

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของพลาสติกชีวภาพพอลิแลคติกแอซิด

นายศราวุฒิ เพ็ชรไทย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและเพิ่มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นเพิ่มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

MODIFICATION OF THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF
POLYLACTIC ACID (PLA) BIOPLASTICS

Mr. Sarawut Petthai

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อน
ของพลาสติกชีวภาพพอลิแลคติกแอซิด

โดย

นายศราวุฒิ เพ็ชรไทย

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร. สิริจุฑารัตน์ โควาวิสารัช

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้แก่นักวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศธีรวัฒน์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐพร โทณานนท์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร. สิริจุฑารัตน์ โควาวิสารัช)

.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ชุตินันท์ สิริพิพัฒน์กุล)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริวรรณ ศรีสรณ์ตร)

ศราวุฒิ เพ็ชรไทย : การปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของพลาสติกชีวภาพ
 พอลิแลคติกแอซิด (MODIFICATION OF THE MECHANICAL AND THERMAL
 PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID (PLA) BIOPLASTICS) อ. ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์
 หลัก: อ.ดร. สิริจุฑารัตน์ ไคววารัช, 106 หน้า.

พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพที่มีปัญหาด้านการเกิดผลึกช้า และด้าน
 ความเปราะ งานวิจัยนี้จึงมุ่งแก้ไขปัญหาดังกล่าว โดยแบ่งการวิจัยออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกเป็นการ
 ปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยใช้ทัลค (Talc) เป็นสารก่อผลึก และศึกษาอิทธิพลด้าน
 ขนาดและปริมาณของ Talc ที่ใช้ พบว่าการเติม Talc เพียงร้อยละ 1 มีประสิทธิภาพในการปรับปรุง
 กระบวนการเกิดผลึกของ PLA ขนาดของ Talc ที่นำมาศึกษา ได้แก่ 1 5 และ 30 ไมครอน ให้ผลไม่
 ต่างกัน ส่วนที่สองเป็นการแก้ปัญหาด้านความเปราะใช้ยางอะคริเลท (AR) และพอลิเอทิลีนไกล
 คอล (PEG) พบว่าปริมาณยาง AR ที่เหมาะสำหรับการลดความเปราะของ PLA คือปริมาณร้อยละ
 10 โดยช่วยให้ PLA มีการยืดตัว ณ จุดขาด เพิ่มขึ้นถึง 37 เท่า จากร้อยละ 3.61 ของ PLA บริสุทธิ์
 เป็นร้อยละ 134.24 และมีความต้านทานแรงกระแทก เพิ่มขึ้น 1.5 เท่า จาก 28.85 J/m ของ PLA
 บริสุทธิ์ เป็น 44.08 J/m ส่วนการลดความเปราะของ PLA ด้วย PEG พบว่า การยืดตัว ณ จุดขาดของ
 PLA มีสูงค่าราวร้อยละ 200 เมื่อเติม PEG เป็นปริมาณร้อยละ 15 และพบว่า PEG มีส่วนช่วยในการ
 ปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยลดอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ที่เกิดในช่วงการเพิ่ม
 อุณหภูมิ (2nd heating)

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปริกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2555.....

5370497421: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: POLYLACTIC ACID/ CRYSTALLIZATION/ NUCLEATING AGENT/
PLASTICIZER/ NANO SCALED RUBBER

SARAWUT PETTHAI: MODIFICATION OF THE MECHANICAL AND THERMAL
PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID (PLA) BIOPLASTICS. ADVISOR:
SIRIJUTARATANA COVAVISARUCH, Ph.D., 106 pp.

Poly(lactic acid) (PLA) is bioplastic with inherent limitations of slow crystallization and brittleness. The present of research aims to reduce these problems; the study consists of three parts. The first part concentrates on improving the crystallization process of PLA by using talc as nucleating agent. The influences of the particle size and content of talc was also investigated. The application of talc by only 1 wt% was found to have effectively improved the crystallization of PLA. The particle size of talc over range study, ie 1, 5 and 30 micron yielded indifferent result. The second part of the research involved reduction of brittleness by using Acrylate rubber (AR) and Polyethylene glycol (PEG). The use of AR by only 10 wt% was found to significantly reduce the brittleness of PLA; this was reflected in the rise of elongation at break of neat PLA by thirty seven times from 3.61% to 134.24%. In addition the impact strength was also enhanced by one point five times from 28.85 J/m of neat PLA to 44.08 J/m. PEG also reduced the brittleness of PLA, the elongation at break of PLA jump up to 200% upon employing PEG by 15 wt%. PEG also assisted crystallization of PLA by reducing the crystallization temperature (T_c) during the second heating.

Department: Chemical Engineering Student's Signature.....

Field of Study: Chemical Engineering Advisor's Signature.....

Academic Year: 2012.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.สิริจุฑารัตน์ โควาวินิจฉัย อาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เป็นอย่างสูง สำหรับความดูแลเอาใจใส่ ตลอดระยะเวลาการศึกษาปริญญาโทมาจนถึงการให้คำปรึกษา คำแนะนำต่างๆ ในการทำวิจัย การตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	16
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	16
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	17
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	17
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	18
บทที่ 2 ทฤษฎี	19
2.1 พลาสติกชีวภาพ (Bioplastics)	19
2.2 พอลิแลคติก แอซิด (PLA)	20
2.2.1 การสังเคราะห์ PLA	21
2.2.2 สมบัติของ PLA	23
2.3 การเกิดผลึก (Crystallization)	24
2.3.1 กลไกการเกิดผลึก	24
2.3.2 ระดับความเป็นผลึก (Degree of crystallinity)	25
2.3.3 ครึ่งเวลาการเกิดผลึก (Crystallization half-time, $t_{1/2}$)	26
2.3.4 การเกิดผลึกของ PLA	27
2.4 สารก่อผลึก (Nucleating agent)	27
2.4.1 ทัลค์ (Talc)	28
2.5 สารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticizers)	31
2.5.1 พอลิเอทิลีน ไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG)	32
2.6 สารปรับปรุงแรงกระแทก (Impact modifier)	33
2.6.1 ยางอะครีเลท (Acrylate rubber)	33

2.7	การทดสอบสมบัติเชิงกล.....	34
2.7.1	การทดสอบแรงดึง (Tensile test).....	36
2.7.2	การทดสอบแรงกระแทก (Impact test).....	37
2.7.3	การทดสอบแรงค้ดโค้ง (Flexural test)	37
2.8	การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน	38
2.8.1	การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์.....	38
2.8.2	อุณหภูมิการสลายตัว	Error! Bookmark not defined.
2.8.3	อุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อน	39
2.9	การศึกษาสัณฐานวิทยา.....	40
2.9.1	กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพราไรซ์	40
2.9.2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	41
บทที่ 3	วารสารปริทัศน์.....	42
3.1	การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA	42
3.1.1	การปรับปรุงโดยใช้สารก่อผลึก.....	42
3.1.2	การปรับปรุงโดยใช้สารเสริมสภาพพลาสติก	43
3.1.3	การปรับปรุงโดยใช้สารก่อผลึกร่วมกับสารเสริมสภาพพลาสติก.....	44
3.2	การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA.....	46
3.2.1	การปรับปรุงโดยใช้สารเสริมสภาพพลาสติก	46
3.2.2	การปรับปรุงโดยผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น	47
3.2.3	การปรับปรุงโดยใช้ยาง	48
บทที่ 4	วิธีการดำเนินการวิจัย	49
4.1	วัตถุประสงค์	49
4.2	การเตรียมชิ้นงานทดสอบ	49
4.2.1	ส่วนที่ 1 : การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ด้วย Talc	49
4.2.2	ส่วนที่ 2 : การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA ด้วยยางอะครี เลท (AR) และพอลิเอทิลีน ไกลคอล (PEG).....	52
4.2.3	ส่วนที่ 3 : การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึก และปัญหาด้านความเปราะ ของ PLA โดยใช้ Talc ร่วมกับยางอะครีเลท (AR) หรือพอลิเอทิลีน ไกล คอล (PEG).....	54

4.3	ทดสอบสมบัติเชิงกล.....	54
4.3.1	การทดสอบแรงดึง (Tensile test).....	54
4.3.2	การทดสอบแรงดัดโค้ง (Flexural test)	55
4.3.3	การทดสอบแรงกระแทก (Impact test).....	56
4.4	การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน	57
4.4.1	อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน	57
4.4.2	อุณหภูมิการเสื่อมสลาย	Error! Bookmark not defined.
4.4.3	การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (DSC)	58
4.5	การศึกษาสัณฐานวิทยา.....	59
4.5.1	กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพราไรซ์	59
4.5.2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	60
บทที่ 5	ผลและการวิเคราะห์ผลการวิจัย	61
5.1	การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ด้วยทัลค์ (Talc)	61
5.1.1	สมบัติเชิงความร้อน.....	61
5.1.2	สมบัติเชิงกล	72
5.1.3	สัณฐานวิทยา.....	77
5.2	การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA ด้วยยางอะคริเลท (AR).....	81
5.2.1	สมบัติเชิงความร้อน.....	81
5.2.2	สมบัติเชิงกล	82
5.2.3	สัณฐานวิทยา.....	87
5.3	การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA ด้วยพอลิเอทิลีน ไกลคอล (PEG).....	90
5.3.1	สมบัติเชิงความร้อน.....	90
5.3.2	สมบัติเชิงกล	98
5.3.3	สัณฐานวิทยา.....	103
5.4	การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึก และปัญหาด้านความเปราะของ PLA โดยใช้ ทัลค์ (Talc) ร่วมกับยางอะคริเลท (AR) หรือพอลิเอทิลีน ไกลคอล (PEG).....	105
5.4.1	สมบัติเชิงความร้อน.....	105
5.4.2	สมบัติเชิงกล	110
บทที่ 6	สรุปผลการวิจัย	115

6.1 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ด้วยทัลค์ (Talc)	115
6.2 การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA ด้วยยางอะคริเลท (AR).....	115
6.3 การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA ด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG)....	116
6.4 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึก และปัญหาด้านความเปราะของ PLA โดยใช้ ทัลค์ (Talc) ร่วมกับยางอะคริเลท (AR) หรือพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG).....	116
6.5 ข้อเสนอแนะสำหรับการศึกษาต่อ.....	116

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.	สัดส่วนในการผสม PLA กับ Talc50
4.2	สัดส่วนในการผสม PLA กับ AR และ PEG53
5.1	สมบัติเชิงความร้อนที่ได้จากช่วงการเพิ่มอุณหภูมิ (2 nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ 62
5.2	ครึ่งเวลาการเกิดผลึก ($t_{1/2}$) ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ65
5.3	สมบัติเชิงความร้อนที่ได้จากช่วงการเพิ่มอุณหภูมิ (2 nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ 91

สารบัญญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	ปริมาณการผลิตพลาสติกชีวภาพทั่วโลก	20
2.2	โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด	20
2.3	วัฏจักรของพอลิแลคติก แอซิด (PLA)	21
2.4	กระบวนการสังเคราะห์ PLA	22
2.5	โครงสร้างของกรดแลคติกและแลคไทด์รูปแบบต่างๆ	23
2.6	โครงสร้างของสเฟียรูไลต์	24
2.7	ความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเป็นผลึกสัมพันธ์กับเวลาในการเกิดผลึก	26
2.8	กระบวนการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ที่ไม่ได้เติมสารก่อผลึกและที่เติมสารก่อผลึก [13]	28
2.9	โครงสร้างของทลค์	29
2.10	โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีนไกลคอล	32
2.11	โครงสร้างทางเคมีของยางอะครีเลท	34
2.12	ลักษณะกราฟความเค้น-ความเครียดของการดึง	36
2.13	การวางชิ้นงานแบบ Charpy (ก) และแบบ Izod (ข)	37
2.14	การทดสอบแรงคัต โค้ง (ก) แบบแรงกระทำ 3 จุด และ (ข) แบบแรงกระทำ 4 จุด	38
2.15	เทอร์โมแกรมจากการทดสอบ DSC [30]	39
2.16	เทอร์โมแกรมจากการทดสอบ TGA	Error! Bookmark not defined.
2.17	การทดสอบอุณหภูมิการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกด (HDT)	39
2.18	การเคลื่อนที่ของแสงภายในกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์	40
4.1	เครื่องปั่นผสมความเร็วสูง (High speed mixer)	50
4.2	เครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคู่ (Twin-Screw Extruder)	51
4.3	เครื่องฉีด (Injection molding)	52
4.4	เครื่อง INSTRON Instrument รุ่น 5567	55
4.5	ขนาดของชิ้นงานทดสอบแรงดึง (หน่วยมิลลิเมตร)	55
4.6	ขนาดของชิ้นงานทดสอบแรงคัต โค้ง (หน่วยมิลลิเมตร)	56
4.7	เครื่องทดสอบแรงกระแทก (INSTRON CEAST 9050)	56
4.8	ขนาดของชิ้นงานทดสอบแรงกระแทก (หน่วยมิลลิเมตร)	57
4.9	เครื่องทดสอบอุณหภูมิการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกด	57

ภาพที่	หน้า
4.10 เครื่องวิเคราะห์อุณหภูมิการเสื่อมสลาย (TGA, METTLER TOLEDO)	Error! Bookmark not defined.
4.11 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (DSC, METTLER TOLEDO)	58
4.12 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (POM) (ก) และ Hot stage (ข)	59
4.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	60
5.1 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบ DSC ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิรอบที่สอง (2 nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ก) 1 ไมครอน (ข) 5 ไมครอน และ (ค) 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ	64
5.2 ระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ก) 1 ไมครอน (ข) 5 ไมครอน และ (ค) 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ	66
5.3 ระดับความเป็นผลึกของชิ้นงาน PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาค เฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ	68
5.4 มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ปริมาณต่างๆ	73
5.5 ความต้านทานแรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ปริมาณต่างๆ	73
5.6 การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ในปริมาณต่างๆ	74
5.7 มอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ปริมาณต่างๆ	75
5.8 ความต้านทานแรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ปริมาณต่างๆ	75
5.9 ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ในปริมาณต่างๆ	76
5.10 พื้นผิวรอยแตกของ (ก) PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่ผสม Talc ขนาด 1 ไมครอน ปริมาณ (ข) ร้อยละ 1 (ค) ร้อยละ 5 และ (ง) ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (กำลังขยาย 1,000 เท่า)	77
5.11 พื้นผิวรอยแตกของ (ก) PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่ผสม Talc ขนาด 5 ไมครอน	78
5.12 พื้นผิวรอยแตกของ (ก) PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่ผสม Talc ขนาด 30 ไมครอน	79
5.13 การยึดติดระหว่างผิวของ PLA กับ Talc ขนาด (ก) 1 ไมครอน (ข) 5 ไมครอน และ (ค) 30 ไมครอน (กำลังขยาย 5,000 เท่า)	80
5.14 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบ DSC ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิรอบที่สอง (2 nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่ลดความเปราะด้วยยางอะครีเลท (AR)	82

5.15	มอดูลัสภายใต้แรงดึง ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ	83
	ภาพที่	หน้า
5.16	ความต้านทานแรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ	84
5.17	การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ	84
5.18	มอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ.....	85
5.19	ความต้านทานแรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ.....	86
5.20	ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ.....	87
5.21	พื้นผิวรอยแตกของ (ก) PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เสริมความเหนียวด้วย AR	89
5.22	การยึดติดระหว่างผิวของ PLA กับอนุภาคยางอะครีเลท (AR) (กำลังขยาย 20,000 เท่า)	89
5.23	เทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบ DSC ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิรอบที่สอง (2 nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (ก) 400 คอลตัน (ข) 1000 คอลตัน และ (ค) 4000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ.....	93
5.24	มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ.....	99
5.25	ความต้านทานแรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ.....	99
5.26	การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ.....	100
5.27	มอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้ง ของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ.....	101
5.28	ความต้านทานแรงดัดโค้ง ของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ.....	101
5.29	ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ.....	102
5.30	พื้นผิวรอยแตกของ PLA ที่ลดความเปราะด้วย PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 คอลตัน ปริมาณ (ก) ร้อยละ 5 (ข) ร้อยละ 10 (ค) ร้อยละ 15 PEG น้ำหนักโมเลกุล 1,000 คอลตัน ปริมาณ (ง) ร้อยละ 5 (จ) ร้อยละ 10 (ฉ) ร้อยละ 15 และ PEG น้ำหนักโมเลกุล 4,000 คอลตัน ปริมาณ (ซ) ร้อยละ 5 (ฌ) ร้อยละ 10 (ฉ) ร้อยละ 15 (กำลังขยาย 1,000 เท่า)	104

5.31	เทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบ DSC ในช่วงการลดอุณหภูมิ (Cooling) และเพิ่มอุณหภูมิรอบที่สอง (2 nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ T1/AR10 T1/P400-10 และ T1/P400-15	106
5.32	มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG	111
5.33	ความต้านทานแรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG	111
5.34	การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG	112
5.35	มอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc.....	113
5.36	ความต้านทานแรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc.....	113
5.37	ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc.....	114

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัญหาขยะพลาสติกซึ่งทำลายได้ยากและมีปริมาณเพิ่มขึ้น ประกอบกับปัญหาด้านราคาวัตถุดิบสำหรับผลิตพลาสติกจากปิโตรเคมีที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้ความสนใจด้านพลาสติกชีวภาพ (Bioplastics) เพิ่มมากขึ้น เห็นได้จากงานวิจัยและการพัฒนาเกี่ยวกับพลาสติกชีวภาพ การสร้างผลิตภัณฑ์ใหม่ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ตลอดจนการออกมาตรการและนโยบายในการจัดการด้านการรักษาสิ่งแวดล้อม ประเทศไทยเองก็ตระหนักถึงความจำเป็นในการพัฒนาอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพเช่นกัน โดยมีแผนที่จะลงทุนผลิตพลาสติกชีวภาพชนิดพอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) ซึ่งเป็นพลาสติกชีวภาพเชิงพาณิชย์ที่นิยมใช้มากที่สุดในตลาดโลก เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ PLA สามารถผลิตได้จากพืชผลทางการเกษตร เช่น ข้าวโพด อ้อย และมันสำปะหลัง ดังนั้น ประเทศไทยจึงมีความได้เปรียบด้านวัตถุดิบ เนื่องจากสามารถผลิตได้มากตลอดทั้งปี และยังเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับสินค้าเกษตรของไทยอีกด้วย

PLA ได้รับความนิยมสูงในตลาดโลกเพราะสามารถย่อยสลายได้ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และมีความแข็งแรงเมื่อเทียบกับพลาสติกชีวภาพชนิดอื่นๆ แต่ PLA มีปัญหาที่สำคัญ 2 ประการ คือ เรื่องความเปราะ เนื่องจาก PLA มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) สูงกว่าอุณหภูมิห้อง ทำให้ PLA แตกหักได้ง่าย ณ อุณหภูมิห้อง และเรื่องการผลิตช้า ทำให้ต้องใช้เวลาอันยาวนานเมื่อขึ้นรูปชิ้นงาน PLA และชิ้นงาน PLA ที่ได้มีระดับความแข็งแรงต่ำ ส่งผลให้ความแข็งแรงลดลง และมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ

งานวิจัยนี้จึงมุ่งปรับปรุงสมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว โดยผสม PLA กับสารก่อผลึก (Nucleating agent) เพื่อเพิ่มระดับความแข็งแรงและลดระยะเวลาในการเกิดผลึกของ PLA การลดความเปราะของ PLA จะใช้อนุภาคนาโนเปรียบเทียบกับการใช้สารปรับสภาพพลาสติก (Plasticizer) เนื่องจากยังมีความเหนียวนุ่ม มีความเสถียรต่อสิ่งแวดล้อมและสารเคมี จึงคาดว่าจะมีส่วนช่วยเพิ่มความเหนียวแก่ PLA ได้ ขนาดอนุภาคที่เล็กมากระดับนาโนเมตร น่าจะช่วยให้ยางสามารถกระจายตัวได้ดี ส่งผลต่อโครงสร้างผลึก ขนาดผลึกและระดับความเปราะเปราะของผลึกของ PLA การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวน่าจะมีผลต่อเนื้อให้สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อนและขีดความสามารถในการใช้งาน PLA ดีขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของ PLA ด้วยการปรับปรุงพฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA โดยใช้ทัลค์ (Talc) เป็นสารก่อผลึก

1.2.2 ลดความเปราะของ PLA โดยใช้ยางที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร เปรียบเทียบกับการใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) ซึ่งเป็นสารปรับสภาพพลาสติก

1.2.3 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกล เชิงความร้อนและขนาด ลักษณะ ระดับความเป็นผลึกของ PLA เมื่อเติมสารก่อผลึก (Talc) สารลดความเปราะ (อนุภาคยางนาโน) และสารปรับสภาพพลาสติก (PEG)

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 พลาสติกชีวภาพที่ใช้คือพอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) เกรดสำหรับฉีดขึ้นรูป

1.3.2 สารก่อผลึกที่ใช้คือทัลค์ (Talc) ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน โดยผสมกับ PLA ในปริมาณร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

1.3.3 สารปรับลดความเปราะที่ใช้คืออนุภาคยางนาโน โดยผสมกับ PLA ในปริมาณร้อยละ 5 10 และ 15 โดยน้ำหนัก

1.3.4 สารปรับสภาพพลาสติกที่ใช้ปรับลดความเปราะคือ พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 ดอลตัน โดยผสมกับ PLA ในปริมาณร้อยละ 5 10 และ 15 โดยน้ำหนัก

1.3.5 การเตรียมชิ้นงานทดสอบสมบัติเชิงกลใช้วิธีการฉีดขึ้นรูป

1.3.6 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติม Talc อนุภาคยางนาโน และ PEG ใช้เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimetry, DSC) และเครื่องทดสอบอุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (Heat deflection temperature, HDT) เพื่อตรวจสอบอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature, T_c) อุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) และอุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (HDT)

1.3.7 การทดสอบสมบัติเชิงกล เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติม Talc อนุภาคยางนาโน และ PEG จะครอบคลุมสมบัติภายใต้แรงดัดโค้ง (Flexural Properties) สมบัติภายใต้แรงดึง (Tensile Properties) และสมบัติภายใต้แรงกระแทก (Impact Properties)

1.3.8 การศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกใช้ Polarized Optical Microscope (POM)

1.3.9 การศึกษาและตรวจสอบการเกิดผลึกใช้กล้องจุลทรรศน์และเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Wide Angle X-ray Diffraction, WAXRD)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ด้านการแข่งขันเชิงพาณิชย์

การปรับปรุงพลาสติกชีวภาพให้มีคุณภาพสูงขึ้น จะเพิ่มโอกาสทางธุรกิจและการแข่งขันเชิงพาณิชย์กับพลาสติกชีวภาพอื่นๆและพลาสติกจากปิโตรเลียมในตลาดโลก

1.4.2 ด้านสิ่งแวดล้อมและความปลอดภัย

ผู้บริโภครพลาสติกได้พลาสติกชีวภาพที่ความเปราะลดลงและมีสมบัติเชิงความร้อนดีขึ้นขึ้นรูปง่ายขึ้น และสอดคล้องกับนโยบายสิ่งแวดล้อมและความปลอดภัยแก่ผู้บริโภค

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 พลาสติกชีวภาพ (Bioplastics)

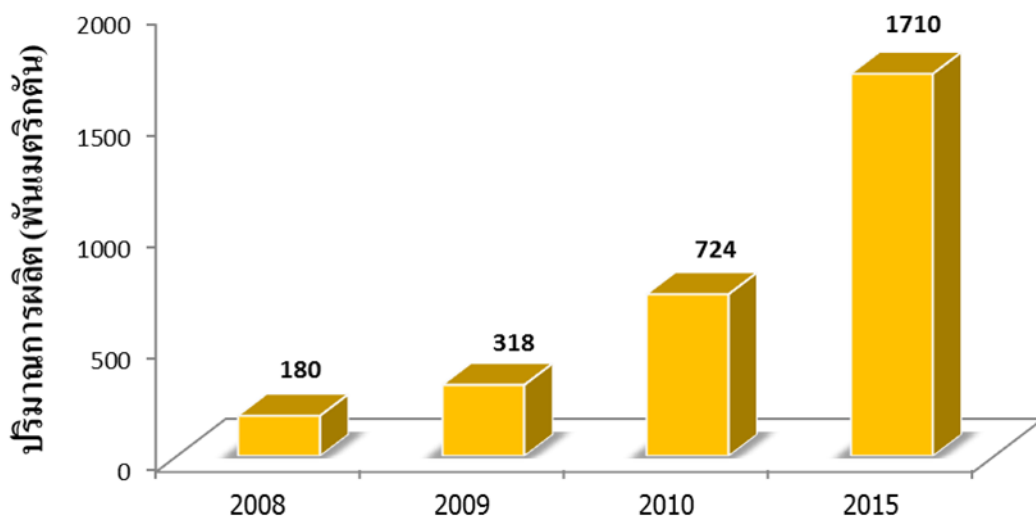
European Bioplastics ซึ่งเป็นองค์กรที่ก่อตั้งขึ้นตั้งแต่ปี 1993 ด้วยวัตถุประสงค์ที่จะผลักดันให้เกิดการเติบโตของตลาดพลาสติกชีวภาพ ได้นิยามความหมายของคำว่า “พลาสติกชีวภาพ” ว่าหมายถึงพลาสติกที่ผลิตจากวัตถุดิบชีวฐาน (biobased) ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) หรือทั้งผลิตจากวัตถุดิบชีวฐานและย่อยสลายได้ทางชีวภาพ [1]

พลาสติกชีวภาพแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่ม ดังนี้ [2]

พลาสติกที่สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบชีวฐานแต่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เช่น พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET)

พลาสติกที่สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบชีวฐานและสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เช่น พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) และพอลิไฮดรอกซีอัลคานอเอต (Polyhydroxyalkanoate, PHA) พลาสติกที่ผลิตจากแหล่งวัตถุดิบปิโตรเลียมแต่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เช่น พอลิบิวทิลีน ซัคซิเนต (Polybutylene succinate, PBS) และพอลิบิวทิลีน อะดิเพต-โค-เทเรฟทาเลต (Polybutylene adipate-co-terephthalate, PBAT)

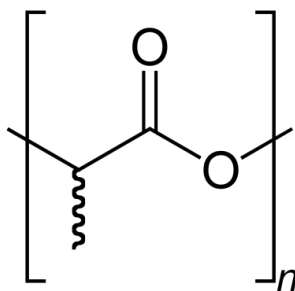
ปัจจุบันพลาสติกชีวภาพได้รับความสนใจอย่างมากในด้านบรรจุภัณฑ์สำหรับอุตสาหกรรมอาหาร และกำลังขยายวงกว้างไปยังอุตสาหกรรมอื่นๆ เห็นได้จากปริมาณการผลิตพลาสติกชีวภาพทั่วโลกดังภาพที่ 2.1 ซึ่งเพิ่มขึ้นจาก 180,000 ตัน เป็น 724,000 ตัน ในช่วงปี 2008 – 2010 และคาดการณ์ว่าจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็น 1,710,000 ตัน ในปี 2015 สาเหตุที่ทำให้พลาสติกชีวภาพได้รับความสนใจ เนื่องจากมีข้อดีในเรื่องของความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ช่วยประหยัดแหล่งวัตถุดิบปิโตรเลียม และยังช่วยลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกอันเป็นสาเหตุของสภาวะโลกร้อนอีกด้วย



ภาพที่ 2.1 ปริมาณการผลิตพลาสติกชีวภาพทั่วโลก

2.2 พอลิแลคติก แอซิด (PLA)

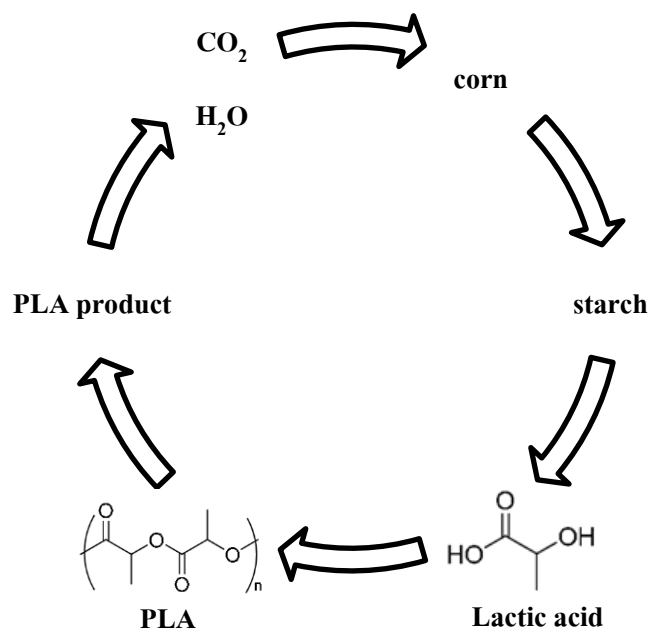
พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid , PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพชนิดหนึ่ง จัดอยู่ในกลุ่มอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ (Aliphatic polyester) มีโครงสร้างทางเคมี ดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด

PLA เป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้รับความนิยมและมีการผลิตในเชิงพาณิชย์ ผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตร เช่น ข้าวโพด อ้อย และมันสำปะหลัง โดยนำวัตถุดิบดังกล่าวมาบดให้เป็นแป้ง แล้วผ่านกระบวนการหมักเพื่อให้ได้กรดแลคติกสำหรับใช้ในการสังเคราะห์ PLA ปัจจุบัน PLA ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในรูปแบบที่หลากหลาย เช่น ฟิล์ม บรรจุภัณฑ์ เส้นใย และอุปกรณ์ทางการแพทย์ เป็นต้น โดยสามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการเดียวกันกับเทอร์โมพลาสติก

ทั่วไปที่ผลิตจากวัตถุดิบปิโตรเลียม เช่น การฉีดขึ้นรูป (Injection molding) การอัดขึ้นรูป (Compression molding) การขึ้นรูปด้วยความร้อน (Thermoforming) การอัดรีด (Extrusion) และการเป่าขึ้นรูป (Blow molding) เป็นต้น ภายหลังจากการใช้งาน ผลิตภัณฑ์จาก PLA สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ได้ผลิตภัณฑ์ขั้นสุดท้ายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังภาพที่ 2.3

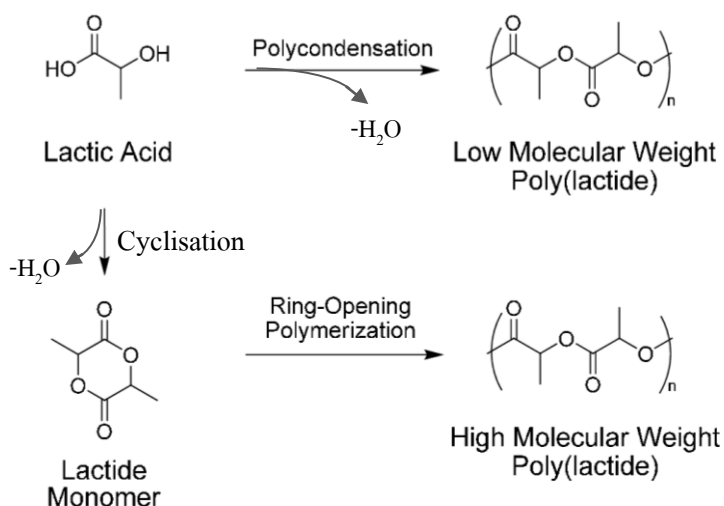


ภาพที่ 2.3 วงจรของพอลิแลคติกแอซิด (PLA)

2.2.1 การสังเคราะห์ PLA

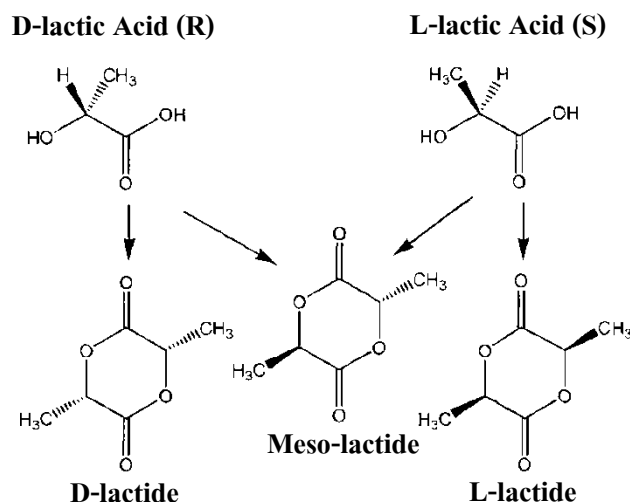
PLA สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง และอ้อย โดยนำวัตถุดิบดังกล่าวมาผ่านกระบวนการหมักเพื่อให้ได้กรดแลคติก (Lactic acid) สำหรับใช้เป็นมอนอเมอร์ (Monomer) ในการสังเคราะห์ PLA แต่กรดแลคติกที่ได้ยังไม่สามารถนำไปสังเคราะห์ PLA ได้โดยตรง เนื่องจากแต่ละปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) จะมีน้ำเกิดขึ้น 1 โมเลกุล น้ำที่เกิดขึ้นจะไปทำลายสายโซ่ของ PLA ทำให้ PLA ที่สังเคราะห์ได้มีมวลโมเลกุลต่ำมาก ดังนั้นในการสังเคราะห์ PLA จึงนิยมเปลี่ยนโครงสร้างของกรดแลคติกให้เป็นโครงสร้างทางเคมีแบบใหม่ที่มีลักษณะเป็นวงแหวนที่เรียกว่าแลคไทด์ (Lactide) ก่อนที่จะนำไปสังเคราะห์ PLA ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวน (Ring-opening

polymerization (ROP)) ดังภาพที่ 2.4 ซึ่งแม้ว่าในกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างจากกรดแลคติกไปเป็นแลคไทด์นั้นจะมีน้ำเกิดขึ้น แต่ก็สามารถกำจัดทิ้งได้ก่อนที่จะสังเคราะห์ PLA [3, 4]



ภาพที่ 2.4 กระบวนการสังเคราะห์ PLA

กรดแลคติกมีไอโซเมอร์ 2 รูปแบบ ซึ่งเป็นอแนนชิโอเมอร์ (Enantiomer) กัน ได้แก่ แบบดี (D-Lactic acid) และแบบแอล (L-Lactic acid) ทั้งสองรูปแบบมีสูตรเคมีเหมือนกัน แต่จัดเรียงตัวในสามมิติไม่เหมือนกัน และบิตระนาบแสงโพลาไรซ์ (Optical activity) ในทิศทางที่ต่างกัน เมื่อนำกรดแลคติกมาสังเคราะห์เป็นแลคไทด์ จะได้แลคไทด์ที่มีโครงสร้างทางเคมีต่างกัน 3 รูปแบบ ได้แก่ ดี-แลคไทด์ (D-Lactide) แอล-แลคไทด์ (L-Lactide) และมีโซ-แลคไทด์ (Meso-Lactide) ซึ่งเป็นการผสมระหว่างดี-แลคไทด์และแอล-แลคไทด์ ดังภาพที่ 2.5 นำมาซึ่งการผลิต PLA ที่ต่างกัน 3 รูปแบบ ได้แก่ PDLA PLLA และ PDLLA โดยแบบ PDLLA จะเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) ขณะที่แบบ PDLA และ PLLA เป็นแบบกึ่งโครงสร้างผลึก (Semicrystalline) ปัจจุบัน PLA ที่ผลิตเชิงพาณิชย์ส่วนใหญ่เป็นแบบ PLLA เนื่องจากกรดแลคติกในธรรมชาติส่วนใหญ่เป็นแบบแอล [4]



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างของกรดแลคติกและแลคไทด์รูปแบบต่างๆ

2.2.2 สมบัติของ PLA

2.2.2.1 สมบัติเชิงกายภาพและเชิงกล

PLA มีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.24 มีลักษณะใส ไม่ละลายในน้ำ แอลกอฮอล์ และในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่แทนที่ เช่นเฮกเซน (Hexane) และเฮปเทน (Heptane) สามารถกักเก็บกลิ่นได้ดี ก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ดี [5]

PLA มีสมบัติเชิงกลใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากปิโตรเคมี เช่น พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) และพอลิสไตรีน (PS) มีความคงรูป (Stiffness) และความแข็งแรง (Strength) สูง แต่ความทนต่อแรงกระแทก (Impact strength) และการยืดตัว (Elongation at break) มีค่าต่ำ [6, 7]

2.2.2.2 สมบัติทางความร้อน

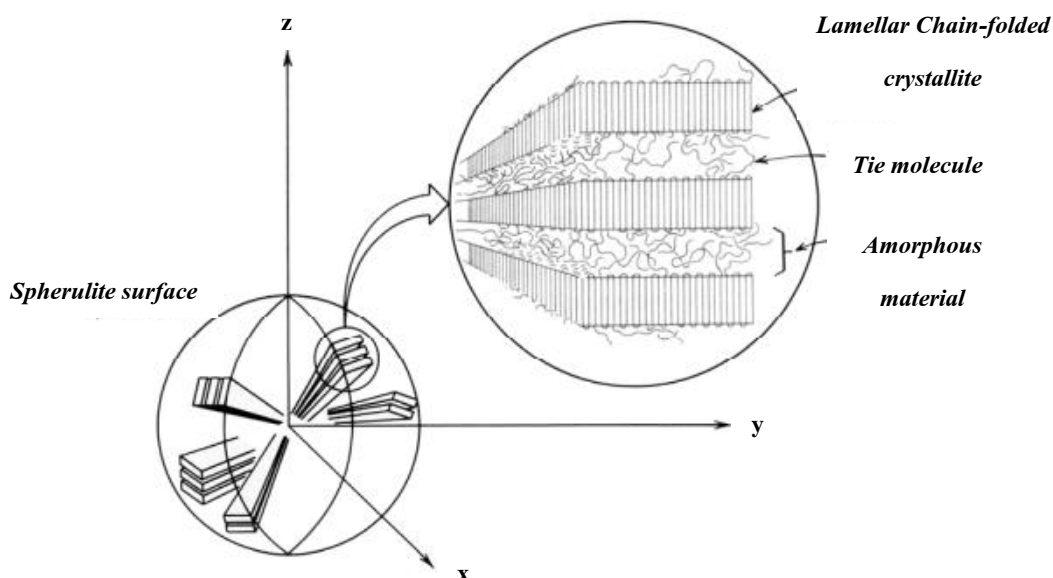
PLA มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ค่อนข้างสูงกว่าเทอร์โมพลาสติกชนิดอื่น กล่าวคือ ประมาณ 55 – 65 องศาเซลเซียส และมี T_m ประมาณ 145 - 155 องศาเซลเซียส [8] โดยพบว่า T_g มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล ปัจจุบัน PLA ที่ผลิตในเชิงพาณิชย์มีหลายเกรดตามความเหมาะสมกับการใช้งาน โดยนำแลคไทด์รูปแบบต่างๆมาสังเคราะห์เป็น PLA ในสัดส่วนที่ต่างกัน ทำให้ PLA ที่ได้มีความความบริสุทธิ์เชิงแสง (Optical purity) ลดลงส่งผลให้ T_g และ T_m มีแนวโน้มลดลงตามความบริสุทธิ์เชิงแสงของ PLA [9]

2.3 การเกิดผลึก (Crystallization)

การเกิดผลึกของพอลิเมอร์คือกระบวนการที่โมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ ผลึกสามารถเกิดขึ้นได้จากหลายสาเหตุ ได้แก่ การเย็นตัวของพอลิเมอร์ หลอมเหลว การถูกดึงยืดด้วยแรงเชิงกล และการระเหยของตัวทำละลาย เป็นต้น ผลึกที่เกิดขึ้นมีผลต่อลักษณะปรากฏ สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติทางเคมีของพอลิเมอร์

2.3.1 กลไกการเกิดผลึก

การเกิดผลึกมี 2 ขั้นตอนคือ การเกิดจุดก่อผลึก (Nucleation) และการเติบโตของผลึก (Crystals growth) เมื่อพอลิเมอร์เย็นตัวผ่าน T_m จะเริ่มมีจุดก่อผลึกหรือจุดนิวเคลียส (Nucleus) เกิดขึ้น จากนั้นโมเลกุลที่ไม่เป็นระเบียบจะเริ่มจัดเรียงตัวเป็นชั้นเรียกว่า ลามลลา (Lamella) แล้วเติบโตในทิศทางที่แผ่ออกจากจุดก่อผลึก จนมีลักษณะเป็นทรงกลมเรียกว่า สเฟียรูไลต์ (Spherulites) แต่ละสเฟียรูไลต์ประกอบด้วยลามลลาจำนวนมาก โมเลกุลพื้นที่นอกเหนือจากลามลลามีโครงสร้างเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) การจัดเรียงลามลลาจะเชื่อมด้วย tie chain ตลอดบริเวณอสัณฐานเหล่านั้น [10] ดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 โครงสร้างของสเฟียรูไลต์

2.3.2 ระดับความเป็นผลึก (Degree of crystallinity)

พอลิเมอร์ไม่สามารถเกิดผลึกได้สมบูรณ์ร้อยเปอร์เซ็นต์ จึงประกอบด้วยส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน ซึ่งทำหน้าที่เชื่อมส่วนที่เป็นผลึกไว้ด้วยกัน พอลิเมอร์แต่ละชนิดมีปริมาณที่เป็นผลึกแตกต่างกัน ค่าที่ใช้บอกถึงปริมาณความเป็นผลึกในพอลิเมอร์คือ ค่าระดับความเป็นผลึกนิยมนอกในรูปของร้อยละ [14] การหาระดับความเป็นผลึกสามารถทำได้หลายวิธี [11, 12] ได้แก่

2.3.2.1 ตรวจวัดความหนาแน่นของพอลิเมอร์ (Density measurement)

เนื่องจากส่วนที่เป็นผลึกมีความหนาแน่นมากกว่าส่วนที่เป็นอสัณฐาน จึงหาระดับความเป็นผลึกได้จากการเปรียบเทียบความหนาแน่นของพอลิเมอร์ที่ต้องการหาระดับความเป็นผลึก (D_c) กับความหนาแน่นในกรณีที่เป็นผลึกทั้งหมด (D_c) และเป็นอสัณฐานทั้งหมด (D_a) ดังสมการที่ 2.1 การหาระดับความเป็นผลึกด้วยวิธีนี้จะใช้ได้กับพอลิเมอร์ที่ไม่มีรูพรุนหรือโพรงในโครงสร้าง

$$X_c(\%) = \frac{D_c}{D} \left(\frac{D - D_a}{D_c - D_a} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

2.3.2.2 ตรวจวัดความเข้มและรูปแบบการกระเจิงของรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

หาระดับความเป็นผลึกจากกราฟระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์กับมุมที่กระเจิง โดยการเปรียบเทียบพื้นที่ซึ่งเกิดจากการกระเจิงรังสีเอกซ์ของส่วนที่เป็นผลึก (A_c) กับพื้นที่ซึ่งเกิดจากส่วนที่เป็นอสัณฐาน (A_a) ดังสมการที่ 2.2

$$X_c(\%) = \frac{A_c}{A_a + A_c} \times 100 \quad (2.2)$$

2.3.2.3 ตรวจวัดค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimetry, DSC) เป็นวิธีที่นิยมใช้หาระดับความเป็นผลึก โดยตรวจวัดค่าการเปลี่ยนแปลงพลังความร้อนที่เกิดขึ้นในช่วงการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ แล้วนำค่าพลังงานความร้อนที่ได้ไปเปรียบเทียบกับค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันที่มีระดับความเป็นผลึกร้อยเปอร์เซ็นต์ สำหรับระดับความเป็นผลึกของ PLA สามารถคำนวณหาได้โดยใช้สมการที่ 2.3

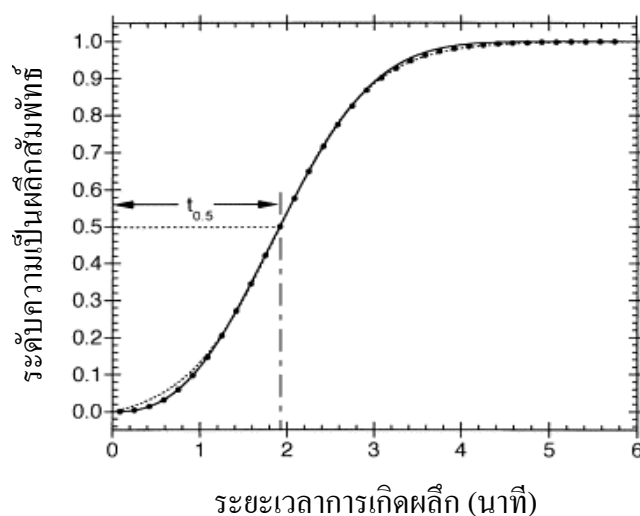
$$X_c(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_f \times X_{PLA}} \times 100 \quad (2.3)$$

เมื่อ ΔH_m คือความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (Melting enthalpy) ΔH_c คือความร้อนแฝงของการเกิดผลึก (Crystallization enthalpy) ΔH_f คือค่าพลังงานความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของ PLA ที่ระดับความเป็นผลึกร้อยเปอร์เซ็นต์ (Melting enthalpy of 100% crystalline PLA) มีค่าเท่ากับ 93 จูลต่อกรัม และ X_{PLA} คือสัดส่วนของ PLA ในคอมพาวนด์ (Fraction of PLA in the compound)

โดยทั่วไปพอลิเมอร์ที่มีปริมาณความเป็นผลึกสูง จะมีสมบัติต่างๆ ไปด้วย เช่น ความแข็งแรง การทนต่อแรงดึง ทนต่อตัวทำละลาย และทนต่อความร้อน สมบัติสำคัญของพอลิเมอร์นอกจากจะขึ้นอยู่กับปริมาณความเป็นผลึกแล้ว ยังขึ้นอยู่กับขนาดของผลึกอีกด้วย เช่น สมบัติการทนต่อแรงกระแทก โดยพอลิเมอร์ที่มีผลึกขนาดใหญ่จะเปราะ และทนต่อแรงกระแทกได้น้อยกว่าพอลิเมอร์ที่มีผลึกขนาดเล็ก

2.3.3 ครึ่งเวลาการเกิดผลึก (Crystallization half-time, $t_{1/2}$)

ครึ่งเวลาการเกิดผลึกหมายถึงระยะเวลาที่พอลิเมอร์ใช้ในการเกิดผลึกที่ระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ (Relative crystallinity) ร้อยละ 50 หาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์กับเวลาในการเกิดผลึก ดังภาพที่ 2.7 โดยใช้เทคนิค DSC ภายใต้การเกิดผลึกที่อุณหภูมิคงที่ (isothermal crystallization) พอลิเมอร์ที่มีครึ่งเวลาการเกิดผลึกต่ำจะเกิดผลึกเร็วกว่าพอลิเมอร์ที่มีครึ่งเวลาการเกิดผลึกสูง [13]



ภาพที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์กับเวลาในการเกิดผลึก

2.3.4 การเกิดผลึกของ PLA

PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีอัตราการเกิดผลึกช้า และมีระดับความเป็นผลึกต่ำ ทำให้การใช้งาน PLA ถูกจำกัดอยู่ที่อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ซึ่งมีค่าประมาณ 60 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ ส่วนที่เป็นอสัณฐานจะเริ่มอ่อนตัวและไม่สามารถคงรูปได้ ขณะที่ส่วนที่เป็นผลึกยังสามารถคงรูปได้

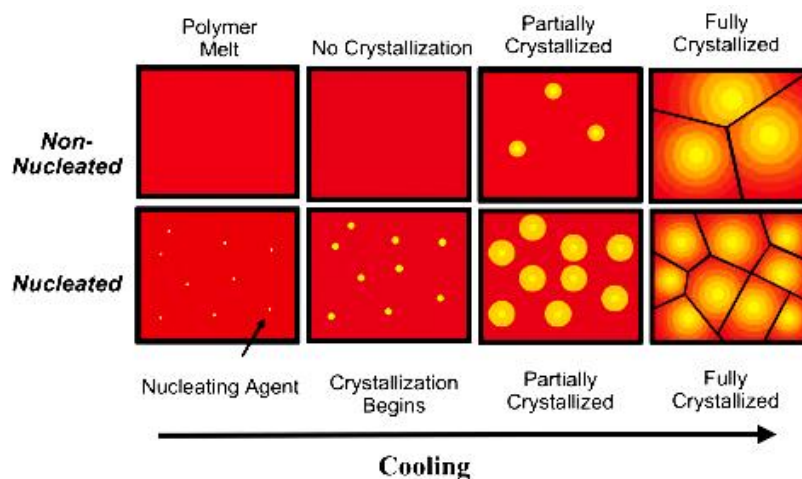
PLA สามารถเกิดผลึกได้สูงสุดประมาณ 40% โดยเกิดผลึกได้ในช่วงอุณหภูมิกว้างประมาณ 70-165 องศาเซลเซียส ผลึกที่เกิดขึ้นมีทั้งหมด 3 รูปแบบ ได้แก่ อัลฟา (α) เบตา (β) และแกมมา (γ) โครงสร้างผลึกที่พบมากที่สุดคือแบบอัลฟา ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic เป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุด มีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ 185 องศาเซลเซียส เกิดจากการเย็นตัวของพอลิเมอร์หลอมเหลว และกระบวนการผลิตเส้นใยแบบ solution spinning ที่อุณหภูมิต่ำ ในขณะที่โครงสร้างแบบเบต้า ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบ hexagonal มีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ 175 องศาเซลเซียส เกิดจากการถูกดึงยืดด้วยแรงเชิงกลของโครงสร้างแบบอัลฟา และกระบวนการผลิตเส้นใยแบบ solution spinning ที่อุณหภูมิสูง สำหรับโครงสร้างผลึกแบบแกมมา เป็นโครงสร้างที่ถูกค้นพบเมื่อไม่นานมานี้ มีโครงสร้างผลึกแบบ orthorhombic เกิดขึ้นโดยกระบวนการเกิดผลึกแบบ epitaxial โดยมี hexamethylbenzene เป็นซับสเตรต (substrate) [4]

2.4 สารก่อผลึก (Nucleating agent)

เนื่องจากขนาดและปริมาณของผลึกส่งผลต่อสมบัติสำคัญของพอลิเมอร์หลายอย่าง ดังนั้นการควบคุมขนาดและการเพิ่มปริมาณของผลึกจึงเป็นสิ่งสำคัญ การเพิ่มปริมาณความเป็นผลึกนั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การลดอัตราการเย็นตัวของพอลิเมอร์ เนื่องจากจะทำให้พอลิเมอร์มีเวลาในการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น การให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวเป็นเวลานานๆ (Annealing) การปรับอุณหภูมิแม่พิมพ์ให้เหมาะสม และการเติมสารก่อผลึก [14]

การเติมสารก่อผลึกเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการปรับปรุงพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ที่มีอัตราการเกิดผลึกช้า เนื่องจากเป็นวิธีที่ทำได้ง่ายและใช้ต้นทุนต่ำ โดยสารก่อผลึกจะทำหน้าที่เป็นจุดก่อผลึกให้กับพอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์เข้าสู่ช่วงการเติบโตของผลึกได้โดยไม่ต้องเสียเวลาในขั้นการกำเนิดจุดก่อผลึก ดังนั้นพอลิเมอร์ที่เติมสารก่อผลึกจึงมีอัตราการเกิดผลึกเร็วกว่าพอลิเมอร์ที่ไม่ได้เติมสารก่อผลึก เนื่องจากมีจุดก่อผลึกจำนวนมาก ทำให้ผลึกที่เกิดจากพอลิเมอร์ที่เติมสารก่อผลึกมีจำนวนมากและมีขนาดของเล็กกว่าผลึกที่เกิดจากพอลิเมอร์ที่ไม่ได้เติมสารก่อผลึก

ดั่งภาพที่ 2.8 การเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดผลึกช่วยให้ระยะเวลาในการเปิดแม่พิมพ์สั้นลง สำหรับพอลิเมอร์ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการฉีดเข้าแม่พิมพ์ (Injection molding) [15]



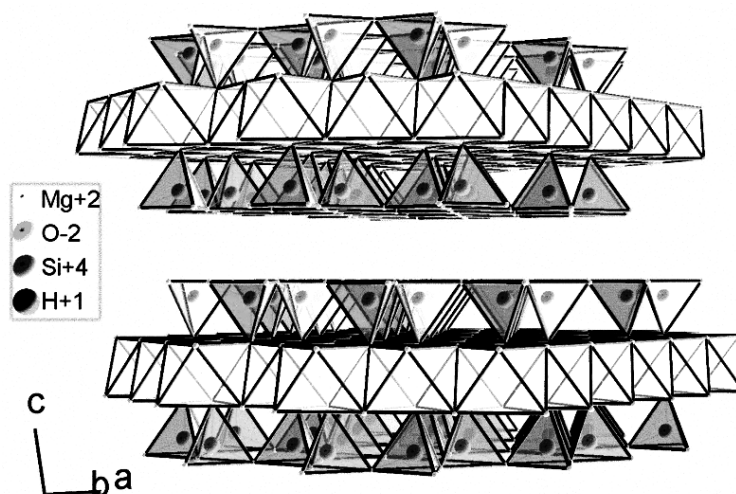
ภาพที่ 2.8 กระบวนการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ที่ไม่ได้เติมสารก่อผลึกและที่เติมสารก่อผลึก [13]

สารก่อผลึกแบ่งเป็น 2 ประเภทคือ สารก่อผลึกอนินทรีย์ (Inorganic nucleating agent) เช่น ทัลค์ แคลเซียมคาร์บอเนต และ ไมกา เป็นต้น และสารก่อผลึกอินทรีย์ (Organic nucleating agent) เช่น ซอร์บิทอล (Sorbitol) และอนุพันธ์ของซอร์บิทอล เป็นต้น

2.4.1 สารก่อผลึกอนินทรีย์

2.4.1.1 ทัลค์ (Talc)

ทัลค์ เป็นแร่ชนิดหนึ่ง ประกอบด้วยแมกนีเซียมซิลิเกต (Magnesium silicate) เป็นส่วนใหญ่ มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ $Mg_3Si_2O_{10}(OH)_2$ โดยมีสัดส่วนของ MgO 31.7%, SiO_2 63.5% และ H_2O 4.8% โครงสร้างผลึกของทัลค์มีลักษณะเป็นชั้นๆ (layers) ดังภาพที่ 2.9 โดยมีชั้นของ $(Mg_{12}O_{12}H_4)$ ถูกประกบอยู่ระหว่างชั้นของ (SiO_2) แต่ละชั้นยึดเกาะกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals forces) โครงสร้างผลึกดังกล่าวส่งผลให้ Talc มีลักษณะเป็นแผ่น (Plates) เนื่องจากแต่ละชั้นในโครงสร้างผลึกของ Talc ยึดเกาะกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งเป็นแรงยึดเหนี่ยวอ่อนๆ จึงทำให้ทัลค์มีลักษณะลื่นๆเมื่อทำการถูหรือนวด ด้วยเหตุนี้ทัลค์จึงมักถูกนำไปใช้เป็นส่วนประกอบในการทำแป้งสำหรับเด็ก [16, 17]



ภาพที่ 2.9 โครงสร้างของทัลค์

ปัจจุบัน Talc ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมกระดาษ เครื่องสำอางค์ สี และพลาสติก เป็นต้น มีหลายงานวิจัย [14, 18, 19] ที่ใช้ทัลค์เป็นสารก่อผลึกให้กับพอลิเมอร์ เนื่องจากทัลค์มีราคาถูกและหาซื้อได้ง่าย โดยพบว่าทัลค์มีส่วนช่วยเร่งให้อัตราการเกิดผลึกของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น

2.4.1.2 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)

แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารประกอบ ที่มีสูตรทางเคมีคือ CaCO_3 พบได้ในธรรมชาติ ในรูปของปูนขาว หินปูนและหินอ่อน เป็นต้น สามารถบดเป็นผงละเอียดได้ง่าย มีความขาว ความเสถียรทางเคมี และไม่เป็นพิษ จึงถูกนำไปใช้ในหลายอุตสาหกรรม เช่น

- I. ใช้เป็นตัวเติม (Filler) ในอุตสาหกรรมกระดาษ ช่วยให้เนื้อเยื่อกระดาษมีความสม่ำเสมอ ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน และดูดซึมน้ำหมึกได้ดี
- II. ใช้เป็นตัวเติมในอุตสาหกรรมสี ช่วยให้ความต่อเนื่อง เป็นเนื้อเดียวกัน และมีความเงามากขึ้น
- III. ใช้เป็นตัวเติมในอุตสาหกรรมยาง เพื่อลดต้นทุนการผลิต
- IV. ใช้เป็นตัวเติมในอุตสาหกรรมพลาสติก ช่วยให้พลาสติกมีความแข็งแรงมากขึ้น มีความมันเงามากขึ้น และใช้เป็นสารก่อผลึก สำหรับพอลิเมอร์ที่เกิดผลึกซ้ำอีกด้วย

2.4.1.3 ไมกา (Mica)

ไมกาเป็นแร่จากธรรมชาติชนิดหนึ่งในตระกูลซิลิเกตมีสูตรทางเคมีคือ $(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ มีรูปผลึกแบบมอนอคลินิก (Monoclinic) มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆซ้อนกันจนหนาถึงภาพที่ 2.10 มีความวาว สีตามธรรมชาติของไมกา มีหลายสี เช่น สีขาว เหลือง เงิน เขียว และ น้ำตาล เป็นต้น ไมกาถูกนำไปใช้ในหลายอุตสาหกรรม เช่น ใช้เป็นสารตัวเติมในการทำคอนกรีต ใช้ทำฉนวนไฟฟ้า ใช้เป็นตัวเติมในอุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมกระดาษ และอุตสาหกรรมเครื่องสำอางค์ และใช้เป็นสารก่อผลึกให้กับพอลิเมอร์ในอุตสาหกรรมพลาสติก

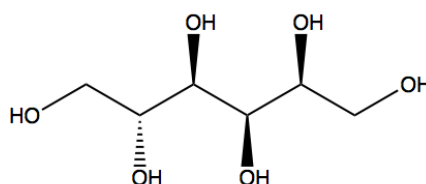


ภาพที่ 2.10 แร่ไมกา

2.4.2 สารก่อผลึกอินทรีย์

2.4.2.1 ซอร์บิทอล (Sorbitol)

ซอร์บิทอลเป็นน้ำตาลแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างทางเคมีดังภาพที่ 2.11 ลักษณะทั่วไปเป็นผงผลึกสีขาว ไม่มีกลิ่น พบในสาหร่ายทะเล และสามารถสกัดได้จากแอปเปิ้ล สาลี องุ่น อ้อย และ มันสำปะหลัง มักถูกนำไปใช้เป็นสารให้ความหวานแทนน้ำตาล และพบว่ามีงานวิจัย [20, 21] ที่ใช้ซอร์บิทอลและอนุพันธ์ของซอร์บิทอล เป็นสารก่อผลึกสำหรับพอลิเมอร์ที่เกิดผลึกซ้ำอีกด้วย



ภาพที่ 2.11 โครงสร้างทางเคมีของซอร์บิทอล

2.5 สารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticizers)

สารเสริมสภาพพลาสติกหรือพลาสติกไซเซอร์ คือสารที่เติมในพอลิเมอร์แล้วช่วยให้พอลิเมอร์อ่อนตัวและยืดหยุ่นขึ้น โดยสารเสริมสภาพพลาสติกจะแทรกตัวอยู่ระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทำให้ใช้พลังงานในการหมุนรอบพันธะของโมเลกุลลดลง สายโซ่พอลิเมอร์จึงเคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่ายขึ้น [22]

สารเสริมสภาพพลาสติกแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

I. สารเสริมสภาพพลาสติกภายใน (Internal plasticizer)

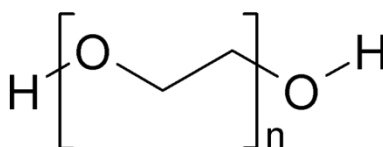
สารเสริมสภาพพลาสติกภายในเกิดจากการนำมอนอเมอร์ที่มีความอ่อนนุ่ม (homopolymer มี T_g ต่ำ) มา copolymerize กับมอนอเมอร์ที่มีความแข็ง (homopolymer มี T_g สูง) ผลลัพธ์ที่ได้จะมีทั้งส่วนที่แข็งและอ่อนนุ่มรวมกันอยู่ และไม่สามารถแยกจากกันได้โดยการสกัดออก

II. สารเสริมสภาพพลาสติกภายนอก (External plasticizer)

นิยมผสมหรือละลายสารเสริมสภาพพลาสติกชนิดนี้ในพอลิเมอร์ เป็นการผสมทางกายภาพ โดยไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างกัน ทำให้โมเลกุลของสารเสริมสภาพพลาสติกมักเคลื่อนที่ (Migration) มาที่พื้นผิวของผลิตภัณฑ์ ดังนั้น สารเสริมสภาพพลาสติกชนิดนี้จึงควรมีน้ำหนักโมเลกุลอย่างน้อย 300 ดาลตัน เพื่อให้มีจุดเดือดสูง ไม่ระเหยได้ง่าย และควรมีค่าดัชนีการละลาย (Solubility parameter) ใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ที่จะผสม เพื่อให้ละลายเข้ากับพอลิเมอร์ได้ดี

2.5.1 พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG)

พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) คือโอลิโกเมอร์ (Oligomer) หรือพอลิเมอร์ของเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) เป็นสารประกอบพอลิอีเทอร์ (Polyether) มีสูตรโครงสร้างทางเคมีดังภาพที่ 2.12

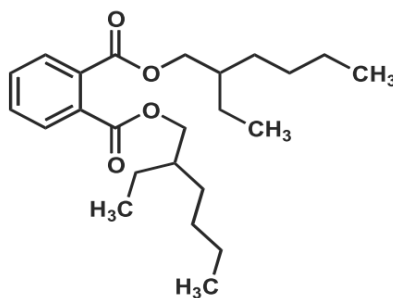


ภาพที่ 2.12 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีนไกลคอล

PEG มีลักษณะที่ปรากฏหลายรูปแบบ ตั้งแต่ เป็นของเหลวใส และหนืด จนกระทั่งเป็นของแข็งคล้ายไข ขึ้นอยู่กับความยาวของสายโซ่หรือน้ำหนักโมเลกุล PEG สามารถละลายได้ในน้ำ แอลกอฮอล์ และตัวทำละลายอินทรีย์ มีความเป็นพิษต่ำ มีความเสถียรต่อความร้อน และสารเคมีหลายชนิด PEG ถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นสารเสริมสภาพพลาสติก สารปรับความนุ่ม สารหล่อลื่น วัสดุเคลือบกระดาษ ตัวทำละลาย เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอางและยา และสารเติมแต่งในอาหาร เป็นต้น

2.5.2 ไดออกทิลพทาเลท (Diethyl Phthalate, DEP)

ไดออกทิลพทาเลท (DEP) เป็นสารเสริมพลาสติกที่ใช้มากที่สุดในอุตสาหกรรม PVC มีโครงสร้างทางเคมีดังภาพที่ 2.13 มีลักษณะเป็นของเหลวใส มีกลิ่นเล็กน้อย สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างฟทาลิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride, PA) กับโมโนไฮดริคแอลกอฮอล์ (Monohydric alcohol)

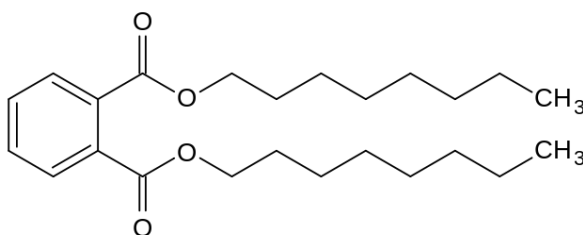


ภาพที่ 2.13 โครงสร้างทางเคมีของไดออกทิลพทาเลท

2.5.3 ไดไอโซโนนิลพทาเลท (Di-isononyl phthalate, DINP)

ไดไอโซโนนิลพทาเลท (DINP) เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกอีกตัวที่ใช้กับ PVC มีโครงสร้างทางโครงสร้างทางเคมีดัง

ภาพที่ 2.14 DINP มีความสามารถในการรวมตัวกับพีวีซีได้ต่ำกว่า DOP ทำให้ผลิตภัณฑ์มีความอ่อนตัวน้อยกว่า แต่อัตราการระเหยสู่สิ่งแวดล้อมน้อยกว่า ทำให้ถูกนำมาใช้กับผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสกับอาหาร



ภาพที่ 2.14 โครงสร้างทางเคมีของไดไอโซโนนิลพทาเลท

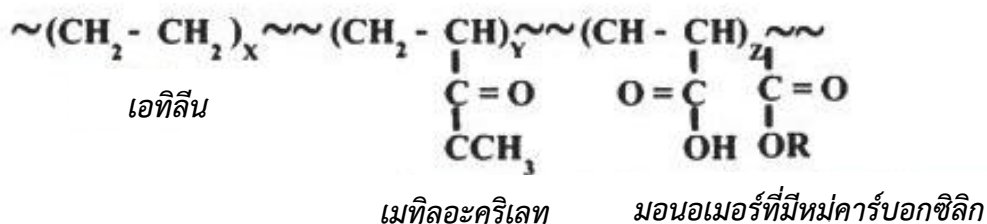
2.6 สารปรับปรุงแรงกระแทก (Impact modifier)

ความเหนียว (Toughness) คือ ความสามารถของวัสดุในการดูดซับพลังงานไว้ โดยไม่เกิดการแตกหัก วัสดุที่มีความเหนียวจะสามารถยืดตัวได้เมื่อถูกดึงยืด และสามารถต้านทานการแตกหักเมื่อได้รับแรงกระแทก [23] ดังนั้นการเสริมความเหนียวแก่พอลิเมอร์ที่มีความเปราะ เช่น PLA จึงเป็นสิ่งจำเป็น

การเติมยางเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการเสริมความเหนียวแก่พอลิเมอร์ เนื่องจากยางมีความเหนียวนุ่ม มีความเสถียรต่อสิ่งแวดล้อมและสารเคมี อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการเสริมความเหนียวด้วยยางนั้น ขึ้นอยู่กับการกระจายตัวและขนาดอนุภาคของยาง โดยยางที่ใช้ต้องมีขนาดเหมาะสม ยางที่มีขนาดเล็กหรือใหญ่เกินไปจะไม่ช่วยในการเสริมความเหนียว [24]

2.6.1 ยางอะครีเลท

ยางอะครีเลทหรือยางอะครีลิก มีชื่อทางเคมีว่า alkyl acrylate copolymer (ACM) มีโครงสร้างทางเคมีดังภาพที่ 2.15 ปัจจุบันยางอะครีเลทส่วนใหญ่เกิดจากเทอร์พอลิเมอร์ (terpolymer) ระหว่างเอทิลีน (ethylene) เมทิลอะครีเลท (methyl acrylate) และมอนอเมอร์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลิก[25]

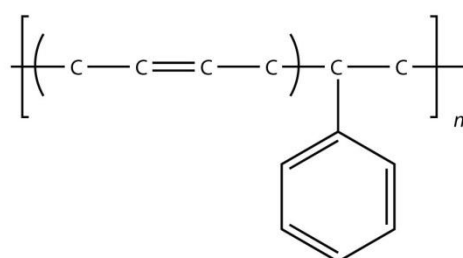


ภาพที่ 2.15 โครงสร้างทางเคมีของยางอะคริเลต

ยางอะคริเลตเป็นยางที่ทนน้ำมันและอุณหภูมิสูงได้ดี สามารถทนอุณหภูมิได้สูงถึง 170 – 180 องศาเซลเซียส เนื่องจากยางอะคริเลตเป็นยางที่มีความอึดตัว จึงสามารถทนต่อสภาพอากาศและโอโซนได้ดีอีกด้วย ยางอะคริเลตถูกใช้มากในอุตสาหกรรมชิ้นส่วนยานยนต์ เช่น ท่อเทอร์โบ เปลือกหุ้มท่อน้ำมัน ยางกันโคลง ซิลและปะเก็น เป็นต้น [25, 26]

2.6.2 ยางสไตรีนบิวตาไดอิน

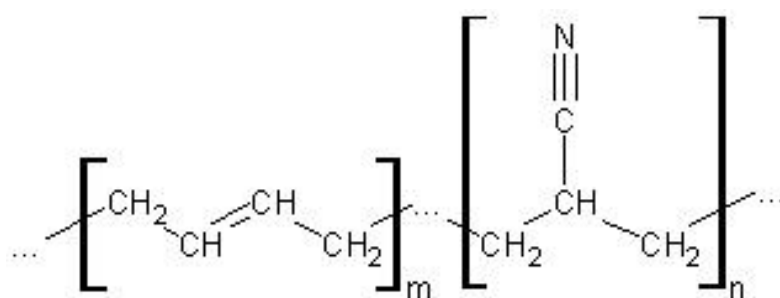
ยางสไตรีนบิวตาไดอิน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) เป็นยางสังเคราะห์ที่เกิดจากการนำสไตรีนมาโคพอลิเมอไรซ์กับบิวตาไดอิน ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) ยางที่ได้ว่า E-SBR และอาจใช้วิธีพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization) เรียกว่า L-SBR ยาง SBR มักถูกสังเคราะห์ให้มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก จึงสามารถไหลตัวได้ดี ยาง SBR มีความต้านทานแรงดึงและความต้านทานการฉีกขาดต่ำ และเนื่องจากยาง SBR มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล ดังภาพที่ 2.16 ทำให้ยาง SBR เสื่อมสภาพเร็วในสภาวะที่มีออกซิเจน โอโซน แสงแดด หรือความร้อน



ภาพที่ 2.16 โครงสร้างทางเคมีของยางสไตรีนบิวตาไดอิน

2.6.3 ยางไนไตรล์

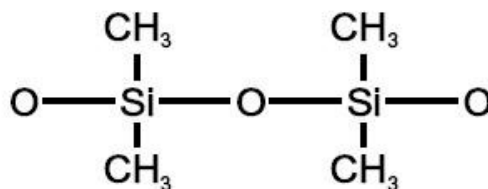
ยางไนไตรล์ (Nitrile or Acrylonitrile-Butadiene Rubber, NBR) เป็นยางสังเคราะห์ที่เกิดจากการนำอะคริโลไนไตรล์มอนอเมอร์ (acrylonitrile monomer) มาโคพอลิเมไรซ์กับบิวตาไดอีนมอนอเมอร์ (butadiene monomer) มีโครงสร้างทางเคมีดังภาพที่ 2.17 ยาง NBR เป็นยางที่มีความเป็นขั้วสูง เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชัน $-CN$ อยู่ในโครงสร้าง ทำให้ยาง NBR มีความทนต่อน้ำมันและตัวทำละลายไม่มีขั้ว



ภาพที่ 2.17 โครงสร้างทางเคมีของยางไนไตรล์

2.6.4 ยางซิลิโคน

ยางซิลิโคน (Silicone Rubber, SR) เป็นยางสังเคราะห์ที่ผลิตมาเพื่อใช้งานเฉพาะด้าน ทำให้มีราคาสูง โครงสร้างของยาง SR ประกอบด้วย ซิลิกอน (Si) กับออกซิเจน (O) และมีหมู่ข้างเคียงเป็นสารพวกไฮโดรคาร์บอน ดังภาพที่ 2.18 ทำให้ยาง SR ทนความร้อนได้สูง ยาง SR มีช่องว่างระหว่างโมเลกุลมากและมีความทนทานต่อแรงดึงต่ำ เนื่องจากมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลต่ำมาก



ภาพที่ 2.18 โครงสร้างทางเคมีของยางซิลิโคน

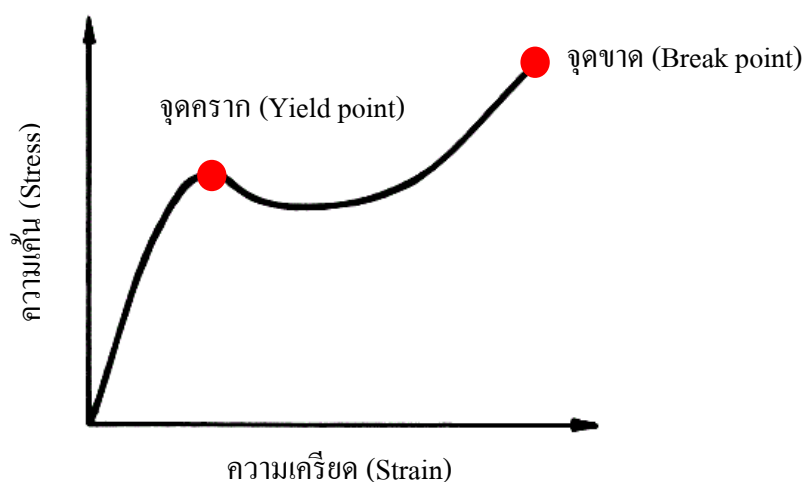
2.7 การทดสอบสมบัติเชิงกล

สมบัติเชิงกลคือพฤติกรรมของวัสดุที่แสดงออกเมื่อมีแรงภายนอกกระทำ สมบัติเชิงกลมีความสำคัญมากในการกำหนดทิศทางการใช้งานของวัสดุ การทดสอบสมบัติเชิงกลที่สำคัญได้แก่ การทดสอบแรงดึง แรงดัดโค้ง และแรงกระแทก

2.7.1 การทดสอบแรงดึง (Tensile test)

การทดสอบแรงดึงเป็นการทดสอบพื้นฐานอย่างหนึ่งที่ใช้ทดสอบสมบัติของวัสดุ โดยดึงชิ้นงานทดสอบด้วยความเร็วคงที่ แล้วตรวจสอบพฤติกรรมการยืดตัวของวัสดุ

ผลการทดสอบแรงดึงนิยมนำมาแสดงในรูปกราฟความเค้น-ความเครียด (Stress-Strain curve) ดังภาพที่ 2.19 โดยมีจุดที่สำคัญในกราฟได้แก่ จุดคราก (Yield point) ซึ่งหมายถึงจุดที่ชิ้นงานทดสอบเริ่มยืดตัวแบบถาวร และจุดขาด (Break point) ซึ่งเป็นจุดที่ชิ้นงานทดสอบขาดออกจากกัน

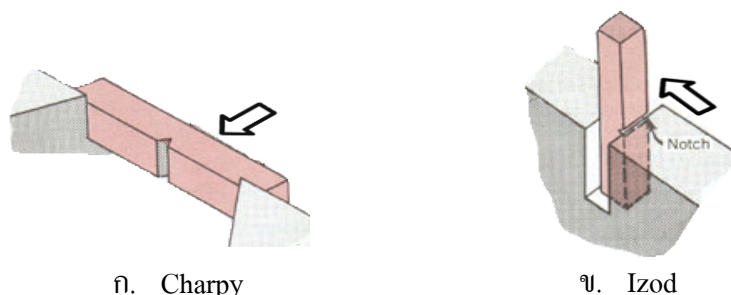


ภาพที่ 2.19 ลักษณะกราฟความเค้น-ความเครียดของการดึง

สมบัติเชิงกลสำคัญที่ได้จากการทดสอบแรงดึงได้แก่ มอดูลัสของความเป็นออสติก (Elastic modulus) ความเค้นและความเครียด ณ จุดคราก (Stress and strain at yield) ความต้านทานแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile strength) และการยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) [27, 28]

2.7.2 การทดสอบแรงกระแทก (Impact test)

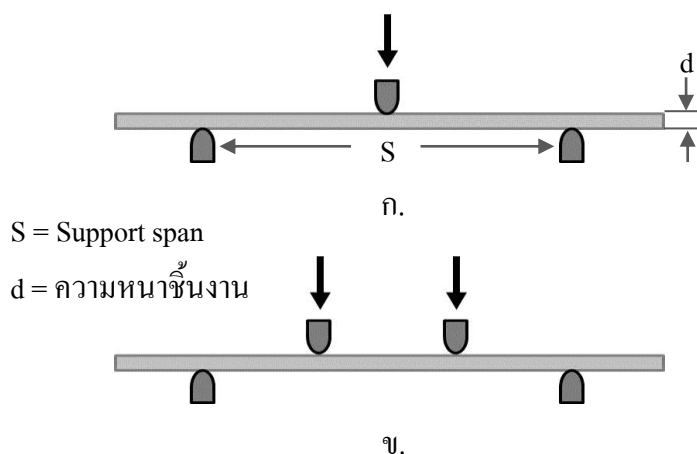
การทดสอบแรงกระแทก เป็นวิธีที่นิยมใช้ทดสอบความเหนียวของวัสดุ โดยดูจากพลังงานที่วัสดุดูดซับไว้ได้ (Impact Energy) เมื่อได้รับแรงกระแทกจนเกิดการแตกหัก มีวิธีทดสอบโดยวางชิ้นงานทดสอบที่มีรอยบากไว้เพื่อรับแรงกระแทกจากการเหวี่ยงของลูกตุ้มที่น้ำหนักค่าหนึ่ง (น้ำหนักและขนาดของตุ้มน้ำหนักต้องเป็นไปตามที่มาตรฐานที่เลือกใช้ในการทำการทดสอบระบุไว้) พลังงานที่กระแทกชิ้นงานทดสอบขึ้นอยู่กับมวลของลูกตุ้มและความเร็วของลูกตุ้มขณะกระแทก จุดกระแทกจะเป็นจุดต่ำสุดของการเหวี่ยง ซึ่งเป็นจุดที่ลูกตุ้มมีความเร็วสูงสุด เมื่อลูกตุ้มกระทบชิ้นงานทดสอบ ลูกตุ้มจะเสียพลังงานไปจำนวนหนึ่งในการทำให้ชิ้นงานทดสอบหัก ค่าพลังงานที่เสียไปนี้คือค่า Impact Energy มีหน่วยเป็นจูล (J) การทดสอบแรงกระแทกแบ่งออกเป็น 2 แบบ ตามลักษณะการวางชิ้นงานทดสอบ ได้แก่ แบบ Charpy ซึ่งจะวางชิ้นงานในแนวนอนและให้ลูกตุ้มกระแทกกับด้านที่ตรงข้ามกับรอยบาก และแบบ Izod ซึ่งจะวางชิ้นงานในแนวตั้งและให้ลูกตุ้มกระแทกกับด้านที่มีรอยบาก [29, 30] ดังภาพที่ 2.20



ภาพที่ 2.20 การวางชิ้นงานแบบ Charpy (ก) และแบบ Izod (ข)

2.7.3 การทดสอบแรงดัดโค้ง (Flexural test)

