA0_2 = a0-log((R)/(E0_2*model))
%.....
lnA0_3 = a0-log((R)/(E0_3*model))
%.....

```

3. แบบจำลอง FWO

พลาสติกตัวอย่างมีอัตราส่วน PP:CaCO₃ = 85:15 โดยชุดข้อมูล T และ alfause เปลี่ยนแปลงตามพลาสติกตัวอย่าง และคอนเวอร์ชันที่ต้องการวิเคราะห์

```
% PPC15 FWO method
%.....

for i = 1:n
    gx(i) = a0 + a1*(x(i));
end
plot(x,gx)
hold on
R = 8.314 ;% J/mol.K
E0_1 = (a1*R)/(-1.052)
gAlfa = ((-log(1-alfause))^(1/2)); %model type
A2;
lnA0_1 = (log((R*gAlfa)/(E0_1)))+(a0+5.331)
%.....

% at alfa = 0.1
alfause = 0.1;
Rate = [1 2.5 5 10 15 20];
T = [303.024 319.021 350.45 381.28 393.422
406.592];
m = max(size(T));
for i = 1:m;
    Tk(i) = T(i) + 273 ;
end
for i = 1:m;
    x(i) = Tk(i)^(-1) ;
    y(i) = log(Rate(i));
end
n = max(size(y));
%.....

%regresstion linear
sumx1 = sum(x);
sumx2 = sum(x.*x);
sumy = sum(y);
sumxy = sum(x.*y);
% find a0 , a1 , y = a0 + a1x for liner
regression
aa = ((n*sumx2) - ((sumx1)^2));
```

```

a0 = ((sumy*sumx2) - (sumxy*sumx1))/aa ;
a1 = ((n*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%regresstion linear
    sumx1 = sum(x);
    sumx2 = sum(x.*x);
    sumy = sum(y);
    sumxy = sum(x.*y);
% find a0 , a1 , y = a0 + a1x for liner
regression
aa = ((n*sumx2) - ((sumx1)^2));
a0 = ((sumy*sumx2) - (sumxy*sumx1))/aa ;
a1 = ((n*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.
for i = 1:n
    gx(i) = a0 + a1*(x(i)) ;
end
R = 8.314 ;% J/mol.K
E0_2 = (a1*R)/(-1.052)
gAlfa = ((-log(1-alfause))^(1/2)); %model type
A2;
lnA0_2 = (log((R*gAlfa)/(E0_2)))+(a0+5.331)
%.
% at alfa = 0.3
alfause = 0.3;
Rate = [1 2.5 5 10 15 20];
T = [329.393 350.211 384.512 419.947
430.706 442.193];
m = max(size(T));
for i = 1:m;
    Tk(i) = T(i) + 273 ;
end
for i = 1:m;
    x(i) = Tk(i)^(-1) ;
    y(i) = log(Rate(i));
    n = max(size(y));
    %.
end
n = max(size(y));
%.
%regresstion linear
    sumx1 = sum(x);
    sumx2 = sum(x.*x);
    sumy = sum(y);
    sumxy = sum(x.*y);
% find a0 , a1 , y = a0 + a1x for liner
regression
aa = ((n*sumx2) - ((sumx1)^2));
a0 = ((sumy*sumx2) - (sumxy*sumx1))/aa ;
a1 = ((n*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.
for i = 1:n
    gx(i) = a0 + a1*(x(i)) ;
end
R = 8.314 ;% J/mol.K
E0_3 = (a1*R)/(-1.052)
gAlfa = ((-log(1-alfause))^(1/2)); %model type
A2;
lnA0_3 = (log((R*gAlfa)/(E0_3)))+(a0+5.331)
%.

```

4. แบบจำลอง FR

พลาสติกตัวอย่างมีอัตราส่วน PP:CaCO₃ = 85:15 โดยชุดข้อมูล T และ alfause เปลี่ยนแปลงตามพลาสติกตัวอย่าง และคอนเวอร์ชันที่ต้องการวิเคราะห์

```
% at alfa = 0.1
Rate = [1 2.5 5 10 15 20];
alfause = 0.1 ;
model = (2*(1-alfause))*((-1)*log(1-
alfause))^(1/2)); %model f(alfa) type A2
T = [303.024 319.021 350.45 381.28 393.422
406.592];
Alfa = [3.5 3.5 3.4 2.4 3.2 2.2];
for i = 1:6;
Alfau(i) = Alfa(i)*(10^-3);
end
m = max(size(T));
for i = 1:m;
    Tk(i) = T(i) + 273 ;
end
for i = 1:m;
x(i) = Tk(i)^(-1) ;
y(i) = log(Rate(i)*(Alfau(i)));
end
n = max(size(y));
%.....
%regresstion linear
sumx1 = sum(x);
sumx2 = sum(x.*x);
sumy = sum(y);

aa = ((n*sumx2) - ((sumx1)^2));
a0 = ((sumy*sumx2) - (sumxy*sumx1))/aa ;
a1 = ((n*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.....
for i = 1:n
    gx(i) = a0 + a1*(x(i)) ;
end
R = 8.314 ;% J/mol.K
E0_1 = (-1)*(a1*R)
lnA0_1 = a0 - log(model)
%.....
% at alfa = 0.2
Rate = [1 2.5 5 10 15 20];
alfause = 0.2 ;
model = (2*(1-alfause))*((-1)*log(1-
alfause))^(1/2)); %model type A2
T = [319.638 338.827 371.854 407.535
418.898 430.053];
Alfa = [8.4 7.4 6.8 6.3 8.6 7.0];
for i = 1:6;
Alfau(i) = Alfa(i)*(10^-3);
end
m = max(size(T));
for i = 1:m;
    Tk(i) = T(i) + 273 ;
```



```

sumxy = sum(x.*y);
% find a0 , a1 for liner regression
x(i) = Tk(i)^(-1) ;
y(i) = log(Rate(i)*(Alfau(i)));
end
n = max(size(y));
%.
%regresstion linear
sumx1 = sum(x);
sumx2 = sum(x.*x);
sumy = sum(y);
sumxy = sum(x.*y);
% find a0 , a1 for liner regression
aa = ((n*sumx2) - ((sumx1)^2));
a0 = ((sumy*sumx2) - (sumxy*sumx1))/aa ;
a1 = ((n*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.
for i = 1:n
    gx(i) = a0 + a1*(x(i)) ;
end
R = 8.314 ;% J/mol.K
E0_2 = (-1)*(a1*R)
lnA0_2 = a0 - log(model)
%.
% at alfa = 0.3
Rate = [1 2.5 5 10 15 20];
alfause = 0.3 ;
model = ((-log(1-alfause))^(1/2)); %model type
A2
T = [329.393 350.211 384.512 419.947

sumxy = sum(x.*y);
end
for i = 1:m;
end
m = max(size(T));
for i = 1:m;
    Tk(i) = T(i) + 273 ;
end
for i = 1:m;
x(i) = Tk(i)^(-1) ;
y(i) = log(Rate(i)*(Alfau(i)));
end
n = max(size(y));
%.
%regresstion linear
sumx1 = sum(x);
sumx2 = sum(x.*x);
sumy = sum(y);
sumxy = sum(x.*y);
% find a0 , a1 for liner regression
aa = ((n*sumx2) - ((sumx1)^2));
a0 = ((sumy*sumx2) - (sumxy*sumx1))/aa ;
a1 = ((n*sumxy) - (sumx1*sumy))/aa ;
%.
for i = 1:n
    gx(i) = a0 + a1*(x(i)) ;
end
R = 8.314 ;% J/mol.K
E0_3 = (-1)*(a1*R)
lnA0_3 = a0 - log(model)
%.

```

```

430.706 442.193];
Alfa = [11.7 10.9 10.5 10.4 11.4 10.3];
for i = 1:6;
Alfau(i) = Alfa(i)*(10^-3);

```

ตัวอย่างโปรแกรม MATLAB อย่างย่อที่ใช้คำนวณระเบียบวิธี master plot

เมื่อ cyber10%rate5.txt คือ ไฟล์ชุดข้อมูลการย่อยสลายทางความร้อนของ PP:CaCO₃ = 90:10 ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/min จากกราฟ TG ที่ทำการโหลดเข้าไปในโปรแกรม

```

L = load('cyber10%rate5.txt');
M = L(:,2);
T = L(:,1);
t = max(size(T));
%beta = 5; %rate
R = 8.314 % J/molK
E = 85.373 *(10^(3)) % J/mol
Tdot5 = 395.055 + 273 %temp Alfa 0.5
for i = 1:t
    Tk(i) = T(i) + 273 ; % change to kelvin unit
end
for i = 1:t ;
    x = E/(R*(Tk(i)));
end
Aproxmin = min(x)
Aproxmax = max(x)
Mf = min(M);
Mo = max(M);
Alfa = (Mo - M)/(Mo - Mf);
%Model compare
0.5)^(1/2));
ModelR3(i) = (1-(1-Alfax(i))^(1/3)) / (1-(1-
0.5)^(1/3));
ModelA1_5(i) = ((-log(1-Alfax(i))^(1/3)) / (-
log(1-0.5))^(1/3));
ModelA2(i) = ((-log(1-Alfax(i))^(1/2)) / ((-
log(1-0.5))^(1/2));
ModelA3(i) = ((-log(1-Alfax(i))^(2/3)) / (-
log(1-0.5))^(2/3);
ModelA4(i) = ((-log(1-Alfax(i))^(1/4)) / (-
log(1-0.5))^(1/4);
ModelD1(i) = Alfa(i)^2 / (0.5)^2 ;
ModelD2(i) = (((1-Alfax(i))*log(1-
Alfax(i))+Alfax(i))) / (((1-0.5)*log(1-
0.5))+0.5);
ModelF1(i) = (-log(1-Alfax(i))) / (-log(1-0.5));
ModelPower2(i) = (Alfax(i)^(1/2)) /
(0.5^(1/2));
ModelPower3(i) = (Alfax(i)^(1/3)) /
(0.5^(1/3));

```

```

k = max(size(Alfa));
Alfax = Alfa;
for i = 1:k ;
    AlfaxPP(i) = Alfax(i);
end
for i = 1:k
    ModelR2(i) = (1-(1-Alfax(i))^(1/2)) / (1-(1-
    ModelFn_m2_n1_5(i) = (((1-
    Alfax(i))/(Alfax(i)))^(-0.5))*(1/0.5) ;
end
1+((1-0.5)^(-1)))));
ModelFn_3(i) = ((2^(-1))*(-1+((1-Alfax(i))^(1-
1)))) / ((2^(-1))*(-1+((1-0.5)^(-1)))));
ModelFn_m2_n1_9(i) = (((1-
Alfax(i))/(Alfax(i)))^(-0.9))*(1/0.9) ;
end
for i = 1:t;
    u(i) = (E)/(R*Tdot5);
    % Numerical matlab p(x) approximation
    Pexpint(i) = expint(-u(i));
    %Px(i) = (exp(-1*u(i))/u(i)) - Pexpint(i);
    % Forth degrees Senum and Yong
    Px(i) = ((exp(-u(i))/u(i)) * ((u(i)^3 +
    18*(u(i)^2) +
    86*u(i) + 96)/(u(i)^4 + 20*(u(i)^3) +
    120*u(i)^2)
    + 240*u(i) + 120));
end
udot5 = (E)/(R*Tdot5);
% Numerical matlab p(x) approximation at alfa
    ModelPower4(i) = (Alfax(i)^(1/4)) /
    (0.5^(1/4));
    ModelPower3_2(i) = (Alfax(i)^(3/2)) /
    (0.5^(3/2));
    ModelFn_1_5(i) = (2*(-1+((1-Alfax(i))^(1-
    1/2)))) / (2*(-1+((1-0.5)^(-1/2))));
    ModelFn_2(i) = ((-1+((1-Alfax(i))^(1)))) / ((-
    % compare loop
    for i = 1:t;
        Mcompare(i) = (Px(i))/Pxdot5 ;
    end
    % smooth and plot graph
    sMcompare = smooth(Mcompare,'sgolay',0);
    plot(Alfax,ModelR2,Alfax,ModelR3,Alfax,Mo
    delD1
    ,Alfax,ModelD2,Alfax,ModelA2,'o',Alfax,Mod
    elA3,'*',
    Alfax,ModelA4,'*',Alfax,ModelF1,Alfax,Mode
    lPower2,
    Alfax,ModelPower3,Alfax,ModelPower4,Alfax
    ,
    ModelPower3_2,Alfax,ModelFn_1_5,Alfax,
    ModelFn_2,Alfax,ModelFn_3,'y',Alfax,Model
    Fn_m2_n1_9,Alfax,ModelFn_m2_n1_5,'*'
    ,AlfaxPP,sMcompare,'*')
    legend('R2','R3','D1','D2','A2','A3','A4','F1',
    'Power 2','Power 3','Power 4','Power 3/2'
    , 'Fn=1.5','Fn=2','Fn=3','Fn+m=2
    ;n=1.9','Fn+m=2;n=1.5','PP')
    axis([0 0.9 0 3])

```

= 0.5

Pexpintdot5 = expint(-udot5);

%Pxdot5 = (exp(-1*udot5)/udot5) -

Pexpintdot5;

% Forth degrees Senum and Yong

Pxdot5 = ((exp(-udot5)/udot5) * ((udot5^3 +

18*(udot5^2) + 86*udot5 + 96)/(udot5^4 +

20*(udot5^3)

+ 120*udot5^2) + 240*udot5 + 120));

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล

นายชนาทร สุกรณ์มาลา

วัน เดือน ปี ที่เกิด

วันที่ 20 เดือนมีนาคม พ.ศ. 2527

สถานที่เกิด

กรุงเทพมหานคร

ประวัติการศึกษา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์