

การลดความเปราะและแปรสภาพด้วยความร้อนของพลาสติกชีวภาพพอลิแลคติกแอซิด



นางสาวธิดารัตน์ เชื้อนแก้ว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2558

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

REDUCING BRITTLINESS AND THERMAL DEFLECTION OF POLY(LACTIC ACID)
BIOPLASTIC

Miss Thidarat Khuenkeao



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 2015
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การลดความเปราะและแปรสภาพด้วยความร้อนของ พลาสติกชีวภาพพอลิแลคติกแอซิด
โดย	นางสาวธิดารัตน์ เชื้อนแก้ว
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ดร. สิริจุฑารัตน์ โคววิสารัช

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. บัณฑิต เอื้ออาภรณ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ดร. สิริจุฑารัตน์ โคววิสารัช)

.....กรรมการ
(ดร. ชุติมณฑน์ สิริพิพัฒน์กุล)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นวตล เพ็ชรวัฒนา)

ธิดารัตน์ เชื้อนแก้ว : การลดความเปราะและแปรสภาพด้วยความร้อนของพลาสติกชีวภาพพอลิแลคติก แอซีด (REDUCING BRITTLINESS AND THERMAL DEFLECTION OF POLY(LACTIC ACID) BIOPLASTIC) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ดร. สิริจุฑารัตน์ โค้ววิสารัช, 140 หน้า.

พอลิแลคติกแอซีด (Polylactic acid, PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพที่แข็งแรง แต่ไม่ทนต่อความร้อนและเปราะ การศึกษานี้มุ่งช่วยเพิ่มการทนต่อความร้อนให้ PLA โดยเพิ่มระดับความเป็นผลึก อีกส่วนหนึ่ง มุ่งปรับลดความเปราะให้กับ PLA ด้วยสารเพิ่มความยืดหยุ่น งานวิจัยแบ่งเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกปรับปรุงเสถียรทางความร้อนของ PLA ด้วยสารก่อผลึก 2 ชนิด ได้แก่ ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ปริมาณ 0–10 %wt พบว่าทั้งทัลก์และ TiO_2 ช่วยให้ PLA เกิดผลึกได้มากและเร็วขึ้น โดยเฉพาะเมื่อเติมทัลก์ 5 %wt ทำให้ระดับความเป็นผลึกของ PLA เพิ่มสูงสุดจาก 5.8% เป็น 17.1% ส่งผลให้เสถียรความร้อนในรูปอุณหภูมิอ่อนตัวเพิ่มขึ้นสูงสุดจาก 54.1°C เป็น 59.1°C นอกจากการเติมสารก่อผลึกแล้ว งานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการดัดยัดทิศทางเดียว ช่วยเพิ่มเสถียรทางความร้อนให้กับ PLA ขึ้นไปได้อีกจนอุณหภูมิอ่อนตัวเพิ่มขึ้นเป็น 71.2°C ภายหลังฟิล์มผ่านการดัดยัดทิศทางเดียว การเติมทัลก์ 5 %wt ยังทำให้ทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นสูงสุดจาก 327.5 J/m ของ PLA เป็น 685.8 J/m ส่วนการเติม TiO_2 ปริมาณ 3 %wt ช่วยเพิ่มสมบัติเชิงความร้อนได้มากที่สุด โดยอุณหภูมิอ่อนตัวเพิ่มเป็น 68.4°C แต่ยังคงต่ำกว่าการเติมทัลก์ 5 %wt และเพิ่มระดับความเป็นผลึกเป็น 12.3 % แสดงว่าทัลก์มีประสิทธิภาพเพิ่มเสถียรความร้อนได้ดีกว่า TiO_2 ส่วนที่สองมุ่งปรับลดความเปราะของ PLA ด้วยสารเพิ่มความยืดหยุ่น 3 ชนิด ได้แก่ ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR ปริมาณ 0–10 %wt ยางผสม SAR อนุภาคขนาด 1–2 ไมโครเมตร มีการกระจายตัวและการยึดติดกับ PLA ได้ดีกว่ายางซิลิโคนและเรซินซิลิโคน ทั้งยังมีประสิทธิภาพช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ได้สูงสุด เมื่อเติมยางผสม SAR 3 %wt ทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มถึง 24 เท่าจาก 7.4% ของ PLA เป็น 179.4% ส่วนยางผสม SAR 10 %wt ช่วยให้ความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มขึ้น 3 เท่าเป็น 932.9 J/m จาก 327.5 J/m ของ PLA ยางซิลิโคนไม่ช่วยเพิ่มความเหนียวเพราะเกิดการรวมตัว ไขมันและก๊าซออกซิเจนซึมผ่านฟิล์ม PLA ได้เพิ่มขึ้นเมื่อใส่สารเพิ่มความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น เนื่องจากสารที่เติมทำให้สายโซ่ที่เป็นอสัณฐานเพิ่มขึ้น ส่วนสุดท้ายปรับปรุงทั้งกระบวนการเกิดผลึกและลดความเปราะของ PLA ด้วยการใส่สารก่อผลึกร่วมกับสารเพิ่มความยืดหยุ่น การศึกษาสองส่วนแรกชี้ให้เห็นว่าการเติมทัลก์ 5 %wt ให้สมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนซึ่งดีที่สุด ส่วนการเติม SAR 3 %wt ก็ช่วยให้ระยะยืด ณ จุดขาดสูงสุด และการเติม SAR 10 %wt ก็ช่วยเพิ่มความต้านทานแรงกระแทกสูงสุด จึงเลือกปริมาณการเติมสารดังกล่าวมาศึกษาในส่วนที่สาม พบว่าทัลก์และยางผสม SAR กระจายตัวทั่วเมตริกซ์ PLA มีการยึดติดระหว่างวัฏภาค ฟิล์มสูตร PLA/ทัลก์/ยางผสม SAR อัตราส่วน 85/5/10 สามารถทนแรงกระแทกสูงถึง 5 เท่าเป็น $1,627.4 \text{ J/m}$ ฟิล์มสูตร 92/5/3 และ 85/5/10 มีระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มเป็น 124.3% และ 62.5%

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2558

5670226021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS: BLOWN FILM / NUCLEATING AGENT / POLY(LACTIC ACID) / TOUGHENING AGENT

THIDARAT KHUENKEAO: REDUCING BRITTLINESS AND THERMAL DEFLECTION OF POLY(LACTIC ACID) BIOPLASTIC. ADVISOR: SIRIJUTARATANA COVAVISARUCH, Ph.D., 140 pp.

Poly(lactic acid) (PLA) is bioplastic with high tensile strength but PLA still has low thermal stability and brittleness. This research aims to improve its thermal stability by enhancing the crystallization and to improve toughness of PLA. The research consists of three parts; the first part aims to raise the thermal stability by adding a nucleating agent such as talc and titanium dioxide (TiO_2) over the range of 0-10 wt%. Both talc and TiO_2 were found to accelerate crystallization and increase the degree of crystallinity of PLA. Only 5 wt% of talc raised the degree of crystallinity from 5.8% of the neat PLA to a maximum of 17.1%, leading to an improvement of the softening temperature (T_s) from 54.1°C to 59.1°C. The research also applied uni-axial stretching of the PLA film to further improve the thermal stability; the T_s of PLA film with 5 wt% talc was elevated further to 71.2°C. The impact strength of PLA film also increased with the talc content to the highest at 685.8 J/m with 5 wt% talc from 327.5 J/m of neat PLA. For PLA with 3 wt% of TiO_2 , the degree of crystallinity and the T_s were raised to their maximum at 12.3% and 68.4 °C respectively. So, talc was more effective in improving the thermal stability of PLA than TiO_2 . The second part concentrates on reducing the brittleness of PLA by using elastic material namely silicone rubber, resin silicone and silicone acrylic rubber (SAR) over the range of 0-10 wt%. SEM micrographs showed fine particles of about 1–2 μm SAR dispersed and adhered well in the PLA matrix. The ductility of PLA was significantly improved with the addition of 3 wt% SAR, the elongation at break jumped up by about twenty four folds to 179.4% compared with 7.4% of the neat PLA. The addition of 10 wt% of SAR to PLA led to the highest rise of the impact strength by three folds to 932.9 J/m from 327.5 J/m of neat PLA. Silicone rubber did not enhance the toughness of PLA due to formulation of large agglomerates. Water vapor and oxygen permeability was found to rise with increasing elastic material content as their presence led to greater amorphous phase in the PLA. The PLA/talc/SAR 92/5/3 and the 85/5/10 formulations due to thire optimal thermal stability and toughness, which aims to raise both crystallization and toughness were selected for investigation in the third part. Talc and SR were found to disperse and adhere well to the PLA matrix. The 85/5/10 film was found to be five times tougher than neat PLA film. Both 92/5/3 and 85/5/10 films were tough with elongation at break increased to 124.3% and 62.5% respectively.

Department: Chemical Engineering

Student's Signature

Field of Study: Chemical Engineering

Advisor's Signature

Academic Year: 2015

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.สิริจุฑารัตน์ โควาวิสารัช เป็นอย่างสูง สำหรับความดูแลเอาใจใส่ ตลอดระยะเวลาการศึกษาระดับปริญญาโทมาบัณฑิต รวมถึงการให้คำปรึกษาให้ความรู้ อบรมสั่งสอน และให้คำแนะนำดี ๆ ในการทำวิจัย ตลอดจนการตรวจทานและแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.นวดล เพ็ชรวัฒนา อาจารย์ประจำคณะเทคโนโลยี และนวัตกรรมผลิตภัณฑ์การเกษตร มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ สำหรับข้อแนะนำในการทำวิจัยให้ความช่วยเหลือในการหาอุปกรณ์ในการทำวิจัยและความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือที่มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

ขอขอบคุณคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ประกอบด้วย รศ.ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และ ดร.ชุตินันท์ สิริพิพัฒน์กุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ จาก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับคำแนะนำต่างๆเกี่ยวกับวิทยานิพนธ์ จนวิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วง

ขอขอบคุณทุนวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ทุนอุดหนุนและความ อนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือจาก บริษัท ไออาร์พีซี จำกัด (มหาชน) ขอขอบคุณคุณชัยวัฒน์ สิริเบญจมาภรณ์ คุณณัฐพร ลายคราม และคุณเรืองศักดิ์ อังคะฮาด สำหรับคำปรึกษาและความช่วยเหลือด้านต่างๆตลอดการทำงานวิจัย ณ บมจ.ไออาร์พีซี ตลอดจนพี่ๆในบริษัททุกคนสำหรับการดูแลเอาใจใส่ ตลอดเวลาที่ทำวิจัยที่โรงงาน ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำหรับความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือ และขอขอบคุณบริษัท ซิน-เอทซูซิลิโคนส์ (ประเทศไทย) สำหรับความอนุเคราะห์เรซินซิลิโคนสำหรับการวิจัย

นอกจากนี้ ขอขอบคุณสมาชิกทุกคนในห้องวิจัยพอลิเมอร์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และพี่ๆเพื่อนๆทุกคน ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และกำลังใจตลอดระยะเวลาการทำวิจัย สุดท้ายนี้ ขอขอบทุกคนในครอบครัว ให้ความช่วยเหลือ การสนับสนุน คำปลอบใจ ดูแล เอาใจใส่ และคอยอยู่เคียงข้างทุกครั้งที่พบกับปัญหา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฑ
สารบัญรูปภาพ.....	ฒ
บทที่ 1	1
บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2	4
ทฤษฎี.....	4
2.1 พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA).....	4
2.2 การเกิดผลึกของพอลิเมอร์.....	8
2.2.1 กลไกการเกิดผลึกของพอลิเมอร์	8
2.2.1.1 ทฤษฎีฟรินจ์ - ไมเซลล์ (Fringed-micelle theory).....	8
2.2.1.2 ทฤษฎีการเกิดผลึกแบบพับงอสายโซ่ (Folded-chain lamella theory).....	9
2.2.2 พฤติกรรมความเป็นผลึก (Crystallization behavior).....	10
2.3 การเพิ่มการ	11
2.3.1 การเพิ่มการทนต่อความร้อนและระดับความเป็นผลึกของ PLA โดยใช้สารก่อ ผลึก	11

2.3.1.1 สารก่อผลึก (Nucleating agent).....	11
I) ทัลก์ (Talc)	12
II) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO ₂)	13
III) ไมกา (Mica).....	14
IV) ซอร์บิทอล (Sorbitol)	14
2.3.2 การเพิ่มการทนต่อความร้อนและระดับความเป็นผลึกของ PLA ด้วยการดึงยืด ทิศทางเดียว (Uniaxial orientation)	15
2.3.2.1 การอบอ่อน (Annealing).....	15
2.3.2.2 การดึงยืดเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียว (Uniaxial orientation).....	16
2.4 การปรับลดความเปราะของพอลิแลคติกแอซิด.....	17
2.4.1 กลไกการเพิ่มความเหนียวของพอลิเมอร์ด้วยอนุภาคยาง	18
2.4.1.1 การเกิดรอยร้าว (Crazing).....	18
2.4.1.2 การเฉือนคราก (Shearing-yield stress).....	20
I) กลไกการเกิดช่องว่างในอนุภาคยาง (Cavitation).....	21
II) การเฉือนครากในเนื้อพอลิเมอร์	22
2.4.2 ยาง.....	22
2.4.2.1 ยางธรรมชาติ.....	22
2.4.2.2 ยางสังเคราะห์	23
I) ยางสไตรีนบิวตาไดอีน (Styrene – butadiene rubber, SBR)	23
II) ซิลิโคน (Silicone).....	23
III) ยางอะคริลิก (Acrylic rubber, AR)	26
2.5 กระบวนการขึ้นรูป	27
2.5.1 การอัดรีด (Extrusion)	27

2.5.2 การเป่าฟิล์ม (Blown film).....	30
2.6 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน (Thermal properties).....	33
2.6.1 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC).....	33
2.6.2 การวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อน (Thermomechanical analysis, TMA)	34
2.7 สมบัติเชิงกล (Mechanical Properties).....	35
2.7.1 สมบัติภายใต้แรงดึง (Tensile Properties).....	35
2.7.2 สมบัติภายใต้แรงกระแทก (Impact Properties).....	36
2.7.3 สมบัติภายใต้แรงฉีก (Tear properties).....	37
2.8 สมบัติเชิงกายภาพ (Physical properties).....	37
2.8.1 ความเป็นฝ้าหมอก (Haze).....	37
2.8.2 การต้านทานการซึมผ่านของก๊าซ (Gas transmission).....	38
2.8.2.1 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน	38
2.8.2.2 การซึมผ่านของไอน้ำ.....	38
2.9 สัณฐานวิทยา (Morphology).....	38
2.9.1 กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized Optical Microscope, POM)	39
2.9.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM).....	39
บทที่ 3	40
วารสารปริทัศน์	40
3.1 การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนและระดับความเป็นผลึก	40
3.1.1 การปรับปรุงด้วยการใช้สารก่อผลึก.....	40
3.1.2 การปรับปรุงกระบวนการหลังการขึ้นรูป	43
3.2 การเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA.....	45

3.3 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกและลดเปราะของ PLA ด้วยการใส่สารก่อผลึกร่วมกับ สารเพิ่มความยืดหยุ่น	46
บทที่ 4	49
วิธีการดำเนินการวิจัย	49
4.1 วัตถุประสงค์	49
4.1.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA).....	49
4.1.2 สารก่อผลึก.....	50
4.1.2.1 ทัลก์	50
4.1.2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO ₂).....	51
4.1.3 สารเพิ่มความยืดหยุ่น.....	52
4.1.3.1 ยางซิลิโคน (Silicone rubber, SR).....	52
4.1.3.2 เรซินซิลิโคน	53
4.1.3.3 ยางผสมระหว่างยางซิลิโคนและยางครีติก	54
4.2 ขั้นตอนการทำวิจัย	55
4.2.1 การหลอมผสม.....	55
4.2.1.1 ส่วนที่ 1: การปรับปรุงการทนต่อความร้อนและเพิ่มระดับความเป็นผลึก ให้กับ PLA ด้วยการใส่ทัลก์และ TiO ₂ เป็นสารก่อผลึก	55
4.2.1.2 ส่วนที่ 2: การลดความเปราะของ PLA ด้วยสารเพิ่มความยืดหยุ่น	57
4.2.1.3 ส่วนที่ 3: การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกและลดความเปราะของ PLA ด้วยการใส่สารก่อผลึกร่วมกับสารเพิ่มความยืดหยุ่น	58
4.2.2 กระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม	59
4.2.3 กระบวนการอัดขึ้นรูป.....	59
4.3 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน.....	60
4.3.1 สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC	60

4.3.1.1	ศึกษาอุณหภูมิแปรสภาพแก้ว อุณหภูมิก่อผลึก อุณหภูมิหลอมเหลว และปริมาณความเป็นผลึกด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal crystallization)	60
4.3.1.2	ศึกษาครึ่งเวลาของการตกผลึกด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal crystallization)	61
4.3.2	อุณหภูมิก่อนตัวแบบไวแคต (Vicat softening temperature).....	61
4.3.3	อุณหภูมิก่อนตัว (Softening temperature) จากการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อน.....	62
4.4	การทดสอบสมบัติเชิงกล.....	62
4.4.1	สมบัติภายใต้แรงดึง	62
4.4.2	สมบัติภายใต้แรงกระแทก.....	64
4.4.3	การต้านทานแรงฉีก	64
4.5	สมบัติเชิงกายภาพ	65
4.5.1	ความเป็นฝ้าหมอก (Haze).....	65
4.6.2	ความมันวาว (Gloss).....	66
4.6	การซึมผ่านก๊าซ (Gas transmission).....	67
4.6.1	การซึมผ่านของไอน้ำ	67
4.6.2	การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน.....	68
4.7	สัณฐานวิทยา	69
4.7.1	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM).....	69
4.7.2	กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, POM).....	70
บทที่ 5	71
ผลและการวิเคราะห์ผลการวิจัย	71

5.1 การปรับปรุงการทนต่อความร้อนและเพิ่มระดับความเป็นผลึกของ PLA ด้วยสารก่อผลึก	71
5.1.1 สมบัติเชิงความร้อน.....	71
5.1.1.1 วิเคราะห์การเกิดผลึกด้วยเทคนิค DSC ภายใต้อุณหภูมิไม่คงที่ (Non - isothermal crystallization).....	71
5.1.1.2 วิเคราะห์การเกิดผลึกด้วยเทคนิค DSC ภายใต้อุณหภูมิคงที่ (Isothermal crystallization).....	76
5.1.1.3 อุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคต.....	80
5.1.1.4 อุณหภูมิอ่อนตัวจากการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อน (Thermomechanical analysis, TMA).....	80
5.1.2 พฤติกรรมการเกิดผลึก.....	84
5.1.3 การทดสอบสมบัติเชิงกล.....	86
5.1.3.1 สมบัติภายใต้แรงดึง.....	86
5.1.3.2 สมบัติภายใต้แรงกระแทก.....	89
5.1.3.3 สมบัติการต้านทานแรงฉีก.....	91
5.1.4 การทดสอบสมบัติเชิงกายภาพ.....	91
5.1.4.1 ความเป็นฝ้าหมอก (Haze).....	91
5.1.4.2 ความมันวาว (Gloss).....	94
5.1.4.3 การซึมผ่านก๊าซ (Gas permeation).....	95
5.1.5 สันฐานวิทยา.....	97
5.2 การลดความเปราะของ PLA ด้วยสารเพิ่มความยืดหยุ่น.....	101
5.2.1 สมบัติเชิงความร้อน.....	101
5.2.1.1 สมบัติเชิงความร้อนตามเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC).....	101

5.2.2 สมบัติเชิงกล.....	104
5.2.2.1 สมบัติภายใต้แรงดึง	104
5.2.2.2 สมบัติภายใต้แรงกระแทก	108
5.2.2.3 สมบัติภายใต้แรงฉีก.....	109
5.2.3 การทดสอบสมบัติเชิงกายภาพ	110
5.2.3.1 ความเป็นฝ้าหมอก (Haze).....	110
5.2.3.3 การซึมผ่านก๊าซ (Gas transmission).....	114
5.2.4 สันฐานวิทยา.....	116
5.2.4.2 PLA/Silicone resin	119
5.2.4.3 PLA/SAR	120
5.3.1.2 อุณหภูมิอ่อนตัวจากการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อน (Thermomechanical analysis, TMA).....	126
รายการอ้างอิง	135
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	140

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2-1: T_g และ T_m ของ PLA เมื่ออัตราส่วนของ L/D-isomer ต่อ D-isomer แตกต่าง กัน.....	7
ตารางที่ 2-2: ปัญหา สาเหตุ และการแก้ไขในกระบวนการเป่าฟิล์ม [8],[9].....	32
ตารางที่ 4-1: สมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกลของ PLA เกรด 2003D จากบริษัท Natureworks.....	49
ตารางที่ 4-2: สมบัติเชิงกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของทัลก์ (Talc, Microtuff® AGD).....	50
ตารางที่ 4-3: สมบัติเชิงกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์.....	51
ตารางที่ 4-4: สมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางซิลิโคน	52
ตารางที่ 4-5: สมบัติเชิงกายภาพของเรซินซิลิโคน.....	53
ตารางที่ 4-6: สมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางผสม SAR.....	54
ตารางที่ 4-7: ปริมาณ PLA และทัลก์ที่ใช้ในการศึกษาในแต่ละสูตร	56
ตารางที่ 4-8: ปริมาณ PLA และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษาในแต่ละสูตร	56
ตารางที่ 4-9: ปริมาณ PLA และยางซิลิโคนที่ใช้ในการศึกษาในแต่ละสูตร.....	57
ตารางที่ 4-10: ปริมาณ PLA และยางผสม SAR ที่ใช้ในการศึกษาในแต่ละสูตร	58
ตารางที่ 4-11: ปริมาณ PLA ทัลก์และยางผสม SAR ในแต่ละสูตรสำหรับการศึกษาส่วนที่ 3.....	58
ตารางที่ 5-1: สมบัติเชิงความร้อนจากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA ผสมทัลก์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก.....	73
ตารางที่ 5-2: สมบัติเชิงความร้อนจากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA ผสมไทเทเนียมได ออกไซด์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก.....	74
ตารางที่ 5-3: สมบัติเชิงความร้อนของ PLA และ PLA เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2 nd heating)	103
ตารางที่ 5- 4 สมบัติเชิงความร้อนจากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc /SAR ที่สัดส่วนต่างๆ.....	125

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1: กระบวนการสังเคราะห์ PLA จาก L-lactide และ D-lactide [5]	5
รูปที่ 2.2 : โครงสร้างของ L-lactide, Meso-lactide หรือ D-lactide	6
รูปที่ 2.3: การเปรียบเทียบคุณสมบัติแปรสภาพแก้วและคุณสมบัติหลอมเหลวของ PLA กับเทอร์โมพลาสติกทั่วไป	7
รูปที่ 2.4: ลักษณะโครงสร้างพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semicrystalline) [9]	9
รูปที่ 2.5: การจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ตามทฤษฎีการเกิดผลึกแบบพับงอสายโซ่	9
รูปที่ 2.6: โครงสร้างแบบสเฟอรูไลต์	10
รูปที่ 2.7: ลักษณะการยึดเหนี่ยวกันของสายโซ่โมเลกุลของโครงสร้างแบบสเฟอรูไลต์	10
รูปที่ 2.8: ลักษณะโครงสร้างของทาลก์	12
รูปที่ 2.9: ลักษณะโครงสร้างของผลึกของ TiO ₂ (a) ผลึกแบบผลึกแบบรูไทล์ (b) ผลึกแบบอนาเทส และ (c) ผลึกแบบบรูคไคท์	14
รูปที่ 2.10: โครงสร้างของซอร์บิทอล [16]	15
รูปที่ 2.11: ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อสถานะของพอลิเมอร์ [17]	16
รูปที่ 2.12: กลไกการเสีรูปร่างเนื่องจากแรงดึงเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวของพอลิเมอร์กึ่งผลึก	17
รูปที่ 2.13: การขยายตัวของรอยร้าว	19
รูปที่ 2.14: ลักษณะและกลไกการเสีรูปร่างแบบพลาสติก (Plastic zone) ของ Crack tip	19
รูปที่ 2.15: แถบแรงเฉือน (Shear band)	20
รูปที่ 2.16: การเกิดแถบแรงเฉือนที่ส่งผลให้เกิดคอคอดในวัสดุที่ถูกดึงยึด	21
รูปที่ 2.17: การเกิดช่องว่างในอนุภาคยาง (Cavitation)	21
รูปที่ 2.18: สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ	23
รูปที่ 2.19: โครงสร้างของซิลิโคน	24

รูปที่ 2.20: การนำพลาสติกและซิลิโคนมาใช้กับมนุษย์ในส่วนต่างๆของร่างกาย [27]	26
รูปที่ 2.21: ตัวอย่างโมโนเมอร์อะคริลิกที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางอะคริลิก (Alkyl acrylate copolymer, ACM) [28]	27
รูปที่ 2.22: ส่วนประกอบต่างๆของเครื่องอัดรีด.....	28
รูปที่ 2.23: การหมุนของสกรูแบบทิศทางเดียวกัน (Corotating screw) และหมุนสวนทางกัน (Counterrotating screw)	29
รูปที่ 2.24: กระบวนการเป่าฟิล์ม (Blown film process)	30
รูปที่ 2.25: หัวดายวงแหวนสำหรับเป่าฟิล์ม (a) ดายแมงมุมที่ป้อนสารเข้าด้านล่าง (Bottom-fed spider dies) (b) ดายแมงมุมที่ป้อนสารเข้าด้านข้าง (Side-fed spider dies) และ (c) ดายแบบเกลียวไหลเวียน (Spiral mandrel dies).....	31
รูปที่ 2.26: หัวดายวงแหวนที่มีลมอยู่ภายในเพื่อช่วยในการหล่อเย็นลูกโป่งฟิล์ม (Internal bubble cooling).....	32
รูปที่ 2.27: เทอร์โมแกรมจากการทดสอบ DSC [32]	34
รูปที่ 2.28: กราฟที่ได้จากการทดสอบสมบัติภายใต้แรงดึง [28].....	36
รูปที่ 2.29: รูปแบบการวางชิ้นงาน สำหรับการทดสอบแรงกระแทก Izod และ Charpy [34]..	37
รูปที่ 2.30: แสดงเครื่องมือที่ใช้การวัดความเป็นฝ้าหมอก	38
รูปที่ 4.1: เม็ดพลาสติก PLA (Ingeo, 2003D) ที่ใช้ในงานวิจัย.....	49
รูปที่ 4.2: ทัลก์ (Talc, Microtuff® AGD) ที่ใช้ในงานวิจัย	50
รูปที่ 4.3: ไทเทเนียมไดออกไซด์ (YIPIN® Titanium Dioxide) ที่ใช้ในงานวิจัย	51
รูปที่ 4.4: ยางซิลิโคน (Silicone rubber, SR) ที่ใช้ในงานวิจัย.....	52
รูปที่ 4.5: เรซินยางซิลิโคน (Silicone resin) ที่ใช้ในงานวิจัย.....	53
รูปที่ 4.6: ยางผสม SAR ที่ใช้ในงานวิจัยนี้.....	54
รูปที่ 4.7: เครื่องผสมความเร็วสูง (High speed mixer).....	56
รูปที่ 4.8: เครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin screw extruder, Labtech Engineering).....	57
รูปที่ 4.9: เครื่องเป่าฟิล์ม (Collin, Blown film line BL 180/400E).....	59

รูปที่ 4.10: เครื่องกดอัด (Hydraulic press, Scientific LP-5-50).....	60
รูปที่ 4.11: เครื่อง DSC (Netzsch DSC 214 Polyma).....	61
รูปที่ 4.12: เครื่อง Heat distortion tester (YASUDA SEIKI, 148 HD-PC)	62
รูปที่ 4.13: เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Universal testing machine, Instron model 5567).....	63
รูปที่ 4.14: ขนาดชิ้นงานฟิล์มสำหรับทดสอบสมบัติภายใต้แรงดึง.....	63
รูปที่ 4.15: เครื่องทดสอบสมบัติภายใต้แรงกระแทก (Digital impact tester, Toyoseiki)	64
รูปที่ 4.16 เครื่องทดสอบสมบัติการต้านทานแรงฉีกแบบเพนดูลัม (TOYOSEIKI Elmendorf type tearing tester SA)	65
รูปที่ 4.17: ลักษณะวงแหวนที่ใช้ในการตรึงชิ้นงานสำหรับทดสอบความเป็นฝ้าหมอก	65
รูปที่ 4.18: เครื่องทดสอบความเป็นฝ้าหมอก (Haze meter, Gardner Haze-gard plus).....	66
รูปที่ 4.19: เครื่องวัดความมันวาว (Gloss meter, Gardner Micro-Tri-gloss)	66
รูปที่ 4.20: เครื่องทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำ (Mocon PERMATRAN-W Model 398).....	67
รูปที่ 4.21: ขนาดชิ้นงานฟิล์มสำหรับการทดสอบการซึมผ่านของไอน้ำ.....	67
รูปที่ 4.22: เครื่องทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Mocon OX-TRAN model 2/21, USA)	68
รูปที่ 4.23: ขนาดชิ้นงานฟิล์มสำหรับการทดสอบการซึมผ่านของไอน้ำ.....	68
รูปที่ 4.24: กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน FE-SEM (Field emission scanning electron microscope, JSM-7610F).....	69
รูปที่ 4.25: กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, Nikon LV100POL).....	70
รูปที่ 4.26: ลักษณะของแท่นให้ความร้อน (Hot stage).....	70
รูปที่ 5.1: เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA และ PLA ผสมทัลก์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2 nd heating)	72

รูปที่ 5.2: เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA และ PLA ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2 nd heating).....	74
รูปที่ 5.3: ระดับความเป็นผลึกของ PLA PLA ผสมทัลก์และ PLA ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก.....	75
รูปที่ 5.4: ลักษณะการกระจายตัวของทัลก์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักใน PLA.....	76
รูปที่ 5.5: ลักษณะการกระจายตัวของ TiO ₂ ร้อยละ (ก) 5 และ (ข) 10 โดยน้ำหนัก.....	76
รูปที่ 5.6: ระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ของ PLA ผสมทัลก์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก.....	77
รูปที่ 5.7: ระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ของ PLA ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักภายใต้อุณหภูมิ (ก) 105 °C และ (ข) 110 °C	79
รูปที่ 5.8: อุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคตของ PLA และ PLA ผสมทัลก์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก.....	80
รูปที่ 5.9-1: อุณหภูมิอ่อนตัวของฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบอ่อนและผ่านการอบอ่อนจากการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อนของ (ก) PLA/ทัลก์ และ (ข) PLA/ไทเทเนียมไดออกไซด์.....	82
รูปที่ 5.10.....	85
รูปที่ 5.11: พฤติกรรมการตกผลึกที่อุณหภูมิ 110 °C (ก) PLA/TiO ₂ 1% (ข) PLA/TiO ₂ 3% (ค) PLA/TiO ₂ 5% (ง) PLA/TiO ₂ 10%.....	86
รูปที่ 5.12: มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก.....	87
รูปที่ 5.13: ความต้านทานแรงดึงของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก.....	88
รูปที่ 5.14: การยึดเกาะวัฏภาคเมตริกซ์ PLA กับทัลก์ที่เติมปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก	88
รูปที่ 5.15: ระยะเวลา ณ จุดขาด PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก	89
รูปที่ 5. 16: ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก	90

รูปที่ 5.17: การกระจายตัวและยึดติดระหว่างผิว PLA กับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมปริมาณ ร้อยละ (ก) 1 (ข) 3 (ค) 5 และ (ง) 10 โดยน้ำหนัก.....90

รูปที่ 5.18: ความต้านทานแรงฉีกของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมได ออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก91

รูปที่ 5.19-1: ความเป็นฝ้าหมอกของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมได ออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก92

รูปที่ 5.20: ความมันวาวของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ 95

รูปที่ 5.21: การซึมผ่านของไอน้ำของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมได ออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก96

รูปที่ 5.22 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก.....97

รูปที่ 5.23-1: ภาพถ่ายโครงสร้างพื้นฐานของทัลก์จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (ก) 2000X และ (ข) 10000X98

รูปที่ 5.24: ภาพถ่ายโครงสร้างพื้นฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่อง กราด กำลังขยายสูง (FE-SEM) 100,000X.....99

รูปที่ 5.25: พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนต่างๆ 20,000X (ก) PLA/TiO₂ 1% (ข) PLA/TiO₂ 3% (ค) PLA/TiO₂ 5% และ (ง) PLA/TiO₂ 10%..... 100

รูปที่ 5.26: เทอร์โมแกรมจาก DSC ของ (ก) PLA และ PLA ยางซิลิโคน (ข) PLA และ PLA เร ซินซิลิโคน (ค) PLA และ PLA ยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ในช่วงการ เพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2nd heating) 102

รูปที่ 5.27: มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เร ซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก..... 104

รูปที่ 5.28: ความต้านทานแรงดึงของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เร ซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก..... 105

รูปที่ 5.29: ระยะยืด ณ จุดขาดของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เร ซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก..... 106

รูปที่ 5.30 การยึดติดระหว่างผิว PLA กับยาง SAR ที่เติมปริมาณร้อยละ (ก) 1 (ข) 2 (ค) 3 (ง) 5 และ (จ) 10 โดยน้ำหนัก..... 106

รูปที่ 5.31: การยึดติดระหว่างผิว PLA กับยางซิลิโคน..... 107

รูปที่ 5.32: พลังงานของการแตกหักเนื่องจากแรงดึงของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ได้แก่ ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก..... 107

รูปที่ 5.33 ความต้านทานแรงกระทำของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก 108

รูปที่ 5.34: ความต้านทานแรงฉีกของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน และยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก 109

รูปที่ 5.35 ความเป็นผ้าหมอกของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน ยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก..... 110

รูปที่ 5.36 ลักษณะปรากฏของฟิล์ม PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น (ก) ยางซิลิโคน (ข) เรซินซิลิโคน (ค) ยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก..... 113

รูปที่ 5.37 ความมันวาวของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน ยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก..... 114

รูปที่ 5.38: การซึมผ่านของไอน้ำของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก 115

รูปที่ 5.39 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก..... 116

รูปที่ 5.40: พื้นผิวของยางซิลิโคน (ก) 2,000X (ข) 5,000X และ (ค) 100,000X..... 117

รูปที่ 5.41 พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมยางผสม SAR ปริมาณต่างๆ (ก) PLA/SR 1% (ข) PLA/SR 2% (ค) PLA/SR 3% (ง) PLA/SR 5% และ (จ) PLA/SR 10% (2,000X) 118

รูปที่ 5.42: พื้นผิวของเรซินซิลิโคน (ก) 5,000X และ (ข) 20,000X 119

รูปที่ 5.43 พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมเรซินซิลิโคนที่ปริมาณต่างๆ (ก) PLA/Silicone resin 1% (ข) PLA/Silicone resin 2% (ค) PLA/Silicone resin 3% (ง) PLA/Silicone resin 5% และ (จ) PLA/Silicone resin 10% (5,000X) 120

รูปที่ 5.44: พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมยางผสม SAR ที่ปริมาณต่างๆ (ก) PLA/SAR 1% (ข) PLA/SAR 2% (ค) PLA/SAR 3% (ง) PLA/SAR 5% และ (จ) PLA/SAR 10% (5,000X)	122
รูปที่ 5.45: พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมยางผสม SAR ที่ปริมาณต่างๆ (ก) PLA/SAR 1% (ข) PLA/SAR 2% (ค) PLA/SAR 3% (ง) PLA/SAR 5% และ (จ) PLA/SAR 10% (10,000X).....	123
รูปที่ 5.46 เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA และ PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc /SAR ปริมาณต่างๆ ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2 nd heating).....	125
รูปที่ 5.47: อุณหภูมิอ่อนตัวของฟิล์มที่ไม่ผ่านการอบอ่อนและผ่านการอบอ่อนจากการวิเคราะห์เชิงกล – ความร้อนของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ.....	126
รูปที่ 5.48: มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ.....	128
รูปที่ 5.49: ความต้านทานแรงดึงของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ.....	129
รูปที่ 5.50: ระยะยืด ณ จุดขาดของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ.....	129
รูปที่ 5.51: พลังงานของการแตกหักของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ.....	130
รูปที่ 5.52: ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ.....	131
รูปที่ 5.53: ความต้านทานแรงฉีกของ PLA และ PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ.....	132
รูปที่ 5.54: การซึมผ่านไอน้ำของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ.....	133
รูปที่ 5.55 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ.....	134

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย

พลาสติกเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีบทบาทอย่างยิ่งในชีวิตประจำวันและครอบคลุมไปถึงระดับอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์อาหาร ซึ่งมีความต้องการใช้งานฟิล์มพลาสติกและแผ่นพลาสติกในปริมาณมาก เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีน้ำหนักเบา ราคาถูก และสามารถดัดแปลงสมบัติต่างๆได้อย่างหลากหลาย จึงทำให้อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ประเภทฟิล์มพลาสติกมีการขยายตัวอย่างรวดเร็วเพื่อรองรับความต้องการของตลาดที่เพิ่มมากขึ้นทุกปี ปัจจุบันมีปริมาณการใช้ถุงพลาสติกมากกว่า 5 แสนล้านถึงล้านล้านใบต่อปี หรือเมื่อเฉลี่ยแล้วเท่ากับมีการใช้ถุงพลาสติกอย่างน้อย 1 ล้านใบต่อ 1 นาที [1] ซึ่งต้องใช้น้ำมันในกระบวนการผลิตกว่า 9 พันล้านลิตร ทำให้ต้องใช้ปริมาณเชื้อเพลิงจากทรัพยากรธรรมชาติในปริมาณมหาศาล ถุงพลาสติกเหล่านี้มีอายุการใช้งานสั้นส่วนใหญ่มักใช้เพียงครั้งเดียวแล้วทิ้ง แต่กลับต้องใช้เวลาในการย่อยสลายนานหลายร้อยปี ทำให้กลายเป็นปัญหาขยะที่ส่งผลกระทบต่อทั้งมนุษย์และสิ่งแวดล้อมอย่างเป็นอย่างมาก หากเผาทำลายก็ก่อให้เกิดมลพิษที่เป็นสาเหตุหนึ่งของการเกิดวิกฤตการณ์โลกร้อน

ปัจจุบันมีการตื่นตัวในหลายประเทศทั่วโลกเพื่อตระหนักถึงปัญหาและความสำคัญของวิกฤตการณ์โลกร้อน การเลือกใช้ผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพจึงเข้ามามีบทบาทและเป็นที่ต้องการเพิ่มมากขึ้นเพราะสามารถย่อยสลายได้ง่าย เนื่องจากผลิตจากวัตถุดิบหมุนเวียน เช่น อ้อย ข้าวโพด และมันสำปะหลัง เป็นต้น ซึ่งสามารถหาได้ง่ายในประเทศไทย นอกจากนี้กฎหมายและมาตรการทางการค้าระหว่างประเทศ ตลอดจนนโยบายทางการค้าจากภาครัฐของหลายๆประเทศต่างสนับสนุนการใช้พลาสติกชีวภาพ เช่น อาหารปลอดสารจะต้องบรรจุในบรรจุภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เป็นต้น เช่นเดียวกันกับประเทศไทยที่ให้ความสำคัญกับอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ โดยมีวิสัยทัศน์ในการสร้างอุตสาหกรรมพลาสติกให้เป็นอุตสาหกรรมคลื่นลูกใหม่ของประเทศ และมีการเตรียมความพร้อมในการสร้างโรงงานผลิตแลคไทด์สำหรับผลิตพอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) ซึ่งเป็นพลาสติกชีวภาพที่กำลังเป็นที่ต้องการของตลาดโลกเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีความแข็งแรงสูง สามารถเข้ากับร่างกายได้ดี กักเก็บกลิ่น และรสชาติอาหารได้ดี จึงถูกนำมาใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์มากที่สุด รองลงมาใช้ในด้านเกษตรและการแพทย์ ฯลฯ แต่ PLA มีข้อเสียที่จำกัดขอบเขตการใช้งาน 2 ประการ คือ PLA ไม่ทนความร้อนเกิดการอ่อนยวบ แปรสภาพและเสียรูปทรงที่อุณหภูมิเพียง 50°C

เนื่องจากมีระดับความเป็นผลึกต่ำ และ PLA แข็งเปราะ เนื่องจากมีอุณหภูมิแปรสภาพแก้วสูงกว่าอุณหภูมิห้อง

งานวิจัยนี้จึงมุ่งปรับปรุงให้ PLA ทนต่อความร้อนด้วยการเพิ่มระดับความเป็นผลึกของ PLA โดยใช้สารก่อผลึก เพื่อช่วยเพิ่มจุดก่อกผลึกและเร่งอัตราการเติบโตของผลึก ทำให้ขนาดผลึกเล็กลง งานวิจัยนี้จะใช้ทัลก์ (Talc) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) เป็นสารก่อผลึก ช่วยปรับปรุงการตกผลึกของ PLA เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงความร้อน ทัลก์เป็นองค์ประกอบพื้นฐานที่ใช้อย่างกว้างขวางอยู่แล้วในผลิตภัณฑ์เพื่อดูแลสุขภาพ (Healthcare) เช่น เครื่องสำอาง แป้งโรยตัวของเด็กทารก อุตสาหกรรมพลาสติกและแม่พิมพ์ในอุตสาหกรรมอาหารและยา ส่วนไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นที่มีสมบัติเด่นหลายประการ จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆ อย่างแพร่หลาย เช่น การใช้เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอาง สารเคลือบผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมพลาสติก แก้ว กระจก กระเบื้อง สุขภัณฑ์ และเซรามิก เป็นต้น

เป้าหมายอีกส่วนหนึ่งของงานวิจัยนี้ คือ การปรับลดความเปราะของ PLA โดยการใช้สารเพิ่มความยืดหยุ่น ได้แก่ ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม (Silicone Acrylic rubber, SAR) ซึ่งเป็นยางผสมระหว่างยางซิลิโคน (Silicone rubber, SR) และยางอะคริลิก (Acrylic Rubber, AR) โดยสารเพิ่มความยืดหยุ่นเหล่านี้มีความสามารถในการเพิ่มความเหนียวให้กับพลาสติกที่ความเปราะได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทั้งยังสามารถทนต่ออุณหภูมิในช่วงกว้าง จึงสามารถใช้งานได้ทั้งที่อุณหภูมิสูงถึง $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ และที่อุณหภูมิต่ำมากถึง $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยซิลิโคนเป็นสารที่ใช้ในทางการแพทย์อยู่แล้วเพราะเข้ากับร่างกายได้ ใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสกับอาหารและยางผสม SAR มีการใช้งานอย่างแพร่หลายในการผลิตชิ้นส่วนยานยนต์

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพิ่มการทนต่อความร้อนของพลาสติกชีวภาพ PLA ด้วยการใส่ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารก่อผลึกและเพิ่มระดับความเป็นผลึกของ PLA

1.2.2 ปรับลดความเปราะของพลาสติกชีวภาพ PLA ด้วยการใส่สารเพิ่มความยืดหยุ่น ได้แก่ ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 พลาสติกชีวภาพที่ใช้ในการศึกษา คือ PLA

1.3.2 สารก่อผลึก คือ ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

1.3.3 สารเพิ่มความยืดหยุ่น คือ ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

1.3.4 ขึ้นรูปโดยกระบวนการเป่าฟิล์ม (Blown film process) โดยมีความหนา 50 ไมโครเมตร

1.3.5 ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC) เพื่อวิเคราะห์อุณหภูมิแปรสภาพแก้ว (Glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) และอุณหภูมิก่อผลึก (Cold crystallization temperature, T_{cc}) ของ PLA PLA/สารก่อผลึก PLA/สารเพิ่มความยืดหยุ่น

1.3.6 อุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคต (Vicat softening temperature)

1.3.7 อุณหภูมิอ่อนตัว (Softening temperature) จากการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อน (Thermomechanical analysis, TMA)

1.3.8 ศึกษาสมบัติเชิงกลของ PLA PLA/สารก่อผลึก PLA/สารเพิ่มความยืดหยุ่น

- สมบัติภายใต้แรงดึง (Tensile properties): ASTM D882
- สมบัติภายใต้แรงกระแทก (Impact properties): ASTM D3420
- สมบัติการต้านทานแรงฉีก (Tear strength): ASTM D1922

1.3.9 ทดสอบสมบัติเชิงกายภาพ ความเป็นฝ้าหมอก (Haze) ความมันวาว (Gloss): ASTM D1003

1.3.10 ทดสอบการซึมผ่านของไอน้ำ: ASTM F1249

1.3.11 ทดสอบการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน: ASTM D1434

1.3.12 วิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และศึกษาพฤติกรรมกรรมการตกผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, POM)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 องค์ความรู้และวิธีการเพิ่มการทนต่อความร้อนและระดับความเป็นผลึกของ PLA ด้วยสารก่อผลึก ทัลก์ และไทเทเนียมไดออกไซด์

1.4.2 ปรับลดความเปราะของพลาสติกชีวภาพ PLA ด้วยการใช้ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR

1.4.3 ขยายการใช้งาน PLA มาใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับใส่อาหารที่สามารถทนทั้งความร้อนและความเย็นได้ เช่น ถูอาหารปั่นของผู้ป่วยหรือผู้สูงอายุ บรรจุภัณฑ์อาหาร หรือเครื่องต้มร้อน

บทที่ 2

ทฤษฎี

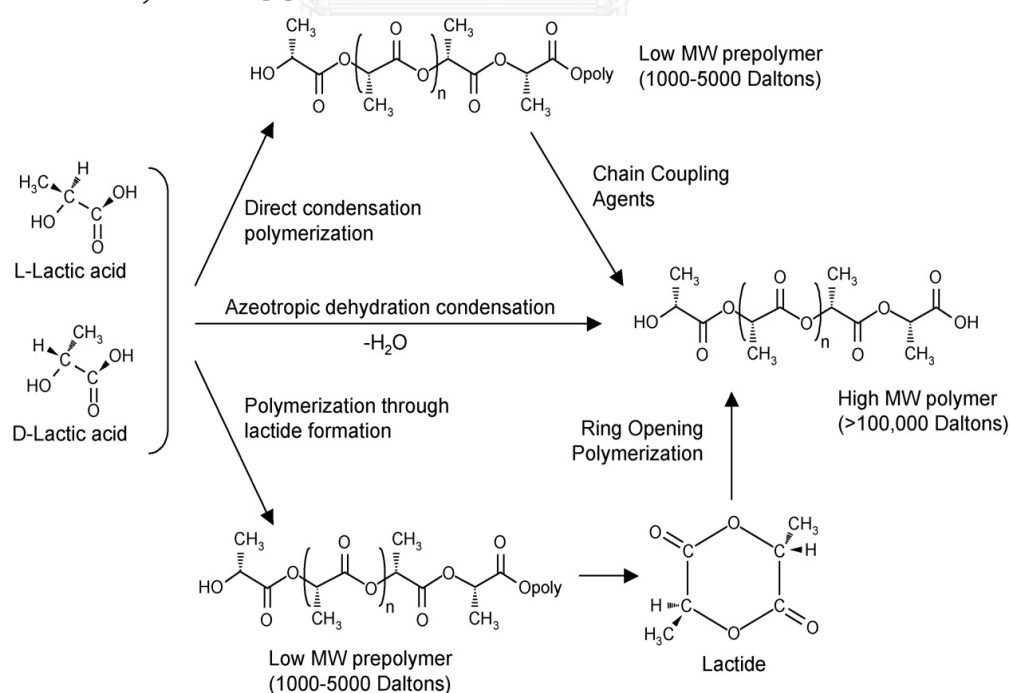
2.1 พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA)

พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพที่สามารถย่อยสลายได้ (Biodegradable) ถูกคิดค้นได้สำเร็จในปี ค.ศ.1932 โดยวอลเลซ ฮัมน์ แคโรเทอร์ส (Wallace Hume Carothers) นักเคมีชาวอเมริกัน ด้วยการให้ความร้อนกับกรดแลคติกภายใต้ระบบสุญญากาศ ทำให้สามารถสังเคราะห์ PLA ที่มีมวลโมเลกุลต่ำขึ้นมาได้ แต่เนื่องจากต้นทุนการผลิตสูงและหาได้ยาก จึงทำให้ในระยะแรกการใช้งาน PLA ยังคงจำกัดอยู่ในวงการแพทย์เท่านั้น โดยมีการนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์ทางการแพทย์อย่างหลากหลาย เช่น ไหมละลาย อุปกรณ์การปลูกถ่ายอวัยวะ (Implant devices) แผ่นตามกระดูกที่ฝังอยู่ในร่างกาย และระบบนำส่งยา (Drug delivery systems) เป็นต้น แม้ว่า PLA ที่ถูกคิดค้นมาในระยะแรกมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีสมบัติเชิงกลต่ำ จึงทำให้ต่อมามีการพัฒนากระบวนการ PLA ด้วยเทคนิคใหม่ๆ ช่วยให้น้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นและทำให้ราคาของ PLA มีแนวโน้มลดลงเรื่อยๆ ในขณะที่พลาสติกจากปิโตรเลียมกลับมีแนวโน้มราคาเพิ่มขึ้นตามราคาของวัตถุดิบปฐมภูมิ คือ น้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติ เช่นเดียวกับกับบริษัท Shimadzu และ Mitsui Tuatsu ในประเทศญี่ปุ่นที่มีการนำ PLA มาผลิตเป็นสินค้าประเภทของใช้ทั่วไปในเวลาต่อมา และในปัจจุบัน PLA ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย เนื่องจากถูกสังเคราะห์โดยแหล่งวัตถุดิบหมุนเวียน (Renewable resource) เช่น ข้าวโพด อ้อย มันสำปะหลัง เป็นต้น รวมทั้งสามารถย่อยสลายได้ในระยะเวลาอันสั้นและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [2]

คาดว่าตลาด PLA ทั่วโลกในช่วงปี 2554 - 2559 จะมีมูลค่าสูงถึง 26,000 ล้านดอลลาร์ด้วยอัตราการขยายตัวสะสม 28% ต่อปี ภูมิภาคเอเชียแปซิฟิกจะมีอัตราการขยายตัวสะสมสูงสุด 29.3% ตามด้วยทวีปยุโรปและอเมริกา ซึ่งมีอัตราการขยายตัวสะสม 28.9 และ 27.3% ตามลำดับ ปัจจุบัน PLA ถูกใช้ในอุตสาหกรรมสิ่งทอ ยานยนต์ อุปกรณ์การแพทย์และบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากมีความแข็งแรง ใสและสามารถเข้ากับร่างกาย (Biocompatible) ได้ดี แต่ PLA ไม่ทนต่อความร้อน เพราะทนต่อแรงกระแทกต่ำ และยังมีราคาค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับพลาสติกชนิดอื่น จึงทำให้ยังคงมีข้อจำกัดในการนำ PLA ไปใช้งาน

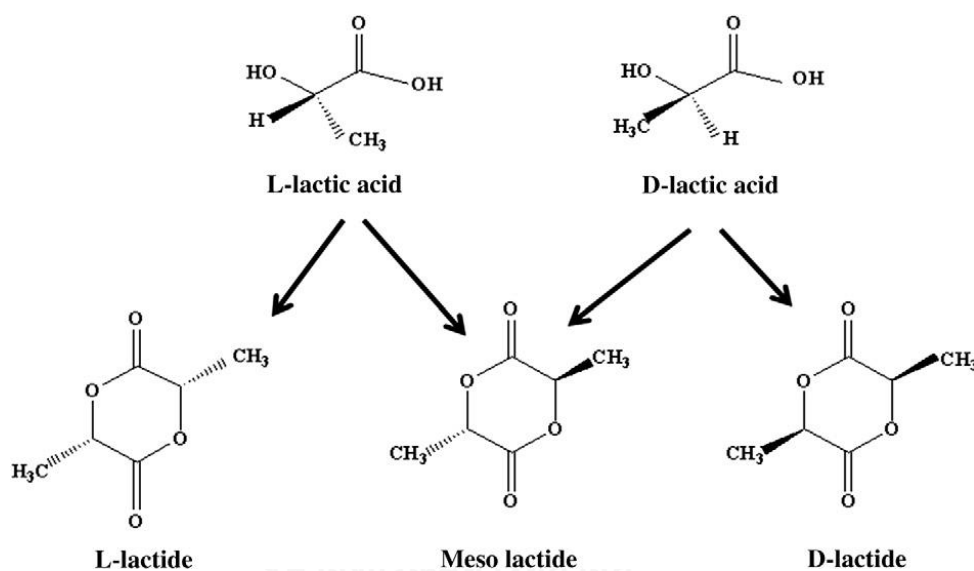
PLA จัดอยู่ในกลุ่มของพอลิเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ตรง (Linear aliphatic polyester) กระบวนการสังเคราะห์ PLA มี 3 รูปแบบหลัก ดังแสดงในรูปที่ 2.1 การสังเคราะห์ PLA ด้วย

กระบวนการควบแน่นด้วยกรดแลคติกโดยตรง (Direct condensation polymerization) แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้จึงถูกเรียกว่า “พอลิแลคติกแอซิด” กรดแลคติกมี 2 ไอโซเมอร์ คือ L-isomer และ D-isomer [3] ซึ่งทั้งสองเป็นอแนนซีโอเมอร์ (Enantiomer) กัน คือ เป็นไอโซเมอร์ที่มีโครงสร้างเหมือนกัน แต่การจัดเรียงตัวต่างกันในสามมิติ ซ้อนทับกันไม่สนิทและมีการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ในทิศทางต่างกัน [4] กระบวนการสังเคราะห์จากการกลั่นแบบอะซีโอโทรป (Azeotropic dehydration condensation) เป็นการลดความดันในการกลั่น เพื่อควบแน่นเอาน้ำออกจากระบบและเติมตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับไดฟีนิลเอสเทอร์ (Diphenyl ester) ที่อุณหภูมิ 130 °C การสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ทำให้ได้ PLA ที่มีมวลโมเลกุลสูง แต่มีข้อเสีย คือ หลังจากการสังเคราะห์มักมีตัวเร่งปฏิกิริยาหลงเหลืออยู่ในระบบทำให้เกิดการย่อยสลายและเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสขึ้น หากมีการนำไปใช้งานในทางการแพทย์ อาจเป็นพิษต่อเนื้อเยื่อภายในร่างกาย จึงต้องมีการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกก่อน ด้วยการเติมกรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) หรือทำให้ตกตะกอนและกรองออกโดยใช้กรดแก่ ซึ่งทำให้มีความปลอดภัยในการนำไปใช้งานมากยิ่งขึ้น สำหรับกระบวนการสังเคราะห์ที่นิยมใช้ผลิต PLA ที่ใช้ในทางการค้า คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP) ซึ่งเกิดจากการรวมตัวของกรดแลคติก 2 โมเลกุล สังเคราะห์ได้สารประกอบแบบวง คือ แลคไทด์ (Lactide) จากนั้นวงแหวนแลคไทด์ถูกเปิดออกและสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์สายโซ่ยาวในขั้นตอนต่อมา ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงถูกเรียกว่า “พอลิแลคไทด์” (Polylactide) [5]



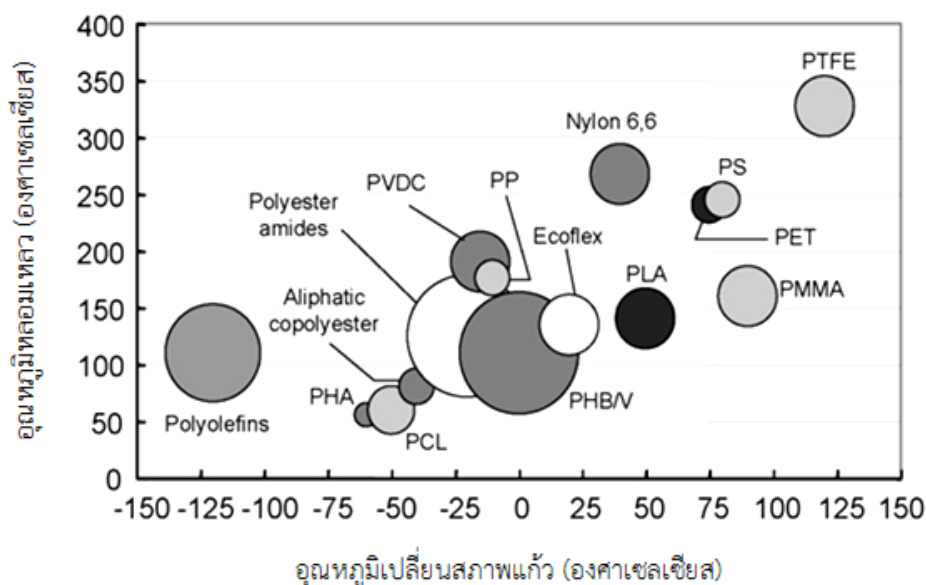
รูปที่ 2.1: กระบวนการสังเคราะห์ PLA จาก L-lactide และ D-lactide

PLA เป็นโคพอลิเมอร์ของ L-lactide Meso-lactide หรือ D-lactide ซึ่งแสดงโครงสร้าง ดังรูปที่ 2.2 ความแตกต่างของแลคไทด์ขึ้นอยู่กับไอโซเมอร์ของกรดแลคติกที่ใช้ในตอนเริ่มต้น ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา [13] PLA มีผลึก 3 รูปแบบ คือ β α และ γ โครงสร้างที่มีความเสถียรที่สุด คือ α มีอุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) ประมาณ 185 °C ส่วนโครงสร้างแบบ β มี T_m ประมาณ 175 °C หากมีปริมาณของ L-isomer มากกว่า 90% ส่งผลให้ PLA มีลักษณะเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semicrystalline) แต่ในทางกลับกันหาก PLA มีปริมาณของ L-isomer น้อยกว่า 90% ทำให้มีลักษณะเป็นแบบอสัณฐาน (Amorphous) และเมื่อปริมาณ L-isomer ลดลง ส่งผลให้อุณหภูมิแปรสภาพแก้ว อุณหภูมิหลอมเหลว และความเป็นผลึกของ PLA ลดลง [5]



รูปที่ 2.2 : โครงสร้างของ L-lactide, Meso-lactide หรือ D-lactide

PLA มีสมบัติเชิงความร้อนคล้ายเทอร์โมพลาสติกทั่วไป อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิแปรสภาพแก้ว (Glass transition temperature, T_g) PLA มีลักษณะอ่อนตัวคล้ายยาง แต่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g มีพฤติกรรมแบบแข็งเปราะ จากรูปที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบ T_g และ T_m ของ PLA กับเทอร์โมพลาสติกทั่วไป โดย T_g ของ PLA อยู่ในช่วง 55 - 65 °C ซึ่งค่อนข้างสูง ในขณะที่มี T_m ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับเทอร์โมพลาสติกชนิดอื่น [5]



รูปที่ 2.3: การเปรียบเทียบอุณหภูมิแปรสภาพแก้วและอุณหภูมิหลอมเหลวของ PLA กับเทอร์โมพลาสติกทั่วไป

T_m ของ PLA อยู่ในช่วง 144 - 155 °C [6] เมื่ออัตราส่วนของ L-isomer ต่อ D-isomer แตกต่างกัน ทำให้ T_g และ T_m ของ PLA แตกต่างกัน ดังตารางที่ 2-1 โดยพบว่า T_g ของ PLA มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ D-lactide เพิ่มขึ้น โดย PLA ที่มี Meso-lactide เป็นองค์ประกอบอาจมี T_m ต่ำลงกว่า 50 °C

ตารางที่ 2-1: T_g และ T_m ของ PLA เมื่ออัตราส่วนของ L/D-isomer ต่อ D-isomer แตกต่างกัน

อัตราส่วนของโคพอลิเมอร์	T_g (°C)	T_m (°C)
100/0 (L/D,L)-PLA	63	178
95/5 (L/D,L)-PLA	59	164
90/10 (L/D,L)-PLA	56	150
85/15 (L/D,L)-PLA	56	140
80/20 (L/D,L)-PLA	56	125

PLA มักถูกนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร ดังนั้นสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจน (Oxygen, O_2) จึงเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่จำเป็นต้องศึกษา เนื่องจาก PLA เป็นสารประเภทไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) หมายถึง สารที่ไม่ชอบน้ำ ดังนั้นจึงทำให้ความสามารถในการดูดซับน้ำของ PLA ต่ำ มีการดูดซับน้ำได้ในปริมาณที่น้อย จึงทำให้ความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำผ่าน

ฟิล์ม PLA มีค่าค่อนข้างต่ำ โดยที่อุณหภูมิ 20 °C สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeability coefficient, WVPC) เท่ากับ $9.63 \times 10^{-14} \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ สำหรับการซึมผ่านของ O_2 ผ่านฟิล์ม PLA เกิดขึ้นในส่วนอสัณฐานเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก ซึ่งประกอบด้วยบริเวณที่เป็นผลึกและบริเวณที่เป็นอสัณฐาน ดังนั้นเมื่อปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น จึงทำให้ส่วนอสัณฐานลดลงและส่งผลให้ความสามารถในการซึมผ่านของ O_2 ลดลง โดย PLA มีสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของ O_2 ประมาณ $3.3 \times 10^{-17} \text{ kg}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ [7]

PLA มีการใช้งานอย่างแพร่หลายทั้งด้านการแพทย์ อุตสาหกรรมสิ่งทอ และอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ เป็นต้น โดยชิ้นงานที่ได้มีรูปร่างแตกต่างกันตามลักษณะการใช้งาน เช่น ขวด แก้วน้ำ ซ้อน ส้อม และอื่นๆ ซึ่งได้จากการขึ้นรูปที่แตกต่างกัน ทั้งยังเข้ามามีบทบาทในการนำมาใช้เป็นบรรจุภัณฑ์อาหารมากขึ้น โดยเฉพาะบรรจุภัณฑ์ที่มีอายุการใช้งานสั้น เช่น ฟิล์มห่ออาหาร สารเคลือบกระดาษสำหรับห่ออาหาร แก้วน้ำชนิดใช้แล้วทิ้ง ถังสำหรับใส่ของ ถ้วย บรรจุภัณฑ์อาหารสำเร็จรูปและถุงพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เป็นต้น สำหรับด้านการเกษตรนิยมนำมาผลิตเป็นถุงหรือกระถางสำหรับเพาะต้นกล้า รวมทั้งถูกนำมาผลิตเป็นแผ่นฟิล์มสำหรับคลุมดิน เพื่อป้องกันการเติบโตของวัชพืชและรักษาความชื้นในดิน เนื่องจากเป็นวัสดุที่สามารถย่อยสลายได้ในทางชีวภาพและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เมื่อหมดอายุการใช้งานก็ถูกย่อยสลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และวัตถุดิบที่รีไซเคิลกลับสู่ธรรมชาติ โดยไม่ทิ้งสารพิษที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในภายหลัง

2.2 การเกิดผลึกของพอลิเมอร์

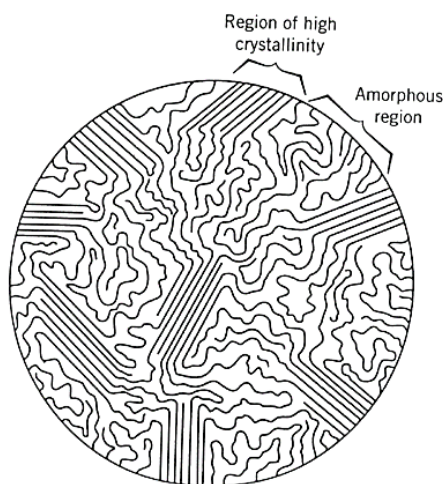
2.2.1 กลไกการเกิดผลึกของพอลิเมอร์

โครงสร้างของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semicrystalline) ประกอบด้วยส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน ปัจจัยสำคัญที่ส่งต่อสมบัติของพอลิเมอร์กึ่งผลึก คือ ระดับความเป็นผลึกและขนาดของผลึก ผลึกเกิดจากกระบวนการเกิดจุดก่อผลึก (Nucleation) และการขยายตัวด้วยกระบวนการเติบโต (Growth process) โดยกระบวนการเกิดผลึกของพอลิเมอร์มีทฤษฎีที่อธิบายถึงเรื่องดังกล่าว 2 ทฤษฎี คือ ทฤษฎีฟรินจ์ - ไมเซลล์ (Fringed-micelle theory) และทฤษฎีการเกิดผลึกแบบพับงอสายโซ่ (Folded - chain lamella theory) [8]

2.2.1.1 ทฤษฎีฟรินจ์ - ไมเซลล์ (Fringed-micelle theory)

ทฤษฎีฟรินจ์ - ไมเซลล์เป็นทฤษฎีที่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกต่ำเท่านั้น โดยอธิบายว่าบริเวณที่เป็นผลึก (Crystallite) เป็นบริเวณที่มีสายโซ่โมเลกุลจัดเรียงตัวกันอย่างเป็น

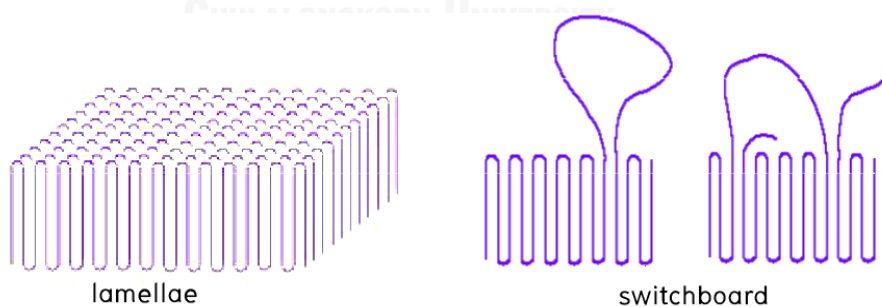
ระเบียบ กระจายตัวอยู่ในส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous Region) [9] ดังรูปที่ 2.4 แต่ไม่สามารถอธิบายการยึดตัวของสายโซ่โมเลกุลเมื่อถูกดึงยึดได้



รูปที่ 2.4: ลักษณะโครงสร้างพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semicrystalline)

2.2.1.2 ทฤษฎีการเกิดผลึกแบบพับงอสายโซ่ (Folded-chain lamella theory)

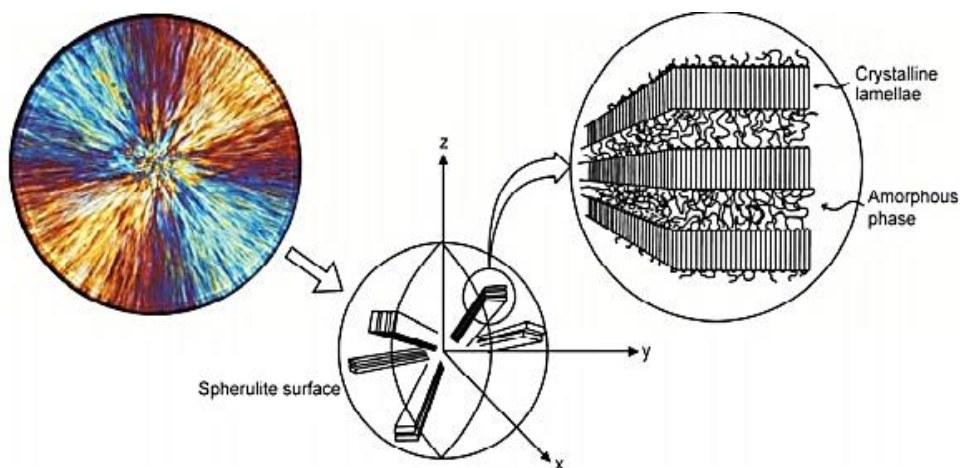
ทฤษฎีการเกิดผลึกแบบพับงอสายโซ่อธิบายถึงการพับไปมาของสายโซ่โมเลกุล อย่างเป็นระเบียบและสม่ำเสมอ โดยแผ่นบางๆในแต่ละชั้นเรียกว่า ลามেলা (Lamella) แต่มีบางส่วนที่มีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและยื่นออกมาระหว่างชั้นในลักษณะอสัณฐาน เรียกว่า Switch board model ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งการจัดเรียงตัวในแบบดังกล่าวมักพบในสารละลายพอลิเมอร์ที่ระเหยตัวทำละลายออก [8]



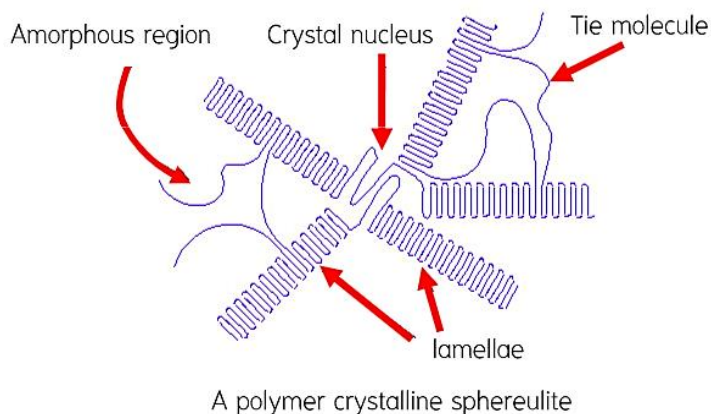
รูปที่ 2.5: การจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ตามทฤษฎีการเกิดผลึกแบบพับงอสายโซ่

พอลิเมอร์กึ่งผลึกส่วนใหญ่มีโครงสร้างแบบสเฟอรูลไลท์ (Spherulite) ดังรูปที่ 2.6 ทฤษฎีนี้ อธิบายถึงการกลไกการเกิดผลึกว่าเกิดจากกระบวนการเกิดจุดก่อผลึก (Nucleation) โดยโมเลกุลของพอลิเมอร์หลอมเหลวเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันมากจนกระทั่งเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลขึ้นและทำให้เกิดนิวเคลียส (Nucleus) ซึ่งเป็นบริเวณขนาดเล็กที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและเมื่อ

โมเลกุลเกิดการซ้อนทับไปมาทำให้เกิดเป็นลามেলা (Lamella) ที่แผ่ออกจากจุดกึ่งกลางในระหว่างแต่ ละลามেলাถูกยึดด้วย Tie molecule หรือ Tie chain ดังรูปที่ 2.7 จากนั้นเมื่อลามেলাมีการรวมตัว กันมากขึ้น จึงก่อให้เกิดผลึกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นในลักษณะของทรงกลมหรือที่เรียกว่า สเฟอรูไลต์ จาก นั้นสเฟอรูไลต์มีแผ่การขยายตัวออกในแนวรัศมีขยายตัวด้วยกระบวนการเติบโต (Growth process) จนกระทั่งเมื่อชิดกับสเฟอรูไลต์ข้างเคียงผลึก จึงหยุดการเติบโต



รูปที่ 2.6: โครงสร้างแบบสเฟอรูไลต์



รูปที่ 2.7: ลักษณะการยึดเหนี่ยวกันของสายโซ่โมเลกุลของโครงสร้างแบบสเฟอรูไลต์

2.2.2 พฤติกรรมความเป็นผลึก (Crystallization behavior)

ระดับความเป็นผลึก (Degree of crystallinity) ที่แตกต่างกัน ส่งผลให้ PLA มีสมบัติต่างกัน เช่น สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อน โดยระดับความเป็นผลึกของพอลิเมอร์บอกถึงเปอร์เซ็นต์ ความสามารถในการเกิดผลึกสูงสุดของพอลิเมอร์นั้นๆ ในขณะที่มีความเป็นผลึกสมบูรณ์ 100% ซึ่ง ระดับความเป็นผลึกสามารถหาได้จากดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential

scanning calorimeters, DSC) เป็นการวัดความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (Heat of fusion, ΔH_m) และความร้อนแฝงของการเกิดผลึก (Heat of crystalline, ΔH_c) และ X_{PLA} แสดงถึงสัดส่วนของ PLA โดยสามารถคำนวณหาปริมาณผลึก (X_c) ของพอลิเมอร์ได้ดังสมการที่ (1)

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_f \times X_{PLA}} \times 100 \quad (1)$$

โดย ΔH_f เป็นค่าคงที่ความร้อนแฝงของการหลอมเหลวที่ความเป็นผลึก 100% ของ PLLA มีค่าเท่ากับ 93.1 J/g [5] ระดับความเป็นผลึกขึ้นอยู่กับความสามารถในการเกิดผลึก โครงสร้างและการจัดเรียงตัวในโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ ยิ่งโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์อยู่ใกล้กันและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมาก ส่งผลให้พอลิเมอร์ยิ่งเกิดผลึกได้ดีและมีระดับความเป็นผลึกสูง

2.3 การเพิ่มการทนต่อความร้อนและระดับความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

การปรับปรุง PLA ให้ทนต่อความร้อนใช้หลักการเพิ่มระดับความเป็นผลึกให้กับ PLA โดยเติมสารก่อผลึก (Nucleating agent) ซึ่งช่วยให้ PLA เกิดการตกผลึกเร็วขึ้นและมีระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น [10] เนื่องจากการขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าฟิล์มทำให้พอลิเมอร์หลอมเหลวมีการเย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้โครงสร้างของผลึกบางส่วนยังมีการจัดเรียงตัวที่ไม่สมบูรณ์ ระดับความเป็นผลึกจึงต่ำ การปรับปรุงกระบวนการหลังการขึ้นรูปด้วยการดัดยัดเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียว จึงเป็นอีกวิธีหนึ่งซึ่งช่วยเพิ่มระดับความเป็นผลึกให้กับ PLA ได้ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของ PLA โดยทำให้มีความแข็งแรง ทนต่อแรงดึง และทนต่อความร้อนมากขึ้น พฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA สามารถตรวจสอบได้โดยใช้ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC) กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized Optical Microscope, POM) และวิเคราะห์เชิงกล – ความร้อน (Thermomechanical analysis, TMA)

2.3.1 การเพิ่มการทนต่อความร้อนและระดับความเป็นผลึกของ PLA โดยใช้สารก่อผลึก

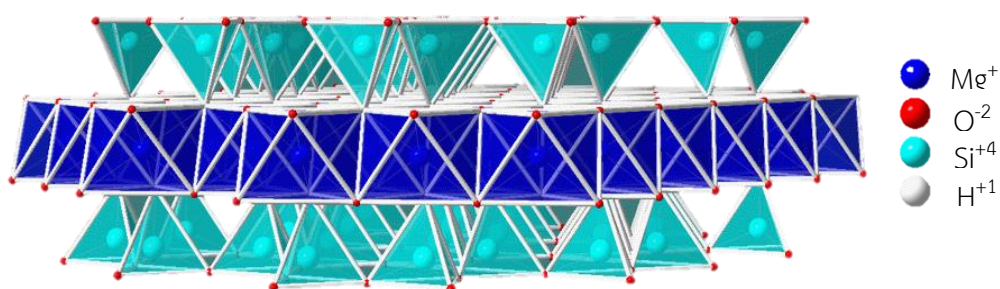
2.3.1.1 สารก่อผลึก (Nucleating agent)

สารก่อผลึกช่วยเร่งอัตราการเกิดสเฟอรูไลต์ โดยการเพิ่มปริมาณจุดก่อผลึกให้กับพอลิเมอร์ทำให้เกิดเป็นบริเวณที่เกิดผลึกขนาดเล็ก (Microcrystal) ขึ้น ซึ่งเป็นบริเวณที่สายโซ่พอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ และทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของผลึกขนาดเล็กจำนวนมาก ส่งผลให้สเฟอรูไลต์มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและมีขนาดเล็กลง ดังนั้นสารก่อผลึก จึงช่วยทำให้การตกผลึกเกิดได้เร็วขึ้นและทำให้ระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น ทั้งยังทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรง

มากยิ่งขึ้น ผลึกช่วยในการขัดขวางการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเมื่อมีแรงจากภายนอกมากกระทำ ทำให้ต้องใช้พลังงานหรือปริมาณความร้อนที่สูงขึ้นในการทำให้นายโซ่เกิดการเคลื่อนตัวได้ จึงทำให้ PLA ที่เติมสารก่อผลึกสามารถทนความร้อนได้สูงขึ้น สารก่อผลึกแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ สารก่อผลึกอินทรีย์ เช่น ซอร์บิทอล (Sorbitol) เป็นต้น และสารก่อผลึกอนินทรีย์ เช่น ทัลก์ ไมกา ดินขาว ปูนมาร์ล ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นต้น [11]

I) ทัลก์ (Talc)

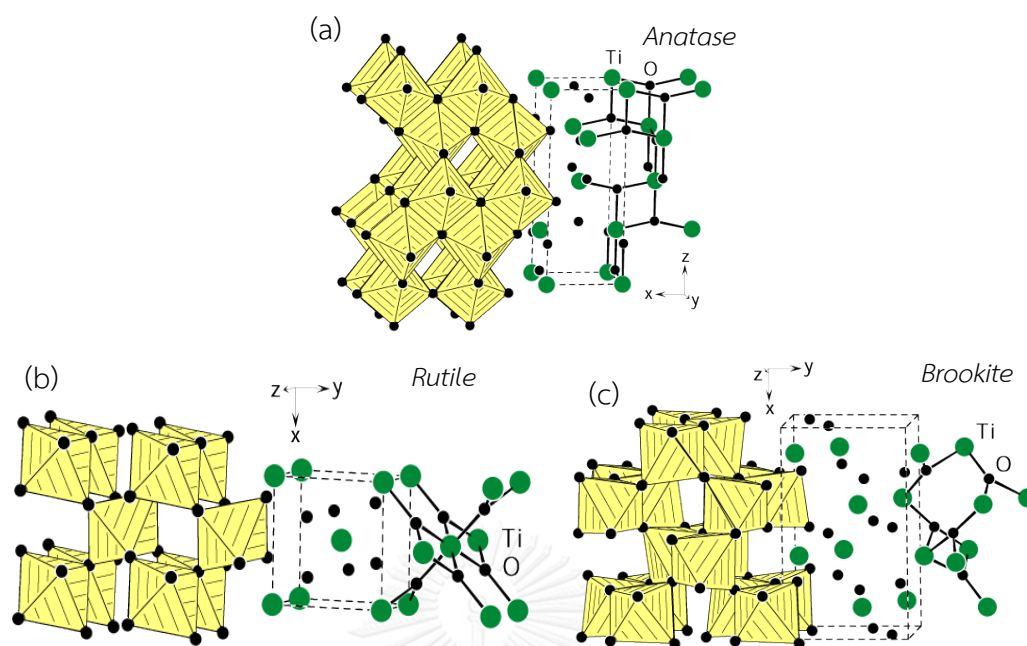
ทัลก์หรือไฮเดรตแมกนีเซียมซิลิเกต (Hydrated magnesium silicate) เป็นแร่ธาตุที่สามารถพบได้ตามธรรมชาติ เกิดจากการผุสลายและแปรสภาพของแร่แมกนีเซียมซิลิเกต สูตรทางเคมี คือ $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ทัลก์มีลักษณะเป็นชั้นๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 และเป็นแร่ธาตุที่มีความแข็งต่ำที่สุดเนื่องจากโครงสร้างของทัลก์ยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals forces) เท่านั้น นิยมนำมาใช้ร่วมกับพอลิเมอร์เพื่อปรับปรุงสมบัติให้ดียิ่งขึ้น เช่น มีการทำเป็นวัสดุประกอบแต่ง (Composite) [12] รวมถึงใช้เป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดผลึก และทำให้การตกผลึกของพอลิเมอร์สมบูรณ์ ทั้งยังทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความแข็งแรงยิ่งขึ้น ทัลก์เป็นสารที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) มีผิวลื่นเหมือนสบู่ บางครั้งจึงถูกเรียกว่า หินสบู่ ทัลก์ถูกใช้อุตสาหกรรมต่างๆ เช่น การทำวัสดุทนไฟ อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง แป้งฝุ่นโรยตัว เป็นต้น สำหรับทัลก์เกรดที่ได้รับการรับรองจากองค์การอาหารและยา (Food and drug administration, FDA) สามารถใช้ในอาหารและยา ตลอดจนบรรจุภัณฑ์ที่สัมผัสอาหารได้ แต่มีข้อเสีย คือ แข็งเกร็ง (Stiffness) และขึ้นรูปได้ยาก



รูปที่ 2.8: ลักษณะโครงสร้างของทัลก์

II) ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไทเทเนียม ซึ่งเป็นของแข็งสีขาวขุ่น มีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวสูง ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของแร่อิลเมไนต์ (Ilmenite) หรือลิโวซีน (Leucocene) แบ่งตามลักษณะโครงสร้างของผลึกได้ 3 ชนิด [13] ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ได้แก่ (a) ผลึกแบบรูไทล์ (Rutile) เป็นชนิดที่พบมากที่สุดในธรรมชาติ มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนัล (Tetragonal) มีความคงทนและมีเสถียรทางความร้อนสูง (b) ผลึกแบบอนาเทส (Anatase) มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนัลเช่นกัน แต่หากได้รับความร้อนสูงกว่า $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนเป็นผลึกแบบรูไทล์ (c) ผลึกแบบบรูคไคท์ (Brookite) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรอมบิก (Orthorhombic) พบได้น้อยในธรรมชาติ มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ หากได้รับความร้อนสูงกว่า $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนไปเป็นแบบรูไทล์ เนื่องจาก TiO_2 มีสมบัติเด่นหลายประการ จึงถูกนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆ อย่างหลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมสีทาบ้าน เป็นต้น เนื่องจาก TiO_2 สามารถดูดกลืนแสงได้ดี อนุภาคมีขนาดเล็ก ทั้งยังมีความยืดหยุ่นสูง ช่วยในการปกปิดรอยร้าว ทนต่อสภาพความเป็นกรด-ด่าง ทนต่อแสงและความร้อนได้ดี มีการนำมาใช้เป็นสารเคลือบผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมพลาสติก แก้ว กระจก กระเบื้อง สุขภัณฑ์ เซรามิก และโลหะ เพราะ TiO_2 มีสมบัติในการยึดเกาะที่ดี เคลือบติดผิวได้ง่าย ทนทานต่อการกัดกร่อนและถูกนำไปใช้ในอีกหลายด้าน เช่น ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำผลิตกระแสไฟฟ้าจากเซลล์แสงอาทิตย์ สำหรับในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ใช้ TiO_2 เป็นสารดูดซับมลพิษทางอากาศและทางน้ำ นอกจากนี้ยังถูกใช้เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอางอีกด้วย เนื่องจาก TiO_2 สามารถหักเหแสงและสะท้อนรังสียูวีได้ดี ไม่เป็นอันตรายต่อผิว จึงนิยมนำมาใช้เป็นส่วนผสมในครีมบำรุงผิว ครีมกันแดด และแป้งรองพื้น เป็นต้น [14]



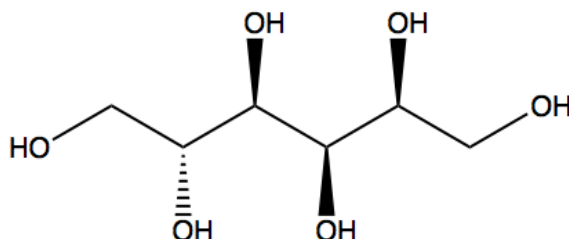
รูปที่ 2.9: ลักษณะโครงสร้างของผลึกของ TiO_2 (a) ผลึกแบบผลึกแบบรูไทล์ (b) ผลึกแบบอนาเทส และ (c) ผลึกแบบบรูคไคท์

III) ไมกา (Mica)

ไมกาเป็นชื่อมาจาก Micare (ภาษาละติน) แปลว่า ส่องแสงหรือเป็นประกาย แร่ไมกามีมากกว่า 30 ชนิด ตัวอย่างแร่ไมกาที่สำคัญ คือ แร่กลีบหินขาวหรือมัสโคไวต์ (Muscovite) สูตรทางเคมี คือ $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ และแร่คลอไรต์ (Chlorite) มีลักษณะเป็นแร่แผ่น ส่วนใหญ่จับตัวเป็นแผ่นซิลิเกตบางๆซ้อนกันจำนวนมากและมักเกิดการแตกตามระนาบของแผ่นไมกามีหลากหลายสี เช่น น้ำตาล เหลือง เขียว และแดง มีความโปร่งแสง มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า น้ำหนักเบา ยืดหยุ่น สามารถสะท้อนและหักเหแสงได้ [12], [15]

IV) ซอร์บิทอล (Sorbitol)

ซอร์บิทอล (Sorbitol) หรือ Glucitol D-glucitol D-Sorbitol sorbite hydrogenated starch hydrolysate (HSH) ใช้เป็นสารให้ความหวานแทนน้ำตาล สูตรทางเคมี คือ $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ และมีโครงสร้าง [16] ดังรูปที่ 2.10 ซอร์บิทอลมีทั้งที่เป็นผงผลึกสีขาว เกล็ดมีขนาดเล็ก ไม่มีกลิ่น และเป็นของเหลวหนืด สีขาวใส ซอร์บิทอลผลิตจากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรที่มีแป้ง (Starch) เป็นส่วนประกอบ เช่น พืชหัว ได้แก่ มันสำปะหลัง มันฝรั่ง ข้าวโพด ข้าวสาลี เป็นต้น [16]

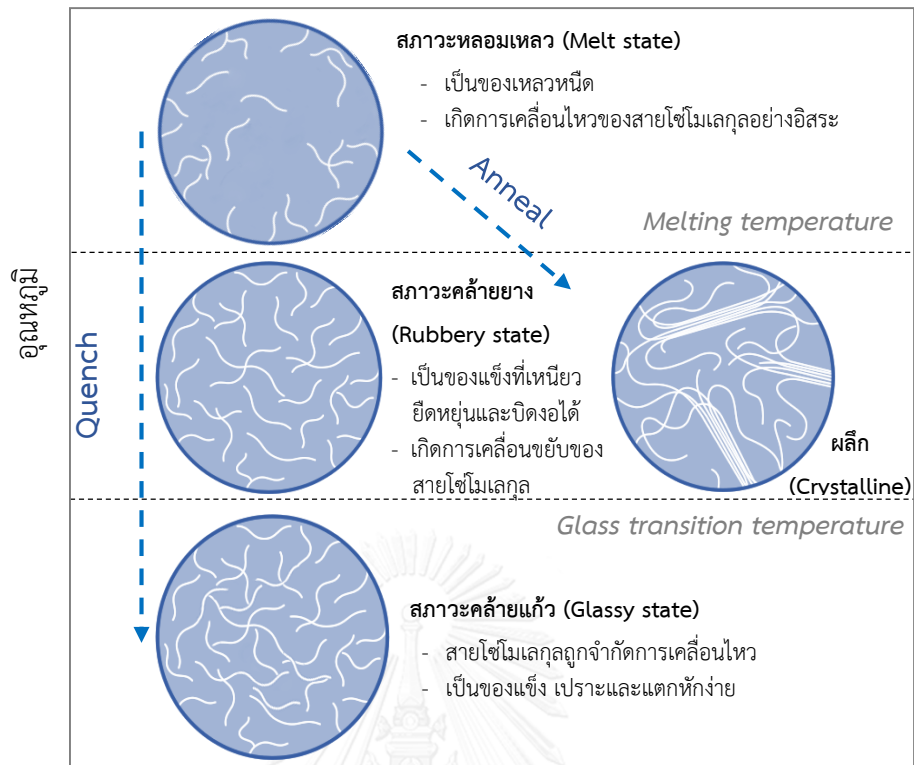


รูปที่ 2.10: โครงสร้างของซอร์บิทอล

2.3.2 การเพิ่มการทนต่อความร้อนและระดับความเป็นผลึกของ PLA ด้วยการดึงยืดทิศทางเดียว (Uniaxial orientation)

2.3.2.1 การอบอ่อน (Annealing)

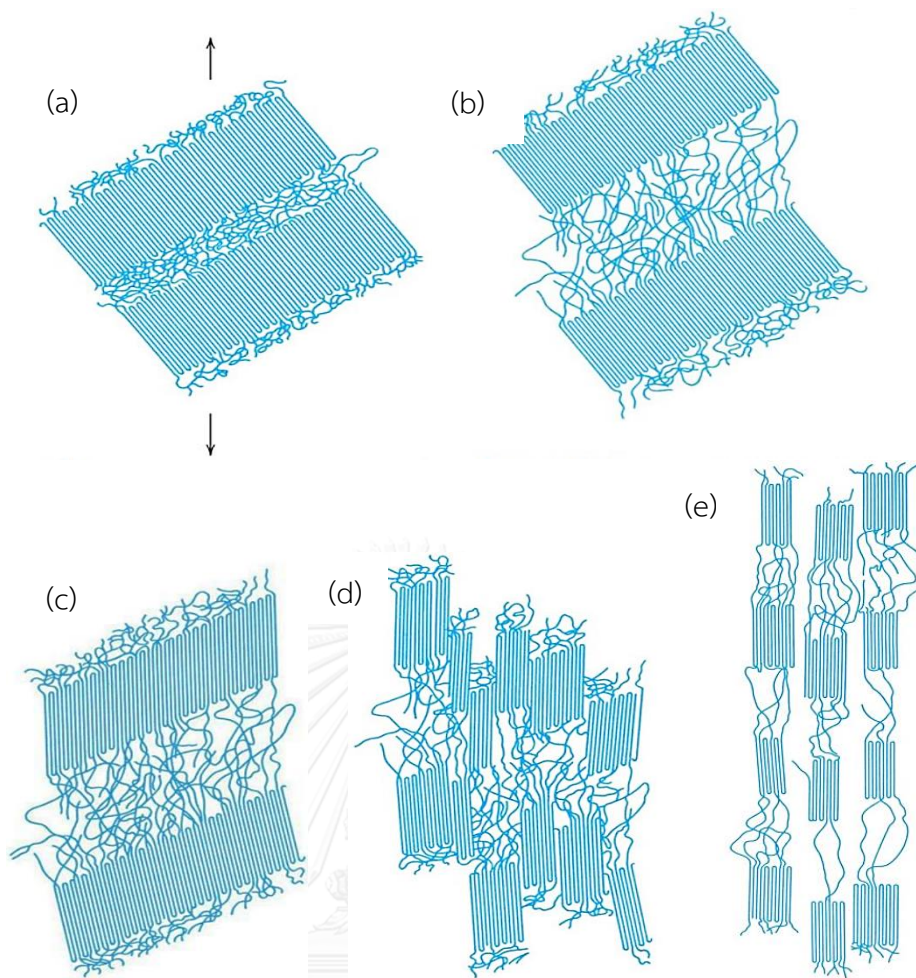
PLA มีระดับความเป็นผลึกต่ำ เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ส่วนใหญ่ของ PLA อยู่ในสภาวะที่เป็นอสัณฐาน (สายโซ่ยังมีการจัดเรียงตัวที่ไม่เป็นระเบียบ) จึงทำให้เกิดการเสีรูปร่างได้ง่าย เมื่อได้รับแรงจากภายนอกหรือเมื่อได้รับความร้อน การอ่อนตัวและการทนต่อความร้อนของพอลิเมอร์เกี่ยวข้องกับปัจจัยหลากหลาย ได้แก่ ปริมาณของสายโซ่ที่จัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ ซึ่งมีทั้งบริเวณที่สามารถเคลื่อนตัวได้ (Mobile amorphous regions) และที่ไม่สามารถเคลื่อนตัวได้ (Rigid amorphous regions) ความสามารถในการเริ่มเกิดผลึก และระดับความเป็นผลึก ซึ่งระดับความเป็นผลึกสามารถควบคุมจากอัตราการเย็นตัวของพอลิเมอร์หลอมเหลว ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ยังไม่มี การเคลื่อนตัว เมื่อได้รับอุณหภูมิสูงกว่า T_g ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนขยับตัวได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 หากมีการเย็นตัวลงอย่างช้าๆ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีเวลาในการจัดเรียงตัวเพื่อทำให้เกิดการซ้อนทับกันไปมาอย่างเป็นระเบียบมากขึ้นส่งผลให้ระดับความเป็นผลึกสูงขึ้น แต่ในทางกลับกันหากพอลิเมอร์หลอมเหลวมีการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Quenching) ทำให้สายโซ่ไม่มีเวลามากพอในการจัดเรียงตัวหรือโครงสร้างผลึกยังมีการจัดเรียงตัวได้ไม่สมบูรณ์ [17] สเฟอโรไลต์มีขนาดใหญ่ ส่งผลให้ระดับความเป็นผลึกต่ำและทำให้วัสดุมีความแข็งเปราะ



รูปที่ 2.11: ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อสถานะของพอลิเมอร์

2.3.2.2 การดึงยึดเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียว (Uniaxial orientation)

กลไกการเสียรูปเนื่องจากแรงดึง เพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวของพอลิเมอร์กิ่งผลึกดังแสดงในรูปที่ 2.12 เนื่องจากพอลิเมอร์กิ่งผลึกส่วนใหญ่มีโครงสร้างแบบสเฟอรูลไลท์ (Spherulite) ซึ่งเกิดจากสายโซ่โมเลกุลมีการซ้อนทับไปมาเรียกว่า ลามেলা (Lamella) และแผ่ออกจากจุดกึ่งกลางของจุดก่อผลึก แต่ละลามেলাถูกยึดด้วย Tie chain ดังรูปที่ 2.12 (a) เมื่อพอลิเมอร์กิ่งผลึกได้รับแรงดึงจากภายนอก ทำให้ลามেলাแต่ละชั้นเคลื่อนออกจากกัน (Slip) โดยที่ Tie chain หรือสายโซ่โมเลกุลในบริเวณออสัณฐานเกิดการยืดตัวออกดังรูปที่ 2.12 (b) จากนั้นลามেলাเกิดการบิดเอียงซึ่งทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของลามেলাและสายโซ่ตามแนวแรงดึงดังรูปที่ 2.12 (c) จากนั้นลามেলাเกิดการแตกหักและแยกออกเป็นส่วนๆ ณ จุดคราก (Yielding point) โดยยังคงมี Tie chain ที่ยึดเกาะกลุ่มของลามেলা (Lamellar block) ไว้ด้วยกัน ดังรูปที่ 2.12 (d) ทำให้สายโซ่โมเลกุลที่มีการพันงออยู่ถูกดึงยึดตามแนวแรงดึงและมีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกขึ้น ดังนั้นการเสียรูปเนื่องจากแรงดึงในทิศทาง จึงสามารถช่วยทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึกและช่วยเพิ่มปริมาณของผลึกให้ดียิ่งขึ้น [18]



รูปที่ 2.12: กลไกการเสียรูปเนื่องจากแรงดึงเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวในทิศทางเดียวของพอลิเมอร์กิ่งผลึก

2.4 การปรับลดความเปราะของพอลิแลคติกแอซิด

เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่เปราะ ทนต่อแรงกระแทกต่ำ ปัจจุบันจึงมีแนวทางการปรับลดความเปราะของ PLA 4 วิธี ได้แก่ การทำโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization) เป็นการนำโมโนเมอร์ 2 ชนิดมาเรียงต่อกัน โดยมีข้อจำกัด คือ ต้องทำในถังปฏิกรณ์หรือในกระบวนการหลอมด้วยเครื่องอัดรีด วิธีที่สอง คือ การคอมพาวด์ (Compounding) เป็นการเติมสารเติมแต่ง (Additive) ให้กับ PLA โดยสารเติมแต่งมีหลายประเภท เช่น สารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticizer) สารก่อผลึก (Nucleating agent) สารเสริมแรง (Reinforcing agent) และสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) เป็นต้น วิธีที่สามการทำเป็นวัสดุประกอบแต่ง (Composites) โดยผสมวัสดุที่มีสมบัติแตกต่างกัน 2 ชนิดขึ้นไป ประกอบด้วยวัสดุที่ทำหน้าที่เป็นโครงหลัก (Matrix) และโครงสร้างภายใน ซึ่งสามารถเป็นได้ทั้งเส้นใยและอนุภาคเพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกล และสมบัติด้านต่างๆให้กับ

PLA [19] วิธีที่สี่เป็นการทำพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend หรือ Alloy) โดยผสม PLA กับพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นหรือเหนียวกว่า เช่น พอลิยูรีเทน (Polyurethane, PU) และยาง เป็นต้น การเติมยางช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ การกระจายตัวและขนาดอนุภาคของยางด้วย

2.4.1 กลไกการเพิ่มความเหนียวของพอลิเมอร์ด้วยอนุภาคยาง

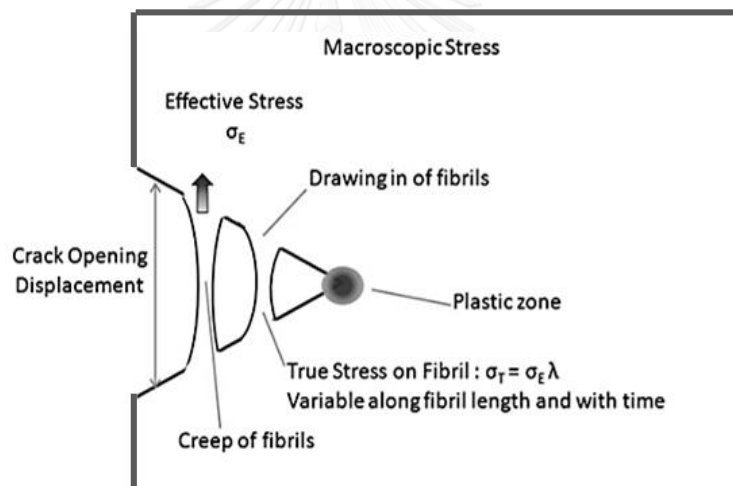
การเติมอนุภาคยางสามารถเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ที่มีความเปราะได้อย่างมีประสิทธิภาพ จึงทำให้พอลิเมอร์สามารถดูดซับพลังงานก่อนการเสีรูปได้มากขึ้น แสดงถึงความเหนียวที่เพิ่มขึ้น สำหรับกลไกในการเพิ่มความเหนียวของพอลิเมอร์ด้วยอนุภาคยางประกอบด้วย หลากหลายกลไกและกลไกที่สำคัญ ได้แก่ การเกิดรอยร้าว (Crazing) การเฉือนคราก (Shearing-yield stress) และการเกิดช่องว่างในเนื้อยาง (Cavitation) [20]

2.4.1.1 การเกิดรอยร้าว (Crazing)

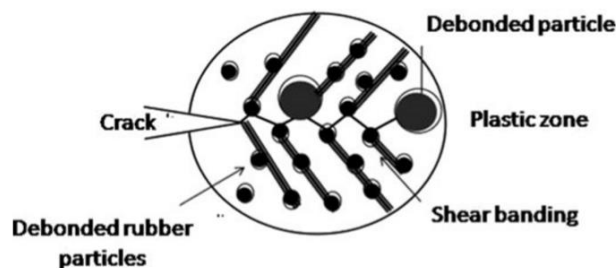
Merz Claver และ Baer ได้เสนอแนวความคิดเกี่ยวกับการดูดซับพลังงานของอนุภาคยาง เพื่อเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ พบว่าเมื่อพอลิเมอร์ได้รับแรงดึงจากภายนอกเข้ามากระทำ กระทั่งเอาชนะแรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals force) ซึ่งเป็นแรงอ่อนๆที่ยึดระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ได้ ทำให้เกิดเป็นช่องว่างขนาดเล็ก (Microscopic voids) ซึ่งเป็นโครงข่ายของเส้นใยขนาดเล็ก (Network of cross tied fibrils) ที่มีการเชื่อมขวางกันอยู่จำนวนมาก ณ บริเวณรอยแตก ทำหน้าที่ในการยึดเกาะและเชื่อมพื้นที่ในบริเวณที่เกิดการแตกหักเข้าด้วยกัน เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า การเกิดรอยร้าว หรือ Crazing เมื่อพอลิเมอร์ได้รับแรงดึงมากขึ้น ยิ่งทำให้รอยร้าวมีความหนาแน่นมากขึ้น หากแรงดึงสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเส้นใยได้ จนกระทั่งทำให้เส้นใยแยกออกจากกัน ส่งผลให้ขนาดของช่องว่างขยายใหญ่ขึ้นในทิศทางแรงดึงดังแสดงในรูปที่ 2.13 ทำให้เกิดการขยายตัวของรอยร้าว ซึ่งมีการขยายตัวในทิศทางเดียวกับแรงดึง จนกระทั่งนำไปสู่การแตกหักของชิ้นงาน อย่างไรก็ตามการขยายตัวของรอยร้าวจะถูกยับยั้งเมื่อมีอนุภาคไปขัดขวางในทิศทางการขยายตัว และพบว่าบริเวณปลายของรอยร้าวปรากฏช่องว่างขนาดเล็กเกิดขึ้น เรียกว่า Crack tip แสดงดังรูปที่ 2.14 เป็นบริเวณที่มีการเสีรูปแบบพลาสติก (Plastic zone) ซึ่งพบว่าเกิด Debonding และโครงข่ายเส้นใยขนาดเล็กขึ้นบริเวณด้านหน้าของ Crack tip โดยทำหน้าที่ในการช่วยต้านทานการขยายขนาดของรอยแตก [20]

การเติมยางในพอลิเมอร์ช่วยยับยั้งการขยายตัวของรอยร้าว เนื่องจากการขยายตัวของรอยร้าวจะหยุดลงเมื่อขยายตัวไปชนกับอนุภาค ซึ่งพบว่าเมื่อให้แรงดึงกับพอลิเมอร์ที่เติมยาง ทำให้ยางมี

การหดเกร็งตัวในทิศขวางการดึง กระทั่งเกิด Debonding ซึ่งเป็นช่องว่างขนาดเล็กที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นที่ระหว่างอนุภาคยางและพอลิเมอร์ ช่องว่างขยายใหญ่ขึ้นเมื่อได้รับแรงกระทำที่มากขึ้น จนกระทั่งเกิดเป็นรอยแตก หากยางมีความยืดหยุ่นสูงและสามารถยึดเกาะกับพอลิเมอร์ได้ดี ส่งผลให้ต้องใช้แรงภายนอกที่เข้ามากระทำให้มากขึ้นเพื่อทำให้เกิดการเสียรูป ดังนั้นจึงทำให้พอลิเมอร์ที่มีการเติมยางสามารถดูดซับพลังงานไว้ได้มากก่อนการแตกหัก เนื่องจากต้องใช้พลังงานในการทำให้เกิดการขยายตัวของรอยร้าวและพลังงานที่ทำให้ยางเสียรูป ส่วนใหญ่การเกิดรอยร้าว มักเกิดขึ้นกับพอลิเมอร์ที่ความเปราะและบริเวณที่เป็นข้อต่อฐาน รวมทั้งบริเวณที่เป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุ โดยการเกิดรอยร้าวทำให้พื้นผิวของพอลิเมอร์มีดัชนีการหักเหของแสง (Reflective index) ต่ำกว่าบริเวณข้างเคียง เนื่องจากเส้นใยและช่องว่างขนาดเล็กที่เกิดขึ้น ซึ่งไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Light microscope) แต่สามารถเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (Electron microscope) ซึ่งเส้นใยและช่องว่างดังกล่าวทำให้พื้นที่บริเวณดังกล่าวมีลักษณะเป็นสีขาว (Stress whitening) [20]



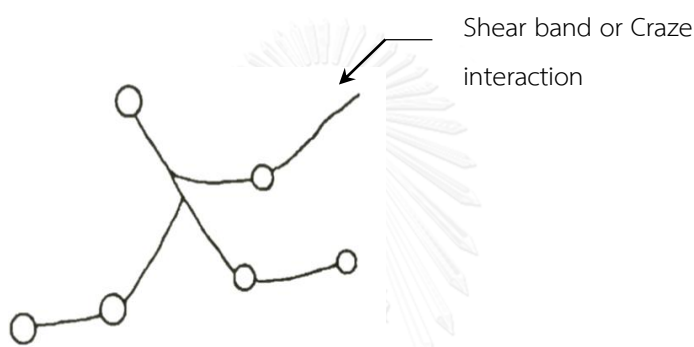
รูปที่ 2.13: การขยายตัวของรอยร้าว



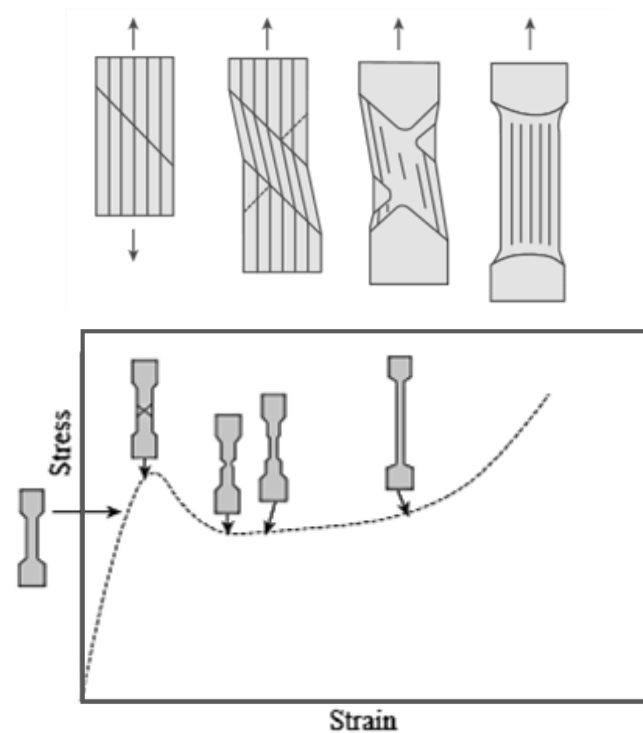
รูปที่ 2.14: ลักษณะและกลไกการเสียรูปแบบพลาสติก (Plastic zone) ของ Crack tip

2.4.1.2 การเฉือนคราก (Shearing-yield stress)

การเฉือนครากเกี่ยวข้องกับการเสียรูปแบบพลาสติก (Plastic deformation) ของแถบแรงเฉือน (Shear band) โดยพอลิเมอร์ที่ถูกดึงผ่านจุดคราก (Yield point) ทำให้เกิดเป็นแถบแรงเฉือนที่ทำมุม 45° กับทิศของแรงดึง ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 2.15 แต่อย่างไรก็ตามขนาดของมุมขึ้นอยู่กับความสามารถในการยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ โดยมุมของแรงเฉือนกว้างขึ้นเมื่อพอลิเมอร์สามารถยืดหยุ่นได้สูงขึ้น แถบแรงเฉือนส่งผลให้วัสดุเกิดคอคอด (Necking) เมื่อถูกดึงยึดดังรูปที่ 2.16 กลไกการเกิดการเฉือนครากของพอลิเมอร์ที่เติมยางประกอบด้วยกลไกการเกิดช่องว่างในอนุภาคยางและการเกิดการเฉือนครากในเนื้อพอลิเมอร์ [20]



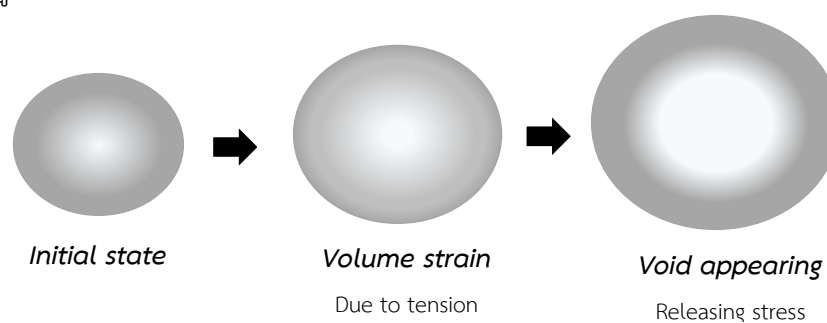
รูปที่ 2.15: แถบแรงเฉือน (Shear band)



รูปที่ 2.16: การเกิดแถบแรงเฉือนที่ส่งผลให้เกิดคอขวดในวัสดุที่ถูกดึงยืด

1) กลไกการเกิดช่องว่างในอนุภาคยาง (Cavitation)

เมื่อให้แรงดึงกับพอลิเมอร์ที่เต็มยางจนกระทั่งถึงจุดคราก (Yield point) ทำให้เกิดช่องว่างภายในอนุภาคยาง เนื่องจากการเกิดการเฉือนครากเฉพาะที่ (Localized shear yielding) บริเวณศูนย์กลางของอนุภาคยาง ซึ่งช่วยในการคลายความเค้นของพอลิเมอร์ให้ลดลง ดังรูปที่ 2.17 นอกจากนี้บริเวณรอบอนุภาคยางทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มต้นสำหรับการเสียรูปแบบพลาสติก (Plastic shear deformation) ทำให้เกิดการกระจายความเค้นรอบอนุภาคยาง ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์สามารถยืดตัวได้มากขึ้นและยางที่มีความยืดหยุ่นสูง ช่วยให้พอลิเมอร์ผสมสามารถดึงยืดได้มากขึ้นก่อนการเสียรูป [20]



รูปที่ 2.17: การเกิดช่องว่างในอนุภาคยาง (Cavitation)

II) การฉีกครากในเนื้อพอลิเมอร์

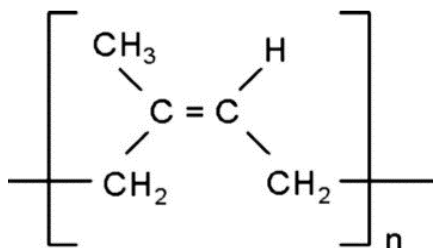
การเกิดการฉีกครากในเนื้อพอลิเมอร์ คือ การที่พอลิเมอร์ถูกดึงจนเสียรูปเมื่อผ่านจุดคราก ซึ่งเป็นจุดที่วัสดุมีความแข็งตัว เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลเกิดการจัดเรียงตัวและขยายตัวของแถบแรงฉีก บริเวณที่เกิดการเสียรูปแบบฉีกครากจะไม่มีช่องว่างหรือรอยแตกเกิดขึ้น

2.4.2 ยาง

ยางมีลักษณะโครงสร้างเป็นโครงร่างตาข่าย (Network) มีสายโซ่โมเลกุลที่ยาว [19] ม้วนขดกันอยู่อย่างไม่เป็นระเบียบ จึงทำให้ยางเป็นพอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นสูง เมื่อได้รับแรงดึง โครงสร้างของสายโซ่โมเลกุลของยางสามารถยืดออกคล้ายโครงข่ายเส้นตรงและสามารถคืนรูปได้อย่างสมบูรณ์ หากแรงภายนอกไม่สามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ได้ นอกจากนี้ยางยังมีความเหนียวและทนต่อความร้อนได้สูง จึงทำให้มีการนำยางมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลายในด้านอุตสาหกรรม การแพทย์ ฯลฯ ยางแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์

2.4.2.1 ยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติ หรือ พอลิไอโซพรีน (Polyisoprene) มีคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ โดยมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.18 ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว จึงทำให้ยางธรรมชาติละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน เป็นต้น เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติต่อกันเป็นสายโซ่ยาวแบบเส้นตรง ทำให้สายโซ่สามารถเคลื่อนไหวและหักงอได้ง่าย ส่งผลให้ยางธรรมชาติคงสภาพยืดหยุ่น เหนียว ทนต่อแรงดึงและแรงฉีก สามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ แต่มีจุดด้อย คือ เสื่อมสภาพเร็ว เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติมีพันธะคู่เป็นองค์ประกอบ ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน แสงแดด ความร้อนและโอโซน ดังนั้นก่อนการนำมาใช้งานต้องผ่านกระบวนการแปรรูปน้ำยาง เพื่อยืดอายุการใช้งานและปรับปรุงคุณภาพให้เหมาะสม [21] การนำไปใช้งานอยู่ในช่วง -40 ถึง 70 °C [22]



รูปที่ 2.18: สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ

2.4.2.2 ยางสังเคราะห์

ยางสังเคราะห์เกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) โดยชนิดของโมโนเมอร์ที่แตกต่างกันทำให้เกิดยางต่างชนิดกัน โฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) คือ ยางที่สังเคราะห์ขึ้นจากโมโนเมอร์ชนิดเดียว ส่วนโคพอลิเมอร์ (Copolymer) คือ ยางที่สังเคราะห์จากโมโนเมอร์มากกว่า 1 ชนิด เมื่อเทียบสมบัติของยางสังเคราะห์กับยางธรรมชาติ พบว่ายางสังเคราะห์มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า มีความยืดหยุ่นแม้อยู่ในที่ที่มีอุณหภูมิต่ำและเสื่อมสภาพได้ช้ากว่ายางธรรมชาติ จึงมีการนำยางสังเคราะห์ไปประยุกต์ใช้อย่างหลากหลาย ทั้งด้านอุตสาหกรรมยางรถยนต์ อุปกรณ์ทางการแพทย์และชิ้นส่วนของแม่พิมพ์ เป็นต้น

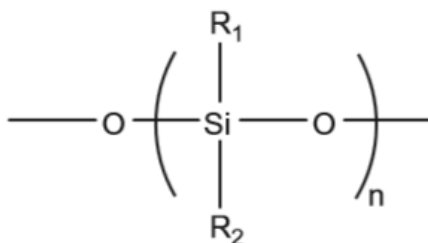
I) ยางสไตรีนบิวตาไดอีน (Styrene – butadiene rubber, SBR)

ยาง SBR ประกอบด้วยโมโนเมอร์ของสไตรีน (Styrene) และบิวตาไดอีน (Butadiene) มีมวลโมเลกุลที่ไม่สูงมากนัก ทำให้มีการกระจายตัวได้ดีและสามารถขึ้นรูปได้ง่าย ทนต่อการหักงอ ได้ดีกว่ายางธรรมชาติ แต่โครงสร้างของยาง SBR ยังคงมีพันธะคู่ จึงทำให้ไม่ทนต่อออกซิเจน โอโซน หรือแสงแดดเช่นเดียวกับยางธรรมชาติและทนต่อความร้อนได้ต่ำกว่ายางธรรมชาติ รวมทั้งมีการสะสมความร้อนในขณะใช้งานมากกว่ายางธรรมชาติ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของสไตรีน จึงนิยมนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยางในยานพาหนะขนาดเล็ก อุณหภูมิใช้งานอยู่ในช่วง 50 - 80 °C

II) ซิลิโคน (Silicone)

ซิลิโคน (Silicone) เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีซิลิกอนและออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในสายโซ่หลักมีลักษณะโครงสร้างดังรูปที่ 2.19 มีหน่วยย่อยที่ซ้ำกันเรียกว่า ซิโลเซน (Siloxane, -Si-O-) ในบางครั้งจึงเรียกซิลิโคนว่า ซิโลเซน (Siloxane) หรือโพลีซิโลเซน (Polysiloxane) สายโซ่หลักของซิลิโคนประกอบด้วยซิลิกอนซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ และหมู่ข้างเคียงมักเป็นสารอินทรีย์ เช่น คาร์บอน ไฮโดรเจน จึงทำให้ซิลิโคนแสดงลักษณะของทั้งสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ หมู่ข้างเคียง

สามารถเป็นได้ทั้งสายโซ่ตรง วงแหวนหรือฟลูออรีเนต (Fluorinated) ความแตกต่างกันนี้ทำให้ซิลิโคนมีโครงสร้างและสมบัติที่แตกต่างกัน



