

## บทที่ 2

### แนวคิด ทฤษฎี เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์พลาสติก

##### 2.1.1 บรรจุภัณฑ์พลาสติก

บรรจุภัณฑ์พลาสติกมีส่วนการผลิตร้อยละ 25 สามารถแบ่งย่อยได้เป็นถุงกระสอบ พลาสติก ขวดพลาสติก ถาดพลาสติกและถาดโฟม เป็นต้น วัตถุดิบที่ใช้ คือ เม็ดพลาสติกชนิดต่างๆ เช่น โพลีเอทิลีนนำไปทำขวด กระปุก ถ้วย ถาด และถุง โพลีไวนิลคลอไรด์ใช้ในการทำขวด และ ถาดอาหาร โพลีสไตรีนนำมาผลิตภาชนะบรรจุอาหารบางชนิด เช่น นม ยา โพลีโพรพิลีนเหมาะสำหรับใช้เป็นภาชนะบรรจุที่ต้องต้มและต้องฆ่าเชื้อโรค ปัจจุบันผู้ผลิตบรรจุภัณฑ์พลาสติก ประเภทต่างๆ กระจายอยู่ทั่วทุกภูมิภาคทั่วประเทศ โดยผู้ผลิตแต่ละรายพยายามนำเทคนิคการผลิตใหม่ๆ มาใช้เพื่อเป็นการเปลี่ยนแปลงรูปแบบให้มีลักษณะเหมาะสมและสะดวกต่อการใช้งานใน สถานการณ์ต่างๆ นอกจากนี้ราคาจำหน่ายในประเทศยังขึ้นอยู่กับวัตถุดิบและกรรมวิธีที่ใช้ในการผลิต โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมการผลิตเพื่อการส่งออก (สุขใจ เศรษฐกัญญา, 2546)



ภาพที่ 1 อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์สินค้าไทย

อุตสาหกรรมที่ใช้บรรจุภัณฑ์พลาสติกเป็นส่วนใหญ่ ได้แก่ อุตสาหกรรมอาหาร รองลงมา คือ อุตสาหกรรมเคมี เช่น เครื่องสำอาง ยาฆ่าแมลง ปุ๋ย และสารเคมีอื่นๆ แต่เมื่อพิจารณาเป็นรายผลิตภัณฑ์แล้ว ตลาดบรรจุภัณฑ์พลาสติกแต่ละประเภทจะแตกต่างกัน กล่าวคือ ขวดพลาสติกส่วนมากจะจำหน่ายให้แก่โรงงานผลิตน้ำมันพืช โรงงานผลิตเครื่องสำอาง ส่วนโรงงานผลิตหลอดพลาสติก โฟม กระป๋อง แข็งและล้าง ส่วนใหญ่จะจำหน่ายผลิตภัณฑ์เหล่านี้ให้แก่โรงงานแปรรูปอาหาร สำหรับโรงงานผลิตบรรจุภัณฑ์พลาสติกจำพวกถุง ซอง ถัง กล่อง ส่วนใหญ่จะจำหน่ายให้แก่ผู้ใช้บรรจุภัณฑ์ทั่วไป

ปัจจุบันมีผู้หันมานิยมใช้บรรจุภัณฑ์พลาสติกมากขึ้น แนวโน้มของการขยายตัวของอุตสาหกรรมอื่นที่ต้องใช้บรรจุภัณฑ์พลาสติกเพื่อห่อหุ้มสินค้ามีจำนวนมากขึ้น ในอนาคตคาดว่าจะมีการหันมาใช้บรรจุภัณฑ์อ่อนตัว (Flexible Packaging) มากขึ้น เช่น ฟิล์มหด (Shrunked Film) และฟิล์มห่อหุ้ม (Wrapped Film) (เกริกไกร จีระแพทย์, 2545)

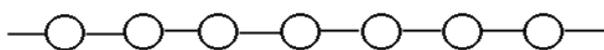
## 2.2 พอลิเมอร์

พอลิเมอร์ (polymer) หมายถึง วัสดุที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่เกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งเป็นการหน่วยเล็กๆ ที่เรียกว่า “โมโนเมอร์” เข้าด้วยกัน โดยเชื่อมติดกันเป็นลักษณะโซ่ยาว ปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้ จำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาดัง เช่น พอลิเอทิลีนได้มาจากการรวมตัวของเอทิลีน พอลิโพรพิลีนได้มาจากการรวมตัวโพรพิลีนและพอลิไวนิลคลอไรด์ได้มาจากการรวมตัวของไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น

### 2.2.1 พอลิเมอร์แบ่งตามชนิดของโมโนเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุล

#### 2.2.1.1 โฮโมพอลิเมอร์

โฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) คือ พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยเล็กๆ ของโมโนเมอร์ชนิดเดียวกัน เช่น แป้ง เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยโมโนเมอร์ที่เป็นกลูโคสเหมือนกันหมด พลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนเป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยโมโนเมอร์เอทิลีน ลักษณะของโมโนเมอร์ที่จะเกิดโฮโมพอลิเมอร์ควรเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็กมีคาร์บอนกับคาร์บอนอะตอมจับกันด้วยพันธะคู่ เช่น เอทิลีน ไวนิลคลอไรด์หรือเป็นสารที่มีหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลมากกว่าหนึ่งแบบ



ภาพที่ 2 โมโนเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวแบบโฮโมพอลิเมอร์

### 2.2.1.2 โคพอลิเมอร์ (Copolymer)

โคพอลิเมอร์ คือ พอลิเมอร์ที่เกิดจากการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุกรมอิสระหรือแบบไอออนิกของโมโนเมอร์ 2 ชนิดหรือมากกว่า 2 ชนิด ทำให้มีหน่วยซ้ำๆ กัน โมโนเมอร์ทั้งสองชนิดหรือมากกว่าสองชนิดจะอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ ถ้ากรณีในสายโซ่พอลิเมอร์มีหน่วยซ้ำๆ กันของโมโนเมอร์ 3 ชนิด เรียกว่า เทอร์พอลิเมอร์ (terpolymer) ดังนั้นการทำปฏิกิริยาให้เกิดโคพอลิเมอร์โดยใช้โมโนเมอร์สองชนิดหรือมากกว่าสองชนิดเรียกว่า โคพอลิเมอไรเซชัน (Copolymerization)



ภาพที่ 3 การจัดเรียงตัวของโมโนเมอร์มากกว่า 2 ชนิดเป็นการจัดเรียงตัวแบบโคพอลิเมอร์

### 2.2.2 ประเภทของโคพอลิเมอร์ (Types of copolymer)

โคพอลิเมอร์ที่เกิดจากโมโนเมอร์ 2 ชนิดสามารถแบ่งออกเป็นประเภทต่างๆ ดังนี้

#### 2.2.2.1 โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (Random copolymer)

โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม คือ โคพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำๆ กันของโมโนเมอร์ 2 ชนิดกระจายตัวแบบสุ่มทั่วไปบนสายโซ่โคพอลิเมอร์

#### 2.2.2.2 โคพอลิเมอร์แบบสลับ (Alternating copolymer)

โคพอลิเมอร์แบบสลับ เป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำๆ กันของโมโนเมอร์สองชนิด กระจายตัวแบบสลับกันตลอดบนสายโซ่พอลิเมอร์

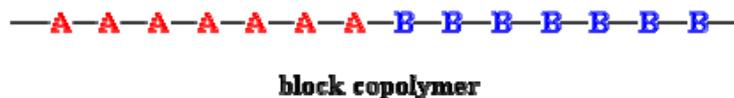


alternating copolymer

ภาพที่ 4 การจัดเรียงตัวของโมโนเมอร์มากกว่า 2 ชนิดแบบสลับ

#### 2.2.2.3 โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer)

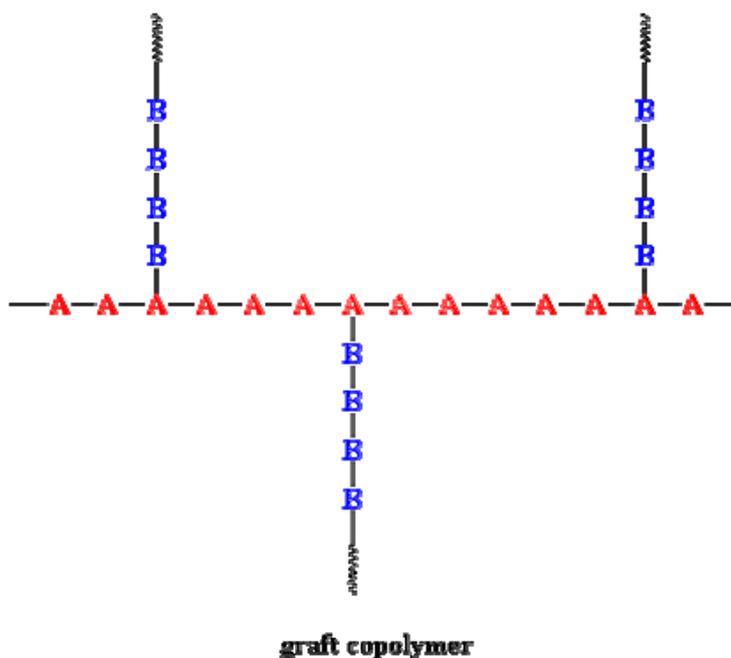
โคพอลิเมอร์แบบบล็อกเป็นพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยโมโนเมอร์หนึ่งเรียงต่อกันเป็นสายยาวๆ ก่อนที่โมโนเมอร์อีกชนิดหนึ่งจะมาเรียงต่อกันเป็นสายยาวๆ เช่นกัน



ภาพที่ 5 โคพอลิเมอร์แบบบล็อก

#### 2.2.2.4 โคพอลิเมอร์แบบกราฟต์ (Graft copolymer)

โคพอลิเมอร์แบบกราฟต์เป็นพอลิเมอร์แบบโซ่กิ่งซึ่งสายโซ่หลักเป็น โมนิเมอร์ชนิดหนึ่งและสายโซ่ที่เป็นกิ่งเป็น โมนิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง



ภาพที่ 6 โคพอลิเมอร์แบบกราฟต์

### 2.3 พอลิเอทิลีน (Polyethylene)

พอลิเอทิลีน เป็นพอลิเมอร์ที่รู้จักกันมากที่สุด มีโครงสร้างพื้นฐานง่ายที่สุดและมีปริมาณการใช้งานสูงที่สุดในบรรดาเทอร์โมพลาสติกทั้งหมด การผลิตพอลิเอทิลีนทำได้โดยใช้เทคนิคการพอลิเมอไรซ์หลายเทคนิค ได้ผลิตภัณฑ์หลายรูปแบบตั้งแต่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งมีลักษณะเป็นไข จนน้ำหนักโมเลกุลสูงและระดับการเป็นผลึกสูง พอลิเอทิลีนมีหลายชนิดดังนี้

### 2.3.1 พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene ; LDPE)

ฟิล์มชนิดพอลิเอทิลีนเป็นพอลิโอลิฟินด์ที่มีการผลิตในเชิงการค้าเป็นชนิดแรกในปี ค.ศ. 1939 โดยบริษัทไอซีไอ ประเทศอังกฤษ มีระดับการเป็นผลึกต่ำ ผลิตโดยใช้เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (free radical bulk polymerization) โดยใช้ออกซิเจน เปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาจะเกิดภายใต้สภาวะที่มีความดันและอุณหภูมิสูง กล่าวคือ ความดันในช่วง 1,000-3,000 บรรยากาศ และ อุณหภูมิ 250-300 องศาเซลเซียส การเตรียม LDPE สามารถทำแบบต่อเนื่องในปฏิกรณ์ที่เป็นระบบท่อ (tubular reactor) ในปฏิกรณ์ที่เป็นถัง (batch reactor)

LDPE เป็นพลาสติกที่มีการใช้งานสูงที่สุดทั้งในประเทศสหรัฐอเมริกา ยุโรปและในประเทศไทย ภายใต้สภาวะการผลิตที่มีอุณหภูมิและความดันสูง จะทำให้เกิดสายโซ่ (side chains branching) จำนวนมากบนโมเลกุล LDPE ซึ่งสายโซ่เป็นแบบสายโซ่สั้น (short chain branching; SCB) และสายโซ่ยาว (long chain branching) ซึ่งโมเลกุลประกอบด้วยสายโซ่สั้น ที่มีอะตอมของคาร์บอน 2 อะตอม ( $C_2$  หรือ ethyl side group) และสายโซ่สั้นที่มีจำนวนคาร์บอน 4 อะตอม ( $C_4$  หรือ butyl side group) ประมาณ 15 หมู่ต่อจำนวน อะตอมคาร์บอนบนสายโซ่หลัก 1,000 อะตอม ซึ่งในจำนวนอะตอมคาร์บอนที่เท่ากันนี้จะมีสายโซ่ยาว (LCB) ประมาณ 3-4 สายโซ่ เท่านั้น ส่วนโมเลกุล LDPE จะมีส่วนที่ไม่เป็นเป็นสายโซ่ ซึ่งสามารถที่จะจัดเรียงตัวติดกันแน่นเกิดเป็นส่วนที่เป็นผลึก (crystalline region) แต่ผลของการมีหมู่สายโซ่ จำนวนมากทำให้ โมเลกุล LDPE ไม่สามารถ จัดเรียงตัวให้เป็นระเบียบได้มากนัก ซึ่งส่งผลให้ LDPE มีสมบัติดังนี้

- 1) มีองศาของการเกิดผลึก (degree of crystallinity) ต่ำ กล่าว คือ ประมาณร้อยละ 50 – 70
- 2) มีอุณหภูมิกการหลอมต่ำ (110 - 115 องศาเซลเซียส)
- 3) มีความหนาแน่นต่ำ (โดยทั่วไป 0.91 - 0.93 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

ลักษณะเฉพาะของ LDPE คือ ชิ้นงานที่ผลิตได้ค่อนข้างนิ่ม และมัน (waxy feel) ค่อนข้างจะทึบแสงถ้าค่อยๆ เาะจะไม่มีความ ให้เปลวไฟสีเหลือง มีกลิ่นไขมัน มักจะหยดไฟขนาดเล็กตก (drip fireballs) ทนต่อสารเคมีและน้ำดีเยี่ยมที่อุณหภูมิห้อง แต่จะไม่ทนทานต่อสารเคมี ภายใต้สภาวะที่มีความเค้นสูง โดยเฉพาะ LDPE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จึงกล่าวได้ว่า LDPE มีการทนทานต่อการแตกหักเนื่องจากความเค้นต่ำ [Environmental Stress Cracking Resistance (ESCR)] มีสมบัติการเป็นฉนวนที่ดีเยี่ยม โดยเฉพาะที่เป็นโฟม

การผลิต LDPE มีหลากหลายชนิดขึ้นอยู่กับการประยุกต์ใช้งาน จึงมีการผลิต LDPE ที่มีค่าดัชนีการไหล (MFI) ในช่วงกว้างมาก ค่า MFI ใช้วัดความสามารถในการไหลของพอลิเมอร์

การหลอม โดยทั่วไปจะสามารถทำการแปรรูปได้ง่าย ทั้งโดยการฉีดเข้าการเอ็กซ์ทรูด การเป่าฟิล์ม การเป่าเข้าเบ้า และการแปรรูปแบบเบ้าหมุน การมีลักษณะมันจะทำให้มีปัญหาในการพิมพ์หรือระบายสีบนชิ้นงานที่ผลิต ดังนั้นจึงต้องทำการออกซิไดซ์ผิวของ LDPE ก่อน โดยการทำโคโรนาดีสชาร์จ (corona discharge) หรือ ใช้เปลวไฟเผา

การประยุกต์ใช้งาน LDPE ประมาณ 3 ใน 4 ของ LDPE ที่ผลิตทั้งหมดใช้ในการผลิตฟิล์มและแผ่นพลาสติก (film และ sheet) ซึ่งใช้ในการทำบรรจุภัณฑ์โดยเฉพาะผลิตถุงหิ้วและถุงชนิดอื่น ๆ ส่วนที่เหลือจะใช้ใช้เป็นฉนวนหุ้มไฟฟ้าใช้ในการเคลือบผิวและผลิตชิ้นงานจากการฉีดเข้าเบ้า



ภาพที่ 7 บรรจุภัณฑ์ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ

### 2.3.2 พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene , HDPE)

ในปี ค.ศ. 1953 มีการค้นพบพอลิเอทิลีนชนิดใหม่ คือ HDPE ซึ่งเป็นเวลาประมาณ 20 ปี หลังจากการค้นพบ LDPE พอลิเอทิลีนชนิดนี้ผลิตโดยใช้อุณหภูมิและความดันต่ำกว่า LDPE มากและเป็นพอลิเมอร์ที่มีความแข็งสูงกว่า LDPE นอกจากนี้ HDPE มีความหนาแน่นสูงกว่า มีอุณหภูมิการอ่อนตัว (softening temperature) และปริมาณการเป็นผลึกสูงกว่า LDPE

ผู้ค้นพบวิธีการเตรียม HDPE คือ Carl Ziegler ศาสตราจารย์ชาวเยอรมัน เตรียมโดยใช้คะตาลิสต์ (catalyst) ซึ่งประกอบด้วยสารเคมี 2 กลุ่ม คือ ไททานเนียมเฮไลด์ (titanium halides) และ อะลูมิเนียมไตรอัลคิล (aluminium trialkyl) ตัวอย่าง คะตะลิสต์ เช่น ไททานเนียมเตตระคลอไรด์ ( $TiCl_4$ ) และ ไตรเอทิลอะลูมิเนียม ( $Al(C_2H_5)_3$ ) ใช้สภาวะในการผลิตคืออุณหภูมิ 60-70 องศาเซลเซียส ความดัน 1- 10 บรรยากาศ ในระยะเวลาที่ใกล้เคียงกันในปี ค.ศ. 1956 บริษัท Philips Petroleum ประเทศสหรัฐอเมริกา ค้นพบการใช้คะตาลิสต์ โครเมียมออกไซด์ ( $Cr_2O_3$ ) ซึ่งตรึงไว้บนอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) วัสดุผสมระหว่างซิลิกากับอะลูมินา สามารถผลิต HDPE ที่ความดันต่ำเช่นกัน เมื่อเทียบกับ

ความดันที่ใช้ในการผลิต LDPE กล่าวคือ ใช้ความดันประมาณ 100 บรรยากาศ แต่อุณหภูมิที่ใช้ยังค่อนข้างสูง คือ 200 องศาเซลเซียส ในกระบวนการผลิตนี้จะใช้ตัวทำละลายในไฮโดรคาร์บอน ที่ไม่ละลาย คะตาไลสต์ ทำให้สะดวกในการแยกพอลิเมอร์ จากกระบวนการผลิต เทคนิคนี้จึงเป็นเทคนิคการผลิตแบบสลลอรี่ (slurry method) ซึ่งนิยมกันมากที่สุดในการผลิต HDPE ในปัจจุบัน

อีกวิธีหนึ่งในการผลิต HDPE คือ Standard Oil Company Process มีลักษณะคล้ายกับ Philips process ใช้ระบบกะตาไลสต์ที่เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะทรานซิชันที่ตรึงอยู่บนวัสดุรองรับผสมกับโปรโมเตอร์ (promoter) เช่น ใช้โมลิบดีนัม ออกไซด์เป็นกะตาไลสต์ โดยใช้ร่วมกับโปรโมเตอร์เช่น โลหะโซเดียม หรือ โลหะแคลเซียมหรือสารประกอบไฮโดรด์ของโลหะสองชนิดนี้ สภาวะของการเตรียม HDPE ของ Standard Oil Process คืออุณหภูมิ 230-270 องศาเซลเซียสและความดัน 40- 80 บรรยากาศ

โครงสร้างของ HDPE มีสายโซ่สั้น ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าเป็นพอลิเมอร์ชนิดโซ่ตรง ดังนั้นโมเลกุลจึงสามารถจัดเรียงตัวกันได้แนบสนิทกว่า LDPE มาก จึงทำให้ HDPE มีความหนาแน่นสูงกว่า LDPE กล่าวคือ จะมีความหนาแน่นอยู่ในช่วง 0.94-0.97 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แต่อย่างไรก็ตาม LDPE มีหลายสมบัติที่คล้ายคลึงกัน เช่น การมีผิวมัน มีสมบัติเป็นฉนวนและทนทานต่อสารเคมีดีทั้งคู่

การประยุกต์ใช้งาน HDPE มักจะใช้ในการผลิตชิ้นงานโดยเทคนิคการเป่าเข้าเบ้า เช่น ขวดบรรจุเครื่องดื่ม ยาและสารเคมี ของเล่นเด็ก ถังน้ำมันรถยนต์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังนิยมนำ HDPE ผลิตถุงพลาสติกที่ทนความร้อนสูง กว่าถุงที่ผลิตจาก LDPE แต่ถุงจาก HDPE มักจะไม่ใส เนื่องจากการมีผลึกสูง และมีผลึกขนาดใหญ่ ชิ้นงาน จากการฉีดเข้าเบ้า เช่น เครื่องใช้ในบ้าน ถังน้ำ ภาชนะต่างๆ ก็นิยมผลิตจาก HDPE



ภาพที่ 8 การผลิตชิ้นงานของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงโดยเทคนิคการเป่าเข้าเบ้า

