

อิทธิพลของสารยืดต่อสายโซโม่เลกุลที่มีผลต่อสมบัติการไหลของ
พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิล

The Effect of Chain Extender on Rheological Properties of
Recycled Poly (ethylene terephthalate)

สุปวีณ์ มากคำ¹ วงศ์คุชฎี ฝิวจันทร์¹ และ วัลลภ หาญณรงค์ชัย^{2*}

นักศึกษา¹ อาจารย์² ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและเทคโนโลยีการผลิต คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ กรุงเทพฯ 10800

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของสารยืดต่อสายโซโม่เลกุลที่มีผลต่อการปรับปรุงโครงสร้าง สมบัติการไหลทั้งการไหลแบบเฉือนและการไหลแบบยืดดึงของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิล จากผลการทดลองพบว่าการเติมสารยืดต่อสายโซโม่เลกุล ทำให้น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าเพิ่มขึ้น และสามารถพบการเกิดเจลซึ่งแสดงถึงโครงสร้างแบบร่างแห โดยปริมาณเจลขึ้นกับปริมาณสารยืดต่อสายโซโม่เลกุล นอกจากนี้พบว่าการเติมสารยืดต่อสายโซโม่เลกุลส่งผลให้ความหนืดเฉือนและความหนืดยืดดึงของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการยืดต่อของสายโซโม่เลกุลทำให้สายโซโม่เลกุลเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น เมื่อพิจารณาสมบัติความทนต่อแรงดึงในสภาวะหลอมเหลวและสภาวะภายหลังจากการเย็นตัว พบว่าความทนต่อแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารยืดต่อสายโซโม่เลกุลเพิ่มขึ้นจนถึงที่ปริมาณสารยืดต่อสายโซโม่เลกุลร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนัก จากนั้นสมบัติความทนต่อแรงดึงจะมีค่าลดลงที่ปริมาณสารยืดต่อสายโซโม่เลกุลร้อยละ 0.9 โดยน้ำหนัก

Abstract

The effect of chain extender on the improvement of molecular structure and rheological properties in shear and elongation of recycled poly (ethylene terephthalate) was studied. The results suggested that addition of chain extender increased the molecular weight and broader molecular weight distribution of recycled poly (ethylene terephthalate). A gel fraction of cross-linked material was formed and the amount of gel content was dependent on the amount of chain extender used. Moreover, it was found that the addition of chain extender increased the shear and elongational viscosities of recycled poly(ethylene terephthalate). The increases of viscosities were explained that the extension of poly (ethylene terephthalate) chains caused a reduction in chain mobility. As for the tensile properties at the molten and solidified state, it was seen that the increase of tensile properties resulting from chain extender rose up to 0.6 wt% before it reduced at the chain extender loading of 0.9 wt%.

คำสำคัญ : สมบัติการไหล สารยืดต่อสายโซโม่เลกุล พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิล

Keywords : Rheological properties, Chain extender, Recycled Poly (ethylene terephthalate)

1. บทนำ

ในปัจจุบันความต้องการบริโภคน้ำดื่มบรรจุขวด มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้นทำให้ธุรกิจการผลิตน้ำดื่มบรรจุขวดมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น โดยทั่วไปอุตสาหกรรมการผลิตน้ำดื่มบรรจุขวดนิยมบรรจุน้ำในขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene Terephthalate:PET) เนื่องจากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต มีความใส มีสมบัติทางกลและมีการป้องกันการซึมผ่านของน้ำและอากาศได้ดี ประกอบกับมีน้ำหนักเบาและมีขั้นตอนการผลิตที่ไม่ซับซ้อน แต่เนื่องจากขวดน้ำดื่มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต เมื่อผ่านการใช้งานแล้วไม่สามารถนำกลับมาบรรจุเป็นขวดน้ำดื่มใหม่ได้ จึงส่งผลให้ขยะจากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ผ่านการใช้งานแล้วมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้น จากสาเหตุดังกล่าวจึงเกิดแนวคิดในการนำขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตกลับมาขึ้นรูปใหม่หรือรีไซเคิล แต่เนื่องจากปัญหาด้านการเชื่อมสภาพของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลในระหว่างการหลอมใหม่ ทำให้สายโซ่โมเลกุลขาดออกจากกัน ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลลดลง เป็นผลให้สมบัติการไหลและสมบัติทางกลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าลดลง [Incarnato et al., 2000, Assadi et al., 2004, Awaja et al., 2005, Dauer et al., 2008, Nait-Ali et al., 2011] การใช้งานของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลจึงไม่เป็นที่นิยมนัก จากงานวิจัยที่ผ่านมา ได้มีการปรับปรุงการเชื่อมสภาพของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลด้วยวิธีต่าง ๆ เช่น การหลอมใหม่ในสภาวะสุญญากาศ [Breyer et al., 1996] การเติมสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน [Awaja et al., 2005] การรีไซเคิลด้วยกระบวนการทางเคมี [Karayannidis et al., 2007, Abdelaal et al., 2008] ซึ่งวิธีดังกล่าวเป็นวิธีที่มีความยุ่งยากและมีค่าใช้จ่ายสูง [Awaja et al., 2005] ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่สามารถผสมในพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตในขณะนำกลับมาหลอมใหม่โดยใช้กระบวนการผลิตทั่วไป โดยสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลทำให้เกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุลที่

ขาดออกจากกัน เนื่องจากการเชื่อมสภาพทางความร้อน ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางกลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าเพิ่มสูงขึ้น [Incarnato et al., 2000, Assadi et al., 2004, Villalobos et al., 2006] แต่งานวิจัยส่วนใหญ่ที่ศึกษาอิทธิพลของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่มีผลต่อสมบัติการไหลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลนั้นมุ่งเน้นศึกษาเฉพาะสมบัติการไหลแบบเฉือน (Shear flow) [Incarnato et al., 2000, Villalobos et al., 2006, Daver et al., 2008, Coltelli et al., 2009] ซึ่งในความเป็นจริงนั้นการไหลของพอลิเมอร์มีทั้งการไหลแบบเฉือนและการไหลแบบยืดดึง (elongational flow) ซึ่งในบางกระบวนการผลิตการไหลแบบยืดดึงมีความสำคัญมากกว่าการไหลแบบเฉือน โดยเฉพาะอย่างยิ่งกระบวนการผลิตที่พอลิเมอร์มีการเสียรูปแบบยืดดึง เช่น กระบวนการเป่าฟิล์ม (Blown film) กระบวนการปั่นขึ้นรูป (Melt spinning) กระบวนการเทอร์โมฟอร์มมิง (Thermoforming) เป็นต้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล ที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติการไหลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิล โดยศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่มีผลต่อสมบัติการไหลทั้งการไหลแบบเฉือนและการไหลแบบยืดดึง นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้ศึกษาและเปรียบเทียบอิทธิพลของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่มีผลต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงทั้งในสภาวะหลอมเหลวและในสภาวะภายหลังการเย็นตัวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลที่ผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลอีกด้วย

2. วิธีการทดลอง

2.1 วัตถุดิบและสารเคมี

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเกรด RAMAPET N1 ซึ่งเป็นเกรดสำหรับผลิตขวด จากบริษัท อินโดรามา เวนเจอร์ส จำกัด (มหาชน) โดยเม็ดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจะผ่านการอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 15 ชั่วโมง [Raffa et al., 2012] เพื่อกำจัดความชื้นก่อนนำไปเตรียมเป็นพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตรีไซเคิลและผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลต่อไป

สารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล (Chain extender) ที่ใช้ในงานวิจัยคือ Acrylic Epoxy Resin เกรด Joncryl® ADR-4380 เนื่องจากสามารถทำให้เกิดการยึดต่อแบบสายโซ่ตรง (linear extension) ได้มาก และมีความหนืดต่ำ จึงทำให้ง่ายต่อการผสม [Sherman] โดยสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่ใช้มีลักษณะเป็นของเหลวใส น้ำหนักโมเลกุล 3,300 กรัมต่อโมล มีความหนืด 0.2 Pa.s ที่ 25 องศาเซลเซียส ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท BASF (ประเทศไทย) จำกัด

2.2 การเตรียมพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตรีไซเคิล

พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตรีไซเคิลที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เตรียมโดยนำพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตบริสุทธิ์มาผ่านกระบวนการอัดรีดโดยใช้เครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยวของ บริษัท เอ็นแมช จำกัด โดยสกรูมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มม. และมีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู (L/D) เท่ากับ 23 ซึ่งขั้นตอนการเตรียมพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตรีไซเคิล เริ่มจากนำพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตบริสุทธิ์มาอัดรีดผ่านเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยว โดยใช้อุณหภูมิเครื่องอัดรีดจากกรวยเติมสารถึงหัวขึ้นรูป เท่ากับ 270, 275, 275 และ 280 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และใช้ความเร็วรอบของการหมุนสกรูที่ 30 รอบต่อนาที และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ถูกอัดรีดผ่านหัวขึ้นรูปกลม ถูกทำให้เย็นตัวในน้ำที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการตัดเม็ดโดยใช้เครื่องตัดเม็ด เพื่อให้ได้เม็ดพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตรีไซเคิล และอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง [Raffa et al., 2012] ก่อนนำไปผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลต่อไป

2.3 การผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล

ผสมพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตรีไซเคิลและสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล ด้วยเครื่องปั่นความเร็วสูง ของ บริษัท LabTech Engineering, LMXS) เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำไปอัดรีดด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยว โดยใช้อุณหภูมิในการอัดรีดจากกรวยเติมสารถึงหัวขึ้นรูป เท่ากับ 270, 275, 275 และ 280 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และใช้ความเร็วรอบของ

การหมุนสกรูที่ 30 รอบต่อนาที เมื่อวัตถุดิบหลอมและถูกอัดรีดผ่านหัวขึ้นรูปกลม และทำให้เย็นตัวในน้ำ จากนั้นตัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องตัด และนำพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบสมบัติอื่นๆ ต่อไป

2.4 การทดสอบ

2.4.1 การวิเคราะห์หาปริมาณเจล

การวิเคราะห์หาปริมาณเจลในงานวิจัยนี้ ทำโดยละลายชิ้นงานพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตรีไซเคิล ที่ผ่านการเติมสารยึดต่อสายโซ่ที่ปริมาณต่างๆ ในสารละลาย กรดไตรฟลูโอโรแอซิดิก ที่อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นกรองส่วนที่ไม่ละลายออกจากสารละลายและอบให้แห้งจนน้ำหนักคงที่ จากนั้นชั่งน้ำหนักหาอัตราส่วนของชิ้นงานที่ไม่ละลายเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้น

2.4.2 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล

การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตรีไซเคิลที่เติมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล โดยในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค Gas Permeation Chromatography (GPC) ของบริษัท Wyatt Technologies (สหรัฐอเมริกา) ต่อเข้ากับ Multi-angle light scattering (MALLS) และ Refractive Index (RI) detector โดยชิ้นงานทดสอบถูกละลายใน 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-isopropanol ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนฉีดสารละลายเข้าสู่คอลัมน์ด้วยความเร็ว 1 มิลลิลิตร/นาที

2.4.3 การทดสอบสมบัติการไหลแบบเฉือน

การทดสอบสมบัติการไหลแบบเฉือน ด้วยเครื่อง Advance Rheometric Expansion System (ARES) ของบริษัท TA Instruments จำกัด โดยใช้แผ่นคู่ขนาน (Parallel plate) ที่ความเครียดร้อยละ 5 และใช้ความถี่ในการทดสอบตั้งแต่ 0.01 – 100 s⁻¹ ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยเตรียมชิ้นงานทดสอบเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตรหนา 1 มิลลิเมตร ซึ่งเตรียมได้จากการอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ภายใต้แรงดัน 150 MPa เป็นระยะเวลา 10 นาที

2.4.4 การทดสอบสมบัติการไหลแบบยืดดึง

2.4.4.1 การทดสอบความทนต่อแรงดึงในสภาวะหลอมเหลว

งานวิจัยนี้ทดสอบความทนต่อแรงดึงในสภาวะหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตรีไซเคิลที่เติมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่ปริมาณต่างๆ โดยอัดรีดผ่านหัวขึ้นรูปกลม ด้วยเครื่อง CEAST Rheologic 5000 capillary ซึ่งกระบอกหลอมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร ยาว 300 มิลลิเมตร และหัวขึ้นรูปกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 มิลลิเมตร ยาว 10 มิลลิเมตร โดยใช้ความเร็วในการอัดรีด (piston speed) เท่ากับ 1×10^{-3} เมตร/นาที่ ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เมื่อพอลิเมอร์ไหลออกจากหัวขึ้นรูปจะถูกดึงด้วยลูกกลิ้งด้วยความเร็ว 12×10^{-3} เมตร/นาที่ จนกระทั่งเส้นพอลิเมอร์หลอมเหลวขาด ขณะเดียวกันมีอุปกรณ์วัดแรงดึง (load cell) เพื่อวัดแรงที่ใช้ในการดึงยึดพอลิเมอร์หลอมเหลว โดยระยะระหว่างลูกกลิ้งกับหัวขึ้นรูปเท่ากับ 90 มิลลิเมตร

2.4.4.2 การหาความหนืดยืดดึงปรากฏ (Apparent elongational viscosity)

งานวิจัยนี้คำนวณหาความหนืดยืดดึงปรากฏ ($\eta_{el,app}$) ของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตรีไซเคิลที่เติมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่ปริมาณต่างๆ ตามสมการที่ 1 [Sitticharoen et al., 2012]

$$\eta_{el,app} = \frac{F \cdot L}{Q \cdot \epsilon_E} \quad (1)$$

โดย F คือ แรงดึงใช้ในการดึงพอลิเมอร์หลอมเหลวซึ่งได้จากผลการทดสอบความทนต่อแรงดึงในสภาวะหลอมเหลว, L คือ ระยะระหว่างหัวขึ้นรูปถึงลูกกลิ้งที่ใช้ในการดึง, Q คือ อัตราการไหลเชิงปริมาตร และ ϵ_E คือ ความเครียดยืดดึงซึ่งหาได้จาก $\ln\left(\frac{V_s}{V_0}\right)$ โดย V_s คือ ความเร็วลูกกลิ้งที่ใช้ยึดดึง และ V_0 คือ ความเร็วของพอลิเมอร์ที่ทางออกหัวขึ้นรูป

2.4.6 การทดสอบความทนต่อแรงดึงภายหลังการเย็นตัว

การทดสอบความทนต่อแรงดึงภายหลังการเย็นตัวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตรีไซเคิลที่ปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลต่างๆ ทดสอบโดยใช้เครื่อง

Universal testing machine รุ่น 5566 ของบริษัท อินสตรอน (ประเทศไทย) จำกัด โดยทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D638-08 และใช้อัตราการดึงยึดที่ 10 มิลลิเมตร/นาที่

2.4.7 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

สมบัติทางความร้อนทดสอบด้วยเทคนิค Differential scanning calorimeter (DSC) โดยใช้เครื่อง DSC-200 F3, NETZCH, (ประเทศเยอรมนี) โดยตัดชิ้นงานให้มีน้ำหนัก 6.3 ± 5 มิลลิกรัม บรรจุในภาชนะสุญญากาศ และให้ความร้อนแก่ชิ้นงานทดสอบตั้งแต่ 30 – 350 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราในการให้ความร้อน (Heating rate) 10 องศาเซลเซียส/นาที่ ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

3.1 การวิเคราะห์ปริมาณเจลและน้ำหนักโมเลกุล

ตารางที่ 1 แสดงผลน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณเจลของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตบริสุทธิ์และพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตรีไซเคิลที่ปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลแตกต่างกัน พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตรีไซเคิล (RPET) มีค่าลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตบริสุทธิ์ (VPET) ซึ่งเป็นผลมาจากการเสื่อมสภาพของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต ทำให้เกิดการขาดออกของสายโซ่โมเลกุล เป็นผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง เมื่อพิจารณาอิทธิพลของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุล พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลทำให้เกิดการเชื่อมต่อของสายโซ่โมเลกุลเป็นผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตรีไซเคิลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเชื่อมต่อสายของโซ่โมเลกุลอาจเกิดการเชื่อมต่อทั้งในสายโซ่หลัก การเชื่อมต่อให้เกิดความเป็นกิ่งก้าน [Villalobos et al., 2006] และการเชื่อมต่อแบบโครงร่างตาข่าย (crosslinking

network) จึงเป็นผลให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 1 อธิพจน์ของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณเจล

Sample	M_w (kg/mol)	M_n (kg/mol)	MWD	%Gel content
VPET	65.9	38.6	1.7	0
RPET	35.3	18.3	1.9	0
RPET+ 0.3% C.E.	41.4	19.7	2.1	10.2
RPET+ 0.6% C.E.	49.2	22.4	2.2	27.8
RPET+ 0.9% C.E.	51.2	23.1	2.2	32.5

เมื่อพิจารณาผลปริมาณเจล พบว่าพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตบริสุทธิ์ และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิล ไม่พบการเกิดเจลหรือการเกิดโครงสร้างแบบโครงร่างตาข่าย เนื่องจากการเชื่อมสภาพของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตเป็นการเชื่อมสภาพโดยการขาดออกของสายโซ่โมเลกุลมากกว่าการเชื่อมสภาพแบบเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุล แต่สามารถพบการเกิดเจลในกรณีของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลที่เติมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล โดยปริมาณเจลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลนอกจากทำให้เกิดการเชื่อมต่อในสายโซ่หลักและเกิดความเป็นกิ่งก้านสาขาแล้ว ยังทำให้เกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุลเป็นร่างตาข่ายอีกด้วย

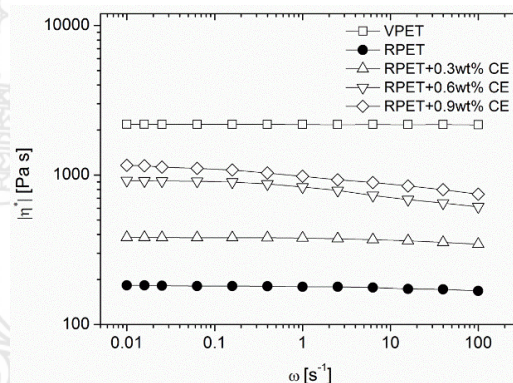
3.2 สมบัติการไหล

3.2.1 สมบัติการไหลแบบเฉือน

รูปที่ 1 แสดงสมบัติการไหลแบบเฉือนของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตบริสุทธิ์ และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลที่ผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลปริมาณต่างๆ พบว่าพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตบริสุทธิ์และพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลแสดงพฤติกรรมการไหลแบบนิวตันเนียน (Newtonian) กล่าวคือความหนืดไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น (ความถี่เชิงมุม) เพิ่มขึ้น โดยความหนืดของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีน

เทเรพทาเลตบริสุทธิ์ เนื่องจากการเชื่อมสภาพของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลทำให้สายโซ่โมเลกุลสั้นลง เป็นผลให้เกิดการไหลได้ง่ายขึ้น ทำให้ความหนืดมีค่าลดลง

เมื่อพิจารณาอธิพจน์ของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล พบว่าความหนืดของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลที่ผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้น โดยความหนืดจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่เพิ่มขึ้น โดยความหนืดจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลที่เพิ่มขึ้น ทำให้การไหลเป็นไปได้ยากขึ้น นอกจากนี้พบว่าพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลที่ผสมสารยึดต่อสายโซ่



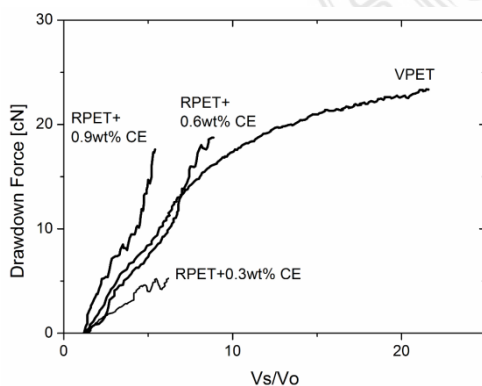
รูปที่ 1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือนและความถี่เชิงมุม

โมเลกุลที่ร้อยละ 0.6 และ 0.9 โดยน้ำหนัก มีพฤติกรรมแบบ shear thinning กล่าวคือความหนืดมีค่าลดลง เมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากความเป็นกิ่งก้านของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิล เมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น [Villalobos et al., 2006].

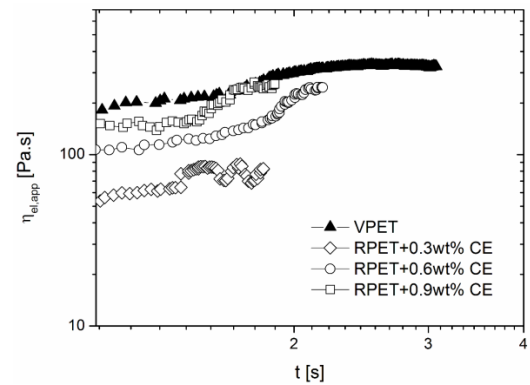
3.2.2 สมบัติการไหลแบบยืดดึง

ผลการทดสอบความทนต่อแรงดึงในสภาวะหลอมเหลวแสดงดังรูปที่ 2. พบว่าพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลไม่สามารถวัดแรงในการยืดดึงได้เนื่องจากพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลเกิดการเชื่อมสภาพทำให้สายโซ่มีขนาดสั้นลง จนความแข็งแรงหลอมเหลวมีค่าต่ำมากจนไม่สามารถทดสอบได้ แต่สามารถทดสอบความทนต่อแรงดึงในสภาวะ

หลอมเหลวในกรณีของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิลที่ผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลได้ เนื่องจากเกิดการเชื่อมต่อของสายโซ่โมเลกุลทำให้สายโซ่โมเลกุลมีความยาวเพิ่มขึ้น จนสามารถเกิดการเกาะเกี่ยว (entanglement) กันได้มากขึ้น โดยแรงที่ใช้ในการยัดดึงสูงสุด (maximum drawdown force) และอัตราการยัดดึง (draw ratio, V_d/V_0) ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิลหลอมเหลว มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น จนกระทั่งที่ปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเท่ากับร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนัก จากนั้นที่ปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลร้อยละ 0.9 โดยน้ำหนัก แรงที่ใช้ในการยัดดึงพอลิเมอร์หลอมเหลว และอัตราการยัดดึงมีค่าลดลง เนื่องจากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิลที่ปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลร้อยละ 0.9 โดยน้ำหนัก นอกจากจะมีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นแล้ว ยังมีปริมาณเจลหรือปริมาณโครงร่างตาข่ายเพิ่มขึ้น (ตารางที่ 1) ซึ่งโครงร่างตาข่ายนี้มีความสามารถในการเกาะเกี่ยวได้น้อย ทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการคลายตัว (disentanglement) ได้ง่ายขึ้น เป็นผลให้แรงที่ใช้ในการยัดดึงและอัตราการยัดดึงของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิลที่ปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลร้อยละ 0.9 โดยน้ำหนักมีค่าลดลง อย่างไรก็ตามแรงที่ใช้ในการยัดดึงและอัตราการยัดดึงของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิลที่ผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลยังคงมีค่าต่ำกว่าพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตบริสุทธิ์



รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงและอัตราการยัดดึง



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดยัดดึงและเวลาในการยัดดึง

รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดยัดดึงของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิล และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิลที่ผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 1 พบว่าความหนืดยัดดึงของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิลที่ผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลที่ยาวขึ้นทำให้สามารถเกิดการเกาะเกี่ยวกันได้ดี สายโซ่พอลิเมอร์จึงต้องใช้ระยะเวลาในการคลายตัวมากขึ้น ส่งผลให้ความหนืดยัดดึงมีค่าเพิ่มขึ้น

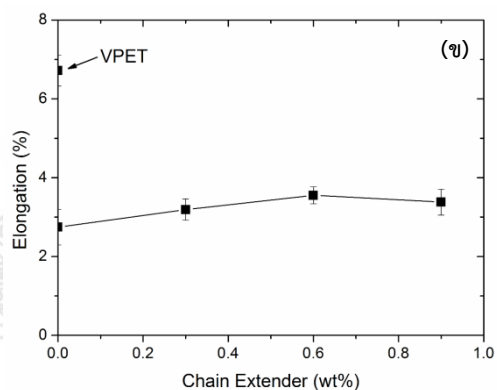
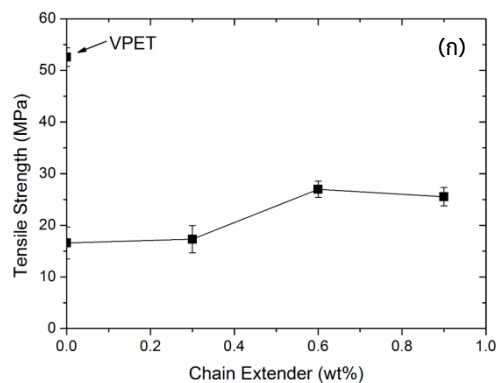
3.3 การทดสอบความทนต่อแรงดึงภายหลังการเย็นตัว

รูปที่ 4 แสดงผลความทนต่อแรงดึง (tensile strength) และการยืดตัวที่จุดขาด (elongation at break) ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิล และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิลที่ผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่ปริมาณต่างๆ พบว่าความทนต่อแรงดึงและการยืดตัวที่จุดขาดของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตริไซเคิลมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตบริสุทธิ์ แต่ความทนต่อแรงดึงและการยืดตัวที่จุดขาดของพอลิเอทิลีนเทเรฟ

ทาเลตริไซเคิลมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าการยึดต่อสายโซ่โมเลกุลสามารถปรับปรุงสมบัติทางกลของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลได้ แต่การเพิ่มขึ้นของค่าความทนต่อแรงดึงและการยึดตัวที่จุดขาดจะเพิ่มขึ้นจนถึงปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่ร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนัก จากนั้นค่าความทนต่อแรงดึงและการยึดตัวที่จุดขาดมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่ร้อยละ 0.9 โดยน้ำหนัก

3.4 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลที่ผสมสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่ปริมาณต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตบริสุทธิ์ เนื่องจากการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลทำ



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางกลและปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล (ก) ความทนต่อแรงดึง (ข) ร้อยละการยึดตัว

Sample	T_g (°C)	T_m (°C)	χ_c
VPET	81	246	32
RPET	79	243	38
RPET+0.3wt%CE	79	243	36
RPET+0.6wt%CE	80	242	33
RPET+0.9wt%CE	81	241	31

ให้สายโซ่โมเลกุลมีขนาดสั้นลง เป็นผลให้สายโซ่โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น เมื่อพิจารณาผลของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น เนื่องจากสายโซ่ถูกเชื่อมต่อกัน ส่งผลให้การขยับของสายโซ่เป็นไปได้ยากขึ้น เมื่อพิจารณาอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) พบว่าอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตบริสุทธิ์ เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลที่สั้นลงเป็นผลให้พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลสามารถหลอมได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้จากงานวิจัยของ Badia และคณะ [Badia et al., 2009] พบว่าการลดลงของอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตริไซเคิลเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตบริสุทธิ์

ตารางที่ 2 สมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลที่ปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลต่างๆ

เนื่องจากการเสื่อมสภาพของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลทำให้ขนาดผลึกเล็กลง เมื่อพิจารณาผลของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล พบว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าลดลงเมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาผลของปริมาณผลึก พบว่าปริมาณผลึก (χ_c) ของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตบริสุทธิ์ ซึ่งเป็นผลมาจากการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลทำให้สายโซ่โมเลกุลมีขนาดสั้นลง จึงสามารถเกิดผลึกได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้จากงานวิจัยของ Torress และคณะ [Torres et al., 2000] พบว่า สิ่งแปลกปลอมที่ปนเปื้อนในระหว่างกระบวนการรีไซเคิล อาจทำหน้าที่เป็น nucleating agent ซึ่งทำให้พอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลสามารถเกิดผลึกได้มากขึ้น แต่ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าลดลงเมื่อสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลมีปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งการลดลงของอุณหภูมิหลอมเหลวและปริมาณผลึกเป็นผลมาจากการยึดต่อสายโซ่โมเลกุล ทำให้น้ำหนักโมเลกุล ความเป็นกิ่งก้านสาขาและโครงสร้างแบบร่างแหมีมากขึ้น เป็นผลให้การเกิดผลึกของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลนั้นเกิดได้ยากขึ้น และจากผลการทดสอบความทนต่อแรงดึงภายหลังการเย็นตัว พบว่าความทนต่อแรงดึงที่ปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลที่ร้อยละ 0.9 โดยน้ำหนัก มีการลดลงเล็กน้อยนั้น เป็นผลมาจากปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าลดลง เมื่อสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลมีปริมาณเพิ่มขึ้น นอกจากนี้พบว่าสมบัติความทนต่อแรงดึงในสภาวะหลอมเหลวและในสภาวะภายหลังการเย็นตัวมีความสอดคล้องกัน กล่าวคือสมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตบริสุทธิ์

และสมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล

4. สรุป

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล ที่มีผลต่อโครงสร้าง สมบัติการไหลแบบเฉือน และการไหลแบบยึดดึงของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิล พบว่าน้ำหนักโมเลกุล การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ความหนืดเฉือนและความหนืดยึดดึงของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตบริสุทธิ์ เนื่องจากการเสื่อมสภาพทางความร้อน เมื่อพิจารณาอิทธิพลของสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล พบว่าปริมาณเจล น้ำหนักโมเลกุล การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลส่งผลให้ความหนืดเฉือนและความหนืดยึดดึงของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้พบว่าความทนต่อแรงดึงในสภาวะหลอมเหลวของพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลตรีไซเคิลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้นจนถึงที่ร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนัก จากนั้นความทนต่อแรงดึงในสภาวะหลอมเหลวมีค่าลดลงเล็กน้อยที่ปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลร้อยละ 0.9 โดยน้ำหนัก เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของโครงสร้างแบบร่างแหซึ่งมีความสามารถในการเกี่ยวพันได้น้อย โดยความทนต่อแรงดึงในสภาวะหลอมเหลวมีความสอดคล้องกับความทนต่อแรงดึงในสภาวะภายหลังการเย็นตัว แต่การลดลงของความทนต่อแรงดึงในสภาวะภายหลังการเย็นตัวที่ปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุลร้อยละ 0.9 โดยน้ำหนัก เป็นผลมาจากปริมาณผลึกที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารยึดต่อสายโซ่โมเลกุล

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ ผศ.ดร.สมเจตน์ พชรพันธ์
ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้การเอื้อเฟื้ออุปกรณ
ในการดำเนินงานวิจัยนี้

6.เอกสารอ้างอิง

- Abdelaal, M.Y., Sobani T.R. and Makki, M.S. 2008. **Chemical degradation of Poly(ethylene terephthalate)**. International Journal of Polymeric Materials. 57(1): 73-80.
- Assadi, R., Colin, X. and Verdu, J. 2004. **Irreversible structure changes during PET recycling by extrusion**. Polymer. 45(13): 4403-4412.
- Awaja, F. and Pavel, D. 2005. **Recycling of PET**. European Polymer Journal. 41(7): 1453-1477.
- Badia, J.D., Vilaplana F., Karlsson S. and Ribes-Greus A. 2009. **Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled Poly(ethylene terephthalate)**. Polymer Testing. 28(2): 169-175.
- Breyer, K., Regel, K. and Michaeli, W. 1996. **Reprocessing of post-consumer PET by reactive extrusion**. Polymer Recycling. 2(4): 251-255.
- Coltelli, M.B., Savi S., Aglietto M. and Ciardelli, F. 2009. **A Chemical View onto Post-consumer Poly(ethylene terephthalate) valorization through reactive blending with functionalized polyolefins**. Polymer Science Series A, 51(11): 1249-1261.
- Dauer, F., Gupta, R. and Kosior, E. 2008. **Rheological characterisation of recycled Poly(ethylene terephthalate) modified by reactive extrusion**. Journal of Materials Processing Technology. 204(1-3): 397-402.
- Incarinato, L., Scarfalo, L., Maio, L. and Acierno, D. 2000. **Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion**. Polymer. 41(18): 6825-6831.
- Karayannidis, G.P. 2007. **Chemical recycling of Poly(ethylene terephthalate)**. Macromolecular Materials and Engineering. 292 (2): 128-146.
- Nait-Ali, L.K., Colin, X. and Bergeret A. 2011. **Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion**. Polymer Degradation and Stability. 96(2): 236-246.
- Raffa, P., Coltelli, S., Stefania, S., Bianchi, S. and Castelvetro, V. 2012. **Chain Extension and Branching of Poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study**. Reactive & Functional Polymers. 72(1): 50-60.
- Sherman LM. 2010. **Materials additive & blend take PLA upscale**. สืบค้นเมื่อ 25 กันยายน 2556 จาก

<http://www.ptonline.com/articles/materials-additives-blends-take-pla-upscale>

Sitticharoen, W., Harnnarongchai, W., Intawong N-T and Sombatsompop, N. 2012. **Melt strength, local velocity and elongational viscosity profiles of LDPE filament affected by die design and process conditions.** Journal of Applied Polymer Science. 124(5): 3751-3764.

Torres N., Robin J.J., Boutevin B. 2000. **Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled Poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding.** European Polymer Journal. 36(10): 2075-2080.

Villalobos, M., Awojulu, A., Greeley, G., Turco, G. and Deeter, G. 2006. **Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics.** Energy. 31(15): 3272-3234.

