



การใช้รังสีปรับปรุงสมบัติเชิงกลและความร้อนของ PP/HDPE

มาลินี ชัยสุภกิจสินธุ์ ชัชวาลย์ ธรรมมิตร และ ชัยวัฒน์ เตชะเกียรติกุล
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 10520
โทรศัพท์ 3269982-4 โทรสาร 3269981

บทคัดย่อ

นำพอลิเอทิลีนจากขวดน้ำดื่มชนิดขุนมาฉายรังสีแกมมาที่ความเข้ม 10, 20 และ 30 kGy จากนั้นผสมกับพอลิพรอพิลีนในอัตราส่วน 30PP:70HDPE โดยใช้เครื่องผสมหลอมเหลวระบบปิดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin screw extruder) ที่ความเร็วรอบของการผสมเท่ากับ 50 รอบต่อนาที ทำการหาปริมาณเจล ศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อน พบว่าที่ความเข้มรังสี 30 kGy HDPE จะมีปริมาณเจลมากที่สุด พอลิเมอร์ผสมที่มี HDPE ฉายรังสี 30 kGy จะมีสมบัติทนความร้อนได้ดีกว่า พอลิเมอร์ผสมที่ HDPE ไม่ผ่านการฉายรังสี สำหรับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมจะดีขึ้นตามความเข้มของรังสีที่เพิ่มขึ้น

Radiation Improved Mechanical and Thermal Property of PP/HDPE

Malinee Chaisupakitsin, Chatwali Thammit and Chaivat Techakiatkul

Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,

Tel. 3269982-4 FAX : 3269981

ABSTRACT

The mechanical properties, thermal properties and gel contents of PP-irradiated HDPE blends were studied. HDPE was gamma irradiated in the dose range of 10-30 kGy. The ratios of polymer blends of 30PP:70HDPE was mixed by a twin screw extruder at speed of 50 rpm. Irradiated HDPE with 30 kGy showed the highest gel contents. The blends ratio of 30PP:70HDPE (30 kGy) shows better heat resistance than the blends with non-irradiated HDPE. With increasing the radiation doses, the mechanical properties of the blends were improved.

บทนำ

ปัจจุบันนี้ทั่วโลกมีการใช้พลาสติกเพิ่มขึ้นอย่างมากมา เนื่องจากพลาสติกมีคุณสมบัติที่สามารถนำไปใช้งานได้หลายลักษณะ และที่สำคัญคือสลายตัวได้ยาก มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมต่างๆ ได้ดี จึงทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับปริมาณขยะที่เพิ่มขึ้น แนวทางในการลดปริมาณขยะพลาสติกมีอยู่หลายแนวทางด้วยกันเช่น ใช้วัสดุธรรมชาติทดแทน ใช้พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ หรือการนำพลาสติกที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ โดยแนวทางในการนำกลับมาใช้ใหม่มีหลายลักษณะคือการนำกลับมาใช้ใหม่อีกครั้งหลังทำความสะอาด การนำมาหลอมใช้เป็นพลาสติกที่มีคุณภาพดีกว่าเดิม การเปลี่ยนพลาสติกให้เป็นสารเคมีชนิดอื่นและการนำไปเผาเพื่อเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน

อีกแนวทางหนึ่งที่ใช้กันอย่างแพร่หลายเพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่ผ่านการใช้แล้วคือการทำพอลิเมอร์ผสม⁽¹⁾ (Polymer blends) ซึ่งระบบพอลิเมอร์ผสมจะเป็นการนำข้อดีของ พอลิเมอร์แต่ละชนิดมารวมกันเพื่อให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ สามารถนำไปใช้แทนพอลิเมอร์ที่มีราคาสูง และที่สำคัญคือสามารถนำพลาสติกที่ใช้แล้วกลับมาใช้ให้เป็นประโยชน์ไม่เป็นที่ปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้การฉายรังสี(Radiation)^(2,3) ยังเป็นอีกแนวทางหนึ่งที่ใช้ในการเพิ่มคุณสมบัติต่างๆ ในระบบพอลิเมอร์ผสม การใช้รังสีมีข้อดีหลายประการเช่น รังสีก่อให้เกิดปฏิกิริยาในวัตถุโดยสามารถเกิดพันธะเคมีเช่นพันธะเชื่อมโยงและการต่อกิ่งได้แม้ว่าพอลิเมอร์ถูกขึ้นรูปขึ้นงานแล้ว

โครงการวิจัยนี้ศึกษาผลของรังสีแกมมาที่มีต่อพลาสติกจากขวดน้ำดื่มที่ใช้แล้วซึ่งเป็นพลาสติกประเภทพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง(HDPE) แล้วนำพลาสติกนี้มาผสมกับพลาสติกพอลิพรอพิลีนที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน โดยใช้อัตราส่วนผสมระหว่าง PP:HDPE เป็น 30:70⁽⁴⁾ จากนั้นศึกษาผลของรังสีแกมมาที่มีต่อสมบัติเชิงกลและความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการ

1. วัสดุอุปกรณ์

1. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) (ขวดน้ำพลาสติกชนิดขุน)
2. พอลิพรอพิลีน (PP)
3. เครื่องผสมหลอมเหลวระบบปิดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin screw extruder)
4. เครื่องตัดชิ้นงานรูปดัมเบลล์ด้วยลม
5. ชุดสกัดหาปริมาณเจล
6. เครื่องฉายรังสีแกมมา (ทำการฉายรังสีที่สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ)
7. เครื่องอัดร้อนและเครื่องอัดเย็นรวมทั้งแม่แบบ (Compression Molding)

8. เครื่องมือวิเคราะห์ได้แก่ IR, DSC, TGA

9. เครื่องทดสอบอุณหภูมิในการแอ่นตัว (Deflection Temperature Under Load, DTUL)

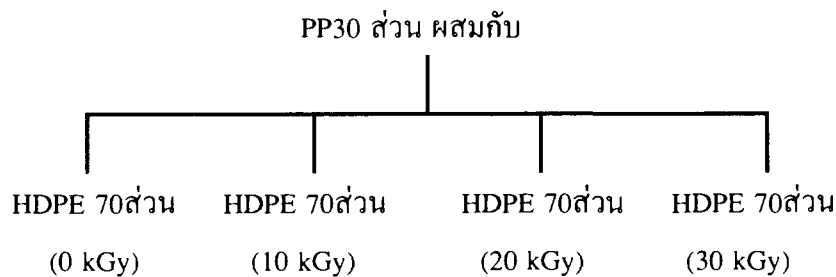
เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลได้แก่ ความทนทานต่อแรงกระแทกและเครื่องทดสอบแรงดึง

2. วิธีการเตรียม HDPE จากขวดน้ำดื่มที่ใช้แล้ว

ทำความสะอาดขวดน้ำดื่มพลาสติก แล้วทำให้แห้ง จากนั้นนำไปตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ ด้วยเครื่องบดตัดนำมาหลอมรวมกันด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยว อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเม็ดพลาสติกเท่ากับ 160, 170 และ 180 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ตัดพลาสติกให้เป็นเม็ดอีกครั้งนำไปฉายรังสีแกมมาในสภาวะที่มีอากาศ โดยให้ความเข้มข้นเป็น 10 kGy, 20 kGy และ 30 kGy

3. ขั้นตอนการทดลอง

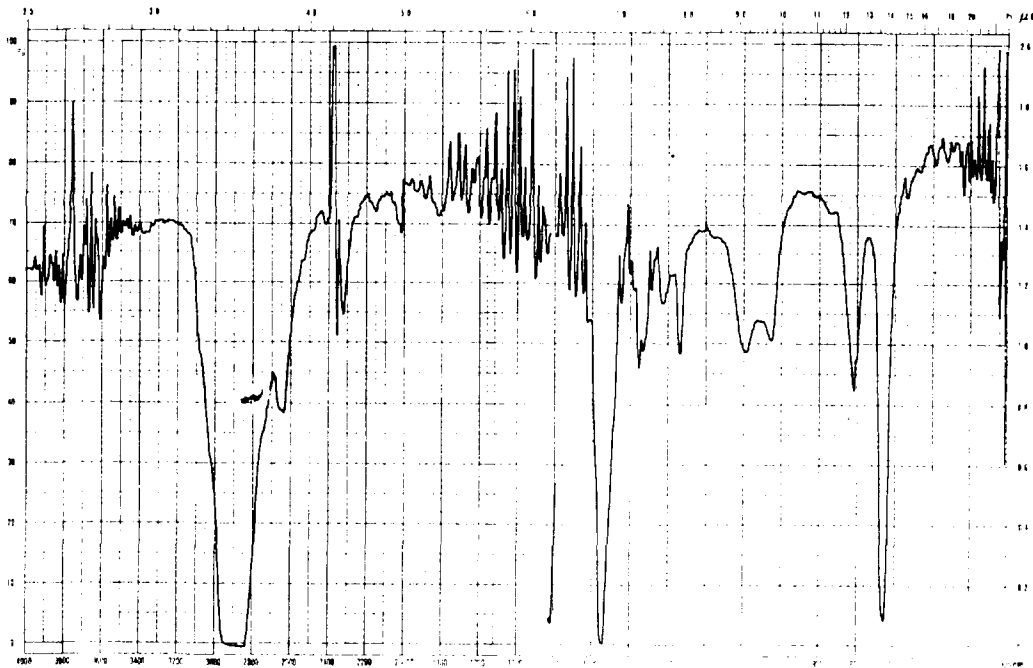
ผสมเม็ดพลาสติก HDPE กับ PP เข้าด้วยกันด้วยเครื่อง Twin screw extruder อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเป็น 160, 170, 180 และ 180 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของเกลียวหนอนเท่ากับ 50 รอบต่อนาที อัตราส่วนในการผสมแสดงดังนี้



ผลการศึกษาวิจัย

1. การศึกษาด้วยเทคนิค Infrared Spectroscopy (IR)

จากการศึกษาด้วย IR พบว่าเมื่อนำ HDPE มาผ่านการฉายรังสีความเข้ม 10 kGy, 20 kGy และ 30 kGy จะไม่พบพีกของหมู่คาร์บอนิลและไฮโดรเปอร์ออกไซด์⁽⁵⁾ ที่แสดงถึงปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่วนพอลิเมอร์ผสมระหว่าง 30PP:70HDPE ที่ผ่านการฉายรังสีก็ให้ผลเช่นเดียวกัน



รูปที่ 1 แสดงผลที่ได้จาก IR ของ HDPE ที่ผ่านการฉายรังสี

2. การหาร้อยละของการเกิดเจล (% Gel)

การเกิดเจลหรือส่วนของพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายในตัวทำละลายไซลีนแสดงให้เห็นทราบถึงปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นเนื่องจากการฉายรังสี จากการทดลองพบว่าเมื่อความเข้มของรังสีเพิ่มขึ้นร้อยละของการเกิดเจลใน HDPE จะเพิ่มขึ้น เมื่อนำ HDPE ดังกล่าวมาผสมกับ PP ที่อัตราส่วน 30PP:70HDPE พบว่าร้อยละการเกิดเจลในพอลิเมอร์ผสมก็จะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน

ตารางที่ 1 แสดงร้อยละการเกิดพันธะเชื่อมโยงของ PP, HDPE และ PP:HDPE

สารตัวอย่าง	%Gel ที่ความเข้มของรังสี (kGy)			
	0	10	20	30
PP	-	-	-	-
HDPE	-	16	16	24
30PP:70HDPE	-	5	14	14

8. การศึกษาสมบัติทางความร้อน

8.1 การศึกษาอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) และการตกผลึก (T_c) ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

จากผลของ DSC พบว่า HDPE ที่ผ่านการฉายรังสีความเข้มต่างๆจะมีค่า T_m สูงกว่า HDPE ที่ไม่ได้ผ่านการฉายรังสี ส่วนค่า T_c ของ HDPE จะมีค่าลดต่ำเล็กน้อยเมื่อความเข้มของรังสีเพิ่มขึ้น แสดงว่าพันธะเชื่อมโยงมีผลทำให้พอลิเมอร์ทนความร้อนได้สูงขึ้น แต่ขีดขวางหรือห่วงเหนี่ยวการตกผลึก ของ HDPE ทำให้ T_c ของ HDPE มีค่าลดลง

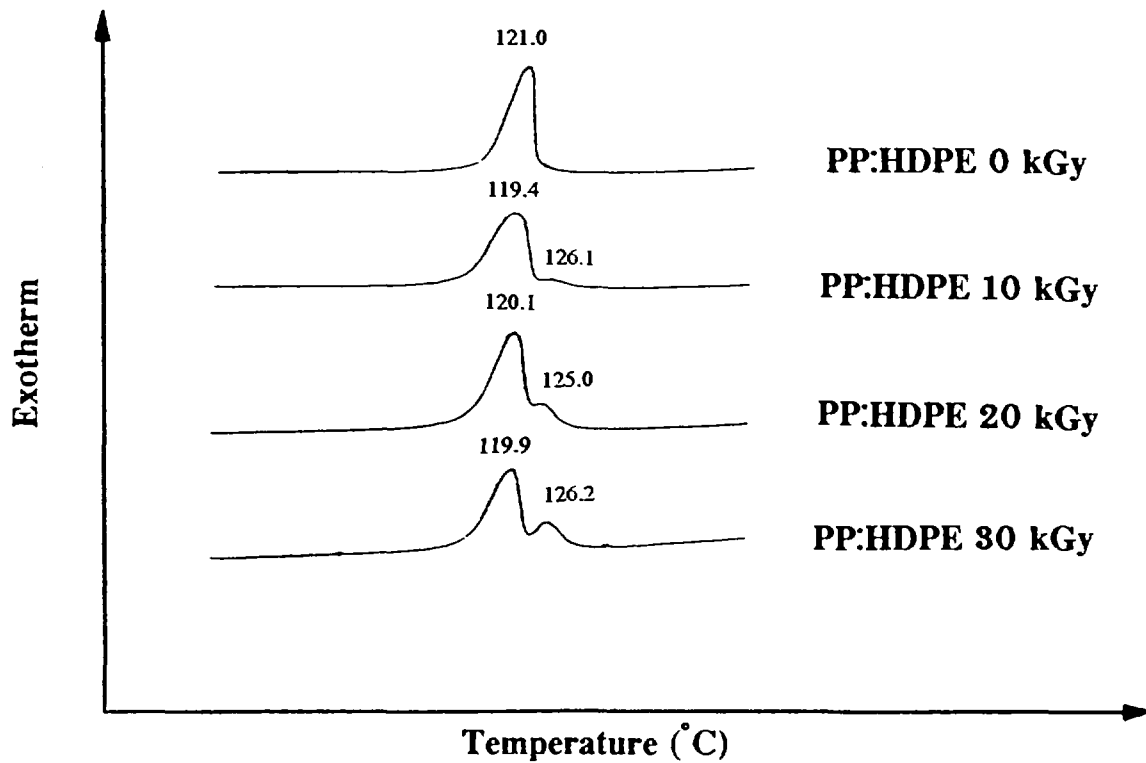
สำหรับพอลิเมอร์ผสม 30PP:70HDPE ค่า T_m ของ PP ในพอลิเมอร์ผสมพบว่าลดลงจากก่อนผสม (จาก 175 °C ไปเป็น 169 °C) และเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อความเข้มรังสีที่ฉายบน HDPE เพิ่มขึ้น แสดงว่า HDPE ที่ไม่ผ่านการฉายรังสีสามารถผสมกับ PP ได้ จึงรบกวนการตกผลึกของ PP แต่เมื่อผสม HDPE ที่ฉายรังสีลงไป การละลายของ HDPE ใน PP น้อยลง การรบกวนการตกผลึกของ PP จึงเกิดขึ้นน้อยมาก T_m ของ PP ในพอลิเมอร์ผสมจึงคงที่ สำหรับค่า T_m ของ HDPE ที่ผ่านการฉายรังสีรังสีความเข้มต่างๆในพอลิเมอร์ผสมจะสูงกว่า HDPE ที่ไม่ได้ผ่านการฉายรังสี แต่มีแนวโน้มลดลงตามความเข้มของรังสีที่เพิ่มขึ้น

สำหรับค่า T_c นั้นพบว่า HDPE ที่ไม่ได้ผ่านการฉายรังสีจะเกิดการตกผลึกร่วมกันกับ PP (Co-crystallisation) (รูป 2a) ส่วนพอลิเมอร์ผสมที่มี HDPE ที่ผ่านการฉายรังสีจะทำตัวคล้ายสารกึ่งนิวเคลียสทำให้ PP ตกผลึกเร็วกว่าปกติ เมื่อความเข้มของรังสีเพิ่มขึ้นจะเกิดการแยกวัฏภาคออกจาก PP อย่างเห็นได้ชัด (รูป 2b, 2c และ 2d) แสดงว่าปริมาณพันธะเชื่อมโยงของ HDPE ที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการฉายรังสีมีบทบาทสำคัญที่จะทำให้ PP ไม่สามารถเกิดผลึกร่วมกับ HDPE จึงเกิดการแยกวัฏภาคขึ้น

ตารางที่ 2 แสดงอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) และอุณหภูมิการตกผลึก (T_c)

สารตัวอย่าง	T_m ($^{\circ}\text{C}$) ที่ความเข้มรังสี (kGy)				T_c ($^{\circ}\text{C}$) ที่ความเข้มรังสี (kGy)			
	0	10	20	30	0	10	20	30
PP	175	-	-	-	122	-	-	-
HDPE	142	152	153	148	120	119	118	118
30PP*	169	169	169	170	121	126	125	126
70HDPE*	141	147	144	142	121	119	120	120

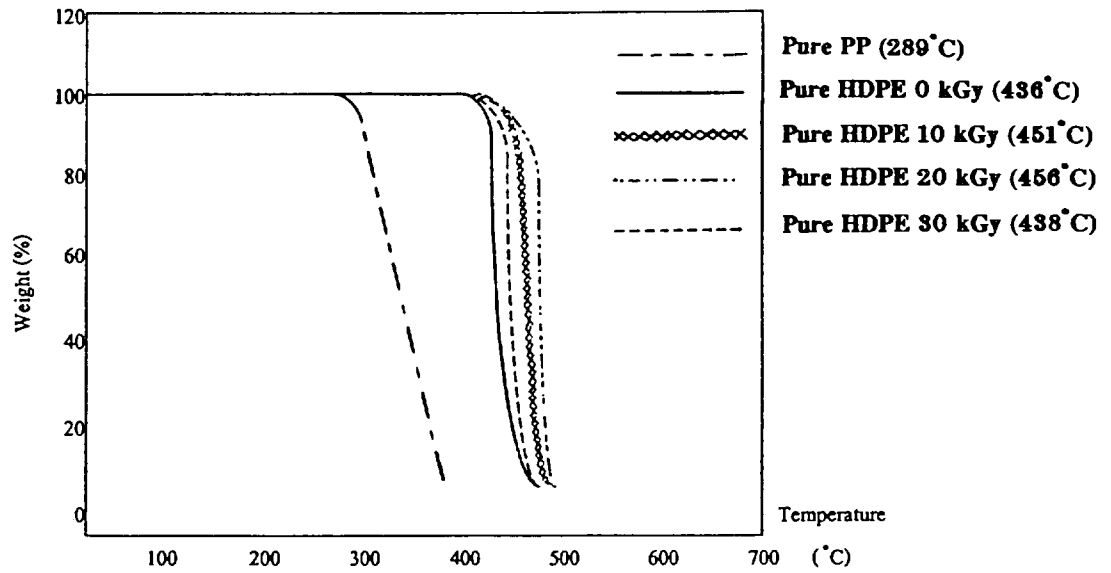
PP*และ HDPE*ในพอลิเมอร์ผสม 30PP:70HDPE



รูปที่ 2 แสดงพิก T_c ที่ได้จาก DSC ของพอลิเมอร์ผสม 30PP:70HDPE

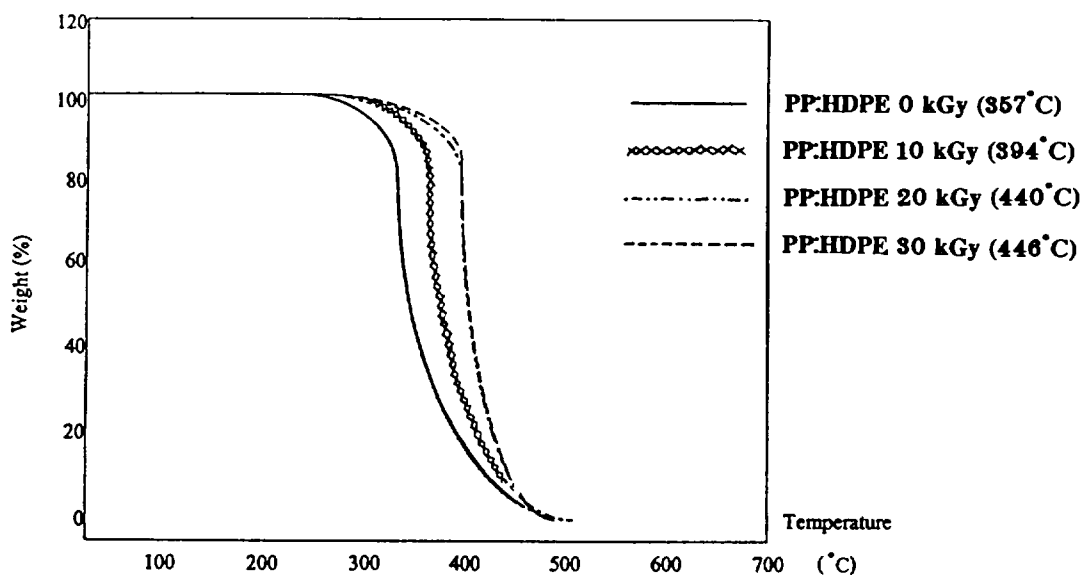
3.2 การศึกษาการทนทานต่อความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)

จากผลของ TGA พบว่า HDPE จะทนความร้อนได้สูงกว่า PP และสำหรับ HDPE ที่ฉายรังสี 10 และ 20 kGy จะทนความร้อนได้สูงขึ้นตามลำดับเมื่อเทียบกับ HDPE ที่ไม่ได้ผ่านการฉายรังสี แต่ที่ 30 kGy ทนความร้อนได้ต่ำลง อาจเนื่องจากเกิด Chain scission ขึ้นแข่งขันกับการเกิดพันธะเชื่อมโยงจึงทำให้ HDPE ทนความร้อนได้น้อยลง แต่อย่างไรก็ตามยังสูงกว่า HDPE ที่ไม่ได้ฉายรังสี



รูปที่ 3 แสดงผลการศึกษาคด้วย TGA ของ PP และ HDPE ที่ฉายและไม่ฉายรังสี

สำหรับพอลิเมอร์ผสม 30PP:70HDPE จากผลของ TGA พบว่า เมื่อผสม PP ลงใน HDPE จะทำให้ HDPE ทนความร้อนได้ต่ำลง (จาก 436 °C ไปเป็น 357 °C) เนื่องจาก PP ซึ่งมีอยู่ในปริมาณน้อยกว่าจะทำหน้าที่คล้ายสิ่งแปลกปลอมใน HDPE ส่งผลให้ปริมาณความเป็นผลึกใน HDPE ลดลง สำหรับพอลิเมอร์ที่ผสม HDPE ผ่านการฉายรังสีจะทนความร้อนได้สูงขึ้นตามความเข้มของรังสีที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ HDPE ไม่ได้ผ่านการฉายรังสี แสดงว่าปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่มีใน HDPE ช่วยให้พอลิเมอร์ผสมมีสมบัติทนความร้อนได้สูงขึ้น



รูปที่ 4 แสดงผลการศึกษาคด้วย TGA ของพอลิเมอร์ผสม 30PP:70HDPE

3.3 การศึกษาอุณหภูมิในการแอ่นตัวด้วยเทคนิค Deflection Temperature Under Load(DTUL)

จากผลของ DTUL พบว่า PP ทนต่ออุณหภูมิที่ทำให้แอ่นตัวได้สูงกว่า HDPE แสดงว่า PP มีค่าอุณหภูมิ เปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) สูงกว่า สำหรับพอลิเมอร์ผสม 30PP:70HDPE จากผลของ DTUL พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่ HDPE ผ่านการฉายรังสีทุกความเข้มของรังสีจะให้ค่า DTUL สูงกว่า HDPE ที่ไม่ได้ผ่านการฉายรังสี แสดงว่าพันธะเชื่อมโยงใน HDPE ที่ผ่านการฉายรังสีทำให้ค่า DTUL สูงขึ้น

ตารางที่ 3 แสดงผลการศึกษาด้วย DTUL

สารตัวอย่าง	DTUL (°C) ที่ความเข้มรังสี (kGy)			
	0	10	20	30
PP	88	-	-	-
HDPE	59	-	-	-
30PP:70HDPE	64	70	65	67

4. การทดสอบสมบัติเชิงกล

4.1 การทดสอบสมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact strength)

จากผลการทดสอบพบว่า HDPE จะมีความทนทานต่อแรงกระแทกสูงกว่า PP สำหรับในพอลิเมอร์ผสมพบว่า ความทนทานต่อแรงกระแทกของตัวอย่างที่มี HDPE ผ่านการฉายรังสีมีค่าต่ำกว่าตัวอย่างที่ HDPE ไม่ได้ฉายรังสี อาจเนื่องมาจากพันธะเชื่อมโยงใน HDPE ทำให้การกระจายตัวของ HDPE ใน PP ไม่ดี เกิดการแยกวัฏภาคขึ้น ทำให้การส่งผ่านแรงไม่ดี

ตารางที่ 4 แสดงผลการศึกษาคความทนทานต่อแรงกระแทก

สารตัวอย่าง	ความทนทานต่อแรงกระแทก (kJ/m^2) ที่ความเข้มรังสี (kGy)			
	0	10	20	30
PP	1.7	-	-	-
HDPE	17	-	-	-
30PP:70HDPE	4	4	3	3

4.2 การทดสอบความทนทานต่อแรงดึงด้วยเครื่อง Tensile Testing Machine

จากผลการทดสอบพบว่า PP จะมีค่า Tensile strength at yield, Stress at break และ Modulus สูงกว่า HDPE ส่วนค่าร้อยละการยืดของ PP จะต่ำกว่า HDPE สำหรับพอลิเมอร์ผสม 30PP:70HDPE จากผลการทดสอบพบว่าค่า Tensile strength at yield และ Stress at break ของตัวอย่างที่มี HDPE ผ่านการฉายรังสีจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มของรังสีที่เพิ่มขึ้น แสดงว่าพันธะเชื่อมโยงใน HDPE มีผลต่อ Tensile strength at yield และ Stress at break สำหรับค่าร้อยละการยืดมีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มของรังสีเพิ่มขึ้น ส่วนค่า Modulus มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเนื่องมาจากการเพิ่มของค่า Stress แต่ค่าร้อยละการยืดที่แต่ละความเข้มของรังสีลดลงจึงส่งผลให้ค่า Modulus เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 5 แสดงผลการศึกษาสสมบัติ ทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม 30PP:70HDPE

สารตัวอย่าง	ความเข้มรังสี (kGy)	Tensile Strength at Yield (N/mm ²)	Stress at Break (N/mm ²)	Elongation at Break (%)	Modulus (N/mm ²)
PP	–	32	30	14	687
HDPE	–	22	3	64	110
30PP:70HDPE	–	20	5	9	509
	10	16	10	5	415
	20	17	17	4	474
	30	20	20	5	543

บทวิจารณ์และสรุปผล

การฉายรังสีจะทำให้ HDPE เกิดอนุมูลอิสระขึ้น โดยอนุมูลอิสระบางส่วนนั้นจะทำปฏิกิริยากันเกิดพันธะเชื่อมโยงและมีบางส่วนถูกกักขังอยู่ในบริเวณผลึกของ HDPE จากพีคของ IR จะไม่พบหมู่คาร์บอนิลและไฮโดรเปอร์ออกไซด์ แสดงว่าไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อความเข้มของรังสีเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดอนุมูลอิสระเพิ่มขึ้น โอกาสเกิดพันธะเชื่อมโยงมีมากขึ้น ซึ่งพิจารณาได้จากร้อยละการเกิดเจลที่เพิ่มขึ้น ปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) สูงขึ้น และขัดขวางการตกผลึกทำให้อุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ลดลง ส่วนความสามารถในการทนความร้อนจะสูงขึ้นตามปริมาณพันธะเชื่อมโยงเพิ่มขึ้น

ได้ผ่านการฉายรังสี สำหรับสมบัติเชิงกลนั้นค่า Tensile strength at yield, Stress at break ของตัวอย่างที่ HDPE ไม่ได้ผ่านการฉายรังสีจะสูงกว่าตัวอย่างที่ HDPE ผ่านการฉายรังสี 10 kGy แต่เมื่อความเข้มของรังสีเพิ่มขึ้นเป็น 20 และ 30 kGy ตามลำดับ สมบัติเชิงกลจะดีขึ้นตามปริมาณพันธะเชื่อม โยงที่เกิดขึ้นใน HDPE

จากผลการทดลองทั้งหมดสรุปได้ว่ารังสีจะทำให้เกิดพันธะเชื่อม โยงใน HDPE ซึ่งช่วยให้พอลิเมอร์ผสมระหว่าง 30PP:70HDPE มีความสามารถทนความร้อนได้สูงขึ้น และมีสมบัติเชิงกลเช่น ความทนแรงดึงและมอดูลัสสูงขึ้นตามปริมาณรังสีที่เพิ่มขึ้น

กิติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ คุณศิริรัตน์ พิรมนตรี และเจ้าหน้าที่ทุกท่านของกองการวัด สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติ ที่ให้ความอนุเคราะห์ช่วยเหลือในเรื่องการฉายรังสี ไว้ ณ ที่นี้

เอกสารอ้างอิง

1. Chanda, M. and Roy, S.K., Plastic Technology Handbook, Second edition, New York, Mancel Dekker, Inc. 1993, 561-564, 823.
2. Richardson, T.L., Industrial Plastics : Theory and Application, Second edition. New York, Delmar Publishers, Inc. 1989, 407-415, 521.
3. Reichmanis, E., Frank, C.W. and O'Donnell, J.H., Irradiation of Polymeric Materials, Second edition, Washington, American Chemical Society, 1993, 1-8.
4. กฤษณา มีสวัสดิ์. 2541. อิทธิพลของสารช่วยผสมและรังสีแกมมาที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิโอเลฟินผสม. วิทยานิพนธ์หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
5. แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ พิมพ์ครั้งที่ 1 กรุงเทพฯ โรงพิมพ์ชวนพิมพ์ 2535 หน้า 108-192.