บทที่ 2

การทำฟิล์มโพลีเอทีลีนหดตัวได้ด้วยความร้อน

2.1 โพลีเอทีลีนความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene)

เขียนย่อว่า LDPE หรือโพลีเอทีลีนความดันสูง(high pressure polyethylene) เป็นโพลีเอทีลีนที่มีสาขาโซ่ เตรียมจากเอทิลีน โดยใช้ความดันสูงถึง 1,000-3,000 บรรยากาศ อุณหภูมิประมาณ 250 องศาเซลเซียส ใช้ออกซิเจน เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์หรือเอโซบิสบิวไทโรไนไทรล์เพียงเล็กน้อยเป็นตัวเริ่มต้น(initiator) ส่วนเอทีลีนโมโนเมอร์เตรียมมาจากน้ำมันหรือแก๊สธรรมชาติ

$$n\ CH_2=CH_2 \xrightarrow[250^{\circ}c,\text{initiator}]{1,000\text{-}3,000\ atm} \sim CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_2CH_2\sim}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_2\text{-}CH_2\sim}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\sim$$

โพลีเอทีลีนอาจเตรียมในสารละลายโดยใช้เบนซีนหรือคลอโรเบนซีนเป็นตัวทำละลาย ภายใต้ภาวะของปฏิกิริยาทำนองเดียวกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย มีการศึกษาโครงสร้างของโพลิเอทีลีนความหนาแน่นต่ำนี้ โดยอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี (infrared spectroscopy)พบว่า โพลิเมอร์นี้มีสาขาโซ่ที่ เป็นไฮโดรคาร์บอน ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เป็นที่เชื่อกันว่าสาขาโซ่ของโมเลกุลเกิดขึ้นได้ 2 วิธี ดังนี้

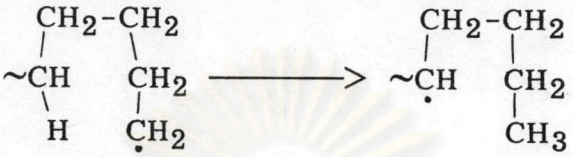
1. การย้ายลูกโซ่ระหว่างโมเลกุล (intermolecular chain transfer)วิธีนี้อนุมูลอิสระของโพลิเมอร์ย้ายลูกโซ่ให้กับโพลิเมอร์อื่นในระบบ

$$\sim CH_2\text{-}\dot{C}H_2 + \sim CH_2\text{-}CH_2\sim \longrightarrow \sim CH_2\text{-}CH_3 + \sim CH_2\text{-}\dot{C}H\sim$$

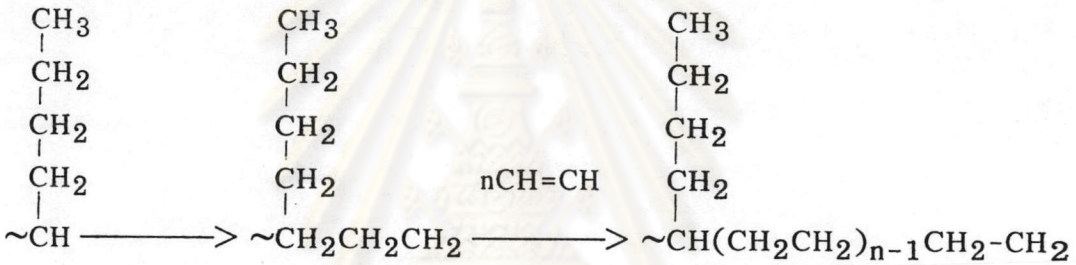
การย้ายลูกโซ่ในลักษณะนี้อนุมูลอิสระใหม่ที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยาโปรปาเกชัน (propagation)ต่อไปได้โซ่โพลิเมอร์ที่ได้อาจมีความยาวพอ ๆกับโซ่ที่เป็นสายหลักของโพลิเมอร์นั้นได้

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

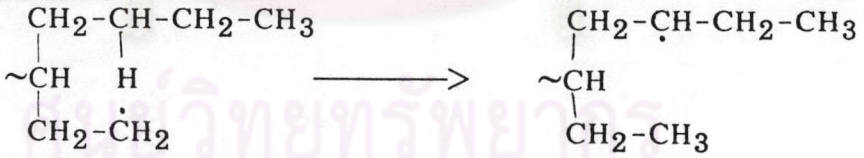
2. การย้ายลูกโซ่ภายในโมเลกุล (intramolecular chain transfer) วิธีนี้โซ่โพลิเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระย้ายอนุมูลอิสระที่อยู่ปลายโซ่ให้กับคาร์บอนที่สี่ นับจากคาร์บอนที่อยู่ปลายโซ่ ซึ่งเกิดขึ้นได้สะดวก เพราะทรานซิชันสเตต(transition state) ของกระบวนการนี้เป็นแบบ วงแหวนที่มีจำนวนอะตอมของวงแหวนเท่ากับหก ดังนี้

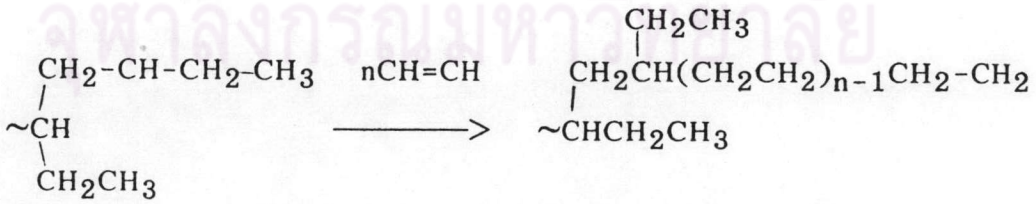


อนุมูลอิสระใหม่ที่เกิดขึ้นสามารถโปรปาเกชันต่อไป



นอกจากนี้แล้วโพลิเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระยังอาจสามารถย้ายอนุมูลอิสระให้กับสาขาโซ่(หมู่บิวทิล)ได้ดังนี้





จะเห็นได้ว่าการย้ายลูกโซ่แบบภายในโมเลกุลดังกลไกข้างต้นได้สาขาโซ่แบบเอทิล ($-CH_2CH_3$) และแบบบิวทิล($-CH_2CH_2CH_2CH_3$)

จากการทดลองพบว่าสาขาโซ่ของโพลีเอทีลีนส่วนใหญ่เป็นโซ่สั้น ๆที่เป็นเอทิล และบิวทิล ดังนั้นจึงเชื่อได้ว่าปฏิกิริยาการย้ายลูกโซ่ที่เกิดขึ้นในระหว่างโพลิเมอไรเซชันของเอทีลีนส่วนใหญ่เป็นแบบการย้ายลูกโซ่ภายในโมเลกุลดังกลไกข้างต้น

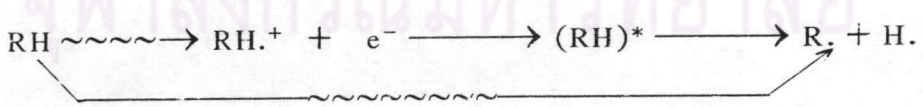
สมบัติทางกายภาพของโพลีเอทีลีนแตกต่างออกไปบ้างขึ้นกับองศาหรือปริมาณของสาขาโซ่ โดยทั่วไปถ้าโมเลกุลมีสาขาโซ่มาก โพลิเมอร์มีความเป็นผลึกต่ำ เพราะโอกาสที่อะตอมต่าง ๆในโมเลกุลจะจัดตัวอย่างเป็นระเบียบเพื่อเกิดลักษณะผลึกมีน้อยกว่า สมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น จุดหลอมตัว ความแข็ง ก็ต่ำลงด้วย เพราะความหนาแน่นต่ำกว่านี้เอง การแพร่ผ่านของแก๊สและความชื้นต่อโพลิเมอร์จะสูงกว่า อย่างไรก็ตามโพลีเอทีลีนที่เตรียมโดยกระบวนการใช้ความดันสูงมีความเป็นผลึกปานกลาง(ทั่วไปมีความเป็นผลึกร้อยละ50-60) มีจุดหลอมตัวประมาณ 115 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่น 0.91-0.94 กรัมต่อลูกบาศ์กเซนติเมตร ไม่ละลายในตัวทำละลายทุกชนิดที่อุณหภูมิห้อง ทนต่อกรดแก่และเบสแก่

เกือบครึ่งหนึ่งของโพลีเอทีลีนที่ผลิตขึ้นทั้งหมด นำไปผลิตเป็นแผ่นฟิล์มใช้สำหรับห่อของ อาหาร ทำถุงพลาสติก ผ้ากันน้ำ ผ้าปูโต๊ะ โพลิเอทีลีน ที่เหลือใช้ทำของใช้ในบ้าน ในครัว ของเด็กเล่น ใช้หุ้มลวดไฟฟ้า สายเคเบิล และในงานก่อสร้าง เป็นต้น

2.2 ผลของรังสีแกมมาที่มีต่อโพลีเอทีลีน

รังสีแกมมาทำให้สารแตกตัวเป็นไอออน เกิดเป็นโมเลกุลในสภาวะเร้า และเกิดเป็นอนุมูลอิสระขึ้นได้ โดยเฉพาะกระบวนการเกิดอนุมูลอิสระจะมีผลต่อเนื่องเช่นเดียวกันกับปฏิริยาที่เกิดโดยรังสีชนิดอื่น หรือตัวเริ่มต้นทางเคมี(chemical initiator) บางชนิด เช่น สารประกอบเปอร์ออกไซด์

ลักษณะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของรังสีแกมมาต่อโพลีเอทีลีน เป็นดังต่อไปนี้



$$RH.^{+} + RH \longrightarrow R. + RH_2^{+}$$

$$RH_2^{+} + e^{-} \longrightarrow R. + H_2$$

$$RH_2^{+} + e^{-} \longrightarrow RH + H.$$

$$RH + e^{-} \longrightarrow RH.^{-}$$

$$RH.^{+} + RH.^{-} \longrightarrow RR + H_2$$

$$2H. \longrightarrow H_2$$

$$H. + RH \longrightarrow H_2 + R.$$

$$-CH_2-CH_2- \longrightarrow H_2 + -CH=CH-$$

โดย RH เป็น polyethylene macromolecule

ซึ่งปฏิกิริยาทั้งหมดอาจมีผลทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (crosslink) หรือการแตกพันธะหลัก(chain scission) ได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

ตัวอย่างของปฏิกิริยาการเชื่อมโยง

$$\sim CH_2-CH_2\sim \xrightarrow{\sim\sim\sim} \sim CH_2-\dot{C}H\sim + H.$$

$$2\sim CH_2-\dot{C}H\sim \xrightarrow{\sim\sim\sim} \sim CH_2-\underset{\sim CH_2-CH\sim}{\overset{|}{C}}H\sim + H_2$$

ตัวอย่างของปฏิกิริยาการแตกพันธะหลัก

$$\sim CH_2-CH_2\sim \xrightarrow{\sim\sim\sim} \sim H_2C. + .CH_2\sim$$

ความสามารถในการเชื่อมโยงและการแตกพันธะหลัก ในการให้รังสีเพื่อทำให้เกิดการเชื่อมโยงของโพลิเมอร์ ที่อุณหภูมิห้อง เป็นดังตารางต่อไปนี้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 แสดงความสามารถในการเชื่อมโยงและการแตกพันธะหลัก เมื่อฉายรังสีเพื่อทำให้เกิดการเชื่อมโยงเป็นโครงร่างแหสามมิติของโพลิเมอร์ชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง

ฉายรังสีที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้สุญญากาศหรือบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

G(X) = cross-links per 100 eV energy absorption (average)

G(S) = scissions per 100 eV energy absorption (average)

Polymer	G(X)	G(S)
polyethylene	3.0	0.88
linear low density polyethylene	2.53	0.4
polypropylene	0.6	1.1
natural rubber	1.1	0.22
polybutadiene	3.8	
butadiene-styrene copolymer*	2.8	0.39
polystyrene	0.045	<0.018
polydimethylsiloxane	2.7	<0.54
poly(alkyl acrylates)		
- methyl	0.55	0.18
- n-butyl	0.63	0.18
- isobutyl	0.63	0.18
- sec-butyl	0.47	0.18
- tert-butyl	0.16	0.18
- neopentyl	0.57	0.18
poly(alkyl methacrylates)		
- methyl		1.22-3.5
- n-butyl		2.7
- isobutyl		3.9
- sec-butyl		5.3
- tert-butyl		9.6
poly(ethylene terephthalate)	0.035-0.14	0.07-0.17
poly(propylene oxide)	0.15	0.22

ตารางที่ 2.1(ต่อ)

Polymer	G(X)	G(S)
poly(vinyl chloride)	2.15	
polycaprolactam(nylon-6)	0.33	0.23
poly(hexamethylene adipamide)(nylon-6,6)	0.5	0.6
poly(vinyl acetate)	0.1-0.3	0.6

*Butadiene:styrene = 77:23

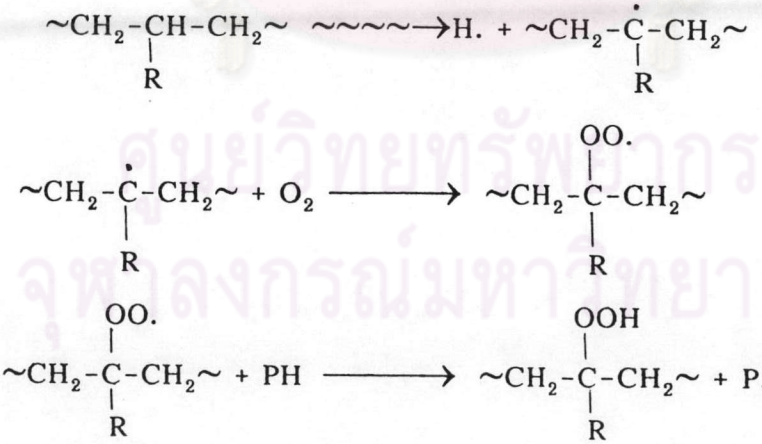
2.3 <u>ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเชื่อมโยงของโพลีเอทีลีนโดยรังสีแกมมา</u> [15]

2.3.1. อุณหภูมิของการฉายรังสี

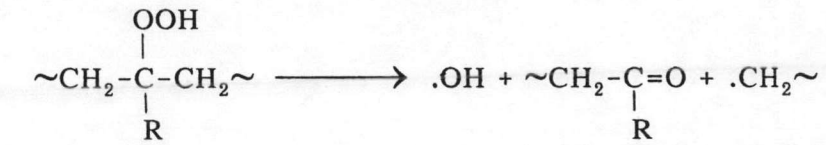
สัมประสิทธิ์ของอุณหภูมิมักจะมีผลต่อการเชื่อมโยงของโพลิเมอร์น้อยคือมีค่าประมาณ 1 kcal/mole ยกเว้นในกรณีของโพลีไวนิลคลอไรด์ที่มีค่ามากกว่านี้

2.3.2. ออกซิเจน

โพลิเมอร์ส่วนใหญ่เมื่อได้รับรังสีในบรรยากาศที่มีออกซิเจนจะทำให้เกิดการแตกพันธะหลัก (oxidative degradation) ดังนี้



สารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่ได้จะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งจะทำให้เกิดการแตกพันธะหลักตามมาดังนี้



จะเห็นได้ว่าโพลิเมอร์สามารถถูกทำลายพันธะได้ถ้ามีการฉายรังสีในบรรยากาศปกติ โดยเฉพาะอย่างยิ่งโพลีเมอร์ในสภาพที่มีพื้นที่ผิวมาก เช่น เป็นผง เช่นเดียวกันในโพลิเมอร์ ที่มีพื้นที่ผิวน้อย ผลของออกซิเจนก็จะน้อยตามไปด้วย นอกจากว่าจะฉายรังสีในอัตราที่ต่ำพอที่จะทำให้ออกซิเจนแทรกซึมเข้าไปในโพลิเมอร์ระหว่างการฉายรังสีได้

2.3.3 Gas evolution

โพลิเมอร์ทุกชนิด,สารอินทรีย์ส่วนใหญ่ เมื่อได้รับรังสีจะมีก๊าซมาเกี่ยวข้องเสมอ โดยเฉพาะก๊าซไฮโดรเจน และมักจะได้ก๊าซอื่นที่เป็นไปตามชนิดของโพลิเมอร์ด้วย เช่น การฉายรังสีแก่โพลีโพรพีลีนหรือโพลีไอโซบิวทิลีนจะให้ก๊าซมีเทน การฉายรังสีให้โพลีเมธิลเมธาครายเลทหรือโพลีเมธิลอะครายเลทจะให้ก๊าซมีเทน,คาร์บอนมอนอกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์

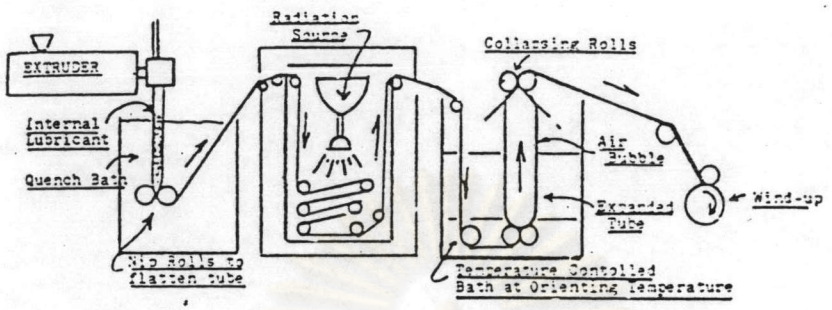
ดังนั้นเมื่อโพลิเมอร์ที่ฉายรังสีแล้วได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า softening point จะมีก๊าซเกิดขึ้น

2.4 รูปแบบการผลิตพลาสติกหดตัวได้ด้วยความร้อน

การนำรังสีมาประยุกต์ใช้กับโพลิเมอร์นั้นมีการศึกษาและนำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน การทำให้โพลิเมอร์เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ปรับปรุงสมบัติต่าง ๆของโพลิเมอร์ให้ดีขึ้น เช่นการเพิ่มความต้านทานแรงดึง,orientation release stress,และ heat sealing range ซึ่งการทำวัสดุหดตัวได้ด้วยความร้อนก็เป็นการนำเอารังสีมาประยุกต์ใช้กับโพลิเมอร์อีกวิธีหนึ่งให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเพื่อปรับปรุงสมบัติให้ดีขึ้น การทำวัสดุหดตัวได้ด้วยความร้อนมีหลายรูปแบบ ดังตัวอย่างต่อไปนี้

2.4.1 การผลิต biaxially orienting polyethylene film โดย Cryovac ™ Division of W.R.Grace [4]

กระบวนการผลิตแบบนี้ใช้สำหรับผลิตฟิล์มหดที่เหมาะสำหรับใช้เป็น shrink wrapping ที่ มีlow temperature flexibility ดีมาก กระบวนการผลิตเริ่มจากขึ้นรูปเม็ดพลาสติกโพลิเอทีลีนให้เป็นท่อที่หนาและนำไปฉายรังสีทันทีก่อนที่จะ oriented ใน bubble form ขั้นตอนการฉายรังสีเพื่อเชื่อมโยงโมเลกุลของโพลิเมอร์ทำให้ฟิล์มถูกดึงได้ที่อุณหภูมิ 105-110 องศาเซลเซียส ดังนั้นมันจึงยังคงมี high orientation ที่สามารถปลดปล่อย stress ที่100 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ tight shrink wrapping ในน้ำเดือด



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตbiaxially orienting polyethylene film โดยCryovac ™ Division of W.R.Grace [4]

2.4.2 ขั้นตอนการผลิตท่อและแผ่นหดได้ด้วยความร้อนในประเทศญี่ปุ่น [14]

การผลิตท่อหดตัวได้ด้วยความร้อนในประเทศญี่ปุ่นนั้น มี 2 แบบ แบบแรกทำโดยการขึ้นรูปท่อ ฉายรังสีและนำไป expansion ตามลำดับ สำหรับการผลิตท่อหดตัวได้ด้วยความร้อนแบบที่สอง จะขึ้นรูปเป็นแผ่น นำไปฉายรังสี extension หลังจากนั้นม้วนรอบแกนหมุนให้แน่น ให้ความร้อนเพื่อเชื่อมให้กลายเป็นท่อ ทำให้เย็นและนำออกจากแกนหมุน

2.4.2.1 การผลิตท่อหดตัวได้ด้วยความร้อนแบบที่ 1

2.4.2.1.1 Extrusion

ใช้conventional extrudersในการผลิตท่อ โดยวัตถุดิบที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นโพลิเอทีลีนความหนาแน่นสูง,โพลิเอทีลีนความหนาแน่นต่ำ, และโคโพลิเมอร์ของเอทีลีน เช่นเอทีลีน-ไวนิลอะซิเตท หรือ เลทีลีน-เอทิลอะคราย์เลท ซึ่งจะใช้ชนิดใดนั้นขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งาน วัตถุดิบอื่นๆที่ใช้ด้วยได้แก่ anti-oxidizing, flame-retardant และcoloring agents

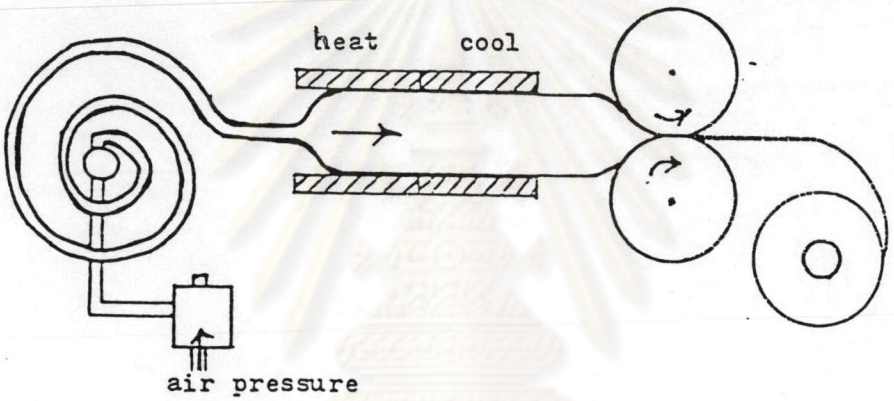
2.4.2.1.2 นำไปฉายรังสี

เครื่องเร่งอนุภาคอิเลคตรอน 1.0-3.0 MeV ใช้เป็นเครื่องให้รังสีแก่ท่อในกรณีที่เป็นแผ่นใช้0.5-1.0 MeV การฉายรังสีท่อที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางไม่เกิน 25 มิลลิเมตร จะใช้การให้รังสีอย่างต่อเนื่องผ่านหลายๆรอบภายใต้ scanning window ของเครื่องเร่งอนุภาค ส่วนท่อที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางใหญ่กว่าคือประมาณ 100-300 มิลลิเมตรจะถูกฉายรังสีด้วยเทคนิค Circular Magnet เพื่อที่จะให้ที่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลอย่างเพียงพอ จึงควรใช้ปริมาณรังสีประมาณ 20-30

Mrads การฉายรังสีปริมาณมากเกินไปจะมีผลเสียต่อท่อ เช่น ความทนต่อความร้อนจะลดลง จำเป็นมากที่จะต้องฉายรังสีแก่ท่ออย่างสม่ำเสมอเพื่อที่จะทำให้ได้ smooth expansion

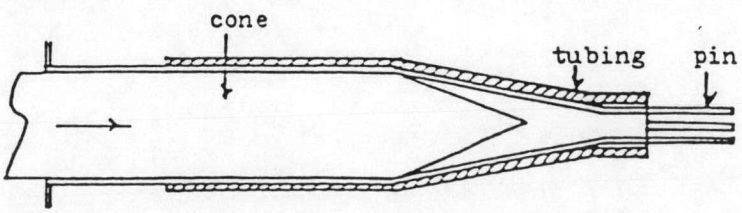
2.4.2.1.3 Expansion

มีวิธี expanding หลายวิธีที่ใช้ได้ ตัวอย่างเช่นในรูปที่ 2.2 เป็นวิธี Differential pressure method โดยที่ปลายหนึ่งของท่อจะถูกต่อเข้ากับ air pressure อีกปลายหนึ่งถูกใส่เข้าไปใน die และถูกให้ความร้อนเพื่อขยายเส้นผ่านศูนย์กลางโดย air pressure เมื่อท่อผ่านไปยังช่วงหลังของ die จะถูกทำให้เย็นใน cooling system works เพื่อรักษาสภาพหลังการขยายของท่อ ขั้นตอนสุดท้ายท่อจะถูกเก็บโดยม้วนเข้ากับหลอดม้วน ท่อที่ได้จะมีขนาดขยายประมาณ 1.5-2.5 เท่า



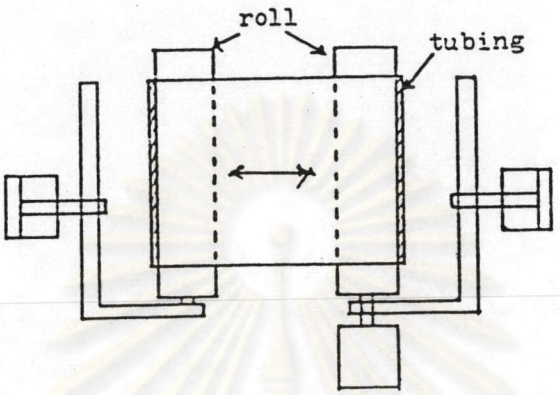
รูปที่ 2.2 Differential pressure method [14]

รูปที่ 2.3 แสดงวิธี mechanical expanding โดยท่อที่ร้อนจะถูกสวมไว้รอบมัดของ guide pins เมื่อสวมกรวยโลหะเข้าไปใน guide pins pin จะถูกขยายซึ่งเป็นผลให้ท่อถูกขยายไปด้วย หลังจากทำให้เย็นที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของมันแล้วจึงดึงกรวยโลหะออก วิธีนี้สามารถขยายท่อให้มีสัดส่วนสูง ๆได้ง่าย อาจขยายได้ถึง 3-4 เท่าหรือมากกว่านั้น



รูปที่ 2.3 Mechanical expansion แบบที่1 [14]

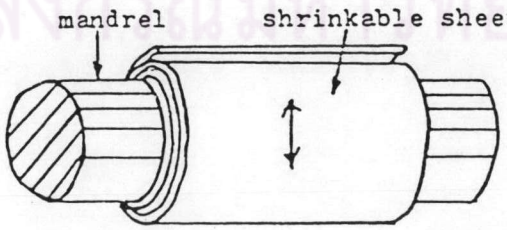
รูปที่ 2.4 คือวิธี mechanical expanding อีกแบบหนึ่ง มี rotating rollers 2 ตัว เพื่อใช้ขยายท่อ เหมาะสำหรับใช้ทำท่อขนาดใหญ่ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 600-1000 มิลลิเมตร ในวิธีนี้ท่อที่ได้จะมีความยาวลดลง



รูปที่ 2.4 Mechanical expansion แบบที่2 [14]

2.4.2.2 การผลิตท่อหดตัวได้ด้วยความร้อนแบบที่ 2

การผลิตท่อหดตัวได้ด้วยความร้อนแบบที่ 2 นี้ ท่อจะไม่ถูกขึ้นรูปจาก extruder แต่จะได้จากแผ่นพลาสติกหรือฟิล์มที่ฉายรังสีและดึงแล้ว โดยจะม้วนแผ่นพลาสติกหรือฟิล์มดังกล่าวรอบ ๆแกนหมุนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของพลาสติกชนิดนั้น ๆทำให้ชั้นของแผ่นพลาสติกหรือฟิล์มนั้นยึดติดกันจนกลายเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อทำให้เย็นและนำท่อออกจากแกนหมุนก็จะได้ท่อหดตัวได้ด้วยความร้อน ดังรูปที่ 2.5

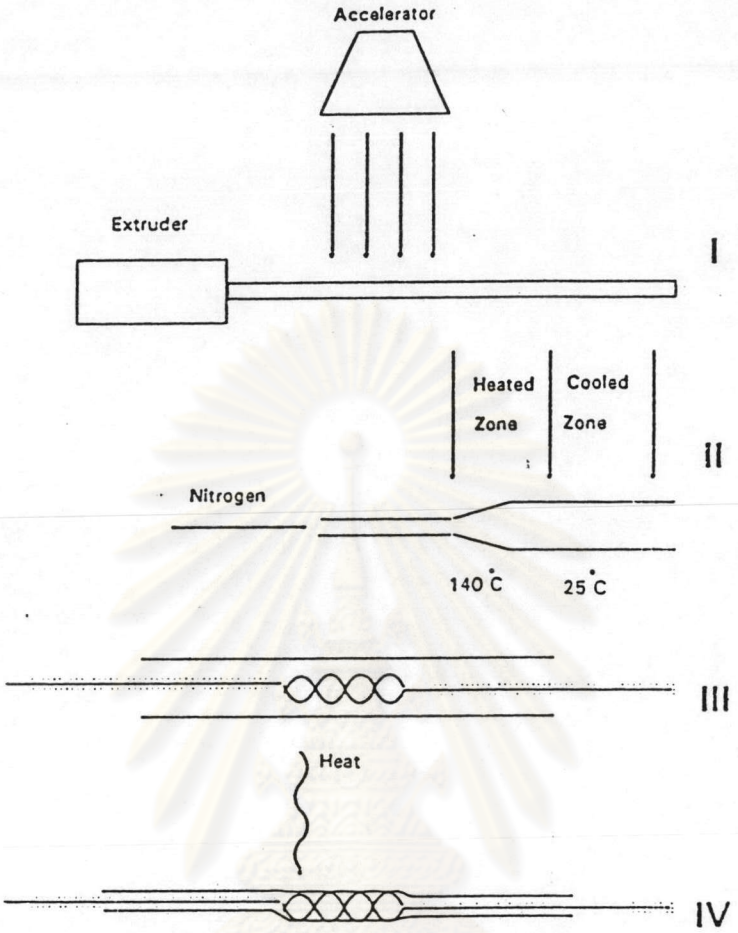


รูปที่ 2.5 วิธี Sheet wrapping [14]

2.4.3 การผลิตท่อโพลีเอทีลีนหดได้ด้วยความร้อนของ Joseph Silverman [19]

การผลิตเริ่มโดยนำท่อโพลีเอทีลีนที่ได้จากการ extrude มาฉายรังสีให้ได้ gel fraction ประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งการฉายรังสีแก่ท่อนี้จะไม่ทำให้รูปร่างลักษณะของท่อเปลี่ยนแปลงไป ให้ความร้อนแก่ท่อจนมีอุณหภูมิถึง 140 องศาเซลเซียส ท่อที่ไม่ผ่านการฉายรังสีรูปร่างจะเสียไป แต่ท่อที่ฉายรังสีแล้วจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของ stable elastomer ขยายท่อที่ร้อนโดยใช้สุญญากาศหรือความดันให้ได้เส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า ขณะ ที่ความยาวยังเท่าเดิม รักษาความดันไว้และทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จะได้ท่อหดได้ด้วยความร้อนในที่สุด การนำไปใช้งานเป็น electrical connector ทำได้โดยสวมท่อให้คลุมบริเวณรอยต่อของ insulated wireแล้วให้ความร้อนแก่ท่อด้วย hot-air gun เมื่ออุณหภูมิถึงจุดหลอมเหลวของโพลีเอทีลีน ท่อจะเปลี่ยนสภาพไปเป็น elastomer อีกครั้งและหดรัดรอยต่อของ insulated wire

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.6 การผลิตและการใช้งานของท่อหดที่ได้จากการผลิตของ Joseph Silverman [19]

2.5 <u>คุณสมบัติของฟิล์มหดตัวได้ด้วยความร้อน</u> [4]

การทำฟิล์มหดตัวได้ด้วยความร้อนเป็นการปรับปรุงสมบัติความต้านทานแรงดึง (tensile strength),impact strength,clarity และ flexibility ทั้งที่อุณหภูมิทั่วไปและอุณหภูมิต่ำ โดยที่องศาการหด(degree of shrink)และพลังงานของการหด(shrink energy)ได้มาจาก orientation process

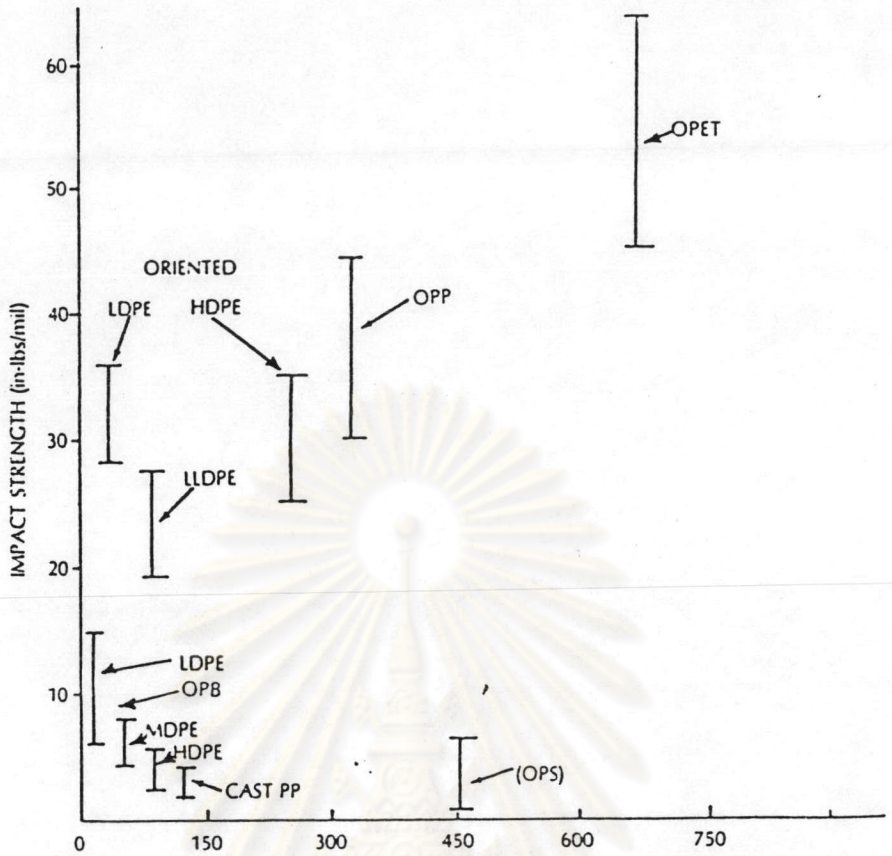
อัตราการซึมผ่ายของก๊าซ(gas-transmission rates)และอัตราการซึมผ่านของความชื้นและน้ำ(moisture-vapor transmission rates)ของโพลิเมอร์อสัณฐาน (amorphous polymers)ทั้งที่ oriented และ unoriented มีค่าใกล้เคียงกันมาก แต่สำหรับกรณี crystalline polymers สามารถลดอัตราการซึมผ่านของความชื้นเมื่อถูก oriented ซึ่งลดได้มากที่สุดที่ low degree of crystallinity(10-15%) และลดลงทีละน้อย ๆเมื่อ degree of crystallinity เพิ่มขึ้น จนถึงประมาณ 40-50% ก็จะคงที่ สำหรับอัตราการซึมผ่านของก๊าซ ส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับปริมาณของส่วนที่เป็นอสัณฐานมากกว่า orientation

โดยทั่วไป orientation มีผลเสียต่อ elongation คือเกิด tear propagation ได้ง่าย,heat sealing range แคบ และอายุการใช้งานลดลง ปริมาณการหดที่สูงที่สุดเท่าที่จะหาได้สำหรับฟิล์มสามารถคำนวณได้จากองศาการดึง(degree of stretch)ใน orientation step เนื่องจากฟิล์มจะต้องหดกลับมาในสภาพเดิมเสมอ

	Tensile Strength,(psi)	Elongation at Break,(%)	Yield Stress,(psi)
Amorphous polyethylene terephthalate			
Unstretch	6,000	500	6,000
Biaxially Stretched	25,000	130	~10,000
Uniaxially Stretched	>75,000	7	>75,000
Polystyrene			
Unstretched	5,000-9,000	1.0-3.0	5,000-9,000
Biaxially Stretched	9,000-12,000	1.5-5.0	~10,000
Uniaxially Stretched	15,000-18,000	6.0	10,000

ตารางที่ 2.2 ผลของ orientation ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพของ PET และ PS [4]

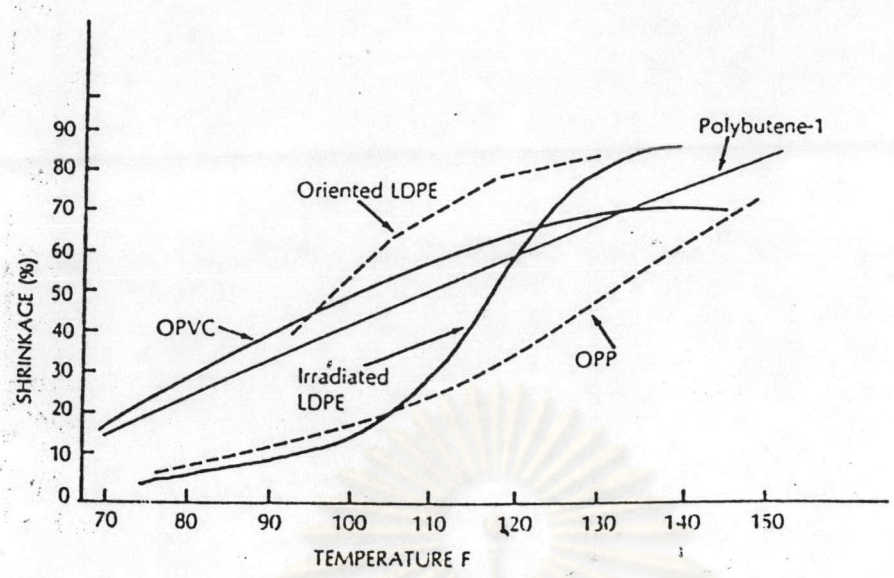
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.7 Impact strength และ Secant Modulus ของฟิล์มหดแบบต่าง ๆ [4]

2.5.1 องศาการหดตัว

ร้อยละการหดเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการหด ดังนั้นในทางทฤษฎีจึงสามารถควบคุมปริมาณการหดของฟิล์มได้ แต่ในทางปฏิบัติทำได้ยาก เนื่องจากร้อยละการหดมักถูกกำหนดโดยขนาดของวัตถุที่ถูกห่อหุ้ม ความชันของกราฟการหดกับอุณหภูมิขึ้นอยู่กับส่วนประกอบของโพลิเมอร์และเทคนิคในการผลิต จากรูปที่ 2.8 จะเห็นได้ว่าต้องมีการควบคุมอุณหภูมิที่ใช้ในการหดให้ดี เพราะอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปเพียง 5 องศาฟาเรนไฮต์มีผลให้องศาการหดตามทฤษฎีเปลี่ยนไปถึง 22 เปอร์เซนต์สำหรับฟิล์มโพลีโพรพีลีน



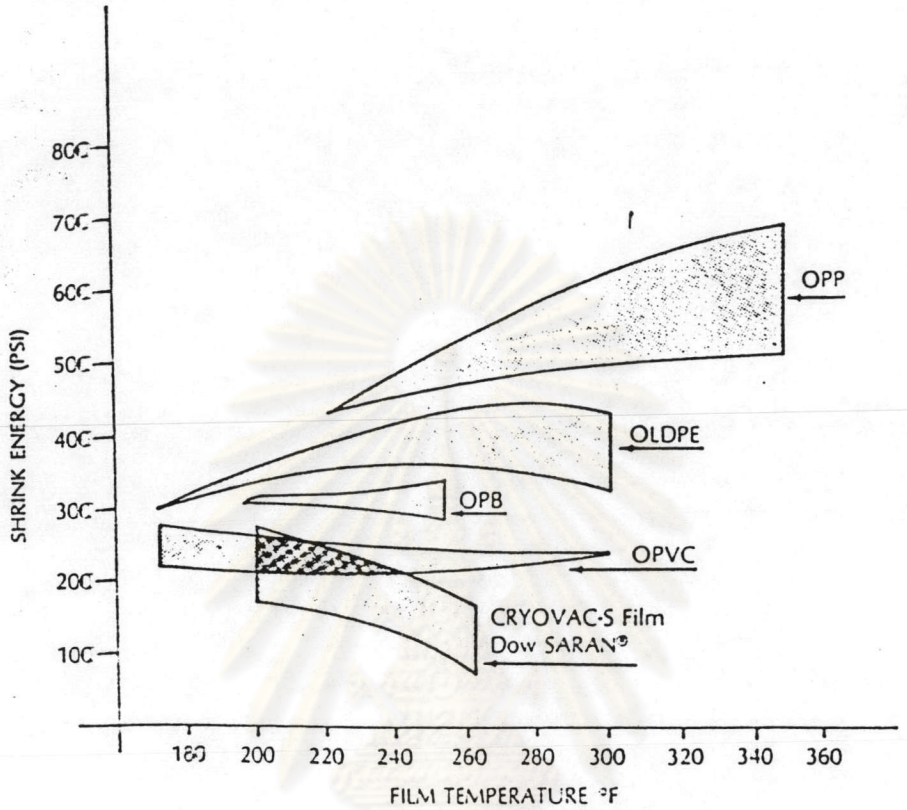
รูปที่ 2.8 แสดงให้เห็นลักษณะการหดที่อุณหภูมิต่างๆ [4]

การนำไปใช้งานที่ต่างกันจำเป็นต้องมีการหดที่ต่างกันด้วย การบรรจุหีบห่ออย่างหลวมๆต้องการการหดเพียงเล็กน้อย แต่สำหรับการบรรจุหีบห่อที่แน่นหนาต้องการการหดที่มากขึ้น การนำไปใช้ในลักษณะพิเศษ เช่น sleeve wrapping ต้องการการหดเฉพาะแนวยาว balanced orientation มีความสำคัญเฉพาะด้าน printed film เพราะต้องการความสม่ำเสมอของบริเวณที่หด เนื่องจากการหดที่ไม่สม่ำเสมอจะทำให้เกิด distortion ของ print ในระหว่างการหดได้

2.5.2 Shrink tension

Shrink tension คือ stress ที่ฟิล์มใช้ในการหดที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น การบรรจุหีบห่อที่ตึงมากๆมักใช้ tension ระหว่าง 50-150 psi tension ที่มากกว่านั้นจนถึงประมาณ 500 psi ใช้เมื่อต้องการให้ฟิล์มกลายเป็นส่วนเดียวกับหีบห่อ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.9 อธิบาย shrink energy(tension) ของ oriented polypropylene,polyethylene polybutene และ polyvinyl chloride [4]

2.5.3 อุณหภูมิในการหด(shrink temperature)

ในทางการค้า อุณหภูมิที่ใช้ในการหดสำคัญมาก ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำในการหดจะเป็นที่ต้องการมากกว่า เพราะใช้อุปกรณ์ที่ง่ายกว่า และจำเป็นสำหรับหีบห่อที่ไวต่อความร้อน ซึ่งฟิล์มโพลีโพรพีลีนขาดสมบัติในข้อนี้

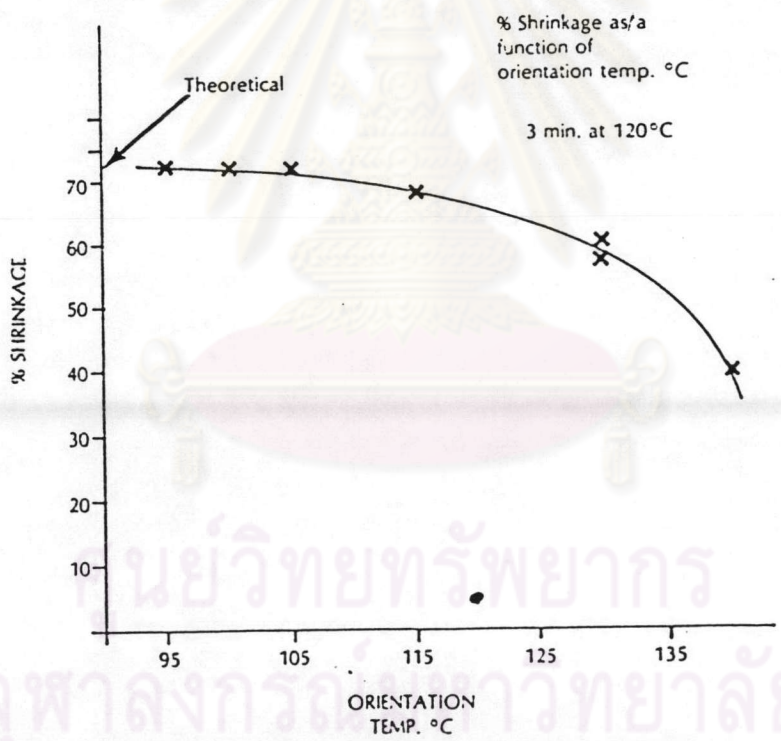
การควบคุมอุณหภูมิและความเร็วของอากาศร้อนให้ถูกต้องและแน่นอนเป็นสิ่งจำเป็นมากเมื่อใช้กับฟิล์มที่อ่อนนุ่มและขาดง่ายเมื่อถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิใกล้กับจุดหลอมเหลวของมัน ฟิล์มโพลีเอทีลีนที่เชื่อมโยงแล้วความหนืดจะไม่ลดลงมากนักเมื่อถึงจุดหลอมเหลวของมัน ดังนั้นมันจึงทนอุณหภูมิได้สูง

2.5.4 กลไกในการหด(shrink mechanism)

oriented films ทั้งหมดจะหดที่อุณหภูมิใกล้จุดหลอมเหลวหรือ softening temperature ของมัน ความมากน้อยและอุณหภูมิของการหดขึ้นอยู่กับการดึงและการให้ความร้อนที่ผ่านๆมาของฟิล์ม

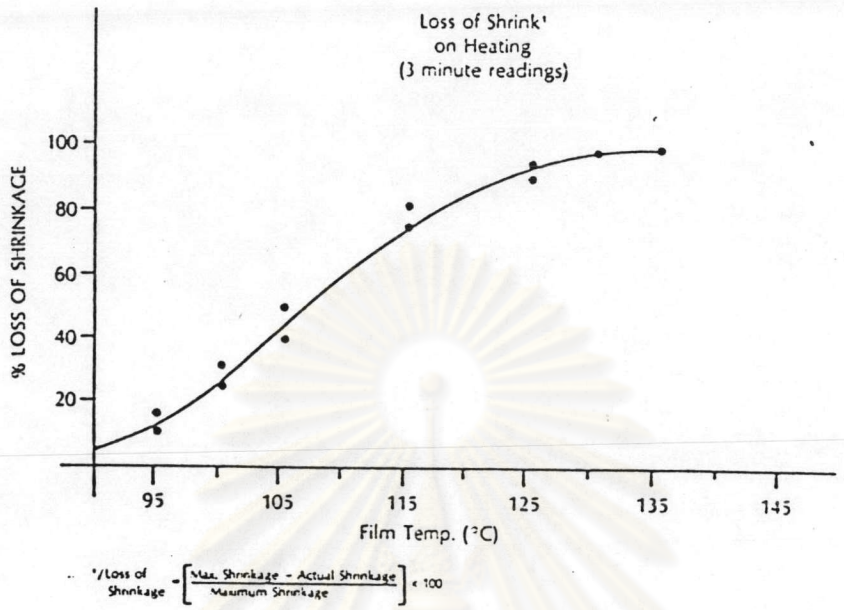
2.5.5 โพลิเมอร์อสัณฐาน(amorphous polymers)

ปกติแล้ว biaxially oriented film ของ non-crystallizable polymers เช่น โพลีสไตรีน จะหดที่อุณหภูมิสูงกว่า glass-transition temperature โดยอัตราการหดเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิดังรูปที่ 2.10และ 2.11



รูปที่ 2.10 แสดงอัตราการหดตัวของ OPS เปรียบเทียบกับ orientation temperature [4]

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.11 การคลายของความเค้นการหดที่สูญเสียไป [4]

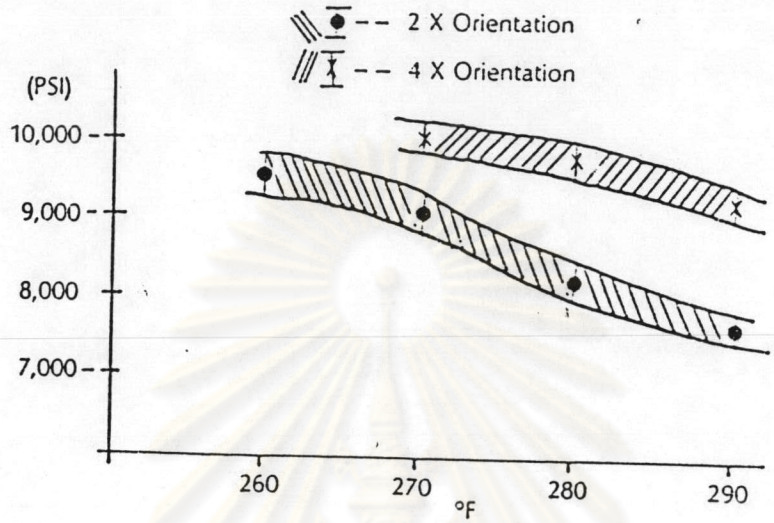
การหดของ oriented amorphous polymers เป็นลักษณะปกติของมัน เมื่อโพลิเมอร์ถูกให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิสูงกว่า glass-transition temperature โมเลกุลที่ orientation เริ่มมีการเคลื่อนไหว มีการทดลองที่ทำให้เห็นได้ชัดเจนคือนำแผ่นยางที่ดึงให้ยืดแล้ว จุ่มลงใน dry ice-alcohol mixture ทำให้เย็นลงทันทีที่อุณหภูมิต่ำกว่า glass-transition temperature ของมัน มันจะยังคงรักษาสภาพหลังการดึงเอาไว้ แต่เมื่อนำออกมาจาก cold bath และทำให้อุ่นขึ้นที่อุณหภูมิห้อง แผ่นยางจะหดกลับมาอยู่ในสภาพเดิมก่อนการดึงทันที

ฟิล์มที่มี orientation สูงกว่าสามารถหดกลับมาอยู่ในสภาพเดิมได้เกือบหมดเมื่อให้ความร้อน และการหดที่มากที่สุดของ oriented film ขึ้นโดยตรงกับ degree of orientation ของมัน

อัตราการหดจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ จนกระทั่งฟิล์มถูกให้ความร้อนถึงอุณหภูมิที่สูงเพียงพอจนเกิด vicous flow สมบูรณ์ เหนืออุณหภูมินี้การหดสูงสุดจะน้อยกว่าที่เป็นไปตามทฤษฎี

เมื่อตัวอย่างฟิล์มถูกให้ความร้อนโดยควบคุมไม่ให้มีการหด มันจะสูญเสีย orientation อย่างรวดเร็ว เนื่องจากมันพยายามหดในขณะที่ถูกฝืนไว้ แรงที่พยายามดึง

กลับนี้ (release stress) สัมพันธ์กับ original stretch conditions และ orientation level แม้ว่ามันจะไม่เกี่ยวข้องกับการหด(รูปที่2.12)



รูปที่ 2.12 ผลของ orientation temperature ที่มีต่อความต้านทานแรงดึงของโพลิสไตรีน[4]

ไม่มีวิธีที่จะคงสภาพ oriented film ของ non-crystallizable polymer ไม่ให้มีการหดที่อุณหภูมิสูงกว่า glass-transition temperature ของมัน

2.5.6 Crystallizable polymers

biaxially oriented films ของ crystallizable polymers เช่น โพลีเอทีลีนเทเรฟธาเลทในสภาพที่เป็นอสัณฐานจะหดในลักษณะเดียวกับ non-crystallizable polymers อื่นๆ แต่มันต่างจาก latter ตรงที่มันสามารถเสถียรต่อการหดเหนือ glass-transition temperature ของมัน ดังนั้นมันจึงเป็นไปได้สำหรับฟิล์ม 2 ชิ้นที่ทำจากวัตถุดิบเดียวกันและมี degree of orientation เท่ากันจะมีพฤติกรรมการหดที่แตกต่างกันมากแม้จะหดที่อุณหภูมิเดียวกัน ฟิล์มถูกทำให้เสถียรโดยการให้ความร้อนในระหว่าง crystallization ของ oriented polymer เกิดขึ้น ฟิล์มที่เสถียรนี้ยังคงสามารถทำให้หดได้แต่ต้องถูกให้ความร้อนอีกครั้งที่ heat-stabilization temperature โชคดีที่การเสถียรของ crystallizable films สามารถเกิดขึ้นได้เนื่องจาก glass-transition temperature ของ crystallizable polymers ที่สำคัญๆทางการค้าอยู่ต่ำกว่า 25 องศาเซลเซียส

Polymer	Tg, °C	Crystalline Melting Point or Softening Point, °C
Polyethylene		
High-Density	-120	135
Low-density	-25	98
Polyoxymethylene	-50	185
Poly(vinyl fluoride)	-20	195
Polypropylene	-20 to 0	175
Vinylidene Chloride Copolymer	-17	195
Poly(Vinyl acetate)	29	175
Poly(hexamethylene adipamide)	50	250
Poly(ethylene terephthalate)	69	255
Polystrylene	80-100(85)	105-110
Poly(vinyl chloride)		
No Plasticizer	105	212
15% Plasticizer	60	
Cellulose Acetate	70-120	300
Poly(methyl methacrylate)	105	160
Polytetrafluoroethylene	126	327
Polycarbonate	150	230

ตารางที่ 2.3 Glass-transition temperatures ของพลาสติกที่สำคัญทางการค้า [4]

2.5.7 Orientation effects

ผลของ molecular orientation ที่มีต่อการซึมผ่านของก๊าซมีอย่างมากมาย ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของโพลิเมอร์,สารตัวเติม,สารเพิ่มเนื้อ,degree of adhesion ระหว่างสารเพิ่มเนื้อกับเรซิ่น โดยทั่วไป orientation จะลดความสามารถในการซึมผ่านได้ 10-50 เปอร์เซนต์ ขึ้นอยู่กับชนิดของโพลิเมอร์,degree of orientation,และอุณหภูมิของ orientation

2.5.8 สมบัติของฟิล์มหดตัวได้ด้วยความร้อนที่ทำจากโพลิเมอร์ที่สำคัญทางการค้าต่าง ๆ

ความต้องการในการใช้ฟิล์มหดจะมีมากกว่าในปัจจุบันถ้าข้อเสียต่าง ๆสามารถถูกแก้ไขได้ ข้อเสียที่สำคัญมีอยู่ 2 อย่างคือราคาและการเข้ากันได้กับเครื่องจักร

ฟิล์มหดส่วนใหญ่จะมีราคาสูงยกเว้นโพลีโพรพิลีน,โพลีสไตรีนและบางเกรดของโพลีเอทีลีน

conventional packaging machine ส่วนใหญ่ถูกออกแบบให้ใช้สำหรับฟิล์มเซลลูโลสจึงไม่เหมาะที่จะเปลียนมาใช้กับฟิล์มโพลิเมอร์สังเคราะห์

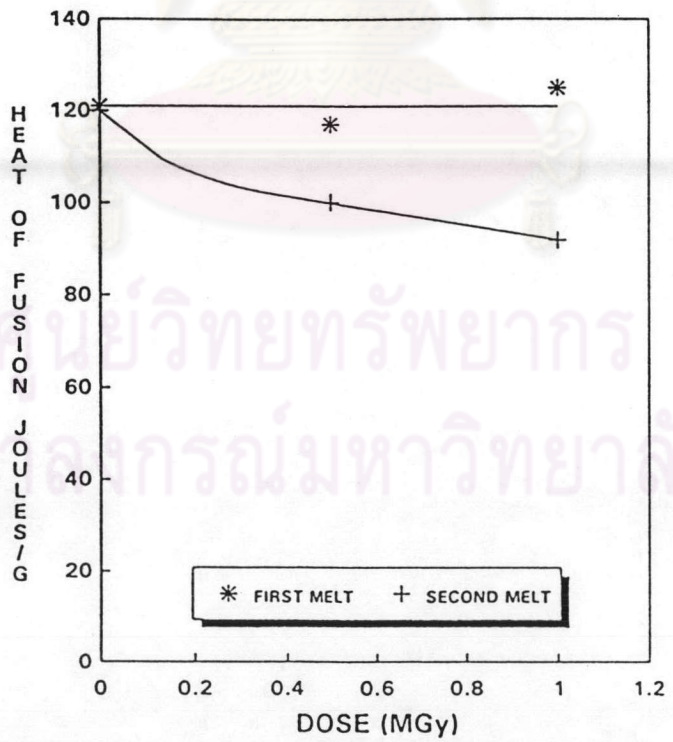
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ชนิดของฟิล์ม	ข้อดี	ข้อเสีย
Low permeability films Vinylidene Chloride/ Vinylchloride Copolymer	การดูดซึมต่ำ การบรรจุด้วยสุญญากาศทำได้ง่าย ใช้บรรจุวัตถุรูปร่างแปลก ๆ ได้ การหดและการ seal ทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ	ความโปร่งใสไม่ดีมาก ใช้กับ slow machines ได้ดี ราคาแพง area factor ต่ำ
โพลิเอสเทอร์(PET)	ประยุกต์ใช้กับเครื่องจักรได้ดี ความใสและความเป็นเงาดี	ราคาแพง ต้อง coat ก่อน seal เสมอ
Crosslinked oriented polyethylene(LDPE)	ความใสดีมาก หดได้ที่อุณหภูมิต่ำ ช่วงของการ seal กว้าง ทนต่อการฉีกขาดได้ดี good tack ระดับไฟฟ้าสถิตย์ต่ำ	เข้ากับเครื่องจักรได้ไม่ดี (สามารถแก้ไขโดยใช้โพลิเอทีลีนความหนาแน่นที่สูงกว่าแทน) เกิดการฉีกขาดต่อเนื่องได้ดี
Oriented polyethylene (LDPE)	ราคาถูก	เข้ากับเครื่องจักรได้ไม่ดี ความใสต่ำ
Oriented polystyrene(OPS)	ราคาถูก ออกซิเจนซึมผ่านได้ดี มีความใส สะท้อนแสงได้ดี	เป็นรอยได้ง่าย เปราะ แตกหักง่าย
Oriented polypropylene (OPP)	ใส ราคาถูก ผลิตได้ครั้งละมาก ๆ เข้ากับเครื่องจักรได้ดี	ความสามารถในการ seal ต่ำ หดได้ที่อุณหภูมิสูง ความตึงสูง เกิดการฉีกขาดต่อเนื่องได้ดี ไฟฟ้าสถิตย์สูง สกปรกง่าย
Oriented polyvinyl chloride (OPVC)	ใส สามารถ seal ได้ดี ความตึงในการหดปานกลาง เข้ากับเครื่องจักรได้ถ้ามีการปรับปรุง plasticizer	ฟิล์มคลายตัวได้ง่าย ราคาแพง(เนื่องจากarea factor ต่ำ)

ตารางที่ 2.4 ข้อดีและข้อเสียของฟิล์มหดที่สำคัญทางการค้า [4]

2.6 การเปรียบเทียบการเชื่อมโยงโมเลกุลโดยวิธีการทางรังสีและทางเคมี

ผลจากการใช้ความร้อนอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดความแตกต่างที่สำคัญที่สุดของวิธีการทั้งสอง วิธีการฉายรังสีเพื่อให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลนั้น ระหว่างกระบวนการเชื่อมโยงของโมเลกุลจะไม่ทำให้เกิดอุณหภูมิที่สูงกว่า 70 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่า alpha transition temperature ของโพลีเอทีลีน และต่ำกว่ามากสำหรับจุดหลอมเหลว ส่วนในวิธีการเชื่อมโยงโมเลกุลทางเคมีนั้นมีการใช้อุณหภูมิถึง 125 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้โครงสร้างที่เป็นผลึกส่วนใหญ่หลอมเหลว ดังนั้นหลังจากทำให้เย็นจะเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลได้อย่างทั่วถึง โครงสร้างส่วนที่เป็น crystalline จึงลดน้อยลงมากกว่าก่อนการเชื่อมโยงโมเลกุลทางเคมี ในขณะที่สัดส่วนที่เป็น crystalline ของตัวทั้งก่อนและหลังการเชื่อมโยงโมเลกุลโดยการใช้รังสีใกล้เคียงกันมาก ปริมาณส่วนที่เป็นผลึกนี้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ heat of fusion ดังนั้นด้วยเหตุนี้จึงทำให้ทราบว่าเพราะเหตุใดกระบวนการทางอุตสาหกรรมที่มีการใช้รังสีในปริมาณที่น้อยกว่า 0.5 MGy จึงไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของ heat of fusion เลย ข้อมูลของ heat of fusion สำหรับโพลีเอทีลีนความหนาแน่นต่ำทั้งก่อนและหลังการเชื่อมโยงโมเลกุลโดยการฉายรังสีแสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ความสัมพันธ์ของ heat of fusion ของโพลีเอทีลีนความหนาแน่นต่ำในการหลอมเหลว 2 ครั้ง กับปริมาณรังสี(โคบอลต์-60) [19]

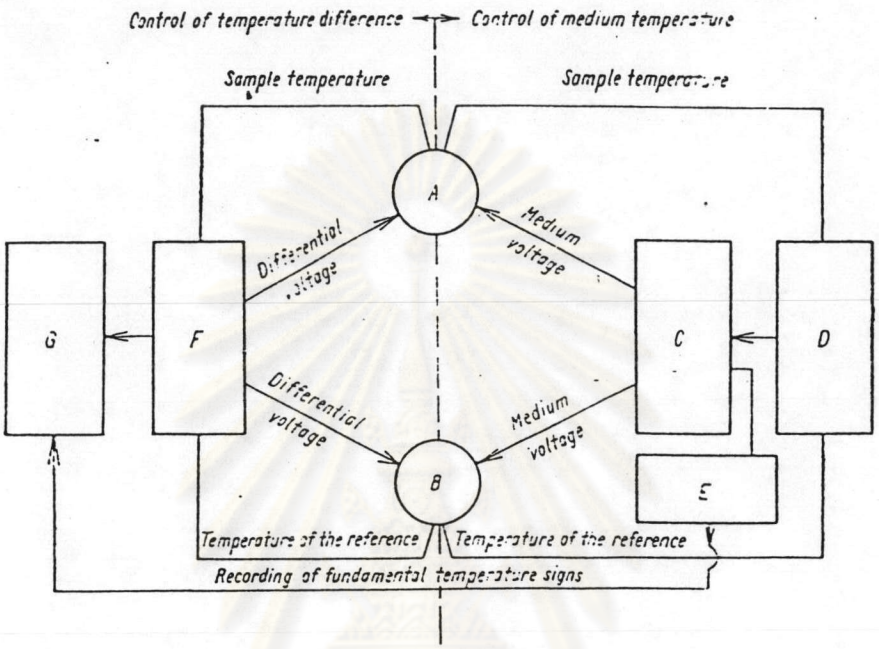
เมื่อโพลีเอทีลีนที่มีการเชื่อมโยงโมเลกุลทางเคมีได้รับความร้อนที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของมัน และถูกทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงของ heat of fusion แต่สำหรับโพลิเอทีลีนที่มีการเชื่อมโยงโมเลกุลทางรังสีนั้นปริมาณ crystalline จะลดลง เนื่องจากเกิดโมเลกุลที่มีการเชื่อมโยงเข้ามาแทนที่ในระหว่างการทำให้เย็น เป็นผลให้ heat of fusion ลดลงด้วย แต่ในกรณีที่มีการให้ความร้อนเพื่อหลอมเหลว และทำให้เย็นอีกครั้งจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงของปริมาณ crystalline และ heat of fusion อีก

นอกจากนี้ผลจากการที่มีปริมาณความเป็น crystalline มากกว่านี้เองทำให้ฟิล์มหรือวัสดุอื่น ๆที่เชื่อมโยงโมเลกุลโดยใช้รังสีมีความแข็งแรงมากกว่าที่เชื่อมโยงโมเลกุลทางเคมี

2.7 Differential scanning calorimeter (DSC)

Differential scanning calorimeter (DSC) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์หาจุดหลอมเหลวของโพลีเอทีลีนที่ดีที่สุด วิธีนี้ตัวอย่างถูกให้ความร้อนด้วยอัตราที่คงที่ อัตราการถ่ายเทความร้อนภายในตัวอย่างที่เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความร้อนจำเพาะในขณะนั้นจะถูกวัดอย่างต่อเนื่อง ภายในเซลล์ที่ใช้บรรจุตัวอย่างจะมีที่สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวัดและตัวอย่างอ้างอิงซึ่งถูกยึดให้อยู่กับที่ และต่อกับเทอร์โมมิเตอร์ที่ทำด้วยแพลทินัมกับตัวให้ความร้อนซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมอุณหภูมิปฐมภูมิของระบบ ตัวควบคุมอุณหภูมิทุติยภูมิของระบบจะทำหน้าที่รักษาความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างที่ใส่ตัวอย่างทั้งสองให้เป็นศูนย์โดยการปรับกระแสไฟฟ้าที่ใช้ หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คืออุณหภูมิของตัวอย่างถูกรักษาให้เท่ากับตัวอย่างอ้างอิง ปริมาณความร้อนจะถูกบันทึกไว้เป็นความสัมพันธ์กับเวลาหรืออุณหภูมิ

การวิเคราะห์โดยวิธีนี้ใช้ตัวอย่างที่วัดในปริมาณที่น้อย(มิลลิกรัม)วางลงบน metallic foil เพื่อลดการตกของอุณหภูมิให้มีค่าน้อยที่สุด ความจุความร้อนที่ต่ำของทั้งระบบนี้จะทำให้อัตราการให้ความร้อนมีค่าสูง(มากกว่า 80 องศาเซลเซียสต่อนาที) และให้ resolution ที่สูง นอกจากนี้ DSC ยังสามารถใช้ความร้อนจำเพาะของแกรไฟต์,เพชร, ทองคำ,ซิลเวอร์ไนเตรต และอื่น ๆ ได้โดยตรง



A-ที่ใส่ตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์,B-ที่ใส่ตัวอย่างอ้างอิง(ว่างเปล่า),C-ส่วนขยายของอุณหภูมิเฉลี่ย,D-คอมพิวเตอร์ควบคุมอุณหภูมิเฉลี่ย,E-ตัวโปรแกรมอุณหภูมิ,F-ส่วนขยายค่าความแตกต่างของอุณหภูมิ,G-ส่วนบันทึกข้อมูล

รูปที่ 2.14 รูปแบบของการวิเคราะห์ของ Differential scanning calorimetry

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย