

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

#### 2.1 การสลายตัวด้วยแสงอาทิตย์ (Photodegradation)

แสงอาทิตย์เป็นตัวการสำคัญที่จะทำให้พอลิเมอร์มีสมบัติลดลง โดยแสงอาทิตย์ที่มาถึงพื้นโลก เป็นช่วงตั้งแต่ อินฟราเรด (ความยาวคลื่นมากกว่า 700 นาโนเมตร) ผ่านช่วงที่ตามองเห็น (ความยาวคลื่น 400-700 นาโนเมตร) จนถึงอัลตราไวโอเลต (ความยาวคลื่นน้อยกว่า 400 นาโนเมตร) พลังงานของแสงที่มีความยาวคลื่นที่ 700, 400 และ 300 นาโนเมตร มีค่าประมาณ 170, 300 และ 390 กิโลจูล/โมล ตามลำดับ ส่วนพลังงานพันธะ C-C และ C-H มีค่าประมาณ 420 และ 340 กิโลจูล/โมล ตามลำดับ ดังนั้นแสงอาทิตย์ช่วงความยาวคลื่น 290-350 นาโนเมตร ที่ส่องมาถึงผิวโลก จึงมีพลังงานสูงพอที่จะทำให้พันธะเหล่านี้ที่มีอยู่ในพอลิเมอร์ การที่มีพลังงานแสงอย่างเดียวยังจะสามารถทำลายพอลิเมอร์ได้ จำเป็นจะต้องมีหมู่โครโมฟอร์ (chromophore) ในพอลิเมอร์เพื่อดูดกลืนแสง ซึ่งได้แก่ โครงสร้างที่ไม่อิ่มตัว เช่น หมู่คาร์บอนิล เอทิลีน หรือ อะโรมาติก เป็นต้น โดยการดูดกลืนและถ่ายโอนพลังงานไปยังพันธะ ทำให้พันธะแตกออก

กระบวนการทางเคมีของการสลายตัวด้วยแสงขั้นต้นแรก โดยปกติจะเป็นการขาดออกของพันธะแบบโฮโมไลติก (homolytic) เพื่อเกิดเป็นฟรีเรดิคัล (free radical) และเรดิคัลเหล่านี้จะทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับออกซิเจนที่มีอยู่ โดยมีแสงอัลตราไวโอเลตเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

#### 2.1.2 ปฏิกิริยาการเริ่มต้นด้วยแสง (Photoinitiation)

ในปฏิกิริยาการเริ่มต้นด้วยแสง จะประกอบด้วย สารเร่งการสลายตัวด้วยแสง (photosensitizer) และสารเริ่มต้น (initiator) โดยสารเริ่มต้นด้วยแสงจะแตกออกให้ฟรีเรดิคัล ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

1. การเกิดฟรีแรดิคัลเริ่มต้นโดยการแตกออกภายในโมเลกุลด้วยแสง (Intramolecular photocleavage)
2. การเกิดฟรีแรดิคัลเริ่มต้นโดยการถ่ายโอนไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล (Intermolecular H-abstraction)

ภาวะของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะซับซ้อน เนื่องจากในระบบของปฏิกิริยาจะมีหลายส่วนประกอบที่เกี่ยวข้องกับสารเริ่มต้น โดยที่สารเร่งการสลายตัวด้วยแสงจะเป็นตัวดูดกลืนแสง และการถ่ายโอนพลังงานไปยังสารเริ่มต้น เพื่อให้สารเร่งการสลายตัวมีพลังงานคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่สารเริ่มต้นจะแตกตัวให้ฟรีแรดิคัลเริ่มต้น โดยการแตกออกภายในโมเลกุลด้วยแสง หรือโดยการถ่ายโอนไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล ซึ่งกระบวนการถ่ายโอนพลังงานจากสารเร่งการสลายตัวด้วยแสงไปยังสารเริ่มต้นนี้ เรียกว่า กระบวนการเร่งการสลายตัวด้วยแสง (photosensitization)

ปฏิกิริยาของการเริ่มต้นด้วยแสง ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ดังนี้

### 1. การดูดกลืนแสง

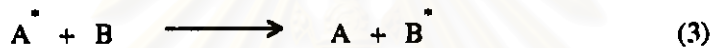
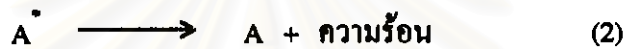
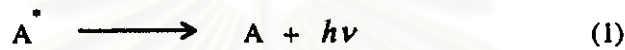
เมื่อโมเลกุลดูดกลืนแสงจะอยู่ในสถานะกระตุ้น พลังงานที่โมเลกุลดูดกลืนขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสง ดังแสดงในตาราง 2.1 พลังงานจากแสง อาจเพียงพอที่จะทำให้พันธะเดี่ยวแตกออก จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาเคมี รวมทั้งกระบวนการทางเคมีที่ใช้แสง (Photochemical processes) และกระบวนการทางกายภาพที่ใช้แสง (Photophysical processes) เกิดขึ้นด้วย

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าพลังงานแสงและพลังงานที่ใช้ในการสลายพันธะที่ความยาวคลื่นต่างๆ

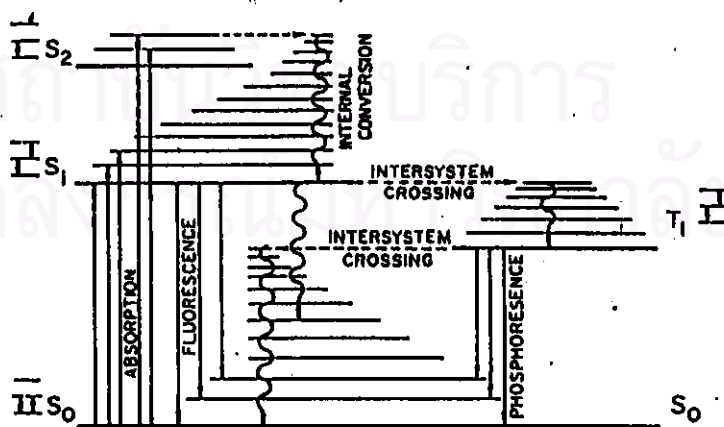
ความยาวคลื่น (นาโนเมตร)	พลังงาน		ชนิดของพันธะ	พลังงานพันธะ (กิโลจูล/โมล)
	กิโลแคลอรี/โมล	กิโลจูล/โมล		
290	100	419	C - C	380-420
300	95	389	C - H	340-350
320	90	375	C - O	320-380
350	81	339	C - Cl	300-340
400	71	297	C - N	320-330

จากตาราง 2.1 สามารถบอกได้ว่า แสงอัลตราไวโอเลตที่ความยาวคลื่นสั้นมีพลังงานเพียงพอที่จะทำให้พันธะเคมีหลายๆ พันธะที่อยู่ในพอลิเมอร์แตกออก ดังนั้น จึงมีผู้สงสัยว่าทำไมการสลายตัวด้วยแสงของพอลิเมอร์ จึงไม่เกิดรุนแรง เหตุผลหลัก คือ (a) พอลิเมอร์มีอัตราการดูดกลืนแสงต่ำ และ (b) จำนวนโมเลกุลที่ทำปฏิกิริยาต่อโฟตอนของแสงที่ดูดกลืนมีน้อย

กระบวนการทางกายภาพที่ใช้แสง จะเกิดขึ้นโดยโมเลกุลที่อยู่ในสถานะกระตุ้น ( $A^*$ ) จากปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 3 แบบ ดังนี้



รูปที่ 2.1 แสดงถึงกระบวนการทางกายภาพที่ใช้แสง ที่อาจเกิดขึ้นหลังจากโมเลกุลอินทรีย์ดูดกลืนแสง ซึ่งสถานะกระตุ้นที่หนึ่ง (singlet state :  $S_1$ ) และสถานะกระตุ้นที่สาม (triplet :  $T_1$ ) เป็นสถานะกระตุ้นที่ต่ำที่สุด และเป็นจุดเริ่มต้นของกระบวนการทางกายภาพของสารอินทรีย์ส่วนใหญ่ (Peter Pappas, 1978)

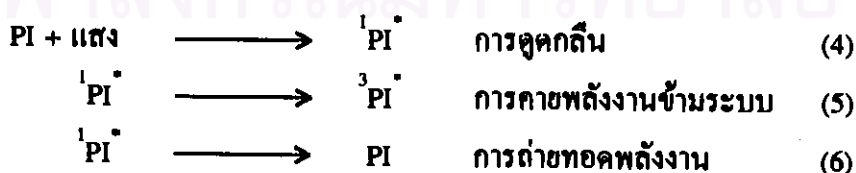


รูปที่ 2.1 กระบวนการทางกายภาพที่ใช้แสง (Anthony, 1972)

หลังจากที่โมเลกุลมีพลังงานสูงขึ้น (โดยการดูดกลืนแสง) จากสถานะพื้น (ground state :  $S_0$ ) ไปที่  $S_1$  โมเลกุลนี้สามารถกลับไป  $S_0$  ได้หลายทาง โดยอาจคายพลังงานแสงออกมาในรูปของแสงฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) หรืออาจเปลี่ยนจากพลังงานการกระตุ้น เป็นพลังงานการสั่นสะเทือน (เป็นการเปลี่ยนแปลงภายใน) วิธีการเปลี่ยนอื่นๆ คือ การเปลี่ยนสปินของอิเล็กตรอนในฮัลฟ-ฟิลล์ ออร์บิทัล (half-filled orbital) ซึ่งจะเกิดการคายพลังงานข้ามระบบ (intersystem crossing) กลายเป็น  $T_1$  จากนั้น  $T_1$  จะคายพลังงานกลับไป  $S_0$  ซึ่งอาจเกิดโดยคายพลังงานออกมาในรูปของแสงฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) หรือโดยการคายพลังงานข้ามระบบ ไปที่  $S_0$  ( $T_1 \rightarrow S_0$ ) กระบวนการทางกายภาพที่ใช้แสงอื่นๆ จะเกี่ยวข้องกับการถ่ายโอนพลังงานจาก  $S_1$  หรือ  $T_1$  ไปที่โมเลกุลอื่น การถ่ายโอนพลังงานในระบบพอลิเมอร์ ได้มีการศึกษากันเพิ่มขึ้น

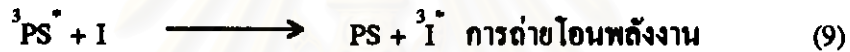
สิ่งที่เกี่ยวข้องกับวิธีเหล่านี้ คือ ช่วงเวลา (lifetime) ที่เห็นได้ในรูปของกระบวนการคายพลังงานอันดับหนึ่ง (first-order decay process) ในโมเลกุลอินทรีย์ส่วนใหญ่ช่วงเวลาที่เกิดฟลูออเรสเซนซ์ของ  $S_1$  จะมีค่า  $10^{-9}$  ถึง  $10^{-6}$  วินาที เปรียบเทียบกับช่วงเวลาฟอสฟอเรสเซนซ์ของ  $T_1$  ซึ่งมีค่า  $10^{-3}$  ถึง 20 วินาที ช่วงเวลาที่นานกว่าของฟอสฟอเรสเซนซ์ เป็นผลจากการเปลี่ยนแปลงสปินที่ช้ากว่า อย่างไรก็ตาม เนื่องจาก  $S_1$  มีช่วงเวลาดังนั้น ดังนั้น ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้แสงและกระบวนการระหว่างโมเลกุล จะเกิดขึ้นผ่านเพียง  $T_1$  ซึ่งมีช่วงเวลาที่นานกว่า (Anthony, 1972)

สารเริ่มต้นด้วยแสง (PI) เมื่อดูดกลืนพลังงานแสงเข้าไป จะขึ้นไปอยู่ที่สถานะ  $S_1$  (สมการ 4) จากนั้นจะคายพลังงานข้ามระบบมาอยู่ที่สถานะ  $T_1$  (สมการ 5) ซึ่งจะแข่งกับการคายพลังงานแบบฟลูออเรสเซนซ์ และแบบไม่มีแสง (สมการ 6)



### ปฏิกิริยาที่มีสารเร่งการสลายตัวด้วยแสง (Photosensitization)

กระบวนการการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ที่สถานะกระตุ้น ในปฏิกิริยาการเริ่มต้นด้วยแสง คือ กระบวนการที่มีสารเร่งการสลายตัวด้วยแสง โดยสารเร่งการสลายตัวด้วยแสง (PS) จะดูดกลืนพลังงานแสงเข้าไป (สมการ 7) จากนั้นจะเกิดการคายพลังงานข้ามระบบมาอยู่ที่  $T_1$  (สมการ 8) จากนั้นจะถ่ายโอนพลังงานให้กับสารเริ่มต้น (I) ดังนั้น สารเริ่มต้นจะอยู่ในสถานะกระตุ้น (สมการ 9) และแตกตัวให้แรดิคัล โดยการแตกออกภายในโมเลกุล หรือโดยการถ่ายโอนของไฮโดรเจน



ในปฏิกิริยาที่มีสารเร่งการสลายตัวด้วยแสง สารเร่งการสลายตัวด้วยแสงควรมีลักษณะการดูดกลืนแสง คือ เกิดการคายพลังงานข้ามระบบที่มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งหมายความว่า  $S_1$  มีค่าช่วงเวลาต่ำ นอกจากนี้ ควรมีพลังงานการถ่ายเทคที่มีประสิทธิภาพ จะต้องมีพลังงานของตัวให้ (PS) มากกว่าของตัวรับ (I)

### 2. การเกิดแรดิคัลเริ่มต้น

แรดิคัลเริ่มต้นเกิดจากสารเริ่มต้นด้วยแสงที่อยู่ในสถานะกระตุ้น ซึ่งวงวอต่อการแตกออกภายในโมเลกุล หรือการถ่ายโอนไฮโดรเจนจากตัวให้ไฮโดรเจน ข้อจำกัดของการถ่ายโอนไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล คือ จะต้องมีส่วนโมเลกุล ได้แก่ สารเริ่มต้นกับตัวให้ไฮโดรเจน และทั้งสองโมเลกุลจะต้องไม่ทำปฏิกิริยาต่อกัน ส่วนการแตกออกภายในโมเลกุลก็มีข้อจำกัดเช่นกัน คือ การเกิดแรดิคัลเริ่มต้น ต้องการพลังงานกระตุ้นที่เพียงพอ ในการที่จะทำให้พันธะภายในโมเลกุลแตกออก

ในกรณีที่สารเริ่มต้นด้วยแสงอยู่ในสถานะ  $S_1$  ที่วงวอ การเกิดแรดิคัลจะแข่งขันกับการถ่ายเทคพลังงานระหว่างระบบ นอกจากนี้ แรดิคัลอาจเกิดขึ้นในขณะที่อยู่ในสถานะ  $T_1$  ในกรณีนี้

การเกิดเรดิคัลเริ่มต้น (สมการ 10) จะแข่งกับการคายพลังงาน จากสถานะ  $T_1$  เป็น  $S_0$  (สมการ 11)



### ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการเริ่มต้นด้วยแสง

ประสิทธิภาพของปฏิกิริยาการเริ่มต้นด้วยแสง ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของแต่ละขั้นตอน ในกระบวนการ รวมทั้งการดูดกลืน การถ่ายโอนพลังงานระหว่างระบบ (ถ้ามี) การเกิดเรดิคัลเริ่มต้น และการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น ดังนั้น ประสิทธิภาพทั้งหมดจะขึ้นอยู่กับผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา

- 1) ปริมาณของแสงที่ถูกดูดกลืน โดยสารเร่งการสลายตัวด้วยแสง
- 2) จำนวนโมเลกุลในสถานะ  $S_1$  ซึ่งจะเปลี่ยนสถานะเป็น  $T_1$
- 3) จำนวนโมเลกุลในสถานะ  $T_1$  ซึ่งจะเกิดเป็นเรดิคัลเริ่มต้น

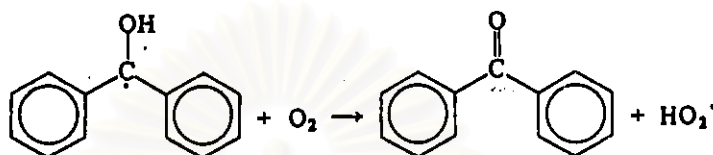
#### 2.1.2 การขยายตัวในกรณีที่มีสารเร่งการสลายตัวด้วยแสง (Photosensitizer)

สารเร่งการสลายตัวด้วยแสงที่ดี มักมีสมบัติการดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตสูง และควรมีสัมกับพอลิเมอร์ได้สะดวก ต้องไม่สลายตัวด้วยความร้อนหรือในที่มืด สารเร่งการสลายตัวเมื่อได้รับพลังงานการกระตุ้น จะถ่ายทอดพลังงานที่ถูกกระตุ้นให้พอลิเมอร์ (หรือออกซิเจน) หลังจากนั้นจะเกิดการสลายตัวต่อไป

ตัวอย่างของสารเร่งการสลายตัวด้วยแสง แสดงดังรูปที่ 2.3

สารประกอบโทอิลิก อะโรมาติก ได้แก่ แนฟทาลิน แอนทราซีน ไพรีน เป็นต้น ซึ่งจะสร้าง  ${}^1\text{O}_2$  โดยการถ่ายโอนพลังงานให้กับโมเลกุลของออกซิเจนที่สถานะพื้น ส่วนอะโรมาติก คีโตน และโคคีโตน หลังจากถูกกระตุ้น จะเกิดการถ่ายโอนไฮโดรเจน หรือแตกออกภายในโมเลกุล และจะทำให้เกิดการเริ่มต้นกระบวนการสลายตัวทางเคมีต่อไป ตัวอย่างเช่น เมนโซฟีโน

เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้น จะดึงไฮโดรเจนจากพอลิเมอร์กลายเป็นแรดิคัล จากนั้นแรดิคัลที่ได้จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เกิดเป็นแรดิคัลของ  $\text{HO}_2^{\cdot}$  และได้โมเลกุลของเบนโซฟีโนนกลับคืนมา ดังรูป 2.2 จากนั้น  $\text{HO}_2^{\cdot}$  จะทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวต่อไป



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาของเบนโซฟีโนนในการถ่ายโอนพลังงานให้กับออกซิเจน (Kelen, 1983)

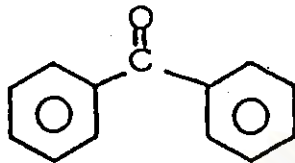
**ควิโนน** เมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นจะเกิดแรดิคัล 2 ตัว แรดิคัลทั้งสองจะดึงไฮโดรเจนจากพอลิเมอร์ กลายเป็นไฮโดรควิโนน จากนั้นไฮโดรควิโนนจะคายพลังงานให้กับออกซิเจน เกิดเป็น  $\text{HO}_2^{\cdot}$  และได้โมเลกุลของควิโนนกลับคืนมา และเกิดแรดิคัลของพอลิเมอร์ ตัวอย่างเช่น การเติมควิโนนชนิดต่างๆ จะเร่งการสลายตัวด้วยแสงของสารละลายพอลิไธรีน ซึ่งการเร่งการสลายตัวจะรุนแรงมาก ถ้าใช้แอนทราควิโนน

**สารโครโมฟอร์ที่มีไฮโดรเจนเป็นส่วนประกอบ** เช่น สารประกอบอะโซ ไนโตรโซ และอะโรมาติกอะมิโน สารเหล่านี้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต จะเกิดการแตกตัวให้แรดิคัล ตัวอย่างเช่น 2-กลอโร-2-ไนโตรโซโพรเพน จะมีประสิทธิภาพเร่งการสลายตัวด้วยแสงของพอลิไอโซพรีนสูงกว่าแอนทราควิโนน นอร์มัล-เฮไลด์บางตัว ก็เป็นตัวเร่งการสลายตัวที่ใช้ได้ เช่น ไตรกลอโรซัคซิไมด์ ส่วนพวก*ออร์แกนิกซัลไฟด์ (Organic sulfide)* เหมือนกับเปอร์ออกไซด์ จะเกิดการแตกตัวเป็นแรดิคัล ดังนั้น จะทำให้เกิดการเริ่มต้นของกระบวนการสลายตัวพวก*ย้อมผ้า (dyes)* สามารถใช้เร่งการสลายตัวด้วยแสงของพอลิเมอร์ได้เช่นกัน ตัวอย่างเช่น การสลายตัวด้วยแสงของ จิส-1,4-พอลิไอโซพรีน จะถูกเร่งได้ดีด้วยการเติมเมทิลีนบลูเพียงเล็กน้อย

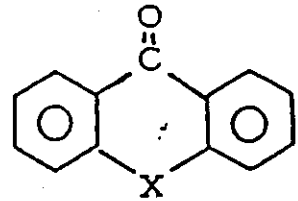
**เกลือโลหะ และโลหะออกไซด์อนินทรีย์** ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ โททานิเมียมไดออกไซด์ และเพอร์สไตรกลอไรด์ ก็มีประสิทธิภาพในการเร่งการสลายตัวด้วยแสงได้เช่นกัน ซึ่งจะเกิดแรดิคัลจากสารประกอบเหล่านี้ ในช่วงเวลาที่ฉายแสง



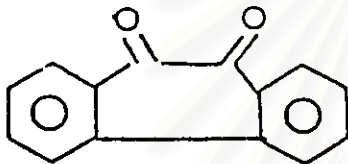
A. สารเริ่มต้นด้วยแสง ที่เกิดการถ่ายทอดไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล



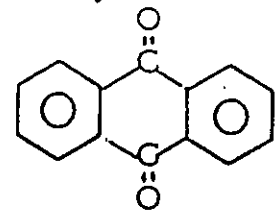
Benzophenone (~ 69)



X = O, Xanthone (~ 74)  
X = S, Thioxanthone (~ 65)  
2-Chlorothioxanthone (~ 62)

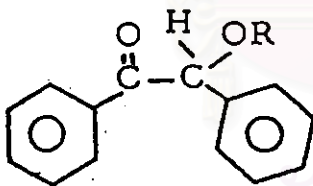


9,10-Phenanthrenequinone (~ 50)

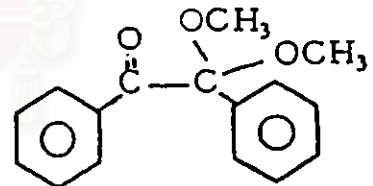


9,10-Anthraquinone (~ 63)

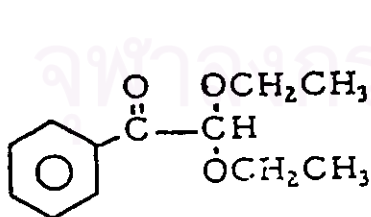
B. สารเริ่มต้นด้วยแสง ที่เกิดการแตกออกภายในโมเลกุล



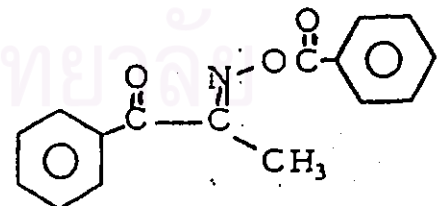
Benzoin Ethers (~ 73)



$\alpha, \alpha$ -Dimethoxy- $\alpha$ -phenyl acetophenone (~ 73)  
(DMPA)



$\alpha, \alpha$ -Diethoxyacetophenone (~ 73)  
(DEAP)



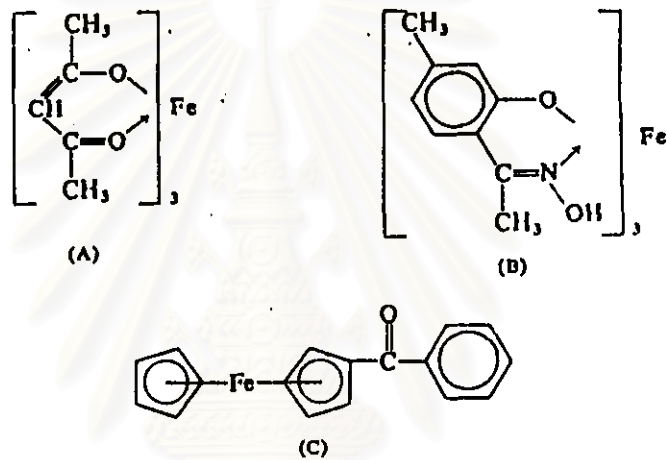
1-Phenyl-1,2-propanedione-2-O-benzoyl oxime (PPO)

รูปที่ 2.3 ตัวอย่างของสารเร่งการสลายตัวด้วยแสง และพลังงานที่สาม (กิโตแคเตอร์ / โมด)

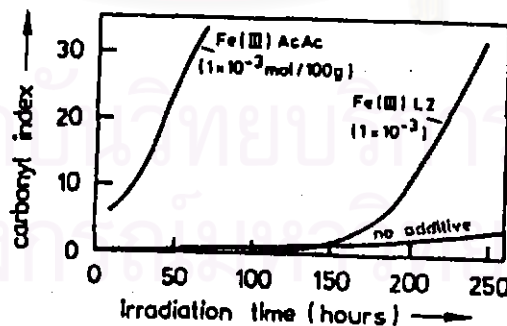
(Peter Pappas, 1978)



สารประกอบโลหะทั้งสารอินทรีย์ และอนินทรีย์ สามารถเร่งการสลายตัวด้วยแสงได้ ที่น่าสนใจคือ สารเชิงซ้อนของเหล็ก เช่น สารเชิงซ้อนเฟอร์ริก (II) และเฟอร์รัส (III) ของไดไฮโดรอะซิโตนและ 2-ไฮดรอกซีอะซิโตน ออกซิเมต จะเป็นสารเร่งการสลายตัวด้วยแสงที่ช้า เฟอร์รัส (III) อะเซทิลอะซิโตน (รูป A) จะเร่งการสลายตัวได้ทันที อย่างไรก็ตาม สารประกอบเฟอร์รัส (III) ของ 2-ไฮดรอกซี-4-เมทิลอะซิโตน (รูป B) จะเร่งการสลายตัวได้หลังจากอินดักชันที่เรียก (induction period) ดังแสดงในรูป 2.5 นอกจากนี้ ยังมีอนุพันธ์ของเฟอร์โรซีน เช่น เบนโซอิลเฟอร์โรซีน (รูป C) ก็เป็นสารเร่งการสลายตัวด้วยแสงได้เช่นกัน



รูปที่ 2.4 สารเร่งการสลายตัวด้วยแสงของสารประกอบโลหะอินทรีย์และอนินทรีย์ (Kelen, 1983)



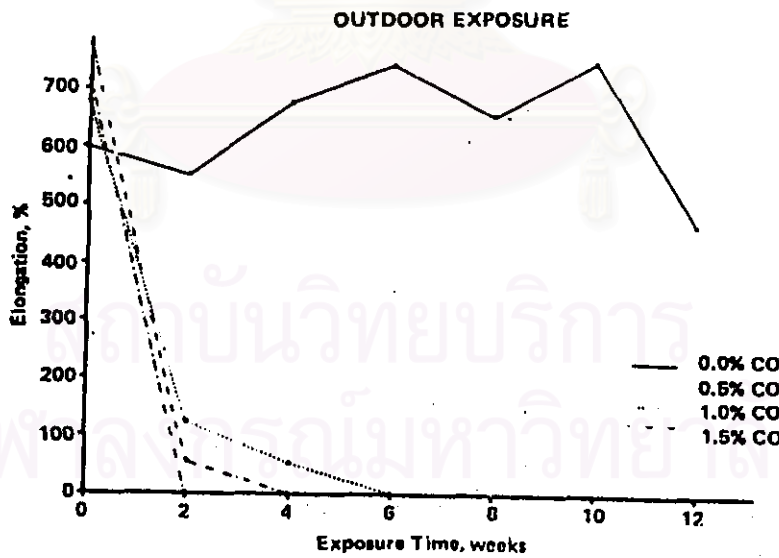
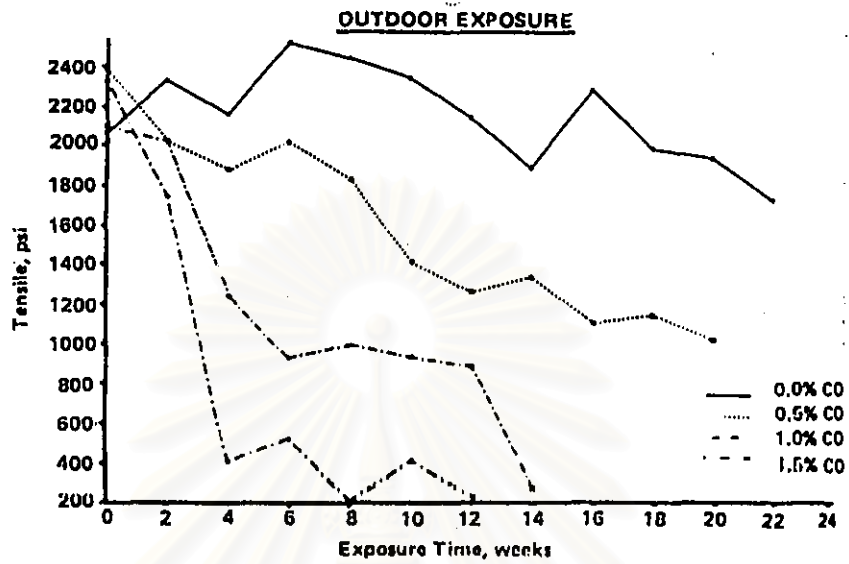
รูปที่ 2.5 กราฟระหว่างค่าคาร์บอนิลอินเดกซ์ (การดูดกลืนแสงอินฟราเรด เนื่องจากหมู่คาร์บอนิล) เทียบกับการดูดกลืนอ้างอิง กับเวลาที่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตของ LDPE  
 Fe (III) AcAc = เฟอร์รัส (III) อะเซทิลอะซิโตน  
 Fe (III) L2 = เฟอร์รัส (III) 2-ไฮดรอกซี-4-เมทิลอะซิโตน  
 (Kelen, 1983)

พอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ที่มีการเร่งการสลายตัวด้วยแสง จะมีสารเร่งการสลายตัวในรูปของ ไครโมฟอร์ ซึ่งอาจจะรวมกับพอลิเมอร์ทางเคมี หรืออาจใส่โมโนเมอร์เข้าไปในสายโซ่โมเลกุล (backbone) พอลิเมอร์ที่สามารถสลายตัวด้วยแสงนั้น เตรียมได้โดย การโคพอลิเมอร์ไรซ์ระหว่าง เอทิลีนกับคาร์บอนมอนอกไซด์ ระหว่างสไตรีนกับฟีนิลไวนิลอีเทอร์ โคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ คาร์บอนิล จะมีปริมาณการแตกออกน้อย ถ้าหมู่คาร์บอนิลอยู่ในสายโซ่โมเลกุล และจะสูงเมื่อ หมู่คาร์บอนิลอยู่ในหมู่ที่ห้อย (pendant group) พอลิเมอร์ที่มีพันธะไม่อิ่มตัวอยู่ในสายโซ่หลัก จะ เกิดการสลายตัวด้วยแสงได้ง่าย (Kelen, 1983)

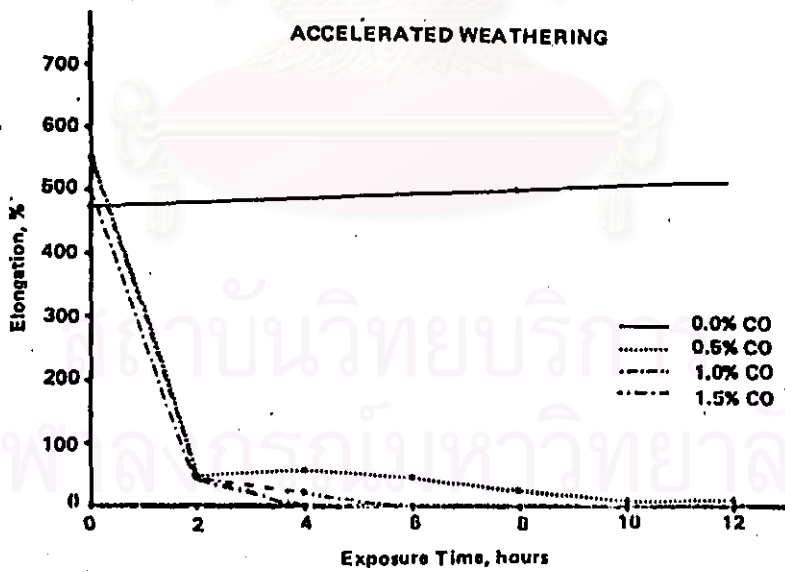
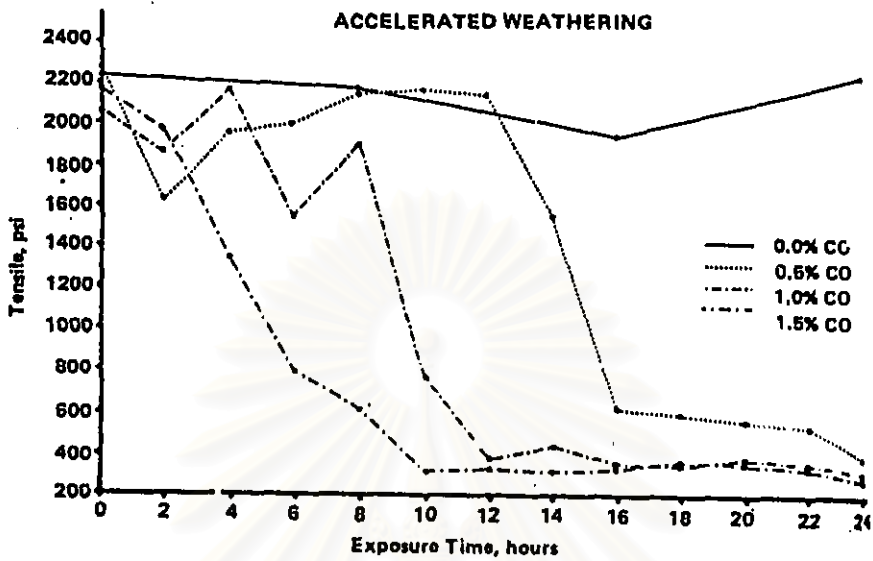
Bremer (1982) ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับ เอทิลีน-คาร์บอนมอนอกไซด์ โคพอลิเมอร์ (E-CO) ซึ่งเป็นพลาสติกที่สามารถสลายตัวได้ด้วยแสง การทดลองนี้มีพอลิเมอร์ 4 ตัวที่แตกต่างกัน โดยเติมคาร์บอนมอนอกไซด์ 0, 0.05, 1.0 และ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของเอทิลีน หลัง จากอัดรีดเป็นแผ่นซีทหนา 17 มิล (4318 ไมครอน) นำไปทดสอบการสลายตัวด้วยแสง โดยการ ฉากแดด และฉายแสงอัลตราไวโอเลตที่มีความเข้มสูงใน Atlas Weather-Ometer จะได้ผลแสดง ดังรูป 2.6 และ 2.7

Bremer ได้สรุปผลการทดลองของเขาไว้ว่า การทำโคพอลิเมอร์ไรซ์ระหว่าง เอทิลีนกับคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยอัตราส่วนต่างๆ จะทำให้พอลิเมอร์ที่ได้เกิดการสลายตัวด้วย แสงได้ง่าย และเมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์คาร์บอนมอนอกไซด์ การสลายตัวจะเกิดเร็วขึ้น แต่พอลิเมอร์ นี้ ถ้าเก็บไว้ในภาวะปกติ จะไม่เกิดการสลายตัว

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tensile Strength และ % Elongation กับเวลาที่ตากแดด ของ เซทิลิน-คาร์บอนมอนอกไซด์ โคพอลิเมอร์ (Bremer, 1982)



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tensile Strength และ % Elongation กับเวลาที่ฉายแสงของ เอทิลีน-คาร์บอนมอนอกไซด์ โคพอลิเมอร์ (Bremer, 1982)

### 2.1.3 การสลายตัวด้วยแสง (photodegradation) และการเกิดออกซิเดชันในกรณีที่มีแสง (photo-oxidation) ของพอลิเอทิลีน

หมู่โครโมฟอร์ที่ไม่อิ่มตัวมีความจำเป็นสำหรับการดูดกลืนแสง เนื่องจาก พอลิเมอร์ที่อิ่มตัว เช่น พวกลโเลฟินส์ ไม่มีหมู่โครโมฟอร์ จะมีความทนทานต่อการสลายตัวด้วยแสง ดังนั้น การสลายตัวของโเลฟินส์เหล่านี้ จะเกี่ยวข้องกับสิ่งเจือปนหรือความผิดปกติทางโครงสร้างของโมเลกุลใหญ่ๆ

ปฏิกิริยาการเชื่อมโยง (crosslinking) และการขาดออกของสายโซ่โมเลกุล (chain scission) จะเกิดขึ้นเมื่อพอลิเอทิลีนได้รับแสง ดังรูป 2.8



รูปที่ 2.8 การเชื่อมขวางและการขาดออกของสายโซ่โมเลกุลของพอลิเอทิลีนเมื่อได้รับแสง (Grassie and Scott, 1983)

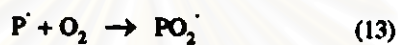
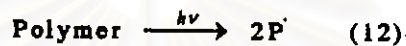
ทั้งแรดิคัล I และ II จะปรากฏอยู่ในพอลิเอทิลีนที่ได้รับแสง แรดิคัล I อาจเกิดขึ้นโดยการถ่ายทอดไฮโดรเจนจากโมเลกุลของพอลิเอทิลีนไปยังแรดิคัลอื่นๆ ที่อยู่ในระบบ

สิ่งสำคัญในการเริ่มต้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิเมอร์ต่างๆ ไป คือ หมู่คาร์บอนิลและหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ หมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นสิ่งเจือปนที่มีในพอลิเมอร์อินทรีย์ทุกชนิด โดยเกิดขึ้นระหว่างพอลิเมอร์ไรเซชันและ/หรือกระบวนการผลิต โดยผ่านกลไกการเกิดออกซิเดชันด้วยตัวเอง (auto-oxidation) ดังแสดงในรูป 2.9 ในขั้นแรกจะเกิดแรดิคัลขนาดใหญ่ (สมการ 12) จากนั้น จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เกิดเปอร์ออกซิแรดิคัล (สมการ 13) เปอร์ออกซิแรดิคัลจะว่องไวต่อปฏิกิริยา และจะรับไฮโดรเจนอะตอม เกิดเป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์และแรดิคัลขนาดใหญ่อื่นๆ (สมการ 14) ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่ได้จะไม่เสถียร และจะสลายตัวเกิดเป็นอัลคอกซิแรดิคัลและไฮดรอกซิแรดิคัล (สมการ 15 และ 16) และปฏิกิริยาการถ่ายโอน

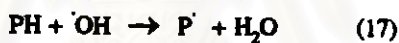
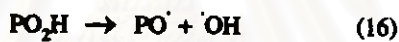
ระหว่างโมเลกุล (chain transfer) จะเกิดต่อไปเรื่อยๆ เป็นผลให้เกิดแควคั้งและกระบวนการออกซิเดชันต่อไปเรื่อยๆ

ไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มต้นด้วยแสงที่สำคัญ เพราะสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว โดยผ่านกระบวนการถ่ายโอนไฮโดรเจนอะตอมระหว่างโมเลกุล (Intermolecular hydrogen atom abstraction) ดังรูปที่ 2.10

*Initiation*



*Chain branching*

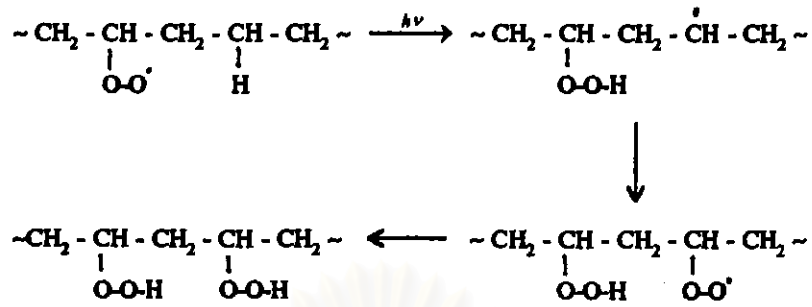


*Termination steps*

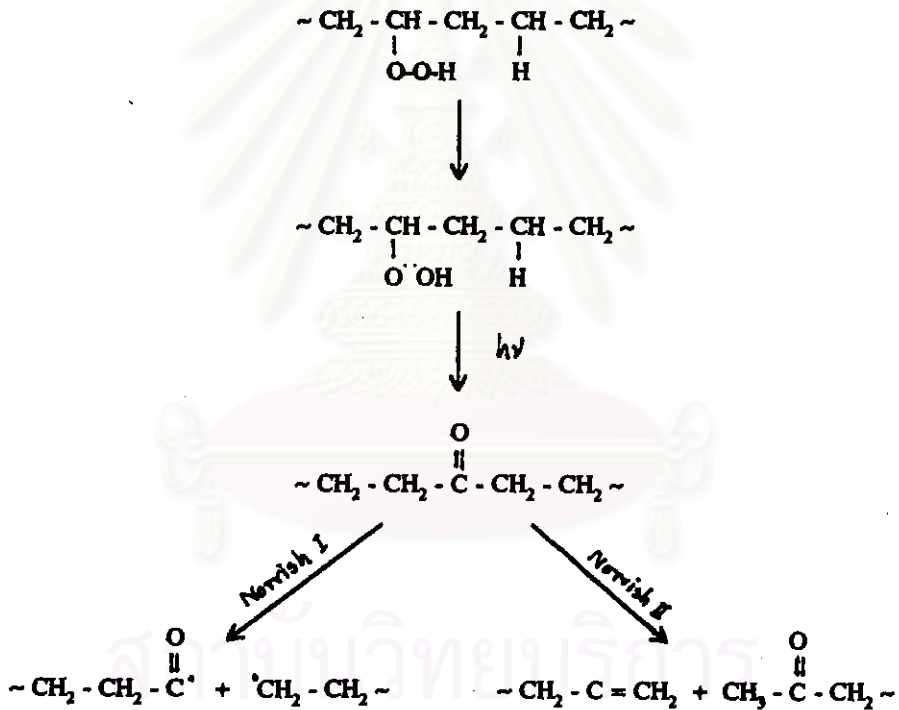


รูปที่ 2.9 กลไกการเกิด auto-oxidation สำหรับพอลิเมอร์ที่มีการเกิดไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และการสลายตัว (Allen, 1994)

จากปฏิกิริยาที่ 2.10 นี้ พบว่า ไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะผลิตอนุมูลโทน โดยผ่านกระบวนการ Norrish Type I และ Norrish Type II ดังรูปที่ 2.11



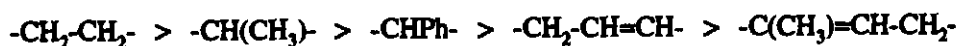
รูปที่ 2.10 กลไกของ Intermolecular hydrogen atom abstraction ในพอลิเอทิลีน  
(Allen, 1994)



รูปที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างการสลายตัวของไฮโดรเปอร์ออกไซด์  
และการเกิดคาร์บอนิตในพอลิเอทิลีน (Allen, 1994)

โครงสร้างของพอลิเมอร์ เป็นปัจจัยที่สำคัญต่อความเสถียรในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในกรณีที่มีแสง กล่าวคือ ตำแหน่งของไฮโดรเจนอะตอมมีผลต่อความยากง่ายในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้เป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ดังเช่น อัตราการเกิดออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนพอลิเมอร์จะลดลงตามลำดับต่อไปนี้



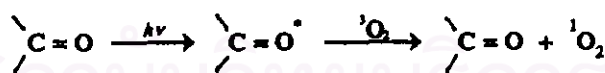


และจะมีผลต่ออัตราการเกิดออกซิเดชันในกรณีที่มีแสง (Allen, 1994)

เมื่อมีหมู่คาร์บอนิลในสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ จะเกิดปฏิกิริยาเคมีในกรณีที่มีแสง ได้ 2 แบบ ดังรูป 2.11 แบบแรก คือ กระบวนการ Norrish Type I จะได้ฟรีแรดิคัล ปฏิกิริยานี้ จะทำให้เกิดการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์อย่างรวดเร็ว

แบบที่ 2 คือ กระบวนการ Norrish Type II ซึ่งจะเกิดขึ้นในกรณีที่มีคีโตนที่มี ไฮโดรเจน 1 อะตอมเกาะอยู่ที่ตำแหน่ง แกมมา-คาร์บอนอะตอมของหมู่คาร์บอนิล ปฏิกิริยาจะ เกิดผ่านวงอินเทอร์มิเดียตที่มีสมาชิก 6 ตัว เกิดการถ่ายโอนไฮโดรเจนอะตอมที่อยู่ภายในโมเลกุล (Intramolecular hydrogen atom abstraction) ได้ โอลิฟินิก และคีโตนิก อย่างละ 1 หมู่ใน พอลิเมอร์

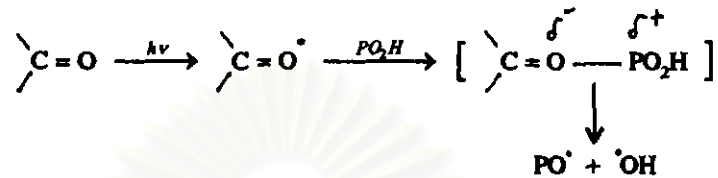
หมู่คาร์บอนิลที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง (photoexcited triplet carbonyl group) จะถ่ายโอน พลังงานให้โมเลกุลของออกซิเจนที่สถานะพื้น ( $^3\text{O}_2$ ) ทำให้เกิดเป็นออกซิเจนในสถานะกระตุ้น (excited singlet oxygen:  $^1\text{O}_2$ ) จากนั้น  $^1\text{O}_2$  อาจทำปฏิกิริยากับส่วนที่ไม่อิ่มตัวในพอลิเมอร์ เช่น หมู่ไวเนลที่ได้จากกระบวนการ Norrish Type II เพื่อให้เกิดเป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ดังรูป 2.12



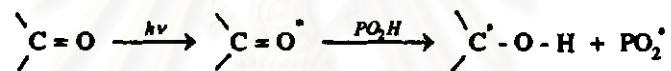
รูปที่ 2.12 การเกิด  $^1\text{O}_2$  โดยคีโตนที่ถูกกระตุ้น (Peter Pappas, 1978)

มีผู้ทำการทดลองหลายท่านได้กล่าวไว้ว่า หมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะไม่มีประสิทธิภาพ ถ้าไม่มีหมู่คีโตนิก และมีทฤษฎีได้เสนอไว้ว่า พลังงานแสงที่ถูกดูดกลืนโดยหมู่คาร์บอนิล สามารถถ่ายเทออกไปที่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ในขณะที่มีกลุ่มที่ทำการศึกษามาก่อนเชื่อว่า หมู่คาร์บอนิลและไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จะทำให้เกิดสารเชิงซ้อนที่ถูกกระตุ้น (exciplex) ดังแสดงใน

รูป 2.13 ซึ่งต่อมาจะแตกออกเป็นสารที่มีประสิทธิภาพกว่า บางกลุ่มได้แสดงให้เห็นว่า อะลิฟาติก คีโตนที่ถูกกระตุ้นด้วยแสง (photoexcited aliphatic ketone) อาจดึงไฮโดรเจนอะตอมจากไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และเกิดเป็นเปอร์ออกซิเรดิคัล ดังรูป 2.14



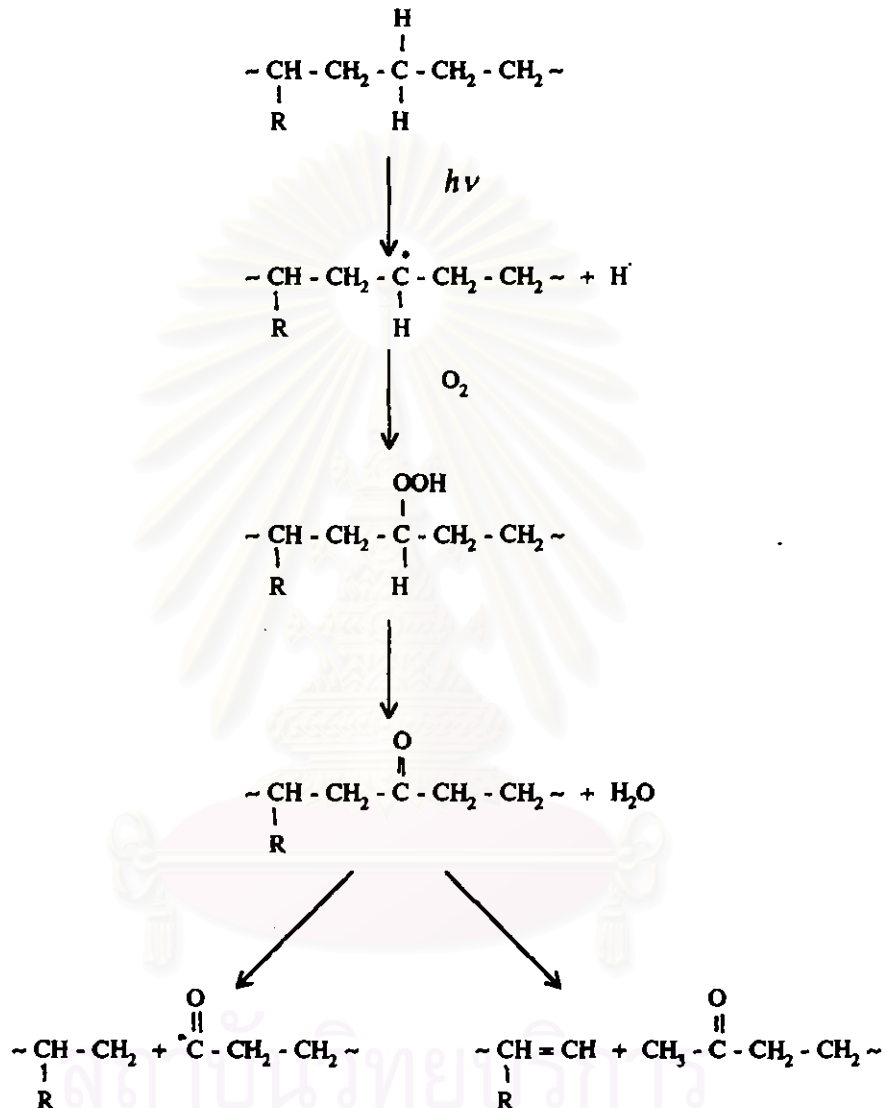
รูปที่ 2.13 การสลายตัวของไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่มีหมู่คาร์บอนิลเป็น sensitizer โดยเกิดเป็น exciplex



รูปที่ 2.14 การสลายตัวของไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่มีหมู่คาร์บอนิลเป็น sensitizer โดยเกิด hydrogen atom abstraction

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดออกซิเดชันในกรณีที่มีแสง ได้แก่ โครงสร้างของพอลิเมอร์ และความหนาของฟิล์มพอลิเมอร์ โดยทั่วไปแล้วพอลิเมอร์ที่เป็นผลึก จะเสถียรกว่าพอลิเมอร์อสัณฐาน ดังนั้น พอลิเมอร์ที่เป็นอสัณฐานมักเกิดการแตกออกได้ง่ายกว่าพอลิเมอร์ที่เป็นผลึก ฟิล์มที่บาง จะเกิดออกซิเดชันในกรณีที่มีแสงได้เร็วกว่าฟิล์มที่หนา เนื่องจากออกซิเจนจะแพร่ผ่านเข้าไปในฟิล์มที่บางได้ดีกว่า การแพร่ของออกซิเจนเป็นควมควบคุมการเกิดการเกิดออกซิเดชันในกรณีที่มีแสงของพอลิเมอร์ ดังนั้นการเกิดออกซิเดชันจะเกิดไวกว่า กับพื้นผิว

ปฏิกิริยาการสลายตัวของฟิล์มพอลิเอทิลีน ในกรณีที่มีเฉพาะออกซิเจนและแสง จะเป็นดังรูป 2.1



รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาการสลายตัวของฟิล์มพอลิเอทิลีนที่มีเฉพาะออกซิเจนและแสง

#### 2.1.4 ปัจจัยของมลพิษอากาศที่มีผลต่อการสลายตัวของพอลิเมอร์

##### 2.1.4.1 แสง

แสงในธรรมชาติ ประกอบด้วย แสงอัลตราไวโอเลต (UV) แสงช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) และแสงอินฟราเรด (IR) แสง อัลตราไวโอเลต จะเป็นปัจจัยสำคัญที่สุด ในการ

สลายตัวของพอลิเมอร์ แม้ว่า เมื่อแสง อัลตราไวโอเลต รวมกับแสง IR จะมีประสิทธิภาพในการสลายตัวมากกว่า

ช่วงความยาวคลื่นของแสงที่มาถึงผิวโลก ซึ่งทำให้เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์ ส่วนใหญ่อยู่ในช่วงแสง อัลตราไวโอเลต 300-400 นาโนเมตร และเป็นเพียง 5% ของแสงทั้งหมดที่ตกมาถึงพื้นโลก พลังงานแสงขึ้นกับความยาวคลื่น เช่น ที่ประมาณ 350 นาโนเมตร จะมีพลังงานในการสลายพันธะ 82 กิโลแคลอรี/โมล ซึ่งจะเพียงพอที่จะทำให้พันธะหลาย ๆ พันธะในพอลิเมอร์แตกออก เพราะว่าพลังงานที่ใช้ ในการทำให้พันธะระหว่างอะตอมแตกออก ขึ้นกับการศึกษาโมเลกุลเล็ก ๆ อยู่ในช่วง 50-100 กิโลแคลอรี/โมล

เมื่อโมเลกุลดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลต จะอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้น ในบางครั้งโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นจะเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาเคมี ในกรณีที่มีแสง (photochemical reaction) ซึ่งอาจเกิดปฏิกิริยาค้ำตัวเอง หรือเกิดโดยโมเลกุลข้างเคียง

ความถี่ของพลังงานแสงอัลตราไวโอเลตที่ถูกดูดกลืน ขึ้นกับโครงสร้างทางเคมีของหมู่ที่ได้รับแสง ดังแสดงในตาราง 2.1

ผลกระทบรวมของแสง อัลตราไวโอเลต กับน้ำ หรือความร้อน (แสง IR) ทำให้เกิดการสลายตัวได้มากกว่าแสงอัลตราไวโอเลตเพียงตัวเดียว เพราะว่า การเพิ่มปัจจัยให้กับพอลิเมอร์ จะทำให้การดูดกลืนแสงอัลตราไวโอเลตเกิดการเปลี่ยนแปลง ให้เป็นช่วงความยาวคลื่นที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางเคมีด้วยแสง (photochemical degradation) ได้

#### 2.1.4.2 อุณหภูมิ

อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างกลางวันที่ย้อน และกลางคืนที่เย็น จะมีผลกระทบที่รุนแรง ทำให้เกิดรอยร้าวที่ผิว เนื่องจากการขยายตัว และหดตัวที่มากเกินไป เช่น อุณหภูมิเพิ่ม 10 องศาเซลเซียส จะทำให้พอลิเมอร์สลายตัวเร็วขึ้น 2 เท่า

### 2.1.4.3 ออกซิเจน

ออกซิเจนที่อยู่ในอากาศ แม้ว่าจะมีน้อยมาก แต่ก็มีผลอย่างยิ่งต่อการสลายตัวของพอลิเมอร์ ปฏิกิริยาที่มีเฉพาะพอลิเมอร์ และออกซิเจน มักจะเกิดช้ามาก ใช้เวลาเป็นเดือนหรือเป็นปี แต่การสลายตัวจะเกิดได้อย่างรวดเร็ว เมื่อมีปัจจัยรวมกันระหว่างแสงอัลตราไวโอเลต ออกซิเจน ความชื้น และอื่นๆ

### 2.1.4.4 น้ำ

ผลจากน้ำ (ฝน น้ำค้าง) จะซับซ้อน และขึ้นกับธรรมชาติของโครงสร้างของพอลิเมอร์ น้ำอาจจะชะล้างผลิตภัณฑ์ที่แตกสลายออกไป ซึ่งจะเป็นการเร่งการสลายตัว หรืออาจจะชะล้างส่วนผสมของสารประกอบออกไป เช่น พลาสติกไซเบอร์ สารทำให้เสถียร สารเติมแต่งที่ดับไฟได้ และสารอื่นๆ โดยเฉพาะจะเกิดได้น้อยมาก ในกรณีของฟิล์มบางที่มีสารทำให้เสถียร และสารป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่ละลายน้ำได้น้อย

พอลิเมอร์ที่มีหมู่เคมีที่สามารถไฮโดรไลซ์ได้ เช่น เอไมด์ เอสเทอร์ อะเซตต์ หรือพอลิเมอร์ที่เกิดหมู่ที่สามารถไฮโดรไลซ์ได้ จะเกิดการแตกตัวโดยน้ำ

### 2.1.4.5 สิ่งมีชีวิตเล็ก ๆ

รา และสิ่งมีชีวิตเล็ก ๆ ก็มีผลต่อการสลายตัวของพอลิเมอร์เช่นกัน และอาจทำให้เกิดการสลายตัวอย่างรุนแรงได้ ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับวัสดุที่ฝังไว้ใต้ดิน หรือทิ้งไว้ใต้น้ำ

### 2.1.4.6 ฝุ่น แก๊สในบรรยากาศ ออม และอื่น ๆ

แก๊สจากโรงงาน ฝุ่น ไอเค็มจากทะเล และอื่น ๆ มีส่วนทำให้พอลิเมอร์เกิดการกัดกร่อนและแตกสลายได้

ปัจจัยของส่วนประกอบต่างๆ ของลมที่อากาศ ซึ่งผลรวมของปัจจัยทั้งหมด มีผลต่อพลาสติกที่จะนำมาใช้งาน โดยทั่วไปแล้วแสงอัลตราไวโอเลต และออกซิเจน เป็นตัวการสำคัญ

ที่ทำให้พอลิเมอร์เกิดการแตกสลาย อย่างไรก็ตาม อัตราการแตกสลายของพอลิเมอร์ขึ้นกับลมฟ้าอากาศ คุณภาพของวัสดุที่ใช้ และวิธีการผลิต (Wiechers, 1970)

### 2.1.5 การประเมินความสามารถในด้านความต้านทานต่อลมฟ้าอากาศของพอลิเมอร์

การประเมินความสามารถในด้านความต้านทานต่อลมฟ้าอากาศของพอลิเมอร์ เราจะใช้วิธีการตากแดดในภาวะปกติ และวิธีการเร่งโดยการฉายแสง วิธีแรกจะให้ผลที่ชัดเจนกว่า แต่ไม่สามารถนำเวลานั้นมาใช้ได้อีก เพราะอากาศจะเปลี่ยนแปลงไปตามกาลเวลา และที่ตั้ง รวมทั้งฝุ่น หมอก ครัน และความชื้นของไอโซนที่มีอยู่ในบรรยากาศชั้นบน ทั้งหมดนี้จะมีผลกระทบต่อปริมาณแสงอาทิตย์ที่มาถึงผิวโลก

การทดสอบในภาวะที่เร่งการฉายแสง ได้มีการนำมาใช้กันมาก ทั้งการศึกษาเกี่ยวกับกลไกและงานด้านการกำหนดสูตร โดยได้มีการสร้างแหล่งกำเนิดแสงเทียม ที่มีพลังงานใกล้เคียงกับแสงธรรมชาติ ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง Xenon-arc ซึ่งมีพลังงานใกล้เคียงกับสเปกตรัมแสงอาทิตย์ในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต นอกจากนี้ ยังมีแหล่งกำเนิดแสงอัลตราไวโอเล็ตอื่นๆ ได้แก่ คาร์บอน-อาร์ค (Carbon-arc) ตะเกียงฟลูออเรสเซนต์ (Fluorescence Lamp) และเมอร์คิวรี-อาร์ค (Mercury-arc) เป็นต้น

การฉายแสงด้วยแหล่งกำเนิดแสงเหล่านี้ มักจะฉายแสงเป็นระยะๆ เพื่อเร่งภาวะให้เหมือนจริงทั้งที่เป็นกลางวันและกลางคืน และบางครั้งมีการฉีดพ่นน้ำเป็นหยดๆ เพื่อแทนน้ำฝน ที่มีผลต่อการล้างสารเคมีค้างออก

ความต้านทานต่อลมฟ้าอากาศสามารถทดสอบได้ โดยวิธีการวิเคราะห์ทางเคมี เช่น อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared spectroscopy) ใช้วัดการเพิ่มขึ้นของหมู่คาร์บอนิล วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี (Visible spectroscopy) ใช้วัดดัชนีความเหลือง (ช่วงความยาวคลื่น 570-590 นาโนเมตร)

สมบัติเชิงกลที่ลดลง ทดสอบได้โดยการวัดความทนทานต่อการแตกหัก (fracture resistance) โดยวิธีเพนดูลัม อิมแพค (pendulum impact) หรือการวัดความแข็งแรงด้านการหักงอด้วยความเร็วช้าๆ และการทดสอบนี้เป็นการทำเพื่อให้แน่ใจว่าผิวชิ้นงานได้รับแรงดึง ซึ่งสอดคล้อง

คล้ายกับวิธีทำงานที่ต้องสัมผัสกับลมฟ้าอากาศ โดยทั่วไป การทดสอบนี้จะสำคัญมากกว่าการทดสอบแบบไม่ทำลายชิ้นงาน (non-destructive tests) เช่น การวัดคอมูลติส เพราะว่ามี การเปลี่ยนแปลงทางเคมี และเกิดการแตกหักที่ละเอียด ซึ่งมักจะมองไม่เห็นด้วยตาเปล่า

## 2.2 พอลิเอทิลีน

พอลิเอทิลีนเป็นพลาสติกสังเคราะห์ประเภทเทอร์โมพลาสติก ที่มีด้วยโครงสร้างโมเลกุลอย่างง่าย ๆ สูตรโมเลกุล คือ  $(CH_2)_n$  เป็นพลาสติกที่มีการใช้งานมากที่สุด คือ ประมาณ 32% ของพลาสติกทั้งหมด เพราะมีราคาถูกและมีสมบัติทางกายภาพที่เด่นชัด

พอลิเอทิลีนมีสมบัติเด่นมาก ทำให้มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง ดังนี้

1. พอลิเอทิลีนมีความยืดหยุ่น ดังนั้นจึงไม่ต้องการพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ซึ่งจากสมบัตินี้ ทำให้เหมาะที่จะนำไปใช้งานเป็นขวดแช่เย็น ฟิล์ม และแผ่นซีท (sheet)
2. พอลิเอทิลีนมีความทนทานดีต่อกรด ค้าง และเกลือ (ยกเว้นพวกสารออกซิไดซ์ที่แรงมาก) จึงใช้เป็นภาชนะบรรจุสารทำความสะอาดภายในบ้าน
3. พอลิเอทิลีนมีความทนทานดีต่อไอน้ำ ทำให้เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี และใช้งานในการทำสายไฟฟ้า
4. กระบวนการผลิตพอลิเอทิลีนทำได้ง่าย

### 2.2.1 พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE)

LDPE เป็นพอลิเอทิลีนชนิดแรกที่ถูกผลิตขึ้นในทางการค้า เป็นพอลิเอทิลีนที่มีความหนาแน่นต่ำ เนื่องจากโครงสร้างที่มีกิ่งก้านมาก ทำให้โมเลกุลเรียงตัวกันอย่างหลวมๆ และไม่ระเบียบ พอลิเอทิลีนที่ได้จึงมีความหนาแน่นต่ำ



โครงสร้างโมเลกุลของ LDPE มีผลต่อสมบัติต่างๆ นอกเหนือจากความหนาแน่น สมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่ง คือ ความเป็นผลึก การมีกิ่งก้านสาขาจะทำให้การเรียงตัวเป็นระเบียบ ถดถอย และเป็นการลดความเป็นผลึกลงด้วย ความเป็นผลึกของ LDPE อยู่ในช่วง 55-70% (เปรียบเทียบกับ HDPE เท่ากับ 70-95%) สมบัติสำคัญที่มีผลต่อกิ่งก้านสาขา คือ ความอ่อนตัว (softening)

LDPE ที่ได้ มีความเหนียวพอสมควรไม่มากนัก ค่อนข้างใส และมีผิวหน้ามันคล้ายขี้ผึ้ง หรือเทียนไข ซึ่งจะถูกเป่ารีดให้เป็นฟิล์มทอ หรือถูกรีดผ่านช่องของหัวคาส และกระบวนการรีด ผ่านลูกกลิ้งหล่อเย็น จะได้ฟิล์มใสขึ้น ฟิล์มที่เป่าจะทำให้มีความใสมากได้โดยการปรับปรุงการ หล่อเย็น จะได้ฟิล์ม LDPE ที่มีสมบัติที่ดี คือ ความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการเผาไหม้ ความทนต่อแรงกระแทก และความต้านทานต่อการฉีกขาด นอกจากนี้ LDPE ยังป้องกันการ ซึมผ่านของน้ำและไอน้ำได้ดี แต่ความต้านทานต่อการกรด ค้าง และสารละลายอินทรีย์ไม่ดีมาก และไม่ทนสารพวกไฮโดรคาร์บอน ฮาโลเจนเตตระไฮโดรคาร์บอน น้ำมัน และไขมัน ดังนั้น จึง ใช้ LDPE ในงานพวกบรรจุภัณฑ์ ก่อสร้างและการเกษตร

### 2.2.2 ทอฉือที่อินความหนาแน่นสูง (HDPE)

เป็นพลาสติกที่มีการใช้งานกันมานานแล้ว แต่ใช้ภายหลัง LDPE การสังเคราะห์ HDPE ต่างจาก LDPE กล่าวคือใช้กระบวนการผลิตที่ความดันต่ำกว่ามาก และอุณหภูมิต่ำกว่าด้วย

HDPE ผลิตได้จากกระบวนการความดันต่ำ ได้โครงสร้างเป็นเส้นตรงและจัดตัวกัน แน่นแทบไม่มีกิ่งก้านสาขาแยกออกจากสายโซ่หลัก หรืออาจมีบ้างประปราย ทำให้โมเลกุลมีการ จัดเรียงตัวได้เป็นระเบียบมากกว่า LDPE จึงมีความหนาแน่นสูงกว่า LDPE เมื่อความหนาแน่น เพิ่มขึ้นจะช่วยเพิ่มความแข็งแรง ความแข็ง ความเหนียวหรือความทนแรงดึง ความคงทนต่อความร้อนและสารเคมี รวมทั้งจุลหอยเห็ดก็เพิ่มขึ้นด้วย แต่ความทนต่อแรงกระแทก การยอมให้ ก๊าซและไอน้ำซึมผ่าน ความต้านทานต่อการแตกหัก และสัมประสิทธิ์ของความเสียดทานจะลด ลง และดัชนีการไหลจะมีประสิทธิภาพต่ำลง

HDPE จะถูกเป่ารีดหรือรีดผ่านช่องหัวคาส (โดยการหล่อด้วยลูกกลิ้งหล่อเย็นหรือทำให้ เย็นด้วยน้ำ) ฟิล์มที่เป่าได้จะค่อนข้างเหมือนนม แต่โปร่งแสง HDPE มีจุลหอยเห็ดประมาณ

135 องศาเซลเซียส และจุดอ่อนตัวประมาณ 121 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่า LDPE ดังนั้นจึงสามารถนำไปใช้ฆ่าเชื้อโรคด้วยไอน้ำได้

ความทนแรงดึงสูงกว่า LDPE แต่ความทนต่อแรงกระแทก และความทนต่อการฉีกขาดต่ำกว่าโมเลกุลของ HDPE มีแนวโน้มที่จะจัดตัวเองให้อยู่ในทิศทางของการไหล และความทนต่อการฉีกขาดของฟิล์มตามแนวเครื่อง (machine direction : MD) ต่ำกว่าตามแนวขวางเครื่อง (transverse direction : TD) มาก HDPE มีความทนต่อสารเคมี น้ำมัน และจารบี ได้ดีกว่า LDPE รวมทั้งมีความทนทานต่อการแตกหัก เนื่องจากแรงภายนอก ดังนั้นจึงใช้ HDPE เป็นภาชนะบรรจุ น้ำมัน แก๊สที่ใช้งานภายนอก ของเด็กเล่น กระเป๋าเดินทาง ท่อน้ำและรางน้ำ เป็นต้น

### 2.2.3 พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE)

นอกจาก LDPE และ HDPE แล้ว ยังมีพอลิเอทิลีนอีกประเภทหนึ่งซึ่งมีความสำคัญ และถูกนำมาใช้งานมากเหมือนกัน ได้แก่ LLDPE

LLDPE เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างเอทิลีนกับโคพอลิเมอร์ประเภทแอลฟาโอเลฟินส์ (alpha olefins,  $\alpha$ -olefins) อุดมภูมิและความดันที่ใช้ต่ำกว่ากระบวนการผลิต LDPE

LLDPE มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ยาวที่มีกิ่งสั้นๆ มากมายแยกออกมาตลอดความยาวของโมเลกุล แต่จะไม่มีกิ่งก้านสาขาเรียงเหมือน LDPE ปริมาณของกิ่งที่แยกออกมาจะมีผลต่อความหนาแน่น LLDPE จึงเป็นพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำที่มีคุณภาพสูง ลักษณะเด่นของ LLDPE คือ ความเหนียว ความต้านทานแรงเฉาะทะลุ ความทนทานต่อการฉีกขาด (Dick, 1987) ความแข็งแรงของรอยตะเข็บในการเชื่อมด้วยความร้อนสูง ความใสและสามารถเป่าเป็นฟิล์มได้ บางมาก แต่มีข้อเสีย คือ LLDPE มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลแคบ มีความหนืดสูง ทำให้กระบวนการขึ้นรูปทำได้ยากกว่า LDPE เนื่องจากโครงสร้างที่มีกิ่งสั้นๆ มากมาย เมื่อมีแรงเฉือน (shear) มากจะทำให้อาการไหลเป็นไปได้ยาก แต่จะไหลได้ง่ายภายใต้ภาวะการยืด (extension) ดังนั้น จากสมบัตินี้ LLDPE จึงเหมาะที่จะขึ้นรูปแบบรีด (extrusion moulding) หรือแบบฉีด (injection moulding)

## 2.8 กระบวนการการผสม

การผสมเป็นกระบวนการที่สำคัญกระบวนการหนึ่ง ไม่ว่าจะเป็นการผสมระหว่างพอลิเมอร์ด้วยกัน หรือการผสมระหว่างพอลิเมอร์ กับสารเติมแต่งหรือสี สิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงคือ การกระจายตัวของสารเติมแต่ง ภายในแมทริกซ์ของพอลิเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 หลังจากผสม เม็ดพอลิเมอร์ที่ได้ควรมีองค์ประกอบแบบเดียวกัน เครื่องจักรที่ใช้สำหรับการผสมพอลิเมอร์ มีอยู่หลายชนิดด้วยกัน ได้แก่ เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single-screw extruder) และเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-screw extruder) ก่อนที่จะผสมโดยเครื่องอัดรีดดังกล่าวข้างต้นของผสมควรผ่านการคลุกเคล้าให้ดีก่อน เพื่อให้ของผสมมีการกระจายอย่างทั่วถึง

การผสมแต่ละแบบจะแตกต่างกันออกไป ขึ้นอยู่กับ กระบวนการเลือกใช้วัสดุและภาวะในการขึ้นรูป ซึ่งการผสมที่กล่าวถึงมี 2 แบบ คือ การผสมภายนอก (blending หรือ distributive mixing) และการผสมภายใน (compounding หรือ dispersive mixing)

### 1. การผสมภายนอก (blending หรือ distributive mixing)

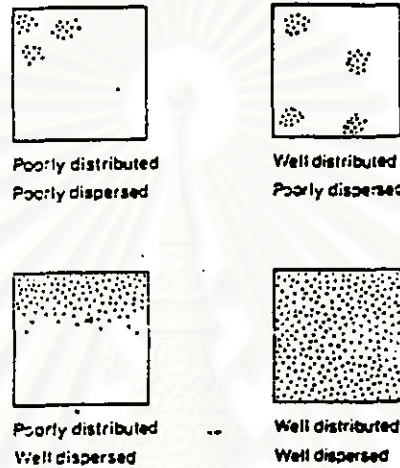
เป็นการผสมและคนส่วนประกอบเข้ากัน โดยการนำเม็ดพอลิเมอร์มาบดแล้วผสมสารเติมลงไป ไม่ต้องหลอมพอลิเมอร์ที่ผสม ซึ่งเป็นวิธีการผสมของแข็งเข้าด้วยกัน เช่น ผงพอลิโพรพิลีน ผงสี สารแอนติออกซิแดนท์ เมื่อผสมผงเหล่านี้แล้ว ผลที่ได้คือ ผงแต่ละชนิดเหล่านี้สามารถแยกออกมาได้ เมื่อดูจากแว่นขยาย จะเห็นอนุภาคของผงแต่ละชนิด ถ้าเป็นสารตัวอย่างขนาดใหญ่และมีปริมาณมาก จะเห็นได้ชัดเจนตามอัตราส่วนที่เดิม ส่วนถ้าเป็นของเหลวซึ่งเดิมในอัตราส่วนต่ำๆ มักจะถูกดูดซึมโดยสารพวกของแข็ง

### 2. การผสมภายใน (compounding หรือ dispersive mixing)

เป็นการกระจายตัวของสารเติมแต่งในแมทริกซ์ของพอลิเมอร์ ซึ่ง

- 1) ส่วนประกอบมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ
- 2) มีแรงเฉือนสูงพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง
- 3) ในระหว่างการผสม พอลิเมอร์จะอยู่ในภาวะที่หลอม

ของผสมที่ได้จะเป็นเมล็ด ซึ่งถ้ามีการผสมที่ดี จะได้แต่ละเมล็ดมีส่วนประกอบที่เหมือนกัน ซึ่งในทางปฏิบัติอาจจะเป็นไปได้ยาก คือ ต้องผสมในสัดส่วน 1 ใน 1000 ส่วน อย่างไรก็ตาม จุดประสงค์หลักของการผสมก็คือ ของผสมที่ได้มีการจัดตัวและการกระจายตัวที่ดี (Morton-Jones, 1989)



รูปที่ 2.16 ลักษณะการกระจายตัวของของผสม (Morton-Jones, 1989)

**เทคนิคการผสมเทอร์โมพลาสติก**

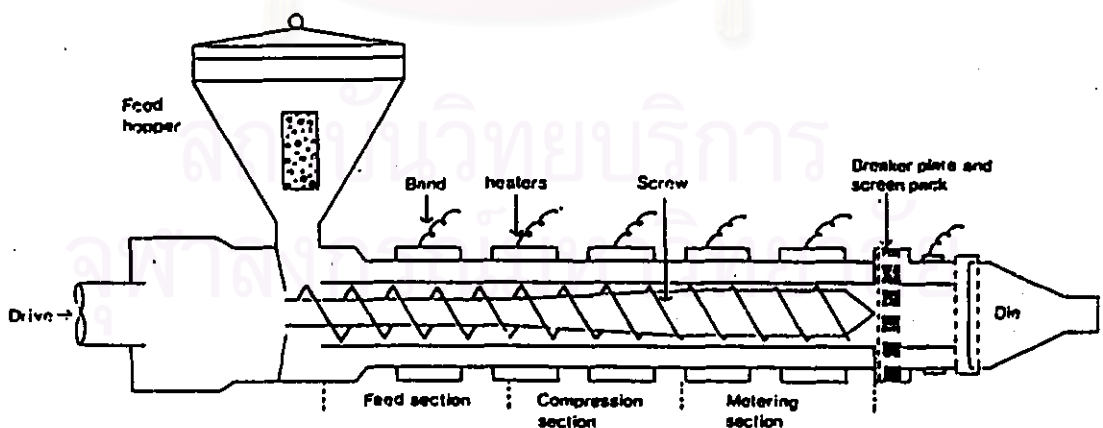
สำหรับพอลิเมอร์พวกเทอร์โมพลาสติก เกรดสำหรับขึ้นรูป และสำหรับการอัดรีด ก่อนข้างจะแตกต่างกัน ดังนั้นผู้ประกอบการต้องเลือกเกรดของพอลิเมอร์ให้เหมาะกับจุดประสงค์การใช้งาน และง่ายต่อการผลิต

พอลิเมอร์จำเป็นต้องเติมสารเพื่อป้องกันการสลายตัว เช่น สารป้องกันการเกิดออกซิเดชัน สารที่ทำให้เสถียรต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต สารให้สี สารหล่อลื่น แต่จะต้องการในปริมาณที่น้อยมาก เมื่อเทียบกับปริมาณที่ต้องเติมในยาง ในโรงงานที่ขึ้นรูปโดยการฉีด การอัดรีด การเป่า โดยทั่วไปจะไม่มีสิ่งอำนวยความสะดวก และผู้เชี่ยวชาญทางด้านการผสม การผลิต และการจัดหาพอลิเมอร์ที่มีสารเติมแต่งที่เหมาะสม จึงเป็นความรับผิดชอบของผู้ผลิตพอลิเมอร์ ซึ่งจะมีบริษัทที่ทำการผสมโดยเฉพาะ

ผู้ใช้อีกเลือกใช้พอลิเมอร์เกรดที่เป็นเม็ด ที่นำไปใช้ได้ง่ายและเหมาะกับกรวยเติม (feed hopper) ของเครื่องอัดรีดและเครื่องฉีด ซึ่งวิธีที่ง่ายที่สุด คือ ใช้เครื่องอัดรีด (extruder) เป็นเครื่องผสม (mixer) เครื่องอัดรีดจะมีการดำเนินของผสมด้วยตัวเองจากเครื่องผสมชนิดเฮนเชล (Henschel-type) ที่มีความเร็วรอบสูง ก่อนที่จะกล่าวถึงเครื่องอัดรีดเพื่อการผสม สิ่งสำคัญที่ต้องเข้าใจ คือ การทำงานของเครื่องอัดรีด ซึ่งโดยทั่วไป เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single-screw extruder) จะเป็นเครื่องผสมที่ไม่เหมาะสมนัก และต้องมีการปรับปรุงและพัฒนาประสิทธิภาพอีกมาก ซึ่งในปัจจุบัน เรานิยมใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-screw extruder) เป็นเครื่องผสม

### 1. เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single-screw extruder)

เครื่องอัดรีดส่วนใหญ่ ใช้ในงานอัดรีดทอ (profile extrusion) และงานที่มีการอัดรีดเป็นขั้นตอนแรก เช่น งานขึ้นรูปโดยการเป่า (blow moulding) และการผลิตฟิล์มเป่า กระบวนการนี้มีข้อแตกต่างจากกระบวนการอื่นๆ คือ เป็นกระบวนการที่ผลิตอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่กระบวนการอื่นๆ เริ่มต้นและสิ้นสุดในแม่พิมพ์ (mould) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากวิธีนี้ ได้แก่ ฟิล์ม แผ่นรีทอแบบแห้งและแบบกลาง เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว แสดงดังรูป 2.17



รูปที่ 2.17 เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (Morton-Jones, 1989)

## หลักการทำงาน

เม็ดพอลิเมอร์ถูกป้อนเข้าไปเก็บไว้ในกรวยเติม และไหลลงสู่กรวยตกร จากนั้นจะถูกให้ความร้อนด้วยแผ่นให้ความร้อนไฟฟ้าเมื่อตกรหมุน เม็ดพอลิเมอร์จะถูกถ่าเลียงไปข้างหน้า ดังรูป 2.14 ส่วนที่หลอมก่อนจะถูกถ่าเลียงไปข้างหน้าก่อน ส่วนที่เหลือจะถูกถ่าเลียงไป ในขณะที่เคลื่อนที่พลาสติกหลอมและหมุนเวียนไปตามเกลียวตกร จากส่วนป้อนเม็ด (feed section) เข้าสู่ส่วนอัด (compression section) และส่วนหลอม (metering section) ตามลำดับ จากนั้นพอลิเมอร์จะถูกหลอมให้เป็นเนื้อเดียวกันก่อนที่จะส่งไปยังหัวคาย หัวคายจะเป็นตัวกำหนดรูปร่างของผลิตภัณฑ์ คือ ถ้าหัวคายเปิดเป็นรูปกลม (round) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแท่ง (rod) หรือท่อกลวง ถ้าหัวคายเป็นแบบร่อง (slit) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแผ่น แต่ขนาดของผลิตภัณฑ์จะถูกกำหนดโดยขนาดการเปิดของหัวคาย

หลังจากผลิตภัณฑ์ถูกอัดรีดออกมาทางหัวคาย จะถูกทำให้เย็นลงและแข็งตัวด้วยวิธีต่างกันตามแต่ละชนิดของผลิตภัณฑ์ คือ ถ้าผลิตภัณฑ์เป็นแท่งหรือท่อกลวง จะถูกทำให้เย็นโดยผ่านลงไปใต้น้ำ ซึ่งจะควบคุมขนาดและรูปร่างของผลิตภัณฑ์ให้คงที่ ในขณะที่ถ้าผลิตภัณฑ์เป็นฟิล์มหรือแผ่น จะถูกดึงไปตามลูกกึ่ง ซึ่งมีน้ำเย็นหล่อลูกกึ่ง ความเร็วหมุนของลูกกึ่งจะเป็นตัวกำหนดลักษณะผิวหน้าของผลิตภัณฑ์

