วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์เบื้องต้น

บทที่ 10 สารเติมแต่งพอลิเมอร์

(Polymer additives)

- การผสมสารเติมแต่ง (additive) ลงในพอลิเมอร์ เรียกว่า polymer compounding
- พอลิเมอร์ที่ผสมสารเติมแต่งแล้วเรียกว่า compound
- ปริมาณสารเติมแต่งมักกำหนดเป็น phr : part per hundred of resin

สมบัติทั่วไปของสารเติมแต่ง

- ทำหน้าที่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- ไม่เป็นพิษ
- ไม่เกิดการคายสี (bleeding) หรือเป็นฝ้า (blooming)
- ไม่ทำให้สมบัติของพอลิเมอร์เสียไป
- เสถียรภายใต้การขึ้นรูปและการใช้งาน
- ราคาถูก

- สารเติมแต่ง (additive): ของแข็ง ยาง ของเหลว และก๊าซ

ประเภทของสารเติมแต่งตามการใช้งาน

- สารดัดแปรสมบัติเชิงกล (Mechanical properties modifiers)
- สารดัดแปรสมบัติทางเคมี (Chemical properties modifiers)
- สารดัดแปรเพื่อความสวยงาม (Aesthetic properties modifiers)
- สารดัดแปรสมบัติที่พื้นผิว (Surface properties modifiers)
- สารดัดแปรสำหรับกระบวนการผลิต (Processing modifiers)

(ดูตาราง 4.1)

- พอลิเมอร์โดยทั่วไป มักมีการเติมสารเติมแต่งมากกว่า 1 ชนิด

ตาราง 4.1 แสดงประเภทของสารเติมแต่งสำหรับพอลิเมอร์

สารเติมแต่ง	หน้าที่
สารดัดแปรสมบัติเชิงกล	
Filler	ลดต้นทุน เพิ่มความแข็งแรง
Reinforcing fiber	เพิ่มความแข็งแรง แข็งตึง
Impact modifiers	เพิ่มความทนแรงกระแทก
Nucleating agents	เพิ่มปริมาณผลึกขนาดเล็ก
Plasticizers	เพิ่มความอ่อนตัวไม่เปราะ
สารดัดแปรสมบัติทางเคมี	
Antioxidant	ป้องกันการสลายตัวจากออกซิเจน
UV stabilizer	ป้องกันการสลายตัวจากแสงยูวี
Flame retardant	เพิ่มความทนไฟ
Biocides	ป้องกันการทำลายจากจุลินทรีย์และเห็ดรา
สารดัดแปรเพื่อความสวยงาม	
Colorants	ช่วยให้มีสีสันสวยงาม
Odorants	เพิ่มกลิ่นหอมหรือดับกลิ่นเหม็น
Nucleating agents	ช่วยให้แสงผ่านพอลิเมอร์ได้มากขึ้น
Biocides	ป้องกันการเกิดกลิ่นจากเชื้อรา

สารดัดแปรสมบัติที่พื้นผิว	
Anti-blocking agents	ป้องกันไม่ให้แผ่นฟิล์มหรือชีทติดกัน
Antistatic agents	ลดหรือจำกัดการสะสมของประจุไฟฟ้าสถิตที่พื้นผิว
Coupling agents	เพิ่มแรงยึดระหว่างพอลิเมอร์กับเส้นใยเสริมแรงหรือฟิลเลอร์
Release agents	ลดสัมประสิทธิ์การเสียดทานที่พื้นผิว
สารดัดแปรสำหรับกระบวนการผลิต	
Blowing agents	ทำให้เกิดแก๊สเพื่อใช้ในการผลิตโฟม
Crosslinking agent	ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง
Heat stabilizers	ป้องกันการสลายตัวจากความร้อน
Plasticizers	ลดความหนืดของพอลิเมอรีหลอมเหลว
Release agents	ป้องกันการติดกันกับเครื่องมือขึ้นรูป
Lubricants	ลดแรงเสียดทานระหว่างพอลิเมอร์หลอมเหลวกับเครื่องจักรและแม่แบบขณะขึ้นรูป
Processing aids	ช่วยให้การขึ้นรูปทำได้ง่ายขึ้น

1. ฟิลเลอร์ (Filler)

- เป็นของแข็ง
- เพื่อลดต้นทุน และปรับปรุงสมบัติเชิงกล เช่น ทนแรงกด ทนแรงกระแทก
- extender filler or inert filler เติมเพื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ ลดต้นทุน

เช่น $CaCO_3$ (หินปูนจากธรรมชาติ)

Talc or talcum

Kaolin or kaolinite

Wood powder

Kaolin

Talcum

Wood powder

ฟิลเลอร์ (Filler)

- Functional filler or active filler เติมเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกล เพิ่มความแข็งแรง ทนแรงดึง (reinforcing filler)

ตาราง 4.2 ชนิดของฟิลเลอร์ที่ใช้ในพอลิเมอร์

Inorganic filler	Organic filler
แคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate, $CaCO_3$)	ผงไม้ (wood flour)
เกาลิน (kaolin)	เยื่อไม้ (wood pulp)
อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (aluminium hydroxide)	แป้ง (starch)
ไมกา (mica)	
ทัลค์ (talc)	
ใยหิน (asbestos)	
ซิลิกา (silica)	
ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide)	
ผงโลหะ เช่น อลูมิเนียม (Al) สังกะสี (Zn) และทองแดง (Cu)	
ผงเขม่าดำ (carbon black)	

ผลของฟิลเลอร์ต่อสมบัติของพอลิเมอร์

ตาราง 4.3 ผลของฟิลเลอร์ที่มีต่อสมบัติของพอลิเมอร์

Extender filler	Functional filler
ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น	ความทนแรงดึงเพิ่มขึ้น
ความทนแรงอัดเพิ่มขึ้น	ความทนแรงอัดเพิ่มขึ้น
ความทนแรงดัดโค้งเพิ่มขึ้น	ความทนแรงดัดโค้งเพิ่มขึ้น
การหดตัวลดลง	ความทนแรงเฉือนเพิ่มขึ้น
ความแข็งเพิ่มขึ้น และคุณภาพพื้นผิวดีขึ้น	การหดตัวลดลง
	ความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้น (บางส่วน)

สมบัติของฟิลเลอร์

- สะอาด ไม่มีสิ่งเจือปน ไม่ชื้น ไม่เป็นพิษ
- เฉื่อยต่อปฏิกิริยา ไม่ละลาย มีเสถียรภาพทางความร้อน
- ไม่ดูดความชื้น หรือดูดความชื้นต่ำ
- กระจายตัวในพอลิเมอร์ได้ง่าย
- สมบัติและโครงสร้างไม่เปลี่ยนแปลงขณะขึ้นรูป

สมบัติของฟิลเลอร์

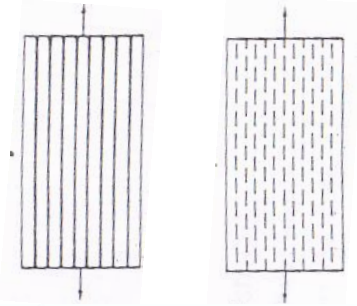
- ขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ
- ไม่เกิดการสึกหรอจากการขัดสีกับเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูป
- ไม่มีผลเสียต่อพื้นผิวผลิตภัณฑ์ ไม่ทำให้เกิดสี ยกเว้น ฟิลเลอร์ที่เติมเพื่อให้สี

ชนิดของฟิลเลอร์

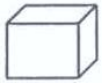
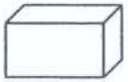
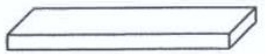
- ใช้ขนาดเฉลี่ย การกระจายขนาด (Average particle size and size distribution) และ รูปร่างของอนุภาค (particle shape) เป็นเกณฑ์ในการแบ่งเกรดฟิลเลอร์
- ขนาดของฟิลเลอร์ ไม่ควรเกิน 40 μm
- Functional filler ไม่ควรเกิน 5 μm
- ฟิลเลอร์ควรที่มีการกระจายขนาดอนุภาคที่แคบ (ขนาดเท่าๆ กัน)
- ฟิลเลอร์ธรรมชาติ ราคาถูก แต่ การกระจายขนาดอนุภาคกว้าง

ชนิดของฟิลเลอร์

- รูปร่างของอนุภาค มีผลมากต่อสมบัติของพลาสติก
- Aspect ratio = L/T
- Aspect ratio สูง (เส้นใย) ช่วยเพิ่มความแข็งแรงและทำให้ผลิตภัณฑ์มีสมบัติ anisotropic
- Aspect ratio = 1 (ทรงกลม) ทำให้ผลิตภัณฑ์มีสมบัติ isotropic



ตาราง 4.4 อนุภาคของฟิลเลอร์ที่มีรูปร่าง และค่า aspect ratio ที่ต่างๆกัน

รูปร่าง	ทรงกลม (sphere)	 ลูกบาศก์ (cubic)	 บลอค (block)	แผ่น หรือเกล็ด (flake)	 แท่ง หรือเส้นใย (needle or fiber)
ความยาว (L)	L=1	L~1	L=1.4-4	L=1	L=1
ความกว้าง (W)	W=1	W~1	W=1	W<1	W<1/10
ความหนา (T)	T=1	T~1	T=1 - <1	T=1/4 – 1/100	T<1/10
Aspect ratio	1	~1	1-4	4-100	>10

การเลือกใช้ฟิลเลอร์

- ราคาไม่แพง
- สมบัติของฟิลเลอร์
- สมบัติของผลิตภัณฑ์หลังจากเติมฟิลเลอร์
    - เพิ่มความทนแรงดึง ฟิลเลอร์ควรมี aspect ratio สูง
    - เพิ่มความใส ฟิลเลอร์ควรมีดัชนีหักเหที่พอเหมาะ
    - ผลิตภัณฑ์ผิวเรียบ ฟิลเลอร์ควรมีขนาดเล็ก กลม หรือแผ่นแบน
    - ผลิตภัณฑ์ดูดความชื้นต่ำ ฟิลเลอร์ไม่ดูดความชื้น
- ต้องกระจายตัวและเข้ากับพอลิเมอร์ได้ดี

2. เส้นใยเสริมแรง (Reinforcing fiber)

- เพิ่มความแข็งแรง (strength) และความแข็งตึง (stiffness)

2.1 ใยแก้ว (glass fiber)

- เสริมแรงได้ทั้ง thermoplasic และ thermoset
- แข็งแรง น้ำหนักเบา เสถียรภาพทางรูปร่างสูง
- ทนต่อการกัดกร่อน และขึ้นรูปได้หลายแบบ
- ใช้แทนโลหะ

1. E – glass

- ใช้มากที่สุด แพงที่สุด (E = electrical เป็นฉนวนที่ดีมาก)

2. C – glass

- ทนต่อสารเคมี ทนต่อการกัดกร่อน
- C = corrosion and chemical resistant
- used for manufacturing storage tanks, pipes and other chemical resistant equipment

ใยแก้ว (glass fiber)

3. S – glass

- แข็งแรงกว่า E – glass และ C - glass
- S = Strength
- military and aerospace applications

4. D – glass

- Dielectric property
- low density
- electronic application

ใยแก้ว (glass fiber)

การผลิต - Direct melt process

- หลอมแก้วที่อุณหภูมิ 1260°C หรือสูงกว่าแล้วดึงเป็นเส้น
- ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขึ้นกับความเร็วในการดึง (2 – 25 μm)

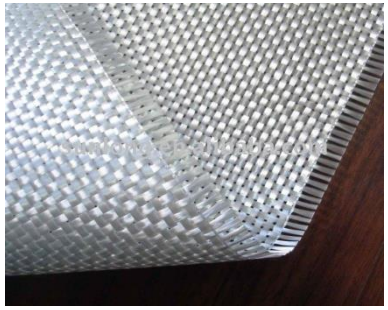
roving fiber

chopped fiber

milled fiber

Yarn glass

woven roving



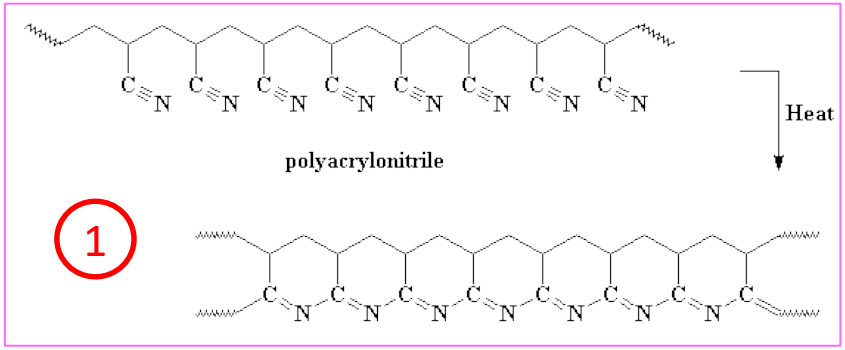
woven fabric

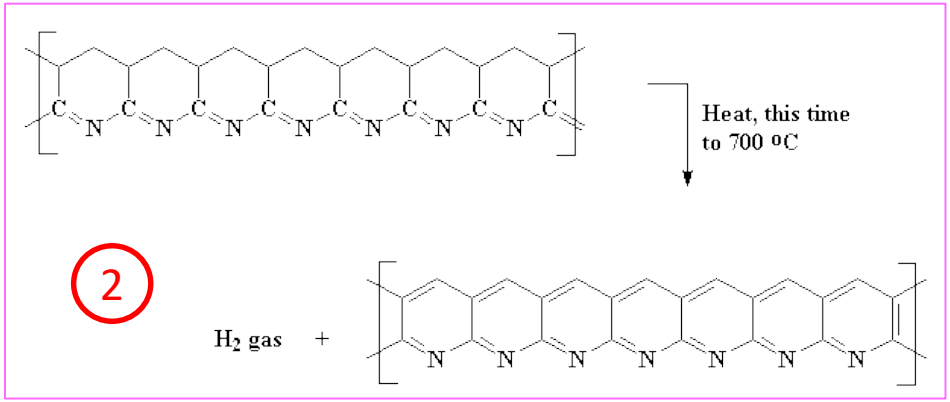
2.2 ใยคาร์บอน (Carbon fiber)

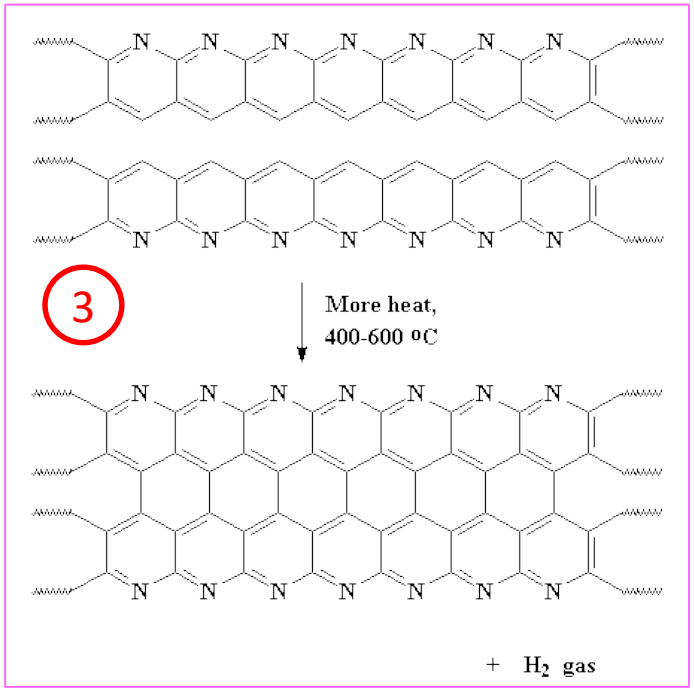
- ประกอบด้วยคาร์บอน > 90%
- สีดำ ผิวเรียบ มันวาว ไม่ติดไฟ แข็งแรง (strength) และ แข็งตึง (stiffness)
- นิยมใช้แทนโลหะ เพราะ น้ำหนักเบา มีการขยายตัวและหดตัวต่ำ ทนทานต่อการกัดกร่อน ทนต่อการล้าและการเกิดรอยแตก และนำไฟฟ้าได้
- ใยคาร์บอน สังเคราะห์จาก Polyacrylonitrile (PAN)

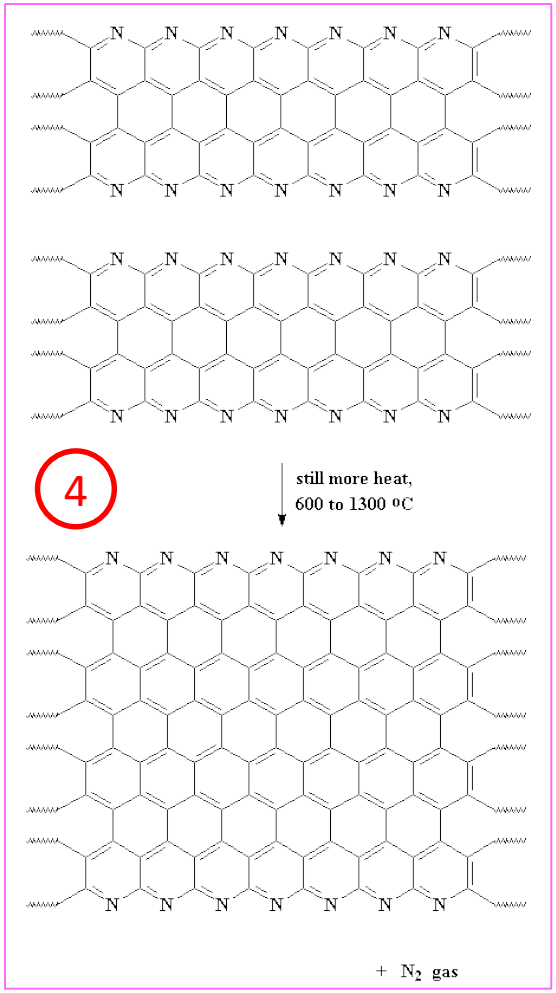
มี 2 ขั้นตอน

1. Oxidative stabilization
    - ยืดเส้นใย PAN ในสภาวะที่มีออกซิเจน เพื่อแยกไฮโดรเจนออก
    - เหลือ ladder polymer ของวง pyridine
2. Carbonization
    - เพิ่มความร้อนให้ ladder polymer เพื่อกำจัดไฮโดรเจนและไนโตรเจน


polyacrylonitrile
Heat
1


Heat, this time
to 700 °C
2
H2 gas +


3
More heat,
400-600 °C
+ H2 gas


4
still more heat,
600 to 1300 °C
+ N2 gas

ใยคาร์บอน (Carbon fiber)

- การใช้งาน
  - เสริมแรงเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซ็ต
  - ผลิตภัณฑ์ที่เสริมแรงด้วยใยคาร์บอน: ชิ้นส่วนอากาศยาน เรือ อุปกรณ์ทางการทหาร อุปกรณ์กีฬา ภาชนะบรรจุสารเคมี ถังบรรจุน้ำมัน

2.3 ใยอะรามิด (Aramid fiber)

- Aromatic polyamide fibers
- meta-aramid (Nomex) และ para-aramid (Kevlar 49)

- para-aramid (Kevlar 49):

ข้อดี น้ำหนักเบามาก มีความแข็งแรงสูง มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ขยายตัวทางความร้อนต่ำ ทนทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ ทนแรงกระแทกสูง

ข้อด้อย ดูดความชื้น สามารถถูกไฮโดรไลซ์ได้ด้วยกรดหรือเบส ราคาแพง ไม่ทนต่อแสงยูวี กระจายตัวในพอลิเมอร์ได้ยาก

- การใช้งาน: เหมือนเส้นใยคาร์บอน ผ้าเบรก คลัตช์ เสื้อเกราะกันกระสุน หมวกนิรภัย ทำฉนวนไฟฟ้า

3. พลาสติไซเซอร์ (plasticizer)

- เพิ่มความอ่อนตัว เพิ่มความสามารถในการหักงอ (flexibility)
  เพิ่มความสามารถในการยืด (stretch ability)
  เพิ่มความสามารถในการไหลแบบพลาสติก (plastic flow ability)
- ทำให้ T_g ของพลาสติกต่ำลง

ทฤษฎีการทำงานของพลาสติไซเซอร์

1. Lubricity theory

พลาสติไซเซอร์ทำหน้าที่เหมือนสารหล่อลื่น (lubricant) ลดแรงเสียดทาน ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่าย

2. Gel theory

พลาสติไซเซอร์ทำลายแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ แยกส่วนที่มีขั้วของพอลิเมอร์ให้อยู่ห่างกัน
โมเลกุลพลาสติไซเซอร์มีทั้งส่วนที่มีขั้วและไม่มีขั้ว

3. Free volume theory

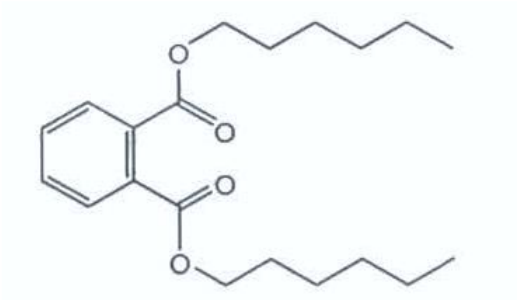
พลาสติไซเซอร์เพิ่มช่องว่างระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้โมเลกุลพอลิเมอร์เคลื่อนที่ง่ายขึ้น

พลาสติไซเซอร์ (plasticizer)

สมบัติของพลาสติไซเซอร์

- เข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์ (compatibility) ในทุกสภาวะและช่วงอุณหภูมิ
- มีประสิทธิภาพ (efficiency) ของการเป็นพลาสติไซเซอร์
  พลาสติไซเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบอะลิฟาติกเชิงเส้น มีประสิทธิภาพสูงสุด
  พลาสติไซเซอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงต้องลด T_g ของพอลิเมอร์ได้ดี
- มีความคงตัวสูง (permanence) ทั้งระหว่างการขึ้นรูปและขณะใช้งาน
  พลาสติไซเซอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (>300) จะมีความคงตัวสูง
- เสถียร (stability) ไม่ติดไฟ ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ

พลาสติไซเซอร์ที่นิยมใช้มากที่สุด คือ Phthalate ester เป็นของเหลว ใส ไม่มีสี มีกลิ่นเล็กน้อย ไม่ละลายน้ำ ราคาไม่แพง



Dioctyl phthalate (DOP)

4. สารประสาน (Coupling agent)

- ทำให้ฟิลเลอร์หรือเส้นใยเสริมแรงกระจายตัวและยึดเกาะได้ดีกับพอลิเมอร์
- ฟิลเลอร์หรือเส้นใยเสริมแรง ส่วนใหญ่เป็น hydrophilic ขณะที่พอลิเมอร์เป็น hydrophobic ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวต่ำ ต้องมีการเติม coupling agent
- สูตรทั่วไปของ coupling agent $(R'O)_x$-M-$(R\text{-}X)_y$

  M = Si, Ti, Zr

  X = หมู่ไวนิล ($-CH=CH_2$) หรือ หมู่อะมิโน ($-RNH_2$)

  R = หมู่อินทรีย์ เชื่อมระหว่าง X กับ M

  R'O = หมู่ที่เกิดพันธะกับฟิลเลอร์หรือเส้นใยเสริมแรง

การยึดระหว่างสารประสานและฟิลเลอร์หรือเส้นใย

- เกิดปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างหมู่ R'O ของสารประสาน กับ หมู่ OH ของฟิลเลอร์

- หมู่ R'O ของสารประสานถูกไฮโดรไลซ์ด้วยความชื้นที่อยู่บนผิวของฟิลเลอร์ให้กลายเป็นหมู่ OH ก่อน

การยึดระหว่างสารประสานและฟิลเลอร์หรือเส้นใย

- หมู่ OH ที่เกิดขึ้นบนสารประสาน เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ OH บนฟิลเลอร์

การยึดระหว่างสารประสานและพอลิเมอร์

- หมู่ X บนสารประสาน เข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์

1. ถ้า X เป็นหมู่ไวนิล ($-CH=CH_2$) หรือ หมู่อะคริลิก ($RCO-CH=CH_2$) จะใช้กับพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวหรือพอลิโอเลฟินชนิดเชื่อมขวาง

2. ถ้า X เป็นหมู่อะมิโน ($-RNH_2$) จะใช้กับอีพอกซีเรซินหรือพอลิเอไมด์

ตัวอย่างสารประสาน: Chromium complexes, silanes, titanates, zirconium aluminate

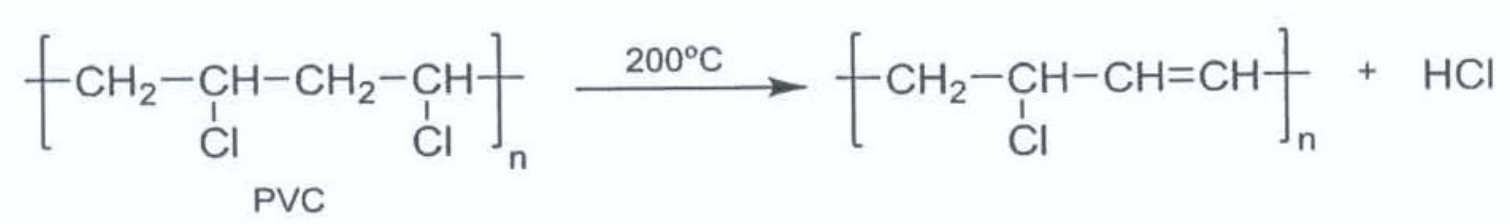
silane: $Y-Si(OR_3)$ หมู่ –OR เช่น $–OCH_3$, $-OC_2H_5$

Y เช่น หมู่ไวนิล หมู่อะมิโน หรือหมู่อีพอกซี

5. สารคงสภาพ (Stabilizer)

5.1 สารคงสภาพทางความร้อน (heat stabilizer)

- พอลิเมอร์ที่ต้องเติม heat stabilizer มากที่สุดคือ PVC เพราะ PVC ถูกให้ความร้อนสูงถึง 200°C ในกระบวนการขึ้นรูป ซึ่งอาจทำให้เสียสภาพได้ หรืออาจเกิด dehydrohalogenation ได้แก๊ส HCl ซึ่งจะทำให้เร่งการเสื่อมสภาพของ PVC ให้เร็วขึ้น (autocatalysis)



dehydrohalogenation

- การเสื่อมสภาพของ PVC ทำให้เกิดหมู่เอทิลีน (-CH=CH-) ทำให้พลาสติกเป็นสีเหลือง น้ำตาล และ ดำในที่สุด
- heat stabilizer ที่เติมใน PVC เช่น สารประกอบดีบุก

  dibutyl tin maleate

  dioctyl tin thioglycolate

5.2 สารคงสภาพทางยูวี (UV stabilizer)

- พอลิเมอร์ที่มี Cl เป็นองค์ประกอบ เช่น polyvinylchloride, polyvinylidene chloride มักจะสลายตัวเมื่อได้รับแสงยูวี (200 – 400 nm)

UV stabilizer มี 2 ประเภท

1. Light screener กรองหรือดูดซับแสงยูวีก่อนจะมาทำลายผิวหน้าของพอลิเมอร์ ส่วนใหญ่เป็นพวก pigment เช่น carbon black
2. UV absorber ทำหน้าที่ดูดซับแสงยูวีแทนพอลิเมอร์ เช่น benzophenone benzotriazole

6. สารหล่อลื่น (Lubricant)

- ช่วยในกระบวนการขึ้นรูป ลดแรงเสียดทาน
- เช่น graphite, molybdenum disulphile, grease, silicone oil, paraffin oil

สารหล่อลื่นมี 2 ประเภท

1. Internal lubricant ละลายในพอลิเมอร์ ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการไหล และลดความหนืด
2. External lubricant น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ไม่ละลายในพอลิเมอร์ ช่วยป้องกันไม่ให้พอลิเมอร์ติดกับแม่พิมพ์

7. สารหน่วงไฟ (Flame retardant)

- ป้องกันไม่ให้พอลิเมอร์ติดไฟง่าย เช่น Antimony trioxide

8. สารป้องกันไฟฟ้าสถิต (Antistatic agent)

- ป้องกันการเกิดไฟฟ้าสถิตบนผิวพอลิเมอร์ เช่น สารประกอบเอมีน สารประกอบฟอสเฟต

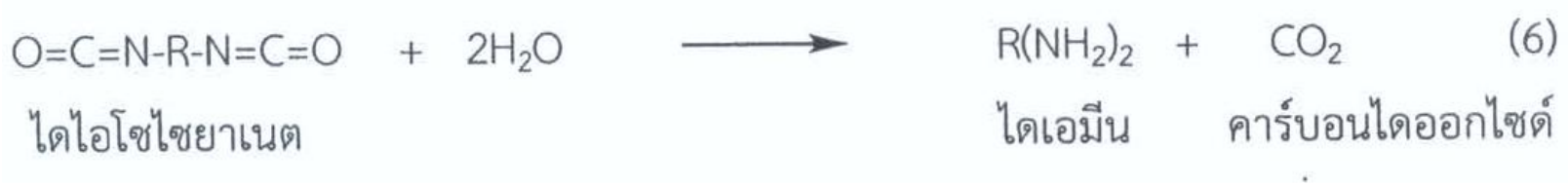
9. สารฟู (Blowing agent)

- ทำให้เกิดฟองแก๊สในกระบวนการผลิตโฟม

มี 2 ประเภท

1. สารฟูทางเคมี (Chemical blowing agent)

เติมเข้าไปในพอลิเมอร์ขณะขึ้นรูป แล้วทำให้เกิดแก๊สเนื่องจากปฏิกิริยาเคมี การฟูด้วยน้ำของ PU



2. สารฟูทางกายภาพ (Physical blowing agent)

เติมเข้าไปในพอลิเมอร์ขณะขึ้นรูป เกิดการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพแล้วก่อให้เกิดแก๊ส ส่วนใหญ่เป็นสารที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี จุดเดือดต่ำ ระเหยได้เมื่อได้รับความร้อนระหว่างกระบวนการผลิต

เช่น pentane, hexane, chloroform, แก๊สไนโตรเจน หรือ อากาศ