

เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ อีพีดีเอ็ม/พอลิโพรไพลีน โดยใช้ระบบเปอร์ออกไซด์ ด้วยการอัดรีด
แบบสกรูคู่

นายสุทัศน์ สนมมิ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์นี้พร้อมทั้งเอกสารแนบที่เกี่ยวข้อง
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

EPDM/POLYPROPYLENE THERMOPLASTIC VULCANIZATES USING PEROXIDE
SYSTEM BY TWIN SCREW EXTRUSION

Mr. Sutus Sonkami

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ อีพิตีเอ็ม/พอลิโพรไพลีน
โดยใช้ระบบเปอร์ออกไซด์ ด้วยการอัดรีดแบบสกรูคู่

โดย

นายสุทัศน์ สนมมิ

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนงค์นาฏ สมหวังชนโรจน์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรชัย อารมณ์วิธานพ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนงค์นาฏ สมหวังชนโรจน์)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.พิมพ์พร พลเพชร)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส)

สุทัศน์ สนมมิ : เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ อีพีดีเอ็ม/พอลิโพรไพลีน โดยใช้ระบบเปอร์ออกไซด์ ด้วยการอัดรีดแบบสกรูคู่. (EPDM/POLYPROPYLENE THERMOPLASTIC VULCANIZATES USING PEROXIDE SYSTEM BY TWIN SCREW EXTRUSION)
 อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.อนงค์นาฏ สมหวังชนโรจน์, 61 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาเทคนิคการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ของยาง อีพีดีเอ็ม/พอลิโพรไพลีน/น้ำมันพาราฟิน/สารป้องกันการเสื่อมสภาพ ที่อัตราส่วนผสม 100/30/30/0.1 phr ของระบบสารเปอร์ออกไซด์ด้วยกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ที่ใช้ผลิตในกระบวนการอุตสาหกรรม โดยศึกษาหาปริมาณการใส่สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ด้วยเครื่องผสมแบบภายในและเปรียบเทียบผลของเปอร์ออกไซด์ชนิด Dicumyl peroxide กับชนิด di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene และผลการใช้สารช่วยเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลชนิด trimethylolpropane triacrylate

การผสมโดยใช้เครื่องผสมแบบภายในพบว่าได้ปริมาณการใส่สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์สูงสุดที่ 1.2 phr ที่สามารถใช้ผลิตกับเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ในงานวิจัยนี้ได้ เมื่อปริมาณสารเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นพบว่าคุณสมบัติการต้านแรงดึง ปริมาณการเชื่อมขวางโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้นในขณะที่ค่าความสามารถของการยืดตัว ค่าการคืนตัวหลังการกดทับลดลง ส่วนผลของการใส่สารช่วยเกิดปฏิกิริยาพบว่าให้ผลดีกับสารเปอร์ออกไซด์ชนิด dicumyl peroxide มากกว่าชนิด di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene เล็กน้อยผลของ FTIR แสดงให้เห็นว่าสารเปอร์ออกไซด์ชนิด di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene ไม่ทำให้เกิดกลิ่นของสาร acetophenone และเมื่อนำเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ได้รีไซเคิลจำนวน 3 รอบพบว่ายังใช้งานได้โดยมีคุณสมบัติเชิงกลมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยแต่มีค่าความสามารถของการยืดตัวเพิ่มขึ้น

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2556.....

5371490121 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : TPV / PEROXIDE / VULCANIZATION / EPDM/PP / TWIN SCREW

SUTUS SONKAMI : EPDM/POLYPROPYLENE THERMOPLASTIC VULCANIZATES
USING PEROXIDE SYSTEM BY TWIN SCREW EXTRUSION. ADVISOR : ASST.
PROF. ANONGNAT SOMWANGTHANAROJ, Ph.D., 61 pp.

This research is the development of techniques for producing thermoplastic vulcanizates rubber. The EPDM/polypropylene/paraffin oil/antioxidant mixture at a ratio of 100/30/30/0.1 phr of peroxide curing production process with continuous twin screw extruder is used in the manufacturing industry. The amount of peroxides was optimized by using an internal mixer and dicumyl peroxide and di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene were used as curing agents. The effect of trimethylolpropane triacrylate as co-agents on the mechanical properties of thermoplastic vulcanizates in peroxides system. Were also investigated.

By mixing with the internal mixer, 1.2 phr of peroxides was the maximum value that can be use to produce with a twin screw extruder in this research. When the concentration of peroxide increases the tensile strength and crosslinking density properties is increased. However, the ability of elongation and compression set properties is decreased. The results of the co-agent makes positive impact on the system of dicumyl peroxide than that of di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene. The FTIR results show that by using di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene acetophenone is not occurred as by product. After recycling for 3 times, mechanical properties have changed slightly, but the elongation properties slightly increases.

Department : Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study : Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year : 2013

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความช่วยเหลือของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อนงค์ นาฏ สมหวังชน โรจน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่อดทนและคอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณเป็นอย่างยิ่ง

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณคุณชมพูนุท แก้ววิริยะกิจกุล ผู้จัดการฝ่ายวิจัยและพัฒนา บริษัท ซีพีพีซี จำกัด มหาชน ที่ช่วยอำนวยความสะดวกในการใช้สารเคมีและเครื่องมือทดลอง และคอยช่วยเหลือด้านต่างๆ

ขอขอบพระคุณคุณวัชระ เลขาปัญญาพร บริษัท ARKEMA(ประเทศไทย) จำกัด ที่อนุเคราะห์สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบพระคุณคุณพลวัฒน์ เจริญธรรขจรชัย ที่ช่วยตรวจความถูกต้องของงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อมรชัย อภรณ์วิชานพ ประธานกรรมการ รวมถึง ดร. พิมพ์พร พลเพชร และอาจารย์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส ที่กรุณาร่วมเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้ข้อคิดที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้

ขอขอบคุณคุณผดุงเกียรติ มุกดาकरण์ ห้องทดลองฝ่ายวิจัยและพัฒนา บริษัท ซีพีพีซี จำกัด มหาชน ที่ให้ความช่วยเหลือในงานทดลองต่างๆ ตลอดมา

ท้ายนี้ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดา และทุกคนในครอบครัวที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจให้ตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย.....	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (TPV).....	3
2.2 สารเชื่อมขวางโมเลกุลยาง (Vulcanizing or Curing Agent).....	3
2.2.1 ระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกำมะถัน.....	4
2.2.2 ระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์.....	4
2.2.2.1 ข้อดีของระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์.....	4
2.2.2.2 ชนิดของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์.....	4
2.2.2.3 กลไกการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์.....	7
2.2.2.4 อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์.....	8
2.2.2.5 การเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยเปอร์ออกไซด์ใน EPDM/PP.....	9
2.3 กระบวนการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (TPV).....	9
2.3.1 การผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แบบชุด (batch).....	10
2.3.2 การผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แบบกึ่งต่อเนื่อง (Semi-continuous).....	11









	หน้า
2.3.3 การผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แบบต่อเนื่อง (continuous).....	11
บทที่ 3 วิธีการทดลอง.....	12
3.1 สารเคมี.....	12
3.2 ขั้นตอนการทดลอง.....	12
3.2.1 ศึกษาปริมาณการใส่สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ด้วยเครื่อง Internal Mixer.....	12
3.2.2 ผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw Extruder).....	13
3.2.3 ขึ้นรูปชิ้นงานเพื่อทดสอบด้วยเครื่องฉีดขึ้นรูปพลาสติก.....	14
3.2.3.1 ความสามารถในการต้านแรงดึง (Tensile strength).....	15
3.2.3.2 การคืนตัวหลังการกดทับ (compression set).....	17
3.2.3.3 ปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล (overall crosslink density).....	18
3.2.3.4 การทดสอบหาสาร acetophenone.....	19
3.2.3.5 ความสามารถในการรีไซเคิล (Recycling ability).....	20
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	22
4.1 ผลการทดลอง.....	22
4.1.1 การหาปริมาณการใช้สารเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสม.....	23
4.1.2 ทดสอบหาปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล (Overall crosslink density).....	24
4.1.3 ความสามารถในการต้านแรงดึง (Tensile test).....	26
4.1.3.1 ผลกระทบของชนิดและปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ต่อความสามารถการต้านทานแรงดึง.....	26
4.1.3.2 ผลกระทบของสารช่วยเกิดปฏิกิริยาต่อความสามารถการต้านแรงดึง.....	28
4.1.4 ความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับ (Compression set).....	30
4.1.5 การทดสอบการเกิดสาร acetophenone ในระบบด้วยวิธี FTIR.....	32
4.1.6 การทดสอบความสามารถในการรีไซเคิล (Recycling ability).....	33
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	37
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	37









	หน้า
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	38
รายการอ้างอิง.....	40
ภาคผนวก.....	43
ภาคผนวก ก หาค่าครึ่งปฏิกิริยาการสลายตัวของสารกลุ่มเปอร์.....	44
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณค่าการคืนตัวหลังการกดทับ (compression set).....	46
ภาคผนวก ค ตัวอย่างการคำนวณปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล (overall crosslink density)	48
ภาคผนวก ง ตารางสูตรและผลการทดลองต่างๆ.....	51
ภาคผนวก จ การคำนวณปริมาณการแตกตัวอนุมูลอิสระของสารเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง.....	58
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	61

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนเท่าค่าครึ่งชีวิตกับร้อยละของการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์.....	8
ตารางที่ ๓.1 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาการเพิ่มปริมาณ (phr) สารเปอร์ออกไซด์ชนิด dicumyl peroxide (DCP).....	52
ตารางที่ ๓.2 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาการเพิ่มปริมาณ (phr) สารเปอร์ออกไซด์ชนิด di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB).....	53
ตารางที่ ๓.3 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาการเพิ่มปริมาณ (phr) สารช่วยเกิดปฏิกิริยาชนิด trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA) ในระบบสารเปอร์ไซด์ชนิด DCP.....	54
ตารางที่ ๓.4 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาการเพิ่มปริมาณ (phr) สารช่วยเกิดปฏิกิริยาชนิด trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA) ในระบบสารเปอร์ไซด์ชนิด DTBPIB.....	55
ตารางที่ ๓.5 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ใหม่ที่ปริมาณสารช่วยเกิดปฏิกิริยาชนิด TMPTMA 0.3 phr ในระบบสารเปอร์ไซด์ชนิด DCP 1.2 phr.....	56
ตารางที่ ๓.6 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ใหม่ที่ปริมาณสารช่วยเกิดปฏิกิริยาชนิด TMPTMA 0.3 phr ในระบบสารเปอร์ไซด์ชนิด DCP 1.2 phr.....	57

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 กลไกการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP.....	5
รูปที่ 2.2 กลไกการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ชนิดมัลติฟังก์ชัน di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene.....	6
รูปที่ 2.3 กลไกทั่วไปในปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์.....	7
รูปที่ 3.1 เครื่อง Internal Mixer (Brabender, Plasti-corder Lab-station).....	13
รูปที่ 3.2 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw Extruder; Nanjing SHJ-36).....	14
รูปที่ 3.3 เครื่องฉีดขึ้นรูปชิ้นงาน Injection machine (TOYO 130).....	15
รูปที่ 3.4 เครื่องทดสอบการต้านแรงดึง (Lloyd, LR 10K Plus; England).....	16
รูปที่ 3.5 ขนาดชิ้นงานทดสอบความสามารถการต้านแรงดึงและความสามารถในการยืดตัวตามมาตรฐาน ASTM D412.....	16
รูปที่ 3.6 เครื่องทดสอบค่าความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับ.....	17
รูปที่ 3.7 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบค่าความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับ.....	18
รูปที่ 3.8 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบหาปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุล.....	19
รูปที่ 3.9 เครื่อง Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR).....	20
รูปที่ 3.10 สรุปการทดลองของงานวิจัย.....	21
รูปที่ 4.1 ชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง Internal Mixer ที่ปริมาณการใช้สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ ชนิด DCP และ DTBPIB ที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5 phr โดยน้ำหนัก.....	23
รูปที่ 4.2 Overall crosslink density (10^{-5} mol/ml.) ของ EPDM/PP TPV ที่ได้จากการเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ (0-1.2 phr) ชนิด (): DCP; (): DTBPIB.....	24
รูปที่ 4.3 Overall crosslink density(10^{-5} mol/ml.) ของ TPV จากการเพิ่มปริมาณสารช่วยเกิดปฏิกิริยา (0-0.3 phr) เปรียบเทียบใช้กับสารเปอร์ออกไซด์ ชนิด (): DCP; (): DTBPIB ที่ปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ 1.2 phr.....	25
รูปที่ 4.4 Tensile Strength (MPa) ของ EPDM/PP TPV ที่ได้จากการเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ (0-1.2 phr) ชนิด (): DCP; (): DTBPIB.....	26
รูปที่ 4.5 Ultimate Elongation(%) ของ EPDM/PP TPV ที่ได้จากการเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ (0-1.2 phr) ชนิด (): DCP; (): DTBPIB.....	27

รูปที่ 4.6 Tensile Strength (MPa) ของ EPDM/PP TPV จากการเพิ่มปริมาณสารช่วยเกิด ปฏิกิริยา (0-0.3 phr) เปรียบเทียบใช้กับเปอร์ออกไซด์ชนิด (): DCP; (): DTBPIB ที่ปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ 1.2 phr.....	28
รูปที่ 4.7 Ultimate Elongation (%) ของ EPDM/PP TPV จากการเพิ่มปริมาณสารช่วยเกิด ปฏิกิริยา (0-0.3 phr) เปรียบเทียบใช้กับสารเปอร์ออกไซด์ชนิด (): DCP; (): DTBPIB ที่ปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ 1.2 phr.....	29
รูปที่ 4.8 Compression set (%) ของ EPDM/PP TPV จากการเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ (0-1.2 phr) ชนิด (): DCP; (): DTBPIB.....	30
รูปที่ 4.9 Compression set (%) ของ EPDM/PP TPV จากการเพิ่มปริมาณสารช่วยเกิด ปฏิกิริยา (0-0.3 phr) เปรียบเทียบใช้กับสารเปอร์ออกไซด์ชนิด (): DCP; (): DTBPIB ที่ปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ 1.2 phr.....	31
รูปที่ 4.10 FT-IR spectra ของปฏิกิริยาเชื่อมขวาง โมเลกุลด้วย DCP และ DTBPIB ที่แสดงให้เห็นหมู่ carbonyl จากการสลายตัวของ DCP.....	32
รูปที่ 4.11 Tensile Strength (MPa) และ 100% Modulus ของจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ใหม่ ที่ปริมาณ DTBPIB (1.2 phr), co-agent (0.3 phr).....	33
รูปที่ 4.12 Tensile Strength (MPa) และ 100% Modulus ของจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ที่ ปริมาณ DCP (1.2 phr), and TMPTMA (0.3 phr).....	34
รูปที่ 4.13 %Elongation ของจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ที่ปริมาณ DTBPIB (1.2Phr), TMPTMA (0.3Phr).....	35
รูปที่ 4.14 %Elongation ของจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ที่ปริมาณ DCP (1.2Phr), TMPTMA (0.3Phr).....	35
รูปที่ ก.1 Half-Life Time vs Temperature ของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆ.....	45

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

TPV	เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Thermoplastic Vulcanize)
EPDM	ethylene-propylene diene rubber
PP	พอลิโพรพิลีน (polypropylene)
DCP	dicumyl peroxide
DTBPIB	di(tertbutylperoxyisopropyl)benzene
TMPTMA	trimethylolpropane triacrylate
TMQ	2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline
C_a	ค่าความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับ
t_0	ความหนาเริ่มต้นของชิ้นงานก่อนการกดทับ
t_i	ความหนาสุดท้ายของชิ้นงานหลังการกดทับ
t_n	ความหนาแห่งเหล็กบังคับ
(v + PP)	ผลรวมของการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล
V_s	molar volume ของ cyclohexane
χ	ค่าตัวแปรปฏิสัมพันธ์ของสารละลาย Cyclohexane กับยางชนิด EPDM
V_r	สัดส่วนปริมาตรของยาง EPDM
W_1	น้ำหนักของชิ้นงานหลังแช่ด้วย cyclohexane
W_2	น้ำหนักของชิ้นงานหลังอบด้วยตู้อบ
ρ_1	ความหนาแน่นของชิ้นงาน
ρ_2	ความหนาแน่นของ cyclohexane

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ปัจจุบันปัญหาเศษวัสดุจากกระบวนการผลิตและขึ้นรูปของยางเทอร์โมเซต (thermoset) เป็นปัญหาหนึ่งที่ทำให้เกิดขยะขึ้นจำนวนมาก เนื่องจากยางชนิดนี้ ในระหว่างขั้นตอนการผลิตและขึ้นรูปจะเกิดเศษเหลือ (scrap) ที่ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ จึงทำให้มีเศษวัสดุเหล่านี้เกิดขึ้นจำนวนมากตามปริมาณการผลิต ซึ่งเป็นปัญหาหนึ่งของอุตสาหกรรมการผลิตและขึ้นรูปขึ้นงาน

จากปัญหาดังกล่าวทำให้มีการพัฒนายางชนิดเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (TPV) ซึ่งเป็นยางที่มีความสามารถในการรีไซเคิลได้และยังคงสมบัติที่ดีของยางเทอร์โมเซตไว้ เนื่องจากความสามารถในการรีไซเคิล ทำให้ในระหว่างกระบวนการผลิตและขึ้นรูปของยางชนิดเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ไม่ทำให้เกิดเศษวัสดุ ปัญหาขยะจากอุตสาหกรรมยางจึงเกิดขึ้นน้อยลง

การผลิตยางชนิดเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์นั้นไม่สามารถผลิตด้วยเครื่องผลิตของกระบวนการผลิตเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) แบบทั่วไป เนื่องจากในระหว่างขั้นตอนการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จะเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางสายโซ่โมเลกุล (crosslink) ขึ้นและควบคุมได้ยาก ทำให้มีการพัฒนากระบวนการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์เกิดขึ้นหลายแบบ และมีการจดสิทธิบัตรการประดิษฐ์เหล่านี้เป็นจำนวนมาก

สำหรับงานวิจัยนี้มีแนวคิดในการพัฒนาขั้นตอนการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ของยาง EPDM/PP (ethylene-propylene diene rubber/polypropylene) ซึ่งเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางสายโซ่โมเลกุลด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ (peroxide) โดยผ่านเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ขึ้นเนื่องจากวิธีการดังกล่าวสามารถนำไปผลิตยางเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ในโรงงานอุตสาหกรรมได้ในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อทำการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ของยาง EPDM/PP ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์จากเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ให้ใช้งานได้จริงในระดับอุตสาหกรรม

1.2.2 ศึกษาชนิดและปริมาณการใช้สารเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางสายโซ่โมเลกุลด้วยเปอร์ออกไซด์ 2 ชนิด คือ

- dicumyl peroxide (DCP)
- di(tertbutylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB)

1.2.3 ศึกษาปริมาณการใช้สารช่วยเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางสายโซ่โมเลกุล (co-agent) ชนิด trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA)

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาและทำการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ของยางชนิด EPDM/PP ในระบบ เปอร์ออกไซด์

1.3.2 ทำการทดลองที่อัตราส่วนของ EPDM/PP/Paraffinic oil/anti-oxidant เป็น 100/30/30/0.1 โดยน้ำหนัก

1.3.3 ทำการทดลองผลิตด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

1.4.1 ได้ยางเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ซึ่งเป็นทางเลือกใหม่เพื่อใช้แทนยางวัลคาไนซ์ของการผลิตในระดับอุตสาหกรรมในปัจจุบัน เพื่อลดปัญหาเสถียรวัสดุที่เกิดจากกระบวนการผลิต และขึ้นรูป

1.4.2 ได้เทคนิคใหม่ในการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

1.4.3 เป็นแนวทางในการพัฒนาการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ต่อไป

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ศึกษาข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

1.5.2 จัดหาสารเคมีและเครื่องมือ

1.5.3 ทำการทดลองหาปริมาณการใช้สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมด้วยเครื่อง Internal Mixer (Brabender Mixer 55)

1.5.4 ทำการทดลองผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์โดยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่

1.5.5 นำเม็ดพลาสติกมาขึ้นรูปเพื่อทำการทดสอบสมบัติด้วยเครื่องฉีดขึ้นรูปพลาสติก

1.5.6 ทดสอบคุณสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ได้

1.5.7 สรุปผลการทดลองและจัดทำวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (TPV)

เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Thermoplastic Vulcanize, TPV) เป็นพลาสติกที่รวมข้อดีของเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) คือสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (recycle) และข้อดีของเทอร์โมเซต (Thermoset) ในด้านการต้านแรงเชิงกล ทนต่อการล้า การใช้งานที่มีอุณหภูมิที่สูง และการทนต่อน้ำมันร้อนที่ตีเข้าไว้ด้วยกัน

เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ในส่วนที่เป็นยาง (rubber) จะเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล (crosslink) กระจายเป็นอนุภาคขนาดประมาณ 0.5-2.0 μm . [1] อยู่ในระบบเมทริกซ์ (matrix) ของเทอร์โมพลาสติก ซึ่งเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ได้จะมีข้อดีในการใช้งานที่ดีกว่าเทอร์โมพลาสติกทั่วไปในด้านสมบัติเชิงกลและการใช้งานที่อุณหภูมิสูง

ในการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ มักจะทำการผลิตจากเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic Elastomer, TPE) ซึ่งได้จากพอลิเมอร์ผสม 2 ชนิด เช่น ยาง/เทอร์โมพลาสติกที่ได้โดยตรงจากเครื่องปฏิกรณ์หรือผ่านขั้นตอนการผสม (compounding) ให้มีคุณสมบัติเหมาะสมกับการใช้งานและขึ้นรูปด้วยกระบวนการรีดและฉีดเข้าแม่พิมพ์เป็นต้น ตามมาตรฐาน ASTM D 5593 [2] สำหรับเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ หรืออย่างที่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลจัดอยู่ในมาตรฐาน ASTM D 6388 [3] ตัวอย่างชิ้นงานเช่น ยางโอริง (O-ring) ต่างๆ ยางรถยนต์ เป็นต้น

2.2 สารเชื่อมขวางโมเลกุลยาง (Vulcanizing or Curing Agent)

สารที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลยางเป็นสารสำคัญที่ใส่ลงไปในยางแล้วทำให้ยางเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชัน (vulcanization) หรือการบ่มยางให้สุก ซึ่งจะทำให้ยางเปลี่ยนสภาพจากเทอร์โมพลาสติกไปเป็นเทอร์โมเซตส่งผลให้ยางที่ได้มีคุณสมบัติเชิงกลและคุณสมบัติเชิงความร้อนที่ดีขึ้น

สารเชื่อมขวางโมเลกุลยางที่ใช้มีอยู่ด้วยกัน 3 ระบบใหญ่ ๆ คือ ระบบที่ใช้กำมะถัน (sulfur) ระบบที่ใช้สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ (peroxide) และระบบที่ใช้สารเคมีอื่น เช่น โลหะออกไซด์

2.2.1 ระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกำมะถัน

ระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกำมะถันเป็นนิยมนำใช้กันมากเนื่องจากมีราคาถูกทำให้ต้นทุนการผลิตต่ำกว่าระบบอื่นๆ Yang ที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่การเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยระบบกำมะถันมีข้อจำกัดคือ ในการผสมสูตรต้องใช้สารเคมีหลายตัวเช่น สารเร่งปฏิกิริยา (accelerators) และสารกระตุ้นปฏิกิริยา (activator) ผลกระทบที่ได้จากการเติมกำมะถันยังเป็นสีเหลืองขุ่นจึงไม่เหมาะกับการงานประเภทแต่งสี และใช้ได้กับยางที่มีพันธะคู่เท่านั้น เช่น ยางธรรมชาติ ยางสังเคราะห์ styrene-butadiene rubber (SBR), cis-1,4-polyisoprene (IR), Butyl Rubber (BR) และ Nitrile Butadiene Rubber (NBR) เป็นต้น

2.2.2 ระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์

ระบบเปอร์ออกไซด์สามารถใช้ได้กับยางที่มีพันธะคู่ หรือไม่มีพันธะคู่ในโมเลกุลก็ได้ แต่จะมีต้นทุนที่สูงกว่าการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยระบบกำมะถัน และสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์จัดเป็นสารเคมีที่อาจเกิดการลุกติดไฟหรือระเบิดได้ สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์จึงจัดว่าเป็นสารค่อนข้างอันตราย ดังนั้นการเก็บรักษาต้องทำด้วยความระมัดระวัง

2.2.2.1 ข้อดีของระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ [4, 5]

ระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์มีข้อดีเหนือระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยกำมะถันหลายประเภทคือ

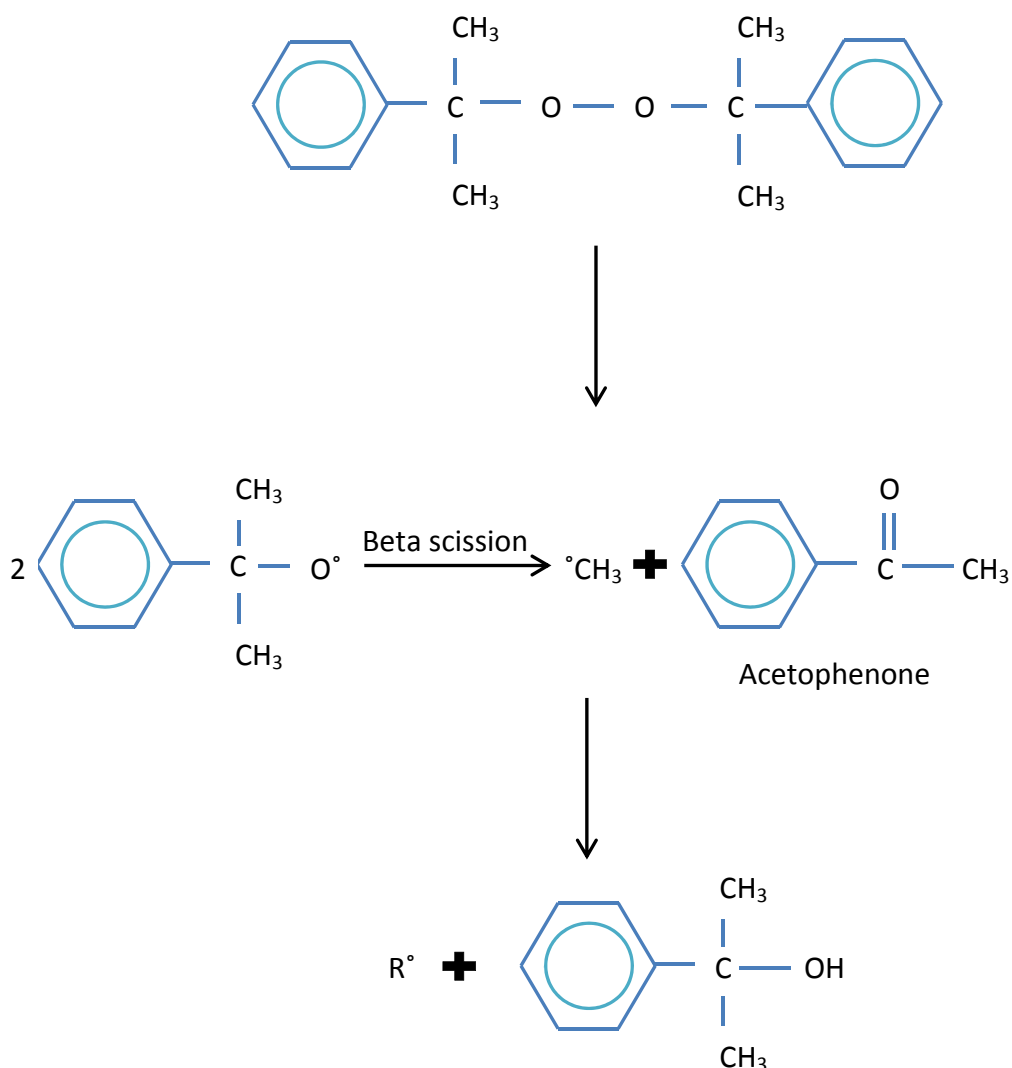
1. ไม่มีปัญหาเรื่องการบวม (bloom) ของสารเคมีขึ้นที่ผิวหน้าชิ้นงาน
2. ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงหลังเกิดปฏิกิริยา
3. ยางที่ได้มีค่าการต้านแรงเชิงกลที่ดี
4. ชิ้นงานที่ได้จะมีการคืนตัวที่ดีกว่าเมื่อถูกใช้งานที่มีแรงกดทับเป็นเวลานานๆ
5. กำหนดสูตรผลิตได้ง่าย
6. ปฏิกิริยาไม่ผันกลับ

จากข้อดีดังกล่าวผู้วิจัยจึงได้เลือกสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์มาใช้ในการศึกษา

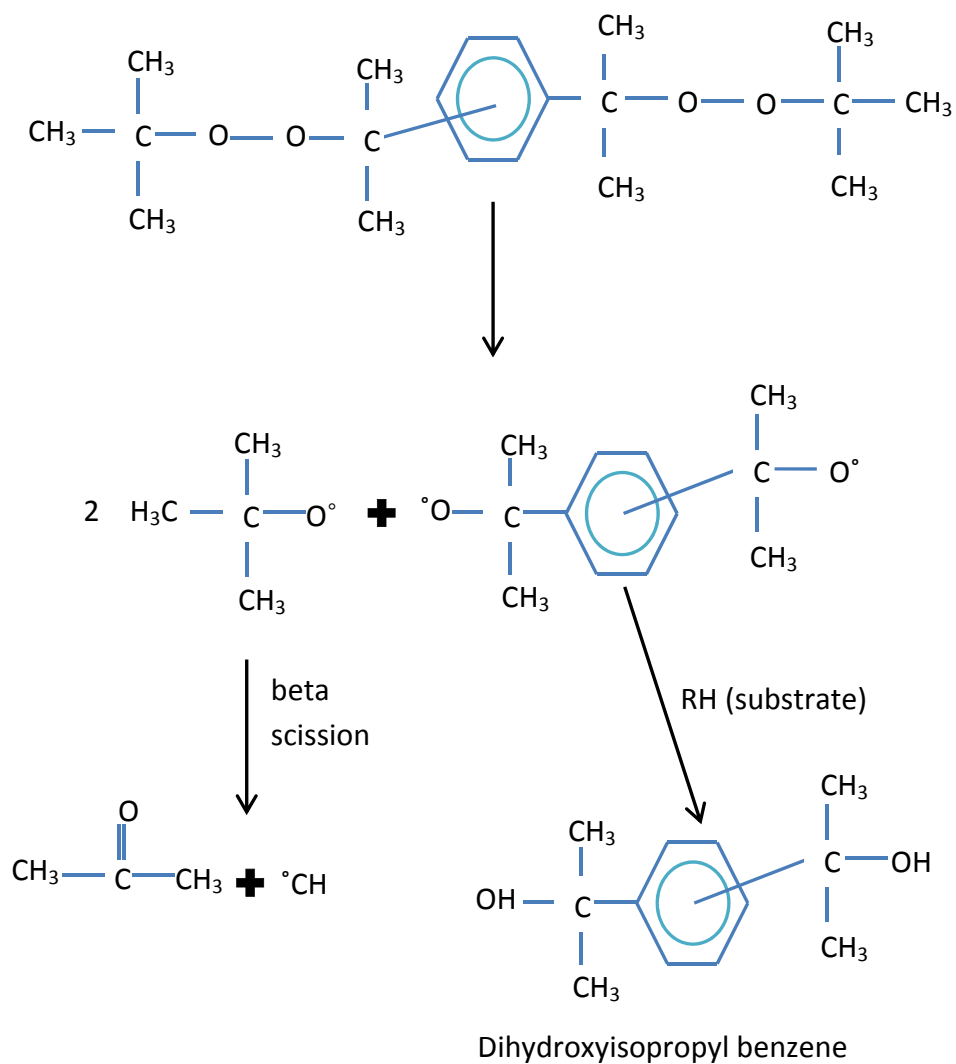
2.2.2.2 ชนิดของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์

สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ที่นิยมนำใช้กันมากที่สุดคือ Dicumyl peroxide (DCP) แต่เนื่องจากสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ชนิดนี้เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะมี ผลิตภัณฑ์ได้ (by product)

เกิดขึ้นนั้นคือ acetophenone ซึ่งมีกลิ่นเหม็นดังแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในรูปที่ 2.1 ซึ่งไม่เหมาะกับการใช้งานบางประเภท ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาสารเปอร์ออกไซด์ชนิดมัลติฟังก์ชัน ซึ่งเปอร์ออกไซด์ชนิดนี้จะไม่เกิดสาร acetophenone ขึ้นหลังการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ไม่เกิดกลิ่นไม่พึงประสงค์ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.2 ระบบดังกล่าวจึงมีโอกาที่จะได้รับความนิยมมากขึ้น



รูปที่ 2.1 กลไกการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP [1]

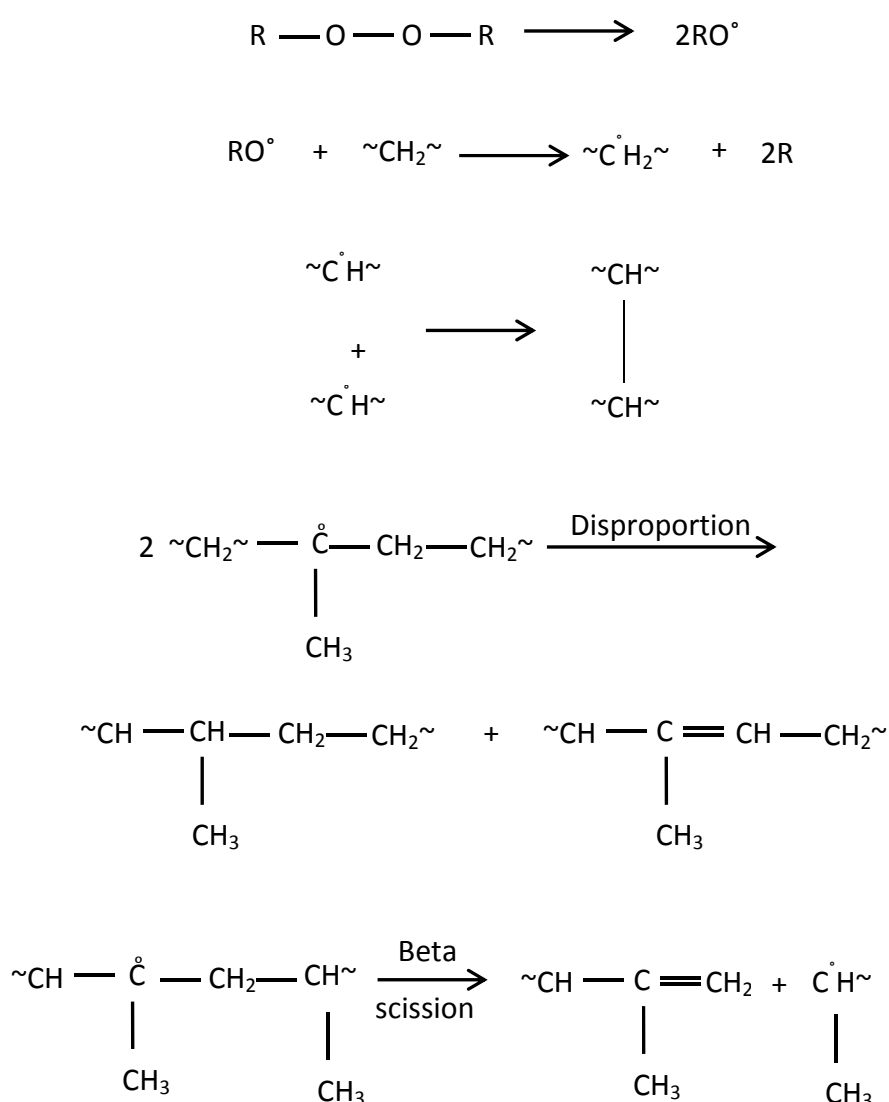


รูปที่ 2.2 กลไกการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ชนิดมีลติฟังก์ชัน

di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene [1]

