

บทบาทของสารช่วยเพิ่มสมบัติทนแรงกระแทกต่อการสลายตัว ด้วยแสงและความร้อนของ PVC

The role of Impact Modifiers in the Photodegradation and Thermal stability of PVC

มาลินี ชัยสุภกิจสิน*

Malinee Chaisupakitsin*

นิกร โปณะทอง และ พรพงษ์ โสววัฒนกุล*

Nikorn Ponathong and Pornpong Sowawatanakul*

บทคัดย่อ

ศึกษาบทบาทของ ABS และ EVA ซึ่งเป็นสารช่วยเพิ่มสมบัติทนแรงกระแทกใน PVC โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเมื่อได้รับความร้อน และ ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดภายใต้แสงอัลตราไวโอเลตที่ 500, 1000, 1500, 2000 และ 2500 ชั่วโมง ทำการตรวจสอบปริมาณหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์และหมู่คาร์บอนิลที่เกิดขึ้นด้วย FTIR จากการทดลองพบว่า PVC+EVA มีระยะเวลาในการยับยั้งการเกิดหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ถึง 1000 ชั่วโมงจากนั้น ปริมาณหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จึงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ความทนทานต่อแรงกระแทกหลังฉายแสงอัลตราไวโอเลตของ PVC+EVA ลดลงน้อยกว่าใน PVC+ABS แต่ความคงทนต่อความร้อนและอุณหภูมิในการแอ่นตัวของ PVC+ABS สูงกว่า PVC+EVA

Abstract

The effects of the impact modifiers, ABS and EVA , on the mechanical properties of PVC blends were studied. Thermal stability after heat treatment and UV light exposure at 500, 1000, 1500, 2000 and 2500 h.were investigated. The hydroperoxides and carbonyl groups producing from photooxidation were detected by FTIR. The results showed that PVC+EVA yielded inhibition periods for hydroperoxides formation until 1000 h. and increased sharply at the end of inhibition periods. Moreover, Impact strength after UV irradiation of PVC+EVA decreased less than that of PVC+ABS. However, thermal stability and deflection temperature under load of PVC+ ABS were higher than under that of PVC+EVA.

* ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง
กรุงเทพ 10520

1. คำนำ

การใช้พลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์(PVC) มีมากเป็นอันดับสองของโลกรองจากพอลิเอทิลีนและการใช้งานส่วนใหญ่เป็นการใช้งานภายนอกอาคาร เช่น อุปกรณ์และส่วนประกอบรถยนต์ ส่วนประกอบของอาคารบ้านเรือน เช่น ประตู ขอบหน้าต่าง การนำพอลิไวนิลคลอไรด์มาใช้อาจต้องเติมสารเติมแต่งต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารช่วยเพิ่มสมบัติทนต่อแรงกระแทก เพื่อให้พอลิเมอร์มีสมบัติการทนแรงกระแทกได้ดีขึ้น [1]

นอกจากนี้การใช้งานมีโอกาสสัมผัสกับแสงอัลตราไวโอเลตจากแสงอาทิตย์ และบ่อยครั้งที่ได้รับแรงกระแทกจากภายนอกแล้วทำให้เกิดการเสียหายแก่วัสดุ ดังนั้นในการวิจัยนี้ได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสารที่ช่วยเพิ่มสมบัติการทนต่อแรงกระแทกในพอลิไวนิลคลอไรด์ กับอัตราการสลายตัวเนื่องจากแสงอัลตราไวโอเลต สารช่วยเพิ่มสมบัติการทนแรงกระแทกที่ทำการศึกษา ได้แก่ อะคริโลไนไตรด์-บิวทาไดเ็น-สไตรีน (Acrylonitrile-butadiene-styrene; ABS) และ เอทิลีน ไวนิลแอซีเตด (Ethylene vinyl acetate copolymer; EVA) โดยศึกษาถึง

สมบัติเชิงกลหลังจากผ่านการฉายแสงอัลตราไวโอเลตในระยะเวลาต่าง ๆ

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี

● พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) ของบริษัท ไวนิลไทย จำกัด

● อะคริโลไนไตรด์-บิวทาไดเ็น-สไตรีน (ABS)

● เอทิลีน-ไวนิลแอซีเตด (EVA) ซึ่งมีปริมาณไวนิลแอซีเตด 15% ของบริษัท NIPPON

UNICAR จำกัด

● สารคงรูป (stabilizer) ใช้ Pd-Cd-Zn สูตร BPR52 ของบริษัท สยามสเคมิโลเซอร์ จำกัด

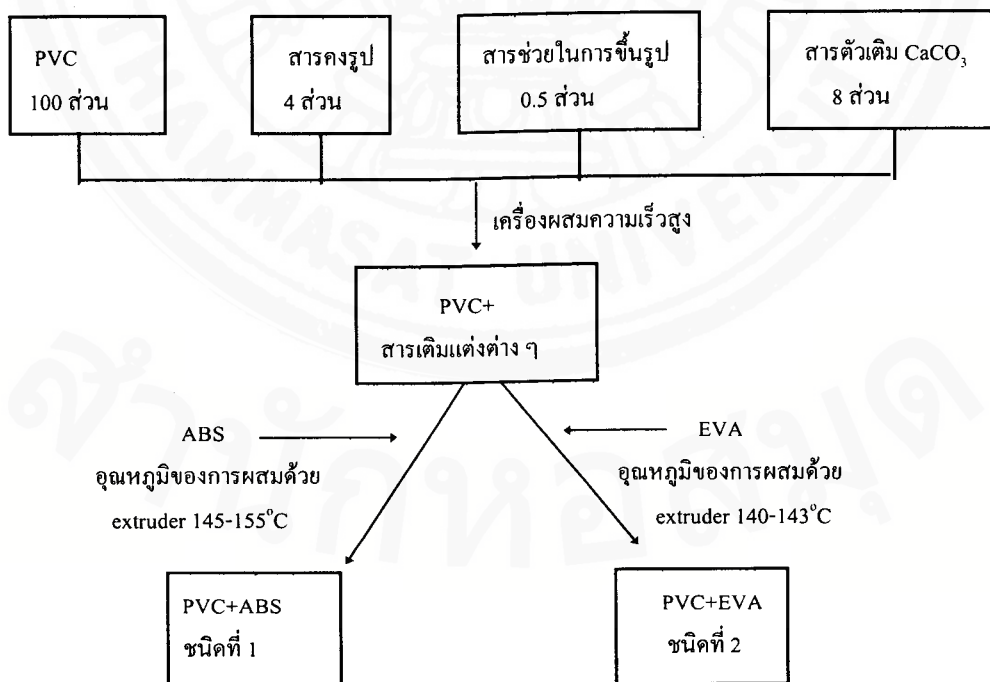
● สารช่วยในการขึ้นรูป (processing aid) ใช้ DYNAMAR FX-5920 ของบริษัท 3M

DECATUR USA จำกัด

● สารตัวเติม (filler) ใช้ CaCO_3

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 ขั้นตอนการทดลอง



2.2.2 ขั้นตอนการขึ้นรูป

-การขึ้นรูปชิ้นงานโดยการฉีด

นำพอลิเมอร์ทั้งชนิดที่ 1 และชนิดที่ 2 มาฉีดขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 170°C ความดัน 30kg/cm^3 เพื่อให้ได้ชิ้นตัวอย่างสำหรับการทดสอบ

- ทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก โดยขนาดชิ้นงานจะเป็นชนิดมีรอยบาก (notch sample) ซึ่งเป็นไปตามที่มาตรฐาน ASTM D 256

- ทดสอบหาจุดแอ่นตัวหรือ Deflection temperature under load โดยชิ้นงานที่ได้มี

ลักษณะเป็นรูปคัมเบลซึ่งมีขนาดเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D 648

- การเตรียมแผ่นฟิล์มโดยการอัดร้อน

นำพอลิเมอร์มาทำการเตรียมแผ่นฟิล์มโดยเทคนิคการอัดร้อน ซึ่งการทดลองจะใช้แผ่นเหล็กเรียบขนาด 6×6 นิ้วจำนวน 2 แผ่นประกบโดยใช้ความดันที่ 80kg/cm^3 โดยมีสภาวะเป็นดังนี้ ใช้อุณหภูมิ 190°C โดยหลอมเป็นเวลา 1 นาที ทำการกดอัดเป็นเวลา 5 นาที และทำการหล่อเย็นเป็นเวลา 2 นาที

2.3 วิธีการทดลอง

นำชิ้นงานที่ผ่านการฉีดขึ้นรูปและชิ้นงานที่ผ่านการเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มโดยการอัดร้อนวางในตู้มีหลอดไฟในช่วงความยาวคลื่นแสงอัลตราไวโอเลต โดยจะนำชิ้นงานออกมาทำการทดสอบ

สมบัติต่าง ๆ เมื่อเวลาครบทุก ๆ 0, 500, 1000, 1500, 2000 และ 2500 ชั่วโมง

2.4 การทดสอบ

2.4.1 การทดสอบความคงทนต่อความร้อน

นำชิ้นงานรูปคัมเบลจำนวน 8 ชิ้นงาน ใส่ในตู้อบ โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 170°C และนำชิ้นงานออกจากตู้อบทุก ๆ เวลา 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180 และ 210 นาที แล้วทำการเปรียบเทียบสีและลักษณะชิ้นงานที่เกิดขึ้น

2.4.2 การทดสอบหาอุณหภูมิในการแอ่นตัวของพอลิเมอร์

นำชิ้นงานรูปคัมเบลที่ได้จากการฉีดขึ้นรูปมาวางในอ่างน้ำมัน และมีน้ำหนักกดบนชิ้นงาน ทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเรื่อย ๆ ในอัตราที่คงที่เพื่อให้ชิ้นงานเกิดแรงเค้น 4.6kg/cm^2 จนกระทั่งชิ้นงานเริ่มเกิดการแอ่นตัว 0.254 มิลลิเมตร บันทึกค่าอุณหภูมิที่ให้ชิ้นงานแอ่นตัว

2.4.3 ทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก

นำชิ้นงานที่เตรียมได้จากการฉีดเป็นรอยบาก (notch) จำนวน 5 ชิ้นมาทำการทดสอบ แรงกระแทกด้วยค้อนน้ำหนัก

2.4.4 ตรวจสอบหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์และหมู่คาร์บอนิล

นำแผ่นฟิล์มตัวอย่างออกจากตู้ฉายแสงอัลตราไวโอเลตตามเวลาที่กำหนดครั้งละ 2 ชิ้นงานตัวอย่าง นำมาตรวจหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์และหมู่คาร์บอนิลที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยด้วยเทคนิค FTIR

3. ผลการทดลอง

3.1 ความคงทนต่อความร้อน

จากรูปที่ 1 และรูปที่ 2 จะพบว่าชิ้นงานเกิดการเปลี่ยนแปลงสีขึ้นโดยชิ้นงานก่อนทำการทดสอบมีสีขาวขุ่น นำไปใส่ตู้อบที่ควบคุมอุณหภูมิ 170°C แล้วนำชิ้นงานออกมาตามเวลาที่กำหนด สีจะเปลี่ยนจากสีขาวขุ่นและมีการเปลี่ยนแปลงสีอย่างต่อเนื่องจนถึงสีน้ำตาลเข้ม เมื่อทำการเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงสีระหว่าง PVC+ABS และ PVC+EVA ณ เวลาเดียวกัน พบว่า PVC+ABS จะมีความเข้มของสีน้อยกว่า PVC+EVA และเมื่อพิจารณาลักษณะการหดตัวเปลี่ยนแปลงรูปร่าง พบว่า PVC+ABS จะมีความสามารถในการคงรูปร่างที่ดีกว่า PVC+EVA [2]

3.2 อุณหภูมิที่ทำให้พอลิเมอร์เกิดการแอ่นตัว

อุณหภูมิที่ทำให้พอลิเมอร์เกิดการแอ่นตัว 0.254 mm. เมื่อมีน้ำหนักกดทับโดยทำให้ชิ้นงานเกิดแรงเค้น 4.6kg/cm^2 ผลการทดลองดังตารางที่ 1 พบว่า PVC ที่ผสม ABS สามารถทนอุณหภูมิได้สูงกว่า PVC ที่ผสม EVA เนื่องจากอุณหภูมิที่ทำให้ PVC+ABS แอ่นตัวสูงกว่าอุณหภูมิที่

ทำให้ PVC+EVA เกิดการแอ่นตัว ซึ่งหมายความว่า ณ อุณหภูมิเดียวกัน PVC+ABS สามารถรับน้ำหนักกดทับได้มากกว่า PVC+EVA ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากค่าอุณหภูมิ

การเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, Tg) ของ ABS สูงกว่า EVA จึงทำให้ PVC+ABS รับน้ำหนักกดทับได้มากกว่า PVC+EVA

ตารางที่ 1 แสดงอุณหภูมิที่ทำให้พอลิเมอร์ผสมเกิดการแอ่นตัว

	72.8	72.1	71.7	74.9	72.9
	71.2	71.4	71.1	71.1	71.2

* แต่ละครั้งของการทดสอบเปลี่ยนชิ้นตัวใหม่

3.3 ปริมาณหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์และหมู่คาร์บอนิลเมื่อเปรียบเทียบกับระยะเวลาที่ผ่าน

การฉายแสง

จาก FTIR รูป 3 แสดงการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นเมื่อตัวอย่างได้รับการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่เวลาต่าง ๆ ในกรณี PVC+EVA (รูป 3 a) พบว่าไม่ปรากฏพีคของหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จนกระทั่งเวลาผ่านไป 1000 ชั่วโมง แต่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่เวลา 1500 ชั่วโมง ใน แสดงว่า EVA ทำหน้าที่หน่วงเหนี่ยวอัตราการเกิดหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ใน PVC โดยอาจทำให้การกำจัด HCl ต้องใช้เวลาเกิด inhibition periods ทั้งนี้เพราะหมู่ไวนิลแอซิดใน EVA จัดเป็น หมู่ที่มีอิเล็กตรอนมากจะทำให้ปฏิกิริยาค้างคูดกับหมู่ที่มีอิเล็กตรอนน้อย เช่น คลอรีนอะตอมใน PVC [3] ทำให้ถูกขจัดออกยาก เกิดพันธะคู่หรือ polyenes ซ้ำ ส่งผลให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดช้าด้วย[4] แต่เมื่อหมู่แอซิดถูกใช้หมดไป ปริมาณหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะเกิด ขึ้นอย่างรวดเร็วนื่องจากพันธะคู่ของ polyene ไม่มีความเสถียรโดยเฉพาะเมื่อมีกรด HCl ที่ถูกขจัดออกมาอยู่ในระบบ

สำหรับ PVC+ABS (รูปที่ 3b) ไม่พบว่ามีการเกิด inhibition periods แต่หมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นตามเวลาที่ได้รับแสงอัลตราไวโอเล็ต กรณีนี้อาจเนื่องมาจากหมู่อะคริลไนไตรล์ ในABS จัดเป็นหมู่ที่มีอิเล็กตรอนน้อยเช่นเดียวกับคลอรีนอะตอม จึงไม่เกิดแรงดึงดูด

ระหว่างกัน และเมื่อ เวลาผ่านไปถึง 2500 ชั่วโมง ปริมาณหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในตัวอย่างไม่ทั้งสองลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4 เนื่องจากโซ่ PVC เกิดการแตกสลายอย่างมาก [5]

3.4 ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่ระยะเวลาฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

จากค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter) [6] ซึ่งแสดงดังนี้

Solubility parameter of PVC 9.48-9.7
(Cal/cm³)^{1/2}

Solubility parameter of ABS 8.5-
12.75 (Cal/cm³)^{1/2}

Solubility parameter of EVA 8.61-
8.65 (Cal/cm³)^{1/2}

แสดงว่าความสามารถในการรวมตัวของ PVC กับ ABS เกิดได้ดีกว่าความสามารถในการรวมตัวของ PVC กับ EVA เนื่องจากช่วงการละลายในตัวทำละลายชนิดเดียวกันของ PVC มีค่า ครอบคลุม PVC มากกว่า EVA นอกจากนี้ ABS ยังมีสมบัติเป็นอิลาสโตเมอร์มากกว่า EVA เนื่องจากมีบิวทาไดอีนอยู่ในโครงสร้าง จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PVC+ABS ก่อนการฉายแสง อัลตราไวโอเล็ตสามารถรับแรงกระแทกได้ดีกว่า PVC+EVA ดังรูปที่ 5 และพบว่าเมื่อเวลาการได้รับแสงอัลตราไวโอเล็ตเพิ่มขึ้น สมบัติความทนทานต่อแรงกระแทกของตัวอย่าง

ทั้งสองชนิดลดลง โดย PVC+ABS มีแนวโน้มลดลงเร็วกว่า PVC+EVA ทั้งนี้เนื่องจากบิวทาไดอีนใน ABS เกิดการสลายตัวด้วย

4. สรุปผลการทดลอง

ผลการวิจัยบทบาทของสารช่วยเพิ่มสมบัติทนแรงกระแทก ABS และ EVA เมื่อผสมใน PVC พบว่าก่อนการฉายแสงอัลตราไวโอเลต ABS ช่วยเพิ่มสมบัติทนแรงกระแทกให้กับ PVC ได้ ดีกว่า EVA และช่วยให้พอลิเมอร์มีความเสถียรทางความร้อนรวมทั้งอุณหภูมิในการแอ่นตัวสูงกว่า PVC+EVA แต่ PVC+ABS ทนต่อแสงอัลตราไวโอเลตน้อยกว่า PVC+EVA โดยพิจารณาจากปริมาณของหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นตั้งแต่เริ่มทำการฉายแสงอัลตราไวโอเลต และสมบัติการทนต่อแรงกระแทกลดลงเร็วกว่า PVC+EVA เมื่อได้รับการฉายแสงเป็นเวลานาน ๆ

ดังนั้นการใช้ ABS หรือ EVA ผสมใน PVC เพื่อเพิ่มสมบัติทนแรงกระแทกจึงต้อง พิจารณาถึงวัตถุประสงค์การใช้ผลิตภัณฑ์ว่าต้องการทนความร้อน หรือทนแสงอัลตราไวโอเลต เพื่อจะได้เลือกใช้สารให้เหมาะสม และเกิดประสิทธิภาพสูงสุดตามต้องการ

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] ชัยยันต์ เตะทะประเสริฐ, 2536. ทีพีซีนิเวศกรกฎาคม : 7.
- [2] Gachter, R. and Muller, H.1978. *grasation of Synthetic Polymers, Plastics Additive*. 2nd. ed., Hanser, Munich. pp. 99-104.
- [3] Odian, G.1991. *Inhibition and Retardation, Principles of Polymerization*. 3ed. John Wiley & Sons, Inc., New York. P. 259.
- [4] Brydson, J.A. 1989. *Vinyl Chloride Monomer, Plastic Materials*, 5th ed. Butterworths, London, pp. 306-308.
- [5] Ivan, B.1996. *Thermal Stability, Degradation and Stabilization Mechanisms of Poly(vinyl chloride), Polymer Durability*. ACS 249, Washington, DC. pp. 24-27.
- [6] Nass, L.I. and Heiberger, C.A. 1988. *Encyclopedia of PVC, Revised and Expanded. Volumes 1: Compound Design and Additives*. 2 ed., Marcell Dekker, Inc., New York. 304 p.