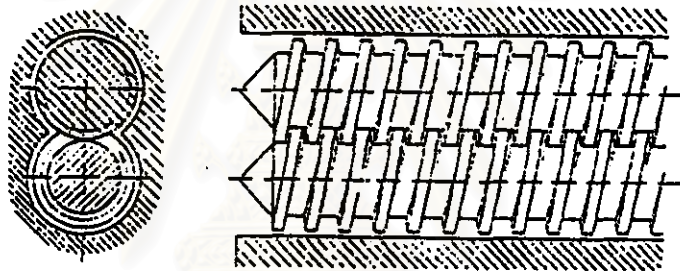
## 2. การผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบตกรคู่ (twin-screw extruder)

เครื่องอัดรีดแบบตกรคู่ แบ่งเป็นชนิดตกรหมุนทางเดียวกัน (co-rotating type) และชนิดตกรหมุนสวนทางกัน (counter-rotating type) ความแตกต่างของทั้งสองชนิด คือ การหมุนของทั้งสองตกรในทิศทางเดียวกัน หรือตรงข้ามกัน ตกรคู่จะทำหน้าที่ถ่าเลียงพอลิเมอร์ที่หลอมเหลวไปข้างหน้า ซึ่งจะไม่มีการเคลื่อนที่ของพอลิเมอร์รอบๆ ตกรเหมือนกับเครื่องอัดรีดแบบตกรเดี่ยว ดังนั้น อัตราส่วนระหว่างความยาวคอเส้นผ่านศูนย์กลางตกรจึงไม่มีความสำคัญ เพราะฉะนั้นส่วนหลอมจึงอยู่ในช่วงสั้นๆ แต่ต้องยาวเพียงพอที่จะให้พอลิเมอร์หลอมจนหมด การถ่าเลียงพอลิเมอร์จะไม่เกิดโดย drag flow จึงทำให้มีการควบคุมอัตราการเดินและอุณหภูมิที่ดี



### 1) เครื่องจักรแบบสกรูคู่ชนิดหมุนทางเดียวกัน (co-rotating twin-screw extruder)

สกรูคู่ จะทำหน้าที่หมุนและลำเลียงของผสมไปในทิศทางเดียวกัน มีลักษณะคล้ายเลข 8 ดังแสดงในรูป 2.18 ของผสมจะถูกผสมและลำเลียงผ่านสกรูไปตามแนวแกนที่ขนานกับแกนของสกรู สำหรับการผสมตามแนวขวาง จะเกิดขึ้นตรงบริเวณช่องของสกรู (channels) ขณะที่สกรูหมุน ยอดของสกรูที่ทำมุมเอียงกับแกนสกรู จะทำหน้าที่พาของผสมไปด้วยความเร็วสูงกว่าความเร็วของสกรู จึงเกิดความเร็วเลื่อนสูงในการพาชั้นของของผสมไป ทำให้ของผสมไม่ติดค้างอยู่กับสกรู เพราะอาจเกิดการสลายตัวได้ (Dreiblatt and Eise, 1991 อ้างถึงใน อนุรักษ์ อโนชาเดช, 2539:38) ปัจจุบัน พบว่าเครื่องจักรชนิดนี้มีการใช้งานเริ่มแรกในด้านการผสม (compounding)



รูปที่ 2.18 ลักษณะสกรูของเครื่องจักรแบบสกรูคู่ชนิดหมุนทางเดียวกัน

(Watler Michaeli, 1995)

#### ข้อดีของเครื่องจักรแบบสกรูคู่ชนิดหมุนทางเดียวกัน

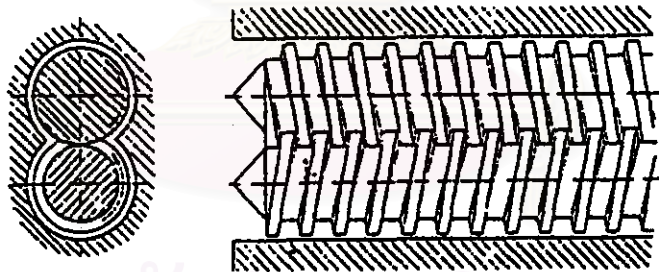
1. สามารถผสมของผสมได้ในปริมาณมาก (high loading) เพราะมีระยะพิชท์กว้าง (large pitch) ถ้าจะให้ได้ผลดี ของผสมควรมีความหนืดใกล้เคียงกัน
2. สามารถผสมสารได้หลายประเภท เช่น สาร masterbatch ของสี หรือสารเติมแต่ง สาร reactive processing และทอติเมอร์ต่างชนิดกันได้ดี
3. สามารถปรับความดันให้มีค่าเพิ่มขึ้นได้ โดยควบคุมอัตราการเดินของวัตถุดิบที่ป้อนเข้าไป
4. มีกลไกการนวด และคลุกเคล้าที่ดี ทำให้ของผสมมีการเรียงตัวใหม่ และมีการกระจายทั่วถึงกัน



5. สามารถควบคุมเวลาที่ของผสมหลอมอยู่ในเครื่องได้ดี จึงมีการกระจายของเวลาที่อยู่ในเครื่องแคบ (narrow residence time) (ฉัตรชยา อโนชาเดช, 2539)

2) เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ชนิดหมุนสวนทางกัน (counter-rotating twin-screw extruder)

สกรูคู่ จะทำหน้าที่หมุนและลำเลียงของผสมไปในทิศทางเข้าหากัน ดังแสดงในรูปที่ 2.19 สกรูทั้งสองมีลักษณะถักซ้อนกัน จึงมีความใกล้ชิดกัน พอลิเมอร์จะถูกลำเลียงผ่านจากสกรูหนึ่งไปยังอีกสกรูหนึ่งได้ค่อนข้างดี แต่อาจมีของผสมบางส่วนหลุดออกมาทางช่องสี่เหลี่ยม (tetrahedral leakage) ตรงรอยแตกระหว่างสกรูทั้งสอง (Nichols, 1991 อ้างถึงใน ฉัตรชยา อโนชาเดช, 2539:39) เพื่อให้แน่ใจว่าการลำเลียง และกลไกการหลอมนี้มีการควบคุมที่ดี ควรจะมีการผสมด้วยมือก่อน พอลิเมอร์หลอมมักจะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และการผลิตพลาสติกได้ไม่เพียงพอ ดังนั้น การใช้เครื่องอัดรีดนี้ในการผสมจึงต้องพิจารณาด้วย



รูปที่ 2.19 ลักษณะสกรูของเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ชนิดหมุนสวนทางกัน

ข้อดีของเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ชนิดหมุนสวนทางกัน

1. ของผสมมีการกระจายตัวดี (dispersing mixing) เมื่อมีค่าเฉลี่ยของความเครียดต่ำ
2. เมื่ออัตราการไหลสูง และเมื่ออัตราการป้อนเม็ดต่ำ ของผสมจะมีการกระจายอย่างทั่วถึง (distribution mixing) เพราะของผสมมีการจัดเรียงตัวใหม่ (rearrangement) ในระหว่างการลำเลียงของผสมไปข้างหน้า

3. การผสมจะประกอบด้วยบริเวณที่มีแรงเฉือนอยู่สองส่วนด้วยกัน ส่วนแรก คือ บริเวณที่มีแรงเฉือนต่ำ เป็นส่วนที่มีการผสมกันอยู่ในห้องรูปตัว C (C-chamber) เวลาส่วนใหญ่จะอยู่ที่ส่วนนี้ ส่วนที่สอง คือ บริเวณที่มีการเฉือนสูง จะเกิดในช่วงเวลาสั้นๆ ระหว่างรอยแยกของสกรู ดังนั้นการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบนี้ จึงเหมาะสำหรับของผสมที่ไม่มีการจัดเรียงตัวใหม่ (rearrangement) ภายหลังจากการกระจายตัว เพื่อให้มีการผสมที่ดี จึงต้องมีช่วงของการผสมที่ยาวเพียงพอ และมีความดันที่หัวคาสสูงประกอบกันไป วัตถุประสงค์นำมาผสมด้วยวิธีนี้ ควรมีความหนักใกล้เคียงกัน เหมาะสำหรับการผสมแบบ laminar mixing (อัฐรชา อโนชาเดช, 2539:39-40)

ตารางที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบของเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยวและแบบสกรูคู่

ชนิด	เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว	เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่	
		ชนิดสกรูหมุนทางเดียวกัน	ชนิดสกรูหมุนสวนทางกัน
ขอบเขตเริ่มแรกของการใช้งาน	การผสมเรซิน การผลิตพลาสติก (เม็ด)	การผสมเรซิน	การผลิตพลาสติก (ผง)
การดำเนินการ	การดำเนินการด้วยแรง drag	ดำเนินการด้วยแรง drag (มีการดำเนินการไปข้างหน้า)	หลักการ chamber
ข้อได้เปรียบทางเศรษฐศาสตร์	ราคาใช้การดำเนินงาน อายุการใช้งาน	ราคาเรซิน พลังงานที่ใช้	

#### 2.4 การผลิตพลาสติกเม็ด

หลังจากผสมเม็ดพลาสติกกับสารเติม โดยผ่านสกรูของเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ชนิดหมุนทางเดียวกันแล้ว พอลิเมอร์ที่ถูกดำเนินการออกมาทางหัวคาส จะถูกปล่อยให้ตกลงในอ่างน้ำเย็น เพื่อให้แข็งตัว จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเส้นมีรูกลวง จากนั้นใช้เครื่องดึงไปผ่านเครื่องทำเม็ด ซึ่งจะมีเม็ดหมุนตัด ทำหน้าที่ตัดผลิตภัณฑ์ที่ได้ให้เป็นเม็ดที่มีความยาว ประมาณ 2-3 มิลลิเมตร

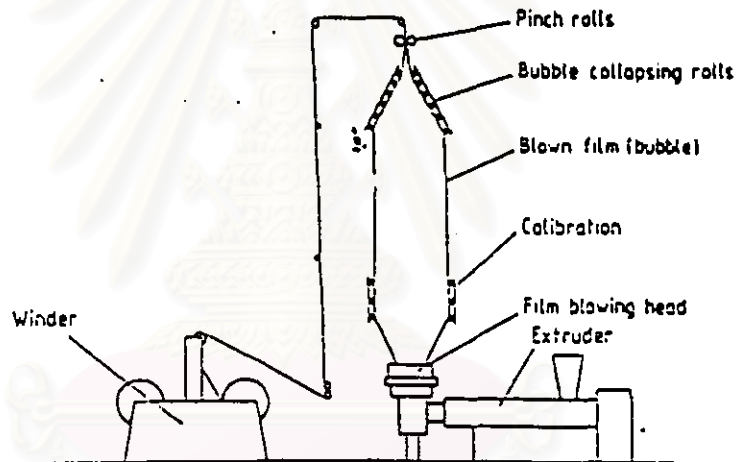
#### 2.5 การผลิตฟิล์ม

ฟิล์ม หมายถึง พลาสติกที่มีความหนาน้อยกว่า 0.254 มิลลิเมตร (0.01 นิ้ว หรือ 254 ไมครอน) โดยทั่วไป เราใช้วัตถุดิบผลิตฟิล์มในกลุ่มเทอร์โมพลาสติก ในรูปเม็ด เกล็ด (pellet) และผง (powder) เม็ดพลาสติกที่ใช้ในงานผลิตฟิล์ม ส่วนใหญ่มักมีลักษณะการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบ ในงานที่ต้องการคุณภาพ เพื่อให้คุณภาพพลาสติกสม่ำเสมอทั่วถึง ลักษณะสำคัญ

ของเม็ดพลาสติกผลิตฟิล์ม ประกอบด้วย ความหนาแน่น ดัชนีการไหล และลักษณะการกระจายน้ำหนักโมเลกุล

### 2.5.1 กระบวนการเป่าฟิล์ม

เครื่องจักรที่ใช้ในงานเป่าฟิล์ม ได้แก่ เครื่องเป่าฟิล์มชนิดสกรูเดี่ยว (single-screw blown film extruder) ดังแสดงในรูป 2.20 จะประกอบด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยวดังได้กล่าวมาแล้ว ต่อไปจะกล่าวถึงกระบวนการผลิตฟิล์มเป่า



รูปที่ 2.20 กระบวนการผลิตฟิล์มเป่า (Walter Michaeli, 1995)

ระบบฟิล์มเป่าใช้เพื่อการผลิตฟิล์มทอ และฟิล์มที่กว้างมากๆ โดยเริ่มจากการเติมเม็ดพลาสติกลงในกรวยเติมของเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว แล้วผ่านไปตามส่วนต่างๆ ดังได้กล่าวมาแล้วในการทำงานของเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว จนออกมาทางหัวคาน ขณะทีฟิล์มพอลิเมอร์ไหลออกมาจากคานหัวกลม (circular die) จะได้ฟิล์มทอออกมา ฟิล์มทอจะถูกทำให้พองออกโดยความดันอากาศจากหัวเป่า (blowing head) ปกติใช้ชนิดเกลียว ในขณะที่ฟิล์มทอถูกอัดรีดออกมา จะมีลมเป่าจาก air ring เข้าสู่ส่วนล่างของฟิล์มทอเพื่อหล่อเย็น และควบคุมขนาดของฟิล์มถูกโป่ง จากนั้นฟิล์มจะถูกดึงขึ้นไปทีปลายคานบนของการผลิต จะผ่านส่วนที่ทำให้ฟิล์มถูกโป่งหดตัวลง (bubble collapsing boards) จากนั้นจะถูกส่งไปยังลูกกลิ้งที่ทำหน้าที่ประกบฟิล์มถูกโป่งเข้าหากัน (pinch rolls) เป็นแผ่นฟิล์ม และในที่สุดจะถูกม้วนเข้าสู่แกน

### 2.5.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเป่าฟิล์ม

ในกระบวนการผลิตฟิล์ม จะต้องคำนึงถึงปัจจัยต่าง ๆ ดังนี้

1. อุณหภูมิการหลอมเหลว เพราะมีผลต่อลักษณะของผิวฟิล์ม ถ้าใช้อุณหภูมิในการหลอมพอลิเมอร์ต่ำ ฟิล์มที่ได้จะมีลักษณะผิวหยาบ และมีรอยตำหนิเกิดขึ้น ถ้าเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น พอลิเมอร์จะไหลได้ง่ายขึ้น ฟิล์มจะมีผิวเรียบและใสขึ้น นอกจากนี้ ยังมีการเรียงตัวของแนวขวางดีขึ้นอีก

2. อัตราการเป่ง หรือ Blow up ratio (BUR) เป็นอัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางกลางของสูตรของลูกโป่ง กับเส้นผ่านศูนย์กลางของคาน การเพิ่มหรือลด BUR จะมีผลต่อการจัดเรียงตัวของฟิล์ม ถ้าลด BUR จะมีผลทำให้ฟิล์มมีความฝืดคลง ความทนแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดในแนวเครื่องเพิ่มขึ้น แต่ในแนวขวางแทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลง

$$\begin{aligned} \text{BUR} &= \frac{\text{เส้นผ่านศูนย์กลางกลางของลูกโป่ง}}{\text{เส้นผ่านศูนย์กลางของคาน}} \\ &= \frac{2 \times \text{ความกว้างของฟิล์ม}}{\pi D} \\ D &= \text{เส้นผ่านศูนย์กลางของคาน} \end{aligned}$$

3. ขนาดของช่องคาน (die gaps) จะมีผลต่อการเรียงตัวของโมเลกุล ถ้ามีขนาดใหญ่ขึ้น จะมีการเรียงตัวของแนวเครื่องดีขึ้น แต่การเรียงตัวของแนวขวางลดลง ขนาดของช่องคาน ความหนาของฟิล์ม และ BUR สามารถนำมาคำนวณหา อัตราส่วนการดึง (draw down-ratio : DDR) ได้ ตามความสัมพันธ์ดังนี้

$$\text{DDR} = \frac{\text{ขนาดของช่องคาน}}{\text{ความหนาของฟิล์ม} \times \text{BUR}}$$

การที่ฟิล์มมี DDR สูง และ BUR ต่ำ แสดงว่าในระหว่างการผลิตฟิล์มถูกดึง (cold drawing) มาก ทำให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ซ้อนกันหลาย ๆ ชั้น (lamella) ถูกดึงมาก

ส่วนที่ขดอยู่ระหว่างชั้นจะถูกยึดออกในลักษณะที่คิง (tie chain) ลักษณะนี้จะเกิดการเรียงตัวในแนวเครื่องคี่ มีความเป็นระเบียบมากขึ้น फिल्मจึงมีความต้านทานต่อการฉีกขาดในแนวเครื่องสูง นอกจากนี้ ลักษณะของ tie chain ช่วยเสริมให้ फिल्मมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น แต่ถ้า फिल्मถูกคิงน้อย หรือมี BUR สูง จะมีความต้านทานต่อการฉีกขาดในแนวเครื่องน้อยลง DDR และ BUR แทน ไม่มีผลต่อความต้านทานต่อการฉีกขาดในแนวขวาง

4. อัตราการผลิต เมื่ออัตราการผลิตเพิ่มขึ้น फिल्मจะมีความทนต่อแรงคิงเพิ่มขึ้น

5. การหล่อเย็น เป็นวิธีการทำให้พอลิเมอร์หลอมตัวเย็นลง และแข็งตัวเป็น फिल्मด้วย กระแสลมเป่าออกมารอบนอกลูกโป่ง อากาศที่เป่าจะต้องมีการกระจายอย่างทั่วถึง และสม่ำเสมอ ลูกโป่งที่ถูกหล่อเย็นจะปรากฏแนวการเย็นตัว (frostline height) ให้เห็น มีลักษณะเป็นเส้นแบ่งเขตแดนระหว่างส่วนที่ใส กับส่วนที่ขุ่นของลูกโป่ง ขณะเป่า फिल्म บริเวณใต้เส้นจะมีอุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมของพอลิเมอร์ มีลักษณะเป็นอสัณฐานจึงใส บริเวณแนวการเย็นตัว จะเริ่มมีการจัดเรียงโมเลกุล บางส่วนมีลักษณะเป็นผลึกจึงขุ่น เมื่ออัตราการเย็นตัว (quenching rate) ลดลง แนวการเย็นตัวจะเพิ่มสูงขึ้น พอลิเมอร์มีการเย็นตัวลงอย่างช้า ๆ จึงเกิดผลึกมาก ถ้าลดระดับแนวการเย็นตัวลง ความเป็นผลึกจะเกิดได้น้อย फिल्मจะใสขึ้น

### 2.5.3 การทดสอบสมบัติของ फिल्म

1. คาร์บอนิลอินเดกซ์ (Carbonyl Index : CI) หมายถึง อัตราส่วนระหว่างความเข้มของพีคคาร์บอนิล ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) ต่อความเข้มของพีคเมทิลีน ( $1467 \text{ cm}^{-1}$ )

2. ความทนต่อแรงคิง (Tensile Strength) หมายถึง ค่าความเค้นสูงสุดที่วัสดุหรือชิ้นงานทนได้ในกาทดสอบแรงคิง ถ้าเป็นความเค้นสูงสุดที่จุดคราก จะเรียกว่า ความทนต่อแรงคิงที่จุดคราก (Tensile Strength at Yield) ถ้าเป็นความเค้นที่จุดขาด เรียกว่า ความทนต่อแรงคิงที่จุดขาด (Tensile Strength at break)

3. การยืดออกที่จุดขาด (% Elongation at break) หมายถึง อัตราส่วนระหว่างความยาวของวัสดุที่ยืดออกเมื่ออยู่ภายใต้แรงคิง ต่อความยาวเดิมของวัสดุก่อนถูกแรงกระทำ

## 2.6 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ด้วยเครื่องฟูริเยร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR Spectroscopy)

การศึกษาและการนำไปใช้ประโยชน์ของอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี สามารถนำมาวิเคราะห์ของผสมพวกไฮโดรคาร์บอนและสารในกลุ่มใกล้เคียงกันได้ดี โดยทั่วไปมักจะใช้หลักการกระจายแสง (dispersion) ของสเปกตรัมการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงที่สนใจเป็นตัวกำหนด โดยการวัดออกมาในรูปของความเข้มแสงต่อความถี่ หรือความยาวคลื่น หรือเลขคลื่น (wave number) จะได้สเปกตรัม เรียกว่า frequency-domain spectrum แต่ถ้าเป็นการวัดความเข้มแสงหรือกำลังของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ กัน อย่างต่อเนื่องเมื่อเทียบกับเวลา เรียกว่า time-domain spectrum หรือโดยทั่วไปเรียกว่า Fourier Transform Spectroscopy (FT-IR) จากนั้น time-domain spectrum จะถูกเปลี่ยนเป็น frequency-domain spectrum ด้วย fourier transform จากการใช้ดิจิทัลคอมพิวเตอร์

### ข้อดีของการใช้เทคนิคฟูริเยร์ทรานสฟอร์ม

1. การวิเคราะห์หรือการวัดสเปกตรัมของสารตัวอย่าง ทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ธรรมดาหลายเท่า เพราะการวัดด้วยเครื่องธรรมดาเป็นการวัดทีละความถี่ (sequentially) แต่ FT-IR วัดที่ความถี่ต่าง ๆ อย่างต่อเนื่อง (simultaneously)
2. การแยก (resolution) และความถูกต้องดีขึ้น
3. การวิเคราะห์ง่ายและสะดวกขึ้น ด้วยการใช้คอมพิวเตอร์ควบคุมและทำงาน

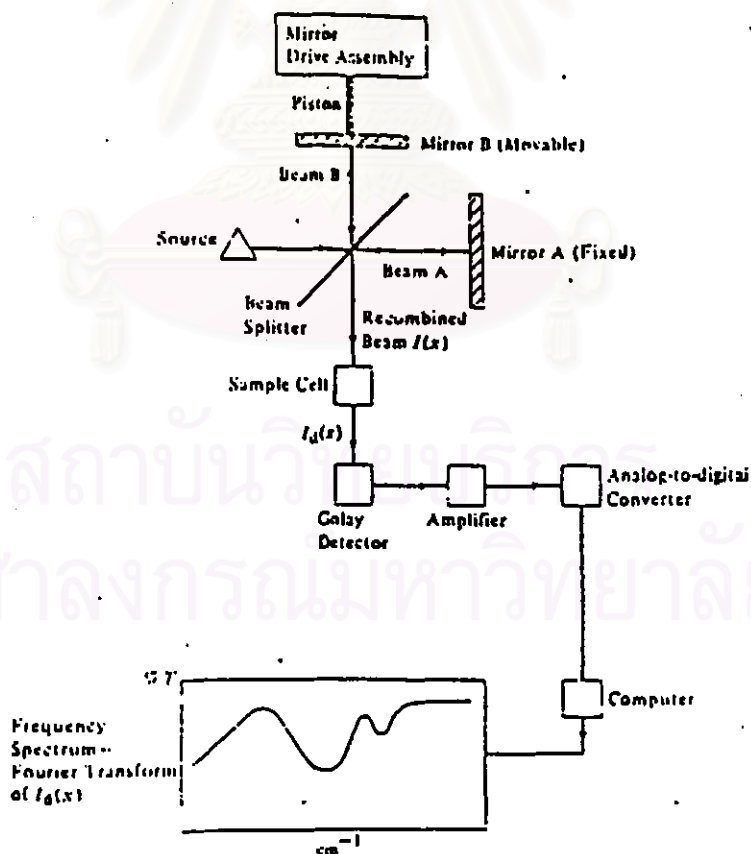
### ข้อเสีย

FT-IR เป็นเครื่องมือที่มีราคาแพง และต้องเสืงค่าทะนุบำรุงสูง

อย่างไรก็ตาม เครื่อง FT-IR จะต้องอยู่ในห้องที่ควบคุมความชื้นตลอดเวลา แต่มีเครื่อง FT-IR ที่ผลิตจากบางบริษัทที่สามารถตั้งอยู่ในห้องที่ไม่ต้องควบคุมความชื้น

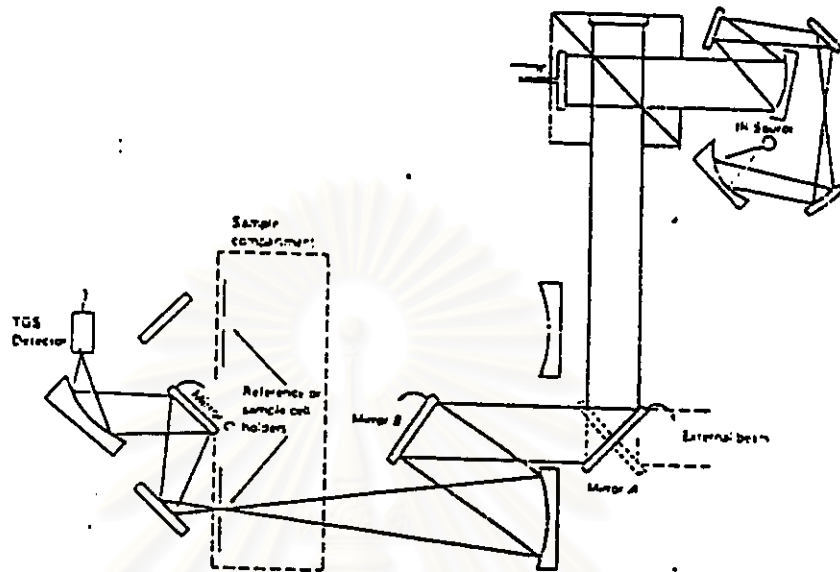
## หลักการทํางาน

เครื่อง FT-IR ประกอบด้วย Michelson Interferometer ทำหน้าที่ให้แสงผ่านเข้ามายัง ดีเทคเตอร์ มีความถี่ที่พอเหมาะ ลำแสงจะถูกแยกออกเป็น 2 ลำแสง ดังรูปที่ 2.21 ลำแสง A จะเดินทางในระยะทางที่คงที่ ส่วนลำแสง B จะเดินทางในระยะทางที่เปลี่ยนแปลงได้ ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของกระจก B เมื่อลำแสง A และ B มารวมกัน จะเกิดการแทรกสอดแบบเสริม หรือหักล้างกัน ขึ้นอยู่กับระยะทางของลำแสง ถ้ามีการแทรกสอดแบบเสริมจะให้สัญญาณสูงขึ้น ถ้ามีการแทรกสอดแบบหักล้าง จะให้สัญญาณต่ำลง อินเทอร์เฟอโรมิเตอร์ (Interferometer) จะผลิตสัญญาณที่เป็นปฏิภาคกับความถี่ของแสงที่ ดีเทคเตอร์สามารถวัดได้ แล้วสัญญาณนั้นจะถูกเปลี่ยนเป็น frequency-domain spectrum ตามลำดับด้วยคอมพิวเตอร์อย่างต่อเนื่อง ลักษณะการออกแบบทางเดินของแสงเป็น 2 ลำแสง (double beam fourier transform infrared spectrophotometer) ดังแสดงในรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.21 อินเทอร์เฟอโรมิเตอร์ และส่วนประกอบต่างๆ ที่เป็นอิเล็กทรอนิกส์





รูปที่ 2.22 การออกแบบเครื่อง FT-IR ที่มีทางเดินของแสงเป็น 2 ลำแสง

การวิเคราะห์ตัวอย่าง ด้วยเทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี สามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารต่างๆ ได้ ทั้งสถานะภาพและสถานะที่เป็นแก๊ส ของเหลว และของแข็ง โดยทั่วไปแล้วนิยมนำมาพิสูจน์โครงสร้างของสารอินทรีย์ เช่น หมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่ปรากฏออกมาที่ความถี่ต่างๆ กัน (แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม, 2534) ดูข้อมูลเพิ่มเติมจากตารางในภาคผนวก ก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย