อิทธิพลของแสงอัลตราไวโอเลตที่มีต่อการเสื่อมสภาพของฟิล์มพอลิโอเลฟิน

นางสาว พรเพ็ญ อาทรกิจวัฒน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2539

ISBN 974-634-989-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 17442013 1

INFLUENCE OF ULTRAVIOLET LIGHT ON DEGRADATION OF POLYOLEFIN FILMS

MISS PORNPEN ATORNGITJAWAT

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Department of Material Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1996

ISBN 974-634-989-9

Thesis Title	Influence of Ultraviolet Light on Degradation of Polyolefin Films.
By	Miss Pornpen Atorngitjawat
Department	Materials Science
Thesis Advisor	Associate Professor Werasak Udomkichdecha, Ph. D.
Thesis Co-Advisor	Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

.....Dean of Graduate School

(Associate Professor Santi Thoongsuwan, Ph.D)

Thesis Committe

.....Chairman
(Assistant Professor Paiparn Santisuk)

.....Thesis Advisor
(Associate Professor Werasak Udomkichdecha, Ph.D)

.....Thesis Co-Advisor
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

.....Member
(Assistant Professor Khemchai Hemachandra, Ph.D)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

พรเพ็ญ อาทรกิจวัฒน์ : อิทธิพลของแสงอัลตราไวโอเลตที่มีต่อฟิล์มพอลิโอเลฟิน (INFLUENCE OF ULTRAVIOLET LIGHT ON DEGRADATION OF POLYOLEFIN FILMS)
อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร.วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา 132 หน้า. ISBN 974-634-989-9

แผ่นฟิล์มพอลิโอเลฟิน 3 ชนิด คือ ฟิล์มพอลิโพรพิลีน ฟิล์มพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูง และ ฟิล์มพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ ได้ถูกนำมาทดลองใน 2 ภาวะเปรียบเทียบกัน คือในภาวะธรรมชาติโดยตากแดดไว้กลางแจ้ง และในภาวะเร่งโดยใช้เครื่องซีโนเทสต์เบตาแลมป์ ซึ่งควบคุมภาวะต่างๆให้คล้ายในภาวะธรรมชาติ จากนั้นจะศึกษาการแตกตัวของโครงสร้างทางเคมีจากหมู่คาร์บอนิลที่เกิดขึ้น (ค่าคาร์บอนิลอินเดกซ์) และหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าคาร์บอนิลอินเดกซ์กับเวลาที่ได้รับแสงของฟิล์มทั้ง 2 ภาวะ ในเชิงคณิตศาสตร์

ผลการวิจัยพบว่า การเพิ่มขึ้นของค่าคาร์บอนิลอินเดกซ์มีความสัมพันธ์แบบเอกซ์โพเนนเชียลกับการเพิ่มขึ้นของเวลาที่ได้รับแสง และมีความสัมพันธ์กับสมบัติเชิงกลที่เสียไป คือการยืดตัว ณ จุดขาดจะลดลงเมื่อค่าคาร์บอนิลอินเดกซ์เพิ่มขึ้น ขณะที่ค่ามอดูลัสจะแสดงผลในทางตรงกันข้าม และความเปราะของฟิล์มจะเป็นตัวบ่งชี้เวลาที่ทำให้ฟิล์มเกิดการเสื่อมสภาพเนื่องจากแสง ซึ่งพบว่าในภาวะธรรมชาติฟิล์มพอลิโพรพิลีน ฟิล์มพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นสูง และฟิล์มพอลิเอทธิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำจะเสื่อมสภาพในเวลา 9 23 และ 24 สัปดาห์ตามลำดับ ขณะที่ในภาวะเร่งฟิล์มทั้งสามชนิดจะเสื่อมสภาพในเวลา 114 684 และ 912 ชั่วโมงตามลำดับ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิสุตศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต พรพ็ญ อาทรกิจวัฒน์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C726290 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD: PHOTODEGRADATION / DEGRADATION / WEATHERING / POLYOLEFINS
PORNPEN ATORNGITJAWAT : INFLUENCE OF ULTRAVIOLET LIGHT ON DEGRADATION OF POLYOLEFIN FILMS. THESIS ADVISOR :
ASSO. PROF. WERASAK UDOMKICHDECHA, Ph.D. 132 pp. ISBN 974-634-989-9

Three different commercial grade polyolefin films : polypropylene (PP), high density polyethylene (HDPE), and low density polyethylene (LDPE) have been studied. Two methods were carried out simultaneously for comparison between outdoor exposure and simulated condition in Xenotest Beta Lamp machine. The amount of carbonyl group formation (carbonyl index), was used as a key indicator to represent the chemical structure break-down. Mathematical models to express the relationship between exposure time and carbonyl index were proposed in both conditions.

It was found that the carbonyl index increased exponentially as the exposure time increased. On the other hand, mechanical properties in terms of elongation at break decreased and hence increasing in initial modulus. Mechanical properties lost indicates the photooxidative degradation time of the films which became brittle. For outdoor exposure condition, it was also observed that the degradation times for PP, HDPE and LDPE were 9, 23 and 24 weeks respectively, while those for accelerated test were 114, 684 and 912 hours respectively.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต พรพรรณ อาทรกิจวัฒน์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา
ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม S. Chuayjulit

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my gratitude to my advisor Associate Professor Dr. Werasak Udomkichdecha and co-advisor Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit for their encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this study. In addition, I am also grateful to Assistant Professor Dr. Khemchai Hemachandra and Assistant Professor Paiparn Santisuk for their assistance and comments during this work.

A special thank is extended to the Department of Materials Science and the staff for the in valuable assistance.

This study was supported by grants from the National Science and Technology Development Agency, Ministry of Environment and by raw materials from Thai Polyethylene Co., Ltd.; these supports are gratefully acknowledged.

Furthermore, many thanks to my friends and all those who encourage me over the years of my study.

Finally, I would like to express my love and gratitude to my family for their love, encouragement and supporting.

CONTENTS

Page

Abstract (Thai) iv

Abstract (English) v

Acknowledgement vi

Contents vii

List of Tables x

List of Figures xii

Chapter

1. Introduction 1

2. Literature survey 3

2.1 Polyolefin films 6

2.1.1 Low Density Polyethylene 7

2.1.2 High Density Polyethylene 9

2.1.3 Polypropylene 12

2.2 Photo-oxidation of polymer 14

2.2.1 Photo-oxidation of polyolefins 16

2.3 Factors comprising weather 20

Contents (continue)

Page

2.3.1 Radiation.....21

2.3.2 Temperature.....22

2.3.3 Oxygen.....23

2.3.4 Water.....23

2.4 Tensile properties of polymer.....24

2.5 Chemical properties.....27

2.6 Fourier transform infrared spectroscopy.....28

3. Expermental Procedure.....29

3.1 Raw Materials.....29

3.2 Exposure Conditions.....31

3.2.1 Outdoor exposure.....33

3.2.2 Accelerated UV exposures.....34

3.3 Analytical Methods.....36

3.3.1 Infrared absorption.....36

3.3.2 Tensile testing.....37

4. Results and Discussions.....40

4.1 Polypropylene (PP).....40

4.1.1 Changes in chemical structures.....40

Contents (continue)

Page

4.1.2 Changes in the mechanical properties 46

4.2 High Density Polyethylene (HDPE) 49

4.2.1 Changes in chemical structures 49

4.2.2 Changes in the mechanical properties 52

4.3 Low Density Polyethylene 55

4.3.1 Changes in chemical structures 55

4.3.2 Changes in the mechanical properties 59

4.4 The comparative results among

the three polyolefin films 62

5. Conclusion 65

References 67

Appendices 70

A Wastestrem and plastic in packaging 71

B Raw data of chemical properties 74

C Raw data of mechanical properties 80

Curriculum vitae 132

LIST OF TABLES

Table Page

2.1 Energy of radiation of different wavelengths and bond energy of typical bonds found in polymers.....22

3.1 Physical properties of polyolefin films.....29

3.2 Data of Thailand weathering climate.....30

4.1 Carbonyl index of PP films at each exposure time in outdoor exposure and in Xenotest.....45

4.2 Influence of carbonyl index on mechanical properties of PP films.....47

4.3 Carbonyl index of HDPE films at each exposure time in outdoor exposure and in xenotest.....51

4.4 Influence of carbonyl index on mechanical properties of HDPE films.....53.

4.5 Carbonyl index of LDPE films at each exposure time in outdoor exposure and in xenotest.....58

4.6 Influence of carbonyl index on mechanical properties of LDPE films.....60

Table (continue)

Table Page

4.7 Exponential models represent changes in carbonyl index with increasing in exposure time in both conditions 63

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

Figure Page

2.1 Oxidation and photooxidation scheme.....16

2.2 Photochemical reaction of polyolefins.....19

2.3 Photochemical reaction of polyethylene.....19

2.4 Photochemical reaction of polypropylene.....20

3.1 Average radiation exposure
at Bangkok Metropolis during 1986-1994.....31

3.2 The average of UV and total radiation exposure
at Bangkok Metropolis during 1986-1994.....31

3.3 The average temperature and relative humdity
at Bangkok Metropolis during 1986-1994.....32

3.4 Average rainfall at Bangkok Metropolis
during 1986-1994.....32

3.5 The exposure racks using for outdoor exposure.....33

3.6 The Xenotest Beta Lamp machine
for accelerated UV exposure.....35

3.7 FTIR spectrometer model impact 400D 37

Figure (continue)

Figure Page

3.8 The LR 100K Lloyd Universal Testing machine.....39

4.1 IR spectrum of carbonyl groups of PP films in both exposures 41

4.2 Carbonyl index variation with exposure time for PP films 45

4.3 Elongation at break values in relationship to carbonyl index of PP films 48

4.4 Initial modulus in relationship to carbonyl index of PP films 48

4.5 IR spectrum of carbonyl groups of HDPE films in both exposures 50

4.6 Carbonyl index variation with exposure time for HDPE films 51

4.7 Elongation at break values in relationship to carbonyl index of HDPE films 54

4.8 Initial modulus in relationship to carbonyl index of HDPE films 54

4.9 IR spectrum of carbonyl groups of LDPE films in both exposures 57

4.10 Carbonyl index variation with exposure time for LDPE films ...58

Figure (continue)

Figure Page

4.11 Elongation at break values in relationship to carbonyl index of LDPE films.....61

4.12 Initial modulus in relationship to carbonyl index of LDPE films.....61

4.13 Changes of values in elongation at break versus carbonyl index of the three examined films in both conditions.....64

4.14 Changes of values in initial modulus versus carbonyl index of the three examined films in both conditions.....64

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย