

บทที่ 2

ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์

2.1 ความเข้ากันได้ของวัสดุผสม

การผสมพอลิเมอร์ 2 ชนิด หรือมากกว่าเพื่อผลิตพอลิเมอร์ผสมเป็นวิธีการที่ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติตามต้องการโดยไม่ต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ขึ้นมา เป็นวิธีที่ประหยัดทั้งต้นทุน และเวลา โดยจุดประสงค์หลักของการพัฒนาพอลิเมอร์ผสมคือทำให้พอลิเมอร์ผสมนี้มีสมบัติเชิงกล และสมบัติทางกายภาพที่ดีกว่าโฮโมพอลิเมอร์แต่ละตัวในพอลิเมอร์ผสม รวมทั้งปรับปรุงความสามารถในกระบวนการผลิต และการขึ้นรูป โดยเฉพาะในพลาสติกวิศวกรรม นอกจากนี้จุดประสงค์อีกประการในการพัฒนาพอลิเมอร์ผสมก็คือการทำตามความต้องการของตลาด เช่น ในปัจจุบันมีความสนใจในการนำพลาสติกกลับมาใช้ใหม่หรือรีไซเคิล จึงมีการนำวัสดุรีไซเคิลเข้ามาทำวัสดุผสมด้วย [1]

อย่างไรก็ตามเมื่อนำพอลิเมอร์ต่างชนิดมาผสมกัน ผลลัพธ์ที่ได้ส่วนมากจะมีความเปราะ และไม่แข็งแรง เนื่องจากเฟสที่กระจายในเมตริกซ์ไม่สามารถเข้ากันได้ดี ทำให้เกิดความเค้นสะสม (stress concentration) ขึ้น และมีแรงดึงดูระหว่างผิวที่อ่อนแอ การทำให้เกิดความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมนั้นสามารถทำได้โดยการเติมส่วนประกอบอื่นลงไปช่วยในการผสม หรือโดยการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างพอลิเมอร์แต่ละชนิด ซึ่งเป็นการปรับปรุงเฟสระหว่างพอลิเมอร์แต่ละชนิดนั่นเอง โดยการทำให้วัสดุมีความเข้ากันได้ นั้นสารช่วยผสมจะทำหน้าที่ต่างๆ ดังนี้

- (1) ลดแรงดึงผิวของพอลิเมอร์ในขณะหลอมเหลวทำให้พอลิเมอร์มีกระจายตัวในพอลิเมอร์ที่เป็นเมตริกซ์อย่างดี และมีขนาดเล็ก
- (2) ช่วยเพิ่มแรงดึงดูระหว่างเฟส ซึ่งช่วยในการถ่ายโอนแรง
- (3) ช่วยเพิ่มเสถียรภาพของเฟสที่กระจายตัว (dispersed phase) ต่อการขยายขนาดภายใต้ภาวะการอบเหนียว (annealing)

ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์นั้น นอกจากจะขึ้นอยู่กับสมบัติของพอลิเมอร์แต่ละตัวแล้ว ยังขึ้นกับฐานฐานวิทยา และแรงดึงดูระหว่างเฟสอีกด้วย ซึ่งแรงดึงดูระหว่างเฟสนี้จะเป็นตัวช่วยในการถ่ายโอนแรงในขณะใช้งาน ฐานฐานวิทยานั้นขึ้นกับกระบวนการผลิต เช่น วิธีการ

ผสมพอลิเมอร์ อัตราส่วน และอุณหภูมิในการผสม รวมทั้งสมบัติการไหลและแรงดึงผิวระหว่างเฟส อย่างไรก็ตามพื้นฐานวิทยานี้สามารถเปลี่ยนแปลงได้จากกระบวนการอื่นที่กระทำต่อพอลิเมอร์ผสม เช่น กระบวนการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ และอัตราการทำให้เย็นตัว เป็นต้น

2.2 กระบวนการทำให้พอลิเมอร์มีความเข้ากันได้ [20]

การทำให้พอลิเมอร์เข้ากันและมีสมบัติตามต้องการนั้น มีอยู่ด้วยกันหลายวิธี แต่ละวิธีอาจมีส่วนที่คาบเกี่ยวกันบ้าง ดังนั้นการเลือกใช้วิธีการใดนั้นจึงขึ้นกับความต้องการและสถานการณ์ เช่น ผู้ผลิตอาจต้องการให้วัสดุที่ใช้มีความเข้ากันได้ในขณะที่ขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ แต่ในความเป็นจริงอาจไม่มีพอลิเมอร์ทางการค้าที่ต้องการ นอกจากนี้ปัจจัยด้านต้นทุนก็จะเข้ามาเป็นส่วนสำคัญในการเลือกเทคนิคในการทำให้พอลิเมอร์มีความเข้ากัน โดยกระบวนการที่สามารถทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้มีหลักการดังนี้

2.2.1 ความเข้ากันได้ทางอุณหพลศาสตร์ (thermodynamics)

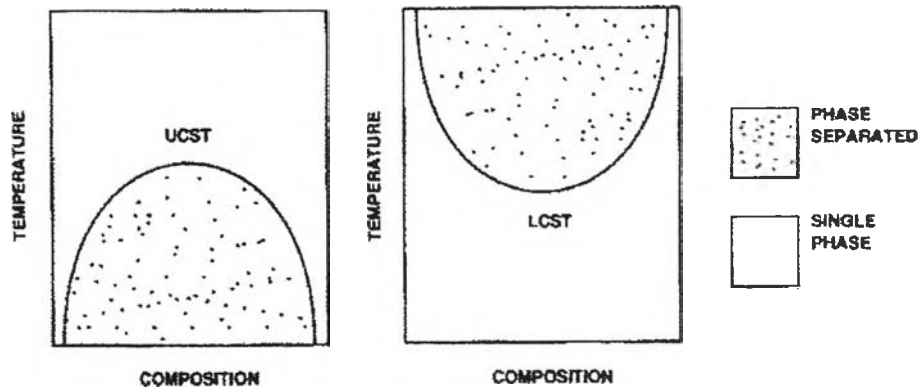
ความเข้ากันได้ทางอุณหพลศาสตร์นั้นเป็นหลักการที่นำมาใช้ทำพอลิเมอร์ผสมในทางการค้า ตัวอย่างเช่นการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิฟีนิลีนออกไซด์ (polyphenylene oxide) และพอลิสไตรีน (polystyrene) ในขณะที่การผสมสารโมเลกุลเล็กนั้นค่าเอนโทรปี (entropy) จะสูงเพียงพอที่จะทำให้เกิดความเข้ากันได้ แต่สำหรับในพอลิเมอร์นั้นเอนโทรปีมีค่าเกือบศูนย์ ทำให้เอนทาลปี (enthalpy) มีความสำคัญมากกว่า ดังนั้นเมื่อพิจารณาที่พลังงานเสรีของการผสม (free energy of mixing: G) ดังสมการ 2.1

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

เมื่อ H คือเอนทาลปี S คือเอนโทรปี จะเห็นได้ว่าการผสมจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อ ΔG น้อยกว่าศูนย์

$$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad (2.2)$$

ดังนั้นจากสมการ 2.2 การผสมจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีการคายความร้อน ($\Delta H < 0$) แต่ถ้ามีการดูดความร้อน การผสมจะเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น ($T\Delta S > \Delta H$) สำหรับวัสดุผสมที่ประกอบด้วย 2 ส่วนนั้นสามารถสร้างแผนภาพของเฟสได้ซึ่งจะเห็น lower หรือ upper critical solution temperature (LCST หรือ UCST) ดังรูปที่ 2.1



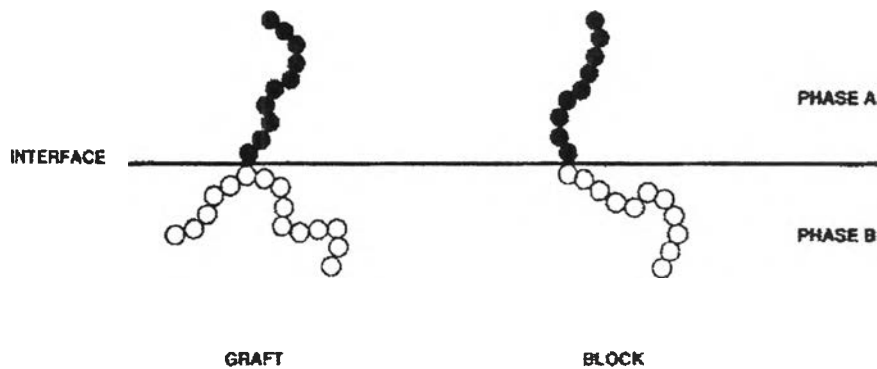
รูปที่ 2.1 พอลิเมอร์ผสม 2 เฟสที่มีพฤติกรรมแบบ LCST และ UCST

ซึ่งโดยทั่วไปจะพบพฤติกรรมแบบ LCST คือ การแยกตัวของแต่ละเฟสเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลซึ่งทำให้เกิดความเข้ากันนั้น เริ่มหายไปเมื่อพลังงานภายในโมเลกุลนี้เริ่มมากขึ้นจนเอาชนะแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล

2.2.2 การเติมบล็อกหรือกราฟท์โคพอลิเมอร์

การเติมบล็อกหรือกราฟท์โคพอลิเมอร์เป็นวิธีที่นิยมมากซึ่งโคพอลิเมอร์นี้ประกอบด้วยส่วนของสายโซ่ที่เหมือนกับส่วนประกอบของพอลิเมอร์ผสมจึงนำมาใช้เป็นสารช่วยผสมได้โดยที่ประสิทธิภาพนั้นจะขึ้นกับโครงสร้างของโคพอลิเมอร์ และน้ำหนักโมเลกุลด้วย

โดยพบว่าสายโซ่ของโคพอลิเมอร์นี้ยาวพอที่จะจับกับไฮโมพอลิเมอร์ แต่ต้องสั้นพอที่จะใช้ในปริมาณน้อยเพื่อความประหยัด และเมื่อพิจารณาที่น้ำหนักโมเลกุลพบว่าในกระบวนการผสมโคพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงนั้นจะแพร่ไปที่ผิวระหว่างเฟสได้ช้ากว่าโคพอลิเมอร์ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ดังรูปที่ 2.2 แสดงโคพอลิเมอร์ที่อยู่ระหว่างเฟส



รูปที่ 2.2 ตำแหน่งของบล็อก และกราฟท์โคพอลิเมอร์ที่ระหว่างเฟส

บล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างทางเคมีเหมือนกับไฮโมพอลิเมอร์ พบว่าเป็นวิธีที่ดีที่สุดในการช่วยผสม แต่ในทางการค้าค้นหาได้ยาก หรือมีราคาที่สูงมาก ดังนั้นจึงนิยมใช้สารช่วยผสมที่ประกอบด้วยหลายส่วนแทน เช่น เอทิลีน-โพรพิลีน โคพอลิเมอร์ (ethylene-propylene copolymer: EP) ซึ่งประกอบด้วย EP แบบสุ่มจำนวนมาก และมีส่วนที่เป็นบล็อกของเอทิลีน และโพรพิลีน นิยมใช้ในการช่วยผสมระหว่างพอลิเอทิลีน (polyethylene: PE) และพอลิโพรพิลีน (polypropylene: PP) หรือการใช้สไตรีน-เอทิลีน/บิวทีน-สไตรีน (styrene-ethylene/butene-styrene triblock copolymer: SEBS) ไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ช่วยในการช่วยผสมระหว่าง PE และ PE ชนิดความหนาแน่นสูง (high density polyethylene: HDPE)

2.2.3 การเติมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน

การเติมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นสารช่วยผสมนี้นิยมใช้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเหมือนกับพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งในพอลิเมอร์ผสมมาทำการดัดแปลงให้มีหมู่ฟังก์ชัน โดยที่หมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มเข้ามานี้สามารถทำปฏิกิริยาเคมีหรือมีแรงดึงดูดต่อพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งในพอลิเมอร์ผสมได้ โดยการดัดแปลงนี้อาจทำในเครื่องปฏิกรณ์หรือในกระบวนการอัดรีดก็ได้ เช่น การกราฟท์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) ลงบนพอลิโอฟีนส์ ซึ่งหมู่คาร์บอกซิลที่เกิดขึ้นนี้สามารถเกิดพันธะเคมีกับหมู่อะมิโนของพอลิเอไมด์ได้

2.2.4 การผสมแบบรีแอคทีฟ

วิธีนี้เป็นวิธีที่ใหม่เมื่อเทียบกับวิธีอื่น ซึ่งการช่วยผสมจะต่างจากวิธีการต่างๆ ที่กล่าวมานั้นคือแต่ละส่วนประกอบของพอลิเมอร์ผสมจะถูกดัดแปลงโดยเกิดปฏิกิริยาขึ้นในขณะการผสมด้วยการหลอมเหลว และไม่มีการแยกสารช่วยผสมออก

แม้ว่าการผสมแบบรีแอคทีฟนี้จะสามารถทำได้ในกระบวนการที่ไม่ต่อเนื่อง แต่กระบวนการที่ต่อเนื่อง เช่น การอัดรีดแบบสกรูเดี่ยวหรือสกรูคู่ นั้น มีข้อดี คือมีการควบคุมอุณหภูมิที่ดีและสามารถออกแบบเครื่องให้กำจัดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการออกจากปฏิกิริยาได้ง่าย

กลไกการผสมแบบรีแอคทีฟนั้นมี 4 วิธีดังนี้

- (1) การเกิดบล็อกหรือกราฟท์โคพอลิเมอร์โดยปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่รีแอคทีฟของพอลิเมอร์ เช่น การเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยานุมูลอิสระ (free radical initiator) ระหว่างการผสม
- (2) การเกิดบล็อกโคพอลิเมอร์โดยปฏิกิริยาอินเตอร์เซนจ์ในสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ชนิดควบแน่น (condensation polymer)
- (3) การขาดและการรวมกันใหม่ของพอลิเมอร์แล้วเกิดเป็นบล็อกหรือกราฟท์โคพอลิเมอร์ซึ่งทำโดยใช้แรงเฉือนที่สูงของกระบวนการผลิต
- (4) การทำให้เกิดปฏิกิริยาโดยสารเร่งปฏิกิริยา

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะเป็นการผสมพอลิเมอร์ระหว่าง PET และ PC ด้วยกระบวนการผสมแบบรีแอคทีฟด้วยการเติมสารเร่งปฏิกิริยาเข้าไป เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างสายโซ่ไมเลกุลของ PET และ PC ซึ่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดขึ้นนี้จะทำให้เกิดโคพอลิเมอร์ขึ้น และจะเป็นการช่วยเพิ่มแรงดึงดูดระหว่างเฟสของไฮโมพอลิเมอร์ จึงเป็นทำให้พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET และ PC นี้มีความสามารถในการเข้ากันได้สูงขึ้น

2.3 กระบวนการผสม

แม้ว่าการทำพอลิเมอร์ผสมสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การผสมด้วยการละลาย การผสมด้วยการหลอมเหลว และการผสมแบบแห้ง อย่างไรก็ตามการผสมด้วยการหลอมเหลวพอลิเมอร์นั้นเป็นวิธีที่นิยมที่สุด เนื่องจากไม่ต้องใช้ตัวทำละลายซึ่งบางชนิดมีราคาแพง และไม่ต้องยุ่งยากกับการระเหยและควบคุมตัวทำละลาย

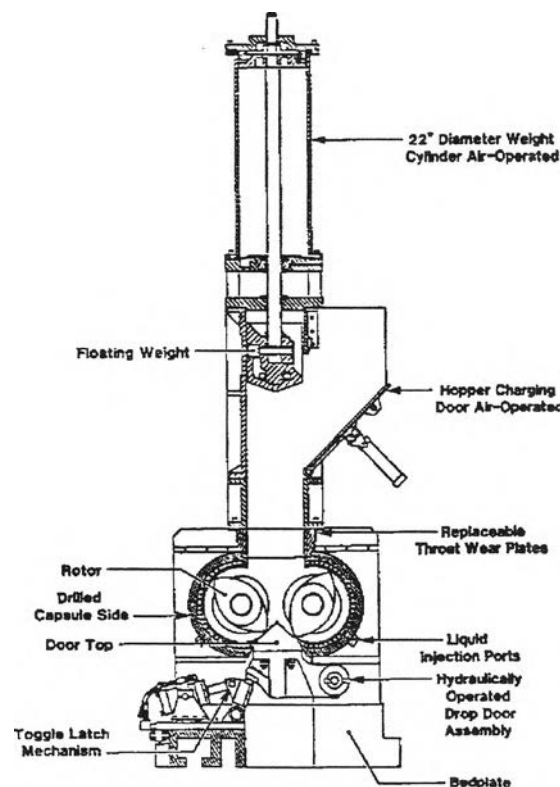
การผสมให้เข้ากันได้ดีไม่เพียงแต่จะทำให้พอลิเมอร์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในระดับมหภาค (macroscopic) เท่านั้น แต่ยังต้องทำให้ของผสมมีขนาดลดลงและเข้ากันได้ดีในระดับโมเลกุลด้วย ดังนั้นการผสมด้วยการหลอมเหลวจึงต้องให้พอลิเมอร์ผสมเกิดการอ่อนตัวลงและสามารถเคลื่อนตัวได้ตามอุณหภูมิ ความดัน และเวลาที่ควบคุมจนเกิดการผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ตามต้องการ

โดยทั่วไปสามารถแบ่งการผสมออกเป็น 2 ชนิด คือ การผสมภายในแบบทีละชุด (internal batch mixing) เช่น เครื่องผสมแบบแบนบิวรี (banbury mixer) และการผสมแบบต่อเนื่อง (continuous mixing) เช่น เครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยวและสกรูคู่ [21]

2.3.1 เครื่องผสมภายในแบบทีละชุด (internal batch mixing)

การผสมแบบทีละชุดทำโดยการผสมส่วนผสมทั้งหมดเข้าด้วยกัน โดยใช้ใบกวน 2 ใบ หมุนทวนกัน พร้อมทั้งให้ความร้อนเพื่อการหลอมเหลวส่วนผสม จากนั้นนำของผสมที่ได้ไปบดให้มีขนาดเล็กลง และนำไปใช้ในกระบวนการขึ้นรูปอื่นๆ ต่อไป

เครื่องผสมแบบแบนบิวรี (รูปที่ 2.3) เป็นต้นแบบของการผสมภายในแบบทีละชุด โดยมีความสามารถในการผสมสูงทำให้เกิดแรงเฉือนที่ซับซ้อน (complex shearing) และมีการไหลแบบยืดดึง (elongational flow) จึงเหมาะสมกับการกระจายอนุภาคของแข็งที่จับตัวกันเป็นก้อนในพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้เป็นอย่างดี เช่น การผสมคาร์บอนแบล็ค (carbon black) ในยาง การกระจายอนุภาคที่จับตัวกันเป็นก้อนนี้ ขึ้นกับเวลาในการผสม ความเร็วของใบกวน อุณหภูมิ และรูปทรงของใบกวนในการผสม



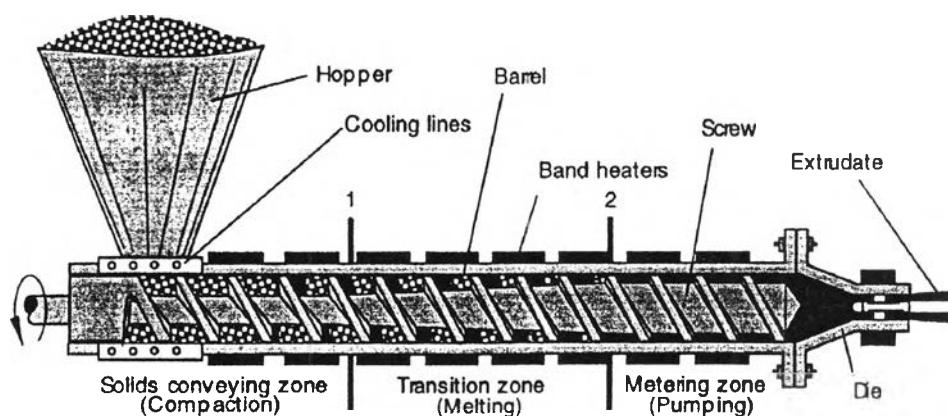
รูปที่ 2.3 เครื่องผสมภายในแบบทีละชุด “แบนบิวรี”

2.3.2 การผสมแบบต่อเนื่อง (continuous mixing)

การผสมแบบต่อเนื่องประกอบด้วยกระบวนการผสมเชิงกลอย่างหยวนภายนอกเครื่องผสมนี้ก่อน แล้วตามด้วยการป้อนส่วนผสมเข้าไปในเครื่องผสมจากนั้นทำให้เย็นตัว ตัดเป็นเม็ดแล้วนำไปขึ้นรูปต่อไป

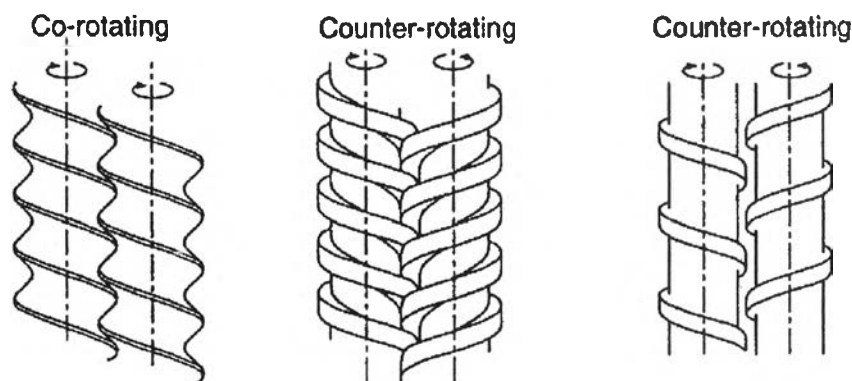
การผสมแบบต่อเนื่องด้วยเครื่องอัดรีด (extruder) (รูปที่ 2.4) พอลิเมอร์อาจอยู่ในรูปเม็ดหรือผงก็ได้ ซึ่งจะทำให้การป้อนส่วนผสมนี้ผ่านกรวยเติม (hopper) ลงสู่สกรู (screw) จากนั้นพอลิเมอร์จะเคลื่อนไปภายในกระบอกรีด (barrel) ที่มีการให้ความร้อนอย่างต่อเนื่องจากแถบให้ความร้อน (band heaters) รวมทั้งความร้อนที่เกิดจากการเสียดสีของพอลิเมอร์ด้วยกัน และความร้อนที่เกิดจากการเสียดสีของพอลิเมอร์กับเครื่องอัดรีด ความลึกของร่องสกรูจะลดลงตามความยาวของสกรูเพื่อเป็นการเพิ่มความดันให้พอลิเมอร์ จากนั้นพอลิเมอร์หลอมเหลวจะไหลออกจากหัวได (die) ที่อาจมีรูปแบบต่างๆ ตามแต่จะต้องการ เช่น พิล์ม หรือแผ่น ท่อกลวง ท่อตัน และเส้นใย เป็นต้น

การผสมด้วยเครื่องอัดรีดให้มีประสิทธิภาพ และเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน (homogenous) ได้นั้นนอกจากจะขึ้นกับสมบัติของวัตถุดิบเองแล้ว ยังประกอบด้วยอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเหลวพอลิเมอร์ในช่วงต่างๆ กันของกระบอกรีด ความเร็วรอบของสกรู และการออกแบบสกรู และหัวได เป็นต้น โดยทั่วไปสามารถแบ่งเครื่องอัดรีดตามจำนวนของสกรูได้เป็นเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยวและสกรูคู่



รูปที่ 2.4 เครื่องอัดรีด

เครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยวนี้มีการใช้งานในด้านต่างๆ กันอย่างกว้างขวาง ทั้งนี้เนื่องจากความง่ายในการผลิตเครื่อง ราคาไม่แพง และง่ายต่อการดูแลรักษา การออกแบบสกรูก็สามารถทำได้ง่าย และสามารถเข้ากับพอลิเมอร์ได้หลายชนิด เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องอัดรีดสกรูคู่ ซึ่งจะมีสกรู 2 ตัวหมุนคู่กันในกระบอกอัดรีด โดยเมื่อพิจารณาจากส่วนพื้นของสกรูที่มีลักษณะขบกันอยู่นั้น สามารถแบ่งเครื่องอัดรีดสกรูคู่ได้เป็น 2 ชนิด คือ เครื่องอัดรีดสกรูคู่แบบหมุนทางเดียวกัน (co-rotating twin screw extruder) และเครื่องอัดรีดสกรูคู่แบบหมุนสวนทางกัน (counter-rotating twin screw extruder) ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 สกรูชนิดหมุนทางเดียวกัน และสกรูชนิดหมุนสวนทางกัน

โดยเฉพาะแบบที่มีทิศทางการหมุนของสกรูสวนทางกัน พบว่าเครื่องอัดรีดสกรูคู่นี้มีความยากในการผลิตมากกว่า มีราคา และค่าใช้จ่ายในการดูแลรักษาสูงกว่า แต่เนื่องจากเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยวมีประสิทธิภาพในการผสมต่ำกว่า เมื่อทำการผสมพอลิเมอร์ในเครื่องนี้จะมีการไหลแบบลากพา (drag flow) ของเม็ดพลาสติกบริเวณสกรูกับผนังของกระบอกอัดรีด ทำให้เกิดความร้อนจากการเสียดสีจึงยากต่อการควบคุมอุณหภูมิของการหลอมเหลว ในขณะที่เครื่องอัดรีดสกรูคู่มีการไหลในลักษณะคล้ายปั๊ม ความร้อนส่วนใหญ่จะได้รับจากแถบทำความร้อนที่ผนังของกระบอกอัดรีด ดังนั้นการถ่ายเทความร้อนสู่พอลิเมอร์ที่เคลื่อนที่ในกระบอกอัดรีดนี้จึงเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ และลดปัญหาเกี่ยวกับความร้อนที่เกิดจากการเสียดสี จึงนิยมนำเครื่องอัดรีดสกรูคู่นี้ไปใช้ในการผลิตพอลิเมอร์ที่ไวต่อความร้อน เช่น พีวีซี เป็นต้น [22] ดังตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบหลักการทำงานของเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว เครื่องอัดรีดสกรูคู่แบบหมุนทางเดียวกัน และเครื่องอัดรีดสกรูคู่แบบหมุนสวนทางกัน

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยวและเครื่องอัดรีดสกรูคู่

ชนิดของเครื่องอัดรีด	สกรูเดี่ยว	สกรูหมุนทางเดียวกัน		สกรูหมุนสวนทางกัน
		ความเร็วต่ำ	ความเร็วสูง	
หลักการ	แรงเสียดสีระหว่าง กระบอกอัดรีดกับ พอลิเมอร์ และ พอลิเมอร์กับสกรู	ขึ้นกับแรงเสียดสีเหมือนใน เครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว		การเคลื่อนที่ของพอลิเมอร์ เกิดโดยหลักการของบีบ
การเคลื่อนที่ของพอลิเมอร์	ต่ำ	ปานกลาง		สูง
การผสม	ต่ำ	ปานกลาง - สูง		สูง
แรงเฉือน	สูง	ปานกลาง	สูง	ต่ำ
การทำความสะดวกด้วย พอลิเมอร์เองขณะผสม	น้อย	ปานกลาง-สูง	สูง	ต่ำ
ประสิทธิภาพใน การใช้พลังงาน	ต่ำ	ปานกลาง - สูง		สูง
ความร้อนที่เกิดขึ้นเอง	สูง	ปานกลาง	สูง	ต่ำ

2.4 การตรวจสอบสมบัติเฉพาะของวัสดุผสม [23]

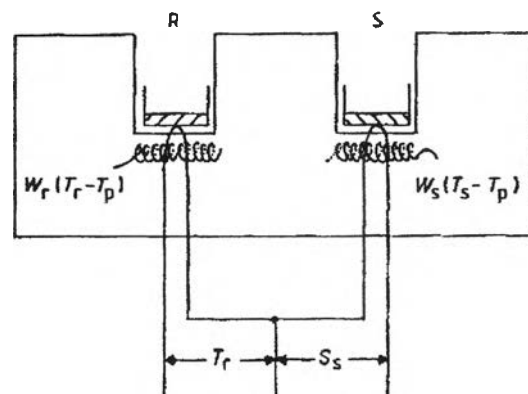
ความสนใจหลักของการพัฒนาพอลิเมอร์ผสม คือ การตรวจสอบความเข้ากันได้ และ ความสัมพันธ์ระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งมีผลต่อสมบัติ ขนาดของเฟส และการกระจายตัว โดยสามารถตรวจสอบได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แต่ข้อมูลเกี่ยวกับความเข้ากันได้ และ แรงดึงดูดระหว่างกันนั้น การตรวจสอบจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแต่เพียงลำพังอาจได้ข้อมูลที่ไม่ชัดเจนเท่าใดนัก จึงต้องใช้เทคนิคอื่นเข้าช่วยเพื่อให้ทราบข้อมูลดังกล่าวอย่างครบถ้วน แต่ละเทคนิคจะให้ข้อมูลที่แตกต่างกันไป แต่การจะเลือกใช้วิธีการใดนั้น ขึ้นกับระบบของพอลิเมอร์ เครื่องมือทดสอบที่มีอยู่ และประสบการณ์ของผู้วิเคราะห์เป็นสำคัญ

2.4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter: DSC)

พอลิเมอร์ขณะได้รับความร้อนจะมีทรานซิชันต่างๆ เกิดขึ้น เช่น การหลอมเหลว การเกิดผลึก อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน และการสลายตัว สำหรับการตรวจสอบสมบัติเฉพาะของพอลิเมอร์ผสมทรานซิชันที่สำคัญที่สุด คือ อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน และอุณหภูมิการหลอมเหลว

พอลิเมอร์ที่ผสมกันส่วนมาก และบล็อกโคพอลิเมอร์จะประกอบด้วยสมบัติของโฮโมพอลิเมอร์แต่ละตัว ในขณะที่โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม และพอลิเมอร์ที่มีความเข้ากันได้จะเหมือนเป็นสารตัวเดียวโดยจะแสดงอุณหภูมิกลาสทรานซิชันเพียงค่าเดียว ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมนั้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันถึงระดับโมเลกุล และบอกถึงความเข้ากันได้ของวัสดุ

การตรวจสอบอุณหภูมิทรานซิชันต่างๆ ของพอลิเมอร์ดังกล่าวสามารถทำได้โดยการใช้เทคนิค DSC โดยการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของพอลิเมอร์จะมีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงของการดูดหรือคายความร้อนซึ่งสามารถทำการวัดได้ด้วยวิธีทางแคลอริ โดยในการตรวจสอบอุณหภูมิทรานซิชันด้วยเครื่อง DSC นี้ เซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่าง และเซลล์อ้างอิงจะวางไว้บนตัวทำความร้อน (รูปที่ 2.6) และในขณะที่ให้ความร้อนแก่เซลล์ด้วยอัตราการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิที่กำหนด ตัวทำความร้อนจะพยายามรักษาอุณหภูมิของเซลล์ให้เป็นไปตามอัตราอุณหภูมิที่กำหนด จากนั้นเครื่อง DSC จะสามารถนำข้อมูลทางความร้อนของสารตัวอย่างที่ได้มาคำนวณ และสามารถทราบถึงอุณหภูมิทรานซิชันของสารตัวอย่างได้

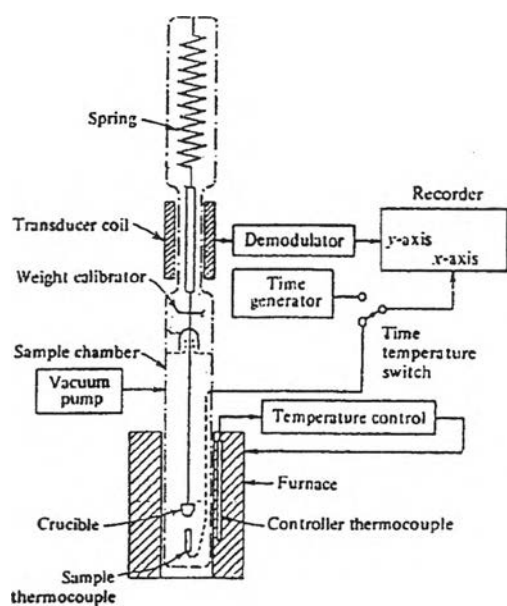


รูปที่ 2.6 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (R คือเซลล์อ้างอิง S คือเซลล์ตัวอย่าง)

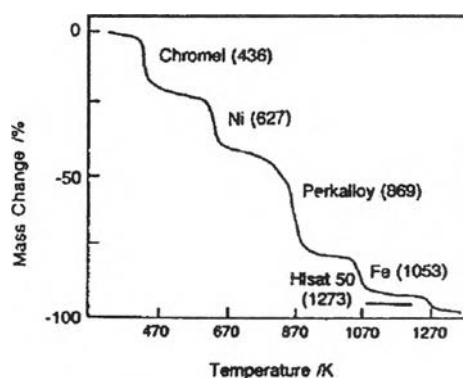
2.4.2 การวิเคราะห์ทางเทอร์โมแกรวิเมตรี (Thermogravimetric Analysis: TGA)

การวิเคราะห์พอลิเมอร์ด้วย TGA นี้เป็นเทคนิคที่ทำให้ทราบข้อมูลของพอลิเมอร์ในด้านต่างๆ ได้แก่ เสถียรภาพทางความร้อน รูปแบบการสลายตัวของพอลิเมอร์ และปริมาณของส่วนประกอบต่างๆ ที่ระเหยออกมาจากการสลายตัว ดังรูปที่ 2.7 แสดงถึงเครื่องมือในการวิเคราะห์และตัวอย่างข้อมูลของสารอ้างอิงที่ได้จาก TGA

โดยวิธีนี้มวลของสารตัวอย่างจะถูกบันทึกอย่างต่อเนื่องในขณะที่เพิ่มอุณหภูมิในอัตราคงที่ น้ำหนักของสารตัวอย่างหรือพอลิเมอร์ที่ทำการวิเคราะห์จะลดลงเนื่องจากการระเหยของสารจากพอลิเมอร์ที่มีการสลายตัว โดยที่เครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบนี้ต้องมีความแม่นยำสูงมาก ไม่เพียงแต่จะต้องวัดน้ำหนักจำนวนน้อยมากที่ลดลง แต่ยังต้องหลีกเลี่ยงความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากความหนาแน่นของอากาศในเครื่องทดสอบที่เปลี่ยนแปลงไป นอกจากนี้สารที่ระเหยออกมาจะต้องไม่ไปจับกับส่วนวัดน้ำหนักของเครื่องด้วยจึงจำเป็นต้องควบคุมบรรยากาศเพื่อไม่ให้มีผลกระทบต่อการสลายตัวของพอลิเมอร์ด้วย



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.7 (ก) เครื่องวิเคราะห์ทางเทอร์โมแกรวิเมตรี (ข) TGA ของสารอ้างอิง

2.4.3 การหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเครื่องเจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography: GPC)

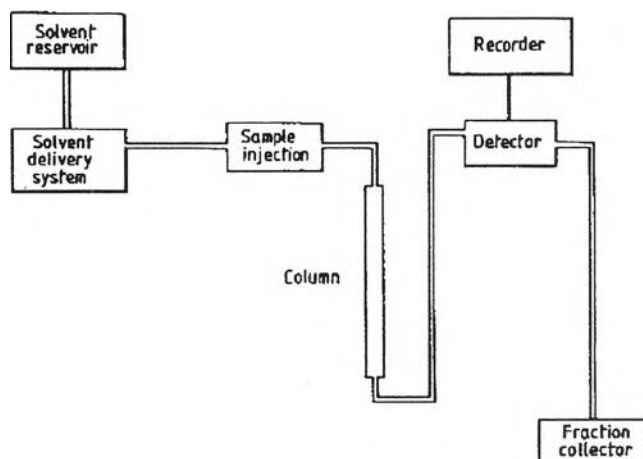
GPC เป็นวิธีการตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่วิธีหนึ่ง ซึ่ง GPC นี้เป็นรูปแบบหนึ่งของเทคนิคโครมาโทกราฟีของเหลว (liquid chromatography) โดยโมเลกุลจะถูกแยกตามขนาดของโมเลกุลโดยจะทำการฉีดสารละลายเจือจางของพอลิเมอร์ไปยังตัวทำละลายที่ไหลอย่างต่อเนื่องในคอลัมน์ ที่ประกอบด้วยอนุภาคของเจลที่มีรูพรุนเล็กๆ เจลจะมีขนาดอนุภาคในช่วง 5-10 ไมครอน เพื่อการจัดเรียงตัวที่มีประสิทธิภาพ และโดยทั่วไปมีขนาดรูพรุน $0.5-10^5$ นาโนเมตร ซึ่งเป็นขนาดที่เหมาะสมในการใช้กับโมเลกุลของพอลิเมอร์

การแยกโมเลกุลเกิดจากการผ่านโมเลกุลที่มีขนาดต่างๆ กันเข้าไปในรูพรุนของคอลัมน์ โมเลกุลที่มีขนาดเล็กนั้นสามารถเข้าไปในรูพรุนได้ง่ายกว่าโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ ดังนั้นโมเลกุลขนาดเล็กจะมีอัตราการผ่านคอลัมน์ที่ช้ากว่า การไหลที่ต่อเนื่องของสารละลายทำให้เกิดการแยกของโมเลกุลตามขนาดของมัน โดยโมเลกุลขนาดใหญ่จะออกมาก่อน ตามมาด้วยโมเลกุลขนาดเล็ก เนื่องจากโมเลกุลขนาดเล็กจะเข้าไปอยู่ในรูพรุนจึงต้องใช้เวลาานานกว่า

ถ้าขนาดรูพรุนเล็กเกินกว่าจะทำให้โมเลกุลผ่านไปได้ หรือรูพรุนมีขนาดใหญ่จนทุกโมเลกุลผ่านไปได้ด้วยอัตราเท่ากัน จะทำให้ไม่สามารถแยกขนาดโมเลกุลได้ ดังนั้นการเลือกวัสดุที่ใช้ในคอลัมน์เพื่อให้มีขนาดรูพรุนที่เหมาะสมนั้นมีความสำคัญ ดังนั้นการใช้คอลัมน์ที่มีขนาดต่างๆ ร่วมกันจึงถูกนำมาใช้กับพอลิเมอร์ซึ่งมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง GPC มีดังนี้ (รูปที่ 2.8)

- (1) ระบบส่งตัวทำละลาย ที่มีความสามารถในการส่งตัวทำละลายด้วยอัตราคงที่
- (2) คอลัมน์ ประกอบด้วยอนุภาคของเจลที่มีรูพรุน เพื่อใช้ในการแยกขนาดของโมเลกุล
- (3) ระบบอัดฉีด มีความสามารถในการส่งสารตัวอย่างปริมาณน้อยอย่างแม่นยำ โดยไม่รบกวนการไหลของตัวทำละลาย
- (4) ระบบตรวจสอบ สารที่ออกมาจากคอลัมน์นี้ เพื่อทราบปริมาณของสารตัวอย่างที่ไหลออกมาอย่างต่อเนื่อง
- (5) ส่วนบันทึกผล

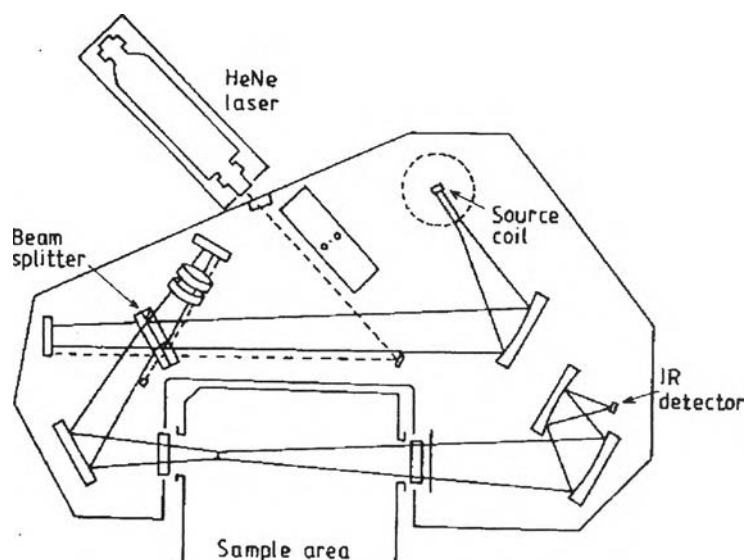


รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

2.4.4 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Infra-red Spectroscopy: IR)

การตรวจสอบปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยา หรือในขั้นตอนการผสมพอลิเมอร์นั้นทำได้ยาก และต้องใช้เครื่องมือเฉพาะในการตรวจสอบ ดังนั้นอาจสามารถใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ผสมที่เกิดขึ้น เพื่อทราบถึงปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นในขณะผสมพอลิเมอร์แทนได้

IR เป็นสเปกโทรสโคปีแบบสั่น (vibrational spectroscopy) ชนิดหนึ่งซึ่งเป็นการตรวจสอบระดับพลังงานในโมเลกุลที่เกิดจากการสั่นของพันธะ โดยที่อุณหภูมิต่ำโมเลกุลส่วนมากจะอยู่ที่สถานะการสั่นพื้น (ground vibrational state) และเมื่อมันดูดซับพลังงานจะทำให้โมเลกุลถูกกระตุ้นไปสู่สถานะการสั่นที่สูงขึ้น ซึ่งความถี่ของการสั่นนี้จะแสดงลักษณะเฉพาะของแต่ละหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล นอกจากนี้ยังถูกกระทบจากผลของโมเลกุลที่แวดล้อม การเรียงตัวของสายโซ่ และสัณฐานวิทยา ดังนั้น IR จึงเป็นวิธีที่มีประโยชน์ในการวิเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดหนึ่ง ดังรูปที่ 2.9 แสดงเครื่องมือในการตรวจสอบด้วยเทคนิค IR



รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี

เมื่อโมเลกุลเกิดการสั่นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของไดโพลโมเมนต์ของพันธะ ซึ่งเราสามารถจำลองปรากฏการณ์นี้โดยใช้รังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic radiation) ในช่วงอินฟราเรดพลังงานจะมีการถ่ายทอดจากรังสีนี้ ไปสู่โมเลกุลและตรวจสอบพลังงานที่สารตัวอย่างดูดซับเข้าไป ในทางปฏิบัติแล้วสเปกตรัมจะถูกตรวจโดยการสแกนตลอดช่วงความถี่ และตรวจสอบความเข้มแสงที่ผ่านออกมาอย่างต่อเนื่อง โดยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ใช้ในการวิเคราะห์หรืออยู่ในช่วงความยาวคลื่น 2.5-25 ไมครอน หรือ เวฟนัมเบอร์ $4,000-400\text{ cm}^{-1}$ (โดยความถี่ในหน่วยของเวฟนัมเบอร์ (cm^{-1}) = 10^4 /ความยาวคลื่นในหน่วยของไมครอน)

การเตรียมตัวอย่างที่เป็นมาตรฐาน คือ การใช้แผ่น KBr โดยนำสารตัวอย่างมาบดอย่างละเอียด และผสมกับผง KBr ให้มีความเข้มข้นประมาณ 1% จากนั้นทำการอัดเป็นแผ่น แต่อุปสรรคที่สำคัญของพอลิเมอร์ส่วนมากคือความเหนียวของพอลิเมอร์ จึงเป็นการยากในการบดพอลิเมอร์ให้ได้อนุภาคที่มีขนาดละเอียดเพียงพอ

โดยทั่วไปพอลิเมอร์จะถูกทดสอบในรูปของแข็งซึ่งจะดูดซับรังสีอินฟราเรดอย่างมากจึงต้องเตรียมให้ตัวอย่างมีความบางมาก หรืออาจใช้ตัวอย่างในปริมาณน้อยๆ กระจายในตัวกลางรูปแบบของตัวอย่างที่ง่ายที่สุด คือ ฟิล์มบางที่เตรียมจากการใช้ตัวทำละลาย หรือการอัดด้วยความร้อนให้มีความหนาอยู่ระหว่าง 0.001-0.05 นาโนเมตร ฟิล์มของสารตัวอย่างนี้สามารถเตรียมได้จากการเทสารละลายลงบนผิวของแผ่นโซเดียมคลอไรด์ (sodium chloride) หรือโพแทสเซียมโบรไมด์ (potassium bromide) เนื่องจากเกลือเหล่านี้จะไม่แสดงแถบดูดซับ (absorption band) ในช่วงอินฟราเรดหรืออาจทำการเทแบบบนแก้วหรือฟิล์ม PE จากนั้นลอกออกมาเป็นแผ่น ส่วนการอัดด้วยความร้อนนั้น อาจทำได้ในแผ่นโลหะแม่แบบที่สามารถควบคุม

ความหนาของฟิล์มได้ นอกจากนี้อาจอัดสารตัวอย่างในแผ่นสไลด์ไมโครสโคปได้และกดด้วยน้ำหนักซึ่งวิธีนี้จะยากในการควบคุมความหนาแต่จะเป็นวิธีที่รวดเร็ว และเพียงพอต่อการวิเคราะห์พอลิเมอร์

2.5 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate: PET)

พอลิเอสเทอร์หลายชนิดได้ถูกค้นพบโดย W.H. Carothers จากบริษัท E.I. du Pont de Nemours and Co (สหรัฐอเมริกา) ในปี 1929 แต่พอลิเมอร์เหล่านี้เป็นพอลิเมอร์แบบอะลิฟาติกเชิงเส้น (linear aliphatic polymer) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ สามารถละลายได้ในสารอินทรีย์ต่างๆ และความต้านทานต่อการไฮโดรลิซิสต่ำ ทำให้ไม่สามารถใช้งานเป็นสิ่งทอได้เหมือนพอลิเอไมด์ [2]

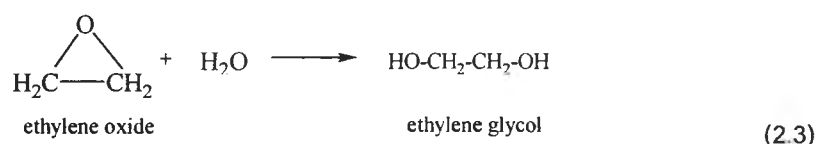
ในปี 1941 J.R. Whinfield และ J.T. Dickson จากบริษัท The Calico Printers Association Ltd. (อังกฤษ) สามารถเตรียมพอลิเอสเทอร์แบบอะโรมาติก (aromatic polyester) ซึ่งพบว่า PET ที่ได้นี้เป็นวัสดุที่สามารถทำเป็นเส้นใยและฟิล์มได้เป็นอย่างดี จากนั้นต่อมาในปี 1953 บริษัท E.I. du Pont de Nemours and Co (สหรัฐอเมริกา) และบริษัท Imperial Chemical Industries Ltd. (อังกฤษ) ได้ผลิต PET ออกขายในชื่อของ Dacron® และ Terylene® ตามลำดับ [5]

2.5.1 วัตถุดิบ [2]

PET ผลิตมาจากเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) กับกรดเทเรฟทาลิก (terephthalic acid) หรือเอสเทอร์ของกรด เช่น ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate)

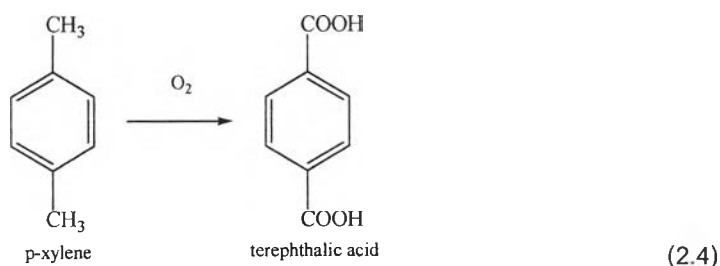
1) เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol)

เอทิลีนไกลคอลนี้เตรียมได้จากการไฮเดรชันของเอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide) ดังสมการ 2.3 โดยเอทิลีนไกลคอลนี้เป็นของเหลวไม่มีสี มีจุดเดือด 197 °C



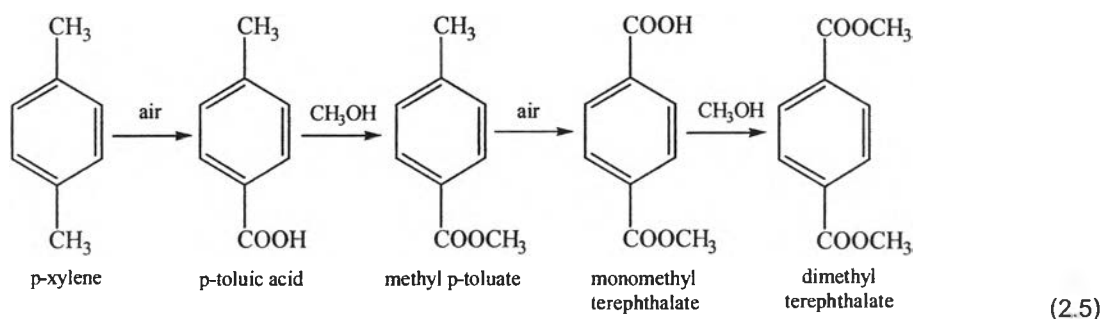
2) กรดเทเรพทาลิก (Terephthalic Acid)

การเตรียมกรดเทเรพทาลิกที่เหมาะสมสำหรับการผลิต PET นั้นนิยมเตรียมจาก พาราไซลีน (*p*-xylene) (สมการ 2.4) ซึ่งได้มาจากปิโตรเลียม โดยทำการผ่านอากาศเข้าไปในสารละลายของพาราไซลีนในกรดอะซิติกที่ 200 °C ภายใต้ความดัน 2 เมกะปาสคาล (20 บรรยากาศ) โดยมีสารเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยเกลือของโคบอลต์ และแมงกานีส รวมทั้งโบรไมด์ ไอออน โดยจะเกิดการออกซิเดชันขึ้นได้เป็นกรดเทเรพทาลิก จากนั้นลดอุณหภูมิลงเป็น 100 °C กรดเทเรพทาลิกบริสุทธิ์จะตกตะกอนออกมาเป็นของแข็งสีขาว มีอุณหภูมิการระเหิดที่ 300 °C



3) ไดเมทิลเทเรพทาเลต (Dimethyl Terephthalate)

ไดเมทิลเทเรพทาเลตเป็นของแข็งสีขาว มีจุดหลอมเหลว 142 °C มีหลายวิธีในการผลิต ไดเมทิลเทเรพทาเลตจากพาราไซลีนแต่กระบวนการที่นิยมที่สุดเป็นดังสมการ 2.5

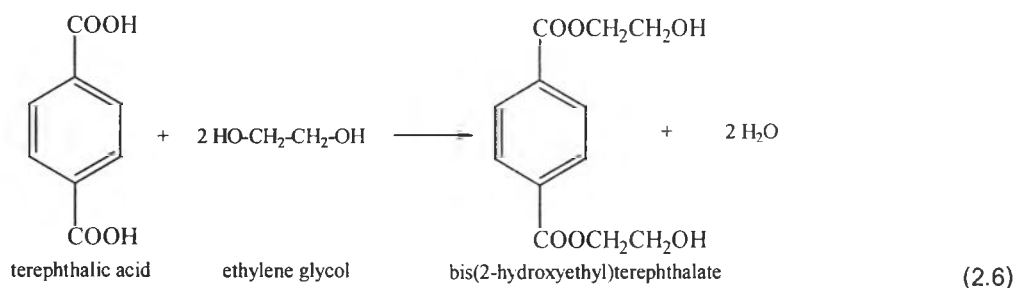


2.5.2 การผลิตพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต

ดังที่กล่าวมาแล้วว่า PET อาจเตรียมได้จากทั้งกรดเทเรพทาลิก หรือไดเมทิลเทเรพทาเลต ซึ่งสารทั้ง 2 ตัวนี้สามารถทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอล และเกิดการพอลิเมอไรเซชันขึ้น 2 ขั้นตอน ดังนี้

1) กระบวนการกรด-เบส และกระบวนการเอสเทอร์-เบส

กระบวนการกรด-เบสในขั้นแรกจะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขึ้นระหว่างกรดเทเรพทาติกกับเอทิลีนไกลคอลเกิดเป็นบิส(2-ไฮดรอกซีเอทิล)เทเรพทาเลต (bis(2-hydroxyethyl) terephthalate: BHET) โดยให้กรดเทเรพทาติกทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอลปริมาณเกินพอ (1:1.5 โมลาร์) ที่ 250 °C ความดัน 0.4 เมกะปาสคาล (4 บรรยากาศ) โดยน้ำที่เกิดขึ้นนั้นสามารถระเหยออกไปได้จากปฏิกิริยา ดังสมการ 2.6

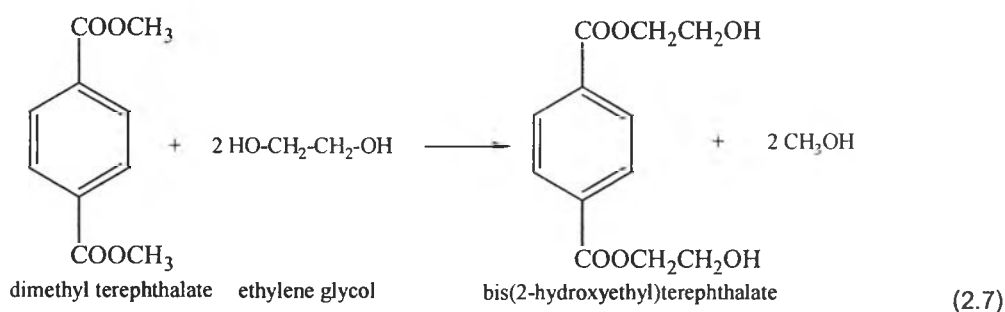


โดย BHET ที่ได้นั้นจะเป็นเพียงโพลิโเมอร์ (oligomer) และมีโอกาสเป็นได้ถึงเฮกซะเมอร์ (hexamer) ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 โครงสร้างของบิส(2-ไฮดรอกซีเอทิล)เทเรพทาเลต

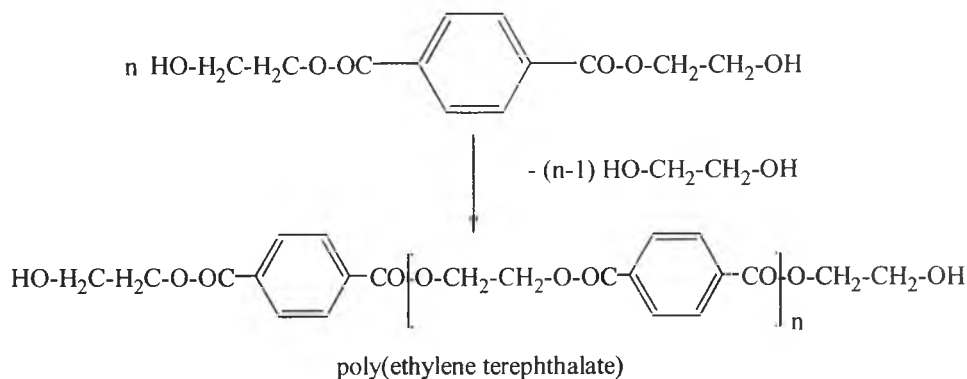
กระบวนการเอสเทอร์-เบสเป็นการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไดเมทิลเทเรพทาเลตกับเอทิลีนไกลคอล แล้วเกิดเป็น BHET เช่นเดียวกับกระบวนการกรด-เบส ดังสมการ 2.7



โดยไดเมทิลเทเรพทาเลตจะทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอลปริมาณมากเกินพอ (1:2.2 โมลาร์) ที่ 140-220 °C โดยมีสารเร่งปฏิกิริยา เช่น แมงกานีสอะซิเตต ส่วนเมทานอลที่เกิดขึ้นจะระเหยออกไป

2) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

แม้ว่าสารตั้งต้นจะเป็นกรดเทเรพทาสิก หรือไดเมทิลเทเรพทาเลต แต่กระบวนการพอลิเมอไรเซชันขั้นต่อมานั้นเหมือนกันคือปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดขึ้นกับ BHET ซึ่งเป็นสารที่มีทั้งส่วนที่เป็นเอสเทอร์ และส่วนที่เป็นแอลกอฮอล์จนเกิดขึ้นเป็น PET ขึ้นดังสมการ 2.8



(2.8)

BHET นั้นทำปฏิกิริยาที่ 290 °C โดยมีสารเร่งปฏิกิริยาเช่น แอนติโมนีไตรออกไซด์ ความดัน 0.1 กิโลปาสคาล (1 มิลลิเมตรปรอท) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเอทิลีนไกลคอลที่ปล่อยออกมาจะถูกกำจัดออกจากระบบเพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลที่สูงขึ้นเรื่อยๆ

2.5.3 สมบัติของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต

1) สมบัติทางกายภาพ

PET เป็นพอลิเมอร์แบบผลึกที่แข็ง ไม่มีสี สมบัติทางกายภาพของ PET นี้จะมีผลเนื่องจากความเป็นผลึกในโครงสร้างเป็นอย่างมาก เช่น ในการผลิตเส้นใย พอลิเมอร์จะถูกอัดรีดออกจากหัวสปินเนอร์ (spinneret) ไปสู่อากาศที่อุณหภูมิปกติ แล้วจึงทำให้เส้นใยเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว เกิดเป็นโครงสร้างแบบอสัณฐาน ทำให้เส้นใยที่ได้มีความแข็งแรงต่ำ จากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปผ่านการยืดดึงที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (80 °C) เพื่อให้โมเลกุลมีการจัดเรียงโมเลกุลและเกิดเป็นผลึกขึ้น จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 200 °C เพื่อให้มีการเกิดผลึกมากที่สุด

เนื่องจาก PET มีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่ค่อนข้างสูงดังนั้นการขึ้นรูปแบบฉีดทั่วๆ ไป จึงไม่เป็นที่นิยม เพราะจะได้ PET ที่เป็นอสัณฐาน เนื่องจากมีการทำให้เย็นตัวในแม่แบบ จึงได้ชิ้นงานที่มีความอ่อนแอ และเมื่อมีการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า 80 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิกลาสทรานซิชันจะทำให้ชิ้นงานนี้หดตัว บิดเบี้ยว และมีสีขุ่น แต่สามารถแก้ไขได้โดยการใส่สารก่อผลึก หรือการ

เติมพลาสติกไซเซออร์ (ทำให้คุณสมบัติกลาสทรานซิชันต่ำลง) หรืออาจใช้แม่แบบร้อนในการฉีด แต่ PET ก็ยังไม่เป็นที่สนใจในการใช้งานในกระบวนการขึ้นรูปที่ใช้แม่แบบ จนกระทั่งได้มีการใช้เทคนิคการยืดดึง 2 ทิศทางเข้ามาใช้ในการผลิตฟิล์ม และนำมาใช้ในการผลิตขวด โดยในขั้นตอนแรกขวดจะผลิตจากการฉีดเข้าสู่แม่แบบเย็นได้เป็นพาริสัน (parison) ที่เป็นอสังฐาน จากนั้นนำพาริสันที่ได้ไปให้ความร้อน และเป่าในแม่แบบรูปขวด ซึ่งทำให้พอลิเมอร์ถูกยืดดึง 2 ทิศทาง ทำให้ได้ผนังขวดที่บาง แข็งแรง เหนียว และใส นอกจากนี้ PET ยังมีความสามารถในการผ่านของคาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเจน และไอน้ำ ได้ต่ำอีกด้วย

จุดหลอมเหลวหลักของ PET คือ 265 °C แม้ว่า PET จะมีขั้วแต่ PET มีความเป็นฉนวนที่ดีที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากการจัดเรียงของไดโพลถูกจำกัดที่อุณหภูมินี้ สมบัติอื่นๆ ของ PET ในรูปแบบอื่นเช่น เส้นใย และฟิล์ม เป็นต้น แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทั่วไปของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต

	เส้นใย	ฟิล์ม	ชิ้นงานแบบ อสังฐาน	ชิ้นงานแบบ ผลึก	ชิ้นงานที่ผ่าน การเป่ายืดดึง
ความถ่วงจำเพาะ	1.38	1.38	1.30-1.34	1.32-1.38	1.36
ความทนต่อแรงดึง (เมกะปาสคาล)	690	170	55	76	120
ความยืดดึง ณ จุดขาด (%)	100,000	25,000	8,000	11,000	17,000
ความทนต่อแรงกระแทก (จูลต่อเมตร)	-	-	53	43	-

2) สมบัติทางเคมี

PET สามารถละลายได้ในตัวทำละลายที่ให้โปรตอนที่ถูกอุณหภูมิห้องโดยที่ตัวทำละลายจะไปทำปฏิกิริยากับหมู่เอสเทอร์ ตัวทำละลายที่มีประสิทธิภาพคือ กรดอะซิติกที่ถูกแทนด้วยคลอรีนหรือฟลูออรีน (chlorinated or fluorinated acetate acid) ฟีนอล (phenol) และกรดไฮโดรฟลูออริกแอนไฮไดรึส (anhydrous hydrofluoric acid) นอกจากนี้ PET สามารถละลายได้เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในสารอินทรีย์หลายชนิด เช่น แอนนิโซล (anisole) อะโรมาติกคีโตน (aromatic ketone) ไดบิวทิลฟทาเลต (dibutyl phthalate) และไดเมทิลซัลโฟน (dimethyl sulphone)

เป็นต้น ในขณะที่คลอโรฟอร์ม (chloroform) สามารถละลายอสังฐานของ PET ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 0°C แต่ไม่สามารถละลาย PET ที่เป็นผลึกได้

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตมีความต้านทานต่อน้ำ และกรดแร่เจือจางได้ดี แต่จะสลายตัวในกรดไนตริก และกรดซัลฟิวริกเข้มข้น PET ยังไวต่อเบส เช่นโซเดียมไฮดรอกไซด์ แต่จะมีผลเฉพาะที่ผิวของชิ้นงานเท่านั้น ไม่ทำอันตรายต่อเนื้อใน ในขณะที่เบสอินทรีย์ เช่นเมทิลเอมีน สามารถเข้าไปทำลายเนื้อในของวัสดุได้

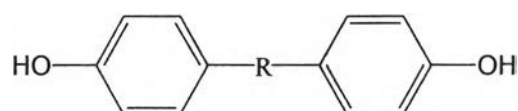
ความต้านทานของ PET ต่อการสลายตัวด้วยแสงนั้นดีมาก การสลายตัวด้วยความร้อนสามารถเกิดขึ้นได้เมื่ออุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลว โดยสลายเป็น คาร์บอนไดออกไซด์ อะซิโธลดีไฮด์ (acetaldehyde) และกรดเทเรฟทาลิก

2.5.4 การใช้งาน

PET สามารถนำไปใช้งานในหลายด้านอาทิเช่นด้านยานยนต์ เช่น งานโครงสร้าง ชิ้นสัมภาระ กลอนประตู และกรอบดวงไฟ เป็นต้น ด้านไฟฟ้า เช่น ขั้วต่อไฟฟ้า มอเตอร์ กระจสวย สวิตช์ไฟ และเตาไมโครเวฟ เป็นต้น ด้านอุตสาหกรรมจะใช้ในส่วประกอบที่ต้องการความแข็งแรงสูง ดูดซึมความชื้นต่ำ ด้านเส้นใยและฟิล์ม เช่น เสื้อผ้า เครื่องนุ่งห่ม แผ่นใสสำหรับถ่ายเอกสาร เทปแม่เหล็ก และฟิล์มเอกซเรย์ เป็นต้น ด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น ขวดบรรจุน้ำอัดลม และขวดบรรจุน้ำมันพืช เป็นต้น

2.6 พอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate: PC)

ในปี ค.ศ. 1955 นักเคมีชาวอเมริกันชื่อ D.W.Fox ได้ค้นพบวัสดุโปร่งใสเกิดขึ้นในขวดเก็บสารของเขา ซึ่งวัสดุนี้มีความเหนียวและไม่สามารถทำให้แตกได้ โดยที่ Fox ไม่ทราบว่ามี H.Schnell จากบริษัท Bayer ได้ค้นพบพลาสติกชนิดเดียวกันนี้เมื่อ 2 ปีก่อน อย่างไรก็ตามในปีต่อมาทั้งบริษัท Farbenfabriker Bayer A.G. (เยอรมัน) และบริษัท General Electric Co. (สหรัฐอเมริกา) ต่างผลิต PC โดยโครงสร้างมีพื้นฐานจาก 4,4'-ไดไฮดรอกซีไดฟีนิลแอลเคน (4,4'-dihydroxydiphenyl alkane) [5] ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของ 4,4'-ไดไฮดรอกซีไดฟีนิลแอลเคน

แต่มีเพียง PC จาก 2,2-บิส(4'-ไฮดรอกซีฟีนิล)โพรเพน (2,2-bis(4'-hydroxyphenyl) propane) เท่านั้นที่มีความสำคัญทางการค้า จากนั้นในปี ค.ศ. 1959 ในเยอรมัน และในปี ค.ศ. 1960 ในสหรัฐอเมริกาจึงมีการผลิต PC ชนิดนี้ค้าขายอย่างจริงจัง

2.6.1 วัตถุดิบ [2]

PC อาจพิจารณาว่าเป็นพอลิเอสเทอร์ของกรดคาร์บอนิกกับสารประกอบไฮดรอกซิล (hydroxyl) ตัวกรดคาร์บอนิกเองไม่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน แต่ใช้อนุพันธ์ที่ไวต่อปฏิกิริยาของตัวกรดคาร์บอนิกซึ่งอนุพันธ์ที่มีการใช้งานในทางการค้ามากที่สุด ได้แก่ ฟอสจีน (phosgene) และไดฟีนิลคาร์บอเนต (diphenyl carbonate)

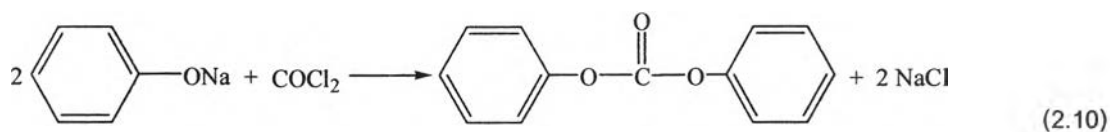
1) ฟอสจีน (Phosgene)

ฟอสจีน หรือคาร์บอนิลคลอไรด์ (carbonyl chloride) ได้จากการทำปฏิกิริยาของคลอรีน (chlorine) กับคาร์บอนมอนอกไซด์ (carbon monoxide) ที่ 200 °C โดยมี charcoal เป็นสารเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ 2.9 โดยฟอสจีนเป็นก๊าซที่เป็นพิษ และมีกลิ่นรุนแรง มีจุดเดือดที่ 8 °C



2) ไดฟีนิลคาร์บอเนต (Diphenyl Carbonate)

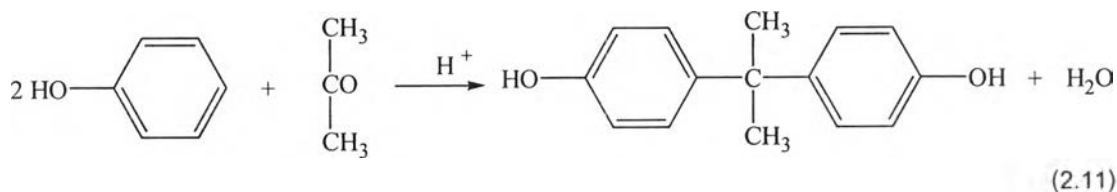
ไดฟีนิลคาร์บอเนตเตรียมจากการผ่านฟอสจีนเข้าไปในสารละลายของฟีนอลในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (aqueous sodium hydroxide) ร่วมกับตัวทำละลายเฉื่อย เช่น เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) ดังสมการ 2.10



เฟสของสารอินทรีย์ซึ่งประกอบด้วยไดฟีนิลคาร์บอเนตจะแยกออกมา จากนั้นแยกตัวทำละลายออก และทำให้ไดฟีนิลคาร์บอเนตให้บริสุทธิ์โดยการกลั่น ไดฟีนิลคาร์บอเนตเป็นผลึกของแข็งสีขาว มีจุดหลอมเหลว 78 °C

3) 2,2-บิส(4'-ไฮดรอกซีฟีนิล)โพรเพน (2,2-Bis(4'-hydroxyphenyl)propane) หรือ บิสฟีนอลเอ (bisphenol A)

บิสฟีนอลเอเตรียมได้จากการผสมฟีนอลกับอะซิโตนที่ 50 °C โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนคลอไรด์ดังสมการ 2.11

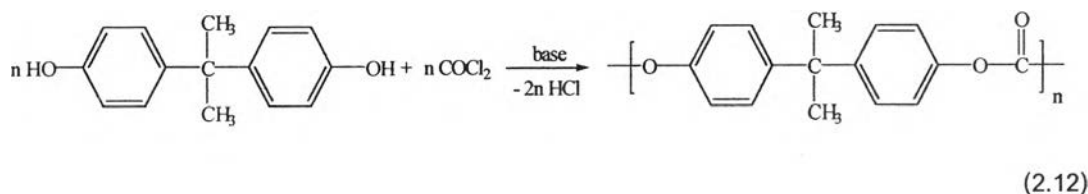


2.6.2 การผลิตพอลิคาร์บอเนต

วิธีการผลิตพอลิ 2,2-บิส(4'-ไฮดรอกซีฟีนิล)โพรเพนคาร์บอเนต (poly(2,2-bis(4'-phenylene)propane carbonate) หรือโดยทั่วไปเรียก บิสฟีนอลเอพอลิคาร์บอเนต (bisphenol A polycarbonate) หลักๆ มี 2 วิธี คือฟอสจีนชันโดยตรง (direct phosgenation) และเอสเทอร์อินเตอร์เช인지 (ester interchange) หรือทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification)

2.6.2.1 ฟอสจีนชันโดยตรง (Direct Phosgenation)

วิธีการนี้พอลิเมอร์ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างบิสฟีนอลเอ (bisphenol A) กับฟอสจีน ในเบส ดังสมการ 2.12



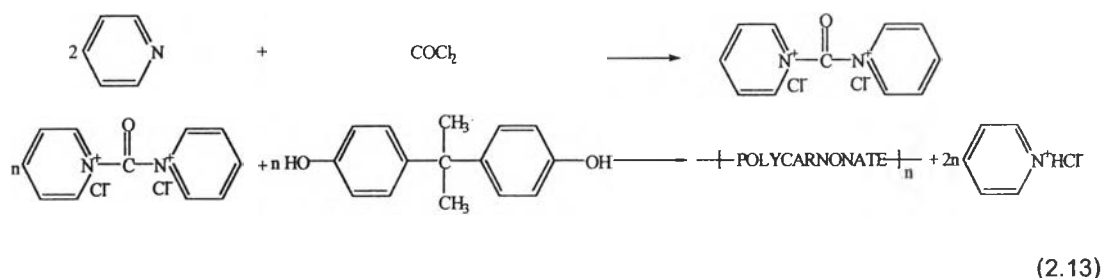
การผ่านฟอสจีนเข้าไปในสารละลายของบิสฟีนอลเอในสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์นี้ไม่เป็นที่นิยม เนื่องจากพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะค่อยๆ ไม่ละลายในสารละลายจึงได้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ ดังนั้นจึงมีการใช้เทคนิคเพื่อเอาชนะข้อจำกัดดังกล่าวคือกระบวนการแบบสารละลาย (solution method) และ กระบวนการระหว่างผิว (interfacial method)

1) กระบวนการแบบสารละลาย (Solution Method)

วิธีนี้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในไพริดีน (pyridine) ซึ่งเป็นสารละลายสำหรับทั้งสารตั้งต้นและพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังเป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วย ซึ่งจะไปจับกับไฮโดรเจนคลอไรด์ที่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากไพริดีนนี้มีราคาแพงจึงมักผสมไพริดีนกับสารละลายที่ถูกกว่า เช่น คลอโรฟอร์ม (chloroform) เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) หรือ 1,1,2,2-เตตระคลอโรอีเทน (1,1,2,2-tetrachloroethane)

ปกติฟอสจีนจะผ่านเข้าไปในสารละลายบิสฟีนอลเอที่ 25-35 °C ไพริดีนไฮโดรคลอไรด์ (pyridine hydrochloride) จะตกตะกอน และสารละลายหนืดของพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว (สมการ 2.13) ล้างสารละลายพอลิเมอร์นี้ด้วยกรอไฮโดรคลอริกเจือจาง ซึ่งจะเปลี่ยนไพริดีนที่ไม่ทำปฏิกิริยาไปเป็นเกลือที่ละลายน้ำได้ จากนั้นจึงล้างด้วยน้ำ

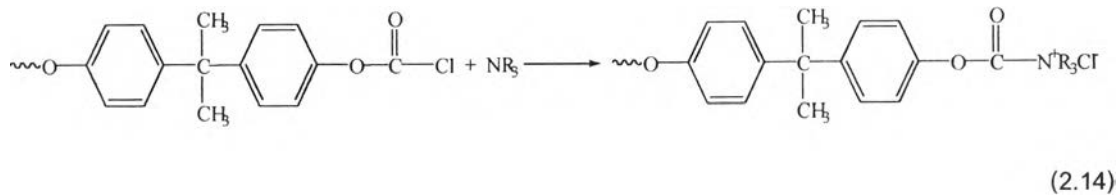
แต่ในทางปฏิบัตินั้นการล้างสารละลายหนืดของพอลิเมอร์อย่างมีประสิทธิภาพนั้นทำได้ยาก จึงทำการแยกพอลิเมอร์โดยการตกตะกอนด้วยสารที่ไม่เป็นตัวทำละลายที่ดี (non-solvent) สำหรับ PC เช่น เมทานอล หรือทำการระเหยตัวทำละลายออก เมื่อได้พอลิเมอร์แล้วจะนำไปอัดรีดและตัดเม็ดต่อไป



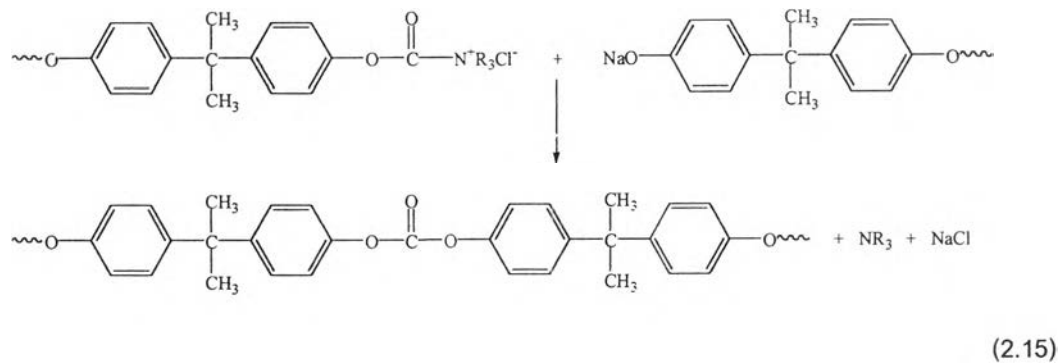
2) กระบวนการระหว่างผิว (Interfacial Method)

วิธีนี้ทำโดยนำสารละลายของบิสฟีนอลเอในสารละลายไฮโดรเจนคลอไรด์มากระจายในสารละลายอินทรีย์ เช่น เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) โดยการปั่นอย่างรวดเร็วเติมสารเร่งปฏิกิริยาเทอร์เชียรีเอมีน (tertiary amine) เช่น ไตรเอทิลเอมีน (triethylamine) หรือ ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (quaternary ammonium) เช่น เทตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (tetramethyl ammonium hydroxide) ปริมาณเล็กน้อย จากนั้นผ่านฟอสจีนลงไปทีอุณหภูมิประมาณ 25 °C เมื่อเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เฟสอินทรีย์ที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์จะแยกตัว จากนั้นจึงแยกพอลิเมอร์เหมือนในกระบวนการแบบสารละลาย

ในกระบวนการระหว่างผิวนี้มีการพอลิเมอไรเซชัน 2 ขั้นตอน ขั้นแรกจะเกิดสายโซ่คาร์บอนเนตร่วมกับสารเร่งปฏิกิริยาขึ้นในเฟสอินทรีย์ (สมการ 2.14)

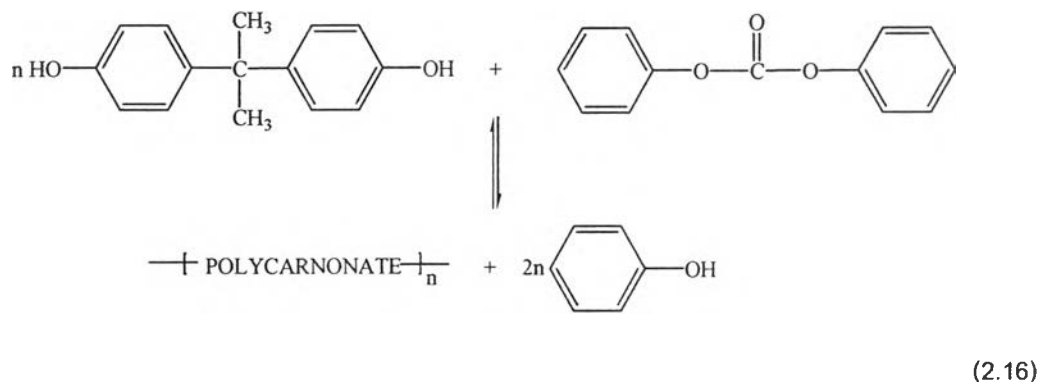


ในขั้นที่ 2 สายโซ่คาร์บอเนตที่รวมตัวกับสารเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาที่รอยต่อระหว่างผิว กับเกลือโซเดียมของบิสฟีนอลเอ และเกิดการเติบโตของสายโซ่เกิดหมู่คาร์บอเนตใหม่ขึ้นกับสารเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ 2.15



2.6.2.2 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน หรือ เอสเทอร์อินเทอร์เชนจ์ (Transesterification or Ester Interchange)

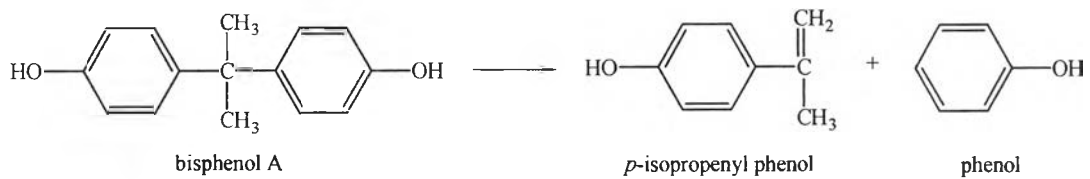
กระบวนการนี้ PC สามารถเตรียมได้จากทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างบิสฟีนอลเอกับไดฟีนิลคาร์บอเนต (สมการ 2.16) และเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูงจึงต้องกำจัดฟีนอลจากของผสมในปฏิกิริยาออก



ปกติของผสมของบิสฟีนอลเอ ไดฟีนิลคาร์บอเนต และสารเร่งปฏิกิริยา เช่น ลิเทียมไฮไดรด์ (lithium hydride) ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide) และ แอนติโมนีออกไซด์ (antimony oxide) จะถูกปั่นรวมกัน ที่ 150 °C ภายใต้ภาวะไนโตรเจน จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 210 °C อีก 1 ชั่วโมง และลดความดันเป็น 3 กิโลปาสคาล (20 มิลลิเมตรปรอท) จากนั้นกำจัดฟีนอลออก และ

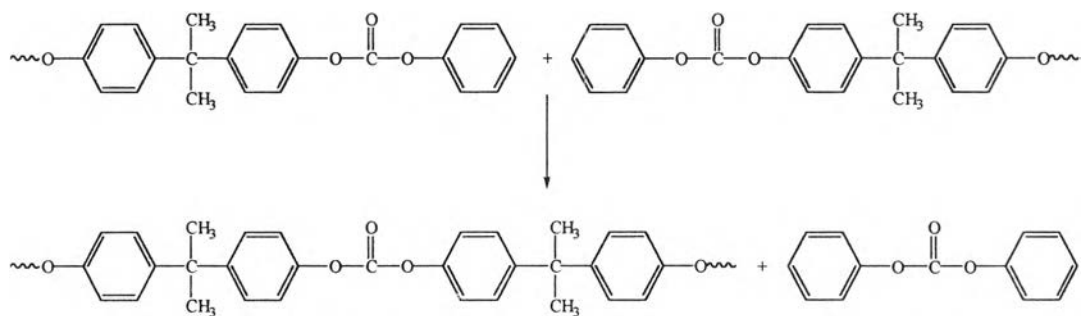
ให้ความร้อนแก่ของผสมนี้ต่อไปจนถึง 300 °C เป็นเวลา 5-6 ชั่วโมง และลดความดันลงเป็น 0.1 กิโลปาสคาล (1 มิลลิเมตรปรอท) ซึ่งในช่วงนี้สารที่ได้จะมีความหนืดเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จากนั้นจึงอัดรีดพอลิเมอร์และตัดเป็นเม็ด

ตามทฤษฎีการเกิด PC โดยทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างบิสฟีนอลเอกับไดฟีนิลคาร์บอนเตนนั้น ต้องใช้ปริมาณสารตั้งต้นที่มีจำนวนโมลเท่ากัน (equimolar) แต่จะทำให้พอลิเมอร์มีสีเปลี่ยนไป เนื่องจากบิสฟีนอลเอไม่เสถียรต่อความร้อน เมื่ออยู่ในภาวะต่างที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 °C บิสฟีนอลเอจะสลายตัวเป็น พาราไอโซโพรพานิลฟีนอล (*p*-isopropenyl phenol) และฟีนอล ดังสมการ 2.17



(2.17)

ซึ่งฟีนอลที่ไม่อิมิตัวนี้มีความไวต่อปฏิกิริยาสูง และทำให้ผลิตภัณฑ์มีสีแต่สามารถควบคุมการสลายตัวนี้ได้โดยให้ไดฟีนิลคาร์บอนเตนในปริมาณที่มากเกินไป ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ตอนแรกเป็นสารใส PC ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ และปิดสายโซ่ด้วยหมู่ ฟีนิลคาร์บอนเตน จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มถึง 250 °C ภายใต้ความดันต่ำ พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำจะมีมวลโมเลกุลสูงขึ้น และปล่อยไดฟีนิลคาร์บอนเตนออกมา ดังสมการ 2.18



(2.18)

วิธีการใช้ไดฟีนิลคาร์บอนเตนเกินพอจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่มีการเปลี่ยนสี แต่วิธีนี้มีข้อด้อยเนื่องจากไดฟีนิลคาร์บอนเตนนี้ทำการระเหยออกได้ยากกว่าฟีนอล

เมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาฟอสจีนเนชันโดยตรง กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีข้อดีคือ ไม่ต้องการตัวทำละลาย ไม่ต้องทำให้พอลิเมอร์บริสุทธิ์โดยการกลั่น ในทางกลับกัน วิธีทรานส์

เอสเทอร์พีเคชันนี้ใช้เครื่องมือที่ซับซ้อนกว่าคือ ต้องใช้อุณหภูมิสูงและความดันต่ำ นอกจากนี้ความหนืดของพอลิเมอร์ที่สูงทำให้ยากต่อการจัดการเมื่อมีมวลโมเลกุลสูงกว่า 50,000 อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ก็เป็นที่นิยมในทางการค้ามากกว่าวิธีฟอสซีนชันโดยตรง

2.6.3 สมบัติของพอลิคาร์บอเนต

1) สมบัติทางกายภาพ

บิสฟีนอลเอพอลิคาร์บอเนตเป็นวัสดุใส และมีความแข็งและเหนียวเป็นพิเศษ ทั้งที่อุณหภูมิต่ำและสูง โดยอุณหภูมิการใช้งานสูงถึง 135 °C ความต้านทานต่อการเสียรูปภายใต้แรงและความเสถียรของรูปร่างภายใต้ภาวะขึ้นดีเยี่ยม จากสมบัติข้างต้นทำให้ PC เป็นที่สนใจในด้านพลาสติกวิศวกรรม แต่ก็สามารถเกิดรอยร้าว (cracking) หรือรอยราน (crazing) ภายใต้ภาวะความเครียด หรือการเสื่อมสภาพตามกาลเวลา (ageing) โดย PC มีสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้าที่ดี แม้ว่า PC เป็นพอลิเมอร์มีขั้วแต่การจัดเรียงขั้วนั้นถูกจำกัดที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (149 °C) สมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปของ PC แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมบัติทั่วไปของพอลิคาร์บอเนต

ความถ่วงจำเพาะ	1.20
ความทนต่อแรงดึง (เมกะปาสคาล)	55-69
ความทนต่อแรงกระแทก (จูลต่อเมตร)	640-850
การยืดดึง ณ จุดขาด (%)	60-100
การดูดความชื้นที่ 23 °C (%)	0.35
อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (°C)	149
อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)	220-230

สายโซ่ของ PC นั้นแข็งตึงมากเพราะมีวงแหวนอะโรมาติก ซึ่งความแข็งตึงนี้เองทำให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันมีค่าสูง และป้องกันการเกิดผลึก การทำให้เกิดผลึกต้องใช้เทคนิคพิเศษ เช่น ให้ความร้อนพอลิเมอร์ที่ 180 °C เป็นเวลาหลายๆ วัน หรือทำโดยค่อยๆ ระบายตัวทำละลายออกอย่างช้าๆ

2) สมบัติทางเคมี

สารละลายที่มีประสิทธิภาพสำหรับ PC เป็นชนิดที่ให้โปรตอน เช่น คลอโรฟอร์ม ซิส-1,2-ไดคลอโรอีเทน (cis-1,2-dichloroethylene) เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) 1,1,2-ไตรคลอโรอีเทน (1,1,2-trichloroethane) และ 1,1,1,2-เตตระคลอโรอีเทน (1,1,1,2-tetrachloroethane) เป็นต้น สารละลายที่มีกำลังการละลายจำกัด ได้แก่ อะซิโตน (acetone) ไสโคลเฮกซะโนน (cyclohexanone) ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (dimethylformamide) ไดออกเซน (dioxan) และเตตระไฮโดรฟูเรน (tetrahydrofuran) เป็นต้น และสารละลายที่ทำให้ PC เพียงบวมตัวคือ สารละลายอินทรีย์ เช่น อะซิโตน (acetone) เบนซีน (benzene) คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (carbon tetrachloride) และเอทิลอะซิเตต (ethyl acetate) เป็นต้น

ส่วนอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (aliphatic hydrocarbon) อีเทอร์ (ether) และแอลกอฮอล์ (alcohol) ยกเว้นเมทานอล ไม่สามารถละลาย หรือทำให้ PC บวมตัวด้วย

ดังนั้น PC จะถูกกระทบได้จากสารละลายหลายชนิดซึ่งเป็นข้อจำกัดของวัสดุชนิดนี้ นอกจากนี้ PC ยังสามารถเกิดเสื่อมสภาพจากสิ่งแวดล้อม (environmental stress cracking) ในตัวกลางหลายชนิด เช่น ไฮดรอกซีไฮโดรคาร์บอน ความชื้นที่อุณหภูมิสูง และสารละลายสบู่

ความเสถียรของ PC ต่อ สารละลายอินทรีย์ และกรดอินทรีย์ เกลือ และตัวออกซิไดซิง (oxidizing agent) นั้นดีมาก อย่างไรก็ตามหมู่เอสเทอร์จะถูกไฮโดรไลซ์ได้โดยด่าง เอมิน และสารละลายแอมโมเนียสามารถทำลายบิสฟีนอลเอได้อย่างรวดเร็ว สารละลายด่างเข้มข้นสามารถทำลายพื้นผิวของ PC โดยเกิดสะปอนนิฟิเคชัน (saponification)

PC มีความเสถียรต่อการออกซิเดชันเนื่องจากไม่มีอะตอมของคาร์บอนทุติยภูมิ และตติยภูมิ โดยพอลิเมอร์จะเสถียรในอากาศถึง 150 °C แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่านี้อาจเกิดการออกซิเดชัน และเกิดการเชื่อมโยงเป็นโครงร่างตาข่าย (crosslinking) ขึ้นบ้าง

PC จะดูดซับแสงอัลตราไวโอเล็ตไว้ จะทำให้เกิดการร้าว และสลายตัวได้ อย่างไรก็ตาม จะเกิดผลกระทบนี้เพียงที่ผิวเท่านั้น ดังนั้นฟิล์มจะค่อยๆ เปราะขึ้น ภายใต้ภาวะอากาศ แต่ชิ้นงานขนาดใหญ่กว่าจะไม่มีผลกระทบมากนัก

2.6.4 การใช้งาน

1) งานฉีด

PC สามารถนำไปใช้งานได้กว้างขวางไม่ว่าจะเป็นด้านอิเล็กทรอนิกส์ และไฟฟ้า เช่น ส่วนประกอบคอมพิวเตอร์ โทรศัพท์ สวิตช์ไฟ เบ้าหลอดไฟ ปลั๊ก ขั้วต่อ และปุ่มต่างๆ เป็นต้น โดยที่ PC เกรดใสนั้นจะใช้เป็นคอมแพคดิสก์ (compact disc) สำหรับงานทางด้านวิศวกรรม และเครื่องกล PC จะถูกนำไปใช้เป็นส่วนประกอบของปั๊ม ถ้วยกรอง แวนนิรภัย หมวกนิรภัย วาล์ว และโครงรถยนต์ เป็นต้น ในด้านอุปกรณ์สำนักงาน เช่น ส่วนประกอบคอมพิวเตอร์ เครื่องพิมพ์ดีด ปากกา ไม้บรรทัด เครื่องกล้องถ่ายรูป เครื่องฉายภาพสไลด์ กล้องส่องทางไกล และกล้องจุลทรรศน์ เป็นต้น และสำหรับในด้านขนส่ง PC สามารถนำไปใช้เป็นไฟสัญญาณจราจร ไฟฉุกเฉิน ช่องระบายอากาศ-ความร้อน และกล่องฟิวส์ เป็นต้น

2) งานอัดรีด

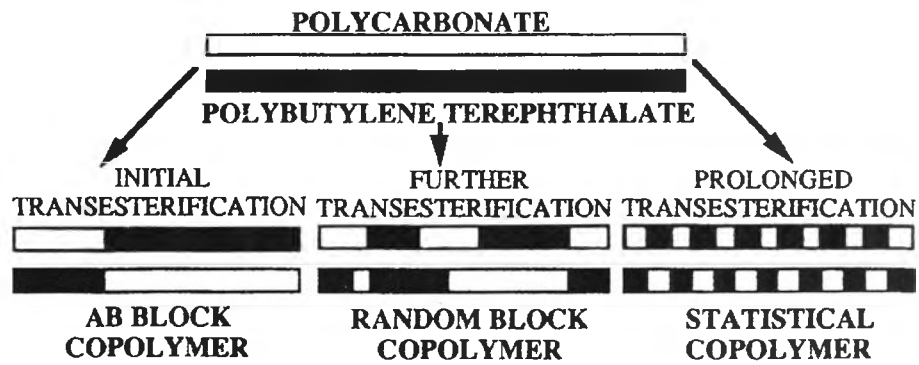
PC สามารถนำไปใช้งานประเภทท่อต่างๆ สำหรับใช้ในอุตสาหกรรม และสำหรับด้านงานแผ่นนั้น PC ถูกนำไปใช้ทำเป็นหน้าต่าง ประตู หลังคา และส่วนประกอบของพาหนะต่างๆ รวมทั้งเป็นกระจกนิรภัยด้วย นอกจากนี้ PC ยังสามารถนำไปทำเป็นเส้นใยนำแสงชนิดพอลิเมอริกของบริษัท Bayer โดยสามารถใช้งานได้ในอุณหภูมิสูงถึง 125 °C

3) งานเป่า

PC สามารถใช้เป็นขวด หลอดฉีดยา ดวงไฟ ส่วนในด้านงานเป่าฟิล์มใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ฟิล์มหดสำหรับท่อของ และเทปบันทึก

2.7 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

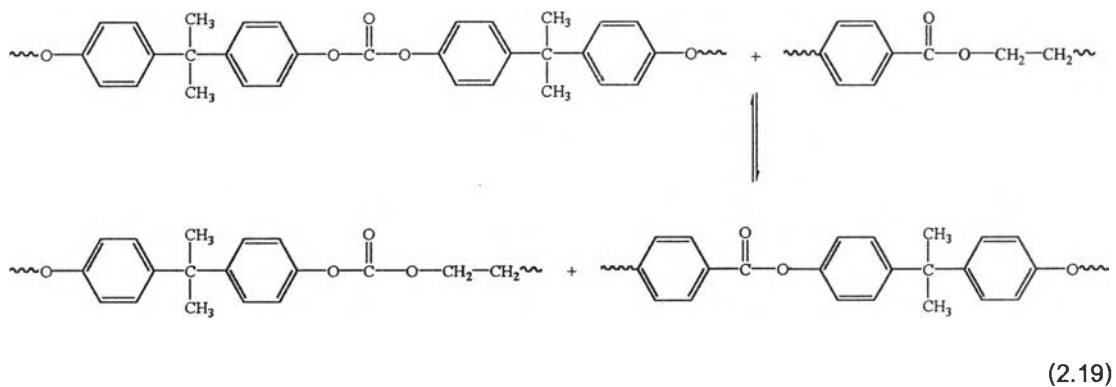
การเกิดปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างสายโซ่ของพอลิเอสเทอร์ เช่น PET PC และพอลิบิวทิลีนเทเรพทาเรต (polybutylene terephthalate : PBT) เป็นต้น ได้มีการศึกษาโดยการผสมระหว่างพอลิเอสเทอร์ต่างชนิดกัน พบว่าเมื่อเกิดปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกันจะเกิดเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ และเมื่อปฏิกริยาดำเนินต่อไปผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีความซับซ้อนมากขึ้น และเกิดเป็นโคพอลิเมอร์แบบสุ่มในที่สุด ดังรูปที่ 2.12



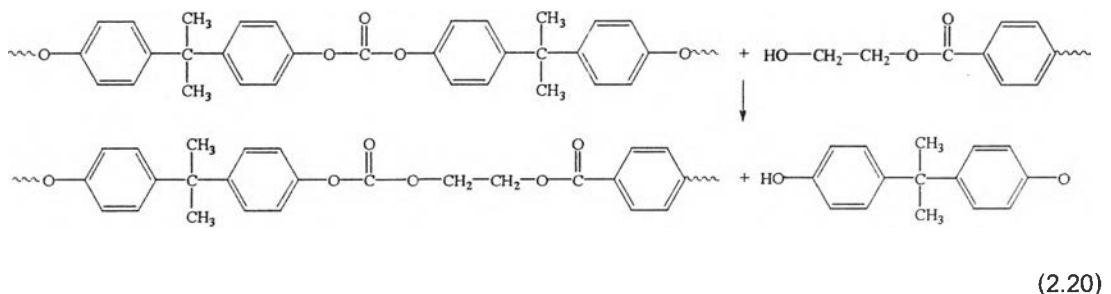
รูปที่ 2.12 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างสายโซ่ของพอลิเอสเทอร์

ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดขึ้นระหว่างพอลิเอสเทอร์ประกอบด้วยปฏิกริยาหลักๆ ดังนี้

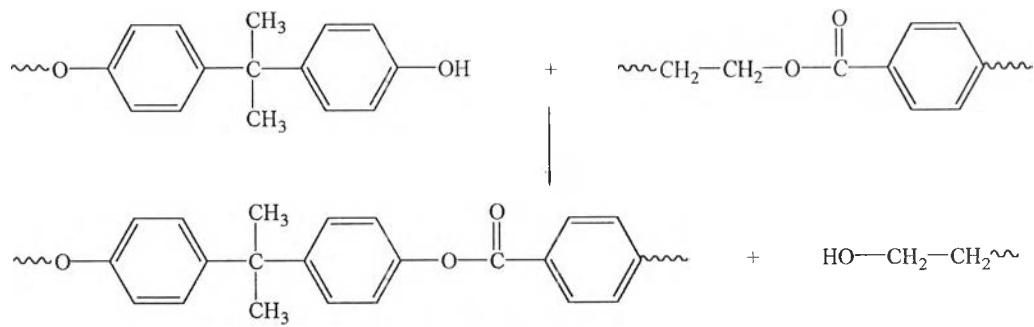
- (1) ปฏิกริยาเอสเทอร์ไลซิส (esterolysis) หรือเอสเทอร์-เอสเทอร์อินเทอร์เชนจ์โดยตรง (direct ester-ester interchange) คือปฏิกริยาระหว่างหมู่เอสเทอร์ของ PET กับหมู่คาร์บอนเนตของ PC ดังสมการ 2.19



- (2) ปฏิกริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (alcoholysis) คือปฏิกริยาระหว่างปลายหมู่ไฮดรอกซิลของ PET กับหมู่คาร์บอนเนตของ PC ดังสมการ 2.20

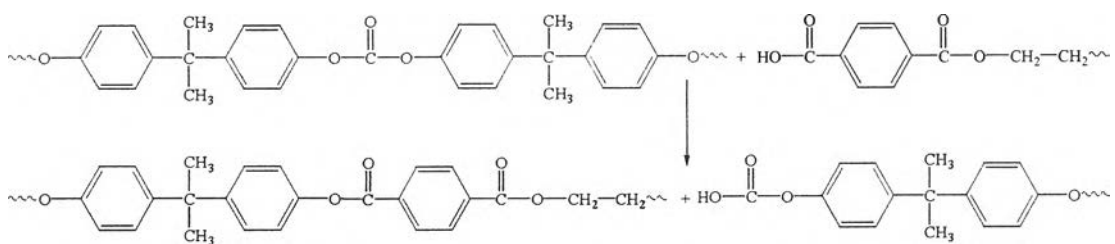


และปฏิกริยาระหว่างปลายหมู่ฟีนอลของ PC กับหมู่เอสเทอร์ของ PET (สมการ 2.21)



(2.21)

(3) ปฏิกิริยาแอซิดอลิซิส (acidolysis) คือปฏิกิริยาระหว่างปลายหมู่คาร์บอกซิลของ PET กับหมู่คาร์บอนเนตของพอลิคาร์บอนเนต ดังสมการ 2.22



(2.22)

พอลิเมอร์ผสมส่วนมากจะเกิดการแยกเฟส เนื่องจากความเข้ากันไม่ได้ระหว่างพอลิเมอร์ ดังนั้นการปรับปรุง หรือเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ผสมนั้น โดยทั่วไปแล้วสามารถทำได้โดยการเติมสารช่วยผสม (compatibilizer) เพื่อเพิ่มแรงดึงดูดระหว่างเฟส [8] หรือการทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างส่วนผสมขึ้นได้ [9] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการผสมระหว่างพอลิเอสเทอร์ และ PC สามารถเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้จากสารเร่งปฏิกิริยาที่ค้างเหลืออยู่ (residual catalysts) จากการพอลิเมอไรเซชันของ PET หรือของ PC [10, 24-30]

Kin และ Burns (1990) ได้ทำการศึกษาการผสมของ PC และ PET ด้วยเครื่องอัดรีด และการเทแบบผสมด้วยตัวทำละลาย พบว่าพอลิเมอร์ผสมแสดงอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน 2 ตำแหน่ง และการผสมพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการอัดรีดมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่สูงกว่าการเทแบบผสมด้วยตัวทำละลาย

Fiorini และคณะ (1995) ได้ทำการศึกษาการผสมแบบรีแอคทีฟระหว่าง PET ที่สังเคราะห์จากสารเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ กับ PC ด้วยเครื่องบราเบนเดอร์ จากการทดสอบด้วยการละลายร่วมกับ $^1\text{H-NMR}$ และ GPC พบว่าสามารถเรียงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้ $\text{Ti}(\text{OBU})_4 \gg \text{SmL}_3 > \text{EuL}_3 > \text{Ca+Sb} > \text{CeAc}_3 \approx \text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{B}_2\text{C}_4 > \text{Tb}(\text{Acac})_3 \cdot \text{diPy} \approx 0$ โดยที่ L คือ

ออโรฟอร์มิลฟีนอลเตต (*o*-formylphenolate) $B_{12}C_4$ คือ เบนโซ-12-คราวน์-4 (benzo-12-crown-4) Acac คือ อะซิไทลอะซิโตนเตต (acetylacetonate) และ diPy คือ 2,2'-ไดไพริดีล (2,2'-dipyridyl)

Cheng และคณะ (1996) ได้ทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสมด้วยการหลอมเหลวระหว่าง PBT กับ PC ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และต่ำ พบว่าจาก DMA และ MDSC ของพอลิเมอร์ผสมปรากฏ อุณหภูมิกลาสทรานซิชันเป็น 2 ช่วงอยู่ระหว่างอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของโฮโมพอลิเมอร์ทั้งสอง และเมื่อใช้โฮโมพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ พอลิเมอร์ผสมจะมีความเข้ากันได้มากกว่าเมื่อใช้ โฮโมพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และพบว่าเมื่อใช้ PC ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะทำให้มีส่วน ของ PC เข้าไปแทรกอยู่ในเฟสของ PBT มากกว่า

van Bennekom และคณะ (1996) ได้ทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PC กับ PBT และ PBT ที่มีการดัดแปรด้วยเอไมด์ (amide modified PBT: PBTA) โดยผสมด้วยการเทแบบ การ ตกตะกอนด้วยตัวทำละลาย และการหลอมเหลวด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ และใช้ไตรฟีนิลฟอสไฟท์ เป็นสารยับยั้งสารเร่งปฏิกิริยาที่ทาเนต พบว่า PBT ที่มีการดัดแปรด้วยเอไมด์มีความเข้ากันได้กับ PC น้อยกว่าเมื่อเทียบกับ PBT และพอลิเมอร์ผสมของ PC กับ PBT ที่มีการดัดแปรด้วยเอไมด์มี อุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่เฟสของ PC มีค่าสูงกว่าในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PC กับ PBT

Molinuevo, Mendez และ Muller (1998) ได้ทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ PC ซึ่งไม่มีความเข้ากันได้ เมื่อผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ที่ความเร็วรอบสกรูต่างกัน พบว่าเมื่อ ใช้ความเร็วสกรูสูงจะทำให้พอลิเมอร์มีการกระจายตัวที่ดีกว่าความเร็วสกรูต่ำ และการกระจายตัว ที่ดีนี้จะเป็นการยับยั้งการเกิดผลึกของ PET ที่กระจายอยู่ใน PC

Zhang, Xie และ Ma (2000) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ PC กับ เอทิลีนเทรฟทาเรต-คาโพรแลกโตน โคพอลิเอสเทอร์ (ethylene-caprolactone copolyester) โดยการผสมด้วยตัวทำละลาย เมื่อไม่มีการใช้สารเร่งปฏิกิริยาพบว่าส่วนของเอทิลีนเทรฟทาเรต และ คาโพรแลกโตนสามารถทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับ PC ได้ดีกว่าการใช้ PET โฮโมพอลิเมอร์ หรือพอลิคาโพรแลกโตนโฮโมพอลิเมอร์

Samios และ Kalfoglou (2000) ได้ทำการศึกษาความเข้ากันได้ของโคพอลิเอสเทอร์ แบบอสัณฐานกับ PC ด้วยการผสมแบบหลอมเหลวที่อัตราส่วนต่างๆ จากสัณฐานวิทยา และ DMA พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้บางส่วน แม้ว่าจะไม่พบความแตกต่างของปริมาณการ เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อใช้เวลาในการผสมพอลิเมอร์แตกต่างกัน แต่พบว่า สัณฐานวิทยามีส่วนสำคัญในความเข้ากันได้

Lee และคณะ (2000) ได้ทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับพอลิเอสเทอร์คาร์บอเนต (poly(ester carbonate): PEC) ที่ทุกอัตราส่วน พบว่ามีอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน 2 ตำแหน่ง อุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่อุณหภูมิสูงกว่ามีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของ PEC ในขณะที่อุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่อุณหภูมิต่ำกว่ามีค่าใกล้เคียงกับค่าของ PET ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความไม่เข้ากัน

จากการสารถรงปฏิริยาที่คงเหลืออยู่จากการพอลิเมอไรเซชัน เมื่อทำการผสมพอลิเอสเทอร์พบว่าไม่มีสามารถเข้ากันได้หรือเข้ากันได้เพียงบางส่วนเท่านั้น แต่เมื่อเติมสารถรงปฏิริยาเพิ่มเข้าไปนอกเหนือจากสารถรงปฏิริยาที่หลงเหลืออยู่จากการสังเคราะห์ไฮโมพอลิเมอร์จะเป็นการเร่งการเกิดปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้มากขึ้น [11-19]

Pilati, Marianucci และ Berti (1985) ได้ทำการศึกษาปฏิริยาที่เกิดขึ้นในการผสม PC กับ PET ด้วยการหลอมเหลว โดยใช้ $Ti(OBu)_4$ เป็นสารถรงปฏิริยา พบว่าเกิดปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง PC กับ PET ขึ้นสูงกว่าเมื่อใช้สารถรงปฏิริยา Sb ที่คงเหลือจากการสังเคราะห์ PET แต่ว่าการใช้สารถรงปฏิริยา $Ti(OBu)_4$ นี้จะเกิดปฏิริยาข้างเคียงคือการเปลี่ยนสีของผลิตภัณฑ์ และเกิดแก๊สขึ้น

Godard และคณะ (1986) ได้ทำการศึกษาปฏิริยาที่เกิดขึ้นในการผสม PC กับ PET ด้วยเครื่องผสม 2 ลูกกลิ้ง (two-roll mill) และเติมเตตระบิวทิลอโรไททาเนต (tetrabutylorthotitanate: TBOT) เป็นสารถรงปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แล้วทดสอบด้วย TGA สเปกโทรสโคปีแบบอินฟราเรด และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์พบว่าปฏิริยาหลักที่เกิดขึ้นคือปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งเหมือนกับที่เกิดระหว่าง PC กับ PBT แต่เกิดปฏิริยาข้างเคียงอื่นๆ ขึ้นด้วย เนื่องจากความไม่เสถียรของเอทิลีนคาร์บอเนต (ethylene carbonate) ที่เกิดขึ้นจากปฏิริยา

Wilkinson, Cole และ Tattum (1995) ได้ทำการศึกษา PC และ PBT ด้วยการผสมในเครื่องทอร์ควีโอมิเตอร์ (torque rheometer) โดยใช้สารถรงปฏิริยาชนิดแอลคิลิทาเนียม (tetrakis(2-ethyl-hexyl)titanate) และทดสอบด้วย DSC, DMA, FTIR และ SEM พบว่าเมื่อมีการเกิดปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมากขึ้น พอลิเมอร์ผสมที่เกิดขึ้นจะมีโครงสร้างที่ซับซ้อนโดยประกอบด้วยผลผสมของไฮโมพอลิเมอร์กับบล็อกโคพอลิเมอร์พร้อมทั้งมีการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมทางความร้อนด้วย ในด้านสัจฐานวิทยาพบว่าโครงสร้างที่ค่อนข้างหยาบของพอลิเมอร์

ผสมที่ประกอบด้วย 2 เฟสจะค่อยๆ มีความละเอียดมากขึ้นเนื่องจากการมีปริมาณโคพอลิเมอร์แบบสุ่มมากขึ้น

Jacques และคณะ (1996) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วย ^{13}C -NMR ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PET กับ PBT ด้วยเครื่องบราเบนเดอร์ (brabender) โดยใช้ไตรฟีนิลฟอสไฟท์ (triphenyl phosphite) เป็นสารยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และทิตาเนียมบิวทอกไซด์ (titanium butoxide) เป็นสารเร่งปฏิกิริยาพบว่าทิตาเนียมบิวทอกไซด์เป็นสารเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ

Ignatov และคณะ (1996) ได้ทำการศึกษาการผสมแบบรีแอคทีฟระหว่าง PET กับ PC โดยเติมสารเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ชนิดในแบบผงเข้าไปก่อน แล้วผสมด้วยเครื่องบราเบนเดอร์ พบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของสารเร่งปฏิกิริยาที่เติมเข้าไป เมื่อเทียบกับสารเร่งปฏิกิริยาที่คงเหลืออยู่จากการสังเคราะห์ PET นั้นสูงกว่า

Wilkinson, Tattum และ Ryan (1997) ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBT กับ PC โดยเติมสารเร่งปฏิกิริยาประเภทแอลคิลทิตาเนต (tetrakis(2-ethyl-hexyl)titanate) ในการผสมพอลิเมอร์ด้วยเครื่องบราเบนเดอร์ จาก DSC พบว่าการเกิดผลึกของ PBT ถูกยับยั้งเมื่อมีการผสม PC เข้าไป และเมื่อมีการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพิ่มขึ้น พบว่าจุดหลอมเหลว อุณหภูมิการเกิดผลึก และปริมาณการเกิดผลึกต่ำลง โดยมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่ประมาณ $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ นอกจากนี้แล้วยังทำให้สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมมีการเปลี่ยนแปลงโดยมีความละเอียดมากขึ้น เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเข้าไป

Ignatov และคณะ (1997) ได้ทำการศึกษาการผสมระหว่าง PET กับ PC ด้วยเครื่องอัดรีด โดยมีสารเร่งปฏิกิริยาซามาเรียมอะซิไทลอะซิโทเนต (samarium acetylacetonate) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน โปร่งใส และมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันเดียว

Fiorini และคณะ (1997) ได้ทำการศึกษาการผสมแบบรีแอคทีฟด้วยเครื่องบราเบนเดอร์ระหว่าง PET กับ PC โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบแลนธาไนด์ (lanthanide) ชนิดต่างๆ และสารประเภททิตาเนียม แคลเซียม และแอนทิมอนี พบว่าทิตาเนียมมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาที่สูง ส่วนสารประกอบแลนธาไนด์ก็สามารถทำให้เกิดบล็อกโคพอลิเมอร์ได้เช่นเดียวกัน และไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอย่างที่เกิดขึ้นในสารเร่งปฏิกิริยาประเภททิตาเนียม แคลเซียม และแอนทิมอนี