2.2.2.3 กลไกการเชื่อมขวางโพลีเมอร์ด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์

กลไกการเชื่อมขวางโพลีเมอร์ด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ เมื่อเปอร์ออกไซด์ได้รับพลังงานจากภายนอกจะเกิดการสลายตัวเป็นอนุมูลอิสระ จากนั้นอนุมูลอิสระจะดึงอะตอมไฮโดรเจนออกจากสายโซ่โพลีเมอร์ทำให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระของพอลิเมอร์ (polymer radical) เมื่ออนุมูลอิสระของ 2 ตัวมาพบกันจึงเกิดการเชื่อมขวางของโพลีเมอร์ นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของการเกิดพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน (Beta scission) ทำให้สายโซ่โพลีเมอร์ของพอลิเมอร์สั้นลง [6, 7, 8] ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กลไกทั่วไปในปฏิกิริยาเชื่อมขวางโพลีเมอร์ของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ [1]

2.2.2.4 อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์

ปัจจัยที่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์นั้นขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ชนิดนั้นๆ ซึ่งอัตราการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ สามารถดูได้จากค่าครึ่งชีวิต (half life) ของสารเปอร์ออกไซด์ชนิดนั้นๆ ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิ กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสารเปอร์ออกไซด์จะสลายตัวเป็นอนุมูลอิสระได้เร็วขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลได้เร็วขึ้น โดยทั่วไปถือว่าที่ค่า 6 เท่าของค่าครึ่งชีวิตจะเพียงพอที่ทำให้สารเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ [9] ซึ่งจะเห็นได้จากตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนเท่าค่าครึ่งชีวิตกับร้อยละของการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์

เวลา (จำนวนเท่าของค่าครึ่งชีวิต)	การสลายตัวของเปอร์ออกไซด์(%)
1	50
2	75
3	87.5
4	93.75
5	96.9
6	98.4
7	99.2
8	99.6
9	99.8
10	99.9

ในกระบวนการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จะมีส่วนของยางกระจายอยู่ในเมทริกซ์ (matrix) ของเทอร์โมพลาสติก สำหรับในงานวิจัยนี้ได้เลือกยางชนิด Ethylene Propylene Diene Rubber (EPDM) เนื่องจากมีเกรดที่เป็นชนิดเม็ด (pellet) ซึ่งเหมาะกับการผลิตด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ สำหรับเทอร์โมพลาสติกได้เลือก Polypropylene (PP) เนื่องจาก PP เข้ากันได้ดีกับยาง EPDM และไม่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางร่วมกับยาง EPDM

2.2.2.5 การเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยเปอร์ออกไซด์ใน EPDM/PP

แม้ว่าการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยระบบเปอร์ออกไซด์จะมีข้อดีหลายประการ แต่ในการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ของ EPDM/PP นั้นส่วนของ EPDM จะเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุลขึ้น ในขณะที่เดียวกันส่วนของ PP จะเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของการเกิดพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน (Beta scission) ของสารเปอร์ออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ได้มีสมบัติที่ด้อยลง มีผู้ทำการวิจัยก่อนหน้านี้ได้นำเสนอผลของการใช้สารเคมีช่วยปฏิกิริยาร่วม (co-agent) โดยพบว่าการเชื่อมขวางด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ของ EPDM/PP ที่มีการใส่สาร co-agent ที่เหมาะสมลงไปจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุลในส่วน of EPDM ให้มากขึ้น และในขณะเดียวกันสามารถลดการเสื่อมสภาพในส่วน of PP ลงได้ [10, 11, 12] และในสิทธิบัตรของ W.K.Fisher ยังแสดงให้เห็นถึงการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ ด้วยการควบคุมความร้อนและปริมาณการใช้สารเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ของพอลิเมอร์ผสม EPDM/PP [13]

จากการค้นคว้ายังพบว่ามีผู้ทำการศึกษาวิจัยและจดสิทธิบัตรการเชื่อมขวางด้วยสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์กับยางชนิดต่าง ๆ กับ PP นอกเหนือจากยาง EPDM ดังนี้คือ butyl rubber/PP [14], natural rubber/PP [15, 16, 17], nitrile rubber/PP [18] แนวโน้มแต่ละตัวเหมือนกับ EPDM/PP

2.3 กระบวนการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (TPV)

กระบวนการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์ เป็นเรื่องยากพอสมควรที่จะทำการผลิตโดยเครื่องผสมพอลิเมอร์ทั่วไป เนื่องจากในการผลิตนี้จะมีปฏิกิริยาเคมีเข้ามาเกี่ยวข้องด้วยซึ่งไม่เหมือนกับการทำ compounding พอลิเมอร์ทั่วไปแต่ในการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ด้วยเปอร์ออกไซด์สามารถผลิตได้โดยเครื่องผสมพอลิเมอร์ทั่วไปได้ โดยการศึกษาระยะเวลาการสลายตัวของสารเปอร์ออกไซด์ชนิดนั้นที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากนั้นออกแบบให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุลของพอลิเมอร์ ในระหว่างกระบวนการผลิต/การผสมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมินั้นๆ นอกจากนี้ในระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยานั้นเกิดแรงเฉือน (shear force) ขึ้นทำให้เฟสของยางที่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลถูกกระจายออกเป็นอนุภาคเล็กๆ ซึ่งอนุภาคเล็กๆ นี้จะเป็นเฟสของเทอร์โมเซต กระจายอยู่ใน (matrix) ของเฟสเทอร์โมพลาสติกอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งไม่สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า สำหรับปริมาณการใช้สารเปอร์ออกไซด์นั้น จะใส่ได้อยู่ที่ปริมาณหนึ่ง ซึ่งก่อนการผลิตจริงโดยเครื่องผลิตขนาดใหญ่ต้องทำการ

ทดลองหาสูตรผลิตจริงที่เครื่องจำลองการผลิตขนาดเล็กก่อน เพื่อลดอันตรายจากการเกิดปฏิกิริยา และหาปริมาณการใส่สารเปอร์ออกไซด์ของการผลิตที่เหมาะสม

ในปัจจุบันได้มีบริษัทที่ผลิตเม็ดพลาสติกเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ออกมาจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ เช่น Advanced Elastomer System (AES) จำหน่ายในชื่อ Santoprene, DSM Thermoplastic Elastomers จำหน่ายในชื่อ Sarlink, Soft Sp A จำหน่ายในชื่อ Forprene, และ Mitsui chemical จำหน่ายในชื่อ Milastomer [19] ซึ่งเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ในชื่อต่าง ๆ เหล่านี้จะมีขนาดความนิ่มของพลาสติกให้เลือกบอกเป็นค่า Shore A มีค่าตั้งแต่ 20-90 โดยการกำหนดค่าอัตราส่วนระหว่าง PP, EPDM, และน้ำมันที่ใช้ในสูตร เพื่อปรับความนิ่มตามความต้องการของลูกค้าผู้ใช้ ซึ่งจะมีให้เลือกอยู่มากมาย

เครื่องผสมพลาสติกโดยทั่วไป จะมีอยู่ด้วยกันอยู่ 3 แบบ คือ การผลิตแบบชุด การผลิตแบบกึ่งต่อเนื่อง การผลิตแบบต่อเนื่อง ซึ่งแต่ละแบบจะมีข้อดีแตกต่างกันออกไป ในอุตสาหกรรมการผลิตจะเลือกใช้ให้เหมาะสมกับการผลิตพอลิเมอร์แต่ละชนิด สำหรับการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์นั้นสามารถผลิตได้ทั้ง 3 แบบ โดยขึ้นอยู่กับเทคนิคการผลิต

2.3.1 การผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แบบชุด (batch)

กระบวนการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แบบชุด (batch) มักใช้ในกระบวนการผลิตและขึ้นรูปของยางชนิดเทอร์โมเซต และพร้อมขึ้นรูปขึ้นงานด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูป ขึ้นงานที่ได้จะไม่สามารถนำกลับมาขึ้นรูปใหม่ได้ จึงไม่เหมาะสมกับการผลิตในแบบเชิงพาณิชย์ เนื่องจากเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จะต้องสามารถขึ้นรูปได้กับกระบวนการขึ้นรูปแบบต่างๆ ของเทอร์โมพลาสติกได้ เช่น การฉีดขึ้นรูป การอัดขึ้นรูป เป็นต้น ดังนั้นรูปแบบของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่สมควรอยู่ในรูปแบบเม็ดจึงมีความเหมาะสมมากกว่าการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แบบนี้จะนิยมใช้ในงานวิจัยต่าง ๆ เพื่อศึกษาสมบัติ เพราะทำการผลิตขนาดเล็กๆ ได้ง่ายและรวดเร็ว ดังเช่นงานวิจัยของ Kinsuk Naskar ได้ทำการทดลองการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ของ PP/EPDM ในระบบเปอร์ออกไซด์ จากการผลิตและขึ้นรูปด้วยเครื่องผสมภายใน (internal mixer) เป็นกระบวนการผลิตแบบชุดที่ขนาด 50 กรัม เพื่อใช้ในการศึกษาทดลองคุณสมบัติต่างๆ

2.3.2 การผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แบบกึ่งต่อเนื่อง (Semi-continuous)

การผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แบบกึ่งต่อเนื่องใช้ลักษณะของการผลิตแบบยางเทอร์โมเซต โดยมี 2 ส่วน กระบวนการผลิตหลักคือส่วนที่เป็นการผลิตแบบชุดซึ่งจะมีลักษณะเป็นการผสมภายในด้วยเครื่อง internal mixer ขนาดใหญ่ ทำการผสมและเกิดปฏิกิริยาขึ้นที่ส่วนนี้ โดยผู้ผลิตจะมีวิธีการเฉพาะในการใส่วัตถุดิบต่างๆ เข้าสู่เครื่อง จากนั้นเมื่อเครื่องทำการผสมจนมีลักษณะเข้าเป็นเนื้อเดียวกันแล้วจะเทผลิตภัณฑ์ที่ได้ลงสู่ส่วนผลิตอัดรีดตัดเม็ด อาจเป็นชนิดสกรูเดี่ยว (single screw extruder) หรือ ชนิดสกรูกู่ (twin screw extruder) เพื่อทำการตัดเป็นเม็ดพลาสติกต่อไป การผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ด้วยวิธีนี้สามารถควบคุมกระบวนการผลิตได้ง่าย เนื่องจากทุกส่วนผสมจะถูกผสมรวมกันในเครื่องผสม (mixer) และเกิดปฏิกิริยาผสมเข้ากันอย่างทั่วถึงได้ง่าย แต่ในการผลิตต้องใช้บุคลากรในการควบคุมการผลิตเพิ่มขึ้นเนื่องจากมีส่วนของการผลิตหลัก 2 ส่วนด้วยกัน

2.3.3 การผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แบบต่อเนื่อง (continuous)

การผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์แบบต่อเนื่องนี้เป็นการผลิตที่ให้กำลังการผลิตที่สูง และมีขั้นตอนการผลิตหลักเพียง 1 ขั้นตอน โดยปกติการผลิตด้วยวิธีนี้จะเป็นเครื่องอัดรีดแบบสกรู จะมีทั้งแบบสกรูเดี่ยวหรือแบบสกรูกู่ ชนิดของสกรูกู่มีทั้งแบบหมุนทางเดียวและหมุนสวนทาง ซึ่งการผลิตแบบนี้ได้มีผู้คิดค้นและจดสิทธิบัตรการผลิตในรูปแบบเชิงพาณิชย์โดย S. Abdou Sabet [20] ได้ทำการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ของ EPMD/PP ด้วยเครื่องผลิตต่อเนื่องชนิดสกรูกู่หมุนทางเดียวกัน โดยให้มีอัตราเฉือน (shear rate) ที่ 2000 s^{-1} ที่อุณหภูมิ $170-230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ และเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุลสมบูรณ์ที่เวลา 20-60 วินาที Nadella และคณะ [21] ได้เปิดเผยในสิทธิบัตรการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากเครื่องอัดรีดแบบหลายสกรู (ชนิดดาวล้อมเดือน) ที่มีอย่างน้อย 3 สกรู โดยที่สกรูจะออกแบบให้มีช่วงของการผสม (mixing zone) 3-170 ส่วนของความยาวสกรู ที่ L/D 15-100 และมีการใส่สาร curing agent ลงไปในส่วนท้ายของสกรู นอกจากนี้ Dozeman, Alberto และคณะ [22] เปิดเผยในสิทธิบัตรเกี่ยวกับการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ด้วยกระบวนการผลิตต่อเนื่องชนิดสกรูกู่แบบหมุนตามกัน โดยมี residence time 40วินาที โดยมีพลังงานจำเพาะการผลิต 24 kw/kg .

สำหรับในการทดลองนี้ผู้วิจัยได้เลือกใช้วิธีการผลิตแบบต่อเนื่องชนิดสกรูกู่แบบหมุนทางเดียวกันเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ผลิตได้เร็ว ควบคุมการผลิตได้ง่ายและเป็นกระบวนการที่นิยมใช้กับ โดยทั่วไปในโรงงานอุตสาหกรรมผลิตพลาสติก

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

Ethylene Propylene Diene Rubber (EPDM) เกรด Nordel 4725 ซึ่งจากบริษัท Dow Elastomers Thailand พอลิโพรพิลีน Polypropylene (PP) เกรด HP544T ซึ่งจากบริษัท HMC Polymers Thailand สารป้องกันการเสื่อมสภาพของพลาสติกจากความร้อนและออกซิเจน 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ) และสารช่วยในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA) ซึ่งจากบริษัท Chemical innovation Thailand, Dicumyl peroxide (DCP) เกรด Luperox® DCP (ความบริสุทธิ์ 98 %) และ di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB) เกรด Luperox® F40P (ความบริสุทธิ์ 40 %) ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท Arkema Thailand นอกจากนี้ Paraffinic oil (Sunpure12) ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท Sunoco Thailand และ Cyclohexane ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท ซีพีพีซี จำกัด(มหาชน)

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

3.2.1 ศึกษาปริมาณการใส่สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ด้วยเครื่อง Internal Mixer

ทำการผสม EPDM/PP/Paraffinic oil ที่อัตราส่วนผสม 100/30/30 โดยน้ำหนัก (ที่อัตราส่วน PP 30 phr เทอร์โมพลาสติกที่ได้ยังคงมีลักษณะเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์อยู่ และอัตราส่วน Paraffinic oil 30 phr เป็นค่าที่ EPDM สามารถดูดซึมได้ดี [9]) แล้วทดลองเพิ่มอัตราส่วนของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ทั้งสองชนิด จาก 0 phr เพิ่มขึ้นครั้งละ 0.5 phr เป็นชุดๆ ชุดละ 50 กรัม แล้วสังเกตลักษณะของพอลิเมอร์ผสม ให้อยู่ในลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ด้วยเครื่อง Internal Mixer ยี่ห้อ Brabender รุ่น Plasti-corder Lab-station ขนาดความจุ 55 กรัม ที่ความเร็วรอบ blades 100 รอบต่อนาที อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 7 นาที ที่ปริมาณการใส่สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์มากที่สุดจะได้ปริมาณการใส่เปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมเพื่อทำการทดลองผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw Extruder) ต่อไป



รูปที่ 3.1 เครื่อง Internal Mixer (Brabender, Plasti-corder Lab-station)

3.2.2 ผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw Extruder)

เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ในการทดลองนี้เป็นชนิดสกรูหมุนตามกัน (co-rotating) ยี่ห้อ Nangjing (China) SHJ-36 มีค่า L/D = 44 เส้นผ่านศูนย์กลางสกรูคู่ 35.6 มม. ความยาวสกรูคู่ 1,566 มม.

แบ่งการเตรียมวัตถุดิบออกเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1 ผสม EPDM/PP ที่อัตราส่วน 100/30 โดยน้ำหนักที่แล้วทำการหลอมตัดเม็ดที่เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ ที่อุณหภูมิ 180-190 °C. ความเร็วรอบของสกรู 300 รอบต่อนาที อัตราสารป้อน 70 รอบต่อนาที

ขั้นที่ 2 นำ paraffinic oil มาอุ่นบนเตาที่อุณหภูมิ 40°C แล้วเติมสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ และ co-agent ลงไปตามอัตราส่วนที่กำหนดในสูตรทดลอง จากนั้นทำการกวนจนได้สารละลายเนื้อเดียว

ขั้นที่ 3 นำวัตถุดิบส่วนของขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 มาชั่งตามอัตราส่วนที่กำหนดในสูตรทดลองเป็นชุดๆ ชุดละ 2 กิโลกรัม ต่อสูตรการทดลอง จากนั้นทำการผสมให้เข้ากันแล้วเก็บไว้เป็นเวลาอย่างน้อย 6 ชั่วโมง เพื่อให้สารผสมจากขั้นที่ 1 คูดซึมสารผสมจากขั้นที่ 2 จนหมด เป็นการผสมวัตถุดิบก่อนให้ความร้อนเพื่อเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางสายโซ่โมเลกุลได้อย่างทั่วถึง

หลังจากนั้นทำการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการนำของผสมในขั้นที่ 3 มาทำการผลิตด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ โดยปรับความเร็วรอบของสกรูควบคุมให้วัตถุดิบอยู่ในเครื่อง

เป็นเวลามากกว่า 5 นาที (ที่ความเร็วรอบสกรูคู่ 300 รอบต่อนาที ทำให้วัตถุดิบอยู่ในเครื่องเป็นเวลามากกว่า 5 นาที) ที่อุณหภูมิในการผลิต 200 °C



รูปที่ 3.2 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw Extruder; Nanjing SHJ-36)

3.2.3 ขึ้นรูปชิ้นงานเพื่อทดสอบด้วยเครื่องฉีดขึ้นรูปพลาสติก

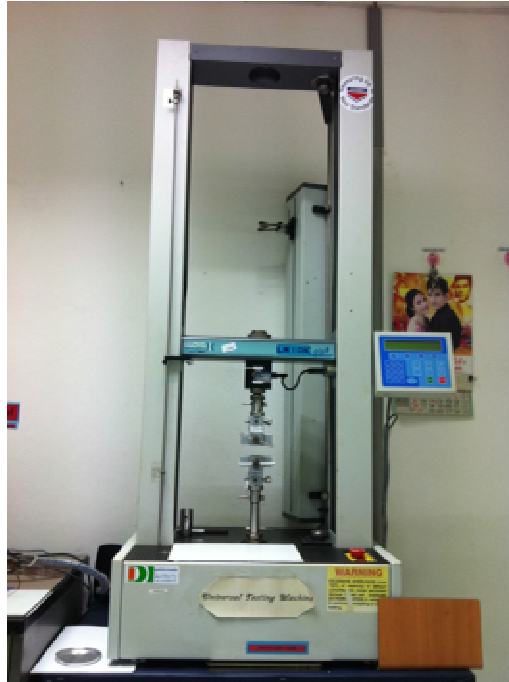
นำเม็ดเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ได้มาจากการตัดเม็ดด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่มาขึ้นรูปชิ้นงานทดสอบด้วยเครื่องฉีดขึ้นรูปชิ้นงานพลาสติก Injection machine (TOYO 130; Japan) ที่อุณหภูมิในการขึ้นรูป 180-190 °C และนำชิ้นงานที่ได้ไปทดสอบค่าสมบัติต่าง ๆ



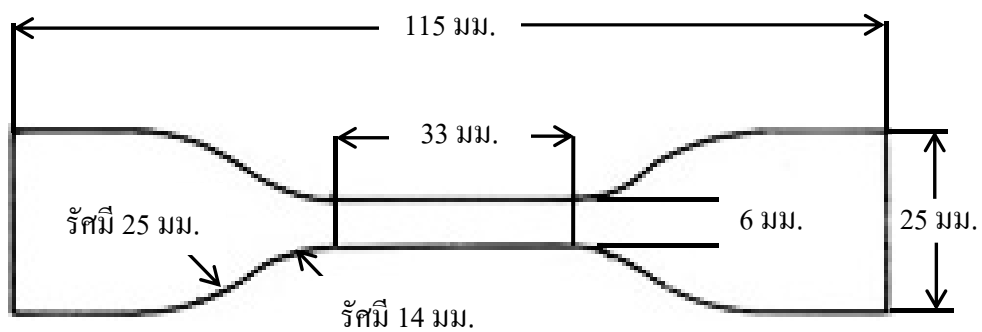
รูปที่ 3.3 เครื่องฉีดขึ้นรูปชิ้นงาน Injection machine (TOYO 130)

3.2.3.1 ความสามารถการต้านแรงดึง (Tensile strength)

ทดสอบค่าความสามารถการต้านแรงดึง (Tensile strength) และค่าความสามารถในการยืดตัว ณ จุดขาด (% Elongation at break) ของชิ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D412 [23] ด้วยเครื่อง (Lloyd, LR 10K Plus; England) เซลล์วัดแรง (Load cells) ขนาด 10 kN ที่ความเร็วในการดึงชิ้นงาน 500 มม./นาที. ดังรูปที่ 3.4 ชิ้นงานที่ทดสอบมีลักษณะคล้ายดัมเบลล์ (Dumb-bell) ตามรูปที่ 3.5 ใช้ตัวอย่างทดสอบ 5 ชิ้นงานต่อหนึ่งสูตรทดลอง



รูปที่ 3.4 เครื่องทดสอบการต้านแรงดึง (Lloyd, LR 10K Plus; England)



รูปที่ 3.5 ขนาดชิ้นงานทดสอบความสามารถการต้านแรงดึงและความสามารถในการยึดตัวตาม
มาตรฐาน ASTM D412

3.2.4.2 การคืบตัวหลังการกดทับ (compression set)

การทดสอบค่าความสามารถในการคืบตัวหลังการกดทับของพลาสติกตามมาตรฐาน ASTM D395 B [24] เป็นค่าที่แสดงให้เห็นว่า ชิ้นงานนั้นมีความสามารถในการคืบตัวเมื่อถูกกดทับดีแค่ไหน ค่าที่ได้ควรมีค่าที่ต่ำแสดงว่ามีการคืบตัวหลังการกดทับดี โดยหลักการคือให้ชิ้นงานถูกกดทับลงไปจากความหนาเดิมประมาณ 25% ด้วยแท่งเหล็กบังคับ (spacer bar) ในการทดลองนี้ใช้แท่งเหล็กบังคับหนา 0.965 ซม. ความหนาของชิ้นงานทดสอบประมาณ 1.25 ซม. เส้นผ่านศูนย์กลาง 2.9 ซม. ทดลองกดทับเป็นเวลา 70 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำชิ้นงานออกจากอุปกรณ์ทดสอบ ที่ไว้เป็นเวลา 30 นาที บนพื้นที่ไม่นำความร้อนแล้วจึงวัดความหนาของชิ้นงานหลังการกดทับด้วยเวอร์เนีย (vernier) ความสามารถในการคืบตัวหลังการกดทับคำนวณได้จากสมการที่ 3.1

$$C_a = \left[\frac{(t_0 - t_i)}{(t_0 - t_n)} \right] \times 100 \quad 3.1$$

โดยที่ C_a = ค่าความสามารถในการคืบตัวหลังการกดทับเป็น %

t_0 = ความหนาเริ่มต้นของชิ้นงาน

t_i = ความหนาสุดท้ายของชิ้นงาน

t_n = ความหนาแท่งเหล็กบังคับ ในงานวิจัยนี้คือ 0.965 ซม.



รูปที่ 3.6 เครื่องทดสอบค่าความสามารถในการคืบตัวหลังการกดทับ



รูปที่ 3.7 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบค่าความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับ

3.2.4.3 ปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล (overall crosslink density)

ทดสอบหาปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล ของพลาสติกชนิดเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ได้จากยาง EPDM ที่กระจายตัวในระบบของ PP ด้วยตัวทำละลาย Cyclohexane ให้เกิดการบวมตัว (solvent-swelling) โดยปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลหาได้จากสมการของ Flory-Rehner ที่ถูกปรับปรุงแก้ไขเพื่อให้เหมาะสมกับการทดลองดังสมการที่ 3.2 [1] เมื่อ $(v + PP)$ คือผลรวมของการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลของ (EPDM+PP) ในการทดลองนี้ใช้ชิ้นงานหนา 2 มม. กว้าง 30 มม. ยาว 30 มม. ดังรูปที่ 3.8 แล้วนำตัวอย่างชิ้นงานแช่ในตัวทำละลาย cyclohexane ในภาชนะปิดเป็นเวลา 72 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำชิ้นงานมาซับให้แห้งด้วยกระดาษ แล้วชั่งน้ำหนักชิ้นงานจากนั้นนำชิ้นงานเข้าสู่ตู้อบแบบมีอากาศไหลเวียน (ventilation oven) ที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานออกจากตู้อบมาเข้าหม้อดูดความชื้น (desiccator) เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดแล้วนำชิ้นงานมาชั่งน้ำหนักอีกครั้ง จากนั้นคำนวณหาปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลตามสมการที่ 3.2

$$(v + PP) = \left(-\frac{1}{v_s} \right) \left[\frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi(V_r)^2}{(V_r)^{1/3} - 0.5(V_r)} \right] \quad (\text{mol/ml}) \quad 3.2$$

โดยที่ V_S = molar volume ของ cyclohexane

χ = ค่าตัวแปรปฏิสัมพันธ์ของสารละลาย Cyclohexane กับยางชนิด EPDM
มีค่าเท่ากับ 0.315 [1]

V_r = สัดส่วนปริมาตรของยาง EPDM ในการบวมตัวหาได้ตามสมการที่ 3.3

$$V_r = \left[\frac{w_2/\rho_1}{\left(\frac{w_2}{\rho_1}\right) + \left(\frac{w_1-w_2}{\rho_2}\right)} \right] \quad 3.3$$

โดยที่ w_1 = น้ำหนักของชิ้นงานหลังแช่ด้วย cyclohexane

w_2 = น้ำหนักของชิ้นงานหลังอบด้วยตู้อบ

ρ_1 = ความหนาแน่นของชิ้นงานหลังอบด้วยตู้อบ

ρ_2 = ความหนาแน่นของ cyclohexane เท่ากับ 0.7781 g/ml [25]



รูปที่ 3.8 ตัวอย่างชิ้นงานทดสอบหาปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุล

3.2.4.4 การทดสอบหาสาร acetophenone

ในการทดลองนี้ใช้เทคนิค Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) Perkin Elmer, spectrum 100 เป็นเทคนิคที่ใช้ดูหมู่ฟังก์ชันของสารต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบให้เห็นถึงการเกิดสาร acetophenone ซึ่งมีกลิ่นเหม็นไม่พึงประสงค์ที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ชนิด dicumyl peroxide (DCP) เทียบกับสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ชนิดมัลติ-

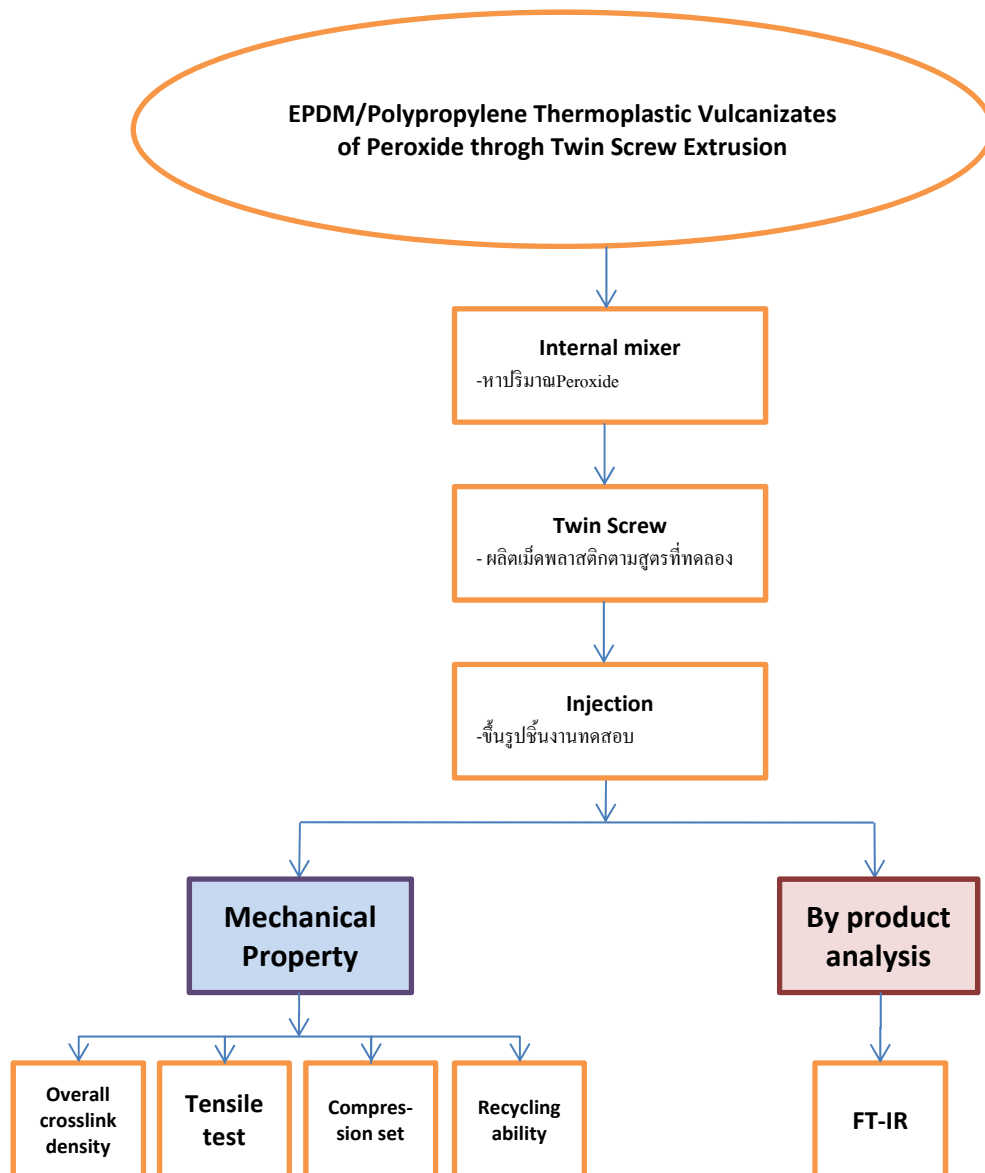
ฟังก์ชัน di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB) ที่ถูกพัฒนาขึ้นมาซึ่งเป็นเปอร์ออกไซด์ชนิดที่ไม่เกิด acetophenone หลังการสลายตัว



รูปที่ 3.9 เครื่อง Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR)

3.2.4.5 ความสามารถในการรีไซเคิล (Recycling ability)

นำเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ได้มาทดสอบความสามารถในการรีไซเคิล โดยการหลอมซ้ำด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ ทำการหลอมซ้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง โดยแต่ละครั้งจะทดสอบค่า Tensile strength, 100% modulus และ % Elongation ตามมาตรฐาน ASTM D412 เพื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลที่เปลี่ยนไปหลังการนำกลับมาหลอมขึ้นรูปใหม่ ซึ่งความสามารถในการรีไซเคิลนั้นมีความสำคัญสำหรับเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์เนื่องจากความสามารถในการรีไซเคิล (recycle) โดยเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ดีเมื่อผ่านการนำกลับมาใช้ใหม่คุณสมบัติทางกลจะต้องไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก



รูปที่ 3.10 สรุปการทดลองของงานวิจัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

จากการทดลองผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Thermoplastic Vulcanize, TPV) โดยการปรับสัดส่วนปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ต่างชนิดกัน และอัตราส่วนสารช่วยในการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล เพื่อหาปริมาณการใช้สารเปอร์ออกไซด์ การเปรียบเทียบการเกิดหมู่ฟังก์ชันของสาร acetophenone จากการใช้สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ต่างชนิด ค่าความสามารถเชิงกลต่างๆ เช่น ค่าความสามารถการต้านแรงดึง ค่าความสามารถในการยึดตัวของชิ้นงาน ค่าความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับของพลาสติก ปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล และความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่แสดงผลได้ดังนี้

4.1 ผลการทดลอง

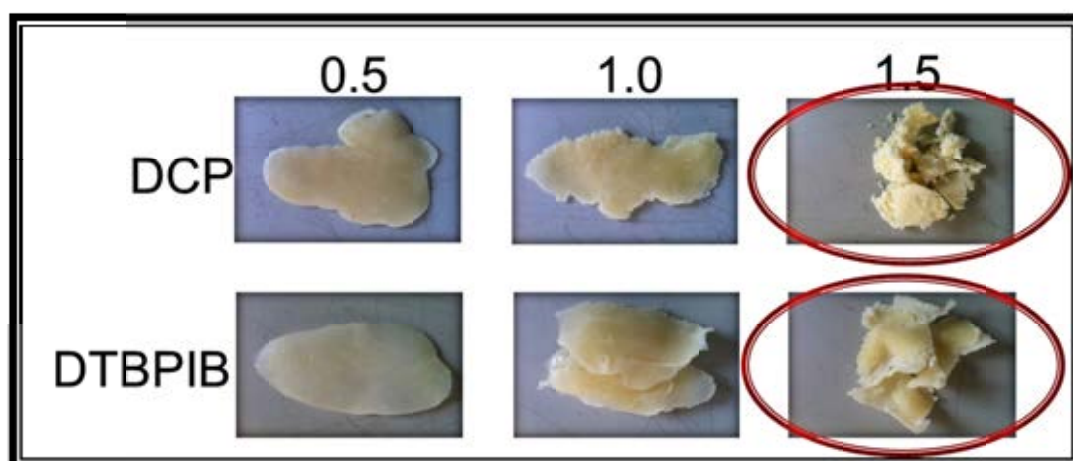
ในงานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบการใช้สารเปอร์ออกไซด์ชนิด dicumyl peroxide (DCP; Luperox® DCP ความบริสุทธิ์ 98 %) และสารเปอร์ออกไซด์ชนิดมัลติฟังก์ชัน di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB; Luperox® F40P ความบริสุทธิ์ 40 %) จะเห็นได้ว่าสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP มีความบริสุทธิ์มากกว่าประมาณ 2 เท่าของสารเปอร์ออกไซด์ชนิดมัลติฟังก์ชัน แต่สารเปอร์ออกไซด์ชนิดมัลติฟังก์ชันมีความสามารถในการแตกตัวให้อนุมูลอิสระที่เป็นตัวการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลได้มากกว่า เป็น 2 เท่าและยังมีน้ำหนักโมเลกุลที่มากกว่าด้วย

ในงานวิจัยนี้สารเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP มีค่าความสามารถในการให้อนุมูลอิสระมากกว่าสารเปอร์ออกไซด์ชนิดมัลติฟังก์ชัน DTBPIB 1.5 เท่า ที่ปริมาณการใช้เท่ากัน แสดงการคำนวณในภาคผนวก จ

4.1.1 การหาปริมาณการใช้สารเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสม

การหาปริมาณการใช้สารเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมทำการทดลองโดยใช้เครื่อง Internal Mixer (Brabender Mixer 55) เพื่อดูพฤติกรรมการหลอมตัวของพลาสติก จำลองการหลอมตัวในการผลิตด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder)

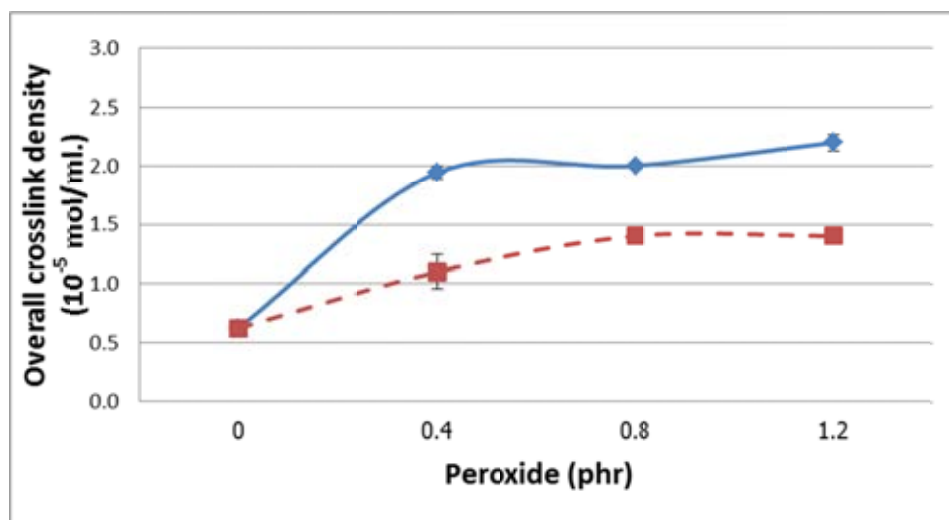
พบว่า การเติมสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดที่ปริมาณ 1.5 phr ของ EPDM ทำให้วัสดุไม่มีสภาพของความเป็นเทอร์โมพลาสติกที่จะขึ้นรูปเพื่อใช้ประโยชน์ต่างๆ ได้ดังรูปที่ 4.1 ดังนั้นในการทดลอง จึงกำหนดขอบเขตช่วงของการทดลองปริมาณการใช้สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ไว้ที่ช่วง 0 – 1.2 phr EPDM เพื่อศึกษาทดลองผลิต TPV ในงานวิจัยนี้ต่อไป



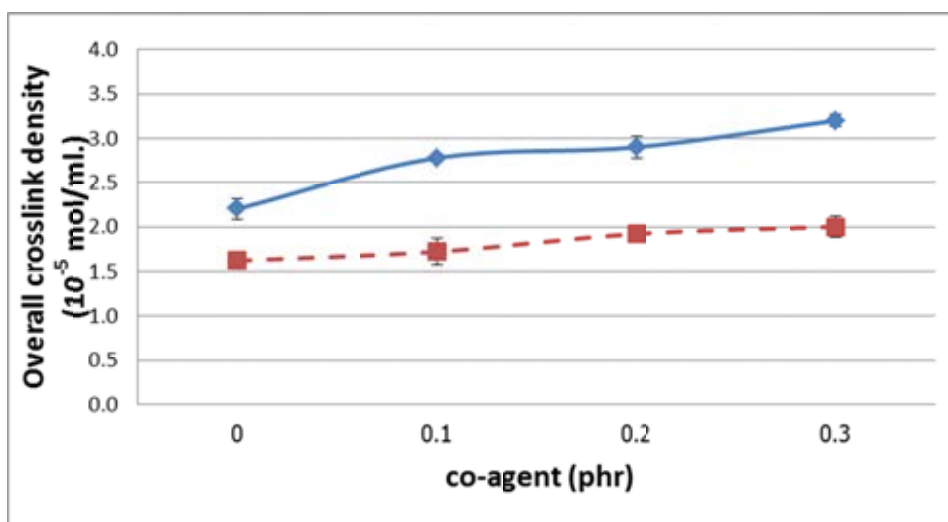
รูปที่ 4.1 ชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง Internal Mixer ที่ปริมาณการใช้สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ ชนิด DCP และ DTBPIB ที่ความเข้มข้น 0.5, 1.0, 1.5 phr โดยน้ำหนัก

4.1.2 ทดสอบหาปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล (Overall crosslink density)

การทดสอบหาปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง โมเลกุล (overall crosslink density) เป็นวิธีทดสอบหาปริมาณของเฟสโพลิเมอร์ที่เป็นเทอร์โมเซตหลังจากเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง โมเลกุล



รูปที่ 4.2 Overall crosslink density (10^{-5} mol/ml.) ของ EPDM/PP TPV ที่ได้จากการเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ (0-1.2 phr) ชนิด (◆): DCP; (■): DTBPIB



รูปที่ 4.3 Overall crosslink density (10^{-5} mol/ml.) ของ TPV จากการเพิ่มปริมาณสารช่วยเกิดปฏิกิริยา (0-0.3 phr) เปรียบเทียบใช้กับสารเปอร์ออกไซด์ชนิด (\blacklozenge): DCP; (\blacksquare): DTBPIB ที่ปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ 1.2 phr

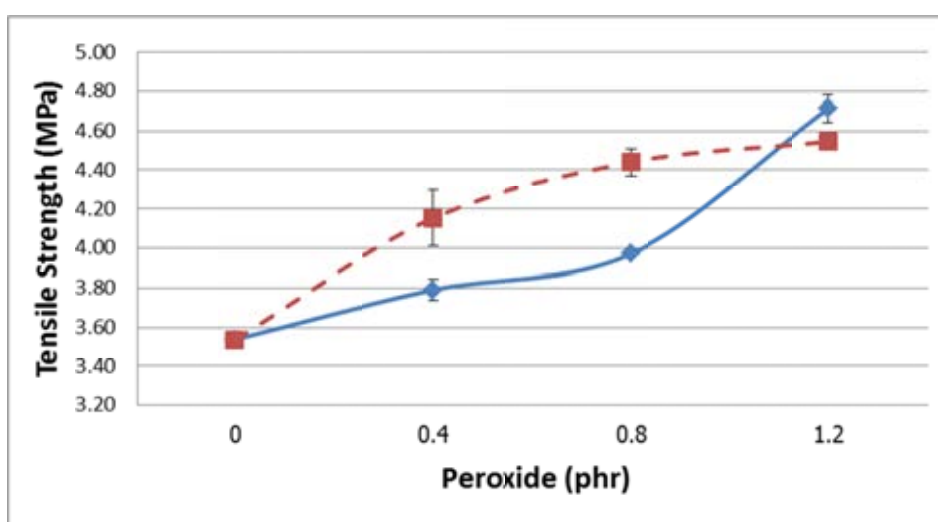
จากรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าเมื่อทดลองเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น (0 - 1.2Phr) ค่าปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล ระบบที่ใช้เปอร์ออกไซด์ชนิด DCP มีค่า crosslink density อยู่ที่ 0.63×10^{-5} mol/ml ถึง 2.2×10^{-5} mol/ml ส่วนระบบ DTBPIB อยู่ที่ 0.63×10^{-5} mol/ml ถึง 1.6×10^{-5} mol/ml จะเห็นได้ว่าระบบ DCP มีค่า crosslink density ที่สูงกว่า DTBPIB จึงทำให้มีความเป็นเทอร์โมเซตมากกว่า ซึ่ง DCP มีความสามารถแตกตัวอนุมูลอิสระที่มากกว่าดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้นและการทดลองเพิ่มปริมาณสารช่วยเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น (0-0.3phr) พบว่าปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลของระบบ DCP อยู่ที่ 2.2×10^{-5} mol/ml ถึง 3.2×10^{-5} mol/ml ระบบ DTBPIB อยู่ที่ 1.6×10^{-5} mol/ml ถึง 2.0×10^{-5} mol/ml ดังในรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่า crosslink density ที่ได้มีแนวโน้มเหมือนกันกับการปรับปริมาณเปอร์ออกไซด์ คือระบบ DCP จะมีค่ามากกว่า DTBPIB แต่การใส่ co-agent จะช่วยให้ crosslink density เกิดได้มากขึ้นเนื่องจาก co-agent จะไปช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางของสายโซ่ยาง EPDM [1] แต่ co-agent ที่เลือกใช้ไม่เหมาะกับระบบในการทดลองจึงทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการ crosslink ได้น้อย

4.1.3 ความสามารถการต้านแรงดึง (Tensile test)



การทดสอบความสามารถการต้านแรงดึงเป็นการทดสอบเพื่อทดสอบความแข็งแรงของชิ้นงาน ในงานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบความสามารถการต้านแรงดึงของชิ้นงานที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP และ DTBPIB โดยการเพิ่มปริมาณของสารเปอร์ออกไซด์ทั้งสองชนิดตามข้อ 4.1.1 และทดลองการเพิ่มปริมาณของสารช่วยเกิดปฏิกิริยา ดังนี้

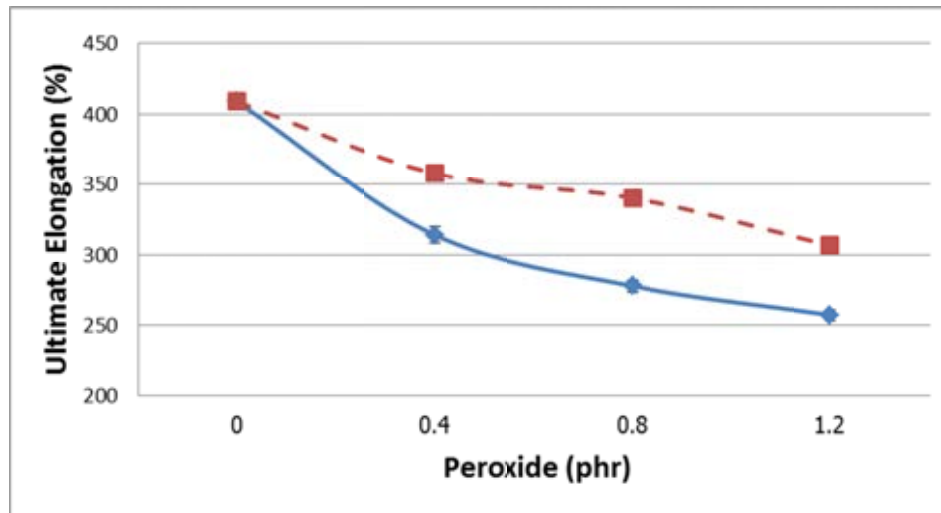
4.1.3.1 ผลกระทบของชนิดและปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ต่อความสามารถต้านทานแรงดึง

การทดลองนี้แสดงให้เห็นถึงผลของความสามารถการต้านแรงดึงจากการเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์ และเปรียบเทียบผลของสารเปอร์ออกไซด์ชนิด dicumyl peroxide (DCP) เทียบกับสารเปอร์ออกไซด์ชนิดมัลติฟังก์ชันคือ di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB)



รูปที่ 4.4 Tensile Strength (MPa) ของ EPDM/PP TPV ที่ได้จากการเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์

(0-1.2phr) ชนิด(): DCP; (): DTBPIB

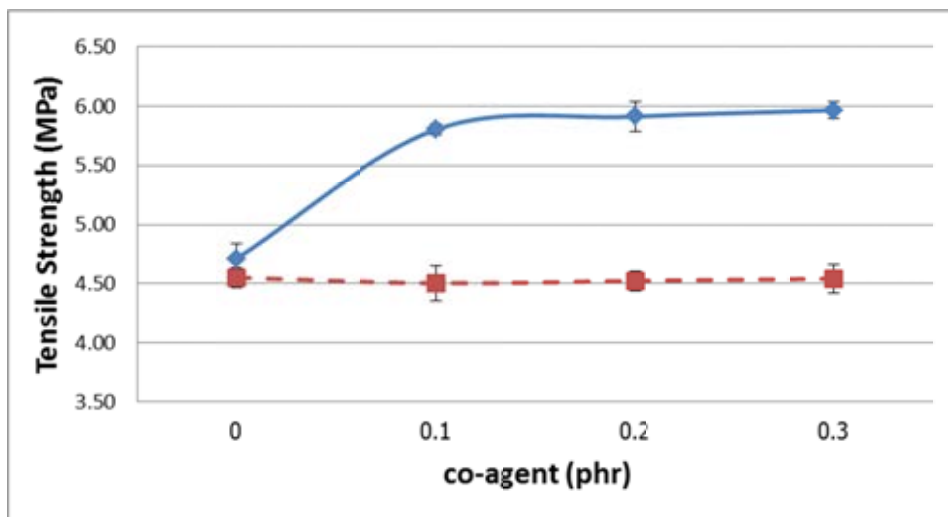


รูปที่ 4.5 Ultimate Elongation(%) ของ EPDM/PP TPVs ที่ได้จากการเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ (0-1.2phr) ชนิด (◆): DCP; (■): DTBPIB

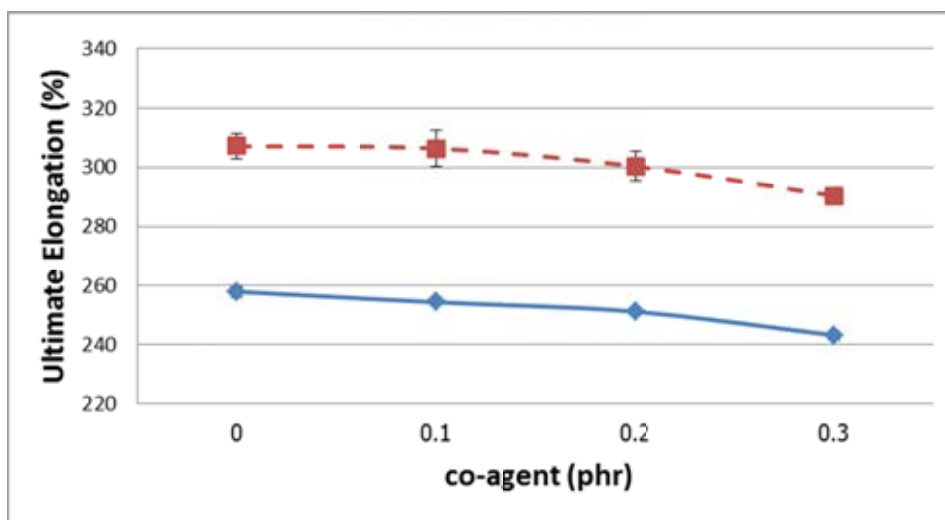
จากรูปที่ 4.4 และ 4.5 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของสารเปอร์ออกไซด์ของทั้ง 2 ชนิด ทำให้ชิ้นงานมีความสามารถด้านแรงดึงสูงขึ้นเนื่องจากการเติมสารเปอร์ออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดทำให้ชิ้นงานมีค่าความสามารถด้านแรงดึงที่ใกล้เคียงกัน โดยที่ TPV ที่เติม DTBPIB อยู่ที่ 3.50 – 4.50 MPa และ TPV ที่เติม DCP อยู่ที่ 3.50 – 4.70 MPa นอกจากนี้พบว่าในช่วงปริมาณการใช้สารเปอร์ออกไซด์ที่ 0 – 0.8 phr สาร DTBPIB ให้ค่าความสามารถด้านแรงดึงสูงกว่า DCP แต่ในช่วงปริมาณการใช้สารเปอร์ออกไซด์ที่ 0.8 – 1.2 phr DCP ได้ค่าความสามารถด้านแรงดึงที่ดีกว่า DTBPIB และได้ค่าความสามารถด้านแรงดึงที่ใกล้เคียงกันที่ปริมาณการใช้สารเปอร์ออกไซด์ 1.2 phr ในทางตรงข้ามค่า Ultimate Elongation ที่เป็นตัวบ่งชี้ความสามารถของการยืดตัวของชิ้นงาน จะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของสารเปอร์ออกไซด์มากขึ้นเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลมากขึ้น แต่ชิ้นงานที่ได้จากการเติม DTBPIB จะให้ค่าการยืดตัวที่ดีกว่าการเติม DCP เล็กน้อย ที่ความเข้มข้น 0 – 1.2 phr DTBPIB ให้ค่า Ultimate Elongation อยู่ที่ 410 – 310% และ DCP อยู่ที่ 410 - 260%

4.1.3.2 ผลกระทบของสารช่วยเกิดปฏิกิริยาต่อความสามารถการต้านแรงดึง

สารตัวช่วยเกิดปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยให้ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางโมเลกุลของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์เกิดขึ้นสมบูรณ์มากขึ้น และช่วยให้คุณสมบัติของชิ้นงานดีขึ้น สำหรับงานวิจัยนี้เลือกสารช่วยเกิดปฏิกิริยาชนิด trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA) มาทดลอง เนื่องจากเป็นสารที่มีราคาถูก หาซื้อได้ง่ายและเป็นที่ยอมรับใช้กันโดยทั่วไปในอุตสาหกรรม



รูปที่ 4.6 Tensile Strength (MPa) ของ EPDM/PP TPV จากการเพิ่มปริมาณ สารช่วยเกิดปฏิกิริยา (0-0.3phr) เปรียบเทียบใช้กับเปอร์ออกไซด์ชนิด (—◆—): DCP; (-■-): DTBPIB ที่ปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ 1.2 Phr

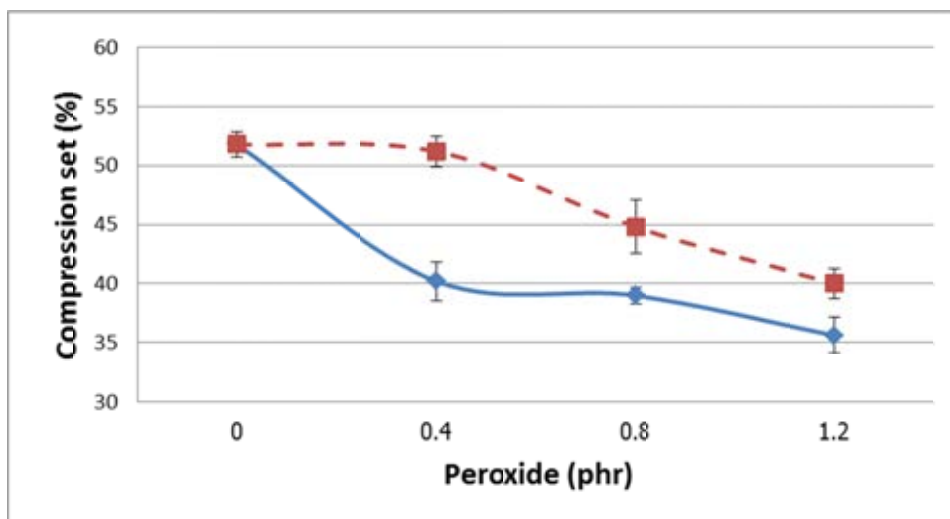


รูปที่ 4.7 Ultimate Elongation (%) ของ EPDM/PP TPV จากการเพิ่มปริมาณสารช่วยเกิดปฏิกิริยา (0-0.3phr) เปรียบเทียบใช้กับสารเปอร์ออกไซด์ชนิด (◆): DCP; (■): DTBPIB ที่ปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ 1.2 Phr

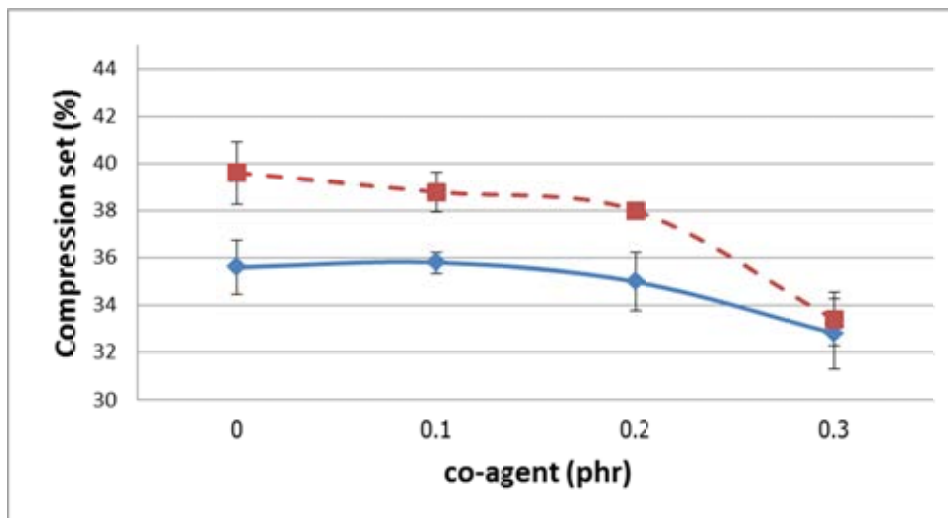
จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของสารช่วยเกิดปฏิกิริยาในระบบเปอร์ออกไซด์ที่ 0 – 0.3 phr ชนิด DCP ทำให้ชิ้นงานมีค่าความสามารถด้านแรงดึงมีค่ามากขึ้นแต่ไม่มีคุณสมบัติเพิ่มความสามารถด้านแรงดึงในระบบเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB ที่ความเข้มข้นของเปอร์ออกไซด์ 1.2 Phr. เนื่องจากสาร co-agent ชนิด TMPTMA จะใช้ได้ดีในระบบกำมะถันและจะทำงานได้ดีเมื่อในระบบมีสารซิงก์ออกไซด์ (ZnO) และกรดสเตียริกด้วย [9] โดยเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB ให้ค่าความสามารถด้านแรงดึงอยู่ที่ประมาณ 4.50 MPa และ DCP อยู่ที่ 4.71 – 5.97 MPa ดังในรูปที่ 4.6 ในทางตรงข้ามค่า Ultimate Elongation ที่เป็นตัวบ่งชี้ความสามารถของการยืดตัวของชิ้นงาน จะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของสารช่วยเกิดปฏิกิริยามากขึ้น โดยชิ้นงานที่ใช้เปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB จะให้ค่าการยืดตัวที่ดีกว่า DCP ที่ความเข้มข้นของสารช่วยเกิดปฏิกิริยาเท่ากันเพราะผลของ co-agent ชนิด TMPTMA ไม่มีประสิทธิภาพเมื่อใช้ในระบบเปอร์ออกไซด์โดยเฉพาะอย่างยิ่งเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB ที่ใช้ในการทดลองนี้ โดยค่า Ultimate Elongation ของระบบที่ใช้เปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB อยู่ที่ 290 – 307% และ DCP อยู่ที่ 243 - 258% ดังในรูปที่ 4.7

4.1.4 ความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับ (Compression set)

ค่าความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับของยางเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ เป็นอีกคุณสมบัติเด่นที่เหนือกว่ายางเทอร์โมพลาสติกทั่วไปเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง โมเลกุลของยางจึงมีเฟสของยางเทอร์โมเซตอยู่ใน matrix ทำให้สามารถคืนตัวได้ดี ในงานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับของชิ้นงานที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาของ เปอร์ออกไซด์ชนิด DCP และ DTBPIB โดยการเพิ่มปริมาณของเปอร์ออกไซด์ทั้งสองชนิดและยังได้ทดลองการเพิ่มปริมาณของสารช่วยเกิดปฏิกิริยาเพื่อเปรียบเทียบด้วยเช่นกันดังรูปที่ 4.8 และ 4.9



รูปที่ 4.8 Compression set (%) ของ EPDM/PP TPV จากการเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ (0-1.2phr) ชนิด (◆): DCP; (■): DTBPIB

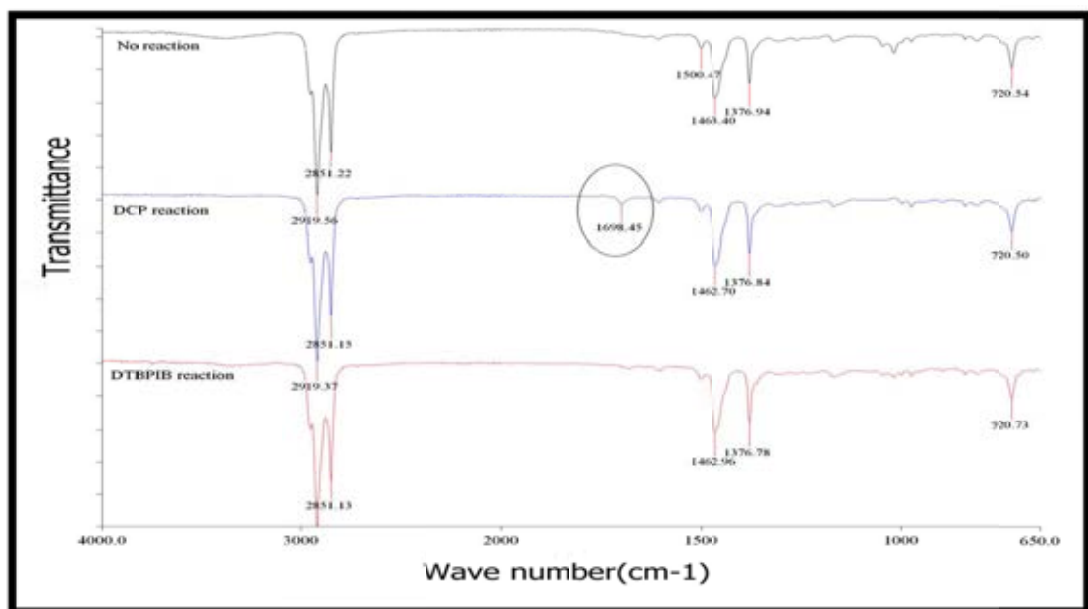


รูปที่ 4.9 Compression set (%) ของ EPDM/PP TPV จากการเพิ่มปริมาณสารช่วยเกิดปฏิกิริยา (0-0.3 phr) เปรียบเทียบใช้กับสารเปอร์ออกไซด์ชนิด (—◆—): DCP; (-■-): DTBPIB ที่ปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ 1.2 phr

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์และเพิ่มปริมาณสารช่วยเกิดปฏิกิริยา จะทำให้ได้ค่าความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับที่ดีขึ้นคือได้ค่า % การคืนตัวหลังการกดทับที่น้อยลง โดยเมื่อทำการเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์ 0 - 1.2 phr สำหรับเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP ได้ค่าความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับที่ 52 - 36% ส่วนเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB ได้ค่าความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับที่ 52 - 43% จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ทั้ง 2 ชนิด ชิ้นงานจะมีการคืนตัวหลังการกดทับที่ดีเนื่องจากมีปริมาณการเชื่อมขวางโมเลกุลมากขึ้นดังในรูปที่ 4.8 และเมื่อทำการลดเพิ่มปริมาณของสารช่วยเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ชิ้นงานที่ได้จากเปอร์ออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดให้ค่าความสามารถในการคืนตัวหลังการกดทับที่ดีขึ้นเล็กน้อยเพราะ co-agent ชนิด TMPTMA โดยที่ใช้ในการทดลองจะให้ผลดีเมื่อใช้กับระบบก้ำมะถัน ที่ความเข้มข้นของสารช่วยเกิดปฏิกิริยา 0 - 0.3 Phr. สำหรับเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้เปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB มีค่าความสามารถในการคืนตัวอยู่ที่ 40 - 33% และระบบ DCP อยู่ที่ 36 - 33% ดังรูปที่ 4.9

4.1.5 การทดสอบการเกิดสาร acetophenone ในระบบด้วยวิธี FTIR

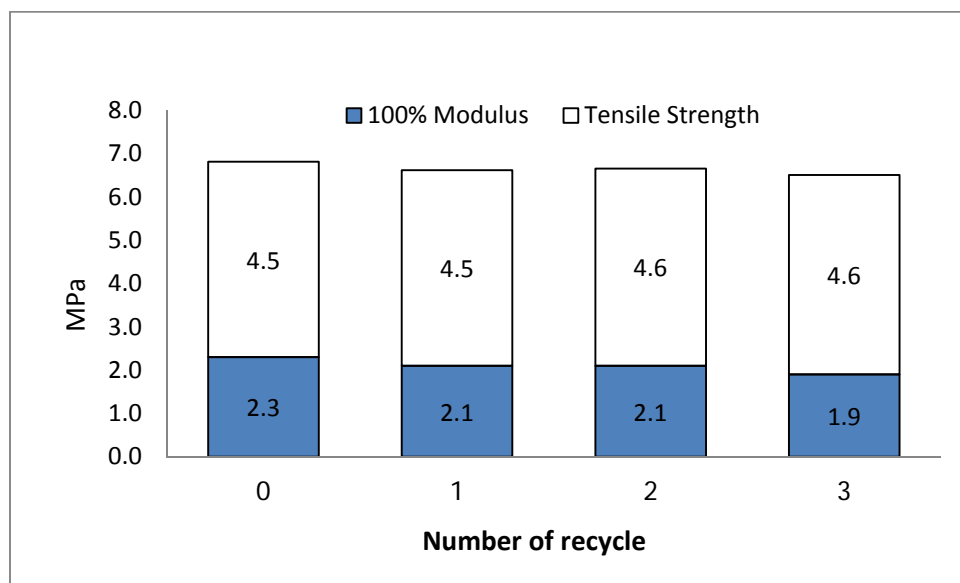
การเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันของสาร acetophenone ด้วยเทคนิค Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) จากชิ้นงาน TPV ที่ได้จากเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP ซึ่งเป็นสารเปอร์ออกไซด์แบบทั่วไป กับชิ้นงานที่ได้จากสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB ซึ่งเป็นเปอร์ออกไซด์ชนิดมัลติฟังก์ชัน ที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อกำจัดกลิ่นที่เกิดจากสาร acetophenone ซึ่งมีกลิ่นเหม็น จากรูปที่ 4.10 ได้จากเครื่อง FT-IR spectra จะเห็นได้ว่าที่ wave number 1698.45 cm^{-1} ปฏิกิริยาของ DCP จะเกิด peak ของหมู่ carbonyl ซึ่งเป็นสาร acetophenone ที่มีกลิ่นเหม็นเฉพาะ ซึ่งกลิ่นนี้จะเป็นข้อจำกัดในการใช้งานบางด้านในเชิงอุตสาหกรรมเช่น งานภายใน [9] แต่ปฏิกิริยาที่ได้จากสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB จะไม่แสดงให้เห็นถึงหมู่ของ carbonyl บนกราฟแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลของ DTBPIB นี้จะไม่เกิดผลพลอยได้ของ acetophenone จึงเหมาะสมสำหรับการใช้งานในเชิงอุตสาหกรรมได้ทุกประเภทมากกว่า DCP



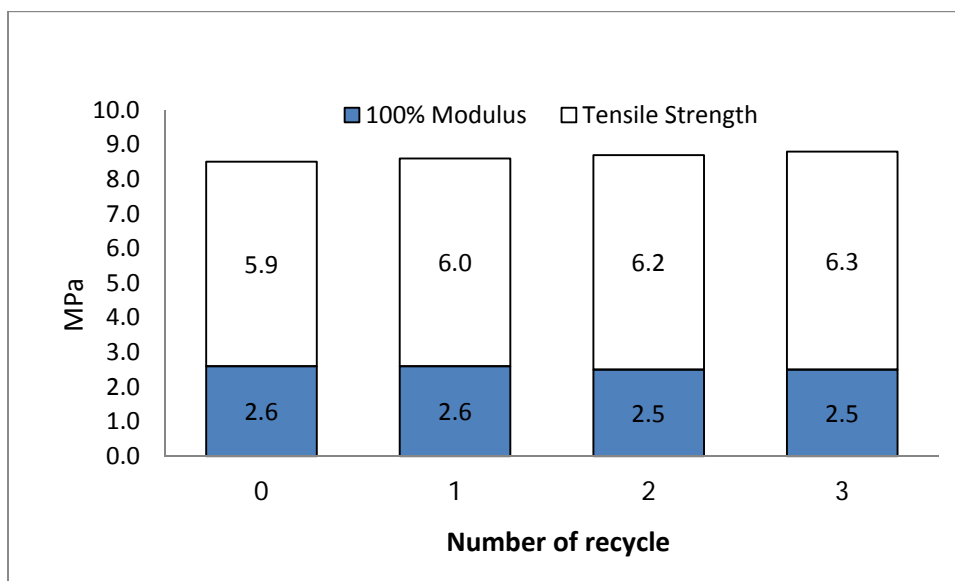
รูปที่ 4.10 FT-IR spectra ของปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลด้วย DCP และ DTBPIB ที่แสดงให้เห็นหมู่ carbonyl จากการสลายตัวของ DCP

4.1.6 การทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycling ability)

การใช้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเทอร์โมพลาสติกนั้นคุณสมบัติสำคัญอีกอย่างหนึ่งก็คือ การนำกลับมาใช้ใหม่ (recycle) ซึ่งการนำกลับมาใช้ใหม่ที่ดี คุณสมบัติเชิงกลของการนำกลับมาใช้ใหม่ในแต่ละรอบการใช้งานนั้นต้องมีการเปลี่ยนแปลงที่น้อย ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความคงทนของพลาสติกนั้นๆ และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายๆ รอบ

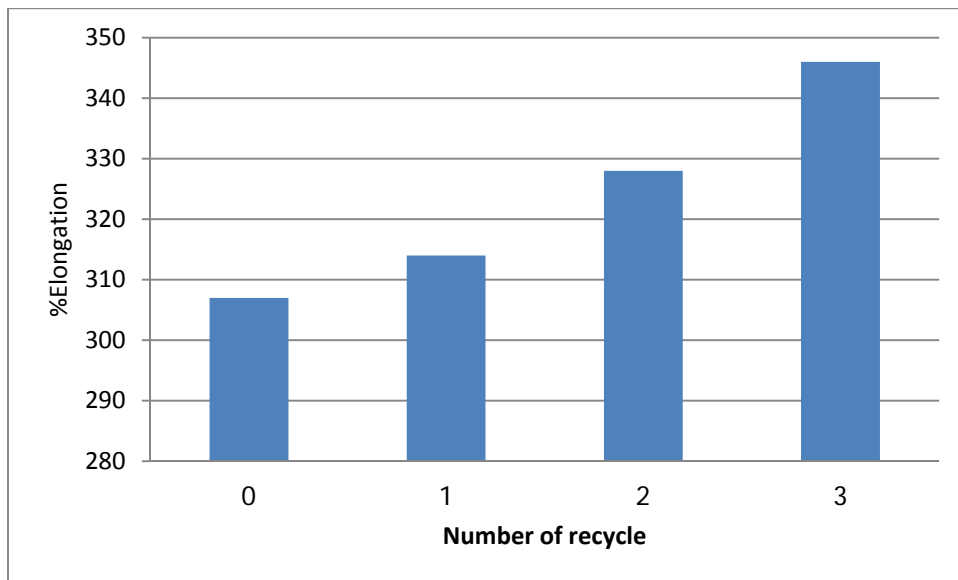


รูปที่ 4.11 Tensile Strength (MPa) และ 100% Modulus ของจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ใหม่
ที่ปริมาณ DTBPIB (1.2 phr), co-agent (0.3 phr)



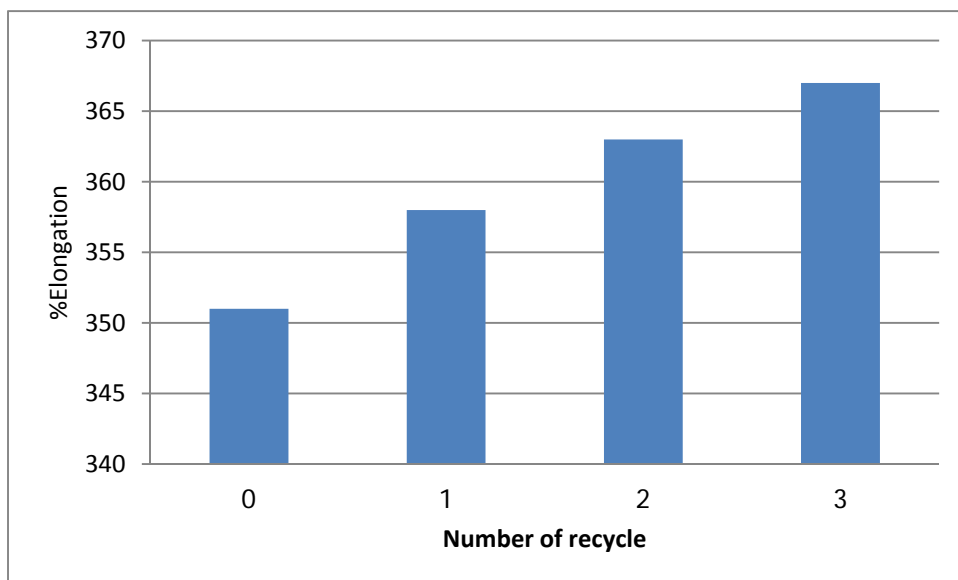
รูปที่ 4.12 Tensile Strength (MPa) และ 100% Modulus ของจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ที่ ปริมาณ DCP (1.2 phr), and TMPTMA (0.3 phr)

จากการทดลองทดสอบคุณสมบัติเชิงกลค่า Tensile Strength และ 100% Modulus ของ TPV ที่ได้จากสารเปอร์ออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดตามรูปที่ 4.11 และ 4.12 พบว่าเมื่อเรานำ TPV ที่ได้มาทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ทั้งหมด 3 รอบ (ซึ่งเป็นลักษณะการใช้งานจริง) ได้ค่า Tensile Strength และ 100% Modulus ที่ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก โดย TPV ที่ได้จากสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB ได้ค่า Tensile Strength และ 100% Modulus อยู่ที่ประมาณ 5.9 – 6.3 MPa และ 2.5 – 2.6 MPa ตามลำดับดังรูปที่ 4.11 และ TPV ที่ได้จากเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP ได้ค่า Tensile Strength และ 100% Modulus อยู่ที่ประมาณ 4.5 – 4.6 MPa และ 1.9 – 2.3 MPa ตามลำดับดังรูปที่ 4.12 โดยค่า Tensile Strength จะแสดงถึงความสามารถในการต้านแรงสูงสุดของชิ้นงานและค่า 100% Modulus จะแสดงถึงความสามารถในการต้านแรงที่ระยะยืด 100 % ของชิ้นงาน จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ได้จาก DCP และ DTBPIB สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยคุณสมบัติเชิงกลที่มีผลโดยตรงต่อการใช้งานมีผลเปลี่ยนแปลงที่น้อยมาก



รูปที่ 4.13 %Elongation ของจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ที่ปริมาณ

DTBPIB (1.2Phr), TMPTMA (0.3Phr)



รูปที่ 4.14 %Elongation ของจำนวนรอบการนำกลับมาใช้ที่ปริมาณ

DCP (1.2Phr), TMPTMA (0.3Phr)

จากการทดสอบคุณสมบัติในการยืดตัวของ TPV ที่ได้จากสารเปอร์ออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดตามรูปที่ 4.13 และ 4.14 พบว่าเมื่อเรานำ TPV ที่ได้มาทำการนำกลับมาใช้ใหม่ทั้งหมด 3 รอบ ค่า %Elongation มีการเปลี่ยนแปลงที่เพิ่มมากขึ้นทั้ง 2 ระบบเปอร์ออกไซด์ โดย TPV ที่ได้จากเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB ได้ค่า %Elongation อยู่ที่ 307 – 346 % ดังรูปที่ 4.13 และ TPV ที่ได้จากเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP ได้ค่า %Elongation อยู่ที่ 351 – 361% ดังรูปที่ 4.14 โดยค่า %Elongation จะแสดงถึงความสามารถในการยืดตัวได้สูงสุดของชิ้นงานถ้าได้ค่ามากก็แสดงว่าชิ้นงานมีความสามารถในการยืดตัวได้มาก ถ้าได้ค่าน้อยก็แสดงว่ามีความสามารถในการยืดตัวได้น้อย ในการทดลองค่าดังกล่าวมีค่ามากขึ้นเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำแสดงให้เห็นว่าวัสดุมีความสามารถในการยืดตัวได้ดีขึ้น อาจเนื่องมาจากการให้อุณหภูมิและแรงเฉือนทำให้เฟสของเทอร์โมเซตที่เกิดจากปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลมีการขาดของพันธะเชื่อมขวางบางส่วนทำให้ได้ค่าความสามารถในการยืดตัวที่สูงขึ้นในแต่ละรอบของการ recycle ซึ่งต่างจากพลาสติกโดยทั่วไป ที่มักจะได้อัตราค่า %Elongation ที่น้อยลงเมื่อเพิ่มรอบในการนำกลับมาใช้ใหม่เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ถูกตัดให้สั้นลง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Thermoplastic Vulcanize, TPV) จากสารเชื่อมขวางโมเลกุลทั้ง 2 ชนิด คือ dicumyl peroxide (DCP) และสารเปอร์ออกไซด์ชนิดมัลติฟังก์ชัน di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB) พบว่าวิธีการผลิต TPV ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ตามเทคนิคที่ใช้ในงานวิจัยนี้สามารถผลิตและใช้งานได้จริงในอุตสาหกรรมการผลิตพลาสติก ซึ่งมีความแตกต่างจากการทดลองคุณสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ในงานวิจัยอื่นๆ ที่ผ่านมา

จากการทดลองเพิ่มปริมาณสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดดังกล่าวในงานวิจัยนี้พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์จะทำให้ชิ้นงานยาง TPV ที่ได้จากการทดลองมีค่าการต้านแรงดึงมากขึ้นเนื่องจากเกิดปริมาณการเชื่อมขวางโมเลกุลมากขึ้น โดยมีค่าสูงที่สุดที่ปริมาณการใช้สาร DCP 1.2 phr เท่ากับ 4.70 MPa, และ DTBPIB สูงสุด 1.2 phr เท่ากับ 4.50 MPa และในทางตรงข้ามจะให้ค่าความสามารถในการยืดตัวน้อยลงที่ปริมาณการใช้สาร DCP สูงสุด 1.2 phr เท่ากับ 260% และ DTBPIB สูงสุด 1.2 phr เท่ากับ 310%

งานวิจัยนี้ยังแสดงให้เห็นถึงผลของสารช่วยเกิดปฏิกิริยา (co-agent) ที่ใช้ในการทดลองคือ trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA) จากผลการทดลองพบว่า TMPTMA ให้ประสิทธิผลในการช่วยเกิดปฏิกิริยาน้อยเนื่องจาก co-agent ดังกล่าวเหมาะสำหรับการเชื่อมขวางโมเลกุลในระบบก้ำมะถันมากกว่าและอีกเหตุผลหนึ่งก็คือประสิทธิผลของการเชื่อมขวางโมเลกุลในระบบเปอร์ออกไซด์ขึ้นอยู่กับปริมาณการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์เป็นสำคัญจึงไม่จำเป็นต้องใช้สาร co-agent ในระบบก็ได้โดยผลที่ดีที่สุดของสารช่วยเกิดปฏิกิริยา TMPTMA 0.3 phr ในระบบเปอร์ออกไซด์ DCP ได้ค่าความสามารถต้านแรงดึงและความสามารถในการยืดตัวเท่ากับ 5.97 MPa, 258% ตามลำดับ และผลที่ดีที่สุดของสารช่วยเกิดปฏิกิริยา TMPTMA 0.3 phr ในระบบเปอร์ออกไซด์ DTBPIB ได้ค่าความสามารถต้านแรงดึงและความสามารถในการยืดตัวเท่ากับ 4.50 MPa และ 307% ตามลำดับ

เมื่อเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลในยาง TPV ก็จะได้ค่าคุณสมบัติการคืนตัวหลังการกดทับ (compression set) ที่ดีขึ้นด้วยในการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาตรเชื่อมขวางโมเลกุลชนิด DCP ให้ค่าที่ดีที่สุดที่ความเข้มข้น 1.2 phr ได้ค่าการคืนตัวหลังการกดทับที่ดีที่สุดเท่ากับ 33% และในระบบ DTBPIB ให้ค่าที่ดีที่สุดที่ความเข้มข้น 1.2 phr เช่นกัน ได้ค่าการคืนตัวหลังการกดทับที่ดีที่สุดเท่ากับ 33% แสดงให้เห็นว่ามีการคืนตัวที่ดีเมื่อเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลมากขึ้น ในการนำไปใช้งานพลาสติกที่ได้จากเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มักมีข้อดีกว่าพลาสติกทั่วไปในข้อนี้กับลักษณะงานเช่น ค้ำกันแรงมอเตอร์ไซค์ ซึ่งแต่ก่อนมักนิยมใช้ยางที่ได้จากปฏิกิริยาเชื่อมโยงโมเลกุลหรือวัลคาไนซ์แบบสมบูรณ์ (Fully crosslink) ที่มีลักษณะการใช้งานที่ทนทานมีค่าการคืนตัวจากการกดทับที่ดีมากแต่ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้จึงเป็นขยะหลังการใช้งาน

งานวิจัยนี้ได้ทดลองใช้และเทียบผลของสารเปอร์ออกไซด์ชนิดธรรมดา คือ dicumyl peroxide (DCP) กับชนิดมัลติฟังก์ชัน DTBPIB ซึ่งเป็นสารเปอร์ออกไซด์ที่พัฒนามาเพื่อกำจัดกลิ่นของ acetophenone ที่เป็นจุดด้อยของสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP ที่มีขายทั่วไปในท้องตลาด ทำให้การใช้งานของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ไม่มีข้อจำกัดเรื่องกลิ่นในการใช้งานอีกต่อไป

ในงานวิจัยนี้ยังแสดงให้เห็นความสามารถในการรีไซเคิลของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ผลิตได้ด้วยค่าเชิงกล Tensile Strength และ 100% Modulus ที่เปลี่ยนไปในทางเสื่อมสภาพลงเล็กน้อยหลังการรีไซเคิลจำนวน 3 รอบซึ่งเป็นไปได้ในการใช้งานจริงที่ยังมีคุณสมบัติในการใช้งานได้ และยังพบว่าได้ค่าความสามารถในการยืดตัวที่ดีขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากปริมาณของโมเลกุลที่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางถูกตัดขาดบางส่วนเนื่องจากความร้อนและแรงเฉือนของการตัวของการรีไซเคิล

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาและทดลองผลิต TPV ที่เครื่องผลิตแบบสกรูคู่โดยการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยสารเปอร์ออกไซด์ในระบบ EPDM/PP นั้นผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนผสมของวัตถุดิบดังกล่าวอาจจะมีผลของการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงได้ดังนั้นจึงต้องปรับอัตรา

ส่วนผสมที่เหมาะสม และอาจศึกษาชนิดของสารช่วยเกิดปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ เช่น triallyl cyanurate (TAC) เป็นต้น เพื่อศึกษาปริมาณเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุลที่อาจจะเพิ่มขึ้นได้ดีกว่างานวิจัยนี้ นอกจากนี้ควรทำการศึกษการใช้สารช่วยให้เข้ากัน (coupling agent) ที่จะช่วยให้เฟสที่เป็นเทอร์โมเซตและเฟสเทอร์โมพลาสติกในเมทริกซ์ (matrix) ของ TPV มีความเข้ากันที่ดีขึ้นและจะส่งผลถึงคุณสมบัติเชิงกลต่างๆ ที่ดีขึ้นด้วย

รายการอ้างอิง

Kinsuk, N. Dynamically vulcanized PP/EPDM thermoplastic elastomers [ออนไลน์]. 2547.

แหล่งที่มา: http://doc.utwente.nl/41561/1/thesis_Naskar.pdf [2553, เมษายน 1]

American Society for Testing and Materials. Annual book of ASTM standards. ASTM D 5593 – 99 Standard Classification for Thermoplastic Elastomers-Olefinic (TEO) Volume 08.03. West Conshohocken: ASTM International, 2004.

American Society for Testing and Materials. Annual book of ASTM standards. ASTM D6338 Standard Classification System for Highly Crosslinked Thermoplastic Vulcanizates (HCTPVs) Based on ASTM Standard Test Methods Volume 08.03. West Conshohocken: ASTM International, 2010.

Geoffrey, H., Hans R., K., and Roderic P. Thermoplastic Elastomers. 3rd Edition. Munich: Druckhaus, 2004.

Brenden, R., Rubber Compounding. New York: Marcel Dekker, 2004.

Dick, J.S., Rubber TechnologyW. Munich: Carl Hanser Verlag, 2001.

Mark, J.E., Erman, B., and Eirich, F.R. The science and Technology of Rubber. Third Edition. United States of America: Elsevier Academic Press publications, 2005.

พรพรรณ นิธิอุทัย. สารเคมีสำหรับยาง. ภาควิชาวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ปี๒๕๕๓. 2528.

พงษ์ธร แซ่ฮุย. สารเคมียาง. 2,000 เล่ม. พิมพ์ครั้งที่ 2. กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี: สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ, 2550.

Endstra, W. The application of co-agents for peroxide crosslinked EP(D)M. International Conference on various aspects of Ethylene-Propylene based Polymers, Leuven Belgium: 1991.

- Henning, S.K. Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I:Coagent Structure - Property Relationships. [ออนไลน์]. 2548. แหล่งที่มา:
[http://www.crayvalley.com/docs/technical-paper/fundamentals-of-curing-elastomers-with-peroxides-and-coagents-part-1-\(1\).pdf](http://www.crayvalley.com/docs/technical-paper/fundamentals-of-curing-elastomers-with-peroxides-and-coagents-part-1-(1).pdf) [2556, มิถุนายน 2]
- Rajesh Babu, R., Singha, N.K., and Naskar, K. Influence of 1,2-polybutadiene as coagent in peroxide cured polypropylene/ethylene octene copolymer thermoplastic vulcanizates. Materials and Design 31 (2010) : 3374-3382.
- Fisher, W. K. Thermoplastic blend of partially cured monoolefin copolymer rubber and polyolefin plastic. United States Patent. U.S. 3,758,643 (September 1973).
- Puydak, R. C., Hazelton, D. R., and Ouhadi, T. Dynamically vulcanized alloys having two copolymers in the crossinked phase and A crystalline matrix. United States Patent. U.S. 5,073,597 (December 1991).
- Thitithammawong, A., Uthaipan, N., and Rungvichaniwat, A. The effect of the ratios of sulfur to peroxide in mixed vulcanization systems on the properties of dynamic vulcanized natural rubber and polypropylene blends [ออนไลน์]. 2555. แหล่งที่มา:
<http://rdo.psu.ac.th/sjstweb-old/journal/34-6/0597-0721-34-6-653-662.pdf> [2556, เมษายน 23]
- Wang, R. Properties and Morphology of Thermoplastic Vulcanizates Based on PP and NR. [ออนไลน์]. 2552. แหล่งที่มา:
[http://www.irrdb.com/irrd/irc2010/SEC12/IRRDB2010\(WR\).pdf](http://www.irrdb.com/irrd/irc2010/SEC12/IRRDB2010(WR).pdf) [2556, กรกฎาคม 22]
- Thitithammawong, A., Nakason C., Sahakaro K., and Noordermeer J.W.M.
Thermoplasticvulcanizates based on epoxidized natural rubber/polypropylene blends: Selection of optimal peroxide type and concentration in relation to mixing conditions. European Polymer Journal 43 (2007) : 4008–4018.
- Soares, B.G., Oliveira, M., Meireles, D., Sirqueira, A.S., and Mauler, R.S. Dynamically Vulcanized Polypropylene/Nitrile Rubber Blends: The Effect of Peroxide/Bis-

Maleimide Curing System and Different Compatibilizing Systems. Wiley InterScience (September 2008) : 3566-3573.

Koning, C., van Duin, M., Pagnoulle, C. and Jerome, R. Strategies for Compatibilization of Polymer Blends. Progress in polymer science vol. 23 (1998) : 707-757.

S. Abdou, S., Kear, K.E., Boyce, M.C., and Shaw, K.D. thermoplastic vulcanizate with defined morphology for optimum elastic recovery. United States Patent. US 6,579,944 B1 (June 2003).

Nadella, H.P., Cheng, J., Young, R., and Shen K.S. preparation of thermoplastic elastomers by dynamic vulcanization in multi-screw extruders. United States Patent. US 7,655,728 B2 (February 2010).

Dozeman, A.O., Brzoskowski, R., and Wang, Y. process for the preparation of a dynamically vulcanized thermoplastic elastomer. United States Patent. US 7,452,940 B2 (November 2008).

American Society for Testing and Materials. Annual book of ASTM standards. ASTM D 412 – 98a Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension Volume 09.01. West Conshohocken: ASTM International, 2004.

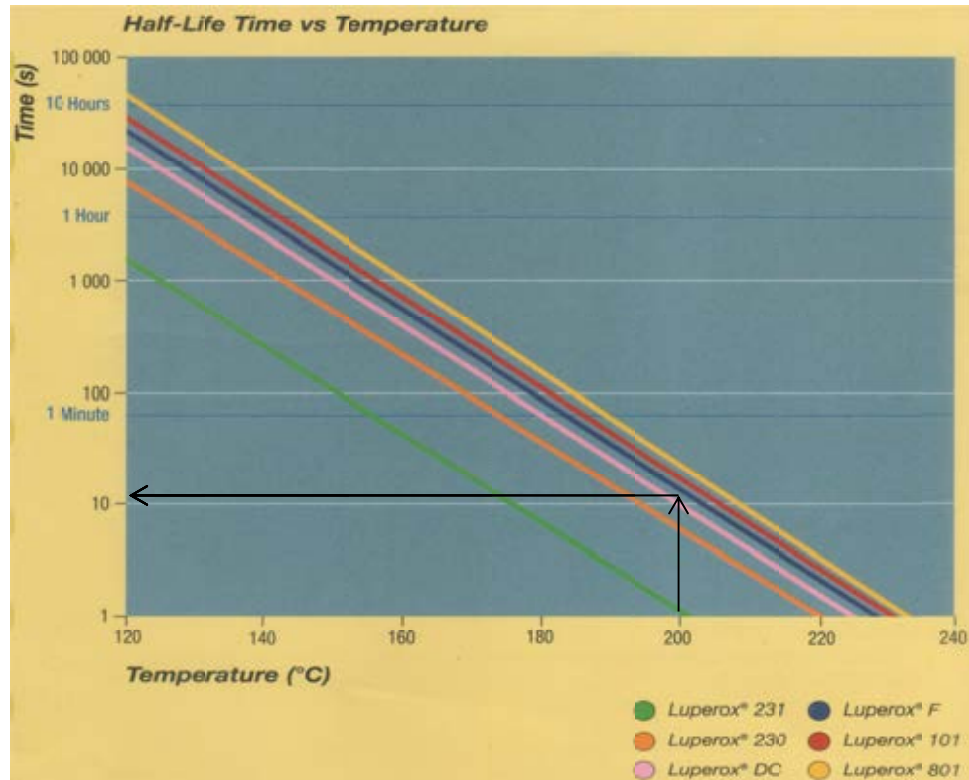
American Society for Testing and Materials. Annual book of ASTM standards. ASTM D395 B Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set Volume 09.01. West Conshohocken: ASTM International, 2004.

Wikimedia Foundation, Inc. Cyclohexane [ออนไลน์]. 2556. แหล่งที่มา:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclohexane> [2556, สิงหาคม 7]

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ภาคผนวก ก
หาค่าครึ่งปฏิบัติการสลายตัวของสารกลุ่มเปอร์



รูปที่ ก.1 Half-Life Time vs Temperature ของสารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆ

จากกราฟที่ ก.1 ทำการหาระยะเวลาที่สารเปอร์ออกไซด์สลายตัว 100% ที่อุณหภูมิ 200 °C ทำการลากเส้นตั้งฉากไปชนเส้นกราฟของสารเปอร์ออกไซด์ชนิดนั้นๆ (ในที่นี้ให้เป็น Luperox® DC) แล้วลากเส้นทำมุม 90° ไปชนแกน Time(s) ได้ค่าประมาณ 12 วินาทีเป็นค่าเวลาที่สารเปอร์ออกไซด์ชนิด เป็น Luperox® DC สลายตัวหายไปครึ่งหนึ่ง ที่อุณหภูมิ 200 °C จากทฤษฎีที่กล่าวมาแล้ว ที่ 6 เท่าของค่าครึ่งปฏิบัติการสลายตัว จะเพียงพอทำให้สารกลุ่มเปอร์ออกไซด์ชนิดนั้นๆ สลายตัวได้หมด ดังนั้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการผลิตเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ด้วยสารเปอร์ออกไซด์ชนิด Luperox® DC ที่ 200 °C ควรมึระยะเวลาในการผลิตไม่น้อยกว่า $12 \times 6 = 72$ วินาที เป็นต้น

ภาคผนวก ข

ภาคผนวก ข.

ตัวอย่างการคำนวณค่าการคืนตัวหลังการกดทับ (compression set)

จากการทดลองสูตร EPDM/PP/white oil/dicumyl peroxide (DCP)/Co-agent (TMPTMA)/Antioxidant (TMQ) อัตราส่วน 100/30/30/1.2/0/0.1 โดยน้ำหนัก ได้ค่าจากการทดลอง ดังนี้

ความหนาเริ่มต้นของชิ้นงาน $t_0 = 1.240$ ซม.

ความหนาสุดท้ายของชิ้นงาน $t_i = 1.141$ ซม.

ความหนาแท่งเหล็กบังคับ $t_n = 0.965$ ซม.

นำค่าต่างๆ เข้าสู่สมการที่ 3.1

$$C_a = \left[\frac{(1.240 - 1.141)}{(1.240 - 0.965)} \right] \times 100$$

จะได้ค่าการคืนตัวหลังการกดทับ $C_a = 36\%$

ภาคผนวก ค

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล (overall crosslink density)

เบื้องต้นคำนวณหาค่า molar volume ของ cyclohexane (V_s) โดยความหนาแน่นของ cyclohexane เท่ากับ 0.7781 g/ml และน้ำหนักโมเลกุลของ cyclohexane เท่ากับ 84.16 g/mol ดังนี้

$$V_s = \left[\frac{84.16 \frac{g}{mol}}{0.7781 \frac{g}{ml}} \right]$$

$$\text{ดังนั้น } V_s = 108.1609 \frac{ml}{mol}$$

จากการทดลองสูตร EPDM/PP/white oil/dicumyl peroxide (DCP)/Co-agent (TMPTMA)/Antioxidant (TMQ) อัตราส่วน 100/30/30/1.2/0/0.1 โดยน้ำหนัก ได้ค่าจากการทดลอง ดังนี้

น้ำหนักของชิ้นงานหลังแช่ด้วย cyclohexane $\mathcal{W}_1 = 13.114 \text{ g}$

น้ำหนักของชิ้นงานหลังอบด้วยตู้อบ $\mathcal{W}_2 = 1.024 \text{ g}$

ความหนาแน่นของชิ้นงานหลังอบด้วยตู้อบ $\rho_1 = 0.947 \text{ g/ml}$

ความหนาแน่นของ cyclohexane $\rho_2 = 0.7781 \text{ g/ml}$

จากสมการที่ 3.3

$$V_r = \left[\frac{(1.024/0.947)}{\left(\frac{1.024}{0.947}\right) + \left(\frac{(13.114 - 1.024)}{0.7781}\right)} \right]$$

$$\text{ดังนั้น } V_r = 0.0650$$

นำค่า V_s , V_r , และ χ เท่ากับ 0.315 ใส่ในสมการที่ 3.2

$$(v + PP) = \left(-\frac{1}{108.1609} \right) \left[\frac{\ln(1 - 0.0650) + 0.0650 + 0.315(0.0650)^2}{(0.0650)^{1/3} - 0.5(0.0650)} \right]$$

จะได้ค่าปริมาณการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางโมเลกุล $(v + PP) = 2.2 \times 10^{-5} \frac{mol}{ml}$

ภาคผนวก ง

ภาคผนวก ง
ตารางสูตรและผลการทดลองต่างๆ

ตารางที่ ง.1 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาการเพิ่มปริมาณ (phr) สารเปอร์ออกไซด์ชนิด dicumyl peroxide (DCP)

วัตถุดิบ			สูตร 0	สูตร 1	สูตร 2	สูตร 3
EPDM (4725)			100	100	100	100
PP (H544T)			30	30	30	30
White Oil (LP-100)			30	30	30	30
Dicumyl peroxide (DCP)			0	0.40	0.80	1.20
Antioxidant (TMQ)			0.10	0.10	0.10	0.10
คุณสมบัติ	มาตรฐาน	หน่วย				
Specific Gravity	ASTM D792	-	0.944	0.951	0.955	0.947
Tensile Strength	ASTM D412	Mpa	3.54	3.79	3.97	4.71
Ultimate Elongation	ASTM D412	%	409	314	278	258
Overall crosslink Density	-	10^{-5} mol/ml	0.63	1.9	2.0	2.2
Compression Set, 70 hr.	ASTM D395 B	%	52	40	39	36

ตารางที่ ๓.2 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาการเพิ่มปริมาณ (phr) สารเปอร์ออกไซด์ชนิด di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB)

วัตถุดิบ			สูตร 4	สูตร 5	สูตร 6	สูตร 7
EPDM (4725)			100	100	100	100
PP (H544T)			30	30	30	30
White Oil (LP-100)			30	30	30	30
di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB)			0	0.40	0.80	1.20
Antioxidant (TMQ)			0.10	0.10	0.10	0.10
คุณสมบัติ	มาตรฐาน	หน่วย				
Specific Gravity	ASTM D792	-	0.944	0.941	0.949	0.947
Tensile Strength	ASTM D412	Mpa	3.54	4.15	4.44	4.55
Ultimate Elongation	ASTM D412	%	409	358	340	307
Overall crosslink Density	-	10^{-5} mol/ml	0.63	1.1	1.4	1.4
Compression Set, 70 hr.	ASTM D395 B	%	52	51	45	40

ตารางที่ 3.3 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาการเพิ่มปริมาณ (phr) สารช่วยเกิดปฏิกิริยาชนิด trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA) ในระบบสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP

วัตถุดิบ			สูตร 8	สูตร 9	สูตร 10	สูตร 11
EPDM (4725)			100	100	100	100
PP (H544T)			30	30	30	30
White Oil (LP-100)			30	30	30	30
Dicumyl peroxide (DCP)			1.2	1.2	1.2	1.2
trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA)			0	0.10	0.20	0.30
Antioxidant (TMQ)			0.10	0.10	0.10	0.10
คุณสมบัติ	มาตรฐาน	หน่วย				
Specific Gravity	ASTM D792	-	0.947	0.943	0.948	0.948
Tensile Strength	ASTM D412	Mpa	4.71	5.80	5.91	5.97
Ultimate Elongation	ASTM D412	%	258	254	251	243
Overall crosslink Density	-	10^{-5} mol/ml	2.2	2.8	2.9	3.2
Compression Set, 70 hr.	ASTM D395 B	%	36	36	35	33

ตารางที่ ง.4 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาการเพิ่มปริมาณ (phr) สารช่วยเกิดปฏิกิริยาชนิด trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA) ในระบบสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB

วัตถุดิบ			สูตร 12	สูตร 13	สูตร 14	สูตร 15
EPDM (4725)			100	100	100	100
PP (H544T)			30	30	30	30
White Oil (LP-100)			30	30	30	30
di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB)			1.2	1.2	1.2	1.2
trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA)			0	0.10	0.20	0.30
Antioxidant (TMQ)			0.10	0.10	0.10	0.10
คุณสมบัติ	มาตรฐาน	หน่วย				
Specific Gravity	ASTM D792	-	0.947	0.948	0.949	0.950
Tensile Strength	ASTM D412	Mpa	4.55	4.50	4.52	4.54
Ultimate Elongation	ASTM D412	%	307	306	300	290
Overall crosslink Density	-	10^{-5} mol/ml	1.6	1.7	1.9	2.0
Compression Set, 70 hr.	ASTM D395 B	%	40	39	38	33

ตารางที่ 5.5 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาจำนวนรอบการรีไซเคิลที่ปริมาณสารช่วย
เกิดปฏิกิริยาชนิด TMPTMA 0.3 phr ในระบบสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP 1.2 phr

วัตถุดิบ			รอบที่ 0	รอบที่ 1	รอบที่ 2	รอบที่ 3
EPDM (4725)			100	100	100	100
PP (H544T)			30	30	30	30
White Oil (LP-100)			30	30	30	30
Dicumyl peroxide (DCP)			1.2	1.2	1.2	1.2
trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA)			0.30	0.30	0.30	0.30
Antioxidant (TMQ)			0.10	0.10	0.10	0.10
คุณสมบัติ	มาตรฐาน	หน่วย				
Tensile Strength	ASTM D412	Mpa	5.90	6.00	6.20	6.30
100% Modulus	ASTM D412	Mpa	2.6	2.6	2.5	2.5
Ultimate Elongation	ASTM D412	%	351	358	363	367

ตารางที่ ง.6 สูตรและผลการทดลองจากการศึกษาจำนวนรอบการรีไซเคิลที่ปริมาณสารช่วย
เกิดปฏิกิริยาชนิด TMPTMA 0.3 phr ในระบบสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB 1.2 phr

วัตถุดิบ			รอบที่ 0	รอบที่ 1	รอบที่ 2	รอบที่ 3
EPDM (4725)			100	100	100	100
PP (H544T)			30	30	30	30
White Oil (LP-100)			30	30	30	30
di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB)			1.2	1.2	1.2	1.2
trimethylolpropane triacrylate (TMPTMA)			0.30	0.30	0.30	0.30
Antioxidant (TMQ)			0.10	0.10	0.10	0.10
คุณสมบัติ	มาตรฐาน	หน่วย				
Tensile Strength	ASTM D412	Mpa	4.50	4.50	4.60	4.60
100% Modulus	ASTM D412	Mpa	2.3	2.1	2.1	1.9
Ultimate Elongation	ASTM D412	%	307	314	328	346

ภาคผนวก จ

ภาคผนวก จ

การคำนวณปริมาณการแตกตัวของอนุมูลอิสระของสารเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง

1. **คำนวณปริมาณการแตกตัวของสารเปอร์ออกไซด์ชนิด dicumyl peroxide (DCP; Luperox® DCP)**

ข้อมูล

- ปริมาณการใช้ 100 g.
- น้ำหนักโมเลกุล 270.4 g./mol
- จากกราฟที่ 2.1 DCP มีความสามารถในการแตกตัวของอนุมูลอิสระ 2 Ion/mol
- Luperox® DCP มีความบริสุทธิ์ 98 %

คำนวณหาปริมาณการแตกตัวของอนุมูลอิสระของสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP

$$DCP_{Free\ radical} = \left(\frac{100\ g.}{270.4\ g./mol} \right) \left(\frac{98}{100} \right) (2\ Ion/mol)$$

$$DCP_{Free\ radical} = 0.725\ Ion$$

ดังนั้นที่ 100 g. สารเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP ที่ใช้ในการทดลองจะสามารถแตกตัวให้อนุมูลอิสระเท่ากับ 0.725

2. **คำนวณปริมาณการแตกตัวของสารเปอร์ออกไซด์ชนิด di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB; Luperox® F40P)**

ข้อมูล

- จำนวนปริมาณการใช้ที่ 100 g.
- น้ำหนักโมเลกุล 338.5 g./mol
- จากกราฟที่ 2.2 DCP มีความสามารถในการแตกตัวอนุมูลอิสระ 4 Ion/mol
- Luperox® F40P มีความบริสุทธิ์ 40 %

คำนวณหาปริมาณการแตกตัวอนุมูลอิสระของสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB

$$DTBPIB_{Free\ radical} = \left(\frac{100\ g.}{338.5\ g./mol} \right) \left(\frac{40}{100} \right) (4\ Ion/mol)$$

$$DTBPIB_{Free\ radical} = 0.473\ Ion$$

ดังนั้นที่ 100 g. สารเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB ที่ใช้ในการทดลองจะสามารถแตกตัวให้อนุมูลอิสระเท่ากับ 0.473

จากการคำนวณในข้อ 1 และข้อ 2 สรุปได้ว่าสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DCP แตกตัวให้อนุมูลอิสระเป็น 1.5 เท่าของสารเปอร์ออกไซด์ชนิด DTBPIB สำหรับปริมาณการใช้เท่ากันที่ใช้ในงานวิจัยนี้

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสุทัศน์ สนมเกิดวันที่ 2 มิถุนายน 2522 ที่ตำบลพนานิคม อำเภอนิคมน้ำจืด จังหวัดระยอง สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ในปีการศึกษา 2546 และศึกษาต่อหลักสูตร วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย มีผลงานการตีพิมพ์การประชุมวิชาการระดับชาติ ชื่อบทความ EPDM/Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates of Peroxide Through Twin Screw Process ที่วารสาร 2nd Polymer Conference of Thailand ฉบับที่ 1 ปีที่ตีพิมพ์ 2554 หน้า 49 - 53 ประสบการณ์การทำงานเคยทำงานตำแหน่งวิศวกรวิจัยและพัฒนา บริษัท ซีพีพีซี จำกัด มหาชน เป็นระยะเวลา 3 ปี แล้วออกไปทำงานตำแหน่งวิศวกรควบคุมกระบวนการผลิต บริษัท แอโรเฟล็กซ์ จำกัด เป็นระยะเวลา 1 ปี แล้วกลับมาทำงานในตำแหน่งวิศวกรวิจัยและพัฒนา บริษัท ซีพีพีซี จำกัด มหาชน เป็นระยะเวลา 3 ปี จากนั้นออกมาทำธุรกิจส่วนตัวเกี่ยวกับรีไซเคิลพลาสติก, พลาสติกคอมพาวด์ และผลิตภัณฑ์พลาสติก จนถึงปัจจุบัน