โดยทั่วไป HDPE มีความเหนียวมากกว่า LDPE ดังนั้นจึงมีการพัฒนา HDPE ชนิดใหม่เพื่อใช้ในงานที่ต้องการความเหนียว การทนต่อการกระแทกและการทนต่อความสึกหรอสูง HDPE ชนิดใหม่นี้มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงมาก กล่าวคือ อยู่ในช่วง 3,000,000-6,000,000 เมื่อเปรียบเทียบกับ HDPE ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 50,000-300,000 เท่านั้น เรียก HDPE ชนิดใหม่นี้ว่าพอลิเอทิลีนน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก (Ultra High Molecular Weight Polyethylene ; UHMWPE) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ต้องอาศัยการแปรรูปด้วยเทคนิคพิเศษ เนื่องจากไม่สามารถใช้กระบวนการแปรรูปที่ใช้กันโดยทั่วไปได้ มักจะใช้พอลิเมอร์ชนิดนี้ เป็นพลาสติกรองพื้น (liner) รถบรรทุก รถปิกอัพ ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบของเครื่องยนต์ เช่น เฟือง และ เกียร์ เป็นต้น พอลิเอทิลีนชนิดนี้มีการประยุกต์ใช้งานในทำนองเดียวกับพลาสติกวิศวกรรม

### 2.3.3 พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (Linear Low Density Polyethylene , LLDPE)

หลังจากการค้นพบ HDPE ประมาณ 20 ปี ได้มีการค้นพบวิธีการผลิตพอลิเอทิลีนชนิดใหม่ คือ LLDPE ซึ่งมีสายโซ่สั้นแต่มีความยาวแน่นอน และมีตำแหน่งของสายโซ่บนสายโซ่หลักที่มีระยะห่างที่แน่นอน ทำให้ LLDPE เป็นพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงโมเลกุลได้เป็นระเบียบกว่า LDPE (ซึ่งมีสาขาโซ่ที่ยาวและตำแหน่งบนสายโซ่หลักแบบสุ่ม) ความเป็นระเบียบของโครงสร้างของสายโซ่ของ LLDPE ได้มาจากการใช้โคพอลิเมอร์ทำปฏิกิริยาร่วมกับเอทิลีนตัวอย่าง โคมอนอเมอร์ เช่น บิวเทน (butane) พรอพิลีน (propylene) เฮกเซน (hexane) ออกเทน (octane) และเดคเซน (decene) เป็นต้น โคมอนอเมอร์เหล่านี้มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้นตามลำดับความยาวของสายโซ่ของ LLDPE ที่ผลิตขึ้นกับจำนวนอะตอมของคาร์บอน ในโมเลกุลโคมอนอเมอร์ที่ใช้ การเตรียม LLDPE ใช้คะตาลีสต์ คือ ไททาเนียมเฮไลด์ (เช่น  $TiCl_4$  หรือ  $TiCl_3$ ) ตรึงลงบนวัสดุชนิดต่าง ๆ เช่น อะลูมินา ดังนั้นการผลิต LLDPE คล้ายกับการผลิต HDPE



ภาพที่ 9 แผ่นฟิล์มพลาสติกชนิดพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (Linear Low Density Polyethylene , LLDPE)

LLDPE มีสมบัติคล้ายกับ LDPE มากกว่า HDPE กล่าวคือ มีลักษณะนิ่มและการประยุกต์ใช้งาน LLDPE ส่วนใหญ่ จะใช้ทำแผ่นฟิล์มพลาสติก ซึ่งอาจจะใช้เดี่ยวหรือผสมกับ LDPE เพื่อเพิ่มความเหนียว สมบัติเด่นของ ฟิล์ม LLDPE คือสามารถดึงได้มาก(drawdown) ทำให้สามารถผลิตฟิล์มได้บางกว่าโดยไม่มีการฉีกขาดมีการทนต่อการเจาะทะลุสูง (puncture resistance) ทนต่อการฉีกขาด และระดับผลึกสูงกว่าฟิล์ม LDPE

นอกจากพอลิเอทิลีนทั้ง 3 ชนิดดังที่กล่าวมาแล้ว ยังมีพอลิเมอร์ในกลุ่มพอลิเอทิลีนอีกหลายชนิด เช่นพอลิเอทิลีนความหนาแน่นปานกลาง (medium density polyethylene) และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำมาก (very low density polyethylene) ซึ่งความหนาแน่นต่ำกว่า 0.915 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เป็นต้น

#### 2.3.4 พอลิเอทิลีนที่มีการเชื่อมโยง ( Cross – linked Polyethylene , XLPE )

การเตรียมพอลิเอทิลีนชนิดนี้ทำโดยการใช่วิธีการฉายรังสีหรือใช้วิธีการทางเคมี การฉายรังสีจะทำให้พันธะ C – H และ C – C บนโครงสร้างของพอลิเอทิลีนเกิดการขาดเนื่องจากทนต่อรังสีพลังงานสูง ไม้ไหวจึงเกิดเป็นอนุมูลอิสระที่มีข้อจำกัดในการเคลื่อนที่ เนื่องจากเกิดการขัดขวางจากสายโซ่พอลิเมอร์ในระบบอนุมูลอิสระ จึงเกิดการรวมตัวกับอนุมูลอิสระบริเวณใกล้เคียงเกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ โมเลกุลของพอลิเอทิลีนจะเกิดการเชื่อมโยงแล้วเปลี่ยนจากการเป็นเทอร์โมพลาสติกเป็นเทอร์โมเซต รังสีจะมีผลต่อโครงสร้างที่เป็นอสังฐานมากกว่าโครงสร้างที่เป็นผลึกเนื่องจากผลึกมีโครงสร้างที่แข็งแรง ทำให้รังสีกระจายเข้าไปยาก ดังนั้นจึงนิยมใช้ LDPE เป็นวัตถุดิบในการเตรียม XLPE โดยวิธีการนี้

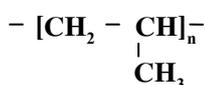
อีกวิธีหนึ่งของการเตรียม XLPE คือการใช้วิธีทางเคมี โดยใช้สารเปอร์ออกไซด์ ชนิดพิเศษเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา พอลิเมอร์ไรเซชัน โดยเปอร์ออกไซด์ชนิดนี้จะสามารถเกิดอนุมูลอิสระบนโมเลกุลได้หลายตำแหน่งในเวลาเดียวกัน ทำให้เกิดปฏิกิริยา ได้พอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยง ตัวอย่าง เปอร์ออกไซด์ ที่ใช้ เช่น triallycyanurate

สมบัติของ XLPE คือไม่เกิดการหลอมตัวเมื่อได้รับความร้อน แต่จะสลายตัวแล้วกลายเป็นถ่าน แต่จะสามารถทำให้เกิดการอ่อนตัวได้ระดับหนึ่ง ถ้ามีปริมาณพอลิเอทิลีนที่ไม่เกิดการเชื่อมโยงในโครงสร้างสูง โดยทั่วไปในโครงสร้าง XLPE จะมีการเชื่อมโยงในโครงสร้างประมาณ 80 % ซึ่งทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีสมบัติเด่น เช่น การทนต่อการกระแทก การทนต่อการแตกเนื่องจากความดัน (ESCR) สูงกว่าพอลิเอทิลีนชนิดธรรมดา มักนิยมใช้ทำถังขยะขนาดใหญ่ ถังบรรจุของเหลวใช้ในประเทศที่มีอากาศหนาวเย็น เคลือบลวดและเคเบิล ในงานที่ต้องการสมบัติด้าน ESCR

นอกจากมีการใช้งานพอลิเอทิลีนที่เป็นไฮพอลิเมอร์แล้ว ยังมีการปรับปรุงสมบัติของ พอลิเอทิลีน โดยการเตรียมเป็นโคพอลิเมอร์ ชนิดต่าง ๆ เช่น Ethylene – Vinyl Acetate (EVA) copolymer Ethylene – Vinyl Alcohol (EVOH) copolymer Ethylene – methyl acrylate (EMA) copolymer Ethylene ethyl acrylate (EEA) copolymer และ Ethylene – acrylic acid (EAA) copolymer

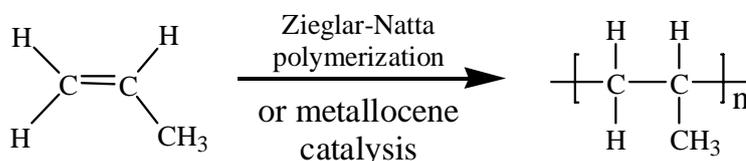
## 2.4 พอลิพรอพิลีน (Polypropylene)

พอลิพรอพิลีนเป็นของแข็งไม่มีสี ทั้งโปร่งใสและไม่โปร่งใส แต่ไม่ทึบแสง มีผิวเป็นมันเงา ทนกรด แอลคาไล สารเคมีอินทรีย์ได้ดีด้วย ยกเว้นสารไฮโดรคาร์บอนและสารคลอรีเนเทด

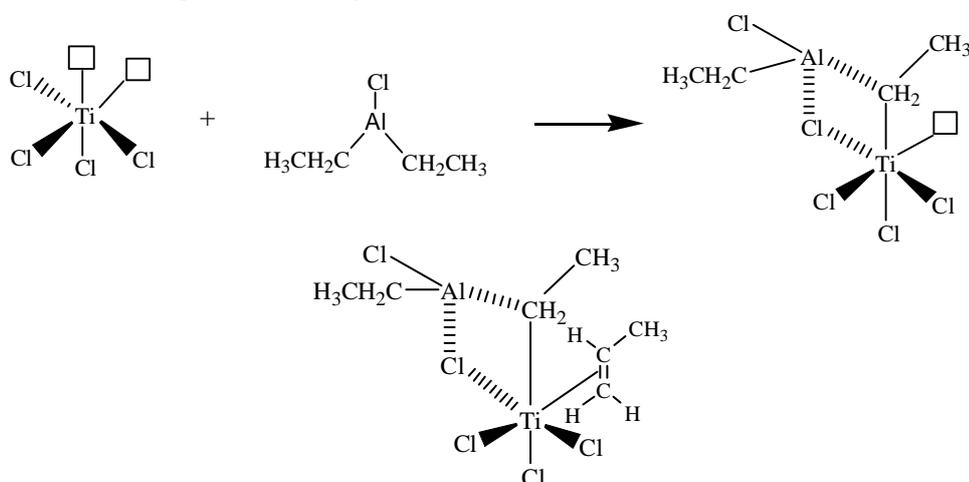


ภาพที่ 10 โครงสร้างพอลิพรอพิลีน (polypropylene)

### ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิพรอพิลีน



พรอพิลีนเริ่มผลิตในทางการค้าครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ. 1950 หลังจากค้นพบตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนททา (Ziegler-Natta catalysts)



ปฏิกิริยาการเกิดพอลิพรอพิลีนโดยใช้ตัวเร่งซีเกลอร์-แนททา

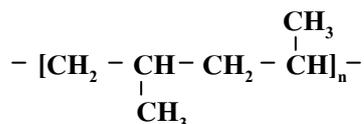
### 2.4.1 รูปแบบของพอลิพรอพิลีน

2.4.1.1 แบบไอโซแทกติก (isotactic) โครงสร้างแบบนี้มีลักษณะการเกาะของหมู่เมทิลด้านเดียวกันบนโซ่โมเลกุลหลัก ลักษณะเช่นนี้โครงสร้างโมเลกุลมีความเป็นระเบียบสูงส่งผลทำให้การตกผลึกที่สุดสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Heterogenous ของ Titanium(III) chloride กับตัวเร่งร่วมกับสารประกอบ Organoaluminium เช่น Diethylaluminium chloride



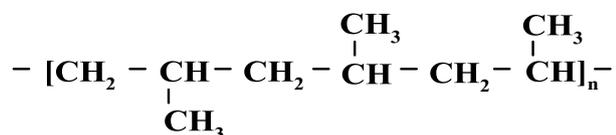
ภาพที่ 11 โครงสร้างของไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีน

2.4.2.2 แบบซินดิโอแทกติก (syndiotactic) โครงสร้างแบบนี้มีลักษณะการเกาะของหมู่เมทิล (Methyl group) สลับกันบนโซ่โมเลกุลหลักอย่างเป็นระเบียบ ทำให้โครงสร้างมีความเป็นระเบียบลดลงมีผลทำให้การตกผลึกลดลงด้วย



ภาพที่ 12 โครงสร้างของซินดิโอแทกติกพอลิพรอพิลีน

2.4.2.3 ระบบอะแทกติก (atactic) โครงสร้างแบบนี้มีลักษณะการเกาะของหมู่เมทิลบนโซ่พอลิเมอร์หลักอย่างไม่เป็นระเบียบ ลักษณะเช่นนี้ทำให้มีการตกผลึกน้อยที่สุดสังเคราะห์จากกรดลิทิวอิส และสารประกอบ Organometallic เกิดเป็นโครงสร้างของอะแทกติกพอลิพรอพิลีน



ภาพที่ 13 โครงสร้างของอะแทกติกพอลิพรอพิลีน

ไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีนมีความเป็นผลึกสูง และมีโครงสร้างโมเลกุลที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปพลาสติกและทำเป็นเส้นใย ในขณะที่อะแทกติกพอลิพรอพิลีนไม่มีสมบัติดังกล่าว ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานได้ ดังนั้นในการผลิตพอลิพรอพิลีนจึงต้องควบคุมให้มีอะแทกติก

พอลิพรอพิลีนเกิดขึ้นน้อยที่สุด โดยทั่วไปมักจะควบคุมไม่ให้เกินกว่าร้อยละ 5 อะแทกติกพอลิพรอพิลีนจะถูกแยกออกจากไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีนได้ โดยให้ละลายในสารไฮโดรคาร์บอนหรือสารคลอรีเนเทตไฮโดรคาร์บอนในระหว่างการผลิตพอลิพรอพิลีนมักเติม โมโนเมอร์ชนิดอื่น เช่น เอทิลีนเพื่อปรับสมบัติของพอลิพรอพิลีนให้ดีขึ้นด้วย

#### 2.4.2 เทคโนโลยีการผลิตพอลิพรอพิลีน

กระบวนการผลิตพอลิพรอพิลีนที่สำคัญแบ่งออกเป็น 3 แบบ คือแบบสเลอรี (slurry) หรือซัสเพนชัน (suspension) แบบบัลค์ (bulk) หรือแมส (mass) และแบบวัฏภาคก๊าซ

กระบวนการผลิตแบบสเลอรีหรือซัสเพนชันเป็นแบบที่ใช้กันมานานแล้ว โดยใช้อะลูมิเนียมอัลคิลและไทเทเนียมไตรคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพโดยให้ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยที่ตัวเร่งจะถูกทำให้อยู่ในสภาพสารแขวนลอย อุณหภูมิการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันกำหนดในช่วง 50-80 องศาเซลเซียสและความดันบรรยากาศที่ 5-20 บรรยากาศ พอลิพรอพิลีนจะอยู่ในสภาพของแข็งขนาดเล็กมาก ไม่ละลายในระบบกระจายตัวอยู่ ปฏิกิริยาจะดำเนินไป (ช่วงเวลาอาจจะอยู่ในช่วงเป็นนาทีถึงเป็นชั่วโมงขึ้นกับชนิดของตัวเร่งที่ใช้) จนกระทั่งได้ค่าปริมาณของแข็งที่ประมาณร้อยละ 20-40 คำนวณน้ำหนักโมเลกุลของพอลิพรอพิลีนที่ได้จึงควบคุมได้จากการกำหนดค่าอุณหภูมิและช่วงของการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาสามารถทำให้สิ้นสุดได้โดยการใช้ chain transfer agent (used Hydrogen) ทำการกำจัดพรอพิลีนมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาและกำจัดตัวเร่งโดยการใช้ตัวทำละลายของตัวเร่งสกัดแยกออกจากพอลิพรอพิลีนที่ได้ แยกของแข็ง พอลิพรอพิลีนที่ได้ด้วยวิธีการปั่นเหวี่ยง โดยทั่วไปแล้วควรมีตัวเร่งปฏิกิริยาคืออยู่ในพอลิเมอร์ไม่เกิน 300 บรรยากาศ พรอพิลีนมอนอเมอร์ถูกใส่เข้าไปในปฏิกิริยาที่เตรียมตัวเร่งพร้อมอยู่แล้ว

กระบวนการผลิตแบบบัลค์ (bulk) พอลิพรอพิลีนสถานะของเหลวถูกบรรจุในปฏิกรณ์ซึ่งเตรียมพร้อมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 45 - 80 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศในช่วง 113-500 บรรยากาศ (เป็นช่วงความดันที่สามารถรักษาสภาพพอลิพรอพิลีนในสถานะของเหลวได้) ปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนสามารถได้ปริมาณของแข็งพอลิพรอพิลีนร้อยละ 30-50 จึงยุติปฏิกิริยาด้วย Hydrogen (ทำหน้าที่เป็น chain transfer agent) กำจัดพรอพิลีนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาและตัวเร่ง

ในกระบวนการผลิตแบบแมส ใช้พอลิพรอพิลีนที่อยู่ในสถานะของเหลวเป็น ไดลูเอนต์ (diluent) แทนตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน เมื่อทำพอลิเมอร์ไรเซชันแล้วพอลิเมอร์จะถูกแยกออกจากสารละลายอย่างต่อเนื่อง ส่วนพอลิพรอพิลีนที่ติดออกมาด้วยจะถูกกำจัดออกโดยการลดความดัน ทำให้พอลิพรอพิลีนระเหยออกไป

ในช่วงปี ค.ศ. 1970 ได้มีการพัฒนาอย่างมากจนสามารถคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งประกอบด้วยไทเทเนียมไตรคลอไรด์เคลือบอยู่บนแมกนีเซียมคลอไรด์และเสริมด้วยอนุพันธ์ของอะลูมิเนียมอัลคิล ทำให้ไม่ต้องกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาและอะแทกติกพอลิเมอร์ออกจากผลิตภัณฑ์อีกต่อไป นอกจากนี้แล้วยังสามารถผลิตพอลิเอทิลีนเกรดต่างๆ สำหรับใช้งานแตกต่างกันโดยการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เหล่านี้ สามารถทำการผลิตในวิธภาคก๊าซ หรือเบดฟลูอิดไรส์ (fluidized bed) สามารถใช้พอลิเอทิลีนเกรดสารเคมีคือมีความบริสุทธิ์สูงถึงร้อยละ 99.5 ซึ่งทำให้ลดต้นทุนการผลิตได้มาก การลดการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาที่ติดไปกับพอลิเมอร์และการลดขั้นตอนการแยก การสกัด ทำให้ลดต้นทุนการผลิตได้อีก ปัจจุบันเทคโนโลยีการผลิตพอลิเอทิลีนระดับขั้นนำ ได้แก่ เทคโนโลยีสเฟียริคอลของบริษัทมอนเทลล์ (Montell's Spheripol) เทคโนโลยี ยูนิพอลของบริษัทยูนิคาร์ไบด์และเชลล์ (Union Carbide/Shell's Unipol) และเทคโนโลยีโนโวลอนของบริษัทบีเอเอสเอฟ (BASF's Novolen)

### 2.4.3 สมบัติของพอลิโพรพิลีน

#### 2.4.3.1 สมบัติทางกายภาพทั่วไป

##### ข้อดีของพอลิโพรพิลีน

- 1) มีความเหนียวใส
- 2) มีน้ำหนักเบาราคาถูก
- 3) สัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ
- 4) เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี
- 5) มีความเยื่อต่อปฏิกิริยาเคมี
- 6) ทนต่อสารเคมี เช่น กรดและเบส
- 7) ดูดซึมน้ำต่ำ มีความโค้งงอดีเยี่ยม
- 8) มีความเป็นผลึกสูงจึงมีสมบัติเชิงกลที่ดี

##### ข้อด้อยของพอลิโพรพิลีน

- 1) สลายตัวต่อรังสีอัลตราไวโอเลต
- 2) ไม่ทนต่อสภาพแวดล้อม ติดไฟง่าย
- 3) ละลายในตัวทำละลายที่มีคลอไรด์หรืออะโรมาติกเป็นองค์ประกอบ
- 4) ยากต่อการเชื่อมต่อหรือประกอบโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ตารางที่ 1 สมบัติบางประการของพอลิโพรพิลีนเชิงพาณิชย์

สมบัติทั่วไป	พอลิโพรพิลีน
ความหนาแน่น ( $\text{mg m}^{-3}$ )	0.90
ความเป็นผลึก (%)	82
อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก ( $^{\circ}\text{C}$ )	175
อุณหภูมิที่เปลี่ยนสถานะแก้ว ( $T_g$ )	-20
มอดูลัส (GPa)	1.0-1.4
ความทนแรงดึงสูงสุด (GPa)	0.02-0.04
ค่าการนำความร้อน ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	0.2
ค่าการขยายตัวทางความร้อน ( $10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	110
เปอร์เซ็นต์การดึงยืด ณ จุดขาด (%)	100-600
ความต้านทานการกระแทก ( $\text{J m}^{-1}$ )	21-53
อุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ ( $^{\circ}\text{C}$ ที่ 455 kPa)	225-250

กนิษฐา อังกรรัชต์, 2542

สารตัวเติม เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ทัลคัม (talc) ไม้ ใต๋ในพอลิโพรพิลีนประมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จะช่วยปรับปรุงสมบัติความแข็งแรงเหนียว (stiffness) ลดการหดตัวของแม่พิมพ์และลดต้นทุนการผลิต นอกจากนี้อุตสาหกรรมการทำแม่แบบสำหรับขึ้นส่วนรถยนต์หลายอย่างได้มีการนำเอาพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซตเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้เนื่องจากพอลิโพรพิลีนสามารถทำแม่แบบที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ง่าย และมีเสถียรภาพทางรูปร่าง (dimensional stability) ที่ดีอีกด้วย

#### 2.4.3.2 สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์

พอลิโพรพิลีนที่เตรียมได้โดยตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตาจะมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 60,000 ถึง 200,000 เนื่องจากเป็นแบบสายโซ่ตรงจึงมีคุณสมบัติคล้ายๆ พอลิเอทิลีน ไม่ว่าจะเป็นการพองตัวเมื่อถูกตัวทำละลายหรือสมบัติทางเคมีไฟฟ้า แต่ที่แตกต่างไปก็มีเช่น ความหนาแน่นต่ำกว่า คือ ประมาณ  $0.90 \text{ g/cm}^3$  อุณหภูมิ  $T_m$  164 – 170 องศาเซลเซียส (สูงกว่า PE) สมบัติการละลายคล้ายกับพอลิเอทิลีน คือไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ ที่อุณหภูมิห้อง แต่ถ้าเกิน 80 องศาเซลเซียสขึ้นไปจะละลายในไฮโดรคาร์บอน อะโรมาติกและคลอริเนตไฮโดรคาร์บอน

การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลจะทำให้มีความทนต่อแรงดึงลดลง ปกติประมาณ 4,000 ถึง 5,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความสามารถยืดตัวลดลง ดรรรชนีความต้านทานการยืดหยุ่นลดลง แต่ค่าความทนต่อแรงกระทบสูงขึ้น ค่าความร้อนจำเพาะของพอลิโพรพิลีนต่ำกว่าของพอลิเอทิลีนแต่สูงกว่าของสไตรีน

พอลิโพรพิลีนที่ใช้ในทางการค้า มักผสมด้วยสารเติมแต่ง เช่น สี ผงคาร์บอนดำ ไบแก้ว ยาง และตัวแอนติออกซิแดนต์ เป็นต้น เพื่อให้สมบัติดีขึ้น เหมาะกับการใช้งาน ใช้ทำวัสดุของใช้ในครัว แผ่นฟิล์มสำหรับห่อ ถุงพลาสติกใสของร้อนๆ เชือกปอพลาสติก ก่องเบตเตอร์ กระจับป้า ถังขยะ ถังน้ำ ท่อน้ำ ชิ้นส่วนตู้เย็น และเครื่องบิน และอื่นๆ อีกมากมาย

## 2.5 โคพอลิเมอร์แบบกราฟต์

โคพอลิเมอร์ซึ่งประกอบด้วยสายโซ่หลักเป็นโฮโมพอลิเมอร์และมีกิ่งก้านสาขาแยกเป็นพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าโคพอลิเมอร์แบบกราฟต์ ซึ่งเกิดจากกระบวนการที่มีจุดว่องไวเกิดที่ในสายโซ่หลักซึ่งไม่ใช่อยู่ที่ปลายสายโซ่ แล้วเติมโมโนเมอร์อีกชนิดหนึ่งลงไปวิธีที่ใช้กันมากที่สุด คือ ใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตที่ทำให้เกิดการดึงอะตอมไฮโดรเจนจากสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดอนุมูลอิสระในสายโซ่พอลิเมอร์ แล้วเติมโมโนเมอร์ชนิดที่สองลงไป ข้อที่ยุงยากของวิธีนี้อยู่ที่โฮโมพอลิเมอร์หรือโมโนเมอร์ชนิดแรกอาจเข้าร่วมตัวที่จุดว่องไวแทนที่จะเป็นโมโนเมอร์ชนิดที่สอง ซึ่งอาจแก้ไขได้ด้วยการฉายแสงที่สายโซ่พอลิเมอร์ในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจน แล้วเติมโมโนเมอร์ชนิดที่สองเข้าไปด้วยเลย ที่ดีที่สุดต้องเลือกโมโนเมอร์ชนิดแรกที่ไม่ค่อยว่องไว แต่พอเป็นพอลิเมอร์แล้วว่องไวต่อรังสีหรือแสงมาก และเกิดอนุมูลอิสระได้มากอีกวิธีหนึ่งอาจเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างตัวริเริ่มกับสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลายของโมโนเมอร์ชนิดที่สอง ปฏิกิริยาจะเกิดที่จุดว่องไวโดยการหลุดออกของอะตอมไฮโดรเจนแล้วโมโนเมอร์ชนิดที่สองจะเข้าร่วมตัวที่จุดว่องไวต่อไป วิธีนี้เรียกว่า transfer rafting โดยใช้หลักของปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่

ปัญหาที่พบในการเตรียมโคพอลิเมอร์แบบกราฟต์คือ มักจะเกิดโฮโมพอลิเมอร์ที่กิ่งก้านสาขาด้วยและบางทีสายโซ่ที่มีอนุมูลอิสระไม่เกิดปฏิกิริยา กรณีนี้ขึ้นกับประสิทธิภาพของตัวริเริ่มที่ใช้ซึ่งพบว่าตัวริเริ่มที่ดีที่สุดคือ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ใช้ได้ดีมากกับพอลิสไตรีนซึ่งทำให้เกิดกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาไครเลต ในขณะที่ใช้ azobisisobutyronitrile ไม่ได้ผลดีเท่าที่ควร การที่เกิดกราฟต์ที่กิ่งก้านสาขานี้ทำให้คุณสมบัติของโคพอลิเมอร์ที่ได้ดีขึ้น ตัวอย่างเช่นพวกเส้นใยสังเคราะห์ซึ่งไม่ค่อยรวมตัวกับสีผสม แต่การกราฟต์ด้วยพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งเข้าไปที่กิ่งก้านสาขา ช่วยทำให้เส้นใยสังเคราะห์ผสมสีได้ง่ายขึ้น เป็นต้น

## 2.6 ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (Free - radical Polymerization)

### 2.6.1 กลไกการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ

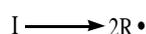
กลไกในการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่เรดิคอลลนั้นคล้ายกับปฏิกิริยาลูกโซ่ในสถานะก๊าซ คือ จะมี 3 ขั้นตอนด้วยกันคือ ขั้นตอนเริ่มต้น ขั้นแผ่ขยาย และขั้นสิ้นสุด ก่อนที่จะเกิดขั้นเริ่มต้นจะต้องมีตัวริเริ่มเป็นตัวช่วยให้เกิดขั้นเริ่มต้น

การเกิดฟรีเรดิคอลล ปฏิกริยาในเคมีอินทรีย์ส่วนใหญ่ก่อนจะเกิดผลิตภัณฑ์มักจะเกิดผ่านอินเตอร์มีเดียตก่อน ซึ่งอินเตอร์มีเดียตนี้จะมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคู่เรียกว่า ฟรีเรดิคอลล การเกิดฟรีเรดิคอลลมีหลายวิธีด้วยกัน เช่น การสลายตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition) ของสารอินทรีย์เปอร์ออกไซด์ หรือสารประกอบเอโซ (azo) หรือสารอนินทรีย์เปอร์ออกไซด์ ปริมาณตัวริเริ่มที่ใช้ในพอลิเมอร์น้อยมากเพียงแค่ 0.1 – 1% ของน้ำหนักโมโนเมอร์

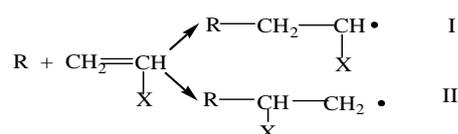
### 2.6.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยา (Mechanism)

**2.6.2.1 ขั้นเริ่มต้น (Initiation step)** เมื่อฟรีเรดิคอลลเกิดขึ้นในที่ที่มีโมโนเมอร์ประเภทไม่อิ่มตัว เช่น ไวนิลโมโนเมอร์ ฟรีเรดิคอลลจะเข้าไปที่พันธะคู่แล้วเกิดฟรีเรดิคอลลใหม่ขึ้นมาอีก เรียกว่า มีจุดว่องไวเกิดขึ้น โดยแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน กำหนดให้ I เป็นตัวริเริ่ม และให้ R• เป็นฟรีเรดิคอลลที่เกิดจากตัวริเริ่ม

1) ขั้นตอนการแตกตัวของตัวริเริ่ม แบบ hemolytic cleavage ให้ได้ตัวริเริ่มฟรีเรดิคอลล



2) ขั้นตัวริเริ่มฟรีเรดิคอลลเข้าทำปฏิกิริยากับโมโนเมอร์ เกิดเป็นตัวกลางฟรีเรดิคอลล (intermediate free radical) โดยที่ R• จะเข้าร่วมตัวกับโมโนเมอร์โมเลกุลแรกซึ่งมีโอกาสเกิดได้ 2 ลักษณะดังนี้

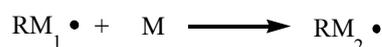


โอกาสจะเกิดแบบใดมากกว่ากันขึ้นอยู่กับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาทั้งสอง กรณีนี้แบบ 2 มีพลังงานกระตุ้นสูงกว่า จึงเกิดปฏิกิริยาากกว่า เนื่องจากที่หมู่ X ซึ่งใหญ่ทำให้เกิดผลของการกีดขวางฟรีเรดิคอลลจะเข้าร่วมตัวยากกว่าแบบ 1 อีกประการหนึ่งผลิตภัณฑ์แบบที่ 1 จะ

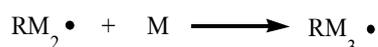
เสถียรกว่าแบบที่ 2 ด้วย เนื่องจากอิเล็กตรอนเดี่ยวสามารถเรโซแนนซ์กับหมู่แทนที่ X ได้  
สรุปได้ว่าโอกาสแบบ 1 มีมากกว่า

การเกิดการรวมตัวแบบฟรีแรดดิคอลเข้าไปยังโมเลกุลของโมโนเมอร์นี้ทำให้พอลิเมอร์  
ที่ได้มีอะตอมของตัวริเริ่มติดอยู่ด้วย และไม่สามารถจะแยกออกไปได้เวลานำพอลิเมอร์มาวิเคราะห์  
จึงอาจจะพบอะตอมหนัก เช่น โบรมีน ไอโอดีน หรืออะตอมของสารกัมมันตรังสีอยู่ในสายโซ่  
โมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วย นอกจากนี้การรวมตัวของฟรีแรดดิคอลเข้าไปยังโมเลกุลของโมโนเมอร์  
นั้นจะรวมตัวเข้าไปหมดทุกฟรีแรดดิคอลหรือไม่สามารถวัดออกมาเป็นประสิทธิภาพของตัวริเริ่ม  
โดยเปรียบเทียบกับจำนวนฟรีแรดดิคอลที่เกิด โดยการสลายตัวของตัวริเริ่มกับจำนวนโมเลกุล  
ของพอลิเมอร์ เช่น ฟรีแรดดิคอลเกิดขึ้น 10 ตัว ได้พอลิเมอร์ออกมา 10 สายโซ่พอลิเมอร์ แสดงว่า  
ประสิทธิภาพของตัวริเริ่มสูงสุดเป็น 100% คือการรวมตัวกับโมโนเมอร์ทั้ง 10 ตัว แต่ถ้าได้  
พอลิเมอร์เพียง 5 สายโซ่พอลิเมอร์ แสดงว่าประสิทธิภาพของตัวริเริ่มมีเพียง 50% อีกครึ่งหนึ่งไม่  
ทำให้เกิดพอลิเมอร์เลย

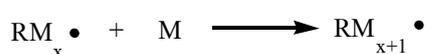
**2.6.2.2 ขั้นแผ่ขยาย (propagation step)** ขั้นแผ่ขยายจะเกิดหลังจากที่โมโนเมอร์โมเลกุล  
แรกรวมตัวกับฟรีแรดดิคอลแล้ว ขั้นการแผ่ขยายจะเริ่มจากโมโนเมอร์โมเลกุลที่สองรวมตัวเข้าที่จุด  
ว่องไว ถ้า  $M_1$  เป็นโมโนเมอร์โมเลกุลแรกขณะที่เกิด  $RM_1 \cdot$  แล้วเพราะฉะนั้น  $M$  ตัวต่อไปจะ  
รวมตัวเข้าไปที่จุดว่องไวแล้วจุดว่องไวจะย้ายจาก  $M_1$  ไปที่  $M$  ตัวสุดท้ายเรื่อยๆ ไป



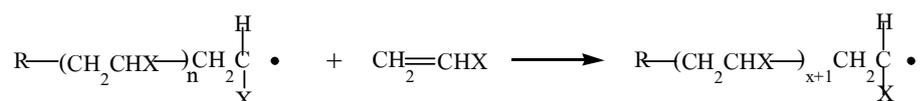
และเกิดปฏิกิริยาเป็นลูกโซ่ต่อไปเรื่อยๆ ดังนี้



จนกระทั่ง



เขียนสูตรเต็มจะเป็น



ถ้าพิจารณาโอกาสที่จะเกิดการเรียงตัวของพอลิเมอร์ตามลักษณะผลิตภัณฑ์ได้จากหัวข้อ 1  
ซึ่งมีแบบ 1 กับแบบ 2 จะได้การเรียงตัว 2 แบบ คือ แบบหัวต่อหาง กับแบบหัวต่อหัวหรือ



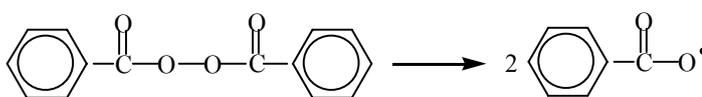
### 2.6.3 ตัวริเริ่ม (Initiation)

#### ประเภทของตัวริเริ่ม

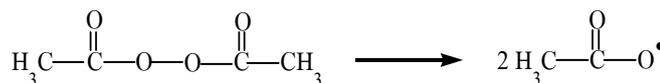
2.6.3.1 Thermal initiator คือ เป็นตัวริเริ่มที่ถูทำให้สลายตัวได้ด้วยความร้อน ตัวริเริ่มจะต้องมีพลังงานพันธะในช่วง 25-40 กิโลแคลอรี/โมล ดังนั้นตัวริเริ่มที่เหมาะสมจะต้องมีหมู่ของ O—O, S—S, N=N-Peroxide ภายในโมเลกุล

1.1 O—O เป็นสารประกอบประเภท peroxide และ hydroperoxide

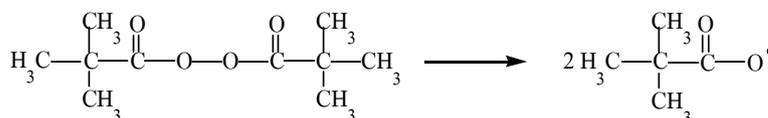
#### - Peroxide



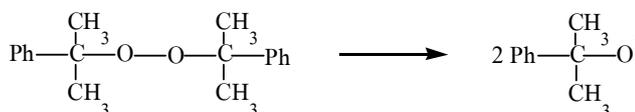
benzoyl peroxide



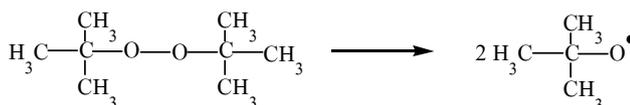
diacetyl peroxide



di-tert-butyl-peroxide

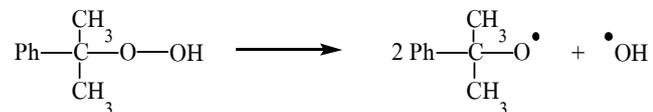


dicumyl peroxide

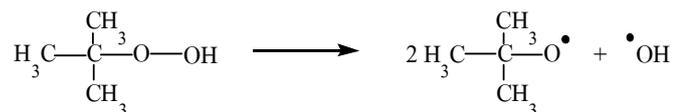


dialuoyl peroxide

### - Hydroperoxide



Comene hydroperoxide

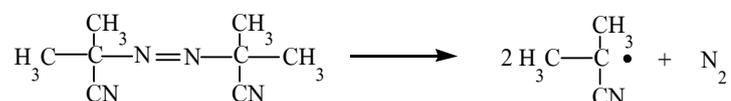


Tert-butyl hydroperoxide

1.2 S—S เป็นสารประเภท disulphide คือ RS-SR



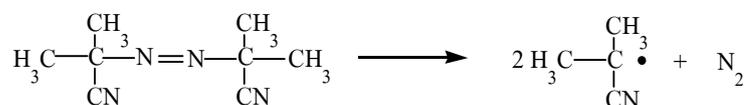
1.3 N=N เป็นสารประเภท azo compound เช่น AIBN

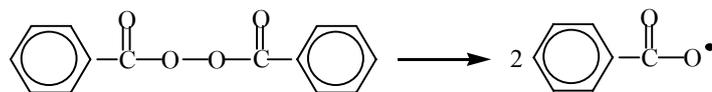


2.6.3.2 Photo initiator เป็นตัวริเริ่มที่ถูกทำให้สลายได้โดยใช้วิธีโฟโตเคมีคัล (Photochemical) initiator โดยมีตัวริเริ่มหรือโมโนเมอร์ถูกให้แสงอุลตราไวโอเลต แล้วตัวริเริ่มหรือโมโนเมอร์ดูดควันตา (quanta,  $h\nu$ ) จากแสงทำให้เกิดการเลื่อนขึ้นในสถานะเร้า (excited state)



excited state





2.6.3.3 Redox initiator เป็นตัวริเริ่มที่ทำให้เกิดฟรีแรดดิคัลโดยใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ (0 – 50 องศาเซลเซียส)

$\text{Fe}^{2+}$  และ hydrogenperoxide

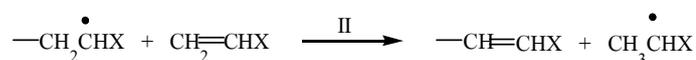
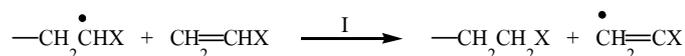


## 2.7 การย้ายโซ่ (Chain transfer)

ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ฟรีแรดดิคัลนั้น นอกจากมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน คือ ขั้นริเริ่มต้น ขั้นแผ่ขยาย และขั้นสิ้นสุดแล้วยังมีปฏิกิริยาอื่นๆที่เกิดร่วมด้วยเสมอ คือปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่ ซึ่งจะมีผลให้สายโซ่โมเลกุลที่กำลังแผ่ขยายหยุดโต นั่นคือจะเกิดการย้ายส่วนที่ว่องไวของฟรีแรดดิคัลจากตัวหนึ่งไปยังอีกตัวหนึ่ง ซึ่งรวมถึงการย้ายอะตอมระหว่างฟรีแรดดิคัลกับโมเลกุลด้วย ตัวอย่างเช่น การย้ายอะตอมจากตัวทำละลายไปยังสายโซ่ฟรีแรดดิคัล ดังนี้



หรืออาจจะเป็นการย้ายอะตอมระหว่างสายโซ่ฟรีแรดดิคัลกับโมโนเมอร์ก็ได้ ซึ่งอาจเกิดได้ 2 แบบ ดังนี้



กรณีแรกได้พอลิเมอร์ที่มีปลายสายโซ่เป็นหมู่อิ่มตัว แต่กรณีที่สองได้พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่เป็นหมู่ไม่อิ่มตัว ขอให้สังเกตว่าปฏิกิริยาการเกิดการย้ายสายโซ่ที่กำลังขยายหยุดโตและได้ฟรีแรดดิคัลใหม่ที่ว่องไวสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาขั้นริเริ่มต้นได้อีก ซึ่งต่างจากปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดที่เกิดแบบจับคู่หรือแบบแยกส่วนที่ทำให้สายโซ่หยุดแผ่ขยายทันทีทั้งสองสายโซ่ อาจเขียนสมการรูปต่างๆไปได้ดังนี้



**2.8.1.1 การกลั่น (distillation)** โดยการชั่งน้ำหนักของตัวอย่างของผสมที่ทำปฏิกิริยากัน กลั่นเพื่อแยกของผสมมาซึ่งแล้วระเหยให้แห้ง หาน้ำหนักที่หายไปเป็นน้ำหนักของโมโนเมอร์ก็ได้ ซึ่งวิธีนี้ใช้ในเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันหรืออีกวิธีหนึ่งนิยมใช้เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ คือ แยกเอาของผสมตัวอย่างออกมาซึ่งแล้วเติมสารที่เป็นตัวยับยั้ง (inhibitor) ลงไปเพื่อหยุดปฏิกิริยา จากนั้นแยกโมโนเมอร์โดยการกลั่นที่มีความดันต่ำภายใต้บรรยากาศเฉื่อย ชั่งน้ำหนักพอลิเมอร์ที่ได้ อย่างไรก็ตามวิธีดังที่กล่าวมานี้ใช้น้อยสำหรับงานวิจัย เพราะช้าและไม่ค่อยแม่นยำ เนื่องจากโมโนเมอร์อาจแยกออกจากพอลิเมอร์ไม่หมด อีกทั้งวิธีการยุ่งยากลำบาก

**2.8.1.2 การตกตะกอน (precipitation)** วิธีนี้อาศัยตัวทำละลายที่ละลายโมโนเมอร์แต่ไม่ละลายพอลิเมอร์ ตัวอย่างเช่น เมทิลเมทาไครเลตโมโนเมอร์ ถูกพอลิเมอไรซ์ในตัวทำละลายเมทานอลได้พอลิเมทิลเมทาไครเลตออกมาเป็นเม็ดไม่ละลายในเมทานอลแยกออกมาได้ด้วยการกรองทำให้แห้งแล้วชั่งน้ำหนักหาพอลิเมอร์ที่เกิดเวลาต่างๆ ได้ วิธีนี้ใช้บ่อย แต่มีข้อเสียที่ว่าทำได้ช้า และพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่างๆ ละลายอยู่ในตัวทำละลายไม่ได้ตกตะกอนลงมา และพอลิเมอร์บางส่วนยังอยู่ในลักษณะเป็นยาง

**2.8.1.3 การวิเคราะห์ทางเคมี (chemical analysis)** วิธีนี้อาศัยการพิจารณาพันธะคู่ เช่นในโมโนเมอร์พวกไวนิล หรือ ไวนิลิดีนจะมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล ในขณะที่พอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะไม่มีสายโซ่ในโมเลกุล ดังนั้นจึงใช้การวิเคราะห์หาปริมาณ โมโนเมอร์ที่เวลาต่างๆ กัน โดยการใช้อิโอดีนหรือโบรมีน วิธีนี้ไม่ค่อยแม่นยำมากนักโดยเฉพาะในช่วงต้นๆของปฏิกิริยา แต่ใช้หาปริมาณ โมโนเมอร์ในช่วงตอนท้ายของปฏิกิริยาได้ดี วิธีที่ดีกว่าวิธีนี้คือวิธีใช้หลักของอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี

การหาอัตราส่วนการเกิดพอลิเมอไรเซชันโดยวิธีตรงดังที่ได้กล่าวถึงมาแล้วนั้น มีข้อเสียคือตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ต้องแยกออกมาจากของผสม ดังนั้นจึงมีอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้เพราะไม่ต้องแยกตัวอย่างออกมา คือวิธีอ้อม

**2.8.2 วิธีอ้อม (indirect methods)** วิธีทางอ้อมวิธีนี้อาศัยการติดตามปฏิกิริยาโดยสังเกตการณ์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพบางอย่างโดยไม่ต้องแยกตัวอย่างออกมาวิเคราะห์สมบัติที่เปลี่ยนแปลงที่ติดตามได้มีดังนี้ คือ

**2.8.2.1 สเปกตรัม (spectra)** สเปกตรัมของ โมโนเมอร์กับพอลิเมอร์ที่ได้ มักจะมีความแตกต่างกันอยู่บ้าง ตัวอย่างเช่นลักษณะแถบอินฟราเรด (infrared bands) ของพันธะคู่ของโมเลกุลจะลดลงเมื่อเกิดพอลิเมอไรเซชันแล้ว วิธีนี้ใช้ประโยชน์ได้ดีแต่อาจมีปัญหากับการวัดขนาด

**2.8.2.2 diamagnetic susceptibility** เนื่องจากการที่โมโนเมอร์จะลดลงเรื่อยๆ ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน นั่นก็คือ  $\pi$ -อิเล็กตรอน ออร์บิทัลลดลงด้วย เป็นผลให้ diamagnetic susceptibility ในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันเปลี่ยนไปในระหว่างที่โมโนเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ซึ่งทำให้สามารถหาปริมาณโมโนเมอร์ที่ลดลงที่เวลาต่างๆ ได้ แต่วิธีนี้ใช้กันน้อย

**2.8.2.3 ดรรชนีการหักเห (refractive index)** เมื่อเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโมโนเมอร์เปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ ของผสมจะมีความหนาแน่นเปลี่ยนไป ทำให้มีดรรชนีหักเหเปลี่ยนแปลงไปด้วย แต่เนื่องจากดรรชนีหักเหขึ้นกับอุณหภูมิมาก ดังนั้นในปฏิกิริยาคายความร้อนต้องควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ค่าดรรชนีหักเหที่วัดได้จึงจะแม่นยำ นิยมใส่ของผสมที่จะติดตามปฏิกิริยาลงใน เซลล์แฟรกโตมิเตอร์ที่ประดิษฐ์ขึ้นโดยเฉพาะ

**2.8.2.4 ปริมาตร** การวัดปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยา นิยมใช้เครื่องมือที่เรียกว่าไคลาโตมิเตอร์ (dilatometer) ดังภาพที่ 14



ภาพที่ 14 เครื่องมือไคลาโตมิเตอร์

การวัดปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปนี้ เป็นวิธีที่ดีมาก เนื่องจากความหนาแน่นของโมโนเมอร์และพอลิเมอร์แตกต่างกันมาก ตัวอย่างเช่น พอลิสไตรีน ความหนาแน่น 0.869 กรัมต่อตารางเซนติเมตร เมื่อเป็นพอลิเมอร์ความหนาแน่น 1.041 กรัมต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งเปลี่ยนไปถึงร้อยละ 16.4 เพราะฉะนั้นจึงวัดปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปได้ชัดเจน และขนาดของหลอดแก้วที่วัดสเกลเล็กมาก วิธีการวัดโดยใส่โมโนเมอร์และตัวริเริ่มลงไปในไคลาโตมิเตอร์ แล้ววัดสเกลที่หลอดแก้วที่เวลาต่างๆ อุณหภูมิต้องควบคุมให้คงที่เสมอ

### 2.8.2.5 ความร้อนของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะอะไดอะแบติก วิธีนี้อาศัย

หลักการที่ว่าปฏิกิริยา พอลิเมอไรเซชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเล็กน้อยอาจจะวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เปลี่ยนแปลงไปกับอุณหภูมิในช่วงนี้หรืออาจจะวัดค่าความหนืดที่เปลี่ยนแปลงไป กับอุณหภูมิในช่วงนี้ก็ได้ วิธีนี้มักจะใช้ติดตามปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงน้อยในช่วงท้ายๆ

วิธีการหาอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชัน โดยวิธีอ้อมนี้มักจะใช้กับเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์เป็นส่วนใหญ่และบางครั้งก็ใช้กับเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย ส่วนเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันกับแบบแขวนลอยนิยมใช้วิธีตรง เช่น การกลั่นหรือการตกตะกอน เป็นต้น

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Andreas Hollander และคณะ (2004) ทำการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับผิวของพอลิพรอพิลีนที่มีคุณสมบัติในการต้านแบคทีเรียโดยพบว่าแอมโมเนียมและเอมีนที่แทรกในรูพรุนมีคุณสมบัติเฉพาะในการต้านแบคทีเรีย จำพวก *E. coli* และ *Micrococcus luteus*

C.Nakason และคณะ (2004) ทำการศึกษาการสังเคราะห์การกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ เรียกว่าธรรมชาติที่สังเคราะห์ขึ้นว่า maleated natural rubber (MNR) โดยทำการหาสภาวะที่เหมาะสมในการกราฟต์โคพอลิเมอร์ ได้แก่ ความเข้มข้นของโมโนเมอร์ ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ ความเข้มข้นของมาเลอิก แอนไฮไดรด์ 10.0 phr ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม 3.0 phr อุณหภูมิที่เหมาะสม 80 °C และเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง และตรวจสอบระดับการกราฟต์มาเลอิก แอนไฮไดรด์ลงบนยางธรรมชาติ ด้วยเครื่อง FT-IR พบหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอนิล (C=O) ที่เลขคลื่น 1780 – 1784 และ 1720 cm<sup>-1</sup>

I. Novak และคณะ (2004) ทำการศึกษาสภาพขั้วที่คงทนของ Fischer-Tropsch paraffin wax ซึ่งปรับปรุงโดยการกราฟต์ด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ แลใช้ไดเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ เป็นตัวริเริ่ม ซึ่งมีส่วนสำคัญในการเพิ่มส่วนประกอบที่มีขั้วของพลังงานที่ผิว ความเข้มข้นที่ 3% โดยน้ำหนักของมาเลอิก แอนไฮไดรด์และไดเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ก็เพียงพอสำหรับการปรับปรุงสภาพขั้วของ wax ซึ่งยืนยันผลโดย FTIR spectra พบหมู่แอนไฮไดรด์บน wax chain ในขณะที่ gel permeation chromatograms ชี้ให้เห็นว่าพอลิเมอร์ที่ได้มีมวลโมเลกุลลดลง ซึ่งอาจจะเป็นการขึ้นบอกลถึงความเสื่อมลงของ wax การกราฟต์ wax ด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ จะช่วยลดพลังงานภายในที่ใช้ในการหลอมเหลวพอลิเมอร์

Poulo G. S. Campos และคณะ (2004) ศึกษาการกราฟต์Tetrahydrophthalic และMaleic anhydride ลงบนพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LLDPE) โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (BPO) เป็นตัวริเริ่ม ทำการศึกษาความเข้มข้นของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ชนิดของโคพอลิเมอร์และเวลา ในการทำปฏิกิริยา หลังจากนั้นตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FT-IR Spectrometer พบหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอนิล (C=O) ที่เลขคลื่น 1784 และ 1720  $\text{cm}^{-1}$

Yeh-Fang Duann และคณะ (2004) ทำการศึกษามอนอเมอร์ที่ใช้ในการกราฟต์เส้นใยพอลิพรอพิลีนและการศึกษาการกราฟต์โดยวิธี free - radical polymerization โดยพบว่า การเหนี่ยวนำความร้อนของเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ทำให้การกราฟต์ของมอนอเมอร์มีร้อยละสูงกว่า 100 ซึ่งร้อยละของการกราฟต์ของกรดอะคริลิกและ 3-(sulfopropyl dimethyl amino) ethyl-2-methyl acrylate เท่ากับ 3,200 และ 400 ตามลำดับโดยใช้ FT-IR spectrometer NMR -Spectrometer และ scanning electron microscopy ในการตรวจสอบลักษณะของเส้นใยพอลิพรอพิลีน และแรงดึงแบบต่างๆ ลดลง ส่วนวิธี TSE ก็เกิดผลิตภัณฑ์อย่างต่อเนื่องเช่นกัน โดยจะแปรผันระหว่างตัวริเริ่มทั้งสอง คือ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์กับไดคูมิเปอร์ออกไซด์ การตรวจสอบคุณสมบัติของการกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย IR spectra, Wind angle x-ray scanning differential, Scanning calorimetry (DSC) และ Thermogravimetric analysis (TGA)

Chi-Yuan Huang และคณะ (2003) ศึกษาการกราฟต์พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงด้วยกรดอะคริลิก (AAc-g-PHDPE) โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ เป็นตัวริเริ่มและแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย จากนั้นมาทำวิธีการ Ar plasma ซึ่งจะศึกษาระยะเวลาการทำพลาสมา กระแสไฟฟ้าของพลาสมาและช่วงเวลาในการเกิดประสิทธิภาพที่ส่งผลต่ออัตราส่วนระหว่าง C-O กับ C=O และศึกษาความเข้มข้นของตัวริเริ่ม และระยะเวลาที่เกิดปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์กราฟต์ซึ่งการกราฟต์ด้วยวิธีการเหนี่ยวนำความร้อนของกรดอะคริลิก จะมีอัตราส่วนระหว่าง C-O กับ C=O สูงสุดและเปอร์เซ็นต์กราฟต์ของกรดอะคริลิกเท่ากับร้อยละ 25 เมื่อใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ที่ความเข้มข้น  $1 \times 10^{-4}$  โมลาร์ นอกจากนี้กระแสไฟฟ้า และระยะเวลาการทำพลาสมา ยังส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์กราฟต์

Mousa Ghaemy และ Solaiman Roohina (2002) ได้ศึกษาการพอลิเอทิลีนด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ทำการศึกษาประสิทธิภาพของตัวริเริ่มที่ทำให้เกิด free radical คือ Benzoyl peroxide Azobisisobutyronitrile และ Dicumylperoxide ชนิดของตัวทำละลาย เวลาที่ใช้ในการกราฟต์โคพอลิเมอร์และอุณหภูมิที่ใช้ในการกราฟต์โคพอลิเมอร์ และตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่กราฟต์ลงบนพอลิเอทิลีนด้วยเครื่อง FT-IR พบหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอนิล (C=O) ที่เลขคลื่น 1779  $\text{cm}^{-1}$  และหมู่ฟังก์ชัน C-C ของ cyclic anhydride ที่เลขคลื่น 1221  $\text{cm}^{-1}$

Seon-Jun และคณะ (2001) ได้ทำการศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง poly (butylenes terphthalate) (PBT) และ ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) โดยผ่านสารละลายมาเลอิก แอนไฮไดรด์ ชั้นแรกทำการกราฟต์มาเลอิก แอนไฮไดรด์ลงบน ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA-g-MAH) โดยใช้เบนโวลิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่ม ทำการศึกษาตัวแปรต่างๆ คือ ความเข้มข้นของมาเลอิก แอนไฮไดรด์และความเข้มข้นของ ethylene/vinyl acetate copolymer 0 – 3.0 phr และ 0 – 0.4 phr ตามลำดับ ชั้นที่สองเป็นการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่าง VA – g – MAH กับ PBT ทำการศึกษามุมฟังก์ชันของ PBT/EVA – g – MAH (80/20) ด้วยเครื่อง FT-IR และศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

Alpash.C.Patel และคณะ (2000) ทำการศึกษาสภาวะการกราฟต์มอนอเมอร์บนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ของพอลิพรอพิลีน โดยพบว่า เปอร์เซนต์กราฟต์จะลดลงเนื่องจากมอนอเมอร์มีขี้วมากขึ้น (Sstyren > methylmethacrylate > Sstyren - methylmethacrylate > Sstyren – acrylonitrile methylmethacrylate-acrylonitrile) นอกจากนี้การกราฟต์ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เวลาและความเข้มข้นของมอนอเมอร์

Chee Chan Wang และคณะ (1998) ศึกษาการกราฟต์พอลิเมอร์ไรเซชัน โดยการเหนี่ยวนำของเหลวกรดอะคริลิก เป็นการเตรียมการเข้าร่วมทำปฏิกิริยาบนฟิล์มชนิดพอลิเอทิลีนบิสอะมิโนพอลิเอทิลีนออกไซด์ เป็นการปรับปรุงคุณสมบัติของผิวฟิล์ม โดยทำการหุดนึ่งของการกราฟต์พอลิเอทิลีนด้วยพอลิอะคริลิกแอซิด ลักษณะของฟิล์มตัวอย่างใช้ตามค่ามาตรฐาน ESCA โดยเปลี่ยนสาร Ar plasma ทุกครั้งและการควบคุมฟิล์มพอลิเมอร์ด้วยค่ามาตรฐาน ESCA ซึ่งเป็นการยืนยันในการเข้าร่วมทำปฏิกิริยาของพอลิอะคริลิกแอซิดและบิสอะมิโนพอลิเอทิลีนออกไซด์ กลูโคสออกซิเดส เป็นตัวหุดนึ่ง การกราฟต์แบบใหม่ของฟิล์มพอลิเมอร์และบิสอะมิโนพอลิเอทิลีนออกไซด์เป็นตัวสกัดกั้นจากภายนอกค่าคงที่ของ Michaelis ( $K_m$ ) อัตราเร็วสูงสุด ( $V_{max}$ ) เป็นการประเมินค่าของตัวเคลื่อนที่และตัวหุดนึ่งของกลูโคสออกซิเดสตัวหุดนึ่งของกลูโคสออกซิเดสบนฟิล์มพอลิเมอร์และตัวสกัดกั้นจากภายนอกจะทำตามทฤษฎีจลน์ของ Michaelis คือ ตัวหุดนึ่ง ของกลูโคสออกซิเดสที่ดีจะต้องมีตัวเคลื่อนที่ 1 ตัว ซึ่งค่าอัตราเร็วในการหุดนึ่งของกลูโคสออกซิเดสจะเกิดขึ้นได้ช้า การปรับปรุงบิสอะมิโนพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่กราฟต์ฟิล์มพอลิเอทิลีนด้วยพอลิอะคริลิกแอซิด (PAAc - PEO - GOD) มีค่าการกระตุ้นทางชีวภาพ สูงกว่าการกราฟต์ฟิล์มพอลิเอทิลีนด้วยพอลิอะคริลิกแอซิด (PAAc - PEO - GOD) ในขณะที่ PAAc - GOD ใช้ค่าความเป็นกรดต่างและความร้อนคงที่สูงกว่า PAAc - PEO – GOD กับตัวเคลื่อนที่

Jie Chen และคณะ (1998) ได้ทำการศึกษาการกราฟต์กรดอะคริลิก(acrylic acid, AAc) ลงบนโครงสร้างของพอลิพรอพิลีนก่อนวิธีการฉายรังสี โดยใช้รังสีแกมมา Co-60 ปัจจัยที่มีผลต่อการกราฟต์ คือ การดูดกลืนปริมาณรังสี ความเข้มข้นของกรดอะคริลิก อุณหภูมิ เวลาที่ไม่ทำปฏิกิริยา การยืดระยะเวลาในการฉายรังสี และคู่อิทธิพลของเหล็กไอออนและกรดซัลฟิวริกต่อระดับการกราฟต์ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพของกรดซัลฟิวริก โดยเฟอร์รัสซัลเฟตไม่เพียงจะเพิ่มเปอร์เซ็นต์กราฟต์แต่ยังลดพลังงานกระตุ้นขณะทำการกราฟต์

Premamoy Ghosh และคณะ (1998) ศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์โพรเซชันของฟิล์มชนิดพอลิเอทธิลีน ความหนาแน่นต่ำด้วยกรดอะคริลิก เอทธิลอะคริเลทและบิวทิลอะคริเลทที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้ไดคูมิวเปอร์ออกไซด์ เป็นตัวริเริ่มซึ่งผลการกราฟต์จะแสดงถึงความหนืดที่เพิ่มขึ้นและดัชนีการไหลต่ำเมื่อเทียบกับพอลิเอทธิลีนเดิม จากผลการทดลองพบว่าร้อยละของการกราฟต์กราฟต์พอลิอะคริลิกแอซิดและพอลิบิวทิลอะคริเลทเท่ากับ 10 และ 15 ตามลำดับ โดยพอลิอะคริลิกแอซิดจะมีความแข็งแรงและค่าแรงดึงสูงกว่าพอลิบิวทิลอะคริเลท

Sachin N. Sathe และคณะ (1994) ศึกษาการกราฟต์ไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีนด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์ โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ เป็นตัวริเริ่มและใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย ได้ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ เช่น มอนอเมอร์ ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา และผลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์กราฟต์ จากการศึกษาการกราฟต์ที่สารละลายต่างๆ ซึ่งการกราฟต์สูงสุดร้อยละ 5.3 ศึกษาลักษณะของการกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยใช้ IR spectra ความร้อน viscometric และการต่อมัมพันธะ การสังเกตการกราฟต์โคพอลิเมอร์มีความคงทนต่อความร้อน การลดความหนืด และการตรวจสอบแรงดึง

G.S. SrinivasaRao และคณะ (1995) ศึกษาการละลายผสมของไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีนกับกรดอะคริลิกโดยวิธี brabender plasticorder (BPRC) และ twin screw exroder (TCE) ใช้เบนโซอิล เปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่ม วิธี BPRC จะศึกษาผลของมอนอเมอร์ ความเข้มข้นของตัวริเริ่ม เปอร์เซ็นต์กราฟต์ grafting efficiency homopolymer formation และแรงดึงแบบต่างๆ ซึ่งร้อยละการกราฟต์และ homopolymer formation เพิ่มขึ้นโดยมีปริมาณกรดอะคริลิกเพิ่มขึ้น ในขณะที่ grafting efficiency และแรงดึงแบบต่างๆ ลดลง ส่วนวิธี TSE ก็เกิดผลิตภัณฑ์อย่างต่อเนื่องเช่นกัน โดยจะแปรผันระหว่างตัวริเริ่มทั้งสอง คือ เบนโซอิล เปอร์ออกไซด์กับไดคูมิวเปอร์ออกไซด์ ทำการศึกษาและตรวจสอบคุณลักษณะของการกราฟต์โคพอลิเมอร์ด้วย IR spectra, wind angle x-ray scanning differential scanning, calorimetry (DSC) และ thermogravimetric analysis (TGA)

Sachin N.Sathe และคณะ (1994) ศึกษาการกราฟต์ไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีนด้วยมาเลอิก แอนไฮไดรด์โดยใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่มและใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายซึ่ง ร้อยการกราฟต์สูงสุดเท่ากับ 5.3 และศึกษาลักษณะของการกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยใช้เครื่อง FT - IR พบหมู่ฟังก์ชันของคาร์บอนิล (C=O) ที่เลขคลื่น 1860 1790 และ 1720  $\text{cm}^{-1}$  ที่ได้ จากสารละลายมาเลอิก แอนไฮไดรด์

I.K Mehta และคณะ (1990) ศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไซเซชันของกรดอะคริลิกและ อะคริลาไมด์ซึ่งเป็นไวนิลมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้ กราฟต์ลงบนไอโซแทกติกพอลิพรอพิลีน โดยศึกษาวิธีการฉายรังสี ใช้ตัวพาเข้าเอาเป็นระบบน้ำและน้ำ-เมทานอล เปอร์เซ็นต์กราฟต์ที่มี ฟังก์ชันแน่นอนของ 1) การฉายรังสีทั้งหมด 2) ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ 3) ระยะเวลาในการ เกิดปฏิกิริยา และ 4) ส่วนประกอบและอัตราส่วนระหว่างสารละลายน้ำกับเมทานอล ตัวทำละลายที่ ดีที่สุด คือ น้ำซึ่งเกิดการกราฟต์สูงสุด ศึกษาลักษณะของตัวอย่างโดยใช้เครื่องสเปกโทรสโกปีและ วิธีเทอร์โมกราวิเมตริก (thermogravimetric method) พบว่ากรดอะคริลิกทำปฏิกิริยาในการเกิด กราฟต์โคพอลิเมอร์ไซเซชันได้ดีกว่าอะคริลาไมด์