



รายงานการวิจัย

การเตรียม Grafted Polyolefins โดยวิธีการ

Melt Free Radical Grafting

(Preparation of Grafted Polyolefins by Melt Free Radical Grafting)

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การเตรียม Grafted Polyolefins โดยวิธีการ

Melt Free Radical Grafting

(Preparation of Grafted Polyolefins by Melt Free Radical Grafting)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ดร. กษมา จารุกำจร

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2543

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยเรื่อง การเตรียม Grafted Polyolefins โดยวิธี Melt Free Radical Grafting นี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2543 (ทุนระหว่างปี)

งานวิจัยนี้ สำเร็จลงได้ด้วยความร่วมมือและสนับสนุนจากหลายบุคคล ผู้วิจัยต้องขอขอบคุณผู้ช่วยวิจัย คือ น.ส. วรรณพร ฅไทร นักศึกษาสาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ดร. กษมา จารุกำจร
(หัวหน้าโครงการวิจัย)
พฤศจิกายน 2544

บทคัดย่อภาษาไทย

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาการกราฟพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำด้วยไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ โดยมี ไคคิวมิล เปอร์ออกไซด์ เป็นตัวเริ่มอนุมูลอิสระ ปฏิริยาเกิดขึ้นในเครื่องผสม ภายใน มีการศึกษาผลของตัวแปรทางการผลิต เช่น อุณหภูมิในการผสม และตัวแปรทางเคมี เช่น ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และความเข้มข้นของตัวเริ่มอนุมูลอิสระ ต่orangeการกราฟ เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ปฏิริยาการกราฟ และorangeการกราฟ โดยการติดตามอีพอกซิฟิค ซึ่งเป็นคุณลักษณะของ ไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ พบว่าorangeการกราฟเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และความเข้มข้นของตัวเริ่มอนุมูลอิสระ นอกจากนี้มีการศึกษาสมบัติทางวิทยากระแสะของกราฟพอลิเมอร์

Abstract

Glycidyl methacrylate is grafted onto low density polyethylene in the presence of dicumyl peroxide as an initiator in an internal mixer. The effects of processing parameter: temperature and chemical parameter: monomer and initiator concentration on the grafting level are studied. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR is used to characterize the grafting reaction and grafting level. The grafting reaction is followed by the appearance of an epoxy peak which is a characteristic peak of glycidyl methacrylate monomer. The grafting level increases with increasing the monomer and initiator concentration. In addition, the rheological properties of grafted polymer are also determined.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	2
บทที่ 2 ภูมิหลัง	
2.1 กระบวนการผลิตแบบเกิดปฏิกิริยา	3
2.2 การกราฟพอลิเมอร์	3
บทที่ 3 วัสดุและการทดลอง	
3.1 วัสดุ	10
3.2 วิธีการทดลอง	11
3.2.1 กระบวนการกราฟ	11
3.2.2 การวิเคราะห์กราฟพอลิเมอร์	11
3.2.2.1 การหาระดับของการกราฟโดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์- ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	11
3.2.2.2 การทดสอบสมบัติทางกลของกราฟพอลิเมอร์โดยใช้ มาตรฐานการทดสอบค่าดัชนีการไหล	12
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	13
4.1 การหาระดับการกราฟโดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์ม- อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	13
4.1.1 ผลกระทบของการปรับเปลี่ยนปริมาณของตัวเริ่มอนุภาคอิสระ และ มอนอเมอร์	13

	หน้า
4.1.2 ผลกระทบของการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของกระบวนการกราฟ	19
4.2 การศึกษาสมบัติด้านวิทยากระแส	21
บทที่ 5 บทสรุป	
สรุปผลการวิจัย	25
ข้อเสนอแนะ	25
บรรณานุกรม	26
ประวัติผู้วิจัย	28

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ตัวอย่างของพอลิโอฟีนที่กราฟด้วยไกลซีดิล เมททาไคลเลท มอนอเมอร์ ที่ใช้เป็นตัวช่วยให้เข้ากัน ในพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เข้ากัน	6
3.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง	10
4.1 ผลกระทบของการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และตัวเรีมนูมอลอิสระ ต่อระดับการกราฟของ LDPE-g-GMA วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	14
4.2. ผลกระทบของการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของกระบวนการกราฟต่อระดับการกราฟของ LDPE-g-GMA วิเคราะห์โดยใช้ เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	19
4.3 ค่าดัชนีการไหล และค่าทอร์กต่ำสุดของพอลิเอทิลีน พอลิเอทิลีนที่มีการกระทำทางกล (mechanically treated LDPE, MLDPE) และพอลิเอทิลีนที่มีการผสมด้วยโคคิวมิล เปอร์ออกไซด์ ที่ 0.2, 0.4, 0.6 phr	21
4.4 ค่าดัชนีการไหล และค่าทอร์กต่ำสุดของพอลิเอทิลีนที่กราฟด้วยไกลซีดิล เมททาไคลเลท มอนอเมอร์	24

สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
2.1 กลไกของการเกิดกราฟแบบอนุมูลอิสระของพอลิโอฟีน ¹⁷	4
4.1 FTIR สเปกตรัม (a) LDPE (b) LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10	15
4.2 กราฟมาตรฐาน	16
4.3 FTIR สเปกตรัม (a) LDPE/DCP/GMA 100/0.2/5 (b) LDPE/DCP/GMA 100/0.4/5 (c) LDPE/DCP/GMA 100/0.6/5	17
4.4 FTIR สเปกตรัม (a) LDPE/DCP/GMA 100/0.2/10 (b) LDPE/DCP/GMA 100/0.4/10 (c) LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10	18
4.5 FTIR สเปกตรัม (a) LDPE/DCP/GMA 100/0.2/10 (180 ⁰ C) (b) LDPE/DCP/GMA 100/0.2/10 (200 ⁰ C) (c) LDPE/DCP/GMA 100/0.4/10 (180 ⁰ C) (d) LDPE/DCP/GMA 100/0.4/10 (200 ⁰ C) (e) LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10 (180 ⁰ C) (f) LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10 (200 ⁰ C)	20
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์ก และเวลาในการผสมของ MLDPE และ LDPE ที่มีการ ผสมด้วย DCP 0.2, 0.4, 0.6 phr	22
4.7 การแตกตัวของไดคิวมิต เปอร์ออกไซด์ และการเกิดร่างแหของพอลิเอทิลีน ³¹	23

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย

กระบวนการผลิตแบบเกิดปฏิกิริยา (reactive processing) ของพอลิเมอร์ (polymer) ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีความสำคัญในการพัฒนาวัสดุพอลิเมอร์ (polymeric materials) ชนิดใหม่ กระบวนการผลิตแบบเกิดปฏิกิริยา เป็นกระบวนการที่มีค่าใช้จ่ายต่ำ เพราะไม่ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการกำจัดตัวทำละลาย (solvent) และผลผลิตที่ได้มีการปนเปื้อนต่ำ (low contamination) เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการสังเคราะห์โดยใช้ตัวทำละลาย ปฏิกิริยาการกราฟ (grafting reaction) ในเครื่องผสมแบบแบตช์ (batch mixers) และแบบต่อเนื่อง (continuous mixers) เป็นวิธีการหนึ่งของกระบวนการผลิตแบบเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ในการดัดแปลง (modification) พอลิเมอร์

พอลิเมอร์ชนิดไม่มีขั้ว (non polar polymer) ตัวอย่างเช่น พอลิโอฟีน (polyolefins) เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติที่ดีในด้านต่างๆ เช่น ราคาไม่สูง มีความต้านทานทางเคมี (chemical resistance) และ ตัวทำละลาย (solvent resistance) ที่ดี แต่มีข้อเสีย คือ ความสามารถในการยึดติด (adhesion) กับวัสดุประเภท โลหะ แก้ว และ พอลิเมอร์ชนิดมีขั้ว (polar polymer) ต่ำ การทำปฏิกิริยาการกราฟของพอลิโอฟีนด้วยมอนอเมอร์ (monomer) ที่ประกอบด้วยหมู่เคมีที่มีขั้ว (polar group) เป็นการเพิ่มความสามารถในการสร้างพันธะ (bonding capacity) กับวัสดุประเภท แก้ว โลหะ นอกจากนี้มีการใช้ กราฟพอลิเมอร์ (grafted polymer) เป็นตัวช่วยให้เข้ากัน (compatibilizer) ในการปรับปรุงการเข้ากันได้ (compatibility) ของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เข้ากัน (immiscible blends)

มอนอเมอร์ชนิดมีขั้ว ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการกราฟกับพอลิโอฟีน ที่ใช้กันมากเป็นมอนอเมอร์ที่เป็นอนุพันธ์ของกรดคาร์บอกซิลิกที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated carboxylic acid) เช่น ไกลซีดิล เมทาไครเลต (glycidyl methacrylate, GMA)^{1,2,3} มาเลอิก แอนไฮไดรด์ (maleic anhydride, MAH)^{4,5,6,7} และกรดอะคริลิก (acrylic acid, AA)^{8,9,10} ไกลซีดิล เมทาไครเลต เป็นมอนอเมอร์ที่มีการใช้อย่างกว้างขวางในการดัดแปลงพอลิเมอร์ เนื่องจากมีหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) และ อีพอกซี (epoxy group) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาเข้ากับ พอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ (ester group) และ เอไมด์ (amide group)^{11,12,13}

การไตเตรท (titration) และฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์การกราฟของไกลซีดิล เมทาไครเลต มอนอเมอร์ ไปบนพอลิเมอร์ ปฏิกิริยาการกราฟเกิดขึ้นในเครื่องผสมภายใน (internal mixer) และ เครื่องอัดรีดแบบสกรู (screw extruder) มีการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง สภาวะการผลิต (processing condition) เช่น อุณหภูมิ เวลา ความเร็วรอบ และสภาวะทางเคมี (chemical

condition) เช่น ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (monomer concentration) ความเข้มข้นของตัวเริ่มอนุมูลอิสระ (initiator concentration) ต่อดังกล่าวการกราฟ (grafting level)^{1,3,14,15}

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เตรียม grafted polyolefins
2. ศึกษาผลของตัวแปรทางการผลิต (processing parameters) และตัวแปรทางเคมี (chemical parameters) ต่อดังกล่าวการกราฟ ซึ่งวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)
3. ศึกษาคุณสมบัติทางวิทยากระแส (rheological properties) ของกราฟพอลิเมอร์

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

การวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการกราฟพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene) ด้วยไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ การผสมทำในเครื่องผสมภายใน ศึกษาผลของตัวแปรทางการผลิต (processing parameters) เช่น อุณหภูมิในการผสม และ ตัวแปรทางเคมี (chemical parameters) เช่น ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยา ต่อดังกล่าวการกราฟ มีการใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ในการวิเคราะห์ระดับการกราฟของกราฟพอลิเมอร์ นอกจากนี้มีการศึกษาคุณสมบัติทางวิทยากระแสของกราฟพอลิเมอร์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. Grafted polyolefins ที่เตรียมได้สามารถนำมาใช้เป็นตัวช่วยให้เข้ากัน (compatibilizer) ในพอลิเมอร์ผสม (polymer blends)
2. Grafted polyolefins ที่เตรียมได้ มีความสามารถในการสร้างพันธะกับ วัสดุประเภทแก้ว และโลหะ ได้ดีกว่า polyolefins ที่ไม่ได้ดัดแปลง
3. เป็นการพัฒนาความรู้ด้านกระบวนการผลิตแบบเกิดปฏิกิริยา (reactive processing)

บทที่ 2

ภูมิหลัง

2.1 กระบวนการผลิตแบบเกิดปฏิกิริยา

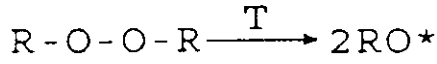
กระบวนการผลิตแบบเกิดปฏิกิริยา เป็นการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี (chemical reaction) ของพอลิเมอร์ในระหว่างการผลิต การตัดแปลงพอลิเมอร์โดยกระบวนการหลอม (melt processing) มีข้อดีในด้านสิ่งแวดล้อมและด้านเศรษฐศาสตร์ คือ มีต้นทุนต่ำ เนื่องจากไม่มีค่าใช้จ่ายในการกำจัดตัวทำละลาย และนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ และผลผลิตที่ได้มีการปนเปื้อนต่ำ

กระบวนการผลิตแบบเกิดปฏิกิริยา สามารถทำได้ทั้งในเครื่องผสมแบบแบตช์ และเครื่องผสมแบบต่อเนื่อง ชนิดของปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นโดยวิธีการอัดรีดแบบเกิดปฏิกิริยา (reactive extrusion) สามารถแบ่งออกได้เป็น 6 ประเภท คือ การเกิดพอลิเมอร์แบบบัลก์ (bulk polymerization) การเกิดปฏิกิริยาการกราฟ (graft reaction) การเกิดโคพอลิเมอร์ระหว่างสายโซ่ (interchain copolymer formation) การเกิดปฏิกิริยาการประสาน หรือการเกิดกิ่ง (coupling or branching reaction) การแตกสลายโดยการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล (controlled molecular weight degradation) และ การเกิดหมู่ฟังก์ชัน หรือการตัดแปลงหมู่ฟังก์ชัน (functionalization or functional group modification)¹⁶

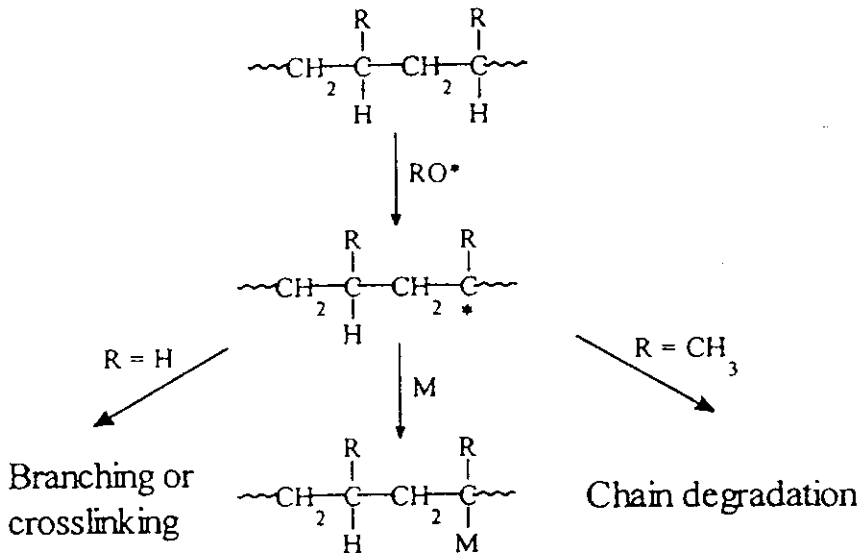
2.2 การกราฟพอลิเมอร์

การกราฟแบบอนุมูลอิสระ (free radical grafting) เกี่ยวข้องกับการตัด (scission) ของสายโซ่โมเลกุล (molecular chain) ซึ่งเกิดจากการแตกสลาย (degradation) ของพอลิเมอร์ แล้วเกิดการกราฟของมอนอเมอร์บนพอลิเมอร์หลัก (polymer backbone) กลไกของการเกิดการกราฟแบบอนุมูลอิสระของพอลิโอฟีน แสดงในรูปที่ 2.1. ขั้นตอนแรก คือการเกิด อนุมูลอิสระเบื้องต้น (primary radicals) ของ ตัวเริ่มอนุมูลอิสระ (free radical initiator) จากนั้น อนุมูลอิสระเบื้องต้นจะไปดึงไฮโดรเจนจากพอลิเมอร์หลักได้ อนุมูลอิสระใหญ่ (macroradicals) ขั้นตอนต่อมาเป็นการเกิดปฏิกิริยาการกราฟ การเกิดร่างแห (crosslinking) หรือ การแตกสลาย ซึ่งการเกิดร่างแห และการแตกสลาย เป็นปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ที่เกิดขึ้น ในกรณีของพอลิเอทิลีนจะเกิดร่างแห ส่วนพอลิโอฟิลีน (polypropylene) จะเกิดการแตกสลายของสายโซ่โมเลกุล ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียง คือ การเกิดพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ (homopolymerization)

ขั้นที่ 1 : การเกิดอนุมูลอิสระเบื้องต้น

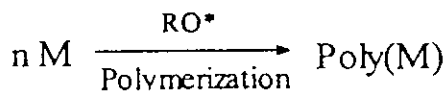


ขั้นที่ 2 : การเกิดอนุมูลอิสระใหญ่ และการเกิดปฏิกิริยาการกราฟ การเกิดร่างแห และการเกิดการแตกสลาย



กรณีพอลิเอทิลีน $R = H$ ส่วนกรณีพอลิโพรพิลีน $R = CH_3$

ขั้นที่ 3 : การเกิดพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์



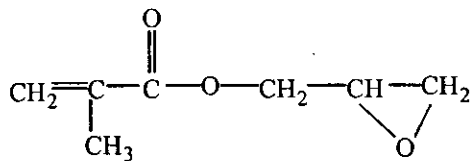
รูปที่ 2.1 : กลไกของการเกิดการกราฟแบบอนุมูลอิสระของพอลิโอเลฟิน¹⁷

การกราฟแบบอนุกรมอิสระ สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การกราฟโดยการหลอม (melt grafting) การกราฟโดยใช้ตัวทำละลาย (solution grafting) และการกราฟโดยใช้การแผ่รังสี (radiation grafting) การกราฟโดยการหลอมเป็นวิธีที่ใช้กันมาก เนื่องจากวิธีการไม่ซับซ้อน เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสั้น และราคาถูก

การประยุกต์ใช้กราฟโคพอลิเมอร์ (graft copolymer) ที่สำคัญอย่างหนึ่ง คือ ใช้ในการเพิ่มการเกิดพันธะกับวัสดุ หรือใช้เป็นตัวช่วยให้เข้ากันได้ในพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เข้ากัน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเฉพาะ (specific interaction) และ/หรือ ปฏิกิริยาทางเคมี ซานโทส (Xanthos)¹⁸ ได้อธิบายไว้ว่า ตัวช่วยให้เข้ากัน จะทำหน้าที่เป็น สารระหว่างเฟส (interfacial agent) เนื่องจากมีแนวโน้มที่จะอยู่บริเวณระหว่างเฟส (interface) เหมือนสารก่ออิมัลชัน (emulsifiers)

ตัวอย่างของพอลิโอลิฟินที่กราฟด้วยไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ ที่ใช้เป็นตัวช่วยให้เข้ากัน ในพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เข้ากัน แสดงในตารางที่ 2.1

จากที่กล่าวมาแล้วว่าไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ มีกลุ่มอีพอกซีในโครงสร้าง ซึ่งอาจเพิ่มความไวของปฏิกิริยา (reactivity) กับ พอลิเอสเทอร์ได้มากขึ้น ไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ สามารถถูกกราฟไปบนพอลิเมอร์ได้หลายวิธี ได้แก่ การกราฟโดยการหลอม การกราฟโดยใช้ตัวทำละลาย และการกราฟโดยใช้การแผ่รังสี การกราฟโดยการหลอมเป็นวิธีที่นิยมใช้มากกว่า เนื่องจากต้นทุนต่ำ ไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย เป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน นอกจากนี้ปฏิกิริยายังเกิดในเวลาสั้น สูตรโครงสร้างทางเคมีของไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ คือ



ในปี ค.ศ. 1982 กาลูซีและโกอิง (Gallucci and Going)¹ ได้ทำการกราฟของไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ บนพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ โดยใช้เครื่องผสมภายใน (internal mixer) มีการใช้ ไดคิวมีล เปอร์ออกไซด์ (dicumyl peroxide, DCP) เป็นตัวเริ่มอนุกรมอิสระ เปอร์เซ็นต์การกราฟสามารถหาได้จากการวัดอัตราส่วนของคาร์บอนที่ติดต่อเมทิลฟิค การวิเคราะห์โดยหาปริมาณออกซิเจน (oxygen analysis) และการไตเตรท พบว่าไม่มีการกราฟเกิดขึ้นเมื่อไม่ได้ใส่ตัวเริ่มอนุกรมอิสระ กลไกของปฏิกิริยาการกราฟ ไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ บนพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ แสดงในรูปที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 : ตัวอย่างของพอลิโอฟีนที่กราฟด้วยไกลซีดิล เมทาไครเลท มอนอเมอร์ ที่ใช้เป็นตัวช่วยให้เข้ากัน ในพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เข้ากัน

พอลิเมอร์ผสม	กราฟพอลิโอฟีน	คุณสมบัติที่ศึกษา	ปี ค.ศ.(เอกสารอ้างอิง)
PET/HDPE PET/LDPE PET/EPR	E-GMA*	Impact, Tensile	1992 ¹¹
PC/PETP	E-GMA*	Morphology, Impact	1993 ¹⁹
PBT/PP	E-GMA*	Morphology, Impact, Tensile	1996 ²⁰
PPS/PET PPS/nylon 6	LDPE-g-GMA	Morphology, Impact	1994 ²¹
HDPE/nylon 6	LDPE-g-GMA	Morphology, Impact	1995 ²²
PE/SCR#	LDPE-g-GMA	Morphology, Impact	1995 ²³
HDPE/PET	HDPE-g-GMA	Morphology, Tensile	1996 ²⁴
HDPE/PETP	HDPE-g-GMA	Morphology, Tensile	1999 ²⁵
PP/PBTP	PP-g-GMA	Tensile, Impact, Morphology	1996 ^{26,13}
PP/PETP	PP-g-GMA	Morphology, Tensile	1997 ²⁷
PP/NBR	PP-g-GMA	Impact	1996 ¹⁴
PP/PA 1010	PP-g-GMA	Morphology	1998 ²⁸

* E-GMA : ethylene glycidyl methacrylate copolymer

SCR : crosslink PS core and PMMA-MA shell

morphology : สัณฐานวิทยา

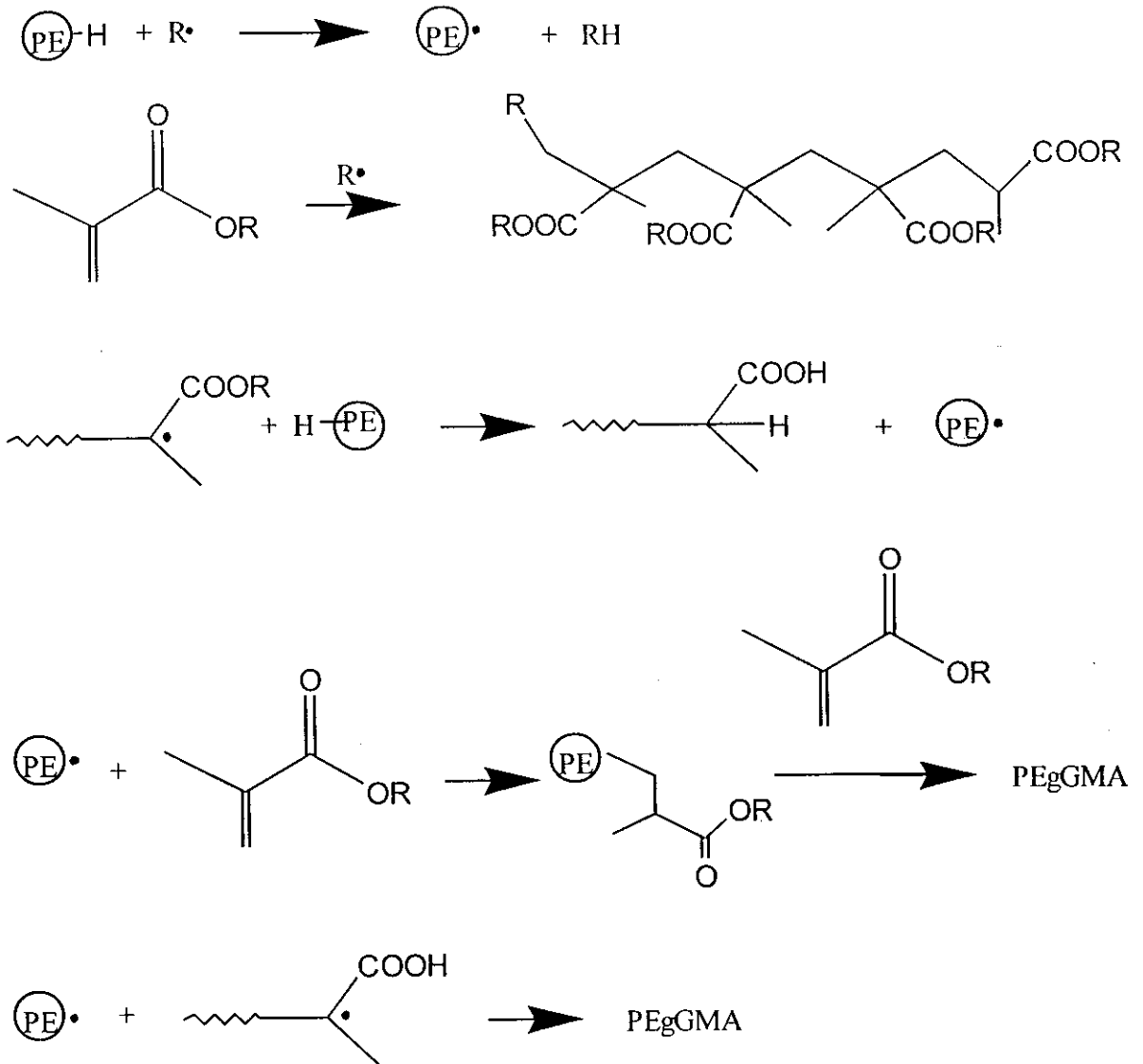
impact strength : การทนแรงกระแทก

tensile strength : การทนแรงดึง

เชน และคณะ (Chen et al.)² ศึกษาการกราฟแบบอนุมูลอิสระของไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ บนพอลิฟอสฟีน โดยมี 2,5-ไดเมทิล-2,5-บิส(เทอเชลี-บิวทิล เพอออกซี) เฮกเซน (2,5-dimethyl-2,5-bis(t-butyl peroxy)hexane, TRIGONOX 101: TX 101) เป็นตัวเริ่มอนุมูลอิสระ ปฏิบัติการกราฟเกิดในเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder) มีการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ความเร็วรอบของสกรู ปริมาณมอนอเมอร์ ความเข้มข้นของตัวเริ่มอนุมูลอิสระ และวิธีในการกราฟ (ลำดับการเติม มอนอเมอร์ และตัวเริ่มอนุมูลอิสระ) ต่orangeการกราฟ เทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี และการวิเคราะห์โดยหาปริมาณออกซิเจน ใช้ในการหาระดับของการกราฟ โดยที่ระดับของการกราฟมีการเปลี่ยนแปลงตาม ส่วนประกอบของการผสม ความเร็วรอบของสกรู และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

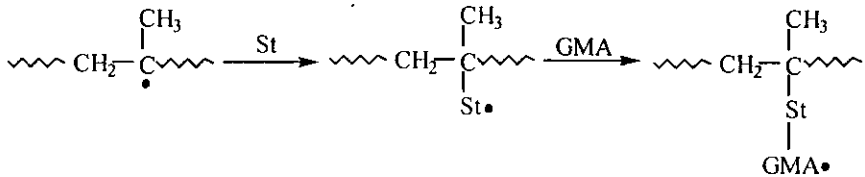
ซัน และคณะ (Sun et al.)³ ได้เตรียม พอลิฟอสฟีนกราฟด้วย ไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ ในเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่แบบหมุนตามกัน (co-rotating twin screw extruder) ในการศึกษาที่ใช้ สไตรีน มอนอเมอร์ (styrene monomer) เป็น โคมอนอเมอร์ (comonomer) เพื่อลดการเกิดการตัดสายโซ่ (chain scission) ของพอลิฟอสฟีน ระดับการกราฟเพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นของเปอร์ออกไซด์ แต่ระดับการกราฟลดลง เมื่อมีการเพิ่มความเร็วรอบของสกรู และอัตราการป้อน (feed rate) การหาระดับการกราฟทำได้โดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เวลาครึ่งชีวิต (half-life time) และประสิทธิภาพของเปอร์ออกไซด์เป็นปัจจัยที่วิกฤต ในการเกิดอัตราการกราฟ และระดับการกราฟ การมีสไตรีน มอนอเมอร์ ทำให้ระดับการกราฟของ ไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ บนพอลิฟอสฟีนเพิ่มขึ้นประมาณ 3 เท่า¹⁵

บอร์ทีวัน และคณะ (Boutevun et al.)²⁴ ศึกษาการกราฟ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) ด้วยมอนอเมอร์ต่างชนิดกัน คือ เมทิล เมทาไคเลท (methyl methacrylate, MMA), มาเลอิก แอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) ไกลซีดิล เมทาไคเลท (glycidyl methacrylate) ไฮดรอกซี เอทิล เมทาไคเลท (hydroxy ethyl methacrylate) และเอทิล อะคริเลท (ethyl acrylate) การผสมทำในเครื่องผสมแบบแบดซ์ชนิดบราเวนเดอร์ ที่ 110°C และความเร็วรอบ 64 รอบต่อนาที การวิเคราะห์ระดับการกราฟใช้ การไตเตรทโดยปริมาตร (volumetric titration) ส่วนเทคนิคฟูรีเออร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของการเกิดปฏิกิริยาการกราฟ

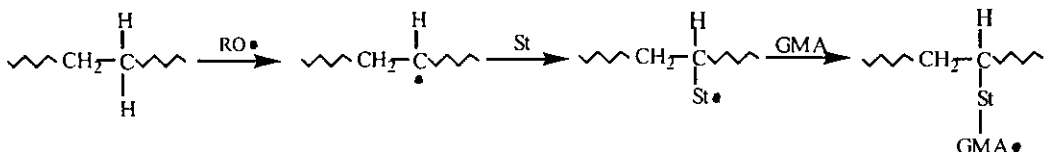


รูปที่ 2.2 : กลไกการกราฟโกลซีดิล เมทาไครเลท มอนอเมอร์บนพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ¹

นักวิจัยหลายท่านพบว่า การเติม สไตรีน มอนอเมอร์ เข้าไปในการกราฟของ ไกลซีดิล เมททาไคเลท บนพอลิฟอสฟีน และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ทำให้ระดับการกราฟเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ สไตรีน มอนอเมอร์ ใช้เป็นโคมอนอเมอร์ใน PP-g-GMA^{15,24,29,30} และ HDPE-g-GMA^{29,17} ชั้น และคณะ¹⁵ ได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาของการกราฟ ไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ บนพอลิฟอสฟีน โดยมีการเติม สไตรีน มอนอเมอร์ ดังนี้ คือ สไตรีนทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระทุติยภูมิของพอลิฟอสฟีน (PP tertiary macroradicals) ก่อน แล้วเกิดเป็นอนุมูลอิสระสไตริล (styryl radicals) จากนั้นเกิดโคพอลิเมอร์ (copolymerization) กับไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์



การ์เทีย และ ฮู (Cartier and Hu)¹⁷ ศึกษา การกราฟแบบอนุมูลอิสระของไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ บนพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง ปฏิกิริยาการกราฟเกิดในเครื่องผสมแบบแบทช์ ที่ 180°C เป็นเวลา 15 นาที ไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ สไตรีน มอนอเมอร์ และ 2,5-บิส(เทอเชรี-บิวทิว เพอออกซี)-2,5-ไดเมทิล เฮกเซน (2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane, DHBP) จะถูกผสมเข้ากันกับ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่มีลักษณะเป็นผง ที่อุณหภูมิห้อง ก่อน ส่วนประกอบของ HDPE:DHBP:GMA มีค่า 100:0.4:0-10 ระดับการกราฟเพิ่มขึ้นกับปริมาณของไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ และจะคงที่ที่ 3 phr ของ ไกลซีดิล เมททาไคเลท นอกจากนี้ยังมีการศึกษาผลของ สไตรีน มอนอเมอร์ต่อการกราฟของระบบนี้ มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของโดยโมลของสไตรีน และ ไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ พบว่า อัตราส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อ ไกลซีดิล เมททาไคเลท ที่ 1.0 โมล/โมล ให้ระดับการกราฟที่สูงที่สุด เขาได้เสนอว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ PP-g-GMA ที่มีสไตรีนควรจะใช้ได้กับกรณีการกราฟของพอลิเอทิลีน กลไกของการกราฟแบบลูกโซ่ของไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ บนพอลิเอทิลีน เป็นดังนี้ คือ สไตรีนจะทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระทุติยภูมิของพอลิเอทิลีน (PE secondary macroradicals) ก่อนแล้วเกิดโค-พอลิเมอร์กับไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์



บทที่ 3

วัสดุและการทดลอง

3.1 วัสดุ

วัสดุที่ใช้ในการทดลองแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 : วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

วัสดุ	บริษัท
LDPE (EL-Lene: LD1905F)	ไทยโพลีเอทิลีน
DCP	Aldrich
GMA monomer	Fluka
Xylene	Mallinckrodt
Acetone	Mallinckrodt
IGETABOND 2 C (copolymer of ethylene with 6 wt% GMA)	Sumitomo Chemicals, Japan

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 กระบวนการกราฟ

ปฏิกิริยาการกราฟเกิดขึ้นในเครื่องผสมภายใน (Rheomix 3000p Haake mixer) ซึ่งมีปริมาตร 310 cm³ โดยใช้แกนหมุนชนิดโรเตอร์ (Roller rotors) การหมุนของแกนหมุนเป็นแบบสวนทางกัน โดยที่แกนหมุน จะหมุนด้วยความเร็วรอบเท่ากับ 60 รอบต่อนาที ในปฏิกิริยาการกราฟจะทำโดยการ บดผสมเม็ดพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ กับ ไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ ซึ่งอยู่ในรูปของเหลว และตัวเริ่มอนุมูลอิสระที่ใช้ คือ ไดควิมิล เปอร์ออกไซด์ เข้าด้วยกัน โดยมีการปรับเปลี่ยน ปริมาณของไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ (5, 10 phr) และ ไดควิมิล เปอร์ออกไซด์ (0.2, 0.4, 0.6 phr) ในการผสมจะทำการตั้งค่าอุณหภูมิการบดผสมอยู่ 2 ค่าคือที่ 180 °C กับ 200 °C และใช้เวลา ในการผสม ที่เวลา 10 นาที ในการป้อนสารที่ทำการบดผสมนั้นจะป้อนพร้อมกันในตอนเริ่มต้นของ การบดผสมที่กรวยเติมสาร (feed hopper)

3.2.2 การวิเคราะห์กราฟพอลิเมอร์

กราฟพอลิเมอร์ที่ได้จากการบดผสมในเครื่องผสมภายใน นำมาละลายในตัวละลายไซลีน (p-xylene) ที่ร้อน และทำการตกตะกอนโดยใช้อะซิโตน (acetone) ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อที่จะทำการละลายเอาพอลิไกลซีดิล เมทาไคเลท (GMA homopolymer) ออกมาด้วยอะซิโตน จากนั้นนำของผสมที่ได้จากการตกตะกอน ไปอบแห้งภายใต้สูญญากาศที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลาประมาณ 2 วัน นำสารที่ได้ไปทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางๆ ประมาณ 100-200 ไมโครเมตร โดยใช้เครื่องอัด (compression molding; GoTech) แล้วนำแผ่นฟิล์มไปทำการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและเชิงปริมาณโดยใช้เครื่องฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FTIR spectrometer; Perkin Elmer)

ในการวิเคราะห์ระดับการกราฟของพอลิเอทิลีนที่กราฟด้วยไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ (LDPE-g-GMA) ได้มีการสร้างกราฟมาตรฐาน (calibration curve) ขึ้นเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ โดยทำการเจือจางสารมาตรฐาน IGETABOND 2C ด้วยการผสมกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำตามอัตราส่วนที่กำหนด แล้วทำการละลายของผสมในตัวทำละลายไซลีนที่ร้อน และทำการตกตะกอนด้วยอะซิโตน นำของผสมที่ได้จากการตกตะกอน ไปอบแห้งภายใต้สูญญากาศที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลาประมาณ 2 วัน จากนั้นทำการเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีที่กล่าวมาข้างต้น

3.2.2.1 การหาระดับของการกราฟโดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ระดับของการกราฟและการเกิดปฏิกิริยาการกราฟของไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ ไปบนพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ ถูกวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยการเตรียมชิ้นงานที่ทดสอบเป็นแผ่นฟิล์มบางประมาณ 100-200 ไมโครเมตร โดยใช้เครื่องอัด ที่อุณหภูมิ 150 °C ตัวอย่างซึ่งนำมาวิเคราะห์ได้จากการสกัดเอาพอลิ-ไกลซีดิล เมทาไคเลทออกไป จากนั้นนำชิ้นงานไปทดสอบด้วยเทคนิค ฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยตั้งค่าจำนวนการสแกน (number of scan) เท่ากับ 16 ที่การแยก (resolution) เท่ากับ 4 cm^{-1} และช่วงของค่าที่ทำการวัดอยู่ในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) เท่ากับ 4000 cm^{-1} ถึง 600 cm^{-1} กลุ่มของอีพอกซี เป็นตัวบอกถึงลักษณะของไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ ซึ่งใช้ในการหาระดับการกราฟ และใช้หมู่เอทิลีน (ethylene unit band; CH_2 rocking) เป็นมาตรฐานภายใน (internal standard)

3.2.2.2 การทดสอบสมบัติทางการไหลของกราฟพอลิเมอร์โดยใช้มาตรฐานการทดสอบค่าดัชนีการไหล

การทดสอบค่าดัชนีการไหล (Melt Flow Index, MFI) ใช้เครื่องทดสอบค่าดัชนีการไหล (Melt Flow Indexer; Dynisco) สภาวะที่ใช้ในการทดสอบคือ ที่อุณหภูมิ 180 °C น้ำหนักกดเท่ากับ 2.16 กิโลกรัม เวลาในการหลอมเหลวเท่ากับ 360 วินาที โดยนำสารที่ได้จากกระบวนการสกัดเอพอลิกลีโกลซีดีล เมททาโคเลท ออกแล้วนำอบไปอบภายใต้สูญญากาศ ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลาประมาณ 2 วัน มาใช้ในการทดสอบค่าดัชนีการไหล

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การหาค่าระดับการกราฟโดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ปฏิบัติการกราฟ สามารถวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยการติดตามการเกิดของพีคใหม่บน พอลิเมอร์สายหลัก (polymer backbone chains) ระดับการกราฟของกราฟพอลิเมอร์ สามารถหาได้โดยใช้ความสัมพันธ์ของอัตราส่วนของอีพอกซีพีค ต่อพีคอ้างอิง (reference peak)

ในการหาระดับของการกราฟนั้น มีการสร้างกราฟมาตรฐาน โดยใช้โคพอลิเมอร์พอลิเอทิลีนกับไกลซีดิล เมทาไคเลท ที่มีเปอร์เซ็นต์ของไกลซีดิล เมทาไคเลท เท่ากับ 2, 4, 6 % โดยนำนักวัดค่าความสัมพันธ์ของอัตราส่วนของความสูงของอีพอกซีพีคของไกลซีดิล เมทาไคเลท ต่อเอทิลีนพีคซึ่งเป็นพีคอ้างอิง

FTIR สเปกตรัมของพอลิเอทิลีน และ LDPE-g-GMA แสดงดังรูปที่ 4.1 โดยสเปกตรัมของพอลิเอทิลีน จะแสดงลักษณะของพีคต่างๆ เช่น พีคการหมุนของ CH_2 (CH_2 rocking) ที่ 720 cm^{-1} พีคการบิดของ CH_3 (CH_3 bending) ที่ 1368 cm^{-1} และ พีคการยืดของ CH (CH stretching) ที่ 1460 cm^{-1} และพบพีคใหม่ที่เกิดขึ้นบนสเปกตรัมของ LDPE-g-GMA ที่ $850, 910, 1730 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นลักษณะของไกลซีดิล เมทาไคเลท โดยที่ $850, 910 \text{ cm}^{-1}$ มาจากกลุ่มอีพอกซี และที่ 1730 cm^{-1} มาจากกลุ่มคาร์บอนิล ในการศึกษาครั้งนี้ใช้พีค CH_2 ที่ 720 cm^{-1} เป็นพีคอ้างอิง และอีพอกซีพีคที่ 910 cm^{-1} ในการหาระดับการกราฟ ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างอัตราส่วนของความเข้ม (intensity ratio) และปริมาณ GMA แสดงในรูปที่ 4.2

4.1.1 ผลกระทบของการปรับเปลี่ยนปริมาณของตัวเริ่มอนุมูลอิสระ และมอนอเมอร์

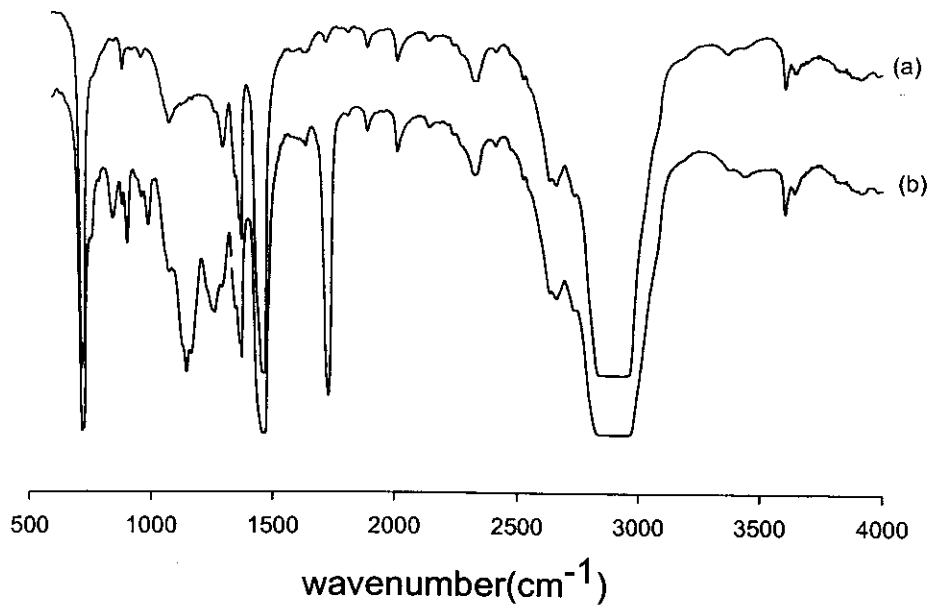
ความเข้ม (intensity) ของพีคของกลุ่มคาร์บอนิล และของกลุ่มอีพอกซีมีค่ามากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์และตัวเริ่มต้นปฏิบัติการมีค่าเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.3 และ 4.4 โดยที่รูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัมของ FTIR ของ LDPE-g-GMA ที่ปริมาณของไกลซีดิล เมทาไคเลท เท่ากับ 5 phr และ ไดคิวมิล เปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 0.2, 0.4, 0.6 phr ความเข้มของกลุ่มของอีพอกซีเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของไดคิวมิล เปอร์ออกไซด์ ค่าระดับของการกราฟของระบบนี้แสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งทำการวัดค่าระดับของการกราฟ จากอัตราส่วนของความสูงของกลุ่มของอีพอกซีกับพีคของ CH_2 จากนั้นใช้กราฟมาตรฐานในการหาระดับการกราฟ สเปกตรัมของ FTIR ของ LDPE-g-GMA ที่ความเข้มข้นของไกลซีดิล เมทาไคเลท เท่ากับ 10 phr และความเข้มข้นของไดคิวมิล เปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 0.2, 0.4, 0.6 phr แสดงในรูปที่ 4.4 ซึ่งค่าความสูงของพีคของอีพอกซีเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณของไดคิวมิล เปอร์ออกไซด์ เช่นเดียวกัน ดังนั้นระดับของการกราฟเพิ่มขึ้นตาม

การเพิ่มขึ้นของปริมาณของตัวเริ่มต้นอนุมูลอิสระ และมอนอเมอร์ดังแสดงในตารางที่ 4.1 แต่อย่างไรก็ตามระดับการกราฟของ LDPE-g-GMA ที่ไม่มีไดควิมิว เปรอร์ออกไซด์ ไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี อาจเนื่องมาจากมีการกราฟในระดับที่ต่ำมาก ซึ่งกลุ่มอีพอกซีไม่ไวต่อการวิเคราะห์ แต่จากรูปที่ 4.4 สามารถสังเกตกลุ่มคาร์บอนิล ซึ่งเป็น การบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาการกราฟ

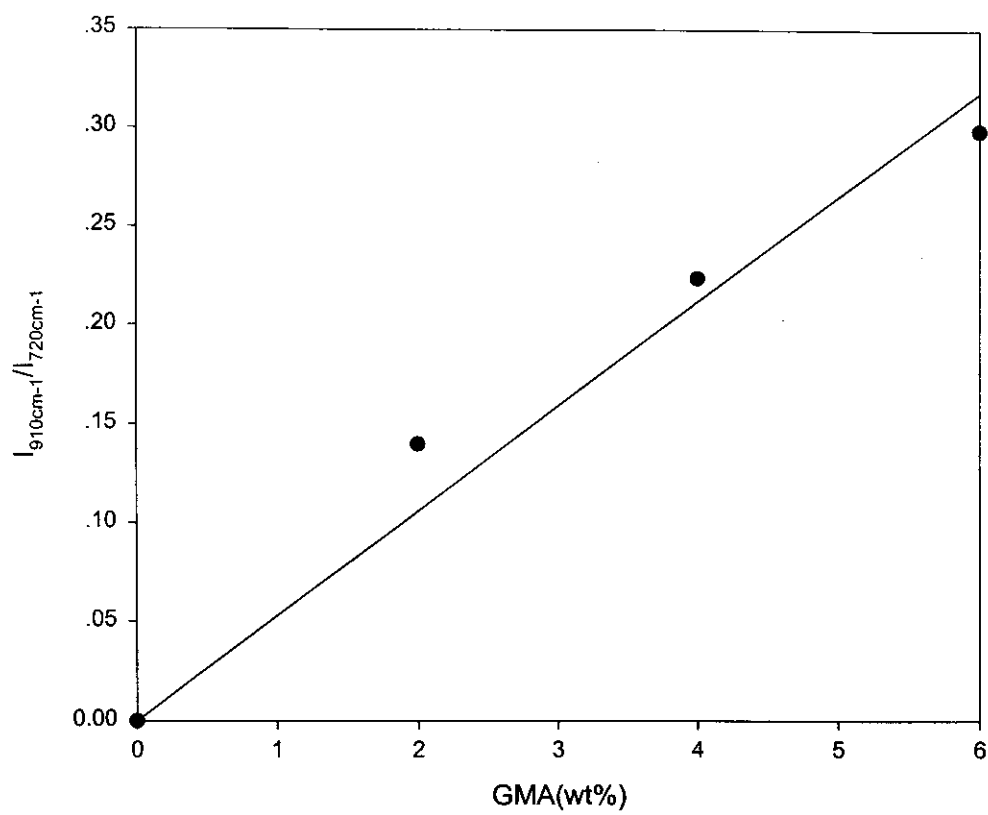
ตารางที่ 4.1 : ผลกระทบของการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และตัวเริ่มอนุมูลอิสระ ต่อระดับการกราฟของ LDPE-g-GMA วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ส่วนประกอบ	GMA (wt%)
LDPE/DCP/GMA 100/0/5	0
LDPE/DCP/GMA 100/0.2/5	0.38
LDPE/DCP/GMA 100/0.4/5	0.78
LDPE/DCP/GMA 100/0.6/5	0.85
LDPE/DCP/GMA 100/0/10	0
LDPE/DCP/GMA 100/0.2/10	2.94
LDPE/DCP/GMA 100/0.4/10	4.34
LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10	5.11

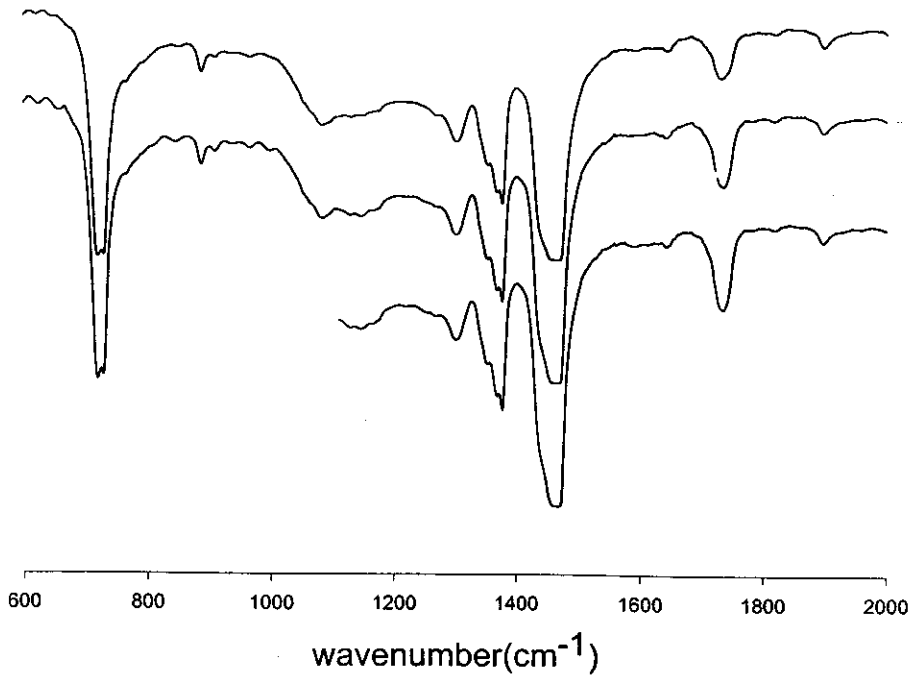
ที่อุณหภูมิการผสม 180 °C และเวลาการผสม 10 นาที



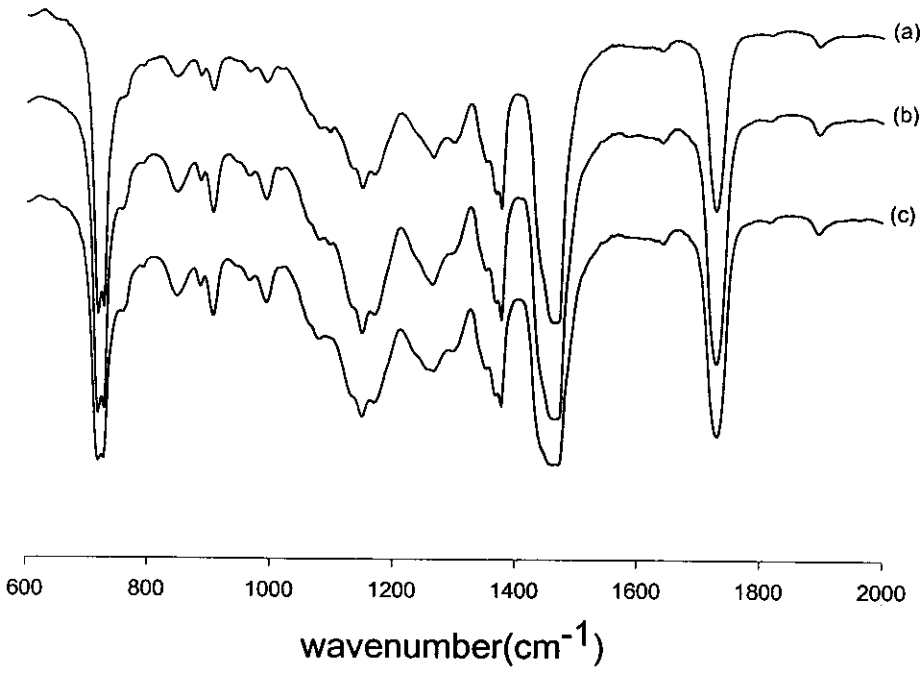
รูปที่ 4.1 : FTIR สเปกตรัม (a) LDPE (b) LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10



รูปที่ 4.2 : กราฟมาตรฐาน



รูปที่ 4.3 : FTIR สเปกตรัม (a) LDPE/DCP/GMA 100/0.2/5 (b) LDPE/DCP/GMA 100/0.4/5
(c) LDPE/DCP/GMA 100/0.6/5



รูปที่ 4.4 : FTIR สเปกตรัม (a) LDPE/DCP/GMA 100/0.2/10 (b) LDPE/DCP/GMA 100/0.4/10
(c) LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10

4.1.2 ผลกระทบของการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของกระบวนการกราฟ

ผลกระทบของอุณหภูมิในการผสมที่ 180°C และ 200°C ต่อระดับการกราฟ แสดงในตารางที่

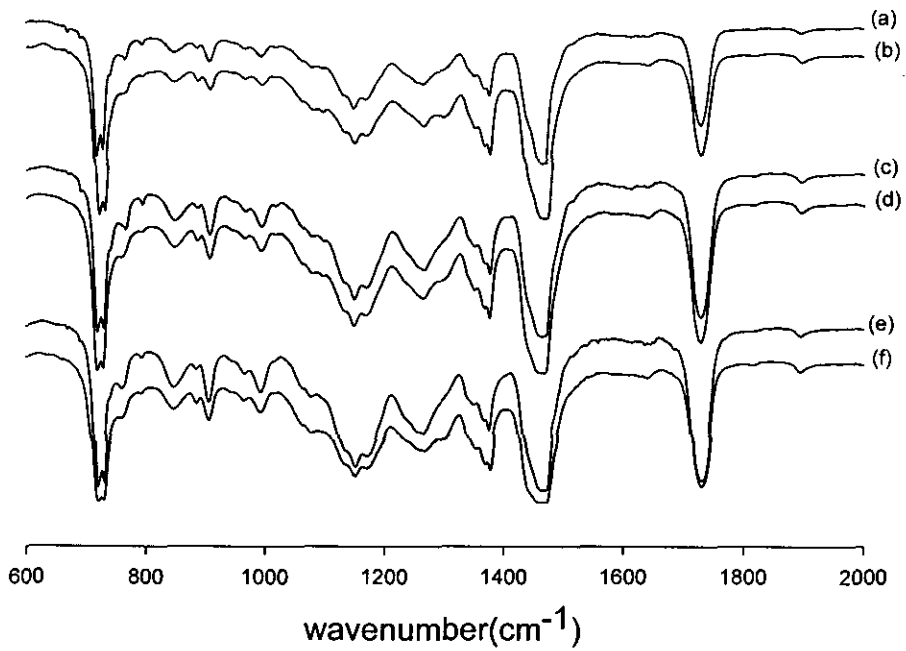
4.2

ตารางที่ 4.2 : ผลกระทบของการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิของกระบวนการกราฟต่อระดับการกราฟของ LDPE-g-GMA วิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ส่วนประกอบ	อุณหภูมิการผสม (°C)	GMA (wt%)
LDPE/DCP/GMA 100/0.2/10	180	2.94
LDPE/DCP/GMA 100/0.2/10	200	2.13
LDPE/DCP/GMA 100/0.4/10	180	4.34
LDPE/DCP/GMA 100/0.4/10	200	3.57
LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10	180	5.11
LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10	200	4.26

ที่อุณหภูมิการผสม 180 °C, 200°C เวลาการผสม 10 นาที และปริมาณ GMA 10 phr

จากตารางที่ 4.2 พบว่าค่าระดับของการกราฟมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการกราฟเพิ่มขึ้น การลดลงของระดับของการกราฟ อาจเกิดจากเมื่ออุณหภูมิในการกราฟสูงกว่าจุดเดือดของ ไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์ ซึ่งมีจุดเดือดเท่ากับ 180 °C ทำให้เกิดการสูญเสียของไกลซีดิล เมททาไคเลท มอนอเมอร์โดยการระเหย ทำให้ปริมาณของไกลซีดิล เมททาไคเลท ที่เหลือในกระบวนการกราฟน้อยลง เป็นผลให้ที่อุณหภูมิการกราฟที่ 200 °C มีค่าระดับของการกราฟน้อยกว่าที่ 180 °C



รูปที่ 4.5 : FTIR สเปกตรัม (a) LDPE/DCP/GMA 100/0.2/10 (180^oC) (b) LDPE/DCP/GMA 100/0.2/10 (200^oC) (c) LDPE/DCP/GMA 100/0.4/10 (180^oC) (d) LDPE/DCP/GMA 100/0.4/10 (200^oC) (e) LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10 (180^oC) (f) LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10 (200^oC)

4.2 การศึกษาสมบัติด้านวิทยากระแส

ในส่วนนี้เป็นการศึกษาผลของการกราฟ การสลายตัว (degradation) ของ พอลิเอทิลีน ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาการกราฟ และการเกิดเจล (gel) ต่อสมบัติการไหล ซึ่งใช้ค่าดัชนีการไหลเป็นตัวบ่งชี้ นอกจากนี้ยังใช้ค่าทอร์ก (torque) ที่วัดได้จากการผสมในเครื่องผสมภายในประกอบในการวิเคราะห์ผล

ตารางที่ 4.3 : ค่าดัชนีการไหล และค่าทอร์กต่ำสุด ของ พอลิเอทิลีน พอลิเอทิลีนที่มีการกระทำทางกล (mechanically treated LDPE, MLDPE) และพอลิเอทิลีนที่มีการผสมด้วยโคคิวมิล เปอร์ออกไซด์ ที่ 0.2, 0.4, 0.6 phr

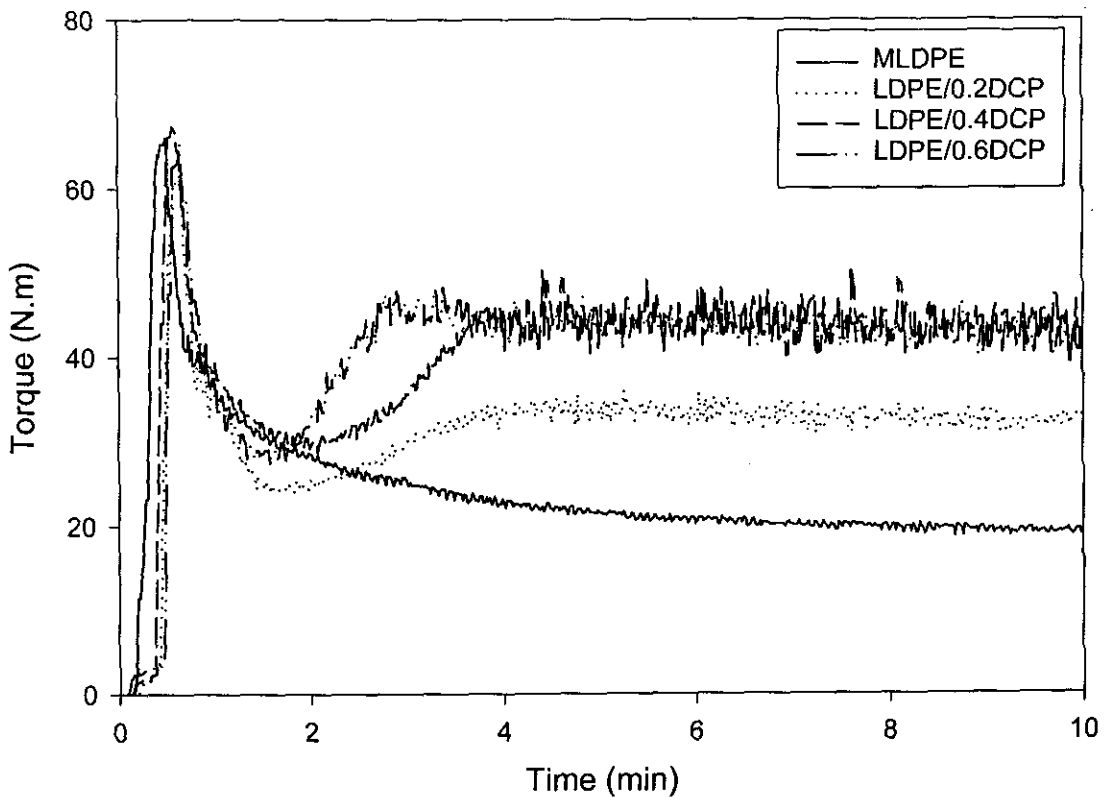
ส่วนประกอบ	ดัชนีการไหล (กรัม/10 นาที)	ค่าทอร์กต่ำสุด (N.m)
LDPE	3.832	-
Mech. LDPE	3.276	17.7
LDPE/DCP 100/0.2	-*	32.3
LDPE/DCP 100/0.4	-*	40.8
LDPE/DCP 100/0.6	-*	43.6

* ไม่สามารถหาค่าดัชนีการไหลของตัวอย่าง LDPE/DCP

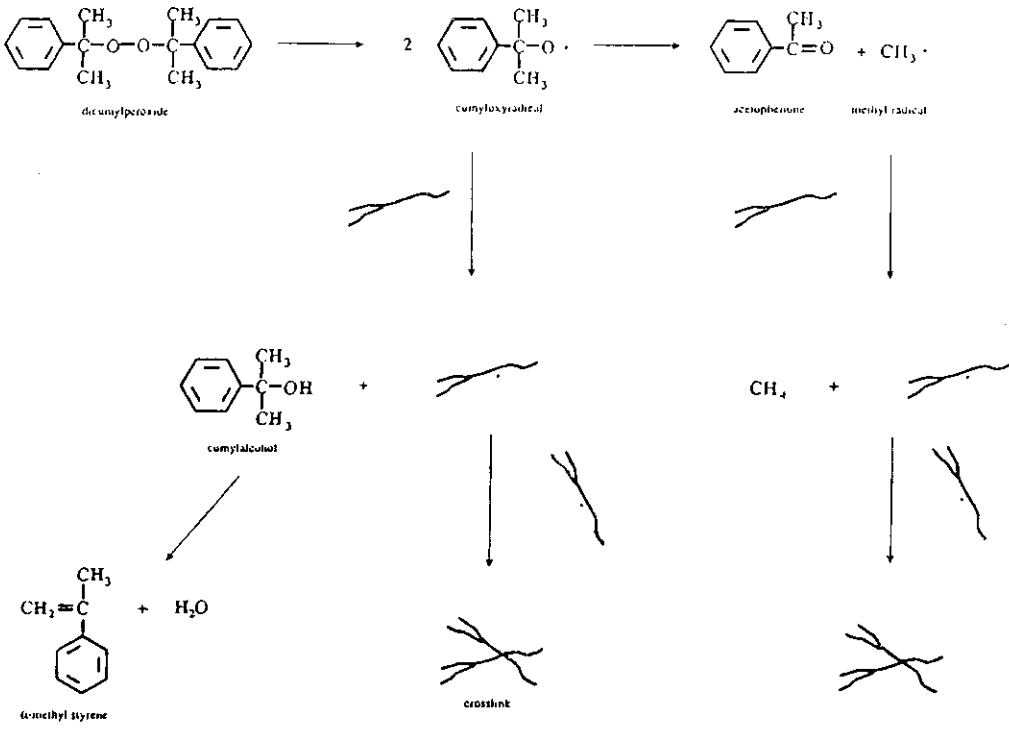
ที่อุณหภูมิการผสม 180 °C และเวลาการผสม 10 นาที

ในขั้นแรกเป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มอนุมูลอิสระ จากตารางที่ 4.3 แสดงค่าดัชนีการไหล และ ค่าทอร์กต่ำสุด (minimum torque) ของ พอลิเอทิลีน พอลิเอทิลีนที่มีการกระทำทางกล (mechanically treated LDPE) และ พอลิเอทิลีน ที่มีการผสมด้วยโคคิวมิล เปอร์ออกไซด์ ที่ 0.2, 0.4, 0.6 phr พบว่าค่าดัชนีการไหลของพอลิเอทิลีนที่มีการกระทำทางกล มีค่าต่ำกว่าของพอลิเอทิลีน ในการทดลองไม่สามารถหาค่าดัชนีการไหลของพอลิเอทิลีน ที่มีการผสมด้วยโคคิวมิล เปอร์ออกไซด์ ที่ 0.2, 0.4, 0.6 phr ได้ เนื่องจากตัวอย่างมีความหนืดที่สูงไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเครื่องวัดดัชนีการไหล เมื่อพิจารณาค่าทอร์กต่ำสุด พบว่าค่าทอร์กต่ำสุดของ พอลิเอทิลีน มีค่าต่ำที่สุด ค่าทอร์กต่ำสุดของพอลิเอทิลีนที่มีการกระทำทางกลมีค่าสูงกว่าพอลิเอทิลีน และค่าทอร์กต่ำสุดของพอลิเอทิลีน ที่มีการผสมด้วยโคคิวมิล เปอร์ออกไซด์ ที่ 0.2, 0.4, 0.6 phr มีค่าสูงกว่าพอลิเอทิลีนทั้งสองระบบที่กล่าวมา โดยค่าทอร์กต่ำสุดจะมีค่ามากขึ้นเมื่อมีปริมาณโคคิวมิล เปอร์ออกไซด์ มากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.6 การที่ค่าดัชนีการไหลมีค่าลดลง และค่าทอร์กต่ำสุดมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการเกิดร่างแห (crosslink) ของสายโซ่โพลีเมอร์ เมื่อมีการเติมตัวเริ่มอนุมูลอิสระในระบบจะเกิด macroradicals และเกิดการรวมตัว (couple) กันได้โครงสร้างร่างแห (crosslinked network) ดังนั้น

ปฏิกิริยาจะเกี่ยวข้องกับการเพิ่มความหนืด (viscosity) ความหนืดเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของตัวเริ่มอนุมูลอิสระเพิ่มขึ้น การที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มอนุมูลอิสระสูง จะมีการเกิดของ macroradicals ได้มากด้วย³¹ รูปที่ 4.7. แสดงการแตกตัวของไดควิมิต เปอร์ออกไซด์ และการเกิดร่างแหของพอลิเอทิลีน



รูปที่ 4.6 : ความสัมพันธ์ระหว่างค่าทอร์กต่ำสุด และเวลาในการผสมของ MLDPPE และ LDPE ที่มีการผสมด้วย DCP 0.2, 0.4, 0.6 phr



รูปที่ 4.7 : การแตกตัวของไดคิวมีล เปอร์ออกไซด์ และการเกิดร่างแหของพอลิเอทิลีน³¹

ในขั้นที่สองเป็นการศึกษาผลของการเติมไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ ต่อค่าดัชนีการไหล และค่าทอร์กต่ำสุด ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 : ค่าดัชนีการไหล และค่าทอร์กต่ำสุดของพอลิเอทิลีนที่กราฟด้วยไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์

ส่วนประกอบ	ดัชนีการไหล (กรัม/10 นาที)	ค่าทอร์กต่ำสุด (N.m)
LDPE/DCP/GMA 100/0/5	3.829	15.2
LDPE/DCP/GMA 100/0.2/5	2.373	17.4
LDPE/DCP/GMA 100/0.4/5	1.818	18.8
LDPE/DCP/GMA 100/0.6/5	1.078	20.6
LDPE/DCP/GMA 100/0/10	3.596	12.2
LDPE/DCP/GMA 100/0.2/10	2.273	14.3
LDPE/DCP/GMA 100/0.4/10	1.235	16.9
LDPE/DCP/GMA 100/0.6/10	0.389	19.3

ที่อุณหภูมิการผสมที่ 180 °C และเวลาการผสม 10 นาที

พบว่าเมื่อไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ มีความเข้มข้น เท่ากับ 5, 10 phr และความเข้มข้นของไดควิมิต เปรอร์ออกไซด์ เท่ากับ 0.2, 0.4, 0.6 phr ค่าดัชนีการไหล มีค่าลดลงตามความเข้มข้นของ ไดควิมิต เปรอร์ออกไซด์ และค่าทอร์กต่ำสุดมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไดควิมิต เปรอร์ออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามค่าทอร์กต่ำสุดของ grafted LDPE มีค่าต่ำกว่า พอลิเอทิลีน ที่มีการผสมด้วย ไดควิมิต เปรอร์ออกไซด์ ที่ปริมาณเท่ากัน ค่าทอร์กต่ำสุดของ grafted LDPE ที่มีไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ 10 phr มีค่าต่ำกว่าของระบบที่มีไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ 5 phr ในกรณีที่มีปริมาณไดควิมิต เปรอร์ออกไซด์ เท่ากัน อาจเป็นไปได้ว่าในปฏิกิริยาการกราฟแบบอนุมูลอิสระของ พอลิเอทิลีน มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสามลักษณะ ซึ่งมีผลต่อความหนืดของ grafted PE การเกิดร่างแหของ PE macroradicals และการเกิดพอลิเมอร์ของไกลซีดิล เมทาไคเลท (GMA homopolymerization) ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น ส่วนการเกิดการกราฟของไกลซีดิล เมทาไคเลท บนพอลิเอทิลีน ทำให้ความหนืดลดลง ดังนั้นจึงเกิดการแข่งขันของปฏิกิริยาดังกล่าว

บทที่ 5

บทสรุป

1. ระดับการกราฟขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเริ่มอนุมูลอิสระและมอนอเมอร์ ระดับการกราฟสูงสุดได้จากส่วนประกอบ LDPE/DCP/GMA 100:0.6:10 มีค่า 5.11 wt%

2. อุณหภูมิในการผสม มีอิทธิพลต่อระดับการกราฟ คือ ที่อุณหภูมิในการผสม 200°C ระดับการกราฟมีค่าต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 180°C อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิที่ใช้มีค่ามากกว่าจุดเดือดของ ไกลซีดิล เมทาไคเลท มอนอเมอร์ ทำให้เกิดการสูญเสียมอนอเมอร์ไปโดยการระเหยในระหว่างการป้อน

3. ค่าทอร์กต่ำสุดของระบบ LDPE/DCP เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไดคิวมิล เปอร์ออกไซด์ ทั้งนี้เพราะการมีความเข้มข้นของไดคิวมิล เปอร์ออกไซด์ สูง ทำให้เกิด LDPE macroradicals ได้มาก มีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาร่างแหมากขึ้นด้วย ในทางตรงกันข้ามค่าทอร์กของระบบ LDPE/DCP/GMA มีค่าต่ำกว่าของระบบ LDPE/DCP เนื่องจากปฏิกิริยาการกราฟ ทำให้การเกิด chain extension ของ LDPE macroradicals ลดลง

ข้อเสนอแนะ

ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการกราฟแบบอนุมูลอิสระในเครื่องอัดรีดแบบสกรู ซึ่งเป็นเครื่องผสมแบบต่อเนื่อง

การนำ grafted polymer ที่เตรียมได้ ไปใช้เป็นตัวช่วยให้เข้ากันได้ในพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เข้ากัน เช่น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูงกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลท (HDPE/PET blend) โดยการทำการผสมแบบเกิดปฏิกิริยา (reactive blending) ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาสองขั้น (two step reaction) นอกจากนี้ยังสามารถศึกษาการผสมของพอลิเมอร์ในเครื่องอัดรีดแบบสกรู ซึ่งเป็นการเพิ่มขนาด (scale up) ของปฏิกิริยา โดยการเกิดปฏิกิริยาเป็นสองขั้นตอน หรือหนึ่งขั้นตอน (one step reaction) โดยที่เมื่อเกิดปฏิกิริยาการกราฟในช่วงแรกของเครื่องอัดรีดสกรู และเกิดการผสมกับพอลิเมอร์ในช่วงถัดมาของเครื่องอัดรีดสกรู

บรรณานุกรม

1. R.R. Gallucci and R.C. Going (1982). **J. Appl. Polym. Sci.** 27(2): 425.
2. C.M. Chen, H.R. Lee, C.P. Wu, and H.C. Kao (1993). ANTEC: 2002.
3. Y-J. Sun, G-H. Hu, and M. Lambla (1995). **J. Appl. Polym. Sci.** 57(9): 1043.
4. C.A. Strait, L. Jackson, G.M. Lancaster, and R.L. Tabor (1986). U.S. Patent 4,578,429.
5. S.Y. Lee, R. Rengarajan, and M. Vicic (1990). **J. Appl. Polym. Sci.** 39: 1783.
6. S.Y. Lee and R. Rengarajan (1992). U.S. Patent 5,079,302.
7. A.R. Oeomehie, S.A. Hashemi, J.G. Meldrum, and D.N. Waters (1997). **Polym. Int.** 42(1): 117.
8. R.J. Ludwig (1983). **Modern Plastics.** 60(1): 78, 80, 81-82.
9. G.S. Rao and M.S. Choudhary (1996). **Eur. Polym. J.** 32(6): 695.
10. P.Ghosh, B. Chattopadhyay, and A.K. Sen (1998). **Polymer** 39(1): 193.
11. M.K. Akkapeddi, B. VanBuskirk, and X. Swamikannu (1992). **ACS: Polymeric Materials Sciences and Engineering.** 67:317.
12. S.S. Dagli and K.M. Kamdar (1994). **Polym. Eng. Sci.** 34(23): 1709.
13. G-H Hu, Y-J. Sun, and M.Lambla (1996). **J. Appl. Polym. Sci.** 61: 1039.
14. L-F. Chen, B. Wong, and W.E. Baker (1996). **Polym. Eng. Sci.** 36(12): 1594.
15. Y-J. Sun, G-H. Hu, and M.Lambla (1996). **Angew. Makromol. Chem.** 229: 1.
16. S.B. Brown (1992). **Reactive Extrusion: Principles and Practice.** (pp 80). M. Xanthos (ed.). New York, Hanser Publishers.
17. H. Cartier and G-H. Hu (1998). **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.** 36: 2763.
18. M. Xanthos (1988). **Polym. Eng. Sci.** 28(21): 1393.
19. K. Chikanari, N. Yamaguchi, and T. Ohmae (1993). ANTEC: 229.
20. C-H. Tsai and F-C. Chang (1996). **J. Appl. Polym. Sci.** 61(2): 321.
21. C.M. Chen, H.R. Lee, S.Y. Wu, C.P. Chen, and H.C. Kao (1994). ANTEC: 2002.
22. H-H. Wang, W-C. Lee, D-T. Su, W-J. Cheng, and B-Y. Lin (1995). ANTEC: 2105.
23. T.M. Liu, R. Evans, and W.E. Baker (1995). ANTEC: 1564.
24. B. Boutevin, J.M. Lusinchi, Y. Pietrasanta, and J.J. Robin (1996). **Polym. Eng. Sci.,** 36(6): 879.
25. Y. Pietrasanta, J.J. Robin, N. Torres, and B. Boutevin (1999). **Macromol. Chem. Phys.** 200(1): 142.

26. Y-J. Sun, G-H. Hu, M. Lambla, and H.K. Kolter (1996). **Polymer**. 37(18): 4119.
27. M.F. Champagne, M.A. Haneault, C. Roux, and W. Peyrel (1997). **Polymerblends**: 82.
28. X. Zhang and J. Yin (1998). **Macromol. Chem. Phys.** 199(12): 2631.
29. H. Cartier and G-H. Hu (1998). **Polym. Eng. Sci.** 38(1): 177.
30. C. Roux, M.C. Hneault, and M.F. Champagne (1998). **ANTEC**: 2.
31. A. Smedberg, T. Hjertberg, and B. Gustafsson (1996). **Polymer**. 38(16): 4127.

ประวัติหัวหน้าโครงการผู้วิจัย

- ชื่อ(ภาษาไทย) นางสาว กษมา จารุกำจร
(ภาษาอังกฤษ) Miss Kasama Jarukumjorn
- รหัสประจำตัวนักวิจัยแห่งชาติ ไม่มี
- ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์
- หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อม โทรศัพท์และโทรสาร
สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000
โทรศัพท์ (044) 224437 โทรสาร (044) 224431
- ประวัติการศึกษา

ปีที่จบ	ระดับปริญญา	ชื่อปริญญา	สาขาวิชา	วิชาเอก	ชื่อสถาบัน	ประเทศ
1990	ตรี	วท.บ. (เกียรตินิยม)	เคมี	เคมี	มหาวิทยาลัย ขอนแก่น	ไทย
1993	โท	วท.ม.	Polymer Science	Polymer Science	มหาวิทยาลัยมหิดล	ไทย
1999	เอก	Ph.D.	Polymer Engineering	Polymer Engineering	The University of Akron	USA

- สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
 - กระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์ (polymer processing)
 - กระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์แบบเกิดปฏิกิริยา (reactive processing)
 - การวิเคราะห์พอลิเมอร์ (polymer characterization)
- งานวิจัยที่ทำเสร็จแล้ว : ชื่อเรื่อง ปีที่พิมพ์ การเผยแพร่ และสถานภาพในการทำวิจัย
 1. K. Jarukumjorn and F.H. Axtell (1992). 18th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok, Thailand: 630.

2. F. H. Axtell, K. Jarukumjorn, and W. Sophanowong (1994). The Influence of Interfacial Agents on the Impact Strength of Poly (Vinyl Chloride) and Soft Filler Composites. **Plastics Rubber and Composites Processing and Application**. 22: 79.
3. K. Jarukumjorn and K. Min (2000). On-Line Monitoring of Free Radical Grafting in a Model Twin Screw Extruder. **ANTEC**: 2064.
4. K. Jarukumjorn and K. Min (2000). Proceeding of the First Thailand Materials Science and Technology Conference, Bangkok, Thailand: 366.