$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$ -Polydimethylsiloxane (PDMS)

$\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{Phenyl}$ -Polymethylphenylsiloxane

$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{Phenyl}$ -Polydiphenylsiloxane

$\text{R}_1 = \text{CH}_3, \text{R}_2 = \text{Fluoro, Polyether, Other function groups}$

รูปที่ 2.19: โครงสร้างของซิลิโคน

ซิลิโคนมี 3 สถานะขึ้นอยู่กับจำนวนโมโนเมอร์ คือ ซิลิโคนเหลว (Silicone fluids) ยางซิลิโคน (Elastomers) และเรซินหรือกาว (Resins or Adhesives) ซิลิโคนเหลวมีโมโนเมอร์น้อยกว่า 3,000 โมโนเมอร์เป็นของเหลวใส ไม่มีสี ความหนืดค่อนข้างคงที่เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปมักถูกนำไปใช้เป็นสารหล่อลื่น ยางซิลิโคนมีโมโนเมอร์อยู่ระหว่าง 3,000 ถึง 10,000 โมโนเมอร์มีการเชื่อมขวางกันในบางส่วน สำหรับเรซินหรือกาวเป็นพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางกัน [23]

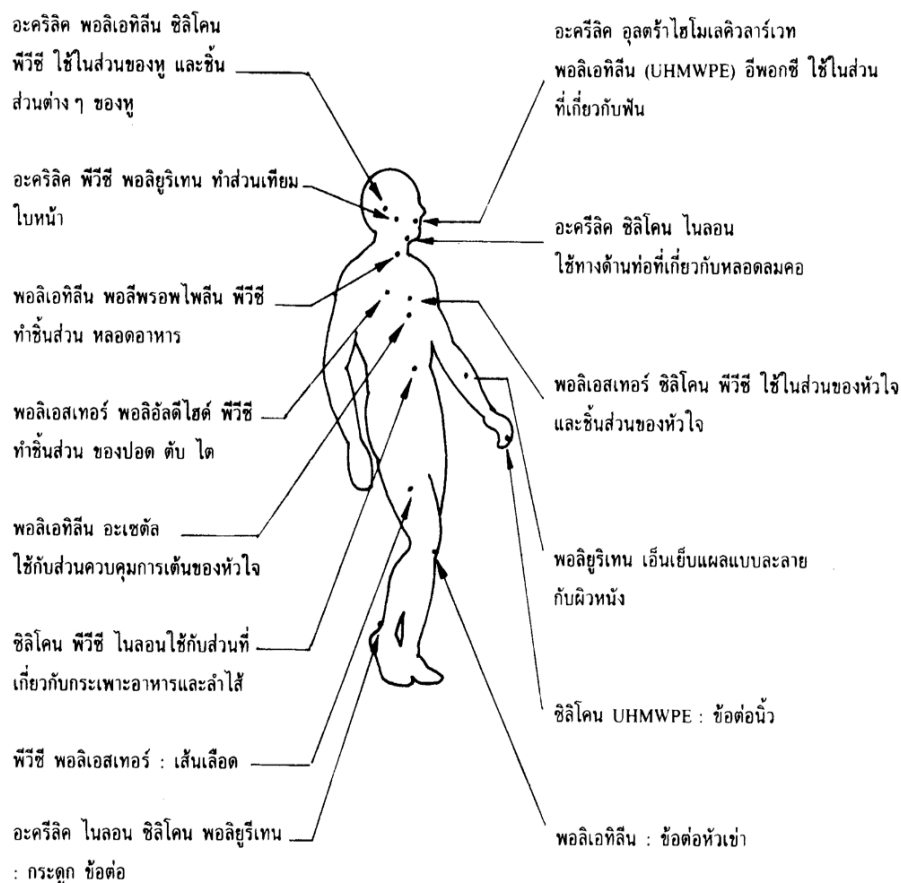
● สมบัติของซิลิโคน

เนื่องจากพอลิเมอร์โดยทั่วไปมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในสายโซ่หลัก ยกเว้นซิลิโคนที่ประกอบด้วยซิลิกอนและออกซิเจน ความแตกต่างของรัศมีอะตอมและอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ของคาร์บอนและซิลิกอนทำให้สมบัติของพอลิเมอร์แตกต่างกันอย่างมากทั้งคาร์บอนและซิลิกอนต่างเป็นธาตุที่อยู่ในหมู่ 4A ในขณะที่ออกซิเจนอยู่ในหมู่ 6A ในตารางธาตุ คาร์บอน ซิลิกอน และออกซิเจนมีรัศมีอะตอมเท่ากับ 0.77 1.17 3.5 Å ตามลำดับ พบว่าคาร์บอนมีขนาดอะตอมที่เล็กกว่าซิลิกอนจึงทำให้มีแรงดึงดูดอิเล็กตรอนที่สูงกว่า สอดคล้องกับอิเล็กโตรเนกาติวิตีของคาร์บอนที่มากกว่าซิลิกอน โดยคาร์บอนและซิลิกอนมีอิเล็กโตรเนกาติวิตีเท่ากับ 2.5 และ 1.7 ตามลำดับ สำหรับออกซิเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงมาก คือ 3.5 จากผลต่างของอิเล็กโตรเนกาติวิตีพบว่าพันธะ Si - O มีผลต่างของอิเล็กโตรเนกาติวิตีมากกว่าของ C - O ดังนั้น พันธะ Si - C และ Si - O ที่พบในซิลิโคน จึงเป็นพันธะที่แข็งแรงและมีความยาวพันธะมากกว่าพันธะ C - C และ C - O ซึ่งเป็นพันธะที่พบในพอลิเมอร์ทั่วไป Si - O มีพลังงานพันธะ 106 kcal/mol และมีความยาวพันธะ

1.83 Å ในขณะที่พลังงานพันธะ C – C 84.9 kcal/mol และมีความยาวพันธะ 1.43 Å จึงทำให้ซิลิโคนต้านทานความร้อนได้สูง [24] สามารถอยู่ได้ช่วงอุณหภูมิที่กว้างตั้งแต่ -55 °C ถึง 300 °C เป็นฉนวนความร้อนที่ดี สายโซ่พอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นสูง เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำ และแรงตึงผิวต่ำมาก (ดูดซับน้ำได้น้อย) ประมาณ 21 – 22 mN/m จึงทำให้น้ำไม่ติดผิวของซิลิโคน มีสมบัติต้านทานการติดไฟ และสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อของร่างกายได้ดี (Biocompatible) ทั้งยังไม่มีพันธะคูในสายโซ่หลักหรือเรียกสภาวะดังกล่าวว่า “สภาวะอิมิตัว” จึงทำให้ซิลิโคนมีความเฉื่อยและไม่ไวต่อปฏิกิริยาเกิดปฏิกิริยา ส่งผลทำให้ทนต่อสภาพอากาศ โอโซน รังสียูวี รังสีแกมมาและสารเคมีต่างๆ [25]

● การประยุกต์ใช้ซิลิโคน

ซิลิโคนเป็นวัสดุที่ใช้ในทางการแพทย์มานานกว่า 60 ปี ค.ศ.1946 Dr.F.Lahey ได้ฝังท่ออย่างซิลิโคนในการผ่าตัดทางเดินน้ำดีให้กับผู้ป่วย และในเวลาต่อมาทำให้ซิลิโคนเป็นที่ยอมรับมากขึ้นในวงการแพทย์ ทั้งนี้ซิลิโคนยังถูกใช้เป็นในอุปกรณ์ทางการแพทย์เพื่อช่วยเหลือชีวิตของผู้ป่วยอีกเป็นจำนวนมาก เช่น อุปกรณ์ไฟฟ้าที่ช่วยให้อัตราการเต้นของหัวใจสม่ำเสมอ อุปกรณ์การตกแต่งโครงสร้างจมูก เท้าเทียม รวมถึงในส่วนต่างๆของร่างกาย [27] ดังรูปที่ 2.20 ซิลิโคนเหลวหรือน้ำมันซิลิโคนถูกใช้เป็นสารหล่อลื่นในตลับลูกปืน ยางซิลิโคนใช้เป็นกาวเพื่อป้องกันการรั่วซึมบริเวณขอบหน้าต่าง ใช้เป็นฉนวนหุ้มสายไฟฟ้า ทั้งยังถูกนำไปใช้ในการผลิตชิ้นส่วนเครื่องบิน รถยนต์ ผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสอาหารและอื่นๆอีกมากมาย แต่อย่างไรก็ตามซิลิโคนมีราคาสูง จึงทำให้การนำไปใช้งานค่อนข้างจำกัด [26]

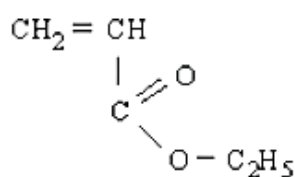


รูปที่ 2.20: การนำพลาสติกและซิลิโคนมาใช้กับมนุษย์ในส่วนต่างๆของร่างกาย

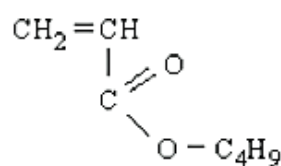
III) ยางอะคริลิก (Acrylic rubber, AR)

ยางอะคริลิก (Acrylate rubber, AR) หรือพอลิอะคริเลต (Polyacrylate) มีชื่อทางเคมี คือ Alkyl acrylate copolymer (ACM) ยางอะคริลิกสังเคราะห์ขึ้นจากทั้งกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerization) หรือแบบแขวนลอยของอะคริลิก-เอสเตอร์ โครงสร้างของยางอะคริลิกประกอบด้วยโคพอลิเมอร์ประกอบด้วยโมโนเมอร์ของเอทิลีน กรดคาร์บอกซิลิกและอะคริเลต [28] ดังแสดงในรูปที่ 2.21 เนื่องจากยางอะคริลิกเป็นสารไม่มีขั้วและสายโซ่หลักเป็นโครงสร้างที่อิมิตัว ดังนั้นจึงทำให้ยางอะคริลิกมีเสถียรภาพสูง ทนต่อโอโซน ทนต่อเกิดออกซิเดชัน มีค่าต้านทานการซึมผ่านไอน้ำสูง แต่ค่าต้านทานซึมผ่านก๊าซออกซิเจนต่ำ มีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี โดยทนต่อการเสีรูปหลังการกดอัดสูงและมีการคลายตัวของความเค้นกตได้ดีต่ำ เมื่อขึ้นทดสอบอยู่ในน้ำมัน มีช่วงอุณหภูมิการใช้งานที่กว้าง คือ ตั้งแต่ -40 ถึง 175 °C และสามารถคงสภาพอยู่ในน้ำมันได้ดี ปัจจุบันยางที่สามารถทนน้ำมันได้ที่อุณหภูมิสูงได้มากที่สุด คือ ยางฟลูออโรคาร์บอน แต่เนื่องจากมีราคาสูงประมาณ 1,800-2,000 บาทต่อกิโลกรัมหรือมากกว่าจึงทำให้ยางอะคริลิกเป็นนิยมนำมาใช้

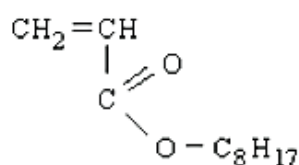
มากกว่าเนื่องสมบัติที่ใกล้เคียงและมีราคาที่ถูกกว่ามากประมาณ 300-350 บาทต่อกิโลกรัม ด้วยสมบัติเด่นหลายประการจึงมีการนำยางอะคริลิกมาใช้งานอย่างแพร่หลายและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทุกปี โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมชิ้นส่วนยานยนต์ เช่น ท่อเทอร์โบ (Turbo charger hose) เปลือกหุ้มท่อน้ำมัน (Fuel hose cover) อุปกรณ์กันรั่ว ในเครื่องยนต์ (Engine seal) ปะเก็นเครื่องยนต์ (Engine gasket) อุปกรณ์กันรั่วในระบบส่งกำลัง (Transmission seal) ปะเก็นระบบส่งกำลัง (Transmission gasket) และยางกันโคลง (Torsional damper) เป็นต้น



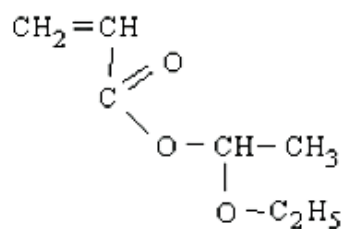
Ethyl acrylate



Butyl acrylate



Octyl acrylate



Ethylethoxy ethyl acrylate

รูปที่ 2.21: ตัวอย่างโมโนเมอร์อะคริลิกที่ใช้ในการสังเคราะห์ยางอะคริลิก (Alkyl acrylate copolymer, ACM)

2.5 กระบวนการขึ้นรูป

การขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ทำได้โดยนำเม็ดพอลิเมอร์ที่ผ่านกระบวนการคอมพาวนด์และผสมแล้วมาขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ด้วยกระบวนการขึ้นรูปต่างๆ เช่น การฉีด (Injection molding) การอัดรีด (Extrusion) การขึ้นรูปด้วยความร้อน (Thermoforming) การอัดขึ้นรูป (Compression molding) และการเป่าฟิล์ม (Blown film) เป็นต้น การขึ้นรูปด้วยวิธีที่แตกต่างกันทำให้รูปร่าง ขนาด คุณภาพ และสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้แตกต่างกัน ดังนั้นจึงควรเลือกกระบวนการขึ้นรูปที่เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

2.5.1 การอัดรีด (Extrusion)

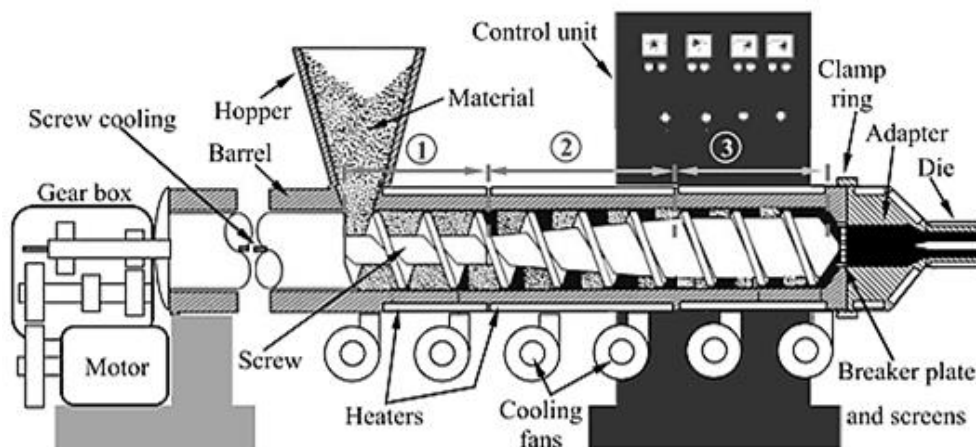
สำหรับเทอร์โมพลาสติกกระบวนการอัดรีดเป็นอีกหนึ่งกระบวนการที่มีความสำคัญต่อการขึ้นรูป ส่วนมากใช้ในการผลิตท่อ แท่ง และแผ่นพลาสติก รวมถึงผลิตเม็ดพลาสติกเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับทำพอลิเมอร์ผสม ส่วนประกอบต่างๆของเครื่องอัดรีดแสดงดังรูปที่ 2.22 ซึ่งประกอบด้วย

กรวยเติม (Hopper) ทำหน้าที่ป้อนเม็ดพลาสติกเข้าสู่ตัวเครื่อง จากนั้นเมื่อเม็ดพลาสติกเริ่มได้รับความร้อนและหลอมเหลวในกระบอกสูบ (Barrel) ซึ่งเป็นบริเวณที่ให้ความร้อนแก่เม็ดพลาสติกและภายในประกอบด้วยสกรู (Screw) ซึ่งทำหน้าที่แตกต่างกันในแต่ละช่วงของการอัดรีด โดยแบ่งออกเป็น 3 ช่วง [8] ดังนี้

1) **ช่วงป้อน (Feed zone)** สกรูในช่วงนี้ทำหน้าที่ในการดึงเม็ดพลาสติกจากกรวยเติม เพื่อลำเลียงต่อไปยังกระบอกสูบ การออกแบบสกรูในส่วนนี้ต้องมีขนาดและความลึกของสกรูคงที่โดยต้องไม่มากเกินไปจนทำให้เกิดสภาวะพลาสติก

2) **ช่วงหลอมอัด (Compression zone)** สกรูทำหน้าที่ในการบดและผสม รวมทั้งไล่อากาศออกจากเนื้อพอลิเมอร์ ในช่วงนี้ความลึกของร่องเกลียวจะค่อยๆ ลดลง เพื่อทำให้เกิดแรงดันของพอลิเมอร์หลอมเหลว ทั้งยังทำให้ความหนาของชั้นพอลิเมอร์ที่ไหลผ่านสกรูลดลง จึงส่งผลทำให้เกิดการส่งผ่านความร้อนจากกระบอกสูบได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งทำให้เกิดความร้อนและแรงเสียดทานสูง หากพอลิเมอร์ที่ใช้มีจุดหลอมเหลวกว้างจะมีช่วงหลอมอัดที่กว้าง

3) **ช่วงส่งออก (Metering zone)** สกรูทำหน้าที่ลำเลียงและส่งพอลิเมอร์หลอมเหลวเข้าสู่หัวตาย (Die) และทำให้เย็นตัวโดยใช้ระบบน้ำหล่อเย็นหรือการเป่าลมในช่วงนี้ขนาดและความลึกของสกรูคงที่แต่ความลึกน้อยกว่าในช่วงป้อน



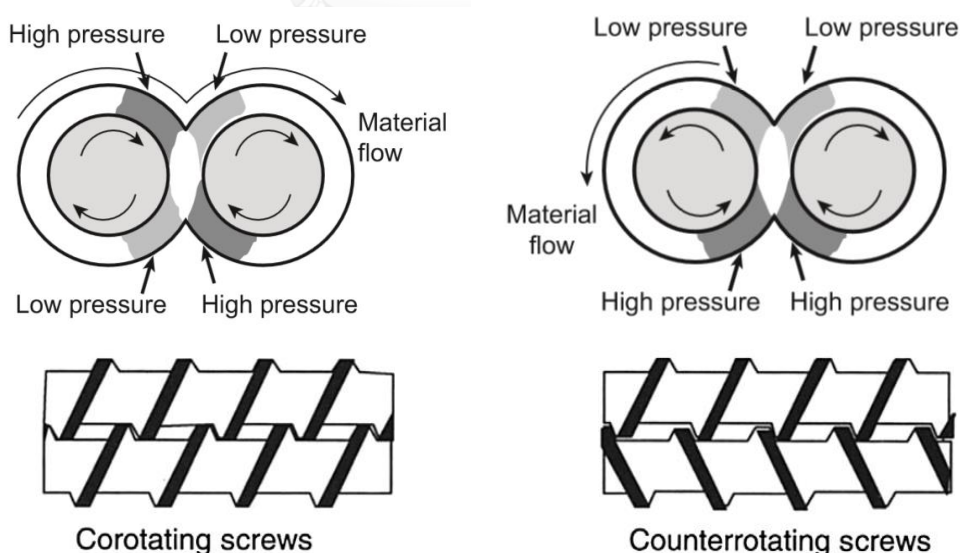
Screw zone: ① Feed zone ② Compression zone ③ Metering zone

รูปที่ 2.22: ส่วนประกอบต่างๆของเครื่องอัดรีด

เครื่องอัดรีดแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ เครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (Single screw extruder) และเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder) โดยความลึกของร่องเกลียวที่แตกต่างกันในแต่ละช่วง ส่งผลให้เกิดการผสมและลำเลียงสารที่แตกต่างกันในแต่ละช่วงการอัดรีด ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น จึงทำให้มีการนำไปประยุกต์ใช้งานที่แตกต่างกัน โดยเครื่องอัดรีดแบบสกรู

เดี่ยวเหมาะสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร เนื่องจากต้องการแรงเฉือนต่ำ สกรูจึงถูกออกแบบเพื่อทำหน้าทีในการนวด บด อัดส่วนผสม เนื่องจากอาหารบางประเภทต้องการแรงเฉือนต่ำ เพื่อป้องกันการเสียดสีที่จะเกิดขึ้นและทำให้เกิดความร้อนส่งผลต่อการทำลายจุลินทรีย์ยับยั้งการทำงานของเอนไซม์และโปรตีนเสียสภาพ เป็นต้น แต่สำหรับในอุตสาหกรรมพลาสติกการหลอมผสมพอลิเมอร์และสารตัวเติมต่างๆต้องการแรงเฉือนสูง จึงนิยมใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากมีแรงเฉือนสูง มีอัตราการถ่ายเทความร้อนที่ดี และสามารถควบคุมการลำเลียงวัตถุดิบไปข้างหน้าหรือย้อนกลับเพื่อควบคุมความดันภายในกระบอกสูบได้ จึงช่วยทำให้ความสามารถในผสมวัตถุดิบมีประสิทธิภาพสูงกว่าการผสมในเครื่องอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว [29]

เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่แบ่งออกเป็น 2 ประเภทตามทิศทางการหมุนของสกรู คือ การหมุนของสกรูแบบทิศทางเดียวกัน (Corotating screw) และหมุนสวนทางกัน (Counterrotating screw) พอลิเมอร์หลอมเหลวที่ไหลผ่านสกรูที่ขบกันสนิท ทำให้เกิดความดันที่แตกต่างกันขึ้นในแต่ละช่วงการหมุน จึงส่งผลให้เกิดแรงเฉือนที่สูงขึ้น พอลิเมอร์หลอมเหลวที่ไหลผ่านสกรูที่หมุนแบบทิศทางเดียวกันมีการไหลจากร่องสกรูหนึ่งไปอีกร่องสกรูหนึ่งตามทิศทางการหมุนเสมอ ส่งผลให้เกิดการลำเลียงและผสมด้วยแรงเฉือนที่สูงไปพร้อมๆกัน จึงนิยมนำใช้ในการคอมพาวนด์ในอุตสาหกรรม ส่วนการผสมผ่านสกรูแบบหมุนสวนทางกัน ไม่มีการไหลจากสกรูหนึ่งไปอีกสกรูหนึ่ง การผสมกันในด้านใดด้านหนึ่งของสกรู [30] ดังแสดงในรูปที่ 2.23



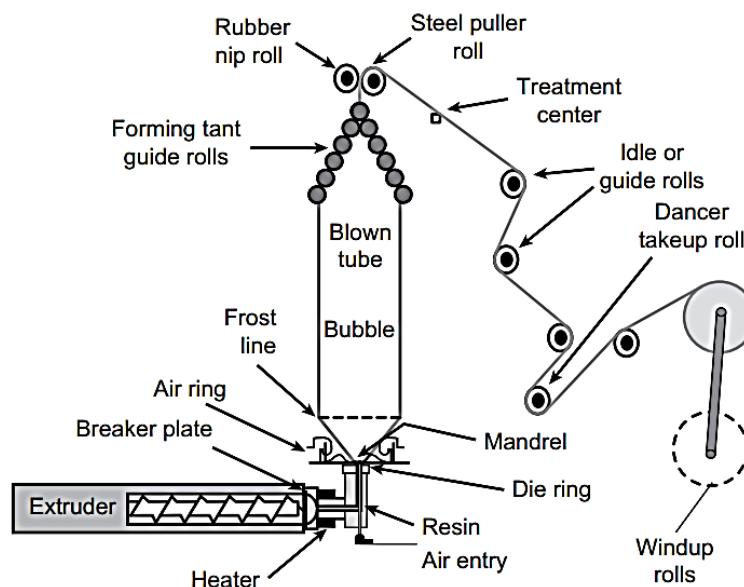
รูปที่ 2.23: การหมุนของสกรูแบบทิศทางเดียวกัน (Corotating screw) และหมุนสวนทางกัน (Counterrotating screw)

2.5.2 การเป่าฟิล์ม (Blown film)

การเป่าฟิล์มเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการผลิตฟิล์มพลาสติกทั่วไป โดยเฉพาะการผลิตฟิล์ม เพื่อใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ กระบวนการเป่าฟิล์มประกอบด้วย 5 ส่วนหลัก ดังนี้

- 1) เครื่องอัดรีด (Extruder)
- 2) หัวดาย (Die)
- 3) หน่วยหล่อเย็นและปรับขนาด
- 4) หน่วยดึงขึ้นงาน (Haul-off unit)
- 5) หน่วยม้วนเก็บ (Wind-up)

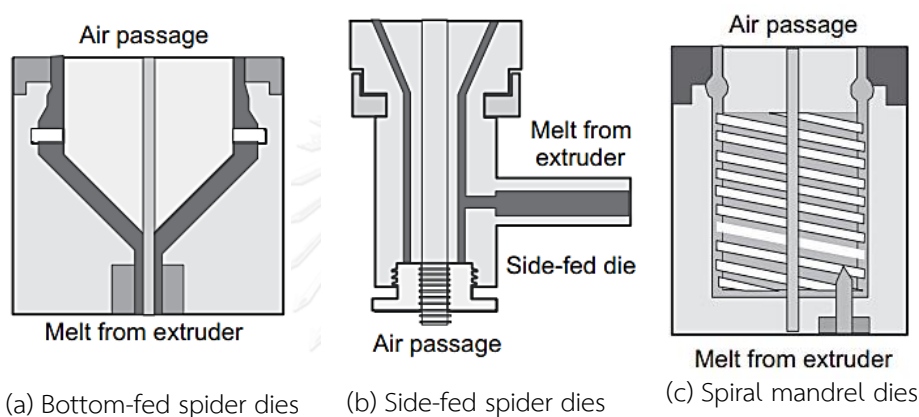
ส่วนประกอบต่างๆของเครื่องเป่าฟิล์มแสดงดังรูปที่ 2.24 เริ่มจากการป้อนเม็ดพลาสติกผ่านกรวยเติม (Hopper) เพื่อเข้าสู่การหลอมเหลวเม็ดพลาสติกด้วยเครื่องอัดรีด (Extruder) ที่ใช้ในการเป่าฟิล์ม ส่วนใหญ่เป็นแบบสกรูเดี่ยว (Single screw) ทำหน้าที่ใช้การส่งถ่ายพลาสติกหลอมเหลวไปยังบริเวณหัวดาย ช่วงการอัดรีดเป็นบริเวณพอลิเมอร์ได้รับแรงเฉือนสูง จึงจำเป็นต้องมีการหล่อเย็นและฉนวนกันความร้อนเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการอ่อนตัวก่อนการเข้าสู่ช่วงถัดไป



รูปที่ 2.24: กระบวนการเป่าฟิล์ม (Blown film process)

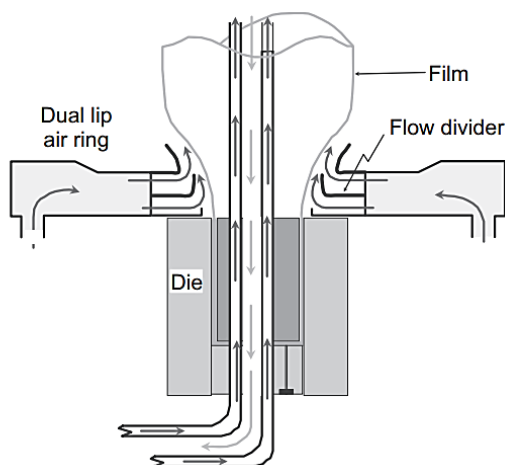
หัวดายวงแหวนสำหรับเป่าฟิล์มทำหน้าที่ในการปรับรูปร่างของพอลิเมอร์ หลอมเหลวให้เป็นไปตามที่ต้องการ หัวดายที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมมี 3 ชนิด ได้แก่ ดายแมงมุมที่ป้อนสารเข้าด้านล่าง (Bottom-fed spider dies) ดายแมงมุมที่ป้อนสารเข้าด้านข้าง (Side-fed spider dies)

และตายแบบเกลียวไหลเวียน (Spiral mandrel dies) โดยตายแมงมุมทั้งสองแบบเป็นหัวตายแบบวงแหวนที่ยึดกับท่อแกน (Mandrel) ในแนวรัศมี ซึ่งทำให้มีลักษณะคล้ายขาแมงมุมดังแสดงในรูปที่ 2.25 ช่วยทำให้พอลิเมอร์ไหลเป็นเนื้อเดียวกันบริเวณรอบท่อแกน แต่บริเวณข้อต่อระหว่างแขนแมงมุมและท่อแกน ทำให้พอลิเมอร์หลอมเหลวไหลได้ไม่ต่อเนื่อง ซึ่งเป็นสาเหตุให้ฟิล์มเป็นรอย จึงออกแบบให้มีอุปกรณ์สำหรับเกลี่ยผิวฟิล์ม (Smearing device) ให้เรียบสม่ำเสมอเพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว ตายแบบเกลียวไหลเวียนเป็นหัวตายที่มีลักษณะเป็นเกลียว นิยมใช้อย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากช่วยให้พอลิเมอร์หลอมเป็นเนื้อเดียวกันได้และลดปัญหาฟิล์มเป็นรอยเพราะไม่มีรอยต่อระหว่างท่อแกนและหัวตาย [31]



รูปที่ 2.25: หัวตายวงแหวนสำหรับเป่าฟิล์ม (a) ตายแมงมุมที่ป้อนสารเข้าด้านล่าง (Bottom-fed spider dies) (b) ตายแมงมุมที่ป้อนสารเข้าด้านข้าง (Side-fed spider dies) และ (c) ตายแบบเกลียวไหลเวียน (Spiral mandrel dies)

เมื่อพอลิเมอร์หลอมเหลวไหลผ่านหัวตายวงแหวนที่มีลมอยู่ภายในดังรูปที่ 2.26 ทำให้เกิดแรงดันขึ้น ส่งผลให้พลาสติกพองตัวออกเป็นลูกโป่งฟิล์ม จากนั้นลูกโป่งฟิล์มถูกทำให้เย็นตัวลงจนเส้นแข็งตัว (Freeze line หรือ Frost line) ด้วยระบบหล่อเย็นจากหน่วยหล่อเย็นภายนอก และภายใน การหล่อเย็นลูกโป่งจากภายนอก (External bubble cooling) ทำได้โดยการเป่าลมจากวงแหวนลม (Air ring) บริเวณปากตาย ซึ่งอัตราการเย็นตัวของลูกโป่งขึ้นอยู่กับหลากหลายปัจจัย เช่น ปริมาตรของลม อัตราเร็วในการดึงฟิล์มและอุณหภูมิในการขึ้นรูป เป็นต้น การหล่อเย็นลูกโป่งจากภายใน (Internal bubble cooling) ช่วยเพิ่มพื้นที่ในการหล่อเย็นและเพิ่มความดันภายในลูกโป่งให้สูงขึ้น ทำให้สามารถควบคุมความหนาและขนาดของลูกโป่งฟิล์มได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น



รูปที่ 2.26: หัวดายวงแหวนที่มีลมอยู่ภายในเพื่อช่วยในการหล่อเย็นลูกโป่งฟิล์ม
(Internal bubble cooling)

ลูกโป่งฟิล์มที่เย็นตัวแล้วจะถูกดึงด้วยหน่วยดึงขึ้นงาน (Haul-off unit) ซึ่งประกอบด้วยกรอบบีบลูกโป่ง (Collapsing frame) ที่มีทำจากลูกกลิ้งไม้และลูกกลิ้งรวบฟิล์ม (Nip rollers) ซึ่งเป็นลูกกลิ้งเหล็กหรือเหล็กที่หุ้มด้วยยาง ทั้งยังมีตะแกรงเหล็กหรือลูกกลิ้งหล่อเย็น เพื่อใช้ในการควบคุมอุณหภูมิของฟิล์ม เพราะหากฟิล์มมีอุณหภูมิสูงเกินไปจะทำให้ฟิล์มทั้งสองด้านติดกัน และสุดท้ายทำการม้วนเก็บฟิล์มด้วยเครื่องม้วนฟิล์ม โดยสามารถติดตั้งอุปกรณ์เสริมต่างๆ เช่น เครื่องระเบิดผิวฟิล์ม เครื่องตัดประจุไฟฟ้าหรือเครื่องตัดฟิล์มเพื่อแยกเป็นแผ่น เป็นต้น การขึ้นรูปด้วยสถานะที่ไม่เหมาะสมทำให้ฟิล์มที่ได้ไม่มีคุณภาพ และเกิดปัญหาต่างๆระหว่างการขึ้นรูป เช่น ลูกโป่งสาย เนื้อพลาสติกกลาย และฟิล์มไม่ใส เป็นต้น ซึ่งเกิดจากสาเหตุที่แตกต่างกันและสามารถแก้ไขได้ [8] ดังตารางที่ 2-2 [8],[9]

ตารางที่ 2-2: ปัญหา สาเหตุ และการแก้ไขในกระบวนการเป่าฟิล์ม

ปัญหา	สาเหตุ	การแก้ไข
ลูกโป่งสาย	<ul style="list-style-type: none"> - อัตราลมเป่าจากงานลมสูงเกินไป - อุณหภูมิของพอลิเมอร์หลอมเหลวสูงเกินไป - ช่องระหว่างดาย (Die gap) กว้างไป 	<ul style="list-style-type: none"> - ปรับลดอัตราลมและทิศทางลมเป่า - ลดอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมเหลว - ลดความกว้างของช่องระหว่างดาย
ลูกโป่งแตก มีรูรั่ว พองอากาศ	<ul style="list-style-type: none"> - เม็ดพลาสติกเปียกชื้น - เกิดการเสื่อมสภาพของเม็ดพลาสติกในเครื่องอัดรีด 	<ul style="list-style-type: none"> - อบแห้งเม็ดพลาสติก - หากพบพอลิเมอร์หลอมเหลวตกค้าง อยู่ให้ทำความสะอาดเครื่องอัดรีด และหัวดาย

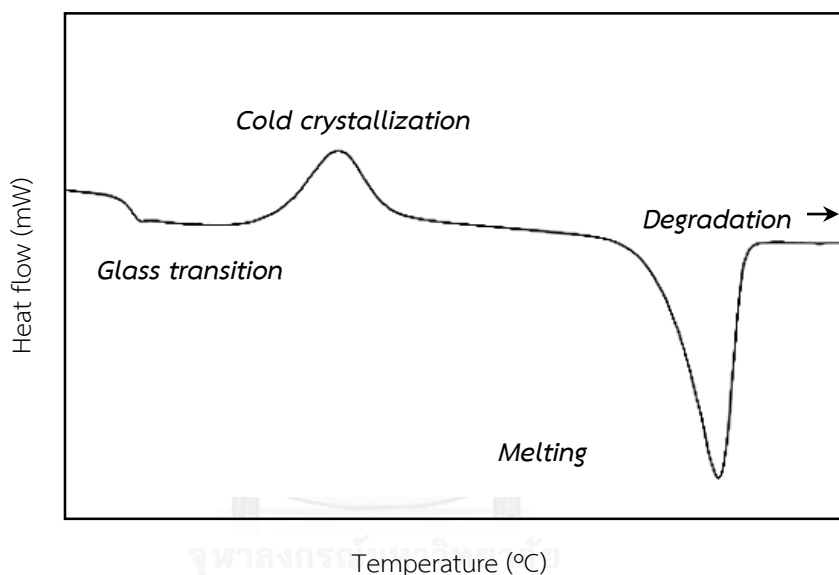
เนื้อฟิล์ม ลาย	<ul style="list-style-type: none"> - พอลิเมอร์หลอมเหลวมีความหนืดสูง 	<ul style="list-style-type: none"> - เพิ่มอุณหภูมิการหลอมเหลว
ความหนา ฟิล์ม ไม่เท่ากัน	<ul style="list-style-type: none"> - ปากคายกว้างไม่เท่ากัน - อุณหภูมิในการหลอมเหลวไม่เหมาะสม ทำให้พอลิเมอร์หลอมเหลวไหลออกมาไม่สม่ำเสมอ - อัตราการป้อนลมจากวงแหวนลมไม่ 	<ul style="list-style-type: none"> - ปรับความกว้างของหัวคาย - ปรับอุณหภูมิหลอมเหลวให้เหมาะสม - ปรับอัตราการป้อนให้
ผิวฟิล์ม หยาบ และขรุขระ	<ul style="list-style-type: none"> - อุณหภูมิหัวคายต่ำเกินไป - วัสดุดิบที่ใช้มีอัตราการไหลแตกต่างกันมาก - อุณหภูมิในการหลอมเหลวต่ำเกินไป - เนื้อพลาสติกมากเกินไป 	<ul style="list-style-type: none"> - เพิ่มอุณหภูมิหัวคาย - เพิ่มอุณหภูมิในช่วงการผสม - เพิ่มอุณหภูมิการขึ้นรูป - ลดรอบสกรู เพื่อลดเนื้อพลาสติก
ฟิล์มเกิด รอย ยับย่น	<ul style="list-style-type: none"> - ลูกโป่งไม่เป็นเนื้อเดียวกัน - ลูกกลิ้งรวบฟิล์มอยู่ในระดับที่ไม่เหมาะสม - มีสิ่งสกปรกติดบนลูกกลิ้ง - อัตราการดึงม้วนฟิล์มไม่เหมาะสม - เกิดการอัดรีดเป็นช่วงๆไม่ต่อเนื่อง 	<ul style="list-style-type: none"> - ปรับอุณหภูมิหัวคายให้เท่ากับอุณหภูมิหลอมเหลว - ปรับให้อยู่ในระดับที่เหมาะสม - ทำความสะอาดลูกกลิ้ง - ปรับระบบม้วนฟิล์ม - ปรับวงแหวนลมเพื่อเพิ่มหรือลดความแรงลม - ตรวจสอบระบบการป้อนเม็ดพลาสติก
การอัดรีดไม่ ต่อเนื่อง	<ul style="list-style-type: none"> - อุณหภูมิบริเวณช่วงป้อน (Feed zone) สูงเกินไป ทำให้เม็ดพลาสติกไหลไม่ต่อเนื่อง - อุณหภูมิกระบอกสูบไม่เหมาะสม - ปริมาณเม็ดพลาสติกในช่วงป้อนไม่เพียงพอ 	<ul style="list-style-type: none"> - ลดอุณหภูมิบริเวณช่วงป้อน - ตรวจสอบระบบควบคุมอุณหภูมิ - ตรวจสอบระบบป้อนเม็ดพลาสติก

2.6 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน (Thermal properties)

2.6.1 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC)

การทดสอบเชิงความร้อนสามารถหาได้จากดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ ซึ่งวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตัวอย่างโดยเทียบกับตัวอย่างอ้างอิง เมื่อเพิ่มหรือลด

อุณหภูมิให้กับสารตัวอย่างและวัดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่าง ซึ่งพลังงานที่วัดได้เป็นได้ทั้งแบบดูดพลังงาน (Endothermic process) และแบบคายพลังงาน (Exothermic process) โดยสามารถหาอุณหภูมิแปรสภาพแก้ว (T_g) อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) และอุณหภูมิก่อผลึก (T_c) และระดับความเป็นผลึกจากเทอร์โมแกรมดังรูปที่ 2.27 เครื่องทดสอบ DSC ประกอบด้วยภาตบรรจุสารตัวอย่าง (Sample pan) และภาตอ้างอิง (Reference pan) ภาตทั้งสองได้รับความร้อนด้วยอัตราที่คงที่ หลังการให้ความร้อนอุณหภูมิของภาตทั้งสองเพิ่มขึ้นด้วยอัตราที่ต่างกัน เนื่องจากสารตัวอย่างที่อยู่ภายในภาตบรรจุสารตัวอย่างทำให้ต้องใช้ปริมาณความร้อนมากกว่าภาตอ้างอิงเพื่อให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิกว่า ดังนั้นจึงสามารถวัดความแตกต่างของปริมาณความร้อนของภาตทั้งสองได้ [27]



รูปที่ 2.27: เทอร์โมแกรมจากการทดสอบ DSC [32]

2.6.2 การวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อน (Thermomechanical analysis, TMA)

การวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อนเป็นการวัดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือการเสียรูป (Deformation) ของชิ้นงาน เมื่อได้รับความร้อนและแรงกระทำภายใต้บรรยากาศที่กำหนดอาจเกิดการขยายตัวหรือการหดตัว โดยเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ เวลา และความถี่ เครื่องทดสอบการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อน (Thermomechanical analyser, TMA) ประกอบด้วยระบบให้ความร้อนและหัววัดทดสอบ (Probe) เมื่อชิ้นงานได้รับความร้อนจะตอบสนองโดยการขยายตัวหรือหดตัว สามารถวัดการเปลี่ยนแปลงความยาวเมื่อเทียบกับตำแหน่งเริ่มต้น อัตราการเปลี่ยนแปลงความยาวต่ออุณหภูมิเพื่อหาสัมประสิทธิ์การขยายตัว (Coefficient of thermal expansion, CTE) หาอุณหภูมิ

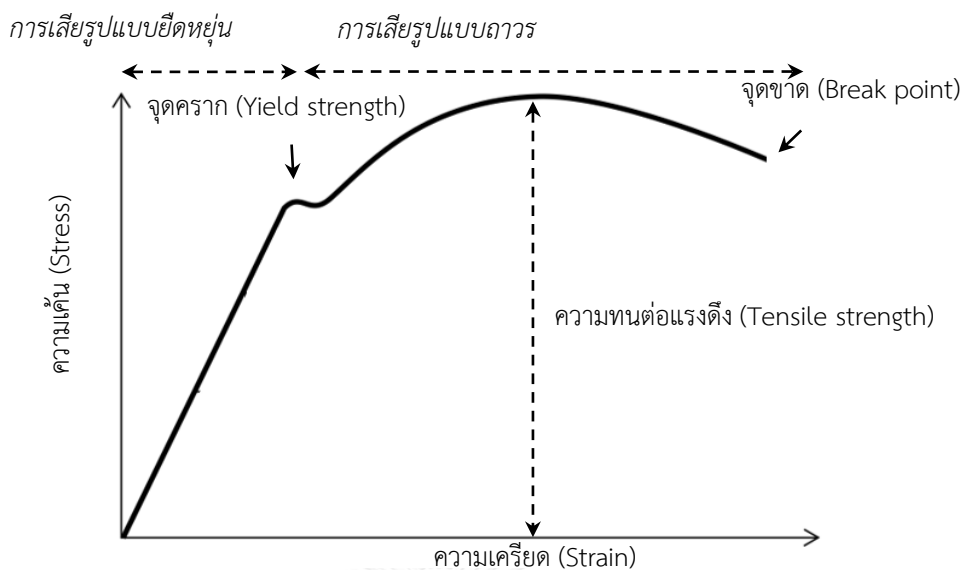
อ่อนตัว (Softening temperature) ของฟิล์มจากเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) ความเครียดจากการขยายตัวหรือหดตัว โดยวัดจากขดลวด (Force coil) ซึ่งอยู่ในหัวทดสอบ

2.7 สมบัติเชิงกล (Mechanical Properties)

การใช้งานพอลิเมอร์จำเป็นต้องคำนึงถึงสมบัติเชิงกล ซึ่งแสดงพฤติกรรมและการเสียรูปของพอลิเมอร์เมื่อมีแรงภายนอกมากระทำ สำหรับฟิล์มสามารถทดสอบจากการทดสอบแรงดึง (Tensile test) การทดสอบแรงกระแทก (Impact test) และการทดสอบแรงฉีก (Tear test) ตามรายละเอียดของชิ้นงานและสถานะการทดสอบตามมาตรฐานสากล เช่น องค์การมาตรฐานสากล (International standards organization : ISO) มาตรฐานการทดสอบวัสดุของประเทศสหรัฐอเมริกา (American standard testing material: ASTM) เป็นต้น [19]

2.7.1 สมบัติภายใต้แรงดึง (Tensile Properties)

สมบัติภายใต้แรงดึงแสดงถึงความสามารถในการทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ โดยศึกษาพฤติกรรมของความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) ที่ตอบสนองต่อแรงที่กระทำจากภายนอก โดยการดึงยืดชิ้นงานอย่างช้าๆ และบันทึกผลของความเค้นและความเครียดที่เกิดขึ้น กราฟที่ได้จากการทดสอบสมบัติภายใต้แรงดึง [28] มีลักษณะดังรูปที่ 2.28 การดึงยืดทำให้พอลิเมอร์เกิดการเสียรูป โดยแบ่งเป็น 2 ช่วงหลักๆ คือ การเสียรูปแบบยืดหยุ่น (Elastic deformation) และการเสียรูปแบบถาวร (Plastic deformation) ในช่วงการเสียรูปแบบยืดหยุ่นโมเลกุลของพอลิเมอร์มีการเคลื่อนไหวแต่ยังคงสามารถกลับสู่ในตำแหน่งเดิม จึงทำให้พอลิเมอร์สามารถคืนรูปได้หลังจากหยุดให้แรง แต่เมื่อออกแรงกระทำต่อไปจนถึงจุดคราก (Yield point) แรงดึงสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลทำให้เริ่มเกิดการเปลี่ยนรูปร่างถาวรโดยไม่มีแตกหักและเข้าสู่ช่วงการเสียรูปแบบถาวรจนกระทั่งถึงจุดขาด (Break point) ซึ่งเกิดการแตกหักและขาดออกจากกัน [33]



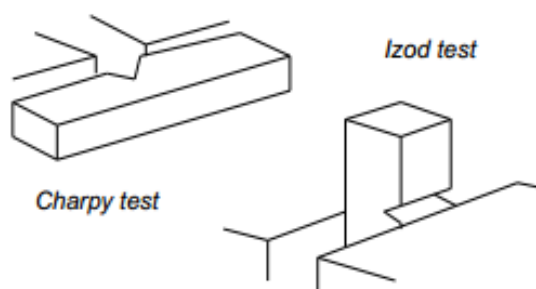
รูปที่ 2.28: กราฟที่ได้จากการทดสอบสมบัติภายใต้แรงดึง

2.7.2 สมบัติภายใต้แรงกระแทก (Impact Properties)

การทดสอบสมบัติภายใต้แรงกระแทกหรือแรงภายนอกที่กระทำในระยะเวลาสั้นๆเกี่ยวข้องกับ ความเหนียว (Toughness) ซึ่งหมายถึงความสามารถในการดูดกลืนพลังงานและการเสียรูปถาวร ก่อนการแตกหัก สามารถหาได้จากพื้นที่ใต้กราฟระหว่างความเค้นและความเครียด เมื่อพอลิเมอร์ สามารถดูดซับพลังงานได้มากแสดงว่ามีความเหนียวมาก แต่เมื่ออุณหภูมิลดลงทำให้ความสามารถในการดูดซับพลังงานลดลงพอลิเมอร์มีความเปราะมากขึ้น สมบัติภายใต้แรงกระแทกมีความสำคัญอย่างมากในการนำพอลิเมอร์ไปใช้งาน เนื่องจากในบริเวณที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ส่งผลต่อความสามารถในการทนต่อแรงกระแทกที่แตกต่างกัน [19] การทดสอบสมบัติภายใต้แรงกระแทกสามารถทำได้หลายวิธี โดยวิธีที่ได้รับความนิยมใช้ในการทดสอบอย่างแพร่หลายมี 2 รูปแบบ ได้แก่ Pendulum impact test และ Falling-weight impact test

Pendulum impact test เป็นการทดสอบการกระแทกจากการปล่อยลูกตุ้มให้ตกกระทบชิ้นงานเพียงครั้งเดียวภายใต้สภาวะควบคุม ซึ่งมีรูปแบบที่นิยมใช้ทดสอบชิ้นงานหนา ได้แก่ Izod impact test และ Charpy impact test ซึ่งต้องบากชิ้นงานให้เป็นรูปตัววีและจับยึดด้านปลายของชิ้นงานไว้ วิธี Izod วางชิ้นงานในแนวตั้ง ส่วนวิธี Charpy วางชิ้นงานในแนวนอน [34] ดังรูปที่ 2.29 สำหรับ Falling-weight impact test หรือ Drop impact test เป็นการทิ้งก้อนน้ำหนักลงบนชิ้นงาน มีข้อดี คือ สามารถวัดการเกิดความเค้นที่เกิดการกระแทกได้ในหลายทิศทาง จึงทำให้สามารถวัดความเหนียวโดยรวมได้ ในการทดสอบพลาสติกฟิล์มที่มีความหนาอยู่ในช่วง 0.25 – 0.37 มิลลิเมตร

สามารถใช้มาตรฐาน ASTM D3420 เป็นการทดสอบโดยชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบสามารถเป็นได้ทั้งวงกลมและสี่เหลี่ยมจัตุรัส ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นวงกลมต้องมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 100 มิลลิเมตร ส่วนชิ้นงานที่เป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสต้องมีความยาวด้านละ 100 มิลลิเมตร หรือให้มีขนาดใหญ่กว่าตัวจับ (Clamp) และต้องใช้ชิ้นงาน ในการทดสอบอย่างน้อย 5 ชิ้น



รูปที่ 2.29: รูปแบบการวางชิ้นงาน สำหรับการทดสอบแรงกระแทก Izod และ Charpy

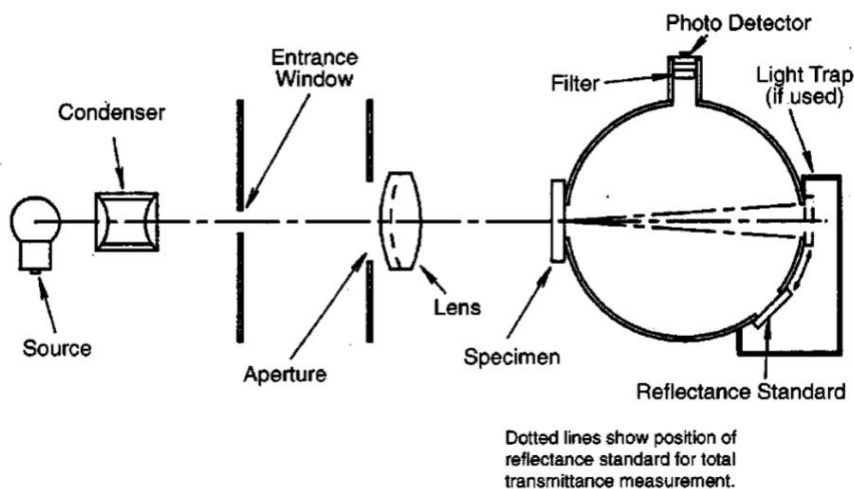
2.7.3 สมบัติภายใต้แรงฉีก (Tear properties)

สมบัติภายใต้แรงฉีกเป็นอีกหนึ่งสมบัติเชิงกลพื้นฐานที่สำคัญต่อการศึกษาพลาสติกฟิล์มจากมาตรฐาน ASTM D1922 เป็นการทดสอบความสามารถในการต้านทานแรงการฉีกขาดของพลาสติกฟิล์มหรือฟิล์มบางด้วย Pendulum method โดยตัดชิ้นงานให้เป็นสี่เหลี่ยมด้านขนานมีความกว้าง 76 มิลลิเมตร ยาว 63 มิลลิเมตร

2.8 สมบัติเชิงกายภาพ (Physical properties)

2.8.1 ความเป็นฝ้าหมอก (Haze)

ความเป็นฝ้าหมอกเป็นสมบัติที่สามารถใช้ในการควบคุมคุณภาพและตรวจสอบความผิดปกติของฟิล์มได้ ทดสอบได้ตามมาตรฐาน ASTM D1003 ในการทดสอบต้องตัดชิ้นงานให้ขนาดใหญ่พอที่บังทางเข้าของทรงกลม ดังแสดงในรูปที่ 30 ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบสามารถเป็นได้ทั้งรูปสี่เหลี่ยมและวงกลมต้องมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 50 มิลลิเมตร [35]



รูปที่ 2.30: แสดงเครื่องมือที่ใช้การวัดความเป็นฝ้าหมอก

2.8.2 การต้านทานการซึมผ่านของก๊าซ (Gas transmission)

2.8.2.1 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

พอลิเมอร์แต่ละชนิดมีอัตราการแพร่ผ่านของก๊าซออกซิเจนที่แตกต่างกัน การทดสอบการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนผ่านฟิล์มทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D1434 ใช้อัตราการแพร่ผ่านของก๊าซออกซิเจนคงที่ ทดสอบโดยนำชิ้นงานไปวางไว้ระหว่างเซลล์ 2 เซลล์ ซึ่งแต่ละข้างมีความดันก๊าซที่แตกต่างกัน ทำให้โมเลกุลของก๊าซเกิดการแพร่ผ่านจากบริเวณที่มีความดันสูงไปยังบริเวณที่มีความดันต่ำและบันทึกปริมาตรของก๊าซออกซิเจนที่ซึมผ่านฟิล์ม [36]

2.8.2.2 การซึมผ่านของไอน้ำ

การทดสอบการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor transmission, WVT) เป็นการทดสอบที่จำเป็นต่อวัสดุบางชนิด เช่น กระดาษ ฟิล์มพลาสติก แผ่นไม้ และผลิตภัณฑ์พลาสติกต่างๆ เป็นต้น มาตรฐาน ASTM F1249 เป็นการทดสอบการซึมผ่านของไอน้ำผ่านวัสดุต่างๆ โดยมีข้อจำกัด คือ วัสดุที่ใช้ในการทดสอบต้องมีความหนาไม่เกิน 32 มิลลิเมตร การทดสอบอาศัยหลักการคล้ายคลึงกับการซึมผ่านของก๊าซ แต่เป็นการวัดปริมาณน้ำหนักของไอน้ำที่ผ่านวัสดุแทน [36]

2.9 สัณฐานวิทยา (Morphology)

การศึกษาสัณฐานวิทยาสามารถศึกษาได้จากการใช้กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized Optical Microscope, POM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

2.9.1 กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized Optical Microscope, POM)

POM เป็นกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง มีความไวสูง ใช้สำหรับตัวอย่างที่มีการหักเหของแสงได้มากกว่า 2 ทิศทางขึ้นไป มีหลักการทำงาน คือ โพลาไรเซอร์ (Polarizer) ทำหน้าที่บังคับให้แสงจากแหล่งกำเนิดเคลื่อนที่ในระนาบเดียวและเคลื่อนที่ผ่านไปยังตัวอย่าง ทำให้เกิดคลื่นแสงมากกว่า 1 คลื่น โดยมีความเร็วคลื่นแสงที่แตกต่างกันและระนาบการสั่นที่ตั้งฉากกัน เมื่อเคลื่อนที่ผ่านไปยังเลนส์วิเคราะห์ (Analyzer) ทำให้เกิดการรวมกันของคลื่นแสง เมื่อหมุนตัวอย่างทำให้เห็นภาพที่มีแสงหรือสีที่แตกต่างกัน ตัวอย่างที่นำมาใช้ในการศึกษา เช่น ผลึกต่างๆ หิน แร่ ฟัน เนื้อเยื่อ และเซรามิก เป็นต้น

2.9.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่นิยมในการใช้ในการศึกษาลักษณะพื้นผิวของวัสดุ ขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์ในระดับจุลภาค มีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่า ถึง 100,000 เท่า โดยหลักการทำงาน คือ แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจ่ายกระแสไฟฟ้าพลังงานสูงให้แก่ขดลวด ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากขดลวดและถูกควบคุมทิศทางโดยสนามแม่เหล็ก ทำให้เกิดลำอิเล็กตรอนส่องกราดไปยังชิ้นงาน จากนั้นอิเล็กตรอนเหล่านี้ถูกส่งกลับมาและนำไปแปลงเป็นสัญญาณภาพ โดยภาพที่ได้มีลักษณะเป็น 3 มิติ [37]

บทที่ 3

วารสารปริทัศน์

PLA เป็นพลาสติกชีวภาพที่สามารถย่อยสลายได้ (Biodegradable plastic) และได้รับความนิยมอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน อย่างไรก็ตาม PLA ยังมีข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน กล่าวคือ PLA มีเสถียรภาพทางความร้อนและระดับความเป็นผลึกต่ำ นอกจากนี้ PLA ยังมีปัญหาด้านความเปราะ จึงทำให้มีงานวิจัยต่างๆ มุ่งปรับปรุงปัญหาต่างๆ ดังกล่าวด้วยแนวทางที่หลากหลาย การศึกษาค้นคว้างานวิจัยต่างๆที่เกี่ยวข้อง จึงได้รวบรวมและแบ่งงานวิจัยเหล่านี้เป็น 3 ส่วน ส่วนแรกเป็นการปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนและระดับความเป็นผลึกของ PLA ด้วยสารก่อผลึก ส่วนที่สองเป็นการเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ด้วยสารเพิ่มความยืดหยุ่น และส่วนสุดท้ายเป็นการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกและลดความเปราะของ PLA ด้วยการใช้สารก่อผลึกร่วมกับสารเพิ่มความยืดหยุ่น

3.1 การปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนและระดับความเป็นผลึก

3.1.1 การปรับปรุงด้วยการใช้สารก่อผลึก

S. Jain และคณะ (2012) [38] ศึกษาอิทธิพลของทัลก์ ซึ่งเป็นเป็นสารก่อผลึกที่มีประสิทธิภาพสูงต่อสมบัติเชิงความร้อน สมบัติเชิงกล และพฤติกรรมการไหลของ PLA ที่ขึ้นรูปด้วยการเป่าฟิล์มทัลก์ ส่งผลให้ T_g สูงขึ้น เนื่องจากทัลก์เข้าไปขัดขวางการเคลื่อนตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ ดังนั้นสายโซ่เคลื่อนตัวได้ยากขึ้น ทัลก์ยังทำให้ T_c สูงขึ้นเมื่อปริมาณของทัลก์มากขึ้น การเติมทัลก์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก สามารถเพิ่มระดับความเป็นผลึกจากร้อยละ 4.3 เป็น 35.3 เมื่อศึกษาการสลายตัวเชิงความร้อน (Thermal degradation) ด้วยเทคนิค TGA พบว่าการเติมทัลก์ทำให้ PLA ทนความร้อน เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ผลการทดสอบเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analysis, DMA) พบว่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus) ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนตัวได้มากขึ้น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และที่อุณหภูมิ 30 °C มอดูลัสสะสมของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 3.0 เป็น 4.1 GPa เนื่องจากโครงสร้างทัลก์มีลักษณะเป็นชั้นๆ ยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นแรงอ่อนๆ จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา พบว่าทัลก์มีกระจายตัวที่ดี ไม่รวมตัวกันและฝังตัวใน PLA โดยปราศจากการเกิดรูหรือช่องว่าง จึงช่วยลดบริเวณในการความเค้นใน PLA และทำให้ความแข็งแรงของ PLA เพิ่มขึ้น ทั้งยังพบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของทัลก์ลดลงจาก 8±2 เป็น 5±2 ไมโครเมตร เนื่องจากแรงเฉือนในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป จึงทำให้เกิดการแตกหักของอนุภาค จากการศึกษาลักษณะสเฟอโรไลต์ของ PLA พบว่ามีขนาดเล็กลงเมื่อเติมทัลก์ โดยลดลงจาก 58±4 เป็น 29±3 ไมโครเมตร ซึ่งส่งผลให้

ความหนาแน่นในการเกิดผลึกเพิ่มสูงขึ้น และเมื่อปริมาณของทล็กเพิ่มขึ้น ทำให้ความสามารถในการทนต่อแรงดึงของ PLA เพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 85 เมื่อเติมทล็กร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

H. Li และคณะ (2007) [39] ศึกษากระบวนการเกิดผลึกของ PLA โดยใช้สารก่อผลึก ทล็กโซเดียมสเตียเรท (Sodium stearate, Na-St) และแคลเซียมแลคเตท (Calcium lactate) ปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทั้งยังศึกษาอุณหภูมิของแม่พิมพ์ที่ส่งผลต่อความสามารถในการก่อผลึกที่อุณหภูมิ 30 °C และ 80 °C ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูป (Injection molding process) ผลการทดสอบพฤติกรรมการตกผลึกด้วยเทคนิค DSC ภายใต้อุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal crystallization) พบการเติมสารก่อผลึกทำให้อุณหภูมิการก่อผลึก PLA ลดลง ซึ่งแสดงความสามารถในการเกิดผลึกได้อุณหภูมิต่ำ การเติมโซเดียมสเตียเรท แคลเซียมแลคเตท และทล็กทำให้อุณหภูมิการก่อผลึกของ PLA ลดเป็น 130 95 และ 90 °C ตามลำดับ สำหรับการศึกษาดังกล่าวใช้เทคนิค DSC ภายใต้อุณหภูมิคงที่ (Isothermal crystallization) เพื่อหาครึ่งเวลาในการเกิดผลึก (Crystallization half time, $t_{1/2}$) พบว่า PLA เกิดผลึกได้ช้ามาก โดยมี $t_{1/2}$ ประมาณ 40 นาทีที่อุณหภูมิ 100 °C การเติมทล็กร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก สามารถลด $t_{1/2}$ ของ PLA เหลือเพียง 90 วินาที จากการใช้อุณหภูมิแม่พิมพ์ที่แตกต่างกัน พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิแม่พิมพ์เป็น 80 °C ทำให้ระดับความเป็นผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 14 เป็น 30 รวมทั้งการใช้อุณหภูมิแม่พิมพ์ที่ 80 °C ทำให้ระดับความเป็นผลึกสูงกว่าที่อุณหภูมิ 30 °C

A. Buzarovska และคณะ (2011) [40] ศึกษาอิทธิพลของไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) ซึ่งเป็นอนุภาคระดับนาโนเมตรต่อสมบัติเชิงความร้อนและพฤติกรรมเกิดผลึกของ PLA ขึ้นรูปด้วยการหล่อขึ้นรูปด้วยตัวทำละลาย (Solvent casting) โดยละลาย PLA ในคลอโรฟอร์ม (Chloroform) ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร จากนั้นจึงเติม TiO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 21 นาโนเมตรเป็นปริมาณร้อยละ 0.5 1 2 5 และ 10 โดยน้ำหนัก กวนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปทำให้เกิดการกระจายตัวด้วยการใช้เครื่องอัลตราโซนิกมีความถี่ 42 kHz เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเทสารละลายลงในจานเพาะเชื้อและทำให้ตัวทำละลายระเหยออกด้วยเตาอบสุญญากาศ (Vacuum oven) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง ฟิล์มที่ได้มีความหนาประมาณ 200 ไมโครเมตร จากการศึกษาสัณฐานวิทยา พบว่าอนุภาค TiO_2 สามารถกระจายตัวและยึดเกาะบนเมทริกซ์ PLA ได้ดี เมื่อเติม TiO_2 ร้อยละ 1 และ 5 โดยน้ำหนัก เนื่องจากอนุภาคนาโนช่วยทำให้เกิดการกระจายตัวที่ดี แต่ TiO_2 มีแนวโน้มในการเกิดการรวมตัวกันเมื่อเติมมากกว่าร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ซึ่งพบว่า TiO_2 ขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 200 นาโนเมตร ทั้งนี้เนื่องจากไม่ได้มีการปรับแต่งพื้นผิว (Surface treatment) อนุภาคนาโน ผลทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC บ่งชี้ว่าการเติม TiO_2 ไม่ส่งผลต่อ T_g และ T_m ของ PLA โดยมีอุณหภูมิใกล้เคียงกัน ในทุกๆ สัดส่วน คือ 61 และ 170 °C ตามลำดับ แต่เนื่องจาก TiO_2 ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก จึงส่งผลให้ T_{cc} ลดต่ำลง เมื่อเติม TiO_2

ร้อยละ 0.5 1 2 และ 5 โดยน้ำหนัก แต่กลับเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเติม TiO_2 ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ซึ่งสอดคล้องกับระดับความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นเมื่อเติม TiO_2 มากขึ้น โดยระดับความเป็นผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 7.4 เป็น 20.9 เมื่อเติม TiO_2 ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แต่กลับลดต่ำลงเป็นร้อยละ 6.5 เมื่อเติม TiO_2 ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก

Z. Jing และคณะ (2014) [41] ศึกษาพฤติกรรมการเป็นผลึกและสมบัติเชิงความร้อนของ PLLA ที่เติม TiO_2 -g-PDLA ซึ่งได้จากการสังเคราะห์ PLA ด้วยกระบวนการสังเคราะห์แบบเปิดวง (Ring-opening polymerization, ROP) โดยใช้ TiO_2 เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาและใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับการปรับแต่งพื้นผิวอนุภาคนาโนโดยการสังเคราะห์แบบเปิดวงด้วยอนุภาค อนินทรีย์ ทำได้โดย PDLA ถูกกราฟต์ (Graft) บนผิวของ TiO_2 ด้วยพันธะโคเวเลนต์ จึงทำให้ช่วยปรับปรุงการกระจายตัวและการยึดเกาะระหว่างวัฏภาคให้ดีขึ้น ทั้งยังช่วยยับยั้งการรวมตัวของอนุภาค TiO_2 ใน PLA เมทริกซ์ ขึ้นรูปด้วยการหล่อขึ้นรูปด้วยตัวทำละลาย ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) พบว่า TiO_2 ที่ยังไม่ผ่านการปรับแต่งผิวมีการรวมตัวกันขนาดใหญ่ แต่เมื่อผ่านการปรับแต่งผิวทำให้อนุภาคสามารถกระจายตัวได้ดีมากขึ้น จากการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วย DSC พบว่าการกราฟต์ PDLA บนผิวของ TiO_2 ไม่ส่งผลต่อ T_g แต่ทำให้ T_c มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณ TiO_2 มากขึ้น โดย T_c ของ PDLA เพิ่มขึ้นจาก 109.5 เป็น 124.4 °C เมื่อใช้ TiO_2 ร้อยละ 8 และทำให้ระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 17.9 เป็นร้อยละ 29.1 32.2 35.2 และ 30.5 เมื่อเติม TiO_2 ร้อยละ 1 3 5 และ 8 ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อเติม TiO_2 -g-PDLA ใน PLLA พบว่าแนวโน้มของ T_c และระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน โดยเพิ่มขึ้นสูงสุดเมื่อใช้ TiO_2 -g-PDLA ร้อยละ 8 ซึ่งเพิ่มจากร้อยละ 21.2 เป็น 31.5 รวมทั้งจากการศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกด้วย POM ที่อุณหภูมิคงที่ 130 °C พบว่า PLLA มีสเฟอรูล์ขนาดใหญ่กว่า PLLA/ TiO_2 -g-PDLA และใช้เวลาในการเกิดผลึกมากกว่า 35 นาที สำหรับ PLLA/ TiO_2 -g-PDLA มีสเฟอรูล์ขนาดเล็กและมีความหนาแน่นของผลึกสูง เนื่องจาก TiO_2 -g-PDLA ช่วยทำให้เกิดจุดก่อผลึก (Nucleation) จำนวนมากใน PLA ผลึกเติบโต (Growth process) ได้อย่างรวดเร็ว จึงใช้เวลาในการเกิดผลึกสมบูรณ์เพียง 5 นาทีเท่านั้น

L. Wang และคณะ (2014) [42] ศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกและสมบัติเชิงกลของ PLA ที่เติมไตรเมทิลีนคาร์บอเนต (Trimethylene carbonate, TMC) ปริมาณร้อยละ 0.2 – 0.6 โดยน้ำหนัก ขึ้นรูปขึ้นงานด้วยกระบวนการขึ้นรูปแบบกดอัด (Compression molding) ที่อุณหภูมิ 190 °C โดยขึ้นงานมีความหนา 4 มิลลิเมตร การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC ภายใต้ อุณหภูมิไม่คงที่พบว่า การเติม TMC ร้อยละ 0.2-0.5 โดยน้ำหนัก ไม่ส่งผลต่อ T_g และ T_{cc} ของ PLA แต่การเติม TMC ร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนัก ทำให้ T_{cc} ของ PLA ลดลงจาก 111 เป็น 108 °C ทำให้ PLA สามารถเกิดผลึกได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำลงและมีระดับความเป็นผลึกสูงสุดเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 20 การ

เติม TMC ร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนัก มีระดับความเป็นผลึกเพียงร้อยละ 0.6 ซึ่งส่งผลให้ PLA ทนต่อความร้อนได้ดี การทดสอบอุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคต (Vicat softening temperature, T_s) พบว่าระดับความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ T_s สูงขึ้น โดยการเติม TMC ใน PLA ร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนัก ทำให้ T_s เพิ่มขึ้นจาก 64.7 เป็น 143.8 °C การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC ภายใต้อุณหภูมิคงที่ พบว่าการเติมสารก่อผลึกทุกๆปริมาณทำให้ PLA สามารถเกิดผลึกได้เร็วขึ้น ดังแสดงจาก $t_{1/2}$ ที่ลดลง เมื่อปริมาณ TMC มากขึ้น รวมทั้งทำให้ระดับความเป็นผลึกสูงขึ้นอีกด้วย ส่งผลให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ยืนยันโดยผลการทดสอบสมบัติเชิงกลที่พบว่ามอดูลัสภายใต้แรงดึงสูงขึ้น แต่ระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเล็กน้อย นอกจากนี้การทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นจาก 16.9 เป็น 25.9 kJ/m² เมื่อเติม TMC ร้อยละ 0.4 โดยน้ำหนัก

P. Supaphol และคณะ (2004) [43] ศึกษาการเกิดผลึกและสมบัติเชิงกลของสารก่อผลึก 1,3:2,4-dibenzylidene sorbitol (DBS), 1,3:2,4-di-p-methyl- dibenzylidene sorbitol (MDBS), 1,3:2,4-di-m,p-methylbenzylidene sorbitol (DMDBS), kaolin, talcum, marl, titanium dioxide (TiO₂) and silica (SiO₂) ในพอลิโพรพิลีน (Syndiotactic polypropylene), sPP) พบว่าการเติมสารก่อผลึก ช่วยเพิ่มจุดก่อผลึกในเนื้อพอลิเมอร์ให้มากขึ้น จึงทำให้การเกิดผลึกเกิดได้เร็วขึ้น พบว่าความสามารถในการเกิดผลึกของสารก่อผลึกโดยเรียงจากมากไปน้อยเป็นดังนี้ DBS (1,3:2,4-dibenzylidene sorbitol) ทัลก์ MDBS (1,3:2,4-di-p-methyl-dibenzylidene sorbitol) ดินขาว SiO₂ DMDBS (1,3:2,4-di-m,p-methylbenzylidene sorbitol) ปูนมาร์ล และ TiO₂ จากการทดสอบสมบัติเชิงกล ความทนต่อแรงดึง (Tensile strength) และระยะยืด ณ จุดขาดของสารก่อผลึกแต่ละชนิดไม่แตกต่างกัน นอกจากนี้การเติมทัลก์และปูนมาร์ลทำให้มอดูลัสภายใต้แรงดึง เป็น 663 และ 768.2 MPa ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าการเติม DBS และ MDBS ใน sPP

3.1.2 การปรับปรุงกระบวนการหลังการขึ้นรูป

Z.W. Liu และคณะ (2013) [44] ศึกษาการพัฒนาสมบัติเชิงความร้อนและสมบัติเชิงกลของ PLA นาโนคอมโพสิตเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยานยนต์และเฟอร์นิเจอร์ โดยใช้ทัลก์และมอนตมอริลโลไนท์ (Montmorillonite, OMC) เป็นสารก่อผลึกร่วมกับการอบอ่อนเพื่อเพิ่มระดับความเป็นผลึกและการทนต่อความร้อนให้กับ PLA ขึ้นรูปด้วยการฉีดเข้าแม่พิมพ์ โดยใช้อุณหภูมิแม่พิมพ์ 170 °C จากนั้นอบอ่อนชิ้นงานที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 30 นาที การศึกษาสมบัติภายใต้แรงดึงพบว่าการเติมทัลก์และ OMC ส่งผลให้ PLA ดึงยึดได้น้อยลง แสดงถึงความเปราะที่เพิ่มมากขึ้น ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทกพบว่าการเติม OMC ร้อยละ 2 ทำให้ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 18.7 เป็น 21.9 J/m แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ OMC มากขึ้น ทำให้ชิ้นงานเปราะและรับแรงกระแทกได้ต่ำลง การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน พบว่าการเติมทัลก์ และ OMC

ช่วยเร่งกระบวนการเกิดผลึกให้กับ PLA โดยทำให้ระดับความเป็นผลึกเพิ่มสูงขึ้น และทำให้ T_{cc} ของ PLA ลดลงจาก 116.7 เป็น 100.9 °C กระบวนการอบอ่อนหลังการขึ้นรูปช่วยลดความเค้นตกค้างภายในชิ้นงานและเพิ่มระดับความเป็นผลึกให้สูงขึ้น ส่งผลให้การทนต่อความร้อนเพิ่มขึ้น การทดสอบหาอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อน (Heat distortion temperature, HDT) พบว่า PLA ที่เติมทัลก์ร้อยละ 4 มี HDT เพิ่มขึ้นกว่าสองเท่าจาก 61.1 เป็น 129.5 °C

T. Takayama และคณะ (2010) [45] ศึกษาอิทธิพลของการอบอ่อนต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และพอลิคาโพรแลคโตน (Poly(ϵ -caprolactone), PCL) ที่ยังเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ PCL ด้วยไลซีนไตรไอโซไซยาเนต (Lysine triisocyanate, LTI) ขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูป ที่อุณหภูมิ 180 °C ความดัน 30 MPa จากนั้นนำไปอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อผ่านการอบอ่อนระดับความเป็นผลึกของ PLA/PCL เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 11.4 เป็น 45.6 การศึกษาสมบัติภายใต้การดัดโค้ง (Bending test) พบว่า PLA/PCL และ PLA/PCL/LTI ที่ผ่านการอบอ่อนสามารถรับแรงดัดโค้งสูงสุด (Max load) ได้สูงกว่าชิ้นงานไม่ผ่านการอบอ่อน การรับแรงค่อยๆลดลงหลังจากผ่านจุดรับแรงดัดโค้งสูงสุด ซึ่งแสดงถึงการเสียรูปอย่างช้าๆ ในขณะที่ชิ้นงานที่ไม่ผ่านการอบอ่อน สูญเสียความสามารถในการรับแรงดัดโค้งลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งแสดงถึงพฤติกรรมแบบเปราะ ทั้งยังทำให้มอดูลัสแรงดัดโค้ง (Bending modulus) และความต้านทานแรงดัดโค้ง (Bending strength) เพิ่มขึ้น เนื่องจากระดับความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นทำให้ PLA มีความแข็งแรงมากขึ้น การศึกษาสัณฐานวิทยาพบว่า การอบอ่อนทำให้พื้นผิวเกิดความขรุขระมากกว่าพื้นผิวของชิ้นงานที่เกิดการเย็นตัวเร็ว

J. Liu และคณะ (2014) [46] ศึกษาอิทธิพลของการดึงฟิล์มในทิศทางเดียว (Uniaxial stretching) ร่วมกับการใช้สารก่อผลึก N,N',N''-tricyclohexyl-1,3,5-benzenetricarboxylamid หรือ TMC-328 และผลของการอบอ่อนหลังการขึ้นรูปฟิล์ม PLLA ขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีด ฟิล์มความหนา 0.45 มิลลิเมตร จากนั้นอบอ่อนที่อุณหภูมิ 125 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำ PLLA และ PLLA/TMC-328 ที่ผ่านการอบอ่อนไปดึงทิศทางเดียวด้วยความเร็วในการดึง (Cross head speed) 50 มิลลิเมตร/นาที ที่อุณหภูมิ 65 75 และ 90 °C การศึกษาพบว่า การเติม TMC-328 ร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก ทำให้ระดับความเป็นผลึกของ PLLA เปลี่ยนแปลงไม่มากนัก แต่การอบอ่อนสามารถเพิ่มระดับความเป็นผลึกได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยเพิ่มระดับความเป็นผลึกของ PLLA จากร้อยละ 0.2 เป็น 37.7 และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการดึงยืดสูงขึ้น การดึงทิศทางเดียวด้วยอุณหภูมิที่สูงกว่า T_g ช่วยทำให้สายโซ่ PLA คลายตัวและจัดเรียงตัวได้ดีขึ้น การศึกษาสัณฐานวิทยาพบว่า การอบอ่อนทำให้สเฟอรูล์ของ PPLA มีขนาดเล็กลงและมีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้นเมื่อเติม TMC-328

3.2 การเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA

X. Shi และคณะ (2014) [47] ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของ PLLA ด้วยเรซินซิลิโคน (Silicone resin) โดยใช้เทคนิคการระเหยตัวทำละลายออก (Simple solvent evaporation method) เริ่มจากอบ PLLA เพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำมาผสมกับเรซินซิลิโคนร้อยละ 1 2 4 และ 6 โดยน้ำหนัก จากนั้นกวนผสมให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้องและระเหยตัวทำละลายไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane) เป็นเวลา 8 และ 24 ชั่วโมงตามลำดับ สุดท้ายนำฟิล์มที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง การศึกษาสมบัติเชิงกลพบว่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus) ของ PLA/เรซินซิลิโคนสูงกว่า PLA เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของเรซินซิลิโคนมากขึ้น พบว่ามอดูลัสสะสมลดลง เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของเรซินซิลิโคนและอนุภาคของเรซินซิลิโคนมีการกระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอ การศึกษาสมบัติเชิงกลพบว่า PLA มีความแข็งและเปราะ แต่การเติมเรซินซิลิโคนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดสูงสุดถึงร้อยละ 217.7

S. Yildiz และคณะ (2013) [48] ศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางซิลิโคน (Silicone rubber, SR) เพื่อพัฒนาความเหนียวและความทนต่อแรงกระแทก โดยเติมสารทำให้เกิดการเชื่อมโยง (Cross Linking Agent) และสารเพิ่มประสิทธิภาพการเชื่อมโยง (Coagent) ร่วมด้วยเปรียบเทียบกับ PLA/SR ที่อัตราส่วน 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมยางซิลิโคนร้อยละ 10 โดยน้ำหนักทำให้พลังงานพื้นผิวสูงสุด เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนอื่นๆ แต่มอดูลัสสะสมลดลงเมื่อเทียบกับ PLA การศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาพบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางซิลิโคนมีการรวมกันเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี

N. Petchwattana และคณะ (2011) [49] ศึกษาการลดความเปราะของ PLA ด้วยการใช้อยางอนุภาคนาโนอะคริลิก (Acrylic rubber, AR) ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 110 นาโนเมตร ปริมาณร้อยละ 0.1 – 10 โดยน้ำหนัก ขึ้นรูปด้วยกระบวนการฉีดเข้าแม่พิมพ์ พบว่าการเติมยางอะคริลิกช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากยางอะคริลิกมีความยืดหยุ่นสูง ทั้งยังมีความอ่อนนุ่มมากกว่า PLA จึงส่งผลให้มอดูลัสและความต้านทานภายใต้แรงดึงมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณยางอะคริลิก รวมทั้งทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดของ PLA เพิ่มขึ้นมากกว่า 50 เท่า จากร้อยละ 3.5 เป็น 200 เมื่อเติมยางอะคริลิกร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ที่สัดส่วนเดียวกันพบว่ามอดูลัสภายใต้แรงดัดโค้งของ PLA ลดลงจาก 3.2 เป็น 2.4 GPa และความต้านทานแรงดัดโค้งของ PLA ลดลงจาก 96.2 เป็น 65.5 MPa ทั้งยังทำให้ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้นถึง 4 เท่า จาก 24 เป็น 100 J/m การศึกษาด้านพื้นฐานวิทยาพบว่ายางอะคริลิกกระจายตัวดีและยึดติดกับเมตริกซ์ PLA แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยางอะคริลิกมากขึ้นเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เริ่มมีการรวมตัวกัน

X. Wang และคณะ (2012) [50] ศึกษาการผสมระหว่าง PLA กับพอลิบิวทีลีนคาร์บอเนต (Poly(butylene carbonate), PBC) ซึ่งต่างเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ในทางธรรมชาติ เนื่องจาก PBC เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่น ทนต่อแรงกระแทกได้สูงและสามารถขึ้นรูปได้ดี จึงนำมาผสมเพื่อลดความเปราะของ PLA โดยศึกษาสมบัติต่างๆของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PBC ที่อัตราส่วนร้อยละ 5 10 20 และ 30 โดยน้ำหนัก ขึ้นรูปเป็นฟิล์มหนา 1 มิลลิเมตร ด้วยการอัดร้อน (Hot press) ที่อุณหภูมิ 185 °C ความดัน 5 MPa การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) พบว่ามี PBC กระจายตัวในเมทริกส์ PLA เมื่อปริมาณ PBC เพิ่มขึ้น พบว่าเกิดการรวมตัวกันทำให้อนุภาค PBC มีขนาดใหญ่ขึ้น PBC ช่วยเพิ่มความเหนียว และอัตราการเกิดผลึกของ PLA การผสม PBC เพียงร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก สามารถเพิ่มระยะยืด ณ จุดขาด จากร้อยละ 4.9 เป็น 139.3 และเมื่อเพิ่มปริมาณ PBC เป็นร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ทำให้การทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นจาก PLA ทนแรงกระแทก 5.6 kJ/m²

K. Pongtanayut และคณะ (2013) [51] ศึกษาคุณลักษณะต่างๆของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) และ PLA กับยางอีพอกไซด์ (Epoxydized natural rubber, ENR) สำหรับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และยางอีพอกไซด์พบว่ายางอีพอกไซด์มีความเข้ากันได้กับ PLA เป็นอย่างมาก จึงทำให้ไม่เกิดผลึกขึ้นในพอลิเมอร์ผสม ส่วนยางธรรมชาติมีขนาดอนุภาคเล็กมากเฉลี่ยประมาณ 5-10 ไมโครเมตร และมีกระจายตัวที่ดีใน PLA จึงสามารถเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ได้ พบว่าการเติมยางธรรมชาติร้อยละ 10 โดยน้ำหนักทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 4 ใน PLA บริสุทธิ์เป็นร้อยละ 24 แต่ทั้งยางธรรมชาติและยางอีพอกไซด์ทำให้อุณหภูมิสลายตัวทางความร้อนของ PLA ลดต่ำลงดังผลจากการศึกษาด้วยเทคนิค TGA

3.3 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกและลดเปราะของ PLA ด้วยการใส่สารก่อผลึก ร่วมกับสารเพิ่มความยืดหยุ่น

H.W.Xiao และคณะ (2010) [52] ศึกษากระบวนการเกิดผลึกและโครงสร้างผลึกของ PLA ณ อุณหภูมิคงที่ ขึ้นรูปฟิล์มด้วยการขึ้นรูปแบบกดอัด แบ่งการศึกษาเป็น 3 ส่วน คือ ส่วนแรกผสม PLA กับ ไตรฟีนิลฟอสเฟต (Triphenyl phosphate, TPP) ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก เพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นและปรับปรุงความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA ส่วนที่สองผสม PLA กับทัลก์ร้อยละ 1.2 โดยน้ำหนัก เพื่อเร่งกระบวนการเกิดผลึกของ PLA และส่วนที่สามผสม PLA กับ TPP และทัลก์ ร้อยละ 15 และ 1.2 โดยน้ำหนักตามลำดับ ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วย DSC ณ อุณหภูมิคงที่ระหว่าง 113 – 118 °C พบว่าการเติมทัลก์ ช่วยเร่งกระบวนการเกิดผลึก โดยเพิ่มจุดก่อผลึกใน PLA ให้มากขึ้น ในขณะที่ TPP ลดอัตราการเกิดผลึกลง การศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาริซ (POM) ณ อุณหภูมิต่างๆ พบว่าผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สำหรับที่อุณหภูมิเดียวกันในช่วงอุณหภูมิ 113 – 118 °C พบว่าการเติม TPP ช่วยเพิ่มอัตราการเติบโตของผลึก

ให้สูงขึ้น ในขณะที่การเติมทัลก์ทำให้ผลึกมีขนาดเล็กลงอย่างเห็นได้ชัดและมีปริมาณผลึกเพิ่มมากขึ้น ส่วน PLA/TPP/ทัลก์ ผลึกมีขนาดเล็กกว่า PLA/TTP แต่มีขนาดใหญ่กว่า PLA/Talc ทั้งนี้เป็นผลมาจากอิทธิพลของสารเสริมสภาพพลาสติก TPP และสารก่อผลึก ทัลก์

G. Ozkoc และคณะ (2009) [53] ศึกษาสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PLA เปรียบเทียบระหว่าง PLA PLA ผสมพอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) และ PLA/PLG/Organoclay สัดส่วนร้อยละ 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ขึ้นรูปด้วยกระบวนการหล่อแผ่นฟิล์ม (Cast film process) จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อน พบว่า PLA มี T_g 30 °C เมื่อเติม PEG ร้อยละ 20 โดยน้ำหนักทำให้ T_g ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PEG ลดลงเหลือ 30 °C แต่ PLA/PEG/Organoclay ทำให้ T_g เพิ่มขึ้นประมาณ 4 °C เป็น 33.5 °C เนื่องจาก PEG ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติก ทำให้ความหนืดของ PLA ลดลง สายโซ่ PLA จึงเคลื่อนตัวได้ง่าย ส่วน Organoclay ขัดขวางการเคลื่อนตัวของสายโซ่ PLA จึงทำให้ T_g เพิ่มสูงขึ้น และพบว่าการเติม Organoclay ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ทำให้ T_c ลดลงเหลือ 98.9 °C และทำให้ระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 8 เนื่องจาก Organoclay ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกช่วยเพิ่มจุดก่อผลึกให้มากขึ้น จากการทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำ (Water absorption) ของฟิล์มนาโนคอมโพสิต พบว่าการเพิ่มสารเสริมสภาพพลาสติกทำให้ฟิล์มดูดซับน้ำได้มากขึ้น และจากการศึกษาสมบัติภายใต้แรงดึง พบว่าการเติม Organoclay ที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ทำให้มอดูลัสของ PLA สูงสุด คือ 1.9 ± 97 GPa แต่ไม่ส่งผลต่อความแข็งแรง (Strength) ของ PLA เมื่อเทียบกับ PLA สำหรับ PLA ที่ผสมกับ PEG การเติม Organoclay ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ทำให้มอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้น

Y. Qin และคณะ (2013) [54] ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติป้องกันการซึมผ่านของไอน้ำสำหรับ PLA/โพลีไตรเอทิลีนคาร์บอเนต (Poly(trimethylene carbonate), PTMC)/ทัลก์ เปรียบปริมาณทัลก์ร้อยละ 0 1 2 และ 3 โดยน้ำหนัก ขึ้นรูปด้วยการหล่อขึ้นรูปฟิล์มโดยใช้ตัวทำละลาย พบว่า PTMC และ PLA รวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี การศึกษาสมบัติภายใต้แรงดึง พบว่า PLA/PTMC มอดูลัสภายใต้แรงดึง (Tensile modulus) 793.2 ± 30.6 MPa เมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักทำให้มอดูลัสภายใต้แรงดึงเพิ่มขึ้นเป็น 1072.4 ± 76.1 MPa หรือประมาณร้อยละ 35 เนื่องจาก PTMC เป็นพอลิเมอร์ออสัณฐานที่มีความยืดหยุ่นค่อนข้างสูง ดังนั้นการผสม PTMC จึงช่วยปรับปรุงความเปราะของ PLA ได้ และพบว่าการผสม PTMC ทำให้ระยะยึด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นและการเติมทัลก์ที่ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักให้ระยะยึด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 69.94 ± 1.02 แต่การเติมทัลก์ที่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักทำให้ระยะยึด ณ จุดขาดลดลง เนื่องจากรูพรุนจำนวนมากที่เกิดขึ้น สำหรับบรรจุภัณฑ์อาหารการป้องกันการซึมผ่านของไอน้ำเป็นสมบัติที่สำคัญ พบว่า PLA/PTMC ที่เติมทัลก์ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ทำให้ความหนาแน่นของฟิล์มเพิ่มขึ้น ช่องว่างระหว่างพื้นที่ผิวลดลง ส่งผลให้อัตราการแพร่ของไอน้ำลดลงร้อยละ 39.2 เมื่อเทียบกับ PLA/PTMC คือลดลง

จาก 879.11 เป็น 534.17 cc·m⁻²·day⁻¹·0.1 MPa⁻¹ และจากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วย DSC พบว่า T_g ของ PLA ลดลงเมื่อผสม PTMC จาก 55.1 เป็น 46.3 °C แต่การเติมทัลก์ไม่ส่งผลต่อ T_g มากนัก ระดับการเกิดผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นร้อยละ 18.4 23.6 และ 12.8 เมื่อเติมทัลก์ปริมาณที่ เพิ่มขึ้นร้อยละ 1 2 และ 3 โดยน้ำหนักตามลำดับ



บทที่ 4

วิธีการดำเนินการวิจัย

4.1 วัสดุดิบ

4.1.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA)

PLA เกรดสำหรับการอัดรีด (Ingeo[®], PLA 2003D) จากบริษัท NatureWorks มีลักษณะเป็นเม็ดกลมใส ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ตารางที่ 4-1 แสดงสมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกลของ PLA ที่ใช้ในการศึกษา [55]



รูปที่ 4.1: เม็ดพลาสติก PLA (Ingeo, 2003D) ที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ 4-1: สมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกลของ PLA เกรด 2003D จากบริษัท Natureworks

สมบัติเชิงกายภาพ	หน่วย	เกรด 2003D	ASTM
ความถ่วงจำเพาะ	g/cm ³	1.24	D792
ดัชนีการหลอมไหล	g/10 min (210 °C, 2.16 kg)	6	D1238
ความใส		โปร่งใส	
สมบัติเชิงกล	หน่วย	2003D	ASTM
แรงดึง ณ จุดขาด	MPa	53	D882
แรงดึง ณ จุดคราก	MPa	60	D882
มอดุลัสภายใต้แรงดึง	GPa	3.5	D882
ระยะยืด ณ จุดขาด	%	6	D882
ความต้านทานแรงกระแทกแบบ Izod	ft-lb/in, J/m	0.3, 16	D256

4.1.2 สารก่อผลึก

4.1.2.1 ทัลก์

ทัลก์ (Talc, Microtuff® AGD) จาก Minerals Technologies Inc. เกรด 111 มีลักษณะเป็นผงสีขาวขุ่น ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ตารางที่ 4-2 แสดงสมบัติเชิงกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของทัลก์ที่ใช้ในการศึกษา [56]



รูปที่ 4.2 ทัลก์ (Talc, Microtuff® AGD) ที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ 4-2: สมบัติเชิงกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของทัลก์ (Talc, Microtuff® AGD)

สมบัติเชิงกายภาพ	หน่วย	เกรด 111
ขนาดอนุภาคเฉลี่ย	µm	1.1
ความหนาแน่นรวม (Bulk density)	g/cc	0.12
ความหนาแน่นจากการอัด (Tap density)	g/cc	0.25
องค์ประกอบทางเคมี	สูตรเคมี	Grade 111
ซิลิคอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide)	SiO ₂	60%
แมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide)	MgO	33%
อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminum oxide)	Al ₂ O ₃	1.0%
เหล็กออกไซด์ (Iron As)	Fe ₂ O ₃	1.2%
ค่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา (Loss on Ignition) (% weight loss @ 110 °C)	L.O.I.	5.5%
ปริมาณความชื้น	H ₂ O	< 0.5%

4.1.2.2 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO₂)

ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO₂) จากบริษัท Shanghai Yipin Pigments มีลักษณะเป็นผงละเอียด สีขาว ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ตารางที่ 4-3 แสดงสมบัติเชิงกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษา [57]



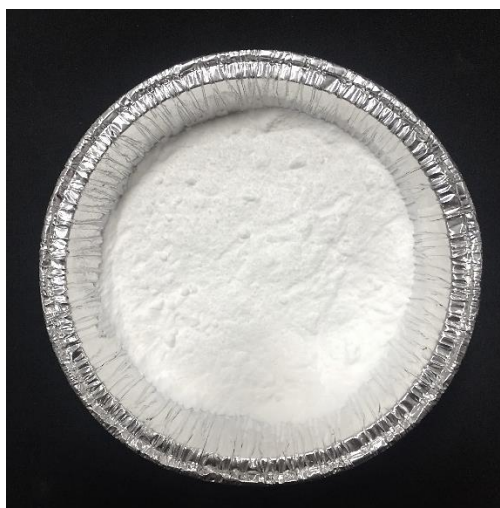
รูปที่ 4.3: ไทเทเนียมไดออกไซด์ (YIPIN® Titanium Dioxide) ที่ใช้ในงานวิจัย
ตารางที่ 4-3: สมบัติเชิงกายภาพและองค์ประกอบทางเคมีของไทเทเนียมไดออกไซด์

สมบัติเชิงกายภาพ	หน่วย	
ขนาดอนุภาคเฉลี่ย	µm	0.1 × 0.4
ความหนาแน่น (Density)	g/cc	3.7 – 3.85
ความหนาแน่นรวม (Bulk density)	g/cc	0.6 – 0.7
องค์ประกอบทางเคมี	สูตรเคมี	ปริมาณ
ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide)	TiO ₂	99.0 -100.5%
ตะกั่ว (Lead)	Pb	10 PPM
สารหนู (Arsenic)	As	1 PPM
ปรอท (Mercury)	Hg	1 PPM
พลวง (Antimony)	Sb	2 PPM
ค่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา (Loss on Ignition) (% weight loss @ 105 °C)	L.O.I.	0.5%

4.1.3 สารเพิ่มความยืดหยุ่น

4.1.3.1 ยางซิลิโคน (Silicone rubber, SR)

ยางซิลิโคน (Silicone rubber, SR) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ละเอียด ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ตารางที่ 4-4 แสดงสมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางซิลิโคนที่ใช้ในการศึกษา



รูปที่ 4.4: ยางซิลิโคน (Silicone rubber, SR) ที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ 4-4: สมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางซิลิโคน

สมบัติเชิงกายภาพ	หน่วย	
ความหนาแน่น	g/cm ³	0.4
สัดส่วนการเป็นเจล (Gel fraction)	%wt	80
ความใส		ขุ่น
สมบัติเชิงกล	หน่วย	
แรงดึง ณ จุดขาด	MPa	8.5
มอดุลัสภายใต้แรงดึง	MPa	130
ความต้านทานแรงกระแทกแบบ Izod	J/m	2000

4.1.3.2 เรซินซิลิโคน

เรซินซิลิโคน (Silicone resin) มีลักษณะเป็นผงสีขาว ละเอียด ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ตารางที่ 4-5 แสดงสมบัติเชิงกายภาพของเรซินซิลิโคนที่ใช้ในการศึกษา



รูปที่ 4.5: เรซินยางซิลิโคน (Silicone resin) ที่ใช้ในงานวิจัย

ตารางที่ 4-5: สมบัติเชิงกายภาพของเรซินซิลิโคน

สมบัติเชิงกล	หน่วย	
ลักษณะ		ทรงกลม
ขนาดอนุภาคเฉลี่ย	μm	2
การกระจายตัวของอนุภาค	μm	1-4
ความหนาแน่น	g/cm^3	1.3
ความชื้น	%	1

4.1.3.3 ยางผสมระหว่างยางซิลิโคนและยางคริลิก

ยางผสม (Silicone Acrylic rubber, SAR) และยางอะคริลิก (Acrylic rubber, AR) มีลักษณะเป็นผงละเอียด สีเหลืองนวล ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ตารางที่ 4-6 แสดงสมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกลของเรซินซิลิโคนที่ใช้ในการศึกษา



รูปที่ 4.6: ยางผสม SAR ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

ตารางที่ 4-6: สมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกลของยางผสม SAR

สมบัติเชิงกายภาพ	หน่วย	
ความหนาแน่น	g/cm ³	0.3
สัดส่วนการเป็นเจล (Gel fraction)	%wt	85
ความใส		ขุ่น
สมบัติเชิงกล	หน่วย	
แรงดึง ณ จุดขาด	MPa	10
มอดุลัสภายใต้แรงดึง	MPa	250
ความต้านทานแรงกระแทกแบบ Izod	kJ/m	2.5

4.2 ขั้นตอนการทำวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งการทำวิจัยออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

ส่วนที่ 1 เป็นการปรับปรุงการทนต่อความร้อนและเพิ่มระดับความเป็นผลึกของ PLA ด้วยการใช้ทัลก์และ TiO_2 เป็นสารก่อผลึก ศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารก่อผลึกปริมาณร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

ส่วนที่ 2 เป็นการลดความเปราะของ PLA ด้วยยางซิลิโคนและยางผสม SAR โดยศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารเพิ่มความยืดหยุ่นที่ปริมาณร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

ส่วนที่ 3 เป็นการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกและลดความเปราะของ PLA ด้วยการใส่สารก่อผลึกร่วมกับสารเพิ่มความยืดหยุ่น โดยเลือกชนิดและปริมาณของสารก่อผลึกจากการศึกษาใน ส่วนที่ 1 ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดี เช่น มีความทนต่อแรงดึงและทนต่อแรงกระแทกสูง จากนั้นจึงเลือกสารเพิ่มความยืดหยุ่นจากการศึกษาใน ส่วนที่ 2 ที่ทำให้ PLA มีความยืดหยุ่นและมีความเหนียวเพิ่มขึ้น โดยทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดสูงสุด หรือทำให้ความสามารถในการทนต่อแรงกระแทกดีที่สุดในมาใช้ร่วมกับสารก่อผลึกที่เลือกไว้ในตอนแรก

4.2.1 การหลอมผสม

4.2.1.1 ส่วนที่ 1: การปรับปรุงการทนต่อความร้อนและเพิ่มระดับความเป็นผลึกให้กับ PLA ด้วยการใส่ทัลก์และ TiO_2 เป็นสารก่อผลึก

กระบวนการผสม PLA กับสารก่อผลึก เริ่มจากการอบเม็ด PLA ณ อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น จากนั้นผสมแห้ง PLA กับสารก่อผลึกด้วยเครื่องผสมความเร็วสูง (High speed mixer) ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 4.6 ด้วยความเร็วรอบ 2,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 วินาที ผสมแห้ง PLA กับสารก่อผลึกตามสัดส่วนของทัลก์และ TiO_2 ดังตารางที่ 4-7 และตารางที่ 4-8 ตามลำดับ จากนั้นนำไปหลอมผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin screw extruder, Labtech Engineering) ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ใช้อุณหภูมิในการหลอมผสมในช่วง $165 - 190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ความเร็วรอบสกรู 55 รอบต่อนาที พอลิเมอร์หลอมเหลวถูกส่งต่อไปยังหัวตาย และทำให้เย็นตัวโดยใช้ระบบน้ำหล่อเย็น จากนั้นเข้าสู่เครื่องตัดเม็ดเพื่อให้ได้เม็ดที่พร้อมสำหรับการขึ้นรูป ซึ่งเม็ดพลาสติกที่ได้มีความยาวประมาณ 2.5 มิลลิเมตร และนำไปอบไล่ความชื้นอีกครั้งที่อุณหภูมิ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนนำไปขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม

ตารางที่ 4-7: ปริมาณ PLA และทัลก์ที่ใช้ในการศึกษาในแต่ละสูตร

สูตร	ปริมาณ PLA (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณทัลก์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Neat PLA	100	0
PLA/Talc 1%	99	1
PLA/Talc 3%	97	3
PLA/Talc 5%	95	5
PLA/Talc 10%	90	10

ตารางที่ 4-8: ปริมาณ PLA และไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ในการศึกษาในแต่ละสูตร

สูตร	ปริมาณ PLA (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Neat PLA	100	0
PLA/TiO ₂ 1%	99	1
PLA/TiO ₂ 3%	97	3
PLA/TiO ₂ 5%	95	5
PLA/TiO ₂ 10%	90	10



รูปที่ 4.7: เครื่องผสมความเร็วสูง (High speed mixer)



รูปที่ 4.8: เครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin screw extruder, Labtech Engineering)

4.2.1.2 ส่วนที่ 2: การลดความเปราะของ PLA ด้วยสารเพิ่มความยืดหยุ่น

กระบวนการหลอมผสม PLA กับสารเพิ่มความยืดหยุ่นทำเช่นเดียวกับการหลอมผสม PLA ด้วยสารก่อผลึก ดังหัวข้อที่ 4.2.1.1 โดยใช้ยางซิลิโคนและยางผสม SAR ตามสัดส่วน ดังตารางที่ 4-9 และตารางที่ 4-10 ตามลำดับ

ตารางที่ 4-9: ปริมาณ PLA และยางซิลิโคนที่ใช้ในการศึกษาในแต่ละสูตร

สูตร	ปริมาณ PLA (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณยางซิลิโคน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Neat PLA	100	
PLA/SR 1%	99	1
PLA/SR 2%	98	2
PLA/SR 3%	97	3
PLA/SR 5%	95	5
PLA/SR 10%	90	10

ตารางที่ 4-10: ปริมาณ PLA และยางผสม SAR ที่ใช้ในการศึกษาในแต่ละสูตร

สูตร	ปริมาณ PLA (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณยางผสม SAR (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Neat PLA	100	0
PLA/SAR 1%	99	1
PLA/SAR 2%	98	2
PLA/SAR 3%	97	3
PLA/SAR 5%	95	5
PLA/SAR 10%	90	10

4.2.1.3 ส่วนที่ 3: การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกและลดความเปราะของ PLA ด้วยการใช้สารก่อผลึกร่วมกับสารเพิ่มความยืดหยุ่น

การผสม PLA กับสารก่อผลึกร่วมกับสารเพิ่มความยืดหยุ่น ทำได้โดยเลือกสารก่อผลึกที่ให้สมบัติเชิงความร้อนและเชิงกลที่ดีที่สุดจากการศึกษาใน ส่วนที่ 1 และเลือกสารเพิ่มความยืดหยุ่นที่ช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ได้ดีที่สุด โดยมีระยะยึด ณ จุดขาดและความต้านทานแรงกระแทกที่ดีที่สุดจากการศึกษาใน ส่วนที่ 2 เพื่อปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกและลดความเปราะของ PLA

จากการศึกษาใน ส่วนที่ 1 พบว่าสารก่อผลึกที่ช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดให้กับ PLA คือ ทัลก์ ปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก โดยสามารถเพิ่มระดับความเป็นผลึกให้กับ PLA ได้สูงสุด ทั้งยังเพิ่มความต้านทานแรงดึงและความต้านทานต่อแรงกระแทกได้สูงสุดเช่นกัน จากการศึกษานี้ใน ส่วนที่ 2 พบว่าสารเพิ่มความยืดหยุ่นที่สามารถลดความเปราะของ PLA ได้เป็นอย่างดี คือ ยางผสม SAR โดยสามารถเพิ่มระยะยึด ณ จุดขาดและความทนต่อแรงกระแทกได้สูงเมื่อใส่ SAR ร้อยละ 3 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ งานวิจัยส่วนที่ 3 นี้จึงหลอมผสม PLA กับทัลก์และยางผสม SAR ตามสัดส่วนดังตารางที่ 4-11 ขั้นตอนการหลอมผสมเช่นเดียวกับหัวข้อ 4.2.1.1

ตารางที่ 4-11: ปริมาณ PLA ทัลก์และยางผสม SAR ในแต่ละสูตรสำหรับการศึกษาส่วนที่ 3

สูตร	ปริมาณ PLA (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณทัลก์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ปริมาณยางผสม SAR (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Neat PLA	100	0	0
PLA/Talc 5/AR 3	92	5	3
PLA/Talc 5/AR 10	85	5	10

4.2.2 กระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม

เป่าขึ้นรูปฟิล์มโดยใช้เม็ดพลาสติกแต่ละสูตรลงไปในกรวยเติมของเครื่องเป่าฟิล์ม (Collin, Blown film line BL 180/400E) ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 4.9 การเป่าขึ้นรูปฟิล์มใช้อุณหภูมิหลอมผสมที่กระบอกสูบ (Barrel) ในช่วง 180 – 190 °C ความเร็วรอบของสกรู 85 รอบต่อนาที เม็ดพลาสติกที่หลอมเหลวถูกส่งต่อไปยังหัวตายวงแหวน อุณหภูมิหัวตายถึง 195 °C มีลมเป่าภายในทำให้พลาสติกพองตัว ลูกโป่งฟิล์มถูกรีดให้เป็นฟิล์มบางด้วยลูกกลิ้งรีด จากนั้นแผ่นฟิล์มจะถูกดึงผ่านลูกกลิ้งและม้วนเก็บโดยลูกกลิ้งม้วน ฟิล์มที่ได้มีความหนาประมาณ 50 ไมโครเมตร



รูปที่ 4.9: เครื่องเป่าฟิล์ม (Collin, Blown film line BL 180/400E)

4.2.3 กระบวนการอัดขึ้นรูป

การทดสอบหาอุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคตตามมาตรฐาน ASTM D1525 ต้องใช้ชิ้นงานทดสอบที่มีความหนาไม่ต่ำกว่า 3 มิลลิเมตร กระบวนการเป่าฟิล์มไม่สามารถขึ้นรูปฟิล์มตามความหนาที่ต้องการได้ จึงต้องขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูปโดยเครื่องกดอัดระบบไฮดรอลิก (Hydraulic press, Scientific LP-5-50) ดังรูปที่ 4.10 ซึ่งประกอบด้วยแผ่นกดอัดจำนวน 2 แผ่นที่สามารถเลื่อนขึ้นลงเพื่ออัดและส่งผ่านแรงด้วยระบบไฮดรอลิกไปสู่แม่พิมพ์ ก่อนการอัดขึ้นรูปต้องอบเม็ดพลาสติก อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมงเพื่อไล่ความชื้น แม่พิมพ์ที่ใช้เป็นแม่พิมพ์รูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสความ

ยาวด้านละ 100 มิลลิเมตร หน้า 3 มิลลิเมตร อัดขึ้นรูปโดยวางแม่พิมพ์ระหว่างแผ่นกดอัดทั้งสอง เคลือบเม็ดพลาสติกให้เต็มแม่พิมพ์ จากนั้นให้ความร้อนก่อนการอัดขึ้นรูป (Preheating) ณ อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 2 นาที แล้วจึงกดอัดที่อุณหภูมิดังกล่าวด้วยความดัน 10 bar เป็นเวลา 5 นาที และจากนั้นกดอัดซ้ำอีกครั้งด้วยความดัน 50 bar เป็นเวลา 4 นาที จากนั้นจึงลดอุณหภูมิลงเหลือ 40 °C แล้วจึงตัดชิ้นงานที่ได้เป็นขนาดตามที่ต้องการ



รูปที่ 4.10: เครื่องกดอัด (Hydraulic press, Scientific LP-5-50)

4.3 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อน

4.3.1 สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC

4.3.1.1 ศึกษาอุณหภูมิแปรสภาพแก้ว อุณหภูมิก่อผลึก อุณหภูมิหลอมเหลว และปริมาณความเป็นผลึกด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal crystallization)

เครื่อง DSC (Netzsch DSC 214 Polyma) สำหรับทดสอบสมบัติเชิงความร้อน มีลักษณะดังรูปที่ 4.11 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิไม่คงที่เป็นการให้ความร้อนแก่ตัวอย่างสองรอบ การให้ความร้อนรอบแรก (1st heating) เพื่อล้างประวัติทางความร้อน (Thermal history) ที่เกิดจากกระบวนการหลอมผสมหรือกระบวนการขึ้นรูป จากนั้นลดอุณหภูมิลงและให้ความร้อนรอบที่สอง (2nd heating scan) เพื่อศึกษาอุณหภูมิแปรสภาพแก้ว (Glass transition temperature, T_g)

อุณหภูมิก่อผลึก (Cold crystallization temperature, T_{cc}) อุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) และระดับความเป็นผลึก อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 20 ถึง 200 °C โดยใช้อัตราการให้ความร้อนคงที่ 10 °C ต่อนาที

4.3.1.2 ศึกษาครึ่งเวลาของการตกผลึกด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal crystallization)

การหาครึ่งเวลาของการตกผลึก (Crystallization half time, $t_{1/2}$) และเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกได้อย่างสมบูรณ์ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ สามารถหาได้จากการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง DSC แบบอุณหภูมิคงที่ ทำได้โดยเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวอย่างจาก 20 ถึง 200 °C จากนั้นรักษาอุณหภูมิให้คงที่ไว้ที่ 200 °C เป็นเวลา 5 นาที เพื่อล้างประวัติทางความร้อนของตัวอย่าง แล้วจึงลดอุณหภูมิลงมาถึงอุณหภูมิที่ต้องการศึกษาพฤติกรรมการตกผลึก ในที่นี้ศึกษาที่อุณหภูมิ 105 และ 110 °C ซึ่งเป็นเวลาที่ใกล้เคียงกับเวลาในการก่อผลึกของ PLA ที่เติมทัลก์ และ TiO_2 จากนั้นรักษาอุณหภูมิคงที่ไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวจนกระทั่งตัวอย่างเกิดผลึกอย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.11: เครื่อง DSC (Netzsch DSC 214 Polyma)

4.3.2 อุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคต (Vicat softening temperature)

การทดสอบหาอุณหภูมิอ่อนตัวเป็นการวัดความสามารถของฟิล์ม PLA ที่เติมสารก่อผลึกในการรักษาความคงตัวเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป หาอุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคตวัดด้วยเครื่อง Heat distortion tester (YASUDA SEIKI, 148 HDPC) ดังรูปที่ 4.12 ชิ้นงานที่ใช้ทดสอบมีความหนา 3 มิลลิเมตร กว้าง 10 มิลลิเมตร และยาว 30 มิลลิเมตร ก่อนการทดสอบต้องเก็บชิ้นงานภายใต้สภาวะ

อุณหภูมิ 23 ± 2 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 50 ± 5 % เป็นเวลาไม่ต่ำกว่า 40 ชั่วโมง ทดสอบหาอุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคตโดยให้แรงกดกับชิ้นงาน 10 นิวตัน และเพิ่มอุณหภูมิของชิ้นงานด้วยอัตราการให้ความร้อน 50 °C ต่อชั่วโมง จนกระทั่งปลายเข็มกดลงบนชิ้นงานลึก 1 ± 0.01 มิลลิเมตร จึงบันทึกอุณหภูมิดังกล่าวเป็นอุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคต



รูปที่ 4.12: เครื่อง Heat distortion tester (YASUDA SEIKI, 148 HD-PC)

4.3.3 อุณหภูมิอ่อนตัว (Softening temperature) จากการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อน

การวิเคราะห์สมบัติเชิงกล - ความร้อน เพื่อหาอุณหภูมิอ่อนตัวของฟิล์มมาตรฐาน ASTM E 2113 เป็นการวัดความลึกของฟิล์มที่เปลี่ยนไปเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน ทดสอบโดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Universal testing machine, Instron model 5567) โดยให้แรงกดคงที่ 1 มิลลินิวตันต่อนาทีและให้ความร้อนกับชิ้นงานด้วยอัตรา 2 °C ต่อนาที รวมทั้งบันทึกอุณหภูมิที่ทำให้ฟิล์มเริ่มมีการยืดตัว ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิในการอ่อนตัวของฟิล์ม

4.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล

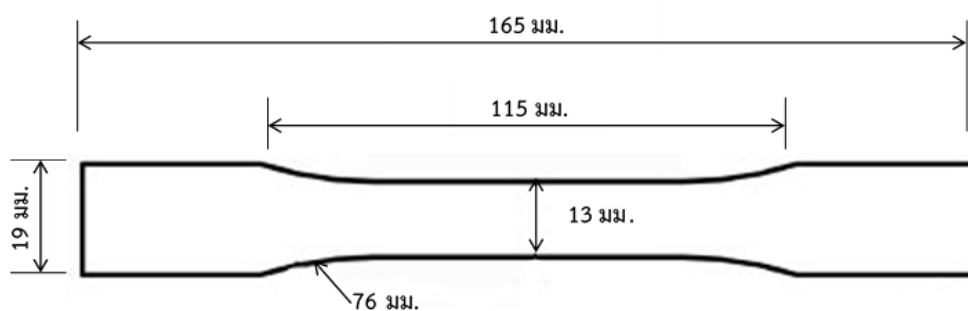
4.4.1 สมบัติภายใต้แรงดึง

สมบัติภายใต้แรงดึงแสดงความสามารถในการทนต่อแรงดึงของฟิล์ม PLA ที่เติมสารก่อผลึกและสารเพิ่มความยืดหยุ่นสูตรต่างๆ ซึ่งประกอบด้วยความต้านทานแรงดึง โมดูลัสภายใต้แรงดึง และระยะยืด ณ จุดขาด ทดสอบโดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Universal testing machine, Instron model 5567) ดังรูปที่ 4.13 เนื่องจากฟิล์มที่ใช้ในการทดสอบมีความหนาไม่เกิน 1

มิลลิเมตร จึงทดสอบภายใต้มาตรฐาน ASTM D882 ที่อุณหภูมิ 23 ± 2 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 50 ± 5 % ชิ้นงานทดสอบมีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.14 โดยชิ้นงานมีความยาวเกจ (Gauge length) 100 มม. และกว้าง 13 มม. เก็บชิ้นงานไว้ที่สภาวะดังกล่าวไม่ต่ำกว่า 40 ชั่วโมงก่อนการทดสอบ ในการทดสอบใช้อัตราเร็วในการดึง 12.5 มม.ต่อนาที โดยใช้ทดสอบชิ้นงานอย่างน้อยสุทธละ 5 ชิ้นและรายงานค่าเฉลี่ย



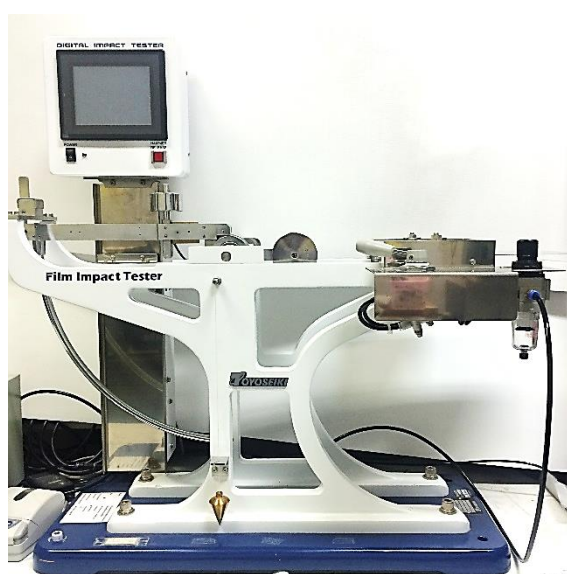
รูปที่ 4.13: เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Universal testing machine, Instron model 5567)



รูปที่ 4.14: ขนาดชิ้นงานฟิล์มสำหรับทดสอบสมบัติภายใต้แรงดึง

4.4.2 สมบัติภายใต้แรงกระแทก

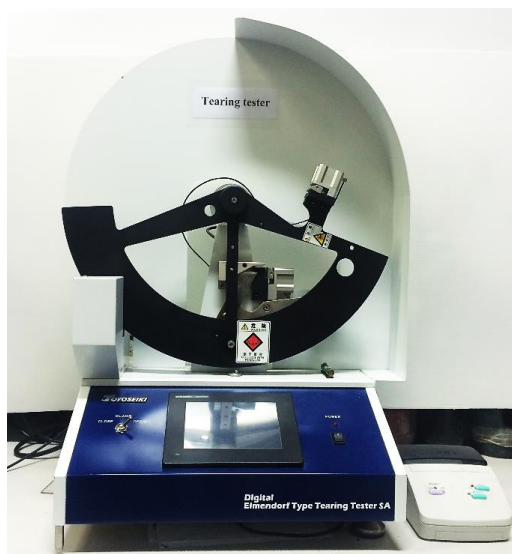
การทดสอบสมบัติภายใต้แรงกระแทกของฟิล์มโดยวิธี Pendulum impact test ใช้เครื่องทดสอบสมบัติภายใต้แรงกระแทก (Digital impact tester, Toyoseiki) ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ตามมาตรฐาน ASTM D3420 ณ อุณหภูมิ 23 ± 2 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 50 ± 5 % เตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส ความยาวด้านละ 100 มม. ตีขึ้นงานด้วยตัวจับขณะทดสอบเพื่อให้ชิ้นงานตั้งและเรียบ จากนั้นปล่อยลูกตุ้มให้ตกกระทบชิ้นงานเพียงครั้งเดียวภายใต้สภาวะควบคุมทดสอบชิ้นงานอย่างน้อยสุตรละ 5 ชิ้นและรายงานค่าเฉลี่ย



รูปที่ 4.15: เครื่องทดสอบสมบัติภายใต้แรงกระแทก (Digital impact tester, Toyoseiki)

4.4.3 การต้านทานแรงฉีก

ทดสอบสมบัติภายใต้แรงฉีกสำหรับฟิล์ม PLA ที่เติมสารก่อผลึกหรือสารเพิ่มความยืดหยุ่นด้วยเครื่องทดสอบการต้านทานแรงฉีกแบบเพนดูลัม (TOYOSEIKI Elmendorf type tearing tester SA) ดังแสดงในรูปที่ 4.16 ตามมาตรฐาน ASTM D1922 ชิ้นงานเป็นฟิล์มกว้าง 63 มิลลิเมตร และยาว 76 มิลลิเมตร ทดสอบ ณ อุณหภูมิ 23 ± 2 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 50 ± 5 % ก่อนการทดสอบต้องเก็บชิ้นงานไว้ที่สภาวะดังกล่าวไม่ต่ำกว่า 40 ชั่วโมง



รูปที่ 4.16 เครื่องทดสอบสมบัติการต้านทานแรงฉีกแบบเพนดูลัม (TOYOSEIKI Elmendorf type tearing tester SA)

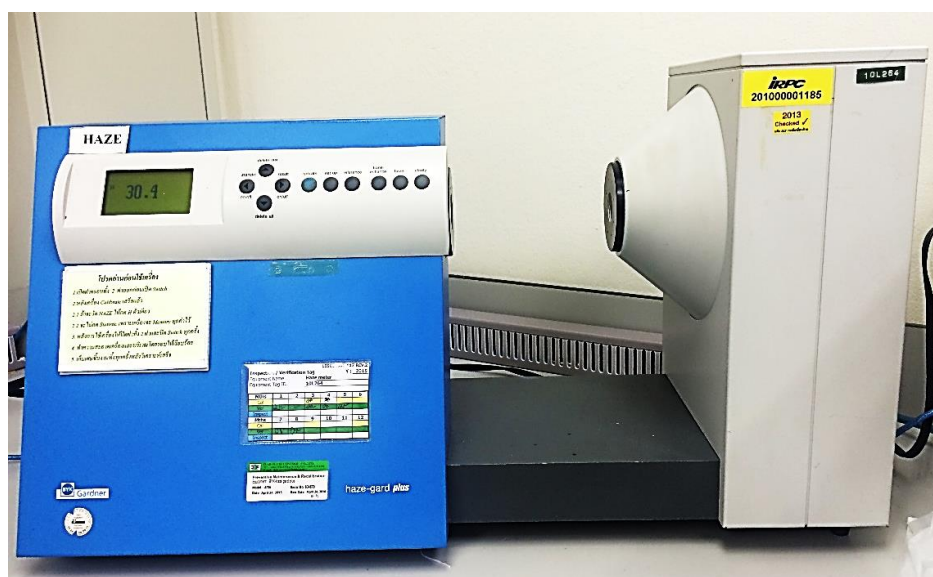
4.5 สมบัติเชิงกายภาพ

4.5.1 ความเป็นฝ้าหมอก (Haze)

การทดสอบความเป็นฝ้าหมอกตามมาตรฐาน ASTM D1003 ด้วยเครื่อง Hazemeter (Gardner Haze-gard plus) ดังรูปที่ 4.18 อาศัยหลักการกระจายตัวของแสงผ่านตัวกลาง การกระจายตัวของอนุภาคต่างๆที่อยู่ในฟิล์มจะทำให้ความเป็นฝ้าหมอกของฟิล์มแต่ละชนิดแตกต่างกัน ตัดตัวอย่างฟิล์มที่ใช้ทดสอบเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส ความยาวด้านละ 70 มิลลิเมตร จากนั้นตั้งด้วยวงแหวนเพื่อให้ฟิล์มเรียบและตั้ง โดยลักษณะของวงแหวนที่ใช้ตั้งฟิล์มแสดงดังรูปที่ 4.17 ทดสอบ ณ อุณหภูมิ 23 ± 2 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 50 ± 5 % และเก็บชิ้นงานไว้ที่สภาวะดังกล่าวไม่ต่ำกว่า 40 ชั่วโมง ก่อนการทดสอบ ทดสอบโดยใช้ชิ้นงานทดสอบอย่างน้อยสุตรละ 3 ชิ้นงานและรายงานค่าเฉลี่ย



รูปที่ 4.17: ลักษณะวงแหวนที่ใช้ในการตั้งชิ้นงานสำหรับทดสอบความเป็นฝ้าหมอก



รูปที่ 4.18: เครื่องทดสอบความเป็นฝ้าหมอก (Haze meter, Gardner Haze-gard plus)

4.6.2 ความมันวาว (Gloss)

ทดสอบความเป็นมันวาว (Gloss) ตามมาตรฐาน ASTM D1003 ด้วยเครื่อง Gloss meter (Gardner Micro-Tri-gloss) ดังรูปที่ 4.19 อาศัยหลักการสะท้อนแสง (Reflection) เมื่อตกกระทบผิวของฟิล์ม PLA ที่เติมสารก่อผลึกและสารเพิ่มยืดหยุ่น โดยฟิล์มที่ทดสอบมีขนาดกว้าง 70 มม. ยาว 120 มม. ทดสอบ เนื่องจากฟิล์ม PLA เป็นฟิล์มที่มีความเงาสูง จึงเลือกใช้ค่ามุมในการวัดเป็นมุม 20° ซึ่งเป็นมุมที่ใช้สำหรับวัดชิ้นงานที่มีความมันวาวสูง ทดสอบตัวอย่างสุตรละ 3 ชิ้นงานและรายงานค่าเฉลี่ย



รูปที่ 4.19: เครื่องวัดความมันวาว (Gloss meter, Gardner Micro-Tri-gloss)

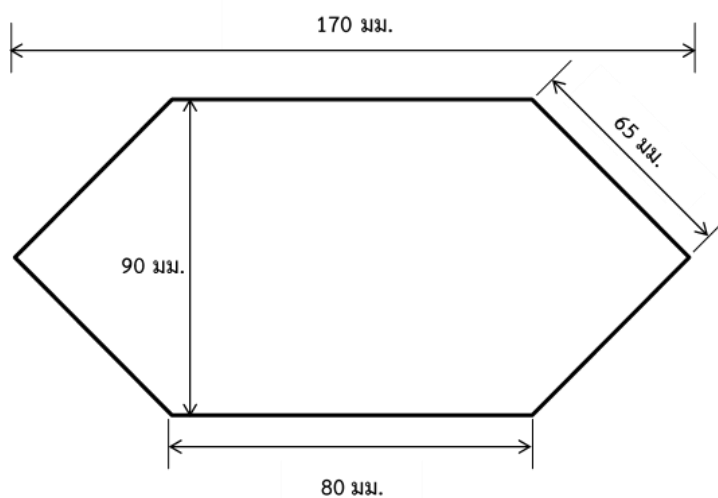
4.6 การซึมผ่านก๊าซ (Gas transmission)

4.6.1 การซึมผ่านของไอน้ำ

การซึมผ่านของไอน้ำตามมาตรฐาน ASTM E398 ด้วยเครื่องทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor transmission rate (WVTR), Mocon PERMATRAN-W Model 398) ดังรูปที่ 4.20 โดยใช้อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน $800 \text{ cm}^3/\text{min}$ ความชื้นสัมพัทธ์ 90% เป็นการศึกษาความสามารถในการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์ม ชิ้นงานทดสอบมีลักษณะตามแม่พิมพ์ดังรูปที่ 4.21 ซึ่งมีพื้นที่สำหรับการซึมผ่านของไอน้ำ 50 ตารางเซนติเมตร



รูปที่ 4.20: เครื่องทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำ (Mocon PERMATRAN-W Model 398)



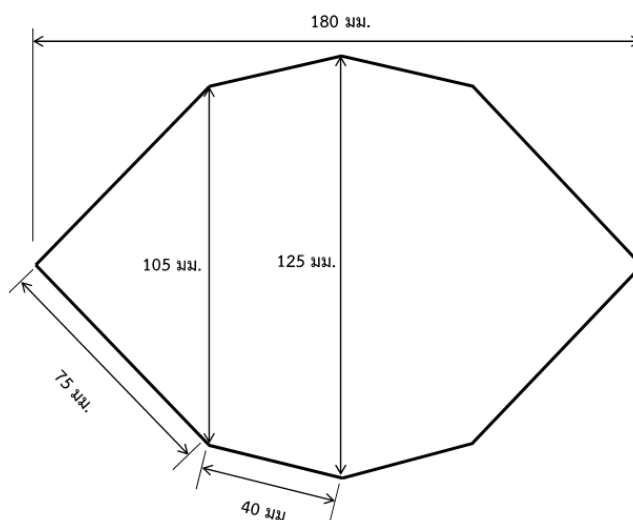
รูปที่ 4.21: ขนาดชิ้นงานฟิล์มสำหรับการทดสอบการซึมผ่านของไอน้ำ

4.6.2 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

ทดสอบการซึมของก๊าซออกซิเจนผ่านฟิล์มตามมาตรฐาน ASTM D3985 ด้วยเครื่องทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Mocon OX-TRAN model 2/21, USA) ดังรูปที่ 4.22 ชิ้นงานที่ใช้ทดสอบมีลักษณะตามแม่พิมพ์ดังรูปที่ 4.23 ซึ่งมีพื้นที่ในการซึมผ่านของไอน้ำ 100 ตารางเซนติเมตรดังรูปที่ 4.21 ใช้อัตราการไหลของก๊าซออกซิเจน $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ ณ อุณหภูมิ $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ความชื้นสัมพัทธ์ 0% ทดสอบตัวอย่างสุตรละ 3 ชิ้นงาน รายงานค่าเฉลี่ย



รูปที่ 4.22: เครื่องทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Mocon OX-TRAN model 2/21, USA)



รูปที่ 4.23: ขนาดชิ้นงานฟิล์มสำหรับการทดสอบการซึมผ่านของไอน้ำ

4.7 ลัทธิฐานวิทยา

4.7.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

การปรับปรุง PLA ด้วยฟล็กในส่วนของ 1 ศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, JEOL JSM 5410 LV) ด้วยความต่างศักย์ 10 กิโลโวลต์ เตรียมชิ้นงานสำหรับใช้ทดสอบโดยการตัดชิ้นงานกว้างประมาณ 5 มิลลิเมตร และนำชิ้นงานไปแช่ไนโตรเจนเหลว (Cryogenic freezing) แล้วหักชิ้นงานทันทีด้วยใบมีด ตัดชิ้นงานลงบนสตัป โดยให้มีความสูงกว่าสตัปขึ้นมาเล็กน้อย จากนั้นจึงนำไปเคลือบทองเพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า และเตรียมนำไปศึกษาด้วยกล้อง SEM ต่อไป โดยภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ

TiO₂ ยางซิลิโคน และยางผสม SAR มีโครงสร้างระดับจุลภาคในระดับนาโนเมตรใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน FE-SEM (Field emission scanning electron microscope, JSM-7610F) ดังรูปที่ 4.24 ซึ่งเป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่าและสามารถวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive X-Ray spectrometer, EDS) เพื่อศึกษาชนิดและปริมาณของธาตุที่พบในตัวอย่างได้ด้วย ในการเตรียมตัวอย่างชิ้นงานทำเช่นเดียวกับการเตรียมชิ้นงาน SEM และศึกษาที่ความต่างศักย์ 1 กิโลโวลต์



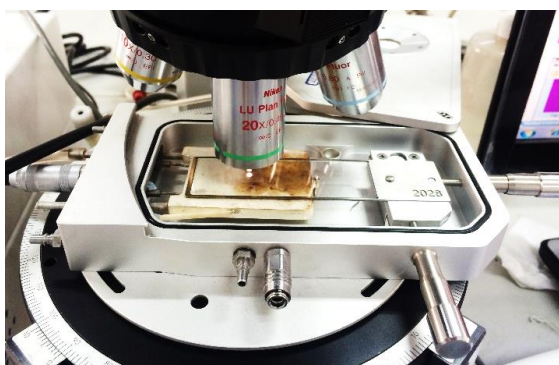
รูปที่ 4.24: กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน FE-SEM (Field emission scanning electron microscope, JSM-7610F)

4.7.2 กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, POM)

ศึกษาพฤติกรรมผลการตกผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, Nikon LV100POL) ดังรูปที่ 4.25 ทดสอบโดยตัดชิ้นงานฟิล์มรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสความยาวด้านละ 10 มิลลิเมตร นำชิ้นงานบนแผ่นสไลด์และปิดด้วยแผ่นปิดสไลด์ จากนั้นจึงให้ความร้อนกับตัวอย่างด้วยแท่นให้ความร้อน (Hot stage) ดังแสดงในรูปที่ 4.26 ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 °C ต่อนาที เพิ่มอุณหภูมิจาก 30 ถึง 200 °C เพื่อล้างประวัติทางความร้อนและรักษาอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงเหลือ 30 °C และเพิ่มอุณหภูมิอีกครั้งจนกระทั่งถึง 200 °C และลดอุณหภูมิลงมายังอุณหภูมิที่ต้องการศึกษา และรักษาอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวเพื่อศึกษาพฤติกรรมผลการตกผลึกของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก



รูปที่ 4.25: กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, Nikon LV100POL)



รูปที่ 4.26: ลักษณะของแท่นให้ความร้อน (Hot stage)

บทที่ 5

ผลและการวิเคราะห์ผลการวิจัย

ผลงานวิจัยในบทที่ 5 นี้แบ่งงานออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกเป็นผลการปรับปรุงการทนต่อความร้อนและระดับความเป็นผลึกของพลาสติกชีวภาพ PLA ด้วยสารก่อผลึก ทัลก์ และ TiO_2 ส่วนที่สองเป็นการปรับลดความเปราะของ PLA ด้วยสารเพิ่มความยืดหยุ่น ได้แก่ ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR ส่วนสุดท้ายเป็นผลการปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกและลดความเปราะของ PLA ด้วยการใช้สารก่อผลึกร่วมกับสารเพิ่มความยืดหยุ่น

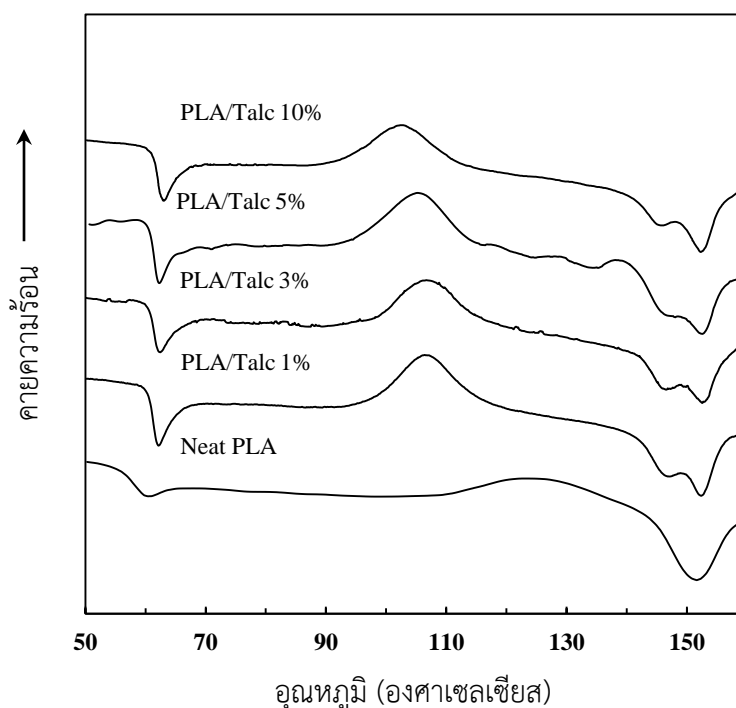
5.1 การปรับปรุงการทนต่อความร้อนและเพิ่มระดับความเป็นผลึกของ PLA ด้วยสารก่อผลึก

PLA เป็นพลาสติกชีวภาพที่มีระดับความเป็นผลึกต่ำ ส่งผลให้ไม่ทนต่อความร้อน ซึ่งเป็นข้อจำกัดที่ทำให้ PLA ยังไม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างหลากหลาย งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาผลของการเติมทัลก์และ TiO_2 เพื่อทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกและเพิ่มระดับความเป็นผลึกให้กับ PLA นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลของปริมาณสารก่อผลึกต่อสมบัติด้านต่างๆ

5.1.1 สมบัติเชิงความร้อน

5.1.1.1 วิเคราะห์การเกิดผลึกด้วยเทคนิค DSC ภายใต้อุณหภูมิไม่คงที่ (Non - isothermal crystallization)

ผลการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimetry, DSC) ภายใต้อุณหภูมิไม่คงที่ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2^{nd} heating) เพื่อวิเคราะห์อุณหภูมิแปรสภาพแก้ว (T_g) อุณหภูมิก่อผลึก (T_{cc}) อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) และระดับความเป็นผลึกของ PLA PLA/Talc และ PLA/ TiO_2 ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ (1) ดังแสดงในหัวข้อ 2.2.2 การศึกษาด้วยเทคนิค DSC พบว่า PLA มีอุณหภูมิแปรสภาพแก้ว (T_g) 58.1°C อุณหภูมิก่อผลึก (T_{cc}) 126.1°C และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) 151.5°C ดังรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1: เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA และ PLA ผสมทัลก์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2nd heating)

ผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC แสดงดังเทอร์โมแกรมในรูปที่ 5.1 และสรุปดังตารางที่ 5-1 โดยแสดงสมบัติเชิงความร้อนของ PLA และ PLA ผสมทัลก์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมทัลก์ใน PLA ทำให้ T_g เพิ่มขึ้นเล็กน้อย และทำให้ T_{cc} ลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดย T_{cc} ของ PLA ลดลงจาก 126°C เป็น 106.5 106.7 105.5 และ 102.8 °C เมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก เนื่องจากทัลก์ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก ช่วยเพิ่มจุดก่อผลึกใน PLA มากขึ้น ส่งผลให้ผลึกเกิดได้เร็วขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง นอกจากนี้ ทัลก์ยังช่วยเพิ่มระดับความเป็นผลึกของ PLA ให้สูงขึ้นกว่า 3 เท่า การเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ทำให้ระดับความเป็นผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5.8 เป็น 17.1 จากเทอร์โมแกรม DSC ในรูปที่ 5.1 เห็นได้ว่า Neat PLA แสดงลักษณะ T_m เป็นพีกเดี่ยวที่อุณหภูมิ 151.5°C แต่การเติมทัลก์สัดส่วนต่างๆแสดงลักษณะเป็นพีกคู่ (Bimodal melting peak) แสดงถึงการสลายของผลึกที่มีความเสถียรทางความร้อนที่ต่างกัน 2 แบบ คือ พีก T_{m1} เป็นการหลอมเหลวของผลึกที่มีความเสถียรทางความร้อนต่ำกว่า ณ อุณหภูมิประมาณ 147°C ส่วนพีก T_{m2} เป็นการหลอมเหลวของผลึกที่มีความสมบูรณ์และมีเสถียรทางความร้อนที่สูงกว่า ณ อุณหภูมิประมาณ 152°C [34]

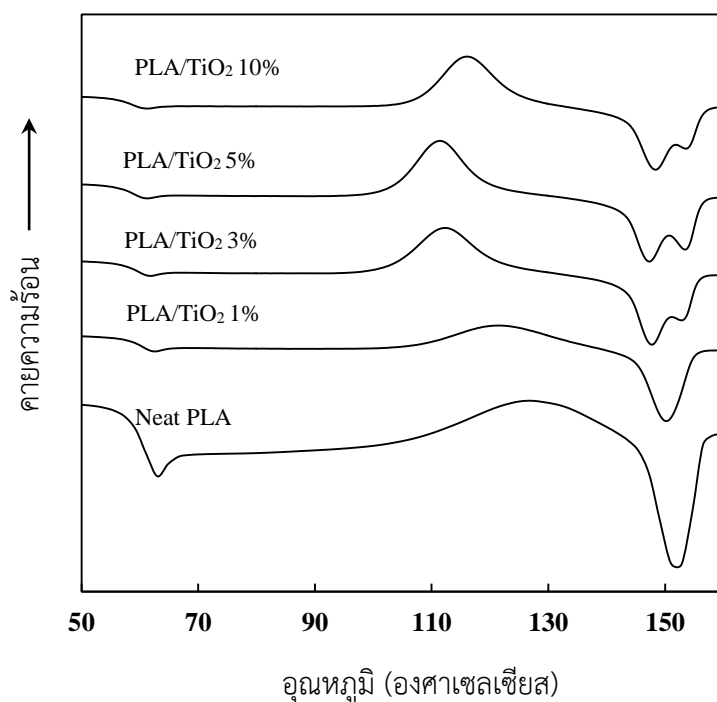
ตารางที่ 5-1: สมบัติเชิงความร้อนจากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA ผสมทัลก์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	% X_c
Neat PLA	58.06	126.13	-	151.47	15.88	21.24	5.76
PLA/Talc 1%	61.40	106.45	147.06	152.38	25.06	40.05	16.26
PLA/Talc 3%	60.29	106.72	146.76	152.50	22.01	37.12	16.73
PLA/Talc 5%	61.36	105.26	147.78	152.27	22.07	37.22	17.13
PLA/Talc 10%	61.91	102.84	145.22	152.32	19.78	33.27	16.10

สารก่อกผลึก TiO_2 ช่วยเร่งและเพิ่มผลึกของ PLA ได้ ดังการลดลงของ T_{cc} ส่วนระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเติม TiO_2 ปริมาณต่างๆ เปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารก่อกผลึก ทัลก์ และ TiO_2 ที่เติมใน PLA พบว่าทัลก์ช่วยปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกของ PLA ได้ดีกว่า พิจารณาได้จากระดับความเป็นผลึกที่มากกว่าและ T_{cc} ที่ต่ำกว่า เมื่อเติมสารก่อกผลึกทั้งสองในปริมาณที่เท่ากัน

อิทธิพลของ TiO_2 ที่ใช้เป็นสารก่อกผลึกใน PLA ส่งผลต่อสมบัติเชิงความร้อนดังเทอร์โมแกรมในรูปที่ 5.2 และสรุปดังตารางที่ 5-2 พบว่า T_g ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเติม TiO_2 ในปริมาณต่างๆ โดยมีอุณหภูมิประมาณ $58^\circ C$ แต่ทำให้ T_{cc} ลดลง เมื่อเทียบกับ PLA เช่นเดียวกับการเติมทัลก์ การเติม TiO_2 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ไม่ส่งผลต่อระดับความเป็นผลึก ในขณะที่การเติมทัลก์ที่สัดส่วนเดียวกันนี้ ทำให้ระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นถึง 3 เท่าจากร้อยละ 5.8 เป็นร้อยละ 16.3 แม้ว่าการเติม TiO_2 ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ทำให้ระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่าจากร้อยละ 5.8 เป็นร้อยละ 12.3 แต่มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณเป็นร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

T_m ของ PLA ที่เติม TiO_2 เริ่มมี 2 พิกเมื่อเติม TiO_2 ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักขึ้นไป ที่อุณหภูมิ $147^\circ C$ (T_{m1}) และ $153^\circ C$ (T_{m2}) ดังรูปที่ 5.2 โดย T_{m2} เป็นพิกที่มีอุณหภูมิสูงกว่าเป็นถึงการหลอมเหลวของผลึกที่มีความสมบูรณ์ และมีเสถียรทางความร้อนสูงกว่าที่ T_{m1}



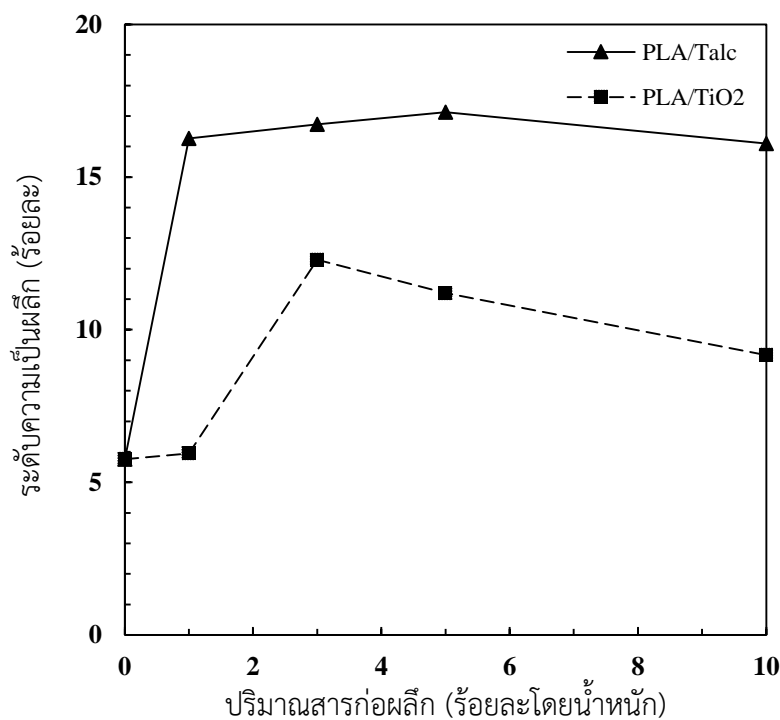
รูปที่ 5.2: เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA และ PLA ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2nd heating)

ตารางที่ 5-2: สมบัติเชิงความร้อนจากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

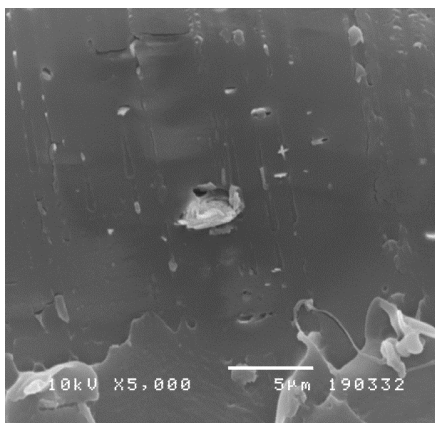
ตัวอย่าง	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	% X_c
Neat PLA	58.06	126.13	-	151.47	15.88	21.24	5.76
PLA/1% TiO ₂	59.30	121.60	-	150.20	18.76	24.24	5.95
PLA/3% TiO ₂	58.50	112.30	147.70	152.80	23.37	34.47	12.29
PLA/5% TiO ₂	58.20	111.40	147.30	153.40	25.61	35.52	11.20
PLA/10% TiO ₂	58.30	115.80	148.40	153.60	24.39	32.07	9.17

พิจารณาระดับความเป็นผลึกของ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์ และ TiO₂ ที่สัดส่วนต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 5.3 พบว่าการเติมทัลก์เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทำให้ระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นกว่า 3 เท่า จากร้อยละ 5.8 เป็น 16.3 เนื่องจากทัลก์มีการกระจายตัวได้ดีใน PLA ดังภาพถ่ายจากกล้อง

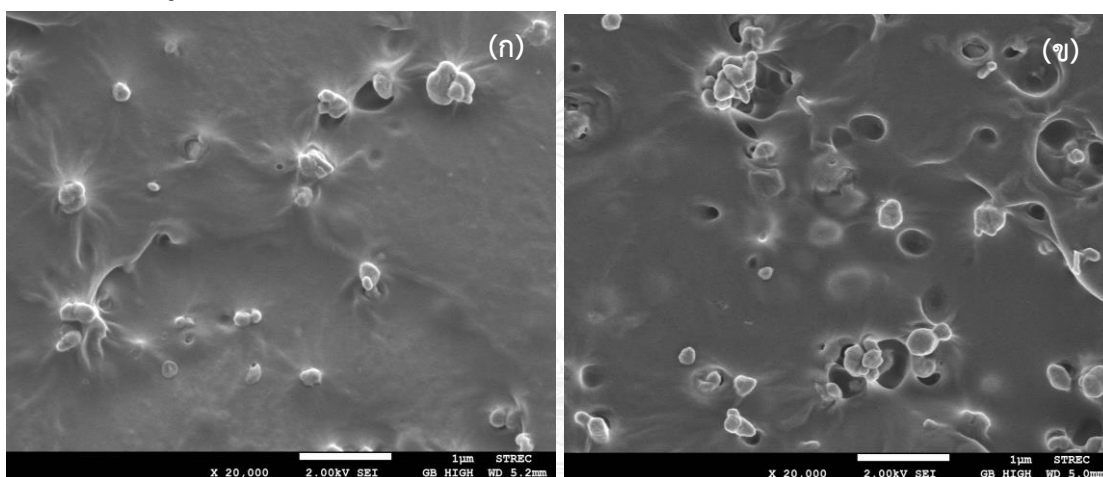
จุลทรรศน์แบบส่องกราดในรูปที่ 5.4 เมื่อเพิ่มปริมาณของทัลก์เป็นร้อยละ 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าระดับความเป็นผลึกใกล้เคียงกัน คือ ร้อยละ 16.7 17.1 และ 16.1 ตามลำดับ ในขณะที่การเติม TiO_2 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักไม่ส่งผลต่อระดับความเป็นผลึกและเมื่อเติม TiO_2 ปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ทำให้ระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5.8 เป็น 12.9 เมื่อเพิ่มปริมาณ TiO_2 เป็นร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ทำให้ระดับความเป็นผลึกมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากที่สัดส่วนดังกล่าวมีการรวมตัวกันของอนุภาค TiO_2 ดังหลักฐานภาพจากการศึกษาด้านสัณฐานวิทยาในรูปที่ 5.5 จึงส่งผลให้กระจายตัวได้ไม่ดี ดังนั้น ทัลก์จึงเป็นสารก่อผลึกที่ช่วยเพิ่มระดับความเป็นผลึกให้กับ PLA ได้ดีกว่า TiO_2 โดยการเติมทัลก์เพียงเล็กน้อยก็เพียงพอสำหรับเพิ่มระดับความเป็นผลึกให้กับ PLA หากใช้สารก่อผลึก TiO_2 ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้ระดับความเป็นผลึกกลับมีแนวโน้มลดต่ำลง [35]



รูปที่ 5.3: ระดับความเป็นผลึกของ PLA PLA ผสมทัลก์และ PLA ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 5.4: ลักษณะการกระจายตัวของทลักร้อยละ 1 โดยน้ำหนักใน PLA

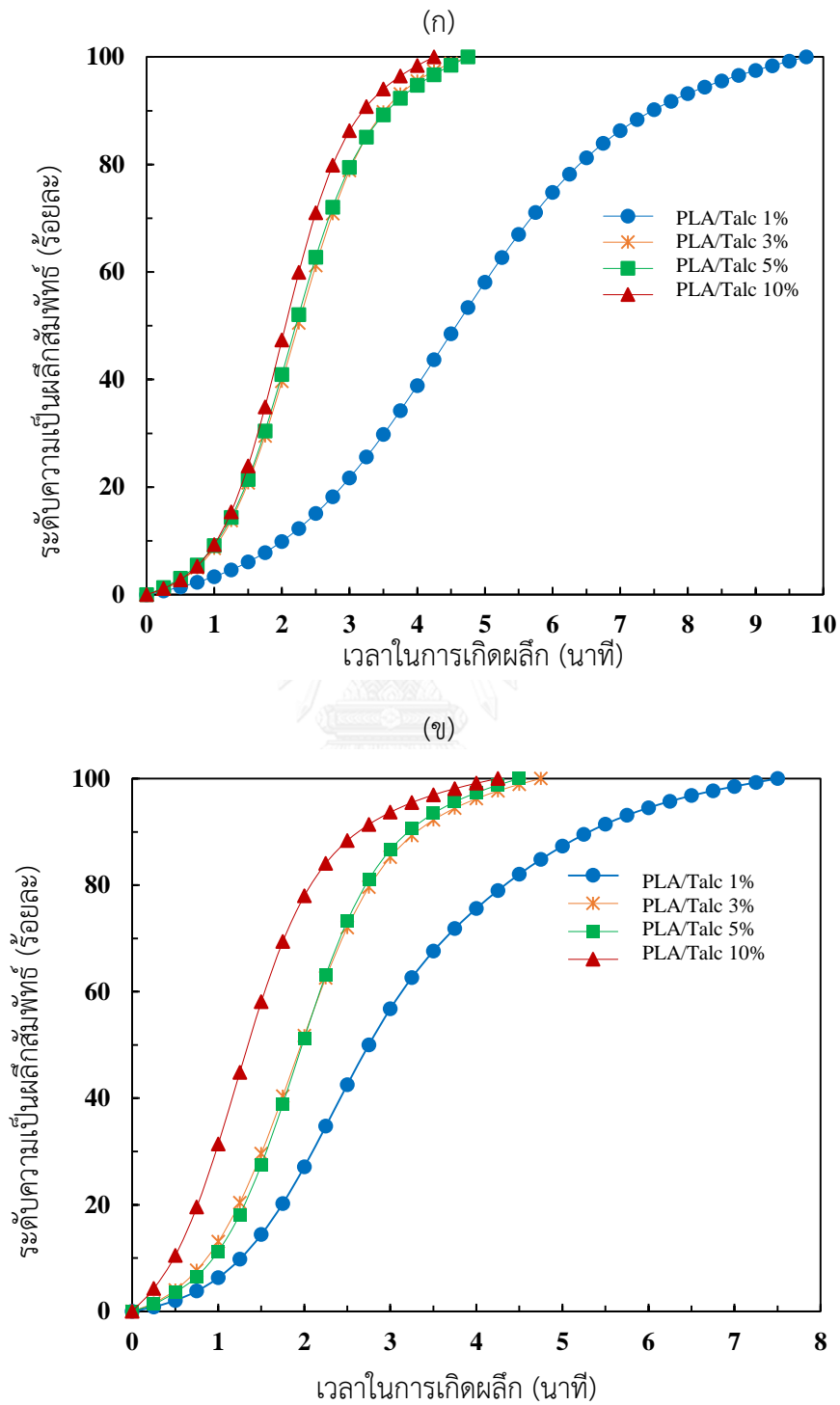


รูปที่ 5.5: ลักษณะการกระจายตัวของ TiO_2 ร้อยละ (ก) 5 และ (ข) 10 โดยน้ำหนักร้อยละ

5.1.1.2 วิเคราะห์การเกิดผลึกด้วยเทคนิค DSC ภายใต้อุณหภูมิคงที่ (Isothermal crystallization)

ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC ภายใต้อุณหภูมิคงที่ เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณสารก่อผลึก ทลักร้อยละ และ TiO_2 ต่อระยะเวลาในการเกิดผลึก ณ อุณหภูมิคงที่ 105 °C และ 110 °C รูปที่ 5.6(ก) แสดงระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ ณ อุณหภูมิ 105 °C ของ PLA ที่ผสมทลักร้อยละปริมาณต่างๆ พบว่า PLA เป็นพลาสติกชีวภาพที่เกิดผลึกได้ช้ามาก โดยใช้เวลามากกว่า 45 นาทีในการทำให้ PLA มีระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์เป็นร้อยละ 50 หรือใช้ระยะเวลาในการเกิดผลึก (Crystallization half time) มากกว่า 45 นาที ในขณะที่การเติมทลักร้อยละเพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนักร้อยละ ทำให้ระยะเวลาในการเกิดผลึกลดลงเหลือเพียง 2.8 นาทีเท่านั้น เนื่องจากการเติมทลักร้อยละทำให้เกิดจุดก่อผลึกใน PLA มากขึ้นและช่วยเร่งให้มีการตกผลึกให้จำนวนมากขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของทลักร้อยละ 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักร้อยละ พบว่าระยะเวลาในการเกิดผลึกลดลงเป็น 1.96 1.97 และ 1.35 นาทีตามลำดับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการศึกษาเป็น 110 °C ดังรูปที่ 5.6 (ข) พบว่า PLA ที่เติมทลักร้อยละ

สัดส่วนต่างๆ ใช้เวลาในการตกผลึกนานกว่าที่ 105°C โดยใช้ครึ่งเวลาของการเกิดผลึกเป็น 4.58 2.24 2.20 และ 2.05 เมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

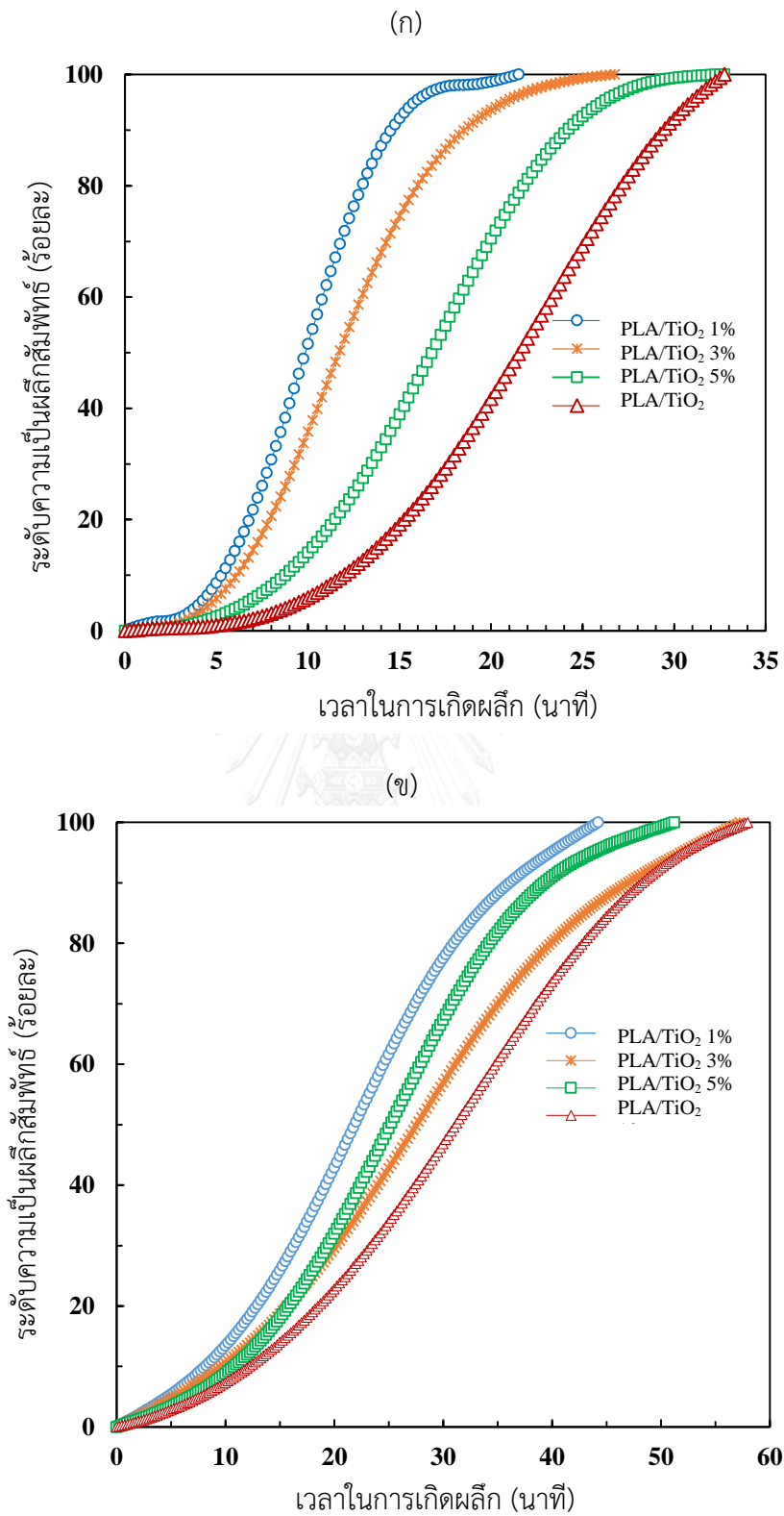


รูปที่ 5.6: ระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ของ PLA ผสมทัลก์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ (ก) 105°C และ (ข) 110°C

รูปที่ 5.7(ก) แสดงระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ของ PLA ผสม TiO_2 ภายใต้อุณหภูมิ $105\text{ }^\circ\text{C}$ พบว่าครึ่งเวลาของการเกิดผลึกของ PLA ลดลงจากมากกว่า 45 นาทีเป็น 9.9 11.7 16.8 และ 21.5 นาที เมื่อเติม TiO_2 ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ เมื่อศึกษาครึ่งเวลาของการเกิดผลึกที่อุณหภูมิ $110\text{ }^\circ\text{C}$ พบว่าการเติม TiO_2 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทำให้ครึ่งเวลาในการเกิดผลึกของ PLA ลดลงเป็น 21.9 นาที และเมื่อเพิ่มปริมาณของ TiO_2 ทำให้ครึ่งเวลาในการผลึกสูงขึ้นและผลึกเกิดได้ยากขึ้น เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค TiO_2

การเติม TiO_2 ใน PLA สามารถช่วยลดครึ่งเวลาในการเกิดผลึกให้กับ PLA ได้ถึง 20 นาทีที่อุณหภูมิ $110\text{ }^\circ\text{C}$ ดังรูปที่ 5.7(ก) จากเดิมที่ต้องใช้เวลามากกว่า 45 นาที แต่อย่างไรก็ตามการเติมทัลก์สามารถช่วยลดครึ่งเวลาของการเกิดผลึกใน PLA ได้มากกว่า โดยใช้เวลาเพียง 1-2 นาทีเท่านั้น แสดงว่าทัลก์เป็นสารก่อผลึกที่มีประสิทธิภาพและเหมาะสมในการเร่งการตกผลึกให้กับ PLA มากกว่า TiO_2

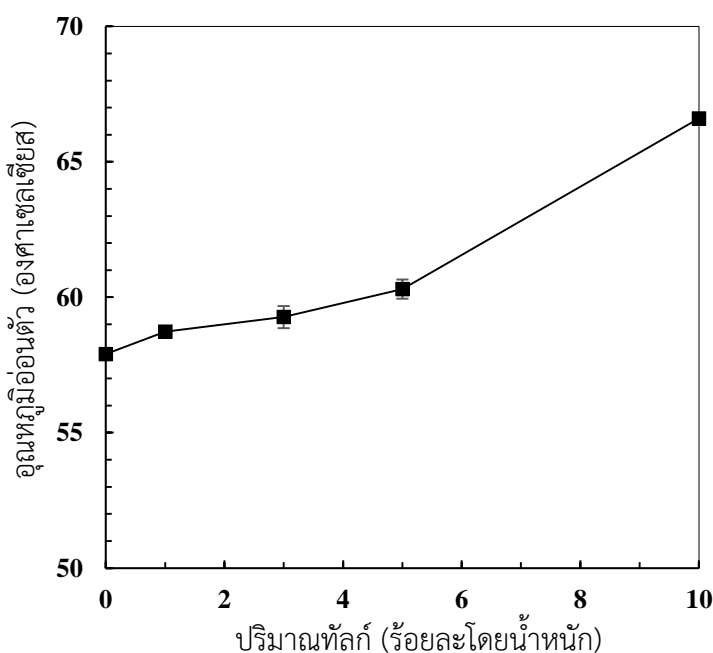




รูปที่ 5.7: ระดับความเป็นผลึกสัมพัทธ์ของ PLA ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักภายใต้อุณหภูมิ (ก) 105 °C และ (ข) 110 °C

5.1.1.3 อุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคต

ผลการศึกษาด้วยเทคนิค DSC ยืนยันว่าการเติมทล็กใน PLA ทำให้ระดับความเป็นผลึกของ PLA สูงขึ้นและใช้เวลาในการเกิดผลึกน้อยกว่าการเติม TiO_2 จึงนำ PLA ที่เติมทล็กปริมาณต่างๆ มาทดสอบอุณหภูมิการอ่อนตัวแบบไวแคต ผลดังแสดงในรูปที่ 5.8 พบว่าการเพิ่มปริมาณของทล็กทำให้อุณหภูมิอ่อนตัวมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเติมทล็กร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ทำให้อุณหภูมิอ่อนตัวของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 57.9 เป็น 58.7 59.3 60.3 และ 66.6 °C แสดงว่าทล็กสามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับ PLA ได้แต่ยังไม่มากนัก



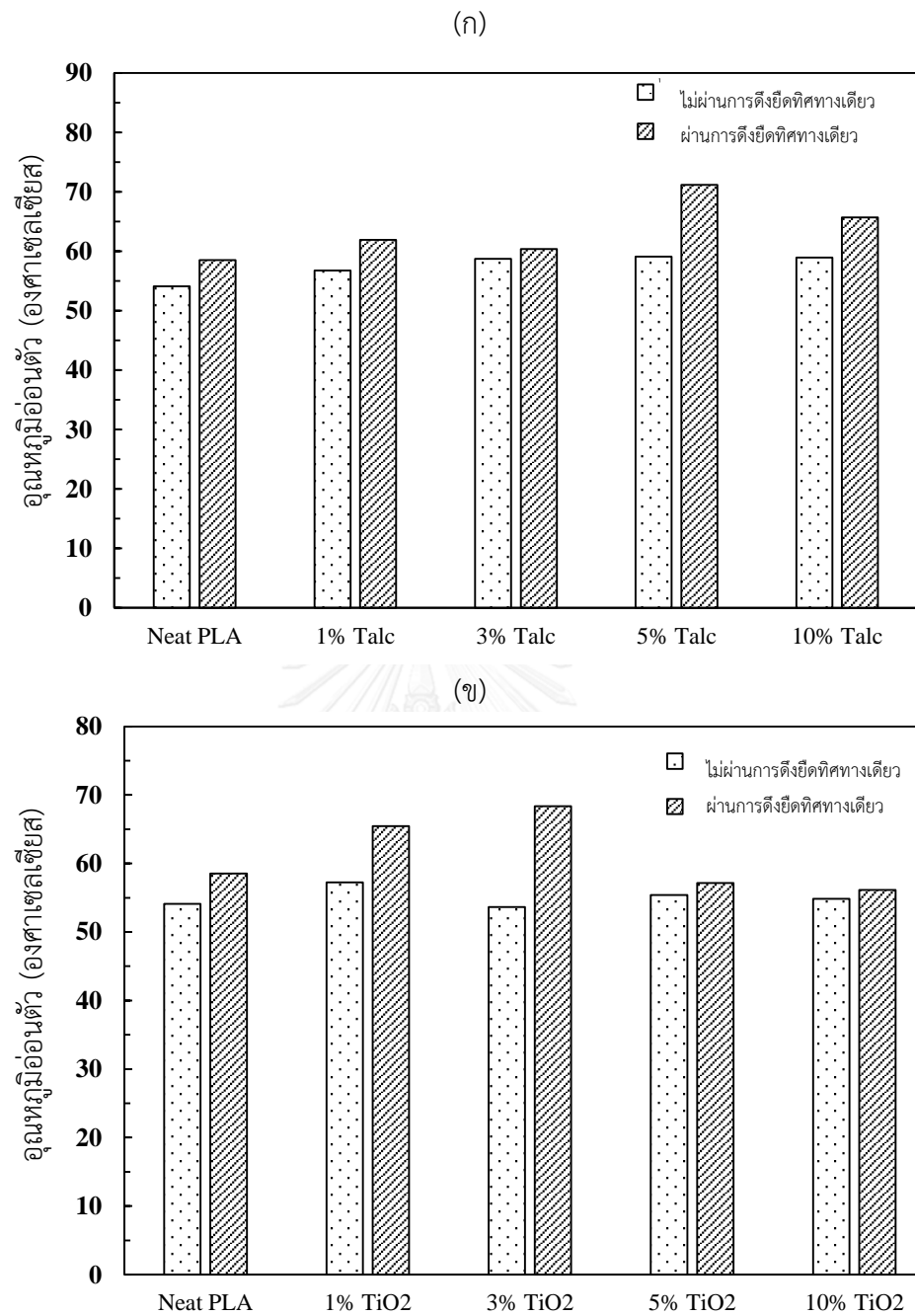
รูปที่ 5.8: อุณหภูมิอ่อนตัวแบบไวแคตของ PLA และ PLA ผสมทล็ก ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

5.1.1.4 อุณหภูมิอ่อนตัวจากการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อน (Thermomechanical analysis, TMA)

การเพิ่มความเสถียรทางความร้อนของฟิล์ม PLA นอกจากการเติมสารก่อผลึกแล้ว การดัดยัดทิศทางเดียว ณ อุณหภูมิเหนือ T_g เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มการทนต่อความร้อนของฟิล์ม PLA ได้มากขึ้น รูปที่ 5.9-1(ก) และ 5.9-1(ข) เปรียบเทียบอุณหภูมิการอ่อนตัว (Softening temperature, T_s) ด้วยการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อนของฟิล์ม PLA ที่เติมทล็กและ TiO_2 ที่ไม่ผ่านและผ่านการดัดยัดเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่ในทิศทางเดียวตามลำดับ พบว่าการเติมทล็กทำให้ T_s ของฟิล์ม PLA เพิ่มขึ้นสูงกว่าการเติม TiO_2 ซึ่งสอดคล้องกับระดับความเป็นผลึกที่เพิ่มสูงขึ้นมากกว่าเมื่อเติมทล็ก เนื่องจากผลึกเป็นบริเวณที่มีความแข็งแรงมากกว่าส่วนที่เป็นอสัณฐาน ดังนั้นเมื่อปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ต้องใช้พลังงานความร้อนหรืออุณหภูมิที่สูงขึ้น ในการทำให้สายโซ่เกิดการ

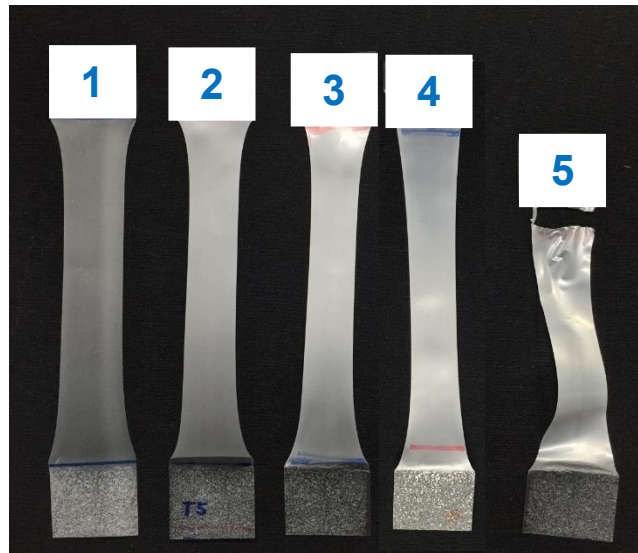
เคลื่อนตัวได้จนกระทั่งทำให้ชิ้นงานอ่อนตัวลง โดย T_g ของ PLA เพิ่มจาก 54.1 เป็น 56.8 58.7 59.1 และ 59.0 °C เมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ ในขณะที่การเติม TiO_2 ในสัดส่วนเดียวกันทำให้ T_g เป็น 57.3 53.7 55.4 และ 54.8 °C เมื่อปรับปรุงกระบวนการหลังการขึ้นรูปด้วยการนำฟิล์มไปผ่านการดั่งยัดทิศทางเดียว พบว่าอุณหภูมิอ่อนตัวของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 54.1 เป็น 58.5 °C และทำให้ T_g ของฟิล์มทั้งที่เติมทัลก์และ TiO_2 ทุกปริมาณการเติมเพิ่มขึ้น แสดงถึงการทนต่อความร้อนเพิ่มสูงขึ้น โดยเพิ่มอุณหภูมิถึง 60 °C ร่วมกับการดั่งยัดเป็นสองเท่าด้วยอัตรา 50 มิลลิเมตร ต่อนาที โดยการเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักทำให้ T_g ของฟิล์ม PLA เพิ่มขึ้นสูงสุดเป็น 71.2 °C

เนื่องจากการเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ทำให้ T_g ของฟิล์ม PLA เพิ่มขึ้นสูงสุด จึงนำมาศึกษาต่อโดยดั่งยัดที่สัดส่วนการดั่งยัด 1 – 5 เท่า พบว่าฟิล์มที่ถูกดั่งยัดสายโซ่มีการจัดเรียงตัวอีกครั้ง จึงมีลักษณะขุ่นขึ้น เมื่อสัดส่วนการดั่งยัดสูงขึ้น ดังแสดงลักษณะปรากฏในรูปที่ 5.9-2(ก) แต่ขาดลงเมื่อสัดส่วนการดั่งยัดเป็น 5 เท่า นอกจากนี้พบว่าสัดส่วนการดั่งยัดส่งผลต่อ T_g อย่างไม่มีนัยสำคัญ โดยทำให้ T_g ใกล้เคียงกันในสัดส่วนการดั่งยัด 1-4 เท่า คือ ประมาณ 72 °C ดังรูปที่ 5.9-2(ข)

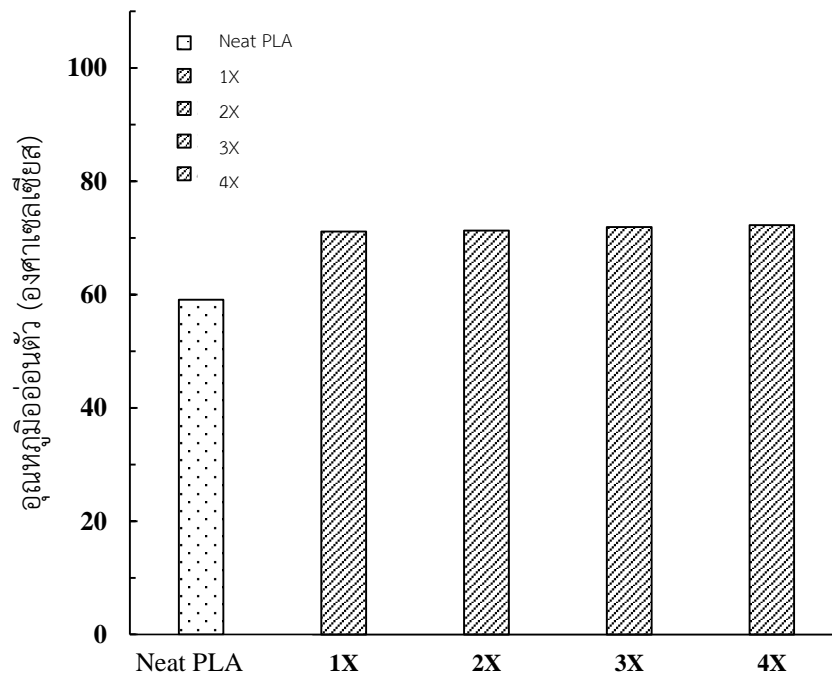


รูปที่ 5.9-1: อุณหภูมิอ่อนตัวของฟิล์มที่ไม่ผ่านและผ่านการดัดยัดทิศทางเดียวจากการวิเคราะห์เชิงกล
- ความร้อนของ (ก) PLA/ทัลก์ และ (ข) PLA/ไทเทเนียมไดออกไซด์

(ก)



(ข)



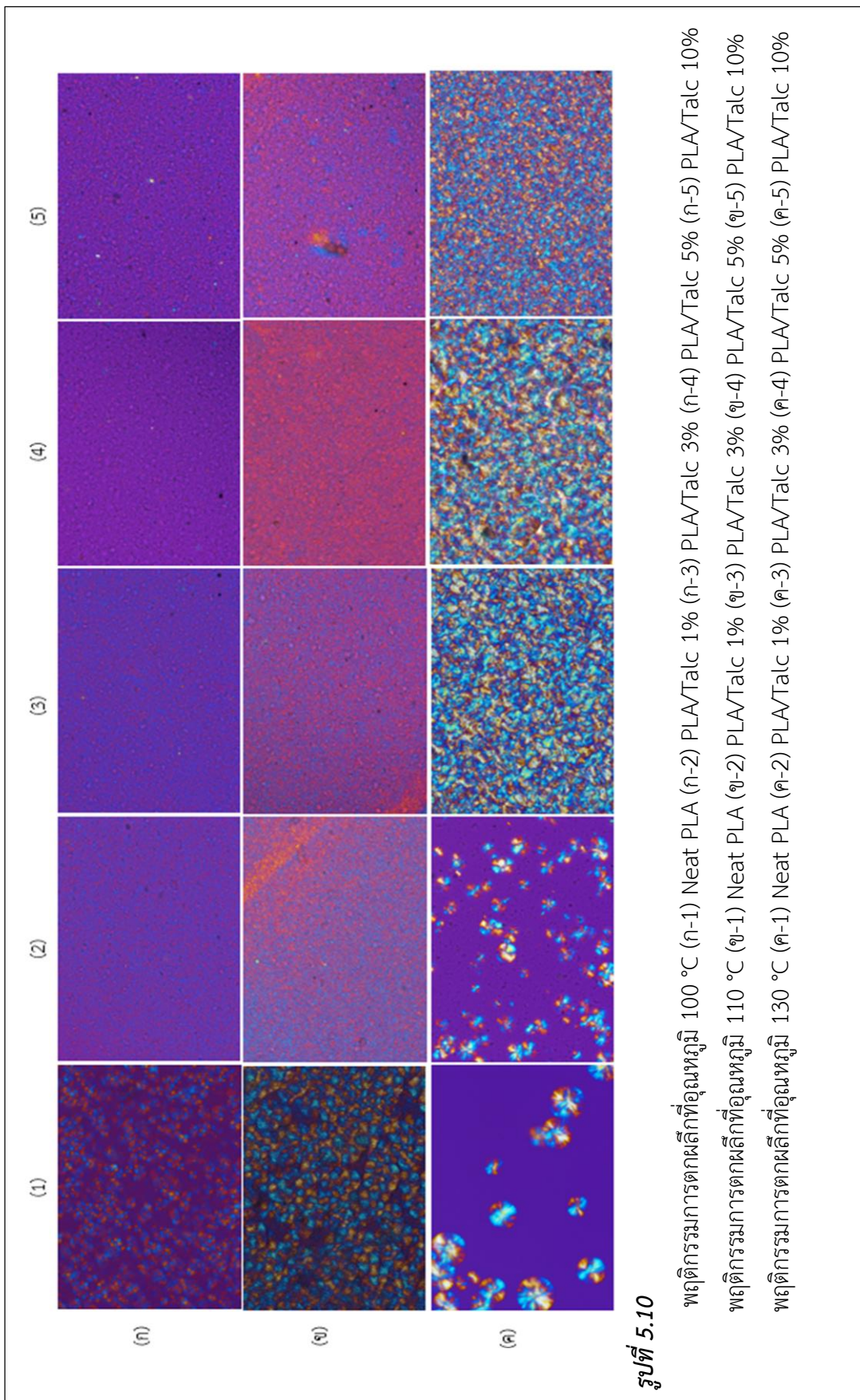
การดึงยืดทิศทางเดียวด้วยอัตราส่วนต่างๆ

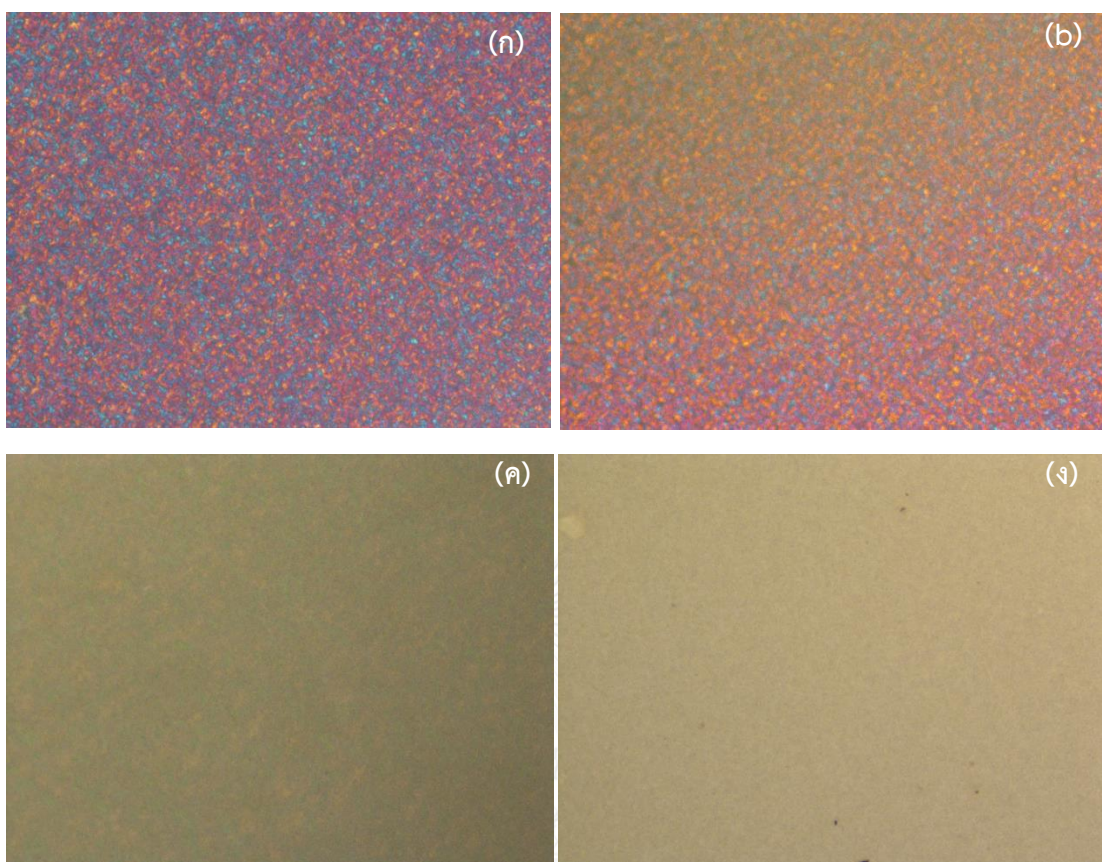
รูปที่ 5.9-2: การดึงยืดฟิล์ม PLA ที่เติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนดึงยืดต่างๆ

(ก) ลักษณะปรากฏเมื่อฟิล์มถูกดึงยืดเป็น 1-5 เท่า (ข) ความหยาบมีอ่อนตัวของฟิล์ม เมื่อถูกดึงยืดเป็น 1-4 เท่า

5.1.2 พฤติกรรมการเกิดผลึก

รูปที่ 5.10 แสดงพฤติกรรมการเกิดผลึกที่ศึกษาด้วย POM ของ PLA และ PLA ที่เติมทัลก์ที่อุณหภูมิ 100 110 และ 130 °C ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิก่อผลึก (T_{cc}) ของ PLA ที่เติมทัลก์ และ TiO_2 ปริมาณต่างๆ ดังผลจาก DSC ในตารางที่ 5-1 และ 5-2 ตามลำดับ การศึกษาพฤติกรรมการผลึกของ PLA พบว่ามีผลึกขนาดใหญ่ ใช้เวลากว่า 20 นาทีในการเริ่มเกิดการตกผลึกและใช้เวลาเกินกว่า 45 นาทีในการเกิดผลึกที่สมบูรณ์ ณ อุณหภูมิ 100 110 และ 130 °C การเติมทัลก์ทำให้ PLA สามารถตกผลึกได้เร็วขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตเห็นการเริ่มตกผลึกได้ในระยะเวลาสั้นๆ ผลึกที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็ก และมีปริมาณมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเติมทัลก์ปริมาณต่างๆ เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA จากการศึกษาที่อุณหภูมิ 100 110 และ 130 °C โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 110 °C สามารถสังเกตเห็นการเริ่มตกผลึกได้ภายใน 1-2 นาทีแรกและใช้เวลาเพียง 4-5 นาทีเท่านั้นในการตกผลึกอย่างสมบูรณ์ ซึ่งสอดคล้องกับระดับความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นสูงสุด การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อพฤติกรรมการตกผลึกพบว่า PLA ที่เติมทัลก์ปริมาณต่างๆ มีการตกผลึกได้เร็วที่สุดที่อุณหภูมิ 110 °C และตกผลึกได้ช้าลง โดยใช้เวลาในการเริ่มตกผลึกเกินกว่า 10 นาที และใช้เวลาเกินกว่า 30 นาทีถึง 1 ชั่วโมงในการตกผลึกอย่างสมบูรณ์ สำหรับพฤติกรรมการตกผลึกของ TiO_2 ที่อุณหภูมิ 110 °C แสดงดังรูปที่ 5.11 พบว่าการ TiO_2 ส่งผลให้ PLA ใช้เวลาเกินกว่า 10 นาทีในการเริ่มตกผลึกและใช้เวลาเกินกว่า 30 นาทีจึงสามารถเกิดผลึกได้สมบูรณ์ สำหรับการเติม TiO_2 ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ทำให้ฟิล์มมีความขุ่นมาก จึงไม่สามารถสังเกตเห็นพฤติกรรมการตกผลึกได้ดังรูปที่ 5.11 (ค) และ (ง)





รูปที่ 5.11: พฤติกรรมการตกผลึกที่อุณหภูมิ 110 °C (ก) PLA/TiO₂ 1% (ข) PLA/TiO₂ 3% (ค) PLA/TiO₂ 5% (ง) PLA/TiO₂ 10%

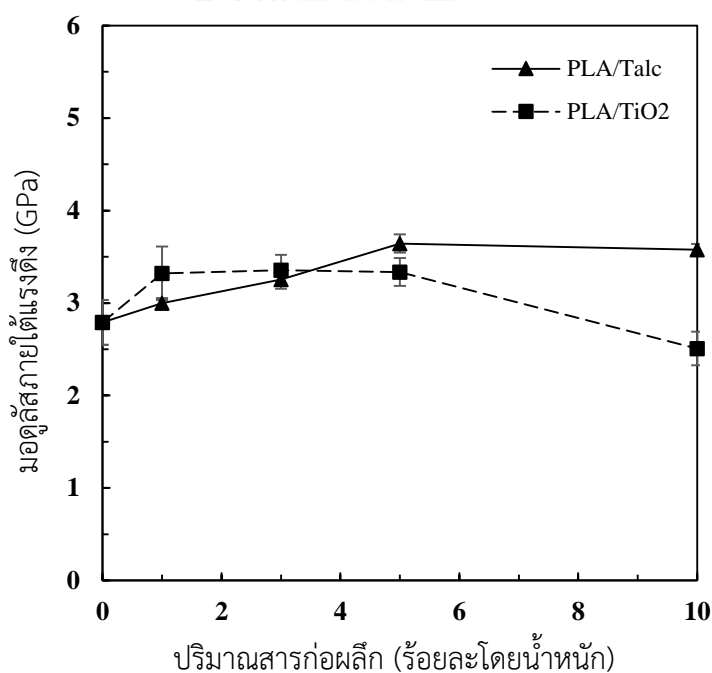
5.1.3 การทดสอบสมบัติเชิงกล

5.1.3.1 สมบัติภายใต้แรงดึง

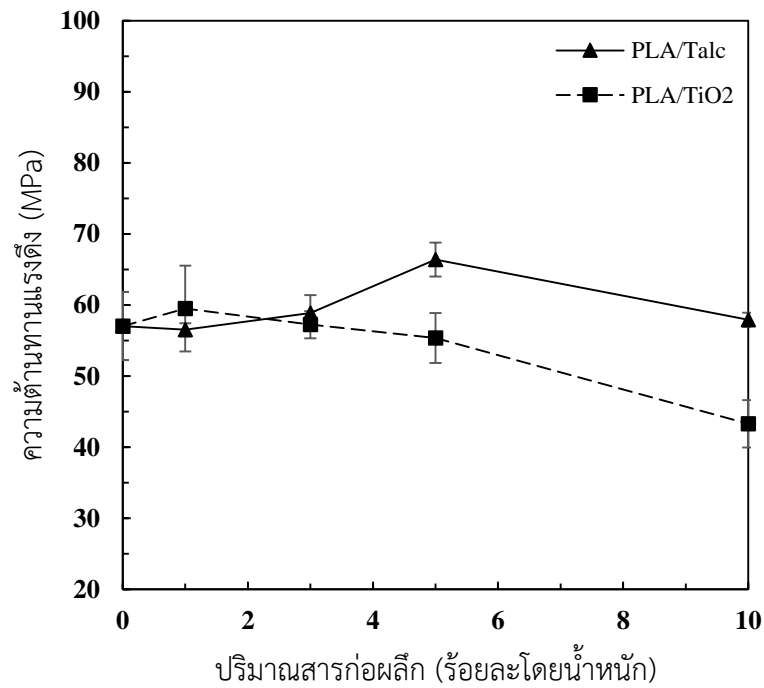
รูปที่ 5.12 แสดงมอดูลัสภายใต้แรงดึง (Tensile modulus) ของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และ TiO₂ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก เนื่องจากทัลก์และ TiO₂ ต่างเป็นอนุภาคที่มีความแข็งมากกว่า PLA จึงทำให้มอดูลัสภายใต้แรงดึงเพิ่มขึ้น การเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ทำให้มอดูลัสภายใต้แรงดึงเพิ่มขึ้นสูงสุดจาก 2.8 เป็น 3.6 GPa ในขณะที่การเติม TiO₂ ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทำให้มอดูลัสแรงดึงเพิ่มขึ้นสูงสุดเป็น 3.3 GPa และมีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม TiO₂ เพิ่มขึ้น คือ 3.4 3.3 และ 2.5 GPa เมื่อเติม TiO₂ ร้อยละ 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ เนื่องจากทัลก์มีโครงสร้างเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ซึ่งเป็นแรงอ่อนๆ และทัลก์มีการกระจายตัวชัดเจนขวางสายโซ่โมเลกุลของ PLA ระหว่างการดึงยึด ส่งผลให้ต้องใช้แรงมากขึ้นในการทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA สามารถเคลื่อนตัวได้เพื่อตอบสนองต่อแรงดึง ดังนั้นเมื่อเติมทัลก์จึงทำให้ ความต้านทานแรงดึง (Tensile strength) ของ PLA เพิ่มขึ้นดังรูปที่ 5.13 การเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดย

น้ำหนัก ทำให้ PLA มีความต้านทานแรงดึงสูงสุด คือ 66.4 MPa แต่กลับมีความต้านทานแรงดึงลดลงเมื่อเติมทัลค์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เนื่องจากการยึดเกาะระหว่างภูมิภาคระหว่างทัลค์และเมตริกซ์ PLA เกิดช่องว่างขึ้นจำนวนมาก ซึ่งยืนยันจากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาตามรูปที่ 5.14 ส่งผลให้ความต้านทานแรงดึงลดลงต่ำลง ส่วนการเติม TiO_2 พบว่า PLA มีความต้านทานแรงดึงสูงสุดเป็น 59.5 MPa เมื่อเติม TiO_2 ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และมีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม TiO_2 เพิ่มมากขึ้น เพราะเกิดการรวมตัวกัน (Agglomerate) ของอนุภาค TiO_2

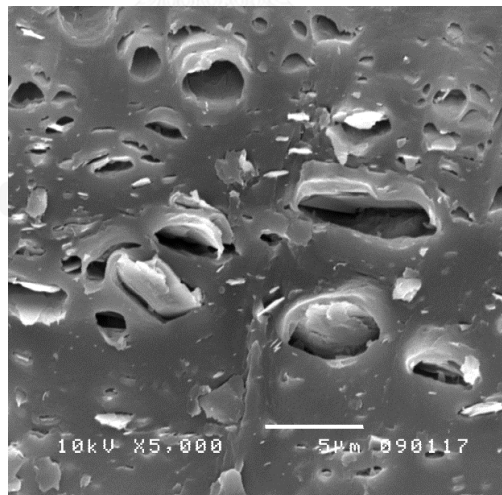
ทัลค์เป็นสารก่อผลึกอนินทรีย์ที่ความแข็งจึงส่งผลฟิล์ม PLA ที่เติมทัลค์มีความเปราะเพิ่มมากขึ้นและทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดของ PLA ลดลงดังรูปที่ 5.15 ระยะยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม PLA ลดลงจากร้อยละ 6.4 เป็น 5.5 5.4 4.7 และ 3.3 เมื่อเติมทัลค์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ ส่วนยึดเกาะระหว่าง PLA และ TiO_2 มีช่องว่างระหว่างภูมิภาคเกิดขึ้นเล็กน้อย จึงทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเล็กน้อยจากร้อยละ 6.4 เป็น 5.4 5.5 5.7 และ 5.8 เมื่อเติม TiO_2 ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ



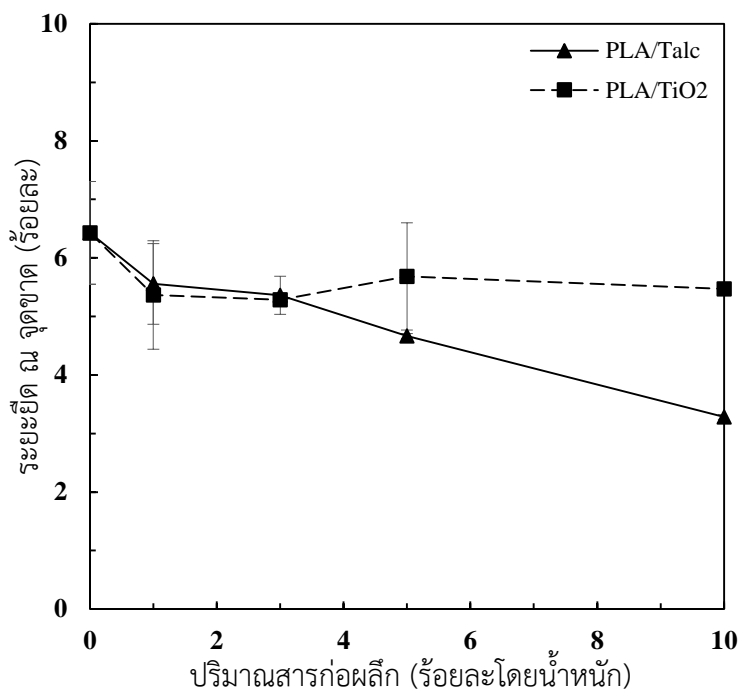
รูปที่ 5.12: มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลค์และไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 5.13: ความต้านทานแรงดึงของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก



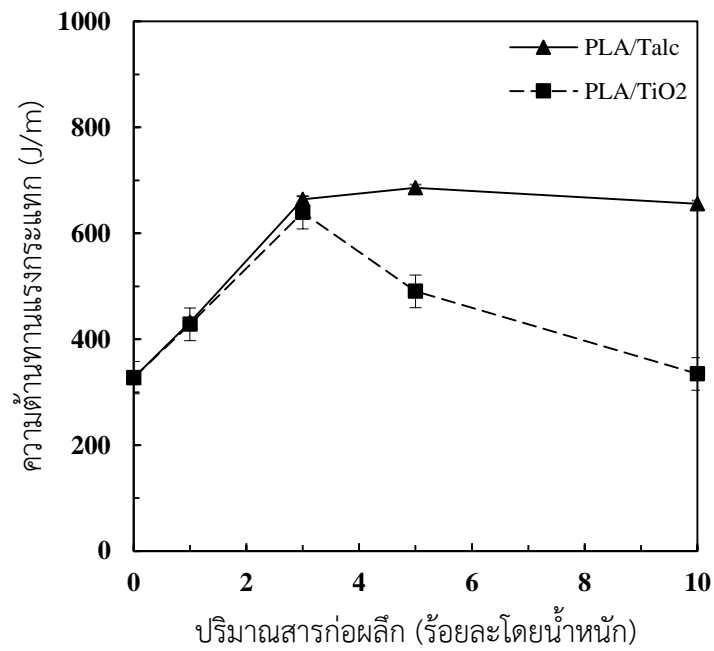
รูปที่ 5.14: การยึดเกาะวัฏภาคเมตริกซ์ PLA กับทัลก์ที่เติมปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก



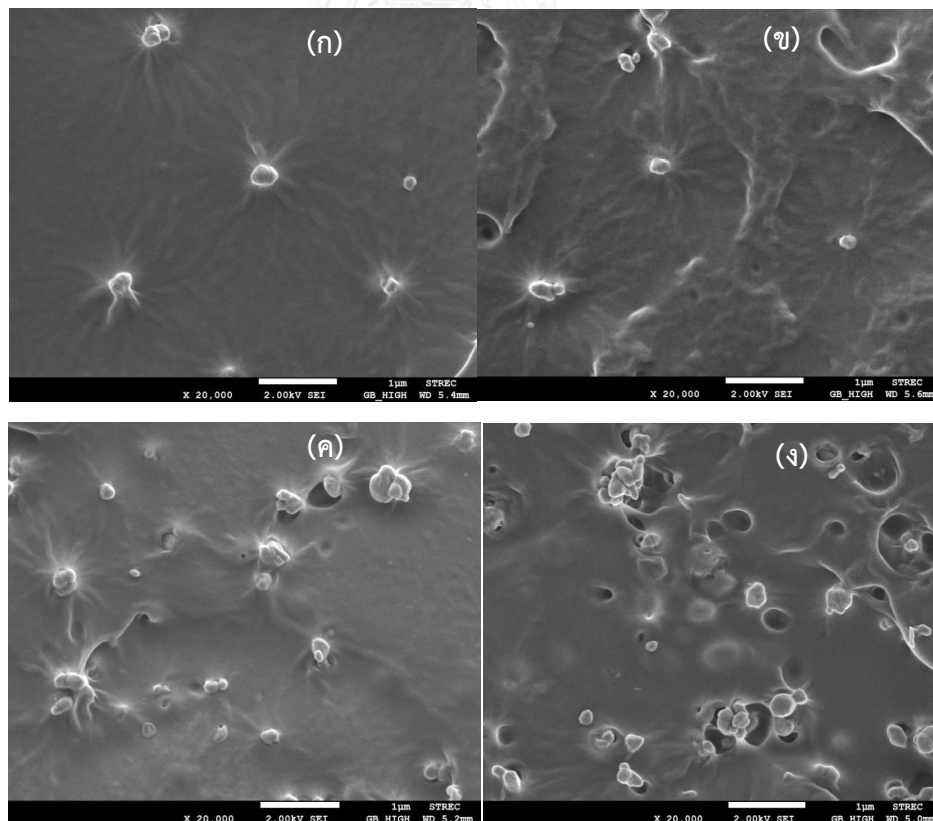
รูปที่ 5.15: ระยะยืด ณ จุดขาด PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

5.1.3.2 สมบัติภายใต้แรงกระแทก

สมบัติภายใต้แรงกระแทกเมื่อเติมทัลก์และ TiO_2 ปริมาณต่างๆ แสดงดังรูปที่ 5.16 พบว่าเมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักทำให้ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้นสูงกว่า 2 เท่า เป็น 685.8 J/m เนื่องจากทัลก์มีโครงสร้างแบบชั้นๆ เมื่อได้รับแรงกระแทกจึงทำให้แต่ละชั้นเกิดการเลื่อนไถล ทัลก์มิได้เกิดการแตกหักทันทีเมื่อได้รับแรงภายนอกกระแทก แต่กลับช่วยดูดซับพลังงานบางส่วนไว้ทำให้ PLA สามารถทนต่อแรงกระแทกได้มากขึ้น โดย PLA สามารถมีความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มขึ้นจาก 327.5 เป็น 432.3 664.1 685.8 และ 655.4 J/m เมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ เช่นเดียวกันกับการเติม TiO_2 ที่ทำให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นจาก 327.5 เป็น 428.3 และ 639.3 J/m เมื่อเติมไทเทเนียมไดออกไซด์ร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก เนื่องจากที่ปริมาณดังกล่าวอนุภาค TiO_2 มีการยึดเกาะกับเมตริกซ์ PLA ได้ดีดังแสดงในรูปที่ 5.17(ก) และ (ข) แต่ความต้านทานแรงกระแทกลดต่ำลงเป็น 490.5 และ 334.6 J/m เมื่อเติม TiO_2 ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ เป็นผลจากการอนุภาค TiO_2 เริ่มจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ดังแสดงในรูปที่ 5.17(ค) และ (ง)



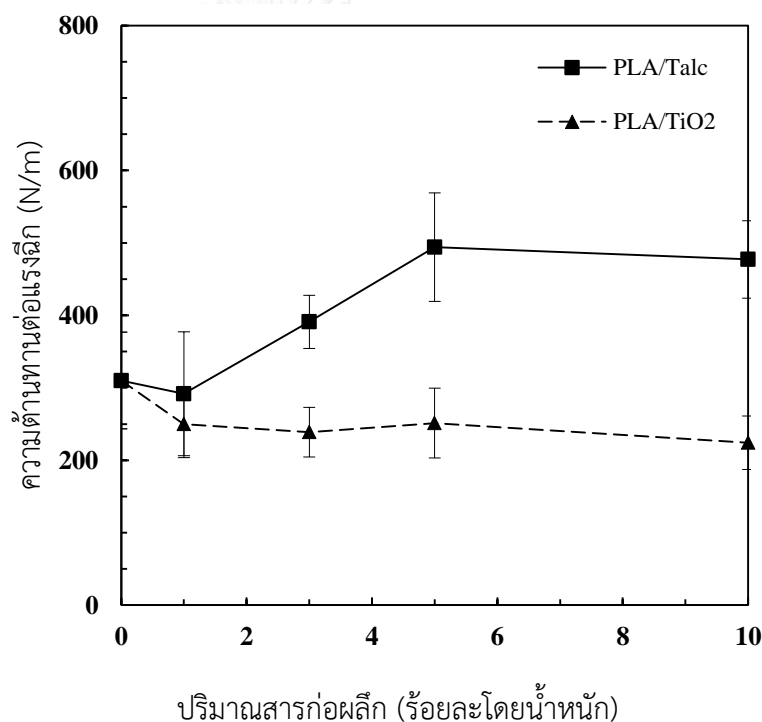
รูปที่ 5. 16: ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์ และไทเทเนียม ไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 5.17: การกระจายตัวและยึดติดระหว่างผิว PLA กับไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมปริมาณ ร้อยละ (ก) 1 (ข) 3 (ค) 5 และ (ง) 10 โดยน้ำหนัก

5.1.3.3 สมบัติการต้านทานแรงฉีก

รูปที่ 5.18 แสดงสมบัติการต้านทานภายใต้แรงฉีกเมื่อเติมทัลค์และ TiO_2 ปริมาณร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมทัลค์ช่วยเพิ่มความต้านทานแรงฉีกของ PLA ได้สูงขึ้น PLA ที่เติมทัลค์สามารถต้านทานแรงฉีกได้ดีกว่า PLA ที่เติม TiO_2 ณ ทุกๆปริมาณที่เติม การเติมทัลค์ ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ทำให้ความต้านทานแรงฉีกสูงสุด คือ 494.3 N/m ซึ่งสอดคล้องกับระดับความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นสูงสุดเป็นร้อยละ 17.1 ดังรูปที่ 5.3 ระดับความเป็นผลึกที่สูง แสดงถึงการมีสายโซ่ที่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบมีมาก จึงทำให้สามารถต้านทานแรงฉีกได้ดีขึ้น นอกจากนี้การกระจายตัวของอนุภาคที่เติมใน PLA ทั้งทัลค์และ TiO_2 ก็สามารถช่วยชะลอรอยฉีกได้แต่เนื่องจากการเติม TiO_2 มีระดับความเป็นผลึกที่ต่ำกว่าเมื่อเติมทัลค์ จึงทำให้ต้านทานแรงฉีกได้ต่ำกว่า



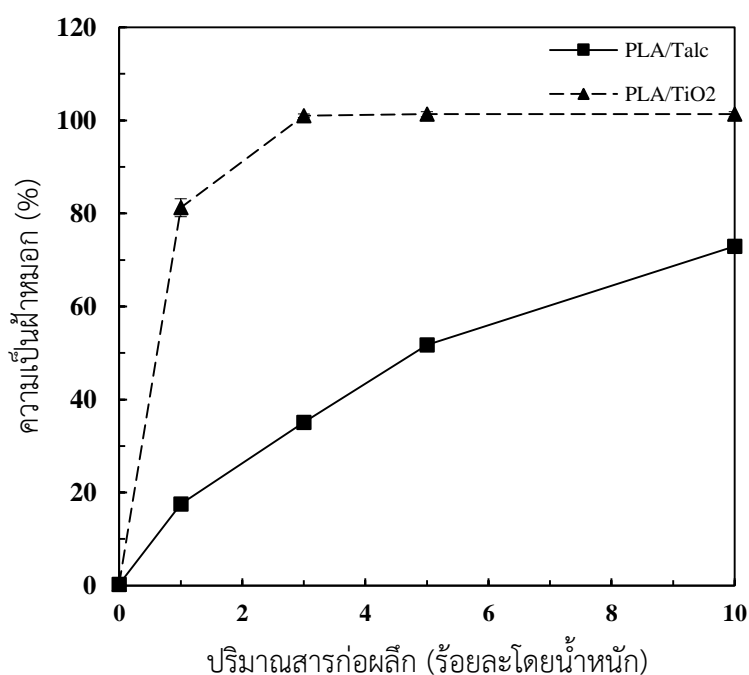
รูปที่ 5.18: ความต้านทานแรงฉีกของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลค์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

5.1.4 การทดสอบสมบัติเชิงกายภาพ

5.1.4.1 ความเป็นฝ้าหมอก (Haze)

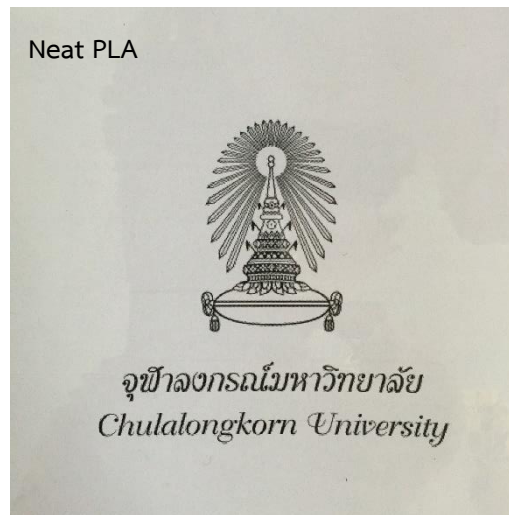
รูปที่ 5.19-1 แสดงความเป็นฝ้าหมอกของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลค์และ TiO_2 ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่า TiO_2 ทำให้ความเป็นฝ้าหมอกเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.3 เป็น

101 เมื่อเติม TiO_2 เพียงร้อยละ 3 โดยน้ำหนักเท่านั้น ความเป็นฝ้าหมอกไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ TiO_2 ส่วนการเติมทัลก์ทำให้ความเป็นฝ้าหมอกเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.3 เป็นร้อยละ 17.5 35.1 51.7 และ 73.0 เมื่อการเติมทัลก์ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก จากลักษณะปรากฏในรูปที่ 5.19-1 (ก) เป็นฟิล์ม PLA ซึ่งมีโปร่งแสงและสามารถสังเกตตราสัญลักษณ์ได้อย่างชัดเจน ส่วนรูปที่ 5.19-1 (ข) เป็น PLA ที่เติมทัลก์ยังคงสามารถมองเห็นตราสัญลักษณ์ได้ค่อนข้างชัดเจน แม้ขุ่นขึ้นเล็กน้อยดังแสดงใน ส่วน TiO_2 ที่เป็นสารทึบแสง ทำให้การกระเจิงแสงที่ส่องผ่านฟิล์มมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน หรือกล่าวอีกนัยหนึ่ง คือ ฟิล์ม PLA ทึบแสงขึ้นรูปที่ 5.19-1 (ค) ซึ่งดูจากสัญลักษณ์ที่สังเกตได้ยากขึ้นเมื่อปริมาณ TiO_2 เพิ่มขึ้น โดยสอดคล้องกับค่าความเป็นฝ้าหมอกที่เพิ่มขึ้นสูงสุด

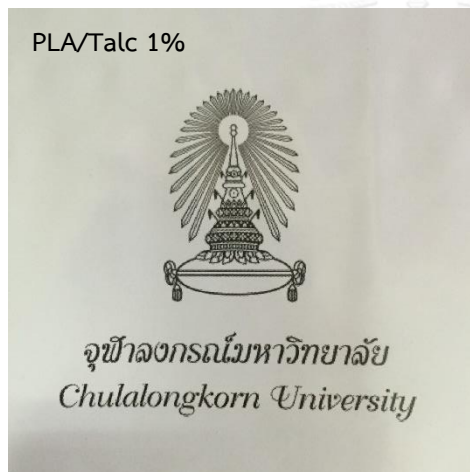


รูปที่ 5.19-1: ความเป็นฝ้าหมอกของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

(ก)



(ข)



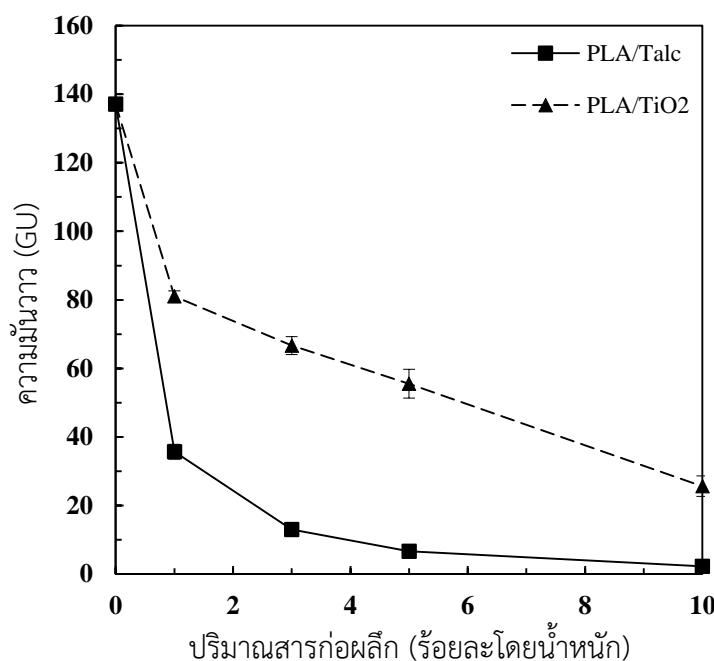
(ค)



รูปที่ 5.19-2: ลักษณะปรากฏของฟิล์ม (ก) Neat PLA (ข) PLA ที่เติมทัลก์ และ (ค) PLA ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ปริมาณต่างๆ

5.1.4.2 ความมันวาว (Gloss)

รูปที่ 5.20 แสดงความมันวาวของฟิล์ม PLA และ PLA ที่เติมสารก่อก้อนทัลก์และ TiO_2 ปริมาณต่างๆ การทดสอบความมันวาวของฟิล์มแสดงถึงความสามารถในการสะท้อนแสงของฟิล์ม เนื่องจากฟิล์ม PLA มีผิวเรียบและมีความเงาสูงมากส่งผลให้ความมันวาวสูงถึง 137.1 GU แต่เมื่อเติมทัลก์เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนักทำให้ความมันวาวลดลงเหลือ 35.7 GU และมีแนวโน้มลดต่ำลงอย่างชัดเจนเมื่อเติมทัลก์ปริมาณมากขึ้น เช่นเดียวกันกับการเติม TiO_2 ที่ทำให้ความมันวาวของฟิล์มลดลงเหลือ 81.0 GU เมื่อเติม TiO_2 เพียงร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก การฟิล์ม PLA ที่เติม TiO_2 ต่างมีความมันวาวสูงกว่าฟิล์ม PLA ที่เติมทัลก์



รูปที่ 5.20: ความชื้นรวมของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

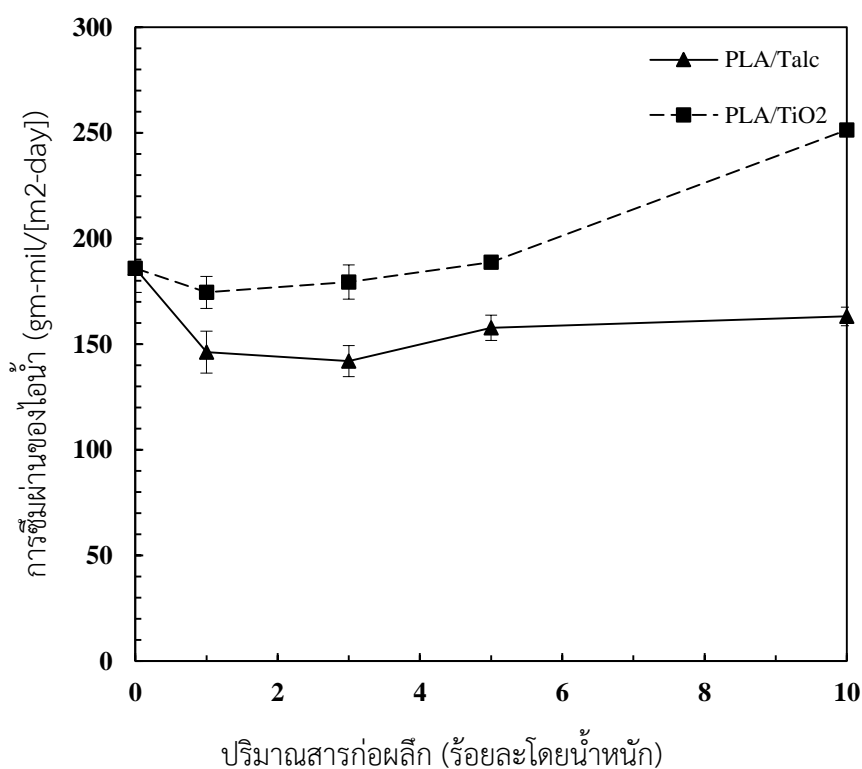
5.1.4.3 การซึมผ่านก๊าซ (Gas permeation)

l) การซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeation)

รูปที่ 5.21 แสดงการซึมผ่านของไอน้ำของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึกทัลก์และ TiO₂ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าไอน้ำซึมผ่านฟิล์ม PLA ได้ 185.9 gm-mil/[m²-day] เมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ทำให้การซึมผ่านของไอน้ำมีแนวโน้มลดลงเป็น 146.2 142.0 และ 157.8 gm-mil/[m²-day] ซึ่งสอดคล้องกับระดับความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นเมื่อเติมทัลก์ เนื่องจากไอน้ำซึมผ่านบริเวณที่เป็นอสัณฐานได้ง่ายกว่าเพราะเป็นบริเวณที่มีช่องว่างระหว่างสายโซ่ PLA มากกว่าบริเวณที่เป็นผลึก จึงทำให้ไอน้ำซึมผ่านได้ลดลงเมื่อระดับความเป็นผลึกเพิ่มสูงขึ้น การเติมทัลก์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักทำให้ไอน้ำซึมผ่านเป็น 163.1 gm-mil/[m²-day] ซึ่งมากกว่าการเติมทัลก์ร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเกิดช่องว่างระหว่างภูมิภาคระหว่าง PLA และทัลก์ขึ้นเป็นจำนวนมากจึงทำให้ไอน้ำสามารถซึมผ่านได้มากยิ่งขึ้น ยืนยันจากหลักฐานจากการศึกษาต้นตอฐานวิทยาในรูปที่ 5.14

ส่วนการเติม TiO₂ ปริมาณร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก ทำให้การซึมผ่านของไอน้ำลดลงเป็น 174.5 และ 179.4 gm-mil/[m²-day] ตามลำดับ แต่เมื่อเติม TiO₂ ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก การซึมผ่านของไอน้ำกลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเป็น 188.8 และ 251.4 gm-mil/[m²-day]

เนื่องจากปริมาณการเติมดังกล่าวอนุภาคของ TiO_2 เริ่มมีการรวมตัวกันและเกิดช่องว่างระหว่างวัฏภาคขึ้นในบางบริเวณ ดังหลักฐานภาพการศึกษาด้านสัณฐานวิทยาในรูปที่ 5.17(ค) และ (ง) ไอน้ำสามารถซึมผ่านฟิล์ม PLA ที่เติม TiO_2 ได้ต่ำกว่าฟิล์ม PLA ที่เติมทัลก์ เนื่องจากระดับความเป็นผลึกจากการเติม TiO_2 นั้นต่ำกว่าการเติมทัลก์ใน PLA

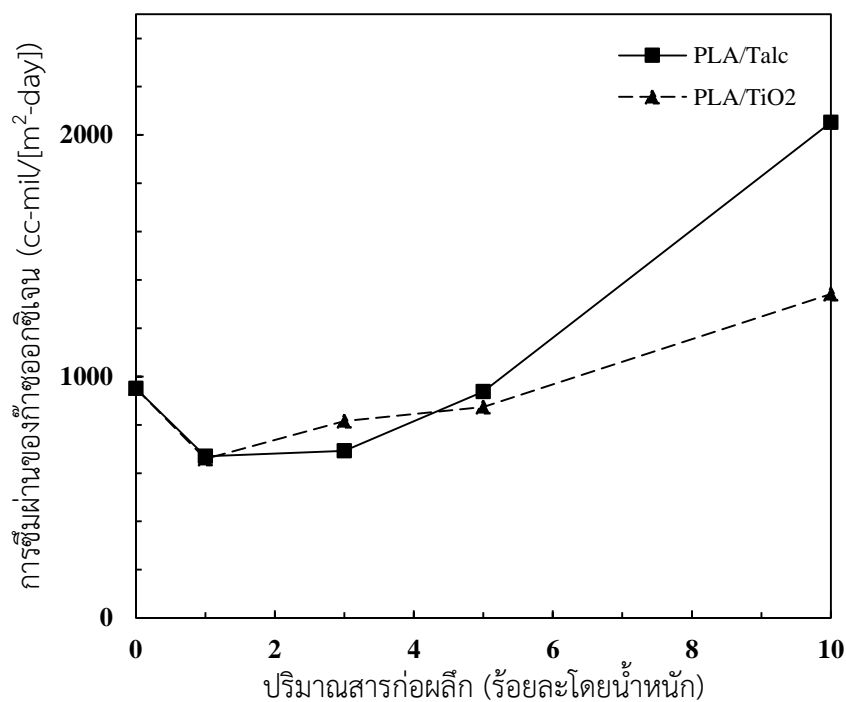


รูปที่ 5.21: การซึมผ่านของไอน้ำของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียมไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

II) การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen permeation)

รูปที่ 5.22 แสดงการซึมผ่านของ O_2 ผ่านฟิล์ม PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และ TiO_2 ที่สัดส่วนต่างๆ พบว่าการเติมทัลก์และ TiO_2 ต่างช่วยให้ O_2 สามารถซึมผ่านฟิล์มได้สูงขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มจาก Neat PLA โดยการเติมทัลก์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักทำให้การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นจาก 950.3 เป็น 2051.7 $\text{cc-mil}/[\text{m}^2\text{-day}]$ เนื่องจากช่องว่างระหว่างวัฏภาคของทัลก์ที่เกิดขึ้นทำให้ O_2 สามารถซึมผ่านได้มากขึ้น เช่นเดียวกันกับการเติม TiO_2 ที่ทำให้การซึมผ่านของ O_2 เพิ่มขึ้นเป็น 659.2 815.5 874.1 และ 1341.3 เมื่อเติมในปริมาณ 1 3 5 และ 10 โดย

น้ำหนักตามลำดับ พิล์ม PLA ที่เติม TiO_2 มีการซึมผ่านของ O_2 น้อยกว่าเมื่อเติมทัลก์ เนื่องจาก TiO_2 มีการยึดเกาะกับ PLA ได้ดีกว่าทัลก์ ทั้งยังมีช่องว่างระหว่างภูมิภาคที่น้อยกว่า



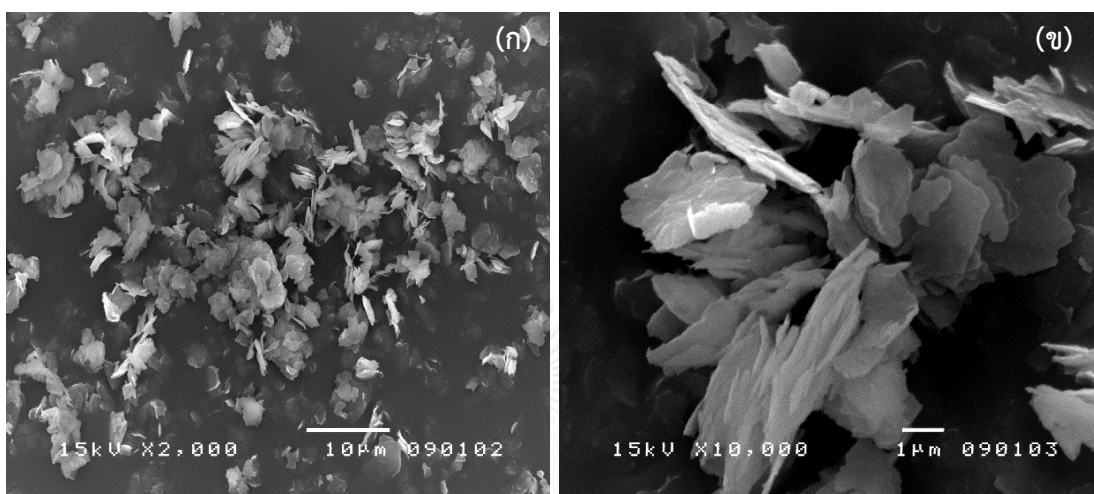
รูปที่ 5.22 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของ PLA และ PLA ที่เติมสารก่อผลึก ทัลก์และไทเทเนียม ไดออกไซด์ ร้อยละ 1 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

5.1.5 สันฐานวิทยา

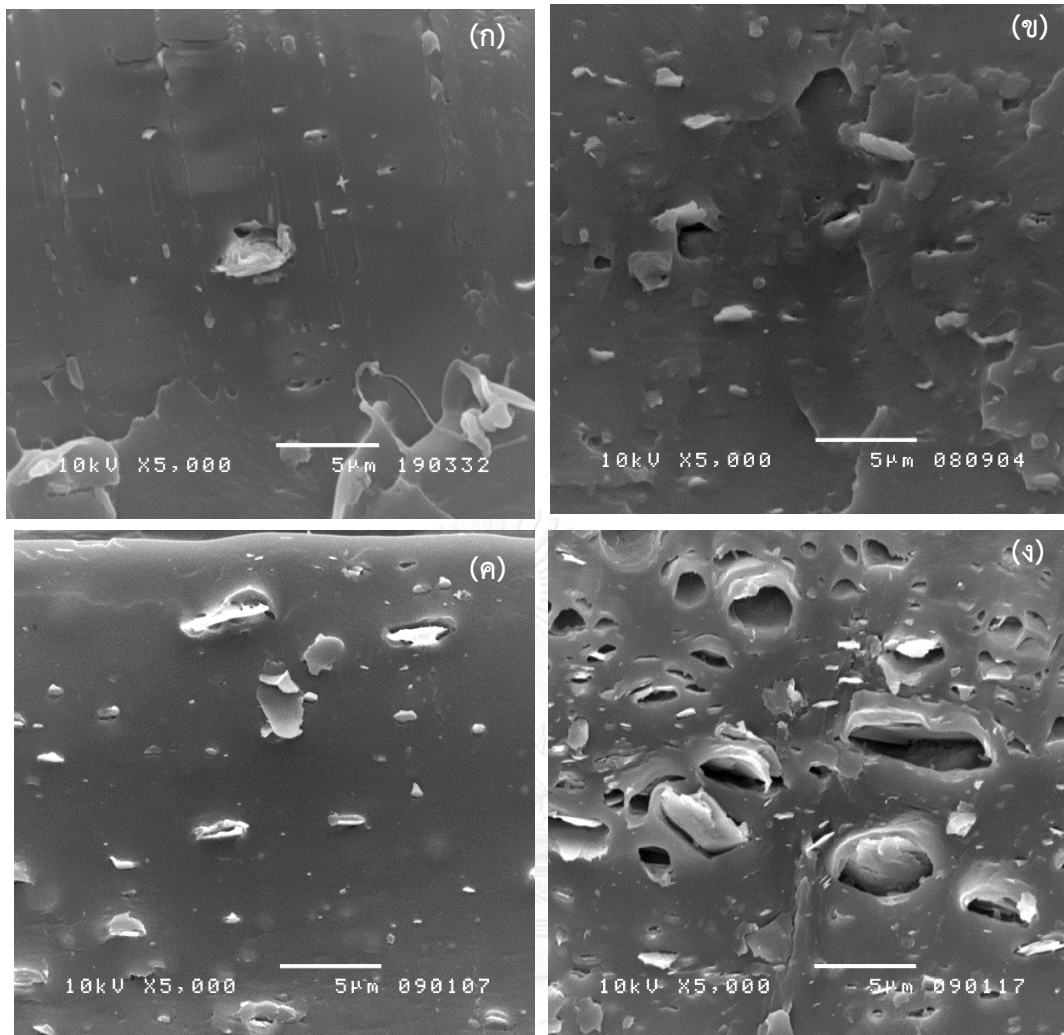
การศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) แสดงให้เห็นถึงลักษณะสันฐานของทัลก์ พบว่าทัลก์มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ ขนาดประมาณ 4 – 5 ไมโครเมตร ดังแสดงในรูปที่ 5.23-1 รูปที่ 5.23-2 แสดงพื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ที่ผสมทัลก์ปริมาณต่างๆ มีเกิดการแยกกันของภูมิภาค (Phase separation) ระหว่างเมตริกซ์ PLA กับทัลก์เมื่อเติมทัลก์ปริมาณต่างๆ ทัลก์มีการกระจายตัวและยึดเกาะบนพื้นผิวของเมตริกซ์ PLA ได้ดี เมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก แต่เมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าทัลก์มีปริมาณมากเพิ่มขึ้น เกิดช่องว่างระหว่างภูมิภาคขึ้น ซึ่งลักษณะดังกล่าวส่งผลต่อสมบัติเชิงกลต่ำลง เช่น ความต้านทานแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาด เป็นต้น

ผลการศึกษาลักษณะสันฐานของ TiO_2 ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) แสดงดังรูปที่ 5.24 พบว่า TiO_2 มีลักษณะค่อนข้างกลมและมีขนาดประมาณ 100 – 200 นาโนเมตร รูปที่ 5.25 แสดงลักษณะของ

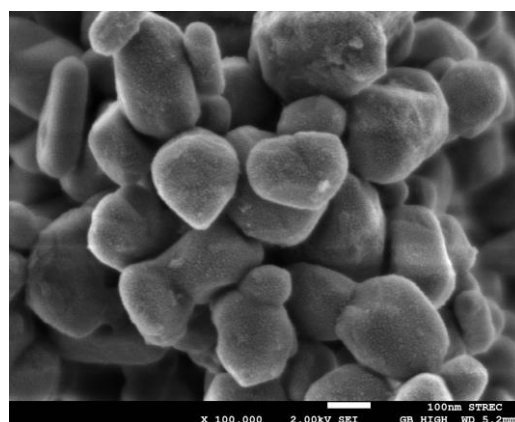
พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสม TiO_2 ที่สัดส่วนต่างๆ พบว่าการเติม TiO_2 ร้อยละ 1 และ 3 โดยน้ำหนัก TiO_2 มีการยึดเกาะและกระจายตัวที่ดีบนเมตริกซ์ PLA แต่การเติม TiO_2 ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก มีการรวมตัวกันของอนุภาค TiO_2 ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น เกิดช่องว่างระหว่างวัฏภาคของ PLA และ TiO_2



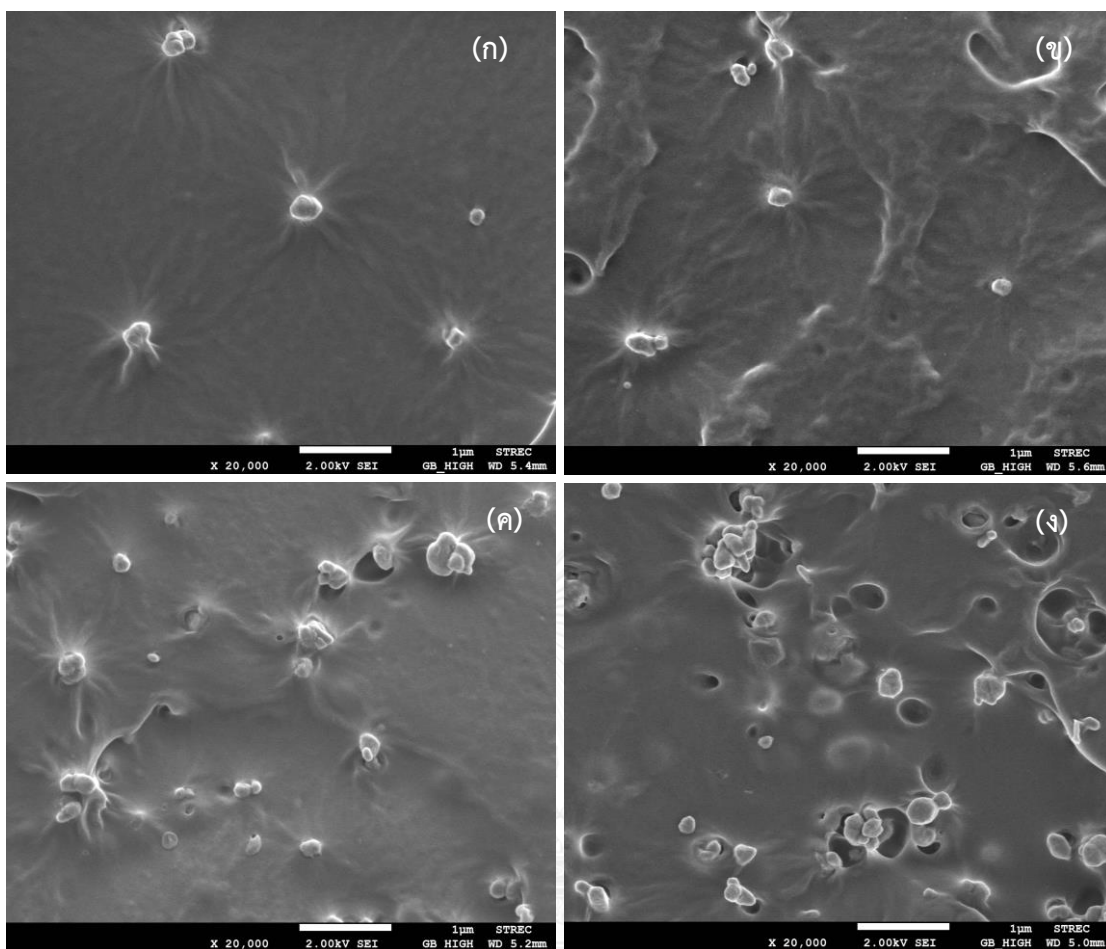
รูปที่ 5.23-1: ภาพถ่ายโครงสร้างพื้นฐานของฟิล์มจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (ก) 2000X และ (ข) 10000X



รูปที่ 5.23-2: พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมทัลกที่สัดส่วนต่างๆ 5,000X (ก) PLA/Talc 1% (ข) PLA/Talc 3% (ค) PLA/Talc 5% และ (ง) PLA/Talc 10%



รูปที่ 5.24: ภาพถ่ายโครงสร้างพื้นฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์จากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดกำลังขยายสูง (FE-SEM) 100,000X



รูปที่ 5.25: พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สัดส่วนต่างๆ 20,000X
 (ก) PLA/TiO₂ 1% (ข) PLA/TiO₂ 3% (ค) PLA/TiO₂ 5% และ (ง) PLA/TiO₂ 10%

5.2 การลดความเปราะของ PLA ด้วยสารเพิ่มความยืดหยุ่น

5.2.1 สมบัติเชิงความร้อน

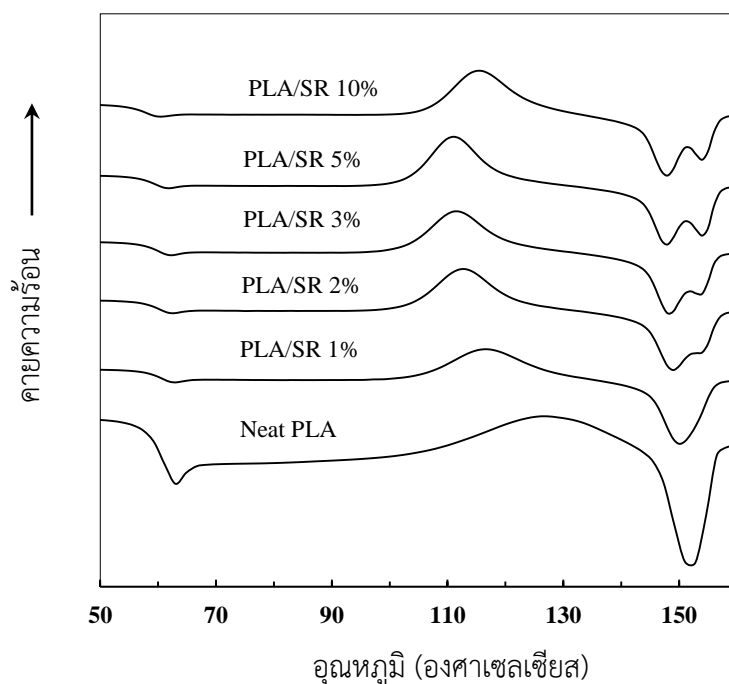
5.2.1.1 สมบัติเชิงความร้อนตามเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

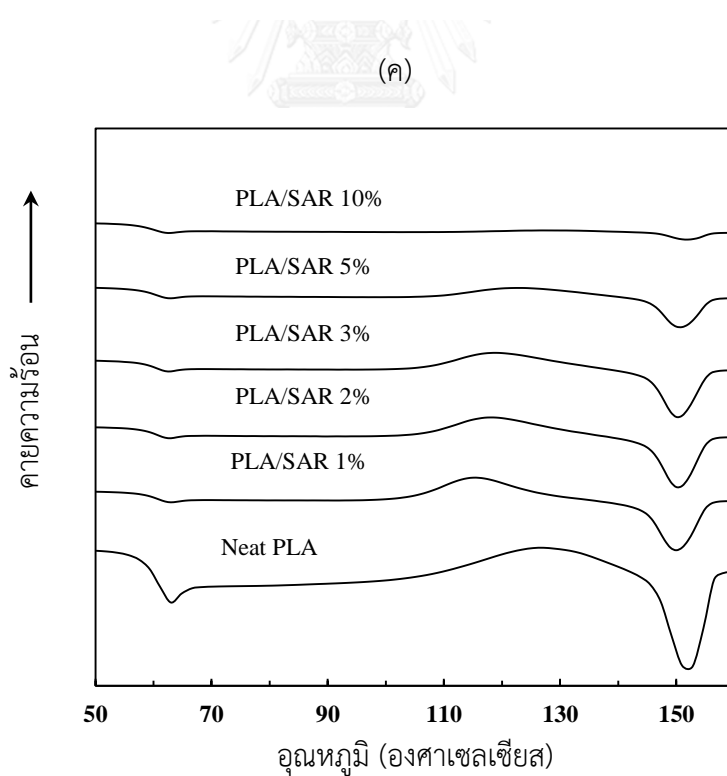
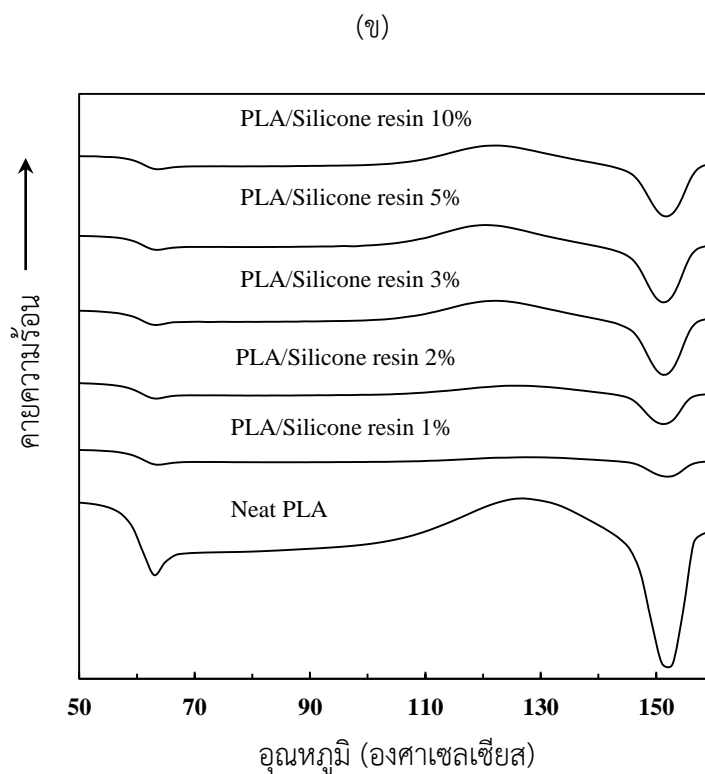
(DSC)

รูปที่ 5.26 5.27 และ 5.28 แสดงสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของ PLA PLA ที่เติมยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR ปริมาณร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ แสดงสรุป T_g T_m และ T_{cc} ของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นปริมาณต่างๆ ดังตารางตารางที่ 5-3 พบว่าการเติมยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ใน PLA ทำให้ T_g เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ส่วน T_{cc} ลดลงอย่างเห็นได้ชัดจากการเติมยางซิลิโคนและยางผสม SAR ดังรูปที่ 5.26(ก) และ (ค) ตามลำดับ การเติมยางซิลิโคนร้อยละ 1 โดยน้ำหนักทำให้ T_{cc} ของ PLA ลดลงจาก 126.1 °C เป็น 115.3 °C ซึ่งแสดงถึงการเกิดผลึกได้ที่เร็วขึ้น

ส่วนการเติมเรซินซิลิโคนและยางผสม SAR แสดง T_m ที่อุณหภูมิประมาณ 150 °C และ 151 °C ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 5.26(ข) และ (ค) ส่วน T_m ของ PLA ที่เติมยางซิลิโคนแสดงลักษณะพีกคู่ ดังรูปที่ 5.26(ก) ซึ่งเกิดจากการหลอมเหลวของผลึกที่มีเสถียรทางความร้อนต่ำที่ T_{m1} และการหลอมเหลวของผลึกที่มีเสถียรทางความร้อนสูงกว่าที่ T_{m2} คือ อุณหภูมิประมาณ 148 °C และ 154 °C ตามลำดับ

(ก)





รูปที่ 5.26: เทอร์โมแกรมจาก DSC ของ (ก) PLA และ PLA ยางซิลิโคน (ข) PLA และ PLA เรซินซิลิโคน (ค) PLA และ PLA ยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2nd heating)

ตารางที่ 5-3: สมบัติเชิงความร้อนของ PLA และ PLA เต็มสารเพิ่มความยืดหยุ่น ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2nd heating)

ตารางที่ 5-3(ก) PLA เต็มยางซิลิโคน

ปริมาณยางซิลิโคนในระบบผสม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)
Neat PLA	58.06	126.13	151.47	-
1%	59.80	116.70	149.32	-
2%	59.70	112.70	149.10	154.16
3%	59.70	111.50	148.27	153.75
5%	59.00	111.10	147.84	154.43
10%	58.90	115.30	147.90	154.20

ตารางที่ 5-3 (ข) PLA เต็มเรซินซิลิโคน

ปริมาณเรซินซิลิโคนในระบบผสม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _{m1} (°C)
Neat PLA	58.06	126.13	151.47
1%	60.90	127.50	152.10
2%	60.50	125.50	151.20
3%	60.00	121.70	151.30
5%	60.90	120.00	151.30
10%	61.20	122.10	151.70

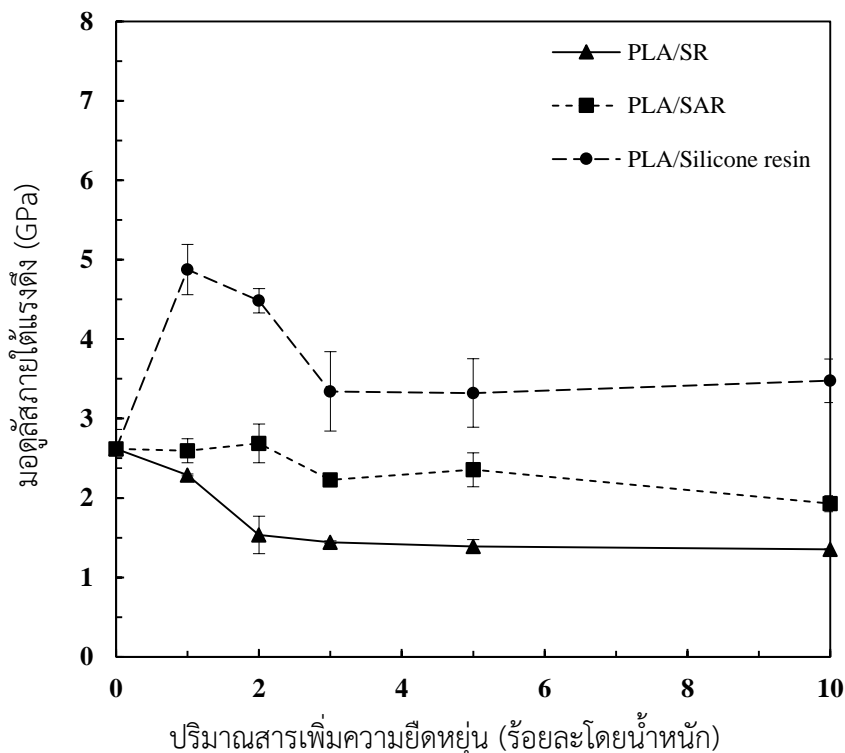
ตารางที่ 5-3 (ค) PLA เต็มยางผสม SAR

ปริมาณยางผสม SAR ในระบบผสม (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _{m1} (°C)
Neat PLA	58.06	126.13	151.47
1%	60.80	115.20	150.00
2%	60.00	118.30	150.30
3%	60.30	119.00	150.30
5%	60.00	122.60	150.60
10%	60.00	127.30	151.70

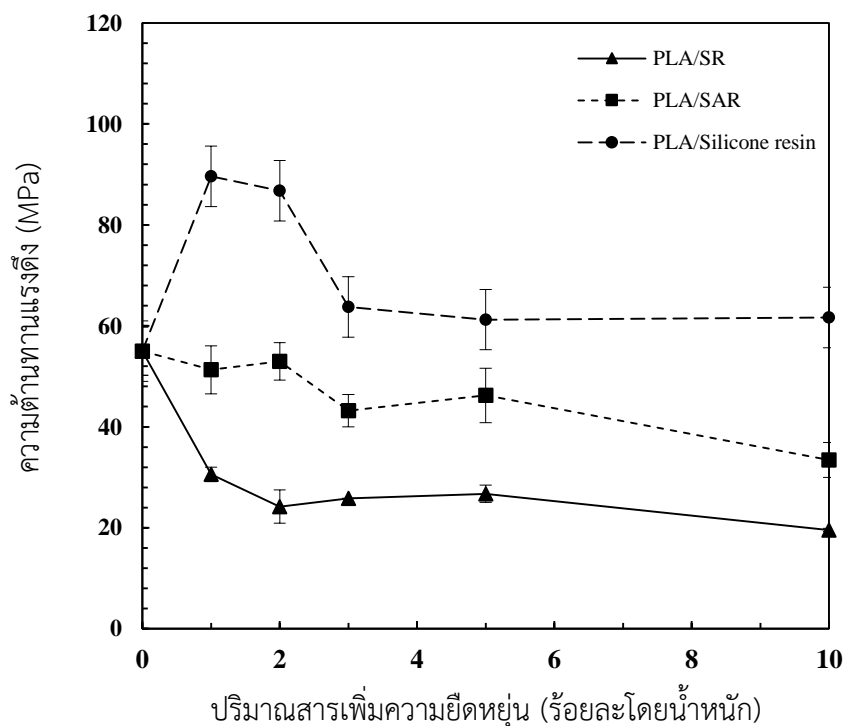
5.2.2 สมบัติเชิงกล

5.2.2.1 สมบัติภายใต้แรงดึง

เนื่องจาก PLA เป็นพลาสติกชีวภาพที่มีความแข็งเปราะ งานวิจัยนี้จึงมุ่งเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ด้วยการเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ได้แก่ ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR รูปที่ 5.27 แสดงมอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นแต่ละชนิดปริมาณร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่า PLA ที่เติมเรซินซิลิโคนมีมอดูลัสภายใต้แรงดึงสูงขึ้นจาก 2.6 เป็น 4.9 GPa เมื่อเติมเรซินซิลิโคนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงถึงความแข็งแรง (Stiffness) ของ PLA ที่น่าจะเพิ่มขึ้นด้วย ส่วนการเติมยางซิลิโคนและยางผสม SAR กลับทำให้ความแข็งแรงของฟิล์ม PLA ลดลง โดยทำให้มอดูลัสภายใต้แรงดึงลดลงจาก 2.6 เป็น 1.8 1.4 1.4 1.7 และ 1.4 GPa เมื่อเติมยางซิลิโคนร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก เช่นเดียวกับการเติมยางผสม SAR ที่ทำให้มอดูลัสแรงดึงลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของยางผสม SAR มากขึ้น เนื่องจากทั้งยางซิลิโคนและยางผสม SAR ต่างเป็นวัสดุที่มีความอ่อนนุ่มมากกว่า PLA จึงเหนี่ยวนำให้มอดูลัสภายใต้แรงดึงลดต่ำลง ซึ่งส่งผลให้ความทนต่อแรงดึงมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณยางทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 5.28



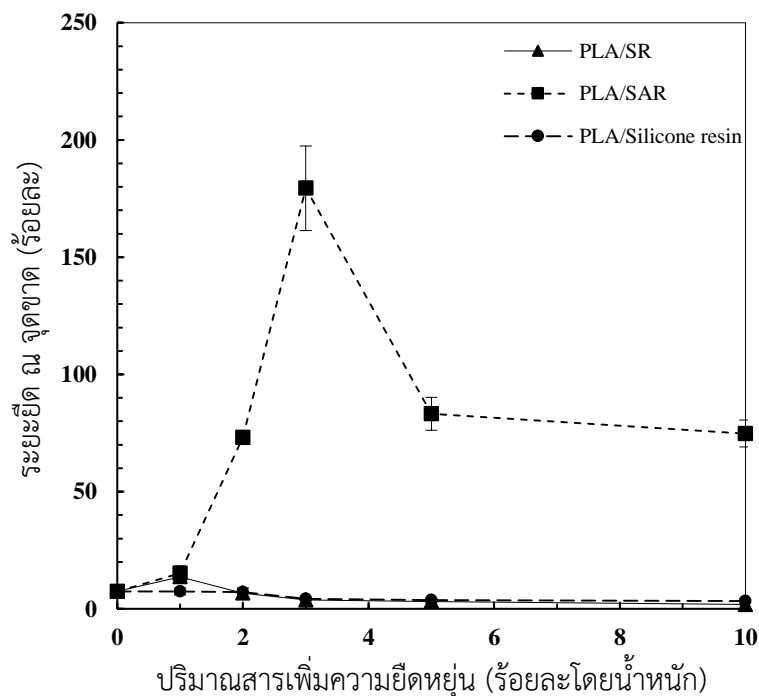
รูปที่ 5.27: มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก



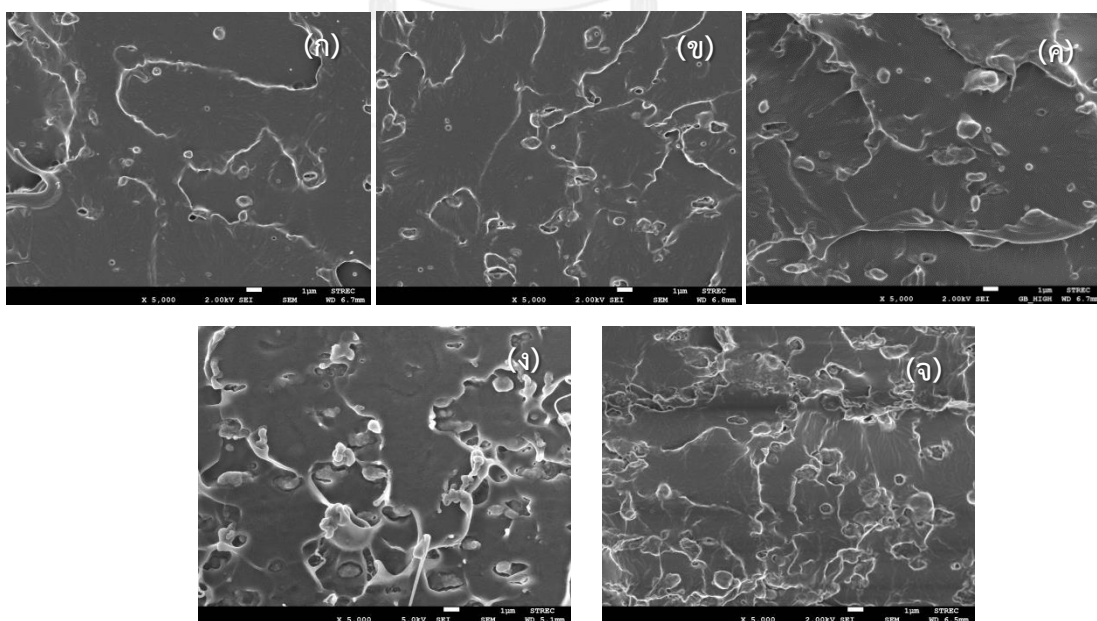
รูปที่ 5.28: ความต้านทานแรงดึงของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซิน ซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

รูปที่ 5.29 แสดงระยะยึด ณ จุดขาดของฟิล์ม PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นที่ปริมาณต่างๆ พบว่ายางผสม SAR ช่วยทำให้ PLA มีความยืดหยุ่นเพิ่มสูงขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพ การเติมยางผสม SAR เพียงร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ทำให้ระยะยึด ณ จุดขาดของฟิล์ม PLA เพิ่มขึ้นถึง 24 เท่า โดยเพิ่มจากร้อยละ 7.4 ที่พบในฟิล์ม PLA เป็นร้อยละ 179.4 เมื่อตรวจสอบการกระจายตัวของอนุภาค SAR ในระดับจุลภาค พบว่าอนุภาค SAR ปริมาณดังกล่าวมีการกระจายตัวดีทั่วถึงและมีขนาดเล็กประมาณ 1 – 2 ไมโครเมตร มีการยึดติดที่ดีกับ PLA ดังยืนยันภาพ SEM ในรูปที่ 5.30(ค) จึงทำให้ยางผสม SAR ช่วยส่งผ่านความเค้นของแรงดึงยึดจาก PLA ไปสู่ยางได้ดี เนื่องจากยางมีความยืดหยุ่นสูงและสามารถดึงยึดได้เมื่อมีแรงภายนอกมากระทำ จึงทำให้ฟิล์ม PLA ที่เติมยางผสม SAR สามารถดึงยึดได้มาก แต่เมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ทำให้ระยะยึด ณ จุดขาดลดลงเป็นร้อยละ 50.4 และ 38.4 ตามลำดับ เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคยางผสม SAR ที่กระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ PLA ทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังรูปที่ 5.30(ง) และ (จ) ส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่าง PLA และยางลดลง จึงทำให้ยางมีประสิทธิภาพในการส่งผ่านแรงได้ลดลง และทำให้ระยะยึด ณ จุดขาดของฟิล์มลดลง สำหรับการเติมยางซิลิโคนใน PLA ทำให้ PLA เปราะขึ้น ดังผลระยะยึด ณ จุดขาดที่มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมยางซิลิโคนปริมาณมากขึ้น โดยลดลงเป็นร้อยละ 1.8

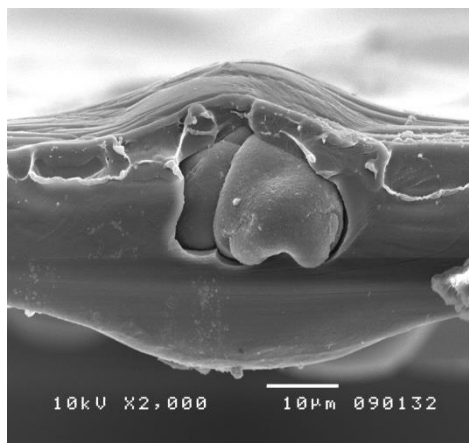
จากร้อยละ 7.4 ของ PLA เนื่องจากอนุภาคยางซิลิโคนที่รวมตัวมีขนาดใหญ่ประมาณ 10 ไมโครเมตร และเกิดช่องว่างระหว่างภูมิภาคตงภาพ SEM ในรูปที่ 5.33



รูปที่ 5.29: ระยะยืด ณ จุดขาดของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซิน ซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

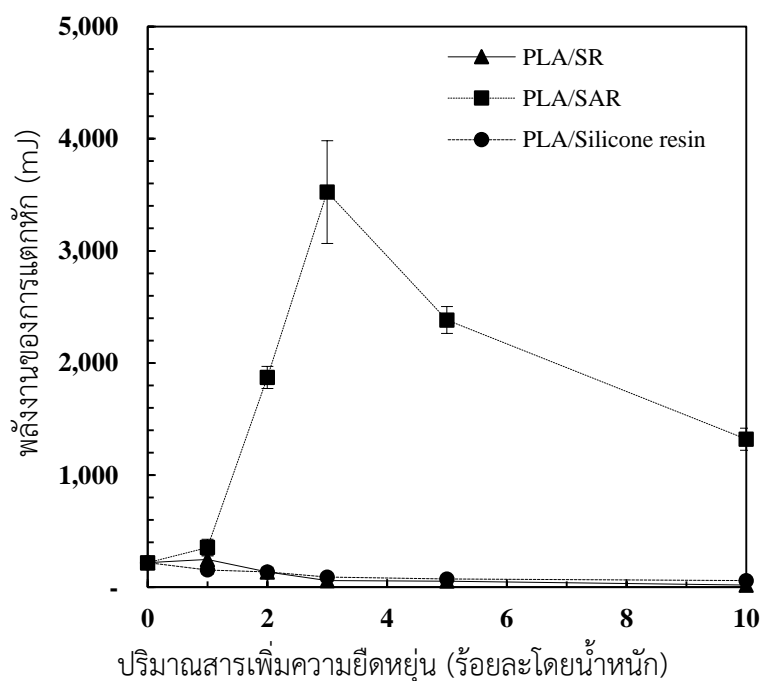


รูปที่ 5.30 การยึดติดระหว่างผิว PLA กับยาง SAR ที่เติมปริมาณร้อยละ (ก) 1 (ข) 2 (ค) 3 (ง) 5 และ (จ) 10 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 5.31: การยึดติดระหว่างผิว PLA กับยางซิลิโคน

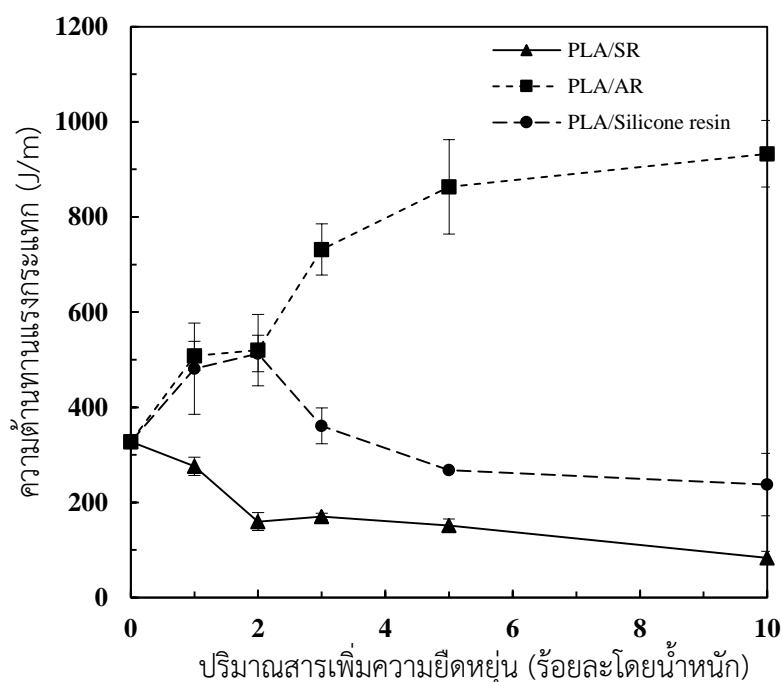
PLA ที่เติมยางผสม SAR มีความเหนียวมากขึ้น จึงต้องใช้พลังงานสูงมากในการทำให้แตกหัก ดังแสดงในรูปที่ 5.32 พบว่าเมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก พลังงานที่ต้องใช้เพื่อความเหนียวทำให้เกิดการแตกหักภายใต้แรงดึง (Tensile fracture energy) เพิ่มขึ้นจาก 218.8 เป็น 3,525.0 mJ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยางผสม SAR เป็นร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก ทำให้พลังงานของการแตกหักเนื่องจากแรงดึงลดลง สำหรับการเติมยางซิลิโคนและซิลิโคนเรซิน ทำให้พลังงานของการแตกหักลดลงเมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้น เนื่องจากความสามารถในการดูดซับพลังงานลดลง



รูปที่ 5.32: พลังงานของการแตกหักเนื่องจากแรงดึงของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ได้แก่ ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

5.2.2.2 สมบัติภายใต้แรงกระแทก

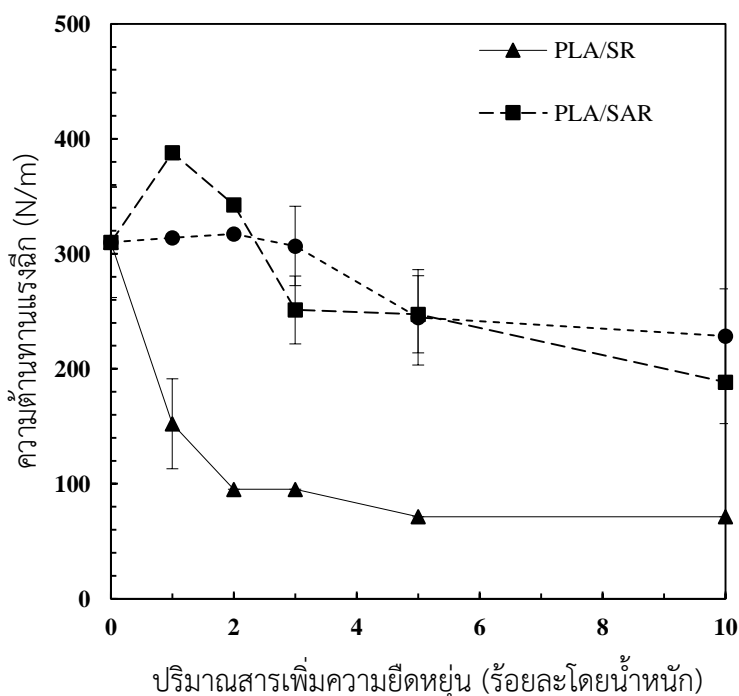
การทดสอบสมบัติภายใต้แรงกระแทกของ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น แสดงดังรูปที่ 5.33 พบว่าการเติมยางซิลิโคนทำให้ความต้านทานแรงกระแทกลดลง เนื่องจากยางซิลิโคนมีการเกาะกลุ่มกันและมีขนาดใหญ่ รวมทั้งเกิดช่องว่างระหว่างภูมิภาคของ PLA และยางซิลิโคนดังภาพ SEM ในรูปที่ 5.31 จึงทำให้ไม่มีประสิทธิภาพในการส่งผ่านแรงไปยังเมตริกซ์ PLA สำหรับการเติมเรซินซิลิโคน ปริมาณร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนัก ทำให้ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 327.5 เป็น 481.0 และ 512.86 J/m ตามลำดับ แต่ความต้านทานแรงกระแทกลดลงเมื่อเติมเรซินซิลิโคน เพิ่มขึ้นมากกว่าร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ส่วนการเติมยางผสม SAR สามารถเพิ่มความต้านทานแรงกระแทกของ PLA อย่างเห็นได้ชัด โดยเพิ่มจาก 327.5 เป็น 507.9 731.6 863.3 และ 932.9 J/m เมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ เนื่องจากยางผสม SAR สามารถกระจายตัวและยึดเกาะกับ PLA ได้เป็นอย่างดี ไม่เกิดช่องว่างระหว่างภูมิภาค จึงทำให้สามารถรับแรงกระแทกและส่งผ่านแรงไปยังเมตริกซ์ PLA ได้เป็นอย่างดี รวมทั้งยาง SAR มีความยืดหยุ่น จึงช่วยในการรับแรงกระแทกจากภายนอกได้สูงขึ้น ส่งผลให้ฟิล์ม PLA ที่เติมยางผสม SAR มีความสามารถในการดูดซับพลังงานได้สูงขึ้นและช่วยลดความเปราะของ PLA ได้มาก



รูปที่ 5.33 ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

5.2.2.3 สมบัติภายใต้แรงฉีก

รูปที่ 5.34 แสดงความต้านทานแรงฉีกของ PLA และ PLA ที่เติมยางซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นทั้งสามชนิดไม่ช่วยเพิ่มความต้านทานแรงฉีก ยกเว้นเมื่อเติมยางผสม SAR ปริมาณ 1 และ 2 โดยน้ำหนักที่ทำให้ความต้านทานแรงฉีกเป็น 388.1 N/m และ 342.5 N/m ตามลำดับ จาก 310.0 N/m ของ Neat PLA ซึ่งการเติมยางผสม SAR ที่สัดส่วนดังกล่าวมีการยึดเกาะกับ PLA ได้ดีดังรูปที่ 5.30 (ก) และ (ข) ความต้านทานแรงฉีกเกี่ยวข้องโดยตรงกับการกระจายตัวของอนุภาคสารที่เติมในเมตริกซ์ PLA และการจัดเรียงตัวของสายโซ่ของ PLA ในทิศทางแรงฉีก หากสายโซ่มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ จะทำให้ความต้านทานแรงฉีกสูงขึ้น แต่การเติมยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR ซึ่งเป็นสารเพิ่มความยืดหยุ่นใน PLA ไม่ได้ช่วยให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ จึงไม่สามารถช่วยในการต้านทานแรงฉีกของ PLA ได้ ความต้านทานแรงฉีกลดลงมากที่สุดเมื่อเติมยางซิลิโคนปริมาณต่างๆ ทั้งนี้เป็นผลมาจากการยึดติดที่ไม่ดีระหว่างเมตริกซ์ PLA กับยางซิลิโคนที่ทำให้มีช่องว่างขนาดใหญ่ระหว่างวัฏภาคดังปรากฏในรูป 5.33 ซึ่งทำให้เกิดการขยายตัวของรอยฉีกมากขึ้น

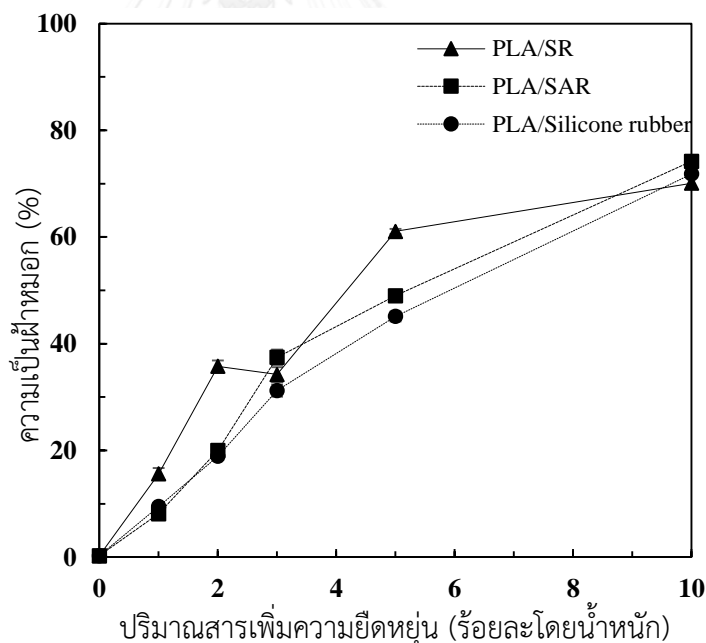


รูปที่ 5.34: ความต้านทานแรงฉีกของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

5.2.3 การทดสอบสมบัติเชิงกายภาพ

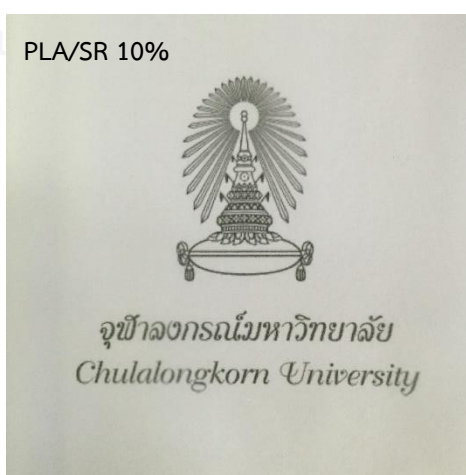
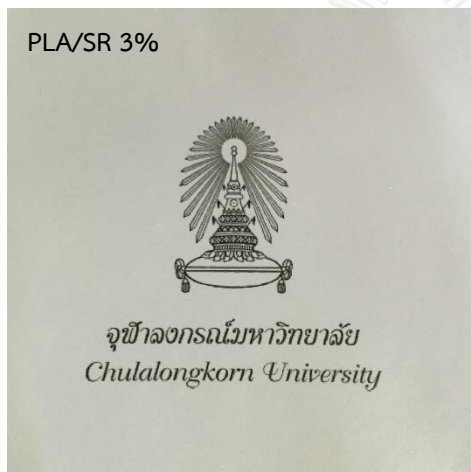
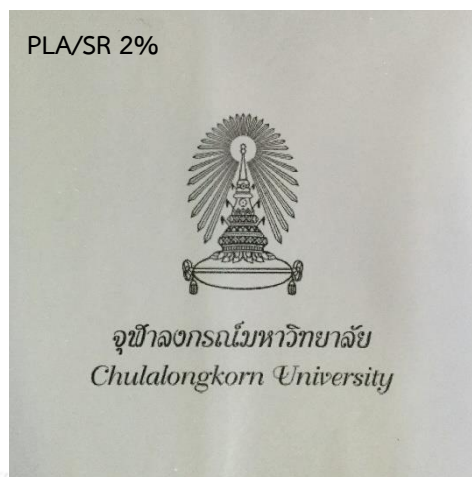
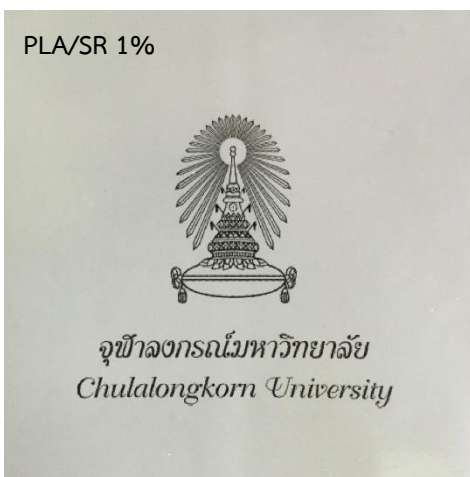
5.2.3.1 ความเป็นฝ้าหมอก (Haze)

ความเป็นฝ้าหมอกของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นที่สัดส่วนต่างๆ แสดงดังรูปที่ 5.35 พบว่าการเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นทั้งสามชนิด ได้แก่ ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน และยางผสม SAR ทำให้ฟิล์ม PLA ชุ่นขึ้นเมื่อปริมาณสารเพิ่มความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น ค่าความเป็นฝ้าหมอกค่อนข้างใกล้เคียงในเมื่อเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นทั้งสามปริมาณร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก โดยความเป็นฝ้าหมอกของฟิล์ม PLA ซึ่งปรากฏเป็นฟิล์มโปร่งใสเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.27 เป็นฟิล์มโปร่งแสง 70.1 74.2 และ 71.8 เมื่อเติมยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เนื่องจากอนุภาคของสารทั้งสามชนิดไปขัดขวางทิศทางการส่องผ่านของแสงทำให้เกิดการกระเจิงแสงมากขึ้นเมื่อเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น จึงทำให้ฟิล์มชุ่นขึ้น แต่ชุ่นขึ้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งยังคงสามารถเห็นตราสัญลักษณ์ได้อย่างชัดเจน ดังลักษณะปรากฏในรูปที่ 5.36 (ก) (ข) และ (ค) ที่เติมยางซิลิโคน ยางผสม SAR และเรซินซิลิโคนตามลำดับ ซึ่งฟิล์มที่มีความใสเช่นนี้เป็นที่ต้องการของอุตสาหกรรมฟิล์มบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากสามารถมองเห็นของที่บรรจุอยู่ภายในได้ชัดเจน



รูปที่ 5.35 ความเป็นฝ้าหมอกของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน ยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

(ก)



(ข)



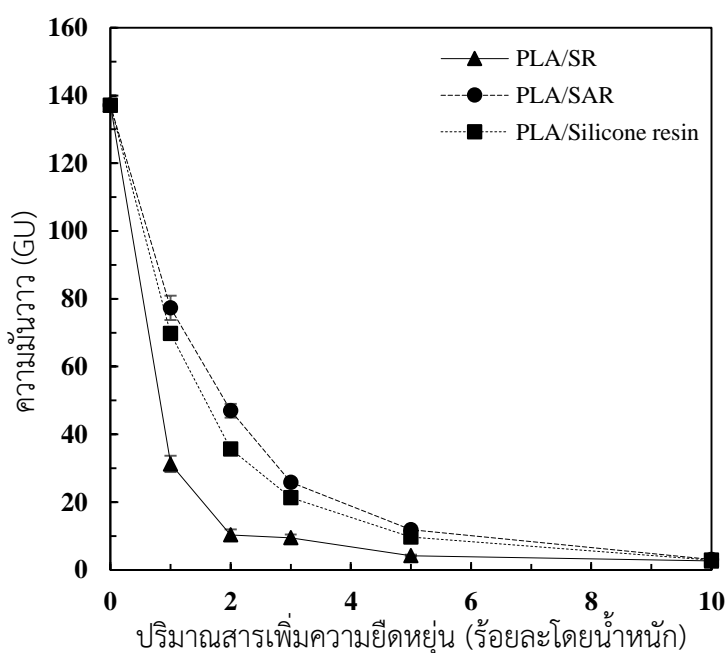
(ค)



รูปที่ 5.36 ลักษณะปรากฏของฟิล์ม PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น (ก) ยางซิลิโคน (ข) เรซินซิลิโคน (ค) ยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

5.2.3.2 ความมันวาว (Gloss)

ความมันวาวของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นแสดงดังรูปที่ 5.37 พบว่าความมันวาวของฟิล์มมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณการเพิ่มขึ้นของสารเพิ่มความยืดหยุ่นทั้งสามชนิด เนื่องจากอนุภาคของสารเพิ่มความยืดหยุ่นที่เติมใน PLA ทำให้ความสามารถในการสะท้อน (Reflection) ของแสงที่ตกกระทบผิวฟิล์มลดลง โดยการเติมยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ทำให้ความมันวาวลดลงมาจาก 137.08 เป็น 2.63 2.90 และ 3.05 GU ตามลำดับ



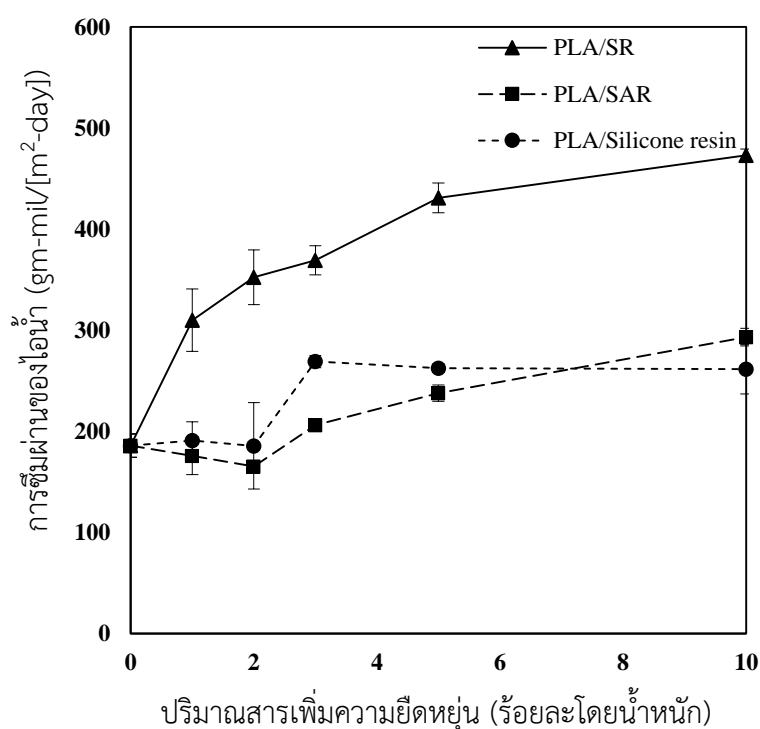
รูปที่ 5.37 ความมันวาวของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคน ยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

5.2.3.3 การซึมผ่านก๊าซ (Gas transmission)

I) การซึมผ่านของไอน้ำ

รูปที่ 5.38 แสดงการซึมผ่านของไอน้ำของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ปริมาณต่างๆ พบว่าการเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่นทั้งสามชนิดใน PLA ทำให้การซึมผ่านไอน้ำสูงขึ้น เมื่อปริมาณสารเพิ่มความยืดหยุ่นมากขึ้น เนื่องจากเติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ทำให้โครงสร้างอสังฐานเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นบริเวณที่ไอน้ำสามารถซึมผ่านได้มาก การเติมเรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ทำให้ไอน้ำซึมผ่านเพิ่มขึ้นจาก 185.9 gm-mil/[m²-day-atm] ของ Neat

PLA เป็น 261.6 และ 293.2 gm-mil/[m²-day-atm] ตามลำดับ ซึ่งยังต่ำกว่าการเติมยางซิลิโคนที่ปริมาณเดียวกันนี้ที่ทำให้การซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นถึง 473 gm-mil/[m²-day-atm] เนื่องจากการศึกษาพื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมยางซิลิโคนดังรูปที่ 5.31 พบว่าการเติมยางซิลิโคนใน PLA มีการแยกกันของวัฏภาคระหว่างยางซิลิโคนและ PLA อย่างชัดเจน จึงทำให้เกิดช่องว่างขนาดใหญ่ระหว่างวัฏภาคขึ้น ส่งผลให้ไอน้ำสามารถซึมผ่านได้ฟิล์ม PLA ที่เติมยางซิลิโคนได้สูงสุด

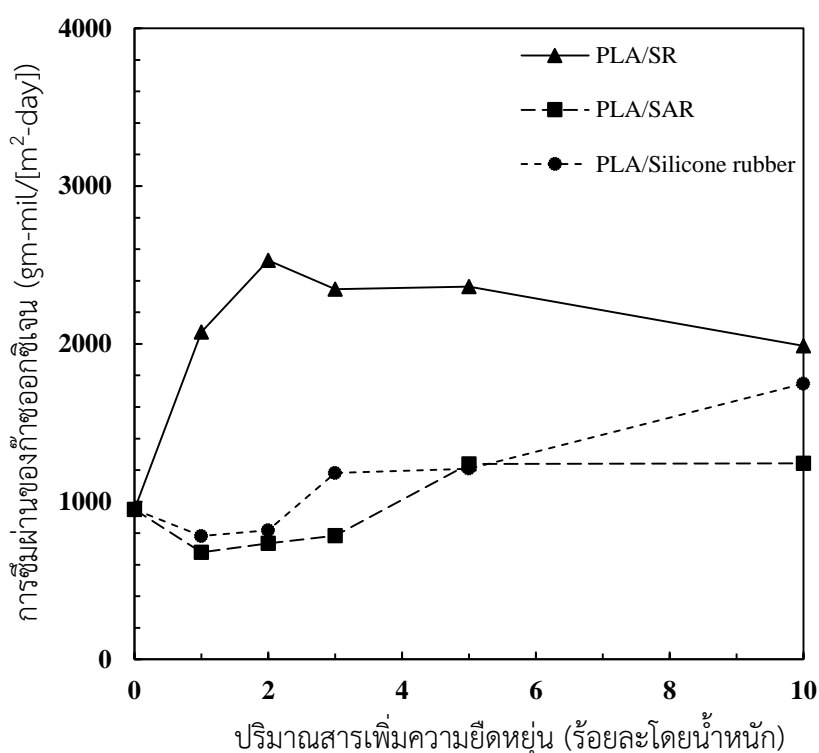


รูปที่ 5.38: การซึมผ่านของไอน้ำของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

II) การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

รูปที่ 5.39 แสดงการซึมผ่านของ O₂ ของ PLA และ PLA ที่เติมยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อเติมยางซิลิโคนทำให้การซึมผ่านของ O₂ เพิ่มขึ้นทุกๆปริมาณที่เติม และเพิ่มสูงสุดเมื่อเติมในปริมาณร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก เพิ่มจาก 950.3 gm-mil/[m²-day] เป็น 2529.7 gm-mil/[m²-day] เมื่อเพิ่มปริมาณยางซิลิโคนปริมาณร้อยละ 3 ถึง 10 โดยน้ำหนัก ทำให้การซึมผ่านของ O₂ ไกล่เคียงกัน เนื่องจากการเติมยางซิลิโคนใน PLA ทำให้ช่องว่างระหว่างวัฏภาคที่ค่อนข้างกว้างในหลายๆสูตร ดังรูปที่ 5.40 จากการศึกษาด้านสัณฐานวิทยา แต่เมื่อปริมาณยางซิลิโคนเพิ่มมากขึ้นการซึมผ่านของ O₂ ลดลงเป็นเพราะอิทธิพลของความมีขั้วของยาง

เนื่องจากยางซิลิโคนเป็นสารไม่มีขั้วเช่นเดียวกับ O_2 การที่มีปริมาณยางซิลิโคนมากขึ้นจึงไปขัดขวางการซึมผ่านของ O_2 ส่วนการเติมเรซินซิลิโคน และยางผสม SAR ปริมาณที่เพิ่มขึ้น มีแนวโน้มทำให้การซึมผ่านของ O_2 แต่เนื่องจากอนุภาคทั้งสองชนิดมีการยึดติดกับ PLA ได้ดีและมีช่องว่างระหว่างอนุภาคน้อยที่น้อยกว่าการเติมยางซิลิโคนดังการศึกษาด้านสัณฐานวิทยาในรูป 5.44 และ 5.46 เมื่อเติมยางเรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ตามลำดับ จึงทำให้มีการซึมผ่านของ O_2 ต่ำกว่าการเติมยางซิลิโคน เนื่องจากการซึมผ่านของ O_2 จะเคลื่อนที่ผ่านบริเวณที่เป็นอสัณฐานและรูพรุนในเนื้อฟิล์ม ดังนั้นหากฟิล์มมีบริเวณที่เป็นอสัณฐานหรือรูพรุนมากจะส่งผลให้การซึมผ่านของ O_2 เกิดขึ้นได้มาก



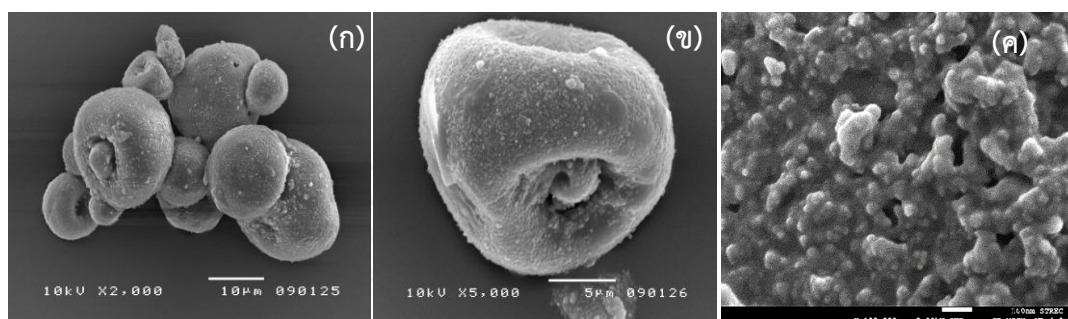
รูปที่ 5.39 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของ PLA และ PLA ที่เติมสารเพิ่มความยืดหยุ่น ยางซิลิโคน เรซินซิลิโคนและยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

5.2.4 สัณฐานวิทยา

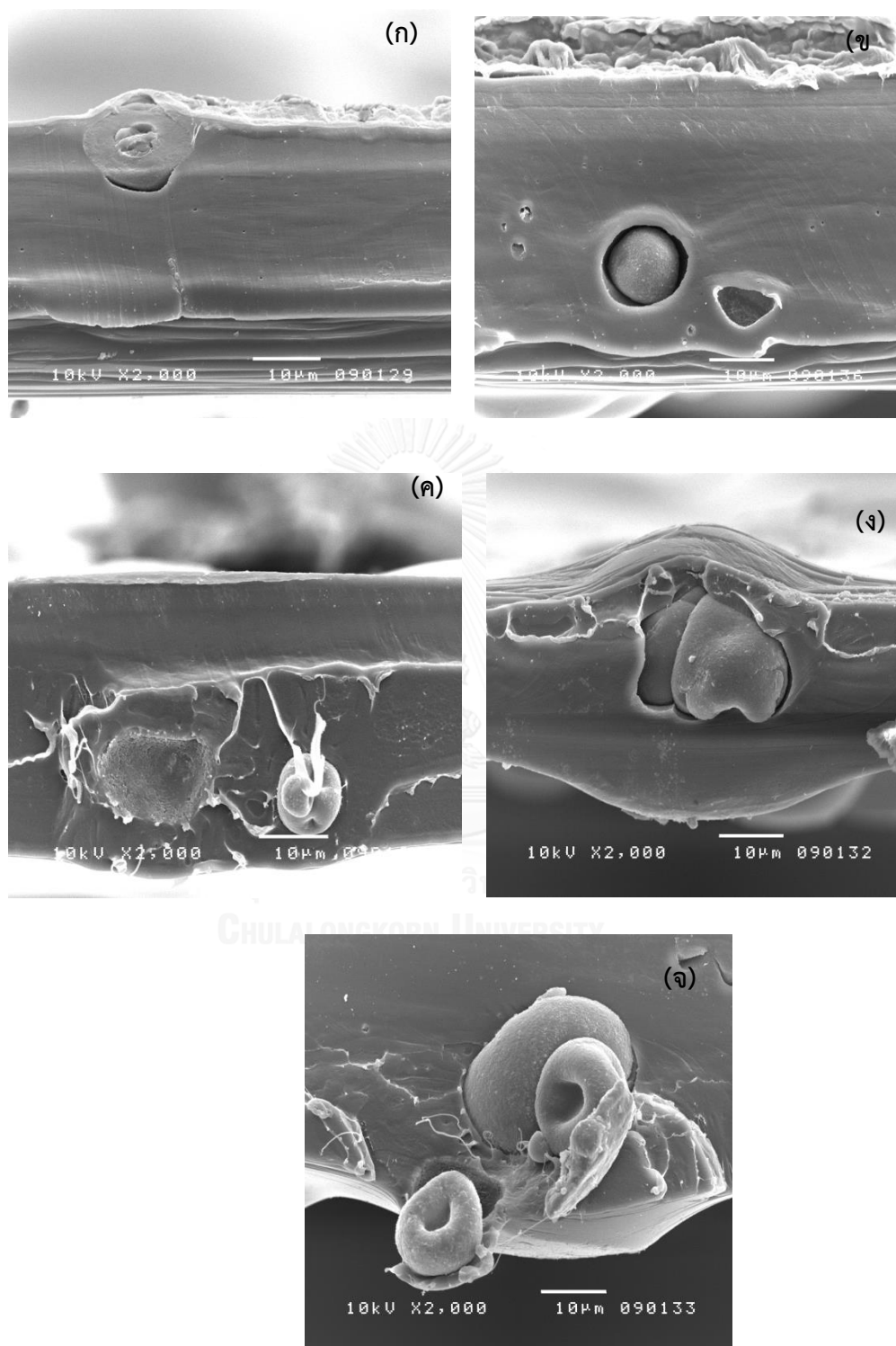
5.2.4.1 PLA/SR

รูปที่ 5.40 แสดงพื้นผิวของยางซิลิโคนที่กำลังขยาย 2,000 5,000 และ 100,000 เท่า พบว่ายางซิลิโคนเป็นอนุภาคย่อยระดับนาโนเมตรขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร แต่ละอนุภาคมีการยึดติดและเกาะกลุ่มกันแน่นบนตัวยึดเกาะที่มีขนาดใหญ่ จึงทำให้อนุภาคที่กระจายตัวอยู่ใน PLA มีขนาด

ใหญ่ โดยมีขนาดประมาณ 10 ไมโครเมตรและเกิดช่องว่างขนาดใหญ่ระหว่างวัฏภาคยางซิลิโคนและเมตริกซ์ PLA ณ ทุกๆปริมาณยางซิลิโคนที่ใช้ดังแสดงในรูปที่ 5.41 เนื่องจากการเติมยางซิลิโคนใน PLA ไม่ทำให้เกิดการแปรสภาพเสียรูปแบบพลาสติก (Plastic deformation) พื้นผิวรอยแตกมีความเรียบ ไม่แสดงพื้นผิวบริเวณที่มีความขรุขระซึ่งแสดงถึงความเหนียวของฟิล์ม จึงบ่งชี้ได้ว่า PLA ที่เติมยางซิลิโคนมีความเปราะ เมื่อเติมยางซิลิโคนปริมาณร้อยละ 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่ามีการรวมตัวกันของอนุภาคจนมีขนาดใหญ่ขึ้นอีก ดังนั้นการเติมยางซิลิโคนจึงไม่เพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ทั้งยังทำให้ระยะยืด ณ จุดขาด และความต้านทานแรงกระแทกลดลงเมื่อเติมยางซิลิโคนในปริมาณที่เพิ่มขึ้น



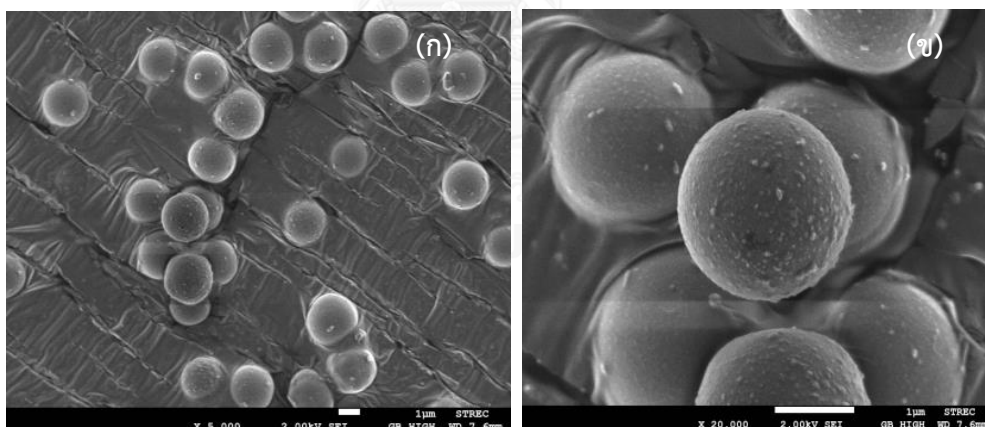
รูปที่ 5.40: พื้นผิวของยางซิลิโคน (ก) 2,000X (ข) 5,000X และ (ค) 100,000X



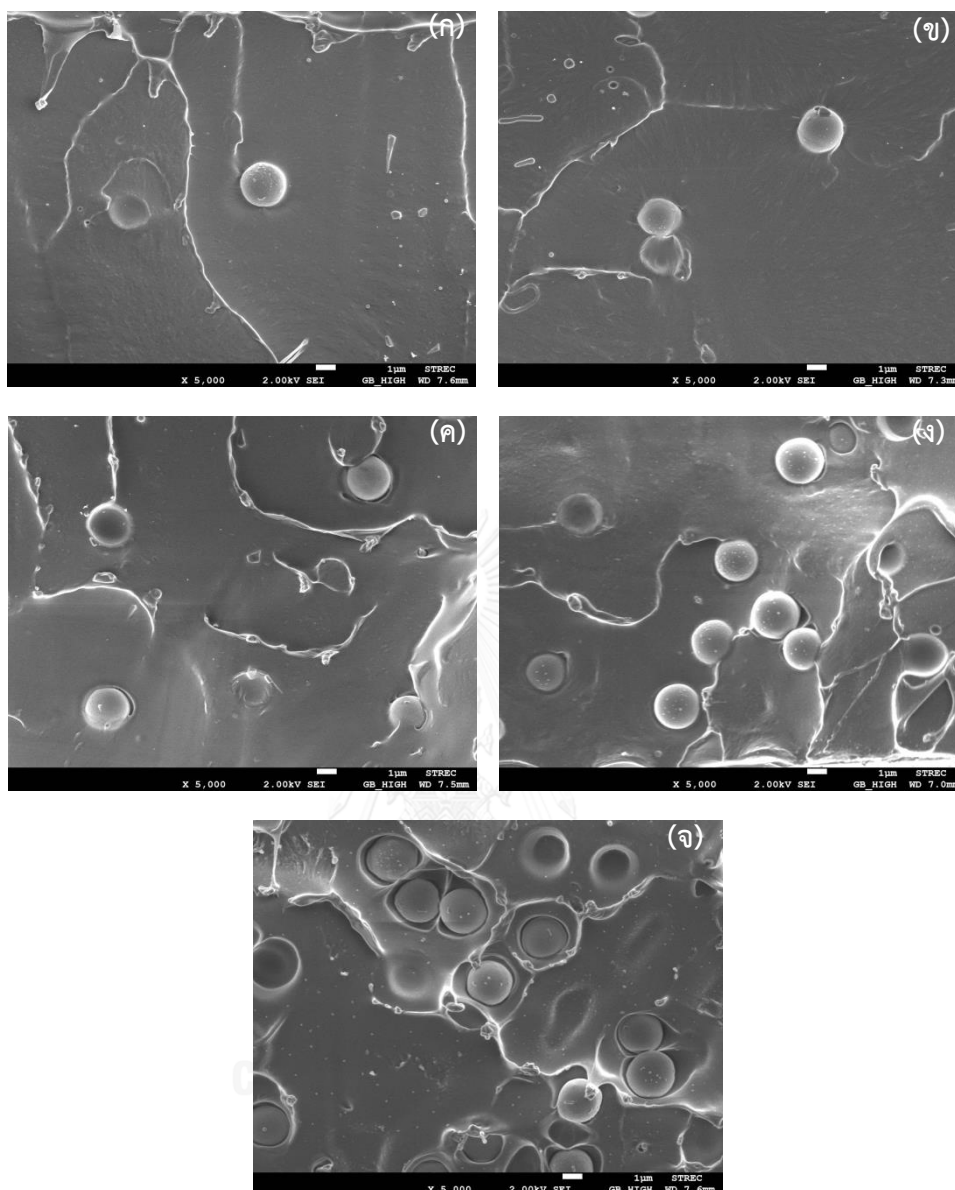
รูปที่ 5.41 พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมยางผสม SAR ปริมาณต่างๆ (ก) PLA/SR 1% (ข) PLA/SR 2% (ค) PLA/SR 3% (ง) PLA/SR 5% และ (จ) PLA/SR 10% (2,000X)

5.2.4.2 PLA/Silicone resin

รูปที่ 5.42 แสดงพื้นผิวของเรซินซิลิโคนด้วยกำลังขยาย 5,000 และ 20,000 เท่า เรซินซิลิโคนมีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดประมาณ 2 ไมโครเมตร ไม่มีการยึดติดกันระหว่างอนุภาค รูปที่ 5.43 แสดงการกระจายตัวของเรซินซิลิโคนใน PLA ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่ามีการแยกกันของวัฏภาค (Phase separate) ระหว่างเมทริกซ์ PLA กับเรซินซิลิโคนขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เรซินซิลิโคนมีการกระจายตัวที่ดีในเมทริกซ์ PLA ไม่มีการรวมตัวหรือเกาะกลุ่มกันแม้เมื่อเพิ่มปริมาณมากขึ้นเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักก่อนภาคเรซินซิลิโคนก็ยังสามารถการยึดเกาะกับ PLA ได้ แต่ยังมีบางส่วนที่เกิดช่องว่างระหว่างวัฏภาคระหว่าง PLA กับเรซินซิลิโคน จากรูป 5.43(จ) แสดงให้เห็นว่าการเติมเรซินซิลิโคนร้อยละ 10 โดยน้ำหนักจึงทำให้ช่องว่างระหว่างวัฏภาคกว้างขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีเติมเรซินซิลิโคนในสูตรอื่นๆ ซึ่งทำให้ส่งผลต่อสมบัติเชิงกล โดยความต้านทานแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้นเมื่อเติมเรซินซิลิโคนในปริมาณต่ำๆ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเรซินซิลิโคนขึ้นทำให้ฟิล์ม PLA สามารถทนต่อแรงกระแทกได้ลดต่ำลง



รูปที่ 5.42: พื้นผิวของเรซินซิลิโคน (ก) 5,000X และ (ข) 20,000X



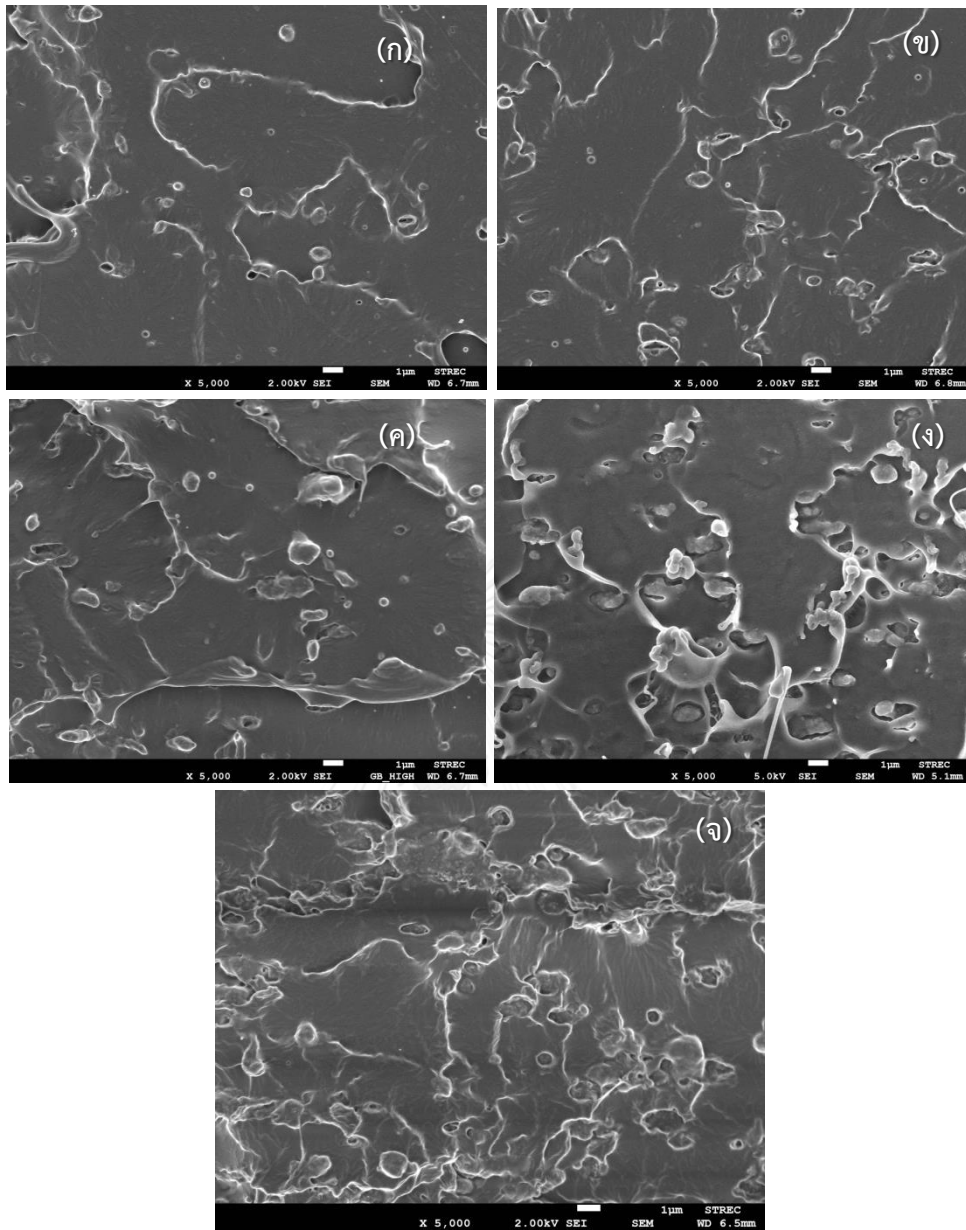
รูปที่ 5.43 พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมเรซินซิลิโคนที่ปริมาณต่างๆ (ก) PLA/Silicone resin 1% (ข) PLA/Silicone resin 2% (ค) PLA/Silicone resin 3% (ง) PLA/Silicone resin 5% และ (จ) PLA/Silicone resin 10% (5,000X)

5.2.4.3 PLA/SAR

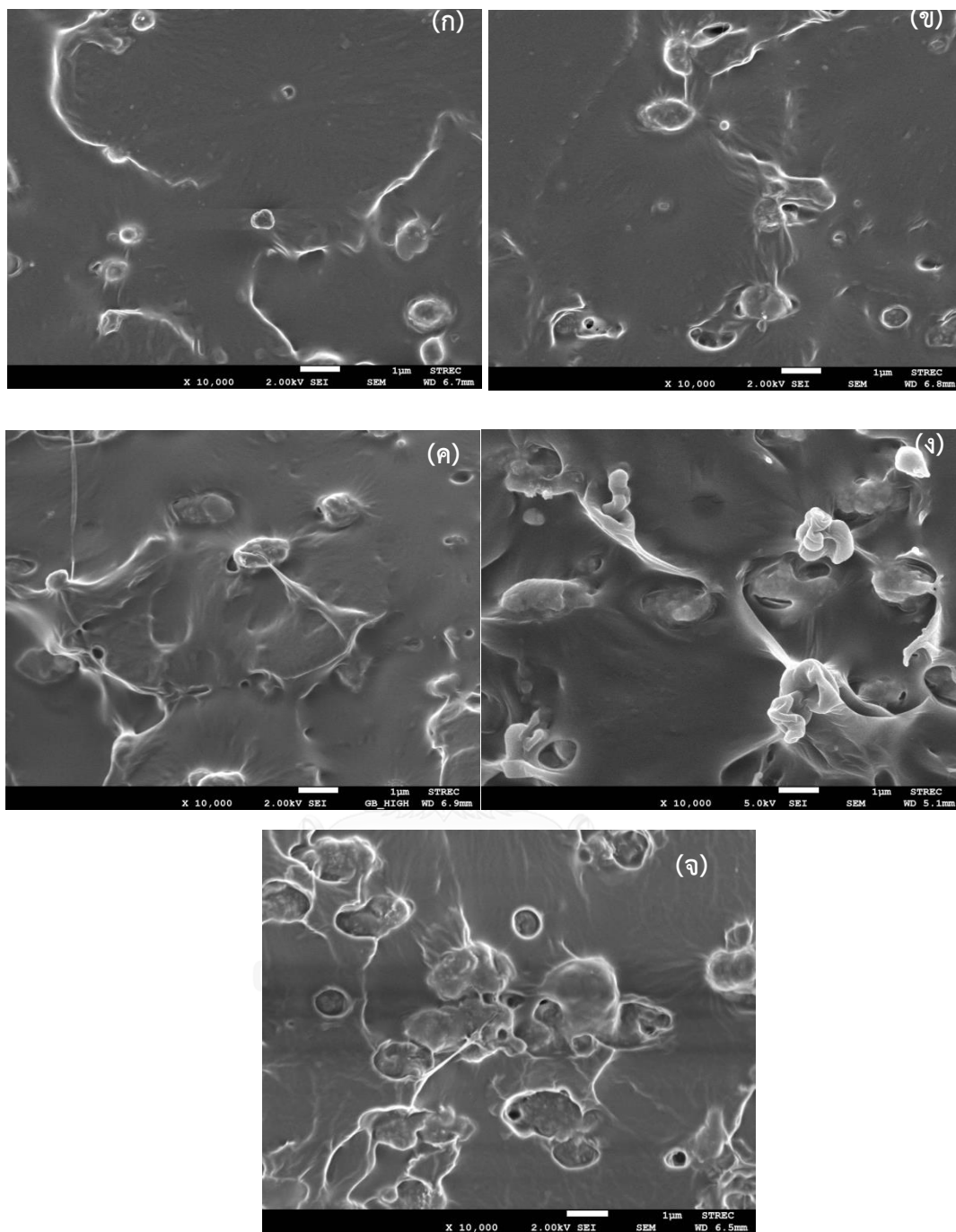
รูปที่ 5.44 แสดงพื้นผิวรอยแตกของ PLA ผสมกับยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 3 5 และ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าอนุภาคยางผสม SAR มีขนาดประมาณ 1 – 2 ไมโครเมตรกระจายตัวได้ดีอยู่ทั่วเมตริกซ์ PLA ด้วยขนาดที่ใกล้เคียงกันเมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 1 2 และ 3 โดยน้ำหนักดังรูปที่ 5.43 (ก) (ข) และ (ค) ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยางผสม SAR เป็นร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก

พบว่าอนุภาคยางผสม SAR บางส่วนเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มที่มีขนาดใหญ่ขึ้น แต่ยังคงมีการกระจายตัวของอนุภาคยางผสม SAR ขนาดเล็กอยู่บนพื้นผิว ดังรูปที่ 5.44 (ง) และ (จ) ตามลำดับ ซึ่งส่งผลให้ความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นถึง 3 เท่าเมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก เนื่องจากอนุภาคที่เกาะกลุ่มกันเป็นขนาดใหญ่ช่วยในการดูดซับแรงได้มากขึ้น การเติมยางผสม SAR ทำให้พื้นผิวรอยแตกมีลักษณะขรุขระมากกว่าการเติมยางซิลิโคน และเรซินซิลิโคนดังที่ได้แสดงมาแล้ว ซึ่งพื้นผิวรอยแตกที่มีลักษณะขรุขระแสดงถึงความเหนียวที่เพิ่มขึ้น เมื่อขยายภาพพื้นผิวรอยแตกดังรูปที่ 5.45 พบว่าอนุภาคยางผสม SAR มีการกระจายตัวและยึดเกาะกับ PLA ได้เป็นอย่างดี โดยมีลักษณะยึดและเหนียวติดกับเมตริกซ์ PLA ทั้งยังไม่เกิดช่องว่างระหว่างวัสดุภาคเมื่อเติมยางผสม SAR ในปริมาณต่ำกว่าร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก การกระจายตัวและการยึดเกาะที่ดีเป็นปัจจัยหนึ่งในการช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของ PLA ดีขึ้นเมื่อเติมยางผสม SAR โดยทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นกว่า 24 เท่า เมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และทำให้ความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเมื่อเติมยางผสม SAR เพิ่มขึ้นกว่า 3 เท่า





รูปที่ 5.44: พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมยางผสม SAR ที่ปริมาณต่างๆ (ก) PLA/SAR 1% (ข) PLA/SAR 2% (ค) PLA/SAR 3% (ง) PLA/SAR 5% และ (จ) PLA/SAR 10% (5,000X)



รูปที่ 5.45: พื้นผิวรอยแตกของฟิล์ม PLA ผสมยางผสม SAR ที่ปริมาณต่างๆ (ก) PLA/SAR 1% (ข) PLA/SAR 2% (ค) PLA/SAR 3% (ง) PLA/SAR 5% และ (จ) PLA/SAR 10% (10,000X)

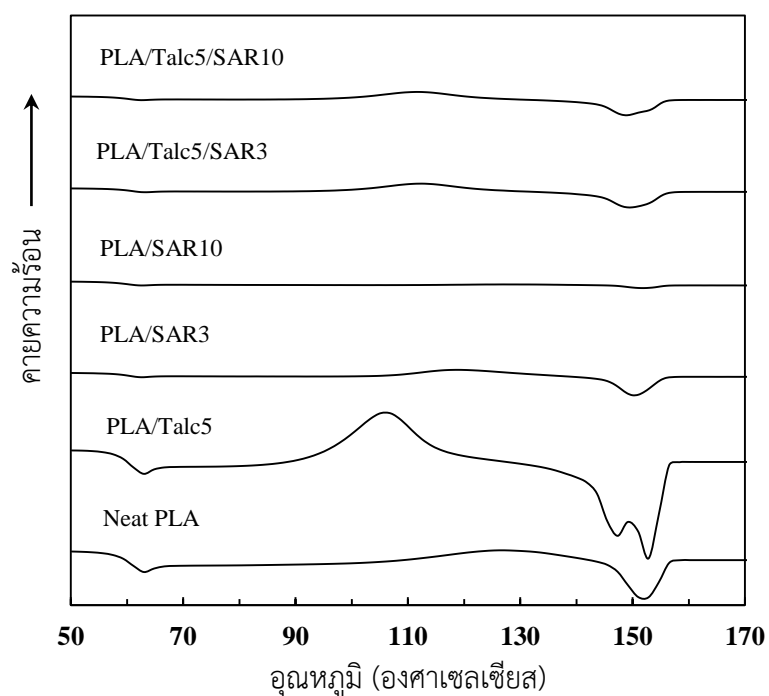
5.3 การปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึกและลดความเปราะของ PLA ด้วยการใส่สารก่อผลึกร่วมกับสารเพิ่มความยืดหยุ่น

การศึกษาในส่วนแรกชี้ให้เห็นว่าการเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักช่วยปรับปรุงกระบวนการเกิดผลึก สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด โดยเพิ่มระดับความเป็นผลึกจากร้อยละ 5.8 ของ PLA เป็นร้อยละ 17.1 ส่งผลให้ช่วยเพิ่มการทนต่อความร้อนของฟิล์ม PLA โดยทำให้อุณหภูมิอ่อนตัวเพิ่มขึ้นสูงสุดจาก 54.1°C เป็น 59.1°C และเพิ่มขึ้นอีกเป็น 71.2 °C เมื่อฟิล์มผ่านการดึงยืดทิศทางเดียว ซึ่งเป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มเสถียรทางความร้อนให้กับ PLA นอกจากนี้ยังทำให้ความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มขึ้นสูงสุดเป็น 685.8 J/m จาก 327.5 J/m ของ PLA การศึกษาส่วนที่สองพบว่า การเติมยางผสม SAR ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักช่วยให้ระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นถึง 24 เท่าจากร้อยละ 7.4 ของ PLA เป็นร้อยละ 179.4 ส่วนการเติมยาง SAR ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ช่วยเพิ่มความต้านทานแรงกระแทกขึ้นจาก 327.5 J/m เป็น 932.9 J/m ซึ่งเพิ่มขึ้นถึง 3 เท่า จึงเลือกปริมาณการเติมสารดังกล่าวมาศึกษาในส่วนที่สามนี้

5.3.1 สมบัติเชิงความร้อน

5.3.1.1 สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิคดีพีเพอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

รูปที่ 5.46 แสดงเทอร์โมแกรม DSC ที่ศึกษาการเปลี่ยนแปลงพลังงานในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิรอบที่ 2 ของ PLA และ PLA/Talc/SAR ที่สัดส่วนต่างๆ โดยแสดง T_g , T_m และ T_{cc} ดังตารางที่ 5-4 พบว่า T_g ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเติมทัลก์ร่วมกับยางผสม SAR ใน PLA ทั้งสูตร 92/5/3 และ 85/5/10 ส่วน T_{cc} ของ PLA/Talc/SAR สูตร 92/5/3 และ 85/5/10 ลดลงจาก 126.1 เป็น 112.4 °C และ 111.7 °C ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียง T_{cc} ของ PLA ที่เติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก คือ 111.4 °C แสดงถึงอิทธิพลของการเติมทัลก์ที่มีต่อ T_{cc} ของ PLA/Talc/SAR โดยทำให้เกิดการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำลง แต่การเติมยางผสม SAR ไปขัดขวางการเกิดผลึกจึงทำให้ระดับความเป็นผลึกของ PLA ลดลง การเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักแสดง T_m ในลักษณะพีกคู่ที่อุณหภูมิ 147.3 และ 153.4 °C แสดงถึงการสลายตัวของผลึกที่มีเสถียรทางความร้อนต่างกัน 2 ชนิดที่แตกต่างกัน โดยการหลอมเหลวของผลึกที่มีเสถียรทางความร้อนต่ำและสูงกว่าปรากฏดังพีก T_{m1} และ T_{m2} ตามลำดับ ซึ่ง PLA/Talc/SAR แสดง T_m ณ อุณหภูมิประมาณ 149 °C เป็นอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับ T_{m1} คาดว่าการเติมสารทั้งสามองค์ประกอบทำให้ผลึกที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์และมีเสถียรทางความร้อนต่ำลง



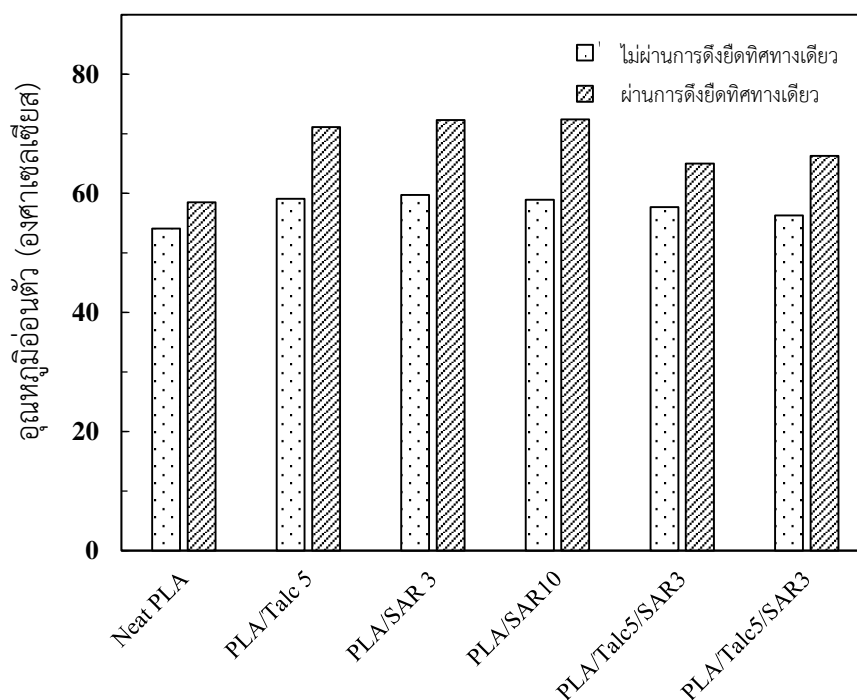
รูปที่ 5.46 เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA และ PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc /SAR ปริมาณต่างๆ ในช่วงการเพิ่มอุณหภูมิครั้งที่สอง (2nd heating)

ตารางที่ 5-4 สมบัติเชิงความร้อนจากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc /SAR ที่สัดส่วนต่างๆ

ตัวอย่าง	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	% X_c
Neat PLA	58.06	126.13	-	151.47	15.88	21.24	5.76
PLA/Talc 5	58.20	111.40	147.30	153.40	25.61	35.52	11.20
PLA/SAR 3	60.30	119.00	-	150.30	20.47	21.16	0.76
PLA/SAR 10	60.00	127.30	-	151.70	2.00	3.18	1.41
PLA/Talc5/SAR3	60.30	112.40	149.40	-	22.71	25.22	3.29
PLA/Talc5/SAR10	59.60	111.70	148.80	-	22.09	24.98	3.65

5.3.1.2 อุณหภูมิอ่อนตัวจากการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อน (Thermomechanical analysis, TMA)

การเพิ่มความเสถียรทางความร้อนของฟิล์ม PLA ในรูปอุณหภูมิอ่อนตัว (Softening temperature, T_g) ด้วยการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อนของฟิล์มของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ ที่ไม่ผ่านและผ่านการดัดยัดทิศทางเดียวเป็นสองเท่าด้วยอัตรา 50 มิลลิเมตรต่อนาที ณ อุณหภูมิเหนือ T_g (60 °C) เพื่อให้สายโซ่เคลื่อนขยับและจัดเรียงตัวอีกครั้ง ทำให้โครงสร้างมีความเป็นระเบียบมากขึ้น แสดงดังรูปที่ 5.47 พบว่าฟิล์ม PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ต่างทำให้อุณหภูมิอ่อนตัวสูงขึ้นกว่าฟิล์ม PLA ประมาณ 4-5 องศาเซลเซียส เนื่องจากทล็กและยางผสม SAR ต่างเป็นสารที่ช่วยให้ทนความร้อนสูงขึ้นได้ และเมื่อนำฟิล์มไปผ่านการดัดยัดทิศทางเดียว พบว่าอุณหภูมิอ่อนตัวเพิ่มขึ้นในทุกสูตร แสดงถึงการทนต่อความร้อนเพิ่มสูงขึ้น โดยอุณหภูมิอ่อนตัวของ PLA PLA/Talc PLA/SAR PLA/Talc/SAR สูตร 92/5/3 และ 85/5/10 เป็น 58.5 71.2 72.3 72.4 65.0 และ 66.3 °C ตามลำดับ



รูปที่ 5.47: อุณหภูมิอ่อนตัวของฟิล์มที่ไม่ผ่านและผ่านการดัดยัดทิศทางเดียว จากการวิเคราะห์เชิงกล - ความร้อนของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ

5.3.2 สมบัติเชิงกล

5.3.2.1 สมบัติภายใต้แรงดึง

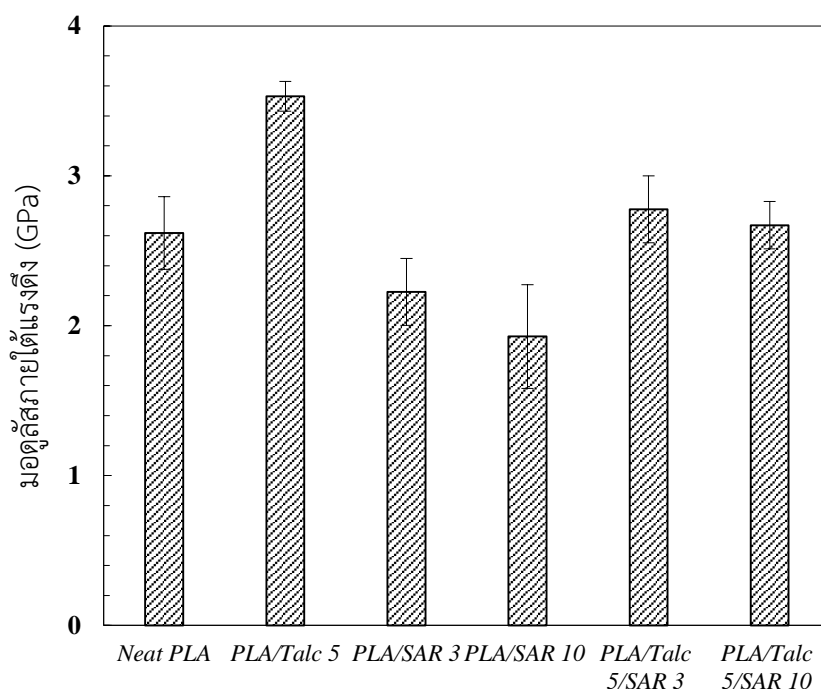
การทดสอบสมบัติเชิงกลของ PLA ของ PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ ดังผลรูปที่ 5.48 แสดงมอดูลัสภายใต้แรงดึงพบว่าการเติมทัลก์ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ที่มีความแข็งกว่า PLA ทำให้ฟิล์มมีความแข็งขึ้น ส่งผลให้มอดูลัสภายใต้แรงเพิ่มขึ้นจาก 2.6 เป็น 3.5 GPa เมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ส่วนการเติมยางผสม SAR ซึ่งเป็นสารที่มียืดหยุ่น จึงทำให้ฟิล์มมีความอ่อนนุ่มขึ้นส่งผลให้มอดูลัสภายใต้แรงลดลง การเพิ่มปริมาณยางยังทำให้มอดูลัสภายใต้แรงดึงลดลง การเติมยาง SAR ร้อยละ 3 และ 10 โดยน้ำหนักทำให้มอดูลัสภายใต้แรงดึงลดลงจาก 2.6 เป็น 2.2 และ 1.9 GPa ตามลำดับ เมื่อเติมทัลก์ร่วมกับยางผสม SAR พบว่ามอดูลัสภายใต้แรงดึงของฟิล์มอยู่ระหว่างการเติมทัลก์และยางผสม SAR ซึ่งเป็นผลจากการเติมสารที่มีความแข็งและความยืดหยุ่นร่วมกัน ทำให้ฟิล์ม PLA มีความอ่อนนุ่มมากกว่าเมื่อเติมทัลก์อย่างเดียวแต่มีความแข็งต่ำกว่าเมื่อเติมยาง SAR อย่างเดียวเช่นกัน

รูปที่ 5.49 แสดงความต้านทานแรงดึงของ PLA และ PLA/Talc/SAR ที่ปริมาณต่างๆ พบว่าการเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักทำให้การต้านทานแรงดึงของ PLA เพิ่มขึ้น โดยความต้านทานแรงดึงของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 55.0 เป็น 62.5 MPa ในขณะที่การเติมยางผสม SAR ทำให้ฟิล์มมีความต้านทานต่อแรงดึงลดลงเมื่อปริมาณที่เพิ่มขึ้น โดยลดลงจาก 55.0 เป็น 43.2 และ 33.4 MPa เมื่อเติมยาง SAR ร้อยละ 3 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ เช่นเดียวกับ PLA/Talc/SAR ในสัดส่วน 98/5/3 และ 85/5/10 ทำให้ความต้านทานแรงดึงลดลงเป็น 42.0 และ 41.7 MPa ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่าการเติมยางผสม SAR ปริมาณร้อยละ 3 และ 10 โดยน้ำหนักมีผลต่อความต้านทานแรงดึงมากกว่าการเติมทัลก์ปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

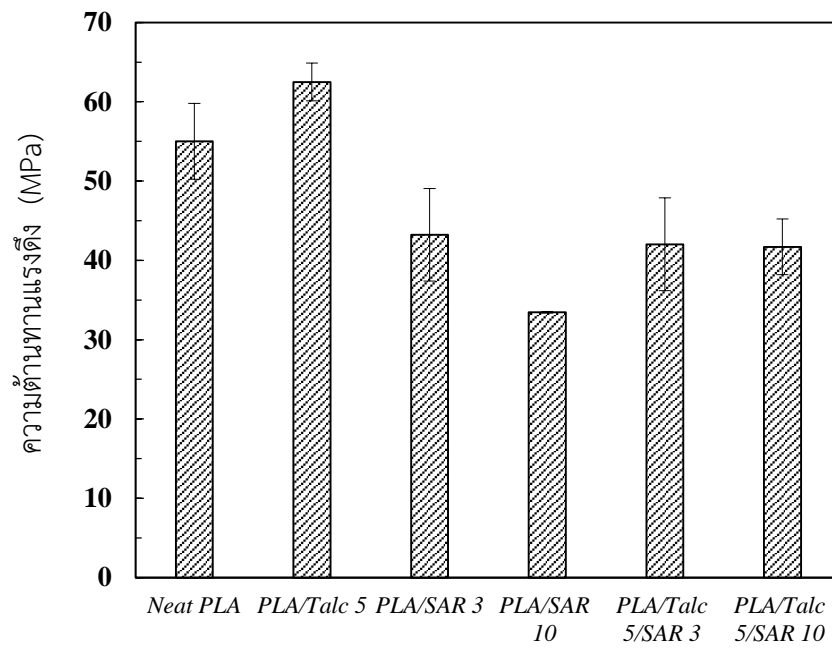
จากการศึกษาในส่วนที่สองในรูปที่ 5.15 พบว่าการเติมทัลก์ทำให้ PLA เปราะขึ้น โดยทำให้ระยะ ณ จุดขาดของ PLA ลดลงจาก 7.4 เป็น 3.9 เมื่อเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ในขณะที่ยางผสม SAR สามารถเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยการเติมยางผสม SAR เพียงร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดของ PLA เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 7.4 เป็น 179.4 และเมื่อเพิ่มปริมาณยางผสม SAR เป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเหลือร้อยละ 62.5 เนื่องจากเกิดการรวมตัวกันของยางผสม SAR ซึ่งทำให้ความสามารถในการส่งผ่านแรงระหว่างยางและเมตริกซ์ PLA ลดต่ำลง รูปที่ 5.50 แสดงระยะยืด ณ จุดขาดของ PLA และ PLA/Talc/SAR ที่สัดส่วนต่างๆ พบว่าสัดส่วน 98/5/3 ทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดของ PLA เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 7.4 เป็น 124.3 ซึ่งทำให้ฟิล์มสามารถยืดได้มากกว่าการเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แต่

น้อยกว่าเมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มปริมาณยางผสม SAR ด้วยสัดส่วน 85/5/10 ทำให้ระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเป็นร้อยละ 62.5

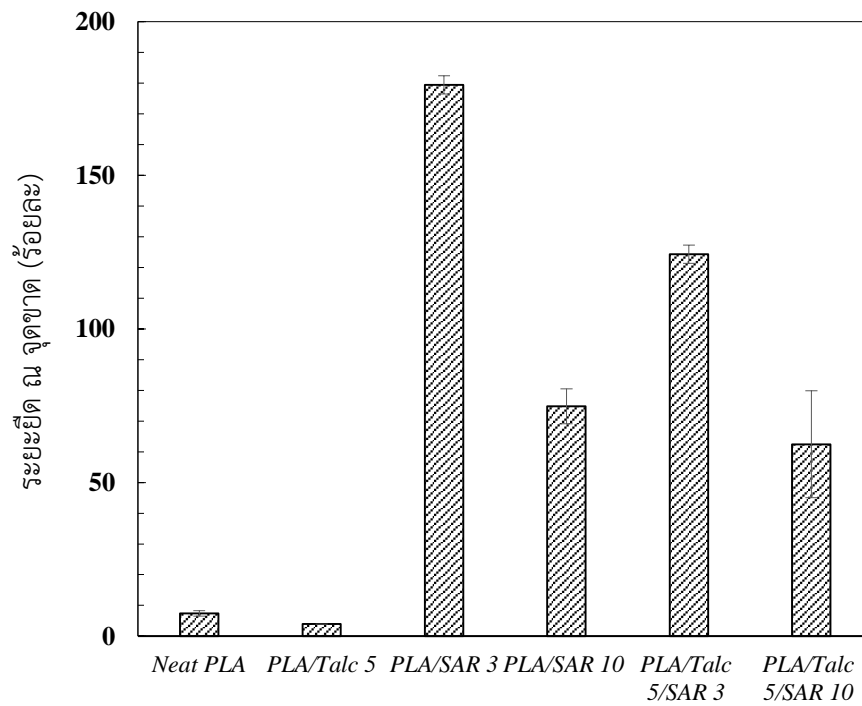
เนื่องจาก PLA ที่เติมยางผสม SAR มีความเหนียวขึ้น จึงทำให้ต้องใช้พลังงานที่สูงขึ้นในการทำให้ฟิล์มเกิดการแตกหัก ทำให้พลังงานของการแตกหักเนื่องจากแรงดึงเพิ่มสูงถึง 3525 mJ เมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก แต่กลับสามารถดูดซับพลังงานลดลงเมื่อปริมาณยางผสม SAR เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ส่วนหลักทำให้ PLA เปราะขึ้นจึงไม่สามารถช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ได้ แต่เนื่องจากหลักเป็นสารอนินทรีย์ที่มีความแข็งแรงจึงช่วยในการรับแรงได้ในระดับหนึ่ง ทำให้พลังงานของการแตกหักเนื่องจากแรงดึงเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 218.8 เป็น 361.4 mJ เมื่อเติมหลักร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก รูปที่ 5.51 แสดงพลังงานของการแตกหักเนื่องจากแรงดึงของ PLA และ PLA/Talc/SAR ที่สัดส่วนต่างๆ พบว่าพลังงานการแตกหักเนื่องจากแรงดึงของ PLA/Talc/SAR สัดส่วน 98/5/3 และ 85/5/10 เป็น 2314.1 และ 1258.5 mJ ตามลำดับ ซึ่งสามารถดูดซับแรงก่อนการแตกหักได้มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA ที่เติมหลักร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เนื่องจากการเติมยางผสม SAR ช่วยเพิ่มความเหนียวของ PLA เพิ่มขึ้น แต่ยังคงดูดซับแรงได้ต่ำกว่าการเติมยางผสม SAR ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นสัดส่วนที่ช่วยเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA ได้สูงสุด



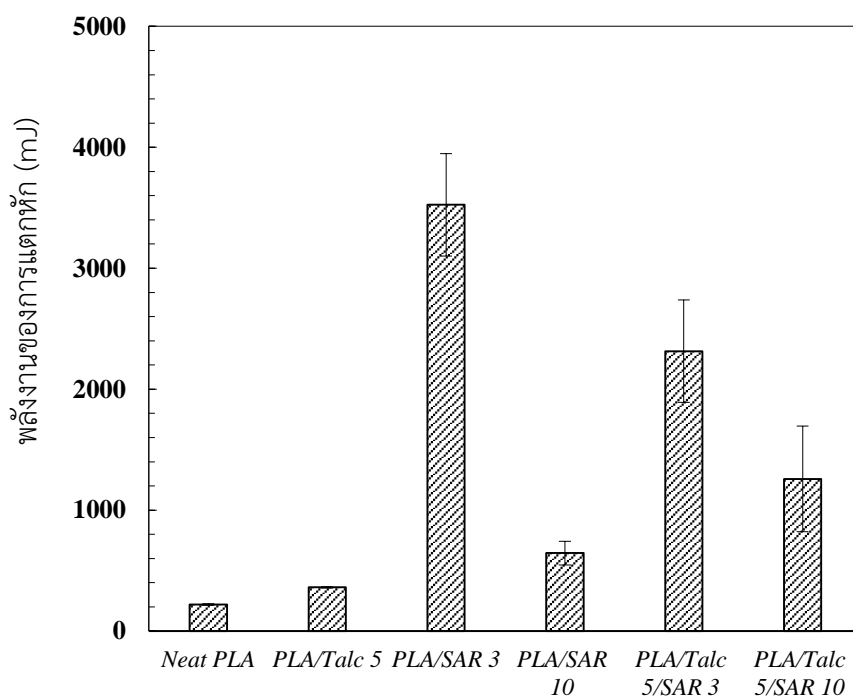
รูปที่ 5.48: มอดูลัสภายใต้แรงดึงของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 5.49: ความต้านทานแรงดึงของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ



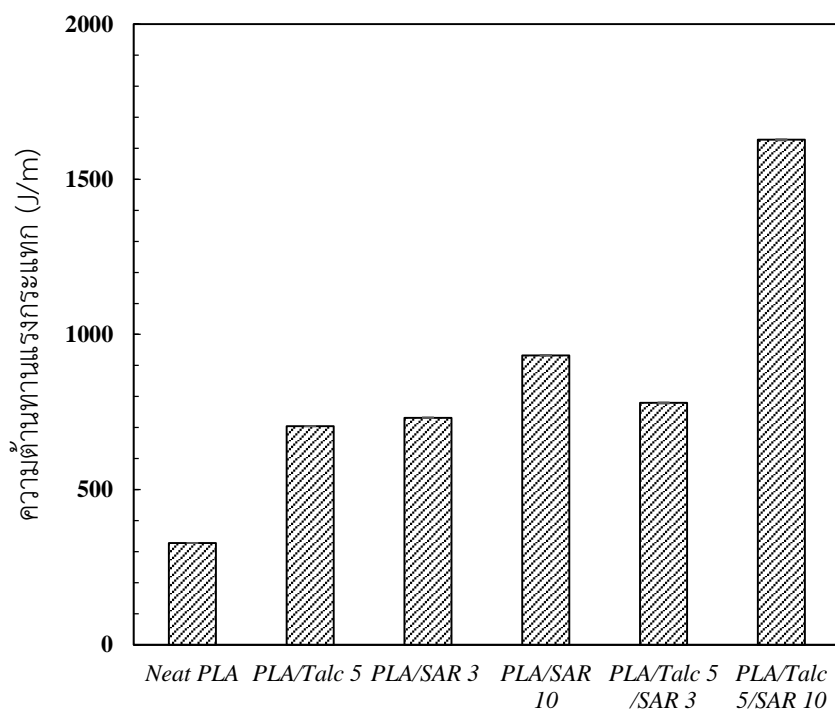
รูปที่ 5.50: ระยะเวลายืด ณ จุดขาดของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 5.51: พลังงานของการแตกหักของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ

5.3.2.2 สมบัติภายใต้แรงกระแทก

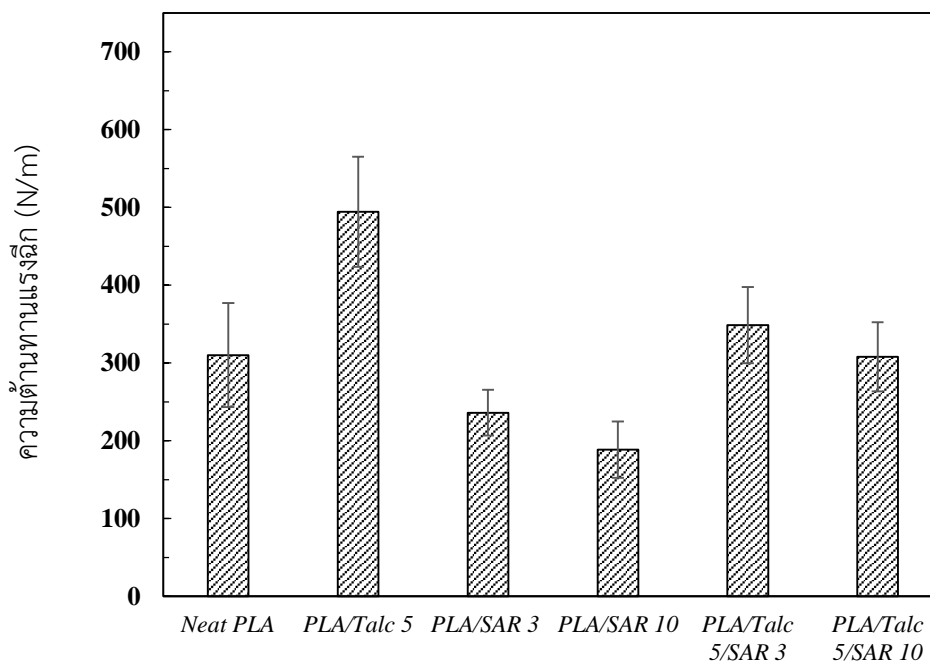
รูปที่ 5.52 แสดงสมบัติภายใต้แรงกระแทกของ PLA และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ พบว่าทัลก์และยางผสม SAR ต่างช่วยเพิ่มความต้านทานต่อแรงกระแทกให้กับ PLA ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ซึ่งทำให้ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า จาก 327.5 เป็น 704.5 และ 731.6 J/m เมื่อเติมทัลก์และยางผสม SAR ร้อยละ 5 และ 3 โดยน้ำหนักตามลำดับ และเมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักทำให้ความต้านทานแรงกระแทกเพิ่มขึ้นกว่า 3 เท่า การเติมทัลก์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักร่วมกับยางผสม SAR ที่สัดส่วนดังกล่าวทำให้ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้นสูงสุดถึง 1627.4 จาก 327.54 J/m เนื่องจากยางผสม SAR มีความยืดหยุ่นสูง จึงช่วยในการดูดซับพลังงานจากแรงภายนอกที่เข้ามากระทำได้สูง ทั้งยังสามารถส่งผ่านแรงไปยัง PLA ได้อย่างมีประสิทธิภาพเนื่องจากการยึดติดที่ดีกับ PLA นอกจากนี้ทัลก์ยังช่วยส่งเสริมในรับแรงอีกทางหนึ่ง จึงช่วยให้ PLA มีความสามารถในการดูดซับพลังงานก่อนการเสียรูปได้มากขึ้น ซึ่งแสดงถึงความเหนียวที่เพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 5.52: ความต้านทานแรงกระแทกของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ

5.3.2.3 สมบัติการต้านทานแรงฉีก

รูปที่ 5.53 แสดงความต้านทานแรงฉีกของ PLA และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ พบว่าการเติมทัลกร้อยละ 5 โดยน้ำหนักทำให้ PLA มีความต้านทานแรงฉีกได้สูงที่สุด คือ 494.3 N/m เนื่องจากความเป็นระเบียบในการจัดเรียงตัวของสายโซ่ส่งผลต่อความสามารถในการต้านทานแรงฉีก ยิ่งสายโซ่มีการจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบสูงจะส่งผลให้ความต้านทานแรงฉีกยิ่งเพิ่มสูงขึ้น การเติมทัลกช่วยเพิ่มปริมาณผลึกให้สูงขึ้น และเนื่องจากผลึกเป็นบริเวณที่มีความเป็นระเบียบของสายโซ่สูง ดังนั้นจึงทำให้การเติมสารก่อผลึก ทัลก ช่วยในการต้านทานแรงฉีกได้มากกว่าการเติมยางผสม SAR ที่ทำให้ความต้านทานแรงฉีกลดลงจาก 310.1 เป็น 236.0 และ 188.46 N/m เมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 3 และ 10 โดยน้ำหนักตามลำดับ การเติมทัลกร่วมกับยางผสม SAR ใน PLA ให้ความต้านทานแรงฉีกเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 310.1 เป็น 348.7 N/m เมื่อผสมกันในสัดส่วน 98/5/3 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยางผสม SAR เป็นสัดส่วน 85/5/10 ให้ความต้านทานแรงฉีกลดลงเนื่องจากผลของความไม่เป็นระเบียบของสายโซ่ที่มีมากขึ้นเมื่อเติมยางผสม SAR

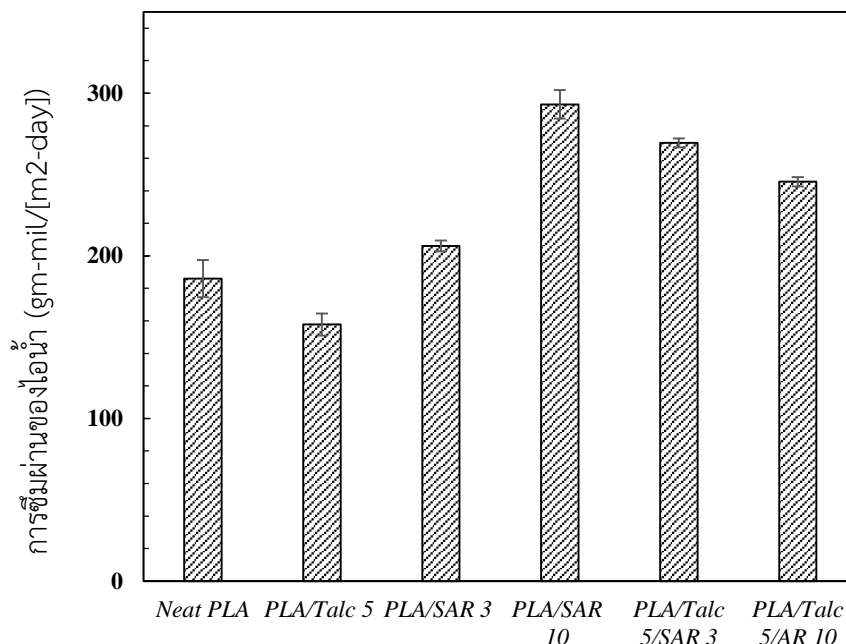


รูปที่ 5.53: ความต้านทานแรงฉีกของ PLA และ PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ

5.3.3 ทดสอบการซึมผ่านก๊าซ (Gas transmission)

5.3.3.1 การซึมผ่านของไอน้ำ

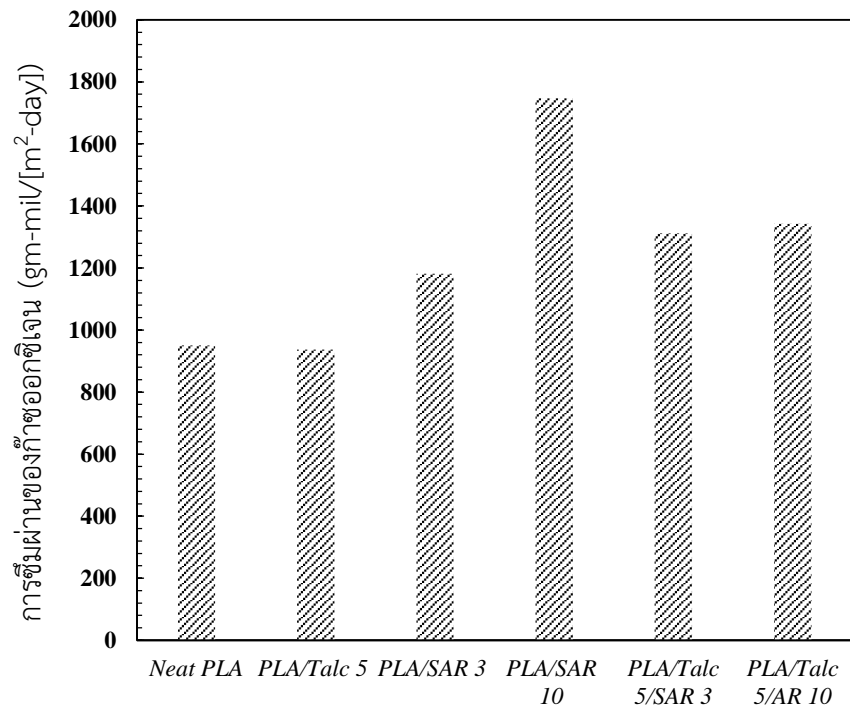
รูปที่ 5.54 แสดงการซึมผ่านของของ PLA และ PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ เนื่องจากการซึมผ่านของไอน้ำจะแพร่ผ่านบริเวณที่เป็นข้อต่อฐานจึงทำให้การซึมผ่านของไอน้ำผ่านฟิล์ม PLA/SAR ได้มากกว่า PLA/Talc โดยทำให้การซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์ม PLA เพิ่มขึ้นจาก 185.9 เป็น 206.1 และ 293.2 gm-mil/[m²-day] เมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนัก เพราะการเติมทลค์ทำให้ PLA มีระดับความเป็นผลึกสูง ไอน้ำจึงแพร่ผ่านได้ยากเนื่องจากบริเวณผลึกเป็นบริเวณที่มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่อย่างเป็นระเบียบและแน่นหนา การเติมทลค์ร่วมกับยางผสม SAR ใน PLA ทำให้บริเวณความไม่เป็นระเบียบของสายโซ่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA/Talc จึงทำให้การซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นจาก 157.8 เป็น 269.5 และ 245.6 gm-mil/[m²-day] เมื่อผสมกันในส่วน 98/5/3 และ 85/5/10 ตามลำดับ



รูปที่ 5.54: การซึมผ่านไอน้ำของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ

5.3.3.2 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

รูปที่ 5.55 แสดงการซึมผ่านของ O₂ ของ PLA และ PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ พบว่าการทลักร้อยละ 5 โดยน้ำหนักทำให้การซึมผ่านของ O₂ ลดลงเล็กน้อย แต่การเติมยางผสม SAR เพิ่มบริเวณที่เป็นอสัณฐานให้มากขึ้นจึงทำให้การซึมผ่านของ O₂ เพิ่มขึ้น 950.3 เป็น 1181.2 และ 1747.4 gm-mil/[m²-day] เมื่อเติมยางผสม SAR ร้อยละ 3 และ 10 โดยน้ำหนัก สำหรับการเติมทลักร่วมกับยางผสม SAR ใน PLA ทำให้การซึมผ่านของ O₂ เพิ่มขึ้นมากกว่า PLA/Talc แต่ต่ำกว่า PLA/SAR เมื่อผสมกันในสัดส่วน 98/5/3 และ 85/5/10 โดยทำให้การซึมผ่านของ O₂ เป็น 1311.8 และ 1342.6 gm-mil/[m²-day] ตามลำดับ



รูปที่ 5.55 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของ PLA PLA/Talc PLA/SAR และ PLA/Talc/SAR ปริมาณต่างๆ

รายการอ้างอิง

- [1] Lin-Heng Lye, V.R.S., Harn-Wei Kua, Loke-Ming Chou, Puay-Yok Tan. Sustainability Matters: Environmental and Climate Changes in the Asia-Pacific. 2558
- [2] Martin, L.A.O. Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. Polymer (42) (2001): 6209–6219.
- [3] Avérous, L. Synthesis, Properties, Environmental and Biomedical Applications of Polylactic Acid. (2013): 171-188.
- [4] เลิศวรสิริกุล, อ. พอลิแลกติกแอซิด : พอลิเอสเทอร์จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้ (Poly(lactic acid): Polyester from Renewable Resource). (77) (2011): 99-110.
- [5] Lim, L.T., Auras, R., and Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). Progress in Polymer Science 33(8) (2008): 820-852.
- [6] LLC, N. NatureWorks®PLA Polymer 3051D (Injection Molding Process Guide)
- [7] Auras, R., Harte, B., and Selke, S. An overview of polylactides as packaging materials. Macromol Biosci 4(9) (2004): 835-64.
- [8] รัชเวทย์, อ. Polymer. 2555, ดวงกลมพับลิชชิ่ง. 61-85.
- [9] Blackwell, J. Lecture 14 Semicrystalline Materials. 2002.
- [10] ศรีสวัสดิ์, ม. การศึกษาสมบัติของพอลิเมออร์ผสมระหว่างพอลิพรอพิลีนกับอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เหลือใช้จากกระบวนการหล่อฉีด. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมการผลิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี, 2553.
- [11] Paninlada Charoenphol, J.J.P.S. Effect of Nucleating Agents on Crystallization and Melting Behavior and Mechanical Properties of Nucleated Syndiotactic Poly(propylene). Macromolecular Materials and Engineering (2004): 818-827.
- [12] Tao Liu, X.Z., Xuejiang Yu, Ai Lu, Jianhua Wang, Fengmei Yu. Effects of Talc on the Mechanical and Thermal Properties of Polylactide. Journal of Applied Polymer Science (2012): E99–E109.
- [13] และผลิตภัณฑ์เคมี, ส.ศ.ค.แ. ไททาเนียมไดออกไซด์/TiO₂.
- [14] Engineers, ส.ศ.ค. โครงสร้างและคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ไททาเนียม. (2010).
- [15] กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. แร่ไมก้า (Mica).
- [16] สารานุกรมเสรี, ว. ซอร์บิทอล. 2013.

- [17] Askeland, D.R. 1: Properties & Temperature Effects. The Science and Engineering of Materials.
- [18] บทที่ 2 สมบัติทางกลของพอลิเมอร์ (Mechanical Properties of Polymers).
- [19] จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, ภ.ค. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [20] Collyer, A.A.a.W., I. Rubber toughened engineering plastics. Vol. 1 (1994): 666.
- [21] จันทร์สุวรรณ, อ.ว. เอกสารประกอบการสอนรายวิชาเคมีประยุกต์. 2011.
- [22] ยางธรรมชาติ (Natural rubber).
- [23] Yilgor, I.Y.E. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications. Progress in Polymer Science (2013).
- [24] Kandelbauer, G.L.a.A. Silicones. (2014).
- [25] 9 Other Polymers: Styrenics, Silicones, Thermoplastic Elastomers, Biopolymers, and Thermosets. Plastics in Medical Devices (2014).
- [26] Thomas, X. Silicones in Medical Applications. Inorganic Polymers.
- [27] Klein, A.J. Plastic Design Forum.
- [28] วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง. 2551, วารสารเพื่อการพัฒนาของอุตสาหกรรมยางไทย.
- [29] กาญจน์ แก้วกะปวง, ศ.ช. การออกแบบและสร้างเครื่องอัดรีดพอลิเมอร์แบบเกลียวหนอนเดี่ยว DESIGN AND DEVELOPMENT OF SINGLE SCREW EXTRUDER FOR INVESTIGATE THE FLOW PROPERTIES OF POLYMER MELT มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ภาควิชา วิศวกรรมเครื่องกล เชียงใหม่ 2551.
- [30] Wagner, J.R., Mount, E.M., and Giles, H.F. Twin Screw Extruder Equipment. (2014): 125-148.
- [31] Wagner, J.R., Mount, E.M., and Giles, H.F. Blown Film. (2014): 539-549.
- [32] มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง, ศ. Differential Scanning Calorimeters (DSC). 2012.
- [33] ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.นิธิยา รัตนพานนท์, ผ.ด.พ.พ. Food Network Solution.
- [34] วุฒิกนกกาญจน์, ร.ด.จ. บทที่ 6 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ (เอกสารประกอบการสอน วิชา MTT656 Polymer Characterization and Analysis).
- [35] International, A. Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. Designation: D 1003 – 00.
- [36] Solution, F.N. การทดสอบวัสดุและบรรจุภัณฑ์ ตอนที่ 1.

- [37] หมายมัน, ท. Scanning Electron Microscope : SEM. 2012: ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่ฟ้าหลวง.
- [38] Jain, S., Misra, M., Mohanty, A.K., and Ghosh, A.K. Thermal, Mechanical and Rheological Behavior of Poly(lactic acid)/Talc Composites. Journal of Polymers and the Environment 20(4) (2012): 1027-1037.
- [39] Li, H. and Huneault, M.A. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). Polymer 48(23) (2007): 6855-6866.
- [40] Buzarovska, A. and Grozdanov, A. Biodegradable poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanocomposites: Thermal properties and degradation. Journal of Applied Polymer Science 123(4) (2012): 2187-2193.
- [41] Jing, Z., Shi, X., Zhang, G., and Li, J. Rheology and crystallization behavior of PLLA/TiO₂-g-PDLA composites. Polymers for Advanced Technologies 26(5) (2015): 528-537.
- [42] Wang, L., Wang, Y.-n., Huang, Z.-g., and Weng, Y.-x. Heat resistance, crystallization behavior, and mechanical properties of polylactide/nucleating agent composites. Materials & Design 66 (2015): 7-15.
- [43] Supaphol, P., Charoenphol, P., and Junkasem, J. Effect of Nucleating Agents on Crystallization and Melting Behavior and Mechanical Properties of Nucleated Syndiotactic Poly(propylene). Macromolecular Materials and Engineering 289(9) (2004): 818-827.
- [44] Liu, Z.-W., et al. Mechanical and thermal properties of thermoplastic polyurethane-toughened polylactide-based nanocomposites. Polymer Composites 35(9) (2014): 1744-1757.
- [45] Takayama, T., Todo, M., and Tsuji, H. Effect of annealing on the mechanical properties of PLA/PCL and PLA/PCL/LTI polymer blends. J Mech Behav Biomed Mater 4(3) (2011): 255-60.
- [46] Liu, J., Zhang, S., Zhang, L., Liu, L., and Bai, Y. Uniaxial stretching of polylactide with different initial crystalline morphologies and temperature effect. European Polymer Journal 61 (2014): 83-92.
- [47] Shi, X., Chen, Z., and Yang, Y. Toughening of Poly(l-lactide) with Methyl MQ Silicone Resin. European Polymer Journal 50 (2014): 243-248.

- [48] Yıldız, S., Karaağaç, B., and Ozkoc, G. Toughening of poly(lactic acid) with silicone rubber. Polymer Engineering & Science 54(9) (2014): 2029-2036.
- [49] Petchwattana, N., Covavisaruch, S., and Euapanthasate, N. Utilization of ultrafine acrylate rubber particles as a toughening agent for poly(lactic acid). Materials Science and Engineering: A 532 (2012): 64-70.
- [50] Wang, X., Zhuang, Y., and Dong, L. Study of biodegradable polylactide/poly(butylene carbonate) blend. Journal of Applied Polymer Science 127(1) (2013): 471-477.
- [51] Pongtanayut, K., Thongpin, C., and Santawitee, O. The Effect of Rubber on Morphology, Thermal Properties and Mechanical Properties of PLA/NR and PLA/ENR Blends. Energy Procedia 34 (2013): 888-897.
- [52] Xiao, H.W., Li, P., Ren, X., Jiang, T., and Yeh, J.-T. Isothermal crystallization kinetics and crystal structure of poly(lactic acid): Effect of triphenyl phosphate and talc. Journal of Applied Polymer Science 118(6) (2010): 3558-3569.
- [53] Ozkoc, G. and Kemaloglu, S. Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. Journal of Applied Polymer Science 114(4) (2009): 2481-2487.
- [54] Qin, Y., et al. Mechanical, barrier, and thermal properties of poly(lactic acid)/poly(trimethylene carbonate)/talc composite films. Journal of Applied Polymer Science 131(6) (2014): n/a-n/a.
- [55] LLC, N. Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet for Fresh Food Packaging and Food Serviceware
- [56] minerals, S. Microtuff AGD. (2004).
- [57] Yipin. Technical data sheet Yipin Titanium oxide (YPC47051).



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวธิดารัตน์ เชื้อนแก้ว เกิดเมื่อวันที่ 25 สิงหาคม 2533 จังหวัดน่าน ในปี 2551 จบการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนสตรีศรีน่าน จังหวัดน่าน ในปี 2555 สำเร็จการศึกษาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต จากภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี และในปี 2555 ได้เข้าศึกษาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ในโครงการทุนวิจัยมหาบัณฑิต สกว. สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ร่วมกับบริษัท ไออาร์พีซี จำกัด (มหาชน) ประกอบกับศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ซึ่งเป็นหน่วยงานสนับสนุนด้านเครื่องมือและอุปกรณ์