การทดสอบแรงดัดโค้งคือการทดสอบความยืดหยุ่นของวัสดุภายใต้แรงดัดโค้ง มักใช้ทดสอบกับวัสดุที่มีความยืดหยุ่น เช่น พอลิเมอร์ ไม้ และวัสดุประกอบแต่ง (composites) การทดสอบแรงดัดโค้งมี 2 แบบ ได้แก่ แบบแรงกระทำ 3 จุด และแบบแรงกระทำ 4 จุด ดังภาพที่ 2.21 การทดสอบแรงดัดโค้งแบบแรงกระทำ 3 จุด มักใช้ทดสอบกับพอลิเมอร์ ส่วนการทดสอบแรงดัดโค้งแบบแรงกระทำ 4 จุด มักใช้ทดสอบกับไม้ วัสดุประกอบแต่ง และวัสดุที่มีความเปราะ เช่น เซรามิก และคอนกรีต



ภาพที่ 2.21 การทดสอบแรงค้ำโค้ง (ก) แบบแรงกระทำ 3 จุด และ (ข) แบบแรงกระทำ 4 จุด

การทดสอบแรงค้ำโค้งจะเกิดความเค้นแรงดึง (tensile stress) ที่ผิวด้านล่างของชิ้นงาน และเกิดความเค้นแรงอัด (compressive stress) ที่ผิวด้านบนของชิ้นงาน ส่งผลให้เกิดพื้นที่ของความเค้นแรงเฉือนตามจุดกึ่งกลางชิ้นงาน (shear stress) แต่เนื่องจากการเสียรูปของชิ้นงานในการทดสอบแรงค้ำโค้งต้องเป็นการเสียรูปที่เกิดจากความเค้นแรงดึงและแรงอัดเป็นหลัก ดังนั้นแรงเค้นเฉือนที่เกิดขึ้นต้องมีค่าน้อยที่สุด ซึ่งสามารถควบคุมได้โดยการกำหนดอัตราส่วนของ support span กับความหนาของชิ้นงาน (S/d) ให้มีค่าเท่ากับ 16 [31]

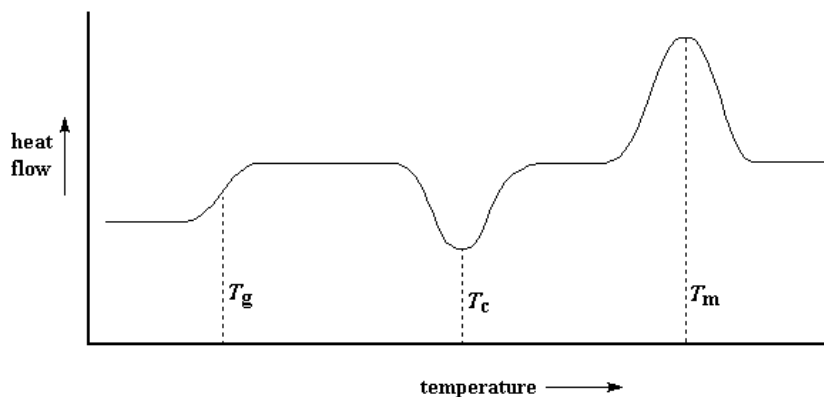
2.8 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน

2.8.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ หรือ DSC นอกจากจะใช้หาระดับความเป็นผลึก ตามที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.3.2.3 แล้ว ยังใช้วิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนอื่นๆ ได้แก่ อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) และอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) ได้อีกด้วย โดยวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตัวอย่าง เมื่อทำการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิในบรรยากาศที่ถูกควบคุม

การทดสอบด้วย DSC เริ่มจากนำถาด 2 ถาด ถาดแรกบรรจุสารตัวอย่าง (Sample Pan) อีกถาดเป็นถาดเปล่าซึ่งใช้เป็นถาดอ้างอิง (Reference Pan) ไปวางบนอุปกรณ์ให้ความร้อน (Furnace) แล้วควบคุมอัตราการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิของถาดทั้งสองให้เท่ากัน แต่เนื่องจากถาดทั้งสองต่างกัน Furnace จึงให้ความร้อนแก่ถาดทั้งสองไม่เท่ากัน เพื่อรักษาอุณหภูมิของถาดทั้งสองให้เท่ากัน การรายงานผลการทดสอบอยู่ในรูปของเทอร์โมแกรมระหว่างความแตกต่างของปริมาณ

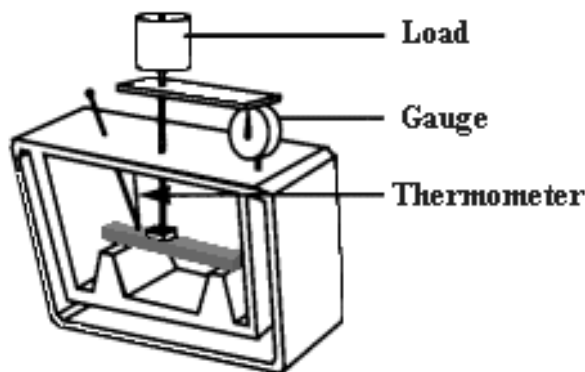
ความร้อนที่ให้แก่สารทั้งสองกับเวลา ดังภาพที่ 2.22 ทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อนแบบต่างๆ ได้แก่ การเปลี่ยนสภาพแก้ว และการหลอมเหลว ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดพลังงาน (Endothermic) และการเกิดผลึกซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบคายพลังงาน (Exothermic) [32]



ภาพที่ 2.22 เทอร์โมแกรมจากการทดสอบ DSC [32]

2.8.2 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน

อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (Heat distortion temperature, HDT) คืออุณหภูมิสูงสุดที่สามารถใช้งานพอลิเมอร์ได้โดยไม่เกิดการโก่งตัว ที่อุณหภูมิสูงกว่านี้ ชิ้นงานจะไม่สามารถคงรูปทรงไว้ได้ สามารถทดสอบหา HDT ได้โดยนำชิ้นงานไปวางไว้ในอ่างทดสอบที่มีอุณหภูมิสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง พร้อมกับกดชิ้นงานด้วยแรงคงที่ ดังภาพที่ 2.23 จนถึงอุณหภูมิหนึ่งที่ชิ้นงานไม่สามารถคงรูปไว้ได้ อุณหภูมิดังกล่าวคือ HDT โดยทั่วไป HDT จะมีค่าสูงกว่า T_g แต่ต่ำกว่า T_m [33]



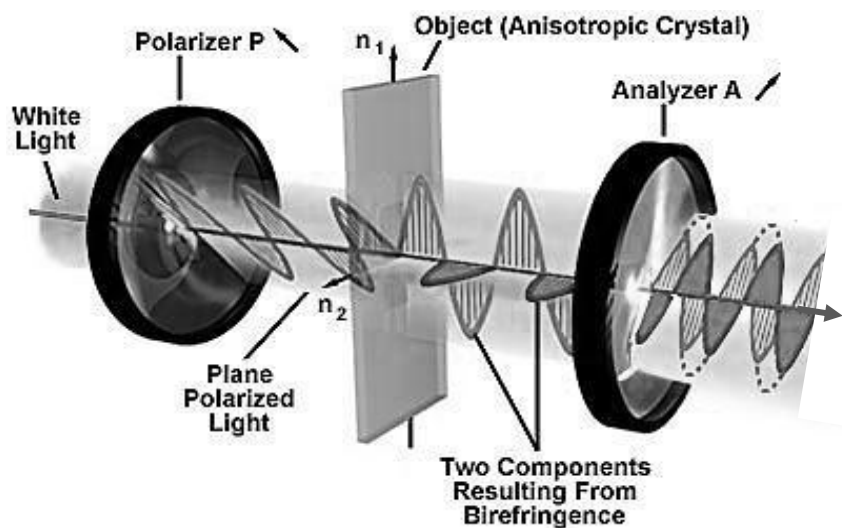
ภาพที่ 2.23 การทดสอบอุณหภูมิการโก่งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกด (HDT)

2.9 การศึกษาพื้นฐานวิทยา

2.9.1 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์

กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, POM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้แสงอาทิตย์หรือแสงไฟฟ้าเป็นแหล่งกำเนิดลำแสง ใช้กับตัวอย่างที่มีการหักเหของแสงมากกว่าหนึ่งทิศทาง (Birefringent) [34]

กล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้มีการดัดแปลงจากกล้องจุลทรรศน์ธรรมดา โดยฉายแสงจากแหล่งกำเนิดแสงผ่านโพลาไรเซอร์ (Polarizer) เพื่อบังคับให้แสงเคลื่อนที่ในระนาบเดียว เมื่อแสงผ่านตัวอย่างที่เป็น birefringent จะทำให้เกิดคลื่นแสงมากกว่าหนึ่งคลื่นแสง แต่ละคลื่นแสงมีระนาบการเคลื่อนที่ต่างกัน และเมื่อคลื่นแสงดังกล่าวผ่านเลนส์วิเคราะห์ (Analyzer) ซึ่งถูกวางในทิศทางตั้งฉากกับเลนส์โพลาไรซ์ (Polarizer) จะเกิดการรวมตัวของคลื่นแสงแบบเสริมหรือหักล้าง ดังภาพที่ 2.24 ทำให้เมื่อหมุนตัวอย่างจะเห็นการเปลี่ยนของสีหรือความสว่างของตัวอย่าง ในระยะแรกกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์มักใช้ในการตรวจดูแร่ และผลึก ต่อมาได้มีการประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ โดยใช้ศึกษากล้ามเนื้อ และเนื้อเยื่อต่างๆ [35-37] นอกจากนี้ยังสามารถประยุกต์ใช้ในการศึกษาลักษณะ ขนาด และพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย



ภาพที่ 2.24 การเคลื่อนที่ของแสงภายในกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์

2.9.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง จึงมีความละเอียด (Resolution) สูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ที่ใช้แสงอาทิตย์หรือแสงไฟฟ้าเป็นแหล่งกำเนิดแสง เนื่องจากความยาวคลื่นของอิเล็กตรอนสั้นกว่าคลื่นของแสง [34]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมักใช้ในการศึกษาผิวของเซลล์หรือเนื้อเยื่อ โดยนำตัวอย่างที่ต้องการศึกษามาทำให้แห้งแล้วเคลือบด้วยโลหะหนัก เช่น ทองคำ หรือ คาร์บอน จากนั้นยิงลำอิเล็กตรอนไปยังตัวอย่าง เมื่ออิเล็กตรอนกระทบกับโลหะหนักที่เคลือบผิวตัวอย่างไว้ จะเกิดการหักเหออกมา แล้วผ่านเครื่องจับเพื่อเปลี่ยนให้เป็นภาพสามมิติบนจอ

บทที่ 3

วารสารปริทัศน์

PLA เป็นพลาสติกชีวภาพที่กำลังได้รับความนิยม เนื่องจากมีข้อดีด้านความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ความใส และความสามารถในการย่อยสลาย แต่ PLA ยังคงมีปัญหาในเรื่องกระบวนการเกิดผลึก และความเปราะ ทำให้มีการวิจัยและการพัฒนาเกี่ยวกับ PLA อย่างกว้างขวาง ในบทนี้ได้รวบรวมเนื้อหาบางส่วนของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ โดยแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA และการปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA

3.1 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA

3.1.1 การปรับปรุงโดยใช้สารก่อผลึก

แม้ว่าการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA สามารถทำได้ภายหลังกระบวนการขึ้นรูป เช่น การอบอ่อนหลังการขึ้นรูป (post annealing) แต่กระบวนการดังกล่าว อาจก่อให้เกิดการบิดเบี้ยว (warping) และการหดตัว (shrinkage) ของชิ้นงาน ดังนั้น การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA จึงนิยมทำระหว่างกระบวนการขึ้นรูป ซึ่งสามารถทำได้โดยการเติมสารก่อผลึก

Angela M. Harris และ Ellen C. Lee (2007) [14] ได้ปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยใช้ Ethylene bis-stearamide (EBS) และ Talc เป็นสารก่อผลึก พบว่าการเติม EBS และ Talc เพียง 2% ช่วยให้ครึ่งเวลาการเกิดผลึกของ PLA ลดลงจาก 38.2 นาที เหลือ 1.8 และ 0.6 นาที ตามลำดับ และพบว่าอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ของ PLA ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิ มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ Talc สำหรับ PLA ที่ฉีดขึ้นรูปในแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิห้อง พบว่ามีระดับความเป็นผลึกสูงสุดที่ 21% เมื่อเติม Talc 20% ขณะที่เมื่อปรับอุณหภูมิแม่พิมพ์เป็น 110 °C พบว่า PLA สามารถเกิดผลึกได้อย่างสมบูรณ์ (42%) โดยใช้ Talc เพียง 2%

Kyung Su Kang และคณะ (2007) [19] ได้ศึกษาอิทธิพลของสารก่อผลึกชนิดต่างๆ ได้แก่ Chemically Modified Thermoplastic Starch (CMPS), granular starch และ Talc ต่อสมบัติเชิงความร้อนของ PLA พบว่าการเติมสารก่อผลึกทั้ง 3 ชนิด ช่วยให้อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ของ PLA ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิ มีค่าลดลง การเติม CMPS granular และ Talc เพียง 1% สามารถลดอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ได้ 16 24 และ 33 °C ตามลำดับ สาเหตุที่สารก่อผลึกแต่ละชนิด มี

ความสามารถในการลดอุณหภูมิการเกิดผลึกได้ไม่เท่ากัน เกิดจากลักษณะและรูปร่างที่ต่างกันของสารก่อผลึก จากการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาของสารก่อผลึกทั้ง 3 ชนิด ด้วย SEM พบว่า Talc มีรูปร่างที่ไม่สม่ำเสมอ และมีผิวหยาบ ขณะที่ granular starch มีรูปร่างกลม ผิวขรุขระ มีร่องและช่องว่างบนพื้นผิว ส่วน CMPS มีรูปร่างเป็นทรงกลมเล็กๆ มีผิวเรียบ จากการศึกษาค้นคว้าการเกิดผลึกของ PLA ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าที่อุณหภูมิ 105 °C PLA ที่เติม granular starch และ CMPS มีครั้งเวลาการเกิดผลึกต่ำสุด ขณะที่ครั้งเวลาการเกิดผลึกของ PLA ที่เติม Talc มีค่าต่ำสุด ที่อุณหภูมิ 110 - 115 °C

D. Battegazzore และคณะ (2011) [38] ได้ศึกษากระบวนการเกิดผลึกของ PLA ที่ผสม Talc ในปริมาณต่างๆ ตั้งแต่ 0 – 15 % พบว่า PLA มีระดับความเป็นผลึกที่เกิดขึ้นในช่วงการลดอุณหภูมิเพิ่มขึ้น จาก 0.1% เป็น 2.7% เมื่อเติม Talc เพียง 1% และเมื่อเพิ่มปริมาณ Talc พบว่าระดับความเป็นผลึกที่เกิดขึ้นในช่วงการลดอุณหภูมียังคงเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดที่ 9.1% เมื่อเติม Talc 15% และจากการศึกษากระบวนการเกิดผลึกของ PLA ภายใต้อุณหภูมิคงที่ที่ 110 °C พบว่าการเติม Talc เพียง 1% ช่วยให้ครั้งเวลาการเกิดผลึกของ PLA ลดลงจาก 118 นาที เหลือ 6.8 นาที และลดลงอย่างต่อเนื่อง ประมาณ 1-2 นาที เมื่อเพิ่มปริมาณ Talc

Fengmei Yu และคณะ (2012) [39] ได้ศึกษาอิทธิพลของการเติม Talc ต่อสมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของ PLA ที่ใช้สารประสานกลุ่มไซเลน (silane coupling agent) ในการเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของ PLA และ Talc พบว่าการเพิ่มปริมาณ Talc ส่งผลให้อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ของ PLA ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิลดลง และยังช่วยให้ PLA มีระดับความเป็นผลึกมากขึ้น แต่เมื่อตรวจสอบระดับความเป็นผลึกของชิ้นงานที่ฉีดขึ้นรูปในแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิ 30 °C พบว่ามีระดับความเป็นผลึกไม่ต่างจาก PLA บริสุทธิ์ และพบว่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อน (HDT) มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเพียง 2-3% เมื่อเพิ่มปริมาณ Talc ซึ่งการเพิ่มขึ้นของ HDT เป็นผลมาจากการเสริมแรง (reinforcing) ของ Talc จากการทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่าการเติม Talc ช่วยให้ PLA มีค่าความแข็งแรงดึงและค่าการยืดตัว ณ จุดขาด เพิ่มขึ้น 4 – 6 MPa และ 1 - 4 % ตามลำดับ ขณะที่ค่าความแข็งแรงดัดโค้งเพิ่มขึ้น 20 – 35 MPa เมื่อเพิ่มปริมาณ Talc

3.1.2 การปรับปรุงโดยใช้สารเสริมสภาพพลาสติก

โดยทั่วไป สารเสริมสภาพพลาสติกจะถูกใช้เพื่อเพิ่มความอ่อนนุ่มและความยืดหยุ่นให้กับพลาสติก แต่มีบางงานวิจัย พบว่าการเติมสารเสริมสภาพพลาสติกมีส่วนช่วยในการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA เนื่องจากสายโซ่ของ PLA เคลื่อนตัวได้ง่ายขึ้น

Isabelle Pillin และคณะ (2006) [40] ได้ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของ PLA ที่ผสมสารเสริมสภาพพลาสติกชนิดต่างๆ ได้แก่ Polyethylene glycol (PEG) Poly (1,3-butanediol) (PBOH) Dibutyl sebacate (DBS) และ Acetyl glycerol monolaurate (AGM) พบว่ามีเพียง PEG เท่านั้น ที่ช่วยปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยปรากฏพีคอุณหภูมิการเกิดผลึกที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DSC ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิ ที่ประมาณ 90 °C ในขณะที่การเติมสารเสริมสภาพพลาสติกชนิดอื่นไม่ปรากฏพีคอุณหภูมิการเกิดผลึก

Ruyin Wang และคณะ (2009) [41] ได้ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของ PLA ที่ผสมสารเสริมสภาพพลาสติกชนิด Di(isononyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DINCH) และ tributyl citrate ester (TBC) พบว่า การเติมสารเสริมสภาพพลาสติกทั้ง 2 ชนิด ช่วยให้ PLA เกิดผลึกเร็วขึ้น โดยการเติม TBC และ DINCH สามารถลดอุณหภูมิการเกิดผลึกของ PLA จาก 130 °C เหลือเพียง 93 °C และ 122 °C ตามลำดับ

K. Sungsanit และคณะ (2010) [42] ได้ใช้ PEG ในการเสริมสภาพพลาสติกให้กับ PLA แบบสายโซ่ตรง และสายโซ่กิ่ง พบว่าการเติม PEG ช่วยให้ PLA ทั้งแบบสายโซ่ตรง และสายโซ่กิ่ง สามารถเกิดผลึกได้เร็วขึ้น โดยพบว่ามีพีคอุณหภูมิการเกิดผลึกเกิดขึ้นในช่วงการลดอุณหภูมิ และพบว่า PLA มีระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ PEG แต่สำหรับการเติม PEG ในปริมาณต่ำๆ เช่น ที่ 5% พบว่าพีคอุณหภูมิการเกิดผลึกที่เกิดขึ้นในช่วงการลดอุณหภูมิ มีค่าลดลง 6-7 °C เมื่อเทียบกับ PLA บริสุทธิ์ เนื่องจาก PEG บางส่วนถูกกักไว้ในบริเวณที่เป็นผลึกของ PLA ระหว่างกระบวนการเกิดผลึก ทำให้ไปขัดขวางกระบวนการเกิดผลึกของ PLA

3.1.3 การปรับปรุงโดยใช้สารก่อผลึกร่วมกับสารเสริมสภาพพลาสติก

เนื่องจากการเติมสารก่อผลึกและการเติมสารเสริมสภาพพลาสติกต่างก็ประสบความสำเร็จในการปรับปรุงกระบวนการผลึกของ PLA ทำให้มีการนำสารก่อผลึกและการเสริมสภาพพลาสติกมาใช้ปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ร่วมกัน

H. Li และ M.A. Huneault (2007) [18] ได้ปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยใช้ Talc ร่วมกับ PEG พบว่าการเติม Talc 1% ร่วมกับ PEG 10% ช่วยให้ PLA เกิดผลึกอย่างสมบูรณ์ในช่วงของการลดอุณหภูมิ และยังสามารถเกิดผลึกได้ดีที่อัตราการเย็นตัวสูงๆ (80 °C/min) การทดสอบการเกิดผลึกแบบอุณหภูมิคงที่ที่ 100 °C พบว่า PLA บริสุทธิ์ มีครึ่งเวลาการเกิดผลึก (crystallization half-time, $t_{1/2}$) ประมาณ 40 นาที ขณะที่การเติม 1% talc ช่วยให้ครึ่งเวลาการเกิดผลึกลดลงเหลือ 90 วินาที และเมื่อเติม Talc 1% ร่วมกับ PEG 5% พบว่าครึ่งเวลาการเกิดผลึกลดลงเหลือ

60 วินาที นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้แม่พิมพ์ที่อุณหภูมิ 80 °C ช่วยให้ PLA ที่เติม Talc 1% ร่วมกับ PEG 10% สามารถตกผลึกได้สมบูรณ์ (42%) ในขณะที่การใช้แม่พิมพ์ที่อุณหภูมิ 30 °C PLA สามารถตกผลึกได้เพียง 14%

Wang Y. และคณะ (2010) [43] ได้ปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยใช้ Talc เป็นสารก่อผลึก และใช้ PEG เป็นสารเสริมสภาพพลาสติก การศึกษาพฤติกรรมตกผลึกของ PLA ด้วยเทคนิค DSC ในช่วงการลดอุณหภูมิ พบว่าการเติม Talc และ PEG ต่างทำให้อุณหภูมิก่อกผลึกสูงขึ้น นอกจากนี้การเติม Talc ร่วมกับ PEG ช่วยให้ PLA เกิดผลึกได้ดียิ่งขึ้น จากการศึกษาขนาดและปริมาณผลึกของ PLA โดยใช้ Polarized optical microscopy (POM) พบว่าการเติม Talc ทำให้ปริมาณผลึกของ PLA เพิ่มขึ้น แต่ผลึกมีขนาดเล็กลง ขณะที่การเติม Talc ร่วมกับ PEG ทำให้ปริมาณผลึกของ PLA ลดลง แต่ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น

Xiao H. (2010) [44] ได้ปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยใช้ Talc เป็นสารก่อผลึก และใช้ Triphenyl phosphate (TPP) เป็นสารเสริมสภาพพลาสติก จากการศึกษาพฤติกรรมตกผลึกของ PLA ในช่วงของการลดอุณหภูมิ พบว่าการเติม TPP ทำให้อุณหภูมิก่อกผลึกลดลง ในขณะที่การเติม Talc ทำให้อุณหภูมิก่อกผลึกเพิ่มขึ้น และพบว่าเมื่อเติม Talc ร่วมกับ TPP อุณหภูมิก่อกผลึกของ PLA ต่ำกว่าการเติม Talc เพียงอย่างเดียว แต่สูงการเติม TPP เพียงอย่างเดียว การศึกษาเรื่องขนาดและปริมาณผลึกของ PLA โดยใช้ POM พบว่าการเติม Talc ช่วยให้ PLA เกิดผลึกที่มีขนาดเล็กจำนวนมาก ในขณะที่การเติม TPP เพียงอย่างเดียว หรือเติม TPP ร่วมกับ Talc พบว่า PLA เกิดผลึกขนาดใหญ่ขึ้นแต่ในปริมาณที่ลดลง

M. Li และคณะ (2010) [45] ได้ศึกษาจลศาสตร์การเกิดผลึกของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับ PEG พบว่าอุณหภูมิก่อกผลึกของ PLA ในช่วงการลดอุณหภูมิ เพิ่มขึ้นจาก 92.5 °C เป็น 99.4 °C และ 103.6 °C เมื่อเติม PEG 20% และ Talc 1% ตามลำดับ และพบว่าการเติม PEG ร่วมกับ Talc ให้ผลที่ส่งเสริมกัน โดยการเติม PEG 20% ร่วมกับ Talc 1% ช่วยให้อุณหภูมิก่อกผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นเป็น 114.2 °C จากการศึกษาจลศาสตร์การตกผลึก พบว่าการเติม Talc ส่งผลให้ความสามารถในการเคลื่อนตัวของสายโซ่ PLA ลดลง ขณะที่การเติม PEG ช่วยให้สายโซ่ PLA มีความสามารถในการเคลื่อนตัวดีขึ้น จากการตรวจสอบลักษณะผลึกของ PLA ด้วย POM พบว่าการเติม Talc ส่งผลให้ผลึกของ PLA มีปริมาณเพิ่มขึ้น แต่มีขนาดเล็กลง ขณะที่การเติม PEG ส่งผลให้ผลึกของ PLA มีปริมาณลดลง แต่มีขนาดใหญ่ขึ้น

3.2 การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA

เนื่องจาก PLA มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว สูงกว่าอุณหภูมิห้อง ทำให้ PLA เปราะ และแตกหักได้ง่าย การแก้ไขปัญหาด้านความเปราะสามารถทำได้โดยการใช้สารเสริมสภาพพลาสติก หรือผสม PLA กับพอลิเมอร์หรือวัสดุชนิดอื่นที่มีความอ่อนนุ่มกว่า เช่น ยาง

3.2.1 การปรับปรุงโดยใช้สารเสริมสภาพพลาสติก

สารเสริมสภาพพลาสติกนอกจากจะถูกใช้ในการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA แล้ว ยังนิยมใช้ในการเสริมความเหนียวและเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับ PLA อีกด้วย แต่สิ่งหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงในการใช้สารเสริมสภาพพลาสติก คือความเข้ากันได้ของ PLA และสารเสริมสภาพพลาสติก

R.G. Sinclair (1996) [46] ได้ทดลองใช้กรดแลคติกในการเสริมสภาพพลาสติกให้กับ PLA พบว่าการเติมกรดแลคติก 19.2% ทำให้การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA เพิ่มขึ้นเป็น 536% ขณะที่ค่ามอดูลัสของความเป็นอีลาสติกและค่าความเค้น ณ จุดขาด ลดลงเหลือ 0.66 GPa และ 29.2 MPa ตามลำดับ แต่เนื่องจากกรดแลคติกมีจุดเดือดต่ำ ทำให้มีกระเหยเป็นไอในระหว่างกระบวนการหลอมผสม

O. Martin และ L. Averous (2001) [47] ได้เสริมสภาพพลาสติกให้กับ PLA โดยใช้สารเสริมสภาพพลาสติกชนิดต่างๆ ได้แก่ กลีเซอรอล (Glycerol) PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 (PEG400) และ โอลิโกเมอร์ของกรดแลคติก (OLA) พบว่า การเติมกลีเซอรอล 20% ช่วยให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของ PLA ลดลงเพียง 5 °C จาก 58 °C เป็น 53 °C ขณะที่การเติม OLA และ PEG400 20% ช่วยให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วลดลงไปที่ 18 °C และ 12 °C ตามลำดับ และพบว่า อุณหภูมิการหลอมเหลวลดลงประมาณ 10 – 15 °C ในทุกสูตรที่มีการเติมสารเสริมสภาพพลาสติก นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณสารเสริมสภาพพลาสติก ค่ามอดูลัสมีค่าลดลง ขณะที่ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด มีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีค่าการยืดตัว ณ จุดขาด สูงสุด 200% เมื่อเติม OLA 20%

N. Ljungberg และ B. Wesslen (2003) [48] ใช้ tributyl citrate (TbC) และ โอลิโกเมอร์ของ TbC ในการเสริมสภาพพลาสติกให้กับ PLA พบว่าการเติม TbC ช่วยให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของ PLA ลดลง โดย TbC ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะสามารถลดอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของ PLA ได้มากกว่า และจากการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต พบว่า PLA ที่ผสม trimer ของ TbC (TbC-3) เริ่มเกิดการแยกเฟสเมื่อเติม TbC-3 ในปริมาณ 20% ขณะที่การเติม heptamer ของ TbC (TbC-7) จะเริ่มเกิดการแยกเฟสที่ 15%

Z. Gui และคณะ (2007) [49] ได้เสริมสภาพพลาสติกให้กับ PLA โดยใช้สารเสริมสภาพพลาสติกที่สังเคราะห์จาก PEG และกรดซิติริก (PEGCA) พบว่า PEGCA สามารถผสมเข้ากันได้กับ PLA เพียงบางส่วน อย่างไรก็ตาม การเติม PEGCA 15% ช่วยให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของ PLA ลดลง จาก 61 °C เหลือเพียง 51.5 °C และยังช่วยให้ PLA มีค่าการยึดตัว ณ จุดขาด และค่าความต้านทานแรงกระแทกสูงถึง 242% และ 103 J/m ตามลำดับ

3.2.2 การปรับปรุงโดยผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น

การผสม PLA กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความอ่อนนุ่มกว่า เป็นอีกวิธีที่นิยมใช้เสริมความเหนียวให้กับ PLA แต่สมบัติของพอลิเมอร์ผสมจะดีหรือไม่ขึ้นขึ้นอยู่กับความเข้ากันได้ของ PLA กับพอลิเมอร์ที่นำมาผสมด้วย ดังนั้นจึงมีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) เพื่อช่วยให้ PLA กับพอลิเมอร์ที่นำมาผสม เข้ากันได้ดีขึ้น

L. Jiang และคณะ (2005) [50] ได้ทดลองผสม PLA กับ poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) จากการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วย SEM พบว่า PLA และ PBAT ไม่สามารถผสมเข้ากันได้ แต่พบว่า PBAT มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมออยู่ในเฟสของ PLA ด้วยขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.3 – 0.4 μm ส่งผลให้ค่าการยึดตัว ณ จุดขาด ของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 3.7% เป็น 115% เมื่อผสม PLA กับ PBAT เพียง 5% และเมื่อเพิ่มปริมาณ PBAT เป็น 20% พบว่าการยึดตัว ณ จุดขาด ของ PLA มีค่าสูงถึง 200% ขณะที่ค่าความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย จาก 2.6 kJ/m^2 เป็น 4.4 kJ/m^2 เมื่อผสม PLA กับ PBAT 20% เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของ PLA และ PBAT มีค่าน้อย

N. Lopez-Rodriguez และคณะ (2006) [51] ได้ทดลองผสม PLA กับ Polycaprolactone (PCL) ในสัดส่วนต่างๆ พบว่าเกิดการแยกเฟสระหว่าง PLA และ PCL ในทุกสัดส่วนของการผสม ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของ PLA ดีขึ้นเพียงระดับหนึ่ง โดยมีค่าการยึดตัว ณ จุดขาด เพิ่มขึ้นจาก 0.5% เป็น 1.3 – 52.5 % เมื่อผสมกับ PCL ในสัดส่วน 20 – 80% ขณะที่ค่าการยึดตัว ณ จุดขาดของ PCL บริสุทธิ์อยู่ที่ 400%

M. Harada และคณะ (2007) [52] เสริมความเหนียวให้กับ PLA โดยผสม PLA กับ poly(butylene succinate) (PBS) และใช้ lysine triisocyanate (LTI) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ PBS พบว่าค่าความต้านทานแรงกระแทกของ PLA/PBS ที่ไม่ได้เติม LTI มีค่าไม่ต่างจากค่าความต้านทานแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์ (ประมาณ 18 kJ/m^2) ขณะที่การเติม LTI เพียง 0.15% ช่วยทำให้ PLA ที่ผสม PBS 10% มีค่าความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเป็น 50 kJ/m^2 และเมื่อเพิ่มปริมาณ PBS เป็น 20% พบว่าชิ้นงานไม่หักในระหว่างที่ทดสอบ

3.2.3 การปรับปรุงโดยใช้ยาง

S. Ishida และคณะ (2009) [53] ได้เสริมความเหนียวให้กับ PLA โดยใช้ยางชนิดต่างๆ ได้แก่ ethylene-propylene copolymer (EPM) ethylene-acrylic rubber (AEM) acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) และ isoprene rubber (IR) พบว่าการกระจายตัวของยางส่งผลอย่างมากต่อการปรับปรุงความเหนียวแก่ PLA เนื่องจากมีเพียง NBR ซึ่งมีการกระจายตัวดีในเฟสของ PLA เท่านั้น ที่ช่วยให้ PLA มีค่าความต้านทานแรงกระแทกสูงขึ้น และจากการทดสอบสมบัติเชิงกลภายใต้แรงดึงพบว่าการเติม IR และ NBR ช่วยให้ PLA มีค่าการยืดตัว ณ จุดขาดสูงขึ้น ขณะที่การเติม EPM และ AEM ทำให้ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด ของ PLA ลดลง เนื่องจากเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ของ EPM และ AEM

N. Bitinis และคณะ (2010) [54] ได้ใช้ยางธรรมชาติในการเสริมความเหนียวให้กับ PLA พบว่าการเติมยางธรรมชาติ 10% ช่วยให้ PLA มีค่าการยืดตัว ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นจาก 5% เป็น 200% เนื่องจากยางธรรมชาติมีการกระจายตัวในเฟสของ PLA อย่างสม่ำเสมอ ในระดับ 1.1 – 2.0 μm แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติเป็น 20% พบว่า PLA มีค่าการยืดตัว ณ จุดขาดลดลงเหลือ 73% เนื่องจากเกิดการรวมกลุ่มของยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมยางธรรมชาติช่วยให้ PLA มีระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

บทที่ 4

วิธีการดำเนินการวิจัย

4.1 วัสดุดิบ

- 4.1.1 พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เกรดสำหรับฉีดขึ้นรูป (3051D) จากบริษัท NatureWorks
- 4.1.2 สารก่อผลึก ได้แก่ ทัลค์ (Talc) ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน
- 4.1.3 สารปรับปรุงแรงกระแทก ได้แก่ ยางอะคริเลท (AR) ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 110 ไมครอน
- 4.1.4 สารเสริมสภาพพลาสติก ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 ดอลตัน

4.2 การเตรียมชิ้นงานทดสอบ

งานวิจัยนี้ได้แบ่งการทำวิจัยออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้

- ส่วนที่ 1 : การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ด้วย Talc
- ส่วนที่ 2 : การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA ด้วย AR และ PEG
- ส่วนที่ 3 : การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึก และปัญหาด้านความเปราะของ PLA โดยใช้ Talc ร่วมกับ AR หรือ PEG

4.2.1 ส่วนที่ 1 : การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ด้วย Talc

4.2.1.1 การผสม

ผสม PLA กับ Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน ในสัดส่วนร้อยละ 1 5 และ 10 โดยน้ำหนัก รวม 9 สูตร ดังตารางที่ 4.1 นำ PLA ไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนนำไปผสมเข้ากับ Talc ด้วยเครื่องปั่นผสมความเร็วสูง (High speed mixer) ดังภาพที่ 4.1 ที่ความเร็ว 2,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที ณ อุณหภูมิห้อง จากนั้นหลอมผสมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคู่ (Twin-Screw Extruder) ดังภาพที่ 4.2 ที่อุณหภูมิห้อง 170 องศาเซลเซียส ความเร็วสกรู 80 รอบต่อนาที แล้วนำเม็ด PLA/Talc สูตรต่างๆที่ได้ไปอบไล่ความชื้นอีกครั้ง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 สัดส่วนในการผสม PLA กับ Talc

สูตร	สารเติมแต่ง	สัดส่วนที่เติม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Neat PLA	-	-
T1 - 1	T1 (Talc 1 μm)	1
T1 - 5		5
T1 - 10		10
T5 - 1	T5 (Talc 5 μm)	1
T5 - 5		5
T5 - 10		10
T30 - 1	T30 (Talc 30 μm)	1
T30 - 5		5
T30 - 10		10



ภาพที่ 4.1 เครื่องปั่นผสมความเร็วสูง (High speed mixer)



ภาพที่ 4.2 เครื่องอัดรีดเกลียวทวนคู่ (Twin-Screw Extruder)

4.2.1.2 การขึ้นรูปชิ้นงาน

นำ PLA/Talc ที่ผ่านการหลอมผสมไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบ ด้วยวิธีการฉีดเข้าแม่พิมพ์ (Injection molding) ดังภาพที่ 4.3 โดยปรับอุณหภูมิกระบอกฉีด (Barrel) ที่ 170 องศาเซลเซียส ปรับอุณหภูมิแม่พิมพ์ที่ 90 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการหล่อเย็น (Cooling time) 5 นาที เพื่อให้ชิ้นงานเกิดผลึกได้อย่างสมบูรณ์ และแกะออกจากแม่พิมพ์ได้โดยไม่เกิดความเสียหาย



ภาพที่ 4.3 เครื่องฉีด (Injection molding)

4.2.2 ส่วนที่ 2 : การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA ด้วยยางอะครีเลท (AR) และพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG)

4.2.2.1 การผสม

ผสม PLA กับสารปรับปรุงความทนต่อแรงกระแทก ได้แก่ยางอะครีเลท (AR) ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 110 นาโนเมตร และผสม PLA กับสารเสริมสภาพพลาสติก ได้แก่ PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ในสัดส่วนต่างๆ รวม 16 สูตร ดังตารางที่ 4.2 โดยมีขั้นตอนในการผสม เช่นเดียวกับการผสม PLA กับ Talc ในหัวข้อ 4.2.1.1

ตารางที่ 4.2 สัดส่วนในการผสม PLA กับ AR และ PEG

สูตร	สารเติมแต่ง	สัดส่วนที่เติม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Neat PLA	-	-
AR 0.5	AR	0.5
AR 1.0		1
AR 3.0		3
AR 5.0		5
AR 7.0		7
AR 10.0		10
AR 15.0		15
P400 - 5		PEG400
P400 - 10	10	
P400 - 15	15	
P1000 - 5	PEG1000	5
P1000 - 10		10
P1000 - 15		15
P4000 - 5	PEG4000	5
P4000 - 10		10
P4000 - 15		15

4.2.2.2 การขึ้นรูปชิ้นงาน

นำ PLA/AR และ PLA/PEG ที่ผ่านการหลอมผสมไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบ ด้วยวิธีการฉีดเข้าแม่พิมพ์ (Injection molding) โดยปรับอุณหภูมิกระบอกฉีด (Barrel) ที่ 170 องศาเซลเซียส ปรับอุณหภูมิแม่พิมพ์ที่ 50 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการหล่อเย็น (Cooling time) 1 นาที เพื่อให้ชิ้นงานแข็งตัว และสามารถถอดออกจากแม่พิมพ์ได้โดยไม่เกิดความเสียหาย

4.2.3 ส่วนที่ 3 : การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึก และปัญหาด้านความเปราะ ของ PLA โดยใช้ Talc ร่วมกับยางอะครีเลท (AR) หรือพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG)

4.2.3.1 การผสม

เลือก Talc สูตรที่เหมาะสมสำหรับการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA และเลือก AR หรือ PEG สูตรที่มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA มากที่สุด มาผสมกับ PLA โดยผสม PLA กับ AR หรือ PEG ก่อน ด้วยเครื่องปั่นผสมความเร็วสูง และเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคู่ เช่นเดียวกับการผสมในหัวข้อ 4.2.1.2 จากนั้น จึงนำไปผสมกับ Talc อีกครั้ง ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคู่ แล้วนำเม็ด PLA/AR และ PLA/PEG สูตรต่างๆที่ได้ไปอบเพื่อไล่ความชื้นอีกครั้ง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

4.2.3.2 การขึ้นรูปชิ้นงาน

นำ PLA/AR/Talc และ PLA/PEG/Talc ไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบด้วยวิธีการฉีดเข้าแม่พิมพ์ (Injection molding) โดยปรับอุณหภูมิกระบอกฉีด (Barrel) ที่ 170 องศาเซลเซียส ปรับอุณหภูมิแม่พิมพ์ที่ 90 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการหล่อเย็น (Cooling time) 5 นาที เพื่อให้ชิ้นงานเกิดผลึก และสามารถถอดออกจากแม่พิมพ์ได้โดยไม่เกิดความเสียหาย

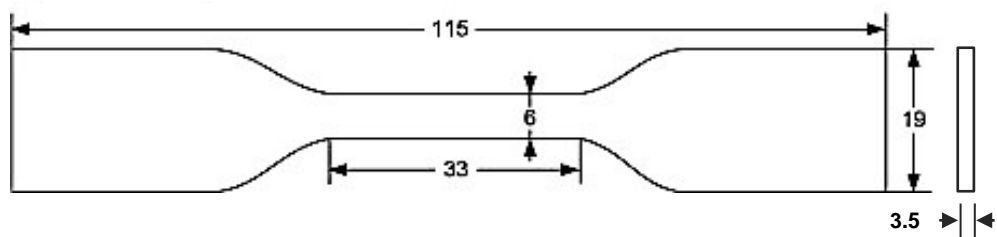
4.3 ทดสอบสมบัติเชิงกล

4.3.1 การทดสอบแรงดึง (Tensile test)

ทดสอบแรงดึง ตามมาตรฐาน ASTM D638 ด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง (INSTRON Instrument รุ่น 5567) ดังภาพที่ 4.4 ใช้ชิ้นงานทดสอบรูปดัมเบล (Dumbbell) ชนิดที่ 4 มีขนาดตามที่แสดงในภาพที่ 4.5 ใช้ความเร็วในการดึง 5 มิลลิเมตรต่อนาที ความยาวของเกจ (gauge length) 65 มิลลิเมตร ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 50 เปอร์เซ็นต์ ทดสอบ PLA คอมพาวนด์แต่ละสูตร อย่างน้อย 5 ตัวอย่าง แล้วนำค่าที่ได้มาเฉลี่ยกัน



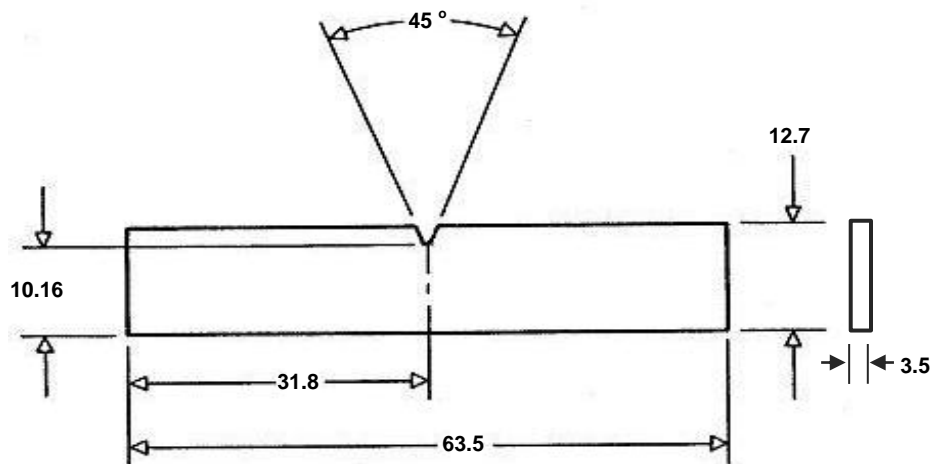
ภาพที่ 4.4 เครื่อง INSTRON Instrument รุ่น 5567



ภาพที่ 4.5 ขนาดของชิ้นงานทดสอบแรงดึง (หน่วยมิลลิเมตร)

4.3.2 การทดสอบแรงดัดโค้ง (Flexural test)

ทดสอบแรงดัดโค้ง ตามมาตรฐาน ASTM D790 ซึ่งเป็นการทดสอบแรงดัดโค้งแบบแรงกระทำ 3 จุด ด้วยเครื่องทดสอบแรงดัดโค้ง (INSTRON Instrument รุ่น 5567) ใช้ชิ้นงานทดสอบขนาดความกว้าง 12.7 มิลลิเมตร ยาว 115 มิลลิเมตรและหนา 3.5 มิลลิเมตร ดังภาพที่ 4.6 ใช้ความเร็วในการกด 1 มิลลิเมตรต่อนาที โดยปรับระยะ support span ที่ 56 มิลลิเมตรทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 50 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 4.8 ขนาดของชิ้นงานทดสอบแรงกระแทก (หน่วยมิลลิเมตร)

4.4 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน

4.4.1 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน

ทดสอบอุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน หรือ HDT ตามมาตรฐาน ASTM D 648 ด้วยเครื่อง HDT Tester ดังภาพที่ 4.9 ใช้ชิ้นงานทดสอบขนาดความกว้าง 12.7 มิลลิเมตรยาว 115 มิลลิเมตร และหนา 3.5 มิลลิเมตรมาทดสอบ HDT ภายใต้แรงคดโค้งแบบแรงกระทำ 3 จุด ด้วยแรงกดคงที่ 0.46 เมกะพาสคาล ในอ่างน้ำมันที่เพิ่มอุณหภูมิขึ้น 2 องศาเซลเซียสต่อนาที จนกระทั่งชิ้นงานทดสอบเกิดการโค้งงอและเบี่ยงเบนจากแนวเดิม 2.5 มิลลิเมตร



ภาพที่ 4.9 เครื่องทดสอบอุณหภูมิการโก่งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกด

4.4.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (DSC)

การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ แบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal) และแบบอุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal) วิเคราะห์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์ DSC (METTLER TOLEDO) ดังภาพที่ 4.10



ภาพที่ 4.10 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (DSC, METTLER TOLEDO)

4.4.2.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิคงที่

การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิคงที่ ใช้ในการวิเคราะห์หาช่วงเวลาการเกิดผลึก ($t_{1/2}$) ของ PLA โดยนำตัวอย่าง PLA มาให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที รักษาอุณหภูมิไว้ที่ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อลบประวัติทางความร้อน (Thermal history) แล้วลดอุณหภูมิลงด้วยอัตรา 100 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา (90 100 110 และ 120 องศาเซลเซียส) รักษาอุณหภูมิดังกล่าวไว้จนกระทั่ง PLA เกิดผลึกสมบูรณ์

4.4.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิไม่คงที่

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิไม่คงที่ ใช้ในการวิเคราะห์ระดับความเป็นผลึกในชิ้นงาน และสมบัติทางความร้อนอื่นๆ ได้แก่ อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) และอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) โดยนำตัวอย่าง PLA มาให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที รักษาอุณหภูมิไว้ที่ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อลบประวัติทางความร้อน (เรียกว่าช่วง

1st heating) จากนั้นลดอุณหภูมิไปที่ -30 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการลดอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที (เรียกว่าช่วง cooling) แล้วเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 200 องศาเซลเซียส อีกครั้งด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที (เรียกว่าช่วง 2nd heating)

สำหรับระดับความเป็นผลึกในชิ้นงานหาได้จากช่วง 1st heating โดยใช้สมการที่ 2.3 (ในบทที่ 2) ส่วนอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) และอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) หาได้จากช่วง 2nd heating

4.5 การศึกษาสัณฐานวิทยา

4.5.1 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์

กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, POM) ใช้ในการส่องดูลักษณะ ขนาด รูปร่างของผลึก รวมถึงพฤติกรรมในการเกิดผลึกของ PLA โดยนำตัวอย่าง PLA มาอัดเป็นแผ่นฟิล์ม แล้วนำไปตรวจสอบด้วย POM พร้อมกับให้ความร้อนด้วย hot stage ดังภาพที่ 4.11 โดยให้ความร้อนด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส รักษาอุณหภูมิไว้ที่ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อลบประวัติทางความร้อน แล้วลดอุณหภูมิลงด้วยอัตรา 50 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษาพฤติกรรมในการเกิดผลึกของ PLA



ก.



ข.

ภาพที่ 4.11 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (POM) (ก) และ Hot stage (ข)

4.5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ศึกษาฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังภาพที่ 4.12 โดยแช่ชิ้นงานทดสอบในไนโตรเจนเหลวประมาณ 20 นาที แล้วหักชิ้นงานทดสอบทันที เคลือบพื้นผิวรอยแตกหักด้วยทองคำ จากนั้นนำไปศึกษาฐานวิทยาด้วย SEM โดยใช้ความต่างศักย์ 10 กิโลโวลต์



ภาพที่ 4.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

บทที่ 5

ผลและการวิเคราะห์ผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ปรับปรุงข้อด้อยของ PLA ทั้งด้านการเกิดผลึกช้า และปัญหาความเปราะ โดยแบ่งงานวิจัยเป็น 3 ส่วน ได้แก่ การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ด้วยทัลค (Talc) การลดความเปราะของ PLA ด้วยยางอะครีเลท (Acrylate rubber, AR) เปรียบเทียบกับการลดความเปราะด้วยพอลิเอทิลีน ไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) และการปรับปรุงทั้งกระบวนการเกิดผลึกและลดความเปราะของ PLA โดยใช้ Talc ร่วมกับ AR หรือ PEG

5.1 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ด้วยทัลค (Talc)

เนื่องจาก PLA มีปัญหาเรื่องการเกิดผลึกช้า ทำให้ใช้เวลาขึ้นรูปนานและมีระดับความเป็นผลึกต่ำ ส่งผลให้ความแข็งแรงลดลงและมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ งานวิจัยนี้จึงมุ่งปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยใช้ Talc เป็นสารก่อผลึก และศึกษาอิทธิพลของขนาดและปริมาณ Talc ต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน รวมถึงพฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA

5.1.1 สมบัติเชิงความร้อน

5.1.1.1 การเกิดผลึกภายใต้อุณหภูมิไม่คงที่ (Non-Isothermal Crystallization)

สมบัติเชิงความร้อนต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) และอุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ที่ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 5.1 และแสดงเทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบ DSC ในภาพที่ 5.1 อิทธิพลของขนาดและปริมาณ Talc ต่อประสิทธิภาพในการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA สามารถพิจารณาได้จาก T_c ที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมিরอบที่สอง (2nd heating) เนื่องจาก PLA มีอัตราการเกิดผลึกช้า จึงไม่สามารถตรวจสอบ T_c ในช่วงการลดอุณหภูมิ (cooling) ได้

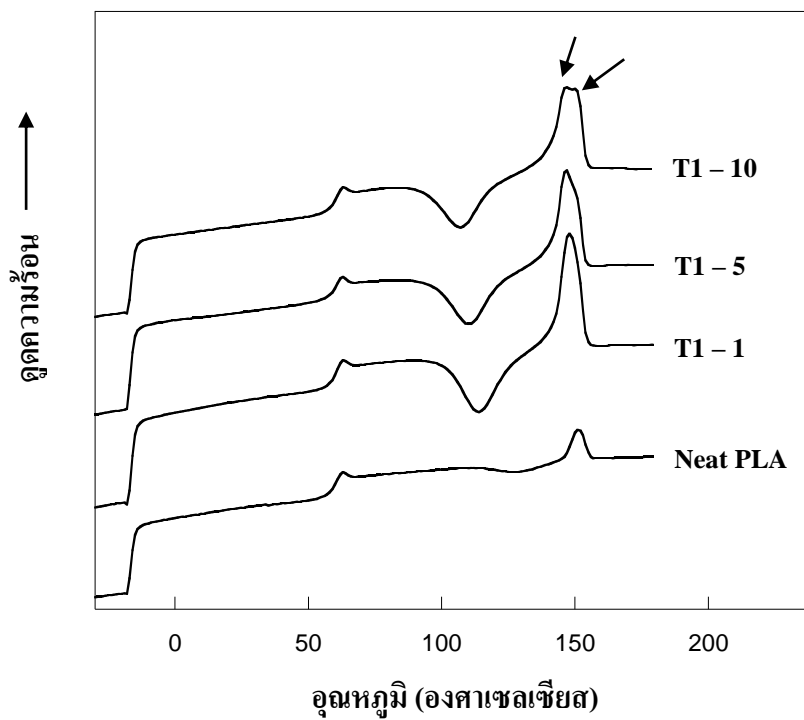
จากผลการทดสอบในตารางที่ 5.1 พบว่าการเติม Talc ไม่มีผลกระทบต่อ T_g ของ PLA แต่ช่วยให้ T_c ที่เกิดในช่วง 2nd heating มีค่าลดลง เนื่องจาก Talc ทำหน้าที่เป็นจุดก่อผลึกให้กับ PLA จึงส่งผลให้ PLA เกิดผลึกได้เร็วขึ้น ดังสะท้อนให้เห็นจากการลดลงของ T_c ส่วนการเติม Talc ขนาดต่างๆสามารถลด T_c ของ PLA ได้ไม่ต่างกัน อาจเป็นเพราะ Talc ที่ใช้ต่างมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย

ใกล้เคียงกันในระดับไมโครเมตร ในขณะที่การศึกษาอิทธิพลของ Talc ซึ่งปริมาณพบว่า การเติม Talc เพียงร้อยละ 1 ส่งผลให้ T_c ของ PLA ลดลงอย่างเห็นได้ชัดจาก 128.9 องศาเซลเซียส เหลือ 113.8 113.9 และ 113.4 องศาเซลเซียส สำหรับการเติม Talc ขนาด 1 5 และ 30 ไมครอน ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณ Talc เป็นร้อยละ 5 และร้อยละ 10 พบว่า T_c ยังคงลดลง แต่ลดลงในอัตราที่ต่ำลง โดยมี T_c ต่ำสุดที่ 107.1 108.9 และ 110.6 องศาเซลเซียส เมื่อเติม Talc ขนาด 1 5 และ 30 ไมครอน เป็นปริมาณร้อยละ 10 ตามลำดับ ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าการใช้ Talc ในการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ไม่จำเป็นต้องใช้ปริมาณมาก การเติม Talc เพียงร้อยละ 1 ก็ประสบผลสำเร็จในการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA แล้ว

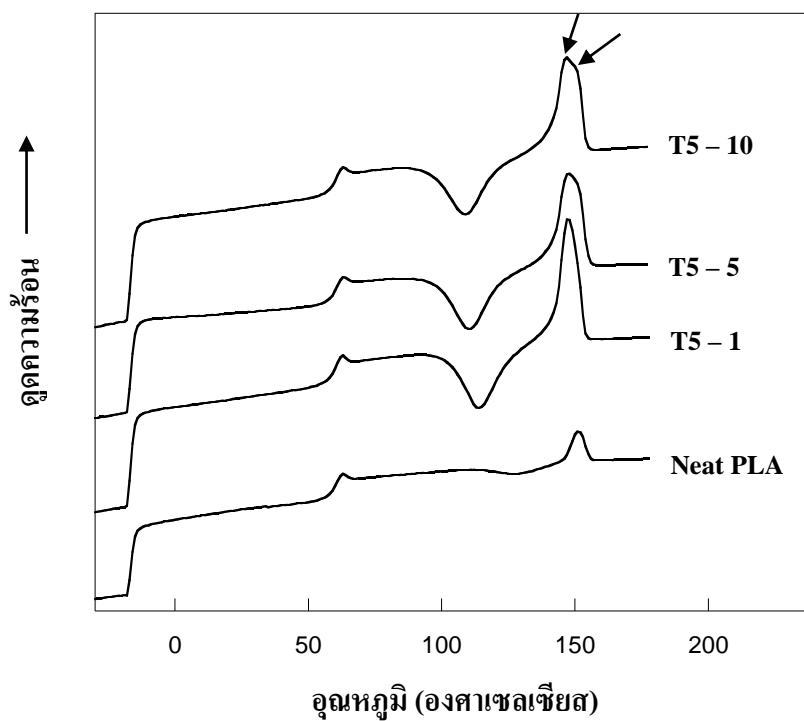
นอกจากนี้ยังพบว่า การเติม Talc มีผลทำให้ PLA มี T_m ลดลงประมาณ 4 – 5 องศาเซลเซียส และเมื่อเพิ่มปริมาณ Talc เป็นร้อยละ 10 พบว่าเริ่มมีฟิสิกส์เล็กๆของ T_m เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งที่อุณหภูมิสูงกว่าฟิสิกส์ของ T_m หลัก ดังภาพที่ 5.1 โดยฟิสิกส์ T_m ณ ตำแหน่งที่อุณหภูมิสูงกว่า คือฟิสิกส์ของการสลายผลึกที่มีโครงสร้างสมบูรณ์และมีความเสถียรมากกว่า ซึ่งเกิดจากการจัดเรียงผลึก 2 ครั้ง (recrystallization) ในช่วง cooling และช่วง 2nd heating ตามลำดับ [19, 38, 39]

ตารางที่ 5.1 สมบัติเชิงความร้อนที่ได้จากช่วงการเพิ่มอุณหภูมิ (2nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ

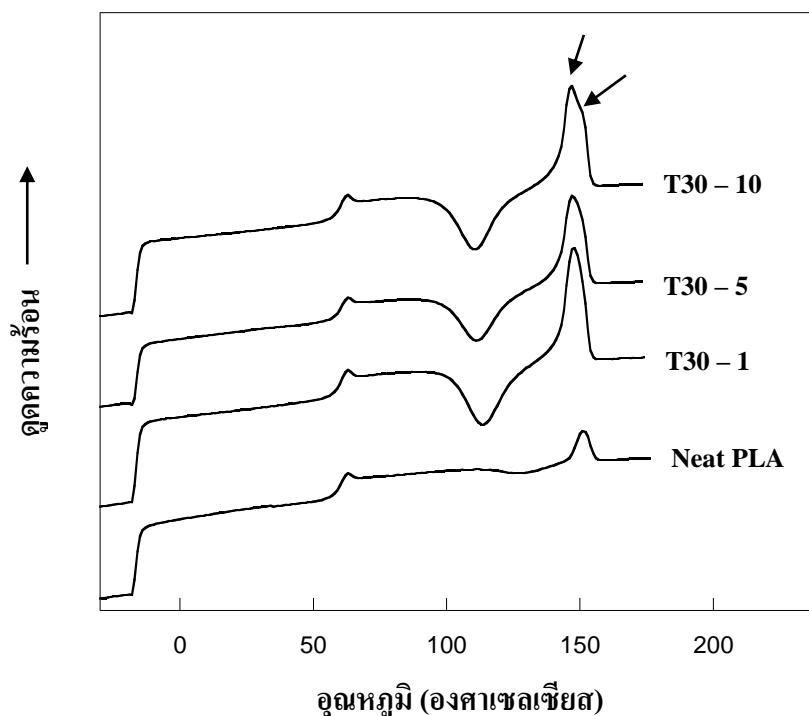
ตัวอย่าง	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
Neat PLA	59.5	128.9	151.2
T1 – 1	59.4	113.8	147.5
T1 – 5	59.1	110.3	146.4
T1 – 10	59.3	107.1	146.4
T5 – 1	58.6	113.9	147.2
T5 – 5	59.3	110.4	147.2
T5 – 10	59.0	108.9	146.6
T30 – 1	59.3	113.4	147.4
T30 – 5	59.6	111.3	147.0
T30 - 10	59.5	110.6	146.6



(ก) Talc ขนาด 1 ไมครอน



(ข) Talc ขนาด 5 ไมครอน



(ค) Talc ขนาด 30 ไมครอน

ภาพที่ 5.1 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบ DSC ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิรอบที่สอง (2nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ก) 1 ไมครอน (ข) 5 ไมครอน และ (ค) 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ

5.1.1.2 การเกิดผลึกภายใต้อุณหภูมิกงที่ (Isothermal Crystallization)

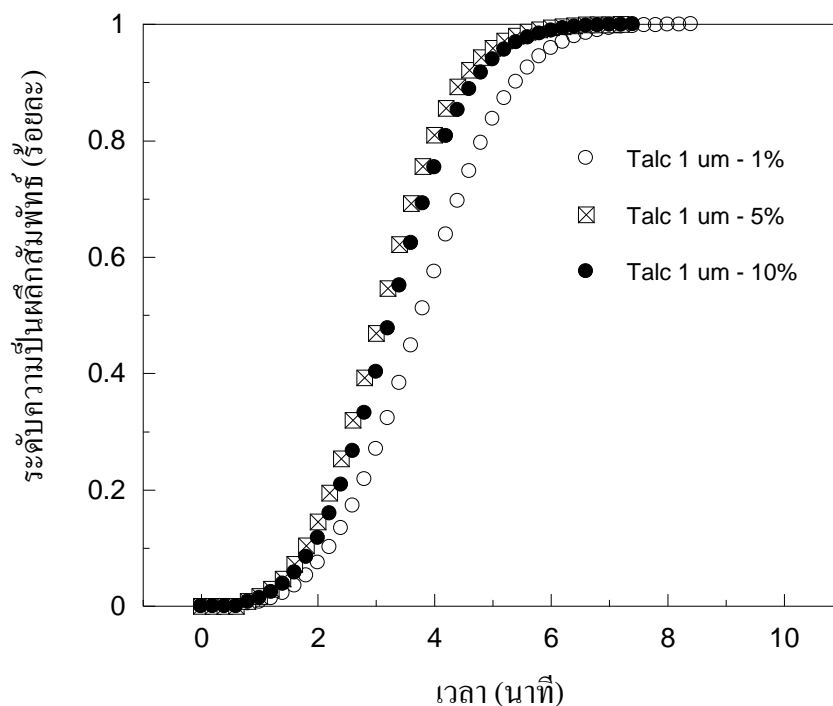
ประสิทธิภาพในการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA นอกจากพิจารณาจาก T_c แล้ว ยังสามารถพิจารณาได้จากครึ่งเวลาในการเกิดผลึก (Crystallization half-time, $t_{1/2}$) ซึ่งหาได้จากการทดสอบ DSC ภายใต้อุณหภูมิกงที่ โดยครึ่งเวลาการเกิดผลึกคือเวลาที่ PLA มีระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ (Relative crystallinity) ร้อยละ 50 ภาพที่ 5.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิกงที่ 110 องศาเซลเซียส กับระยะเวลาในการเกิดผลึกของ PLA ที่เติม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน เป็นปริมาณต่างๆ เนื่องจากไม่ปรากฏพิกการเกิดผลึกของ PLA บริสุทธิ์ หลังจากปล่อยให้เกิดผลึกที่อุณหภูมิกงที่ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทำให้ไม่สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์กับระยะเวลาในการเกิดผลึกของ

PLA บริสุทธิ์ได้ ในขณะที่การเติม Talc ช่วยให้ PLA เกิดผลึกเร็วขึ้น โดยมีครึ่งเวลาการเกิดผลึกใกล้เคียงกันในช่วง 3-4 นาที ดังตารางที่ 5.2 สำหรับทุกสูตรที่เติม Talc

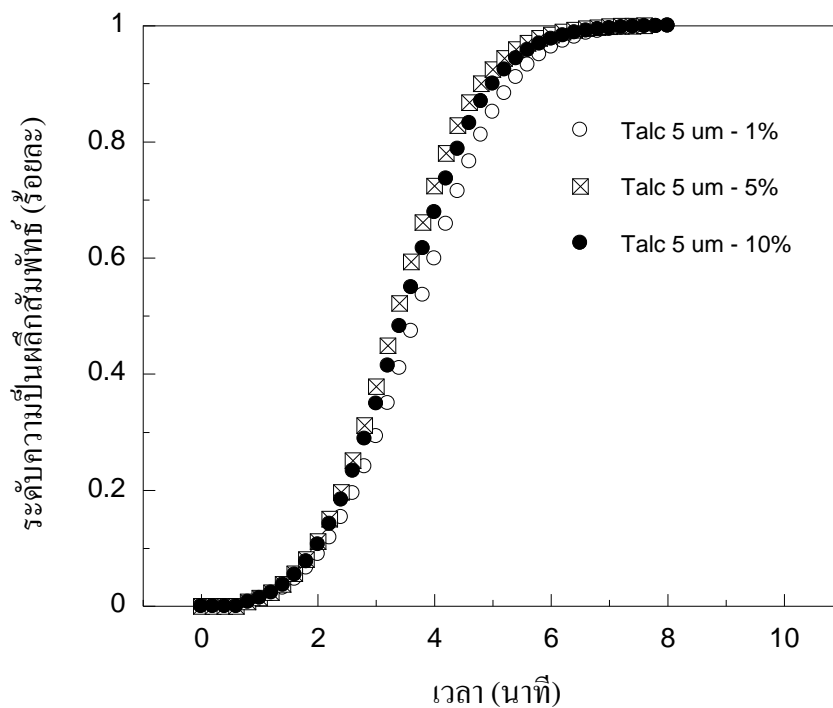
ตารางที่ 5.2 ครึ่งเวลาการเกิดผลึก ($t_{1/2}$) ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย

1 5 และ 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ

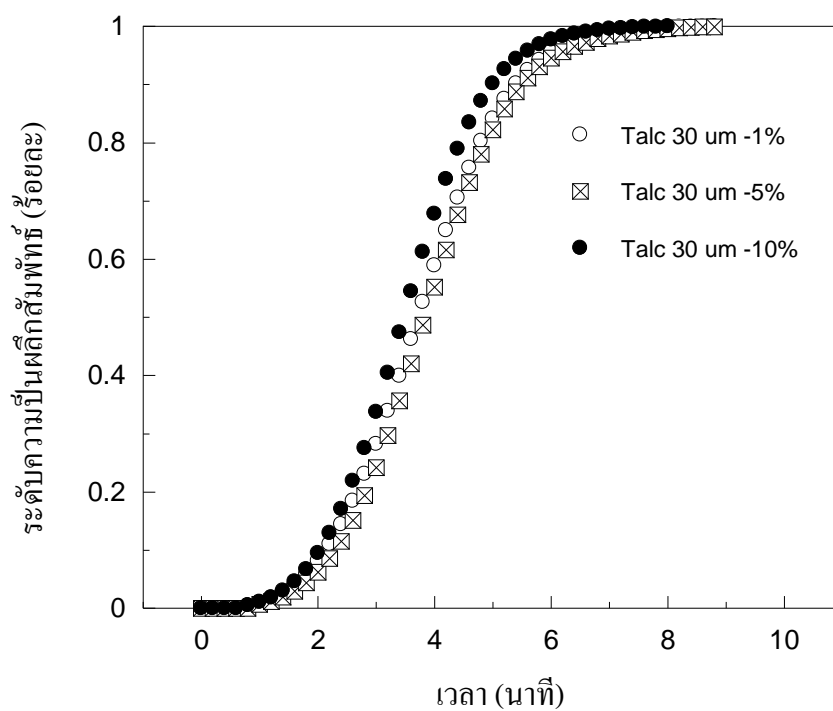
ตัวอย่าง	ครึ่งเวลาการเกิดผลึก ($t_{1/2}$)
Neat PLA	มากกว่า 30 นาที
T1 - 1	3.76 นาที
T1 - 5	3.08 นาที
T1 - 10	3.26 นาที
T5 - 1	3.68 นาที
T5 - 5	3.34 นาที
T5 - 10	3.45 นาที
T30 - 1	3.72 นาที
T30 - 5	3.87 นาที
T30 - 10	3.47 นาที



(ก) Talc ขนาด 1 ไมครอน



(ข) Talc ขนาด 5 ไมครอน

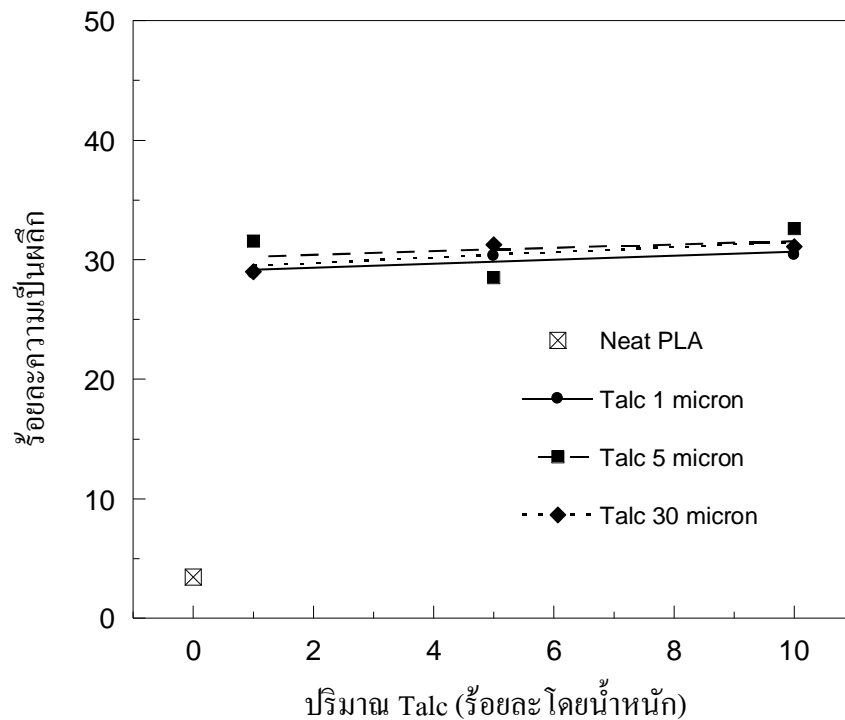


(ค) Talc ขนาด 30 ไมครอน

ภาพที่ 5.2 ระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (ก) 1 ไมครอน (ข) 5 ไมครอนและ (ค) 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ

5.1.1.3 ระดับความเป็นผลึก (Degree of crystallinity)

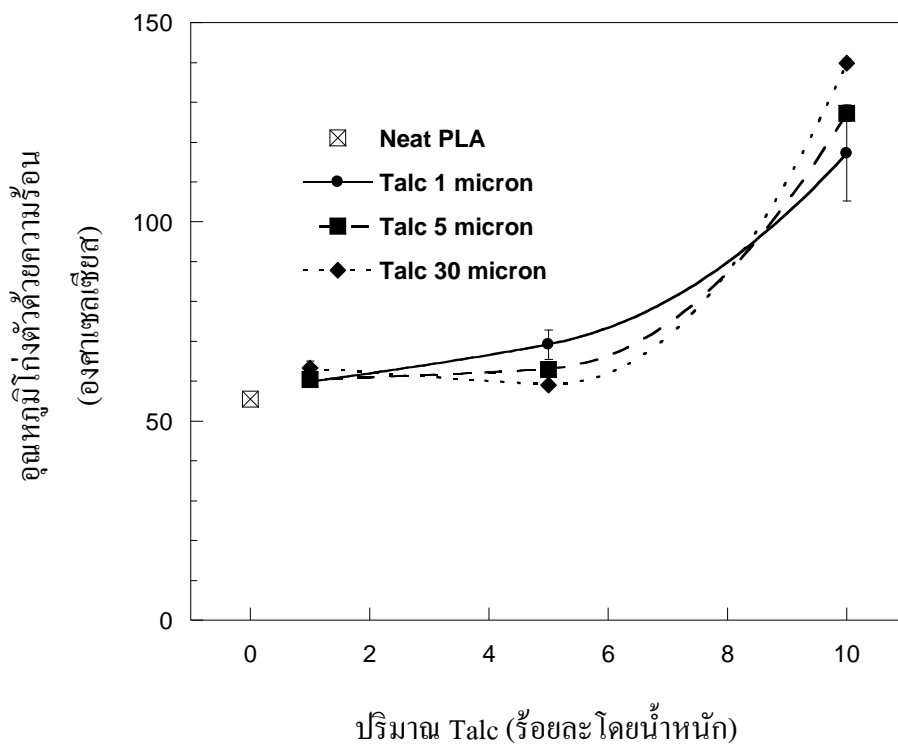
ระดับความเป็นผลึกมีความสำคัญอย่างมากต่อสมบัติเชิงกลและความเสถียรต่อความร้อนของ PLA สามารถวิเคราะห์หาระดับความเป็นผลึกได้จากเทคนิค DSC ตามที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.3.2.3 ระดับความเป็นผลึกในชิ้นงานของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ที่ขนาดและปริมาณต่างๆ ได้แสดงดังภาพที่ 5.3 ในส่วนของการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ได้ทำการปรับอุณหภูมิแม่พิมพ์ที่ 90 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานที่ต้องการเหนียวนำไปเกิดผลึก ตามที่ได้วิจัยมาก่อนหน้านี้ แต่เนื่องจาก PLA บริสุทธิ์ มีอัตราการเกิดผลึกช้า มีความเป็นผลึกต่ำและไม่ทนต่อความร้อน ทำให้ไม่สามารถขึ้นรูป PLA บริสุทธิ์เป็นชิ้นงานภายในแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสได้ แม้ได้ทิ้ง PLA บริสุทธิ์ไว้ในแม่พิมพ์เป็นเวลานานถึง 5 นาที จึงต้องขึ้นรูป PLA บริสุทธิ์ โดยปรับอุณหภูมิแม่พิมพ์เป็น 50 องศาเซลเซียส และทิ้งให้อยู่ในแม่พิมพ์เป็นเวลา 1 นาที แทน จากการตรวจวัดความเป็นผลึกในชิ้นงานที่ขึ้นรูปได้พบว่าชิ้นงานของ PLA บริสุทธิ์มีระดับความเป็นผลึกเพียงร้อยละ 3.45 ขณะที่การเติม Talc เพียงร้อยละ 1 ช่วยให้ชิ้นงาน PLA ที่ขึ้นรูปภายในแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที มีระดับความเป็นผลึกสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยมีความเป็นผลึกในชิ้นงานร้อยละ 28.26 31.56 และ 29.01 สำหรับการเติม Talc ขนาด 1 5 และ 30 ไมครอน ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณ Talc เป็นร้อยละ 5 และ 10 พบว่าระดับความเป็นผลึกในชิ้นงาน PLA ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ และยังคงอยู่ในช่วงร้อยละ 28 – 33 ซึ่งเป็นการยืนยันว่า การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ไม่จำเป็นต้องใช้ Talc ปริมาณมาก การเติม Talc เพียงร้อยละ 1 ก็มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ไม่ต่างจากการเติม Talc ปริมาณสูงๆ เมื่อพิจารณาจากสมบัติเชิงความร้อนและระดับความเป็นผลึกที่เกิดขึ้นในชิ้นงานของ PLA



ภาพที่ 5.3 ระดับความเป็นผลึกของชิ้นงาน PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ

5.1.1.4 อุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อน

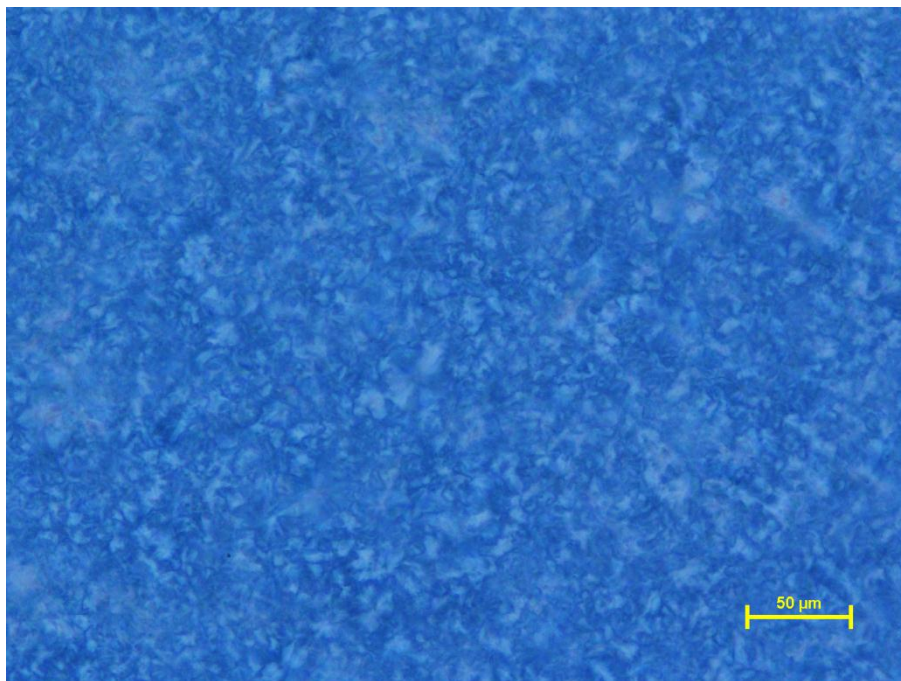
ภาพที่ 5.4 แสดงอุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อนของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ พบว่าการเติม Talc ช่วยให้อุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อนของ PLA เพิ่มขึ้น และพบว่านอกจากระดับความเป็นผลึกแล้ว ปริมาณของ Talc ก็มีผลอย่างมากต่ออุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อนของ PLA เนื่องจาก PLA มีอุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Talc ขณะที่ระดับความเป็นผลึกไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มปริมาณ Talc โดยมีอุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อนสูงสุดประมาณ 120 -130 องศาเซลเซียส เมื่อเติม Talc ปริมาณร้อยละ 10



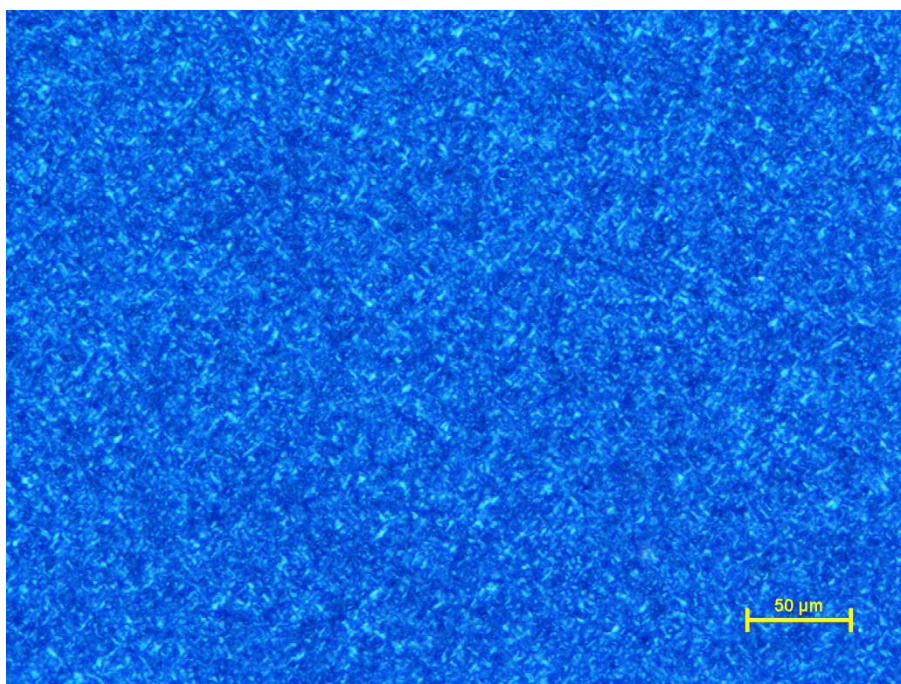
ภาพที่ 5.4 อุณหภูมิโคงตัวด้วยความร้อนของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ขนาดอนุภาค เฉลี่ย 1 5 และ 30 ไมครอน ในปริมาณต่างๆ

5.1.2 พฤติกรรมการเกิดผลึก

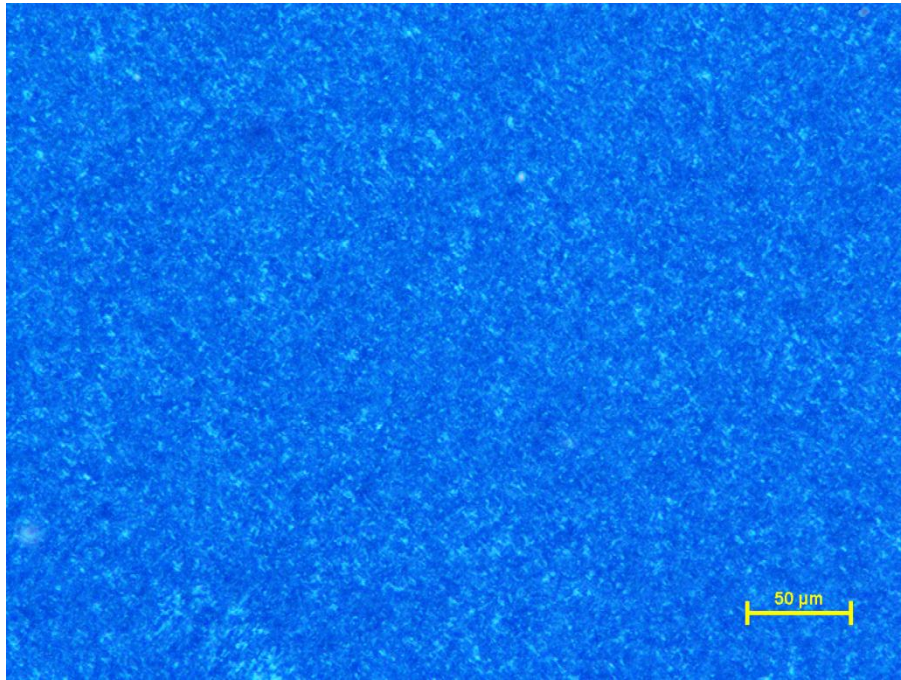
ภาพที่ 5.5 แสดงลักษณะผลึกของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ที่ผสม Talc ขนาดต่างๆ ปริมาณร้อยละ 1 ที่ได้จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, POM) พบว่าการใช้ Talc เป็นสารก่อผลึกช่วยให้ผลึกของ PLA มีขนาดเล็กลงและมีปริมาณมากขึ้น เนื่องจากการเติม Talc ช่วยให้ PLA มีจำนวนจุดก่อผลึกเพิ่มขึ้น ผลึกจำนวนมากจึงเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้พื้นที่สำหรับการเติบโตของผลึกถูกจำกัด



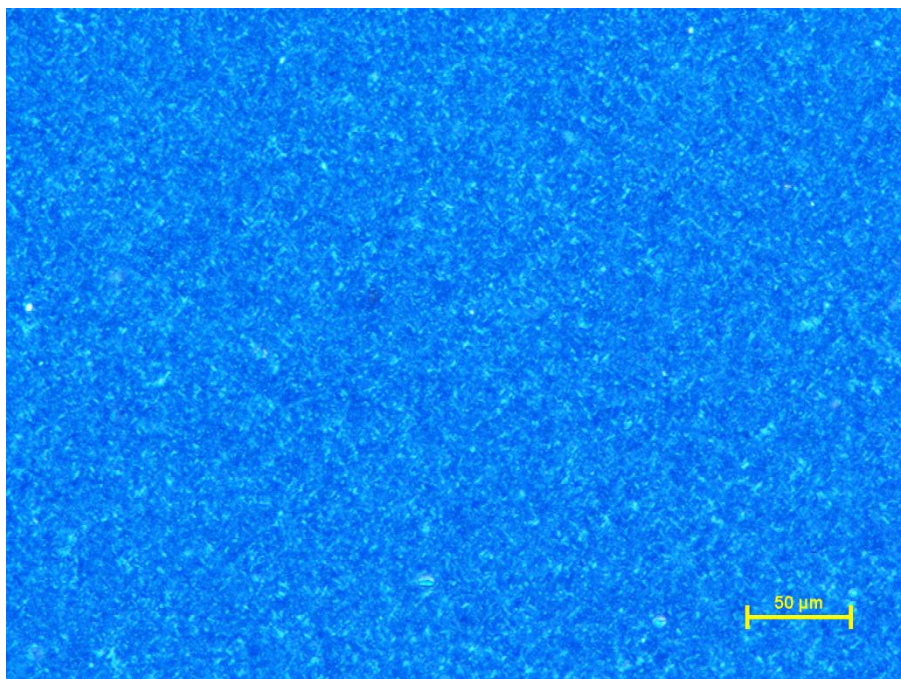
(ก) PLA บริสุทธิ์



(ข) PLA/T1-1



(ก) PLA/T5-1



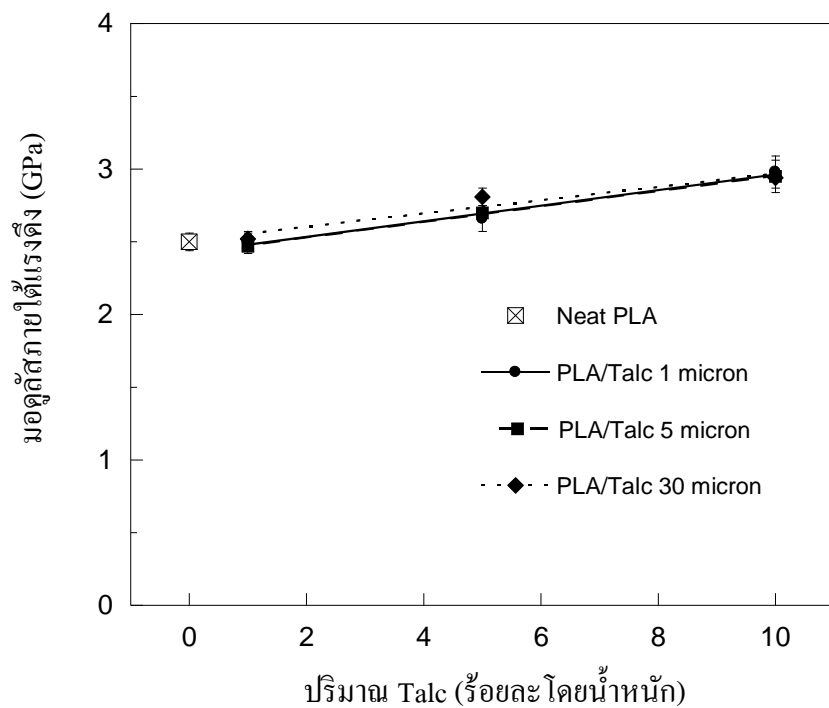
(ง) PLA/T30-1

ภาพที่ 5.5 พฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ที่ผสม Talc ขนาดต่างๆ ปริมาณร้อยละ 1

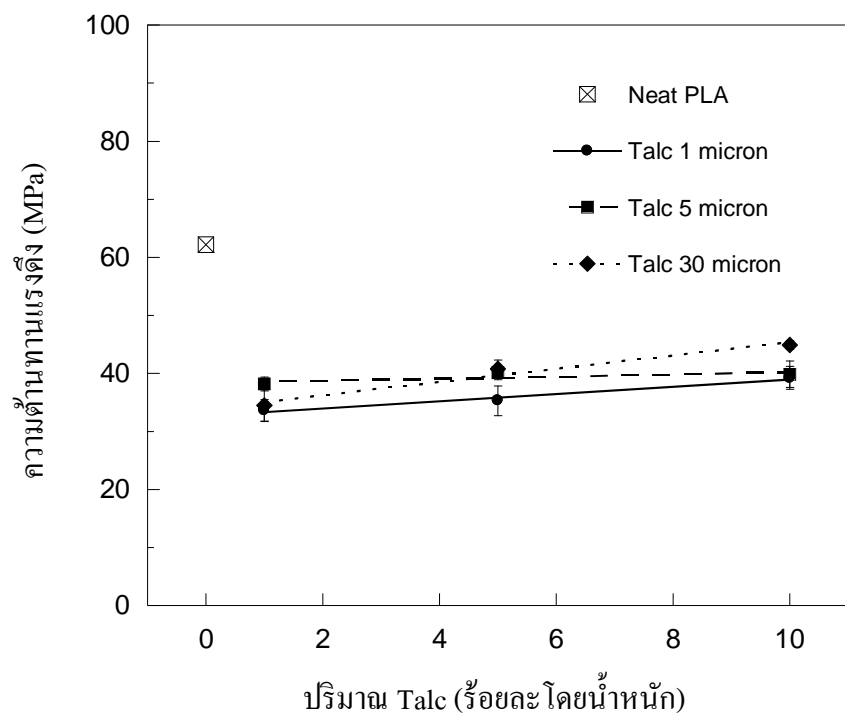
5.1.3 สมบัติเชิงกล

5.1.3.1 สมบัติภายใต้แรงดึง

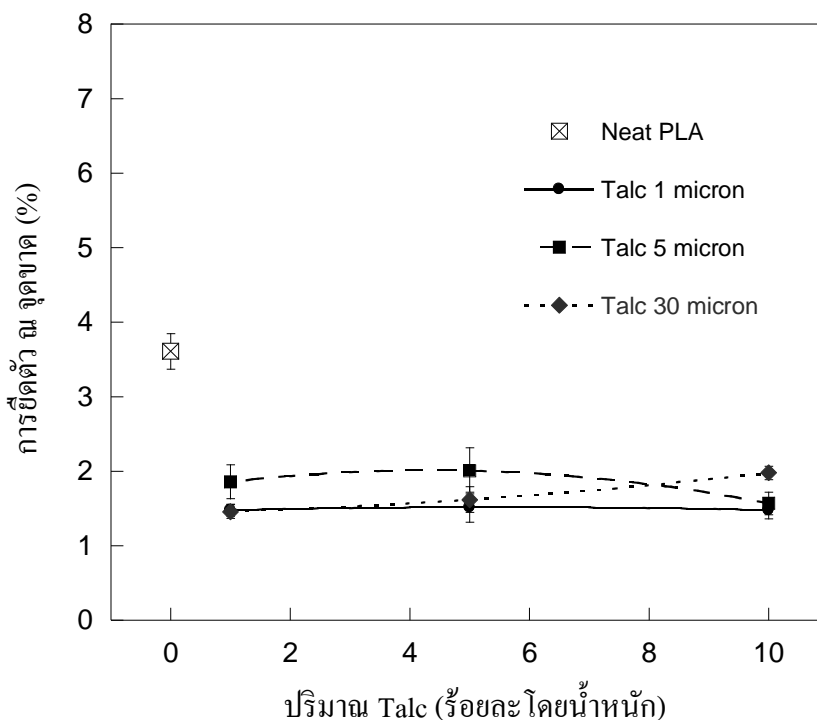
ภาพที่ 5.6 – 5.6 แสดงอิทธิพลของขนาดและปริมาณ Talc ต่อสมบัติภายใต้แรงดึง ประกอบด้วยมอดูลัสภายใต้แรงดึง ความต้านทานแรงดึงสูงสุด และการยืดตัว ณ จุดขาด ตามลำดับ พบว่าขนาดอนุภาคของ Talc ไม่ส่งผลต่อสมบัติภายใต้แรงดึง การศึกษาอิทธิพลด้านปริมาณของ Talc พบว่าการเติม Talc ทำให้มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA สูงขึ้น เนื่องจาก Talc เป็นสารก่อผลึกอนินทรีย์ที่มีความแข็งกว่า PLA มาก ดังนั้นเมื่อผสม Talc กับ PLA จึงนี้ยวนำให้มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA สูงขึ้น โดยมีค่ามอดูลัสภายใต้แรงดึงเพิ่มขึ้นจาก 2.5 GPa ของ PLA บริสุทธิ์ เป็น 3.0 GPa เมื่อเติม Talc เป็นปริมาณร้อยละ 10 ดังภาพที่ 5.6 แต่พบว่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดของ PLA มีค่าลดลงจาก 62 MPa ของ PLA บริสุทธิ์ มาอยู่ในช่วง 33 - 38 MPa เมื่อเติม Talc เพียงร้อยละ 1 เนื่องจากไม่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพื้นผิวของ Talc กับวัฏภาคของ PLA แม้ Talc เป็นผลึกอนินทรีย์ที่แข็งแรงกว่า PLA แต่การขาดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพื้นผิวทำให้ภาระแรงดึงที่มากกระทำไม่ถูกส่งต่อไปยังอนุภาค Talc ประกอบกับการไร้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างเมทริกซ์ PLA และอนุภาค Talc ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างวัฏภาค ซึ่งกลายเป็นจุดอ่อนทำให้ PLA ที่ผสม Talc ขาดง่ายขึ้น ดังนั้นการเติม Talc จึงทำให้ PLA เปราะมากขึ้น เห็นได้จากการลดลงของค่าการยืดตัว ณ จุดขาด ซึ่งมีค่าลดลงจากร้อยละ 3.8 มาอยู่ในช่วงร้อยละ 1 – 2 ดังภาพที่ 5.8 ประกอบกับ PLA ที่เติม Talc ก็มีความเป็นผลึกสูงขึ้นด้วย จึงยังส่งผลให้ PLA ที่เติม Talc มีความเปราะมากขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ Talc เป็นร้อยละ 5 และ 10 พบว่าความต้านทานแรงดึงสูงสุดของ PLA เพิ่มขึ้นเล็กน้อยประมาณ 6–10 MPa ดังภาพที่ 5.7



ภาพที่ 5.6 มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ปริมาณต่างๆ



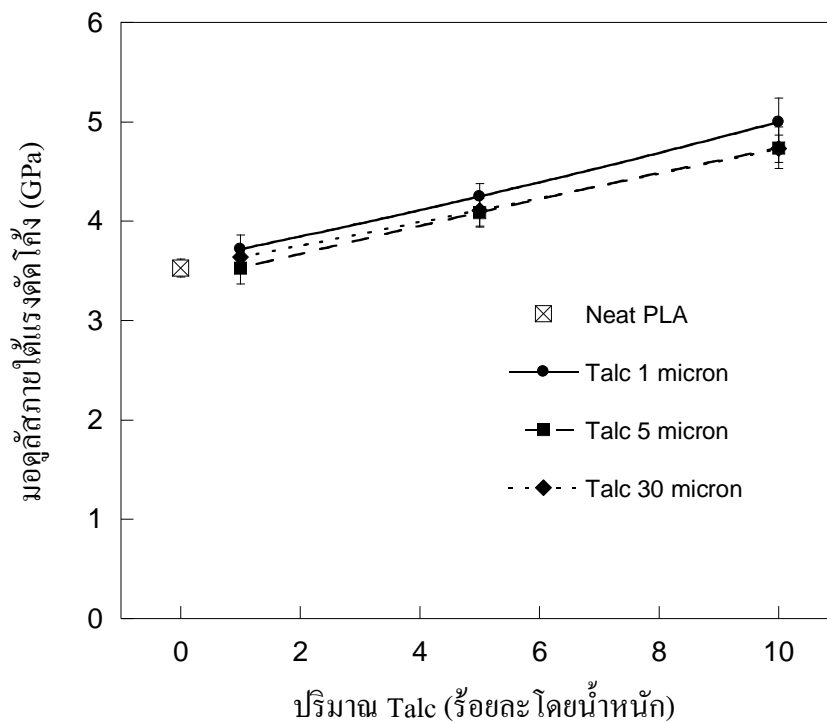
ภาพที่ 5.7 ความต้านทานแรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ปริมาณต่างๆ



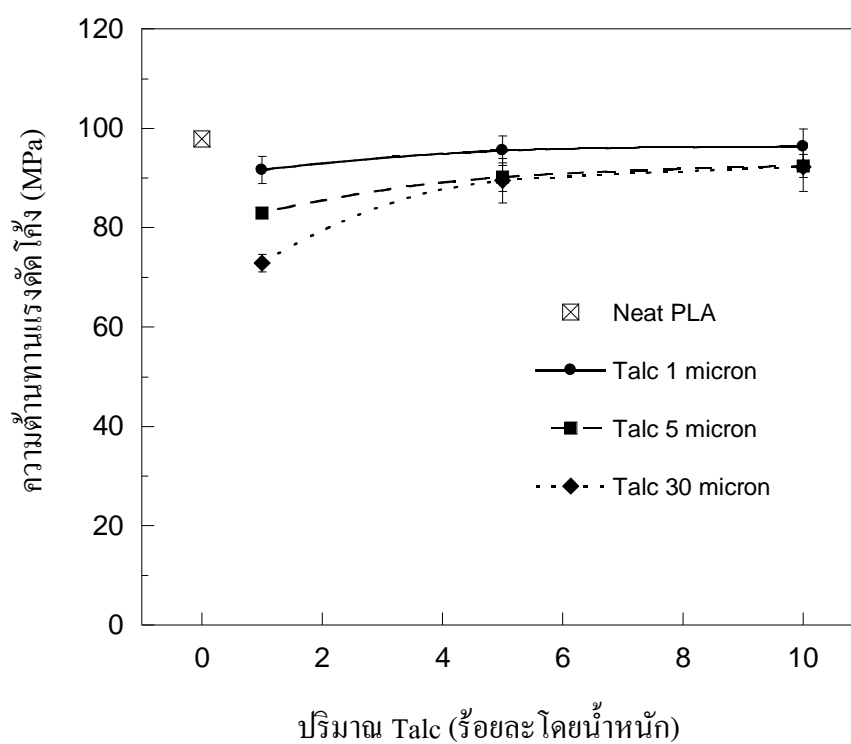
ภาพที่ 5.8 การยึดตัว ณ จุดขาดของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ในปริมาณต่างๆ

ภาพที่ 5.9 – 5.8 แสดงอิทธิพลของขนาดและปริมาณ Talc ต่อสมบัติภายใต้แรงดัดโค้ง ได้แก่ โมดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งและความต้านทานแรงดัดโค้งสูงสุด ตามลำดับ พบว่าการเติม Talc ส่งผลให้ PLA มีค่าโมดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งสูงขึ้น แสดงว่า PLA มีความแข็งแรงแรง (Rigid) มากขึ้น หรือมีความอ่อนตัว (Flexible) ลดลง ดัดให้โค้งงอได้ยากขึ้น โดยมีค่าโมดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งเพิ่มขึ้นจาก 3.5 GPa ของ PLA บริสุทธิ์ ไปอยู่ในช่วง 4.7 – 5.0 GPa เมื่อเติม Talc ในปริมาณร้อยละ 10 ดังภาพที่ 5.9 ขณะที่ขนาดของ Talc ไม่มีอิทธิพลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าโมดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA

PLA มีค่าความต้านทานแรงดัดโค้งลดลงจาก 98 MPa เหลือ 92 MPa และ 73 MPa เมื่อเติม Talc ขนาด 1, 5 และ 30 ไมครอน ในปริมาณร้อยละ 1 ตามลำดับ และเมื่อเพิ่มปริมาณ Talc เป็นร้อยละ 5 และ 10 พบว่า PLA มีค่าความต้านทานแรงดัดโค้งเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ยังคงต่ำกว่าค่าความต้านทานแรงดัดโค้งของ PLA ที่ไม่ได้เติม Talc ดังภาพที่ 5.10



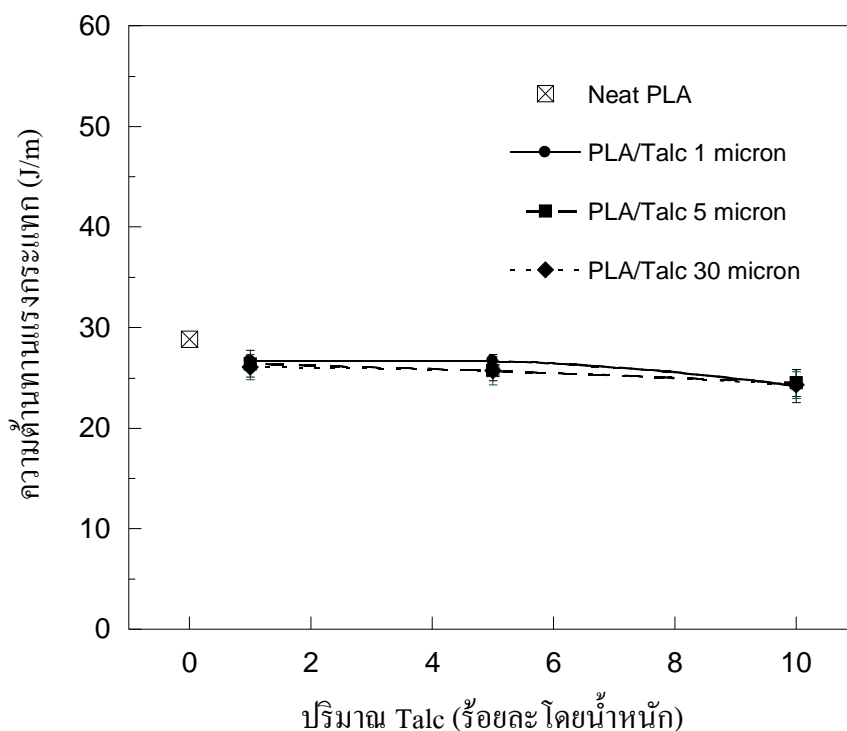
ภาพที่ 5.9 มอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ปริมาณต่างๆ



ภาพที่ 5.10 ความต้านทานแรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม Talc ปริมาณต่างๆ

5.1.3.3 ความต้านทานแรงกระแทก

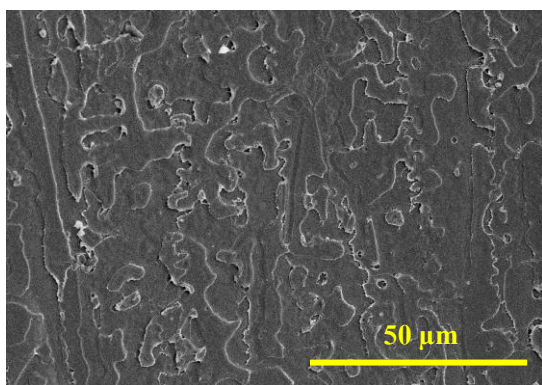
ผลการทดสอบความต้านทานแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์และ PLA ที่ผสม Talc ขนาดและปริมาณต่างๆ แสดงดังภาพที่ 5.9 พบว่าเมื่อเติม Talc ในปริมาณร้อยละ 1 PLA มีความต้านทานแรงกระแทกลดลงเล็กน้อยจาก 28 J/m ของ PLA บริสุทธิ์ เหลือ 26 J/m และยังคงลดลงอีก 1 – 2 J/m เมื่อเพิ่มปริมาณ Talc เป็นร้อยละ 5 และ 10 การลดลงของความต้านทานแรงกระแทกของ PLA ที่เติม Talc แสดงว่า PLA มีความเปราะมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการยึดตัว ณ จุดขาดในภาพที่ 5.8 เนื่องจากมีความเป็นผลึกมากขึ้นเมื่อเติม ส่วนขนาดของ Talc พบว่าไม่ส่งผลต่อการลดลงของความต้านทานแรงกระแทกของ PLA



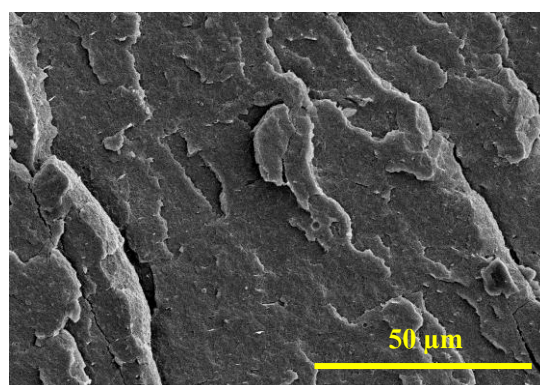
ภาพที่ 5.11 ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม Talc ในปริมาณต่างๆ

5.1.4 ทัศนวิทยา

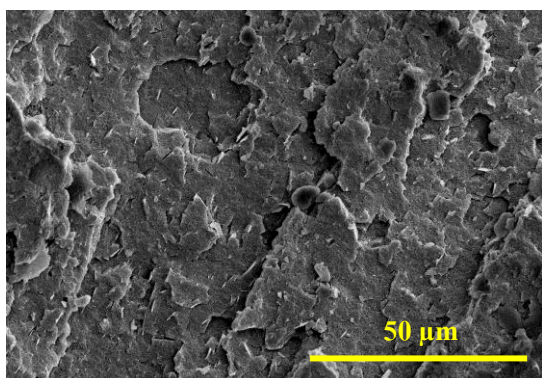
ภาพที่ 5.12 – 5.15 แสดงพื้นผิวรอยแตกของ PLA ที่ผสม Talc ขนาด 1 5 และ 30 ไมครอน ปริมาณต่างๆ พบว่าพื้นผิวรอยแตกของ PLA มีลักษณะขรุขระน้อยลงเมื่อเพิ่มปริมาณ Talc จากการเปรียบเทียบระหว่างการเติม Talc ขนาดต่างๆ ในปริมาณเท่ากันจะเห็นว่า การเติม Talc ขนาดเล็กจะมี Talc กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของ PLA จำนวนมากกว่า และพบว่า Talc มีการกระจายตัวที่ดีในวัฏภาคของ PLA แต่เห็นชัดว่าการยึดติดระหว่างวัฏภาคทั้ง 2 นั้น แทบจะไม่มี จึงเกิดเป็นช่องว่างระหว่างวัฏภาค ทำให้การถ่ายโอนแรงจากเมทริกซ์ (Matrix) คือ PLA สู่ Talc เป็นไปได้น้อย ดังภาพที่ 5.15



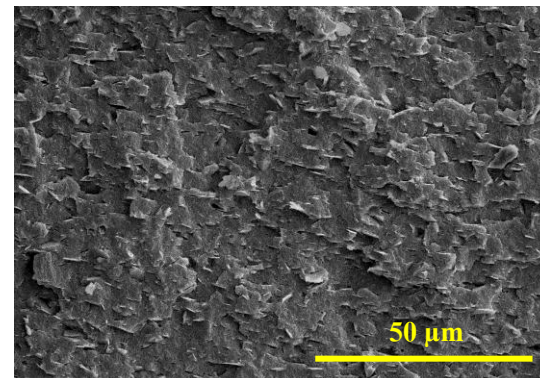
(ก) PLA บริสุทธิ์



(ข) ร้อยละ 1

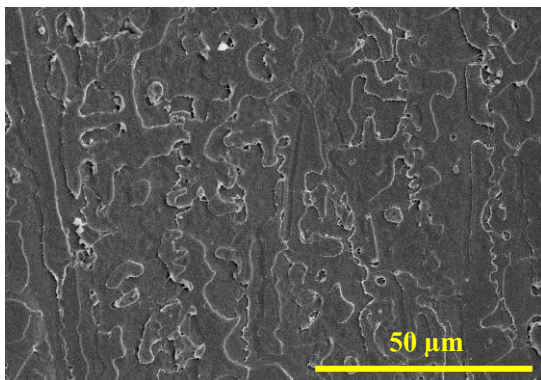


(ง) ร้อยละ 5

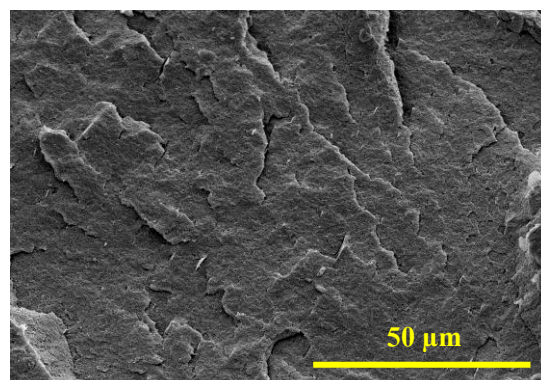


(ค) ร้อยละ 10

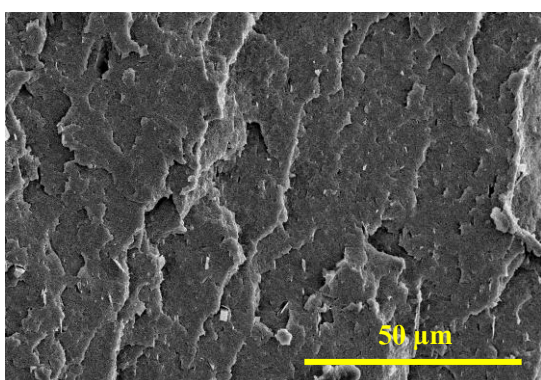
ภาพที่ 5.12 พื้นผิวรอยแตกของ (ก) PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่ผสม Talc ขนาด 1 ไมครอน ปริมาณ (ข) ร้อยละ 1 (ค) ร้อยละ 5 และ (ง) ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (กำลังขยาย 1,000 เท่า)



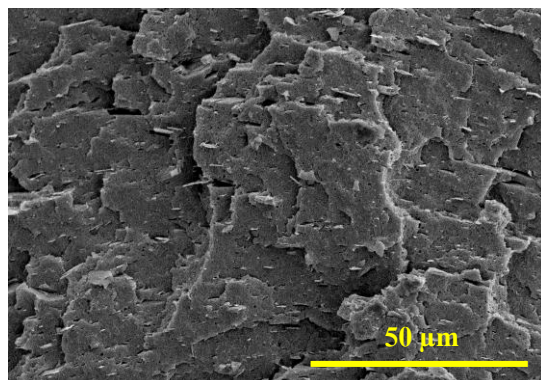
(ก) PLA บริสุทธิ์



(ข) ร้อยละ 1

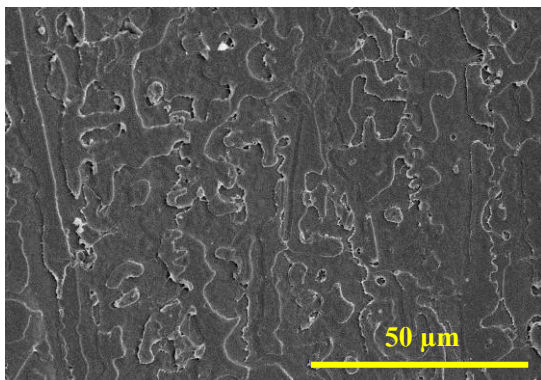


(ค) ร้อยละ 5

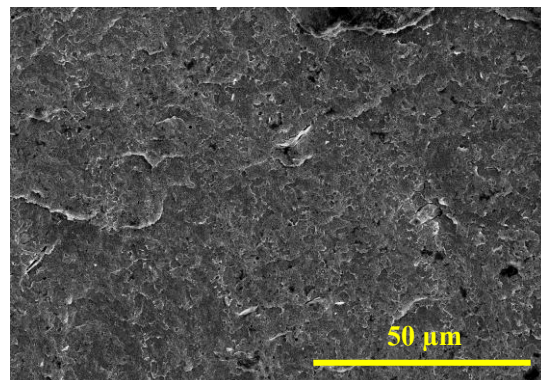


(ง) ร้อยละ 10

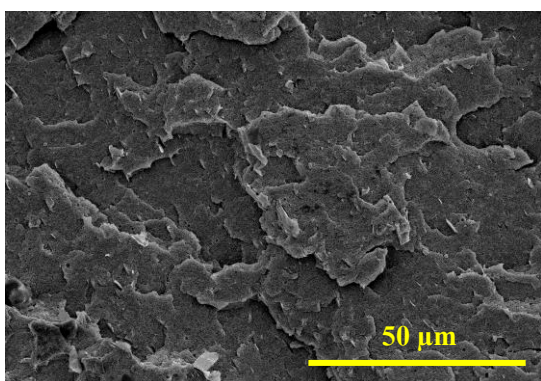
ภาพที่ 5.13 พื้นผิวรอยแตกของ (ก) PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่ผสม Talc ขนาด 5 ไมครอน ปริมาณ (ข) ร้อยละ 1 (ค) ร้อยละ 5 และ (ง) ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (กำลังขยาย 1,000 เท่า)



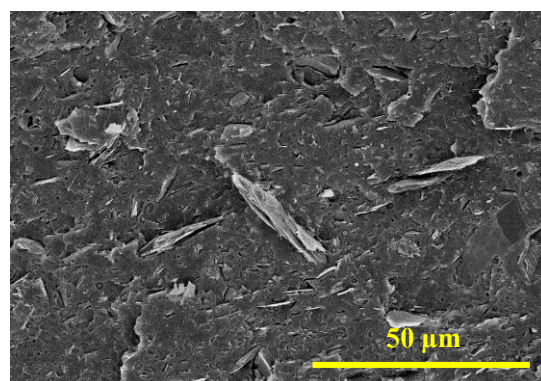
(ก) PLA บริสุทธิ์



(ข) ร้อยละ 1

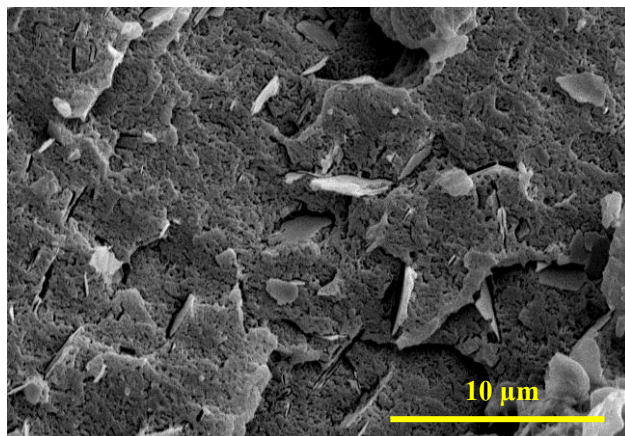


(ค) ร้อยละ 5

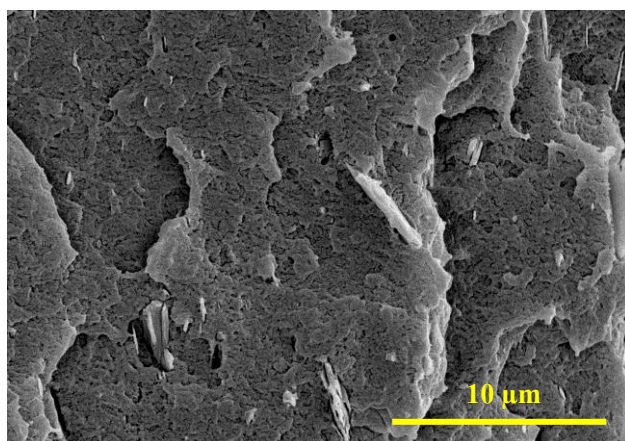


(ง) ร้อยละ 10

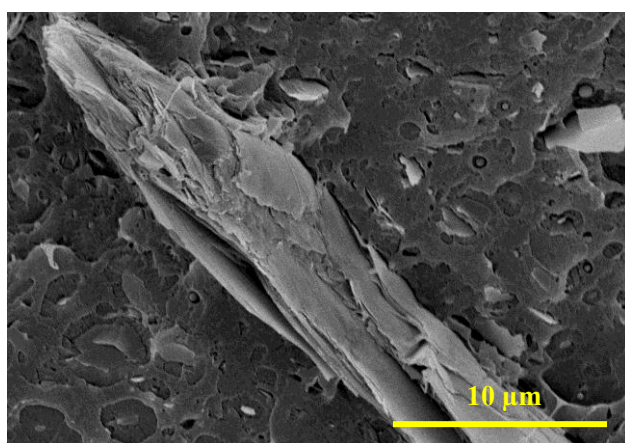
ภาพที่ 5.14 พื้นผิวรอยแตกของ (ก) PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่ผสม Talc ขนาด 30 ไมครอน ปริมาณ (ข) ร้อยละ 1 (ค) ร้อยละ 5 และ (ง) ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก (กำลังขยาย 1,000 เท่า)



(ก) 1 ไมครอน



(ข) 5 ไมครอน



(ค) 30 ไมครอน

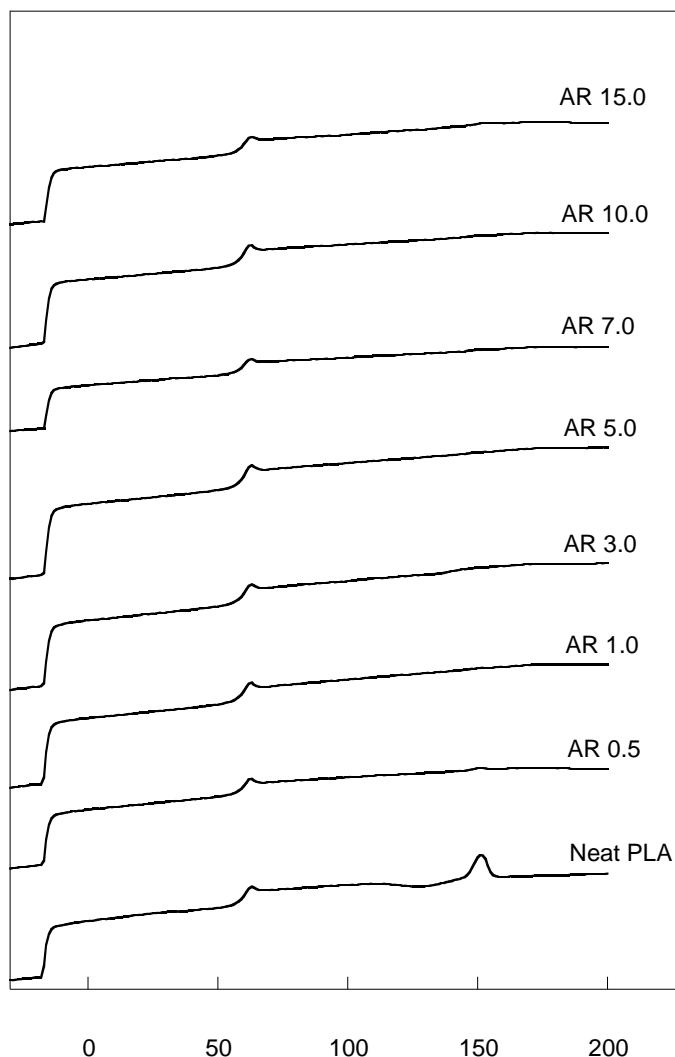
ภาพที่ 5.15 การยึดติดระหว่างผิวของ PLA กับ Talc ขนาด (ก) 1 ไมครอน (ข) 5 ไมครอน และ (ค) 30 ไมครอน (กำลังขยาย 5,000 เท่า)

5.2 การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA ด้วยยางอะคริเลท (AR)

ปัญหาสำคัญอีกประการของ PLA คือความเปราะ เนื่องจาก PLA มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) สูงถึง 60 องศาเซลเซียส ทำให้ PLA แตกหักได้ง่ายที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้น การปรับลดความเปราะ หรือเสริมความเหนียวให้แก่ PLA จึงเป็นสิ่งจำเป็น ในส่วนนี้จะกล่าวถึง ผลของการปรับลดความเปราะแก่ PLA ด้วยยางอะคริเลท (AR) ในปริมาณต่างๆ ได้แก่ ร้อยละ 0.5 1 3 5 7 10 และ 15

5.2.1 สมบัติเชิงความร้อน

ผลการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของ PLA ที่เสริมความเหนียวด้วยยาง AR ในปริมาณต่างๆ โดยใช้เทคนิค DSC ภายใต้อุณหภูมิไม่คงที่ ดังแสดงในภาพที่ 5.16 พบว่า การเติมยาง AR ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของ PLA แต่พบว่ายาง AR ทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้ง (Inhibitor) กระบวนการเกิดผลึกของ PLA เนื่องจากไม่ปรากฏพีคของอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) เมื่อเติมยาง AR ขณะที่ PLA บริสุทธิ์มี T_m อยู่ที่ 151.2 องศาเซลเซียส



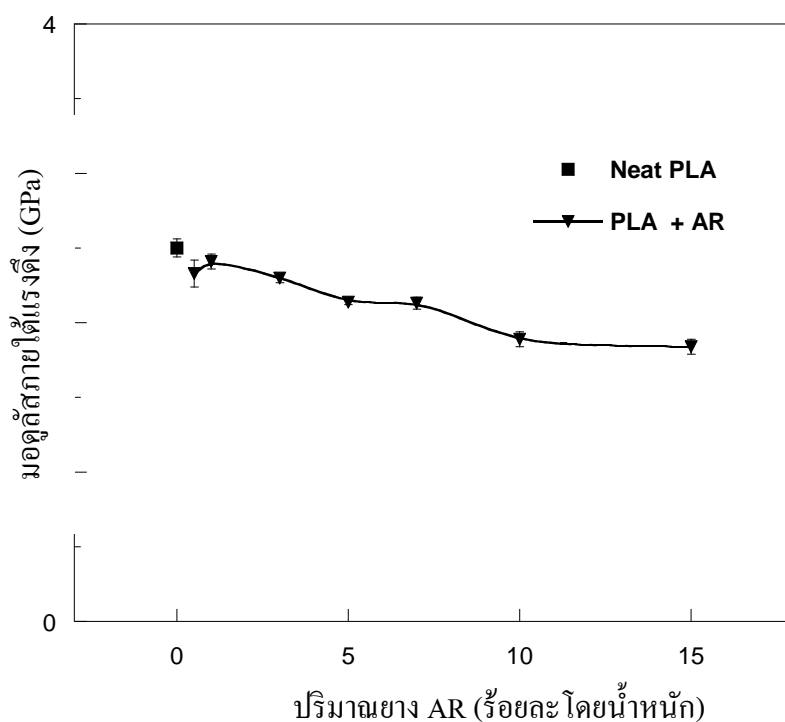
ภาพที่ 5.16 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบ DSC ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิรอบที่สอง (2nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่ลดความเปราะด้วยยางอะคริเลท (AR)

5.2.2.1 สมบัติภายใต้แรงดึง

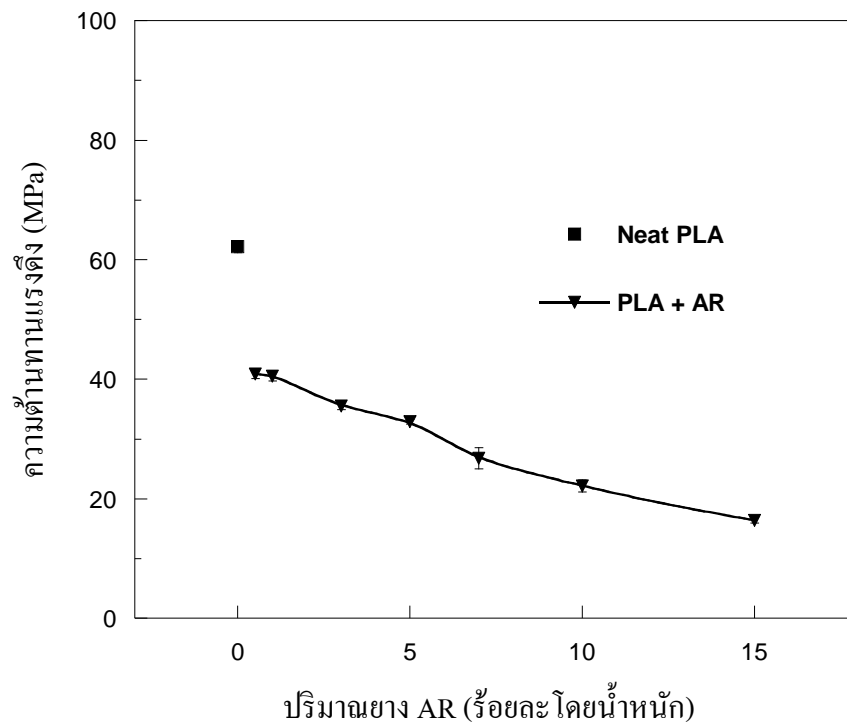
ผลการทดสอบสมบัติภายใต้แรงดึงของ PLA ที่ลดความเปราะด้วยยาง AR ในปริมาณต่างๆ พบว่ามอดูลัสภายใต้แรงดึงและความต้านทานแรงดึงสูงสุดของ PLA ต่างมีค่าลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณยาง AR โดยมีค่ามอดูลัสภายใต้แรงดึงสำหรับ PLA บริสุทธิ์คือ 2.50 GPa ส่วนของ PLA ที่ลดความเปราะด้วยยาง AR ในปริมาณร้อยละ 0.5 1 3 5 7 10 และ 15 คือ 2.33 2.41 2.30 2.14 2.13 1.89 และ 1.84 GPa และ ตามลำดับ ดังภาพที่ 5.17 PLA บริสุทธิ์มีค่าความต้านทานแรงดึงสูงสุด 62.21 MPa ส่วนของ PLA ที่ลดความเปราะด้วยยาง AR ในปริมาณร้อยละ

0.5 1 3 5 7 10 และ 15 คือ 40.84 40.57 35.51 32.93 26.78 22.18 และ 16.40 MPa ตามลำดับ ดังภาพที่ 5.18 การลดลงของมอดูลัสภายใต้แรงดึงและความต้านทานแรงดึงสูงสุดของ PLA เป็นผลมาจากความอ่อนนุ่มของยาง AR ทำให้ PLA มีความอ่อนตัวมากขึ้นเมื่อลดความเปราะด้วยยาง AR ภาพที่ 5.19 แสดงให้เห็นว่าการลดความเปราะของ PLA ด้วยยาง AR เห็นผลอย่างชัดเจน เมื่อเติมยาง AR ปริมาณตั้งแต่ร้อยละ 5 ขึ้นไป โดยพิจารณาจากค่าการยืดตัว ณ จุดขาด ของ PLA ที่เพิ่มขึ้นถึง 10 และ 12 เท่า จากร้อยละ 3.61 ของ PLA บริสุทธิ์ เป็นร้อยละ 31.63 และ 42.58 เมื่อเติมยาง AR ร้อยละ 5 และ 7 ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณยาง AR เป็นร้อยละ 10 พบว่า PLA มีค่าการยืดตัว ณ จุดขาด เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เป็นร้อยละ 134.24 และยังคงเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 151.88 เมื่อเติมยาง AR ร้อยละ 15

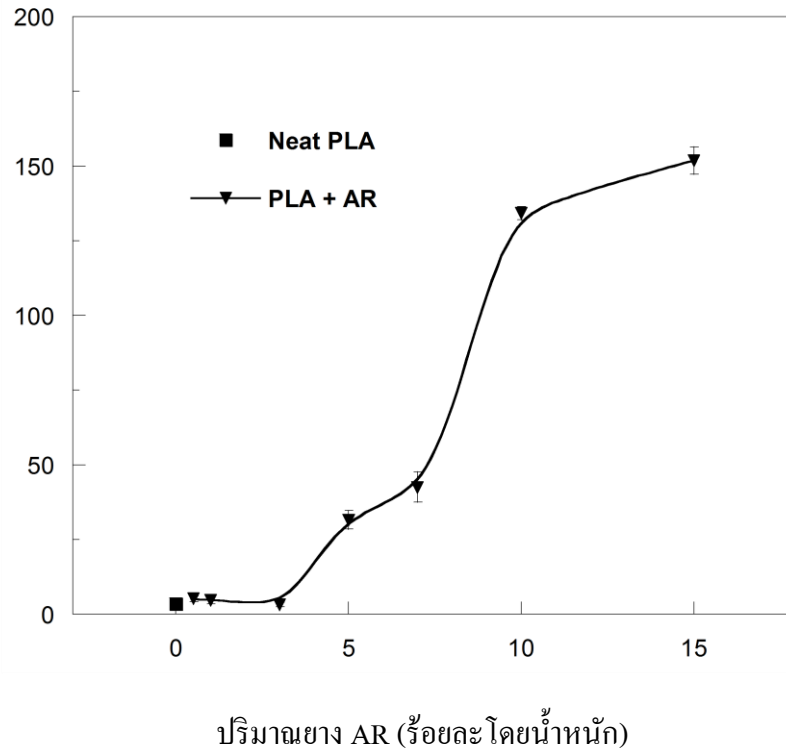
แม้ว่าการเพิ่มความเหนียวให้แก่ PLA ด้วยยาง AR จะมีค่าการยืดตัว ณ จุดขาด สูงสุดเมื่อเติมยาง AR ปริมาณร้อยละ 15 แต่เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีเติมยาง AR ปริมาณร้อยละ 10 พบว่าการยืดตัว ณ จุดขาด เพิ่มขึ้นอีกเพียงร้อยละ 17.64 เมื่อเทียบกับปริมาณยางที่ต้องใช้มากขึ้นถึงร้อยละ 5 ดังนั้น ปริมาณยาง AR ที่เหมาะสำหรับการลดความเปราะและเพิ่มความเหนียวแก่ PLA จึงเป็นปริมาณร้อยละ 10 เมื่อพิจารณาจากสมบัติภายใต้แรงดึง



ภาพที่ 5.17 มอดูลัสภายใต้แรงดึง ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ



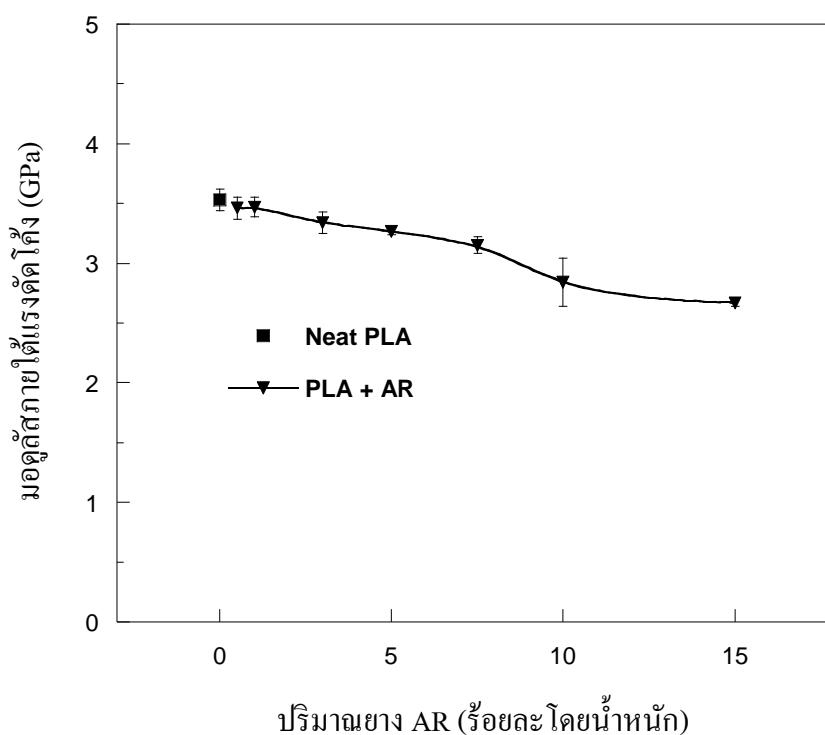
ภาพที่ 5.18 ความต้านทานแรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ



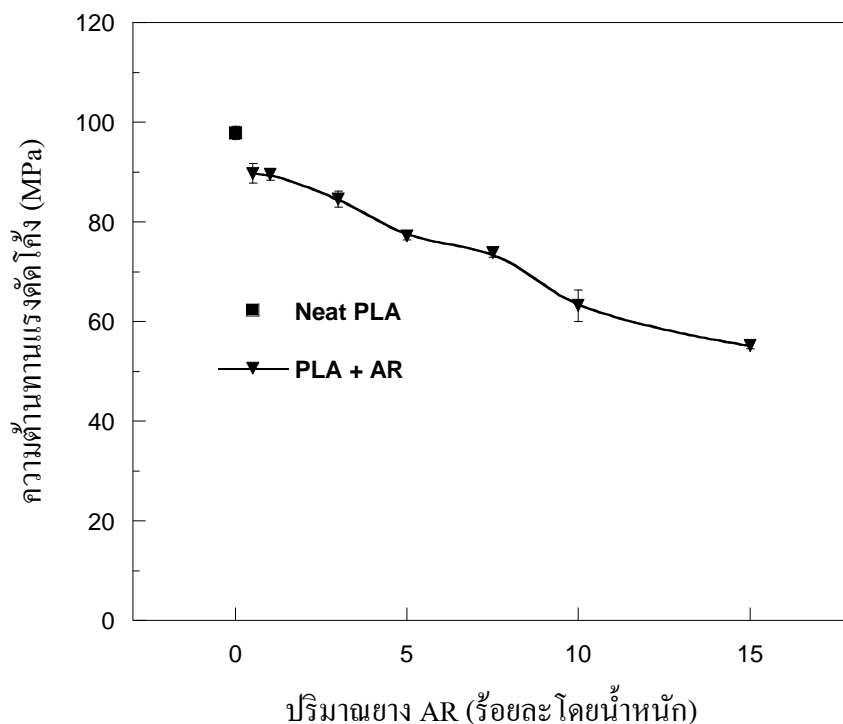
ภาพที่ 5.19 การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ

5.2.2.2 สมบัติภายใต้แรงดัดโค้ง

การทดสอบสมบัติภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA ที่ลดความเปราะด้วยยาง AR ในปริมาณต่างๆ พบว่า PLA มีความอ่อนตัวมากขึ้นเมื่อเติมยาง AR เห็นได้จากมอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งและความต้านทานแรงดัดโค้งสูงสุด ที่มีค่าลดลง โดยมีมอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้ง 3.53 GPa สำหรับ PLA บริสุทธิ์ ส่วน PLA ที่ลดความเปราะด้วยยาง AR ในปริมาณร้อยละ 0.5 1 3 5 7 10 และ 15 มีมอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งเป็น 3.46 3.47 3.34 3.27 3.15 2.84 และ 2.67 GPa ตามลำดับ ดังภาพที่ 5.20 ภาพที่ 5.21 แสดงผลทดสอบ PLA บริสุทธิ์ มีความต้านทานแรงดัดโค้งสูงสุด 97.87 MPa ส่วน PLA ที่ลดความเปราะด้วยยาง AR ในปริมาณร้อยละ 0.5 1 3 5 7 10 และ 15 มีความต้านทานแรงดัดโค้งสูงสุดเป็น 89.76 89.47 84.57 77.24 73.83 63.19 และ 55.16 MPa ตามลำดับ



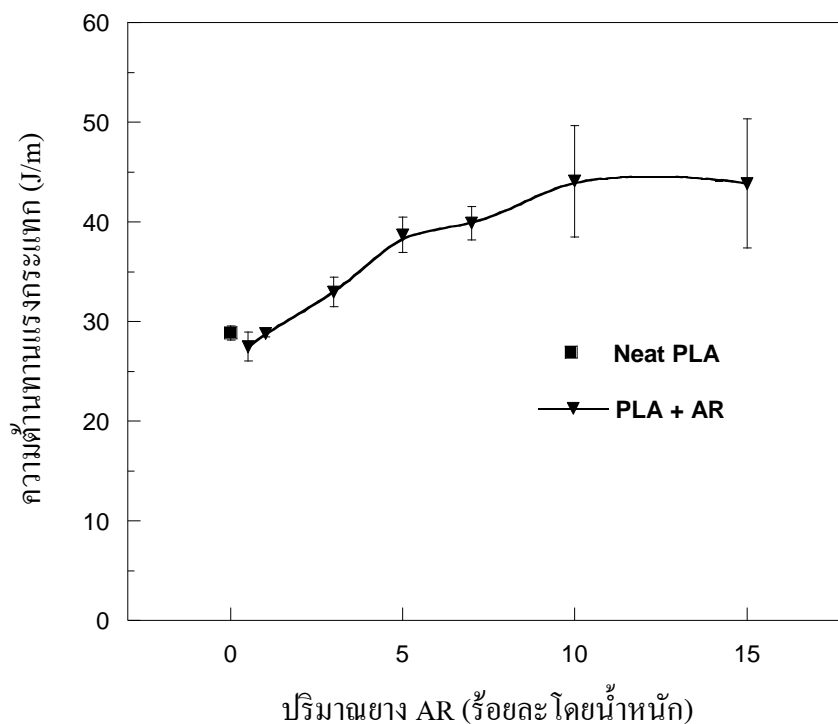
ภาพที่ 5.20 มอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ



ภาพที่ 5.21 ความต้านทานแรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ

5.2.2.3 ความต้านทานแรงกระแทก

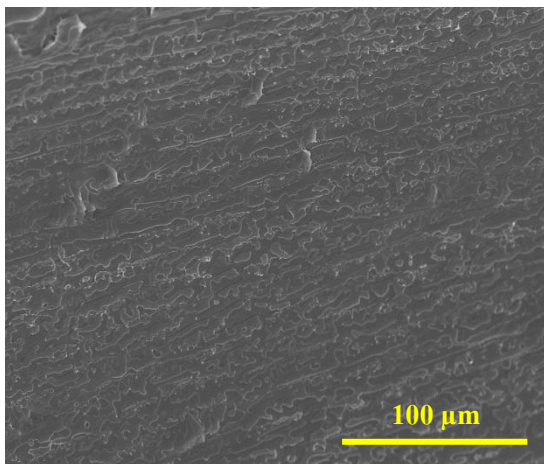
ผลการทดสอบความต้านทานแรงกระแทกของ PLA ที่ลดความเปราะด้วยยาง AR ในปริมาณต่างๆ ดังภาพที่ 5.22 พบว่า PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเปราะ มีความต้านทานแรงกระแทกเพียง 28.85 J/m แต่เมื่อปรับปรุงด้วยยาง AR ปริมาณตั้งแต่ร้อยละ 3 ขึ้นไป เริ่มมีความต้านทานแรงกระแทกมากขึ้น โดยความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเป็น 32.97 38.69 39.88 44.08 และ 43.86 J/m เมื่อเติมยาง AR ในปริมาณร้อยละ 3 5 7 10 และ 15 ตามลำดับ การเพิ่มปริมาณยาง AR จากร้อยละ 10 เป็น 15 ไม่ได้ช่วยให้ PLA มีความต้านทานแรงกระแทกสูงขึ้น จึงสรุปได้ว่าปริมาณยาง AR ที่เหมาะสมสำหรับลดความเปราะและเพิ่มความเหนียวแก่ PLA คือปริมาณร้อยละ 10 ซึ่งสอดคล้องกับผลของการยึดตัว ณ จุดขาด ดังภาพที่ 5.19



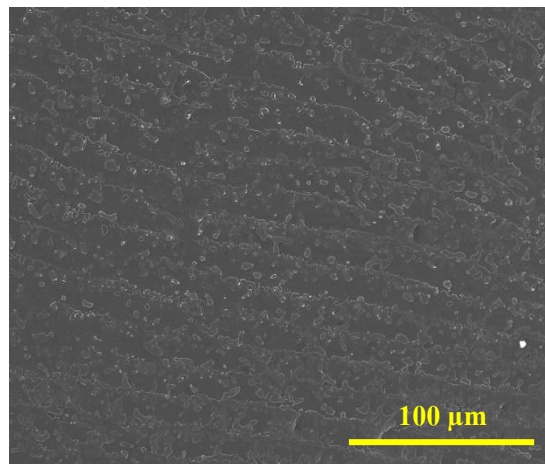
ภาพที่ 5.22 ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม AR ในปริมาณต่างๆ

5.2.3 สันฐานวิทยา

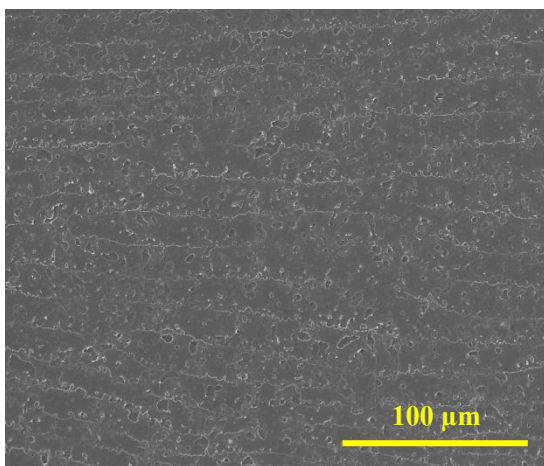
ผลการวิเคราะห์สันฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวรอยแตกของ PLA ที่ลดความเปราะด้วยยาง AR ปริมาณต่างๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังภาพที่ 5.23 พบว่า PLA บริสุทธิ์มีลักษณะพื้นผิวรอยแตกที่ค่อนข้างเรียบ ซึ่งเป็นลักษณะของการแตกหักของวัสดุที่มีความเปราะ ลักษณะพื้นผิวรอยแตกของ PLA ที่ลดความเปราะด้วยยาง AR มีลักษณะขรุขระขึ้นตามปริมาณยางอนุภาคยางมีการยึดติดกับวัฏภาคของ PLA ได้ระดับหนึ่ง ดังภาพที่ 5.24 เนื่องจากอนุภาคยางมีส่วนช่วยในการดูดซับพลังงานก่อนที่ชิ้นงานจะแตกหัก ทำให้ PLA มีความเหนียวมากขึ้น เกิดการเปลี่ยนรูป (Deformation) แบบถาวรในตำแหน่งที่มีอนุภาคยางยึดกับ PLA (Localized elastic deformation) ส่งผลให้พื้นผิวรอยแตกมีลักษณะที่ขรุขระขึ้น



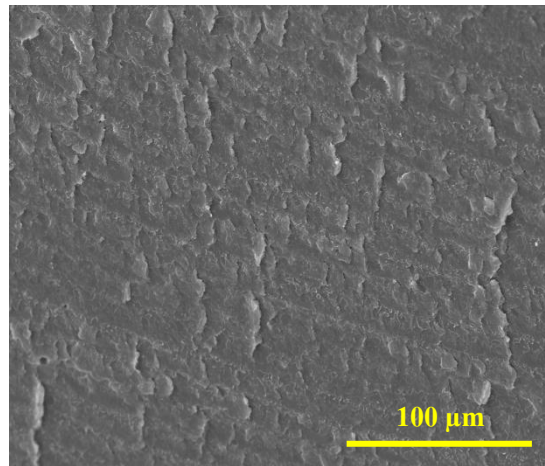
(จ) PLA บริสุทธิ์



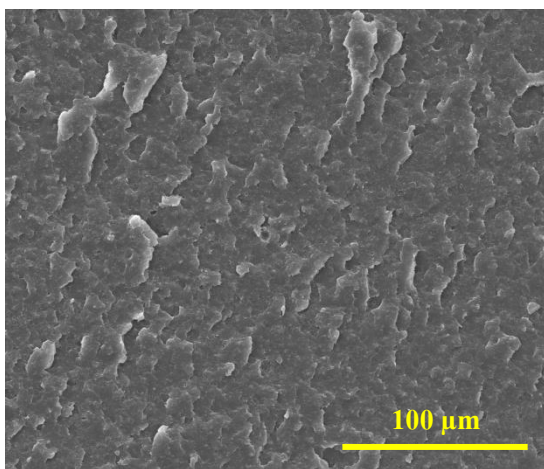
(ข) AR 0.5%



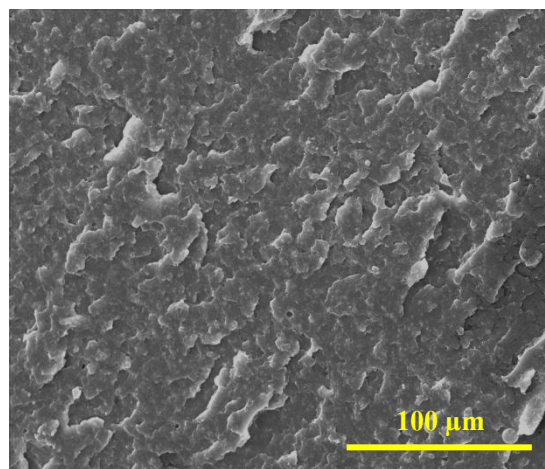
(ค) AR 1%



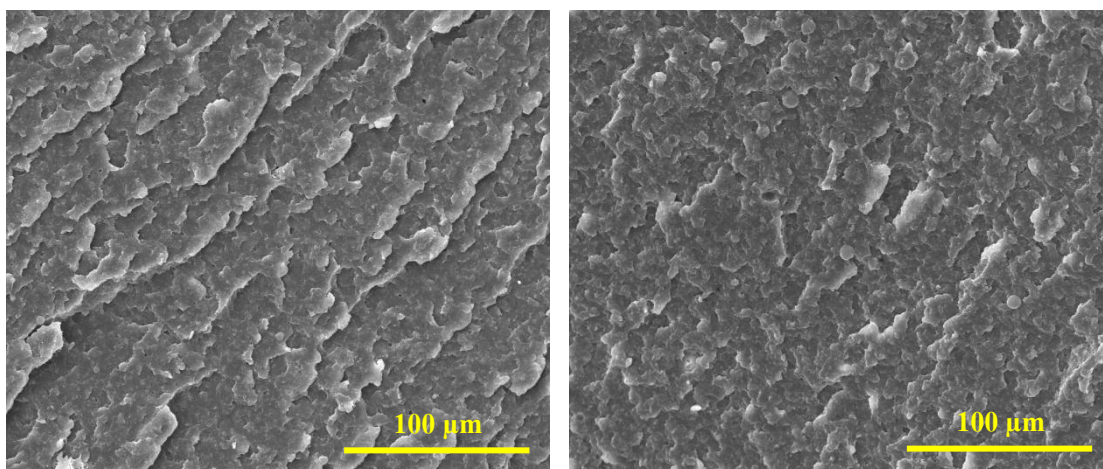
(ง) AR 3%



(ฉ) AR 5%



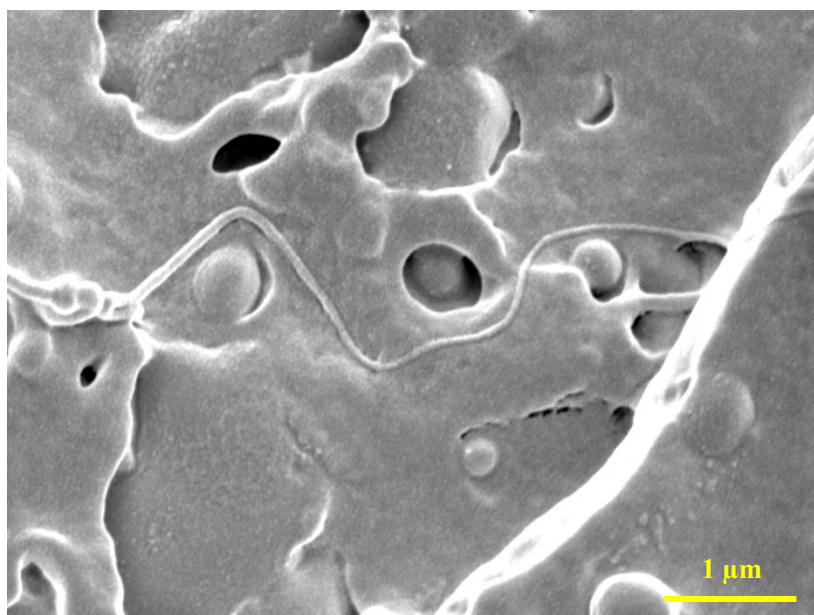
(ช) AR 7%



(ข) AR 10 %

(ซ) AR 15 %

ภาพที่ 5.23 พื้นผิวรอยแตกของ (ก) PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เสริมความเหนียวด้วย AR ปริมาณ (ข) 0.5 % (ค) 1 % (ง) 3 % (จ) 5 % (ฉ) 7 % (ช) 10% และ (ซ) 15 %



ภาพที่ 5.24 การยึดติดระหว่างผิวของ PLA กับอนุภาคยางอะคริเลท (AR) (กำลังขยาย 20,000 เท่า)

5.3 การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะบางของ PLA ด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG)

พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกที่นิยมใช้ในการเสริมความเหนียวและเพิ่มความยืดหยุ่นแก่พลาสติกที่ได้จากปิโตรเลียม เนื่องจากมีความเป็นพิษต่ำ จึงสามารถใช้งานพลาสติกชีวภาพที่เกี่ยวข้องกับอาหารได้ ส่วนนี้จะรายงานผลของการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ในปริมาณต่างๆ ต่อสมบัติเชิงความร้อนและสมบัติเชิงกลของ PLA

5.3.1 สมบัติเชิงความร้อน

5.3.1.1 การเกิดผลึกภายใต้อุณหภูมิไม่คงที่

ตารางที่ 5.3 แสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของ PLA ที่ลดความเปราะด้วย PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ โดยใช้เทคนิค DSC ภายใต้ อุณหภูมิไม่คงที่ และแสดงเทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบดังกล่าว ในภาพที่ 5.25 พบว่าการเติม PEG ทุกๆ น้ำหนักโมเลกุล ทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ของ PLA มีค่าลดลงจาก 59.5 องศาเซลเซียส ของ PLA บริสุทธิ์ เหลือ 47.2 48.2 และ 54.0 องศาเซลเซียส เมื่อเติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน เป็นปริมาณร้อยละ 5 และลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มปริมาณ PEG เป็นร้อยละ 10 และ 15 โดยมี T_g เท่ากับ 40.2 33.9 และ 43.0 องศาเซลเซียส สำหรับการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน เป็นปริมาณร้อยละ 10 และมี T_g เท่ากับ 31.3 28.0 และ 29.5 องศาเซลเซียส สำหรับการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน เป็นปริมาณร้อยละ 15

สาเหตุที่ทำให้ T_g ของ PLA มีค่าลดลง เกิดจาก PEG เข้าไปแทรกกระหว่างสายโซ่ของ PLA ทำให้สายโซ่อย่างห่างกันมากขึ้น และมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ลดลง สายโซ่จึงเคลื่อนขยับได้ง่ายขึ้น ความสามารถในการเคลื่อนตัวของสายโซ่ที่เพิ่มขึ้นนอกจากจะทำให้ T_g ของ PLA มีค่าลดลง ยังช่วยให้ PLA เกิดผลึกได้เร็วขึ้น เห็นได้จากอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ที่ลดลง จาก 128.9 องศาเซลเซียส ของ PLA บริสุทธิ์ เหลือ 110.8 117.9 และ 123.9 องศาเซลเซียส เมื่อเติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน เป็นปริมาณร้อยละ 5 และยังคงลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PEG เป็นร้อยละ 5 และ 10 โดยมี T_c เท่ากับ 104.5 98.9 และ 116.1 องศาเซลเซียส สำหรับการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน เป็นปริมาณร้อยละ

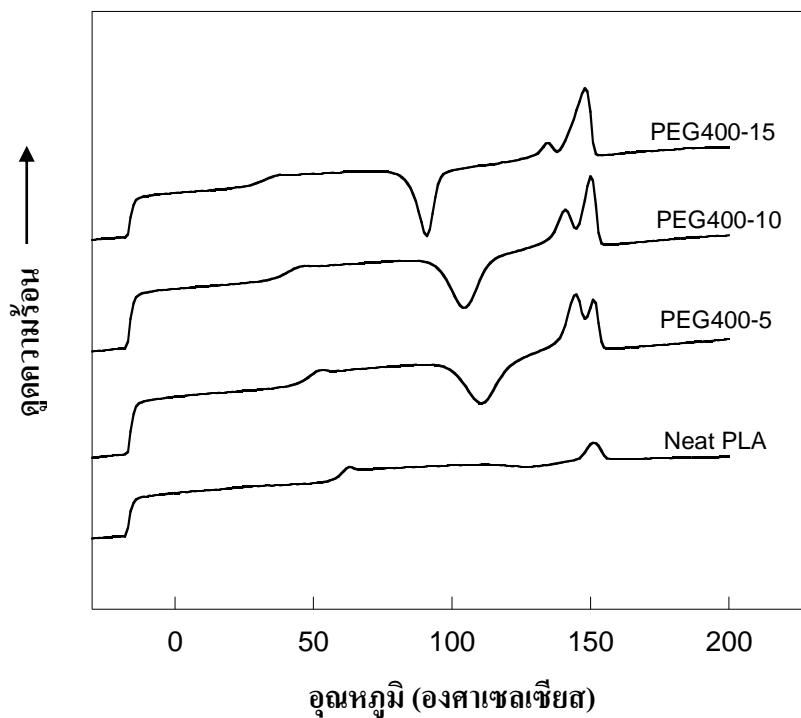
ละ 10 และมี T_c เท่ากับ 91.0 91.5 และ 99.8 องศาเซลเซียส สำหรับการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน เป็นปริมาณร้อยละ 15

สำหรับทุกๆปริมาณของการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 คอลตัน และสำหรับการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 1,000 และ 4,000 คอลตัน ในปริมาณร้อยละ 10 และ 15 พบว่ามีพีคของ T_m เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งที่อุณหภูมิสูงกว่าพีคของ T_m หลัก ดังภาพที่ 5.25 โดยพีค T_m ณ ตำแหน่งที่อุณหภูมิสูงกว่า คือพีคของการสลายผลึกที่มีโครงสร้างสมบูรณ์และมีความเสถียรกว่า ซึ่งเกิดจากการจัดเรียงผลึก 2 ครั้ง (recrystallization) ในช่วง cooling และช่วง 2nd heating ตามลำดับ [19, 38, 39] และยังพบว่าพีค T_m ณ ตำแหน่งที่อุณหภูมิสูงกว่าเริ่มปรากฏชัดเจนขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG แสดงว่าการเติม PEG ช่วยให้ PLA เกิดผลึกได้ดีขึ้น

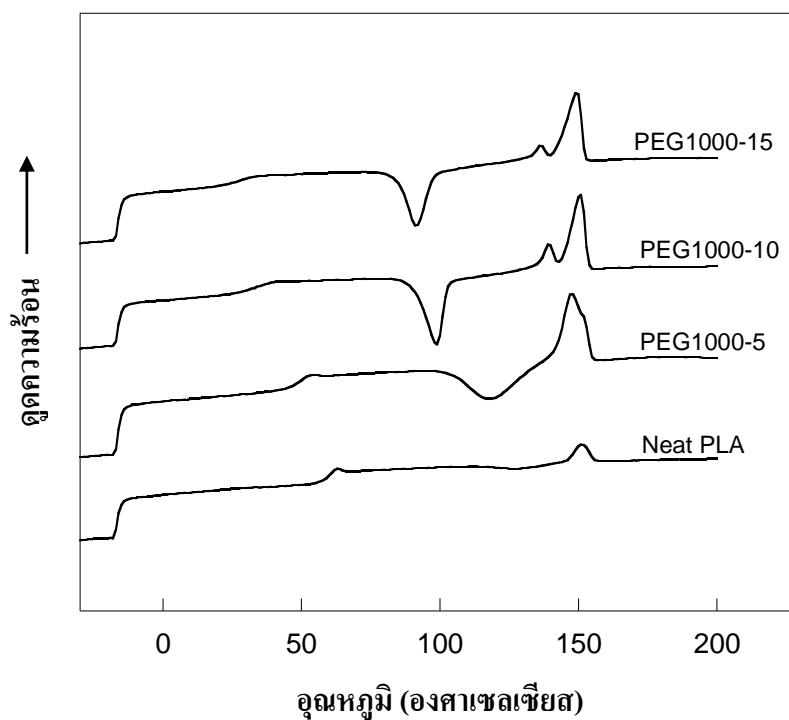
เมื่อพิจารณาจากสมบัติเชิงความร้อนดังกล่าว จะเห็นว่าการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 คอลตัน ช่วยปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ได้ดีกว่าการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 1,000 และ 4,000 คอลตัน โดยพิจารณาจากการลดลงของ T_c ในอัตราที่สูงกว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG และการปรากฏของพีค T_m ณ ตำแหน่งที่อุณหภูมิสูงกว่าพีค T_m หลัก ตามที่ได้กล่าวข้างต้น

ตารางที่ 5.3 สมบัติเชิงความร้อนที่ได้จากช่วงการเพิ่มอุณหภูมิ (2nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ

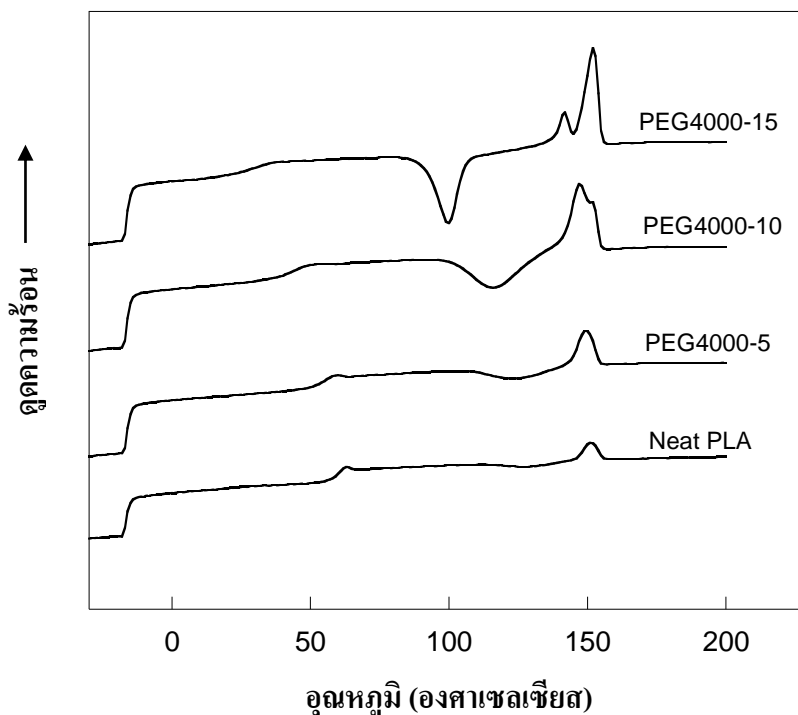
ตัวอย่าง	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)
Neat PLA	59.5	128.9	151.2	-
P400-5	47.2	110.8	144.4	151.0
P400-10	40.2	104.5	140.9	150.0
P400-15	31.3	91.0	134.5	147.9
P1000-5	48.2	117.9	147.4	-
P1000-10	33.9	98.9	139.3	150.4
P1000-15	28.0	91.5	131.6	149.2
P4000-5	54.0	123.9	149.3	-
P4000-10	43.0	116.1	147.0	152.0
P4000-15	29.5	99.8	141.4	151.5



(ก) PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 คอลตัน



(ข) PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 คอลตัน

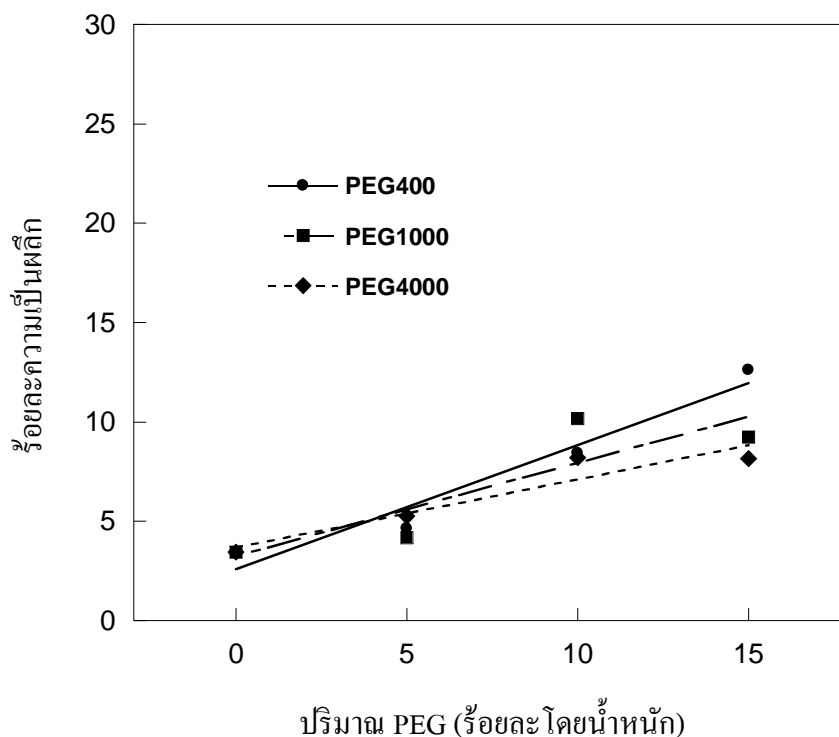


(ค) PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 คอลตัน

ภาพที่ 5.25 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบ DSC ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิรอบที่สอง (2nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (ก) 400 คอลตัน (ข) 1000 คอลตัน และ (ค) 4000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ

5.3.1.2 ระดับความเป็นผลึก

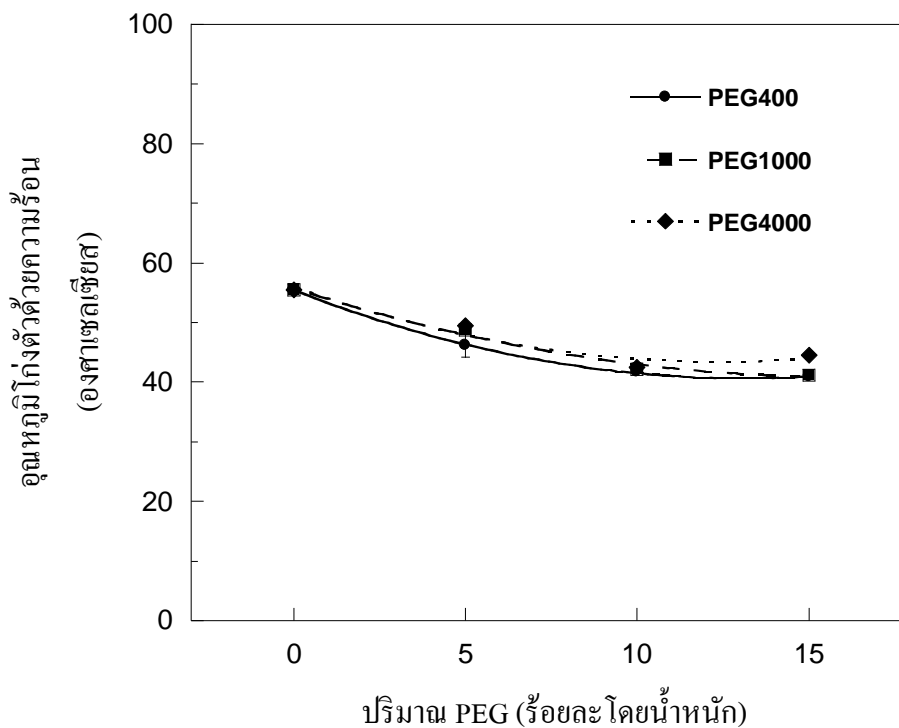
ภาพที่ 5.26 แสดงระดับความเป็นผลึกของชิ้นงาน PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ พบว่าการเติม PEG ช่วยให้ชิ้นงาน PLA มีความเป็นผลึกสูงขึ้น สอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนในหัวข้อ 5.3.1.1 ซึ่งชี้ให้เห็นว่า PEG มีส่วนช่วยในการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยมีระดับความเป็นผลึกสูงสุดประมาณร้อยละ 10 เมื่อเติม PEG ปริมาณร้อยละ 15 ซึ่งแม้ว่าระดับความเป็นผลึกจะไม่สูงเท่ากับการเติม Talc แต่นับเป็นผลที่น่าพอใจ เนื่องจากการเติม PEG ไม่ได้มีวัตถุประสงค์เพื่อเพิ่มความเป็นผลึก แต่ใส่เพื่อปรับลดความเปราะของ PLA



ภาพที่ 5.26 ระดับความเป็นผลึกของชิ้นงาน PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ

5.3.1.3 อุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อน

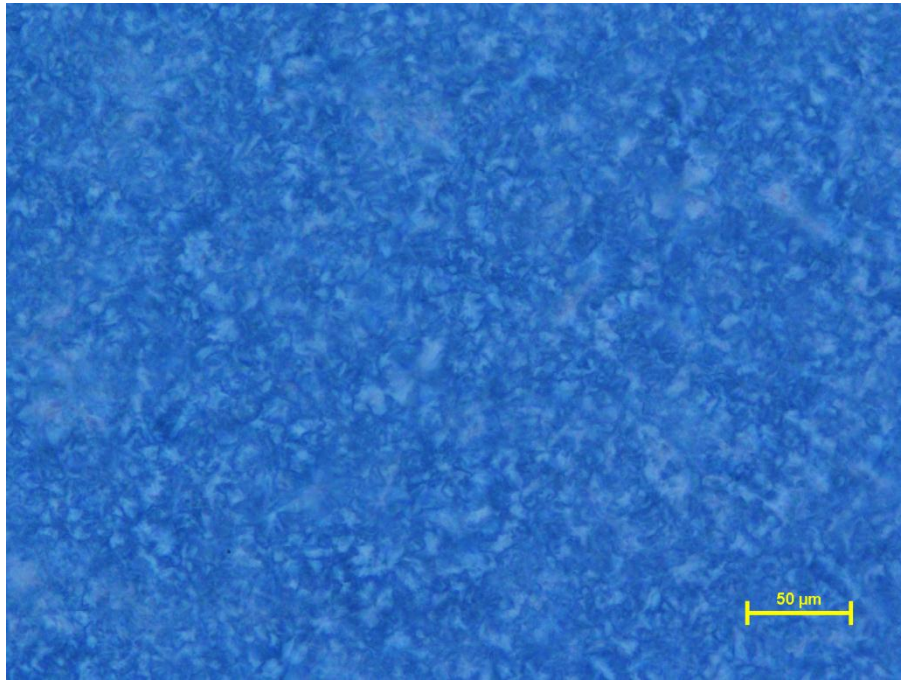
ภาพที่ 5.27 แสดงอุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อนของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ พบว่าอุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อนของ PLA ผสม PEG มีแนวโน้มลดลงประมาณ 5 – 15 องศาเซลเซียส แม้ว่าระดับความเป็นผลึกของ PLA ผสม PEG จะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากชิ้นงาน PLA ผสม PEG มีความอ่อนตัวจึงถูกตัดโค้งได้ง่าย



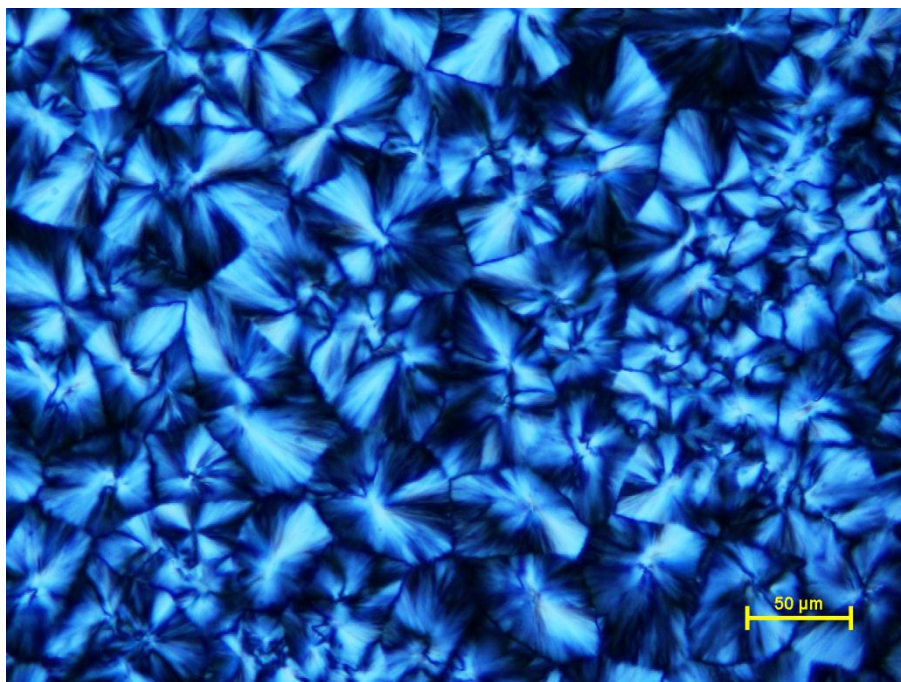
ภาพที่ 5.27 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อนของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ

5.3.2 พฤติกรรมการเกิดผลึก

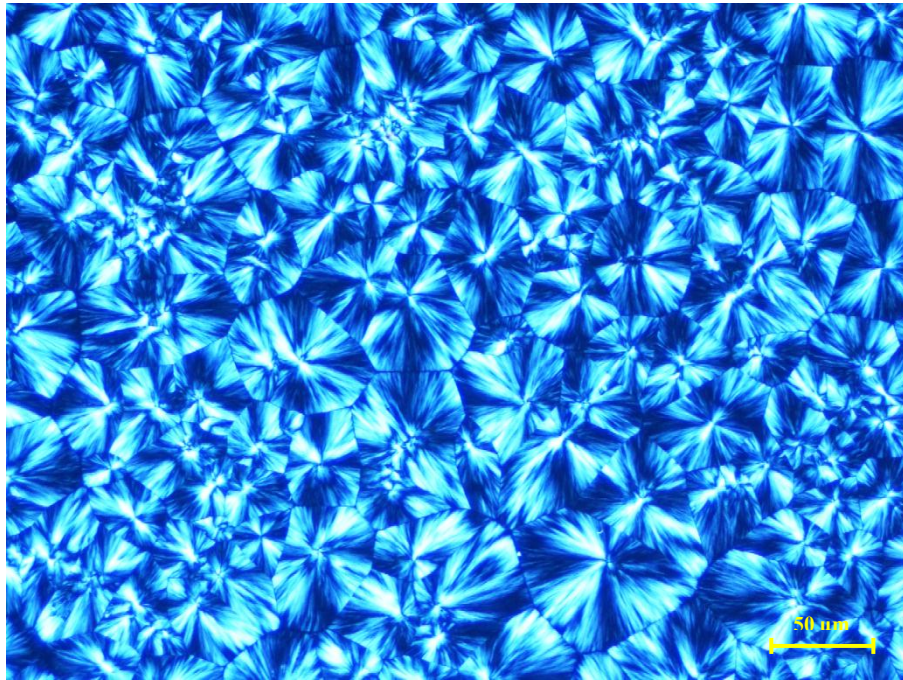
ภาพที่ 5.28 แสดงลักษณะผลึกของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ที่ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลต่างๆ ปริมาณร้อยละ 10 พบว่าการเติม PEG ทำให้ผลึกของ PLA มีขนาดใหญ่ขึ้น แต่มีปริมาณลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA บริสุทธิ์ เนื่องจากการเติม PEG ช่วยเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนขยับของสายโซ่ PLA ผลึกจึงเติบโตและแผ่ขยายออกไปได้ง่าย



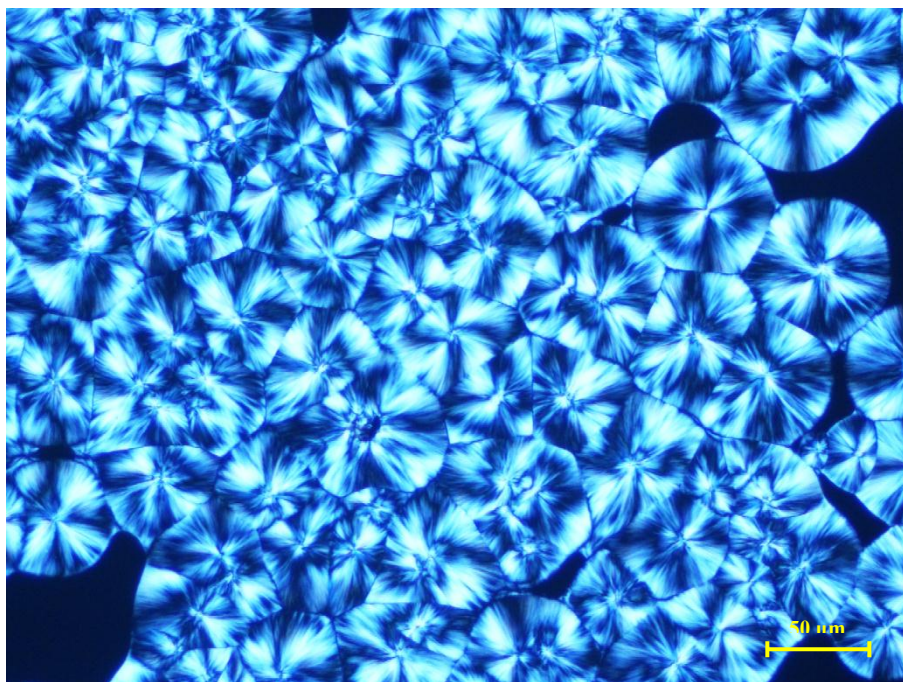
(ก) PLA บริสุทธิ์



(ข) PLA/P400-10



(ก) PLA/P1000-10



(ง) PLA/P4000-10

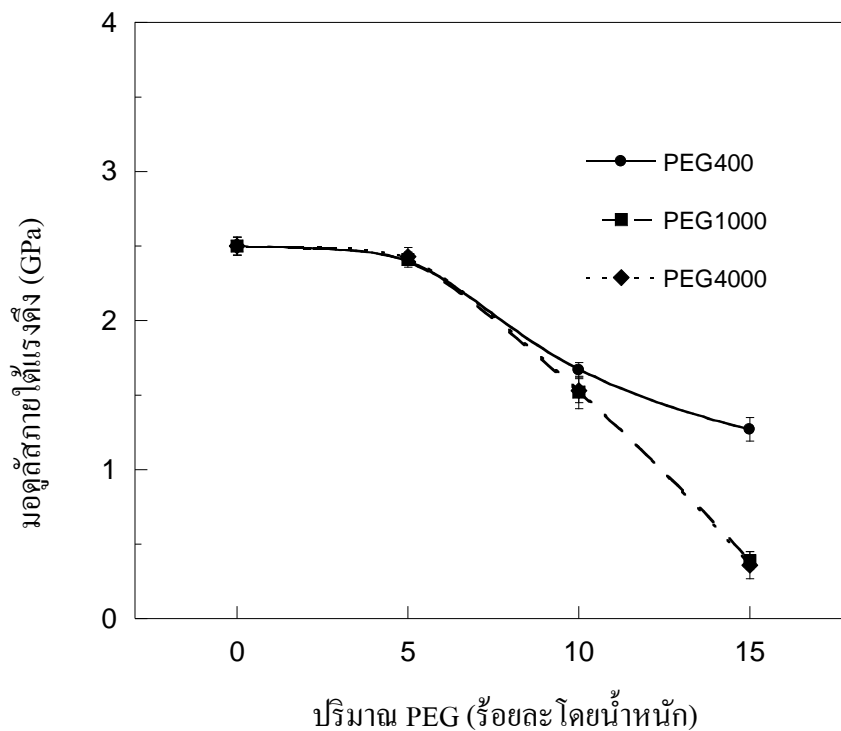
ภาพที่ 5.28 พฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA บริสุทธิ์ และ PLA ที่ผสม PEG น้ำหนัก
โมเลกุลต่างๆ ปริมาณร้อยละ 10

5.3.3 สมบัติเชิงกล

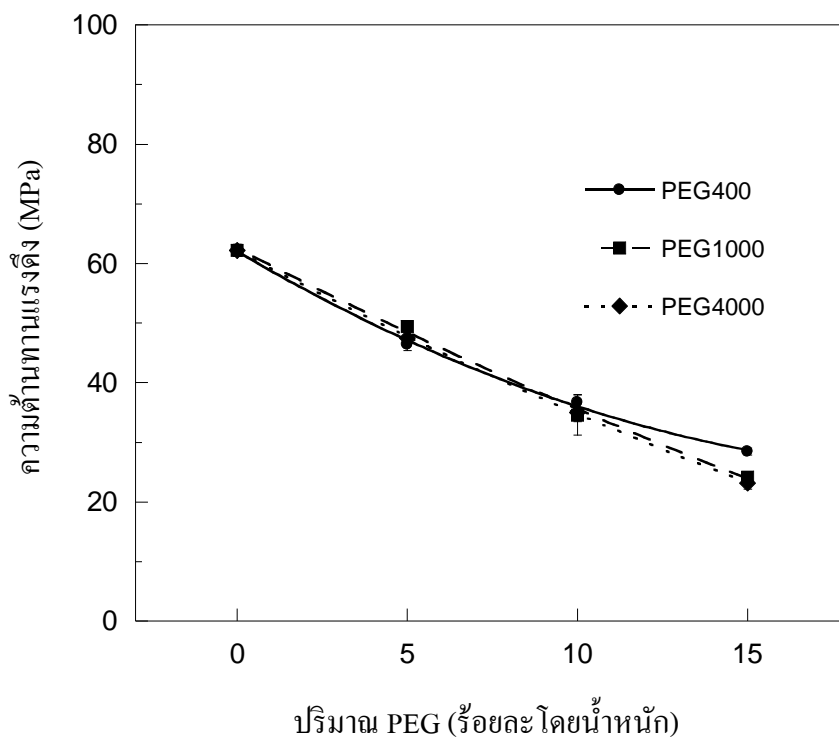
5.3.3.1 สมบัติภายใต้แรงดึง

ผลการทดสอบสมบัติภายใต้แรงดึงของ PLA ที่ปรับลดความเปราะด้วย PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ในปริมาณต่างๆ ดังภาพที่ 5.29 พบว่าการเติม PEG แต่ละน้ำหนักโมเลกุล เป็นปริมาณร้อยละ 5 แทบจะไม่ส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติภายใต้แรงดึงของ PLA เลย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG แต่ละน้ำหนักโมเลกุลเป็นร้อยละ 10 พบว่ามอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดจาก 2.5 GPa ของ PLA บริสุทธิ์ มาอยู่ที่ 1.5 – 1.7 GPa และยังคงลดลงอย่างต่อเนื่องเหลือเพียง 0.4 GPa สำหรับการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 1,000 และ 4,000 คอลตัน เป็นปริมาณร้อยละ 15 ขณะที่การเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 คอลตัน ช่วยให้อดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA ลดลงอีกเล็กน้อยเหลือ 1.3 GPa

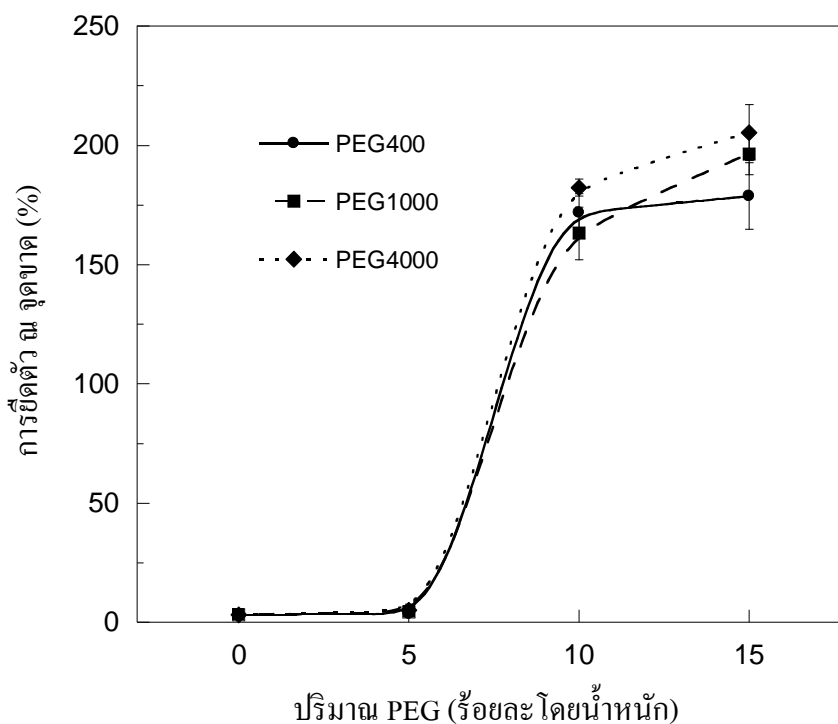
ภาพที่ 5.30 แสดงให้เห็นว่าความต้านทานแรงดึงของ PLA มีค่าลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG โดยไม่ขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลของ PEG การเติม PEG แต่ละน้ำหนักโมเลกุล เป็นปริมาณร้อยละ 5 แทบไม่ส่งผลต่อการยืดตัว ณ จุดขาด ของ PLA ดังแสดงในภาพที่ 5.31 สอดคล้องกับผลของมอดูลัสภายใต้แรงดึง ดังภาพที่ 5.29 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG เป็นร้อยละ 10 พบว่า PLA เปลี่ยนแปลงพฤติกรรมจากวัสดุเปราะเป็นวัสดุที่มีความเหนียวอย่างชัดเจน เห็นได้จากการยืดตัว ณ จุดขาดที่เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 3.6 5.4 และ 5.1 เมื่อเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ในปริมาณร้อยละ 5 ตามลำดับ พุ่งสูงขึ้นเป็นร้อยละ 171.7 163.1 และ 182.3 เมื่อเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG เป็นร้อยละ 15 พบว่าค่าการยืดตัว ณ จุดขาดยังคงเพิ่มขึ้น แต่ด้วยอัตราที่ชะลอลง ดังภาพที่ 5.31 การเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ร้อยละ 15 ใน PLA มีผลให้การยืดตัว ณ จุดขาด เป็นร้อยละ 178.8 196.4 และ 205.4 ตามลำดับ



ภาพที่ 5.29 มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ



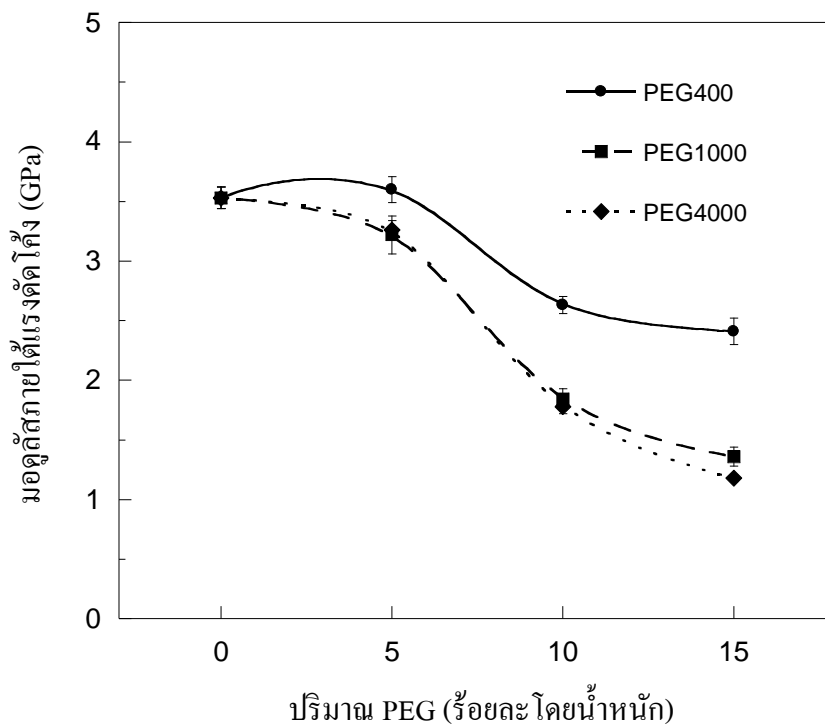
ภาพที่ 5.30 ความต้านทานแรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ



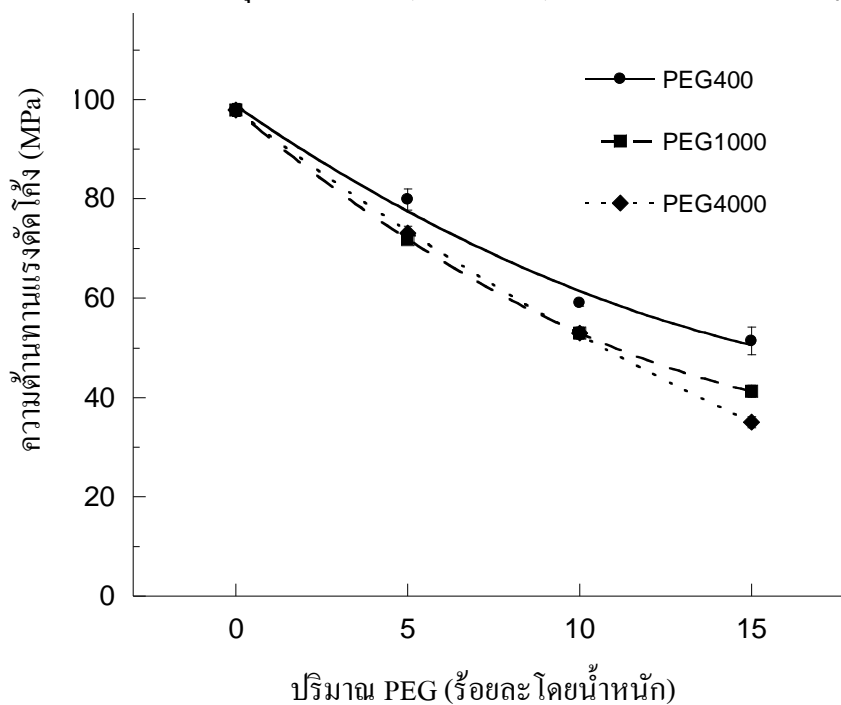
ภาพที่ 5.31 การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนัก โมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ

5.3.3.2 สมบัติภายใต้แรงดัดโค้ง

ผลการทดสอบสมบัติภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA ที่ปรับลดความเปราะด้วย PEG น้ำหนัก โมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ พบว่ามอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA มีค่าลดลง ด้วยแนวโน้มที่เหมือนกัน สำหรับการเติม PEG น้ำหนัก โมเลกุล 1,000 และ 4,000 คอลตัน ดังภาพที่ 5.32 แต่มอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA ที่เติม PEG น้ำหนัก โมเลกุล 400 คอลตัน มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PEG เช่นกัน แต่สูงกว่ามอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA ที่เติม PEG น้ำหนัก โมเลกุล 1,000 และ 4,000 คอลตัน ภาพที่ 5.33 แสดงความต้านทานแรงดัดโค้งของ PLA มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PEG และพบว่า PLA ที่เติม PEG น้ำหนัก โมเลกุล 400 คอลตัน มีความต้านทานแรงดัดโค้งสูงกว่าความต้านทานแรงดัดโค้งของ PLA ที่เติม PEG น้ำหนัก โมเลกุล 1,000 และ 4,000 คอลตัน สำหรับทุกๆปริมาณการเติม



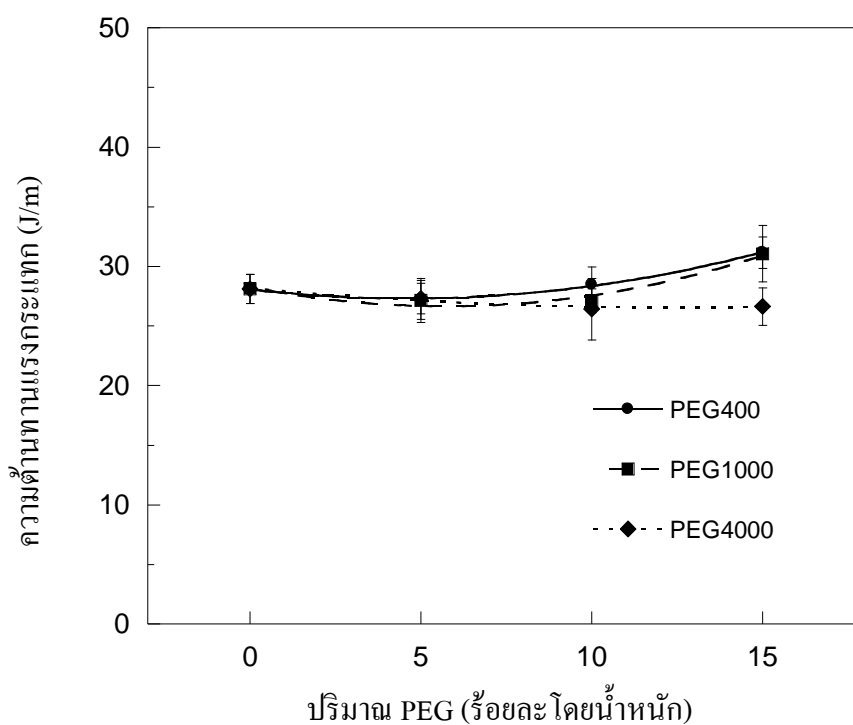
ภาพที่ 5.32 มอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้ง ของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ



ภาพที่ 5.33 ความต้านทานแรงดัดโค้ง ของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ

5.3.3.3 ความต้านทานแรงกระแทก

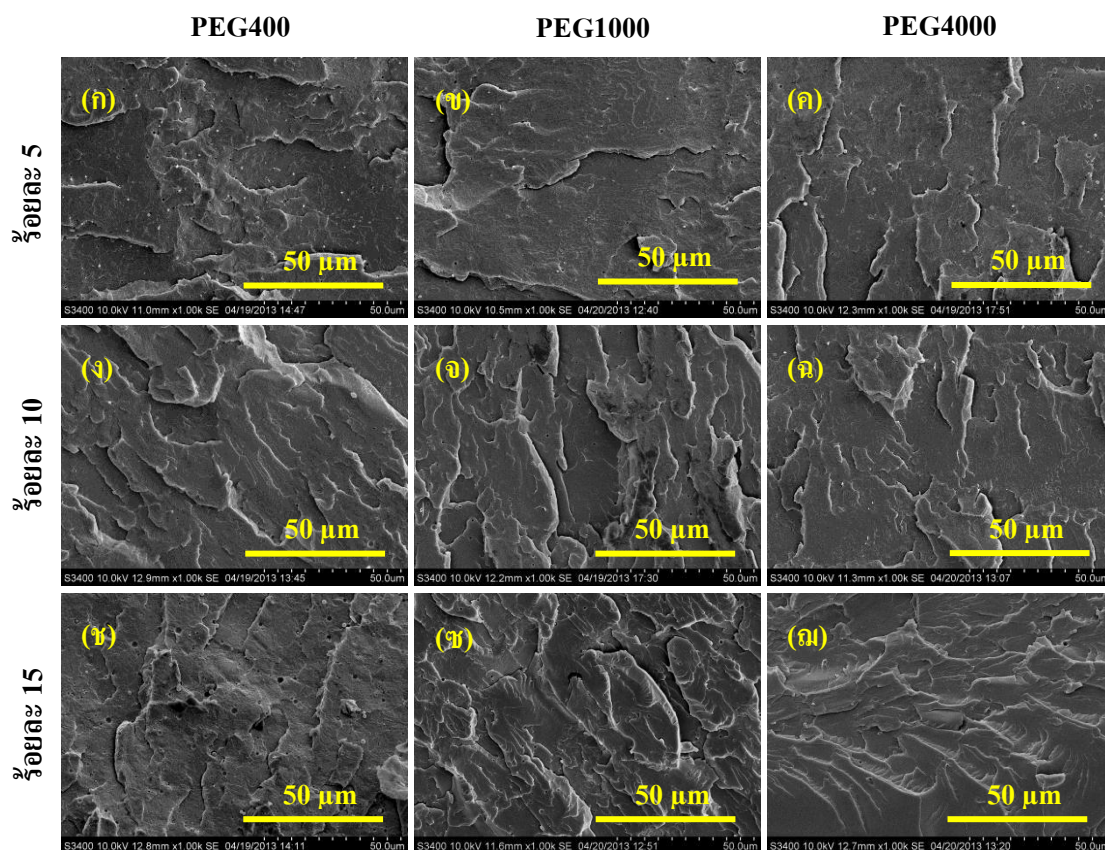
ภาพที่ 5.34 แสดงผลการทดสอบความต้านทานแรงกระแทกของ PLA ที่ปรับลดความเปราะด้วย PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ พบว่าการเติม PEG แต่ละน้ำหนักโมเลกุลเป็นปริมาณร้อยละ 5 และ 10 ไม่ได้ช่วยให้ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA มีค่าเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 และ 1,000 คอลตัน เป็นร้อยละ 15 ช่วยให้ความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 28 J/m ของ PLA บริสุทธิ์ เป็น 31 J/m ส่วนการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 4,000 คอลตัน เป็นปริมาณร้อยละ 15 พบว่า PLA ยังคงรับแรงกระแทกได้น้อย โดยมีค่าความต้านทานแรงกระแทกเป็น 27 J/m



ภาพที่ 5.34 ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ผสม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ

5.3.4 ฐานวิทยา

ภาพที่ 5.35 แสดงพื้นผิวรอยแตก (กำลังขยาย 1,000 เท่า) ของ PLA ที่ปรับลดความเปราะด้วย PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 1,000 และ 4,000 คอลตัน ปริมาณต่างๆ พบว่าพื้นผิวรอยแตกของ PLA ที่เติม PEG แต่ละน้ำหนักโมเลกุล ปริมาณร้อยละ 5 มีลักษณะขรุขระเล็กน้อย ดังภาพที่ 5.35 (ก) (ข) และ (ค) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG แต่ละน้ำหนักโมเลกุล เป็นร้อยละ 10 และ 15 พบว่าพื้นผิวรอยแตกมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ดังภาพที่ 5.35 (ง) – (ฉ) ซึ่งเป็นพฤติกรรมของวัสดุที่มีการแตกหักแบบเหนียว สอดคล้องกับผลการยึดตัว ณ จุดขาด ในภาพที่ 5.31



ภาพที่ 5.35 พื้นผิวรอยแตกของ PLA ที่ลดความเปราะด้วย PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 คอลตัน ปริมาณ (กำลังขยาย 1,000 เท่า)

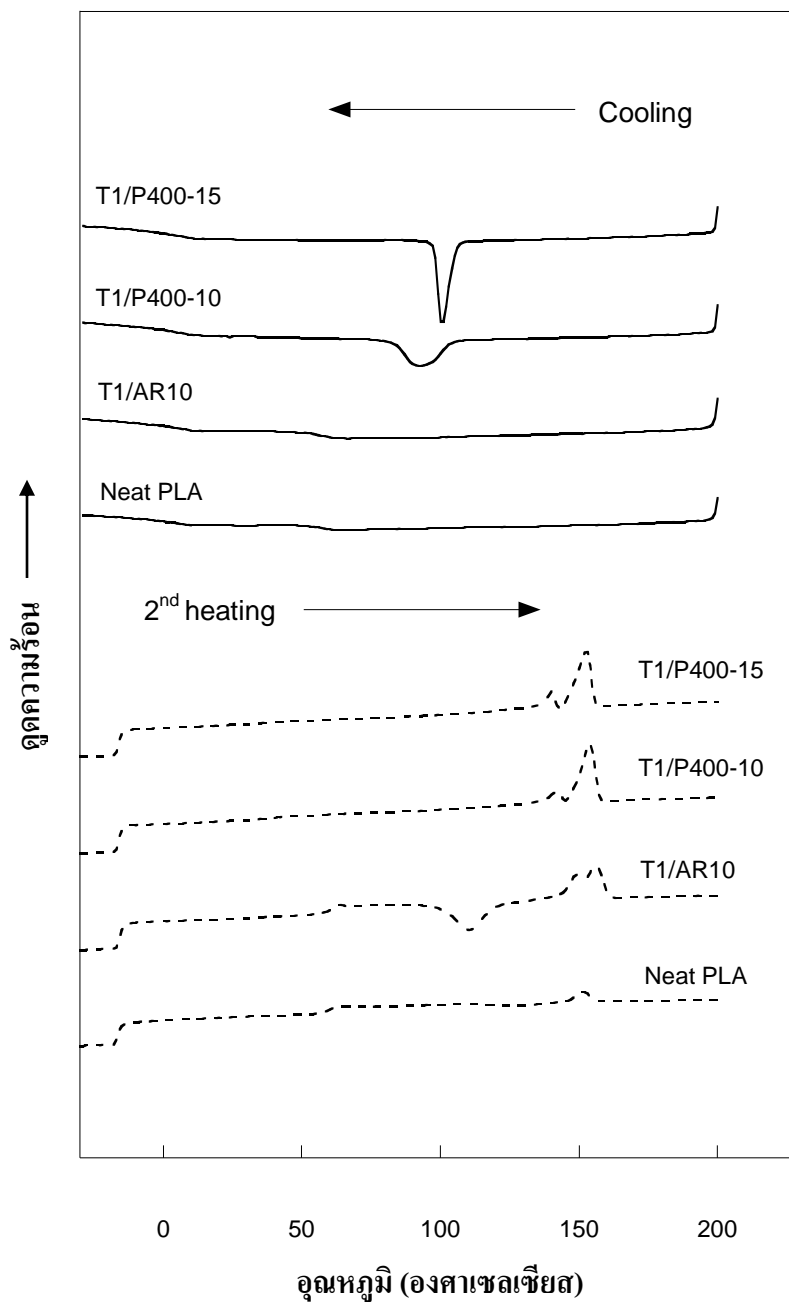
5.4 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึก และปัญหาด้านความเปราะของ PLA โดยใช้ทัลค์ (Talc) ร่วมกับยางอะครีเลท (AR) หรือพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG)

ในส่วนนี้เป็นการรายงานการแก้ไข้ปัญหาของ PLA ทั้งเรื่องการเกิดผลึกช้า และเรื่องความเปราะ โดยอาศัยการทำงานร่วมกันของ Talc และ ยาง AR เปรียบเทียบกับการใช้ Talc ร่วมกับ PEG สำหรับ Talc ที่เลือกมาใช้ในส่วนนี้คือ Talc ขนาด 1 ไมครอน ปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก โดยใช้ร่วมกับยาง AR ปริมาณร้อยละ 10 หรือ PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 คอลตัน ปริมาณร้อยละ 10 และ 15

5.4.1 สมบัติเชิงความร้อน

ภาพที่ 5.36 แสดงเทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบ DSC ภายใต้อุณหภูมิไม่คงที่ ในช่วง cooling และช่วง 2nd heating ของ PLA บริสุทธิ์ PLA ที่ปรับปรุงโดยใช้ Talc ร่วมกับ AR และ PLA ที่ปรับปรุงโดยใช้ Talc ร่วมกับ PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 คอลตัน ปริมาณร้อยละ 10 และ 15 พบว่าการใช้ Talc ร่วมกับ PEG ช่วยให้ PLA สามารถเกิดผลึกในช่วง cooling ได้ โดยมีอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) คือ 93 และ 101 องศาเซลเซียส สำหรับการใส่ Talc ร่วมกับ PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 คอลตัน ปริมาณร้อยละ 10 และ 15 ตามลำดับ ส่วน PLA บริสุทธิ์ และ PLA ที่ปรับปรุงโดยใช้ Talc ร่วมกับ AR ไม่พบพีคของ T_c เกิดขึ้นในช่วง cooling เทอร์โมแกรมที่ได้จากช่วง 2nd heating แสดงให้เห็นว่าการใช้ Talc ร่วมกับ PEG ช่วยให้ PLA เกิดผลึกได้อย่างสมบูรณ์ในช่วง cooling เนื่องจากมีพีคของอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) เกิดขึ้น แต่ไม่พบพีคของ T_c ส่วน PLA ที่ปรับปรุงโดยใช้ Talc ร่วมกับ AR พบว่า T_c ที่ได้จากช่วง 2nd heating มีค่าต่ำกว่า T_c ของ PLA บริสุทธิ์

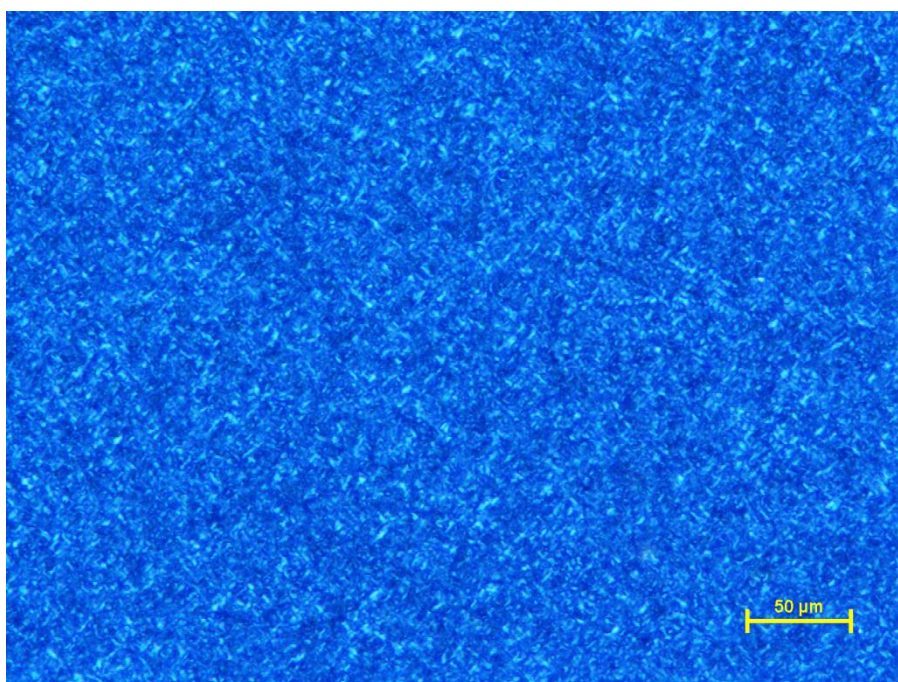
จากสมบัติเชิงความร้อนดังกล่าว จะเห็นว่า การใช้ Talc ร่วมกับ PEG ให้ผลที่ส่งเสริมกันในการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA และมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้ Talc ร่วมกับ AR



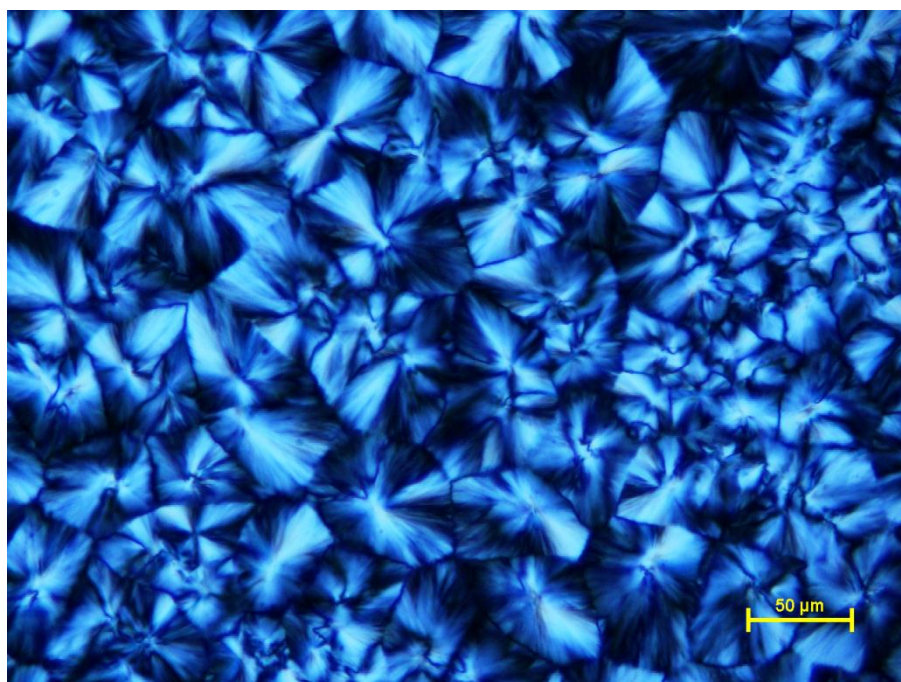
ภาพที่ 5.36 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการทดสอบ DSC ในช่วงการลดอุณหภูมิ (Cooling) และเพิ่มอุณหภูมিরอบที่สอง (2nd heating) ของ PLA บริสุทธิ์ T1/AR10 T1/P400-10 และ T1/P400-15

5.4.2 พฤติกรรมการเกิดผลึก

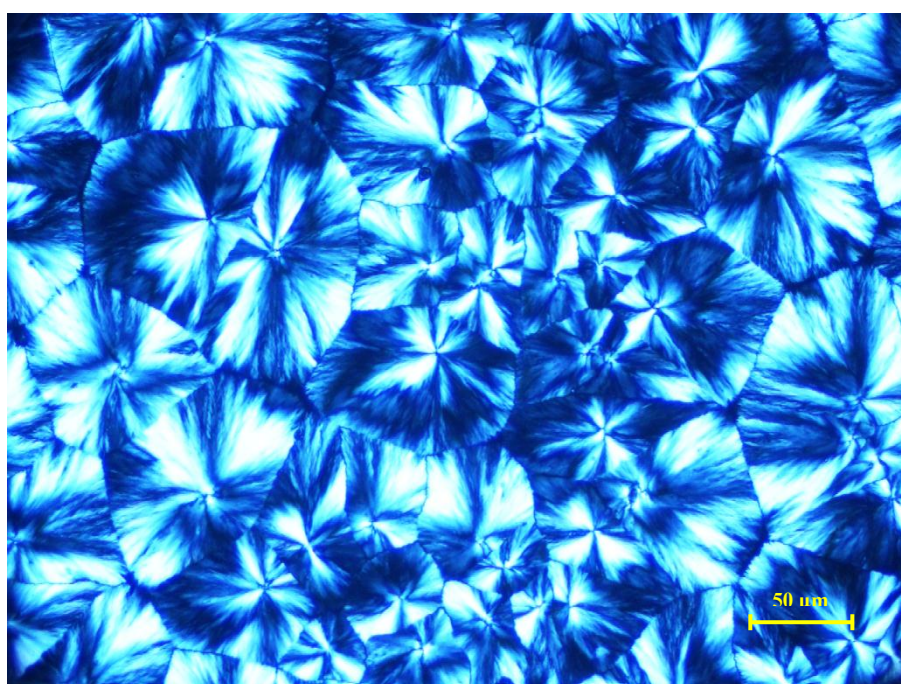
ภาพที่ 5.37 (ง) และ (จ) แสดงลักษณะผลึกของ PLA ที่ผสม Talc ร่วมกับ PEG พบว่าผลึกที่ได้มีขนาดใหญ่กว่าผลึกของ PLA ที่เติม Talc เพียงอย่างเดียว ดังภาพที่ 5.37 (ก) แต่เล็กกว่าผลึกของ PLA ที่เติม PEG เพียงอย่างเดียว ดังภาพที่ 5.37 (ข) และ (ค)



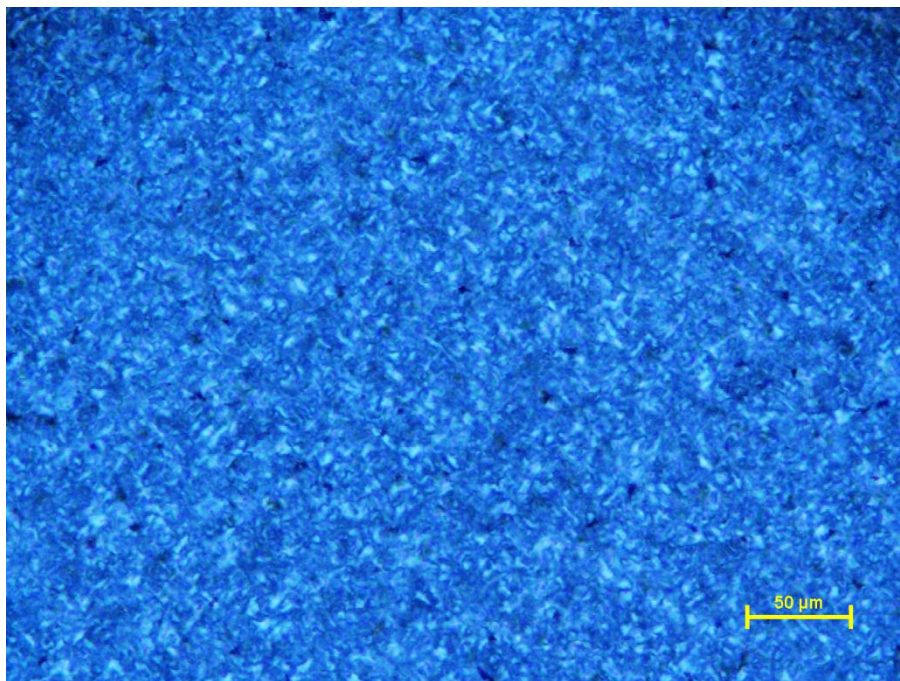
(ง) PLA/T1-1



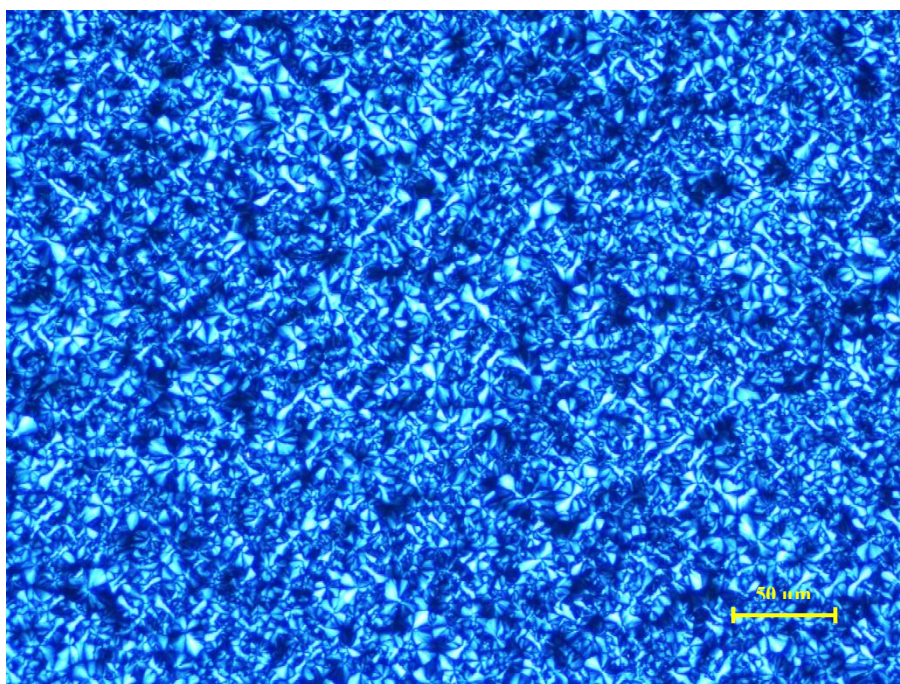
(j) PLA/P400-10



(k) PLA/P400-15



(ง) PLA/T1-1/P400-10



(จ) PLA/T1-1/P400-15

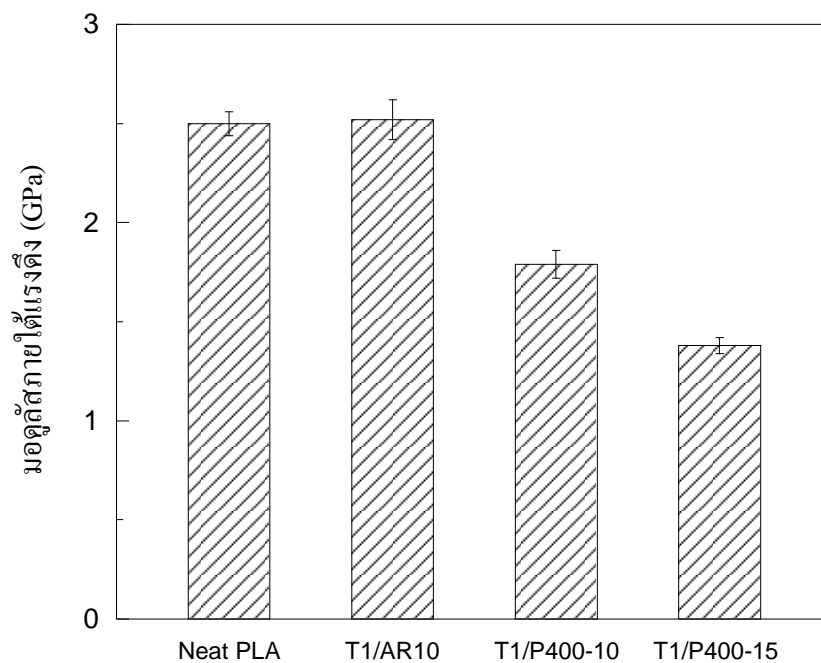
ภาพที่ 5.37 พฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA ผสม Talc ร่วมกับ PEG น้ำหนัก โมเลกุล 400 ดาลตัน

5.4.3 สมบัติเชิงกล

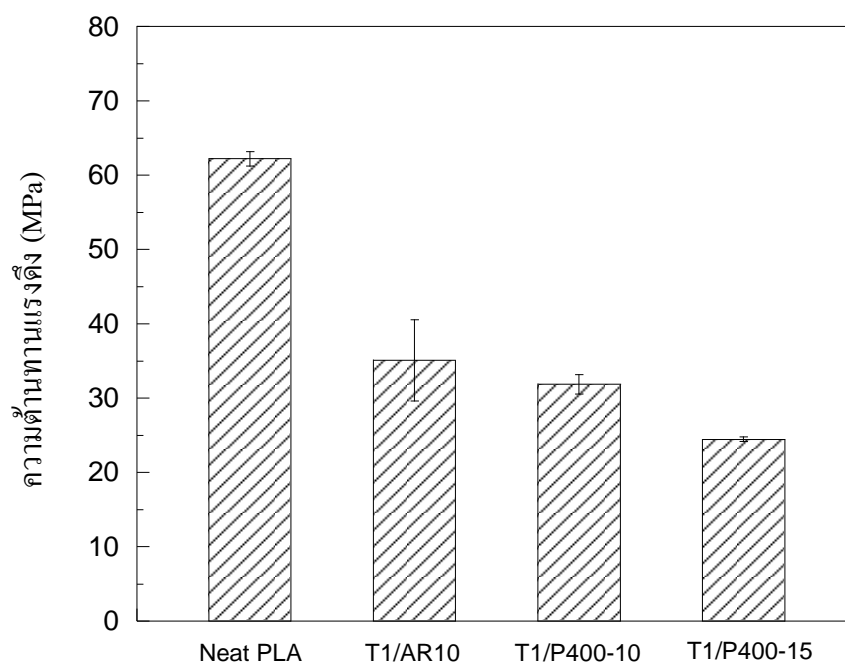
5.4.3.1 สมบัติภายใต้แรงดึง

จากผลการทดสอบสมบัติภายใต้แรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG พบว่าการใช้ Talc ปริมาณร้อยละ 1 ร่วมกับยาง AR ปริมาณร้อยละ 10 (แทนด้วย T1/AR10) ไม่มีผลต่อมอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA ขณะที่การใช้ Talc ปริมาณร้อยละ 1 ร่วมกับ PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 คอลตัน ปริมาณร้อยละ 10 และ 15 (แทนด้วย T1/P400-10 และ T1/P400-15 ตามลำดับ) ช่วยเพิ่มมอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA มีค่าลดลงจาก 2.5 GPa เหลือ 1.8 และ 1.4 GPa สำหรับ T1/P400-10 และ T1/P400-15 ตามลำดับ ดังภาพที่ 5.38

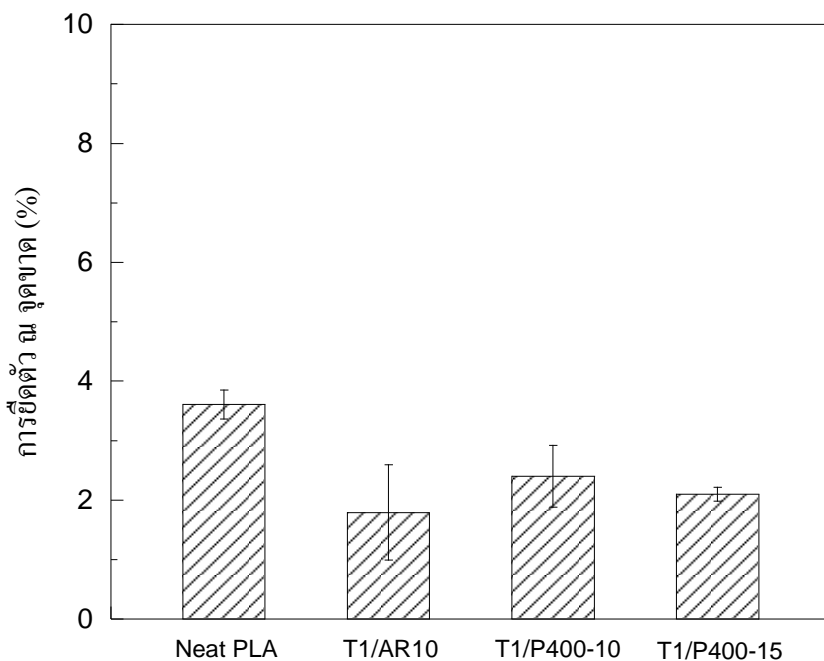
ความต้านทานแรงดึงมีค่าลดลงจาก 65.2 MPa ของ PLA บริสุทธิ์ เหลือ 35.1 31.9 และ 24.5 MPa สำหรับการเติม T1/AR10 T1/P400-10 และ T1/P400-15 ตามลำดับ ดังภาพที่ 5.39 เนื่องจากไม่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพื้นผิวของ Talc กับวัฏภาคของ PLA ประกอบกับอิทธิพลของยาง AR และ PEG ที่ทำให้ความต้านทานแรงดึงมีค่าลดลง และเมื่อพิจารณาจากค่าการยืดตัว ณ จุดขาด จะเห็นว่า PLA ซึ่งเคยประสบความสำเร็จในการลดความเปราะด้วยยาง AR และ PEG ด้วยค่าการยืดตัว ณ จุดขาด สูงถึง ร้อยละ 134 171 และ 179 สำหรับการเติมยาง AR เป็นปริมาณร้อยละ 10 และการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุล 400 คอลตัน เป็นปริมาณร้อยละ 10 และ 15 ตามลำดับ กลับแสดงพฤติกรรมแบบเปราะ โดยมีค่าการยืดตัว ณ จุดขาด ลดลงจากร้อยละ 3.6 ของ PLA บริสุทธิ์ เหลือเพียงร้อยละ 1.8 2.4 และ 2.1 สำหรับการเติม T1/AR10 T1/P400-10 และ T1/P400-15 ตามลำดับ ดังภาพที่ 5.40



ภาพที่ 5.38 มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG



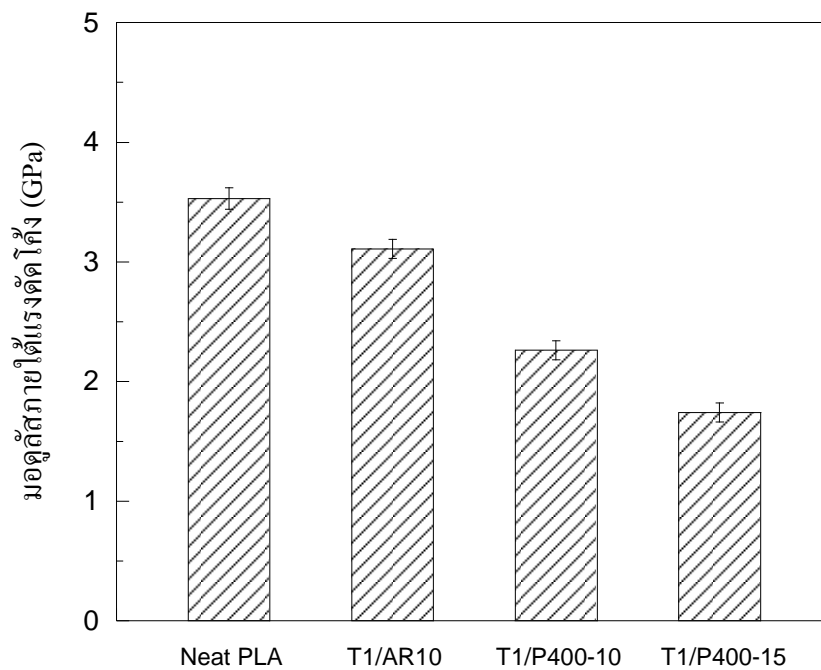
ภาพที่ 5.39 ความต้านทานแรงดึงของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG



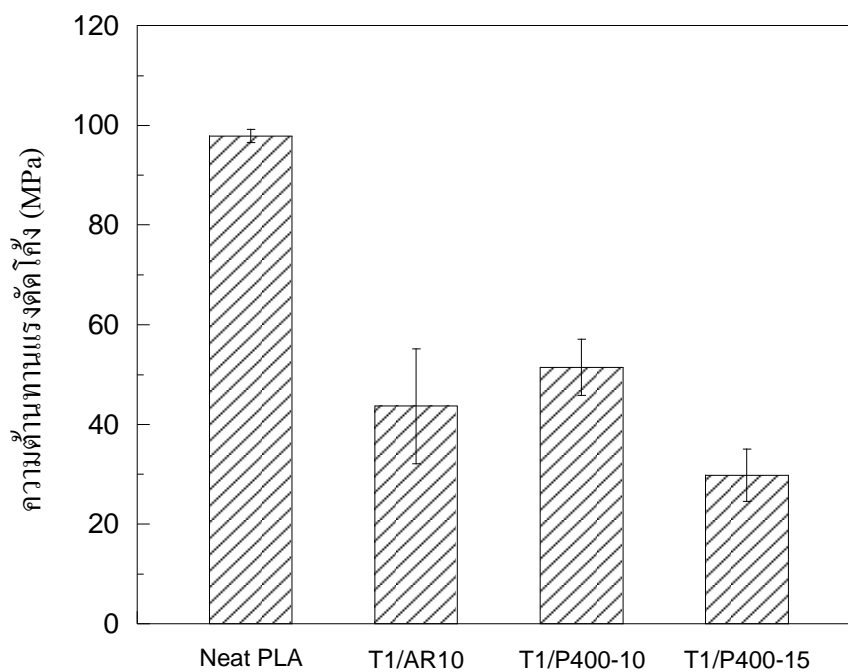
ภาพที่ 5.40 การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG

5.4.3.2 สมบัติภายใต้แรงดัดโค้ง

จากผลการทดสอบสมบัติภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และของ T1/AR10 T1/P400-10 และ T1/P400-15 พบว่าทั้งมอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งและความต้านทานแรงดัดโค้งต่างมีค่าลดลง เมื่อใช้ Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG โดยมีมอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งลดลงจาก 3.5 GPa ของ PLA บริสุทธิ์ เหลือ 3.1 2.3 และ 1.7 GPa เมื่อเติม T1/AR10 T1/P400-10 และ T1/P400-15 ตามลำดับ ดังภาพที่ 5.41 และมีค่าความต้านทานแรงดัดโค้งลดลงจาก 97.9 MPa ของ PLA บริสุทธิ์ เหลือ 43.7 51.5 และ 29.8 MPa เมื่อเติม T1/AR10 T1/P400-10 และ T1/P400-15 ตามลำดับ ดังภาพที่ 5.42



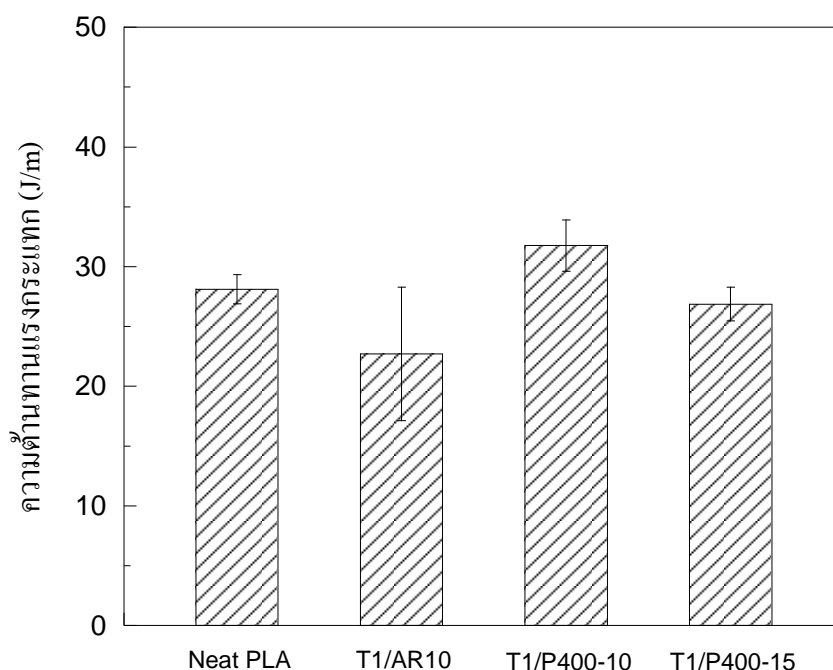
ภาพที่ 5.41 มอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG



ภาพที่ 5.42 ความต้านทานแรงดัดโค้งของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG

5.4.3.3 ความต้านทานแรงกระแทก

จากผลการทดสอบความต้านทานแรงกระแทกดังภาพที่ 5.43 พบว่าความต้านทานแรงกระแทกมีค่าลดลงจาก 29 J/m ของ PLA บริสุทธิ์ เหลือ 23 J/m สำหรับการเติม T1/AR10 ขณะที่การเติม T1/P400-10 ช่วยให้ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเป็น 32 J/m และมีค่าลดลงเป็น 26.9 J/m เมื่อเพิ่มปริมาณ PEG ที่ใช้ร่วมกับ Talc เป็นร้อยละ 15 (T1/P400-15)



ภาพที่ 5.43 ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA บริสุทธิ์ และของ PLA ที่เติม Talc ร่วมกับยาง AR หรือ PEG

จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลต่างๆ ได้แก่ สมบัติภายใต้แรงดึง สมบัติภายใต้แรงดัดโค้ง และความต้านทานแรงกระแทก พบว่า PLA ซึ่งเคยประสบความสำเร็จอย่างมากในการลดความเปราะและเพิ่มความเหนียวด้วยยาง AR และ PEG กลับสูญเสียความเหนียวเมื่อนำใช้งานร่วมกับ Talc ดังนั้น การแก้ไขปัญหของ PLA ทั้งเรื่องการเกิดผลึกซ้ำและเรื่องความเปราะ จึงยังไม่สามารถทำได้ในคราวเดียวกัน

บทที่ 6

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยใช้ทัลค์ (Talc) และปรับปรุงปัญหาเรื่องความเปราะของ PLA โดยใช้อนุภาคยางอะคริเลท (AR) เปรียบเทียบกับการใช้พอลิเอทิลีน ไกลคอล (PEG) นอกจากนี้ยังมีความพยายามที่จะปรับปรุงทั้งกระบวนการเกิดผลึกและปัญหาเรื่องความเปราะของ PLA พร้อมๆกัน โดยใช้ Talc ร่วมกับยาง AR และใช้ Talc ร่วมกับ PEG จากผลการวิจัยสามารถสรุปได้ดังนี้

6.1 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ด้วยทัลค์ (Talc)

6.1.1 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ไม่จำเป็นต้องใช้ Talc ปริมาณมาก การเติม Talc เพียงร้อยละ 1 มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ไม่ต่างจากการเติม Talc ปริมาณสูงๆ เมื่อพิจารณาจากสมบัติเชิงความร้อนและระดับความเป็นผลึกที่เกิดขึ้นในชิ้นงานของ PLA

6.1.2 ขนาดของ Talc ที่นำมาศึกษา ได้แก่ 1 5 และ 30 ไมครอน สามารถปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ไม่ต่างกัน อาจเป็นเพราะ Talc ที่ใช้ต่างมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยใกล้เคียงกันในระดับไมโครเมตร

6.1.3 ความต้านทานแรงดึงและความต้านทานแรงดัดโค้งมีค่าลดลง เมื่อเติม Talc เนื่องจากไม่มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพื้นผิวของ Talc กับวัฏภาคของ PLA

6.2 การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA ด้วยยางอะคริเลท (AR)

6.2.1 การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA เพิ่มขึ้นถึง 37 เท่า จากร้อยละ 3.61 ของ PLA บริสุทธิ์ เป็นร้อยละ 134.24 เมื่อลดความเปราะด้วยยาง AR ปริมาณร้อยละ 10

6.2.2 ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้นถึง 1.5 เท่า จาก 28.85 J/m ของ PLA บริสุทธิ์ เป็น 44.08 J/m เมื่อลดความเปราะด้วยยาง AR ปริมาณร้อยละ 10

6.3 การปรับปรุงปัญหาด้านความเปราะของ PLA ด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG)

6.3.1 การเติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 400 คอลตัน ช่วยปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ได้ดีกว่าการเติม PEG น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 1,000 และ 4,000 คอลตัน

6.3.2 การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA มีค่าสูงราวร้อยละ 200 เมื่อลดความเปราะของ PLA ด้วย PEG ปริมาณร้อยละ 15

6.4 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึก และปัญหาด้านความเปราะของ PLA โดยใช้ทัลค์ (Talc) ร่วมกับยางอะครีเลท (AR) หรือพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG)

6.4.1 การใช้ Talc ร่วมกับ PEG ให้ผลส่งเสริมกัน ในกระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยช่วยให้ PLA เกิดผลึกสมบูรณ์ในช่วงการลดอุณหภูมิ (cooling)

6.4.2 การใช้ Talc ร่วมกับ PEG และ ใช้ Talc ร่วมกับยาง AR ยังไม่สามารถแก้ปัญหาเรื่องการเกิดผลึกซ้ำและเรื่องความเปราะได้ในคราวเดียวกัน

6.5 ข้อเสนอแนะสำหรับการศึกษาต่อ

6.5.1 ควรใช้สารคู่ควบ (Coupling agent) เพื่อเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเมทริกซ์ของ PLA กับสารที่เติมลงไป

6.5.2 ควรศึกษาอิทธิพลด้านปริมาณของ Talc ในช่วงการเติมที่ต่ำกว่าร้อยละ 1

รายการอ้างอิง

- [1] European Bioplastics. (Homepage on the Internet) Bioplastics. (cited March 10, 2012)
Available from: <http://en.european-bioplastics.org/bioplastics>
- [2] European Bioplastics. (Homepage on the Internet) Driving the evolution of plastics.
(cited May 14, 2012) Available from: <http://www.conference.european-bioplastics.org>
- [3] Wikipedia. (Homepage on the Internet) Polylactic acid. (cited December 15, 2011)
Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid
- [4] Rafael A. Auras, L.-T. L., Susan E. M. Selke, Hideto Tsuji. Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. John Wiley & Sons (2011)
- [5] Anders, S. and Mikael, S. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science* 27 (2002): 1123 - 1163.
- [6] Auras, R., Singh, J. and Singh, S. Performance evaluation of PLA existing PET and PS containers. *Journal of Testing and Evaluation* 34 (2006): 530–6.
- [7] Auras, R., Singh, S. and Singh, J. Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Packaging Technology and Science* 18 (2005): 207–16.
- [8] NatureWorks. (Homepage on the Internet) NatureWorks® PLA Polymer 3051D. (cited November 19, 2011) Available from: <http://www.unicgroup.com/upfiles/file01170656461.pdf>
- [9] Dorgan, J., Lehermeier, H. and Mang, M. Thermal and rheological properties of commercial-grade poly (lactic acid)s. *Journal of Polymers and the Environment* 8 (2000): 1-9.
- [10] Wikipedia. (Homepage on the Internet) Crystallization of polymers. (cited June 23, 2012)
Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Crystallization_of_polymers
- [11] Raghavendra, R. H., Kamath, M. G. and Dahiya, A. (Homepage on the Internet) POLYMER CRYSTALLINITY. (cited September 24, 2012) Available from: <http://web.utk.edu/~mse/Textiles/Polymer%20Crystallinity.htm>
- [12] Particle Analytical. (Homepage on the Internet) Methods in determination of percent crystallinity. (cited January 24, 2013) Available from: <http://particle.dk/methods-in-determination-of-percent-crystallinity/>

- [13] Supaphol, P. and Spruiell, J. E. A New Technique for Using DSC Melting Endotherms to Study Isothermal Bulk Crystallization of Semicrystalline Polymers at Low Degrees of Undercooling: Syndiotactic Polypropylene*. *J. MACROMOL. SCI.—PHYS.* B39(5&6) (2000): 775–792.
- [14] Angela, M. H. and Lee, E. C. Improving Mechanical Performance of Injection Molded PLA by Controlling Crystallinity. *Wiley InterScience* (2007):
- [15] Halstead, A. and Jones, J. A New Look at Nucleating Agents for Use in Polypropylene Color Concentrates. (2007):
- [16] Wikipedia. (Homepage on the Internet) Talc. (cited March 14, 2012) Available from: <http://en.wikipedia.org/wiki/Talc>
- [17] Specialty Minerals. (Homepage on the Internet) What is talc? (cited March 14, 2012) Available from: <http://www.specialtyminerals.com/our-minerals/what-is-talc/>
- [18] Li, H. and Huneault, M. A. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly (lactic acid). *Polymer* 48 (2007):
- [19] Kang, K. S., Lee, S. I., Lee, T. J., Narayan, R. and Shin, B. Y. Effect of biobased and biodegradable nucleating agent on the isothermal crystallization of poly(lactic acid). *Korean J. Chem. Eng* 25(3) (2008): 599-608.
- [20] Supaphol, P., Charoenphol, P. and Junkasem, J. Effect of Nucleating Agents on Crystallization and Melting Behavior and Mechanical Properties of Nucleated Syndiotactic Poly(propylene). *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004): 818–827.
- [21] Katsuno, S., et al. Crystallization kinetics of polypropylene containing a sorbitol nucleating agent. *Polymer Journal* 45 (2013): 87–93.
- [22] Sothornvit, R. and Krochta, J. M. Plasticizers in edible films and coatings. *Innovations in Food Packaging* (2005):
- [23] NDT Resource Center. (Homepage on the Internet) Toughness. (cited January 13, 2013) Available from: <http://www.ndt-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Mechanical/Toughness.htm>
- [24] Collyer, A. A. Rubber Toughened Engineering Plastics SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V (1994)

- [25] ดร.กนกทิพย์ บุญเกิด. ยางอะคริลิก (Acrylic Rubber). วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (2008):
- [26] Kim, J. H. and Cho, U. R. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ACRYLIC RUBBER.
- [27] Wikipedia. (Homepage on the Internet) Tensile testing. (cited December 11, 2012)
Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Tensile_testing
- [28] Tech, M. (Homepage on the Internet) TENSILE TEST EXPERIMENT. (cited December 11, 2012) Available from: <http://www.mtu.edu/materials/k12/experiments/tensile/>
- [29] Smetana, M. (Homepage on the Internet) Impact Testing. (cited December 11, 2012)
Available from: <http://www.weathat.com/sitemap.xmlimpact-testing-a2371.html>
- [30] Instron. (Homepage on the Internet) Impact Testing. (cited December 11, 2012)
Available from:
http://www.instron.co.th/wa/applications/test_types/impact/default.aspx?ref=https://www.google.co.th/
- [31] Instron. (Homepage on the Internet) Flexure Test. (cited December 11, 2012) Available from: http://www.instron.co.th/wa/applications/test_types/flexure/default.aspx
- [32] The University of Southern Mississippi. (Homepage on the Internet) differential scanning calorimetry. (cited 7 Sep 2012, Available from: <http://pslc.ws/macrog/dsc.htm>
- [33] MatWeb. (Homepage on the Internet) Deflection Temperature Testing of Plastics. (cited January 6, 2013) Available from: <http://www.matweb.com/reference/deflection-temperature.aspx>
- [34] รศ.อรพินท์ เต็มวิษชากร. (Homepage on the Internet) Microscope and Cell. (cited 6 Sep 2012, Available from:
<http://www.dt.mahidol.ac.th/departments/anatomy/course/DTAN233/sheet/Microscope.pdf>
- [35] Olympus. (Homepage on the Internet) Basics of Polarizing Microscopy. (cited 6 Sep 2012, Available from: http://www.olympusamerica.com/files/seg_polar_basic_theory.pdf
- [36] Nikon. (Homepage on the Internet) Introduction to Optical Birefringence. (cited 6 Sep 2012, Available from: <http://www.microscopyu.com/articles/polarized/birefringenceintro.html>
- [37] Nikon. (Homepage on the Internet) Introduction to Polarized Light Microscopy. (cited 6 Sep 2012, Available from: <http://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html>

- [38] Battagazzore, D., Bocchini, S. and Frache, A. Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. eXPRESS Polymer Letters 5 (2011): 849–858.
- [39] Yu, F., et al. Effects of Talc on the Mechanical and Thermal Properties of Polylactide. Wiley Online Library (2011):
- [40] Pillin, I., Montrelay, N. and Grohens, Y. Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? Polymer 47 (2006): 4676–4682.
- [41] Wang, R., Wan, C., Wang, S. and Zhang, Y. Morphology, mechanical properties, and durability of poly(lactic acid) plasticized with Di(isononyl) cyclohexane-1,2-dicarboxylate. Polymer Engineering & Science 49 (2009): 2414–2420.
- [42] Sungsanit, K., Kao, N., Bhattacharya, S. N. and Pivsaart, S. Physical and rheological properties of plasticized linear and branched PLA. Korea-Australia Rheology Journal 22 (2010): 187-195.
- [43] Wang, Y., Li, M., Hu, D. and Shen, C. Accelerating the crystallization of poly(lactic acid). Society of Plastics Engineers (2010):
- [44] Xiao, H. Synergistic effects on nonisothermal poly(lactic acid) crystallization. Society of Plastics Engineers (2010):
- [45] Li, M., Hu, D., Wang, Y. and Shen, C. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid) Formulations Comprising Talc With Poly(ethylene glycol). POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE (2010): 2298-2305.
- [46] Sinclair, R. G. J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem. 33 (1996): 585–597.
- [47] Martin, O. and Averous, L. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. Polymer 42 (2001): 6209-6219.
- [48] Ljungberg, N. and Wesslen, B. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly(lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging. Polymer 44 (2003): 7679–7688.
- [49] Gui, Z., Xu, Y., Gao, Y., Lu, C. and Cheng, S. Novel polyethylene glycol-based polyester-toughened polylactide. Materials Letters 71 (2012): 63-65.
- [50] Jiang, L., Wolcott, M. P. and Zhang, J. Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends. Biomacromolecules 7 (2005): 199-207.

- [51] Lopez-Rodriguez, N., Lopez-Arraiza, A., Meaurio, E. and Sarasua, J. R. Crystallization, Morphology, and Mechanical Behavior of Polylactide/Poly(ϵ -caprolactone) Blends. POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE 46 (2006): 1299-1308.
- [52] Harada, M., et al. Increased Impact Strength of Biodegradable Poly(lactic acid)/Poly(butylene succinate) Blend Composites by Using Isocyanate as a Reactive Processing Agent. Journal of Applied Polymer Science 106 (2007): 1813–1820.
- [53] Ishida, S., Nagasaki, R., Chino, K., Dong, T. and Inoue, Y. Toughening of Poly(L -lactide) by Melt Blending with Rubbers. Journal of Applied Polymer Science 113 (2009): 558–566.
- [54] Bitinis, N., Verdejo, R., Cassagnau, P. and Lopez-Manchado, M. A. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. Materials Chemistry and Physics 129 (2010): 823-831.