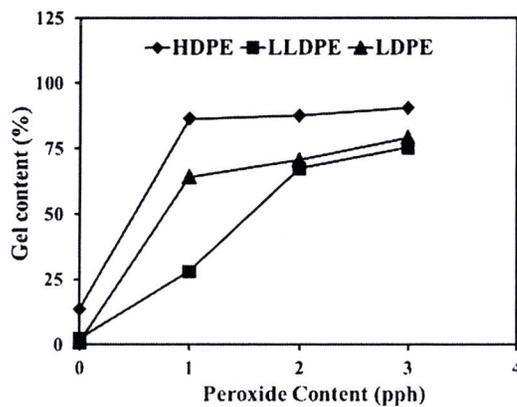


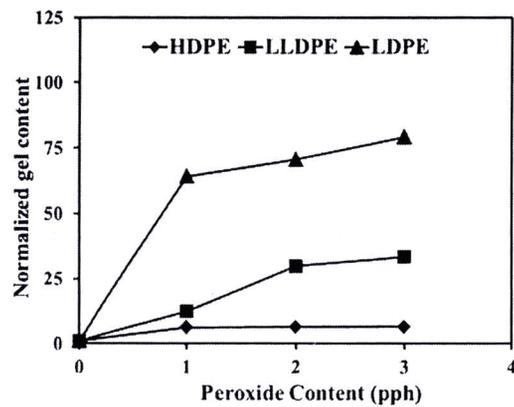
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

4.1 ผลของโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเอทิลีน

4.1.1 ปริมาณการเกิดเจลและความสามารถในการเกิดเจล



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเกิดเจลกับปริมาณไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ผสมในพอลิเอทิลีนชนิด HDPE LLDPE และ LDPE



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการเกิดเจลกับปริมาณไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ผสมในพอลิเอทิลีนชนิด HDPE LLDPE และ LDPE

รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเกิดเจลกับปริมาณไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ผสมในพอลิเอทิลีนชนิด HDPE LLDPE และ LDPE เมื่อพิจารณาที่ไม่ได้ทำการผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์พบว่า HDPE ที่มีปริมาณการเกิดเจลสูงสุด เนื่องจาก HDPE มีปริมาณความเป็นผลึกสูงสุดส่งผลให้มีความสามารถในการต้านทานต่อสารเคมีสูงกว่า LDPE [41] ดังนั้น HDPE จึงมีการละลายได้น้อยกว่า LDPE แต่เมื่อพิจารณาพอลิเอทิลีนทั้ง 3 ชนิด ที่ผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ พบว่า ปริมาณการเกิดเจลนั้นไม่เป็นไปตามสมมุติฐานที่ว่า LDPE น่าจะมีการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางมากที่สุดและเนื่องจากปริมาณการเกิดเจลเริ่มต้นของพอลิเอทิลีนทั้ง 3 ชนิดมีค่าไม่เท่ากัน ดังนั้นจึงทำการนอร์มัลไลซ์ปริมาณการเกิดเจลเพื่อแสดงถึงความว่องไวของไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่มีต่อพอลิเอทิลีนแต่ละชนิด โดยรูปที่ 4.2 แสดงปริมาณไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ผสมในพอลิเอทิลีนที่มีผลต่อความสามารถในการเกิดเจล พบว่าการผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ในพอลิเอทิลีนส่งผลให้ความสามารถในการเกิดเจลมีค่าเพิ่มขึ้น โดย

LDPE มีค่าสูงที่สุด รองลงมาคือ LLDPE และ HDPE ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจาก LDPE มีอะตอมของ เทอเทียรีคาร์บอน (Tertiary carbon) ซึ่งเป็นคาร์บอนที่มีความว่องไวต่อการเกิดอนุมูลอิสระ (Free radical) จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางได้มาก [42] อย่างไรก็ตาม ผลของการเพิ่มปริมาณไดคลอมีวเปอร์ออกไซด์ ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดเจลในพอลิเอทิลีนของ LLDPE และ LDPE เท่านั้น ส่วนการเพิ่มปริมาณ ไดคลอมีวเปอร์ออกไซด์ไม่ส่งผลต่อ HDPE เนื่องจาก HDPE สามารถเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพได้มาก [43]

สำหรับแบบจำลองที่แสดงให้เห็นการเกิดปฏิกิริยาแบบเชื่อมขวางและการเสื่อมสภาพของ โมเลกุล พอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์แสดงดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.3-4.5 โดยสังเกตได้ว่า ในกรณี HDPE ที่มีการผสมสารเปอร์ออกไซด์ส่งผลให้เกิด 2 ปฏิกิริยาขึ้นพร้อมกันคือ การเสื่อมสภาพของโมเลกุล (Chain scission) และการเชื่อมขวาง (Crosslink) ของโมเลกุลที่ขาดออก ดังนั้นจึงเห็นว่า HDPE มีความสามารถในการเกิดเจลในปริมาณไม่สูงเท่า LLDPE และ LDPE โดย LLDPE และ LDPE มีทั้งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของโมเลกุลและการเชื่อมขวางเช่นเดียวกัน แต่สามารถเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางได้ดี เนื่องจาก LLDPE และ LDPE มีตำแหน่งเทอเทียรีคาร์บอน (Tertiary carbon atom) จึงส่งผลให้ความสามารถในการเกิดเจลที่สูง รวมทั้งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของโมเลกุลยังสามารถเกิดในบริเวณกิ่งอีกด้วย

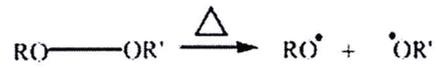
ตารางที่ 4.1 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางของพอลิเอทิลีนแต่ละชนิด

Polyethylene	การเกิดปฏิกิริยาของพอลิเอทิลีนที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์
HDPE	
LLDPE	
LDPE	

หมายเหตุ คือ พันธะระหว่างโมเลกุลของการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง
(Crosslinking reaction)



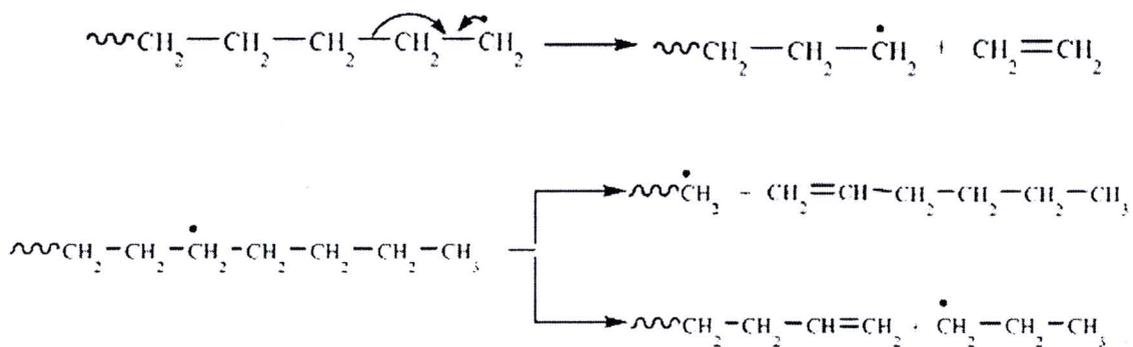
สารเปอร์ออกไซด์สลายตัวเมื่อได้รับความร้อน



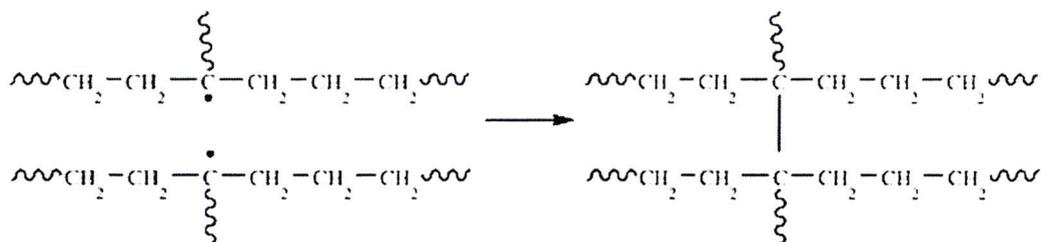
ขั้นต่อเนื่อง



รูปที่ 4.3 ปฏิกริยาการเกิดอนุมูลอิสระของพอลิเอทิลีนที่มีการผสมสารเปอร์ออกไซด์



รูปที่ 4.4 ปฏิกริยาการเชื่อมสภาพ (Chain scission) ของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง



รูปที่ 4.5 ปฏิกริยาการเชื่อมขวาง (Crosslink) ของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น

4.1.2 สมบัติทางด้านความร้อน

ปริมาณความเป็นผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึก

สำหรับปริมาณความเป็นผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึกของพอลิเอทิลีนเปรียบเทียบกันระหว่างการผสมและไม่ผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยละ แสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าการผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ในพอลิเอทิลีนทั้ง 3 ชนิดนั้นส่งผลให้ความเป็นผลึกและอุณหภูมิ

การเกิดผลึกลดลง เนื่องจากสารเปอร์ออกไซด์ทำให้โมเลกุลของพอลิเอทิลีนมีการเชื่อมขวางเกิดขึ้น จึงทำให้ไม่สามารถจัดเรียงตัวให้เป็นระเบียบได้ [1,37] อย่างไรก็ตามเมื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น พบว่า HDPE มีปริมาณความเป็นผลึกลดลงมากที่สุด รองลงมาเป็น LLDPE และ LDPE ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากโมเลกุล HDPE ซึ่งมีโครงสร้างโมเลกุลแบบเส้นตรงที่สามารถเกิดผลึกได้ง่าย นั้น เมื่อเกิดการเชื่อมขวางของสายโซ่จึงทำให้ผลึกเกิดได้ยากขึ้น เมื่อเทียบกับ LLDPE และ LDPE ที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบกิ่งก้านสาขา และเมื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเกิดผลึกนั้น พบว่า LDPE มีอุณหภูมิการเกิดผลึกลดลงมากที่สุด รองลงมาเป็น LLDPE และ HDPE เป็นผลสอดคล้องกับความสามารถในการเกิดเจลแสดงดังรูปที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ปริมาณความเป็นผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึกของพอลิเอทิลีนที่ไม่ผสมและผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วนที่ได้จากเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

Properties	HDPE			LLDPE			LDPE		
	Peroxide content (pph)		Change (%)	Peroxide content (pph)		Change (%)	Peroxide content (pph)		Change (%)
	0	3		0	3		0	3	
Crystallinity (%)	59.1	42.8	-16.3	50.6	39.9	-10.7	31.2	27.1	-4.1
Crystallization temperature (°C)	112	107	-5	111	104	-7	96	88	-8

อุณหภูมิการสลายตัวและอุณหภูมิก่อนตัว

อุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเอทิลีนที่ไม่ผสมและผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่า อุณหภูมิการสลายตัวทั้งไม่ผสมและผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ไม่มีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวางทำให้เกิดพันธะ C-C (พลังงานในการสลายพันธะ C-C เท่ากับ 348 กิโลจูลต่อโมล) [19] ซึ่งเป็นพันธะเดียวกันกับพันธะในสายโซ่หลัก จึงไม่ส่งผลให้พลังงานในการสลายตัวร่วมมีการเปลี่ยนแปลง ทำให้อุณหภูมิการสลายตัวไม่เปลี่ยนแปลง

ส่วนอุณหภูมิก่อนตัวของพอลิเอทิลีนที่ไม่ผสมและผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน แสดงดังตารางที่ 4.2 เมื่อพิจารณาผลของชนิดพอลิเอทิลีน พบว่า HDPE มีอุณหภูมิก่อนตัวสูงสุด รองลงมาเป็น LLDPE และ LDPE ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นผลมาจากระดับความเป็นผลึกของ

HDPE ที่มีค่าสูงที่สุด แสดงดังตารางที่ 4.2 สำหรับผลของการผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ พบว่า มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเป็นผลึก กล่าวคือ HDPE มีการลดลงของปริมาณความเป็นผลึกมากที่สุดจึงทำให้ค่าอุณหภูมิอ่อนตัวลดลงมากที่สุดเมื่อเทียบกับกรณีไม่ผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากการสูญเสียความเป็นผลึกส่งผลให้ความแข็งแรงที่ต้านทานต่อการเสียรูปของชิ้นงานลดลง

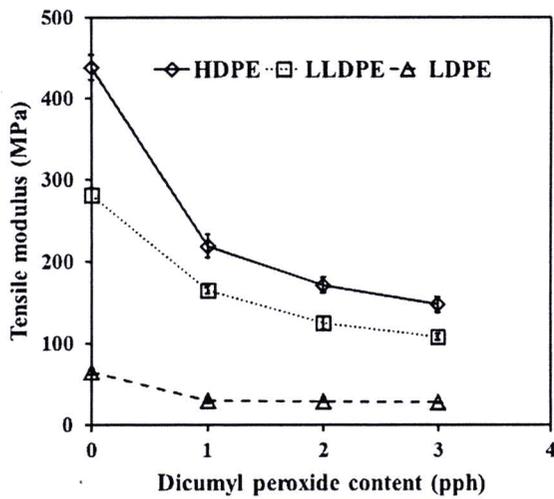
ตารางที่ 4.3 อุณหภูมิการสลายตัวและอุณหภูมิอ่อนตัวของพอลิเอทิลีนที่ผสมและไม่ผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์

Polyethylene	Decomposition temperature (°C)		Heat distortion temperature (°C)	
	Peroxide content (pph)		Peroxide content (pph)	
	0	3	0	3
HDPE	490	487	73	61
LLDPE	490	489	61	59
LDPE	480	480	47	48

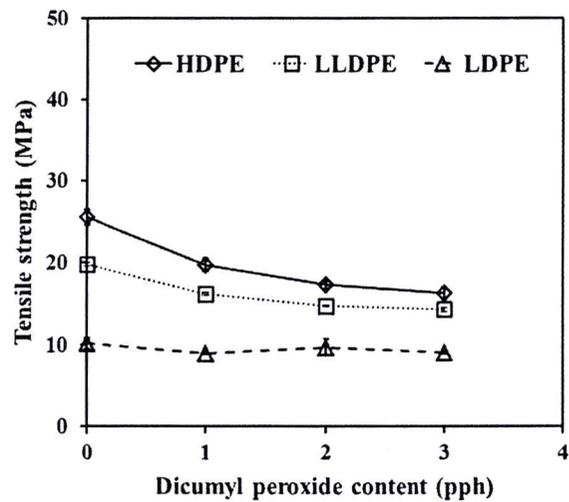
4.1.3 สมบัติเชิงกล

สมบัติความต้านทานแรงดึงและสมบัติความต้านทานต่อแรงคดงอ

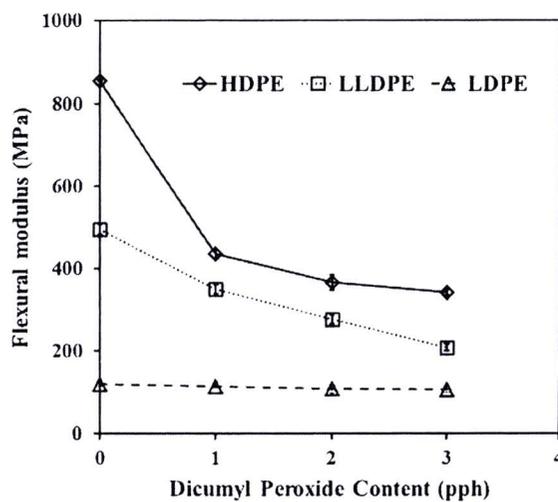
รูปที่ 4.6-4.7 แสดงผลการทดสอบสมบัติความต้านทานแรงดึงของพอลิเอทิลีนที่ผสมสารไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 1, 2 และ 3 ส่วนในร้อยส่วน พบว่า การเพิ่มปริมาณไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ในพอลิเอทิลีนส่งผลให้ค่ามอดูลัสและความต้านทานแรงดึงสูงสุดมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากผลของปริมาณความเป็นผลึกที่ลดลง เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงมอดูลัสแรงดึงและความต้านทานแรงดึงสูงสุดเปรียบเทียบระหว่างพอลิเอทิลีนทั้ง 3 ชนิด พบว่า HDPE มีการลดลงของค่าดังกล่าวมากที่สุด รองลงมาคือ LLDPE และ LDPE ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงความเป็นผลึก แสดงดังตารางที่ 4.2



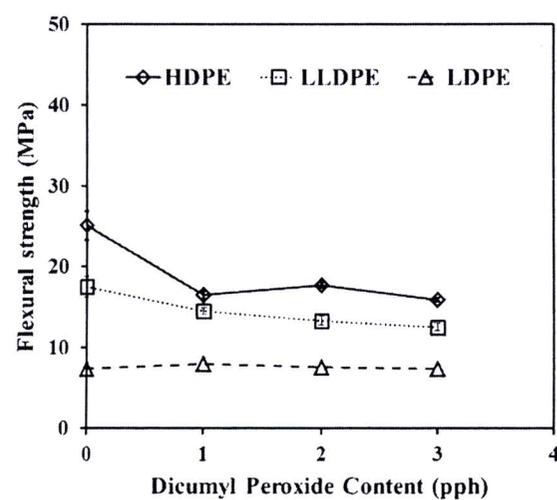
รูปที่ 4.6 มอดูลัสความทนแรงดึงของพอลิเอทิลีนชนิด HDPE LLDPE และ LDPE ที่ผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.7 ความต้านทานแรงดึงสูงสุดของพอลิเอทิลีนชนิด HDPE LLDPE และ LDPE ที่ผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.8 มอดูลัสความทนต่อแรงค้ดงของพอลิเอทิลีนชนิด HDPE LLDPE และ LDPE ที่ผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.9 ความต้านทานต่อแรงค้ดงสูงสุดของพอลิเอทิลีนชนิด HDPE LLDPE และ LDPE ที่ผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ

ในงานวิจัยนี้สมบัติความต้านทานแรงดึงพิจารณาจาก 2 ส่วนคือค่ามอดูลัสและความต้านทานแรงดึงสูงสุด โดยสมบัติที่แตกต่างกันระหว่างค่าทั้งสองคือค่ามอดูลัสเป็นค่าความแข็งแรงในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างในช่วงอีลาสติก (Elastic deformation) คือเป็นช่วงที่ชิ้นงานอยู่ในระยะยืดหยุ่นสามารถคืนตัวกลับได้ ดังนั้นชิ้นงานที่ได้ยังไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง ส่วนค่าความต้านทานแรงดึงนั้นเป็นค่าความแข็งแรงในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างในช่วงพลาสติกหรือช่วงที่มีการเสียรูปแล้ว (Plastic deformation) ซึ่งจากงานวิจัยพบว่า HDPE มีการลดลงของค่าดังกล่าวมากที่สุด แสดงถึง HDPE มีการสูญเสียความต้านทานในการเสียรูปทั้งในช่วงอีลาสติกและช่วงพลาสติกที่สูงกว่า LLDPE และ LDPE เมื่อมีการผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ หรือกล่าวได้ว่าเมื่อมีการผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ HDPE ส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ง่ายกว่า LLDPE และ LDPE นั่นเอง

สำหรับผลการทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดัดงอของพอลิเอทิลีนที่ผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณต่าง ๆ นั้น แสดงดังรูปที่ 4.8-4.9 พบว่า ปริมาณไดควิมิวเปอร์ออกไซด์เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ค่ามอดูลัส และความต้านทานต่อแรงดัดงอสูงสุดลดลง โดยเฉพาะในกรณี HDPE มีค่าดังกล่าวลดลงมากที่สุด ทั้งนี้คาดว่าเป็นผลมาจากปริมาณความเป็นผลึกที่ลดลง เช่นเดียวกับที่พบในการทดสอบสมบัติความต้านทานแรงดึง

สมบัติความต้านทานแรงกระแทก

ตารางที่ 4.4 ค่าความต้านทานแรงกระแทกของพอลิเอทิลีนชนิด HDPE LLDPE และ LDPE ที่ผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ จากเครื่อง Impact tester

Peroxide content (pph)	Impact energy (J/mm ²)		
	HDPE	LLDPE	LDPE
0	0.02	NA	NA
1	0.1	NA	NA
2	NA	NA	NA
3	NA	NA	NA

* NA – ไม่สามารถทราบค่าได้ เนื่องจากชิ้นงานมีความเหนียวสูงและไม่แตกหัก

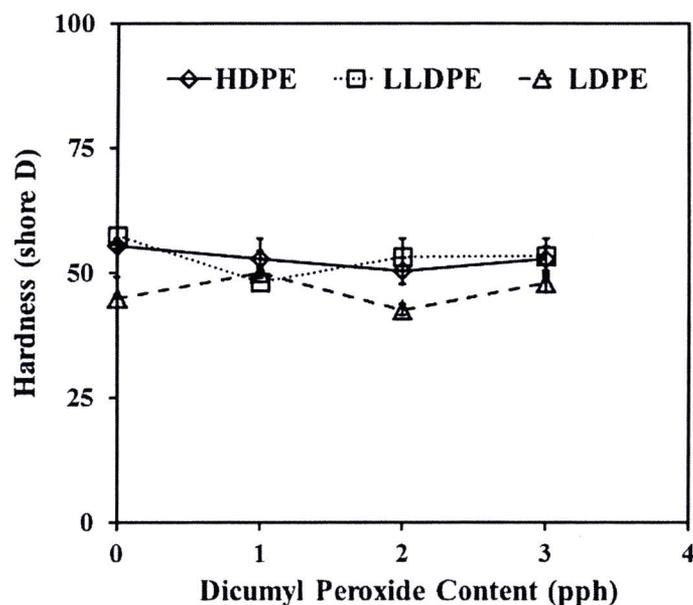
ตารางที่ 4.5 ค่าความต้านทานแรงกระแทกของพอลิเอทิลีนชนิด HDPE LLDPE และ LDPE ที่ผสม ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ จากพื้นที่ได้กราฟระหว่างแรงกับระยะดิ่งยึด

Peroxide content (pph)	Impact energy (J)		
	HDPE	LLDPE	LDPE
0	15.9	18.2	24.7
1	27.6	43.2	110.3
2	35.9	55.2	126.3
3	51.0	58.9	32.2

ผลการทดสอบสมบัติความต้านทานแรงกระแทกของพอลิเอทิลีน จากเครื่อง Impact tester แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่า กรณีของ HDPE การผสมสารไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ ส่งผลให้ค่าความต้านทานแรงกระแทกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามที่ปริมาณการผสมสารดังกล่าวปริมาณ 2 และ 3 ส่วนในร้อยละ ใน HDPE และทุกปริมาณการผสมใน LLDPE และ LDPE ไม่สามารถแสดงค่าความต้านทานแรงกระแทกได้ เนื่องจากชิ้นงานมีความเหนียวสูงและไม่แตกหัก สำหรับผลการทดสอบสมบัติความต้านทานแรงกระแทกของพอลิเอทิลีน จากพื้นที่ได้กราฟระหว่างแรงกับระยะดิ่งยึด แสดงดังตารางที่ 4.5 เมื่อพิจารณากรณีที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ พบว่า LDPE มีค่าความต้านทานแรงกระแทกสูงสุด รองลงมาเป็น LLDPE และ HDPE ตามลำดับ เนื่องจาก LDPE มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นโซ่กิ่ง เกิดการเกี่ยวพันกันระหว่างสายโซ่ ทำให้มีค่าความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้น และทั้งนี้ในส่วนแนวโน้มที่พบว่ามีค่าความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้นเมื่อผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ คาดว่าเป็นผลมาจากการเกิดโครงสร้างเชื่อมขวางของพอลิเอทิลีน จึงทำให้โมเลกุลสามารถส่งผ่านแรงกระแทกได้ดีมากขึ้น [7] ยกเว้น LDPE ที่มีการผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ 3 ส่วนในร้อยละ ซึ่งน่าจะเกิดจากการที่ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ทำให้ระยะการดิ่งยึดลดลงอย่างมาก จึงทำให้พื้นที่ได้กราฟมีค่าลดลง

สมบัติความแข็ง

สำหรับผลการทดสอบสมบัติความแข็งแบบ Shore D ที่แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่า การผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ไม่ส่งผลต่อค่าความแข็งของพอลิเอทิลีน ทั้งนี้อาจเนื่องจากการวัดค่าความแข็งของชิ้นงานถือเป็นการวัดสมบัติที่ตำแหน่งผิวของชิ้นงาน โดยการขึ้นรูปชิ้นงานนั้นบริเวณผิวมีอัตราการเย็นตัวที่สูง จึงส่งผลให้มีความเป็นอสัณฐานสูง [44] ซึ่งการวัดค่าความแข็งในงานวิจัยมีการกดเป็นรอยลึกลงไปแค่ประมาณ 1 มิลลิเมตรจากชิ้นงานที่มีความหนา 5 มิลลิเมตร ดังนั้นค่าความแข็งที่วัดได้จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลง



รูปที่ 4.10 ค่าความแข็งของพอลิเอทิลีนแต่ละชนิดที่ผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ปริมาณต่างๆ

4.1.4 พฤติกรรมการเย็นตัว

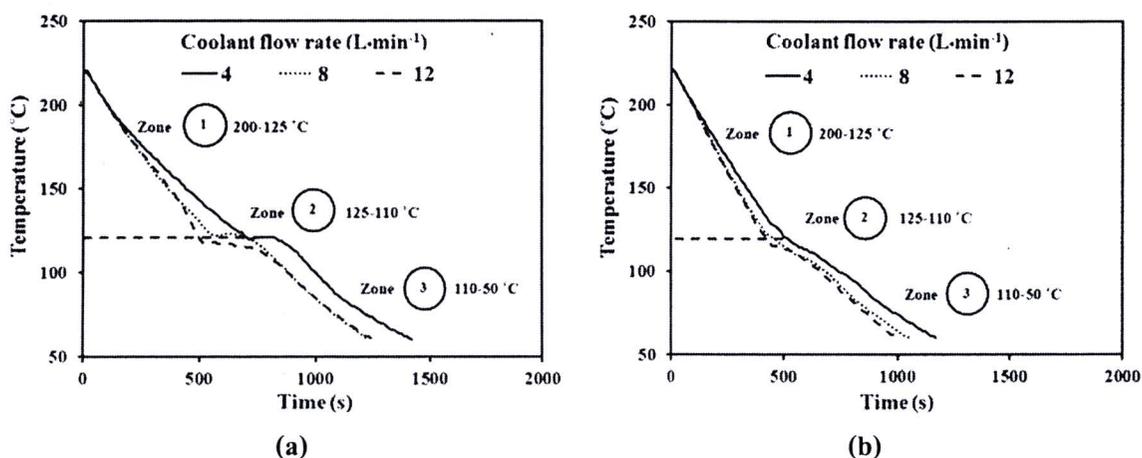
สำหรับพฤติกรรมการเย็นตัวที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ลดลงเทียบกับเวลา หรือเรียกว่า กราฟการเย็นตัว (Cooling curve) ของ HDPE LLDPE และ LDPE ที่ไม่ผสมและผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.11-4.13 ซึ่งสามารถแบ่งการวิเคราะห์พฤติกรรมการเย็นตัวออกเป็น 3 ช่วงดังนี้

ช่วงที่ 1 เป็นช่วงอุณหภูมิก่อนการเกิดผลึก คือช่วงอุณหภูมิลดลงจนอุณหภูมิกงที่ โดยที่ HDPE คือ อุณหภูมิในช่วง 220-125 องศาเซลเซียส LLDPE คืออุณหภูมิในช่วง 220-120 องศาเซลเซียส และ LDPE คืออุณหภูมิในช่วง 220-105 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อัตราการเย็นตัว (Cooling rate) ของพอลิเมอร์ในช่วงนี้หาได้จากความชันของกราฟ เรียกว่า อัตราการเย็นตัวในช่วงก่อนเกิดผลึก

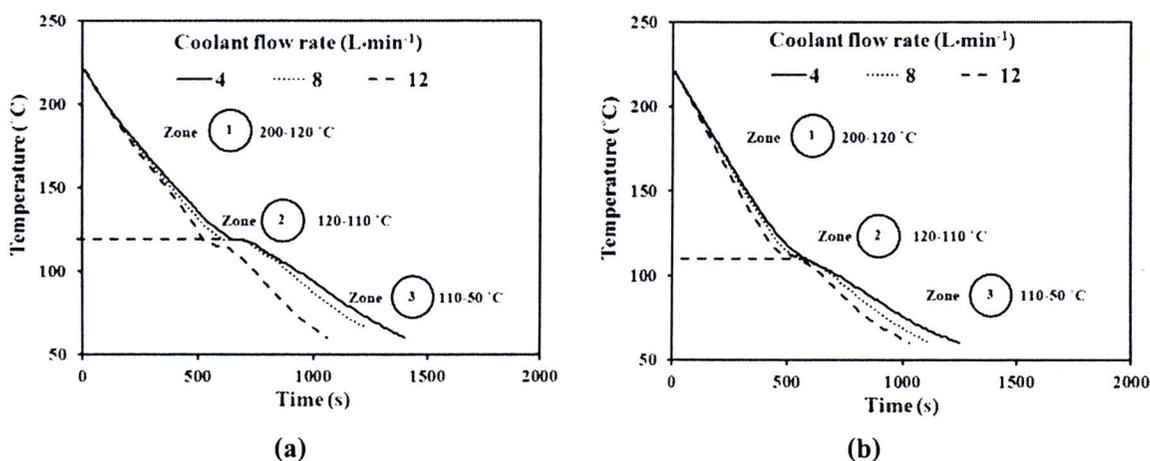
ช่วงที่ 2 เป็นช่วงอุณหภูมิของพอลิเมอร์คงที่ (Plateau temperature) สำหรับ HDPE คืออุณหภูมิในช่วง 125-110 องศาเซลเซียส LLDPE คืออุณหภูมิในช่วง 120-110 องศาเซลเซียส และ LDPE คืออุณหภูมิในช่วง 105-90 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมิที่วัดได้ในช่วงนี้มีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเกิดผลึกที่ได้จากเทคนิค DSC ดังนั้นพิจารณาอุณหภูมิกงที่ที่วัดได้ในช่วงนี้ ว่าอุณหภูมิการเกิดผลึก และสำหรับสาเหตุที่ทำให้กราฟการเย็นตัวมีพฤติกรรมดังกล่าวเนื่องจากขณะหล่อเย็น พอลิเมอร์มีกระบวนการ

เกิดผลึกซึ่งมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมา จึงทำให้อุณหภูมิที่วัดขณะพอลิเมอร์เย็นตัวลงมีค่าคงที่ [2]

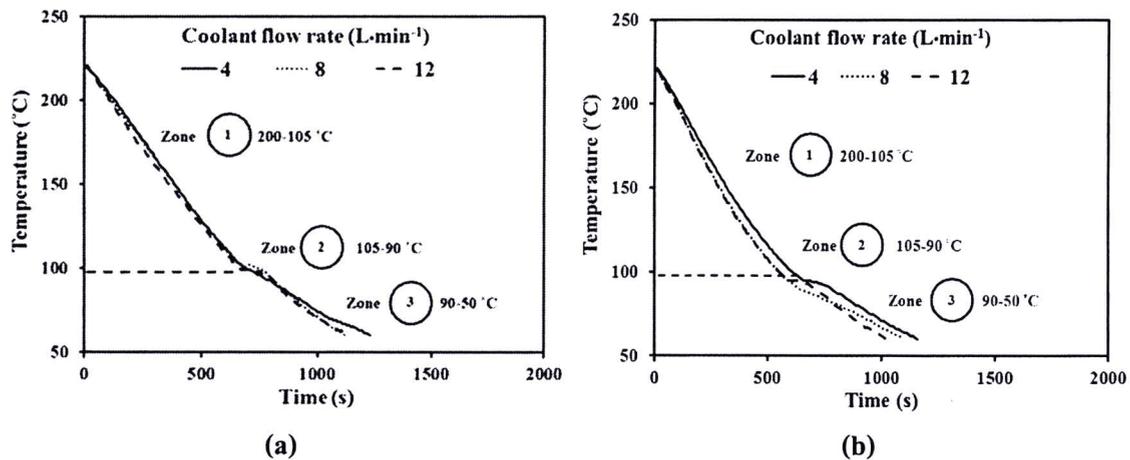
ช่วงที่ 3 เป็นช่วงอุณหภูมิหลังการเกิดผลึก คือช่วงอุณหภูมิลดลงหลังช่วงอุณหภูมิคงที่ของ HDPE LLDPE และ LDPE โดยในช่วงนี้อัตราการเย็นตัว (Cooling rate) ของพอลิเมอร์พิจารณาที่อุณหภูมิในช่วง 80-60 องศาเซลเซียส เรียกอัตราการเย็นตัวนี้ว่า อัตราการเย็นตัวในช่วงหลังเกิดผลึก



รูปที่ 4.11 กราฟการเย็นตัวของ HDPE โดย (a) ไม่ผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ และ (b) ผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ 3 ส่วนในร้อยส่วน ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นต่างๆ



รูปที่ 4.12 กราฟการเย็นตัวของ LLDPE โดย (a) ไม่ผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ และ (b) ผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ที่ 3 ส่วนในร้อยส่วน ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นต่างๆ

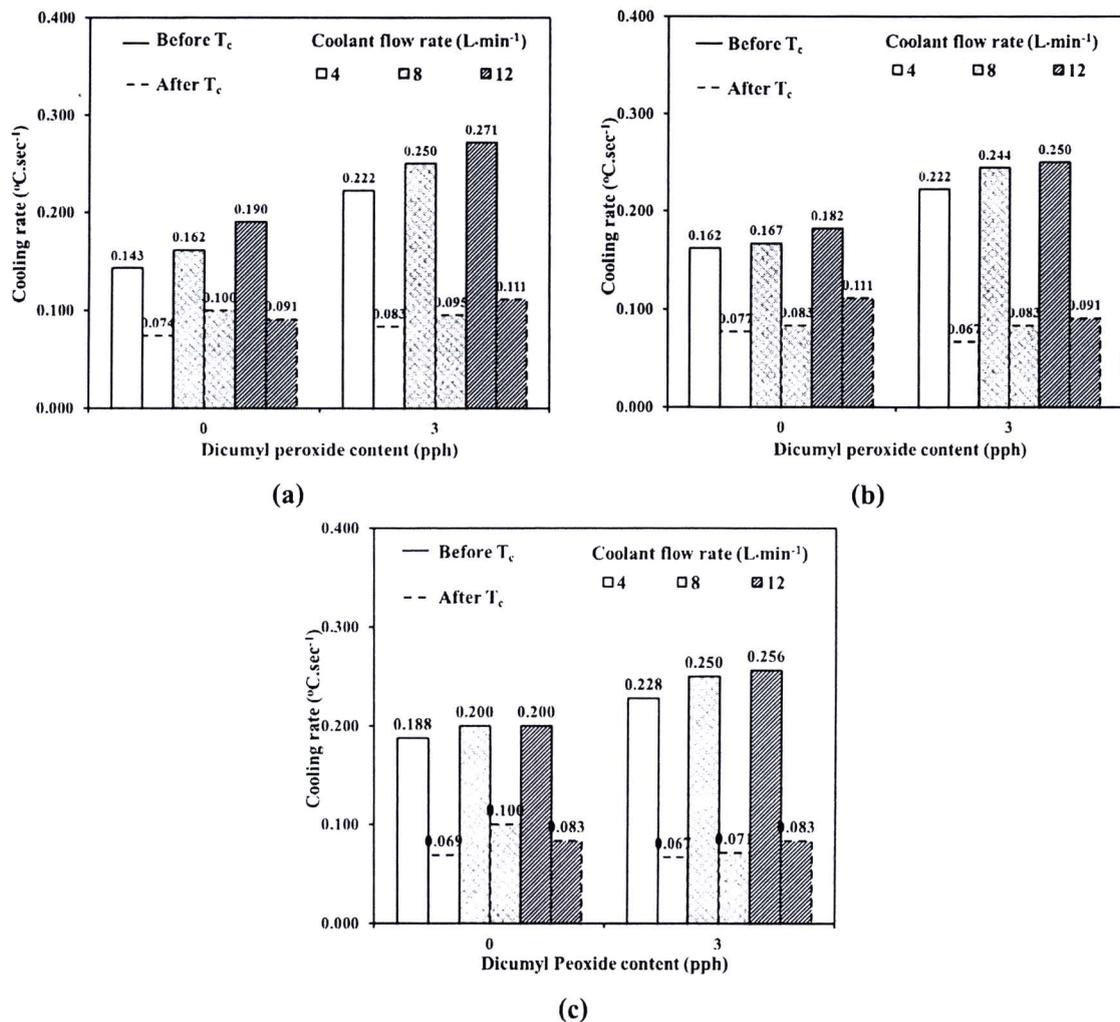


รูปที่ 4.13 กราฟการเย็นตัวของ LDPE โดย (a) ไม่ผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซค์ และ (b) ผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซค์ที่ 3 ส่วนในร้อยส่วน ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นต่างๆ

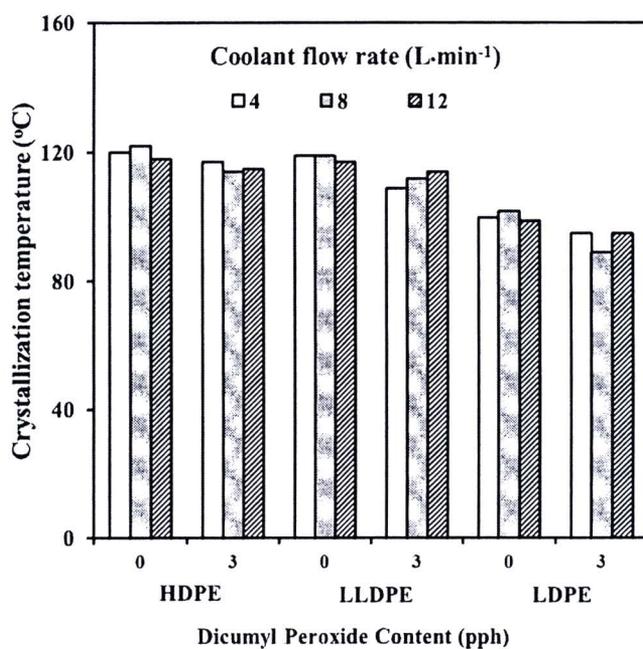
รูปที่ 4.14 แสดงค่าอัตราการเย็นตัวของพอลิเอทิลีนที่ไม่ผสมและผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซค์ที่ 3 ส่วนในร้อยส่วน ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นต่างๆ พบว่า อัตราการเย็นตัวในช่วงก่อนการเกิดผลึกมีค่าสูงกว่าช่วงหลังการเกิดผลึก เนื่องจากในช่วงก่อนการเกิดผลึก พอลิเมอร์ซึ่งคงอยู่ในสถานะหลอมเหลวบางส่วนนั้น โมเลกุลมีความสามารถในการเคลื่อนไหวได้อยู่จึงทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อนได้ทั้งแบบการนำความร้อนและการพาความร้อน ในขณะที่ช่วงหลังการเกิดผลึก พอลิเมอร์อยู่ในสถานะของแข็งซึ่งมีความสามารถในการเคลื่อนไหวต่ำ จึงทำให้เกิดการถ่ายเทความร้อนแบบนำความร้อนอย่างเดียว [3] ส่วนผลของอัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นต่ออัตราการเย็นตัว พบว่า อัตราการเย็นตัวสูงขึ้นเมื่ออัตราการไหลมากขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มอัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นส่งผลให้รูปแบบการไหลของน้ำหล่อเย็นเปลี่ยนแปลง มีเรย์โนลด์นัมเบอร์ (Reynold number) เพิ่มขึ้น จึงทำให้มีการพาและแลกเปลี่ยนความร้อนที่ดีขึ้น [30] นอกจากนี้เมื่อพิจารณาถึงอัตราการไหลที่ส่งผลต่อช่วงเวลาในการคายความร้อน (Exothermic period) จากรูปที่ 4.11-4.13 พบว่า อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นที่ 12 ลิตรต่ออนาที ทำให้ค่า Exothermic period มีค่าสูงกว่าอัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นที่ 8 และ 4 ลิตรต่ออนาที เนื่องจากเมื่ออัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นที่ 12 ลิตรต่ออนาทีทำให้พอลิเมอร์ที่บริเวณผนังแม่พิมพ์แข็งตัวได้เร็ว จึงส่งผลให้พอลิเมอร์บริเวณผนังแม่พิมพ์มีการถ่ายเทความร้อนต่ำหรือทำให้หน้าที่เป็นฉนวนความร้อนระหว่างพอลิเมอร์บริเวณกึ่งกลางกับผนังแม่พิมพ์ จึงต้องใช้ช่วงเวลาเหนี่ยวนำที่ใช้ในการเกิดผลึกสูงกว่าอัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นที่ 8 และ 4 ลิตรต่ออนาที

สำหรับการเปรียบเทียบอัตราการเย็นตัวในช่วงก่อนเกิดผลึกของพอลิเอทิลีนที่ไม่ผสมและผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซค์ พบว่า กรณีที่ผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซค์นั้นมีค่าดังกล่าวสูงกว่ากรณีที่ไม่ได้ผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซค์ ทั้งนี้คาดว่าเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ซึ่งทำให้เกิดพันธะปฐมภูมิ (Primary bond) จึงทำให้ความสามารถในการถ่ายเทเพิ่มสูงขึ้น [29] นอกจากนี้พิจารณาได้

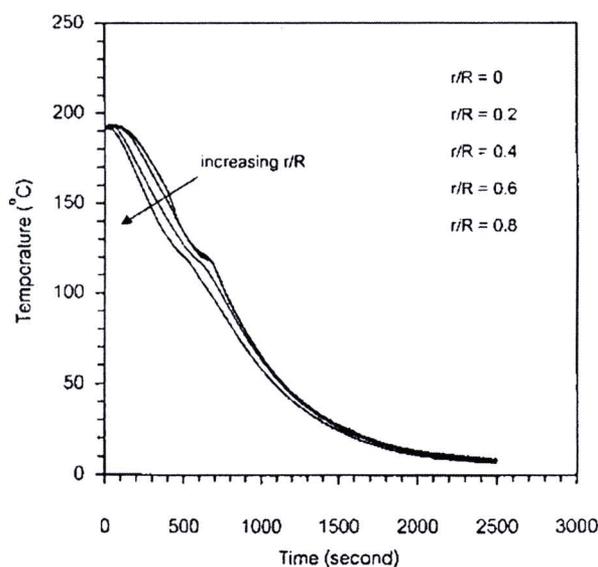
จากผลการเชื่อมสภาพได้อีกสาเหตุหนึ่งว่า การที่โมเลกุลสั้นลงทำให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเอทิลีนสามารถสั้นไหวได้ง่าย จึงทำให้การถ่ายเทความร้อนได้ดีขึ้น ดังนั้นจึงพบว่า HDPE ซึ่งมีแนวโน้มที่เกิดการเชื่อมสภาพได้มากที่สุดจึงมีอัตราการเย็นตัวมากที่สุด อย่างไรก็ตามการพิจารณาในสาเหตุหลังนี้ต้องอยู่ในช่วงพอลิเมอร์ที่มีสถานะหลอมเหลวเท่านั้น ส่วนอัตราการเย็นตัวในช่วงหลังเกิดผลึกนั้นมีความไม่แน่นอน เนื่องจากพอลิเมอร์ที่เริ่มแข็งตัวจะมีการหดตัวขึ้น ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างพอลิเมอร์กับผนังแม่พิมพ์ จึงทำให้ค่าที่วัดได้มีความไม่แน่นอน



รูปที่ 4.14 ความสัมพันธ์อัตราการเย็นตัวในช่วงก่อนเกิดผลึกและอัตราการเย็นตัวในช่วงหลังเกิดผลึกกับปริมาณไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ของ (a) HDPE (b) LLDPE และ (c) LDPE ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นต่างๆ



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดผลึกของ HDPE LLDPE และ LDPE ที่ไม่ผสมและผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ 3 ส่วนในร้อยส่วน ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นต่างๆ



รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับเวลาในการเย็นตัวของ PP เมื่อตำแหน่งการวัด $r/R = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ และ 0.8 อุณหภูมิหล่อเย็น 5 องศาเซลเซียส [3]

รูปที่ 4.15 แสดงอุณหภูมิการเกิดผลึกของ HDPE LLDPE และ LDPE ที่อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นต่างๆ พบว่า การผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์มีแนวโน้มทำให้อุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature) ลดลง เนื่องจากผลของการเกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุล จึงขัดขวางการจัดเรียงตัวใน

ระหว่างกระบวนการเกิดผลึก ทั้งนี้สามารถสังเกตเห็นว่า LDPE มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเกิดผลึกมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองความสามารถในการเกิดเจล ดังแสดงรูปที่ 4.2 ส่วนอัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นซึ่งทำให้อัตราการเย็นตัวเพิ่มสูงขึ้นนั้น โดยทั่วไปก็จะส่งผลถึงอุณหภูมิการเกิดผลึกด้วย อย่างไรก็ตามในงานนี้ไม่พบความสัมพันธ์ดังกล่าว ทั้งนี้คาดว่าอาจเนื่องจาก 2 สาเหตุคือ สาเหตุแรกอัตราการเย็นตัวในช่วงอุณหภูมิก่อนเกิดผลึกมีค่าอยู่ในช่วง 0.143-0.222 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งเป็นค่าที่ไม่สูงที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง และอีกสาเหตุคือการวัดอุณหภูมิของการทดลองนี้ทำการวัดที่กึ่งกลางของชิ้นงาน ซึ่งเป็นบริเวณที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเกิดผลึก เป็นผลเช่นเดียวกับงานวิจัยของอนุพันธ์ ตั้งทรงเจริญ ซึ่งทำการวัดอุณหภูมิของพอลิพรอพิลีน ขณะขึ้นรูปตลอดหน้าตัดของท่อการไหล แสดงดังรูปที่ 4.16 โดยตำแหน่งการวัดที่ r/R เท่ากับ 0 คือตำแหน่งกึ่งกลางของท่อการไหล และเมื่อเพิ่ม r/R หมายถึงตำแหน่งใกล้ผนังแม่พิมพ์เพิ่มขึ้น จากการทดลอง พบว่า การวัดอุณหภูมิของพอลิพรอพิลีนที่ตำแหน่งใกล้กับผนังแม่พิมพ์นั้นไม่พบช่วงอุณหภูมิที่คงที่หรืออุณหภูมิการเกิดผลึก ส่วนตำแหน่งกึ่งกลางของท่อการไหลพบอุณหภูมิการเกิดผลึก แสดงว่าพอลิพรอพิลีนซึ่งเป็นพอลิเมอร์สัณฐานหรือพอลิเมอร์กึ่งผลึกสามารถเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมเป็นพอลิเมอร์อสัณฐานได้ในตำแหน่งที่ใกล้กับผนังแม่พิมพ์ ส่วนที่ตำแหน่งกึ่งกลางนั้น พอลิพรอพิลีนไม่มีการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมดังกล่าว จึงส่งผลให้ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเกิดผลึกที่ตำแหน่งกึ่งกลาง [2]

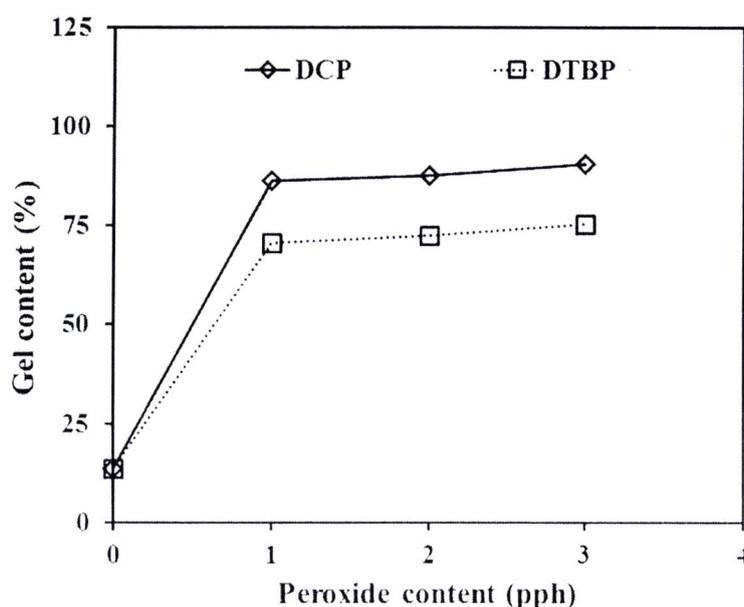
4.2 ผลของชนิดเปอร์ออกไซด์ทางการค้า 2 ชนิด

ในส่วนนี้ได้ทำการเปรียบเทียบชนิดของสารเปอร์ออกไซด์ 2 ชนิดคือไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide, DCP) ซึ่งมีสถานะของแข็ง และมีอุณหภูมิครึ่งชีวิต (Half-life temperature) ที่เวลา 1 ชั่วโมงเท่ากับ 132 องศาเซลเซียส หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ (Di-tert butyl peroxide, DTBP) มีสถานะเป็นของเหลว และมีอุณหภูมิครึ่งชีวิต (Half-life temperature) ที่เวลา 1 ชั่วโมงเท่ากับ 149 องศาเซลเซียส ทำการศึกษาในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลแสดงดังต่อไปนี้

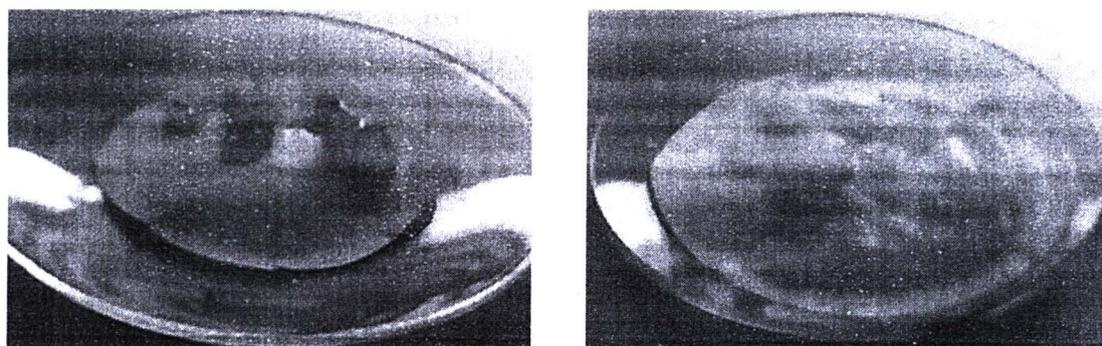
4.2.1 ปริมาณการเกิดเจล

รูปที่ 4.17 แสดงปริมาณการเกิดเจลของ HDPE ที่ผสมเปอร์ออกไซด์ชนิดไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ พบว่า ไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์ส่งผลให้ HDPE มีปริมาณการเกิดเจลสูงกว่าไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากไดคิวมีวเปอร์ออกไซด์มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

มากกว่าไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ ซึ่งอุณหภูมิครึ่งชีวิตที่ต่ำของไดควิมิวเปอร์ออกไซด์บ่งบอกถึง การที่สารเปอร์ออกไซด์สามารถแตกตัวได้ง่ายและรวดเร็ว สำหรับรูปที่ 4.18 แสดงลักษณะทางกายภาพ ของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบปริมาณการเกิดเจลที่เกิดขึ้น พบว่า กรณีการผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ ส่งผลให้ชิ้นงาน HDPE เกิดเจลในลักษณะเป็นก้อนของแข็งที่ไม่ละลาย ส่วนไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ทำให้ชิ้นงาน HDPE เกิดเจลในลักษณะเป็นของเหลวที่ไม่ละลาย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไดควิมิวเปอร์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเกิดการเชื่อมขวางได้มากกว่าไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ [45]



รูปที่ 4.17 ค่าปริมาณการเกิดเจลของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ หรือไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.18 ลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานที่ผ่านการวัดปริมาณเจลที่เกิดขึ้นของพอลิเอทิลีนที่ผสม ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์

4.2.2 สมบัติทางด้านความร้อน

ปริมาณความเป็นผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึก

ตารางที่ 4.6 แสดงปริมาณความเป็นผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึกของพอลิเอทิลีนที่ผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ พบว่าไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ส่งผลให้พอลิเอทิลีนมีปริมาณความเป็นผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึกต่ำกว่าไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ ทั้งนี้คาดว่าเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางในกรณีการผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นมากกว่า จึงทำให้พอลิเอทิลีนสามารถจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ยากกว่า

ตารางที่ 4.6 ปริมาณผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึกของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่ไม่ผสมและผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน ที่ได้จากเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

Properties	Peroxide content (pph)				
	0	3			
		DCP	Change	DTBP	Change
Crystallinity (%)	59.1	42.8	-16.3	57.1	-2.0
Crystallization temperature (°C)	112	107	-5	112	0

อุณหภูมิการสลายตัวและอุณหภูมิก่อนตัว

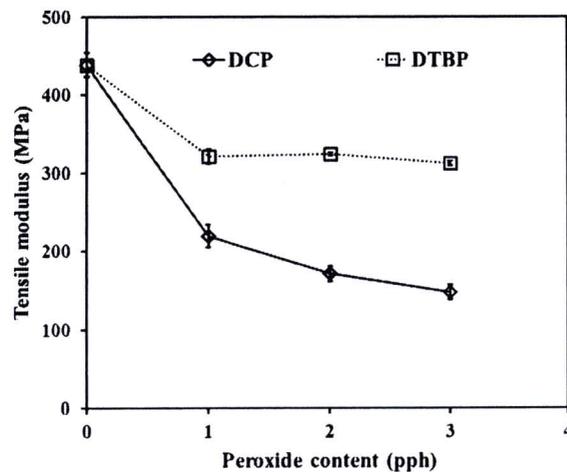
ตารางที่ 4.7 อุณหภูมิการสลายตัวและอุณหภูมิก่อนตัวของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงที่ไม่ผสมและผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน

Thermal properties (°C)	Peroxide content (pph)		
	0	3	
		DCP	DTBP
Decomposition temperature	490	487	490
Heat distortion temperature	73	61	70

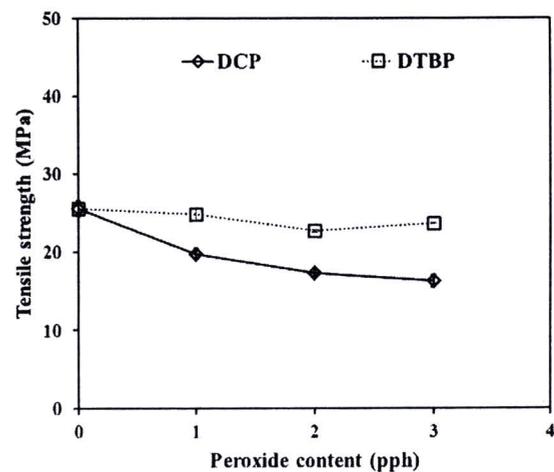
สำหรับการเปรียบเทียบค่าอุณหภูมิกการสลายตัวและอุณหภูมิก่อนตัวในกรณีผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์แสดงดังตารางที่ 4.7 พบว่า การผสมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ส่งผลให้อุณหภูมิกการสลายตัวไม่มีเปลี่ยนแปลง เป็นผลเช่นเดียวกับตารางที่ 4.3 ส่วนผลของอุณหภูมิก่อนตัวนั้นเป็นผลมาจากการที่ไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ทำให้ปริมาณความเป็นผลึกของพอลิเอทิลีนลดลงมากกว่าในกรณีไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ แสดงดังตารางที่ 4.5

4.2.3 สมบัติเชิงกล

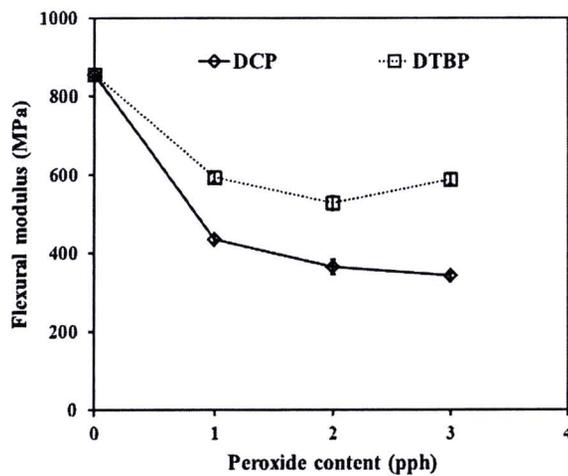
สมบัติความต้านทานแรงดึงและสมบัติความต้านทานต่อแรงดัดงอ



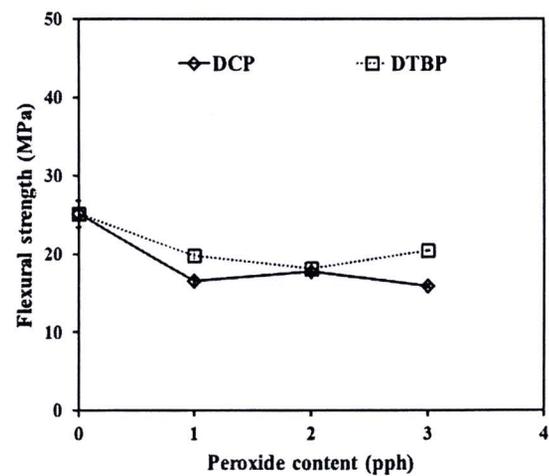
รูปที่ 4.19 มอดูลัสความทนแรงดึงของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดคิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.20 ความต้านทานแรงดึงสูงสุดของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดคิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.21 มอดูลัสความทนต่อแรงดัดของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิด ไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ



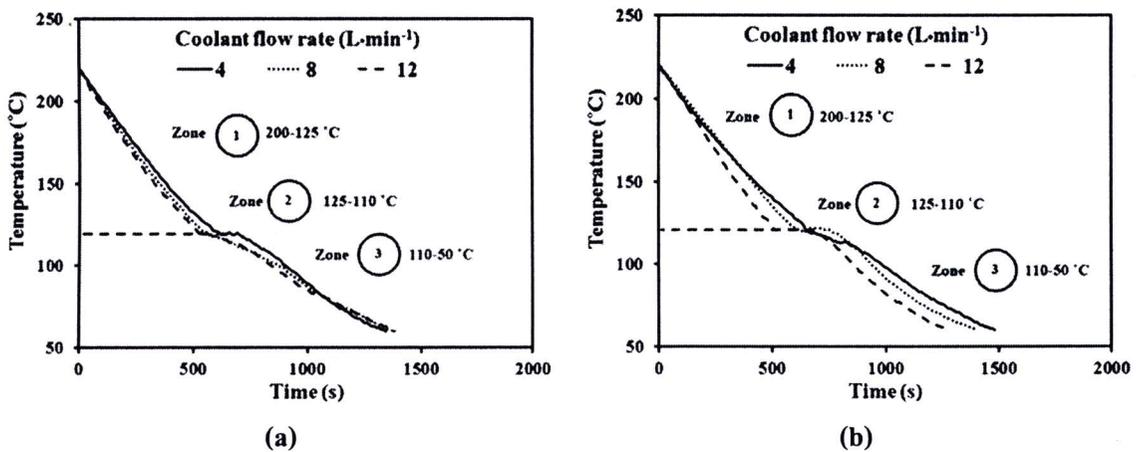
รูปที่ 4.22 ความต้านทานต่อแรงดัดสูงสุดของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์และไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ

สมบัติความทนแรงดึงได้แก่ มอดูลัสและความต้านทานแรงดึงสูงสุดของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์แสดงดังรูปที่ 4.19-4.20 พบว่าการผสมไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ในพอลิเอทิลีนส่งผลให้ค่าดังกล่าวมีแนวโน้มลดลงมากกว่ากรณีการผสมไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ ทั้งนี้เป็นผลมาจากไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์มีการลดลงของปริมาณความเป็นผลึกน้อยกว่าไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ (แสดงดังตารางที่ 4.5) นอกจากนี้ อาจเกิดจากสาเหตุที่ไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาอาจทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้มากกว่าอีกด้วย

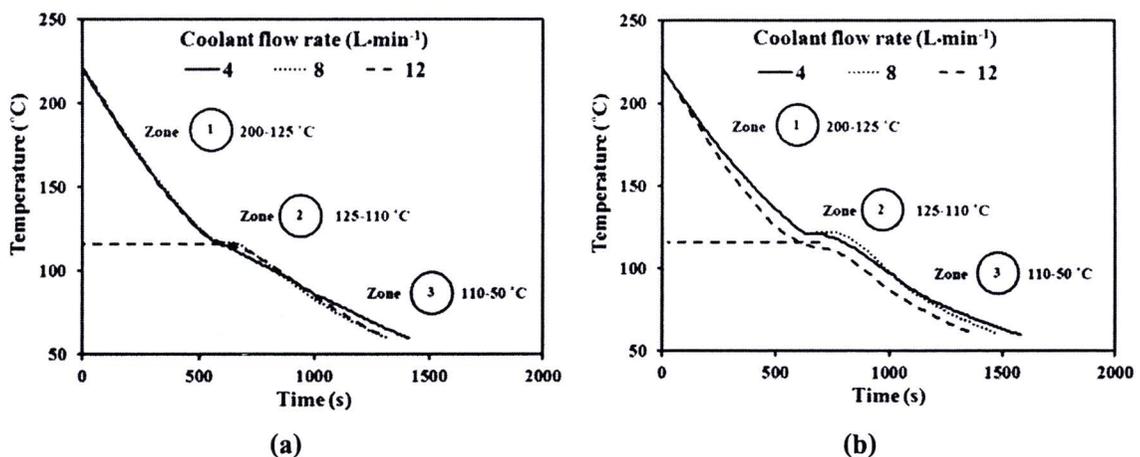
สำหรับสมบัติความต้านทานต่อแรงดัดของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.21-4.22 พบว่า ไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ส่งผลให้มอดูลัสและความต้านทานต่อแรงดัดสูงสุดมีค่าต่ำกว่าการผสมไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นสาเหตุเช่นเดียวกันกับกรณีสมบัติความต้านทานแรงดึง

4.2.4 พฤติกรรมการเย็นตัว

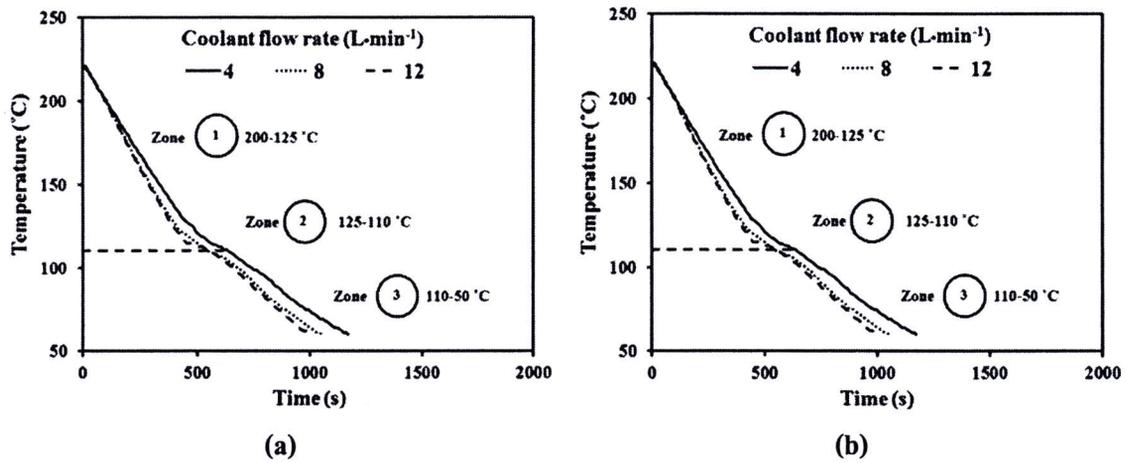
รูปที่ 4.23-4.25 แสดงกราฟการเย็นตัวของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ หรือไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ในระหว่างการหล่อเย็น ณ อัตราการไหลของน้ำที่ 4, 8 และ 12 ลิตรต่อนาที พบว่า ทั้งไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์มีพฤติกรรมการเย็นตัวในลักษณะเดียวกัน กล่าวคือสามารถแบ่งออกเป็น 3 ส่วนคือส่วนก่อนการเกิดผลึก คือ อุณหภูมิในช่วงประมาณ 200-125 องศาเซลเซียส ระหว่างเกิดผลึก คืออุณหภูมิในช่วงประมาณ 125-100 องศาเซลเซียส และหลังการเกิดผลึก คืออุณหภูมิในช่วงประมาณ 100-60 องศาเซลเซียส



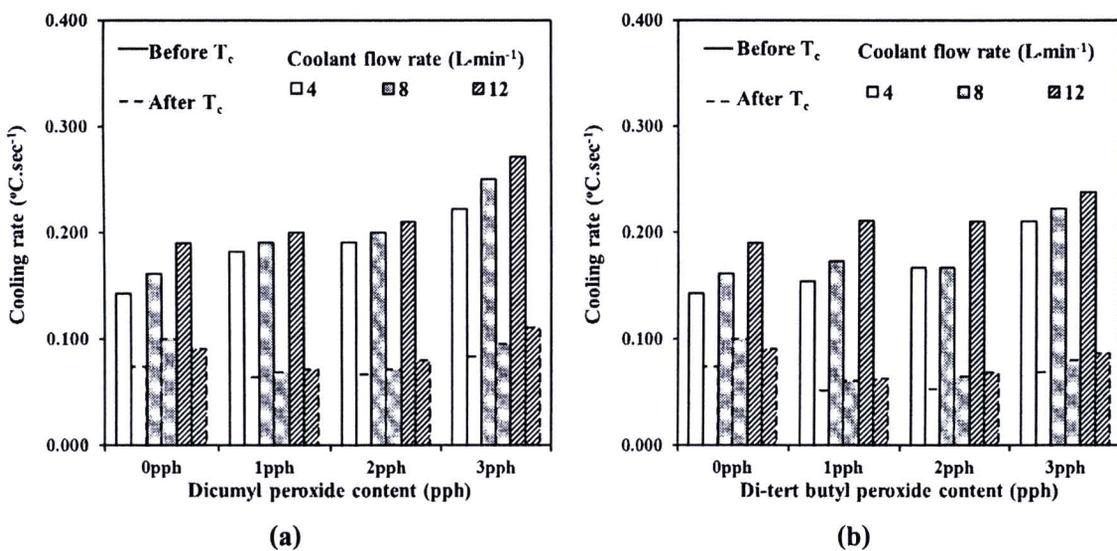
รูปที่ 4.23 กราฟการเย็นตัวของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ 1 ส่วนในร้อยละ โดย (a) ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ (b) ไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์



รูปที่ 4.24 กราฟการเย็นตัวของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ 2 ส่วนในร้อยละ โดย (a) ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ (b) ไดเตอร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์



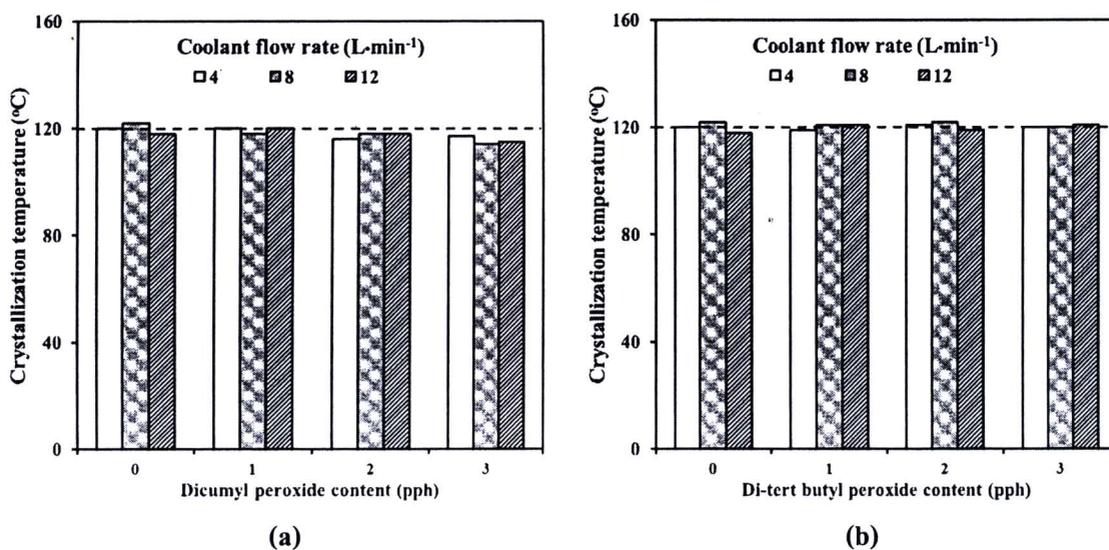
รูปที่ 4.25 กราฟการเย็นตัวของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ 3 ส่วนในร้อยละ โดย (a) ไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ (b) ไดเตอ์บิวทิวเปอร์ออกไซด์



รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเย็นตัวในช่วงก่อนเกิดผลึกและหลังเกิดผลึกของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิด (a) ไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์และ (b) ไดเตอ์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ ในปริมาณต่างๆ ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นที่ 4, 8 และ 12 ลิตรต่ออนาที

ส่วนความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเย็นตัวในช่วงก่อนเกิดผลึกและหลังเกิดผลึกของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ต่างชนิดกัน ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นที่ 4 8 และ 12 ลิตรต่ออนาที แสดงดังรูปที่ 4.26 พบว่า อัตราการเย็นตัวในช่วงก่อนการเกิดผลึกมีค่าสูงกว่าช่วงหลังการเกิดผลึก ส่วนผลของอัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นต่ออัตราการเย็นตัว พบว่า อัตราการเย็นตัวสูงขึ้นเมื่ออัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นสูงขึ้น

สำหรับอัตราการเย็นตัวในช่วงก่อนเกิดผลึกเปรียบเทียบระหว่างในกรณีของพอลิเอทิลีนที่ผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์กับไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ พบว่า พอลิเอทิลีนที่ผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์มีอัตราการเย็นตัวในช่วงตั้งแต่ 0.182-0.271 องศาเซลเซียสต่อนาที ซึ่งมีค่าสูงกว่าพอลิเอทิลีนที่ผสมไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่มีอัตราการเย็นตัวในช่วงตั้งแต่ 0.154-0.238 องศาเซลเซียสต่อนาที ทั้งนี้ คาดว่าเป็นผลมาจากการที่ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางและการเสื่อมสภาพที่มากกว่า



รูปที่ 4.27 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดผลึกของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ในปริมาณต่างๆ ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นที่ 4 8 และ 12 ลิตรต่อนาที (a) ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์และ (b) ไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์

รูปที่ 4.27 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเกิดผลึกของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ ณ อัตราการไหลของน้ำหล่อเย็นที่ 4 8 และ 12 ลิตรต่อนาที พบว่า การเพิ่มปริมาณไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ส่งผลให้อุณหภูมิการเกิดผลึกมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย ในขณะที่การเพิ่มปริมาณไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ไม่ส่งผลต่อค่าอุณหภูมิการเกิดผลึกเปลี่ยนแปลง ทั้งนี้คาดว่าเนื่องจากไดควิมิวเปอร์ออกไซด์มีความไวต่อการปฏิกิริยาเชื่อมขวางมากกว่าไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ จึงขัดขวางการตกผลึกของพอลิเอทิลีนได้มากกว่า

4.3 ผลของการบ่มเร่งด้วยความร้อน

ศึกษาการบ่มเร่งด้วยความร้อนโดยใช้น้ำร้อนอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ทำการบ่มเร่งพอลิเอทิลีนเป็นระยะเวลา 0 2 4 8 และ 16 วัน ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลแสดงดังต่อไปนี้

4.3.1 ปริมาณการเกิดเจล

ตารางที่ 4.8 ปริมาณการเกิดเจลของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน ทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งที่เวลา 16 วัน

HDPE with different peroxide content (pph)		Gel content (%)		
		Non aging	After for 16 days	Change
0		13.67	28.13	+14.46
3	DCP	90.45	91.94	+1.49
	DTBP	75.29	80.12	+4.83

ปริมาณการเกิดเจลของ HDPE ทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งที่เวลา 16 วันแสดงดังตารางที่ 4.8 พบว่า HDPE ที่ไม่ได้ผสมสารเปอร์ออกไซด์มีปริมาณการเกิดเจลที่เพิ่มขึ้น 14.46 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากปริมาณการเกิดเจลขึ้นอยู่กับปริมาณการเชื่อมขวางและปริมาณความเป็นผลึก โดยความร้อนทำให้โมเลกุลของพอลิเอทิลีนเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ส่งผลให้ปริมาณความเป็นผลึกจึงเพิ่มสูงขึ้น [40] ดังนั้นปริมาณการเกิดเจลจึงเพิ่มสูงขึ้น ส่วนปริมาณการเกิดเจลของ HDPE ที่ผสมสารเปอร์ออกไซด์ทั้งสองชนิดหลังการบ่มเร่งนั้นก็ยังมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น โดยไดควิมิวเปอร์ออกไซด์มีการเพิ่มขึ้นของค่าดังกล่าวน้อยกว่าเนื่องจากไดควิมิวเปอร์ออกไซด์มีอุณหภูมิครึ่งชีวิตที่ต่ำกว่าจึงส่งผลให้ปริมาณไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยามีน้อย ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อนอย่างต่อเนื่อง จึงทำให้เกิดปริมาณการเกิดเจลเพิ่มขึ้นแค่ 1.49% ส่วนปริมาณการเกิดเจลของไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์มีค่าถึง 4.83%

4.3.2 สมบัติทางด้านความร้อน

ปริมาณความเป็นผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึก

ตารางที่ 4.9 แสดงปริมาณผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึกของ HDPE ทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งที่เวลา 16 วัน พบว่า HDPE ที่ผ่านการบ่มเร่งทำให้ปริมาณความเป็นผลึกเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการบ่มเร่งเป็นการให้ความร้อนที่คงที่เป็นระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งทำให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดการจัดเรียงตัว

ส่งผลให้ปริมาณความเป็นผลึกเพิ่มสูงขึ้น [39] ส่วน HDPE ที่มีการผสมสารเปอร์ออกไซด์ก็มีผลเช่นเดียวกันกับ HDPE คือมีปริมาณความเป็นผลึกเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ทำให้ปริมาณความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นมากกว่าไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ซึ่งมีอุณหภูมิครึ่งชีวิตต่ำกว่าไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพมากกว่า จึงทำให้เหลือสายโซ่โมเลกุลมากกว่า ดังนั้นสายโซ่โมเลกุลที่เหลือจึงมาจัดเรียงตัวใหม่ ทำให้ปริมาณความเป็นผลึกสูงกว่า ส่วนอุณหภูมิการเกิดผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลง

ตารางที่ 4.9 ปริมาณผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึกของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยละ ส่วน ทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งที่เวลา 16 วัน ที่ได้จากเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

HDPE with different peroxide content (pph)		Crystallinity (%)			Crystallization temperature (°C)		
		Non aging	After for 16 days	Change	Non aging	After for 16 days	Change
0		59.1	63.9	+4.9	112	114	+2
3	DCP	42.8	53.0	+10.2	107	106	-1
	DTBP	57.1	60.0	+2.9	112	113	-1

อุณหภูมิการสลายตัว

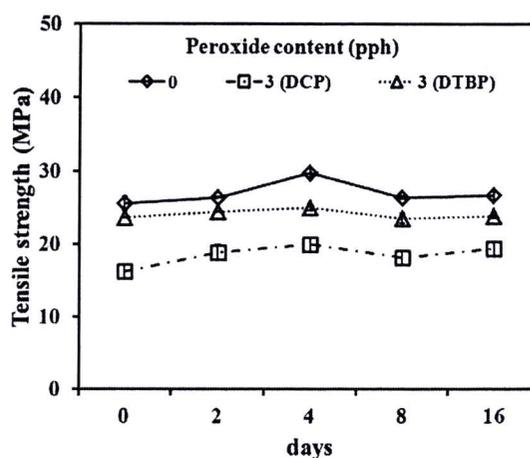
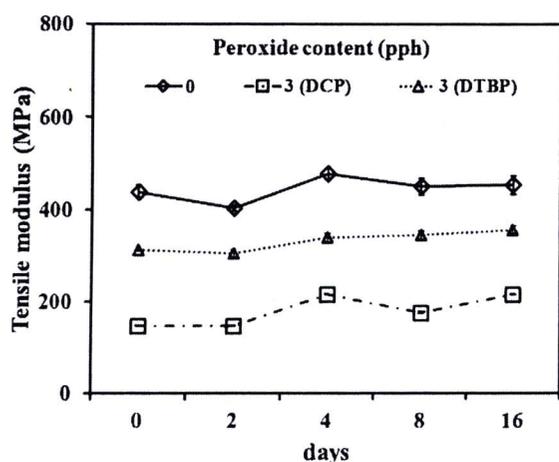
ตารางที่ 4.10 อุณหภูมิการสลายตัวของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยละ ทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งที่เวลา 16 วันที่ได้จากเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA)

HDPE with different peroxide content (pph)		Decomposition temperature (°C)	
		Non aging	After for 16 days
0		490	487
3	DCP	487	487
	DTBP	490	490

อุณหภูมิการสลายตัวของ HDPE ทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งที่เวลา 16 วัน แสดงดังตารางที่ 4.10 พบว่า อุณหภูมิการสลายตัวของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ที่ผ่านการบ่มเร่งไม่มีการเปลี่ยนแปลง เช่นเดียวกับตารางที่ 4.3

4.3.3 สมบัติเชิงกล

สมบัติความต้านทานแรงดึงและสมบัติความต้านทานต่อแรงดัดงอ

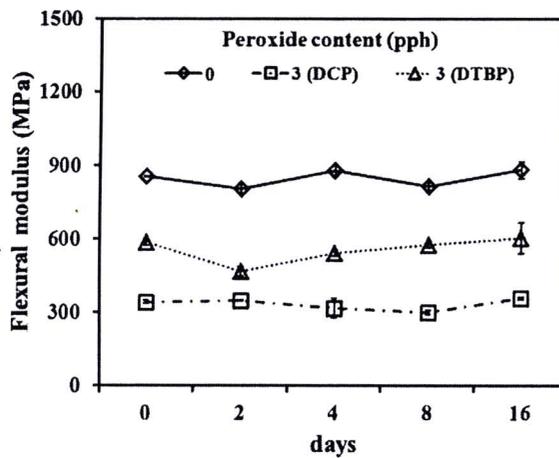


รูปที่ 4.28 มอดูลัสความทนแรงดึงของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน โดยทำการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่ระยะเวลาต่างๆ

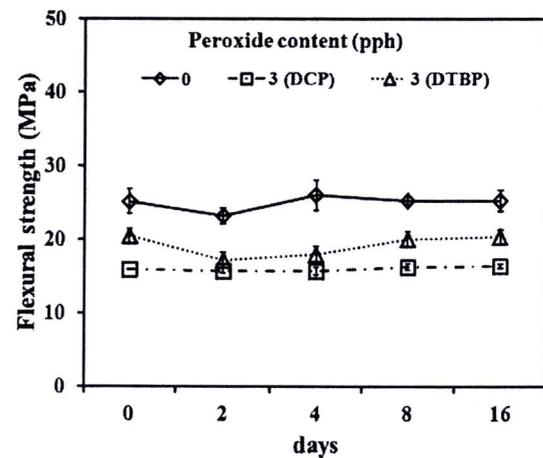
รูปที่ 4.29 ความต้านทานความทนแรงดึงของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน โดยทำการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่ระยะเวลาต่างๆ

รูปที่ 4.28-4.29 แสดงสมบัติความต้านทานแรงดึงของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน โดยทำการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่ระยะเวลาต่างๆ พบว่า การเพิ่มระยะเวลาในการบ่มเร่งทำให้สมบัติดังกล่าวเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย โดยเปรียบเทียบระหว่างสมบัติความต้านทานแรงดึงของ HDPE ทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งที่เวลา 16 วัน แสดงตารางที่ 4.11-4.12 พบว่า การผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ส่งผลให้สมบัติความต้านทานแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุด สอดคล้องกับปริมาณความเป็นผลึกที่มีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุด

สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน โดยทำการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่ระยะเวลาต่างๆแสดงดังรูปที่ 4.30-4.31 พบว่า การเพิ่มระยะเวลาในการบ่มเร่งทำให้สมบัติดังกล่าวเกิดการเปลี่ยนแปลง เช่นเดียวกับสมบัติความต้านทานแรงดึง



รูปที่ 4.30 มอดูลัสความทนต่อแรงดึงของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน โดยทำการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่ระยะเวลาต่างๆ



รูปที่ 4.31 ความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุดของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน โดยทำการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่ระยะเวลาต่างๆ

ตารางที่ 4.11 มอดูลัสความทนแรงดึงของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน ทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งที่เวลา 16 วัน

HDPE with different peroxide content (pph)		Tensile modulus (MPa)		
		Non aging	After for 16 days	Change
0		428.52	453.46	+14.94
3	DCP	147.43	216.00	+68.57
	DTBP	311.86	356.77	+44.91

ตารางที่ 4.12 ความต้านทานความทนแรงดึงของ HDPE ที่ไม่ผสมและผสมสารเปอร์ออกไซด์ชนิด ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ปริมาณ 3 ส่วนในร้อยส่วน ทั้งก่อนและหลังการบ่มแรงที่เวลา 16 วัน

HDPE with different peroxide content (pph)		Tensile strength (MPa)		
		Non aging	After for 16 days	Change
0		25.57	26.63	+1.06
3	DCP	16.24	19.41	+3.17
	DTBP	23.58	23.87	+0.29

การเลือกสารเปอร์ออกไซด์ที่นำไปใช้กับพอลิเอทิลีนขึ้นอยู่กับราคาของสารเปอร์ออกไซด์ และสมบัติของพอลิเอทิลีน รวมถึงต้องพิจารณาถึงสมบัติที่เปลี่ยนแปลงหลังจากเริ่มนำไปใช้งาน ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำการเปรียบเทียบสารเปอร์ออกไซด์ทางการค้า 2 ชนิด คือ ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ ผู้วิจัยมีข้อเสนอแนะในการเลือกสารเปอร์ออกไซด์ที่นำไปใช้ ดังนี้

เมื่อพิจารณาถึงราคาของสารเปอร์ออกไซด์ทั้ง 2 ชนิด แสดงดังตารางที่ 4.13 พบว่า ไดควิมิวเปอร์ออกไซด์มีราคาถูกกว่าไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ แต่ถึงอย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาในด้านสมบัติของชิ้นงานที่ได้จากการเชื่อมขวาง พบว่า ควรเลือกไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ไปใช้งาน ทั้งนี้เป็นผลมาจากการผสมไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ทำให้สมบัติความต้านทานแรงดึงและสมบัติความต้านทานแรงดัดงอสูงกว่าการผสมไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ นอกจากนี้เมื่อผ่านการบ่มแรงด้วยความร้อนที่เวลา 16 วัน พบว่าสมบัติดักกล่าวของไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงที่น้อยกว่าไดควิมิวเปอร์ออกไซด์ ซึ่งน่าจะเป็นข้อดีเมื่อมีการนำไปใช้งาน เนื่องจากเมื่อมีการนำผลิตภัณฑ์ไปใช้งาน สมบัติของชิ้นงานไม่ควรมีการเปลี่ยนแปลง โดยการเปลี่ยนแปลงไปของสมบัติดังกล่าวในทางที่เพิ่มสูงขึ้น หลังจากผ่านการบ่มแรงแล้วไม่ได้เป็นตัวชี้บ่งว่าจะไม่ส่งผลกระทบต่อทำให้สมบัติด้านอื่นเปลี่ยนแปลง โดยปริมาณที่เหมาะสมของไดเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากงานวิจัยนี้คือ 1 ส่วนในร้อยส่วน เนื่องจากการเพิ่มปริมาณในการผสมไม่ส่งผลให้สมบัติความต้านทานแรงดึงและสมบัติความต้านทานแรงดัดงอมีค่าเพิ่มสูงขึ้น



ตารางที่ 4.13 ราคาของไคควิมิวเปอร์ออกไซด์หรือไคเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์

สารเปอร์ออกไซด์	ราคา (ต่อ 1 กรัม)
ไคควิมิวเปอร์ออกไซด์	0.2 บาท
ไคเตอร์บิวทิวเปอร์ออกไซด์	10 บาท