



การศึกษาการเกิด micro-fibrillation ของพอลิเมอร์ ระหว่างการผสม
และขึ้นรูปแบบหลอม ที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/polyolefin



โดย
นายไตรวัฒน์ ตาลบำรุง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การศึกษาการเกิด micro-fibrillation ของพอลิเมอร์ ระหว่างการผสม
และขึ้นรูปแบบหลอม ที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/polyolefin



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

STUDY THE EFFECT OF IN-SITU MICRO FIBRILLATION OF PE ON PROPERTIES
OF PLA/POLYOLEFIN BLEND



By

MR. Triwat TALBUMRUNG

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for Master of Engineering (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2017

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ	การศึกษาการเกิด micro-fibrillation ของพอลิเมอร์ ระหว่างการผสมและขึ้นรูปแบบหลอม ที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/polyolefin
โดย	ไตรวัฒน์ ตาลบำรุง
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทร์ฉาย ทองปิ่น

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธีรกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทร์ฉาย ทองปิ่น)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เชมะปะบุตร)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นเรศ อินตะวงค์)

57402210 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด, พอลิโอเลฟิน, in-situ micro-fibrillation

นาย ไตรวัฒน์ ตาลบำรุง: การศึกษาการเกิด micro-fibrillation ของพอลิเมอร์ ระหว่างการผสมและขึ้นรูปแบบหลอม ที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/polyolefin อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทรฉาย ทองปิ่น

พอลิแลคติกแอซิด (Poly (lactic acid), PLA) เป็นพลาสติกที่สามารถผลิตได้จากวัสดุทางธรรมชาติ (renewable resource) และสามารถย่อยสลายได้ในทางชีวภาพ มีสมบัติความใสและสมบัติเชิงกลที่ดี แต่อย่างไรก็ตามการใช้พอลิแลคติกแอซิดเป็นบรรจุภัณฑ์ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความแข็งแรง เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดเป็นวัสดุที่เปราะ เมื่อเทียบกับพลาสติกอื่นๆที่ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ในปัจจุบัน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดโดยการผสมกับพอลิโอเลฟิน (LDPE, HDPE และ PP) ตั้งแต่ปริมาณ 0 ถึง 40 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ในเครื่อง Co-rotating twin screw extruder และขึ้นรูปเป็นฟิล์มด้วยเครื่อง cast film extruder ซึ่งจะเกิดกระบวนการ *in-situ* micro-fibrillation ของพอลิเมอร์ผสม จากนั้นศึกษาสมบัติเชิงรีอโลยี สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และสมบัติการกั้นผ่าน นอกจากนี้ยังมีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเอทิลีน (MA-g-PE) และมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิโพรพิลีน (MA-g-PP) ในปริมาณ 3 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ผลการศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง capillary rheometer และศึกษาสันฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM พบว่าพอลิเมอร์ผสมจะมีอัตราส่วนความหนืดระหว่างพอลิเมอร์ 2 ชนิด (disperse/matrix) น้อยกว่า 1 ซึ่งจะส่งผลให้พอลิโอเลฟินที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของพอลิแลคติกแอซิดมีลักษณะสันฐานเป็นแบบเส้นใย เมื่ออัตราส่วนของพอลิโอเลฟินเพิ่มขึ้น พบว่าความหนืดของพอลิเมอร์ผสมจะมีแนวโน้มลดลง และอนุภาคของพอลิโอเลฟินจะมีขนาดใหญ่ขึ้น สำหรับการศึกษาสมบัติเชิงกล พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ พอลิโอเลฟิน 20% โดยน้ำหนัก จะมีค่าการยืดตัวก่อนการแตกหักสูงสุด ในส่วนของการทดสอบสมบัติการกั้นผ่านพบว่าพอลิเมอร์ผสมจะมีการซึมผ่าน O_2 และ CO_2 เพิ่มขึ้น ในทางกลับกันจะมีค่าการซึมผ่านไอน้ำลดลง เมื่อเทียบกับ neat PLA ในกรณีของการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ลงไป ในพอลิเมอร์ผสม พบว่าความหนืดของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น อนุภาคของพอลิโอเลฟินมีขนาดเล็กลง แสดงถึงเส้นผ่าศูนย์กลางของเส้นใยที่เล็กลง และมีการยืดตัวก่อนการแตกหักที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติมสารสารดังกล่าว

57402210 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : POLY (LACTIC ACID), POLYOLEFIN, IN-SITU MICRO FIBRILLATION

MR. TRIWAT TALBUMRUNG : STUDY THE EFFECT OF IN-SITU MICRO FIBRILLATION OF PE ON PROPERTIES OF PLA/POLYOLEFIN BLEND THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR CHANCHAI THONGPIN, Ph.D.

Poly (lactic acid), PLA is widely accepted because it is a biodegradable thermoplastic that can be produced from renewable resources. PLA has good mechanical performances, transparent and barrier properties. However, it also has restriction for applications due to low toughness at room temperature. The aim of this research was improvement of the properties of PLA by blending it with polyolefin by inducing in-situ micro fibrillation. The blend films were prepared by melt blending in a cast film extruder with varied content of polyolefin incorporation from 0-40 % by weight. The content of maleic anhydride grafted with polyethylene and maleic anhydride grafted with polypropylene used in this study was 3 % by weight, acting as a compatibilizer. The blends were characterized for their rheological, morphology, thermal, mechanical and barrier properties. The results indicated that viscosity ratio (disperse/matrix) below 1 resulted in the polyolefin dispersed phase shown as micro fibril in PLA matrix. When the content of polyolefin into PLA was increased the viscosity of the blends was decreased whereas dispersed PE size was larger. In the case of mechanical properties, it was found that PLA/polyolefin 80/20 has highest %Elongation at break. For the gas barrier properties, it was found that the addition of polyolefin resulted in decreased in gas barrier properties. On the other hand, the WVTR seems to be enhanced when compared with neat PLA. In the case of the addition of compatibilizer in to polymer blends, the viscosities were tend to be increased and SEM showed the particle size of dispersed phase tend to be reduced i.e. smaller diameter of micro fibril in PLA matrix. The presence of compatibilizer in the blends showed enhancement in %Elongation at break when compare with non-compatibilization systems.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงด้วยดีด้วยความช่วยเหลือของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จันทร์ ฉาย ทองปิ่น อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำอย่างดีมาโดยตลอดและขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์, ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เข้มชะป บุตร และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นเรศ อินตะวงค์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำ ข้อคิดเห็นต่างๆในการดำเนินงานวิจัยจนเสร็จสมบูรณ์ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณในความเมตตาเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ข้าพเจ้าขอขอบคุณคณาจารย์ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่านที่อบรมสั่งสอนให้ความรู้แก่ข้าพเจ้า ขอขอบคุณนายพินิจ เจียรระลิก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ในห้องปฏิบัติการ ขอขอบคุณนายไพโรจน์ ตั้งสุขวัช วิศวกรประจำภาควิชาที่คอยช่วยเหลือซ่อมแซมบำรุงเครื่องมือ เครื่องจักรที่ใช้ในการทำงาน และขอขอบคุณพนักงานและเจ้าหน้าที่ภาควิชาที่ช่วยเหลือด้านการติดต่อประสานงานต่างๆ

ข้าพเจ้าขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากรและศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง (PETROMAT) ที่ได้เปิดโอกาสและให้ความช่วยเหลือเงินทุนสนับสนุนงานวิจัย และทุนนำเสนองาน

ข้าพเจ้าขอขอบคุณ นางสาวพัชรีญา รักษา ผู้ช่วยวิจัยศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติกระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่คอยช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ขอขอบคุณ อีรพงศ์ ชามคุณ บริษัทอินโนเวชั่น ประเทศไทย จำกัด ที่ได้ช่วยเหลือสนับสนุนสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้าขอขอบคุณบิดา มารดา และญาติพี่น้อง รวมทั้งเพื่อนและน้อง นักศึกษา ภาควิชาวิทยาและวิศวกรรมวัสดุ ที่ช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ไตรวัฒน์ ตาลบำรุง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญภาพ.....	ซ
สารบัญตาราง.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย	4
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับพอลิเมอร์.....	6
2.2 พอลิเมอร์ผสม	7
2.3 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA).....	11
2.4 พอลิโอเลฟิน (Polyolefin)	16
2.5 ความสามารถในการซึมผ่านของเทอร์โมพลาสติก.....	20
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	31
3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย	31

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ.....	33
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	33
3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	34
บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลการวิจัย	43
4.1 การศึกษาสมบัติการไหลและโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม	44
4.2 การศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	69
4.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	85
4.4 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	90
4.5 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	112
4.6 การศึกษาสมบัติการซึมผ่านไอน้ำและก๊าซของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	116
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	121
5.1 การศึกษาสมบัติการไหลและลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	121
5.2 สมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	121
5.3 โครงสร้างผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	122
5.4 พฤติกรรมการเกิดผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	122
5.5 เสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	123
5.6 สมบัติการซึมผ่านก๊าซและไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	123
ภาคผนวก.....	121
รายการอ้างอิง	139
ประวัติผู้เขียน.....	146

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 ลักษณะต่างๆของ dispersed phase ใน Matrix phase ของพอลิเมอร์ผสม	10
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของโม่เลกุล poly(lactic acid)	12
ภาพที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของโม่เลกุล L-lactic acid และ D-lactic acid.....	12
ภาพที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ coordination insertion polymerization ของ lactide. 14	
ภาพที่ 2.5 ลักษณะสายโซ่โม่กุลของ LDPE	16
ภาพที่ 2.6 ลักษณะสายโซ่โม่กุลของ HDPE.....	17
ภาพที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของ PP.....	19
ภาพที่ 2.8 รูปแบบปฏิกิริยาของพอลิเมอร์ไรเซชันของ PP.....	19
ภาพที่ 2.9 แสดงโมเดลการซึมผ่านของบรรจุภัณฑ์ต่างๆ	21
ภาพที่ 2.10 ภาพ SEM ของ PET/iPP blends ที่มี viscosity ratio แตกต่างกันที่อัตราส่วนผสม 85:15 (a) B49 (b) B83 (c) B94 (d) B121	22
ภาพที่ 2.11 ภาพ SEM ของ microfibrillar blends ที่มี viscosity ratio แตกต่างกันที่อัตราส่วนผสม 85:15 (a) B49 (b) B83 (c) B94 (d) B121	22
ภาพที่ 2.12 ภาพจากเทคนิค SEM ของฟิล์ม 40PLA ที่เติมและไม่เติม chain extender.....	24
ภาพที่ 2.13 ภาพจากเทคนิค SEM ของฟิล์ม 60PLA ที่เติมและไม่เติม chain extender.....	24
ภาพที่ 2.14 แสดงกลไกการแพร่ผ่านก๊าซออกซิเจนของ MFC-structured polymer-polymer composites.....	26
ภาพที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid)).....	31
ภาพที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE).....	31
ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE)	32
ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของพอลิโพรพิลีน (PP)	32
ภาพที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเอทิลีน (MA-g-PE).....	32
ภาพที่ 3.6 โครงสร้างทางเคมีของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิโพรพิลีน (MA-g-PP).....	33

ภาพที่ 3.7 กระบวนการหลอมผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่.....	36
ภาพที่ 3.8 เครื่อง Advanced Capillary Rheometer	36
ภาพที่ 3.9 เครื่องหลอมอัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder).....	37
ภาพที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	38
ภาพที่ 3.11 เครื่องทดสอบสมบัติของวัสดุแบบทั่วไป (Universal testing machine).....	38
ภาพที่ 3.12 เครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC)	39
ภาพที่ 3.13 เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)	40
ภาพที่ 3.14 เครื่อง X-ray diffraction analysis (XRD)	40
ภาพที่ 3.15 เครื่องทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซ (Gas permeability tester).....	41
ภาพที่ 3.16 ขวดแก้วที่ปิดปากฟิล์มด้วย paraffin film และนำไปไว้ใน desiccator.....	42
ภาพที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ของ.....	46
ภาพที่ 4.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate โดยรูป (a) PLA/LDPE และ (b) PLA/LDPE/MA-g-PE ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ LDPE (180 °C).....	48
ภาพที่ 4.3 แบบจำลองของอนุภาคภายใต้การไหลแบบยืดออก (Elongational flow) (a) กรณีที่วัฏภาคหลักมีความหนืดต่ำกว่าวัฏภาครอง (b) กรณีที่วัฏภาคหลักมีความหนืดสูงกว่าวัฏภาครอง.....	49
ภาพที่ 4.4 แสดงการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Poly(lactic acid) กับ MA-g-PE.....	50
ภาพที่ 4.5 สันฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของฟิล์ม PLA/LDPE ที่อัตราส่วน LDPE ต่างๆ โดย ไม่มี MA-g-PE (a-d) และ มี MA-g-PE (a'-d').....	51
ภาพที่ 4.6 แบบจำลองการรวมตัวของสอง droplet (a) droplet ทั้งสองมาใกล้กันภายใต้สภาวะที่มีแรงเฉือน (b) ฟิล์มบางของวัฏภาคหลักที่กั้นระหว่าง droplets เกิดการขาดออก (c) เกิดการรวมตัวกันของ droplets.....	52
ภาพที่ 4.7 แบบจำลองกระบวนการยับยั้งการรวมตัวกันของ droplets ของ graftcopolymer	54
ภาพที่ 4.8 แบบจำลองการเตรียมชิ้นงานเพื่อตรวจสอบสันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม	54
ภาพที่ 4.9 สันฐานวิทยาบริเวณแนวยาวของฟิล์ม PLA/LDPE ที่อัตราส่วน LDPE ต่างๆ โดย (a-d) ไม่มี MA-g-PE และ (a'-d') มี MA-g-PE.....	55

ภาพที่ 4.10 แบบจำลอง shear rate gradient ที่เกิดขึ้นในขณะขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ผสม..... 57

ภาพที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate โดยรูป (a) PLA/HDPE blends และ (b) PLA/HDPE/MA-g-PE blends ที่อัตราส่วนต่างๆของ HDPE (180 °C)..... 58

ภาพที่ 4.12 สันฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของฟิล์ม PLA/HDPE ที่อัตราส่วน HDPE ต่างๆ โดย (a-d) ไม่มี MA-g-PE และ (a'-d') มี MA-g-PE 60

ภาพที่ 4.13 สันฐานวิทยาบริเวณตามแนวยาวของฟิล์ม PLA/HDPE ที่อัตราส่วน HDPE ต่างๆ โดย (a-d) ไม่มี MA-g-PE และ (a'-d') มี MA-g-PE 62

ภาพที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate โดยรูป (a) PLA/PP blends และ (b)PLA/PP/MA-g-PP blends ที่อัตราส่วนต่างๆของ PP (190 °C)..... 64

ภาพที่ 4.15 สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมบริเวณภาคตัดขวางของฟิล์ม PLA/PP blends (a-d) และ PLA/PP/MA-g-PP blends (a'-d') ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ PP..... 66

ภาพที่ 4.16 สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมบริเวณตามแนวยาวของฟิล์ม PLA/PP blends (a-d) และ PLA/PP/MA-g-PP blends (a'-d') ที่อัตราส่วนต่างๆของ PP 68

ภาพที่ 4.17 ค่า (a) Young's modulus (b) Tensile strength และ (c) Elongation at break (%) ของฟิล์ม PLA LDPE HDPE และ PP 70

ภาพที่ 4.18 Tensile stress-strain curves ของพอลิเมอร์ PLA/LDPE ฟิล์ม ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ LDPE โดย (a) ไม่เติม MA-g-PE และ (b) เติม MA-g-PE และภาพขยายของกราฟ stress-strain curves โดย (a') ไม่เติม MA-g-PE (b') เติม MA-g-PE..... 72

ภาพที่ 4.19 ค่า (a) Young's modulus (b) Tensile strength และ (c) Elongation at break (%) ของพอลิเมอร์ PLA/LDPE ฟิล์ม ในอัตราส่วนต่างๆของ LDPE..... 75

ภาพที่ 4.20 Tensile stress-strain curve ของพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่อัตราส่วนต่างๆของ HDPE โดย (a) ไม่เติม MA-g-PE และ (b) เติม MA-g-PE และภาพขยายของกราฟ stress-strain curve โดย (a') ไม่เติม MA-g-PE และ (b') เติม MA-g-PE..... 76

ภาพที่ 4.21 ค่า (a) Young's modulus (b) Tensile strength และ (c) Elongation at break (%) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE ในอัตราส่วนต่างๆ ของ HDPE 79

ภาพที่ 4.22 Tensile stress-strain curve ของพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ HDPE โดย (a) ไม่เติม MA-g-PE และ (b) เติม MA-g-PE และภาพขยายของกราฟ stress-strain curve โดย (a') ไม่เติม MA-g-PE และ (b') เติม MA-g-PE.....	81
ภาพที่ 4.23 ค่า (a) Young's modulus (b) Tensile strength และ (c) Elongation at break (%) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP ในอัตราส่วนต่างๆ ของ PP	83
ภาพที่ 4.24 ค่า (a) Young's modulus (b) Tensile strength และ (c) Elongation at break (%) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE PLA/HDPE และ PLA/PP.....	84
ภาพที่ 4.25 XRD patterns ของฟิล์ม PLA/LDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE.....	85
ภาพที่ 4.26 XRD pattern ของ PLA/HDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE	87
ภาพที่ 4.27 XRD patterns ของฟิล์ม PLA/PP (a) ไม่มี MA-g-PP และ (b) มี MA-g-PP.....	88
ภาพที่ 4.28 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, LDPE และ PLA/LDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญญาณลักษณะ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1	90
ภาพที่ 4.29 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, LDPE และ PLA/LDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญญาณลักษณะ C) ในขั้นตอน cooling.....	93
ภาพที่ 4.30 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, LDPE และ PLA/LDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญญาณลักษณะ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2	95
ภาพที่ 4.31 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, HDPE และ PLA/HDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญญาณลักษณะ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1	98
ภาพที่ 4.32 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, HDPE และ PLA/HDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญญาณลักษณะ C) ในขั้นตอนการ cooling.....	101
ภาพที่ 4.33 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, HDPE และ PLA/HDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญญาณลักษณะ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2	102
ภาพที่ 4.34 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, PP และ PLA/PP (a) ไม่มี MA-g-PP และ (b) มี MA-g-PP (สัญญาณลักษณะ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1.....	105
ภาพที่ 4.35 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, PP และ PLA/PP (a) ไม่มี MA-g-PP และ (b) มี MA-g-PP (สัญญาณลักษณะ C) ในขั้นตอน cooling	108

ภาพที่ 4.36 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, PP และ PLA/PP (a) ไม่มี MA-g-PP และ (b) มี MA-g-PP (สัญลักษณ์ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....	109
ภาพที่ 4.37 Derivative thermograms ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE	113
ภาพที่ 4.38 Derivative thermograms ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE	114
ภาพที่ 4.39 Derivative thermograms ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP (a) ไม่มี MA-g-PP และ (b) มี MA-g-PP.....	115
ภาพที่ 4.40 แสดงกระบวนการซึมผ่านพลาสติกของก๊าซหรือไอน้ำ	117
ภาพที่ 4.41 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบค่าการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ	118
ภาพที่ 4.42 ตารางแสดงค่า HSP ของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ	119
ภาพที่ 4.43 เปรียบเทียบค่า water vapor transmission rate values (WVTR) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE และ PLA/LDPE/MA-g-PE.....	120
ภาพที่ 4.44 แบบจำลองการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม	121
ภาพที่ 4.45 แบบจำลองเปรียบเทียบการซึมผ่านของไอน้ำ ระหว่างฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้.....	121
ภาพที่ 4.46 เปรียบเทียบค่า water vapor transmission rate values (WVTR) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE และ PLA/HDPE/MA-g-PE.....	123
ภาพที่ 4.47 เปรียบเทียบค่า water vapor transmission rate values (WVTR) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP และ PLA/PP/MA-g-PP.....	124
ภาพที่ 4.48 เปรียบเทียบค่า (a) Oxygen transmission rate และ (b) Carbon dioxide transmission rate ของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ.....	125
ภาพที่ 4.49 เปรียบเทียบค่า (a) Oxygen transmission rate และ (b) Carbon dioxide transmission rate (b) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE และ PLA/LDPE/MA-g-PE.....	126
ภาพที่ 4.50 เปรียบเทียบค่า (a) Oxygen transmission rate และ (b) Carbon dioxide transmission rate ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE และ PLA/HDPE/MA-g-PE.....	128

ภาพที่ 4.51 เปรียบเทียบค่า (a) Oxygen transmission rate และ (b) Carbon dioxide transmission rate ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP และ PLA/PP/MA-g-PP 129



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	34
ตารางที่ 3.2 แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	35
ตารางที่ 3.3 แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	35
ตารางที่ 4.1 ค่าความหนืดของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ณ อัตราเฉือนเกิดขึ้นในกระบอกหลอมของเครื่อง extrusion cast film	48
ตารางที่ 4.2 ค่าความหนืดของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ณ อัตราเฉือนเกิดขึ้นในกระบอกหลอมของเครื่อง extrusion cast film	58
ตารางที่ 4.3 ค่าความหนืดของพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ณ อัตราเฉือนเกิดขึ้นในกระบอกหลอมของเครื่อง extrusion cast film	64
ตารางที่ 4.4 สมบัติ T _g , T _{cc} , T _m และ crystallinity ของ PLA และ LDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/LDPE และ PLA/LDPE/MA-g-PE ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ...	91
ตารางที่ 4.5 สมบัติ T _c และ crystallinity ของ PLA และ LDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/LDPE และ PLA/LDPE/MA-g-PE ในขั้นตอน cooling.....	94
ตารางที่ 4.6 สมบัติ T _g , T _{cc} , T _m และ crystallinity ของ PLA และ LDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/LDPE และ PLA/LDPE/MA-g-PE ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2..	95
ตารางที่ 4.7 สมบัติ T _g , T _{cc} , T _m และ crystallinity ของ PLA และ HDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/HDPE และ PLA/HDPE/MA-g-PE ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1.	98
ตารางที่ 4.8 T _g , T _{cc} , T _m และ crystallinity ของ PLA และ HDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/HDPE และ PLA/HDPE/MA-g-PE ในขั้นตอน cooling.....	101
ตารางที่ 4.9 สมบัติ T _g , T _{cc} , T _m และ crystallinity ของ PLA และ HDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/HDPE และ PLA/HDPE/MA-g-PE ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....	103
ตารางที่ 4.10 สมบัติ T _g , T _{cc} , T _m และ crystallinity ของ PLA และ PP จาก DSC thermograms ของ PLA/PP และ PLA/PP/MA-g-PP ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1.....	105
ตารางที่ 4.11 สมบัติ T _g , T _{cc} , T _m และ crystallinity ของ PLA และ PP จาก DSC thermograms ของ PLA/PP และ PLA/PP/MA-g-PP ในขั้นตอน cooling.....	108

ตารางที่ 4.12 สมบัติ T_g , T_{cc} , T_m และ crystallinity ของ PLA และ PP จาก DSC thermograms ของ PLA/PP และ PLA/PP/MA-g-PP ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2	110
ตารางที่ ก-1 ข้อมูลดิบของอัตราการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมในหน่วย (g.mil/m ² day)	127
ตารางที่ ก-2 ค่าต่างๆที่วัดได้จากการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE	137
ตารางที่ ก-3 ค่าต่างๆที่วัดได้จากการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE.....	137
ตารางที่ ก-4 ค่าต่างๆที่วัดได้จากการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP.....	138



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันผลิตภัณฑ์พลาสติกนั้นเข้ามามีบทบาทสำคัญในชีวิตประจำวัน การใช้พลาสติกมีปริมาณที่มากขึ้น อุตสาหกรรมการผลิตพลาสติกมีการขยายตัวเพิ่มขึ้นเนื่องจากพลาสติกเป็นวัสดุที่มีราคาถูก น้ำหนักเบา สามารถขึ้นรูปได้ง่ายกว่าโลหะ นำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย มีความคงทน ทำให้พลาสติกเป็นที่นิยมและมีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง แต่เนื่องจากพลาสติกที่ใช้ในปัจจุบันส่วนใหญ่มาจากทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไป (Nonrenewable resource) และยังก่อให้เกิดปัญหาทางด้านมลภาวะทางสิ่งแวดล้อมเนื่องจากพลาสติกส่วนใหญ่แล้วจะย่อยสลายได้ยาก จึงได้มีการแก้ปัญหาดังกล่าวโดยการนำพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable plastic) ที่สามารถสังเคราะห์ได้จากทรัพยากรประเภททดแทนได้ (Renewable resource) มาทดแทนผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ซึ่งพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากคือ พอลิแลคติกแอซิด [1-3]

พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) [4] เป็นพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดพอลิเอสเตอร์ (Polyester) เช่นเดียวกับ พอลิคาร์โพลแลคโตน (Polycaprolactone หรือ PCL) พอลิบิวทีลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate หรือ PBT) และพอลิบิวทีลีนซัคซิเนต โคอะดิเพท (Poly(butylene succinate co adipate) หรือ PBSA) เป็นต้น มีคุณสมบัติคล้ายพอลิสไตรีน (Polystyrene หรือ PS) และพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลต (Polyethylene Terephthalate หรือ PET) มีลักษณะใส ถ่ายเทความร้อนและความชื้นได้ดี ทนความร้อนได้ พอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ในธรรมชาติที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวประมาณ 160 ถึง 180 องศาเซลเซียส สมบัติที่ดีของพอลิแลคติกแอซิดคือ มีสมบัติความใสและสมบัติเชิงกลที่ดี แต่อย่างไรก็ตามการใช้พอลิแลคติกแอซิดเป็นบรรจุภัณฑ์ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความแข็งแรง เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดเป็นวัสดุที่เปราะ เมื่อเทียบกับพลาสติกชนิดอื่นๆที่ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ในปัจจุบัน เช่น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (high density polyethylene หรือ HDPE), พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene หรือ LDPE) และ พอลิโพรพิลีน (polypropylene หรือ PP) การปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดนั้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การทำโคพอลิเมอร์เซชัน (co polymerization) การเติมสารเติมแต่ง การทำพอลิเมอร์ผสม เป็นต้น จากวิธีการต่างๆที่ได้กล่าวมานั้น การผสมพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ เพื่อให้ได้สมบัติที่แตกต่างออกไป เป็นวิธีการที่ง่ายและมีขั้นตอนการทำไม่ยุ่งยาก ดังนั้นจึงมีความสนใจที่จะพัฒนาสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดเพื่อให้มีความเหมาะสมในการนำไปใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์มากยิ่งขึ้นด้วยการนำไปผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น

พอลิเมอร์ผสม [5] คือ การนำพอลิเมอร์ต่างชนิดมาผสมกันเพื่อทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่แตกต่างออกไปจากเดิมโดยไม่ต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ขึ้นมา ซึ่งเป็นวิธีหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์ให้ดีขึ้น การนำพอลิเมอร์มาผสมกันนั้นจำเป็นต้องพิจารณาองค์ประกอบต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม เช่น โครงสร้าง คุณสมบัติของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ความเข้ากันได้ (compatibility) ของพอลิเมอร์ รวมถึงอัตราส่วนการผสม และสภาวะการขึ้นรูปซึ่งปัจจัยเหล่านี้จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์ เช่น สัณฐานวิทยาแบบเส้นใยซึ่งเกิดในขณะกระบวนการขึ้นรูป (*in-situ micro-fibrillation*) เป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ผสมให้ดีขึ้นได้

เมื่อพิจารณางานวิจัยที่ผ่านมา Xin Yi และคณะ [6] ได้ทำการศึกษาการขึ้นรูปด้วยวิธีการ *In situ microfibrillar reinforced blends* ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน (isotactic polypropylene, iPP) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (poly(ethylene terephthalate, PET) โดยนำ iPP 4 ชนิดที่มีความหนืดแตกต่างกันมาใช้ในการตรวจสอบผลกระทบต่ออัตราส่วนความหนืดที่ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของ PET/iPP microfibrillar blend ลักษณะทางสัณฐานวิทยาแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนความหนืดมีความสัมพันธ์อย่างมากกับขนาด droplets ที่เป็นวัฏภาคกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ และสอดคล้องกับการเกิด micro-fibrillation ของ PET ที่อัตราส่วนความหนืดต่ำนั้นอนุภาคที่กระจายตัวจะมีขนาดเล็กและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ นำไปสู่การเกิดเป็นเส้นใยที่มีการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางแคบ ซึ่งจะส่งผลให้ microfibrillar blends มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น การเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) poly propylene-grafted-glycidyl methacrylate (PP-g-GMA) ส่งผลให้อัตราส่วนความหนืดนั้นเพิ่มขึ้น ค่า tensile, flexural strength และ impact toughness ของ microfibrillar blends ที่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้จะถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ microfibrillar blends ที่ไม่ได้เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้

งานวิจัยของ Liliane Cardoso Arruda และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและพฤติกรรมเชิงกลของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธีการเป่าฟิล์มของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PLA/PBAT) blends และมี Joncryl ADR 4368 (multifunctional epoxy chain extender) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาได้รับผลกระทบอย่างมากจากการเติม chain extender และอัตราส่วนการผสม โดยอัตราส่วนการผสมนั้นจะมีความสัมพันธ์กับค่าอัตราส่วนความหนืด ถ้าอัตราส่วนความหนืดมีค่าน้อยกว่า 1 นั้นจะนำไปสู่ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่เป็นเส้นใยที่ถูกดึงยึดในขณะผ่านกระบวนการขึ้นรูป ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาที่เกิดขึ้นนั้นจะส่งผลให้สมบัติเชิงกลมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมาก

งานวิจัยของ Nalin Ploypetchara และคณะ [8] ทำการผสมพอลิเมอร์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโพรพิลีนและมีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ maleic anhydride grafted with polypropylene (MA-g-PP) โดยจากการศึกษาสมบัติเชิงกลจะพบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโพรพิลีนสามารถช่วยเพิ่มความเหนียวและลดความเปราะให้กับพอลิแลคติกแอซิดได้ แต่อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ทั้งสองยังคงไม่สามารถเข้ากันได้ โดยสังเกตได้จากการทดสอบสัญญาณวิทยา และจากการทดสอบสมบัติการกั้นผ่านไอน้ำของฟิล์มจะพบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าการซึมผ่านไอน้ำลดต่ำลงเมื่อเทียบกับฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด

งานวิจัยของ Hassan Ebadi-Dehaghani และคณะ [9] ได้ทำการศึกษาการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโพรพิลีน โดยจะพบว่าพอลิเมอร์ผสมนั้นจะมีค่าการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนที่สูงกว่าพอลิแลคติกแอซิด เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองไม่สามารถเข้ากันได้จึงนำไปสู่การเกิดช่องว่างเล็กๆขึ้นที่ระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ทั้งสอง ดังสังเกตได้จากการทดสอบสัญญาณวิทยา

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดให้ดียิ่งขึ้น โดยการผสมขึ้นรูปเป็นฟิล์ม โดยมี polyolefin เป็นวัสดุภาครอง PLA ที่ผสมด้วย polyolefin จะสามารถทำให้ polyolefin เกิดเป็นเส้นใย (PLA/Polyolefin composite) ด้วยวิธีการ in-situ micro fibrillation นอกจากนี้ยังศึกษาลักษณะทางสัญญาณวิทยา สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงรีออลยี สมบัติทางความร้อน และสมบัติการกั้นผ่านของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาสถานะที่ทำให้ polyolefin เกิด in-situ micro fibrillation ในวัสดุภาคหลัก PLA

1.2.2 เพื่อสมบัติเชิงรีออลยี (rheological properties) ของพอลิเมอร์ผสม กับความสัมพันธ์ของ rheology กับการเกิด in-situ fibrillation

1.2.3 เพื่อศึกษาผลของ in-situ fibrillation ของ polyolefin ที่มีต่อสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) สมบัติทางความร้อน ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมนี้

1.2.4 เพื่อศึกษาสมบัติการกั้นผ่านของออกซิเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำ ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

1.3 ขอบเขตการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย

1.3.1 Polyolefin ที่ใช้ประกอบด้วย LDPE (low density polyethylene), HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene)

1.3.2 PLA เกรด 4043D

1.3.3 อัตราส่วนผสมระหว่าง PLA/Polyolefin ที่ใช้คือ 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, และ 60:40 % โดยน้ำหนัก

1.3.4 สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ที่ใช้คือ Maleic anhydride grafted with polyolefin (MA-g-PE, Ma-g-PP)

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.4.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.4.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนสำหรับงานวิจัย

1.4.3 เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

1.4.4 ดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ตอน ดังต่อไปนี้

ตอนที่ 1 เตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/Polyolefin กับ PLA/Polyolefin/compatibilizer ที่อัตราส่วน PLA/polyolefin เท่ากับ 100:0, 90:10, 80:20, 70:30 และ 60:40 % โดยน้ำหนัก และปริมาณของสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้นั้นจะผสมในปริมาณ 3% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสม ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่และศึกษาสมบัติทาง Rheology ของพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง Capillary rheometer

ตอนที่ 2 ขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder และศึกษาสมบัติต่างๆ

- ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology) เพื่อดูลักษณะของเฟสที่กระจายตัวและความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ทั้งสองด้วยเทคนิค SEM

- ศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบการดึงยืด (Tensile testing)

- ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และ TGA

- ศึกษาลักษณะผลึกของพอลิเมอร์ผสมที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD

ตอนที่ 3 ศึกษาสมบัติการกั้นผ่านก๊าซออกซิเจน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/Polyolefin กับ PLA/Polyolefin/compatibilizer

1.4.5 วิเคราะห์และสรุปผลงานวิจัย

1.4.6 จัดทำรายงานผลงานวิจัย

1.4.7 เสนอผลงานวิจัยในรูปแบบของการนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมทางวิชาการระดับนานาชาติ

1.4.8 การสอบโครงการวิจัย

1.4.9 บทความวิจัย

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.5.1 เพื่อให้ทราบและเข้าใจสถานะที่ทำให้ polyolefin เกิด in-situ microfibrillation ในวัสดุภาคหลัก PLA

1.5.2 เพื่อให้เข้าใจสมบัติเชิงรีออลยี ของพอลิเมอร์ผสม กับความสัมพันธ์ของ rheology กับการเกิด in-situ fibrillation

1.5.3 เพื่อให้เข้าใจผลของ in-situ fibrillation ของ polyolefin ที่มีต่อสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อน ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมนี้

1.5.4 ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/Polyolefin ที่ได้มีคุณสมบัติเป็น atmosphere packaging



บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับพอลิเมอร์

พอลิเมอร์ (Polymer) [10] คือวัสดุที่ประกอบด้วยหน่วยย่อยๆ จำนวนมากมารวมกันนั่นเอง หน่วยย่อยที่เล็กที่สุดของพอลิเมอร์คือ โมโนเมอร์ (Monomer) ซึ่งจะทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) เกิดพันธะโคเวเลนต์ไปเชื่อมโมโนเมอร์เข้าด้วยกันและเกิดเป็นพอลิเมอร์ในที่สุด วัสดุพอลิเมอร์ส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ นั่นคือมีธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบหลักแต่มีพอลิเมอร์บางประเภทที่เป็นสารอนินทรีย์ พอลิเมอร์ยังสามารถแบ่งย่อยออกได้เป็นโฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) และโคพอลิเมอร์ (Copolymer) ขึ้นอยู่กับชนิดของโมโนเมอร์ที่นำมาใช้ทำปฏิกิริยา หากใช้โมโนเมอร์ชนิดเดียวกันล้วน จะได้โฮโมพอลิเมอร์ แต่หากใช้โมโนเมอร์มากกว่า 1 ชนิดมาทำปฏิกิริยากันจะได้โคพอลิเมอร์ วัตถุประสงค์ในการผลิตโคพอลิเมอร์ก็เพื่อปรับปรุงหรือเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติบางประการให้เหมาะสมกับการใช้งาน

2.1.1 ชนิดพอลิเมอร์

สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด

1. พอลิเมอร์จากธรรมชาติ พอลิเมอร์จากธรรมชาติที่สำคัญ ได้แก่ เซลลูโลส ฝ้าย ขนสัตว์ และยางธรรมชาติ คุณภาพของพอลิเมอร์จำพวกนี้จะอยู่กับชนิดและพันธ์ที่เกิดขึ้นเองธรรมชาติ
2. พอลิเมอร์สังเคราะห์ พอลิเมอร์สังเคราะห์เป็นวัสดุที่สำคัญมากต่อชีวิตประจำวัน เพราะเราสามารถควบคุมสมบัติของวัสดุให้มีสมบัติตามต้องการได้ และมีมากชนิดกว่า พอลิเมอร์จากธรรมชาติ ทำให้เราสามารถกำหนดใช้งานและทดแทนวัสดุอื่น ๆ ที่ใช้กันอยู่เดิม เช่น ไม้ แก้ว โลหะ พอลิเมอร์สังเคราะห์ ได้แก่ เส้นใยสังเคราะห์ ยางสังเคราะห์ พลาสติก กาว โฟม

2.1.2 ประเภทพอลิเมอร์

พอลิเมอร์สามารถแบ่งตามลักษณะที่ตอบสนองเมื่อถูกความร้อน ได้สองประเภท คือ เทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) และเทอร์โมเซต (thermoset)

1. เทอร์โมพลาสติก คือพอลิเมอร์ที่สามารถหลอมเหลวหรือเปลี่ยนรูปร่างได้เมื่อได้รับความร้อนและแข็งตัวเมื่อเย็น ซึ่งพอลิเมอร์ประเภทนี้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (recycle) โดยที่สมบัติจะไม่มีเปลี่ยนแปลง โดยทั่วไปแล้วเทอร์โมพลาสติกจะประกอบไปด้วยสายโซ่ยาวของคาร์บอน (บางครั้งอาจมีไนโตรเจน ออกซิเจนหรือซัลเฟอร์) ระหว่างโมเลกุลกับโมเลกุลมีพันธะทุติยภูมิ

ยกตัวอย่างเช่น พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) พอลิโพรพิลีน (polypropylene, PP)

2. เทอร์โมเซต คือพอลิเมอร์ที่สามารถคงรูปร่างอย่างถาวรด้วยการบ่ม (set or cured) ด้วยปฏิกิริยาเคมีหรือด้วยความร้อน เป็นพลาสติกที่ไม่สามารถทำให้หลอมเหลวได้ด้วยความร้อน เมื่อได้รับความร้อนจะสลายตัวหรือไหม้ได้ ที่เกิดพันธะโคเวเลนต์แบบโครงข่าย (network) หรือเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) แล้วเกิดเป็นของแข็ง ยกตัวอย่างเทอร์โมเซตเช่น อีพอกซี (epoxy) พอลิเอสเตอ์ (polyester) เป็นต้น

2.2 พอลิเมอร์ผสม

พอลิเมอร์ผสม [5] คือการนำพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปมาผสมกัน โดยอาจจะผสมกันระหว่างพอลิเมอร์กับพอลิเมอร์ หรือผสมกับสารเติมแต่ง (Additive) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตามต้องการ ซึ่งเป็นวิธีการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมใช้กันมากที่สุดในปัจจุบัน โดยไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ขึ้นมาซึ่งสามารถลดต้นทุนการผลิตได้ แต่การที่จะนำพอลิเมอร์มาผสมกันเพื่อให้ได้สมบัติที่ดีขึ้นนั้นจำเป็นต้องพิจารณาองค์ประกอบต่างๆ ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันด้วย อาทิ เช่น โครงสร้าง อุณหภูมิการหลอมและคุณสมบัติของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้

การผสมกันของพอลิเมอร์สามารถจำแนกได้ 2 ลักษณะ ดังนี้

1. การผสมโดยมีปฏิกิริยาเคมีมาเกี่ยวข้อง (Reactive blending) ในวิธีการนี้ พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกันได้ เช่น พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิคาร์บอเนตและพอลิเอไมด์ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิสไตรีนและพอลิโพรพิลีนออกไซด์

2. การผสมโดยไม่มีปฏิกิริยาเคมีมาเกี่ยวข้อง (Non-reactive blending) การผสมวิธีนี้สามารถทำได้ง่ายและไม่ยุ่งยาก โดยใช้เครื่องมือในการผสม เช่น เครื่องอัดรีด (extruder) หรือ เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ซึ่งเครื่องมือประเภทนี้จะทำให้เกิดแรงเฉือนเพิ่มขึ้นในระหว่างการผสมทำให้พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันเกิดการกระจายตัวมากขึ้น ส่งผลให้การผสมมีประสิทธิภาพดีขึ้น

2.2.2 ความเข้ากันได้ (Compatibility)

ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ [11] มีความสำคัญอย่างมากในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม ซึ่งเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสมเป็นอย่างมาก เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน เป็นต้น ในการผสมพอลิเมอร์ 2 ชนิดเข้าด้วยกันจะพบว่าพอลิเมอร์ผสมนั้นมีความเข้ากันได้ที่แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ น้ำหนักโมเลกุล อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม และสภาวะของการผสม เช่น วิธีการผสม อุณหภูมิและเวลา ในการพิจารณาการเข้ากันได้ของการผสมนั้นจะพิจารณาจากสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic) สำหรับพอลิเมอร์ที่ผสมเข้า

กันได้เป็นเนื้อเดียวกันจะต้องมีค่าพลังงานอิสระของการผสม (Gibbs free energy) ของการผสมเป็นลบ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการผสมนั้นหาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$$

โดยที่ ΔG_m = การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการผสม

ΔH_m = การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการผสม

ΔS_m = การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการผสม

T = อุณหภูมิ (K)

อย่างไรก็ตามในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงนั้นจะมีค่าเอนโทรปี (entropy, ΔS_m) น้อยมาก ดังนั้นถ้าค่า ΔG_m จะเป็นลบได้ สามารถเกิดขึ้นได้กรณีเดียวคือจะต้องมีค่าเอนทัลปี (enthalpy, ΔH_m) ของการผสมเป็นลบ นั้นแสดงว่ากระบวนการผสมจะต้องเป็นกระบวนการคายความร้อน (exothermic) ซึ่งการผสมจะต้องเกิด interaction ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน โดย interaction นั้นอาจจะเป็นได้ทั้ง strongly ionic interaction และ nonbonding interaction อย่างเช่น hydrogen bonding, ion-dipole, dipole-dipole และ donor acceptor interaction ซึ่งจะยกเว้น Van der Waals interaction โดยพอลิเมอร์ผสมนั้นจะแบ่งเป็นออกได้เป็น 3 ชนิด

2.2.2.1 ผสมกันแล้วไม่มีความเข้ากัน (Immiscible blend) คือพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีเข้ากันได้ จะพบการแยกเฟสกันอย่างชัดเจน มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ไม่ดี ส่งผลให้สมบัติของพอลิเมอร์ผสมที่ได้นั้นแย่ เมื่อมีแรงกระทำจะทำให้เกิดการแตกหักได้ง่าย

2.2.2.2 ผสมกันแล้วมีความเข้ากันได้เป็นบางส่วน (Partially miscible blend) คือพอลิเมอร์ผสมที่มีการเข้ากันได้บางส่วน ซึ่งทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีสัมมฐานวิทยาที่มีความละเอียดและมีสมบัติที่ยอมรับได้ พอลิเมอร์ผสมที่ได้จะมีค่า T_g ของพอลิเมอร์แต่ละตัวปรากฏอยู่ แต่ T_g นั้นจะเกิดการ shift จาก T_g ของ pure polymer แต่ละตัวเข้าหากัน

2.2.2.3 ผสมกันแล้วเข้ากันเป็นเนื้อเดียวกันได้ทั้งหมด (Miscible blend) คือพอลิเมอร์ผสมที่ผสมกันได้อย่างสมบูรณ์มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่เห็นขอบเขต (Boundary) ของการแยกเฟส พอลิเมอร์ที่ผสมกันได้อย่างสมบูรณ์นั้นจะมี T_g เพียงค่าเดียว ซึ่งจะอยู่ระหว่าง T_g ของ pure polymer แต่ละตัว

2.2.3 วิธีการผสมเพื่อความเข้ากันได้ (Method of compatibilization) [12]

เทคนิคที่ใช้ในการเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมนั้นมีหลากหลายวิธี โดยหนึ่งในนั้นคือการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) สารเพิ่มความเข้ากันได้ก็คือ พอลิ

เมอร์หรือโคพอลิเมอร์ที่นิยมใช้เป็นสารเติมแต่งเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ผสมที่ไม่สามารถเข้ากันได้ โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทหลักคือ

2.2.3.1 บล็อกหรือกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Block or Graft Copolymers) การใช้บล็อกหรือกราฟต์โคพอลิเมอร์ ในการทำให้เกิดการเข้ากันได้ นั้น จะมีกระบวนการคือ โคพอลิเมอร์จะเข้าไปบริเวณพื้นผิวของพอลิเมอร์เพื่อลดแรงตึงผิว จากนั้นส่วนที่เข้ากันได้กับเฟสต่อเนื้องก็จะไปจับเฟสต่อเนื้อง และส่วนที่เข้ากันได้กับเฟสที่กระจายตัวนั้นก็จะไปจับกับเฟสที่กระจายตัว เป็นผลให้แรงตึงผิวของพอลิเมอร์ลดลงทำให้เกิดการยึดติดที่พื้นผิวดและเกิดการกระจายตัวของเฟสรองได้ดีขึ้น การเติมบล็อกหรือกราฟต์โคพอลิเมอร์ เป็นเทคนิคหนึ่งที่ได้รับคความนิยมในการผสมเพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้

2.2.3.2 พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหรือส่วนที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (Functional or Reactive Polymers) หลักการทำงานของสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ชนิดนี้คือจะเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่ต่างกัน โดยตัวของสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ จะเป็นโคพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซึ่งจะสามารถเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ที่เป็นเฟสต่อเนื้อง ส่วนหมู่ฟังก์ชันของโคพอลิเมอร์นั้นจะสามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันของเฟสที่กระจายตัวได้ ซึ่งสารในกลุ่มนี้จะประกอบด้วยส่วนของโมเลกุลที่มีความเป็นขั้วแต่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาและหมู่ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งหมู่ที่มีความว่องไวที่นิยมใช้กันนั้นได้แก่ Maleic anhydride (MAH) และ glycidyl methacrylate (GMA) เป็นต้น การเติมพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเพื่อทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ บ่อยครั้งเป็นการนำพอลิเมอร์ที่จะทำการผสมมาดัดแปรให้มีหมู่ฟังก์ชัน หรือส่วนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาโดยหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวต้องสามารถเกิดปฏิกิริยาหรือมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล เช่น พันธะไฮโดรเจนกับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งได้ ตัวอย่างเช่น Maleic anhydride ที่กราฟต์บนสายโซ่ของพอลิโอะเลฟินส์ โดยหมู่คาร์บอกซิลิกของ Maleic anhydride มีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับหมู่อะมิโนของพอลิเอไมด์ได้

2.2.3.3 การทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ไรเซชันในระหว่างการผสม (In-situ Grafting Polymerization) การทำให้เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์ไรเซชันในระหว่างผสม หรือ reactive blending เป็นวิธีใหม่ที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์ให้เข้ากันได้ โดยต่างจากวิธีอื่นๆ คือองค์ประกอบที่ทำการผสมจะถูกนำมาดัดแปรเพื่อให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งได้ โดยไม่จำเป็นต้องเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ การผสมระหว่างพอลิคาร์บอเนตกับพอลิเอสเทอร์ แม้ว่าในบางครั้งการผสมแบบไม่ต่อเนื่องสามารถนำมาใช้กับการผสมแบบ reactive blending ได้ แต่การใช้กระบวนการผสมแบบต่อเนื่องเช่น การอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single-screw extruder) และการอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-screw extruder) ก็ได้รับความ

นิยมเช่นกัน เพราะกระบวนการดังกล่าวสามารถควบคุมอุณหภูมิ และสิ่งที่ไม่ต้องการจากดำเนินไปของปฏิกิริยาได้ดีกว่า กลไกในการเกิดปฏิกิริยาในการผสม อาจมีได้ดังนี้

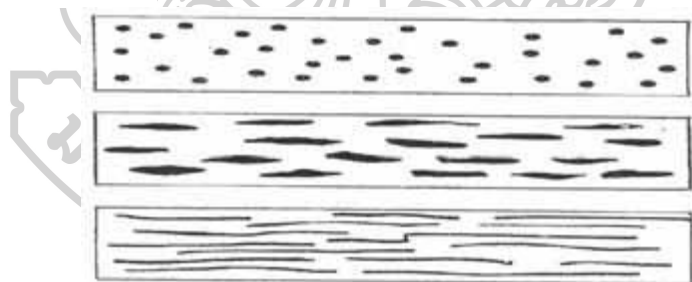
- เกิดกราฟต์หรือบล็อกโคพอลิเมอร์ จากการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีในพอลิเมอร์ ซึ่งอาจกระตุ้นได้โดยการเติมตัวริเริ่ม (initiator) ในระหว่างการผสม

- เกิดบล็อกโคพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยน (interchange reaction) ที่สายโซ่โมเลกุลหลักของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมาผสมกัน ซึ่งส่วนใหญ่จะเกิดกับพอลิเมอร์ชนิดควบแน่น

- เกิดการขาดและรวมกันใหม่ของแต่ละโมเลกุล เพื่อสร้างบล็อกหรือกราฟโคพอลิเมอร์โดยกระบวนการดังกล่าวจะเกิดภายใต้ภาวะที่แรงเฉือนสูง ส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาโดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

2.2.4 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม (Morphology of polymer blend) [13]

โครงสร้างจุลภาคหรือสัณฐานวิทยาของแต่ละวัฏภาคในพอลิเมอร์ผสมจะมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม สัณฐานวิทยาอาจมีลักษณะของวัฏภาครองที่กระจายอยู่ในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง โดยวัฏภาคที่กระจายตัวจะมีลักษณะเป็นทรงกลม แผ่น หรือเส้นใย ดังแสดงในภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 ลักษณะต่างๆของ dispersed phase ใน Matrix phase ของพอลิเมอร์ผสม

ทั้งนี้ปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมจะมีดังต่อไปนี้

อัตราส่วนความหนืด (Viscosity ratio) คือ อัตราส่วนความหนืดของวัฏภาคที่กระจายอยู่ในพอลิเมอร์ผสมซึ่งเป็นอัตราส่วนที่น้อย (Dispersed phase) ต่อความหนืดของวัฏภาคหลักของพอลิเมอร์ผสมซึ่งเป็นอัตราส่วนที่มาก (Matrix phase) ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{viscosity ratio} = \frac{\text{viscosity of dispersed phase}}{\text{viscosity of matrix phase}}$$

โดยพอลิเมอร์ที่มีความหนืดของ dispersed phase ต่ำกว่า matrix phase จะมีลักษณะ สัณฐานวิทยาของ dispersed phase ที่ละเอียดและการกระจายตัวจะมีความสม่ำเสมอ ในทางตรงข้ามถ้า dispersed phase มีความหนืดสูงกว่า matrix phase การกระจายตัวของ dispersed phase ในพอลิเมอร์ผสมจะค่อนข้างหยาบ หรือหากพิจารณาจากค่า viscosity ratio ของพอลิเมอร์ผสมที่ต่ำ ทำให้ dispersed phase มีขนาดเล็ก และถ้าค่า viscosity ratio ของพอลิเมอร์ผสมสูง dispersed phase จะมีขนาดใหญ่

องค์ประกอบ (Composition) การเพิ่มสัดส่วนของ dispersed phase จะทำให้อนุภาค (Particle) มีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากการเข้าร่วมตัวกันของ dispersed phase อย่างไรก็ตาม แรงตึงผิว (Interfacial tension) ของคู่พอลิเมอร์ที่นำมาผสมจะมีผลต่อการเข้าร่วมกันของอนุภาค กล่าวคือหากค่าแรงตึงผิวต่ำจะสามารถลดการเข้าร่วมตัวกันของ dispersed phase ได้

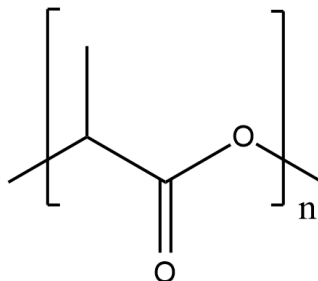
ความยืดหยุ่น (Elasticity) เนื่องจากความเป็น viscoelastic ของส่วนประกอบในพอลิเมอร์ผสมสามารถส่งผลต่อลักษณะการไหลของพอลิเมอร์ผสมในระหว่างกระบวนการผสมได้ พอลิเมอร์ผสมที่มีความยืดหยุ่นสูงจึงมักกลับคืนรูปเดิมได้ง่าย จึงทำให้ความยืดหยุ่นสามารถส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาค dispersed phase ได้

สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในระหว่างการผสม จะขึ้นกับอัตราส่วนของการผสม อัตราส่วนของความหนืดในแต่ละองค์ประกอบแรงตึงผิว และสภาวะของการผสม โดยสัดส่วนที่มีมากกว่าจะมีแนวโน้มเป็น matrix phase โดยขนาด dispersed phase จะถูกควบคุมได้ระหว่างกระบวนการขึ้นรูป จากการแตกตัวเป็นหยด (Drop breakup) และการรวมกลุ่ม (coalescence) dispersed phase โดยการเปลี่ยนแปลงนี้จะขึ้นกับแรงตึงผิวระหว่างผิวสัมผัส ลักษณะการไหลแต่ละองค์ประกอบ นอกจากนี้รูปร่าง dispersed phase อาจถูกเปลี่ยนแปลงจากทรงกลมเป็นเส้นใยจากการไหลแบบยืดดึงที่บริเวณหัวตาย หรือจากทรงกลมเป็นแผ่นจากการยืดดึง 2 ทิศทาง ในกระบวนการเป่า เป็นต้น และถ้าเพิ่มอัตราส่วนผสมของ dispersed phase ต่อไป dispersed phase จะสามารถเกิดการกลับเฟส (Phase inversion) เปลี่ยนเป็น matrix phase โดยก่อนจะไปถึงจุดนี้ สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมจะเกิดการกลับเฟสทั้ง 2 เฟส เรียกการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้ว่า Co-continuous

2.3 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA)

พอลิแลคติกแอซิด, poly(lactic acid); PLA, (หรือเรียกอีกอย่างว่า polylactide) [4] จัดเป็น biodegradable polymer ชนิด bio based polymer เนื่องจากในปัจจุบัน lactic acid ซึ่งเป็น monomer ของพอลิเมอร์ชนิดนี้โดยส่วนใหญ่ได้มาจากกระบวนการหมักด้วยแบคทีเรีย (bacterial

fermentation) ของผลิตภัณฑ์หรือผลพลอยได้ทางการเกษตร poly(lactic acid) เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่ม aliphatic polyester เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างทางเคมี ดังแสดงในภาพที่ 2.2

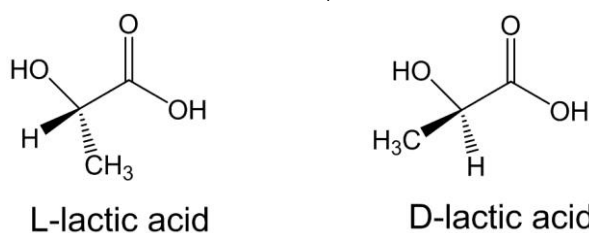


ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุล poly(lactic acid)

โดยทั่วไป poly(lactic acid) มีสมบัติทางกลและสมบัติทางกายภาพที่ดีซึ่งส่วนใหญ่ใกล้เคียงกับ petroleum-based synthetic polymer และยังสมารถนำมาขึ้นรูปได้ง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับ bio based polymer ชนิดอื่นๆ จึงนับเป็นพอลิเมอร์ที่มีศักยภาพสูงที่จะนำมาใช้ทดแทน conventional polymer แต่ในระยะเริ่มแรกนั้น poly(lactic acid) ถูกนำมาใช้งานเป็นวัสดุทางการแพทย์เป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีราคาค่อนข้างสูง แต่หลังจากมีการพัฒนาเทคโนโลยีในการหมักส่งผลทำให้ lactic acid มีราคาต่ำลง ดังนั้นในปัจจุบัน poly(lactic acid) จึงเป็น biodegradable polymer ที่มีการผลิตในเชิงการค้าในปริมาณมากและได้รับการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ อย่างแพร่หลาย

2.3.1 Lactic acids

Lactic acid (หรือ 2-hydroxypropionic acid) เป็นสารในกลุ่มของ hydroxycarboxylic acid ซึ่งภายในโมเลกุลของ lactic acid ประกอบไปด้วย asymmetrical carbon อยู่หนึ่งอะตอม ดังนั้น lactic acid จึงเป็นโมเลกุลประเภท optically active ซึ่งเป็นผลทำให้โมเลกุลของ lactic acid มีสอง isomer คือ L(-) lactic acid และ D(+) lactic acid ดังแสดงในภาพที่ 2.3 โดยที่ L isomer จะทำให้ระนาบของแสง polarized light เกิดการหมุนไปในทิศทางตามเข็มนาฬิกาและ D isomer จะทำให้ระนาบของแสง polarized light เกิดการหมุนไปในทิศทางทวนเข็มนาฬิกา



ภาพที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุล L-lactic acid และ D-lactic acid

2.3.2 กระบวนการผลิต Poly(lactic acid)

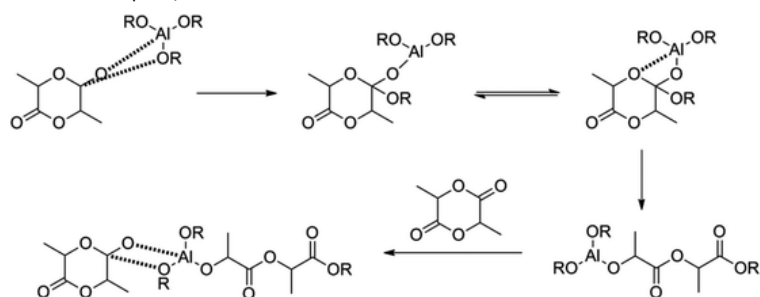
เนื่องจาก poly(lactic acid), PLA, สามารถผลิตได้จากทั้ง lactic acid และ lactide ดังนั้นจึงมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า polylactide การผลิต PLA นั้นแบ่งได้เป็น 3 วิธีหลักๆ คือ

2.3.2.1 Direct condensation polymerization and coupling วิธีการนี้ในขั้นตอนแรก lactic acid จะผ่านกระบวนการ condensation polymerization เกิดเป็น low-molecular-weight prepolymer ซึ่ง prepolymer ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็น telechelic polymer โดยมีหมู่ปลายสายโซ่เป็น diol หรือ diacid ขั้นตอนนี้จะไม่เกิดเป็น high-molecular-weight PLA ขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยา polycondensation ของ lactic acid ไปเป็น PLA เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ แต่การนำเอาโมเลกุลของน้ำซึ่งเป็น by-product ของปฏิกิริยา polycondensation ออกจากระบบจะยากขึ้นเมื่อ prepolymer มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นเรื่อยๆ เพราะความหนืดของระบบจะสูงขึ้น การดำเนินไปของปฏิกิริยาเคมีไปข้างหน้าจึงช้าลง ดังนั้นจะต้องนำ prepolymer มาผ่านกระบวนการ coupling กับ polymer โมเลกุลอื่นๆ โดยใช้ chain coupling agent ซึ่งจะทำปฏิกิริยาเคมีกับ hydroxy (-OH) หรือ carboxyl (-COOH) ที่ปลายสายโซ่ของ PLA prepolymer ได้ผลิตภัณฑ์เป็น high-molecular-weight PLA

2.3.2.2 Azeotropic dehydration condensation เป็นวิธีการที่ถูกนำมาใช้ทางการค้าโดย Mitsui Chemicals ประเทศญี่ปุ่น กระบวนการนี้ lactic acid และตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) จะเกิดปฏิกิริยากันใน aprotic solvent ที่มีจุดเดือดสูงภายใต้สภาวะ reflux และโมเลกุลของน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา condensation จะถูกจำกัดออกจากระบบโดยอาศัยการกลั่นแบบ azeotropic แบบความดันต่ำ กระบวนการนี้จะได้ผลผลิตเป็น PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้โดยตรงไม่จำเป็นต้องใช้ chain coupling agent แต่วิธีการนี้มักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณสูงเพื่อให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่รวมเร็วขึ้น ดังนั้น PLA ที่ผลิตด้วยวิธีนี้โดยส่วนใหญ่จะประกอบด้วย catalyst ปะปนอยู่ในปริมาณค่อนข้างมาก

2.3.2.3 Ring opening polymerization from lactide formation วิธีการนี้เป็นที่นิยมกันมากในอุตสาหกรรมเพราะได้ผลิตภัณฑ์เป็น high-molecular-weight PLA ที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายในกระบวนการผลิต ในขั้นตอนแรกนั้น lactic acid จะถูกเปลี่ยนไปเป็น low-molecular-weight prepolymer โดยการเกิด polycondensation จากนั้น prepolymer จะถูกเปลี่ยนให้เป็น lactide ในขั้นตอนสุดท้าย lactide จะเกิดปฏิกิริยา ring opening polymerization (ROP) จนได้เป็น high-molecular-weight PLA การเกิด ROP อาจเกิดผ่านกลไกการปฏิกิริยาแบบ ionic หรือ coordination insertion ก็ได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ coordination insertion แสดงได้ดังภาพที่ 2.4 [14] ความบริสุทธิ์ของ enantiomer ภายในสายโซ่

โมเลกุล poly(lactic acid) ที่ผลิตด้วยวิธีนี้จะขึ้นอยู่กับ การเกิดปฏิกิริยา racemization และ transesterification ขณะ polymerization ด้วย



ภาพที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ coordination insertion polymerization ของ lactide

เนื่องจาก lactic acid และ lactide ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ของการเตรียม PLA นั้นมีหลาย isomer ทำให้ PLA ที่ผลิตได้นั้นมีหลายแบบ คือ i) PLLA: PLA ที่ประกอบด้วย monomer unit เป็น L isomer ทั้งหมด, ii) PDLA: PLA ที่ประกอบด้วย monomer unit เป็น D isomer ทั้งหมด, และ iii) PDLLA: PLA ที่ประกอบด้วย monomer unit เป็น L isomer และ D isomer โดยทั่วไป PLA ที่มีขายในทางการค้าจะเป็นพอลิเมอร์ที่นายโซโมเลกุลประกอบด้วย L-isomer unit เป็นองค์ประกอบหลัก และมี D-isomer unit ปะปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย ทั้งนี้เพราะในการทำให้มอนอเมอร์มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 นั้นทำได้ค่อนข้างยาก สัดส่วนของแต่ละ isomer ที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของ PLA จะมีผลอย่างมากต่อสมบัติต่างๆ ของ PLA ที่ได้

2.3.3 สมบัติของ Polylactic acid

สมบัติของ PLA นั้นขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้างทางโมเลกุล ซึ่งถ้าระบุให้เฉพาะเจาะจงลงไปก็คือ ขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของ enantiomeric ของ lactic acid ที่มาประกอบกันเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ ถ้า PLA ประกอบด้วย L lactic acid เป็นองค์ประกอบมากกว่า 93% จะมีโครงสร้างเป็น semi-crystalline แต่ถ้าประกอบด้วย L lactic acid ในช่วง 50-93% จะมีโครงสร้างเป็น amorphous ดังนั้น PLA จึงเป็นได้ทั้ง amorphous 100% หรือ semi-crystalline ที่มี %crystalline สูงถึง 40% ได้ขึ้นอยู่กับ สัดส่วนของ monomer องค์ประกอบและ thermal/processing history ของพอลิเมอร์

PLLA สามารถเกิดผลึกได้หลายรูปแบบ ผลึกแบบ α จะมีอุณหภูมิหลอมผลึกอยู่ที่ 185 °C ซึ่งสูงกว่าผลึกแบบ β -form ซึ่งมีอุณหภูมิหลอมผลึกเท่ากับ 175 °C โดยผลึกแบบ β จะเกิดขึ้นเมื่อทำการขึ้นรูปพอลิเมอร์ในสภาวะการดึงยืดสูง (high draw ratio) ที่อุณหภูมิสูง ในขณะที่ผลึกแบบ γ -form จะเกิดจากสร้างผลึกแบบ epitaxial เมื่อไม่นานมานี้มีการค้นพบโครงสร้างผลึกแบบใหม่ของ PLA ที่เรียกว่า stereo complex (racemic crystallite) ซึ่งเกิดจากการผสม PLLA และ PDLA ใน

ปริมาณที่เท่ากันพอดี โดยโครงสร้างแบบ stereo complex นี้จะมีอุณหภูมิหลอมผลึกถึง 230 °C และพอลิเมอร์ที่ได้ยังมีสมบัติทางกลสูงกว่าทั้ง PLLA และ PDLA อีกด้วย

T_g ในส่วนของ glass transition temperature (T_g) ของ PLA นั้นจะพบว่า PLA จะมีค่า T_g ประมาณ 45-60 ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิห้องปกติ ซึ่งจะมีผลทำให้ PLA มีสมบัติค่อนข้างเปราะ (low flexibility) ณ อุณหภูมิห้อง T_g ของ PLA นั้นขึ้นอยู่กับ molecular weight ของพอลิเมอร์เหมือนกับพอลิเมอร์ทั่วไป และยิ่งขึ้นกับความบริสุทธิ์ของ enantiomeric ของ lactic acid ที่มาประกอบกันเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ด้วย เมื่อมีสัดส่วนของ D isomer เพื่อสูงขึ้นในสายโซ่พอลิเมอร์ จะมีผลทำให้ T_g ของ PLA ลดลงเช่นเดียวกับในกรณีของ T_m

PLA นั้นมีสมบัติได้หลากหลาย จึงสามารถปรับให้รองรับความต้องการการใช้งานได้กว้างขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเช่น PET และ PS พอลิแลคติกแอซิด มีความใส และมีสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติด้านการซึมผ่านของก๊าซใกล้เคียงกัน การละลายของพอลิแลคติกแอซิด ขึ้นอยู่กับสัดส่วนของหน่วยที่เป็นองค์ประกอบในสายโซ่พอลิเมอร์ และระดับความเป็นผลึก (Degree of crystallinity) พอลิแลคติกแอซิดไม่ละลายน้ำ แอลกอฮอล์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่แทนที่ เช่น เฮกเซน (Hexane) และเฮปเทน (Heptane) เป็นต้น พอลิแลคติกแอซิดมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.25 พอลิเมอร์ที่ไม่ผ่านการดึงยึดจะมีความเปราะมากแต่มีความคงรูป (Stiffness) และความแข็งแรง (Strength) สูง เมื่อนำไปผ่านการดึงยึด (Oriented) จะมีสมบัติใกล้เคียงกับ PET แต่ดีกว่า PS ที่ผ่านการดึงยึด โมดูลัสแรงดึงและความแข็งแรงดัด (Tensile and flexural modulus) ของพอลิแลคติกแอซิดมีค่าสูงกว่า HDPE, PP และ PS แต่ความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) และการยืดที่จุดแตกหัก (Elongation at break) มีค่าต่ำกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ

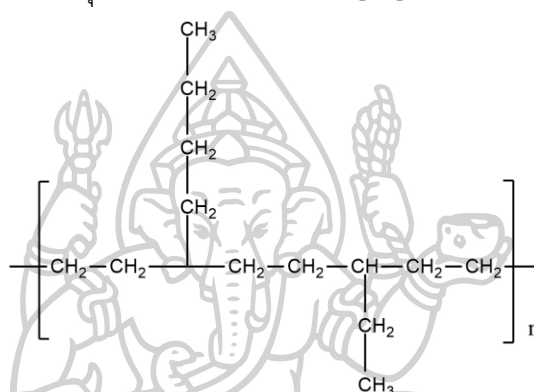
การเสื่อมสภาพของ PLA ส่วนใหญ่เกิดจากการขาดของสายโซ่หลักหรือสายโซ่ด้านข้างของโมเลกุล ในธรรมชาติการเสื่อมสภาพเกิดจากการกระตุ้นด้วยความร้อน ปฏิกิริยา Hydrolysis หรือกิจกรรมทางชีวภาพ (เช่น เอนไซม์) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน การแตกสลายด้วยแสง (Photolysis) และการแตกสลายด้วยรังสี (Radiolysis) เนื่องจากการเสื่อมสภาพเกิดขึ้นทั้งจากกระบวนการทางชีวภาพและกายภาพ กลไกการเสื่อมสภาพจึงมักเกี่ยวโยงไปกับการเสื่อมสภาพจากสิ่งแวดล้อม (Environmental degradation) การเสื่อมสภาพของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น น้ำหนักโมเลกุล ระดับความเป็นผลึก ความบริสุทธิ์ อุณหภูมิ สภาพความเป็นกรด-ด่าง (pH) ระดับความเข้มข้นของเกลือ (Salinity) การมีอยู่ของออกซิเจน หรือปริมาณอาหารสำหรับจุลินทรีย์ในระบบ ดังนั้นในการทดสอบการเสื่อมสภาพพอลิแลคติกแอซิดจึงจำเป็นต้องพิจารณาปัจจัยดังกล่าวประกอบด้วย นอกจากนี้การเสื่อมสภาพยังขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะทางเคมีและกายภาพ เช่น อัตราการแพร่ (Diffusivity) ความเป็นรูพรุน (Porosity) สัณฐาน (Morphology) และความแข็งแรงทางกล

(Mechanical strength) เป็นต้น การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) ของพอลิแล็กติกแอซิดและโคพอลิเมอร์เกิดขึ้นได้จากเอนไซม์ประเภทเอสเทอร์ส โปรติเอส และไลเปสที่ขับออกมาจากจุลินทรีย์ และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นหลังการแตกสลายด้วยน้ำทั้งหมดของพอลิแล็กติกแอซิดสามารถถูกดูดซึมได้โดยจุลินทรีย์ เช่น เห็ดราและแบคทีเรีย

2.4 พอลิโอเลฟิน (Polyolefin)

2.4.1 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene, LDPE)

โครงสร้าง มีสายโซ่โมเลกุลแบบกิ่ง ดังภาพที่ 2.5 [15]



ภาพที่ 2.5 ลักษณะสายโซ่โมเลกุลของ LDPE

ประวัติ ถูกค้นพบโดยไอซีไอ ประเทศอังกฤษ และถูกผลิตขึ้นในปี ค.ศ.1939 เป็นพอลิเอทิลีนชนิดแรกที่ถูกผลิตขึ้นในทางการค้า มีความหนาแน่นต่ำ ($0.910-0.925 \text{ g/m}^3$) เนื่องจากโครงสร้างมีกิ่งก้านสาขาแยกออกมามาก ทำให้โมเลกุลจัดอยู่อย่างหลวมๆ และไม่ระเบียบ LDPE มีลักษณะค่อนข้างใส มีความเหนียวพอสมควร (ไม่มากนัก) และมีผิวหน้ามันคล้ายขี้ผึ้งหรือเทียนไข

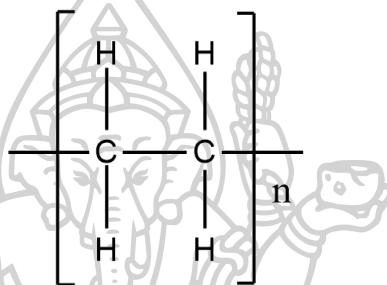
การสังเคราะห์ LDPE ด้วยกระบวนการความดันระดับสูง (High Pressure Process) ประมาณ $150-350 \text{ MPa}$ และอุณหภูมิ $80-300 \text{ }^\circ\text{C}$ ใช้ตัวริเริ่มชนิดอนุมูลอิสระ หรือถ้าใช้ออกซิเจน (ประมาณ $0.03-0.1\%$) จะใช้ความดันประมาณ $1,500$ บรรยากาศ อุณหภูมิ $200 \text{ }^\circ\text{C}$ การพอลิเมอร์เซชันทำโดยผ่านมอนอเมอร์และตัวริเริ่มเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ การใช้มอนอเมอร์ความเข้มข้นมาก และความดันสูงทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล และได้พอลิเมอร์ที่มีกิ่งก้านสาขา ภายหลังจากความดันลดลงพอลิเมอร์จะถูกแยกออกจากเอทิลีนที่ไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยา (ซึ่งจะนำกลับมาใช้ใหม่) และพอลิเมอร์จะถูกอัดรีดเป็นเส้นและถูกตัดให้เป็นเม็ดต่อไป

สมบัติทั่วไปของ LDPE นอกเหนือจากที่กล่าวไปข้างต้น LDPE มีจุดเด่นในการใช้งานทั่วไปที่อุณหภูมิต่ำได้ดีคือมีจุดหลอมเหลวประมาณ 110 องศาเซลเซียส และจุดอ่อนตัว $40-50 \text{ }^\circ\text{C}$ จึงไม่ควรใช้งานที่อุณหภูมิสูง การใช้งานประมาณ 65% ใช้งานเป็นบรรจุภัณฑ์โดยนำไปแปรรูปเป็นฟิล์ม

เช่น ใช้ทำถุงเย็น ถุงสินค้าทั่วไป พิล์มหดรูป (Shrink Film) และฟิล์มยืด (Stretch Film) เป็นต้น ประมาณ 13% ใช้งานผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นรูปด้วยการฉีดได้แก่ ขวด ถ้วย ถาดบรรจุอาหารและยา ของเล่นเด็ก และของใช้ภายในบ้าน เป็นต้น ประมาณ 22% ใช้ทำฉนวนหุ้มสายไฟและสายเคเบิล วัสดุเคลือบผิว การเป่าขวด พลาสติกอ่อนชนิดบีบได้ นอกจากนี้ LDPE ยังสามารถนำไปผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆได้

2.4.2 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE)

โครงสร้าง สายโซ่โครงสร้างโมเลกุลจะมีความเป็นเส้นตรงค่อนข้างสูง และมีกิ่งเป็นสายโซ่โมเลกุลสั้นๆ เพียงเล็กน้อยดังภาพที่ 2.6 [15]



ภาพที่ 2.6 ลักษณะสายโซ่โมเลกุลของ HDPE

การสังเคราะห์ HDPE สามารถได้จากหลายกระบวนการ ซึ่งกระบวนการที่นิยมในปัจจุบันมีดังต่อไปนี้

1. กระบวนการซีเกลอร์ (Ziegler Process) จะทำที่ความดันสูงกว่าบรรยากาศเล็กน้อย (0.2-0.4 MPa หรือ 2-4 บรรยากาศ) อุณหภูมิ 50-75 °C พอลิเมอร์ที่ได้จะละลายใน Diluents เล็กน้อย โดยอยู่ในรูปของสารขุ่นหนืด (Slurry) และถูกทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็วด้วยการเติมแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือเอทานอล โลหะจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกแยกออกด้วยกรดเกลือ ถ้าต้องการฉนวนไฟฟ้า ต้องทำให้บริสุทธิ์หลายๆครั้ง แล้วจึงเหวี่ยงด้วยความสูง ทำให้เกลือแยกออก อัดรีด และตัดเป็นเม็ด HDPE ที่ได้มีความหนาแน่นประมาณ 0.945 g/cm³

2. กระบวนการฟิลลิปส์ (Phillips Process) ใช้ความดัน 3-4 MPa (30-40 บรรยากาศ) และใช้โครเมียมออกไซด์ (CrO₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Solution process จะกระทำที่อุณหภูมิ 120-160 °C พอลิเมอร์ที่ได้จะตกตะกอนออกมาเมื่อสารละลายถูกทำให้เย็นลง และถูกแยกออกด้วยการหมุนเหวี่ยง ส่วน Slurry Process จะทำที่อุณหภูมิ 90-100 °C HDPE ที่ได้มีความหนาแน่นสูงที่สุด (ประมาณ 0.69 g/cm³) โดยที่โมเลกุลเกือบเป็นเส้นตรงอย่างสมบูรณ์

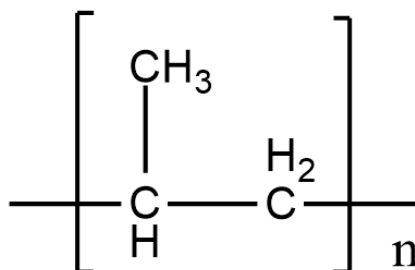
3. กระบวนการสแตนดาร์ดออยล์ (Standard Oil Process) วิธีนี้จะคล้ายกับกระบวนการฟิลลิปส์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยโลหะออกไซด์ เช่น โมลิบดีนัมไดออกไซด์บนอะลูมินา HDPE ที่มีความหนาแน่น 0.96 g/cm^3 ซึ่งเท่ากับที่ได้จากกระบวนการ ฟิลลิปส์ อีกทั้งน้ำหนักโมเลกุลก็ใกล้เคียง

4. กระบวนการยูเนียนคาร์ไบด์ (Union Carbide Process) กระบวนการนี้เอทิลีนจะถูกพอลิเมอไรซ์ในวัฏภาคที่เป็นแก๊ส (Gas Phase) ด้วยความดัน 0.7-0.2 MPa (7-20 บรรยากาศ) ที่อุณหภูมิประมาณ $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วย Organochromium Compound พอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ด (ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ถูกกำจัดออกไป) และสามารถใช้ได้โดยตรง เนื่องจากไม่มีตัวทำละลายมาเกี่ยวข้องทำให้ Gas Phase Process ควบคุมได้ง่าย และใช้พลังงานน้อยกว่ากระบวนการอื่นๆ

สมบัติทั่วไป ความหนาแน่น $0.94\text{-}0.965 \text{ g/cm}^3$ มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ยาว ๆ มีกิ่งก้านสาขาน้อยหรือประปราย ทำให้โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบและความเป็นผลึกสูงกว่า LDPE มีความแข็งตึง ความเหนียว ความทนแรงตึง ความแข็งแรงทนทานต่อความร้อนและสารเคมีมากกว่าด้วยอีกทั้งมีสมบัติการเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี HDPE มีจุดหลอมเหลวประมาณ $120\text{-}180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ และจุดอ่อนตัวประมาณ $125 \text{ }^{\circ}\text{C}$ สามารถขึ้นรูปได้หลายกระบวนการ งานฉีดแบบ (Injection Molding) ใช้ทำผลิตภัณฑ์ทั่วไปเช่น ถังน้ำ ถังน้ำอัดลม และเครื่องใช้ในสำนักงาน งานเป่าทั่วไป (Blow Molding) จะใช้สำหรับขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ ตั้งแต่ขนาดเล็กถึงขนาดใหญ่และงานที่ต้องการความทนต่อสารเคมีสูง เช่น ขวดน้ำยาทำความสะอาด ขวดน้ำดื่ม และขวดยา สำหรับงานอัดรีด (Extrusion) เหมาะกับขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นท่อ เช่น ท่อน้ำประปา ท่อระบายน้ำ และสำหรับกระบวนการเป่าฟิล์ม (blown film) เหมาะกับขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ถุงประเภทต่างๆ เช่น ถุงหิ้ว เนื่องจากมีความเหนียวและความแข็งแรงสูง ทำถุงร้อน เป็นต้น

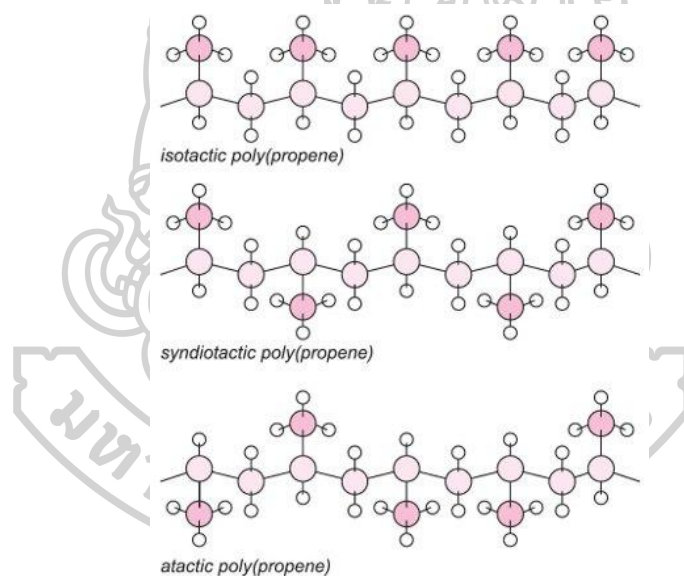
2.4.3 พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP)

โครงสร้างทางเคมีของพอลิโพรพิลีนจะแสดงดังภาพที่ 2.7 [15]



ภาพที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของ PP

PP เป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีโครงสร้างแบบเชิงเส้นเนื่องจากโมเลกุลของพอลิโพรพิลีนมีหมู่เมทิล (-CH₃) ต่อกับอะตอมของคาร์บอนตรงพันธะคู่คั่น เมื่อเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน จึงอาจเกิดผลิตภัณฑ์ได้ 3 แบบ ดังภาพที่ 2.8 [16]



ภาพที่ 2.8 รูปแบบปฏิกิริยาของพอลิเมอไรเซชันของ PP

การผลิต PP ให้มีโครงสร้างแบบไอโซแทกติก เป็นสิ่งที่ผู้ผลิตต้องการเพราะจะทำให้ PP มีสมบัติเชิงกลที่ดี ได้แก่ ความแข็งแรง ความแข็งตึง และความทนความร้อนเป็นต้น การสังเคราะห์ PP สามารถทำได้โดยกระบวนการดังต่อไปนี้

1. การสังเคราะห์โดยกระบวนการ “สเฟียร์โพล” (Spheripol) ทำให้สามารถควบคุมอัตราการผลิตให้ได้ PP ที่มีแทกติกิตี้ (tacticity) สูง นอกจากนี้ PP ที่ผลิตได้จะมีลักษณะเป็นเม็ดกลม จึงไม่ต้องการการตัดเม็ด

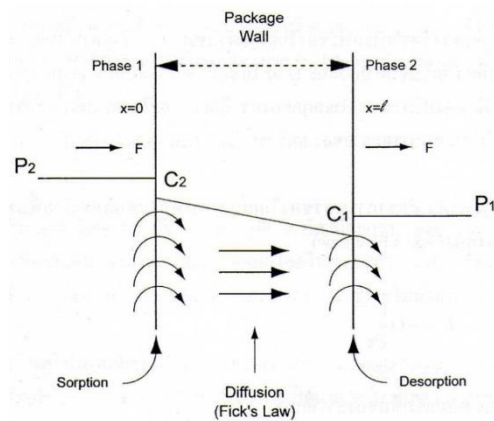
2. การผลิต PP ด้วย “Gas Phate Process” จะใช้ขั้นตอนน้อย และไม่จำเป็นต้องกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการสังเคราะห์ เนื่องจากใช้ตัวเร่งทำปฏิกิริยาที่มีความไวสูงมาก

สมบัติทั่วไป PP มีความหนาแน่น 0.90 g/cm^3 หมู่เมทิลทำให้โมเลกุลอยู่ห่างกันแต่ยังคงมีความแข็งแรงสูง ข้อเสียของ PP คือ จะเปราะที่อุณหภูมิต่ำ (ประมาณ 0 องศาเซลเซียส) และเสถียรภาพของ PP ต่อแสงอัลตราไวโอเล็ต และออกซิเจนต่ำกว่า PE จึงไม่เหมาะที่ใช้กลางแจ้ง เนื่องจากแสงอัลตราไวโอเล็ตจะทำให้เปราะ แตกร้าว สีซีดจางได้ง่าย จุดเด่นของ PP คือ มีสมบัติเชิงกลดีมาก เช่น มีความทนแรงดึงสูง จุดหลอมเหลวสูงกว่า PE จึงเหมาะกับใช้งานที่อุณหภูมิสูง ทนอุณหภูมิน้ำเดือดได้ ใช้ทำถุ่ร้อนนอกจากนี้ PP ยังทนไขมันและน้ำมันได้ดี ส่วนไอน้ำและออกซิเจนซึมผ่านได้ต่ำกว่า PE และยังใสกว่า PE

การขึ้นรูป PP ในปัจจุบันสามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งแต่ละวิธีก็มีความเหมาะสมกับงานแต่ละชนิดแตกต่างกันออกไปเช่น การขึ้นรูปงานฉีดแบบ (Injection Molding) จะใช้ทำกล่องเบตเตอรี ถังน้ำมันในรถยนต์ กันชนรถยนต์ ของเด็กเล่น ฝาจุ่พลาสติก เครื่องใช้ทางการแพทย์ เช่น กระบอกฉีด โดยใช้ครั้งเดียวทิ้ง งานเป่าแบบ (Blow Molding) ใช้ทำผลิตภัณฑ์เช่นเดียวกับ HDPE เช่น ขวดสำหรับงานสิ่งทอ (Textile) ซึ่งต้องการความแข็งแรงสูง แต่ยืดน้อย รับแรงได้มาก ๆ ได้ใช้ทำเส้นใย กระสอบสาน เชือกฟาง ผ้าใบป้องกันพืชสวน และสำหรับงานเป่าจุ่ (Blown Film) งานเป่าจุ่ระบายความร้อนด้วยน้ำ ทำให้ได้ฟิล์มใส ใช้ขึ้นรูป ถุ่ร้อน ถุ่เย็น

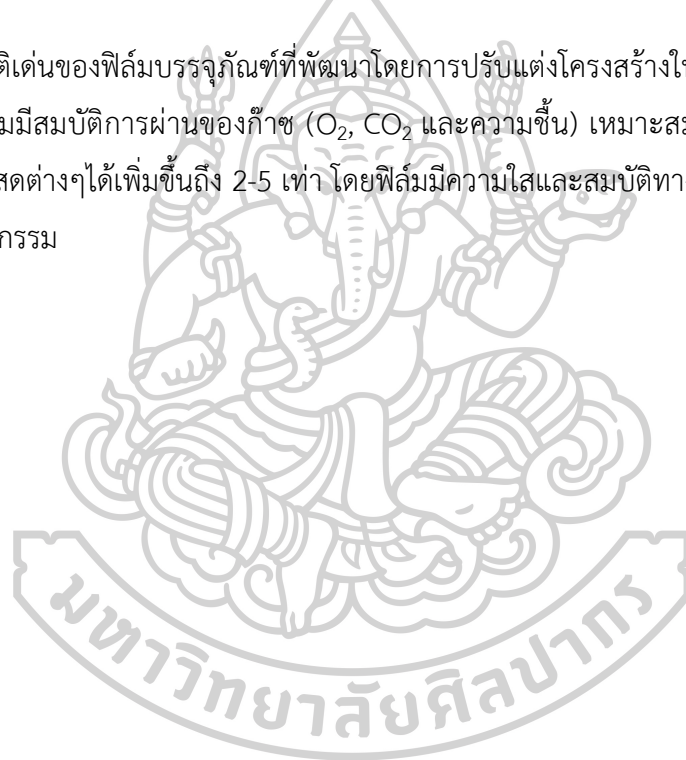
2.5 ความสามารถในการซึมผ่านของเทอร์โมพลาสติก

ความสามารถในการซึมผ่านของเทอร์โมพลาสติก [17] เป็นปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงในการผลิตบรรจุภัณฑ์อาหาร เนื่องจากสาเหตุหลักในการเสื่อมเสียของผักและผลไม้สด ส่วนใหญ่มาจากอากาศ และความชื้น การเลือกใช้บรรจุภัณฑ์ที่เหมาะสมจะช่วยรักษาคุณภาพของผลิตผลเหล่านั้นไว้ได้ บรรจุภัณฑ์ฉลาดหรือบรรจุภัณฑ์แอคทีฟที่มีความสามารถดัดแปลงหรือควบคุมสภาวะบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์เพื่อชะลอกระบวนการทางชีวภาพต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นการหายใจ การคายน้ำ และการสุก จะช่วยรักษาคุณภาพและยืดอายุผักและผลไม้สดไว้ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ลักษณะของการซึมผ่านสามารถพิจารณาได้จากโมเดลด้านล่าง [18]



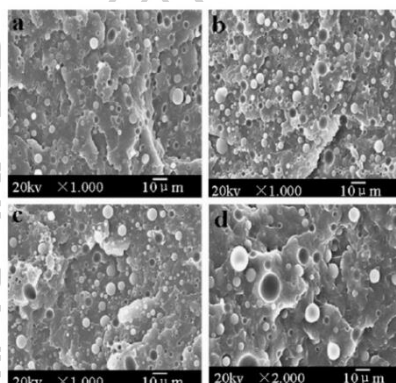
ภาพที่ 2.9 แสดงโมเดลการซึมผ่านของบรรจุภัณฑ์ต่างๆ

สมบัติเด่นของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ที่พัฒนาโดยการปรับแต่งโครงสร้างในระดับโมเลกุล คือ การควบคุมให้ฟิล์มมีสมบัติการผ่านของก๊าซ (O_2 , CO_2 และความชื้น) เหมาะสมต่อการยืดอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ต่างๆได้เพิ่มขึ้นถึง 2-5 เท่า โดยฟิล์มมีความใสและสมบัติทางกลเหมาะต่อการใช้งานจริงในอุตสาหกรรม

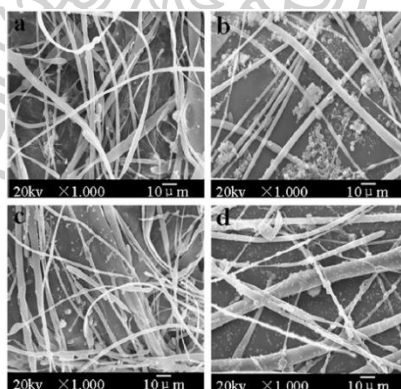


2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Xin Yi และคณะ [6] ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีน (isotactic polypropylene, iPP) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (poly(ethylene terephthalate, PET) โดยนำ iPP 4 ชนิดที่มีความหนืดแตกต่างกันมาใช้ในการตรวจสอบผลกระทบต่ออัตราส่วนความหนืดที่ส่งผลต่อสัญญาณวิทยาและสมบัติเชิงกลของ PET/iPP microfibrillar blend ลักษณะทางสัญญาณวิทยาแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนความหนืดมีความสัมพันธ์อย่างมากกับขนาด droplets ที่เป็นวัฏภาคกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ และสอดคล้องกับการเกิด micro fibrillation ของ PET ที่อัตราส่วนความหนืดต่ำนั้นอนุภาคที่กระจายตัวจะมีขนาดเล็กและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอจะนำไปสู่การเกิดเป็นเส้นใยที่มีการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางแคบ ดังที่แสดงในภาพที่ 2.10 และ 2.11



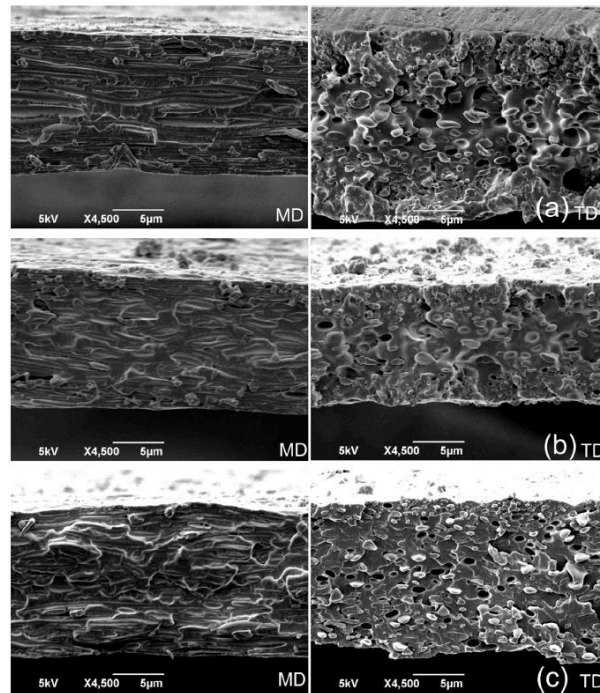
ภาพที่ 2.10 ภาพ SEM ของ PET/iPP blends ที่มี viscosity ratio ต่างกันที่อัตราส่วนผสม 85:15 (a) B49 (b) B83 (c) B94 (d) B121



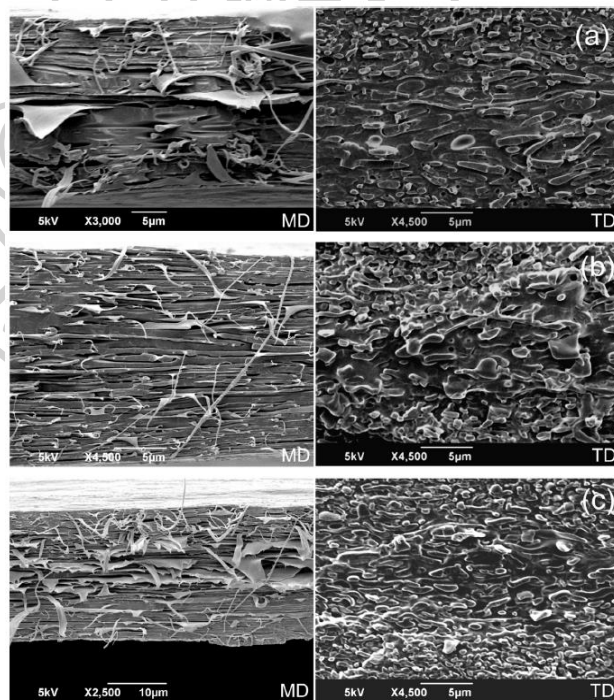
ภาพที่ 2.11 ภาพ SEM ของ microfibrillar blends ที่มี viscosity ratio ต่างกันที่อัตราส่วนผสม 85:15 (a) B49 (b) B83 (c) B94 (d) B121

จะนำไปสู่การเกิดเป็นเส้นใยที่มีการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางแคบ การเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) poly propylene-grafted-glycidyl methacrylate (PP-g-GMA) ส่งผลให้อัตราส่วนความหนืดนั้นเพิ่มขึ้นและมี interfacial tension ระหว่าง PET และ PP ลดต่ำลง aspect ratio ของเส้นใย PET ในพอลิเมอร์ผสมที่มีเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้จะลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับที่ไม่ได้เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ อัตราส่วนความหนืดที่ต่ำจะทำให้ microfibrillar blends มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น ค่า tensile, flexural strength และ impact toughness ของ microfibrillar blends ที่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้จะถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ microfibrillar blends ที่ไม่ได้เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ ปริมาณที่เหมาะสมของสารเพิ่มความเข้ากันได้อยู่ที่ประมาณ 2 wt% และเป็นที่น่าสนใจสำหรับ B49 ซึ่งมีอัตราส่วนความหนืดน้อยที่สุด สันฐานวิทยาของทั้งอนุภาคและเส้นใยของ PET นั้นไม่มีความแตกต่างกันเมื่อเปรียบเทียบกับ B83 แต่สมบัติเชิงกลนั้นมีพฤติกรรมที่แตกต่างกันมาก

Liliane Cardoso Arruda และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาลักษณะทางสันฐานวิทยาและพฤติกรรมเชิงกลของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยวิธีการเป่าฟิล์มของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PLA/PBAT) blends ถูกเตรียมขึ้นที่องค์ประกอบ 40/60 และ 60/40 และมี Joncryl ADR 4368 (multifunctional epoxy chain extender) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าลักษณะทางสันฐานวิทยาได้รับผลกระทบอย่างมากจากการเติม chain extender และองค์ประกอบการผสม สมบัติเชิงกลมีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากเนื่องจากลักษณะทางสันฐานวิทยาที่เกิดขึ้น ในทุกอัตราส่วนการผสมจะมีการเพิ่มขึ้นของ modulus of elasticity แต่ที่ PLA 40% (ไม่มีการเติม chain extender) ค่า elongation และ stress at break จะเพิ่มขึ้นอย่างมากเนื่องจากสันฐานวิทยาของ PLA ซึ่งเป็นภูมิภาคกระจายตัวอยู่ในลักษณะของเส้นใยและมีการยืดออกจากการดึงยึดฟิล์ม ดังแสดงในภาพที่ 12



ภาพที่ 2.12 ภาพจากเทคนิค SEM ของฟิล์ม 40PLA ที่เติมและไม่เติม chain extender



ภาพที่ 2.13 ภาพจากเทคนิค SEM ของฟิล์ม 60PLA ที่เติมและไม่เติม chain extender

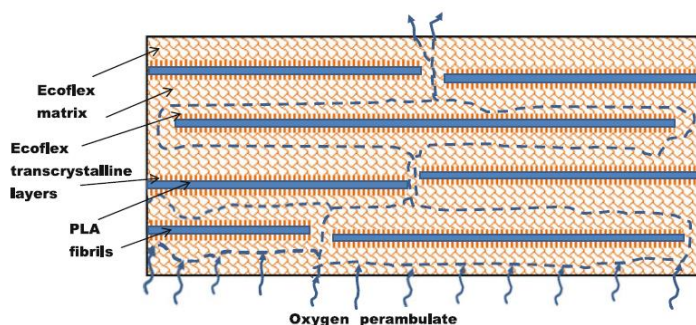
แต่ที่ PLA 60% จะต้องมี chain extender จึงจะมีการเกิดเส้นใยขึ้นเนื่องจากจะมี interfacial tension ที่ต่ำและ viscosity ratio < 1 จะนำไปสู่ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่เป็นเนื้อเดียวกันซึ่งมีโครงสร้างเป็นเส้นใยที่ถูกดึงยึด ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดการปรับปรุงความเหนียวของฟิล์มในสูตรการผสมนี้ ผลการศึกษานี้ได้รับการยืนยันจากการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัฏภาคในพอลิเมอร์ผสม ดังแสดงในภาพที่ 2.13

สองปัจจัยที่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางสัณฐานคือ

1. การลดลงของ interfacial tension ซึ่งอาจจะมาจากการเกิดรูปร่างของ PLA/PBAT เป็น copolymers เมื่อมีการเติม chain extender

2. การเปลี่ยนแปลง viscosity ratio เนื่องมาจากสัดส่วนการผสม ฟิล์ม 40%PLA ที่ไม่มีการเติม chain extender จะมี PLA เป็นวัฏภาคที่กระจายตัวอยู่ในลักษณะของเส้นใยและมีการยึดออกจากการดึงยึดฟิล์ม

M. Evstatiev และคณะ [19] ได้ศึกษาการสมบัติเชิงกลและการกันผ่านก๊าซของพอลิเมอร์ผสม PLA/PBAT (PLA/Ecoflex) blends ที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปให้เป็น microfibrillar-reinforced composites (MFC) ที่มีอัตราส่วนน้ำหนักแตกต่างกันโดยการเตรียมภายใต้สภาวะที่ใช้ในอุตสาหกรรมด้วยการบวนการอัดขึ้นรูป (melt extrusion) และทำการดึงยึด (cold drawing) เส้น extrudates ในขณะที่กระบวนการอัดขึ้นรูป ชิ้นงาน Strip-like (films) และ plates (laminates) จะขึ้นรูปจาก compression molding (CM) ที่อุณหภูมิการขึ้นรูปซึ่งจะเหนืออุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ของ PBAT แต่ต่ำกว่า T_m ของ PLA การทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM และ WAXS จะแสดงให้เห็นว่าหลังจากการดึงยึดจะทำพอลิเมอร์ผสมให้เกิดการจัดเรียงตัวที่สูง และจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็น MFC-structured polymer-polymer composites ซึ่งมี high aspect ratio และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย PLA อยู่ที่ 150 nm–1.5 μ m นอกจากนี้ยังพบการกระจายตัวที่ดีของเส้นใย PLA ใน Ecoflex เมทริกซ์และไม่พบการรวมตัวกันของเส้นใย หลังจากกระบวนการขึ้นรูป compression molding ผลกระทบของเส้นใย PLA ต่อการตกผลึกของ Ecoflex ระหว่างกระบวนการหล่อเย็นจากการสภาวะหลอมเหลวจะสังเกตเห็นการก่อตัวเป็นผลึกของเมทริกซ์ที่เฝ้ารอบๆเส้นใย (transcrystallization) ซึ่งจะมีบทบาทสำคัญต่อการเข้ากันได้ทางกายภาพ (physical compatibilizer) และช่วยเพิ่มการยึดเกาะ (adhesion) ระหว่างเส้นใยและพอลิเมอร์เมทริกซ์ การทดสอบสมบัติเชิงกลจะพบว่า tensile strength มีค่าสูงขึ้นประมาณ 3-7 เท่าเช่นเดียวกับ modulus ที่สูงขึ้น 15-30 เท่าเมื่อเทียบ neat Ecoflex นอกจากนี้การเกิด MFC-structured จะส่งผลให้ชิ้นงานมีสมบัติการกันผ่านก๊าซที่ดีขึ้นดังแสดงในภาพที่ 14 และเมื่อเปรียบเทียบกับ neat Ecoflex การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนจะลดลงถึง 5 เท่า



ภาพที่ 2.14 แสดงกลไกการแพร่ผ่านก๊าซออกซิเจนของ MFC-structured polymer-polymer composites

Jiabin และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาการเตรียมวัสดุคอมโพสิต Polyamide 6 (PA6)/isotactic polypropylene (iPP) in situ fibrillation composites ที่เตรียมจากกระบวนการอัดขึ้นรูปโดยติดตั้ง laminating-multiplying elements (LMEs) ต่อจากหัว die พอลิเมอร์หลอมเหลวที่ไหลผ่าน LME จะเกิดกระบวนการ dividing-multiplying ทำให้เกิดแรงเฉือนที่สูง จากการทดสอบด้วยเทคนิค scanning electron พบว่าเมื่อเพิ่มจำนวน LMEs มากขึ้นอนุภาค PA6 จะเกิดการยึด, การแตก, และมีแนวโน้มที่จะเป็นเส้นใยตามทิศทางแนวการไหล (FD) สันฐานวิทยาของวัฏภาค PA6 จะนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงของการไหล ผลึก และการพฤติกรรมการเสีรูปของ iPP การยึดออกเป็นเส้นใยของอนุภาค PA6 นั้นมีบทบาทที่สำคัญในการเกิดผลึกแบบ heterogeneous ของสายโซ่ iPP ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเกิดผลึกของ iPP จะเลื่อนไปที่ประมาณ 108 °C หรือมากกว่า นอกจากนี้ลักษณะทางสันฐานวิทยาของผลึกที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค POM แสดงให้เห็นถึง high-aspect-ratio ของอนุภาค PA6 ที่เกิดจากการใช้ LMEs ซึ่งทำให้การขยายตัวด้านข้างของ spherulites iPP ทำได้ยากจึงนำไปสู่การเกิดสันฐานวิทยาผลึกเป็น transcrystalline ผลของจำนวน LMEs ต่อสมบัติเชิงกลจะทำการทดสอบด้วยการดึงยึด (tensile tests) เมื่อเปรียบเทียบตัวอย่างที่เตรียมโดยไม่มีการใช้ LME ค่า strength และ elongation at break ของตัวอย่างที่มีการใช้ LMEs จำนวน 9 ชั้นจะมีค่าสูงกว่า 140 และ 100% ตามลำดับ เพราะการเกิดโครงสร้างเป็นเส้นใยของวัฏภาคกระจายตัวและการปรับปรุง interfacial adhesion ระหว่างเส้นใยและพอลิเมอร์เมทริกซ์

Yong Lei และคณะ [21] ได้ทำการเตรียมวัสดุคอมโพสิตระหว่างพลาสติกและซีลื้อยมไม้ (Wood plastic composites, WPC) โดยการเกิดเส้นใยแบบ in situ poly(ethylene terephthalate) (PET) submicro-fibril เพื่อเสริมแรงพอลิเอทิลีนชนิดหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) โดยใช้ 2 ขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาขณะกระบวนการอัดขึ้นรูปและดึงยึดในขณะที่ยังร้อนด้วยอัตราการยึดประมาณ 30-35 และใช้ ethylene-glycidyl methacrylate (E-

GMA) copolymer เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างวัฏภาคใน sub-micro-fibril blends (SMFBs) ซึ่งมีปริมาณ HDPE 75% และ PET 25% เส้นใย PET ที่เกิดขึ้นจะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางน้อยกว่า 500 nm เมื่อทำการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่า T_m ของวัฏภาค HDPE ใน SMFB/wood composite ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับระบบที่เป็น HDPE/wood และพบว่าวัฏภาค PET ใน ระบบ SMFBs ไม่มีการเกิดผลึกขึ้น เมื่อเติมผงไม้ 40% พบว่า HDPE มีปริมาณการเกิดผลึกที่มากขึ้น การเกิดเส้นใย PET นั้นส่งผลให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงขึ้นโดยเฉพาะอย่างยิ่งค่า modulus นอกจากนี้ยังพบว่า การเติมผงไม้ปริมาณ 40% ลงในพอลิเมอร์ผสมไม่ส่งผลต่อขนาดและสัณฐานวิทยาของเส้นใย PET โดยเส้นใย PET และผงไม้จะทำงานเสริมแรงร่วมกันซึ่งส่งผลต่อสมบัติของวัสดุคอมโพสิต โดยพบว่าระบบ SMFB/wood จะมี tensile strength สูงขึ้น 65%, tensile modulus สูงขึ้น 95%, flexural strength สูงขึ้น 42% และ flexural modulus สูงขึ้น 64% เมื่อเปรียบเทียบกับ HDPE/wood composites

Vladislav Jašo และคณะ [22] ได้ทำการเตรียมวัสดุคอมโพสิตที่เสริมแรงด้วยเส้นใยที่ผลิตโดยกระบวนการอัดขึ้นรูปของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนกับพอลิแลคติกแอซิด (thermoplastic polyurethane/polylactic acid blends) แบบ in-situ micro fibrillation ที่อัตราส่วน PLA 10-40 wt% จากการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM จะพบเส้นใย PLA ความยาวเส้นใยประมาณ 200-800 nm ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ TPU และพบว่าพอลิเมอร์ทั้ง 2 วัฏภาคมีการการเข้ากันได้บางส่วนซึ่งสังเกตได้จากอุณหภูมิ T_g ที่เปลี่ยนแปลงไปและจากการทดสอบ Dynamic mechanical analysis (DMA) แสดงให้เห็นถึงการลดลงของ storage modulus ซึ่งเป็นการชี้ให้เห็นว่ามีการเกิดเส้นใย PLA ขึ้นทำให้พอลิเมอร์ผสมสามารถทนต่อความเครียดที่อุณหภูมิสูงได้มาก พอลิเมอร์เมทริกซ์ TPU ที่ถูกเสริมแรงด้วยเส้นใย PLA จะมีค่า tensile strength จาก 11 ไป 17 MPa ค่า modulus มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 6 ไป 336 MPa แต่ elongation จะลดลงจาก 700% ไป 480% และความสามารถในการเกิด elastic recovery จะลดลง และมีค่า hysteresis ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ neat TPU เมื่อทำ Cold drawing เส้นใยที่ปริมาณ PLA 10-40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะมีค่า tensile strength เพิ่มขึ้นจาก 12-17 MPa ไป 21-70 MPa ส่วน modulus เพิ่มขึ้นจาก 16-336 MPa ไป 14-720 MPa และ elongation ลดลงจาก 600-480% ไป 380-90%

Vladislav Jašo และคณะ [23] ได้ทำการขึ้นรูปวัสดุคอมโพสิต thermoplastic polyurethane elastomers ที่เสริมแรงด้วย polypropylene microfibers ที่องค์ประกอบ 80/20, 90/10 และ 95/5 TPU/PP ด้วยกระบวนการ Extrusion spinning ของ TPU/PP ทั้งที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (maleated polypropylene) จะพบว่าเกิดการจัดเรียงตัวของ PP เป็น microfibers ขนาด 200-800 nm ในพอลิยูรีเทนเมทริกซ์ การเพิ่มปริมาณ PP ใน TPU จะพบว่าค่า hardness และ modulus มีค่าสูงขึ้น แต่ไม่ส่งผลกระทบบต่อ tensile strength และ lowered

elastic recovery นอกจากนี้การเติม maleated PP compatibilizer 2% จะสามารถปรับปรุง elastic recovery ได้และเมื่อปริมาณ PP เพิ่มขึ้นพบว่า hardness และ modulus มีค่าสูงขึ้นแต่ elastic recovery และ elongation จะลดต่ำลง พอลิเมอร์ผสมที่มีเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้จะมีค่า Stress at break ที่สูง Dynamic mechanical spectra จะวิเคราะห์เอกลักษณ์โดย superposition ขององค์ประกอบชี้ให้เห็นว่าการผสมมีการแยกวัฏภาคกัน

Gaurav Madhu และคณะ [24] ได้เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง high-density polyethylene (HDPE) และ Poly(L-lactic acid) (PLLA) โดยวิธี Melt blending ซึ่งใช้ extrusion mixer ร่วมกับ post extrusion blown film ในอัตราส่วน HDPE/PLLA อยู่ที่ 100/0, 95/5, 85/15 และ 80/20 wt% ตามลำดับ จากนั้นเติม Compatibilizer คือ maleic anhydride-grafted polyethylene ในอัตราส่วนที่ต่าง ๆ กัน (มากที่สุด 8 wt%) เมื่อพิจารณาเฉพาะผลของ HDPE/PLLA blend โดยการนำไปทดสอบ tensile testing จะพบว่า Tensile strength, Elongation at break มีค่าลดลงเมื่อเพิ่ม HDPE ในชิ้นงาน เนื่องจาก PLLA ในโดยปกติแล้วมีความเปราะ และในการทดสอบโดย TGA, DSC และ SEM นั้น จะทำการทดสอบเพียง HDPE/PLLA 100/0, 80/20 และ HDPE/PLLA 80/20 + Compatibilizer 4 wt% ใน TGA จะพบว่า HDPE/PLLA 100/0 จะเกิดการสลายตัวเพียงครั้งเดียว แต่ใน HDPE/PLLA 80/20 และ HDPE/PLLA 80/20 + Compatibilizer 4% จะเกิดการสลายตัว 2 ครั้ง โดยการสลายตัวครั้งแรกอุณหภูมิจะต่ำกว่าการสลายตัวของ HDPE/PLLA 100/0 และการสลายตัวครั้งที่ 2 อุณหภูมิจะสูงกว่า HDPE/PLLA 100/0 เล็กน้อยใน DSC จะพบว่า HDPE/PLLA 100/0 ปรากฏพิกัด T_m เพียง 1 พิกัด อยู่ที่ 132.08 °C แต่ใน HDPE/PLLA 80/20 และ HDPE/PLLA 80/20 + Compatibilizer 4 wt% เกิดพิกัด T_m 2 พิกัด ซึ่งพิกัดแรกมีอุณหภูมิใกล้เคียงพิกัดของ HDPE/PLLA 100/0 และในพิกัดที่ 2 มีอุณหภูมิประมาณ 167 °C และใน SEM จะพบว่า HDPE/PLLA 100/0 จะมีผิวเรียบ การเติม PLLA เข้าไปนั้นจะส่งผลให้พื้นผิวขรุขระเนื่องจาก PLLA และ HDPE ไม่สามารถเข้ากันได้

Gaurav Madhu และคณะ [25] ได้เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง HDPE และ PLA ที่อัตราส่วนระหว่าง HDPE/PLA เป็น 100:0 ถึง 70:30 ทั้งในระบบที่ไม่เติมและเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ปริมาณ 2-8 phr โดยสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้คือ MA-g-PE ด้วยวิธีการ melt blending ที่อุณหภูมิ 190 °C ความเร็วรอบ 50 rpm เป็นเวลา 4 นาที และเติม CoSt เพื่อปรับปรุง oxo-degradable เมื่อพิจารณาผลทางความร้อน จากกราฟ DSC จะพบ T_m ของ neat HDPE ที่ประมาณ 133.3 °C และ neat PLA ที่ประมาณ 171.6 °C เมื่อพิจารณากราฟ DTG ของ neat PLA, neat HDPE และพอลิเมอร์ผสม HDPE/PLA จะพบพิกัดพอลิเมอร์ผสม 2 พิกัด ซึ่งการแยกออกของพิกัด DTG นั้นแสดงให้เห็นถึงความไม่เข้ากันระหว่าง HDPE กับ PLA ในการทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วย SEM จะพบวัฏภาค PLA กระจายตัวในวัฏภาค HDPE ซึ่งวัฏภาคทั้ง 2 มีการแยกออกจากกันอย่าง

ชัดเจน แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ทั้ง 2 ไม่สามารถเข้ากันได้ และมี inter facial adhesion ที่อ่อนระหว่างวัฏภาค เมื่อเติม MA-g-PE จะพบว่าขนาดของอนุภาคจะมีขนาดเล็กลงเนื่องจากการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้จะเป็นการเพิ่ม interfacial adhesion และทำให้วัฏภาคทั้ง 2 เข้ากันได้มากขึ้นและในส่วนของ การทดสอบอัตราการซึมผ่านไอน้ำ (WVTR) จะพบว่า neat HDPE มีอัตราการซึมผ่านไอน้ำเท่ากับ $0.179 \text{ g(m}^2\text{d)}$ พอลิเมอร์ผสมมีค่าเท่ากับ $0.317 \text{ g(m}^2\text{d)}$ และเมื่อเติม MA-g-PE ลงไปในพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าอัตราการซึมผ่านเท่ากับ $0.367 \text{ g(m}^2\text{d)}$ การเพิ่มขึ้นของอัตราการซึมผ่านไอน้ำในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม เนื่องจาก HDPE เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติ hydrophobic มากกว่า PLA

R.Gallego และคณะ [26] ได้เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ HDPE ที่อัตราส่วน 80:20 และ 60:40 ทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม MA-g-PE เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่อง internal mixer ที่อุณหภูมิ $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ความเร็วรอบ 35 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติทางความร้อน สันฐานวิทยาและสมบัติเชิงกล จากการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC จะปรากฏ endotherm peak ของ PLA 2 พิกที่ประมาณ 142 และ $154 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ในส่วนของ HDPE จะปรากฏ endotherm peak เพียง 1 peak ที่อุณหภูมิประมาณ $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ การเติม HDPE ลงใน PLA ผลปรากฏว่า T_g ของ PLA มีการเปลี่ยนแปลงแบบไม่มีนัยสำคัญ เมื่อพิจารณาที่การเติม MA-g-PE ลงในพอลิเมอร์ผสมพบว่า T_{cc} จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (ประมาณ $3 \text{ }^{\circ}\text{C}$) และสำหรับ T_m พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลง และจากการทดสอบสันฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ภาพ SEM ที่ได้จะปรากฏอนุภาค HDPE กระจายตัวในวัฏภาค PLA เมื่อปริมาณของ HDPE เพิ่มขึ้นจะพบขนาดอนุภาคของ HDPE ที่ใหญ่ขึ้น การทดสอบสมบัติเชิงกล ผู้วิจัยพบว่าที่ปริมาณ HDPE มากๆ สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมจะลดต่ำลง เนื่องจากขนาดของอนุภาค HDPE ที่ใหญ่จะทำให้การ transfer แรงระหว่างวัฏภาคทำได้ยากส่งผลให้พอลิเมอร์มีความเหนียวที่ลดลง และเมื่อเติม MA-g-PE ลงในพอลิเมอร์ผสม ปรากฏว่าการเติม MA-g-PE เพื่อเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญกับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

A.V. Machado และคณะ [27] ได้เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง HDPE และ polylactic acid, PLA ด้วย co-rotating twin-screw extruder และเติม MA-g-PE เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติการไหล และสันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม จากการศึกษาสันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม พบว่าวัฏภาครองจะเป็นวัฏภาคที่กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคหลัก ซึ่งสันฐานวิทยาที่เกิดขึ้น จะถูกควบคุม ด้วยกระบวนการขึ้นรูป อัตราส่วนความหนืด (viscosity ratio) และ interfacial tension จะสังเกตได้ว่าพอลิเมอร์ทั้ง 2 นั้นเข้ากันไม่ได้ และพบการยึดออกของอนุภาค HDPE ในวัฏภาค PLA เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่เติม MA-g-PE จะพบว่า มี interfacial adhesion เพิ่มขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่ hydroxyl groups ของ PLA และ anhydride

groups ของ MA-g-PE แม้ว่าพอลิเมอร์ทั้งสองจะเข้ากันได้มากขึ้นแต่ก็ยังไม่มากพอที่จะปรับปรุงสมบัติ Elongation ของพอลิเมอร์ผสม

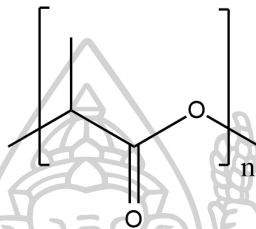
Mohd Bijarimi และคณะ [28] ได้ศึกษาการนำ Polylactic acid (PLA) ผสมแบบหลอมเหลวกับ polypropylene (PP) และยางธรรมชาติเหลว (LNR) ที่มีอัตราส่วนของ PLA/PP (90/10) และ PLA/PP/LNR (90/10/10) โดยใช้เครื่อง Haake Rheomix internal mixer ได้ศึกษาคุณสมบัติเชิงกลตัวอย่างเช่น stress, strain, flexural modulus, impact strength พบว่าเมื่อเติม PP จะลดค่า flexural strength, tensile strength และ Young's modulus ของ PLA เมทริกซ์ ในขณะที่ ค่า elongation at break และ flexural modulus เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อเติม LNR ลงไปนั้นจะช่วยเพิ่มค่า flexural strength เนื่องจากการที่เติม LNR ลงไปนั้นเพื่อช่วยให้พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้มากขึ้น และค่า notched impact strength ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเติม PP เมื่อเติม LNR ลงไปนั้นจะช่วยเพิ่ม ค่า notched impact strength เนื่องจากการที่เติม LNR ลงไปนั้นเพื่อช่วยให้พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้มากขึ้นนั่นเอง จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC จะพบว่าการเติม PP ไม่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนและการสลายตัวทางความร้อนของ PLA และ จากผล SEM และ FTIR แสดงให้เห็นว่า PLA/PP และ PLA/PP/LNR เป็นพอลิเมอร์ผสมที่มีความไม่เข้ากัน

Harinatharavimal Balakrishnan และคณะ [29] ศึกษาพอลิเมอร์ผสมแบบหลอมเหลวของ Polylactic acid (PLA) และ Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) ได้ดำเนินการตรวจสอบผลกระทบของ LLDPE มีต่อสมบัติทางสัญญาณ, สมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/LLDPE ซึ่ง LLDPE จะทำการผสมกับ PLA ที่ 5-15% โดยน้ำหนักและถูกเตรียมโดยเครื่อง counter rotating twin-screw extruder แล้วนำไปฉีดขึ้นรูปเป็นตัวอย่างใช้ทดสอบ คุณสมบัติเชิงกลของผสมมีการทดสอบ tensile, flexural และ impact testings ในขณะที่ผลกระทบต่อการทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยใช้เทคนิค differential scanning calorimetry (DSC) และ thermogravimetric analysis (TGA) ส่วน Scanning electron microscope (SEM) ใช้ในการศึกษาสัญญาณวิทยาของการกระจายตัวและขนาดอนุภาคของ LLDPE ใน PLA เมทริกซ์ จากการศึกษาพบว่าความแข็งแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้น 53% เมื่อมีการเติมของ 10wt% LLDPE แต่ tensile modulus, tensile strength และ elongation at break ของพอลิเมอร์ผสม PLA/LLDPE ลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนน้ำหนักของ LLDPE ในทำนองเดียวกัน flexural modulus และ flexural strength จะลดลงเมื่อมีการเติม LLDPE จากผลของ DSC จะแสดงอุณหภูมิ T_g และผลึก (X_c) ของ PLA เพิ่มขึ้นเมื่อผสมด้วย LLDPE และ ขนาดอนุภาค LLDPE พบว่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมของ LLDPE ซึ่งสามารถอธิบายการลดลงของความแข็งแรงทนต่อการกระแทกหลังเติม LLDPE ลงไป 10% โดยน้ำหนักได้

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

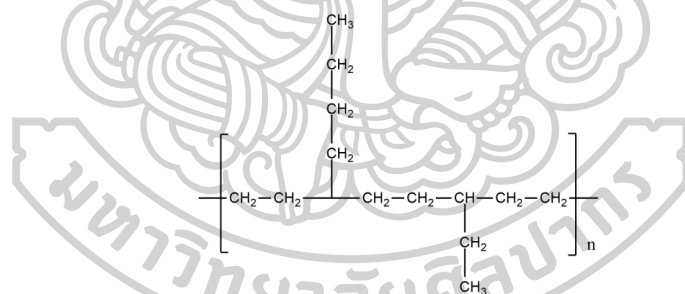
3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) เกรด Extrusion (4043D) ดัชนีการไหลตามมาตรฐาน ASTM D1238 เท่ากับ 4 กรัม/10 นาที (สภาวะทดสอบ 190 °C/2.16 kg) จากบริษัท NatureWorks LLC จำกัด ประเทศไทย



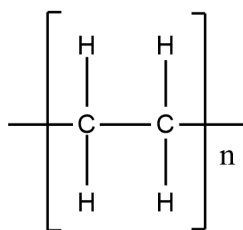
ภาพที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid))

3.1.2 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene, LDPE) เกรดฟิล์ม (LD2426K) ดัชนีการไหลตามมาตรฐาน ISO 1133 เท่ากับ 4 กรัม/10 นาที (สภาวะทดสอบ 190 °C/2.16 kg) จากบริษัท พีทีที โกลบอล เคมีคอล จำกัด (มหาชน) ประเทศไทย



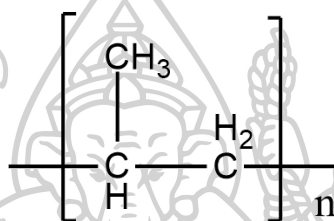
ภาพที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE)

3.1.3 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE) เกรดฉีด (HD1100J) ดัชนีการไหลตามมาตรฐาน ASTM D1238 เท่ากับ 18 กรัม/10 นาที (สภาวะทดสอบ 190 °C/2.16 kg) จากบริษัท พีทีที โกลบอล เคมีคอล จำกัด (มหาชน) ประเทศไทย



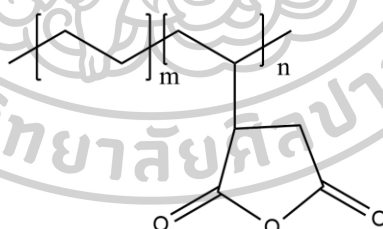
ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE)

3.1.4 พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) เกรดฟิล์ม (PP1126NK) ดัชนีการไหลตามมาตรฐาน ASTM D1238 เท่ากับ 12.2 กรัม/10 นาที (สภาวะทดสอบ 230 °C/2.16 kg) จากบริษัท ไออาร์พีซี จำกัด (มหาชน) ประเทศไทย



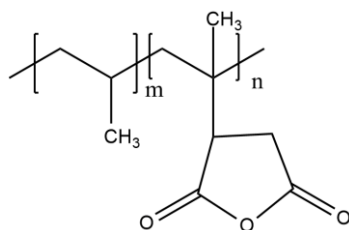
ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของพอลิโพรพิลีน (PP)

3.1.5 มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเอทิลีน (Maleic anhydride grafted with polyethylene, MA-g-PE) (E MB226D) ดัชนีการไหลตามมาตรฐาน ASTM D1238 เท่ากับ 1.5 กรัม/10 นาที (สภาวะทดสอบ 190 °C/2.16 kg) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ครีเอทีฟ อินโนเวชั่น จำกัด



ภาพที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเอทิลีน (MA-g-PE)

3.1.6 มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิโพรพิลีน (Maleic anhydride grafted with polypropylene, MA-g-PP) (P613) ดัชนีการไหลตามมาตรฐาน ASTM D1238 เท่ากับ 49 กรัม/10 นาที (สภาวะทดสอบ 190 °C/1 kg) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ครีเอทีฟ อินโนเวชั่น จำกัด



ภาพที่ 3.6 โครงสร้างทางเคมีของมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิโพรพิลีน (MA-g-PP)

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ

3.2.1 เครื่องผสมแบบอัดรีดสกรูคู่ (Co-rotating twin screw extruder) รุ่น SHJ-25 ของบริษัท เอ็นแมช ผู้นำเข้า จำกัด จากประเทศจีน

3.2.2 เครื่องขึ้นรูปฟิล์ม (Cast film extruder) ของบริษัท แล็บ เทค เอนจิเนียริง จำกัด (LABTECH ENGINEERING) จากประเทศไทย

3.2.3 ตู้อบแห้งแบบลมหมุน (air-circulation oven)

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

3.3.1 เครื่องศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (Differential Scanning Calorimetry, DSC) รุ่น DSC 1 บริษัท Mettler Toledo จาก สวิตเซอร์แลนด์

3.3.2 เครื่องศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของสาร (Thermogravimeter analyzer, TGA) รุ่น TGA/DSC 1 บริษัท Mettler Toledo จากสวิตเซอร์แลนด์

3.3.3 เครื่องทดสอบสมบัติของวัสดุแบบทั่วไป (Universal testing machine) รุ่น 5969 บริษัท Instron Engineering Corporation จากประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3.4 เครื่องทดสอบความเหนียว (Advanced Capillary Rheometer) รุ่น RH7 บริษัท Bohlin Instruments จากประเทศอังกฤษ

3.3.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น Tabletop Microscope TM3030 บริษัท HITACHI จากประเทศญี่ปุ่น

3.3.6 เครื่องทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซ (Gas permeability tester) รุ่น GDP-C บริษัท Brugger ประเทศเยอรมนี

3.3.7 การวิเคราะห์ลักษณะผลึกด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction analysis, XRD) รุ่น X'Pert PRO บริษัท PANalytical จากประเทศสหรัฐอเมริกา

3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.4.1 ขั้นตอนเตรียมเม็ดพอลิเมอร์ผสม PLA/polyolefin ที่มีการเติมและไม่เติมมาเลอิก แอนไฮไดรด์กราฟต์เพื่อเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ปริมาณ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

3.4.1.1 นำ PLA, LDPE, HDPE และ PP อบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ก่อนทำการหลอมผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ เพื่อกำจัดความชื้นและป้องกันการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ในระหว่างการผสม โดยอุณหภูมิหลอมผสมตั้งแต่ feed ไปจนถึง die จะเป็นดังต่อไปนี้

- PLA/LDPE blends และ PLA/LDPE/MA-g-PE blends คือ 140, 150, 160, 160, 170, 180, 175, 170 °C
- PLA/HDPE blends และ PLA/HDPE/MA-g-PE blends คือ 130, 140, 160, 170, 180, 180, 180, 160 °C
- PLA/PP blends และ PLA/PP/MA-g-PP blends คือ 140, 160, 170, 180, 190, 190, 190, 180 °C

ความเร็วรอบสกรูในการหลอมผสม 80 รอบ/นาที เส้น extrudate ที่ออกมาจะนำเข้าเครื่องตัดเม็ดโดยไม่ผ่านน้ำ เพื่อนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มต่อไป โดยสัดส่วนของการผสม PLA/polyolefin ได้แก่ 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, และ 60:40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัยจะแสดงดังตารางที่ 3.1-3.3

ตารางที่ 3.1 แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

สัญลักษณ์	PLA (wt%)	LDPE (wt%)	Compatibilizer (MA-g-PE)
PLA	100	0	0
LDPE	0	100	0
10LDPE	90	10	0
20LDPE	80	20	0
30LDPE	70	30	0
40LDPE	60	40	0
PLA-C	97	0	3
LDPE-C	0	97	3
10LDPE-C	90	7	3
20LDPE-C	80	17	3
30LDPE-C	70	27	3
40LDPE-C	60	37	3

ตารางที่ 3.2 แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

สัญลักษณ์	PLA (wt%)	HDPE (wt%)	Compatibilizer (MA-g-PE)
PLA	100	0	0
HDPE	0	100	0
10HDPE	90	10	0
20HDPE	80	20	0
30HDPE	70	30	0
40HDPE	60	40	0
PLA-C	97	0	3
HDPE-C	0	97	3
10HDPE-C	90	7	3
20HDPE-C	80	17	3
30HDPE-C	70	27	3
40HDPE-C	60	37	3

ตารางที่ 3.3 แสดงสัญลักษณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

สัญลักษณ์	PLA (wt%)	PP (wt%)	Compatibilizer (MA-g-PP)
PLA	100	0	0
PP	0	100	0
10PP	90	10	0
20PP	80	20	0
30PP	70	30	0
40PP	60	40	0
PLA-C	97	0	3
PP-C	0	97	3
10PP-C	90	7	3
20PP-C	80	17	3
30PP-C	70	27	3
40PP-C	60	37	3



ภาพที่ 3.7 กระบวนการหลอมผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่

3.4.1.2 นำเม็ดพอลิเมอร์ผสมที่ได้มาจากข้อ 3.4.1 อบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงก่อนนำไปทดสอบหาค่าความหนืด (shear viscosity) ด้วยเครื่อง Advanced Capillary Rheometer โดยในส่วนของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE blends และ PLA/HDPE blends จะทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 180 °C ส่วนพอลิเมอร์ผสม PLA/PP blends นั้น จะทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 190 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงสุดในการผสม โดย shear rate (1/วินาที) ที่ใช้ในการทดสอบจะอยู่ในช่วง 0-5000 (1/วินาที)



ภาพที่ 3.8 เครื่อง Advanced Capillary Rheometer

3.4.2 นำเม็ดพอลิเมอร์ผสมแต่ละสูตรจากข้อ 3.4.1 ไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น ก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มด้วยเครื่อง cast film extruder โดยสถานะที่ใช้ในการขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ระบบ มีดังต่อไปนี้

- อุณหภูมิขึ้นรูปตั้งแต่ feed ไปจนถึง die สำหรับ PLA/LDPE blends และ PLA/LDPE/MA-g-PE คือ 190, 190, 190, 200, 195, 195 °C ความเร็วรอบในการหมุนสกรู 43 รอบ/นาที อุณหภูมิ

ของลูกกลิ้งน้ำเย็น (chill roll) 60 °C ความเร็วในการหมุนลูกกลิ้งน้ำเย็น 1.3 เมตร/นาที และความเร็วของลูกกลิ้งดึง 1.7 m/min

- อุณหภูมิขึ้นรูปตั้งแต่ feed ไปจนถึง die สำหรับ PLA/HDPE blends และ PLA/HDPE/MA-g-PE คือ 160, 165, 175, 175, 170, 170 °C ความเร็วรอบในการหมุนสกรู 43 รอบ/นาที อุณหภูมิของลูกกลิ้งน้ำเย็น (chill roll) 97 °C ความเร็วในการหมุนลูกกลิ้งน้ำเย็น 1.3 เมตร/นาที และความเร็วของลูกกลิ้งดึง 1.6 m/min

- อุณหภูมิขึ้นรูปตั้งแต่ feed ไปจนถึง die สำหรับ PLA/PP blends และ PLA/PP/MA-g-PP คือ 180, 190, 195, 200, 190, 190 °C ความเร็วรอบในการหมุนสกรู 40 รอบ/นาที อุณหภูมิของลูกกลิ้งน้ำเย็น (chill roll) 60 °C ความเร็วในการหมุนลูกกลิ้งน้ำเย็น 1.5 เมตร/นาที และความเร็วของลูกกลิ้งดึง 1.5 m/min



ภาพที่ 3.9 เครื่องหลอมอัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder)

3.4.2.1 พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์ผสม

3.4.2.1.1 การศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

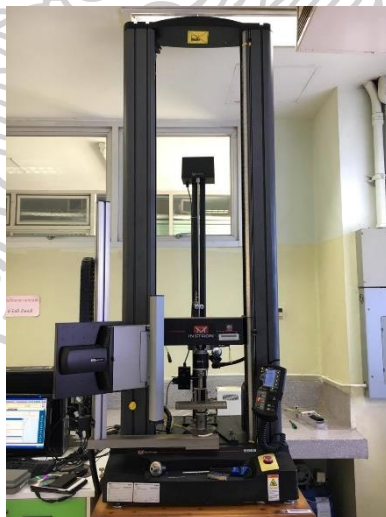
นำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมาหักภายใต้สภาวะเย็นยิ่งยวดด้วยไนโตรเจนเหลว (Cryogenic fracture) โดยทำการหักทั้งในทิศทางหน้าตัดขวางของฟิล์ม (Transverse cross section, TD) และทิศทางตามแนวฟิล์ม (Machine direction, MT) จากนั้นนำชิ้นงานไปทำการเคลือบแพลทินัมด้วยเครื่อง SPUTTER เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการสะสมของสนามไฟฟ้าสถิตย์บนชิ้นงานขณะทดสอบ และนำชิ้นงานไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM ต่อไป



ภาพที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.4.2.1.2 การทดสอบการดึงยืด (Tensile testing)

นำฟิล์มที่ได้จาก 3.4.2 มาทำการตัดให้ได้ขนาดตามมาตรฐาน ASTM D882 และทดสอบการดึงยืดด้วยเครื่องทดสอบสมบัติของวัสดุแบบทั่วไป (Universal testing machine) ด้วยอัตราเร็วในการดึง 12.5 mm/min และใช้ load cell ขนาด 50 kN และบันทึกค่า Young's modulus, Maximum tensile stress และ %Elongation at break จากนั้นนำข้อมูลมาทำการหาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากชิ้นงานที่มีค่าใกล้เคียงกัน อย่างน้อย 5 ชิ้นงาน เพื่อนำมาเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมแต่ละสูตรที่เตรียมได้



ภาพที่ 3.11 เครื่องทดสอบสมบัติของวัสดุแบบทั่วไป (Universal testing machine)

3.4.2.1.3 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC)

การทดสอบจะนำฟิล์มพอลิเมอร์น้ำหนักประมาณ 5-10 มิลลิกรัม บรรจุใน alumina pan และทำการศึกษาในโหมด การให้ความร้อน-ทำให้เย็นตัว-ให้ความร้อน (Temperature scan) ช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 200 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนและทำให้เย็นตัว 3

°C/นาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยการให้ความร้อนขึ้นแรกเพื่อเป็นการกำจัดประวัติทางความร้อน (heat history) จากกระบวนการขึ้นรูปฟิล์ม จากนั้นในการให้ความร้อนครั้งที่สองจะได้ข้อมูล อุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g), อุณหภูมิการตกผลึกขณะให้ความร้อน (cold crystallization temperature, T_{cc}) และอุณหภูมิการหลอมผลึก (melt crystallization temperature, T_m) ของพอลิเมอร์ผสม และคำนวณปริมาณผลึกได้ดังสมการ

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^\circ \times \text{fraction}} \times 100 \quad (\text{สมการที่ 1})$$

เมื่อ X_c คือปริมาณความเป็นผลึก, ΔH_m คือปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกต่อหนึ่งหน่วย, ΔH_{cc} คือปริมาณความร้อนที่ทำให้เกิดการตกผลึก และ ΔH_m° คือปริมาณความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึกที่สมบูรณ์



ภาพที่ 3.12 เครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC)

3.4.2.1.4 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)

การทดสอบจะนำฟิล์มพอลิเมอร์น้ำหนักประมาณ 5-10 มิลลิกรัม บรรจุใน ceramic pan และทำการศึกษาในโหมดให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 ถึง 600 °C (Temperature scan) ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 °C/นาที ภายใต้สภาวะไนโตรเจน จะได้ข้อมูลอุณหภูมิการสลายตัว (degradation temperature, T_d) ของพอลิเมอร์ผสมแต่ละสูตรออกมา



ภาพที่ 3.13 เครื่อง Thermo gravimetric analyzer (TGA)

3.4.2.1.5 การศึกษาลักษณะผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค X-ray diffraction analysis (XRD)

การทดสอบจะดำเนินการโดยการเตรียมชิ้นงานขนาด $2 \times 2 \text{ cm}^2$ นำไปเข้าเครื่อง XRD [30] ทดสอบด้วย scan range ที่ 5.000 ถึง 40.000



ภาพที่ 3.14 เครื่อง X-ray diffraction analysis (XRD)

3.4.2.1.6 การศึกษาสมบัติการซึมผ่านก๊าซของพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซ (Gas permeability tester)

การทดสอบจะดำเนินการโดยการนำฟิล์มไปติดกับแผ่นอลูมิเนียมฟอยล์เพื่อลดขนาดพื้นที่การทดสอบให้เหลือ 5.064 cm^2 และนำไปเข้าเครื่อง Gas permeability tester ทดสอบด้วยการซึมผ่านก๊าซด้วยก๊าซออกซิเจน (O_2) และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) โดยควบคุมอุณหภูมิขณะทดสอบไว้ที่ $23 \text{ }^\circ\text{C}$



ภาพที่ 3.15 เครื่องทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซ (Gas permeability tester)

3.4.2.1.7 การศึกษาสมบัติการซึมผ่านไอน้ำ (Water vapor transmission rate)

การทดสอบจะดำเนินการโดยวิธี Desiccant method ซึ่งได้ดัดแปลงมาจากมาตรฐานการทดสอบ ASTM E96/E96M-10 ซึ่งมีขั้นตอนดังต่อไปนี้ ขั้นแรกนำซิลิกาเจล (silica gel) ใส่ลงในขวดแก้ว จากนั้นนำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีขนาดพอดีกับปากขวดมาปิดปากขวด จากนั้นนำ paraffin film มาปิดให้สนิท ทำการชั่งน้ำหนักเริ่มต้น (W_0) ต่อมานำขวดแก้วที่เตรียมเสร็จแล้วมาเก็บไว้ใน desiccator ที่มีสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เพื่อควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ให้อยู่ที่ประมาณ 75-80% ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการชั่งน้ำหนักของขวดแก้วที่เก็บไว้ใน desiccator ณ เวลาที่แตกต่างกัน (W_t) เป็นเวลาหนึ่งเดือน โดยค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำสามารถหาได้โดยทำการพล็อตกราฟระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไป ($W_t - W_0$) กับเวลา ซึ่งกราฟที่ได้จะมีเส้นแนวโน้มเป็นเส้นตรงให้เราหาค่าความชันของกราฟ และนำมาหาค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (WVTR) ดังสมการที่ 2

$$\text{อัตราการซึมผ่านไอน้ำ (g/m}^2 \times \text{day)} = \frac{\text{น้ำหนักของขวดแก้วที่เปลี่ยนแปลงไป}}{\text{พื้นที่แลกเปลี่ยนไอน้ำ} \times \text{จำนวนวัน}} \quad (\text{สมการที่ 2})$$

ซึ่งพื้นที่แลกเปลี่ยนไอน้ำของขวดแก้วที่ใช้มีค่าเท่ากับ 4.583×10^{-4} ตารางมิลลิเมตร โดยในการทดสอบนั้นจะทำซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่างแล้วหาค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานต่อไปเพื่อรายงานผล



ภาพที่ 3.16 ขวดแก้วที่ปิดปากฟิล์มด้วย paraffin film และนำไปไว้ใน desiccator



บทที่ 4

ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) โดยการผสมขึ้นรูปเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโอเลฟิน (Polyolefin) โดยมี polyolefin เป็นวัฏภาคที่กระจายตัวอยู่ใน PLA ด้วยสมบัติที่แตกต่างกันของพอลิเมอร์ทั้งสอง ทั้งสมบัติความเป็นขั้ว ความเหนียวและปัจจัยอื่นๆที่เกิดขึ้นระหว่างผสม เช่น แรงเฉือนที่เกิดขึ้นในขณะผสมและอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูป ส่งผลให้ polyolefin เกิดการยึดออกกลายเป็นโครงสร้างแบบเส้นใย (fibrillar structure) โดยวิธีการนี้จะเรียกว่า in-situ micro fibrillation นอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงรีโอโลยี สมบัติทางความร้อน และสมบัติการกั้นผ่านของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตฟิล์มที่มีคุณสมบัติ atmosphere packaging

โดยในงานวิจัยนี้ได้แบ่งออกเป็น 2 ตอน ประกอบไปด้วย ตอนที่ 1 ศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ polyolefin โดยใช้ polyolefin 3 ชนิดในการผสมกับ PLA คือ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low Density Polyethylene, LDPE), พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE) และ พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) ที่อัตราส่วน 90:10, 80:20, 70:30 และ 60:40 % โดยน้ำหนัก และทำการศึกษาในส่วนของระบบที่เติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิเอทิลีน (Maleic anhydride grafted with polyethylene, MA-g-PE) และมาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์พอลิโพรพิลีน (Maleic anhydride grafted with polypropylene, MA-g-PP) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยจะใช้ที่ปริมาณ 3% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสม ส่วนตอนที่ 2 เป็นการศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณ polyolefin ที่มีผลต่อโครงสร้างสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล สมบัติการซึมผ่านก๊าซและไอน้ำ และสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ทั้งในระบบที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้

4.1 การศึกษาสมบัติการไหลและโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

เป็นที่ทราบกันดีว่าความหนืดของพอลิเมอร์และอัตราเฉือนที่ใช้ในกระบวนการผสม เป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม โดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่ได้ (immiscible blends) ซึ่งสามารถเกิดสัณฐานวิทยาได้หลายรูปแบบ เช่น กระจายแบบอนุภาค (droplets), แบบเส้นใย (fibers), ชั้นหรือแผ่น (lamellae/sheet) และแบบที่ทั้งสองเฟสมีความต่อเนื่องกัน (co-continuous) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น สภาวะในการผสม, อัตราส่วนการผสม, อัตราส่วนความหนืด (viscosity ratio) และแรงตึงผิว (interfacial tension) [31] นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงของความหนืดยังเป็นการศึกษาทางอ้อมในการบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาหรือการสลายตัวของสายโซ่โมเลกุลในระหว่างการหลอมผสม ดังนั้นผู้วิจัยจึงศึกษาพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์ผสมในขณะหลอม เพื่อนำมาใช้สนับสนุน ลักษณะสัณฐานวิทยา ของพอลิเมอร์ผสม และประสิทธิภาพการทำงาน หรือการเกิด อันตรกิริยาของสารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยนำ PLA, polyolefin และพอลิเมอร์ผสมทั้งในระบบที่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้และไม่เติมสารดังกล่าว มาทดสอบหาความหนืดเฉือน (shear viscosity) ด้วยเครื่อง capillary rheometer โดยข้อมูลที่ได้จากการทดสอบเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเฉือน กับอัตราเฉือน (shear rate) และนำข้อมูลที่ได้ไปพิจารณา ร่วมกับการอัตราเฉือนที่เกิดขึ้นในขณะหลอมผสม จากนั้นผู้วิจัยจะทำการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและลักษณะความเข้ากันได้เบื้องต้นของพอลิเมอร์ผสม ใน การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมนั้น ตัวอย่างพอลิเมอร์จะจากพื้นผิวของฟิล์มที่ทำให้เกิดการแตกหักภายใต้สภาวะเย็นยิ่งยวด (Cryogenic Fractured) ในไนโตรเจนเหลว โดยทำการศึกษารอยแตกหักทั้งในทิศทางตามแนวขวางของฟิล์ม (Cross-section direction) และ ทิศทางตามแนวยาวของฟิล์ม (Machine direction) ก่อนทำการทดสอบด้วย SEM จะเคลือบตัวอย่าง ด้วยทองเพื่อป้องกันการเกิดประจุไฟฟ้าสะสมที่บริเวณผิวของชิ้นงาน

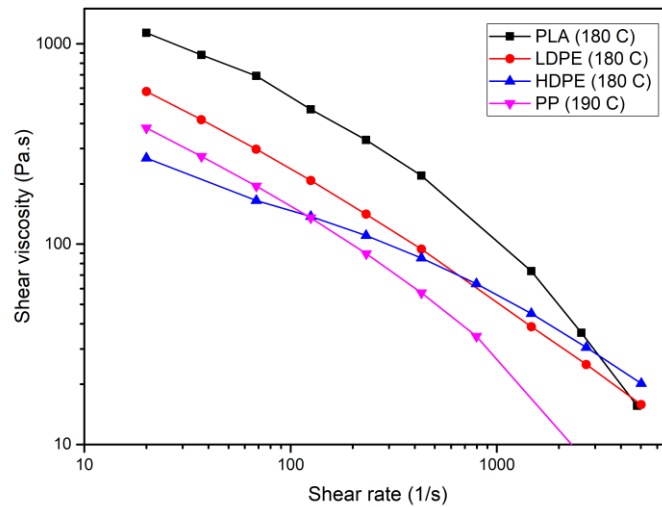
4.1.1 การศึกษาสมบัติการไหลเบื้องต้นของพอลิเมอร์

จากการศึกษาพฤติกรรมการไหลของเทอร์โมพลาสติก PLA, LDPE, HDPE และ PP โดยการวัดความหนืดเฉือนของพลาสติกเมื่อหลอมเหลวด้วยเครื่อง capillary rheometer จะได้กราฟ ความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ดังแสดงในภาพที่ 4.1 พบว่าพอลิเมอร์ ทั้งหมดแสดงสมบัติความเป็น non-Newtonian โดยแสดงพฤติกรรมการไหลเป็นแบบซูโดพลาสติก (pseudo-plastic fluid) [32] กล่าวคือเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้นความหนืดจะลดลง เนื่องจากสายโซ่ของ พอลิเมอร์เกิดการคลายตัวและจัดเรียงตัวใหม่ตามแนวแรงเฉือนที่ได้รับ ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีการ

ไหลตามแนวแรงกระทำได้ดี โดยพอลิเมอร์แต่ละชนิดมีพฤติกรรมการไหลที่ไม่เหมือนกัน เนื่องจากมีความแตกต่างกันของโครงสร้างทางเคมี

โดยเมื่อพิจารณาที่แรงเฉือนต่ำ พบว่าพอลิเมอร์จะเรียงลำดับค่าความหนืดจากมากไปน้อย ดังนี้ $PLA > LDPE > PP > HDPE$ เนื่องจาก PLA มีโครงสร้างที่มีความ rigid จึงส่งผลให้มีความหนืดเฉือนมีค่าสูงที่สุด สำหรับ LDPE พบว่ามีความหนืดต่ำกว่า PLA เนื่องจากมีโครงสร้างที่เป็นกิ่งเมื่อ LDPE หลอมกิ่งจะเกิดการเกี่ยวพันกัน ในกรณีของ HDPE จากการทดสอบพบว่ามีความหนืดต่ำที่สุด เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรง มีความเป็นผลึกสูง เมื่ออยู่ในสภาวะหลอมเหลวจะสามารถไหลได้ง่าย พิจารณากรณี PP ในการทดสอบจะต้องทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 190 °C เนื่องจาก มีอุณหภูมิการหลอมของผลึกสูงกว่า PE จึงพบว่าจากการทดสอบ PP มีความหนืดต่ำกว่า PLA และ LDPE

เมื่อพิจารณาความหนืดของพอลิเมอร์หลอมที่แรงเฉือนสูง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ทุกชนิดมีความหนืดลดลง ซึ่งเป็นไปตามกฎของของเหลวหนืดที่เป็นแบบซูโดพลาสติก การลดลงของความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวมีสาเหตุมาจาก อัตราเฉือน อุณหภูมิ น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ [33] หากเป็นพอลิเมอร์ที่สลายตัวได้ง่ายด้วยความร้อนและแรงเฉือน จะทำให้ความหนืดลดลงได้มากขึ้น สำหรับ PLA พบว่ามีความหนืดลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับ LDPE และ HDPE เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ไวต่อความร้อนและแรงเฉือนขณะทำการขึ้นรูป [34] กรณีของ PP พบว่าพฤติกรรมการลดลงของความหนืดคล้ายกับ PLA เนื่องจาก PP มีอุณหภูมิการสลายตัวที่ต่ำกว่า PE ดังแสดงในผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน หัวข้อที่ 4.5 ดังนั้นที่อัตราเฉือนสูง PP จะเกิดการสลายตัวได้ง่ายส่งผลให้ความหนืดของ PP ลดลงอย่างรวดเร็ว [35]



ภาพที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ของ PLA LDPE HDPE และ PP

จากพฤติกรรมดังกล่าวของพอลิเมอร์ที่ปรากฏ ทำให้ทราบได้ว่าพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์นั้นจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของพอลิเมอร์ อุณหภูมิ และอัตราเฉือนที่ได้รับ ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้คำนวณอัตราเฉือนที่เกิดในเครื่องขึ้นรูปฟิล์ม ณ ความเร็วรอบที่ทำให้การขึ้นรูป โดยคำนวณหาอัตราเฉือน ณ ที่กระบอกหลอมและในช่อง slit die ของเครื่อง extrusion cast film การคำนวณหาอัตราเฉือน ณ ที่กระบอกหลอมจะใช้สมการดังต่อไปนี้ [36]

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi \times D \times N}{60 \times h}$$

สมการที่ 1

โดย $\dot{\gamma}$ = อัตราเฉือนในเครื่องขึ้นรูปแบบสกรูเดี่ยว (s^{-1})

D = ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของสกรู (mm)

N = ความเร็วรอบต่อนาที (rpm)

h = ขนาดของ channel depth (mm)

จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 1 ด้วยข้อมูลดังต่อไปนี้ ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของสกรูเท่ากับ 20mm ขนาดของ channel depth เท่ากับ 1 mm และความเร็วรอบของสกรู 40 rpm ทำให้ทราบได้ว่าอัตราเฉือน ณ ขณะที่ทำการขึ้นรูปมีค่าประมาณ $42 (s^{-1})$

สำหรับการคำนวณหาอัตราเฉือนในช่อง die บริเวณ slip die จะใช้สมการดังต่อไปนี้ [37]

$$\dot{\gamma} = \frac{6 \times Q}{W \times h^2} \quad \text{สมการที่ 2}$$

โดย $\dot{\gamma}$ = อัตราเฉือน (s^{-1})

Q = Output ที่ได้ (kg/hr)

W = ความกว้างของ die lip (mm)

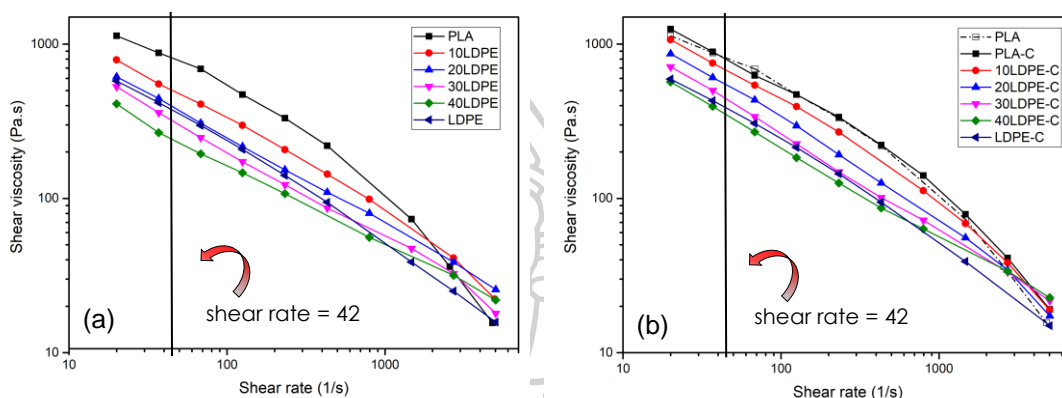
h = ความสูงของ die lip (mm)

จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 2 ด้วยข้อมูลดังต่อไปนี้ Output ณ สภาวะที่ทำการขึ้นรูปฟิล์มเท่ากับ 428.47 kg/hr ซึ่งได้มาจากการวัดน้ำหนักของฟิล์มที่ได้จากเครื่อง extrusion cast film เทียบกับเวลา และความกว้างและความสูงของ slip die เท่ากับ 150 และ 2.67 mm ตามลำดับ จะทำให้ทราบได้ว่าอัตราเฉือนที่เกิดขึ้นในช่อง die บริเวณ slip die มีค่าประมาณ $2.5 (s^{-1})$

เมื่อพิจารณาอัตราเฉือนที่คำนวณได้จากบริเวณกระบอกหลอมและช่อง slip die ของเครื่อง extrusion cast film พบว่าอัตราเฉือนที่บริเวณช่อง slip die มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับอัตราเฉือนที่บริเวณกระบอกหลอม ดังนั้นผู้วิจัยจึงนำอัตราเฉือนที่คำนวณได้จากบริเวณกระบอกหลอมของเครื่อง extrusion cast film (สมการที่ 1) มาพิจารณาร่วมกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ทำให้ทราบถึงความหนืดเฉือนของพอลิเมอร์ผสมในขณะหลอม และนำข้อมูลดังกล่าวไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมในการทดสอบต่อไป

4.1.2 การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE

จากการศึกษาพฤติกรรมการไหลของเทอร์โมพลาสติกผสมระหว่าง PLA และ LDPE โดยการวัดความหนืดของพลาสติกหลอม ด้วยเครื่อง capillary rheometer ที่อุณหภูมิ 180 °C จะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ดังแสดงในภาพที่ 4.2 โดยพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE จะแสดงในภาพที่ 4.2 (a) สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE จะแสดงในภาพที่ 4.2 (b) สำหรับเส้นสีดำในภาพทั้งสองแสดงถึงอัตราเฉือนที่เกิดขึ้นขณะขึ้นรูปในเครื่อง extrusion cast film



ภาพที่ 4.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate โดยรูป (a) PLA/LDPE และ (b) PLA/LDPE/MA-g-PE ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ LDPE (180 °C)

เมื่อนำอัตราเฉือนที่คำนวณได้จากสมการที่ 1 มาพิจารณาพร้อมกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ดังแสดงในรูปที่ 4.2 จะทำให้ทราบถึงค่าความหนืดเฉือนในขณะหลอม ของพอลิเมอร์ผสม ดังแสดงในตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 4.1 ค่าความหนืดของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ณ อัตราเฉือนเกิดขึ้นในกระบอกหลอมของเครื่อง extrusion cast film

Formula (PLA/LDPE)	Shear viscosity (Pa.s)	
	Non-compatibilizer	Compatibilizer
PLA	840	830
10LDPE	520	710
20LDPE	410	580
30LDPE	340	460
40LDPE	250	360
LDPE	390	400

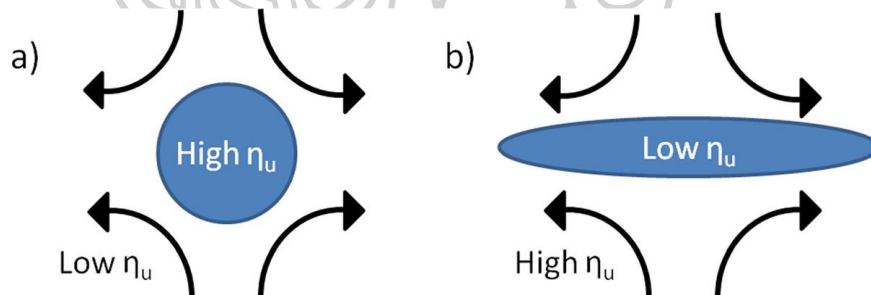
จากข้อมูลในตารางที่ 4.1 เมื่อพิจารณาความหนืดของ PLA และ LDPE ที่อัตราเฉือนขณะขึ้นรูป (เส้นสีดำที่บนกราฟ 4.2) โดยคำนวณได้จากสมการที่ 1 พบว่า LDPE ซึ่งเป็นวัฏภาครองนั้นมีความหนืดเท่ากับ 390 Pa·s ส่วน PLA ที่เป็นวัฏภาคหลักนั้นมีความหนืดเท่ากับ 840 Pa·s เมื่อผสม LDPE ลงใน PLA ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความหนืดลดลง และอัตราส่วนของความหนืดระหว่างพอลิเมอร์ 2 ชนิด (viscosity ratio) จะมีค่าเท่ากับ 0.46 ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 3 ดังแสดงต่อไปนี้

$$\text{viscosity ratio} = \frac{\text{viscosity of disperse phase}}{\text{viscosity of matrix phase}} = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad \text{สมการที่ 3}$$

โดย Viscosity of disperse phase = ความหนืดของพอลิเมอร์ที่เป็นวัฏภาครอง

Viscosity of matrix phase = ความหนืดของพอลิเมอร์ที่เป็นวัฏภาคหลัก

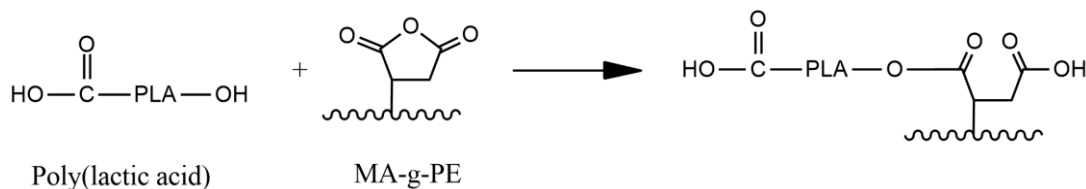
อัตราส่วนของความหนืดระหว่างพอลิเมอร์ 2 ชนิดนั้นมีบทบาทสำคัญอย่างมากต่อสัญญาณวิทยาของพอลิเมอร์ผสมจากงานวิจัยของ Aron T. Hedegaard และคณะ [31] ได้พบว่าเมื่อวัฏภาคหลักในพอลิเมอร์ผสมมีความหนืดน้อยกว่าวัฏภาครอง (viscosity ratio > 1) อนุภาคของวัฏภาครองจะมีลักษณะเป็นทรงกลม แต่เมื่อวัฏภาคหลักมีความหนืดมากกว่าวัฏภาครอง (viscosity ratio < 1) อนุภาคของวัฏภาครองจะเกิดการยืดออกเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะแรงเฉือนและเกิดเป็นโครงสร้างแบบเส้นใยได้ โดยแบบจำลองสภาวะดังกล่าวจะแสดงในภาพที่ 4.3



ภาพที่ 4.3 แบบจำลองของอนุภาคภายใต้การไหลแบบยืดออก (Elongational flow) (a) กรณีที่วัฏภาคหลักมีความหนืดต่ำกว่าวัฏภาครอง (b) กรณีที่วัฏภาคหลักมีความหนืดสูงกว่าวัฏภาครอง

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE ลงไป พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีความหนืดเพิ่มขึ้น โดยความหนืดของ PLA และ LDPE ที่เติม MA-g-PE (PLA-C และ LDPE-C ตามลำดับ) ไม่พบการเปลี่ยนแปลง แสดงว่าความหนืดของพอลิเมอร์ผสมที่เพิ่มขึ้น ไม่ได้มีอิทธิพลมาจากความหนืด PLA และ LDPE แต่เป็นผลกระทบจากอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ LDPE ในพอลิเมอร์ผสม เนื่องจาก MA-g-PE มีส่วนที่เป็นพอลิเอทิลีนซึ่งสามารถเข้ากับวัฏภาคของ LDPE ได้ และมี

หมู่ฟังก์ชันของเมเลอิกแอนไฮไดรด์ที่สามารถเกิด ester bond กับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ปลายสายโซ่โมเลกุลของ PLA ได้ ดังแสดงในภาพที่ 4.4 [38, 39]

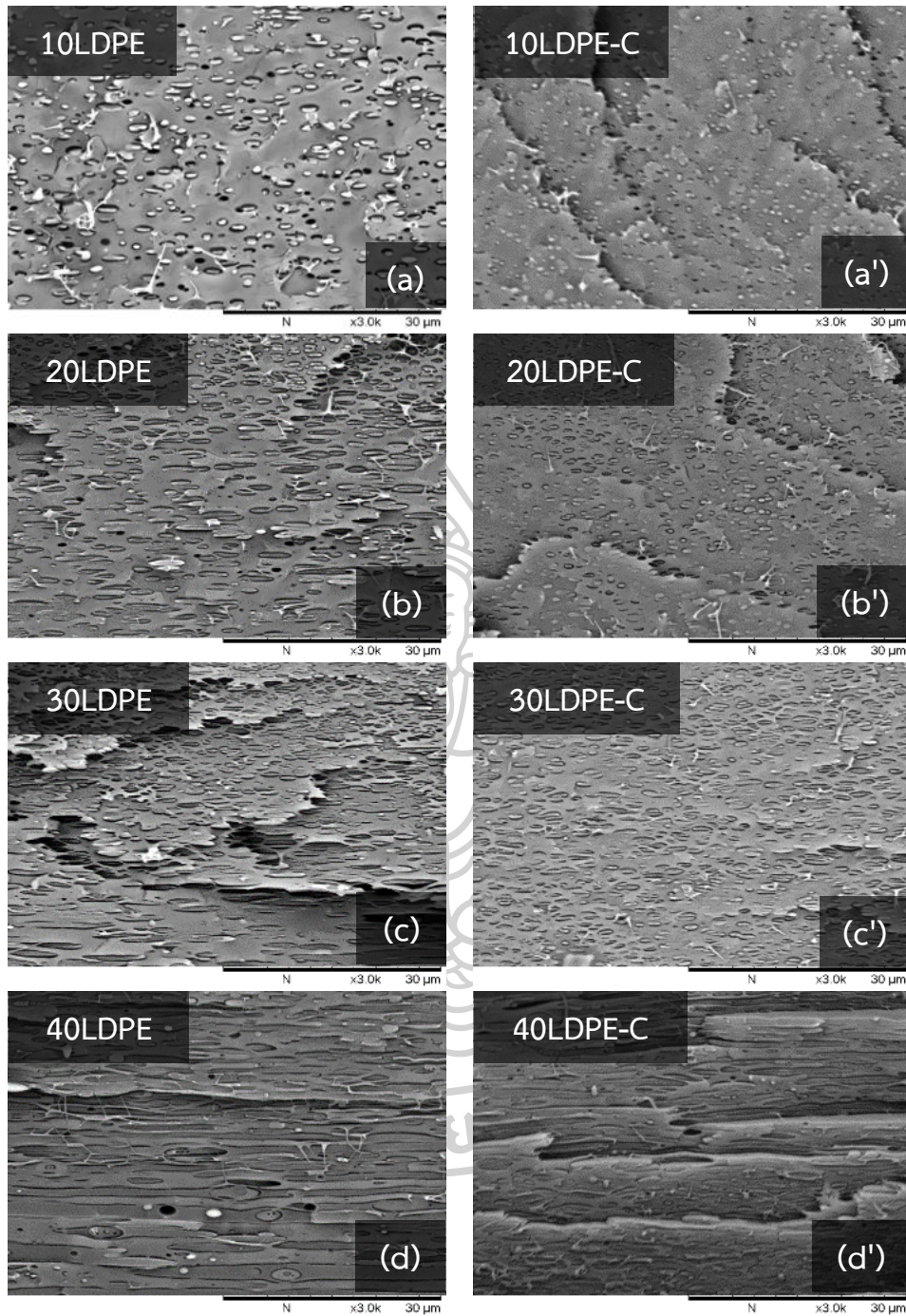


ภาพที่ 4.4 แสดงการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Poly(lactic acid) กับ MA-g-PE

4.1.3 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE

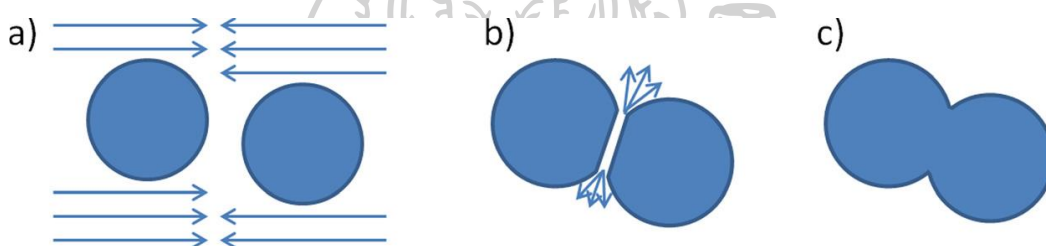
อันดับแรกผู้วิจัยได้ศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ณ บริเวณภาคตัดขวางของฟิล์ม เพื่อศึกษาความเข้ากันและลักษณะการกระจายตัวของ LDPE ซึ่งเป็นวัฏภาครอง จากนั้นจะศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาตามแนวยาวของฟิล์ม เพื่อพิสูจน์การเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเส้นใยหรือแบบอื่นๆ โดยทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสมทั้งในระบบที่เต็มและไม่เต็ม MA-g-PE ด้วยเทคนิค SEM ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 4.5 ซึ่งแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่อัตราส่วน 90:10, 80:20, 70:30 และ 60:40 กำลังขยาย 3000 เท่า





ภาพที่ 4.5 สัณฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของฟิล์ม PLA/LDPE ที่อัตราส่วน LDPE ต่างๆ โดย ไม่มี MA-g-PE (a-d) และ มี MA-g-PE (a'-d')

ภาพที่ 4.5(a-d) แสดงสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่ไม่เติม MA-g-PE จากผลการทดลองพบว่าการผสม LDPE ลงใน PLA พอลิเมอร์ทั้งสองจะมีการแยกวัฏภาคออกจากกัน อย่างเห็นได้ชัด โดย LDPE มีลักษณะเป็นอนุภาคกลมรีกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องของ PLA ซึ่งเป็นวัฏภาคหลักและพบช่องว่างระหว่างวัฏภาคทั้งสองเกิดขึ้น ซึ่งเกิดจากการที่ LDPE มีผลึกมากกว่า และเกิดการแตกผลึกได้เร็วกว่า จึงเกิดการหดตัวทำให้มีช่องว่างระหว่างวัฏภาคปรากฏขึ้น แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ทั้งสองไม่สามารถเข้ากันได้ [40] เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองมีความเป็นขั้วที่ต่างกัน ซึ่งเป็นผลมาจาก PLA มีหมู่คาร์บอนิล ($O=C=O$) ทำให้มีความเป็นขั้วมากกว่า LDPE เมื่ออัตราส่วนของ LDPE เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้อนุภาคกระจายตัวของ LDPE มีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากเกิดการรวมตัวกัน ดังที่งานวิจัยของ Sundararaj และคณะ [41] ได้อธิบายถึงการรวมตัวกันของอนุภาค ณ ขณะทำการหลอมผสมภายใต้สภาวะที่มีแรงเฉือนของ 2 droplet ด้วยกลไกการเกิด 3 ขั้นตอน และแบบจำลอง ดังแสดงในภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.6 แบบจำลองการรวมตัวของสอง droplet (a) droplet ทั้งสองมาใกล้กันภายใต้สภาวะที่มีแรงเฉือน (b) ฟิล์มบางของวัฏภาคหลักที่กั้นระหว่าง droplets เกิดการขาดออก (c) เกิดการรวมตัวกันของ droplets

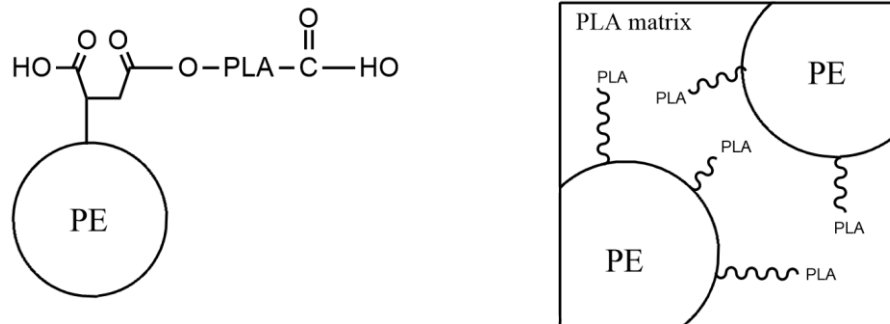
การรวมตัวกันของ droplets นั้นเกิดขึ้นได้จากกลไก 3 ขั้นตอน ดังต่อไปนี้

- | | |
|--------------|--|
| ขั้นตอนที่ 1 | Droplet ทั้งสองเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันโดยอยู่ภายใต้สภาวะที่มีแรงเฉือน |
| ขั้นตอนที่ 2 | เมื่อ droplets เคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันจะส่งผลให้วัฏภาคหลักที่กั้นอยู่ระหว่าง droplet กลายเป็นฟิล์มบาง และเมื่อเคลื่อนที่เข้าใกล้กันมากขึ้นจะทำให้ฟิล์มบางลง จนกระทั่งถึงค่าวิกฤตและเกิดการขาดออก |
| ขั้นตอนที่ 3 | Droplet ทั้งสองที่มีวัฏภาคหลักกั้นไว้จะเกิดการรวมตัวกัน |

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE เพิ่มขึ้น อนุภาคของ LDPE จะมีโอกาสมาชนกันมากขึ้น ซึ่งเป็นการเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างอนุภาคส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันของอนุภาค ส่วนฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่อัตราส่วน 60:40 จะปรากฏวัฏภาคที่มี PLA rich, LDPE rich

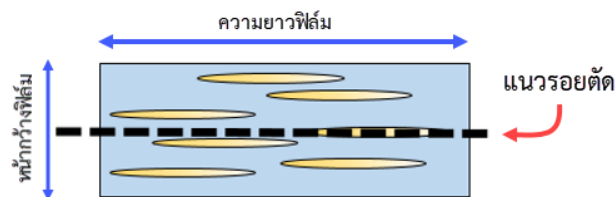
กระจายตัวประปนกัน โดยบางส่วนพบส่วนที่เป็น co-continuous ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ทั้งสองวัสดุ มีความต่อเนื่องกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.7(d)

ในกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่มีการเติม MA-g-PE ผลการทดลองจะแสดงในภาพที่ 4.5(a'-d') พบว่าวัสดุของ PLA และ LDPE มีความเข้ากันได้มากขึ้น [40] สังเกตได้จากช่องว่างระหว่างรอยต่อวัสดุพบได้น้อยลง เนื่องจากในขณะหลอมผสมความหนืดของพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้เกิดการยึดติดกันระหว่างวัสดุที่ขึ้นและขนาดอนุภาคของ LDPE ที่กระจายตัวอยู่จะมีขนาดที่เล็กลงเมื่อเปรียบเทียบกับในระบบที่ไม่ได้เติม MA-g-PE นอกจากการเติม MA-g-PE จะส่งผลให้วัสดุของ PLA และ LDPE สามารถเข้ากันได้มากขึ้น ยังส่งผลให้อนุภาคของ LDPE เกิดการรวมตัวได้น้อยลง [34] ซึ่งปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ได้ถูกอธิบายไว้ในงานวิจัยของ Sundararaj และคณะ [41] พบว่าการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ จะทำให้ interfacial tension ของ dispersed phase ลดลง ส่งผลให้ droplets มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ แต่การลดลงของ interfacial tension นั้นไม่เพียงพอต่อการลดขนาดอนุภาคของ dispersed phase ในพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วน dispersed phase มากกว่า 20 % โดยน้ำหนัก นอกจากนั้นการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ ยังทำหน้าที่ยับยั้งการรวมตัวกันของอนุภาคได้โดยกระบวนการดังต่อไปนี้ สารเพิ่มความเข้ากันได้จะเข้าไปอยู่ ณ ที่บริเวณ interfacial ระหว่างอนุภาค (วัสดุทรง) และวัสดุต่อเนื่อง และล้อมรอบบริเวณด้านนอกของ droplets (โดยไม่มีความเข้ากันได้กับ droplets) เมื่ออยู่ในสภาวะที่วัสดุต่อเนื่องจะขาดออกจากกันและ droplets กำลังจะรวมตัวกัน สารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ล้อมรอบ droplets อยู่จะยับยั้งการรวมตัวกันของ droplets ดังแสดงในภาพที่ 4.6 แต่ในกรณีที่ปริมาณสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้ไม่เพียงพอต่อการล้อมรอบ droplets ณ ที่บริเวณ interface การรวมตัวกันของ droplets จะสามารถเกิดขึ้นได้ ดังนั้นในกรณีที่พอลิเมอร์ผสมมีอัตราส่วนของวัสดุทรงมากขึ้น (ปริมาณสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้เท่าเดิม) droplets จะมีขนาดใหญ่ ปริมาณสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่น้อยเกินไปจะไม่สามารถล้อมรอบ droplets ได้รอบ ซึ่งจะส่งผลให้ droplets สามารถรวมกันได้



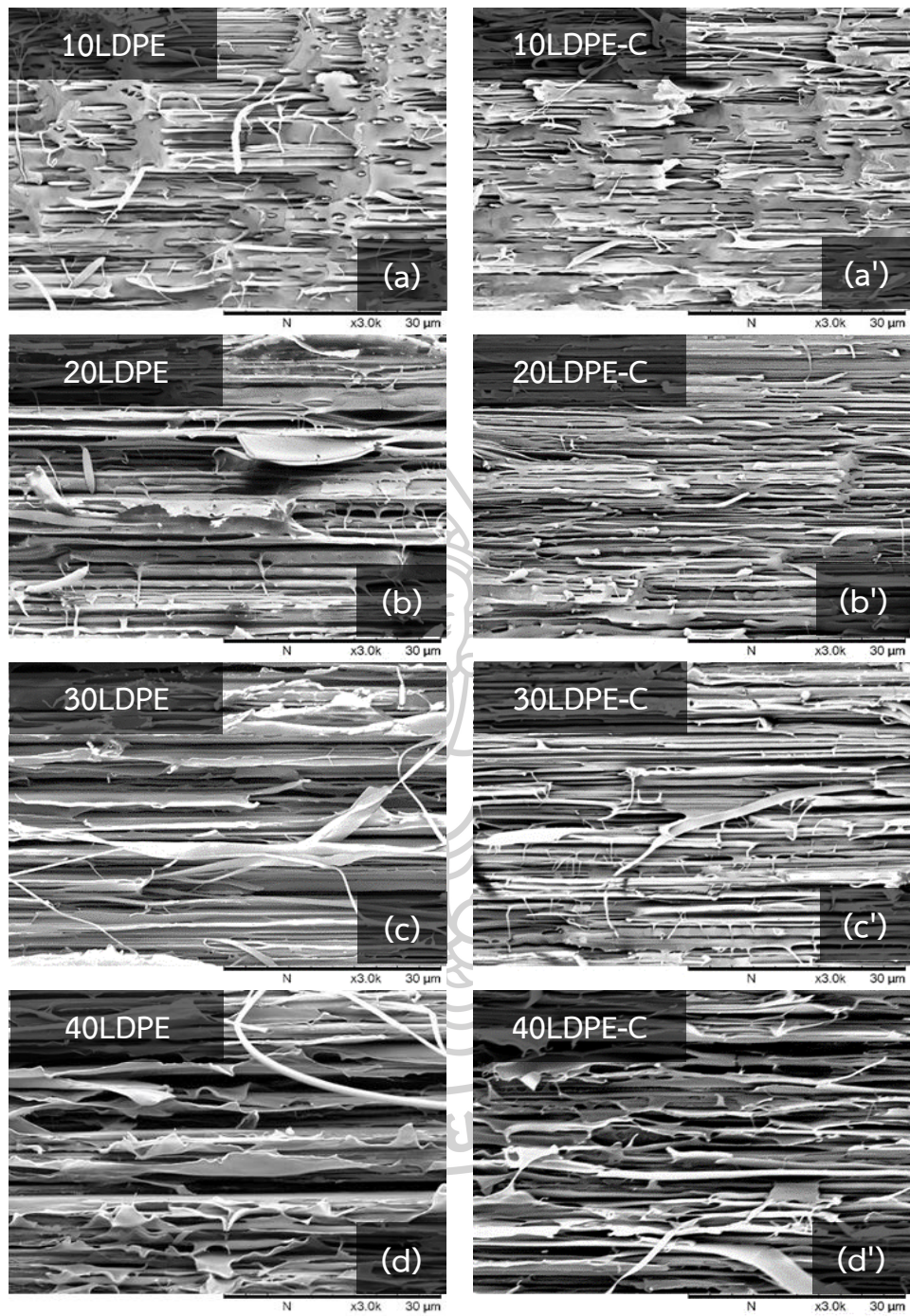
ภาพที่ 4.7 แบบจำลองกระบวนการยับยั้งการรวมตัวกันของ droplets ของ graftcopolymer

เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมตามแนวยาวของฟิล์ม ผู้วิจัยได้ทำการเตรียมตัวอย่างตามแนวยาวของฟิล์ม ดังแสดงในภาพที่ 4.8 และนำผิวฟิล์มที่แตกหักไปทดสอบด้วยเทคนิค SEM เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาของ LDPE ตามแนวแรงในฟิล์ม



ภาพที่ 4.8 แบบจำลองการเตรียมชิ้นงานเพื่อตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

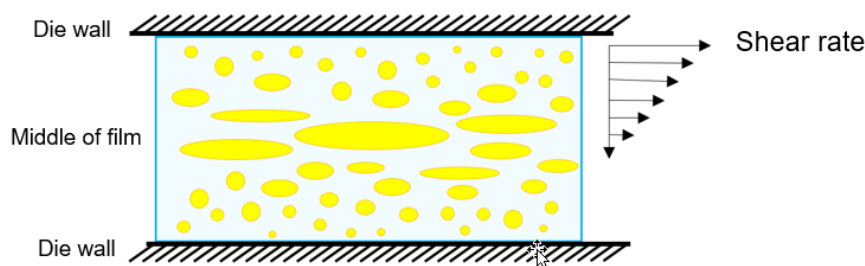




ภาพที่ 4.9 สัณฐานวิทยาบริเวณแนวยาวของฟิล์ม PLA/LDPE ที่อัตราส่วน LDPE ต่างๆ โดย (a-d) ไม่มี MA-g-PE และ (a'-d') มี MA-g-PE

โดยทั่วไปแล้วการผสมพอลิเมอร์ 2 ชนิดเข้าด้วยกัน พอลิเมอร์ผสมจะสามารถมีลักษณะ
สัณฐานวิทยาได้หลากหลาย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่นสภาวะในการผสม, อัตราส่วนการผสม,
อัตราส่วนความหนืด (viscosity ratio) จากการศึกษาสัณฐานวิทยาตามแนวยาวของฟิล์ม PLA/LDPE
ในภาพที่ 4.9(a-d) แสดงให้เห็นการกระจายตัวของวิภาค LDPE ใน PLA โดยมีลักษณะเป็น
โครงสร้างแบบเส้นใย เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมมีอัตราส่วนความหนืดระหว่าง PLA กับ LDPE น้อยกว่า
1 ขณะหลอมผสม อนุภาคของ LDPE ซึ่งได้รับแรงเฉือนและยืดออกตามทิศทางของแรงเฉือนที่ได้รับ

ในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE 10-20 % โดยน้ำหนัก พบว่าโครงสร้าง
แบบเส้นใยของ LDPE มีขนาดเล็กและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในวิภาคของ PLA โดยขนาดของ
เส้นใยมีขนาดใหญ่ขึ้นตามปริมาณ LDPE เนื่องจากอนุภาคของ LDPE เกิดการรวมตัวกัน ทั้งนี้ได้กล่าว
ไว้แล้วในการศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์ม PLA/LDPE ณ บริเวณภาคตัดขวางของฟิล์ม สำหรับกรณี
พอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE 30-40 % โดยน้ำหนัก พบว่าสัณฐานวิทยาของ LDPE จะมี 2
ลักษณะ โดยมีลักษณะเป็นแผ่น (sheet structure) ณ บริเวณกลางฟิล์ม ส่วนบริเวณที่ใกล้กับผิวฟิล์ม
จะพบลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเส้นใย ซึ่งเป็นผลมาจาก shear rate gradient ที่เกิดขึ้นเมื่อพอลิ
เมอร์ผสมผ่าน slit die ในขั้นตอนการขึ้นรูป ทำให้บริเวณผิวฟิล์มได้รับแรงเฉือนสูงเนื่องจากเป็นส่วน
ที่ติดกับผนังของ slit die ส่วนบริเวณตรงกลางฟิล์มจะได้รับแรงเฉือนต่ำเนื่องจากอยู่ห่างจากผนังของ
slit die ดังแสดงในภาพที่ 4.10 ทำให้อนุภาคของ LDPE ที่บริเวณดังกล่าวสามารถรวมตัวกันได้ จึง
ส่งผลให้อนุภาคของ LDPE มีขนาดใหญ่และมีสัณฐานวิทยาเป็นแบบแผ่น [7, 41] เช่นเดียวกับ
งานวิจัยของ Liliane Cardoso Arruda และคณะ [7] ได้ที่ศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิ
เมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ PBAT ที่อัตราส่วน PLA/PBAT เป็น 40:60 (PBAT เป็นวิภาคหลัก)
จากผลการทดสอบความหนืด (melt viscosity) พบว่า PLA มีความหนืดต่ำกว่า PBAT ดังนั้นพอลิ
เมอร์ผสมนี้จะมีอัตราส่วนความหนืดต่ำกว่า 1 (viscosity ratio < 1) ซึ่งแสดงสัณฐานวิทยาของ PLA
ที่กระจายตัวใน PBAT เป็นลักษณะแบบเส้นใย เช่นเดียวกัน

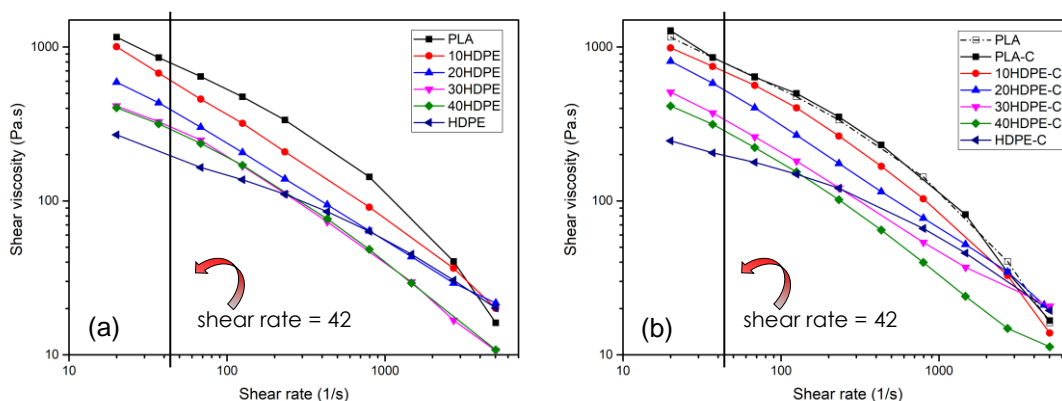


ภาพที่ 4.10 แบบจำลอง shear rate gradient ที่เกิดขึ้นในขณะขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE ดังแสดงในภาพที่ 4.9(a'-d') พบว่ามีลักษณะสัณฐานวิทยาของ LDPE เป็นแบบเส้นใยมากขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม MA-g-PE เนื่องจาก MA-g-PE จะทำให้อันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ LDPE ดีขึ้น ส่งผลให้ interfacial tension ของ LDPE ลดลง ทำให้อนุภาค LDPE มีขนาดเล็กและลดการรวมตัวกันของอนุภาค ซึ่งนำไปสู่ลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเส้นใยของ LDPE ที่มีขนาดเล็ก อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE 30% และ 40% โดยน้ำหนักพบว่ามีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบแผ่น ดังแสดงในภาพที่ 4.8(c') และ 4.8(d') ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้ไม่เพียงพอต่อการลด interfacial tension และป้องกันการรวมตัวของอนุภาค LDPE ดังนั้นอนุภาคของ LDPE จึงเกิดการรวมตัวกันและมีสัณฐานวิทยาเป็นแบบแผ่น [7, 41]

4.1.4 การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE

การศึกษาพฤติกรรมการไหลของเทอร์โมพลาสติกผสมระหว่าง PLA และ HDPE จะทำโดยการวัดความหนืดของพลาสติกเมื่อหลอม ด้วยเครื่อง capillary rheometer ที่อุณหภูมิ 180 °C ซึ่งจะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ดังแสดงในภาพที่ 4.11 โดยพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE จะแสดงในภาพที่ 4.11(a) สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE จะแสดงในภาพที่ 4.11(b) สำหรับเส้นสีดำในภาพทั้งสองแสดงถึงอัตราเฉือนที่เกิดขึ้นขณะขึ้นรูปในเครื่อง extrusion cast film



ภาพที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate โดยรูป (a) PLA/HDPE blends และ (b) PLA/HDPE/MA-g-PE blends ที่อัตราส่วนต่างๆของ HDPE (180 °C)

จากการพิจารณาภาพที่ 4.11 พบว่าในช่วงอัตราเฉือนต่ำ HDPE จะมีความหนืดน้อยกว่า PLA เมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น กราฟความหนืดของ PLA จะมีแนวโน้มลดต่ำลงมาจนถึงจุดหนึ่งจะตัดกับกราฟของ HDPE เช่นเดียวกับที่พบในระบบพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE และเมื่อนำอัตราเฉือนที่คำนวณได้จากสมการที่ 1 มาพิจารณาร่วมกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ดังแสดงในรูปที่ 4.11 จะทำให้ทราบถึงค่าความหนืดเฉือนในขณะหลอมของพอลิเมอร์ผสม ดังแสดงในตารางที่ต่อไป

ตารางที่ 4.2 ค่าความหนืดของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่ได้จากราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ณ อัตราเฉือนเกิดขึ้นในระบอกลอมของเครื่อง extrusion cast film

Formula (PLA/HDPE)	Shear viscosity (Pa·s)	
	Non-compatibilizer	Compatibilizer
PLA	800	800
10HDPE	620	700
20HDPE	410	550
30HDPE	310	350
40HDPE	300	300
HDPE	200	200

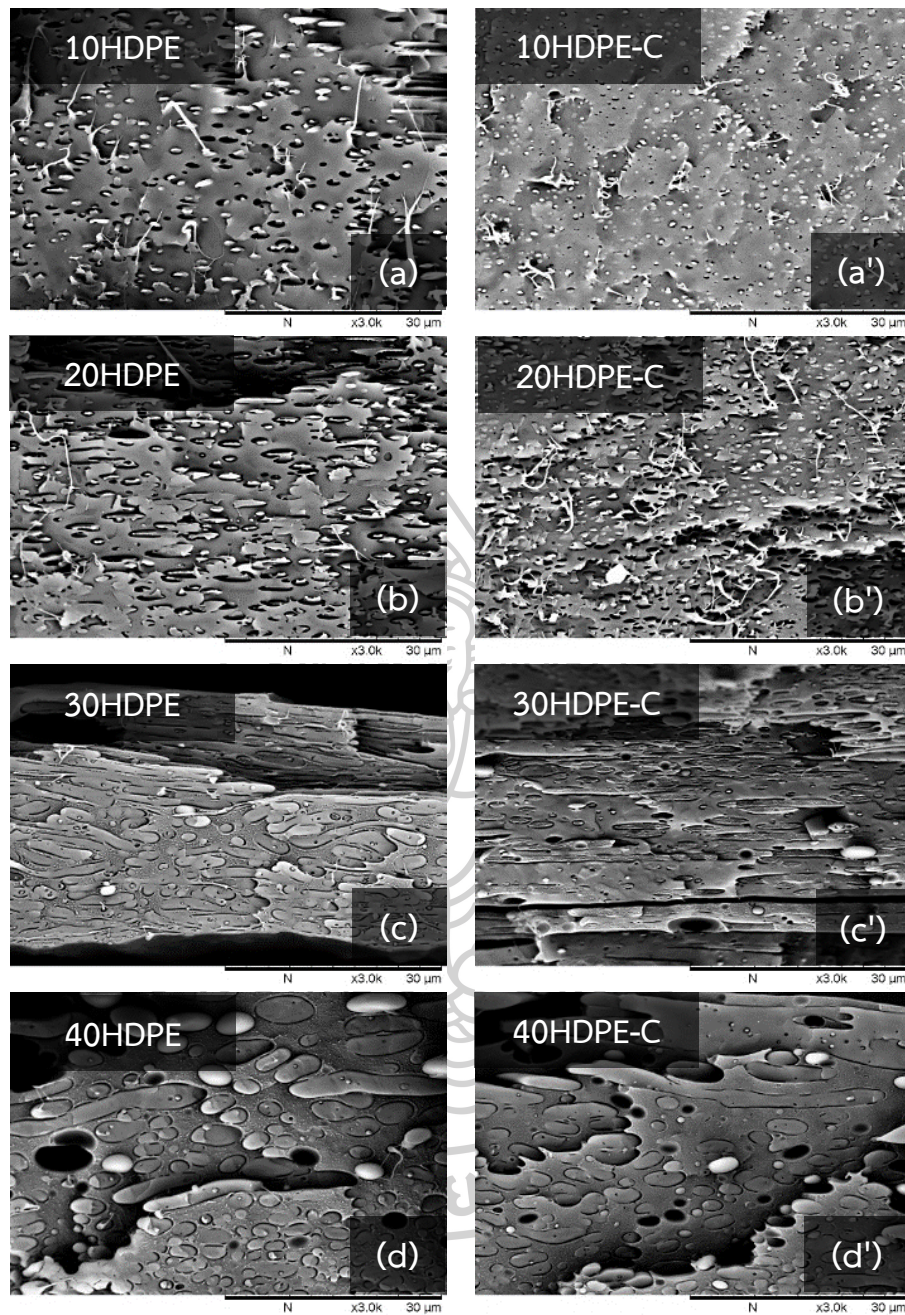
จากข้อมูลในตารางที่ 4.2 เมื่อพิจารณาความหนืดของ PLA และ HDPE ที่อัตราเฉือนเพิ่มขึ้น รูป (เส้นสีดำที่บนกราฟ 4.11) พบว่า HDPE ซึ่งเป็นวัฏภาครองมีความหนืดเท่ากับ 200 Pa·s ส่วน PLA ที่เป็นวัฏภาคหลักมีความหนืดเท่ากับ 800 Pa·s เมื่อผสม HDPE ลงใน PLA จะส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความหนืดลดต่ำลง และมีค่า viscosity ratio เท่ากับ 0.25 ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 1 จึงคาดว่า

สัณฐานวิทยาของ HDPE ซึ่งเป็นวัฏภาคที่กระจายตัวอยู่ใน PLA จะเกิดการยึดออกเมื่อได้รับแรงเฉือน ภายใต้การหลอมผสมเช่นเดียวกับที่พบในระบบพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE

พิจารณากรณีเติม MA-g-PE (3 % โดยน้ำหนัก) พบว่าความหนืดของ PLA ที่เติม MA-g-PE ลงไปมีค่าความหนืดไม่แตกต่างเมื่อเทียบกับ PLA เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่เติม MA-g-PE พบว่าความหนืดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ HDPE ดังที่ได้อภิปรายไว้ในหัวข้อ 4.1.2 การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE โดยความหนืดจะเพิ่มขึ้นมากที่สุดที่อัตราส่วนของ HDPE 20 % โดยน้ำหนัก ส่วนพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ HDPE 30-40 % โดยน้ำหนัก พบว่าความหนืดเพิ่มขึ้นเล็กน้อยหรือไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งเป็นสาเหตุมาจากปัจจัยร่วมระหว่างส่วนพอลิเอทิลีนของ MA-g-PE ที่ใช้ เป็น base LDPE จึงส่งผลให้การปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ HDPE เกิดขึ้นได้ไม่ดีเมื่อเทียบกับระบบพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE และปริมาณของ MA-g-PE ที่ใช้ไม่เพียงพอต่อการปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ HDPE ในกรณีที่มีอัตราส่วนของ HDPE เพิ่มขึ้น

4.1.5 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE

ในกรณีการศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE จะทำการศึกษาสัณฐานวิทยาที่บริเวณภาคตัดขวาง เพื่อศึกษาความเข้ากันได้และลักษณะการกระจายตัวของ HDPE จากนั้นจะศึกษาสัณฐานวิทยาตามแนวยาวของฟิล์ม เพื่อพิสูจน์การเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเส้นใยหรือแบบอื่นๆ โดยจะทำการศึกษาทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม MA-g-PE ด้วยเทคนิค SEM ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.12 ซึ่งแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่อัตราส่วน 90:10, 80:20, 70:30 และ 60:40 กำลังขยาย 3000 เท่า



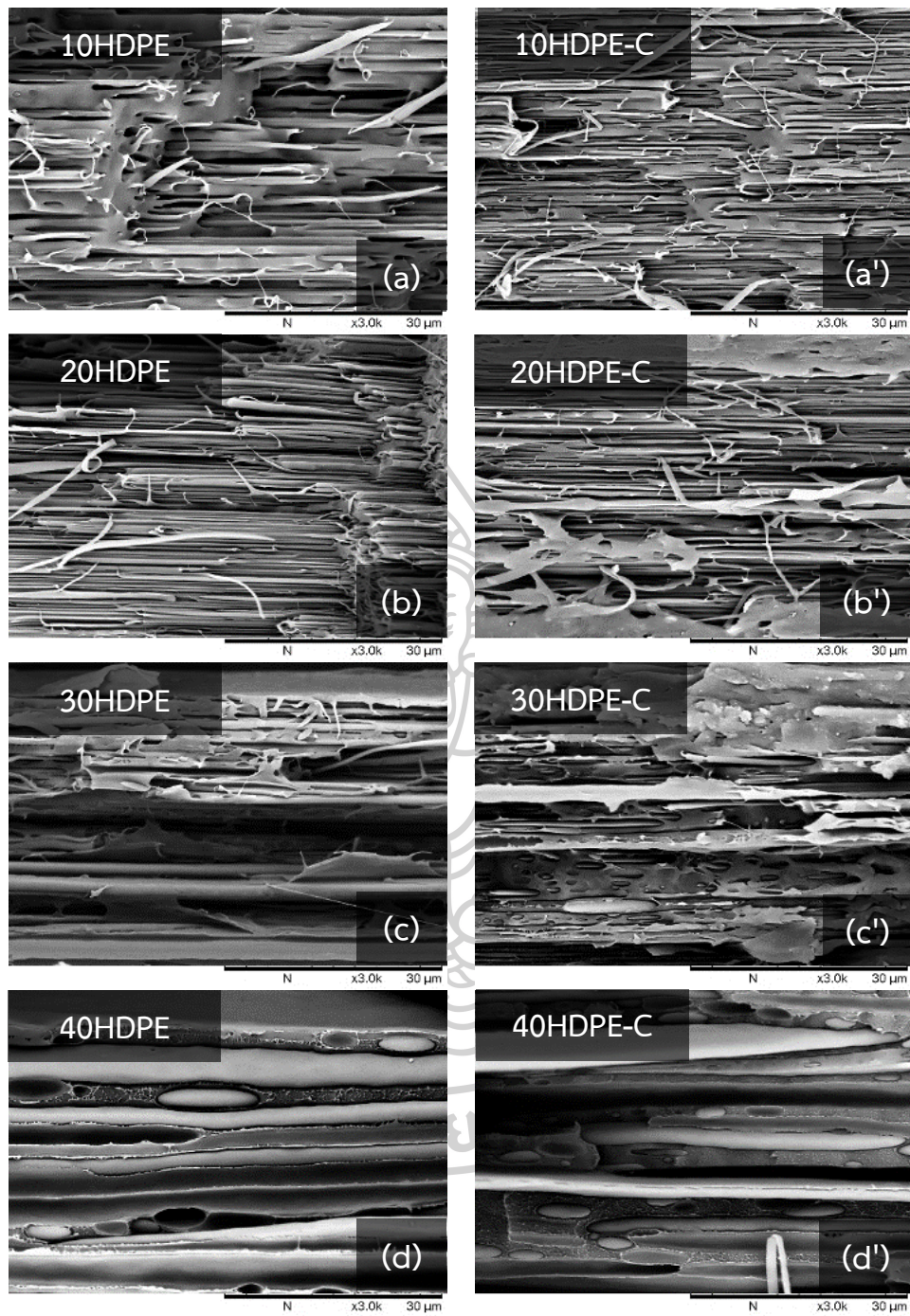
ภาพที่ 4.12 สัณฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของฟิล์ม PLA/HDPE ที่อัตราส่วน HDPE ต่างๆ โดย

(a-d) ไม่มี MA-g-PE และ (a'-d') มี MA-g-PE

ภาพที่ 4.12(a-d) แสดงสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่ไม่เติม MA-g-PE จากผลการทดลองพบว่าการผสม HDPE ลงใน PLA พอลิเมอร์ทั้งสองจะมีการแยกวัฏภาคออกจากกัน อย่างเห็นได้ชัด [25, 27] โดยวัฏภาคของ HDPE มีลักษณะเป็นอนุภาคกลมรีกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องของ PLA ซึ่งเป็นวัฏภาคหลักและพบช่องว่างระหว่างวัฏภาคทั้งสองเกิดขึ้น ดังเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.1.3 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ทั้งสองไม่สามารถเข้ากันได้ เนื่องจากมีความเป็นขั้วที่ต่างกันเช่นเดียวกับที่พบในระบบของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE เมื่ออัตราส่วนของ HDPE เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้อนุภาคกระจายตัวของ HDPE เกิดการรวมตัวกัน และมีขนาดใหญ่ขึ้น [26]

ในกรณีของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE ผลการทดลองจะแสดงในภาพที่ 4.12(a'-d') พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ HDPE 10-30 % โดยน้ำหนัก วัฏภาคของ PLA และ HDPE มีความเข้ากันได้มากขึ้น อนุภาคของ HDPE มีขนาดเล็กลงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมระบบที่ไม่ได้เติม MA-g-PE [25] สำหรับที่อัตราส่วนของ HDPE 40 % โดยน้ำหนัก พบว่าอนุภาคมีขนาดใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ในระบบที่ไม่เติม MA-g-PE เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าว HDPE มีปริมาณมาก ดังนั้นปริมาณ MA-g-PE ที่ใช้จะไม่เพียงพอต่อการปรับปรุงอัตรากิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ LDPE และนอกจากนี้ MA-g-PE ที่ใช้เป็น base LDPE จึงส่งผลให้มีความเข้ากันได้ที่ไม่ดีกับวัฏภาคของ HDPE ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในการทดสอบหัวข้อที่ 4.1.4 การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE





ภาพที่ 4.13 สัณฐานวิทยาบริเวณตามแนวยาวของฟิล์ม PLA/HDPE ที่อัตราส่วน HDPE ต่างๆ โดย

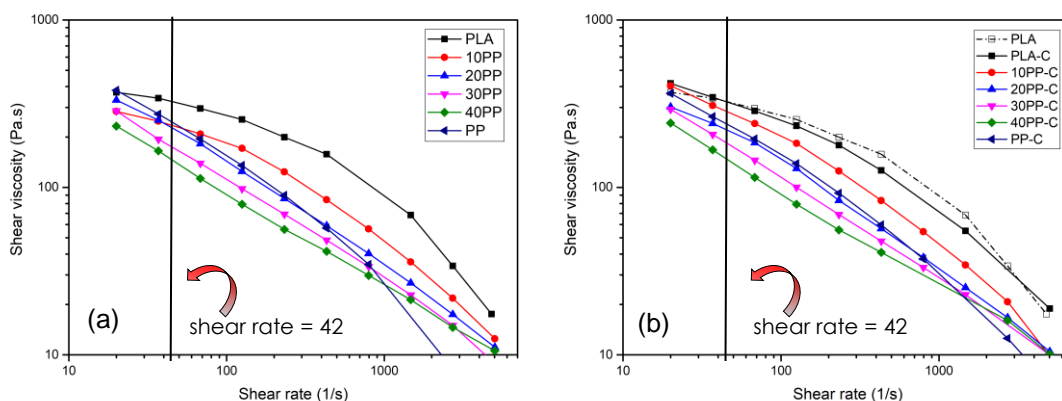
(a-d) ไม่มี MA-g-PE และ (a'-d') มี MA-g-PE

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาบริเวณตามแนวยาวของฟิล์ม PLA/HDPE ในภาพที่ 4.13(a-d) พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ HDPE 10-20 % โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นการกระจายตัวของวัฏภาค HDPE ใน PLA โดยมีลักษณะเป็นโครงสร้างแบบเส้นใย [27] เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมมีอัตราส่วนความหนืดน้อยกว่า 1 สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ HDPE 30-40 % โดยน้ำหนัก พบว่าสัณฐานวิทยาของ HDPE มีลักษณะเป็นแผ่น เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวจะมีปริมาณของ HDPE มาก ทำให้อนุภาคของ HDPE เกิดการรวมตัวกันและมีขนาดใหญ่ขึ้น จึงปรากฏลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบแผ่นกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของ PLA [25, 41]

พิจารณากรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE ดังแสดงในภาพที่ 4.13(a'-d') พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ HDPE 10-20% โดยน้ำหนัก จะมีลักษณะสัณฐานวิทยาของ HDPE เป็นแบบเส้นใยที่มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ไม่ได้เติมสารดังกล่าว เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ HDPE ส่งผลให้อนุภาคของ HDPE มีขนาดเล็กลง จึงนำไปสู่ลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเส้นใยของ HDPE ที่มีขนาดเล็ก อย่างไรก็ตามมีอัตราส่วนของ HDPE 30-40% โดยน้ำหนัก พบว่ามีลักษณะสัณฐานวิทยาแบบแผ่นร่วมกับสัณฐานวิทยาแบบเส้นใย [7, 41] ดังแสดงในภาพที่ 4.13(c') และ 4.13(d') ตามลำดับ เนื่องจากส่วนของพอลิเอทิลีนใน MA-g-PE ที่ใช้เป็น base LDPE ส่งผลให้มีความเข้ากันได้ที่ไม่ดีกับวัฏภาคของ HDPE ดังนั้นประสิทธิภาพในการปรับปรุงความเข้ากันได้ จึงลดลงเมื่อเทียบกับระบบพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในการทดสอบหัวข้อที่ 4.1.4 การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE

4.1.6 การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม PLA/PP

จากการศึกษาพฤติกรรมการไหลของเทอร์โมพลาสติกผสมระหว่าง PLA และ PP โดยการวัดความหนืดของพลาสติกเมื่อหลอมเหลวด้วยเครื่อง capillary rheometer ที่อุณหภูมิ 190 °C จะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ดังแสดงในภาพที่ 4.14 โดยพอลิเมอร์ผสม PLA/PP จะแสดงในภาพที่ 4.14(a) สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่เติม MA-g-PP จะแสดงในภาพที่ 4.14(b) และเส้นสีดำในภาพทั้งสองแสดงถึงอัตราเฉือนที่เกิดขึ้นขณะหลอมผสมในเครื่องผสมแบบอัตโนมัติ



ภาพที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate โดยรูป (a) PLA/PP blends และ (b) PLA/PP/MA-g-PP blends ที่อัตราส่วนต่างๆของ PP (190 °C)

จากการพิจารณาภาพที่ 4.14 พบว่า neat PLA ในระบบพอลิเมอร์ผสม PLA/PP จะมีความหนืดน้อยกว่า neat PLA ในระบบพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE แล PLA/HDPE เพราะใช้อุณหภูมิในการทดสอบ capillary rheometer ที่สูงกว่า เนื่องจากเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในการทดสอบหัวข้อที่ 4.1.1 การศึกษาสมบัติการไหลเบื้องต้นของพอลิเมอร์ เมื่อพิจารณาในช่วงอัตราเฉือนต่ำจะพบว่า PP มีความหนืดน้อยกว่า PLA และเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้นกราฟความหนืดของ PLA และ PP จะมีแนวโน้มลดลง ซึ่งเป็นไปตามกฎของของเหลวหนืดที่เป็นแบบซูโดพลาสติกและเมื่อนำอัตราเฉือนที่คำนวณได้จากสมการที่ 1 มาพิจารณาร่วมกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ดังแสดงในรูปที่ 4.14 จะทำให้ทราบค่าความหนืดเฉือนในขณะหลอมของพอลิเมอร์ผสม ดังแสดงในตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 4.3 ค่าความหนืดของพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง shear viscosity กับ shear rate ณ อัตราเฉือนเกิดขึ้นในระบอกลอมของเครื่อง extrusion cast film

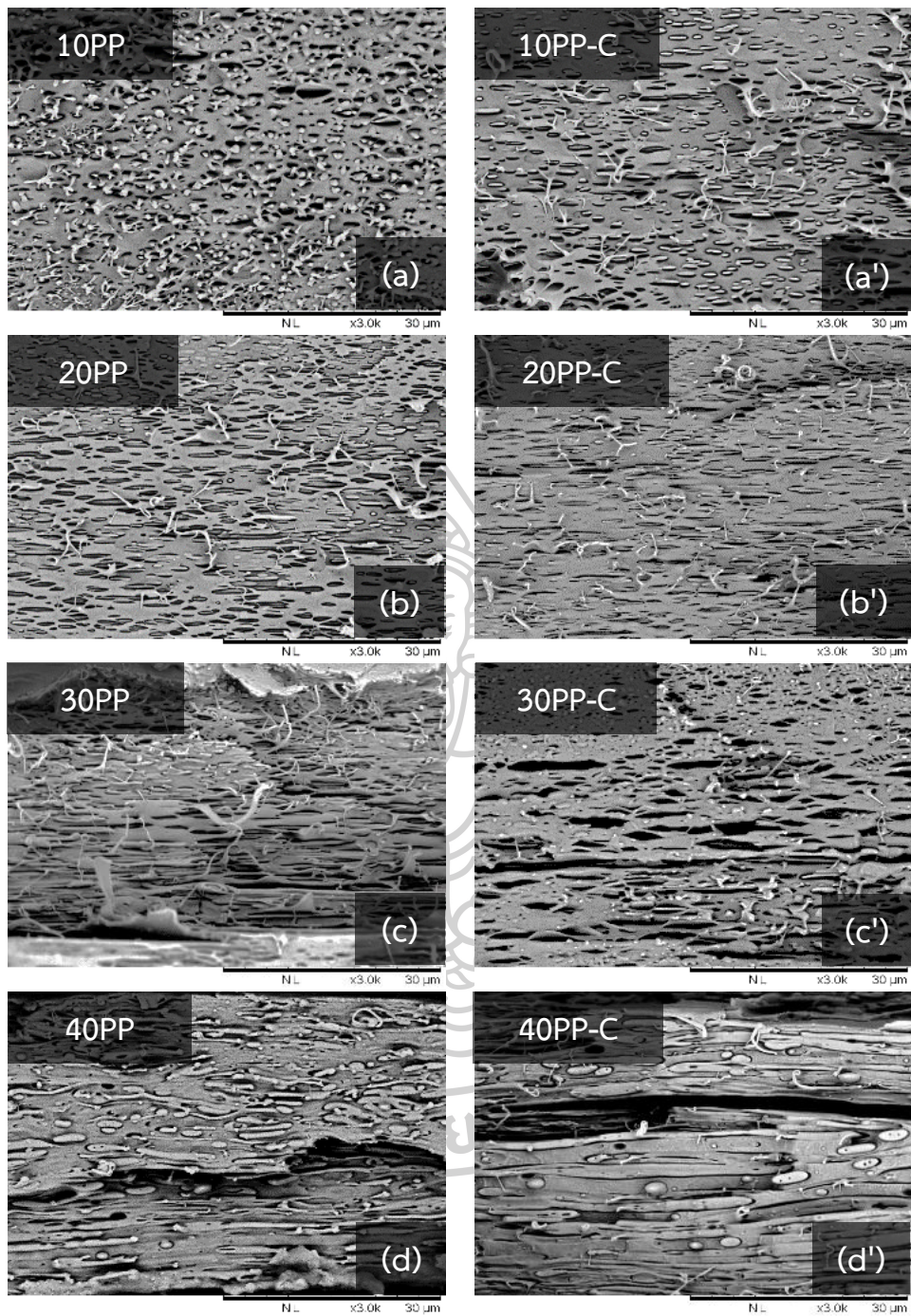
Formula (PLA/PP)	Shear viscosity (Pa·s)	
	Non-compatibilizer	Compatibilizer
PLA	325	325
10PP	240	290
20PP	225	225
30PP	180	190
40PP	155	155
PP	250	250

เมื่อพิจารณาความหนืดเฉือนของ PLA และ PP ที่อัตราเฉือนซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 1 พบว่า PP (วัฏภาครอง) มีความหนืดเฉือนเท่ากับ 250 Pa·s ส่วน PLA (วัฏภาคหลัก) มีความหนืดเฉือนเท่ากับ 325 Pa·s สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/PP พบว่ามีความหนืดลดลงเมื่อปริมาณ PP เพิ่มขึ้น และมีค่าอัตราส่วนความหนืดเท่ากับ 0.77 จึงคาดว่าสัณฐานวิทยาของ PP ซึ่งเป็นวัฏภาคที่กระจายตัวอยู่ใน PLA จะเกิดการยึดออกเมื่อได้รับแรงเฉือนภายใต้การหลอมผสม เช่นเดียวกับที่พบในระบบพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE และ PLA/HPDE

พิจารณาในกรณีเติม MA-g-PP พบว่าความหนืดของ PLA ที่เติม MA-g-PP มีค่าความหนืดเท่ากับ PLA ที่ไม่เติมสารดังกล่าว สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่เติม MA-g-PP พบว่าความหนืดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว เนื่องจากเกิดอันตรกิริยาที่บริเวณระหว่างวัฏภาคของ PLA และ PP [42, 43] โดยความหนืดเฉือนจะเพิ่มขึ้นมากที่สุดที่อัตราส่วนของ PP 10 % โดยน้ำหนัก ในส่วนของพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ PP 20% 30% และ 40% โดยน้ำหนัก พบว่าความหนืดเฉือนไม่มีการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากปริมาณของ MA-g-PP ที่ใช้ไม่เพียงพอต่อการปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ PP ดังที่ได้กล่าวไว้ในบททดสอบหัวข้อที่ 4.1.3 การศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE

4.1.7 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PP

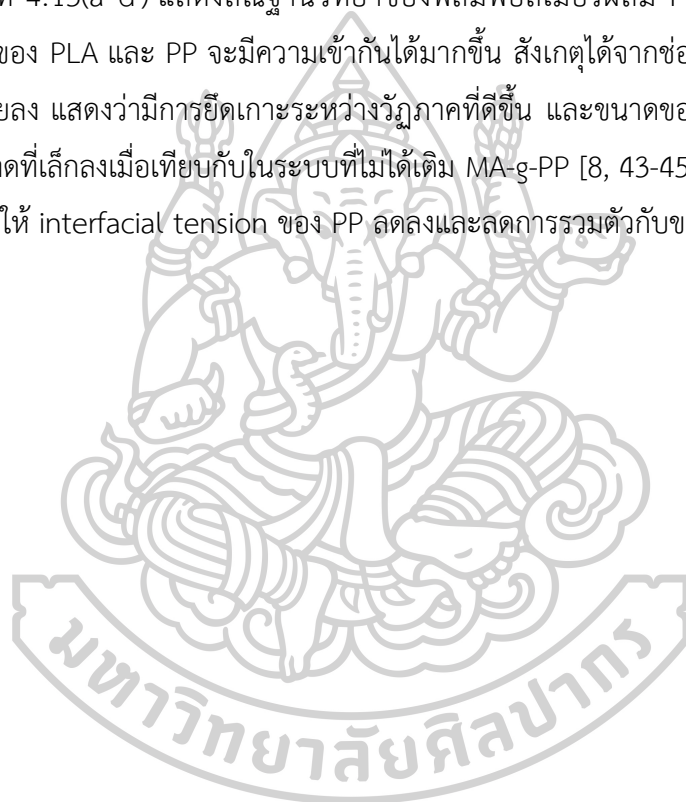
การศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP จะทำการศึกษาสัณฐานวิทยาที่บริเวณภาคตัดขวาง เพื่อศึกษาความเข้ากันได้และลักษณะการกระจายตัวของ PP จากนั้นจะศึกษาสัณฐานวิทยาตามแนวยาวของฟิล์ม เพื่อพิสูจน์การเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเส้นใยหรือแบบอื่นๆ โดยจะทำการศึกษาทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม MA-g-PE ด้วยเทคนิค SEM ผลการทดลองจะแสดงดังภาพที่ 4.15 ซึ่งแสดงสัณฐานวิทยาบริเวณภาคตัดขวางของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่อัตราส่วน 90:10, 80:20, 70:30 และ 60:40 กำลังขยาย 3000 เท่า

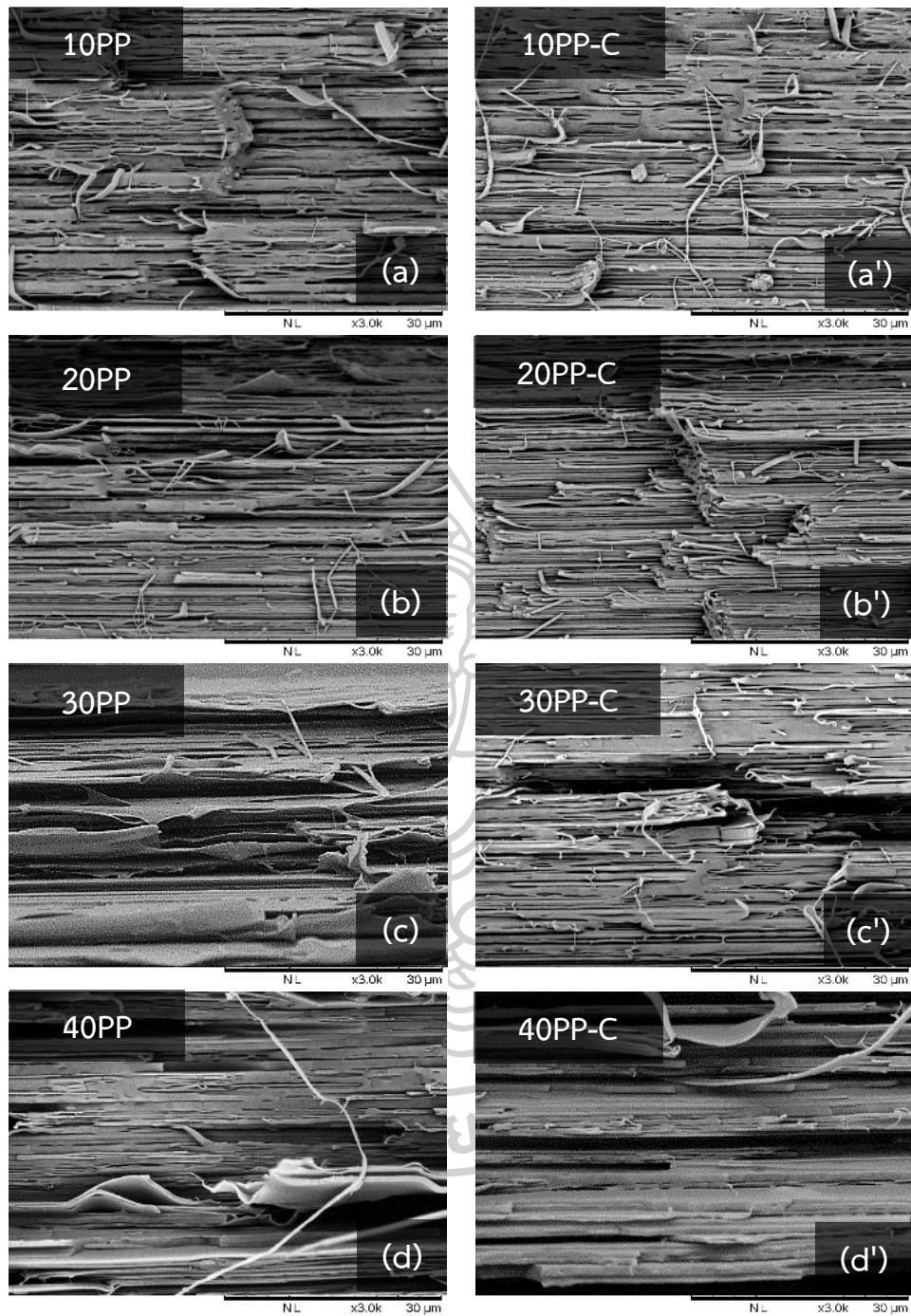


ภาพที่ 4.15 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมบริเวณภาคตัดขวางของฟิล์ม PLA/PP blends (a-d) และ PLA/PP/MA-g-PP blends (a'-d') ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ PP

ภาพที่ 4.15(a-d) แสดงสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่ไม่เติม MA-g-PE จากภาพ SEM แสดงให้เห็นว่าการผสม PP ลงใน PLA ภูมิภาคของพอลิเมอร์ทั้ง 2 จะมีการแยกออกจากกันอย่างเห็นได้ชัด โดย PP มีลักษณะเป็นอนุภาคกลมรีกระจายตัวอยู่ในภูมิภาคต่อเนื่องของ PLA และพบช่องว่างระหว่างภูมิภาคทั้งสองเกิดขึ้น ดังเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.1.3 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ทั้งสองไม่สามารถเข้ากันได้ เนื่องจากมีความเป็นขั้วที่ต่างกัน [28, 42-44] เมื่ออัตราส่วนของ PP เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้อนุภาคของ PP มีขนาดใหญ่ขึ้นเนื่องจากเกิดการรวมตัวกัน

ภาพที่ 4.15(a'-d') แสดงสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่เติม MA-g-PP พบว่าภูมิภาคของ PLA และ PP จะมีความเข้ากันได้มากขึ้น สังเกตได้จากช่องว่างระหว่างรอยต่อภูมิภาคพบได้น้อยลง แสดงว่ามีการยึดเกาะระหว่างภูมิภาคที่ดีขึ้น และขนาดของอนุภาค PP ที่กระจายตัวอยู่จะมีขนาดที่เล็กลงเมื่อเทียบกับในระบบที่ไม่ได้เติม MA-g-PP [8, 43-45] เนื่องจากการเติม MA-g-PP จะส่งผลให้ interfacial tension ของ PP ลดลงและลดการรวมตัวกับของอนุภาค PP [42, 46]





ภาพที่ 4.16 สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมบริเวณตามแนวยาวของฟิล์ม PLA/PP blends (a-d) และ PLA/PP/MA-g-PP blends (a'-d') ที่อัตราส่วนต่างๆของ PP

ภาพที่ 4.16(a-d) แสดงสัญญาณวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ HDPE 10-20 % โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นการกระจายตัวของวัฏภาค PP ใน PLA โดยมีลักษณะเป็นโครงสร้างแบบเส้นใย เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมมีอัตราส่วนความหนืดน้อยกว่า 1 ในขณะที่หลอมผสม อนุภาคของ PP จะยึดออกตามแนวแรงเฉือนที่ได้รับ โดยขนาดของเส้นใยจะใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณของ PP สูงขึ้น สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ PP 30-40 % โดยน้ำหนัก พบว่าสัญญาณวิทยาของ PP มีลักษณะเป็นแผ่น เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวจะมีปริมาณของ PP มาก ทำให้อนุภาคของ PP เกิดการรวมตัวกันและมีขนาดใหญ่ขึ้น จึงปรากฏลักษณะสัญญาณวิทยาแบบแผ่นกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของ PLA [7, 41]

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่เติม MA-g-PP ดังแสดงในภาพที่ 4.16(a'-d') พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ PP 10-20% โดยน้ำหนัก มีลักษณะสัญญาณวิทยาของ PP เป็นแบบเส้นใยที่มีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว เนื่องจาก MA-g-PP จะทำให้อันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ PP ดีขึ้น ส่งผลให้อนุภาคของ PP มีขนาดเล็กลง และนำไปสู่ลักษณะสัญญาณวิทยาแบบเส้นใยของ PP ที่มีขนาดเล็ก อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ PP 30-40% โดยน้ำหนัก พบว่ายังมีลักษณะสัญญาณวิทยาเป็นแบบแผ่น ดังแสดงในภาพที่ 4.16(c') และ 4.16(d') ตามลำดับ เนื่องจากปริมาณสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้ไม่เพียงพอต่อการลด interfacial tension และป้องกันการรวมตัวของอนุภาค PP ดังนั้นอนุภาคของ PP จึงเกิดการรวมตัวกันและมีสัญญาณวิทยาเป็นแบบแผ่น [7, 41]

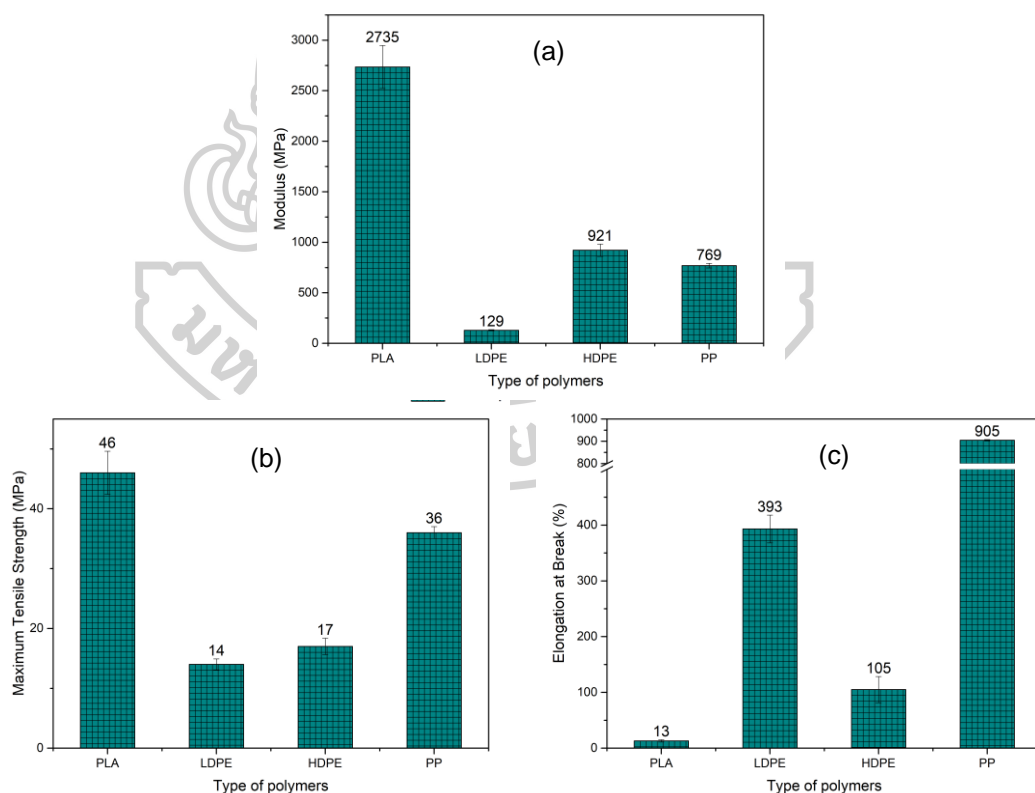
4.2 การศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ในงานวิจัยนี้จะนำตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PE ที่ขึ้นรูปด้วยวิธีการ cast film extrusion ซึ่งระหว่างกระบวนการขึ้นรูปจะเกิดกระบวนการ in-situ micro-fibrillation ของพอลิเมอร์ผสมควบคู่ไปด้วย มาศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างแบบเส้นใยที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม ทั้งในระบบที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติของวัสดุแบบทั่วไป (Universal tensile testing machine) ตามมาตรฐาน ASTM D882 โดยใช้อัตราเร็วในการดึงยึด 12.5 mm/min และ load cell ขนาด 50 kN ผลจากการทดสอบได้แก่กราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงเค้นกับความเครียด (stress-strain curves) และค่าต่างๆ เช่น ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus), ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (%Elongation at break) และค่าความทนต่อแรงดึง (Tensile strength)

4.2.1 การศึกษาสมบัติการดึงยึดของฟิล์ม PLA LDPE HDPE และ PP

จากการศึกษาสมบัติการดึงยึดที่สำคัญที่ได้จาก stress-strain curves ของ PLA LDPE HDPE และ PP แสดงดังภาพที่ 4.17 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PLA ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มของ aliphatic

polyester จะมีสมบัติเชิงกลที่แตกต่างกันอย่างมากกับพอลิเมอร์ในกลุ่มของพอลิโอเลฟิน (LDPE HDPE และ PP) ซึ่งเป็น ductile plastic โดย PLA จะมีค่า Young's modulus และ Tensile strength สูง แต่มีค่า Elongation at break ต่ำ แต่พอลิโอเลฟินจะมีค่า Young's modulus และ Tensile strength ต่ำ แต่มีค่า Elongation at break สูง เมื่อพิจารณาเฉพาะพอลิเมอร์ในกลุ่มของพอลิโอเลฟินด้วยกัน พบว่า LDPE จะมีค่า Young's modulus และ Tensile strength ต่ำที่สุด แต่มีค่า Elongation at break สูง ในส่วนของ HDPE พบว่ามีค่า Young's modulus และ Tensile strength สูงแต่มีค่า Elongation at break ต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ LDPE เมื่อพิจารณาจากข้อมูลจาก data sheet พบว่า LDPE ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเกรดฟิล์ม มีค่า melt flow rate (MFR) เท่ากับ 4.0 g/10min ในส่วนของ HDPE นั้นเป็นเกรดฉีด โดยมีค่า MFR เท่ากับ 18 g/10min จากข้อมูลดังกล่าวทำให้ทราบว่า HDPE มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า LDPE ดังนั้น HDPE ที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรง จึงมีความสามารถในการยืดออกได้น้อยกว่า LDPE ที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่กิ่ง และในส่วนของ PP พบว่ามีค่า Tensile strength และ Elongation at break สูงที่สุด เนื่องจาก PP สามารถเกิด cold drawing ได้จึงเกิดการจัดเรียงตัวในแนวแรงดึง ซึ่งส่งผลให้มีปริมาณผลึกสูงขึ้น



ภาพที่ 4.17 ค่า (a) Young's modulus (b) Tensile strength และ (c) Elongation at break (%) ของฟิล์ม PLA LDPE HDPE และ PP

4.2.2 การศึกษาสมบัติการดึงยึดของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

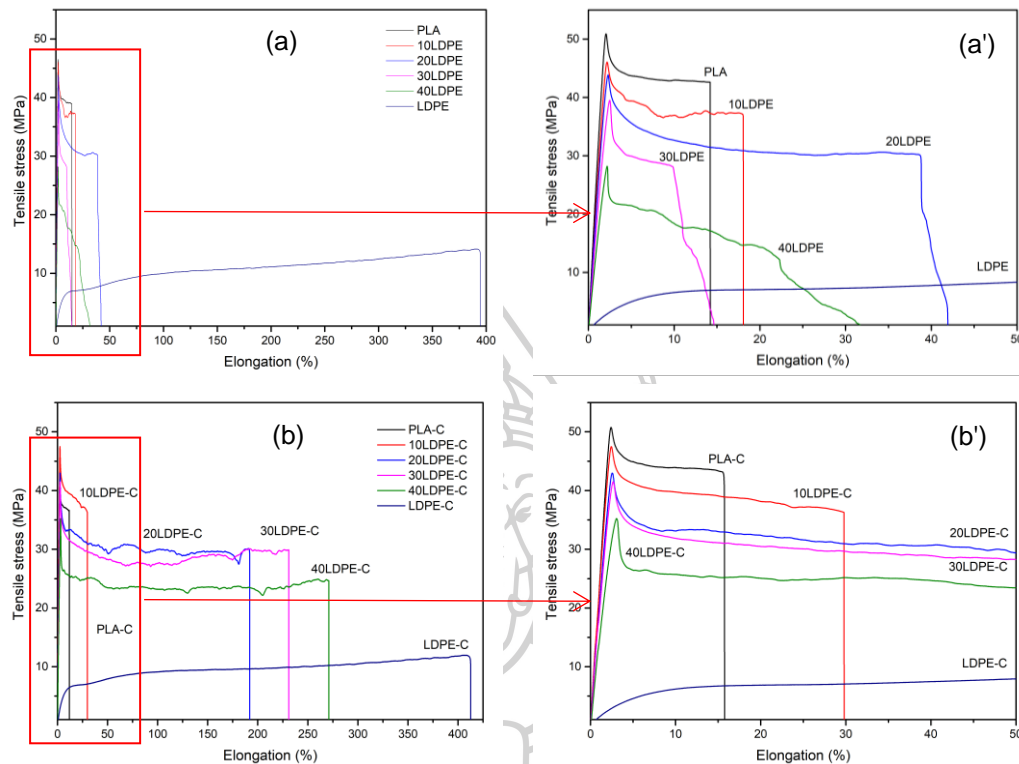
- Stress-Strain Behavior ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

โดยทั่วไปแล้ว การเตรียมพอลิเมอร์ผสมจากพอลิเมอร์ 2 ชนิดหรือมากกว่า ทำให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติอยู่ระหว่างสมบัติของพอลิเมอร์แต่ละชนิด [3, 47] จากการทดสอบสมบัติการดึงยึด พบว่า PLA จะมีพฤติกรรมการแตกหักแบบเปราะ ไม่พบการเกิด yielding เนื่องจากการทดสอบทำที่อุณหภูมิห้อง PLA ซึ่งมี T_g สูงกว่าอุณหภูมิห้องจะอยู่ในสถานะ glassy state จึงแสดงพฤติกรรมการแตกหักแบบเปราะ แต่เมื่อพิจารณากราฟ stress-strain ในภาพที่ 4.18 (a) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากราฟของ PLA มีลักษณะการเกิด yielding ขึ้น เนื่องจากอัตราเร็วที่ใช้ในการดึงยึดต่ำ ทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA มีเวลาในการจัดเรียงตัว สำหรับ LDPE จะแสดงพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียว ไม่พบลักษณะการเกิด yielding โดยแรงเค้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามการยืดตัว ซึ่งแสดงถึงการเกิด strain-hardening ของตัวอย่าง ในกรณีของพอลิเมอร์ PLA/LDPE พบว่าเมื่อให้แรงดึงกับพอลิเมอร์ผสมเลยจุด yield จะเห็นว่ามีความ tensile stress ลดลง พบการเกิด necking ที่ขึ้นงาน และมีช่วงของการเกิด cold drawing ที่ยาวขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA นอกจากนี้กราฟ stress-strain จะมีลักษณะขรุขระเนื่องจากเกิดปรากฏการณ์ stick-slip ระหว่างวัฏภาคของ PLA กับ LDPE กล่าวคือในขณะที่เกิด cold drawing เมื่อวัฏภาคของ PLA เริ่มขาดจะส่งผลให้ stress มีค่าลดลง (แสดงถึงการเกิด stick) แต่วัฏภาคของ LDPE ที่กระจายตัวอยู่ใน PLA จะส่งผลให้ชิ้นงานสามารถยืดออกต่อไปได้ (แสดงถึงการเกิด slip) โดยพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE 20% โดยน้ำหนัก จะสามารถยืดออกได้มากที่สุด เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีลักษณะสัณฐานวิทยาของ LDPE เป็นแบบเส้นใย ซึ่งมีการวางตัวตามแนวแรงดึง ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมสามารถยืดออกได้มาก

อย่างไรก็ตามเมื่ออัตราส่วนของ LDPE เป็น 30% โดยน้ำหนัก พบว่ากราฟ stress-strain มี cold drawing ที่สั้นลง เนื่องจากอนุภาคของ LDPE เกิดการรวมตัวกันและเกิดเป็นสัณฐานวิทยาแบบแผ่นที่มีขนาดสั้นร่วมกับสัณฐานวิทยาแบบเส้นใย ส่งผลให้สามารถยืดออกได้น้อยลง และเมื่ออัตราส่วนของ LDPE เพิ่มขึ้นเป็น 40% โดยน้ำหนัก พบว่ากราฟ stress-strain จะสามารถยืดออกได้มากขึ้น เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีลักษณะสัณฐานวิทยาที่มีความหลากหลาย โดยส่วนที่เป็น LDPE rich phase และ co-continuous จะกลายเป็นสัณฐานวิทยาแบบแผ่นขนาดใหญ่ ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมสามารถยืดออกได้มากขึ้น [48] เมื่อเทียบกับที่อัตราส่วนของ LDPE 30% โดยน้ำหนัก

เมื่อพิจารณา Stress-Strain behavior ของพอลิเมอร์ผสมที่เติม MA-g-PE เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ แสดงดังภาพที่ 4.18(b) พบว่ากราฟ stress-strain มีลักษณะแตกต่างกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม MA-g-PE โดยมีช่วงของการเกิด cold drawing ที่ยาวขึ้น เนื่องจากอิทธิพลของ MA-g-PE ทำให้อันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ LDPE ดีขึ้นส่งผลให้ interfacial tension ของ LDPE ลดลง และลดการรวมตัวกันของอนุภาค LDPE ทำให้เกิดลักษณะสัณฐานวิทยาแบบแผ่นน้อยลง มีส่วนที่เป็น

แบบเส้นใยมากขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับการศึกษาโครงสร้างสัมพันธ์ของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค SEM



ภาพที่ 4.18 Tensile stress-strain curves ของพอลิเมอร์ PLA/LDPE ฟิล์ม ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ LDPE โดย (a) ไม่เติม MA-g-PE และ (b) เติม MA-g-PE และภาพขยายของกราฟ stress-strain curves โดย (a') ไม่เติม MA-g-PE (b') เติม MA-g-PE

- Young's Modulus ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

โดยทั่วไปการผสมพอลิเมอร์ที่มีสมบัติความแข็งแตกต่างกันมากจะส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่า modulus ลดลง [28] เมื่อพิจารณาค่า modulus ของ PLA, LDPE และพอลิเมอร์ผสม (ภาพที่ 4.19 (a)) พบว่า modulus ของ PLA และ LDPE มีค่าเท่ากับ 2735 MPa และ 129 MPa ตามลำดับ เพราะโดยธรรมชาติแล้ว PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความแข็งเปราะ เนื่องจากเหตุผลดังที่ได้กล่าวไปแล้ว ในการศึกษา stress-strain behavior ของฟิล์ม PLA/LDPE เมื่อทำการทดสอบการดึงยืดจึงทำให้ PLA มี modulus ที่สูง สำหรับ LDPE เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง มีค่า modulus ต่ำ เมื่อผสม LDPE ลงใน PLA พบว่าค่า modulus มีแนวโน้มลดลงเมื่ออัตราส่วนของ LDPE เพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE ไม่พบการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญของค่า modulus เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่ไม่เติมสารดังกล่าว ยกเว้นที่อัตราส่วนของ LDPE 30% โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่า modulus เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีลักษณะ

สัณฐานวิทยาของ LDPE เป็นแบบเส้นใยมากขึ้นเมื่อเทียบกับในระบบที่ไม่เติม MA-g-PE ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมจึงมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปมากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อนำกฎการผสม (rule of mixture) (สมการที่ 4) [7] มาพิจารณาร่วมด้วย พบว่าค่า modulus ของพอลิเมอร์ผสมทุกอัตราส่วนทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม MA-g-PE มีค่าสูงกว่ากฎการผสม โดยเฉพาะที่อัตราส่วนของ LDPE 10-20% โดยน้ำหนักค่า modulus จะสูงกว่ากฎการผสมอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะสัณฐานวิทยาของ LDPE เป็นแบบเส้นใยซึ่งกระจายตัวในภูมิภาคของ PLA มีการวางตัวตามแนวแรงดึง ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความสามารถต้านทานการเสียรูปได้ดีขึ้น

$$E_{\text{rule of mixture}} = E_{\text{PLA}} \times V_{\text{PLA}} + E_{\text{LDPE}} \times V_{\text{LDPE}} \quad \text{สมการที่ 3}$$

- โดย E_{PLA} คือ ค่ามอดูลัสของ PLA
 E_{PE} คือ ค่ามอดูลัสของ PE
 V_{PLA} คือ อัตราส่วนโดยปริมาตรของ PLA (density ของ PLA จะมีค่า 1.25 kg/m^3)
 V_{PE} คือ อัตราส่วนโดยปริมาตรของ PE (density ของ LDPE = 0.924 kg/m^3 , HDPE = 0.958 kg/m^3 , PP = 0.9 kg/m^3)

- Tensile strength ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

Tensile strength หรือความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด คือแรงเค้นสูงสุดที่วัสดุสามารถทนได้ก่อนเกิดการขาด จากผลการทดลองพบว่าค่า tensile strength (ภาพที่ 4.19(b)) ของ PLA และ LDPE มีค่าเท่ากับ 46 MPa และ 14 MPa ตามลำดับ เมื่อผสม LDPE ลงใน PLA พบว่าค่า tensile strength ของพอลิเมอร์ผสมจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับ PLA เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมมี interfacial adhesion ระหว่างภูมิภาคที่ต่ำ ทำให้การถ่ายโอนแรงจากการทดสอบการดึงยึดมาสู่โครงสร้างสัณฐานแบบเส้นใยของ LDPE เกิดได้ไม่ดี ส่งผลให้มีค่า tensile strength ลดลง

ในกรณีของพอลิเมอร์ PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE พบว่า tensile strength มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว ยกเว้นในกรณีที่อัตราส่วนของ LDPE 30-40% โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีค่า tensile strength มากกว่าระบบที่ไม่เติม MA-g-PE เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าว พอลิเมอร์ผสมมีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบเส้นใยมากขึ้นเมื่อเทียบกับในระบบที่ไม่เติม MA-g-PE

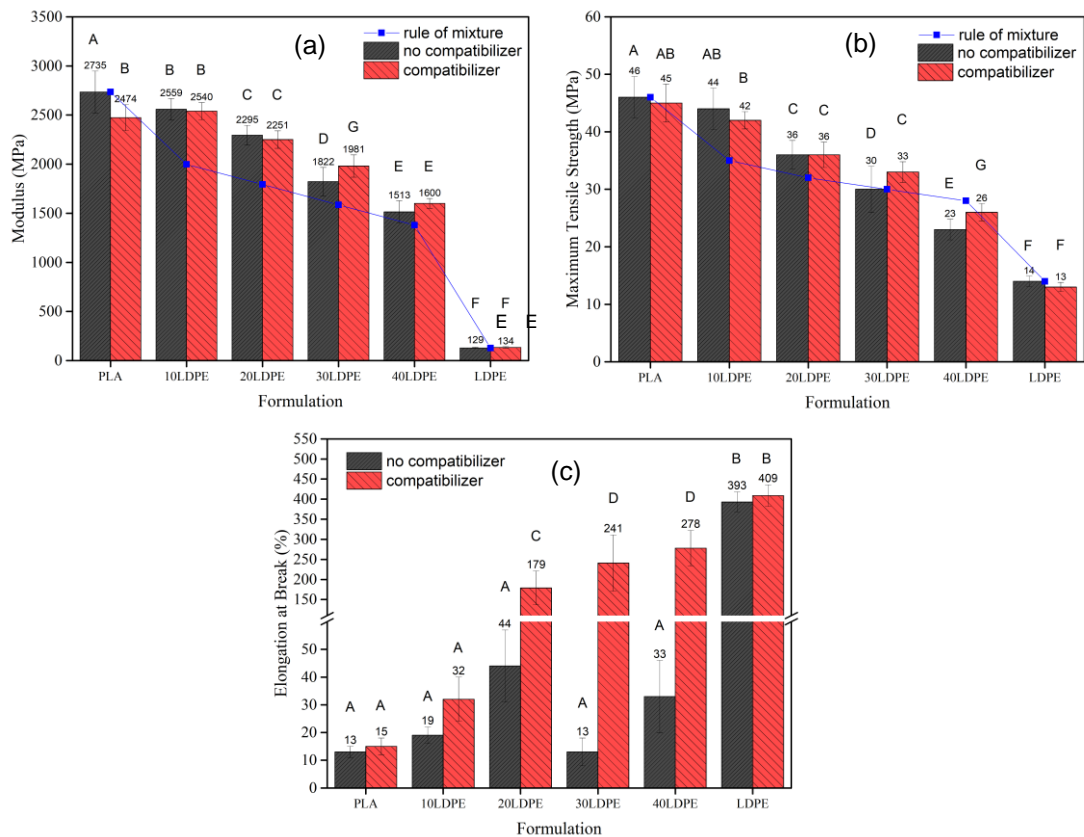
เมื่อพิจารณาร่วมกับกฎการผสมพบว่าพอลิเมอร์ผสมทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม MA-g-PE จะมีค่า tensile strength สูงกว่ากฎการผสม ยกเว้นที่อัตราส่วนของ LDPE 40% โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีค่า tensile strength ต่ำกว่ากฎการผสม เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีสัณฐาน

วิทยาที่ซับซ้อน ประกอบไปด้วย PLA rich, LDPE rich phase และแบบ co-continuous ปะปนกันอยู่ ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างภูมิภาคที่ไม่ดี ส่งผลให้ค่า tensile strength ลดลง

- Elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

Elongation at break หรือเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดแตกหัก คือร้อยละการยืดตัวของชิ้นงานที่จุดขาดเมื่อเปรียบเทียบกับความยาวเริ่มต้นของวัสดุ [49] จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่า elongation at break (ภาพที่ 4.19(c)) ของ PLA และ LDPE มีค่า 13 % และ 436 % ตามลำดับเมื่อผสม LDPE ลงใน PLA พบว่าค่า elongation at break จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA แต่เมื่ออัตราส่วนของ LDPE เพิ่มขึ้นเป็น 30% โดยน้ำหนัก ค่า elongation at break จะลดลงเนื่องจากภูมิภาคของ LDPE เกิดการรวมตัวเป็นโครงสร้างสัณฐานวิทยาแบบแผ่นที่มีขนาดสั้นร่วมกับแบบเส้นใย ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความสามารถในการยืดออกได้น้อยลง ในส่วนของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนของ LDPE 40% โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่า elongation at break เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับที่อัตราส่วนของ LDPE 30% โดยน้ำหนัก เนื่องจากมีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบแผ่นที่มีขนาดใหญ่ ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความสามารถในการยืดออกเพิ่มสูงขึ้น ดังที่ได้กล่าวไปแล้วจากการวิเคราะห์ผลการทดลอง “stress-strain behavior ของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE”

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE ค่า elongation at break จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ LDPE โดยที่อัตราส่วนของ LDPE 30% โดยน้ำหนัก พบว่าค่า elongation at break เพิ่มขึ้น 18 เท่า และที่อัตราส่วนของ LDPE 40 % โดยน้ำหนัก จะมีค่า elongation at break สูงที่สุด ซึ่งเป็นผลมาจากอิทธิพลของ MA-g-PE ทำให้การรวมตัวกันของอนุภาค LDPE เกิดขึ้นได้น้อยลง ส่งผลให้มีลักษณะสัณฐานวิทยาของ LDPE แบบแผ่นน้อยลง มีส่วนที่เป็นสัณฐานวิทยาแบบเส้นใยมากขึ้น ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับการศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค SEM (หัวข้อที่ 4.1.3)



ภาพที่ 4.19 ค่า (a) Young's modulus (b) Tensile strength และ (c) Elongation at break (%) ของพอลิเมอร์ PLA/LDPE फिल्म ในอัตราส่วนต่างๆของ LDPE

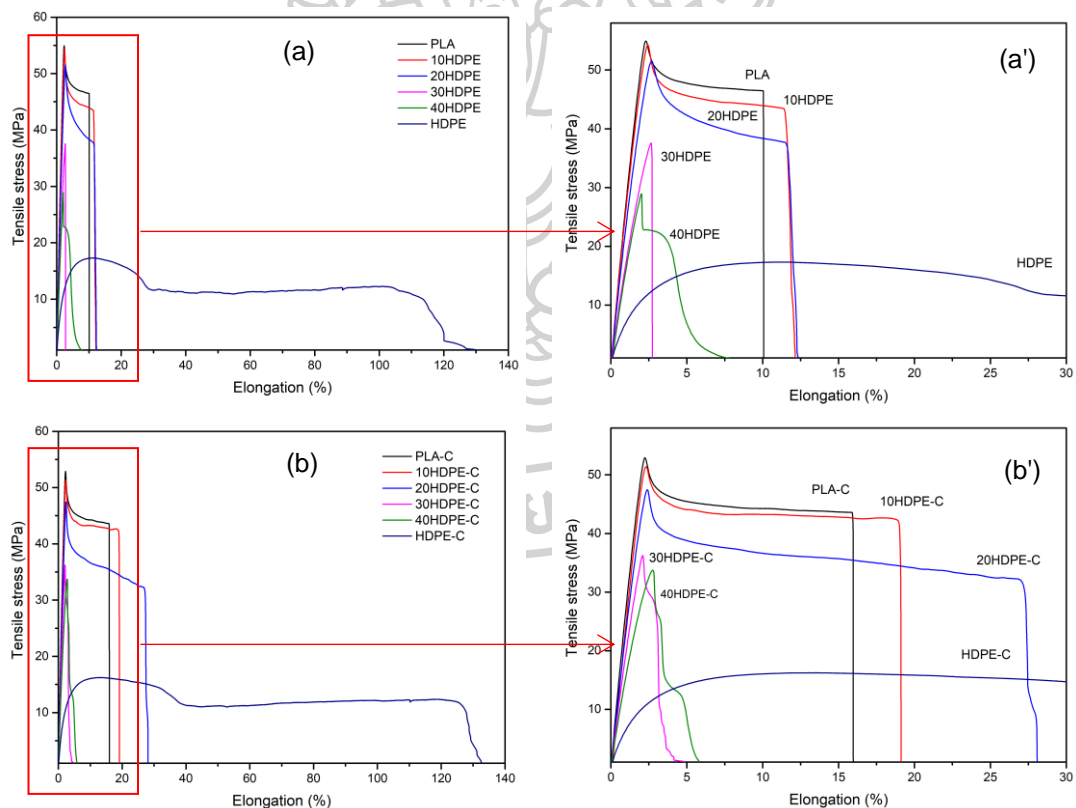
4.2.3 การศึกษาสมบัติการดึงยึดของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

- Stress-Strain Behavior ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

จากรูป stress-strain ในภาพที่ 4.20(a) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากราฟของ PLA มีลักษณะการเกิด yielding ที่ tensile stress สูง สามารถยืดออกได้น้อย สำหรับ HDPE มีลักษณะการเกิด yielding ที่ tensile stress ต่ำและเกิด cold drawing ที่ยาว เมื่อผสม HDPE ลงใน PLA พบว่าเมื่อให้แรงดึงกับพอลิเมอร์ผสมเลยจุด yield ค่า tensile stress จะลดลง พบการเกิด necking ที่ขึ้นงาน และมีช่วงของการเกิด cold drawing ที่ยาวขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA นอกจากนี้ยังพบว่ากราฟ stress-strain มีลักษณะเรียบ เนื่องจากลักษณะสัณฐานวิทยาของ HDPE ในพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะเป็นเส้นใยสั้น ดังนั้นเมื่อให้แรงดึงยึดกับชิ้นงานจนถึงจุดแตกหัก ชิ้นงานจะเกิดการขาดออก โดยไม่พบปรากฏการณ์ stick-slip แบบในระบบพอลิเมอร์ PLA/LDPE โดยที่อัตราส่วนของ HDPE 20 % โดยน้ำหนัก จะมีความสามารถยืดออกได้มากที่สุด เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าว พอลิเมอร์ผสมจะมีสัณฐานวิทยาของ HDPE เป็นแบบเส้นใยซึ่งมีการวางตัวตามแนวแรงดึง อย่างไรก็ตามเมื่ออัตราส่วนของ HDPE เพิ่มขึ้นเป็น 30-40% โดยน้ำหนัก พบว่ากราฟ stress-strain มีการเกิด cold drawing ที่

สั้นลง เนื่องจากอนุภาคของ HDPE เกิดการรวมตัวกันและเกิดเป็นสัณฐานวิทยาแบบแผ่นร่วมกับแบบเส้นใย ดังที่ได้อภิปรายไว้ในหัวข้อที่ 4.1.5 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE[26]

เมื่อพิจารณา Stress-Strain behavior ของฟิล์มพอลิเมอร์ที่เติม MA-g-PE แสดงดังภาพที่ 4.20(b') ซึ่งแสดงให้เห็นว่า กราฟ stress-strain ของพอลิเมอร์ผสมที่เติม MA-g-PE จะมีลักษณะแตกต่างกับระบบที่ไม่มีการเติมสารดังกล่าว กล่าวคือพอลิเมอร์ผสมที่เติม MA-g-PE จะมีช่วงของการเกิด cold drawing ที่ยาวขึ้นโดยเฉพาะที่อัตราส่วนของ HDPE 20% โดยน้ำหนัก พบว่ามีช่วงของการเกิด cold drawing ยาวที่สุด เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างวัฏภาคของ PLA และ HDPE ถูกปรับปรุงให้ดีขึ้นจากการเติม MA-g-PE ลงไป ส่งผลให้ค่า interfacial tension ของ HDPE ลดลง และลดการรวมตัวกันของอนุภาค HDPE ทำให้เกิดลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเส้นใยที่มีความละเอียดมากขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับการศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค SEM (หัวข้อที่ 4.1.5)



ภาพที่ 4.20 Tensile stress-strain curve ของพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่อัตราส่วนต่างๆของ HDPE โดย (a) ไม่เติม MA-g-PE และ (b) เติม MA-g-PE และภาพขยายของกราฟ stress-strain curve โดย (a') ไม่เติม MA-g-PE และ (b') เติม MA-g-PE

- Young's Modulus ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

พิจารณาค่า modulus ของ PLA HDPE และพอลิเมอร์ผสม ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.21(a) พบว่า modulus ของ PLA และ HDPE มีค่า 2890 MPa และ 921 MPa ตามลำดับ เมื่อผสม HDPE ลงใน PLA พบว่าค่า modulus จะมีแนวโน้มลดลงตามอัตราส่วนของ HDPE ที่เพิ่มขึ้น สำหรับกรณีของพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE พบว่าค่า modulus ที่อัตราส่วนของ HDPE 30-40% โดยน้ำหนัก มีค่าสูงกว่าในระบบที่ไม่เติม MA-g-PE เนื่องจากอนุภาคของ HDPE มีขนาดเล็กส่งผลให้มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นเส้นใยมากขึ้น ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมจึงมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปได้ดี

อย่างไรก็ตามเมื่อนำกฎการผสม (rule of mixture) (สมการที่ 4) มาพิจารณาร่วมด้วย พบว่าค่า modulus ของพอลิเมอร์ผสมทุกอัตราส่วนทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม MA-g-PE มีค่าสูงกว่ากฎการผสม โดยเฉพาะที่อัตราส่วนของ HDPE 10-20% โดยน้ำหนัก จะมีค่า modulus สูงกว่ากฎการผสมอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีสัณฐานวิทยาของ HDPE เป็นแบบเส้นใยซึ่งกระจายตัวในวัฏภาคของ PLA โดยมีการวางตัวตามแนวแรงดึง ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความสามารถต้านทานการเสียรูปได้ดี สำหรับที่อัตราส่วนของ HDPE 30-40% โดยน้ำหนัก จะมีค่า modulus ใกล้เคียงหรือน้อยกว่ากฎการผสม เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวลักษณะสัณฐานวิทยามีความซับซ้อนโดยมีส่วนที่เป็น PLA rich phase HDPE rich phase และ co-continuous ผสมปะปนกันอยู่ ส่งผลให้สัณฐานวิทยาของ HDPE มีลักษณะเป็นแบบแผ่น ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมจึงมีความสามารถต้านทานการเสียรูปได้น้อยลง

- Tensile strength ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

ในส่วนของค่า tensile strength แสดงดังภาพที่ 4.21(b) พบว่า PLA และ HDPE มีค่า tensile strength เท่ากับ 51 MPa และ 17 MPa ตามลำดับ เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสม พบว่าค่า tensile strength จะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับ PLA เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ HDPE มี interfacial adhesion ระหว่างวัฏภาคที่ต่ำ ส่งผลให้การถ่ายโอนแรงจากการทดสอบการดึงยึดมาสู่เสี้ยวของ HDPE เกิดได้ไม่ดี ค่า tensile strength จึงลดลง ในกรณีของพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE พบว่า tensile strength มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว ยกเว้นในกรณีที่อัตราส่วนของ HDPE 40% โดยน้ำหนัก จะมีค่า tensile strength มากกว่าระบบที่ไม่เติม MA-g-PE เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบเส้นใยมากขึ้นเมื่อเทียบกับในระบบที่ไม่เติม MA-g-PE

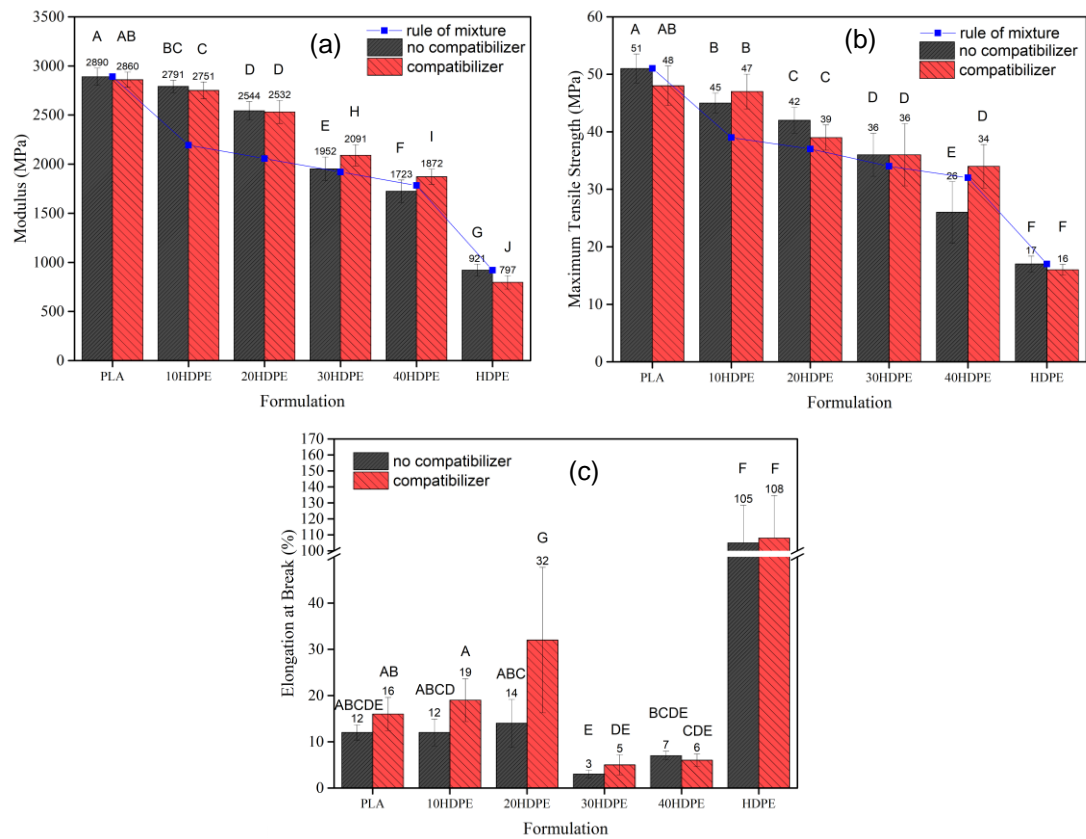
เมื่อพิจารณาร่วมกับกฎการผสมพบว่าพอลิเมอร์ผสมทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม MA-g-PE จะมีค่า tensile strength สูงกว่ากฎการผสม ยกเว้นพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ HDPE 40%

โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่า tensile strength ต่ำกว่ากฎการผสม เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวพอลิเมอร์ผสมจะมีสัณฐานวิทยาที่มีความซับซ้อนซึ่งประกอบไปด้วย PLA rich, HDPE rich phase และแบบ co-continuous ปะปนกันอยู่ ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างวัฏภาคที่ไม่ดี ส่งผลให้ tensile strength ลดลง

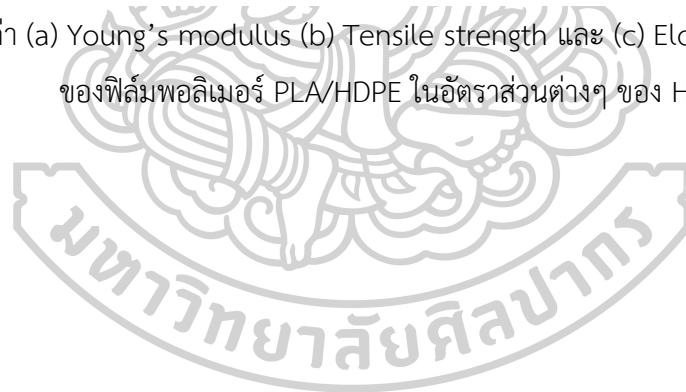
- Elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

สำหรับค่า elongation at break จะแสดงดังภาพที่ 4.21(c) พบว่า PLA และ HDPE มีค่า 12% และ 105% ตามลำดับ เมื่อผสม HDPE ลงใน PLA พบว่าค่า elongation at break จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA แต่เมื่ออัตราส่วนของ HDPE เพิ่มขึ้นเป็น 30% และ 40% โดยน้ำหนัก พบว่าค่า elongation at break จะลดลง เนื่องจากวัฏภาคของ LDPE เกิดการรวมตัวเป็นสัณฐานวิทยาแบบแผ่นที่มีขนาดสั้นร่วมกับแบบเส้นใย ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความสามารถในการยืดออกได้น้อยลงดังที่ได้กล่าวไปแล้วจากการวิเคราะห์ผลการทดลอง “stress-strain behavior ของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE”

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE พบว่าค่า elongation at break จะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ HDPE โดยที่อัตราส่วนของ HDPE 20% โดยน้ำหนัก จะมีค่า elongation at break สูงที่สุด โดยมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าวที่อัตราส่วนเดียวกัน เนื่องจากอิทธิพลของ MA-g-PE ส่งผลให้การรวมตัวกันของอนุภาค HDPE เกิดขึ้นได้น้อยลง ทำให้มีสัณฐานวิทยาของ HDPE แบบแผ่นน้อยลง มีส่วนที่เป็นลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเส้นใยมากขึ้น ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับการศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค SEM (หัวข้อที่ 4.1.5) แต่อย่างไรก็ตามที่อัตราส่วนของ HDPE 30-40% โดยน้ำหนัก จะมีค่า elongation at break ต่ำ ซึ่งแตกต่างกับพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE เนื่องจาก MA-g-PE ที่ใช้เป็น base ของ LDPE จึงส่งผลให้มีความเข้ากันได้ที่ไม่ดีกับพอลิเมอร์ PLA/HDPE



ภาพที่ 4.21 ค่า (a) Young's modulus (b) Tensile strength และ (c) Elongation at break (%) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE ในอัตราส่วนต่างๆ ของ HDPE



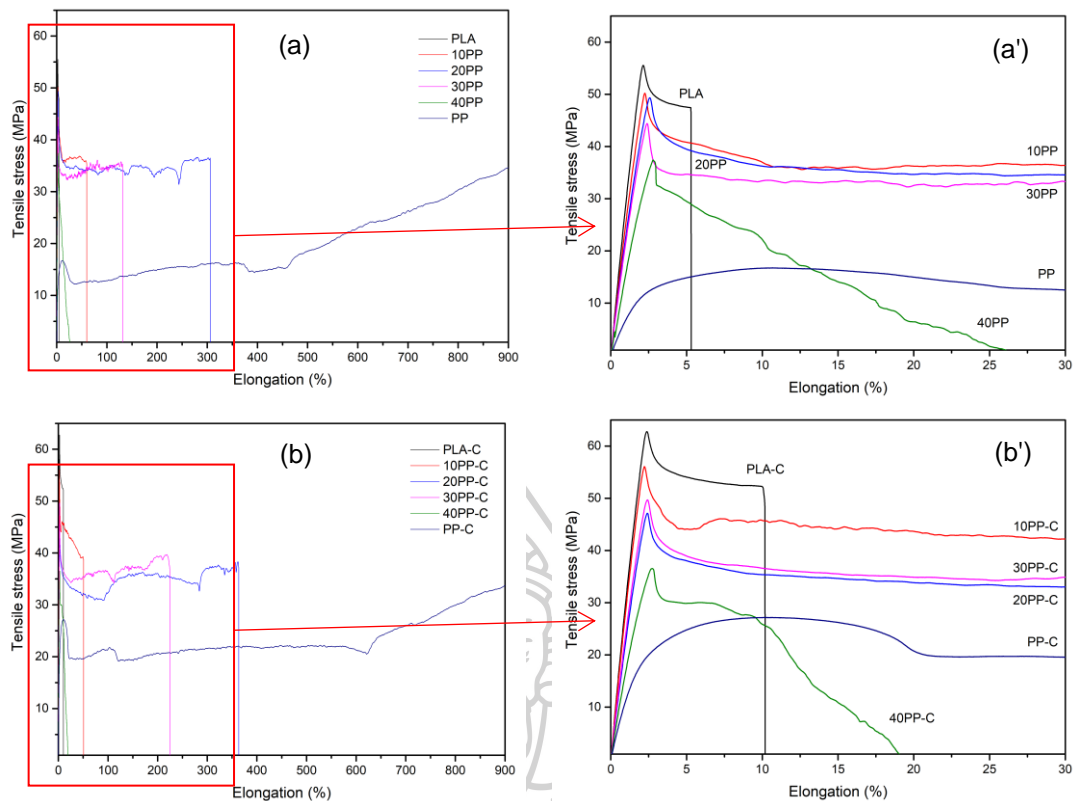
4.2.4 การศึกษาสมบัติการดึงยึดของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

- Stress-Strain Behavior ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

จากกราฟ stress-strain ดังแสดงในภาพที่ 4.22(a) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากราฟของ PLA มีลักษณะการเกิด yielding ที่ tensile stress สูงสามารถยืดออกได้น้อย สำหรับ PP มีลักษณะการเกิด yielding ที่ tensile stress ต่ำและเกิด cold drawing ที่ยาว โดยแรงเค้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามการยืดตัว

เนื่องจาก PP สามารถเกิด cold drawing ได้ ปล่อยให้แรงดึงสายโซ่พอลิเมอร์จะสามารถจัดเรียงตัว ส่งผลให้เกิดผลึกได้ในขณะให้แรงดึง ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวแสดงถึงการเกิด Strain hardening ของพอลิเมอร์ เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ PLA/PP พบว่าเมื่อให้แรงดึงกับพอลิเมอร์ผสมเลยจุด yield จะเห็นว่า ค่า tensile stress ลดลง พบการเกิด necking ที่ขึ้นงานและมีช่วงของการเกิด cold drawing ที่ยาวขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA นอกจากนี้ยังพบว่ากราฟ stress-strain มีลักษณะขรุขระเนื่องจากเกิดปรากฏการณ์ stick-slip ระหว่างวัฏภาคของ PLA กับ PP เช่นเดียวกับที่พบในฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE ดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.2.1 โดยที่อัตราส่วนของ PP 20 % โดยน้ำหนักสามารถยืดออกได้มากที่สุด เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีสัดส่วนวิทยาของ PP เป็นแบบเส้นใยซึ่งมีการวางตัวตามแนวแรงดึง อย่างไรก็ตามกราฟ stress-strain ที่อัตราส่วนของ PP 30 % โดยน้ำหนัก มีช่วง cold drawing ที่สั้นลง เนื่องจากอนุภาคของ PP เกิดการรวมตัวกันและเกิดเป็นสัดส่วนวิทยาแบบแผ่นร่วมกับแบบเส้นใย ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมสามารถยืดออกได้น้อยลง และที่อัตราส่วนของ PP 40% โดยน้ำหนัก พบว่ากราฟ stress-strain ไม่ปรากฏช่วง cold drawing ขึ้น เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะสัดส่วนวิทยาเป็นแบบแผ่นที่มีขนาดใหญ่ ส่งผลให้มีความสามารถยืดออกได้น้อยลงเมื่อเทียบกับที่อัตราส่วนของ PP 30% โดยน้ำหนัก ดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.1.7 การศึกษาโครงสร้างสัดส่วนวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/PP

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่เติม MA-g-PP พบว่ากราฟ stress-strain ที่อัตราส่วนของ PP 20-30% โดยน้ำหนัก ปรากฏช่วงการเกิด cold drawing ที่ยาวขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว แสดงดังภาพที่ 4.22(b) เนื่องจากอิทธิพลของ MA-g-PP ส่งผลให้ interfacial tension ของ PP ลดลง และลดการรวมตัวกันของอนุภาค PP ทำให้มีลักษณะสัดส่วนวิทยาของ PP เป็นแบบเส้นใยที่มีความละเอียดมากขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับการศึกษาโครงสร้างสัดส่วนวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค SEM



ภาพที่ 4.22 Tensile stress-strain curve ของพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่อัตราส่วนต่างๆ ของ HDPE โดย (a) ไม่เติม MA-g-PE และ (b) เติม MA-g-PE และภาพขยายของกราฟ stress-strain curve โดย (a') ไม่เติม MA-g-PE และ (b') เติม MA-g-PE

- Young's Modulus ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

พิจารณาค่า modulus ของ PLA PP และพอลิเมอร์ผสม แสดงดังภาพที่ 4.23(a) พบว่า PLA และ PP มีค่า modulus เท่ากับ 3185 MPa และ 769MPa ตามลำดับ สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ค่า modulus จะมีแนวโน้มลดลงตามอัตราส่วนของ PP ที่เพิ่มขึ้น [28] ในกรณีของพอลิเมอร์ PLA/PP ที่เติม MA-g-PP ค่า modulus ของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากอนุภาคของ PP มีขนาดที่เล็กลง จึงมีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบเส้นใยมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปได้ดี ส่วนในกรณีของ PP ที่เติม MA-g-PP พบว่ามีค่า modulus เพิ่มขึ้น เนื่องจาก PP ที่เติมสารดังกล่าวมีปริมาณผลึกสูงขึ้น ดังปรากฏในการทดสอบหัวข้อที่ 4.3.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

อย่างไรก็ตามเมื่อนำผลการผสม ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 4 มาพิจารณาร่วมด้วย พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนของ PP 10-30% โดยน้ำหนัก ทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม MA-g-PP มีค่า modulus สูงกว่ากฎการผสม เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีลักษณะสัณฐานวิทยาของ PP เป็นแบบเส้นใย โดยมีการวางตัวตามแนวแรงดึง ส่งผลให้มีความสามารถต้านทานการเสียรูปได้ดี ในกรณีที่มี

อัตราส่วนของ PP 40 % โดยน้ำหนัก ทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม MA-g-PP จะมีค่า modulus ใกล้เคียงหรือน้อยกว่ากฎการผสม เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าว มีสัดส่วนวิทยาของ PP เป็นแบบแผ่น ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมจึงมีความสามารถต้านทานการเสียรูปได้น้อยลง

- Tensile strength ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

สำหรับค่า tensile strength จะแสดงดังภาพที่ 4.23(b) พบว่า PLA และ PP มีค่า tensile strength เท่ากับ 55 MPa และ 36 MPa ตามลำดับ เมื่อผสม PP ลงใน PLA ค่า tensile strength ของพอลิเมอร์ผสมจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับ PLA [28] เนื่องจากพอลิเมอร์ PLA/PP มี interfacial adhesion ระหว่างวัฏภาคที่ต่ำ การถ่ายโอนแรงจากการทดสอบการดึงยึดมาสู่สัดส่วนแบบเส้นใยของ PP เกิดขึ้นได้ไม่ดี [8] ในกรณีของพอลิเมอร์ PLA/PP ที่เติม MA-g-PP จะมีค่า tensile strength ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว ยกเว้นที่อัตราส่วนของ PP 30-40% โดยน้ำหนัก ค่า tensile strength จะมากกว่าระบบที่ไม่เติม MA-g-PP เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีสัดส่วนวิทยาเป็นแบบเส้นใยมากขึ้นเมื่อเทียบกับในระบบที่ไม่เติม MA-g-PP

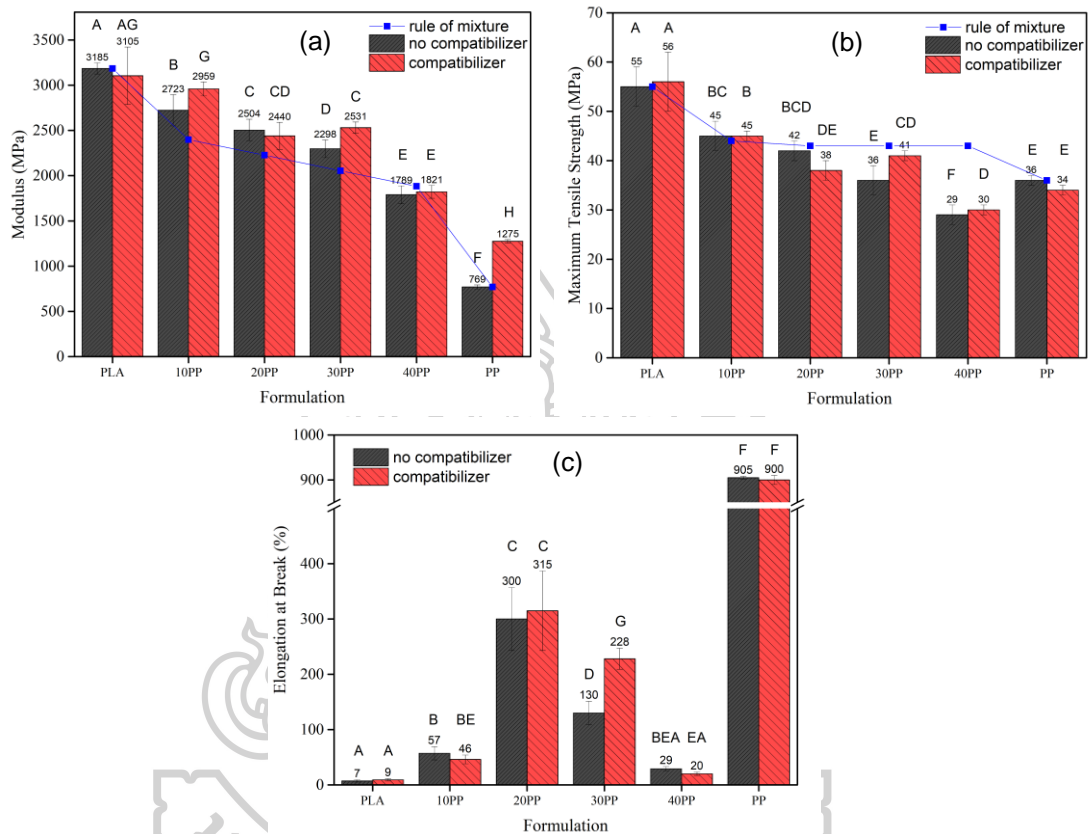
เมื่อพิจารณาร่วมกับกฎการผสม พอลิเมอร์ผสมทั้งในระบบที่เติมและไม่เติม MA-g-PP จะมีค่า tensile strength ต่ำกว่ากฎการผสม เนื่องจากในขณะที่ให้แรงดึงยึด สายโซ่โมเลกุลของ PP ในพอลิเมอร์ผสม จะมีความสามารถจัดเรียงตัวเพื่อเกิดผลึกได้น้อยกว่า neat PP โดยเฉพาะที่อัตราส่วนของ 40 % โดยน้ำหนัก จะมีค่า tensile strength ต่ำกว่ากฎการผสมมาก เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีสัดส่วนวิทยาที่ความซับซ้อน ประกอบไปด้วย PLA rich, HDPE rich phase และแบบ co-continuous ปะปนกันอยู่ ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างวัฏภาคที่ไม่ดี

- Elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

ในกรณีของ elongation at break แสดงดังภาพที่ 4.23(c) พบว่า PLA และ PP มีค่า elongation at break เท่ากับ 7 % และ 905 % ตามลำดับ เมื่อผสม PP ลงใน PLA ค่า elongation at break จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น [28] แต่เมื่ออัตราส่วนของ PP เพิ่มขึ้นเป็น 30-40 % โดยน้ำหนัก จะมีค่า elongation at break ลดลง เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าววัฏภาคของ PP เกิดการรวมตัวกัน และมีสัดส่วนวิทยาเป็นแบบแผ่นร่วมกับแบบเส้นใย ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความสามารถในการยืดออกได้น้อยลง ดังที่ได้กล่าวไปแล้วจากการวิเคราะห์ผลการทดลอง “stress-strain behavior ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP”

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ PLA/PP ที่เติม MA-g-PP พบว่าค่า elongation at break จะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ PP โดยเฉพาะที่อัตราส่วนของ PP 30 % โดยน้ำหนัก จะมีค่า elongation at

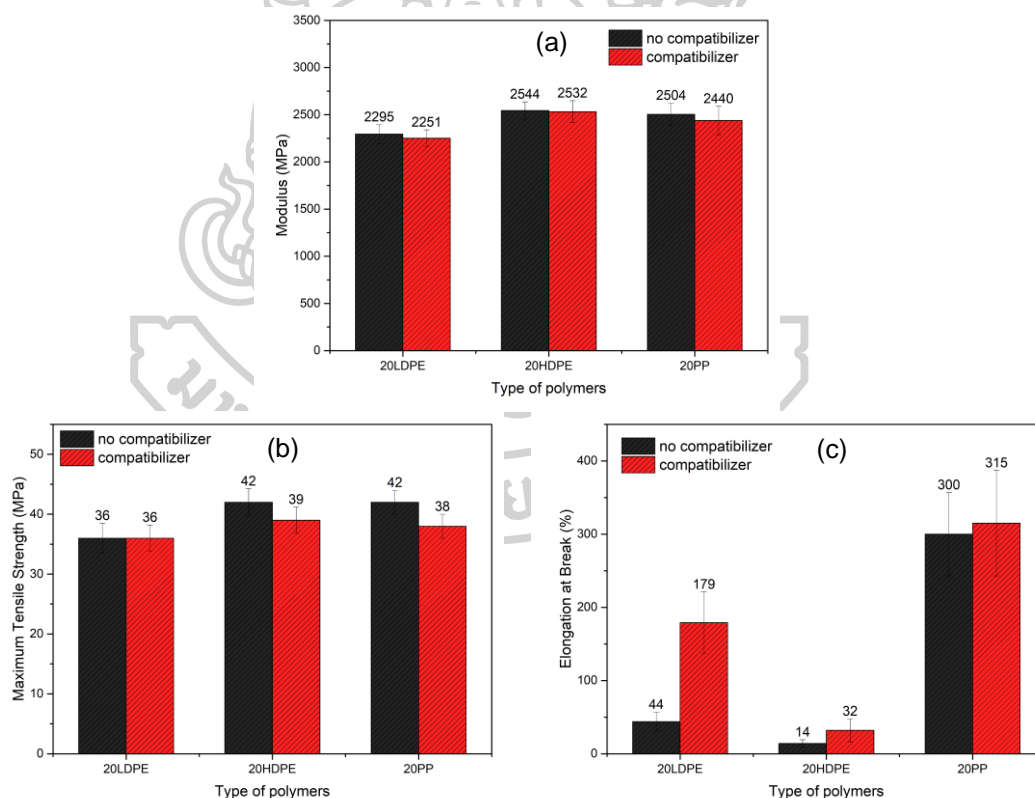
break สูงที่สุด โดยมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 1.8 เท่า เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม MA-g-PP ที่อัตราส่วนเดียวกัน เนื่องจากอนุภาคของ PP เกิดการรวมตัวกันได้น้อยลง ทำให้มีลักษณะสัณฐานวิทยาของ PP เป็นแบบเส้นใยมากขึ้น ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับการศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค SEM (หัวข้อที่ 4.1.7)



ภาพที่ 4.23 ค่า (a) Young's modulus (b) Tensile strength และ (c) Elongation at break (%) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP ในอัตราส่วนต่างๆ ของ PP

4.2.5 เปรียบเทียบสมบัติการดึงยึดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

จากการศึกษาพฤติกรรมการดึงยึดของฟิล์มพอลิเมอร์ทั้ง PLA/LDPE blends, PLA/HDPE blends และ PLA/PP blends แสดงดังภาพที่ 4.24 ในการเปรียบเทียบสมบัติการดึงยึดระหว่างพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ระบบ จะนำพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วน 80:20 มาพิจารณา เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวพอลิเมอร์ผสมจะมีสมบัติการดึงยึดสูงที่สุด และมีสัณฐานวิทยาของวัฏภาครอง (polyolefin disperse phase) เป็นแบบเส้นใย เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ระบบ พบว่ามีค่า Young's modulus และ Tensile strength ใกล้เคียงกัน ดังแสดงในภาพที่ 4.24(a-b) ในกรณีของค่า Elongation at break พบว่าพอลิเมอร์ทั้ง 3 ระบบที่มีค่า Elongation ที่แตกต่างกัน โดยพอลิเมอร์ PLA/PP จะมีค่า Elongation สูงที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ PLA/PP สามารถยืดออกได้ดี เมื่อพิจารณาจากค่า Young's modulus Tensile strength และ Elongation at break แล้ว อาจกล่าวได้ว่าการผสม PP ลงใน PLA ที่อัตราส่วน PLA/PP 80:20 จะส่งผลให้เกิดการปรับปรุงสมบัติความเหนียวของ PLA ได้อย่างมีประสิทธิภาพที่สุด

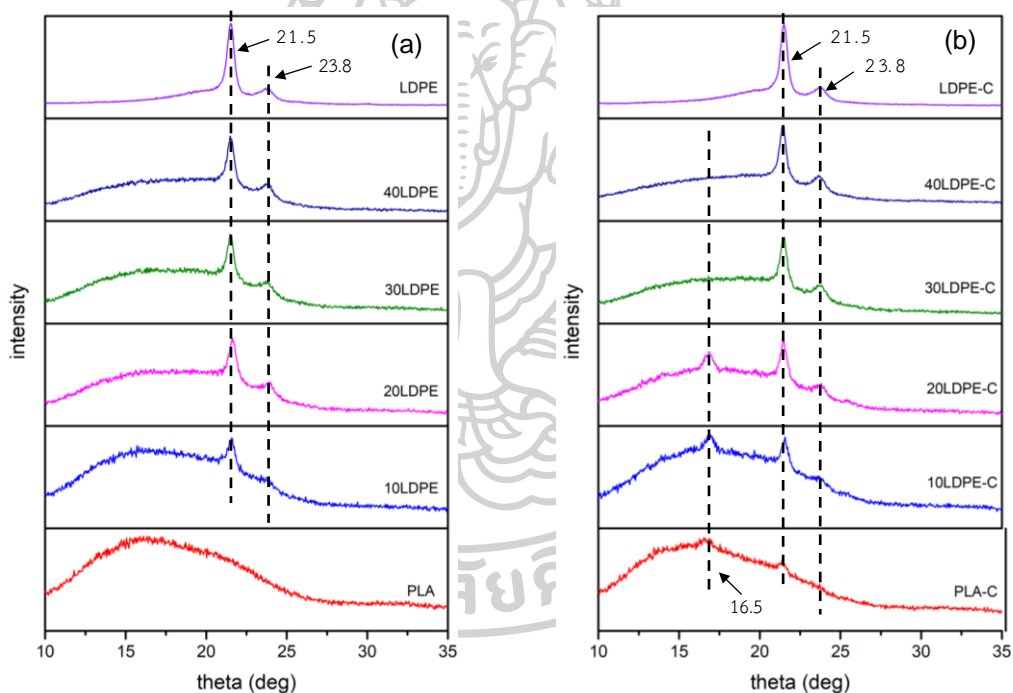


ภาพที่ 4.24 ค่า (a) Young's modulus (b) Tensile strength และ (c) Elongation at break (%) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE PLA/HDPE และ PLA/PP

4.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ในการขึ้นรูปด้วยวิธีการ cast film extrusion ซึ่งเกิดกระบวนการ in-situ micro fibrillation ของ polyolefin ควบคู่ไปด้วย อาจส่งผลต่อการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ได้ เนื่องจากอิทธิพลจากกระบวนการขึ้นรูป เช่นอุณหภูมิและแรงดึงจากขั้นตอนการขึ้นรูป ซึ่งโครงสร้างผลึกของพอลิเมอร์ที่เปลี่ยนแปลงไปจะส่งผลต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ เช่น สมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกล เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาผลึกของพอลิเมอร์โดยอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านส่วนที่เป็นผลึกของ PLA, polyolefin และพอลิเมอร์ผสม โดยเทคนิคนี้คือ XRD spectroscopy ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบจะเป็น XRD pattern ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง ความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่วัดได้ (Intensity) กับมุมที่ทำกรวัด (2Θ)

4.3.1 การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE



ภาพที่ 4.25 XRD patterns ของฟิล์ม PLA/LDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE

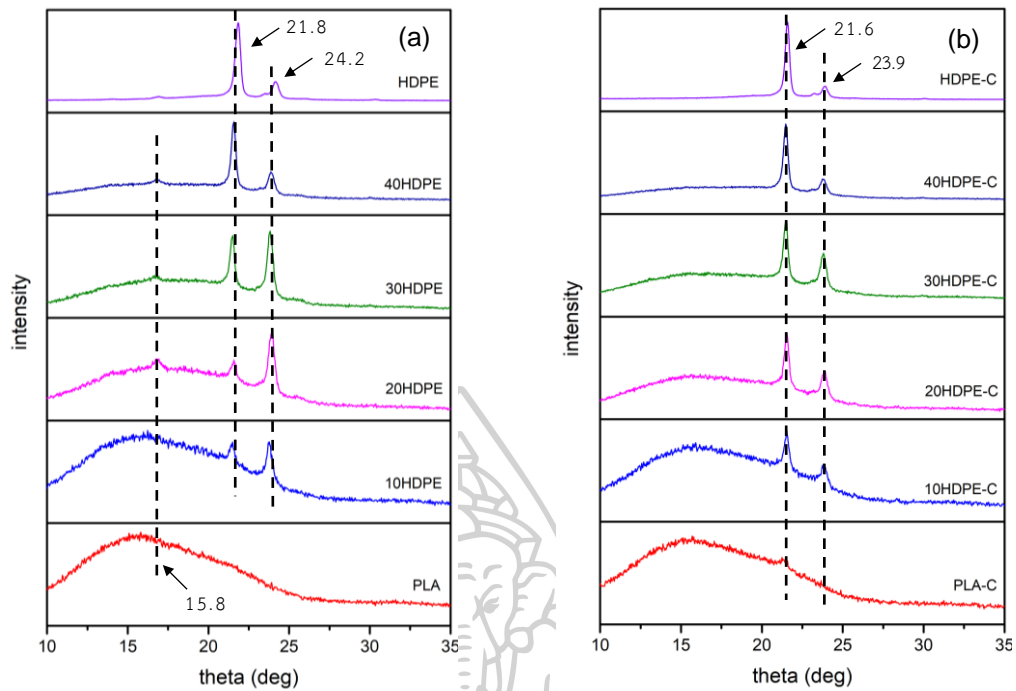
การศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยพิจารณา XRD patterns ของ PLA, LDPE และ PLA/LDPE ที่แสดงในภาพที่ 4.25 (a) นั้นพบว่ากราฟ XRD pattern ของ LDPE จะปรากฏ diffraction peak ที่มุม 2Θ เท่ากับ 21.5° และ 23.8° ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกในระนาบ (110) และ (200) ในผลึกของ LDPE ตามลำดับ สำหรับ PLA จะปรากฏกราฟที่มีลักษณะเป็น broad peak แสดงถึงความเป็นอสัณฐานของ PLA ตามรายงานของ Noredidine Medjdoub และคณะ [50] ได้กล่าวว่า XRD pattern ของ PLA นั้นจะปรากฏ diffraction peak ที่มุม 2Θ เท่ากับ 16.7° ซึ่งจะสัมพันธ์กับ

โครงสร้างผลึกในระนาบ (100)/(200) ของผลึกรูปแบบ α -form และ β -form ของ PLA แต่ในงานวิจัยนี้ XRD pattern ของ PLA ไม่ปรากฏพีกที่กล่าวถึงชัดเจนนัก อย่างไรก็ตามในการศึกษาฟิล์มด้วยเทคนิค DSC จะปรากฏพีคการดูดความร้อนของผลึก PLA ซึ่งน่าจะเกิดจาก cold crystallization (ดูรายละเอียดตอนที่ 4.4.1)

เมื่อพิจารณาฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE ซึ่งมีวัฏภาคของ LDPE เป็นเส้นใย (micro fibrillation) กระจายตัวอยู่ใน PLA ปรากฏ XRD pattern ของ PLA ไม่มีการเปลี่ยนแปลง ส่วน XRD pattern ของ LDPE พบว่า intensity ของ diffraction peak สูงขึ้นเมื่อปริมาณ LDPE เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงถึงปริมาณผลึกที่มากขึ้น และเมื่อพิจารณาดำแหน่ง diffraction peak ของ PLA และ LDPE พบว่าไม่มีการเลื่อนตำแหน่งของ 2θ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกใน PLA และ LDPE เช่นเดียวกับที่พบในงานวิจัยของ Noredidine Medjdoub และคณะ [50] ที่ได้ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ (LLDPE-LDPE) ที่อัตราส่วน 0:100, 30:70, 50:50, 70:30 และ 100:0 ด้วยการหลอมผสมในเครื่อง internal mixer ที่ความเร็วรอบ 50 rpm อุณหภูมิ 180 °C พบว่าโครงสร้างผลึกของ LDPE ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

ในกรณีของ PLA ที่เติม MA-g-PE (PLA-C) พบว่า XRD pattern จะปรากฏ diffraction peak ที่มุม 2θ เท่ากับ 16.5° ซึ่งเป็นตำแหน่ง diffraction peak ของ PLA เนื่องจากขณะที่เกิดการเย็นตัว PLA จะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดผลึก ด้วยหมู่ MA ที่อยู่ที่ MA-g-PE และที่มุม 21.5° ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกในระนาบ (110) ของ LDPE จาก MA-g-PE ที่เติมลงไป สำหรับพอลิเมอร์ PLA/LDPE/MA-g-PE ที่มีอัตราส่วนของ LDPE 10-20 % โดยน้ำหนัก พบว่า XRD pattern จะปรากฏ diffraction peak ที่มุม 2θ เท่ากับ 16.5° ซึ่งแสดงถึงการเกิดผลึกที่เพิ่มขึ้นของ PLA ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น

4.3.2 การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE



ภาพที่ 4.26 XRD pattern ของ PLA/HDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE

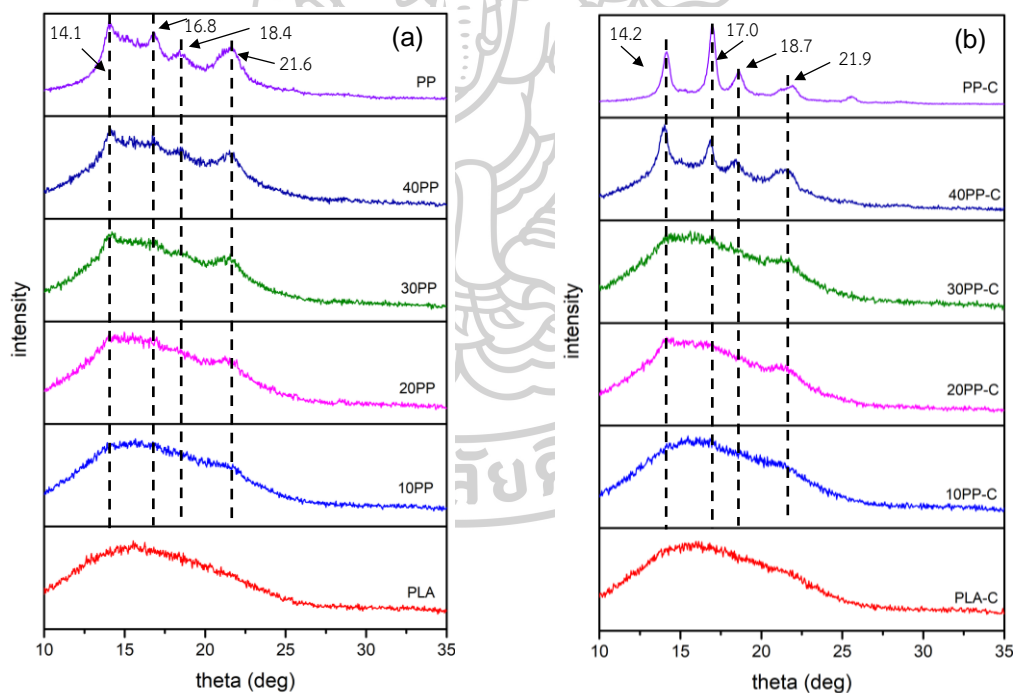
การศึกษาโครงสร้างของผลึก โดยพิจารณา XRD patterns ของ PLA HDPE และ PLA/HDPE ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.26(a) นั้นพบว่ากราฟ HDPE จะปรากฏ diffraction peak ที่มุม 2θ เท่ากับ 21.8° และ 24.2° ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกในระนาบ (110) และ (200) ในผลึกของ HDPE ตามลำดับ [51, 52] สำหรับ PLA จะปรากฏกราฟที่มีลักษณะเป็น broad peak ซึ่งแสดงถึงความเป็นอสัณฐานของ PLA ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในตอนต้นที่ 4.3.1

เมื่อพิจารณาฟิล์ม PLA/HDPE ซึ่งมี HDPE เป็นเส้นใยกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคของ PLA พบว่า XRD pattern ของ PLA จะปรากฏ diffraction peak ที่มุม 2θ เท่ากับ 16.2° ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกในระนาบ (110) ของ PLA สำหรับกราฟ XRD pattern ของ HDPE พบว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของ diffraction peak ซึ่งแสดงว่าการเกิดกระบวนการ in-situ micro-fibrillation ของ HDPE ไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างผลึก แต่ทำให้ปริมาณผลึกของแต่ละระนาบเปลี่ยนแปลงไป โดยสังเกตได้จาก intensity ของผลึกในระนาบ (110) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วน intensity ของผลึกในระนาบ (200) จะมีแนวโน้มลดลง เมื่อปริมาณ HDPE ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น ผลการทดสอบดังกล่าวคล้ายกับที่พบในงานวิจัยของ Gaurav Madhu และคณะ [25] ซึ่งได้ทำการได้ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ของ HDPE PLA และพอลิเมอร์ HDPE/PLA ที่อัตราส่วน 80:20 โดยการหลอมผสม ด้วยเครื่อง single screw extruder ที่อุณหภูมิ 190°C พบว่ากราฟ XRD pattern ของ HDPE ปรากฏ diffraction peak ที่มุม 2θ เท่ากับ 21.7° และ 24.1° และสำหรับ PLA ปรากฏกราฟที่มี

ลักษณะเป็น broad peak ในกรณีของพอลิเมอร์ HDPE/PLA ไม่พบการเปลี่ยนแปลง diffraction peak แต่ intensity มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ HDPE ซึ่งหมายถึงปริมาณผลึกที่สูงขึ้น

ในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่เติม MA-g-PE ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.26(b) พบว่า XRD pattern ของ PLA-C มีลักษณะเป็น broad peak โดยพบ diffraction peak ขนาดเล็กที่ 21.6° ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างผลึกในระนาบ (110) ของ LDPE จาก MA-g-PE ที่เติมลงไป ส่วน HDPE-C นั้นไม่พบการเปลี่ยนแปลงของ diffraction peak เมื่อเทียบกับ HDPE สำหรับพอลิเมอร์ PLA/HDPE/MA-g-PE พบว่ากราฟ XRD pattern ไม่มีการเปลี่ยนแปลง intensity ของ diffraction peak ซึ่งจะแตกต่างกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม MA-g-PE โดยที่อัตราส่วนของ HDPE 20-30 % โดยน้ำหนัก จะมี intensity ของผลึกในระนาบ (200) ลดลง ซึ่งแสดงถึงการลดลงของปริมาณผลึก เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว แสดงให้เห็นว่าการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง interface ของพอลิเมอร์ทั้งสองไม่ส่งผลต่อโครงสร้างผลึก แต่ส่งผลต่อปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสม

4.3.3 การศึกษาโครงสร้างผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP



ภาพที่ 4.27 XRD patterns ของฟิล์ม PLA/PP (a) ไม่มี MA-g-PP และ (b) มี MA-g-PP

การศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยพิจารณา XRD patterns ของ PLA, PP และ PLA/PP แสดงดังภาพที่ 4.27(a) พบว่ากราฟ XRD pattern ของ PP จะปรากฏ diffraction peak ที่มุม 2θ เท่ากับ 14.1° , 16.8° , 18.4° และ 21.6° แสดงถึงโครงสร้างผลึกในระนาบ (110) (040) (130) และ (111) ตามลำดับ [51] ซึ่ง PP เป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างผลึกหลายรูปแบบ แบ่งออกเป็น α -form

มีโครงสร้างผลึกแบบ Monoclinic แบบ β -form มีโครงสร้างผลึกเป็น Hexagonal และแบบ γ -form มีโครงสร้างผลึกเป็น Triclinic โดยทั่วไปแล้ว PP จะมีรูปแบบโครงสร้างเป็น α -form ซึ่งปรากฏ diffraction peak ที่มุม 2θ เท่ากับ 14.2° 17.0° และ 18.8° ในระนาบ (110) (040) และ (130) ตามลำดับ [53] ในส่วนของ PLA พบว่ากราฟ XRD pattern มีลักษณะเป็น broad peak ซึ่งแสดงถึงความเป็นอสัณฐานของ PLA ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในตอนต้นที่ 4.3.1

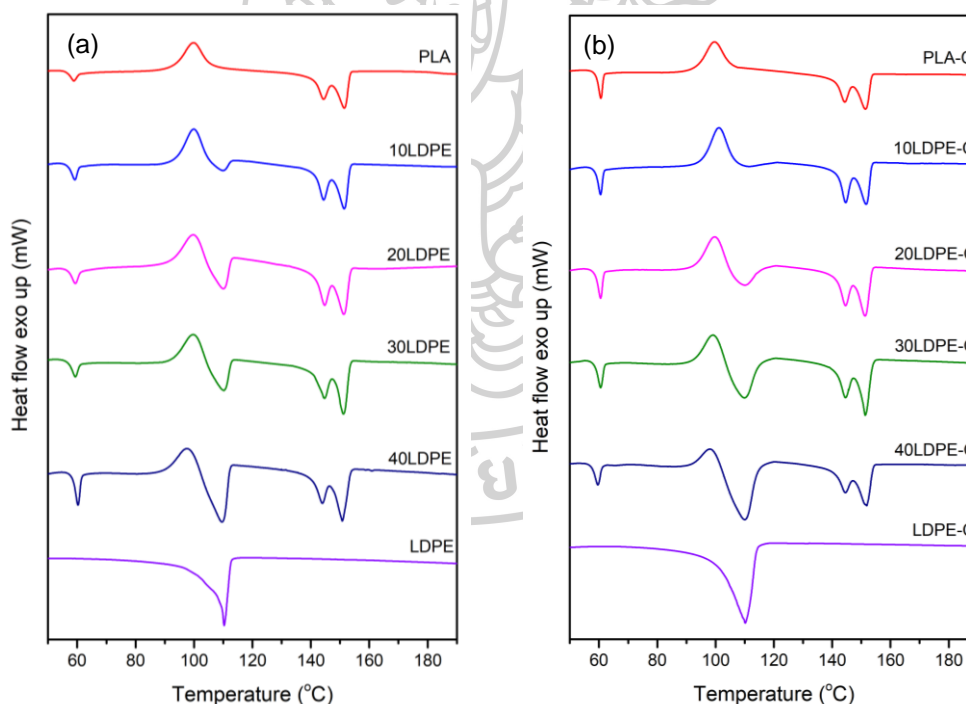
สำหรับฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP ที่มี PP เป็นเส้นใยกระจายตัวอยู่ใน PLA พบว่า XRD patterns จะแสดง diffraction peak ของ PP ที่ตำแหน่งเดิมเมื่อเทียบกับ neat PP ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกใน PP โดยเมื่อปริมาณ PP เพิ่มขึ้น intensity จะมีแนวโน้มสูงขึ้น ซึ่งแสดงถึงปริมาณผลึกที่มากขึ้นของ PP ในส่วนของ PLA พบว่า diffraction peak ของ PP จะทับซ้อนกับของ PLA ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ความเป็นผลึกของ PLA ได้ จากผลการทดสอบดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า การเกิดกระบวนการ in-situ micro-fibrillation ของ PP ในพอลิเมอร์ผสมไม่ส่งผลให้รูปแบบผลึกของพอลิเมอร์มีการเปลี่ยนแปลง

ในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่เติม MA-g-PP ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.27(b) พบว่ากราฟ XRD pattern ของ PLA-C มีลักษณะเป็น broad peak ในส่วนของ PP-C นั้นปรากฏ diffraction peak ที่มีลักษณะเป็น shape peak มี intensity ที่สูง ซึ่งแสดงถึงปริมาณผลึกที่มากกว่าเมื่อเทียบกับ PP เมื่อพิจารณากราฟ XRD pattern ของพอลิเมอร์ PLA/PP/MA-g-PP พบว่ามีลักษณะคล้ายกับพอลิเมอร์ PLA/PP โดยไม่พบการเลื่อนตำแหน่งของ diffraction peak แต่ที่อัตราส่วน 40 % โดยน้ำหนัก พบว่า diffraction peak มีลักษณะเป็น shape peak มากขึ้น เช่นเดียวกับกรณีของ PP ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น ผลการทดสอบดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า การเกิดอันตรกิริยาของพอลิเมอร์ทั้งสองจะส่งผลให้ปริมาณผลึกเปลี่ยนแปลงโดยไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างผลึก

4.4 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

โดยทั่วไปแล้วมีปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ เช่น ความซับซ้อนของโครงสร้างโมเลกุล (complexity) น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ สำหรับปัจจัยที่มาจากกระบวนการขึ้นรูป ได้แก่ สภาพการเย็นตัว การให้แรงกระทำระหว่างกระบวนการขึ้นรูป ซึ่งมีอิทธิพลต่อการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ [54] เป็นต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างแบบเส้นใยที่เกิดขึ้นจากกระบวนการ in-situ micro-fibrillation มีต่อสมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PLA, PE และ PLA/PE ด้วยเทคนิค DSC ซึ่งสามารถทำให้ทราบถึง สมบัติที่สำคัญต่างๆของพอลิเมอร์ เช่น อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass-Rubbery transition temperature, T_g) อุณหภูมิการตกผลึกขณะให้ความร้อน (Cold crystallization temperature, T_{cc}) อุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) และความเป็นผลึก (Crystallinity) โดยในงานวิจัยนี้จะใช้โหมด Temperature scan ช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 200 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 3 °C/นาที

4.4.1 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE



ภาพที่ 4.28 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, LDPE และ PLA/LDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญลักษณ์ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1

ตารางที่ 4.4 สมบัติ T_g , T_{cc} , T_m และ crystallinity ของ PLA และ LDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/LDPE และ PLA/LDPE/MA-g-PE ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1

Formula	PLA				LDPE	
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	T_m (°C)	X_c (%)
Non-compatibilizer						
PLA	58.9	99.8	144.4/151.4	6.2	-	-
10LDPE	59.2	99.9	144.4/151.4	11.9	110.0	10.6
20LDPE	59.4	99.7	144.8/151.3	14.7	110.1	14.9
30LDPE	59.4	99.7	144.7/151.2	21.2	110.2	10.7
40LDPE	60.3	101.8	143.9/150.7	26.4	109.6	15.5
LDPE	-	-	-	-	110.2	33.2
Compatibilizer						
PLA-C	60.7	99.8	144.3/151.4	3.4	-	-
10LDPE-C	60.6	101.2	144.6/151.6	10.6	111.5	6.3
20LDPE-C	60.6	104.7	144.6/151.3	11.8	110.1	9.3
30LDPE-C	60.6	103.6	144.5/151.3	17.1	109.9	13.2
40LDPE-C	59.7	98.0	144.5/151.8	19.1	110.0	16.8
LDPE-C	-	-	-	-	110.0	36.3

First heating scan: พฤติกรรมภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม แสดงในภาพที่ 4.28 และค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบแสดงในตารางที่ 4.4

- Glass-Rubbery Transition ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบ DSC ของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ดังแสดงในภาพที่ 4.28(a) พบว่า PLA ปรากฏอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition, T_g) ที่อุณหภูมิ 58.9 °C ซึ่งมีลักษณะการเกิด relaxation ของสายโซ่พอลิเมอร์ โดยดูจากลักษณะของพีค endothermic ใน thermogram ซึ่งเกิดจากการที่สายโซ่โมเลกุลของ PLA เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจากกระบวนการขึ้นรูป ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อนอีกครั้งภายใต้สภาวะที่ทดสอบในเครื่อง DSC ที่จุดเปลี่ยนสถานะนี้ โมเลกุลของ PLA จะเกิดการคลายตัว โดยทั่วไปแล้วความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมสามารถสังเกตได้จากการเลื่อนของ T_g ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่าเมื่อผสม LDPE ลงใน PLA ไม่พบการเลื่อนของ T_g โดยจะพบที่ 59 °C ในทุกอัตราส่วนการผสม แสดงให้เห็นว่า PLA และ LDPE ไม่มีอันตรกิริยา ใดๆต่อกัน [50, 55]

- Cold Crystallization ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ขณะให้ความร้อนแก่ PLA ในช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่า T_g แต่ต่ำกว่า T_m กล่าวคือ ช่วงอุณหภูมิระหว่าง T_g - T_m จะพบพีคของการคายพลังงานความร้อน (exothermic peak) ที่อุณหภูมิ 99.8 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.28(a) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการก่อตัวเป็นผลึกของ PLA ซึ่งเกิดจากสายโซ่โมเลกุล

บางส่วนของ PLA ที่จัดเรียงตัวเพื่อเกิดผลึกไม่ทันในขั้นตอนการขึ้นรูปฟิล์ม เมื่อได้รับความร้อนอีกครั้ง ส่วนของโมเลกุลดังกล่าว จึงเกิดการจัดเรียงตัวใหม่เพื่อเกิดผลึก [56, 57] เมื่อผสม LDPE ลงใน PLA พบว่า PLA ในพอลิเมอร์ผสมสามารถเกิดผลึกขึ้นเมื่อได้รับความร้อนเช่นเดียวกับ neat PLA โดยพีคของ T_{cc} จะปรากฏที่อุณหภูมิ 99.9 °C โดยเกิดการซ้อนทับ (overlap) กันบางส่วนกับพีคของการดูดพลังงาน T_m ของ LDPE (T_m ของ LDPE มีค่าประมาณ 110.0 °C) แสดงให้เห็นว่าการเติม LDPE ลงไปใน PLA ไม่ส่งผลกระทบต่อ T_{cc} ของ PLA เนื่องจาก PLA และ LDPE ไม่มีอันตรกิริยาใดๆ ต่อกัน

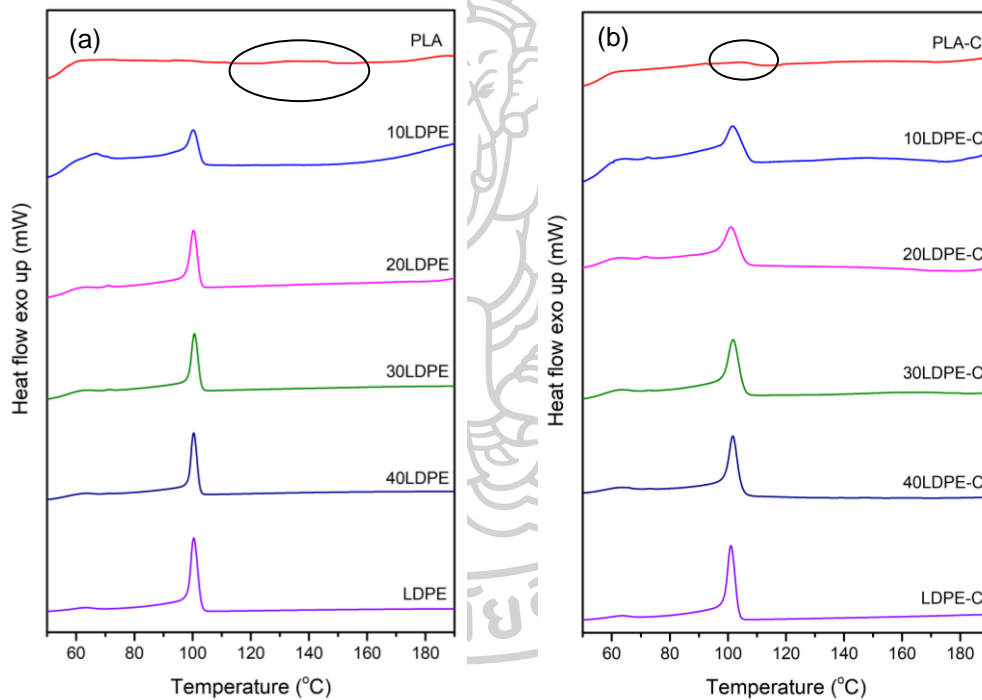
- Melting Temperature ของพอลิเมอร์ผสม

เมื่อให้ความร้อนต่อเนื่องจากจุดที่เกิด cold crystalline จะปรากฏ endothermic peak ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่แสดงการหลอมผลึก (T_m) ของ LDPE ที่อุณหภูมิ 110.2 °C และเมื่อให้ความร้อนต่อเนื่องไปอีก จะปรากฏ endothermic peak ของ PLA) ที่อุณหภูมิ 144.4 และ 151.4 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.28(a) ซึ่งคืออุณหภูมิการหลอมของผลึก PLA ที่มีรูปแบบ β -form และ α -form ตามลำดับ โดยผลึกรูปแบบ β -form ซึ่งหลอมที่อุณหภูมิต่ำ จะมีความเป็นระเบียบน้อยกว่าผลึกรูปแบบ α -form [50, 58] เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมพบว่าการผสม LDPE ลงใน PLA ไม่ส่งผลกระทบต่อ T_m ของทั้ง PLA และ LDPE ในพอลิเมอร์ผสม อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟพีค T_m ของ PLA พบว่าพีค α -form มีพื้นที่ใต้กราฟมากกว่าพีค β -form เนื่องจากในขั้นตอนการขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมจะได้รับแรงดึง ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวแล้วเกิดเป็นผลึกรูปแบบ α -form ได้ดีกว่า β -form [58]

- Crystallinity ของพอลิเมอร์ผสม

เมื่อพิจารณาถึงความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสม (ตารางที่ 4.4) โดยแบ่งเป็นผลึกของ PLA และ LDPE พบว่าการผสม LDPE ลงใน PLA ส่งผลให้ PLA มีความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นจาก 6.2% เป็น 11.9%, 14.7%, 21.2% และ 26.4% เมื่อปริมาณของ LDPE เพิ่มขึ้น 10%, 20%, 30% และ 40% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เนื่องจากในขณะที่ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ T_{cc} ส่วนที่เป็น amorphous ของ LDPE จะอยู่ในสถานะ flexible จึงเหนี่ยวนำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เกิดการสั้นไหว แล้วเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ จึงเกิดผลึกในขั้น cold Crystallization ณ ที่บริเวณ interface [57] ในส่วนความเป็นผลึกของ LDPE พบว่ามีความเป็นผลึกลดลงจาก 33.2% เป็น 10.6%, 14.9%, 10.7% และ 15.5% เมื่อผสม LDPE เป็นปริมาณ 10%, 20%, 30% และ 40% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าปริมาณผลึกของ LDPE ในพอลิเมอร์ผสม น้อยกว่าปริมาณผลึกของ neat LDPE เนื่องจาก LDPE เกิดการตกผลึกท่ามกลางผลึกของ PLA อาจกล่าวได้ว่า LDPE เกิดผลึกในพื้นที่จำกัด ซึ่งเป็นอุปสรรคในการเกิดผลึกของ LDPE ส่งผลให้มีความเป็นผลึกลดลง [59]

ในทำนองเดียวกันการเติม MA-g-PE ลงในพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ 3 % โดยน้ำหนัก ดังแสดงในภาพที่ 4.25 (b) และตารางที่ 4.4 พบว่า DSC thermogram มีลักษณะเช่นเดียวกับพอลิเมอร์ PLA/LDPE ที่ไม่เติมสารดังกล่าว กล่าวคือ พบ T_g ของ PLA และยังปรากฏ T_{cc} ที่มีลักษณะซ้อนทับกับพีคการหลอมของ LDPE นอกจากนี้ยังปรากฏการหลอมของ PLA 2 พีคซึ่งคือ T_m ปรากฏ 2 ค่า ในส่วนของพีค cold crystallization จะปรากฏที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากในช่วงอุณหภูมิที่เกิด cold crystallization ของ PLA วัฏภาคของ LDPE ยังไม่ถูกหลอม ดังนั้นผลึกของ LDPE จึงทำให้ PLA ขยับได้ยาก เนื่องจากการอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นที่ interface ของ PLA กับ LDPE และเมื่อพิจารณาความเป็นผลึกของ PLA และ LDPE ในพอลิเมอร์ผสม พบว่าความเป็นผลึกของ PLA และ LDPE จะมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากความสามารถในการเกิดผลึกของ PLA และ LDPE ถูกรบกวนโดยการเข้ากันได้ของ PLA กับ LDPE



ภาพที่ 4.29 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, LDPE และ PLA/LDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญลักษณ์ C) ในขั้นตอน cooling

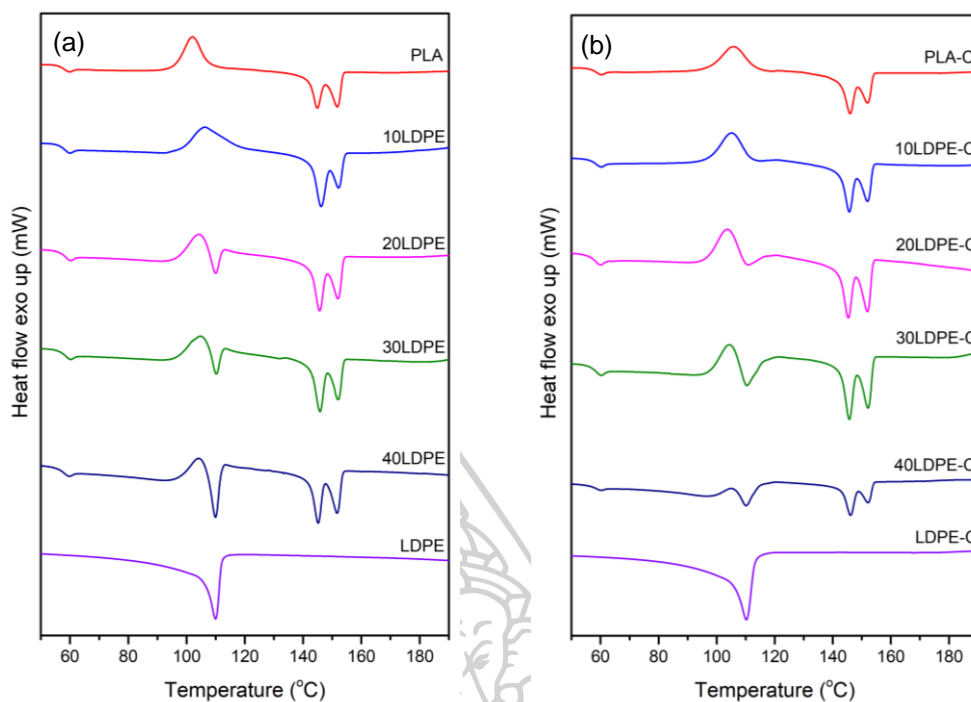
ตารางที่ 4.5 สมบัติ T_c และ crystallinity ของ PLA และ LDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/LDPE และ PLA/LDPE/MA-g-PE ในขั้นตอน cooling

Formula	PLA		LDPE		
	T_c (°C)	H_c (J/g)	T_c (°C)	H_c (J/g)	X_c (%)
Non-compatibilizer					
PLA	-	-	-	-	-
10LDPE	-	-	100.3	4.9	17.6
20LDPE	-	-	100.4	15.4	26.9
30LDPE	-	-	100.7	17.1	20.3
40LDPE	-	-	100.5	26.7	30.5
LDPE	-	-	100.6	85.5	37.7
With compatibilizer					
PLA-C	-	-	-	-	-
10LDPE-C	-	-	101.7	6.7	23.9
20LDPE-C	-	-	101.1	14.7	26.3
30LDPE-C	-	-	101.9	23.2	27.6
40LDPE-C	-	-	101.7	30.3	27.1
LDPE-C	-	-	101.2	90.4	32.3

Cooling step: พฤติกรรมกายการหล่อเย็นของพอลิเมอร์ผสมจะแสดงในภาพที่ 4.29 และค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบจะแสดงในตารางที่ 4.5

เมื่อพิจารณา DSC thermogram ในขั้นตอนการหล่อเย็น ดังแสดงในภาพที่ 4.29 (a) พบว่า PLA และส่วนของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ไม่ปรากฏเกิดการตกผลึกอย่างเห็นได้ชัดในขณะ cooling [50, 60] โดยหาก PLA เกิดการตกผลึกจะพบ T_c ที่อุณหภูมิ 127 °C [61] เมื่อลดอุณหภูมิของพอลิเมอร์หลอมลงมาจนถึงอุณหภูมิ 100 °C จะพบพีคของการคายพลังงาน ซึ่งแสดงถึงการเกิดผลึกของ LDPE ซึ่งในทุกอัตราส่วนผสมของ LDPE อุณหภูมิ T_c จะไม่เปลี่ยนแปลง จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า LDPE ไม่ได้ทำหน้าที่เป็น nucleating agent ให้กับ PLA อย่างชัดเจน แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อสังเกต thermogram ใน cooling scan จะเห็นการเกิดผลึกอย่างช้าๆ กล่าวคือ มีปรากฏการณ์การคายพลังงานอย่างช้าๆ และ เป็นพีคที่กว้างมาก ซึ่งอาจเป็นการเกิดผลึกของ PLA

เมื่อพิจารณา DSC thermogram ของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE (ภาพที่ 4.29 (b)) พบว่ามีลักษณะคล้ายกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว โดยไม่พบการตกผลึกของ PLA และพบพีคการคายพลังงานเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 101 °C ในทุกอัตราส่วนการผสม ซึ่งแสดงถึงการเกิดผลึกของ LDPE ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น



ภาพที่ 4.30 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, LDPE และ PLA/LDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญลักษณ์ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2

ตารางที่ 4.6 สมบัติ T_g , T_{cc} , T_m และ crystallinity ของ PLA และ LDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/LDPE และ PLA/LDPE/MA-g-PE ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2

Formula	PLA				LDPE	
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	T_m (°C)	X_c (%)
Non-compatibilizer						
PLA	59.7	102.1	144.8/151.8	6.8	-	-
10LDPE	59.9	106.0	146.2/152.2	17.8	-	-
20LDPE	60.1	104.1	145.6/151.9	20.9	110.0	5.4
30LDPE	60.1	104.4	145.8/152.0	25.1	110.2	4.0
40LDPE	59.6	103.9	145.1/151.6	34.6	109.9	7.1
LDPE	-	-	-	-	109.8	34.8
With compatibilizer						
PLA-C	60.2	105.8	145.9/151.9	5.6	-	-
10LDPE-C	60.2	105.1	145.7/152.0	12.8	114.9	2.5
20LDPE-C	59.9	103.7	145.3/151.9	20.3	111.0	3.1
30LDPE-C	60.2	104.2	145.7/152.1	22.8	110.3	4.2
40LDPE-C	60.1	104.9	146.1/152.1	29.6	110.3	3.3
LDPE-C	-	-	-	-	110.1	35.9

Second heating scan: พฤติกรรมภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะแสดงในภาพที่ 4.30 และค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบจะแสดงในตารางที่ 4.6

- Glass-Rubbery Transition ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE thermogram ที่ได้จากการทดสอบ DSC แสดงในภาพที่ 4.30 (a) ซึ่งพบว่า ปรากฏ T_g ของ PLA ที่อุณหภูมิ 59.7 °C ซึ่งมีค่าอุณหภูมิสูงกว่าการได้รับความร้อนครั้งที่ 1 ประมาณ 0.8 °C และไม่พบการเกิด relaxation ของสายโซ่พอลิเมอร์ เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ได้ผ่านการ relax มาแล้วจากการได้รับความร้อนครั้งที่ 1 และเมื่อพิจารณาฟิล์มจากพอลิเมอร์ PLA/LDPE ไม่พบการเลื่อนของค่าอุณหภูมิ T_g โดยจะพบที่ประมาณ 60 °C ในทุกอัตราส่วนการผสม ซึ่งตรงกับ T_g ของ PLA ในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการผสม LDPE ลงใน PLA ไม่ส่งผลกระทบต่อ T_g ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม

- Cold Crystallization ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

เมื่อพิจารณา Thermogram ของ neat PLA จะปรากฏพีการคายพลังงานซึ่งเป็นการเกิดการตกผลึก ของ PLA ที่อุณหภูมิ 102 °C และเมื่อผสม LDPE พบว่าพีค cold crystallization ของ PLA จะซ้อนทับกันบางส่วนกับพีคการดูดพลังงาน ของ LDPE โดย T_{cc} ที่ปรากฏใน thermogram จากการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 นี้มีค่าสูงกว่า การให้ความร้อนครั้งที่ 1 เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของ PLA ผ่านการหลอมจากการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 ไปแล้ว ทำให้เกิด relaxation ของโมเลกุลจากอิทธิพลต่างๆ ที่ได้รับจากกระบวนการขึ้นรูป

- Melting Temperature ของพอลิเมอร์ผสม

พิจารณา thermogram ของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (ภาพที่ 4.30 (a)) สำหรับอุณหภูมิการหลอมของผลึก LDPE จะปรากฏเป็นพีคการดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 109.8 °C เมื่อเปรียบเทียบกับ T_m ของ LDPE ในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 กับการให้ความร้อนครั้งที่ 2 พบว่าต่างกันอย่างไม่มีความสำคัญ สำหรับกรณี PLA พีคแสดงการหลอมของผลึก PLA จะปรากฏที่อุณหภูมิ 144.8 และ 151.8 °C ซึ่งปรากฏที่อุณหภูมิใกล้เคียงกันกับการให้ความร้อนครั้งที่ 1 อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟของพีคการหลอมที่ปรากฏ T_m ที่อุณหภูมิ 144.8 °C ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิการหลอมของผลึก PLA รูปแบบ β -form และที่อุณหภูมิ 151.8 °C ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิการหลอมของผลึก PLA รูปแบบ α -form พบว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 จะปรากฏพีคแสดงการหลอมของผลึก PLA รูปแบบ α -form ที่มีพื้นที่ใต้กราฟน้อยกว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากหากพิจารณาตัวอย่างฟิล์มที่ให้ความร้อนในขั้นตอนที่ 1 เป็นการทดสอบตัวอย่างฟิล์มที่ได้มาจากการขึ้นรูปซึ่งในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะได้รับแรงดึง ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีการจัดเรียงตัวไปในทิศทางของแรงดึง โดย PLA จะเกิดผลึกเป็นรูปแบบ α -form มากกว่า β -form เมื่อพิจารณากรณีการเติม LDPE ลงใน

PLA พิกัดการหลอมของ LDPE จะปรากฏที่อุณหภูมิ 110.0 °C ซึ่งไม่แตกต่างกับ neat LDPE เช่นเดียวกับพิกัดการหลอมของ PLA ซึ่งปรากฏที่อุณหภูมิ 145.9 และ 151.9 °C ซึ่งไม่แตกต่างกับ neat PLA แสดงให้เห็นว่า PLA และ LDPE ไม่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาใดๆ ต่อกัน

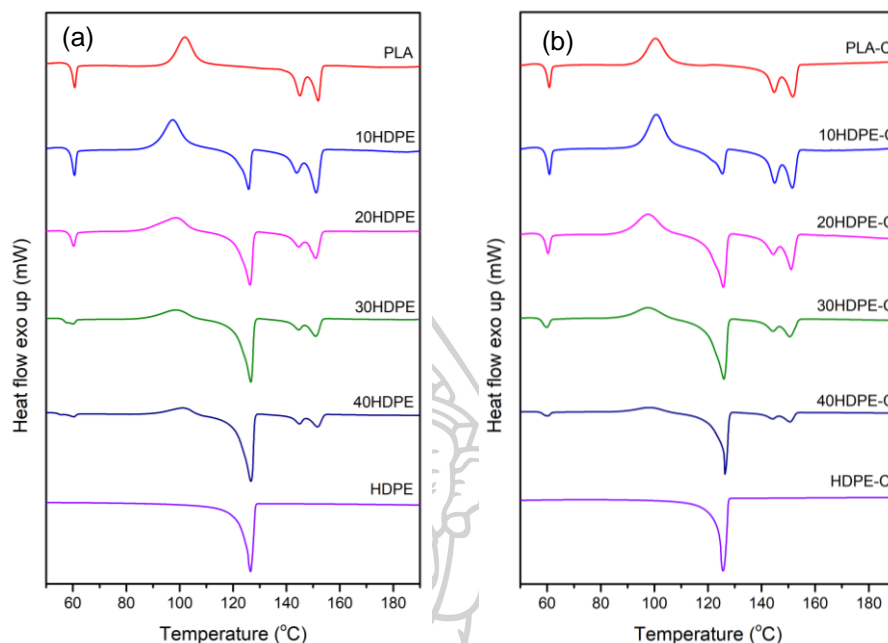
- Crystallinity ของพอลิเมอร์ผสม

การพิจารณาความเป็นผลึกของ LDPE, PLA และ PLA/LDPE ในการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 (ตารางที่ 4.6) พบว่าปริมาณผลึกของ LDPE ในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 มีค่าสูงกว่าการให้ความร้อนครั้งที่ 1 เล็กน้อย ในขณะที่ของ PLA พบว่าปริมาณผลึกของ PLA ในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 มีค่าไม่ต่างกันอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับในการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 สำหรับความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ PLA/LDPE จะแบ่งออกเป็นกรณีของ PLA และ LDPE โดยพบว่า PLA ความเป็นผลึกมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับในการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากสายโซ่ของ PLA ไม่ได้รับอิทธิพลการทำให้เย็นตัวลงจากกระบวนการขึ้นรูปทำให้มีเวลาในการจัดเรียงตัวส่งผลให้เกิดผลึกได้มากขึ้น ในส่วนความเป็นผลึกของ LDPE พบว่ามีความเป็นผลึกลดลงเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 สายโซ่ของ LDPE จะได้รับอิทธิพลจากแรงดึงจากกระบวนการขึ้นรูป ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่ตามแนวแรงดึง ส่งผลให้ LDPE มีความเป็นผลึกมากขึ้น

การให้ความร้อนในครั้งที่ 2 กับพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE จะมีลักษณะ DSC thermogram แสดงดังภาพที่ 4.30(b) และตารางที่ 4.6 ซึ่งมีลักษณะเดียวกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม MA-g-PE กล่าวคือการเติม MA-g-PE ทำให้พอลิเมอร์ผสม มีค่า T_{cc} เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว ในส่วนของการพิจารณาความเป็นผลึกพบว่าส่วนของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีความเป็นผลึกที่สูงขึ้น ส่วนความเป็นผลึกของ LDPE พบว่ามีความเป็นผลึกลดลงเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น

4.4.2 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

สำหรับการขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE จะใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูปที่ต่างจากฟิล์ม PLA/LDPE ซึ่งแสดงรายละเอียดไว้ในตอนที่ 4.3



ภาพที่ 4.31 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, HDPE และ PLA/HDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญลักษณ์ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ตารางที่ 4.7 สมบัติ T_g , T_{cc} , T_m และ crystallinity ของ PLA และ HDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/HDPE และ PLA/HDPE/MA-g-PE ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1

Formula	PLA				HDPE	
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	T_m (°C)	X_c (%)
Non-compatibilizer						
PLA	60.7	102.0	145.0/151.9	7.1	-	-
10HDPE	60.6	97.4	143.9/151.1	3.5	125.9	46.7
20HDPE	60.3	98.5	144.7/150.9	6.5	126.3	53.5
30HDPE	59.3	98.5	144.7/150.9	6.8	126.6	49.1
40HDPE	59.4	101.2	144.9/151.6	11.4	126.6	53.4
HDPE	-	-	-	-	126.3	53.3
With compatibilizer						
PLA-C	60.9	100.4	144.7/151.7	7.6	-	-
10HDPE-C	60.9	100.7	144.9/151.5	4.9	125.4	34.4
20HDPE-C	60.4	97.7	144.4/151.0	5.8	125.7	45.5
30HDPE-C	59.9	97.6	144.3/150.5	9.3	125.9	51.0
40HDPE-C	60.1	98.2	144.2/150.6	9.1	126.2	47.6
HDPE-C	-	-	-	-	125.3	53.2

First heating scan: พฤติกรรมภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพอลิเมอร์ผสมแสดงในภาพที่ 4.31 และค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบแสดงในตารางที่ 4.7

- Glass-Rubbery Transition ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบ DSC ของพอลิเมอร์ PLA/HDPE ในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ดังแสดงในภาพที่ 4.31(a) เมื่อผสม HDPE ลงใน PLA ไม่พบการเลื่อนของ T_g ของ PLA โดยจะพบที่อุณหภูมิประมาณ 60 °C ในทุกอัตราส่วนการผสม แสดงให้เห็นถึงความไม่เข้ากันของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ HDPE เช่นเดียวกับที่พบในพอลิเมอร์ PLA/LDPE โดย T_g ของ PLA/HDPE จะสูงกว่า PLA/LDPE ประมาณ 1 °C เนื่องจาก HDPE เป็นพอลิเมอร์ที่ความเป็นผลึกมากกว่า LDPE ดังนั้นผลึกของ HDPE จึงทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เกิดการสั่นไหวได้ยากขึ้น

- Cold Crystallization ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ในขณะให้ความร้อนแก่ PLA ช่วงอุณหภูมิ T_g - T_m จะพบพีคของการคายพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิ 102 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.31(a) และตารางที่ 4.7 ซึ่งแสดงถึงการก่อตัวเป็นผลึกเพิ่มเติมของ PLA เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ PLA/HDPE จะพบ T_{cc} ที่อุณหภูมิประมาณ 98 °C ซึ่งเป็นที่ทราบแล้วว่า สายโซ่พอลิเมอร์ส่วนที่เป็นอสัณฐานของ LDPE จะเกิดการขยับและจะไปเหนี่ยวนำให้สายโซ่ของ PLA เคลื่อนไหวและเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้เร็วขึ้น และในกรณีของ PLA/HDPE ก็เช่นกัน แต่ T_{cc} ของ PLA/HDPE จะต่ำกว่า PLA/LDPE ประมาณ 1 °C เนื่องจากขณะที่ PLA ได้รับพลังงานและก่อตัวเป็นผลึก ผลึกของ HDPE จะเหนี่ยวนำให้ PLA ก่อตัวเป็นผลึกได้เร็วขึ้น

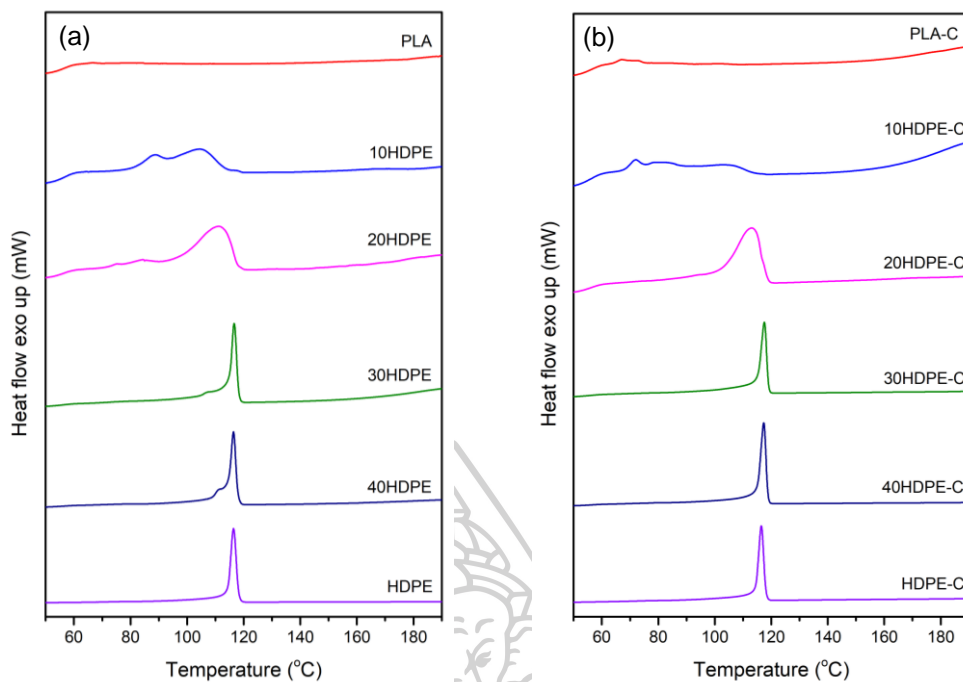
- Melting Temperature ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

เมื่อให้ความร้อนต่อเนื่องจากจุด cold crystalline จะปรากฏพีคการดูดพลังงานของซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิการหลอมของผลึก HDPE ที่อุณหภูมิ 126 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.31(a) โดยพบว่าพีคการหลอมของ HDPE นั้นไม่ได้ซ้อนทับกับช่วงของการเกิด cold crystalline ของ PLA เหมือนกับในกรณีของ PLA/LDPE ซึ่งแสดงถึงพีคการหลอมของผลึก HDPE ที่ชัดเจน และยังแสดงถึงขณะที่เกิด cold crystalline ของ PLA ภูมิภาคของ HDPE สามารถเหนี่ยวนำให้ PLA ให้ก่อตัวเป็นผลึกได้เร็วขึ้น ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น ในส่วนของ PLA จะพบพีคการหลอมของผลึกที่อุณหภูมิ 145.0 และ 151.9 °C แสดงถึงการหลอมของผลึกรูปแบบ β -form และ α -form ตามลำดับ ซึ่งเท่ากับที่พบใน PLA/LDPE [26] เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิที่พบพีคการหลอมของ PLA ผลึกของ HDPE ที่มีผลต่อความจุความร้อนของพอลิเมอร์ผสม จะถูกหลอมไปหมดแล้ว อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟพีค T_m ของ PLA พบว่าพีค α -form มีพื้นที่ใต้กราฟมากกว่าพีค β -form ซึ่งปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเป็นเช่นเดียวกับที่พบในพอลิเมอร์ PLA/LDPE

- Crystallinity ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

เมื่อพิจารณาถึงความเป็นผลึกของ PLA/HDPE ดังแสดงในตารางที่ 4.7 จะพบว่าอุณหภูมิการหลอมของผลึก HDPE ในช่วง 120-130 °C โดยความเป็นผลึกของ HDPE จะลดลงเมื่อเทียบกับ neat HDPE เนื่องจาก HDPE จะตกผลึกในพื้นที่จำกัด [59] ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นที่ 4.4.1 crystallinity ของ PLA/LDPE film เมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้นไปจนถึงช่วง 140-180 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการหลอมของผลึก PLA โดยความเป็นผลึกของ PLA จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 3.5% เป็น 6.5%, 6.8% และ 26.4% เมื่ออัตราส่วนของ HDPE เพิ่มขึ้น 10%, 20%, 30% และ 40% โดยน้ำหนักตามลำดับ เนื่องจากส่วนที่เป็น amorphous ของ HDPE จะเหนี่ยวนำให้ PLA ก่อตัวเป็นผลึกได้มากขึ้น cold crystallization ดังที่ได้กล่าวไว้ในตอนต้นที่ 4.4.1 crystallinity ของ PLA/LDPE film เมื่อเปรียบเทียบความเป็นผลึกของ PLA ระหว่าง PLA/LDPE กับ PLA/HDPE พบว่าความเป็นผลึกของ PLA/HDPE จะน้อยกว่า เนื่องจากอุณหภูมิการหลอมของผลึก LDPE จะซ้อนทับกับการเกิด cold crystalline ของ PLA และนอกจากนี้โครงสร้างที่เป็นสายโซ่กิ่งของ LDPE ยังช่วยส่งเสริมให้เหนี่ยวนำให้ PLA เกิดการสั่นไหว และก่อตัวเป็นผลึกในขั้น cold crystallization ได้มากขึ้น

ในทำนองเดียวกันการเติม MA-g-PE ลงในพอลิเมอร์ PLA/HDPE ดังแสดงในภาพที่ 4.31(b) และตารางที่ 4.7 พบว่ามีลักษณะ DSC thermogram คล้ายกับพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่ไม่เติมสารดังกล่าว ในส่วนของพีค cold crystallization จะปรากฏที่อุณหภูมิขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากผลึกของ HDPE ทำให้สายโซ่ของ PLA ขยับได้ยาก เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาของ PLA กับ HDPE ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นที่ 4.4.1 และเมื่อพิจารณาความเป็นผลึกของ PLA และ HDPE ในพอลิเมอร์ผสม พบว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติม MA-g-PE เนื่องจากความสามารถในการเกิดผลึกของ PLA และ HDPE ถูกรบกวนโดยการเติม MA-g-PE



ภาพที่ 4.32 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, HDPE และ PLA/HDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญลักษณ์ C) ในขั้นตอนการ cooling

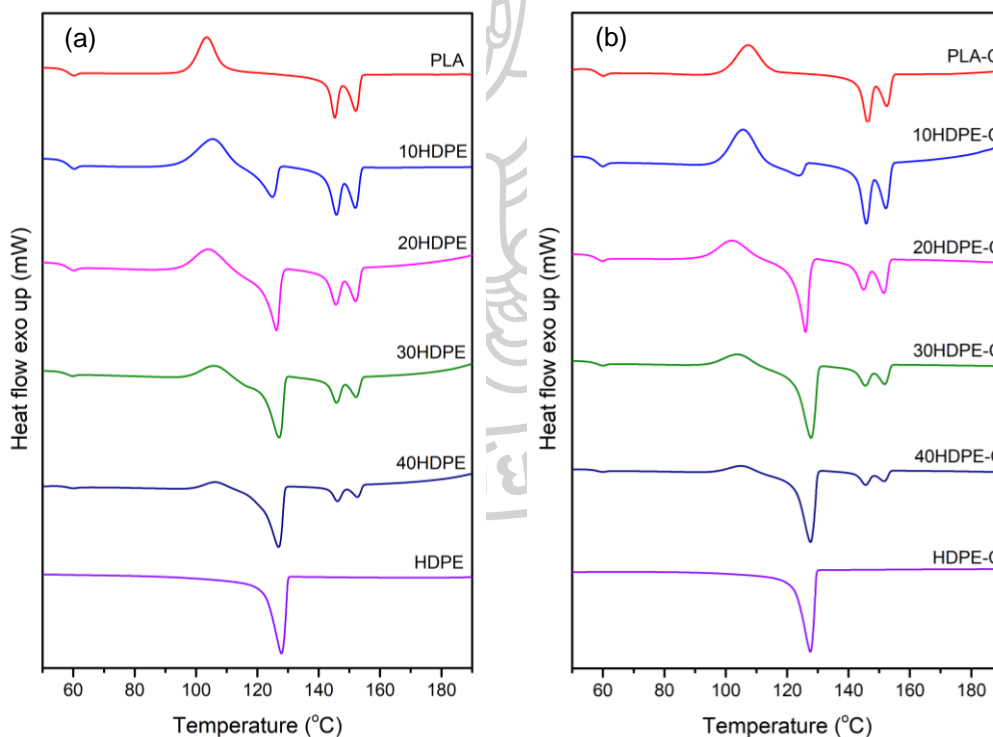
ตารางที่ 4.8 T_g , T_{cc} , T_m และ crystallinity ของ PLA และ HDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/HDPE และ PLA/HDPE/MA-g-PE ในขั้นตอน cooling

Formula	PLA		HDPE		
	T_c (°C)	H_c (J/g)	T_c (°C)	H_c (J/g)	X_c (%)
Non-compatibilizer					
PLA	-	-	-	-	-
10HDPE	-	-	104.6	15.6	54.3
20HDPE	-	-	111.2	37.2	64.5
30HDPE	-	-	116.7	43.7	50.6
40HDPE	-	-	116.6	67.5	58.6
HDPE	-	-	117.0	165.5	57.5
With compatibilizer					
PLA-C	-	-	-	-	-
10HDPE-C	-	-	105.0	5.2	18.1
20HDPE-C	-	-	113.1	32.7	56.8
30HDPE-C	-	-	117.7	50.9	58.9
40HDPE-C	-	-	117.6	66.7	57.9
HDPE-C	-	-	117.1	165.6	57.5

Cooling step: พฤติกรรมภายใต้การหล่อเย็นของพอลิเมอร์ผสมจะแสดงในภาพที่ 4.32 และค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบจะแสดงในตารางที่ 4.8

เมื่อพิจารณา DSC thermogram ในขั้นตอน cooling ดังแสดงในภาพที่ 4.32(a) พบว่า PLA และ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ไม่พบพีคการตกผลึกที่ชัดเจน [60] ในส่วนการตกผลึกของ HDPE จะปรากฏ T_c ของ HDPE ที่อุณหภูมิ 117 °C เมื่อผสม HDPE ลงไปใน PLA จะพบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ HDPE 10% และ 20% โดยน้ำหนักจะมี T_c ของ HDPE เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลงสำหรับที่อัตราส่วนของ HDPE 30% และ 40% โดยน้ำหนัก พบว่า T_c ของ HDPE ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับ HDPE

เมื่อพิจารณา DSC thermogram พอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE (ภาพที่ 4.29(b)) พบว่ามีลักษณะคล้ายกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ไม่เติม MA-g-PE โดยไม่พบการตกผลึกของ neat PLA และ PLA ในพอลิเมอร์ผสมและพบพีค T_c ของ HDPE เกิดขึ้นที่อุณหภูมิไม่แตกต่างกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว



ภาพที่ 4.33 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, HDPE และ PLA/HDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE (สัญลักษณ์ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2

ตารางที่ 4.9 สมบัติ T_g , T_{cc} , T_m และ crystallinity ของ PLA และ HDPE จาก DSC thermograms ของ PLA/HDPE และ PLA/HDPE/MA-g-PE ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2

Formula	PLA				HDPE	
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	T_m (°C)	X_c (%)
Non-compatibilizer						
PLA	60.0	103.6	145.2/152.1	5.6	-	-
10HDPE	60.2	105.4	145.7/152.0	6.2	124.9	42.5
20HDPE	59.9	103.9	145.6/152.0	12.0	126.2	48.7
30HDPE	59.5	105.9	145.8/152.1	14.1	127.0	43.0
40HDPE	60.0	106.2	146.1/152.6	16.5	126.9	49.5
HDPE	-	-	-	-	127.8	61.3
With compatibilizer						
PLA-C	60.0	107.3	146.3/152.4	6.9	-	-
10HDPE-C	59.9	105.6	145.8/152.2	9.9	123.9	17.3
20HDPE-C	59.7	102.0	144.9/151.8	9.8	126.0	49.3
30HDPE-C	59.9	103.8	145.5/151.8	11.5	127.7	53.8
40HDPE-C	59.8	104.8	145.6/151.7	14.5	127.5	52.0
HDPE-C	-	-	-	-	127.3	59.7

Second heating scan: พฤติกรรมภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะแสดงในภาพที่ 4.33 และค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบจะแสดงในตารางที่ 4.9

- Glass-Rubbery Transition ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบ DSC ของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 thermogram ที่ได้จากการทดสอบ DSC จะแสดงในภาพที่ 4.33(a) พบว่าปรากฏ T_g ของ PLA ที่อุณหภูมิ 60 °C ซึ่งมีค่าอุณหภูมิต่ำกว่าการได้รับความร้อนครั้งที่ 1 ประมาณ 0.7 °C และไม่พบการเกิด relaxation ของสายโซ่พอลิเมอร์ ดังเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วตอนที่ 4.4.1 และเมื่อผสม HDPE ลงใน PLA ไม่พบการเลื่อนของ T_g โดยจะพบที่อุณหภูมิประมาณ 60 °C ในทุกอัตราส่วนการผสม ซึ่ง T_g ของ PLA ที่ปรากฏในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 จะตรงกับการให้ความร้อนครั้งที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการผสม HDPE ลงใน PLA ไม่ส่งผลกระทบต่อ T_g ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม

- Cold Crystallization ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

เมื่อพิจารณา neat PLA และ PLA ในพอลิเมอร์ผสม พบว่า thermogram จะปรากฏพีค cold crystallization ขึ้นที่อุณหภูมิ 103.6 °C และสำหรับพอลิเมอร์ผสม พบว่าพีค cold crystallization ของ PLA จากการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 จะสูงกว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของ PLA ผ่านการหลอมจากการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 ไปแล้ว ทำให้เกิด relaxation ของโมเลกุลจากอิทธิพลต่างๆ ที่ได้รับจากกระบวนการขึ้นรูป

- Melting Temperature ของพอลิเมอร์ผสม

พิจารณา thermogram ของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ซึ่งแสดงในภาพที่ 4.33(a) สำหรับอุณหภูมิการหลอมของผลึก HDPE จะปรากฏเป็นพีคการดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 127.8 °C เมื่อเปรียบเทียบกับ T_m ของ HDPE ในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 กับการให้ความร้อนครั้งที่ 2 พบว่าต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ สำหรับกรณี PLA พีคแสดงการหลอมของผลึก PLA จะปรากฏที่อุณหภูมิ 145.2 และ 152.1 °C ซึ่งปรากฏที่อุณหภูมิใกล้เคียงกันกับการให้ความร้อนครั้งที่ 1 อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟของพีคการหลอมของผลึก PLA รูปแบบ β -form และ α -form พบว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 จะปรากฏพีคแสดงการหลอมของผลึก PLA รูปแบบ α -form ที่มีพื้นที่ใต้กราฟน้อยกว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในตอนต้นที่ 4.4.1 เมื่อพิจารณากรณีการเติม HDPE ลงใน PLA พีคการหลอมของ HDPE จะปรากฏที่อุณหภูมิ 127.0 °C ซึ่งไม่แตกต่างกับ neat HDPE เช่นเดียวกับพีคการหลอมของ PLA ซึ่งปรากฏที่อุณหภูมิ 145.6 และ 152.0 °C ซึ่งไม่แตกต่างกับพีคการหลอมจากการให้ความร้อนในครั้งที่ 1

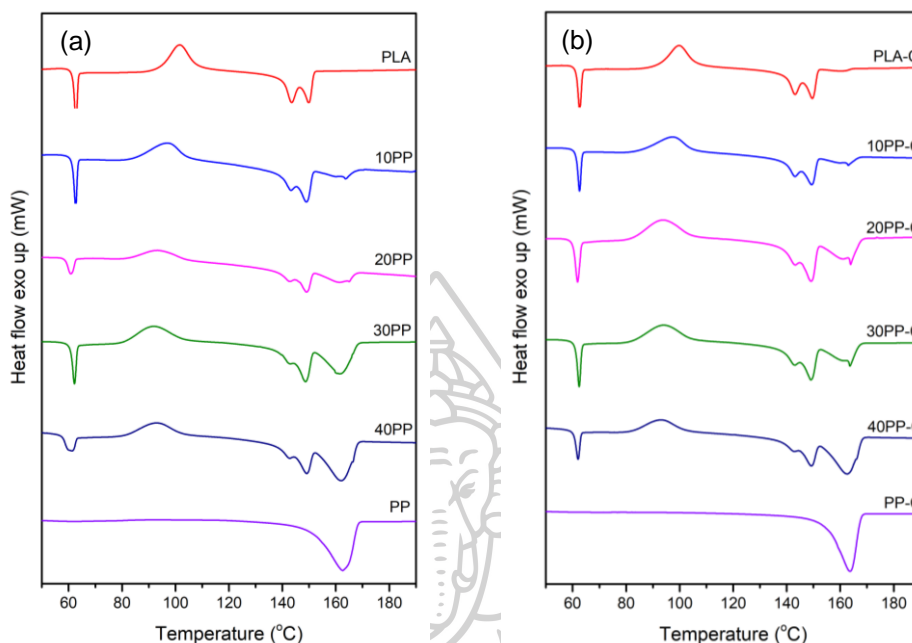
- Crystallinity ของพอลิเมอร์ผสม

การพิจารณาความเป็นผลึกของ HDPE, PLA และ PLA/HDPE ในการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.9 พบว่าปริมาณผลึกของ HDPE ในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 มีค่าสูงกว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 ในกรณีของ PLA พบว่าปริมาณผลึกของ PLA ในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 มีค่าน้อยกว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 สำหรับความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ PLA/HDPE จะแบ่งออกเป็นกรณีของ PLA และ HDPE โดย พบว่าความเป็นผลึกมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากสายโซ่ของ PLA ไม่ได้รับอิทธิพลการทำให้เย็นตัวลงจากกระบวนการขึ้นรูปทำให้มีเวลาในการจัดเรียงตัวส่งผลให้เกิดผลึกได้มากขึ้น ในส่วนความเป็นผลึกของ HDPE พบว่ามีความเป็นผลึกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 สายโซ่ของ HDPE จะได้รับอิทธิพลจากแรงดึงจากกระบวนการขึ้นรูป ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่ตามแนวแรงดึงส่งผลให้ HDPE มีความเป็นผลึกมากขึ้น

การให้ความร้อนในครั้งที่ 2 กับพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE จะมีลักษณะ DSC thermogram แสดงดังภาพที่ 4.33(b) และตารางที่ 4.9 ซึ่งมีลักษณะเดียวกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ไม่เติม MA-g-PE กล่าวคือการเติม MA-g-PE ทำให้พอลิเมอร์ผสม มีค่า T_{cc} เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว ในส่วนของความเป็นผลึก พบว่า PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีความเป็นผลึกมากขึ้น สำหรับ HDPE พบว่ามีความเป็นผลึกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในตอนต้นที่ 4.4.1

4.4.3 การศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

สำหรับการขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP จะใช้อุณหภูมิในการขึ้นรูปที่ต่างจากฟิล์ม PLA/LDPE และ PLA/HDPE ซึ่งแสดงรายละเอียดไว้ในตอนที่ 4.3



ภาพที่ 4.34 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, PP และ PLA/PP (a) ไม่มี MA-g-PP และ (b) มี MA-g-PP (สัญลักษณ์ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ตารางที่ 4.10 สมบัติ T_g , T_{cc} , T_m และ crystallinity ของ PLA และ PP จาก DSC thermograms ของ PLA/PP และ PLA/PP/MA-g-PP ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ความร้อนครั้งที่ 1

Formula	PLA				PP	
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	T_m (°C)	X_c (%)
Non-compatibilizer						
PLA	62.8	101.6	-	-	143.6/149.9	7.3
10PP	62.7	96.9	163.6	42.6	143.3/149.0	14.7
20PP	61.0	93.4	161.2	38.6	142.8/149.1	16.2
30PP	62.2	91.8	161.4	36.6	143.0/148.7	18.8
40PP	61.0	93.0	162.0	37.5	142.8/149.2	23.2
PP	-	-	162.6	38.1	-	-
With compatibilizer						
PLA-C	62.7	99.8	-	-	143.2/149.6	4.7
10PP-C	62.6	97.4	163.0	38.0	143.2/149.4	11.6
20PP-C	61.9	93.6	163.9	36.9	143.3/149.2	13.9
30PP-C	62.5	94.0	163.7	24.8	143.1/149.0	12.7
40PP-C	62.1	93.1	162.6	37.4	142.9/149.3	17.2
PP-C	-	-	163.7	38.5	-	-

First heating scan: พฤติกรรมภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของพอลิเมอร์ผสมแสดงในภาพที่ 4.34 และค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบแสดงในตารางที่ 4.10

- Glass-Rubbery Transition ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบ DSC ของพอลิเมอร์ PLA/PP ในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ดังแสดงในภาพที่ 4.34(a) พบว่า thermogram ของ PLA/PP ไม่พบการเลื่อนของ T_g ของ PLA โดยจะพบที่อุณหภูมิประมาณ 62 °C ในทุกอัตราส่วนการผสม แสดงให้เห็นถึงความไม่เข้ากันของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ PP เช่นเดียวกับที่พบในพอลิเมอร์ PLA/LDPE และ PLA/PP โดย T_g ของ PLA/PP จะสูงกว่า PLA/LDPE ประมาณ 3 °C เนื่องจาก PP เป็นพอลิเมอร์ที่ความเป็นผลึกมากกว่า LDPE ดังนั้นผลึกของ PP จึงทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เกิดการสั้นไหวได้ยากขึ้น

- Cold Crystallization ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ในขณะให้ความร้อนแก่ PLA ช่วงอุณหภูมิ T_g - T_m จะพบพีคของการคายพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิ 102 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.34(a) และตารางที่ 4.10 ซึ่งแสดงถึงการก่อตัวเป็นผลึกเพิ่มเติมของ PLA เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ PLA/PP จะพบ T_{cc} ที่อุณหภูมิประมาณ 97 °C ซึ่งเป็นที่ทราบแล้วว่า สายโซ่พอลิเมอร์ส่วนที่เป็นอสัณฐานของ PP จะเกิดการขยับและจะไปเหนี่ยวนำให้สายโซ่ของ PLA เคลื่อนไหวและเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้เร็วขึ้น และในกรณีของ PLA/PP ก็เช่นกัน แต่ T_{cc} ของ PLA/PP จะต่ำกว่า PLA/LDPE ประมาณ 3 °C เนื่องจากขณะที่ PLA ได้รับพลังงานและก่อตัวเป็นเดิม ผลึกของ PP จะเหนี่ยวนำให้ PLA ก่อตัวเป็นผลึกได้เร็วขึ้น

- Melting Temperature ของพอลิเมอร์ผสม

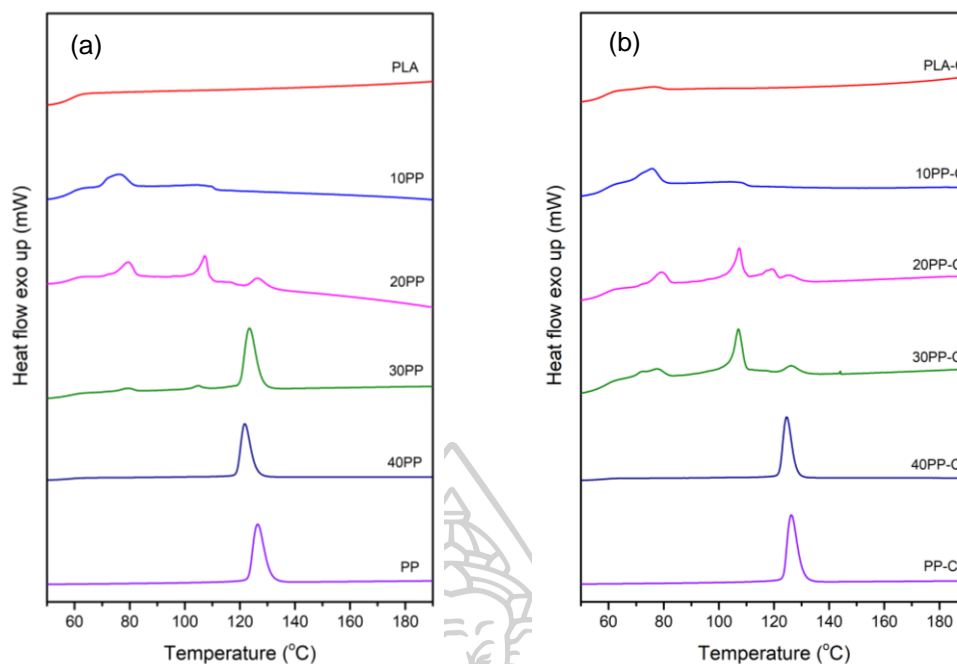
เมื่อให้ความร้อนต่อเนื่องจากจุด cold crystalline จะปรากฏพีคการดูดพลังงานของซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิการหลอมของผลึก PP ที่อุณหภูมิ 162.6 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.34(a) โดยพบว่าพีคการหลอมของ PP นั้นไม่ได้ซ้อนทับกับช่วงของการเกิด cold crystalline ของ PLA เหมือนกับในกรณีของ PLA/LDPE แต่จะพบที่อุณหภูมิสูงกว่าพีคการหลอมของ PLA ซึ่งแสดงถึงขณะที่เกิด cold crystalline ของ PLA ส่วนของ PP จะสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA ให้ก่อตัวเป็นผลึกได้เร็วขึ้น ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น ในส่วนของ PLA จะพบพีคการหลอมของผลึกที่อุณหภูมิ 143.6 และ 149.9 °C แสดงถึงการหลอมของผลึกรูปแบบ β -form และ α -form ตามลำดับ ซึ่งน้อยกว่าใน PLA/LDPE ประมาณ 1 °C เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิที่พบพีคการหลอมของ PLA ผลึกของ PP ที่มีผลต่อความจุความร้อนของพอลิเมอร์ผสมยังไม่ถูกหลอม อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟพีค T_m ของ PLA พบว่าพีค α -form มีพื้นที่ใต้กราฟมากกว่าพีค β -form ซึ่งปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นเป็นเช่นเดียวกับที่พบในพอลิเมอร์ PLA/LDPE

- Crystallinity ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

เมื่อพิจารณาถึงความเป็นผลึกของ PLA/PP ดังแสดงในตารางที่ 4.11 จะพบว่าอุณหภูมิการหลอมของผลึก PLA ในช่วง 135-150 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการหลอมของผลึก PLA โดยความเป็นผลึกของ PLA จะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 7.3% เป็น 14.7%, 16.2%, 18.8% และ 23.2% เมื่ออัตราส่วนของ HDPE เพิ่มขึ้น 10%, 20%, 30% และ 40% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อพอลิเมอร์ผสมหลอมเหลวถูกทำให้เย็นตัวลงและอุณหภูมิลดลงถึงจุดที่ PP ตกผลึก PP จะตกผลึกก่อน ผลึกของ PP จะทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้มากขึ้น [28] เมื่อเปรียบเทียบความเป็นผลึกของ PLA ระหว่าง PLA/LDPE กับ PLA/PP พบว่าความเป็นผลึกจะต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ เมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้นไปจนถึงช่วง 150-170 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิการหลอมของผลึกของ PP โดยความเป็นผลึกของ PP จะต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับ neat PP

ในทำนองเดียวกันการเติม MA-g-PP ลงในพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ 3% โดยน้ำหนักดังแสดงในภาพที่ 4.34(b) และตารางที่ 4.10 พบว่ามีลักษณะ DSC thermogram คล้ายกับพอลิเมอร์ PLA/PP ที่ไม่เติมสารดังกล่าว ในส่วนของพีค cold crystallization จะปรากฏที่อุณหภูมิขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากผลึกของ PP ทำให้สายโซ่ของ PLA ขยับได้ยาก เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาของ PLA กับ PP ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นที่ 4.4.1 และเมื่อพิจารณาความเป็นผลึกของ PLA และ PP ในพอลิเมอร์ผสม พบว่ามีแนวโน้มลดลงเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติม MA-g-PE เนื่องจากความสามารถในการเกิดผลึกของ PLA และ PP ถูกรบกวนโดยการเติม MA-g-PE [34, 62]





ภาพที่ 4.35 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, PP และ PLA/PP (a) ไม่มี MA-g-PP และ (b) มี MA-g-PP (สัญลักษณ์ C) ในขั้นตอน cooling

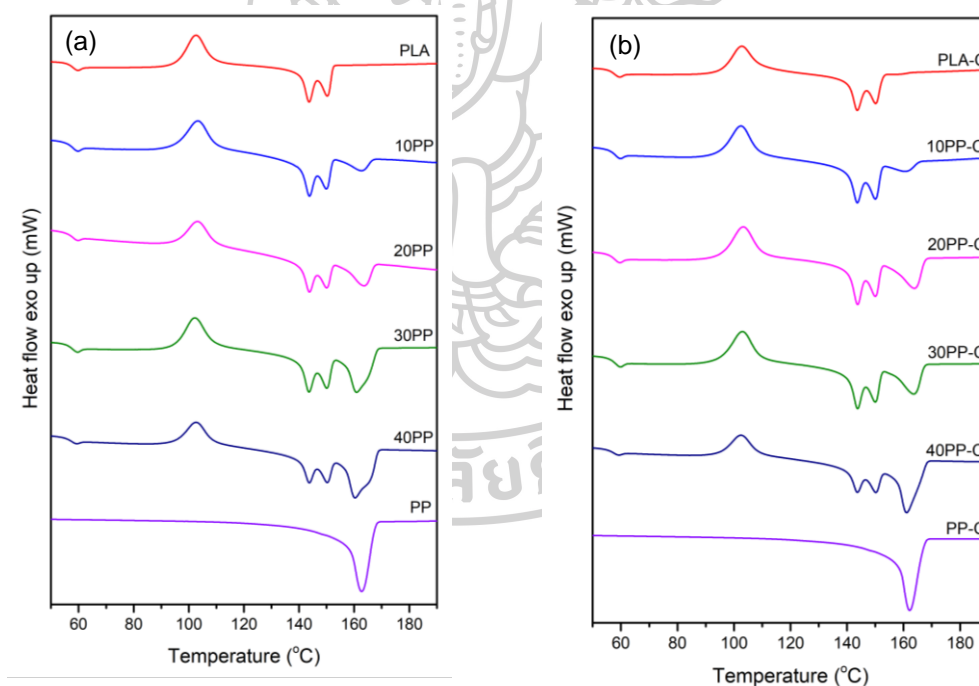
ตารางที่ 4.11 สมบัติ T_g , T_{cc} , T_m และ crystallinity ของ PLA และ PP จาก DSC thermograms ของ PLA/PP และ PLA/PP/MA-g-PP ในขั้นตอน cooling

Formula	PLA		PP			
	T_c (°C)		T_c (°C)		H_c (J/g)	X_c (%)
Non-compatibilizer						
PLA	-	-	-	-	-	-
10PP	-	76.0	-	-	3.7	17.9
20PP	-	79.5	107.3	126.7	10.8	26.0
30PP	-	79.2	104.8	123.5	26.4	42.5
40PP	-	-	-	121.8	40.3	48.6
PP	-	-	-	126.5	86.9	42.0
With compatibilizer						
PLA-C	-	76.5	-	-	0.7	11.3
10PP-C	-	75.9	-	-	3.5	16.9
20PP-C	-	79.1	107.5	126.1	8.9	21.5
30PP-C	-	77.5	107.1	126.3	11.4	18.3
40PP-C	-	-	-	124.7	40.4	48.8
PP-C	-	-	-	126.3	91.4	44.1

Cooling step: พฤติกรรมกายการหล่อเย็นของพอลิเมอร์ผสมจะแสดงในภาพที่ 4.35 และค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบจะแสดงในตารางที่ 4.11

เมื่อพิจารณา DSC thermogram ในขั้นตอน cooling ดังแสดงในภาพที่ 4.35(a) พบว่า PLA และ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ไม่มีพบพีคการตกผลึกที่ชัดเจน [60] ในส่วนการตกผลึกของ PP จะปรากฏ T_c ของ PP ที่อุณหภูมิ 126 °C เมื่อผสม PP ลงไปใน PLA พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ PP 10% โดยน้ำหนักจะปรากฏ T_c ของ PP เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 76 °C สำหรับที่อัตราส่วนของ PP 20% และ 30% โดยน้ำหนัก ปรากฏ T_c ของ PP ที่อุณหภูมิ 79 °C 107 °C และ 126 °C และที่อัตราส่วนของ PP 40% โดยน้ำหนัก จะปรากฏ T_c ของ PP ที่อุณหภูมิ 122°C

เมื่อพิจารณา DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA/PP ที่เติม MA-g-PP (ภาพที่ 4.35(b)) จะพบว่า DSC thermogram มีลักษณะคล้ายกับพอลิเมอร์ PLA/PP ในระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว โดยไม่พบการตกผลึกของ PLA และพบ T_c ของ PP เกิดขึ้นที่อุณหภูมิตรงกับพอลิเมอร์ PLA/PP ในระบบที่ไม่เติม MA-g-PP



ภาพที่ 4.36 DSC thermograms ของฟิล์ม PLA, PP และ PLA/PP (a) ไม่มี MA-g-PP และ (b) มี MA-g-PP (สัญลักษณ์ C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2

ตารางที่ 4.12 สมบัติ T_g , T_{cc} , T_m และ crystallinity ของ PLA และ PP จาก DSC thermograms ของ PLA/PP และ PLA/PP/MA-g-PP ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2

Formula	PLA				PP	
	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)	T_m (°C)	X_c (%)
Non-compatibilizer						
PLA	59.7	102.6	-	-	143.7/150.3	3.4
10PP	59.6	103.3	162.6	33.2	143.8/149.9	7.2
20PP	59.5	103.3	163.6	38.3	143.8/150.0	12.8
30PP	59.5	102.2	161.0	35.8	143.7/150.1	39.1
40PP	59.1	102.7	160.4	37.0	143.8/150.2	28.9
PP	-	-	162.8	41.7	-	-
With compatibilizer						
PLA-C	59.4	102.7	-	-	143.7/150.2	10.8
10PP-C	59.7	102.5	160.4	34.1	143.7/150.1	13.8
20PP-C	59.5	103.3	163.9	37.5	143.8/150.1	13.8
30PP-C	59.7	103.0	163.7	25.4	143.8/150.0	14.8
40PP-C	59.0	102.5	161.1	36.5	143.7/150.2	27.2
PP-C	-	-	162.2	42.7	-	-

Second heating scan: พฤติกรรมภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะแสดงในภาพที่ 4.36 และค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่ได้จากการทดสอบจะแสดงในตารางที่ 4.12

- Glass-Rubbery Transition ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบ DSC ของพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 thermogram ที่ได้จากการทดสอบ DSC จะแสดงในภาพที่ 4.36(a) พบว่าปรากฏ T_g ของ PLA ที่อุณหภูมิ 59.7 °C ซึ่งมีค่าอุณหภูมิต่ำกว่าการได้รับความร้อนครั้งที่ 1 ประมาณ 3 °C และไม่พบการเกิด relaxation ของสายโซ่พอลิเมอร์ ดังเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วตอนที่ 4.4.1 และเมื่อผสม PP ลงใน PLA ไม่พบการเลื่อนของ T_g โดยจะพบที่อุณหภูมิต่อมาประมาณ 59.5 °C ในทุกอัตราส่วนการผสม ซึ่ง T_g ของ PLA ที่ปรากฏในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 จะน้อยกว่าการให้ความร้อนครั้งที่ 1 เนื่องจากผลึกของ PP จึงทำให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เกิดการสั้นไหวได้ยากขึ้น

- Cold Crystallization ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

เมื่อพิจารณา neat PLA และ PLA ในพอลิเมอร์ผสม พบว่า thermogram จะปรากฏพีก cold crystallization ขึ้นที่อุณหภูมิ 102.6 °C และสำหรับพอลิเมอร์ผสม พบว่าพีก cold crystallization ของ PLA จากการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 จะสูงกว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของ PLA ผ่านการหลอมจากการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 ไปแล้ว ทำให้เกิด relaxation ของโมเลกุลจากอิทธิพลต่างๆ ที่ได้รับจากกระบวนการขึ้นรูป

- Melting Temperature ของพอลิเมอร์ผสม

พิจารณา thermogram ของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ซึ่งแสดงในภาพที่ 4.36(a) สำหรับ อุณหภูมิการหลอมของผลึก PP จะปรากฏเป็นพีคการดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 162.8 °C เมื่อเปรียบเทียบ T_m ของ PP ในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 กับการให้ความร้อนครั้งที่ 2 พบว่าต่างกันอย่างไม่มีความสำคัญ สำหรับกรณี PLA พีคแสดงการหลอมของผลึก PLA จะปรากฏที่อุณหภูมิ 143.7 และ 150.3 °C ซึ่งปรากฏที่อุณหภูมิใกล้เคียงกันกับการให้ความร้อนครั้งที่ 1 อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟของพีคการหลอมของผลึก PLA รูปแบบ β -form และ α -form พบว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 จะปรากฏพีคแสดงการหลอมของผลึก PLA รูปแบบ α -form ที่มีพื้นที่ใต้กราฟน้อยกว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในตอนต้นที่ 4.4.1 เมื่อพิจารณากรณีการเติม PP ลงใน PLA พีคการหลอมของ PP จะปรากฏที่อุณหภูมิ 162.6 °C ซึ่งไม่แตกต่างกับ neat PP เช่นเดียวกับพีคการหลอมของ PLA ซึ่งปรากฏที่อุณหภูมิ 143.8 และ 149.9 °C ซึ่งไม่แตกต่างกับพีคการหลอมจากการให้ความร้อนในครั้งที่ 1

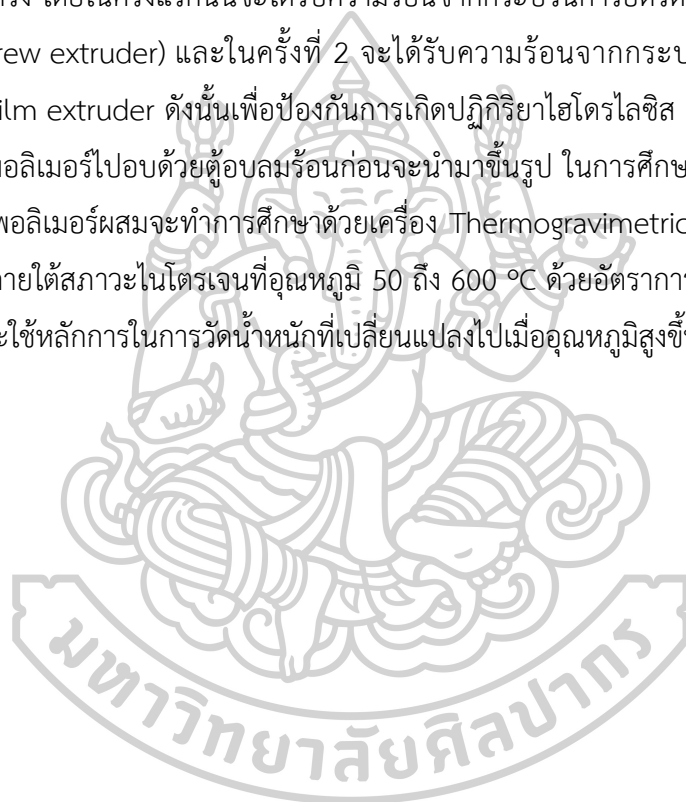
- Crystallinity ของพอลิเมอร์ผสม

การพิจารณาความเป็นผลึกของ HDPE, PLA และ PLA/HDPE ในการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.12 พบว่าปริมาณผลึกของ PP ในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 มีค่าสูงกว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 ในกรณีของ PLA พบว่าปริมาณผลึกของ PLA ในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 มีค่าน้อยกว่าการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 สำหรับความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ PLA/PP จะแบ่งออกเป็นกรณีของ PLA และ PP โดยพบว่า PLA มีความเป็นผลึกมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากสายโซ่ของ PLA ไม่ได้รับอิทธิพลการทำให้เย็นตัวลงจากกระบวนการขึ้นรูปทำให้มีเวลาในการจัดเรียงตัวส่งผลให้เกิดผลึกได้มากขึ้น ในส่วนความเป็นผลึกของ PP พบว่ามีความเป็นผลึกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 สายโซ่ของ PP จะได้รับอิทธิพลจากแรงดึงจากกระบวนการขึ้นรูป ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่ตามแนวแรงดึงส่งผลให้ PP มีความเป็นผลึกมากขึ้น

การให้ความร้อนในครั้งที่ 2 กับพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่เติม MA-g-PP จะมีลักษณะ DSC thermogram แสดงดังภาพที่ 4.36(b) และตารางที่ 4.12 ซึ่งมีลักษณะเดียวกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว แต่ในกรณี T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสม พบว่ามีค่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติม MA-g-PE ในส่วนของความเป็นผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม พบว่ามีความเป็นผลึกมากขึ้น สำหรับ PP พบว่ามีความเป็นผลึกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เนื่องจากเหตุผลที่ได้กล่าวไปแล้วในตอนต้นที่ 4.4.1

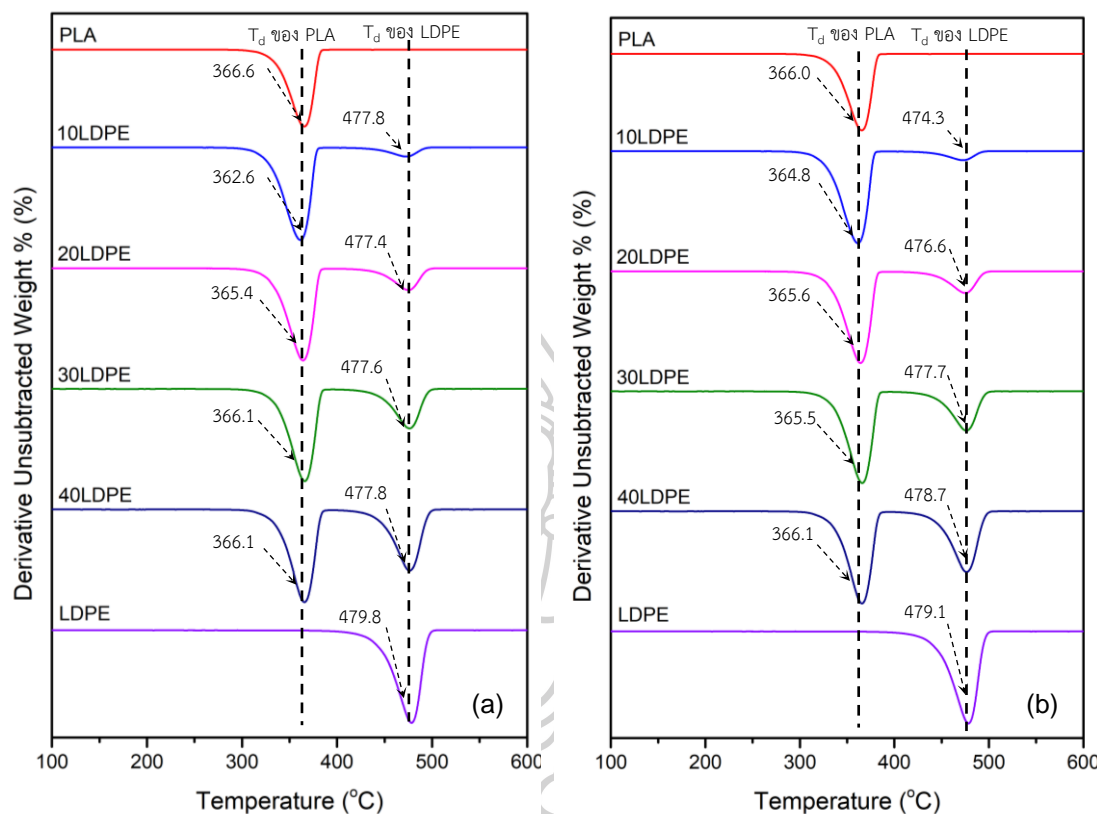
4.5 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

เป็นที่ทราบกันดีว่าการสลายตัวของ PLA สามารถเกิดมาได้จากหลายกรณีโดยเฉพาะอย่างยิ่งหากอยู่ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ความชื้น กรด แอลกอฮอล์ จะส่งผลให้ PLA เกิดการสลายตัวได้อย่างรวดเร็วเมื่อได้รับความร้อน นอกจากนี้ PLA ยังสามารถเกิดการสลายตัวได้เมื่อได้รับแรงเฉือนจากกระบวนการขึ้นรูป เมื่อเกิดการสลายตัว ความยาวของสายโซ่โมเลกุล PLA จะถูกตัดให้สั้นลง (Chain scission) โดยในกระบวนการขึ้นรูปนั้นความชื้นจะมีผลอย่างมากกับการเกิดการสลายตัวของ PLA ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ได้ ในงานวิจัยนี้พอลิเมอร์ผสมจะต้องผ่านความร้อน 2 ครั้ง โดยในครั้งแรกนั้นจะได้รับความร้อนจากกระบวนการอัดรีดด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder) และในครั้งที่ 2 จะได้รับความร้อนจากกระบวนการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder ดังนั้นเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ก่อนทำการผสมและขึ้นรูปจะนำเม็ดพอลิเมอร์ไปอบด้วยตู้อบลมร้อนก่อนจะนำมาขึ้นรูป ในการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะทำการศึกษด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) ซึ่งจะทำการศึกษาภายใต้สภาวะไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 50 ถึง 600 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 °C/นาทีโดยจะใช้หลักการในการวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



4.5.1 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE จะแสดงผลการทดลองในภาพที่ 4.37



ภาพที่ 4.37 Derivative thermograms ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE

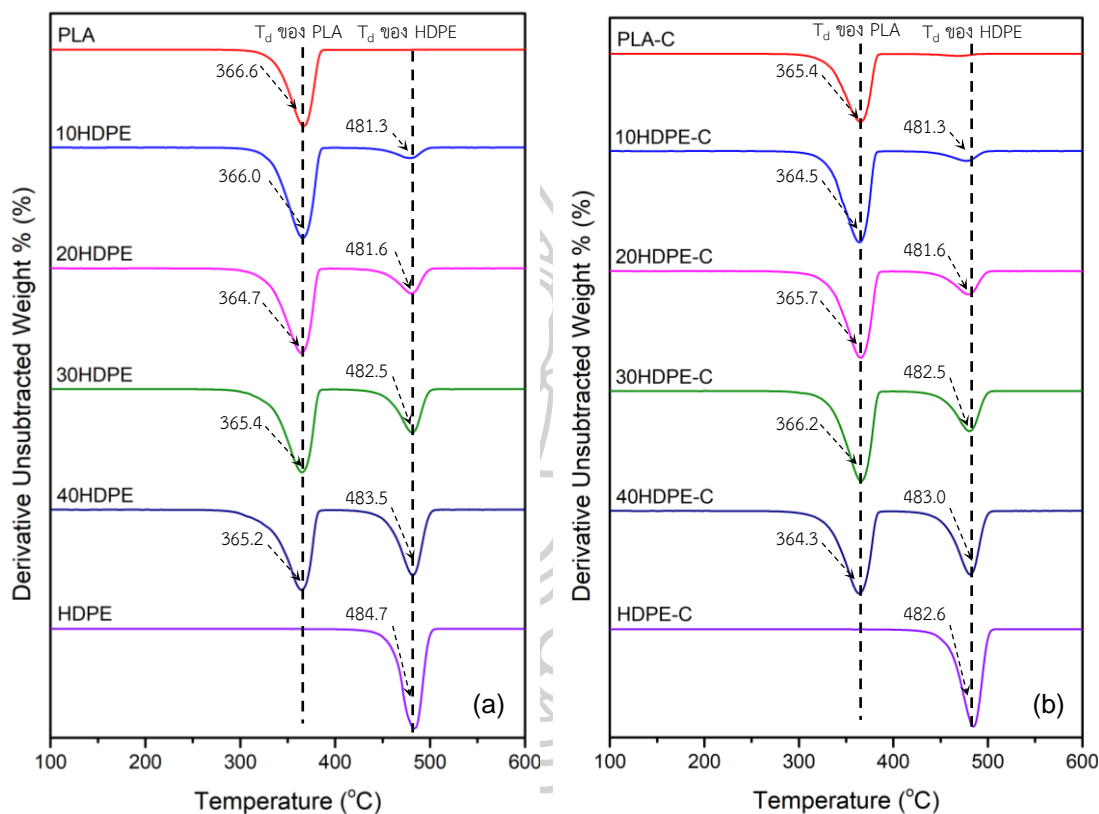
จากการศึกษา DTG thermogram ของพอลิเมอร์ PLA/LDPE ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.37(a) พบว่า PLA และ LDPE มีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว โดยมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดเท่ากับ 366 และ 479 °C ตามลำดับ เมื่อผสม LDPE ลงใน PLA จะพบว่าพอลิเมอร์ผสมมีการสลายตัว 2 ขั้นตอนอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งการสลายตัวขั้นที่ 1 และ 2 จะเป็นการสลายตัวของ PLA และ LDPE โดยเกิดการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 366 และ 477 °C ตามลำดับ ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า การผสม LDPE ลงใน PLA ไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมเมื่อเปรียบเทียบกับ neat polymer เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองไม่สามารถเข้ากันได้และเกิดการแยกเฟสกัน

สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE จะแสดงดังภาพที่ 4.37(b) พบว่าพอลิเมอร์ผสมจะเกิดการสลายตัว 2 ขั้นตอน เช่นเดียวกับที่พบในพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว โดยการสลายตัวสูงสุดของ PLA และ LDPE ยังคงเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 365 และ 477 °C ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติม MA-g-PE ลงไปในพอลิเมอร์ PLA/LDPE ไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของทั้ง

PLA และ LDPE เนื่องจาก MA-g-PE จะส่งผลให้เกิดอัตราการสลายตัวเฉพาะที่บริเวณระหว่างวัฏภาคของ PLA และ LDPE

4.5.2 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE จะแสดงผลการทดลองในภาพที่ 4.38



ภาพที่ 4.38 Derivative thermograms ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE (a) ไม่มี MA-g-PE และ (b) มี MA-g-PE

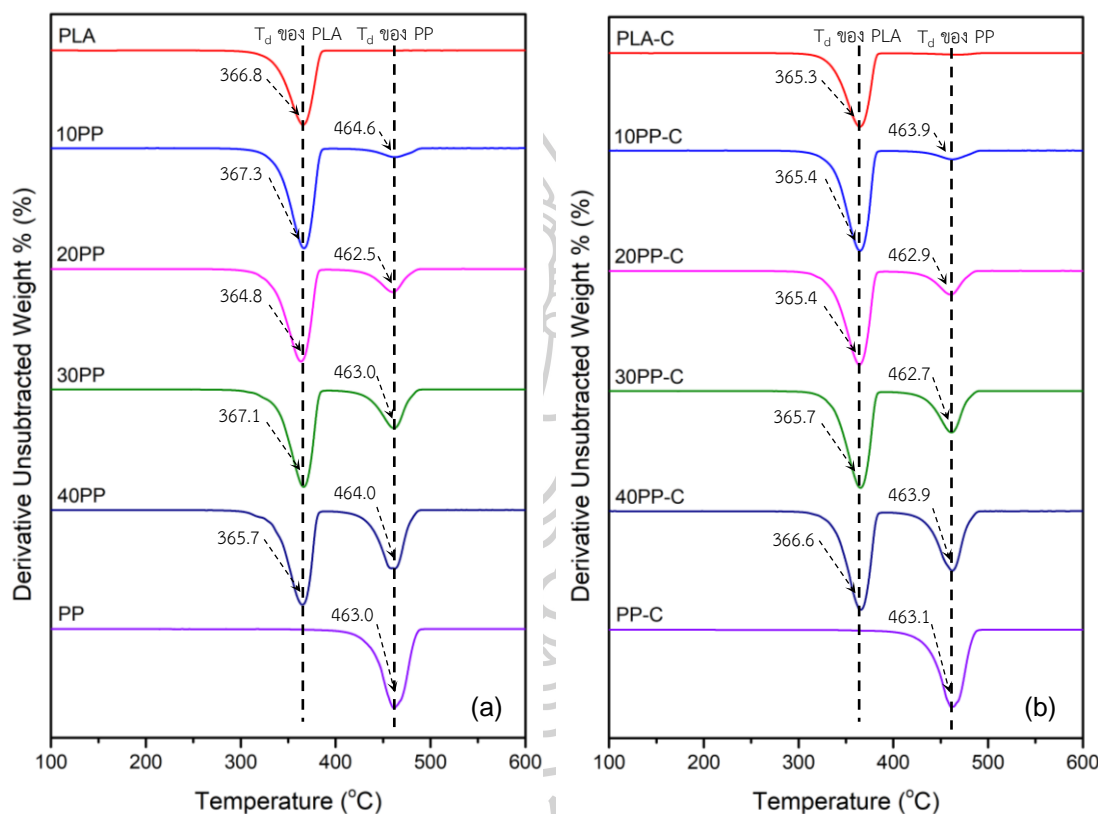
จากภาพที่ 4.38(a) แสดง DTG thermogram ของพอลิเมอร์ PLA/HDPE พบว่า PLA และ HDPE มีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว โดยเกิดการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 367 และ 485 °C ตามลำดับ เมื่อผสม HDPE ลงใน PLA พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีการสลายตัว 2 ขั้น ซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของ PLA และ HDPE ตามลำดับ โดยอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงสุดอยู่ที่ 365 และ 482 °C ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการผสม HDPE ลงใน PLA ไม่ส่งผลกระทบต่ออัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมเมื่อเปรียบเทียบกับ neat polymer ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นที่ 4.5.1

สำหรับภาพที่ 4.38(b) จะแสดง DTG thermogram ของพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE พบว่าพอลิเมอร์ผสมเกิดการสลายตัว 2 ขั้นเหมือนกับพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE โดยการ

สลายตัวสูงสุดของ PLA และ HDPE จะเกิดที่อุณหภูมิ 365 และ 482 °C ตามลำดับ แสดงว่าการเติม MA-g-PE ลงในพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของทั้ง PLA และ HDPE ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 4.5.1

4.5.3 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/PP จะแสดงผลการทดลองในภาพที่ 4.39



ภาพที่ 4.39 Derivative thermograms ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP (a) ไม่มี MA-g-PP และ (b) มี MA-g-PP

สำหรับ DTG thermogram ของพอลิเมอร์ PLA/PP จะแสดงดังภาพที่ 4.39(a) พบว่า PLA และ PP มีการสลายตัวเพียงขั้นตอนเดียว โดยเกิดการสลายตัวสูงสุดที่อุณหภูมิ 367 และ 463 °C ตามลำดับ เมื่อพิจารณาการผสม PP ลงใน PLA พบว่าพอลิเมอร์ผสมจะเกิดการสลายตัว 2 ขั้น ซึ่งการสลายตัวขั้นที่ 1 และ 2 เป็นการสลายตัวของ PLA และ PP โดยเกิดการสลายตัวสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 366 และ 464 °C ตามลำดับ แสดงว่าการผสม PP ลงใน PLA ไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมเมื่อเปรียบเทียบกับ neat polymer ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นที่ 4.5.1

ในกรณีของพอลิเมอร์ PLA/PP ที่เติม MA-g-PP กราฟ DTG thermogram จะแสดงดังภาพที่ 4.39(b) พบว่าพอลิเมอร์ผสมเกิดการสลายตัว 2 ชั้นเช่นเดียวกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว โดยการสลายตัวสูงสุดของ PLA และ PP จะเกิดที่อุณหภูมิ 365 และ 464 °C ตามลำดับ แสดงว่าการผสม MA-g-PP ลงไปในพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของทั้ง PLA และ PP ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้นที่ 4.5.1

4.6 การศึกษาสมบัติการซึมผ่านไอน้ำและก๊าซของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

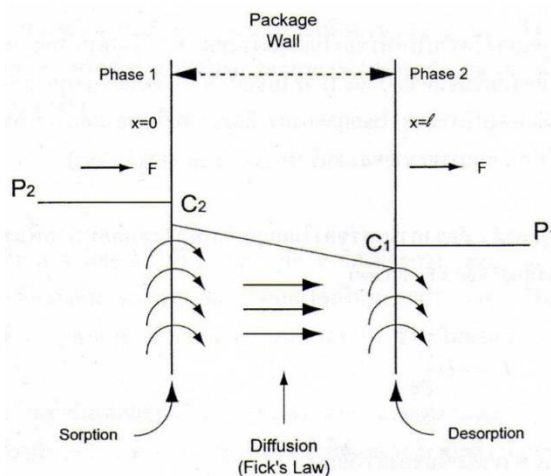
อัตราการซึมผ่านก๊าซและไอน้ำของฟิล์มนั้นถือได้ว่าเป็นปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงในการผลิตบรรจุภัณฑ์อาหาร เนื่องจากมีความสำคัญต่อการเก็บรักษาเพราะอากาศและไอน้ำนั้นเป็นสาเหตุหนึ่งในการเสื่อมเสียของอาหาร ดังนั้นหากฟิล์มบรรจุภัณฑ์มีอัตราการซึมผ่านที่เหมาะสมจะเป็นการช่วยยืดอายุการเก็บรักษาอาหารได้ [17] โดยในการทดสอบการซึมผ่านก๊าซนั้นจะทดสอบด้วยเครื่องทดสอบการซึมผ่านก๊าซ (Gas permeability tester) และสำหรับการทดสอบอัตราการซึมผ่านไอน้ำนั้นจะทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM E96/E96M-10 ด้วยวิธี Desiccant Method

การซึมผ่านหมายถึงกระบวนการแพร่ของโมเลกุลของก๊าซหรือไอน้ำผ่านเมมเบรน (Membrane) โมเลกุลที่แพร่ผ่านเมมเบรนนี้เรียกว่า Permeant และค่าที่แสดงอัตราการแพร่ผ่านเมมเบรนหรืออัตราการซึมผ่านเมมเบรนนี้เรียกว่า Permeability โดยผ่านกลไกในการซึมผ่านแสดงดังภาพที่ 4.40 [18] ซึ่งประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนหลักๆ คือ

ขั้นตอนที่ 1 โมเลกุลของก๊าซหรือไอน้ำจะถูกดูดซับ (Sorption) ที่ผิวของฟิล์ม ซึ่งในขั้นตอนนี้จะขึ้นอยู่กับความมีขั้วหรือความชอบน้ำ (hydrophilicity) ของฟิล์ม (จุด P_2 ถึง C_2 ในภาพที่ 4.40)

ขั้นตอนที่ 2 โมเลกุลของก๊าซหรือไอน้ำจะถูกดูดซับเข้าไปในเนื้อพอลิเมอร์ และเกิดการแพร่ไปตามช่องว่างหรือบริเวณที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) จนไปถึงอีกด้านหนึ่งของฟิล์ม (จุด C_2 ถึง C_1 ในภาพที่ 4.40)

ขั้นตอนที่ 3 การคายออก (Desorption) ของโมเลกุลก๊าซหรือไอน้ำออกจากผิวฟิล์ม (จุด C_1 ถึง P_1 ในภาพที่ 4.40)



ภาพที่ 4.40 แสดงกระบวนการซึมผ่านพลาสติกของก๊าซหรือไอน้ำ

ปัจจัยที่มีผลต่อการซึมผ่านฟิล์มพอลิเมอร์จะแสดงดังต่อไปนี้

1. โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์

โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์จะส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการแพร่และการละลายของก๊าซหรือไอต่างๆ อาทิเช่น พอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วสูงนั้นจะมีค่าการซึมผ่านของ O_2 ต่ำ ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วน้อยๆจะมีค่าการซึมผ่านของ O_2 สูง

2. สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์

สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ในที่นี้จะหมายถึงบริเวณที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous region) และบริเวณกึ่งผลึก (Semi-crystalline region) ซึ่งอยู่ด้วยกัน พอลิเมอร์ที่มีระดับของความเป็นผลึก (Crystallinity) มากจะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่และการละลายลดลง ซึ่งหมายความว่าอัตราการซึมผ่านของก๊าซจะลดลงด้วย ทั้งนี้เนื่องจากผลึกจะขัดขวางเส้นทางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่แพร่เข้ามา ทำให้การแพร่ออกทำได้ยากและใช้เวลานาน

3. สารเติมแต่ง

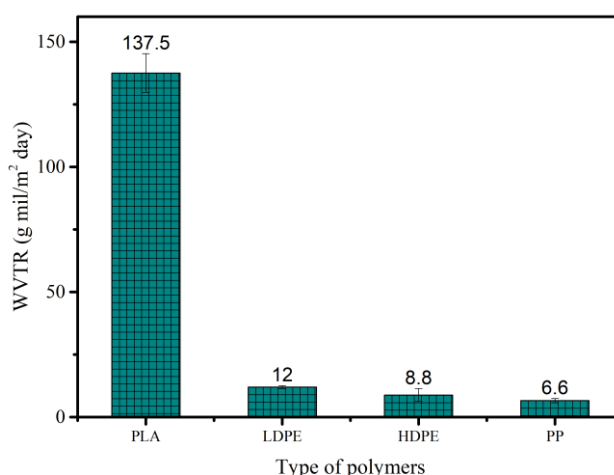
สารเติมแต่งในพอลิเมอร์นั้นมีหลายประเภท เช่น พลาสติกไซเซอร์ (Plasticizer), ตัวเติม (Filler) โดยทั่วไปสารเหล่านี้จะทำให้ค่าอัตราการซึมผ่านของก๊าซเพิ่มสูงขึ้น และสารอีกประเภทหนึ่งคือ สารคู่ควบ (Coupling agent) ซึ่งจะไปเพิ่มแรงยึดเกาะระหว่างพลาสติกกับตัวเติมต่างๆได้ จะส่งผลให้การซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซลดลงได้

4. สมบัติของสารแพร่

ขนาด รูปร่างและสภาพขั้วของสารแพร่จะมีผลต่อการซึมผ่านก๊าซและไอน้ำ โดยทั่วไปแล้วสารแพร่ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กจะแพร่ได้เร็วกว่าพวกที่มีโมเลกุลใหญ่ สารแพร่ที่มีโมเลกุลเป็นเส้นตรงจะแพร่ได้ดีกว่าโมเลกุลเป็นวงหรือกิ่งก้าน และสารที่มีขั้วจะแพร่ผ่านแผ่นพอลิเมอร์ที่มีขั้วได้ดี โมเลกุลที่ไม่มีขั้วจะแพร่ผ่านพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีขั้ว

4.6.1 การศึกษาสมบัติการซึมผ่านไอน้ำ

การศึกษาสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำมีความสำคัญอย่างมาก เนื่องจากไอน้ำเป็นหนึ่งในปัจจัยที่สำคัญต่อการเก็บรักษาอาหาร ตัวอย่างเช่น การจับตัวกันเป็นก้อนของกาแฟสำเร็จรูป เนื่องจากผงกาแฟดูดความชื้น การเปลี่ยนสภาพจากกรอบกรอบของขนมเป็นอ่อนนุ่มเนื่องจากไอน้ำซึมผ่านเข้าไปในบรรจุภัณฑ์จากการศึกษาสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor transmission rate, WVTR) แสดงดังภาพที่ 4.41 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PLA จะมีค่าการซึมผ่านไอน้ำที่สูงกว่า LDPE HDPE และ PP อย่างเห็นได้ชัด



ภาพที่ 4.41 แผนภูมิแสดงการเปรียบเทียบค่าการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

เมื่อพิจารณาจากทฤษฎีเบื้องต้น Fick's law และสมการการซึมผ่าน [63] ดังแสดงต่อไปนี้

$$P = D \times S$$

(สมการที่ 5)

ซึ่ง P = Permeation coefficient หรือสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน

D = Diffusion coefficient หรือสัมประสิทธิ์การแพร่

S = Solubility coefficient หรือสัมประสิทธิ์การละลาย

พบว่าค่าการซึมผ่านจะแปรผันโดยตรงกับค่าสัมประสิทธิ์การละลาย โดยสามารถพิจารณาได้จากค่าการละลายของแฮนเซน (Hansen Solubility Parameters, HSP) ดังแสดงในภาพที่ 4.42 [63] พบว่าไอน้ำมีค่า δ_p (Polar solubility parameter) ซึ่งแสดงถึงความเป็นขั้วสูงจึงสามารถเกิดการ sorption ที่ผิวฟิล์มและเกิดการแพร่ผ่านส่วนที่เป็น amorphous ของ PLA ได้ดี เนื่องจาก PLA มีโครงสร้างที่มีหมู่ฟังก์ชันเช่นคาร์บอนิลอยู่ในสายโซ่โมเลกุลส่งผลให้ PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วสูงกว่าพอลิโอเลฟิน และเมื่อพิจารณาค่าการซึมผ่านไอน้ำเฉพาะในกลุ่มของพอลิโอเลฟิน จะพบว่า

LDPE จะมีค่าการซึมผ่านไอน้ำสูงที่สุดเนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นกิ่งส่งผลให้มีความเป็น amorphous มากที่สุด

TABLE 13.4
HSP for Common Gases of
Interest in Permeation
Phenomena

Gas	δ_D	δ_P	δ_H
Water	15.5	16.0	42.3
Ammonia	13.7	15.7	17.8
Chlorine	17.3	10.0	0.0
Sulfur dioxide	15.8	8.4	10.0
Carbon dioxide ^a	15.7	6.3	5.7
Carbon monoxide	11.5	4.9	0
Ethane	15.6	0	0
Ethylene	15.0	2.7	2.7
Helium	1.0	0	0
Hydrogen	5.1	0	0
Hydrogen sulfid	17.0	6.0	10.2
Methane	14.0	0	0
Nitrogen oxide	11.5	20.0	0
Nitrogen	11.9	0	0
Nitrous oxide	12.0	17.0	0
Oxygen	14.7	0	0
Acetylene	14.4	4.2	11.9

Note: Units are MPa^{1/2}.

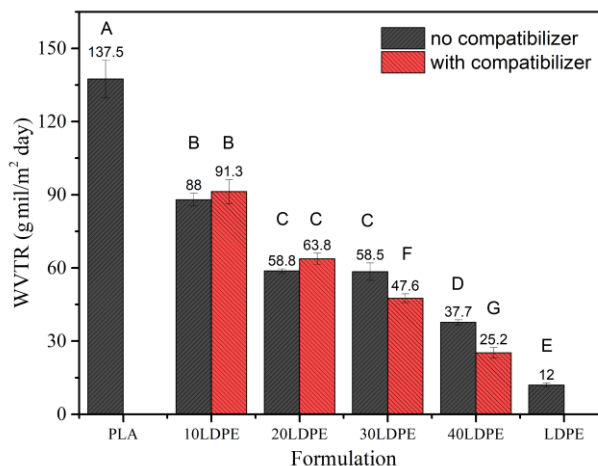
^a Values changed from 1st Edition. See Chapter 10 Addendum.

ภาพที่ 4.42 ตารางแสดงค่า HSP ของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

4.6.1.1 การศึกษาสมบัติการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม - สมบัติการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

จากการศึกษาสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE การผสม LDPE ลงใน PLA จะทำให้การซึมผ่านไอน้ำมีค่าลดลง ค่าการซึมผ่านที่เปลี่ยนแปลงไปอาจเป็นผลมาจาก 2 ปัจจัยดังต่อไปนี้

1. ภูมิภาคของ LDPE ที่ไม่มีขั้วจะไปขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของไอน้ำส่งผลให้ไอน้ำซึมผ่านพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ได้ยากยิ่งขึ้น
2. การผสมพอลิเมอร์ 2 ชนิดที่มีความเป็นขั้วต่างกันเข้าด้วยกันจะส่งผลให้เกิดช่องว่างที่เกิดจากความเข้ากันได้ไม่ได้ขึ้น ซึ่งช่องว่างที่เกิดขึ้นนี้จะส่งผลให้ไอน้ำสามารถซึมผ่านได้ง่ายขึ้น



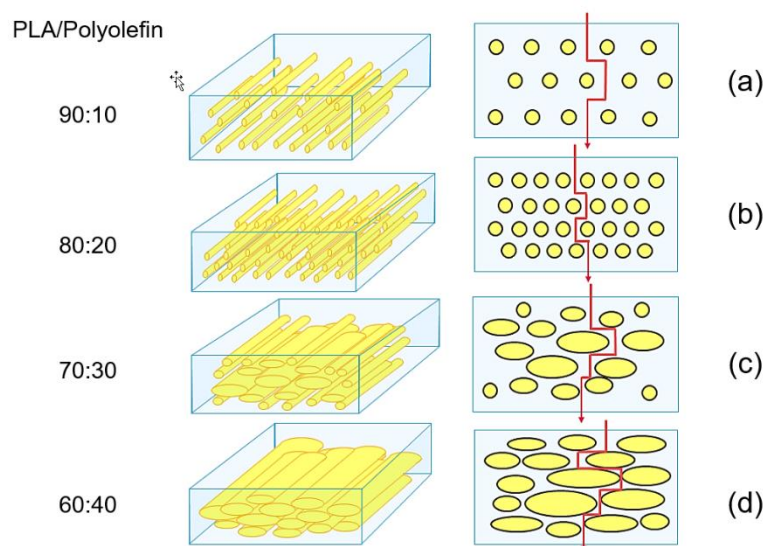
ภาพที่ 4.43 เปรียบเทียบค่า water vapor transmission rate values (WVTR) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE และ PLA/LDPE/MA-g-PE

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ PLA/LDPE จากภาพที่ 4.43 และผลการทดสอบ SEM ดังแสดงในภาพที่ 4.13 พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE 10-20% โดยน้ำหนัก จะปรากฏวิวัฒนาการของ LDPE จะมีลักษณะเป็นเส้นใยกระจายตัวอยู่ใน PLA ตามแนวแรงดึงจากกระบวนการขึ้นรูป ส่งผลให้โมเลกุลของไอน้ำที่แพร่ผ่านส่วน amorphous ของ PLA ไม่สามารถแพร่ผ่านเส้นใย LDPE ได้ หรืออาจกล่าวได้ว่าเส้นใย LDPE ทำหน้าที่เป็น barrier กันผ่านการแพร่ของไอน้ำใน PLA ทำให้ไอน้ำมี path way ในการเคลื่อนที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับการแพร่ผ่านใน neat PLA ซึ่งแสดงในแบบจำลองภาพที่ 4.44(a) และ 4.44(b) ซึ่งปรากฏการดังกล่าวคล้ายกับงานวิจัยของ J.B. faisant และคณะ [64] ที่ได้ทำการศึกษาสมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PP/EVOH โดยเมื่อเติม EVOH ลงใน PP ที่ปริมาณ 20 % โดยน้ำหนัก พบว่าการซึมผ่านของพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าลดลง 7 เท่าเมื่อเทียบกับ pure PP ซึ่งเป็นผลมาจากเส้นใยของ EVOH ที่กระจายตัวอยู่ใน PP ขัดขวางการการแพร่ผ่านของก๊าซออกซิเจน ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านลดลง

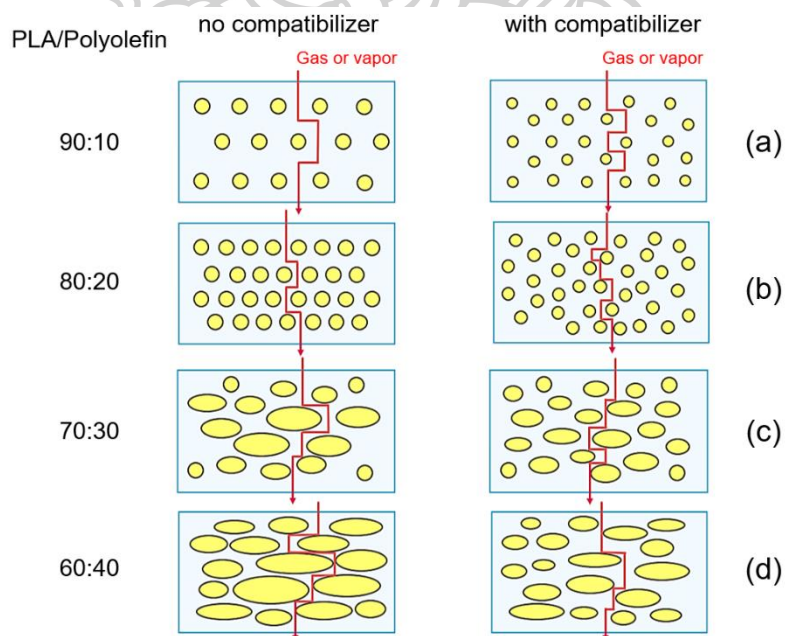
กรณีพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE 30 % โดยน้ำหนัก พบว่าค่าซึมผ่านจะมีค่าใกล้เคียงกับที่อัตราส่วนของ LDPE 20 % โดยน้ำหนัก เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวเกิดการรวมตัวกันของอนุภาค LDPE ส่งผลให้ path way การซึมผ่านไอน้ำลดลง ดังแสดงในแบบจำลองภาพที่ 4.44(c) และเมื่ออัตราส่วนของ LDPE เป็น 40 % โดยน้ำหนัก ค่าการซึมผ่านไอน้ำจะลดต่ำลง เพราะ LDPE มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบแผ่น ส่งผลให้ไอน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ยากขึ้น ซึ่งแสดงดังแบบจำลองภาพที่ 4.44(d)

สำหรับพอลิเมอร์ PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE ลงไป พบว่าค่าการซึมผ่านไอน้ำมีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยยะสำคัญ ยกเว้นในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE 30-40% โดยน้ำหนัก ค่าการซึมผ่านของไอน้ำจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติมสารดังกล่าว

เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนดังกล่าว มีสัณฐานวิทยาเป็นแบบเส้นใยมากกว่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม MA-g-PE ซึ่งเสียใยจะทำหน้าที่คล้ายเป็นตัวกั้นผ่าน ทำให้ไอน้ำมี path way ในการเคลื่อนที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านไอน้ำลดลง ซึ่งแสดงดังแบบจำลองภาพที่ 4.45



ภาพที่ 4.44 แบบจำลองการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

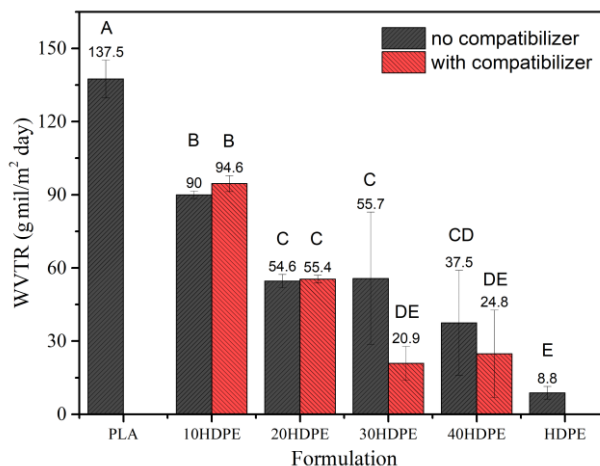


ภาพที่ 4.45 แบบจำลองเปรียบเทียบการซึมผ่านของไอน้ำ ระหว่างฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้

- สมบัติการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

สำหรับจากการศึกษาสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำในฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE จะแสดงดังภาพที่ 4.46 พบว่าการผสม HDPE ลงใน PLA จะส่งผลให้การซึมผ่านไอน้ำมีค่าลดลง เมื่อพิจารณาลักษณะสัณฐานวิทยาจากการทดสอบ SEM ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.13 พอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ HDPE 10-20 % โดยน้ำหนัก จะปรากฏสัณฐานวิทยาของ HDPE มีลักษณะเป็นเส้นใยกระจายตัวอยู่ใน PLA ซึ่งจะไปขัดขวางทำให้โมเลกุลของไอน้ำแพร่ผ่านฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้ยากขึ้น เช่นเดียวกับในกรณีของพอลิเมอร์ PLA/LDPE ดังนั้นไอน้ำจะมี path way ในการแพร่ผ่านเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ neat PLA ดังแสดงในแบบจำลองภาพที่ 4.44(a) และ 4.44(b) และเมื่ออัตราส่วนของ HDPE เพิ่มขึ้นเป็น 30 % โดยน้ำหนัก พบว่าการซึมผ่านไอน้ำมีค่าใกล้เคียงกับที่อัตราส่วนของ HDPE 20 % โดยน้ำหนัก เนื่องจากเกิดการรวมตัวของภูมิภาค HDPE ส่งผลให้ path way ในการซึมผ่านลดลง ดังแสดงในแบบจำลองภาพที่ 4.44(c) สำหรับที่อัตราส่วนของ HDPE 40 % โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่าการซึมผ่านไอน้ำลดลง เนื่องจาก HDPE มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบแผ่นส่งผลให้ไอน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ยากขึ้น ดังแสดงในแบบจำลองภาพที่ 4.44(d)

กรณีพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE ลงไป พบว่าค่าการซึมผ่านไอน้ำมีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ยกเว้นในกรณีของพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ HDPE 30-40 % โดยน้ำหนัก พบว่าค่าการซึมผ่านไอน้ำมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่เติม MA-g-PE เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนดังกล่าว มีสัณฐานวิทยาเป็นแบบเส้นใยมากกว่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ไม่เติม MA-g-PE ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเส้นใยจะทำหน้าที่คล้ายเป็นตัวกั้นผ่าน ทำให้ไอน้ำมี path way ในการเคลื่อนที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านไอน้ำลดลง ดังแสดงในแบบจำลองภาพที่ 4.45

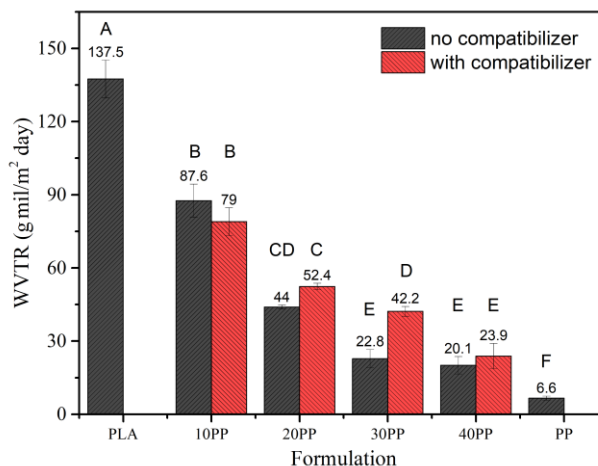


ภาพที่ 4.46 เปรียบเทียบค่า water vapor transmission rate values (WVTR) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE และ PLA/HDPE/MA-g-PE

- สมบัติการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

ในส่วนของการศึกษาสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำในฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.47 พบว่าการผสม PP ลงใน PLA จะส่งผลให้มีค่าการซึมผ่านไอน้ำลดลง เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะสัณฐานวิทยาของ PP เป็นแบบเส้นใยกระจายตัวอยู่ใน PLA ซึ่งแสดงให้เห็นดังภาพ SEM ภาพที่ 4.16 ส่งผลให้โมเลกุลของไอน้ำที่แพร่ผ่านฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ไม่สามารถผ่านเส้นใย PP ได้ ดังนั้นไอน้ำจะมี path way ในการแพร่ผ่านเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ neat PLA ดังแสดงในแบบจำลองภาพที่ 4.44 ซึ่งปรากฏการดังกล่าวคล้ายกับที่พบในการศึกษาการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE และ PLA/HDPE

ในกรณีพอลิเมอร์ PLA/PP ที่เติม MA-g-PP ลงไป พบว่ามีค่าการซึมผ่านไอน้ำแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ยกเว้นพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ PP 30 % โดยน้ำหนัก ค่าการซึมผ่านไอน้ำมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว เนื่องจากเมื่อพิจารณาจากภาพ SEM ในภาพที่ 4.15 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนดังกล่าว ปรากฏช่องว่าง (voids) ขึ้นในฟิล์ม ส่งผลให้ไอน้ำสามารถซึมผ่านได้มากขึ้น

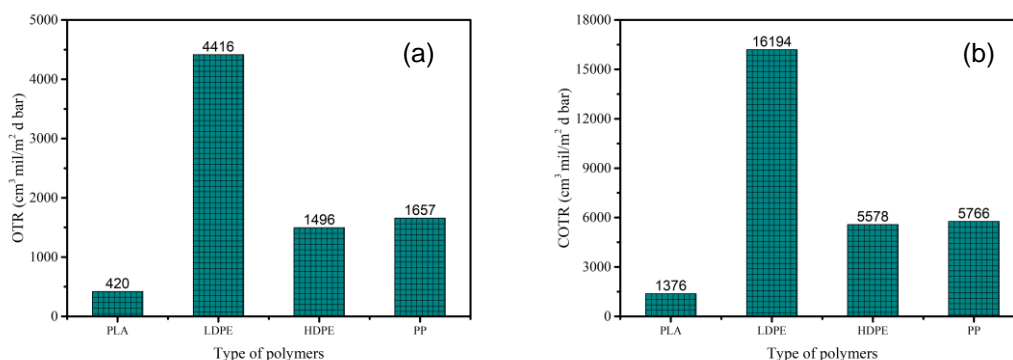


ภาพที่ 4.47 เปรียบเทียบค่า water vapor transmission rate values (WVTR) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP และ PLA/PP/MA-g-PP

4.6.2 การศึกษาสมบัติการซึมผ่านก๊าซของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การศึกษาสมบัติการซึมผ่านของก๊าซในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทั้งที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ จะดำเนินการทดสอบโดยใช้ก๊าซออกซิเจน (O_2) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เนื่องจากก๊าซทั้ง 2 มีความสำคัญอย่างมากต่อการเก็บรักษาผักผลไม้หรืออาหารต่างๆ ตัวอย่างเช่น การเปลี่ยนสีเนื้อสัตว์จากสีแดงเป็นสีอื่น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ (deteriorative reaction) เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน การลดลงของ CO_2 ในขวดน้ำอัดลมเนื่องจาก CO_2 ซึมผ่านออกจากขวด

การศึกษาสมบัติการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen transmission rate, OTR) และก๊าซคาร์บอนไดร์ออกไซด์ (Carbon dioxide transmission rate, COTR) แสดงดังภาพที่ 4.48 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ในกลุ่มของพอลิโอเลฟิน มีค่าการซึมผ่านของ O_2 และ CO_2 สูงกว่า PLA เมื่อพิจารณาจากสมการการซึมผ่าน (สมการที่ 5) และค่าการละลายของแฮนแซน แสดงดังภาพที่ 4.42 พบว่าก๊าซทั้งสองมีความเป็นขั้วที่น้อยจึงสามารถเกิดการ sorption ที่ผิวฟิล์มและเกิดการแพร่ผ่านส่วนที่เป็น amorphous ของพอลิโอเลฟินได้ดีกว่า PLA และเมื่อพิจารณาค่าการซึมผ่านก๊าซเฉพาะในกลุ่มของพอลิโอเลฟิน จะพบว่า LDPE มีค่าการซึมผ่านก๊าซสูงที่สุด เนื่องจากมีความเป็น amorphous มากที่สุด ส่วน HDPE จะมีค่าการซึมผ่านก๊าซต่ำสุดเนื่องจากมีความเป็นผลึกสูง นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มพอลิเมอร์จะมีค่าการซึมผ่านของ CO_2 สูงกว่า O_2 ซึ่งเป็นผลมาจาก CO_2 มีค่า δ_D (dispersion solubility parameter) [63] ที่สูงกว่า O_2 ซึ่งแสดงถึงสมบัติการละลายของก๊าซ CO_2 ที่ดีกว่า O_2



ภาพที่ 4.48 เปรียบเทียบค่า (a) Oxygen transmission rate และ (b) Carbon dioxide transmission rate ของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

4.6.2.1 สมบัติการซึมผ่านก๊าซของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

- สมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

จากการศึกษาสมบัติการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าการซึมผ่านของ O₂ ใน PLA และ LDPE จะมีค่า 420 และ 4416 cm³ml/m²d bar ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.49(a) เมื่อผสม LDPE ลงใน PLA ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าการซึมผ่านก๊าซสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลของปัจจัยร่วมจากการผสม LDPE ลงไปเป็นการเพิ่มวัฏภาคที่ไม่มีขั้วให้กับพอลิเมอร์ผสม ส่งผลให้ก๊าซออกซิเจนซึ่งแพร่ผ่าน PLA ได้ยาก เมื่อแพร่มาพบวัฏภาคของ LDPE ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นใยกระจายตัวอยู่ใน PLA ส่งผลให้ก๊าซสามารถซึมผ่านได้ง่ายขึ้น เนื่องจากมีสภาพความเป็นขั้วที่ใกล้เคียงกัน ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น และนอกจากนี้ฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE ยังปรากฏช่องว่างระหว่างวัฏภาคขึ้น [8, 9] เนื่องจาก PLA และ LDPE มีความสามารถในการตกผลึกที่แตกต่างกัน ดังที่ได้อภิปรายไว้ในหัวข้อที่ 4.1.3 ซึ่งปัจจัยที่ได้กล่าวมาทั้งสองนี้ ส่งผลให้ก๊าซสามารถซึมผ่านได้ง่ายขึ้น และเมื่ออัตราส่วนของ LDPE เพิ่มขึ้น ค่าการซึมผ่านก๊าซจะมีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากระยะห่างระหว่าง disperse phase มีระยะทางลดลง ก๊าซจึงสามารถแพร่ผ่านได้ง่ายขึ้น

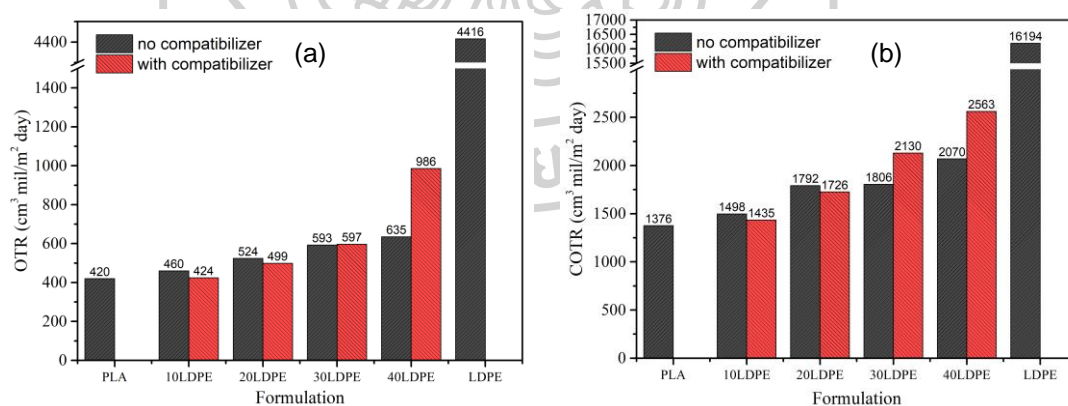
สำหรับพอลิเมอร์ PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE พบว่าค่าการซึมผ่านก๊าซของพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE 10-20 % โดยน้ำหนัก มีค่าการซึมผ่านลดลง เนื่องจากสารเพิ่มความเข้ากันได้ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้มากขึ้น โดยสังเกตได้จากภาพ SEM พบว่าปรากฏช่องว่างระหว่างวัฏภาคน้อยลง และนอกจากนี้เมื่อพิจารณาความเป็นผลึกจากผลการทดสอบ XRD ในหัวข้อที่ 4.3.1 พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE 10-20 % โดยน้ำหนัก มีปริมาณผลึกของ PLA สูงขึ้น เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม MA-g-PE ที่อัตราส่วนเดียวกัน ส่งผลให้ก๊าซสามารถซึมผ่านได้ยากขึ้น ซึ่งเป็นอีกหนึ่งปัจจัยนอกเหนือจากที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น ในกรณีพอลิ

เมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ LDPE 30-40 % โดยน้ำหนัก ค่าการซึมผ่านก๊าซจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติม MA-g-PE เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีสัณฐานวิทยาของ LDPE เป็นแบบเส้นใยที่มีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว ดังนั้นช่องว่างระหว่างภูมิภาคที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ก๊าซสามารถซึมผ่านได้มากขึ้น

- สมบัติการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

จากการศึกษาสมบัติการซึมผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE พบว่าค่าการซึมผ่านของ CO_2 ใน PLA และ LDPE จะมีค่า 1376 และ 16194 $\text{cm}^3\text{mil}/\text{m}^2\text{d bar}$ ตามลำดับ ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.49(b) เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ PLA/LDPE พบว่าการผสม LDPE ลงใน PLA จะส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านก๊าซสูงขึ้น เนื่องจากความเป็นขั้วของ LDPE และช่องว่างระหว่างภูมิภาคที่เกิดขึ้น ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในการศึกษาสมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่เติม MA-g-PE ค่าการซึมผ่านก๊าซนั้นมีลักษณะแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม โดยกลุ่มแรกพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วน LDPE 10-20 % โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่าการซึมผ่านก๊าซลดลง เนื่องจาก PLA มีความเป็นผลึกมากขึ้น ซึ่งจะไปขัดขวางการแพร่ผ่านของก๊าซ สำหรับกลุ่มที่สอง พอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วน LDPE 30-40% โดยน้ำหนัก พบว่าค่าการซึมผ่านจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของ LDPE ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในการศึกษาสมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE



ภาพที่ 4.49 เปรียบเทียบค่า (a) Oxygen transmission rate และ (b) Carbon dioxide transmission rate (b) ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE และ PLA/LDPE/MA-g-PE

4.6.2.2 สมบัติการซึมผ่านก๊าซของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

- สมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

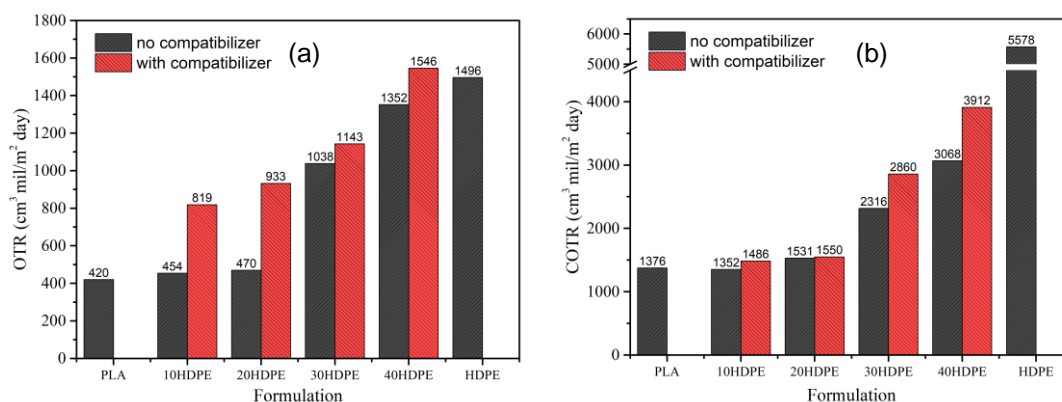
จากการศึกษาสมบัติการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนในฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE พบว่า PLA และ HDPE มีค่าการซึมผ่านของ O_2 เท่ากับ 420 และ 1496 cm^3mil/m^2d bar ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.50(a) เมื่อผสม HDPE ลงใน PLA จะส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านก๊าซสูงขึ้น เนื่องจากการผสม HDPE ลงไปเป็นการเพิ่มวัฏภาคที่ไม่มีชีวิตให้กับพอลิเมอร์ผสม ซึ่งก๊าซสามารถแพร่ผ่านได้ง่าย และการปรากฏช่องว่างระหว่างวัฏภาคที่เกิดจากความสามารถและอุณหภูมิในการตกผลึกที่แตกต่างกันของ PLA และ HDPE ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.1.3 ซึ่งปัจจัยที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านก๊าซสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ neat PLA เพิ่มขึ้น

สำหรับพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE พบว่ามีค่าการซึมผ่านก๊าซเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว ซึ่งผลการทดสอบดังกล่าวมีแนวโน้มตรงข้ามกับพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE เนื่องจากสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้เป็น base ของ LDPE ทำให้มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างวัฏภาค PLA กับ HDPE ได้น้อย และนอกจากนี้เมื่อพิจารณาความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ผสมจากการทดสอบ XRD ในหัวข้อที่ 4.3.2 พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เติม MA-g-PE จะมีปริมาณผลึกของ PLA และ HDPE ลดลง ส่งผลให้ก๊าซสามารถแพร่ผ่านฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้ง่ายขึ้น

- สมบัติการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

จากการศึกษาสมบัติการซึมผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE พบว่าค่าการซึมผ่านของ CO_2 ใน PLA และ HDPE จะมีค่า 1376 และ 5578 cm^3mil/m^2d bar ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.50(b) เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ PLA/ HDPE พบว่าการผสม HDPE ลงใน PLA จะส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านก๊าซสูงขึ้น เนื่องจากความเป็นขี้ของ HDPE และช่องว่างระหว่างวัฏภาคที่เกิดขึ้น ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในการศึกษาสมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

สำหรับพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่เติม MA-g-PE พบว่ามีค่าการซึมผ่านก๊าซเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว เนื่องจากสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ใช้เป็น base ของ LDPE และนอกจากนี้เมื่อพิจารณาความเป็นผลึก พบว่า PLA และ HDPE มีปริมาณผลึกลดลง ส่งผลให้ก๊าซสามารถแพร่ผ่านได้ง่ายขึ้น ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในการศึกษาสมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE



ภาพที่ 4.50 เปรียบเทียบค่า (a) Oxygen transmission rate และ (b) Carbon dioxide transmission rate ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE และ PLA/HDPE/MA-g-PE

4.6.2.3 สมบัติการซึมผ่านก๊าซของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

- สมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

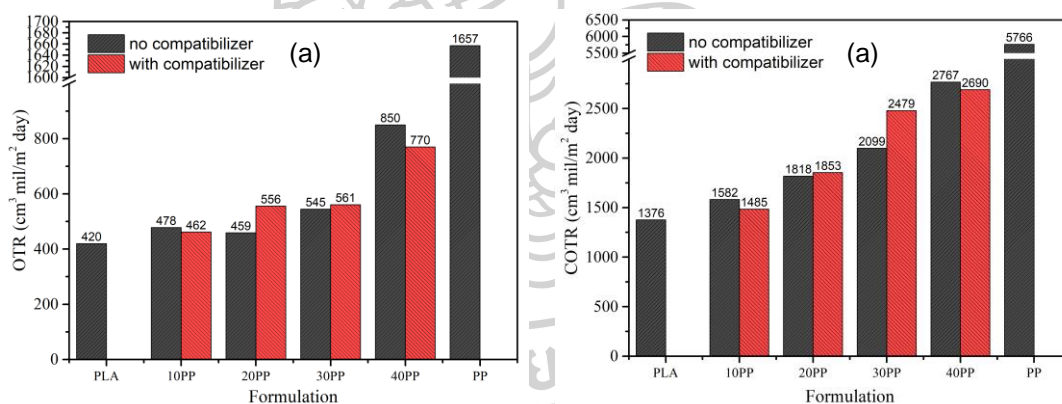
จากการศึกษาสมบัติการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนในฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP พบว่าค่าการซึมผ่านของ O_2 ใน PLA และ PP มีค่า 420 และ 1657 $cm^3 mil/m^2 d bar$ ตามลำดับ ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.52(a) เมื่อผสม PP ลงใน PLA จะส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านก๊าซสูงขึ้น เนื่องจากการผสม PP ลงไปเป็นการเพิ่มวัฏภาคที่ไม่ขั้วให้กับพอลิเมอร์ผสม ซึ่งก๊าซสามารถแพร่ผ่านได้ง่าย และการปรากฏช่องว่างระหว่างวัฏภาคที่เกิดจากความสามารถและอุณหภูมิในการตกผลึกที่แตกต่างกันของ PLA และ HDPE ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ 4.1.4 ซึ่งปัจจัยที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านก๊าซสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ neat PLA

สำหรับพอลิเมอร์ PLA/PP ที่เติม MA-g-PP ลงไป พบว่าค่าการซึมผ่านก๊าซของพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ PP 10 % โดยน้ำหนัก มีค่าการซึมผ่านลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว เมื่อพิจารณาจากภาพ SEM ในหัวข้อการทดสอบที่ 4.1.7 ดังแสดงในภาพที่ 4.16(a') พบว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่มีอัตราส่วนของ PP 10% โดยน้ำหนัก มีความเข้ากันได้มากขึ้นระหว่างวัฏภาคของ PLA และ PP จึงส่งผลให้ก๊าซซึมผ่านได้ยากขึ้น ในกรณีที่อัตราส่วนของ PP 20-30 % โดยน้ำหนัก จะมีค่าการซึมผ่านเพิ่มขึ้น เนื่องจากปรากฏช่องว่าง (voids) ขึ้นในฟิล์ม ซึ่งแสดงดังภาพ SEM ในหัวข้อการทดสอบที่ 4.1.7 ภาพที่ 4.16(a') สำหรับที่อัตราส่วนของ PP 40 % โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่าการซึมผ่านลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณผลึกของ PP ที่ลดลง เมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนดังกล่าวในระบบที่ไม่เติม MA-g-PP ดังแสดงในผลการทดสอบ XRD หัวข้อที่ 4.3.3

- สมบัติการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

จากการศึกษาสมบัติการซึมผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP พบว่า PLA และ PP มีค่าการซึมผ่านของ CO_2 เท่ากับ 1376 และ 5766 $\text{cm}^3\text{mil}/\text{m}^2\text{d}$ bar ตามลำดับ ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.52(a) เมื่อผสม PP ลงใน PLA จะส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการซึมผ่านก๊าซสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลจากความเปราะบางของ PP และช่องว่างระหว่างวัฏภาคที่เกิดขึ้น ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในการศึกษาสมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

สำหรับพอลิเมอร์ PLA/PP ที่เติม MA-g-PP ลงไป พบว่าค่าการซึมผ่านก๊าซของพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ PP 10 % โดยน้ำหนัก มีค่าการซึมผ่านลดลง ซึ่งพิจารณาจากภาพ SEM ในหัวข้อการทดสอบที่ 4.1.7 ดังแสดงในภาพที่ 4.16(a') พบว่าที่มีอัตราส่วนของ PP 10 % โดยน้ำหนัก มีความเข้ากันได้มากขึ้นระหว่างวัฏภาคของ PLA และ PP จึงส่งผลให้ก๊าซซึมผ่านได้ยากขึ้น ในกรณีที่มีอัตราส่วนของ PP 20-30 % โดยน้ำหนัก จะมีค่าการซึมผ่านเพิ่มขึ้น เนื่องจากปรากฏช่องว่าง (voids) ขึ้น สำหรับที่มีอัตราส่วนของ PP 40 % โดยน้ำหนัก จะมีค่าการซึมผ่านลดลง เนื่องจาก PP มีปริมาณผลึกลดลง ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในการศึกษาสมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/P



ภาพที่ 4.51 เปรียบเทียบค่า (a) Oxygen transmission rate และ (b) Carbon dioxide transmission rate ของฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP และ PLA/PP/MA-g-PP

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด โดยการผสมขึ้นรูปเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (วัฏภาคหลัก) กับพอลิโอเลฟิน (วัฏภาครอง) โดยเครื่อง cast film extrusion ซึ่งจะเกิดกระบวนการ in-situ microfibrillation ของพอลิโอเลฟินในพอลิแลคติกแอซิด จากผลการทดลองในบทที่ 4 สามารถสรุปผลการทดลองดังหัวข้อต่างๆ ต่อไปนี้

5.1 การศึกษาสมบัติการไหลและลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

- จากการศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง capillary rheometer พบว่าพอลิเมอร์ผสมแสดงพฤติกรรมการไหลเป็นแบบซูโดพลาสติก โดยความหนืดของ PLA มากกว่า LDPE, HDPE และ PP ณ ที่อัตราเฉือนขณะขึ้นรูป ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 ระบบ มีค่าอัตราส่วนความหนืดน้อยกว่า 1 โดยความหนืดของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมพอลิโอเลฟินในปริมาณที่มากขึ้น เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมในระบบที่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (MA-g-PE และ MA-g-PP) ในปริมาณ 3% โดยน้ำหนัก พบว่าความหนืดของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเกิดอัตราปฏิกิริยาที่ระหว่างวัฏภาคของพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโอเลฟิน

- จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา ณ บริเวณภาคตัดขวางของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโอเลฟิน พบว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/polyolefin ทุกอัตราส่วนการผสม จะเกิดการแยกวัฏภาคของ PLA และอนุภาคพอลิโอเลฟิน เนื่องจากมีความเป็นขั้วที่แตกต่างกัน โดยพอลิโอเลฟินมีลักษณะเป็นกลมรีจะกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่องของพอลิแลคติกแอซิด เมื่อพิจารณาลักษณะสัณฐานวิทยาตามแนวยาวของพอลิเมอร์ผสม พบการกระจายตัววัฏภาคพอลิโอเลฟินในพอลิแลคติกแอซิด โดยมีลักษณะเป็นโครงสร้างแบบเส้นใย และเมื่ออัตราส่วนพอลิโอเลฟินสูงขึ้น วัฏภาคของพอลิโอเลฟิน จะเกิดการรวมตัวกันและมีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบแผ่น การเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ลงในพอลิเมอร์ผสม จะส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมสามารถเข้ากันได้มากขึ้นและ อนุภาค/เส้นใย ของพอลิโอเลฟินจะมีขนาดที่เล็กลงเนื่องจากสารเพิ่มความเข้ากันได้จะทำให้ interfacial tension ของอนุภาคพอลิโอเลฟินลดลง ลดการรวมตัวของอนุภาคพอลิโอเลฟิน

5.2 สมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

- การผสมพอลิโอเลฟินลงไปในพอลิแลคติกแอซิดส่งผลให้พอลิเมอร์ผสม มีพฤติกรรมการแตกหักที่เปลี่ยนแปลงไป โดยพบว่า มี Tensile stress ลดลงแต่มีค่า Elongation เพิ่มขึ้น โดยพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของพอลิโอเลฟิน 20% โดยน้ำหนัก จะมีค่า Elongation เพิ่มขึ้นมากที่สุด

เนื่องจากมีสัณฐานวิทยาของพอลิโอเลฟินเป็นแบบเส้นใยซึ่งมีการวางตัวตามแนวแรงดึง ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมสามารถยืดออกได้มากขึ้น

- เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่าที่อัตราส่วนพอลิโอเลฟิน 30-40% โดยน้ำหนัก จะมีค่า Young's modulus, Tensile strength สูงขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว เนื่องจากอนุภาคของพอลิโอเลฟินมีขนาดเล็กลง นำไปสู่ลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเส้นใยที่มีขนาดเล็ก มีสัณฐานวิทยาแบบแผ่นน้อยลง สำหรับค่า %Elongation at break พบว่าพอลิเมอร์ PLA/LDPE ที่มีอัตราส่วนของ LDPE 30-40% โดยน้ำหนัก PLA/HDPE ที่มีอัตราส่วนของ HDPE 20% และ PLA/PP ที่มีอัตราส่วนของ PP 30% จะมีค่า %Elongation at break เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ เนื่องจากสารเพิ่มความเข้ากันได้จะส่งผลให้สัณฐานวิทยาของพอลิโอเลฟินมีลักษณะสัณฐานเป็นแบบเส้นใยมากขึ้น และมีขนาดของเส้นใยเล็กลง

5.3 โครงสร้างผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

- จากการศึกษาโครงสร้างผลึกของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโอเลฟิน ด้วยเทคนิค XRD spectroscopy พบว่าการผสมพอลิโอเลฟินลงไปในพอลิแลคติกแอซิดทั้งในระบบที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ จะไม่ส่งผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกของพอลิเมอร์ทั้ง 2 โดยตำแหน่ง diffraction peak ของพอลิเมอร์ทั้ง 2 จะปรากฏที่ตำแหน่งตรงกับ neat polymer แต่จะส่งผลต่อปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสม

5.4 พฤติกรรมการเกิดผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

- จากการศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโอเลฟิน ด้วยเทคนิค DSC พบว่า

5.4.1 ฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/LDPE

- เมื่อผสม LDPE ลงใน PLA จะพบว่าอุณหภูมิ T_g , T_{cc} , T_m ของ PLA จะปรากฏที่ตำแหน่งตรงกับ neat PLA สำหรับปริมาณผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม พบว่ามีค่าผลึกเพิ่มขึ้น ในทางกลับกัน LDPE มีปริมาณผลึกลดลง เมื่อพิจารณากรณีเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่าทั้ง PLA และ LDPE ในพอลิเมอร์ผสม จะมีปริมาณผลึกลดลงเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้

5.4.2 พิล์มพอลิเมอร์ PLA/HDPE

- เมื่อผสม HDPE ลงใน PLA จะพบว่าอุณหภูมิ T_g T_m ของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับ neat PLA ในส่วนของอุณหภูมิ T_{cc} มีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ neat PLA สำหรับปริมาณผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง ในทางกลับกันปริมาณผลึกของ HDPE ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าผลึกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ neat HDPE สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้พบว่าปริมาณผลึกของ PLA และ HDPE ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าผลึกลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว

5.4.3 พิล์มพอลิเมอร์ PLA/PP

- เมื่อผสม PP ลงใน PLA พบว่าอุณหภูมิ T_g T_m ของ PLA จะปรากฏที่ตำแหน่งตรงกับ neat PLA สำหรับ T_{cc} พบว่ามีค่าอุณหภูมิลดลงเมื่อเทียบกับ neat PLA เมื่อพิจารณาความเป็นผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม พบว่ามีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น ส่วนปริมาณผลึกของ PP ในพอลิเมอร์ผสม พบว่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับ neat PP เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่า PLA จะมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น สำหรับปริมาณผลึกของ PP พบว่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เติมสารดังกล่าว

5.5 เสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

- จากการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโอเลฟิน ด้วยเทคนิค TGA พบว่าการผสมพอลิโอเลฟินลงใน PLA ทั้งในระบบที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ จะไม่ส่งผลกระทบต่ออุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดของพอลิเมอร์ทั้งสอง

5.6 สมบัติการซึมผ่านก๊าซและไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

สมบัติการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

- จากการศึกษาสมบัติการซึมผ่านไอน้ำของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโอเลฟิน พบว่าการผสมพอลิโอเลฟินลงใน PLA ส่งผลการซึมผ่านของไอน้ำจะมีแนวโน้มลดต่ำลงเมื่อเทียบกับ PLA เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมในระบบที่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้พบว่าค่าการซึมผ่านไอน้ำมีค่าแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ ยกเว้นพอลิเมอร์ PLA/LDPE ที่มีอัตราส่วนของ LDPE 30-40% โดยน้ำหนัก และพอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่มีอัตราส่วนของ HDPE 30% โดยน้ำหนัก จะมีค่าการซึมผ่านไอน้ำลดลง เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบเส้นใยที่มีขนาดเล็กซึ่งจะทำหน้าที่เป็น barrier กันผ่านไอน้ำ ในส่วนของพอลิเมอร์ PLA/PP ที่มีอัตราส่วนของ PP 30% โดยน้ำหนัก จะมีค่าการซึมผ่านไอน้ำเพิ่มขึ้น เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนดังกล่าวมีช่องว่างเกิดขึ้น ส่งผลให้ไอน้ำซึมผ่านได้ง่ายขึ้น

สมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

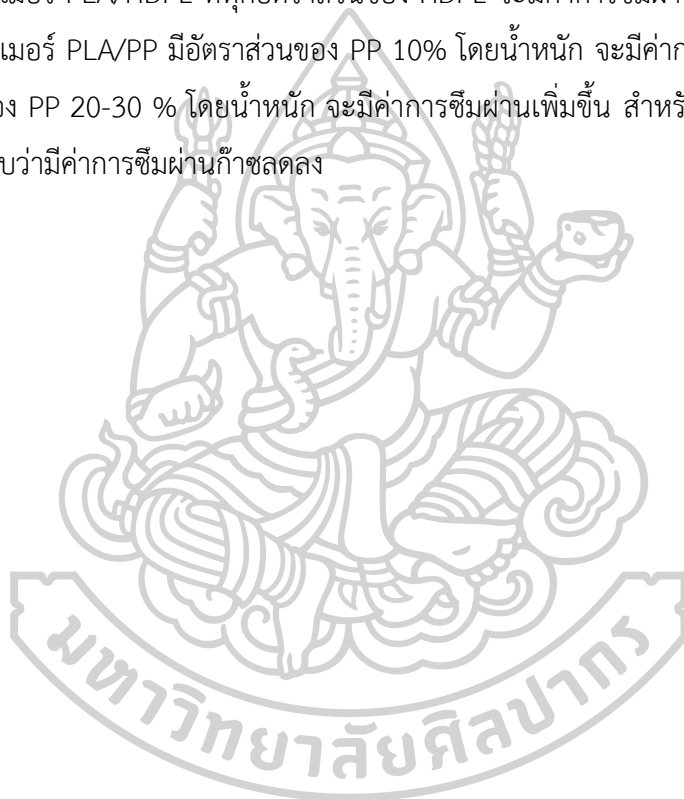
- จากการศึกษาสมบัติการซึมผ่าน O_2 และ CO_2 ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิโอเลฟินพบว่าผลการผสมพอลิโอเลฟินลงใน PLA ส่งผลให้การซึมผ่านของ O_2 และ CO_2 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ neat PLA

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่าการซึมผ่าน O_2 และ CO_2 ของ

-พอลิเมอร์ PLA/LDPE ที่มีอัตราส่วนของ LDPE 10-20% โดยน้ำหนัก จะมีค่าการซึมผ่านก๊าซลดลง แต่ที่อัตราส่วน 30-40% โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่าการซึมผ่านก๊าซเพิ่มขึ้น

-พอลิเมอร์ PLA/HDPE ที่ทุกอัตราส่วนของ HDPE จะมีค่าการซึมผ่านก๊าซเพิ่มขึ้น

-พอลิเมอร์ PLA/PP มีอัตราส่วนของ PP 10% โดยน้ำหนัก จะมีค่าการซึมผ่านก๊าซลดลง แต่ที่อัตราส่วนของ PP 20-30 % โดยน้ำหนัก จะมีค่าการซึมผ่านเพิ่มขึ้น สำหรับที่อัตราส่วน PP 40 % โดยน้ำหนัก พบว่ามีค่าการซึมผ่านก๊าซลดลง





ภาคผนวก

การคำนวณหาปริมาณผลึก

$$X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_m^\circ \times w} \times 100$$

เมื่อ ΔH_m คือ พลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึก (J/g) หาได้จากพื้นที่ใต้พีคที่แสดงการดูดพลังงาน

ΔH_{cc} คือ พลังงานความร้อนที่ใช้ในการตกผลึก (J/g) หาได้จากพื้นที่พีคที่แสดงการคายพลังงาน

ΔH_m° คือ พลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอมผลึก (J/g) ของพอลิเมอร์ที่มีผลึก 100%

โดย ΔH_m° ของ PLA = 93 J/g

ΔH_m° ของ LDPE = 280 J/g

ΔH_m° ของ HDPE = 293 J/g

ΔH_m° ของ PP = 207 J/g

w คือ สัดส่วนของพอลิเมอร์องค์ประกอบที่สนใจในพอลิเมอร์ผสม

ตัวอย่างการคำนวณ

คำนวณหาปริมาณผลึกของ PLA และ LDPE ในพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE (80:20) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1

$$X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_m^\circ \times w} \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{Degree of crystallinity of PLA} &= \frac{(20.8 - 9.85)}{93 \times 0.8} \times 100 \\ &= 14.7 \end{aligned}$$

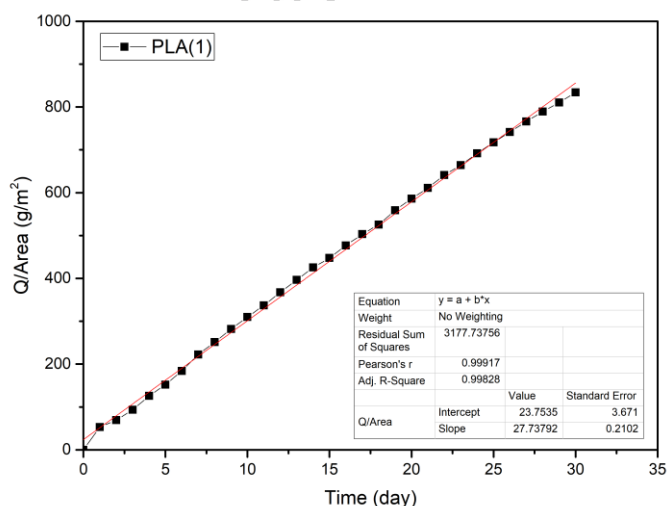
$$\begin{aligned} \text{Degree of crystallinity of LDPE} &= \frac{(8.3)}{208 \times 0.2} \times 100 \\ &= 14.9 \end{aligned}$$

การคำนวณอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor transmission rate)

การคำนวณอัตราการซึมผ่านไอน้ำนั้น เราจะใช้ข้อมูลจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไป/พื้นที่ที่แลกเปลี่ยนไอน้ำ กับเวลา ซึ่งคือความชันของกราฟ เพื่อนำมาหาค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (WVTR) ดังสมการ

$$\begin{aligned} \text{อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (g/m}^2 \text{ day)} &= \text{น้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไป}/(\text{พื้นที่แลกเปลี่ยนไอน้ำ} \times \text{เวลา} \\ &\quad \text{ที่ทำการทดสอบ)} \\ &= \text{ความชันของกราฟ}/\text{เวลาที่ทำการทดสอบ} \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณ



ภาพที่ ก-1 ตัวอย่างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์ม

จากสมการความสัมพันธ์ของกราฟในข้างต้น จะเห็นว่ากราฟมีความชันเท่ากับ 27.738 g/m² day

$$\text{อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (g/m}^2 \text{ day)} = 27.738/1 = 27.738$$

ทำการ normalized

$$\text{WVTR}_{(\text{normalized})} = \text{WVTR} \times \text{ความหนาของฟิล์ม}(\mu\text{m}) \times (1 \text{ mil}/25\mu\text{m})$$

$$= 27.738 \times 116/25$$

$$= 137.5 \text{ g mil}/(\text{m}^2 \text{ day})$$

การคำนวณการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์

การคำนวณอัตราการซึมผ่านก๊าซนั้น จะใช้ข้อมูลอัตราการซึมผ่านก๊าซ (Gas transmission rate, GTR) ที่ได้จากเครื่องทดสอบ Gas permeability tester เพื่อนำมาคำนวณเป็นค่าการซึมผ่านก๊าซออกซิเจน (Oxygen Permeability, OP) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide Permeability, COP) ดังสมการ

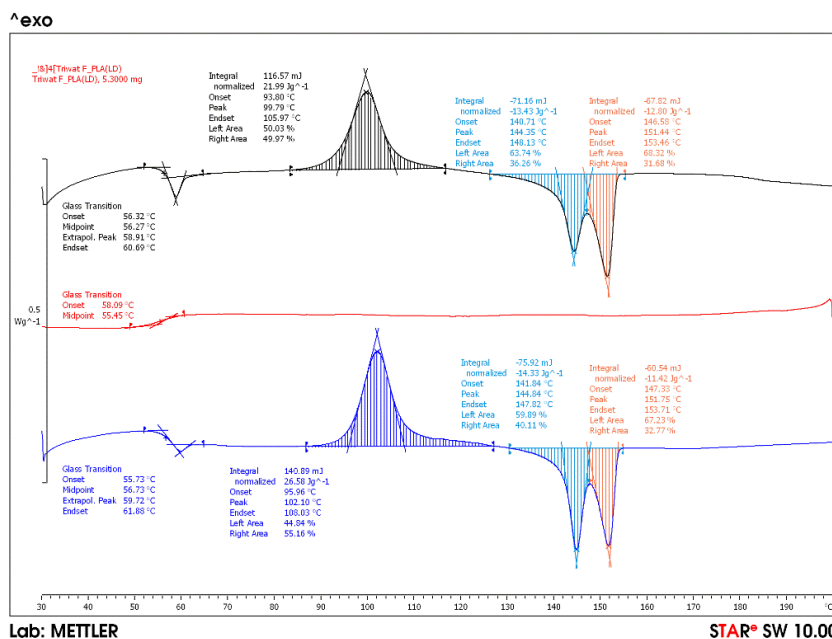
$$\text{Gas permeability (cm}^3 \text{ mil/m}^2\text{d bar)} = \text{GTR (cm}^3\text{/m}^2\text{d bar)} \times \text{ความหนาฟิล์ม (um)} \times (1\text{mil}/25\text{um})$$

ตัวอย่างการคำนวณ

$$\begin{aligned} \text{Oxygen permeability (cm}^3 \text{ mil/m}^2\text{d bar)} &= 345 \times 104 \times (1/25) \\ &= 1376 \end{aligned}$$



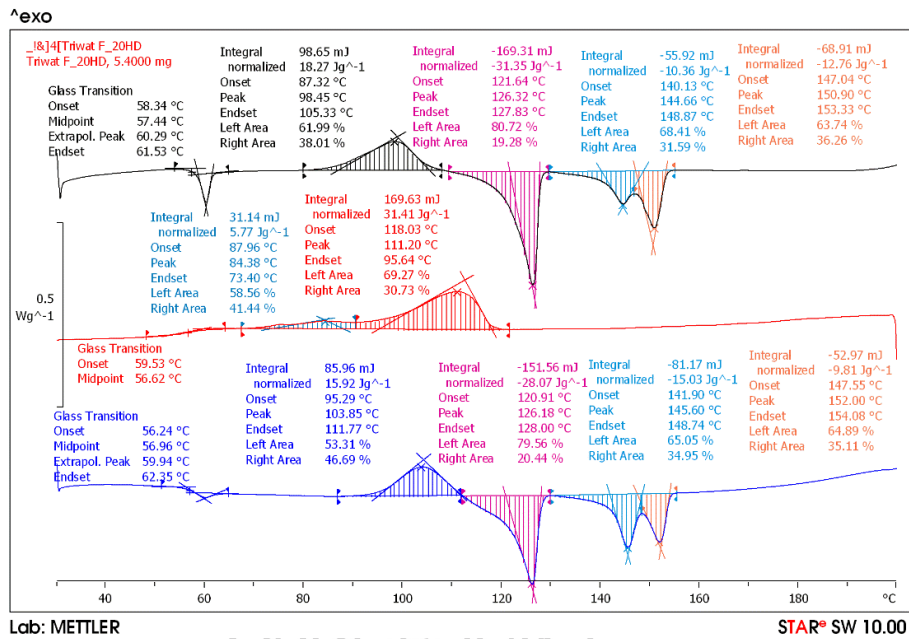
ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมโดยใช้เทคนิค DSC



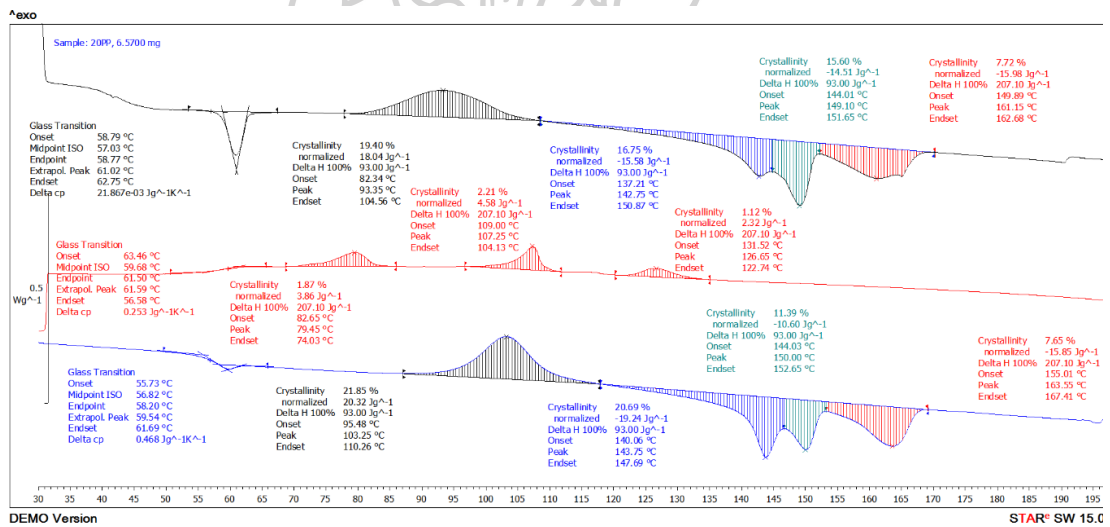
ภาพที่ ก-2 DSC thermogram ในขั้นตอน heat-cool-heat ของ PLA (heating rate: 3 °C/min)



ภาพที่ ก-3 DSC thermogram ในขั้นตอน heat-cool-heat ของ PLA/LDPE (80/20) (heating rate: 3 °C/min)



ภาพที่ ก-4 DSC thermogram ในขั้นตอน heat-cool-heat ของ PLA/HDPE (80/20) (heating rate: 3 °C/min)



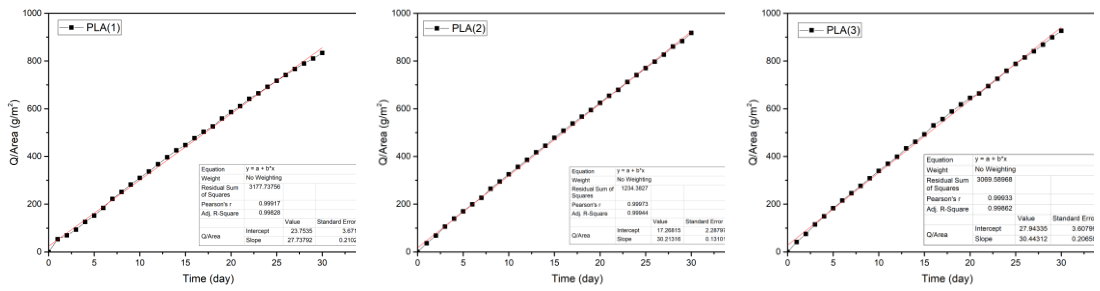
ภาพที่ ก-5 DSC thermogram ในขั้นตอน heat-cool-heat ของ PLA/PP (80/20) (heating rate: 3 °C/min)

ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านไอน้ำ (Water vapor transmission rate)

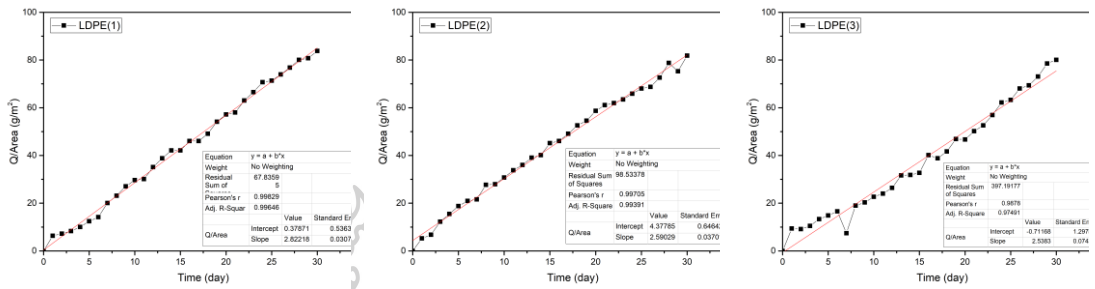
ตารางที่ ก-1 ข้อมูลดิบของอัตราการซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมในหน่วย (g.miU/m²day)

ชิ้นงานตัวอย่าง	1	2	3	เฉลี่ย
PLA/LDPE (100/0)	128.55	147.44	136.38	137.5 ^a
PLA/LDPE (90/10)	30.51	89.19	84.40	88.0 ^b
PLA/LDPE (80/20)	59.45	57.62	59.37	58.8 ^c
PLA/LDPE (70/30)	58.89	62.74	53.99	58.5 ^c
PLA/LDPE (60/40)	36.60	39.06	37.35	37.7 ^d
PLA/LDPE (0/100)	12.40	11.40	11.03	11.6 ^e
PLA/LDPE/MA-g-PE (90/7/3)	84.42	95.92	93.45	91.3 ^b
PLA/LDPE/MA-g-PE (80/17/3)	61.66	66.94	62.89	63.8 ^c
PLA/LDPE/MA-g-PE (70/27/3)	46.07	50.14	46.70	47.6 ^f
PLA/LDPE/MA-g-PE (60/37/3)	22.13	26.70	26.74	25.2 ^g
PLA/HDPE (90/10)	89.12	92.18	88.64	90.0 ^b
PLA/HDPE (80/20)	58.16	54.30	51.45	54.6 ^c
PLA/HDPE (70/30)	18.39	82.38	66.39	55.7 ^c
PLA/HDPE (60/40)	12.24	35.38	64.84	37.5 ^{cd}
PLA/HDPE (0/100)	6.37	7.51	12.37	8.8 ^e
PLA/HDPE/MA-g-PE (90/7/3)	94.53	98.61	90.64	94.6 ^b
PLA/HDPE/MA-g-PE (80/17/3)	53.88	57.65	54.80	55.4 ^c
PLA/HDPE/MA-g-PE (70/27/3)	30.46	17.65	14.53	20.9 ^{de}
PLA/HDPE/MA-g-PE (60/37/3)	50.13	12.00	12.31	24.8 ^{de}
PLA/PP (90/10)	81.78	97.13	83.90	87.6 ^b
PLA/PP (80/20)	43.11	44.07	44.95	44.0 ^{cd}
PLA/PP (70/30)	26.95	23.59	17.96	22.8 ^e
PLA/PP (60/40)	24.88	16.26	19.24	20.1 ^e
PLA/PP (0/100)	7.81	6.06	5.97	6.6 ^f
PLA/PP/MA-g-PP (90/7/3)	86.62	77.21	73.04	79.0 ^b
PLA/PP/MA-g-PP (80/17/3)	53.49	53.29	50.53	52.4 ^c
PLA/PP/MA-g-PP (70/27/3)	44.83	39.94	41.94	42.2 ^d
PLA/PP/MA-g-PP (60/37/3)	19.28	21.28	31.04	23.9 ^e

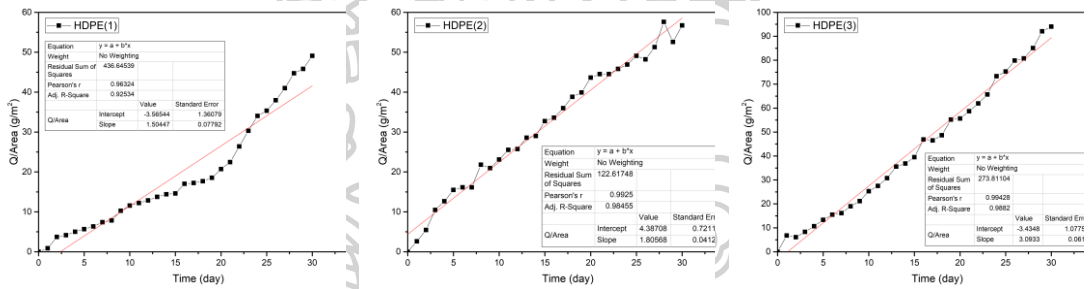
*หมายเหตุ: ตัวอักษรภาษาอังกฤษหลังตัวเลขที่แตกต่างกันในคอลัมน์เดียวกัน แสดงให้เห็นความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($p < 0.05$)



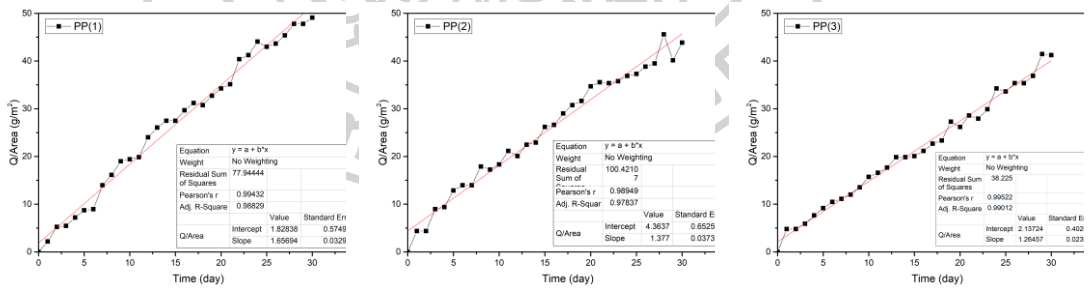
ภาพที่ ก-6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์ม PLA



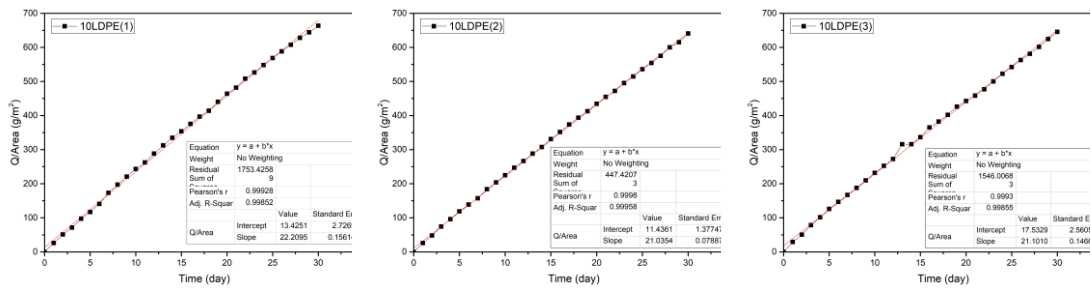
ภาพที่ ก-7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์ม LDPE



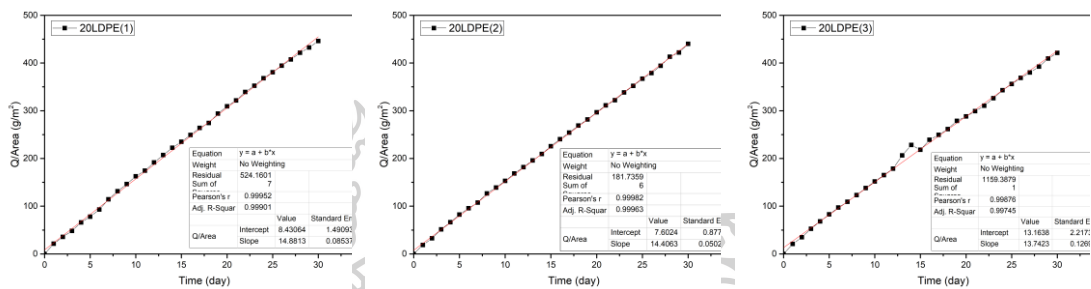
ภาพที่ ก-8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์ม HDPE



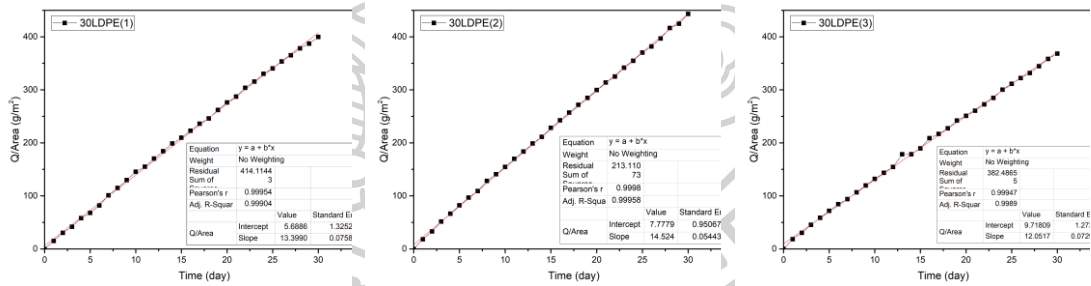
ภาพที่ ก-9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์ม PP



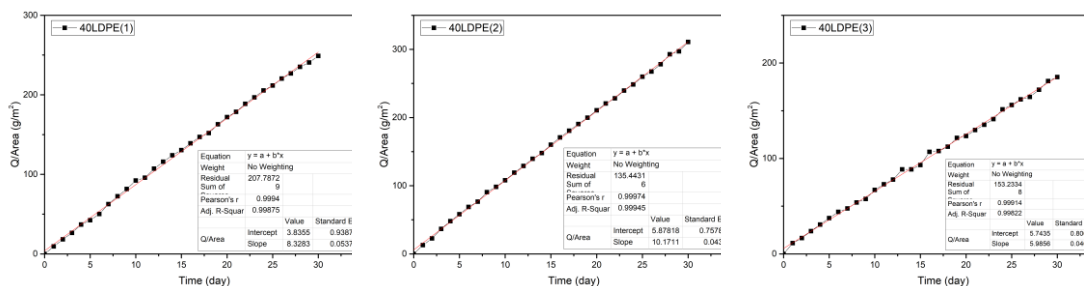
ภาพที่ ก-10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่อัตราส่วน 90:10



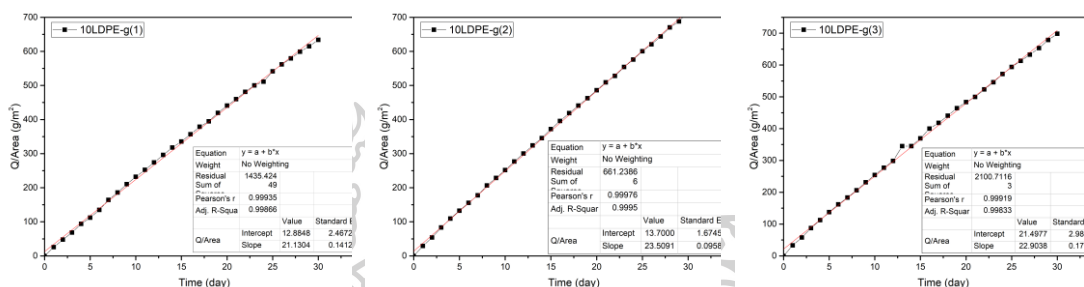
ภาพที่ ก-11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่อัตราส่วน 80:20



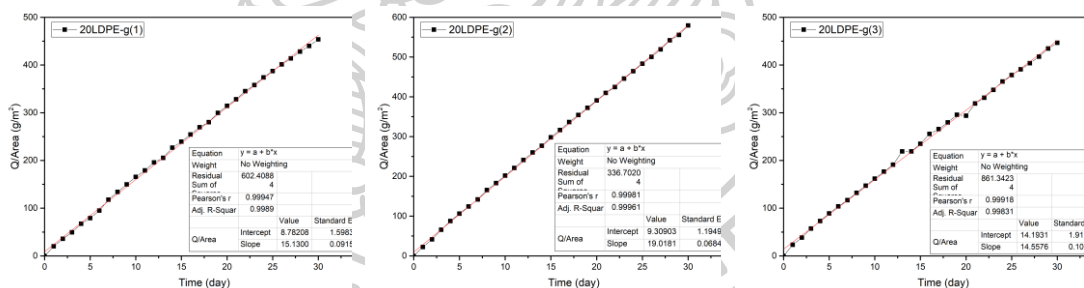
ภาพที่ ก-12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE ที่อัตราส่วน 70:30



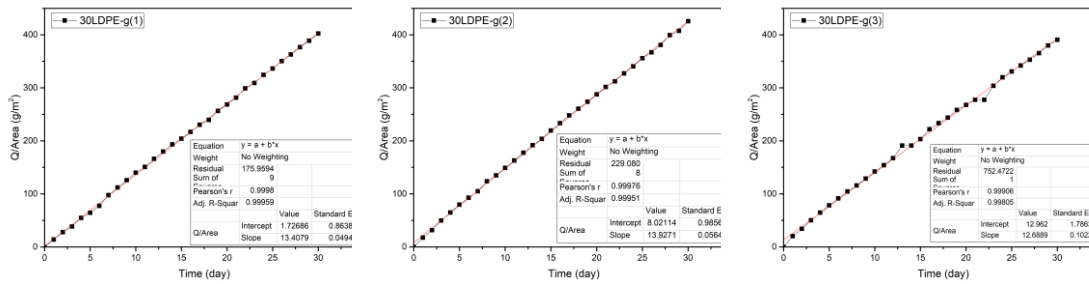
ภาพที่ ก-13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ ผสม PLA/LDPE ที่อัตราส่วน 60:40



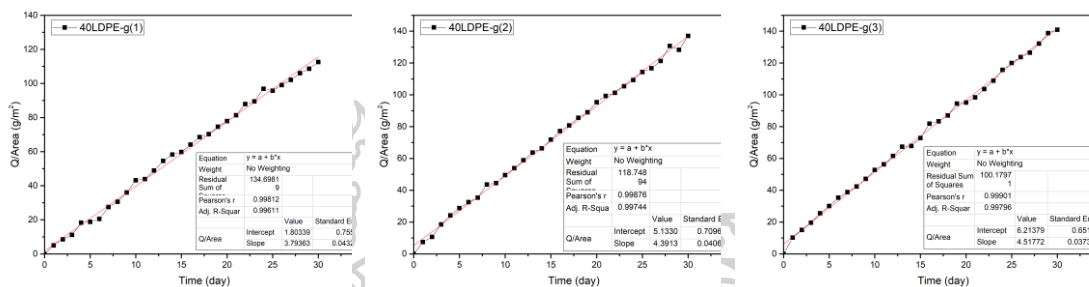
ภาพที่ ก-14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ ผสม PLA/LDPE/MA-g-PE ที่อัตราส่วน 90:7:3



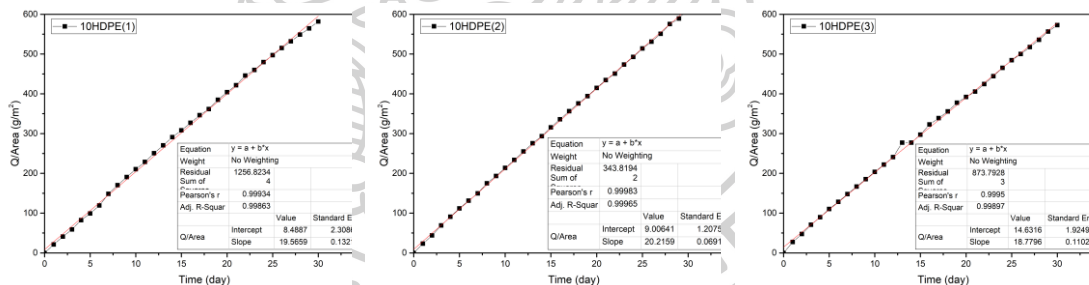
ภาพที่ ก-15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ ผสม PLA/LDPE/MA-g-PE ที่อัตราส่วน 80:17:3



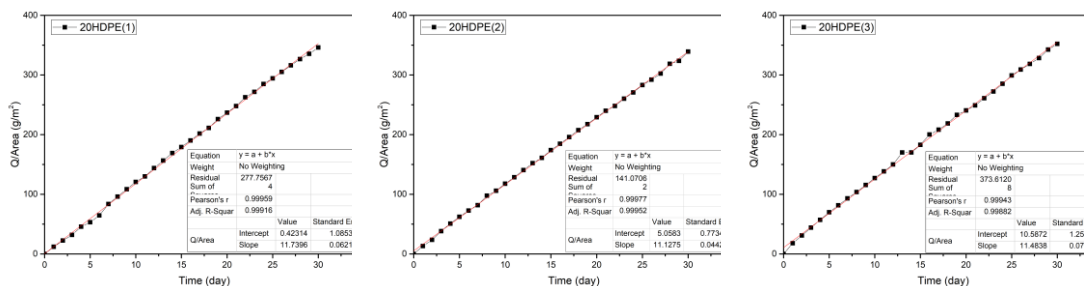
ภาพที่ ก-16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE/MA-g-PE ที่อัตราส่วน 70:27:3



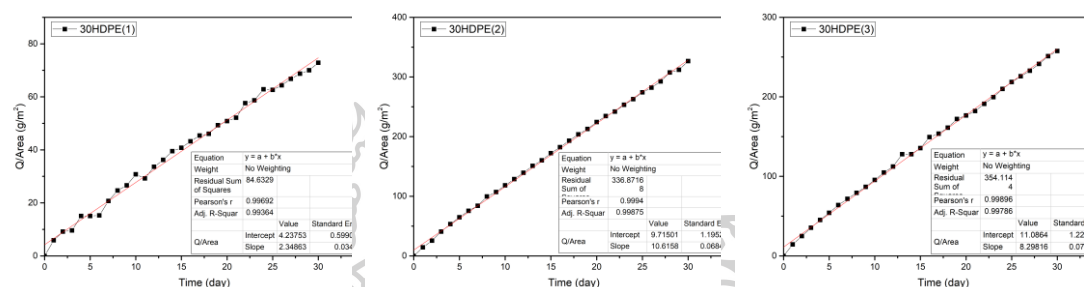
ภาพที่ ก-17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE/MA-g-PE ที่อัตราส่วน 60:37:3



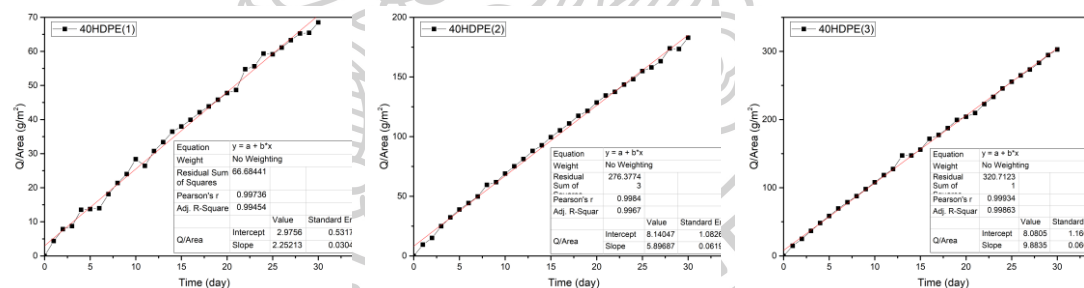
ภาพที่ ก-18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่อัตราส่วน 90:10



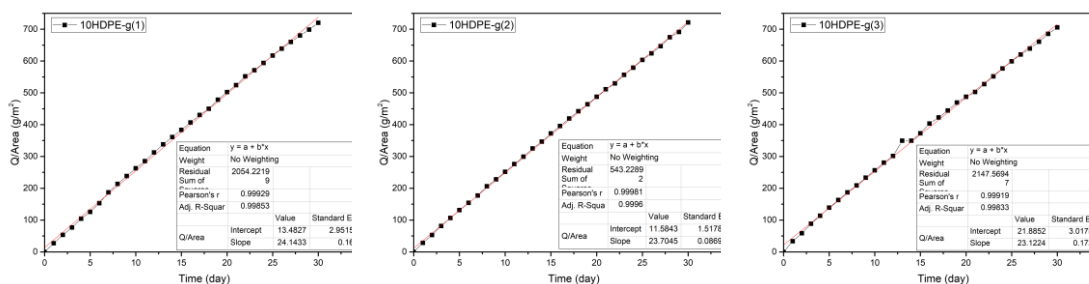
ภาพที่ ก-19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่อัตราส่วน 80:20



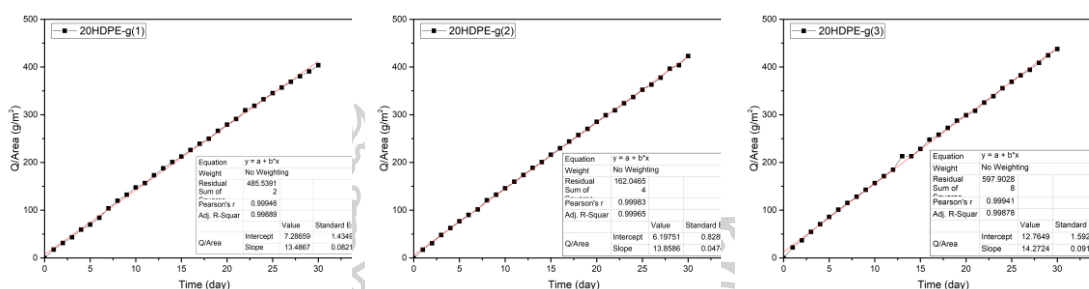
ภาพที่ ก-20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่อัตราส่วน 70:30



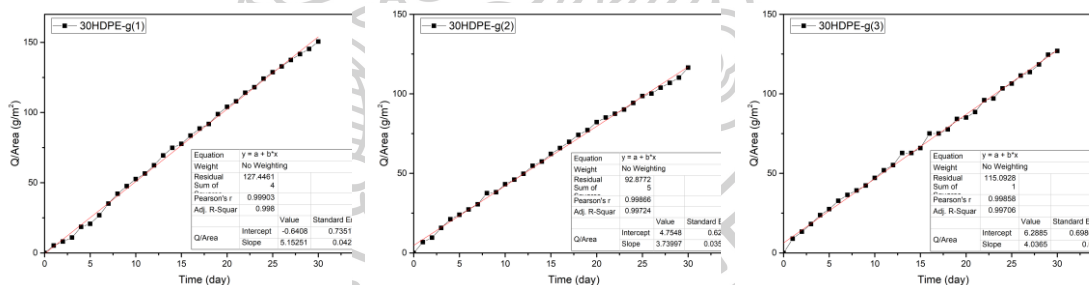
ภาพที่ ก-21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE ที่อัตราส่วน 60:40



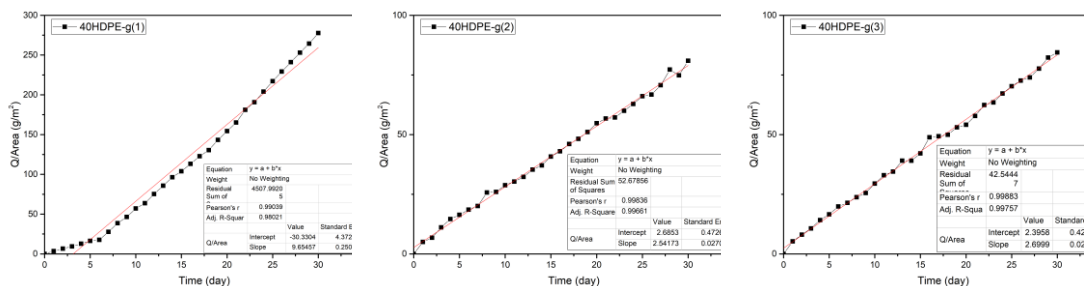
ภาพที่ ก-22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE/MA-g-PE ที่อัตราส่วน 90:7:3



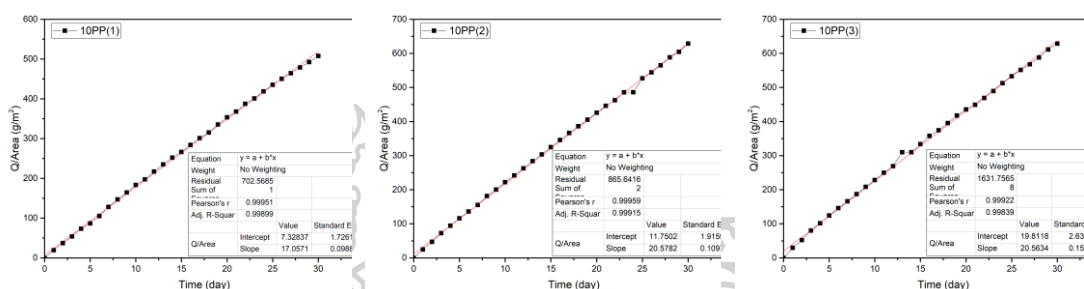
ภาพที่ ก-23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE/MA-g-PE ที่อัตราส่วน 80:17:3



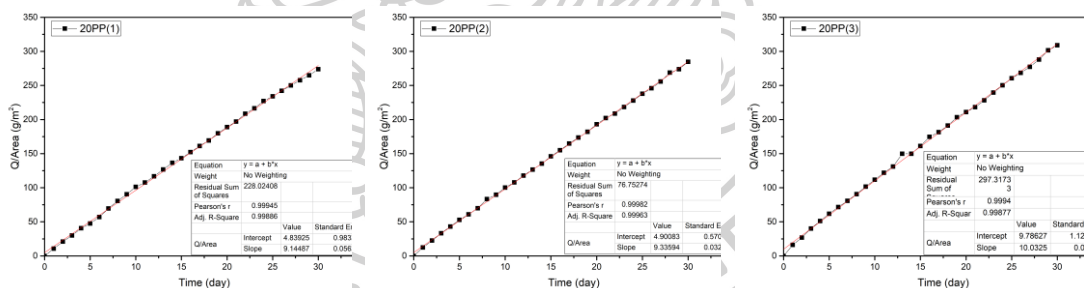
ภาพที่ ก-24 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE/MA-g-PE ที่อัตราส่วน 70:27:3



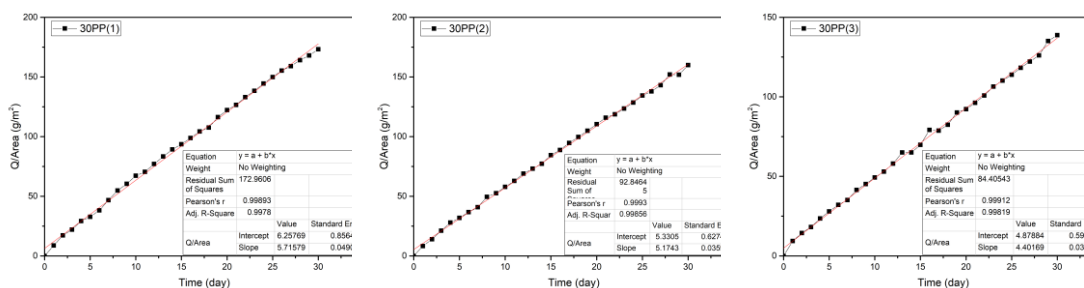
ภาพที่ ก-25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE/MA-g-PE ที่อัตราส่วน 60:37:3



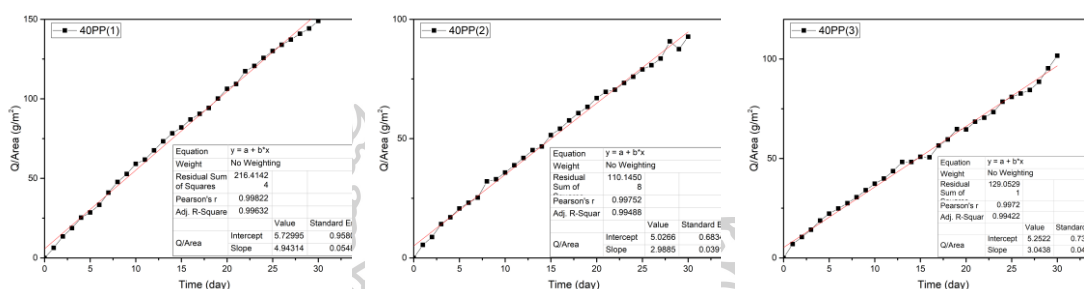
ภาพที่ ก-26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่อัตราส่วน 90:10



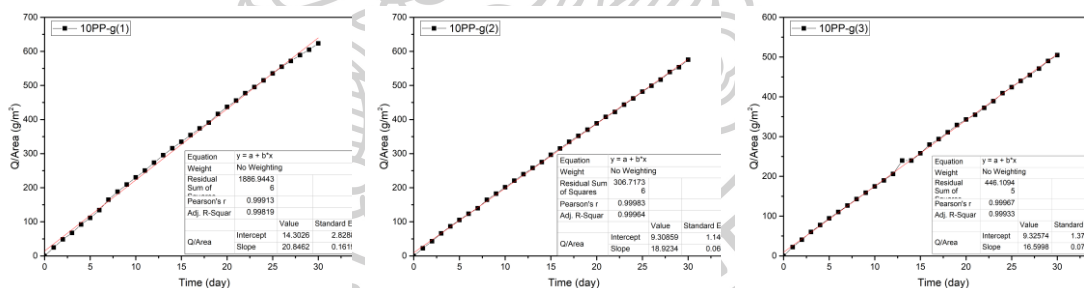
ภาพที่ ก-27 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่อัตราส่วน 80:20



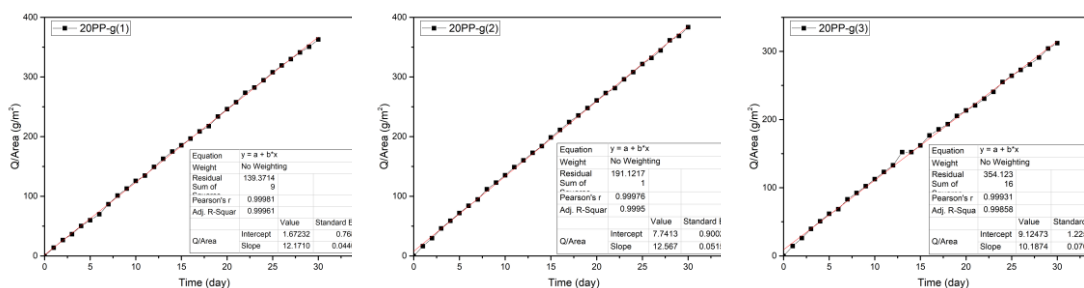
ภาพที่ ก-28 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่อัตราส่วน 70:30



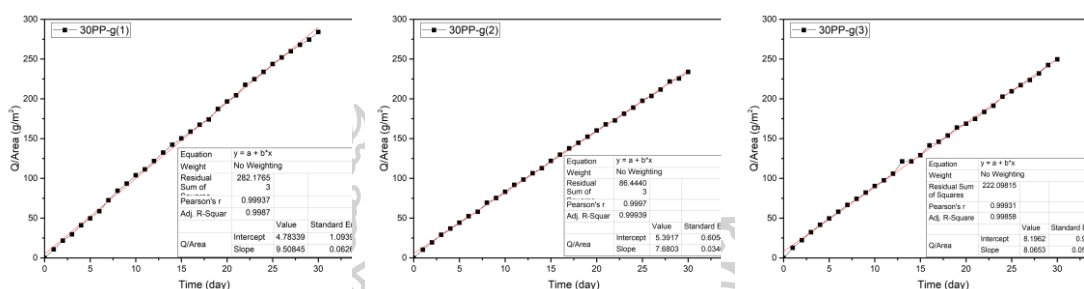
ภาพที่ ก-29 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP ที่อัตราส่วน 60:40



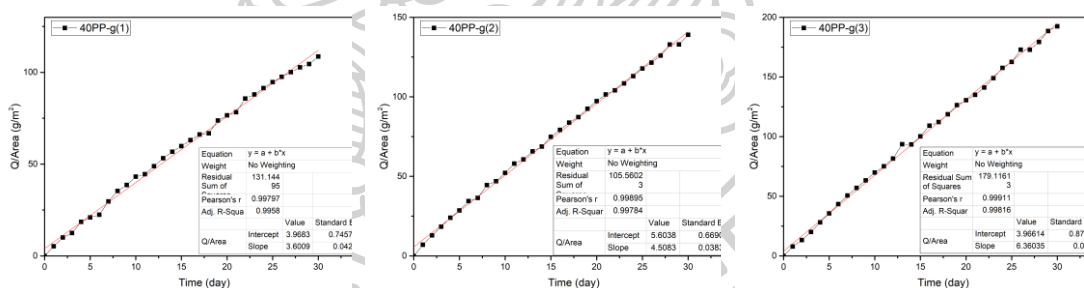
ภาพที่ ก-30 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP/MA-g-PP ที่อัตราส่วน 90:7:3



ภาพที่ ก-31 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ ผสม PLA/PP/MA-g-PP ที่อัตราส่วน 80:17:3



ภาพที่ ก-32 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ ผสม PLA/PP/MA-g-PP ที่อัตราส่วน 70:27:3



ภาพที่ ก-33 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปกับเวลาของฟิล์มพอลิเมอร์ ผสม PLA/PP/MA-g-PP ที่อัตราส่วน 60:37:3

ผลจากการศึกษาสมบัติเชิงกล (Mechanical property)

ตารางที่ ก-2 ค่าต่างๆที่วัดได้จากการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/LDPE

Samples	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation a Break (%)
PLA/LDPE (100/0)	2735.29 ^a	45.70 ^a	13.01 ^a
PLA/LDPE (90/10)	2558.83 ^b	44.46 ^{ab}	19.03 ^a
PLA/LDPE (80/20)	2303.72 ^c	35.79 ^c	43.66 ^a
PLA/LDPE (70/30)	1822.26 ^d	30.13 ^d	13.49 ^a
PLA/LDPE (60/40)	1513.41 ^e	22.96 ^e	21.91 ^a
PLA/LDPE (0/100)	128.95 ^f	13.84 ^f	393.24 ^b
PLA/LDPE/MA-g-PE (97/0/3)	2474.18 ^b	44.77 ^{ab}	15.01 ^a
PLA/LDPE/MA-g-PE (90/7/3)	2540.15 ^b	42.26 ^b	32.00 ^a
PLA/LDPE/MA-g-PE (80/17/3)	2250.74 ^c	36.33 ^c	179.48 ^c
PLA/LDPE/MA-g-PE (70/27/3)	1981.08 ^s	33.43 ^s	241.02 ^d
PLA/LDPE/MA-g-PE (60/37/3)	1600.36 ^e	26.52 ^s	278.31 ^d
PLA/LDPE/MA-g-PE (0/97/3)	134.41 ^f	12.79 ^f	409.20 ^b

*หมายเหตุ: ตัวอักษรภาษาอังกฤษหลังตัวเลขที่แตกต่างกันในคอลัมน์เดียวกัน แสดงให้เห็นความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($p < 0.05$)

ตารางที่ ก-3 ค่าต่างๆที่วัดได้จากการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/HDPE

Samples	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation a Break (%)
PLA/HDPE (100/0)	2889.68 ^a	51.07 ^a	12.10 ^{abcde}
PLA/HDPE (90/10)	2791.20 ^{bc}	45.24 ^b	12.12 ^{abcd}
PLA/HDPE (80/20)	2544.07 ^d	42.06 ^c	14.45 ^{abc}
PLA/HDPE (70/30)	1952.09 ^e	36.10 ^d	3.41 ^e
PLA/HDPE (60/40)	1723.23 ^f	26.86 ^e	7.48 ^{bcde}
PLA/HDPE (0/100)	920.99 ^s	17.64 ^f	105.28 ^f
PLA/HDPE/MA-g-PE (97/0/3)	2860.32 ^{ab}	48.14 ^{ab}	16.32 ^{ab}
PLA/HDPE/MA-g-PE (90/7/3)	2750.89 ^c	47.36 ^b	18.62 ^a
PLA/HDPE/MA-g-PE (80/17/3)	2532.34 ^d	39.40 ^c	31.87 ^s
PLA/HDPE/MA-g-PE (70/27/3)	2091.03 ^h	36.28 ^d	5.48 ^{de}
PLA/HDPE/MA-g-PE (60/37/3)	187.1.84 ⁱ	34.28 ^d	6.32 ^{cde}
PLA/HDPE/MA-g-PE (0/97/3)	797.37 ^j	16.24 ^f	108.49 ^f

*หมายเหตุ: ตัวอักษรภาษาอังกฤษหลังตัวเลขที่แตกต่างกันในคอลัมน์เดียวกัน แสดงให้เห็นความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($p < 0.05$)

ตารางที่ ก-4 ค่าต่างๆที่วัดได้จากการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/PP

Samples	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation a Break (%)
PLA/PP (100/0)	3185.83 ^a	55.41 ^a	6.65 ^a
PLA/PP (90/10)	2723.37 ^b	44.75 ^{bc}	12.45 ^b
PLA/PP (80/20)	2504.28 ^c	41.64 ^{bcd}	57.47 ^c
PLA/PP (70/30)	2298.13 ^d	35.59 ^e	300.39 ^d
PLA/PP (60/40)	1789.03 ^e	29.15 ^f	29.48 ^{bea}
PLA/PP (0/100)	769.11 ^f	35.86 ^e	904.92 ^f
PLA/PP/MA-g-PP (97/0/3)	3105.03 ^{as}	55.75 ^a	9.30 ^a
PLA/PP/MA-g-PP (90/7/3)	2958.62 ^s	45.23 ^b	45.89 ^{be}
PLA/PP/MA-g-PP (80/17/3)	2439.82 ^{cd}	38.26 ^{de}	314.51 ^c
PLA/PP/MA-g-PP (70/27/3)	2530.72 ^c	41.27 ^{cd}	227.91 ^s
PLA/PP/MA-g-PP (60/37/3)	1820.69 ^e	29.66 ^d	20.02 ^{ea}
PLA/PP/MA-g-PP (0/97/3)	1275.03 ^h	33.90 ^e	899.85 ^f

*หมายเหตุ: ตัวอักษรภาษาอังกฤษหลังตัวเลขที่ต่างกันในคอลัมน์เดียวกัน แสดงให้เห็นความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ($p < 0.05$)



รายการอ้างอิง

- [1] K. Chavalitpanya and S. Phattanarudee. (2013). "Poly(lactic acid)/polycaprolactone blends compatibilized with block copolymer." **Energy procedia** 34, 0: 542-548.
- [2] R. U. Rao, K. S. Rao and K. Bhanukiran. (2011). "Study of rheological and mechanical properties of biodegradable polylactide and polycaprolactone blends " **International journal of engineering science and technology (IJEST)** 3, 8: 6259-6265.
- [3] ลี้จากภย์ ธนาวดี. (2549). "พลาสติกย่อยสลายได้เพื่อสิ่งแวดล้อม."
- [4] R. F. Grossman, D. Nwabunma. (2010). **Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications**. Wiley
- [5] P. A. Lovell. (1994). "Polymer blends and alloys. Edited by M. J. Folkes and P. S. Hope. Chapman and Hall, London." **Polymer International** 34, 1: 121-122.
- [6] X. Yi, L. Xu, Y. Wang, G. Zhong, X. Ji and Z. M. Li. (2010). "Morphology and properties of isotactic polypropylene/poly(ethylene terephthalate) in situ microfibrillar reinforced blends: Influence of viscosity ratio." **European polymer journal** 46, 4: 719-730.
- [7] L. C. Arruda, M. Magaton, R. S. Bretas and M. M. Ueki. (2015). "Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends." **Polymer testing** 43, 0: 27-37.
- [8] N. Ployetchara, P. Suppakul, D. Atong and C. Pechyen. (2014). "Blend of Polypropylene/Poly(lactic acid) for medical packaging application: Physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties." **Energy procedia** 56, 0: 201-210.
- [9] H. Ebadi-Dehaghani, M. Barikani, H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, U. Wagenknecht and G. Heinrich. (2015). "On O₂ gas permeability of PP/PLA/clay nanocomposites: A molecular dynamic simulation approach." **Polymer testing** 45, 139-151.
- [10] จิตวดี ธนารักษ์. พลาสติก. เข้าถึงเมื่อ เข้าถึงได้จาก <http://158.108.70.5/e-book/plastica/plastic1.ppt>.
- [11] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnoulle and R. Jerome. (1998). "Strategies for compatibilization of polymer blends." **Progress in polymer science** 23, 4: 707-757.

- [12] จารีนุช โรจน์เสถียร. "ศึกษาการผสมระหว่างสไตรีน อะครีโลไนไตรล์โคพอลิเมอร์ออฟเกรดและยางธรรมชาติ." มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [13] ชวนชม อ่วมเนตร. (2552). "การพัฒนาพอลิเมอร์ย่อยสลายได้จากพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำและแป้งคัดแปรเพื่อผลิตวัสดุคลุมโรงเรือนสำหรับเพาะปลูกพืช." มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [14] S. Corneillie and M. Smet. (2015). "PLA architectures: the role of branching." **Polymer Chemistry** 6, 6: 850-867.
- [15] สุโสะ ประทุมมา. (2554). "สมบัติเชิงกลของพลาสติกผสม 3 ชนิด ระหว่าง พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ และ พอลิโพรพิลีน." มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี.
- [16] **Polymers: an overview.** เข้าถึงเมื่อ 9 เมษายน 2561. เข้าถึงได้จาก <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polymers-an-overview.html>
- [17] ศุภณี เรียบเลิศหิรัญ และ กรรณการ์ ยี่มมา. (2557). "Plastic packaging and the shelf life of food." มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [18] สุภารัตน์ รักชลธี. (2558). "การตรวจสอบสมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LDPE/EMA และ LDPE/EEA เพื่อใช้งานเป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับผลสด."
- [19] M. Evstatiev, S. Simeonova, K. Friedrich, Q. Pei and P. Formanek. (2013). "MFC-structured biodegradable poly(L-lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends with improved mechanical and barrier properties." **Springer science+business media new york** 48, 6312-6330.
- [20] J. Shen, M. Wang, J. Li and S. Guo. (2011). "In situ fibrillation of polyamide 6 in isotactic polypropylene occurring in the laminating-multiplying die." **Polymers for advanced technologies** 22, 2: 237-245.
- [21] Y. Lei, Q. Wu. (2012). "High density polyethylene and poly(ethylene terephthalate) in situ sub-micro-fibril blends as a matrix for wood plastic composites." **Composites part a: Applied science and manufacturing** 43, 1: 73-78.
- [22] J. Vladislav, M. V. Rodić and Z. S. Petrović. (2015). "Biocompatible fibers from thermoplastic polyurethane reinforced with polylactic acid microfibers." **European polymer journal** 63, 0: 20-28.
- [23] V. Jašo, J. Milić, V. Divjaković and Z. S. Petrović. (2013). "Novel elastomeric polyurethane fibers modified with polypropylene microfibers." **European polymer journal** 49, 12: 3947-3955.

- [24] G. Madhu, H. Bhunia and P. Bajpai. (2014). "Blends of high density polyethylene and poly(l-lactic acid): Mechanical and thermal properties." **Polymer engineering & science** 54, 9: 2155-2160.
- [25] G. Madhu, H. Bhunia, P. K. Bajpai and G. B. Nando. (2016). "Physico-mechanical properties and biodegradation of oxo-degradable HDPE/PLA blends." **Polymer science series A** 58, 1: 57-75.
- [26] R. Gallego, S. López-Quintana, F. Basurto, K. Núñez, N. Villarreal and J. C. Merino. (2014). "Synthesis of new compatibilizers to poly(lactic acid) blends." **Polymer engineering & science** 54, 3: 522-530.
- [27] A. Machado, I. Moura, R. Nogueira, A. Brito, F. M Duarte and G. Botelho. (2007). "Evaluation of properties and biodeterioration potential of polyethylene and aliphatic polyester blends." 22,
- [28] M. Bijarimi, S. Ahmad and R. Rasid. (2012). "Mechanical, thermal and morphological properties of PLA/PP melt blends." **International conference on agriculture, chemical and environmental sciences** 115-117.
- [29] H. Balakrishnan, A. Hassan and M. U. Wahit. (2010). "Mechanical, thermal, and morphological properties of polylactic acid/linear low density polyethylene blends." **Journal of elastomers and plastics** 42, 223-239.
- [30] X-ray diffractometers. เข้าถึงเมื่อ 9 เมษายน 2561. เข้าถึงได้จาก <https://scientificservices.eu/item/x-ray-diffractometer-panalytical-xpert-pro-powder/1401>
- [31] A. T. Hedegaard, L. Gu and C. W. Macosko. (2015). "Effect of extensional viscosity on cocontinuity of immiscible polymer blends." **Journal of rheology** 59, 6: 1397-1417.
- [32] S. Saengthaveep, Sadhan C. Jana and R. Magaraphan. (2016). "Correlation of viscosity ratio, morphology, and mechanical properties of polyamide 12/natural rubber blends via reactive compatibilization." **Journal of polymer research** 23, 5: 98.
- [33] A. F. Chen, H. X. Huang and W. S. Guan. (2015). "Comparison of superimposed effects in high-shear-rate capillary rheology of polystyrene, polypropylene, and linear low-density polyethylene melts." **Polymer engineering & science** 55, 3: 506-512.

- [34] K. Nuñez, C. Rosales, R. Perera, N. Villarreal and J. M. Pastor. (2011). "Nanocomposites of PLA/PP blends based on sepiolite." **Polymer bulletin** 67, 9: 1991-2016.
- [35] J. C. Huang, J. Xu. (2003). "Thermal degradation of polypropylene in a capillary rheometer." **International journal of polymeric materials and polymeric biomaterials** 52, 3: 203-209.
- [36] J. R. Wagner Jr, E. M. Mount lii and H. F. Giles Jr. (2014). **Shear rate, pressure drop, and other extruder calculations**. Oxford: William Andrew Publishing
- [37] ชานนท์ แสงมณี. (2555). "ฐานข้อมูลสมบัติทางการไหลของพอลิเมอร์ที่ผลิตในประเทศเพื่อจำลองบนโปรแกรมสำเร็จรูป." มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [38] J. B. Zeng, K. A. Li and A. K. Du. (2015). "Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends." **RSC Advances** 5, 41: 32546-32565.
- [39] A. H. Setiawan and F. Aulia. (2017). "Blending of low-density Polyethylene and Poly-Lactic acid with maleic anhydride as a compatibilizer for better environmentally food-packaging material." **IOP conference series: Materials science and engineering** 202, 1: 012087.
- [40] E. Javadi, A. Babaei and M. Nouri. (2017). "Correlation of the morphological and mechanical properties of a biodegradable blend based on polylactic acid." 56, 00-00.
- [41] U. Sundararaj, C. W. Macosko. (1995). "Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization." **Macromolecules** 28, 8: 2647-2657.
- [42] P. Choudhary, S. Mohanty, S. K. Nayak and L. Unnikrishnan. (2011). "Poly(L-lactide)/polypropylene blends: Evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics." **Journal of applied polymer science** 121, 6: 3223-3237.
- [43] H. S. Lee and J. D. Kim. (2012). "Effect of a hybrid compatibilizer on the mechanical properties and interfacial tension of a ternary blend with polypropylene, poly(lactic acid), and a toughening modifier." **Polymer composites** 33, 7: 1154-1161.
- [44] S. Pivsa-Art, J. Kord-Sa-Ard, W. Pivsa-Art, R. Wongpajan, N. O-Charoen, S. Pavasupree and H. Hamada. (2016). "Effect of compatibilizer on pla/pp blend for injection molding." **Energy procedia** 89, 353-360.

- [45] T. W. Yoo, H. G. Yoon, S. J. Choi, M. S. Kim, Y. H. Kim and W. N. Kim. (2010). "Effects of compatibilizers on the mechanical properties and interfacial tension of polypropylene and poly(lactic acid) blends." **Macromolecular research** 18, 6: 583-588.
- [46] P. D. Hyup, K. M. Soo, Y. J. Ho, L. D. Jun, K. K. Nam, H. B. Kwon and K. W. Nyon. (2011). "Effects of compatibilizers and hydrolysis on the mechanical and rheological properties of polypropylene/EPDM/poly(lactic acid) ternary blends." **Macromolecular research** 19, 2: 105-112.
- [47] N. López-Rodríguez, A. López-Arraiza, E. Meaurio and J.R. Sarasua. (2006). "Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends." **Polymer engineering & science** 46, 9: 1299-1308.
- [48] A. Mamat, T. Vu-Khanh, P. Cigana and B. D. Favis. (1997). "Impact fracture behavior of nylon-6/ABS blends." 35, 2583-2592.
- [49] G. Batch. (1992). "High performance polymers and composites. Edited by Jacqueline I. Kroschwitz, Encyclopeida reprint series, Wiley, 1991." **AICHE Journal** 38, 2: 315-316.
- [50] N. Medjdoub, G. Melia and M. Fois. (2016). "Viscoelastic, thermal and environmental characteristics of poly(lactic acid), linear low-density polyethylene and low-density polyethylene ternary blends and composites." 31, 1-19.
- [51] J. H. Lin, Y. J. Pan, C. F. Liu, C. L. Huang, C. T. Hsieh, C. K. Chen, Z. Lin and C. W. Lou. (2015). "Preparation and compatibility evaluation of polypropylene/high density polyethylene polyblends." **Materials** 8, 12: 5496.
- [52] J. Gu, H. Xu and C. Wu. (2014). "Thermal and crystallization properties of HDPE and HDPE/PP blends modified with DCP." **Advances in polymer technology** 33, 1: n/a-n/a.
- [53] มนัส ศรีสวัสดิ์. (2553). "การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิพรอพิลีนกับอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เหลื่อใช้จากกระบวนการหล่อฉีด." มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี.
- [54] K. Whandee, P. Waewjarean, K. Leksakul, P. Rungroch and S. Tuiyeung. (2555). "Increasing of intrinsic viscosity in polyethylene terephthalate (PET) by solid state polymerization (SSP)." การประชุมวิชาการข่ายงานวิศวกรรมอุตสาหกรรม

- [55] Y. F. Kim, C. N. Choi, Y. D. Kim, K. Y. Lee and M. S. Lee. (2004). "Compatibilization of immiscible poly(L-lactide) and low density polyethylene blends." **Fibers and polymers** 5, 4: 270-274.
- [56] D. Battezzato, S. Bocchini and A. Frache. (2011). "Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites." **Express polymer letters** 5, 10: 849-858.
- [57] T. Yokohara, M. Yamaguchi. (2008). "Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS." **European polymer journal** 44, 3: 677-685.
- [58] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li and C. B. Park. (2012). "Poly(lactic acid) crystallization." **Progress in polymer science** 37, 12: 1657-1677.
- [59] N. D. Tien, R. E. Prud'homme. (2018). "Crystallization behavior of semicrystalline immiscible polymer blends." **Elsevier** 181-212.
- [60] F. X. Espinach, S. Boufi, M. Delgado-Aguilar, F. Julián, P. Mutjé and J. A. Méndez. (2018). "Composites from poly(lactic acid) and bleached chemical fibres: Thermal properties." **Composites Part B: Engineering** 134, 169-176.
- [61] X. Cao, A. Mohamed, S. H. Gordon, J. L. Willett and D. J. Sessa. (2003). "DSC study of biodegradable poly(lactic acid) and poly(hydroxy ester ether) blends." **Thermochimica acta** 406, 1: 115-127.
- [62] Z. F. BAI, Q. DOU. (2015). "Melting and crystallization behaviors of poly(lactic acid)/polypropylene blends " **International conference on material science and application**
- [63] C. M. Hansen. **Hansen solubility parameters a user's handbook**. Second edition. Boca Raton: CRC Press
- [64] J. B. Faisant, A. Ait-Kadi, M. Bousmina and L. Deschênes. (1998). "Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends." **Polymer** 39, 3: 533-545.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ไตรวัฒน์ ตาลบำรุง
วัน เดือน ปี เกิด	8 มกราคม 2535
สถานที่เกิด	นครปฐม
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2557 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมี และวิศวกรรมพอลิเมอร์ พ.ศ. 2558 ศึกษาต่อระดับปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิทยาการและ วิศวกรรมพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	518 หมู่บ้านประปานคร ซอย3 ถนนสร้าง ต.นครปฐม อ.เมือง จ.นครปฐม 73000
ผลงานตีพิมพ์	Triwat Talbumrung, Chanchai Thongpin “In-situ fibrillation of LDPE from during extrusion and effect on thermal properties of PLA/LDPE blends”. Pure and applied chemistry international conference 2016 (PACCON 2016) BITEC, Bangkok, Thailand. 9-11 February 2016 Triwat Talbumrung, Chanchai Thongpin and Nainee Lopattananon “Effect of compatibilization on in-situ micro fibrillation LDPE reinforced PLA”. Aachen-Dresden-Denkendorf International Textile Conference 2016 (ITC 2016) Dresden, Germany. 24-25 November 2016
รางวัลที่ได้รับ	พ.ศ. 2557-2559 ทูตนักศึกษาผู้ช่วยสอน จากภาควิชาวิทยาการและ วิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร