



การพัฒนาเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากพอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทรฟทาเลท



โดย
นายณัฐพล เมืองแก้ว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2566

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

การพัฒนาเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2566

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

DEVELOPMENT OF THERMOPLASTIC ELASTOMER
DERIVED FROM POLY(BUTYLENE ADIPATE-CO-TEREPHTHALATE)(PBAT)



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

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Silpakorn University

Academic Year 2023

Copyright of Silpakorn University

หัวข้อ	การพัฒนาเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท
โดย	นายณัฐพล เมืองแก้ว
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่ด่าน

คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์และ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรุณศรี ลีจิระจำเนียร) เทคโนโลยีอุตสาหกรรม

พิจารณาเห็นชอบโดย

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เข้มชะปะบุตร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่ด่าน)

.....ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(ดร. กรวณัฐ นันทธนานนท์)

620920073 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์, พลาสติกชีวภาพ, พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรพทาเลท

นาย ญัฐพล เมืองแก้ว: การพัฒนาเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรพทาเลท อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (TPE) นิยมนำมาใช้งานกันอย่างแพร่หลายในหลายอุตสาหกรรม เนื่องจากมีสมบัติที่ยืดหยุ่นคล้ายกับยางที่อุณหภูมิห้อง และสามารถหลอมและไหลได้เหมือนเทอร์โมพลาสติกที่อุณหภูมิสูง ทำให้สามารถนำมาหลอมใช้ใหม่ได้ โดยใช้กระบวนการเบลนด์แบบกลับเฟส (phase inversion process) แต่ TPE เหล่านี้ไม่สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพ งานวิจัยนี้จึงได้พัฒนา TPE ที่ได้จากกระบวนการเบลนด์กลับเฟส จากพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรพทาเลท (PBAT) ร่วมกับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต-โค-อะดิเพท (PBSA) ซึ่งเป็นพลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ โดยการเชื่อมขวางเฟสของ PBAT ในขณะผสม และเพื่อศึกษาชนิดและปริมาณรีแอคทีฟที่มีผลต่อลักษณะพื้นฐานวิทยาและสมบัติเชิงกล พบว่าการเติมรีแอคทีฟชนิด multifunctional chain extender (ECE) 1 phr ลงใน PBSA ทำให้ค่าแรงบิดมีค่าใกล้เคียงกับ neat PBSA แต่ในระบบของ PBAT พบว่าค่าแรงบิดมีค่าเพิ่มมากขึ้น จึงศึกษา PBAT/PBSA base blend ในอัตราส่วน 80/20 และเติม ECE ในปริมาณ 1 phr จากลักษณะพื้นฐานวิทยาพบว่าเฟสของ PBAT มีลักษณะเป็นเฟสหลักและมี droplet ของ PBSA กระจายตัวอยู่ทั่ว ซึ่งบ่งชี้ให้เห็นว่าการเติมเพียง ECE 1 phr ไม่สามารถเชื่อมขวาง และเพิ่มความหนืด PBAT ได้มากพอต่อการกลับเฟส จึงได้ทำการกราฟท์ maleic anhydride (MA) ร่วมกับ DCP และ TAIC บนสายโซ่ PBAT ในขั้นตอนที่ 1 เพื่อให้เกิดเชื่อมขวาง PBAT-g-MA กับ ECE ในขั้นตอนที่ 2 เนื่องจาก PBAT-g-MA มี anhydride group ที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ epoxy group ได้ ทำให้เกิดการเชื่อมขวางได้เพิ่มมากขึ้น จากลักษณะพื้นฐานวิทยาพบว่าเฟสของ PBAT เกิดการกระจายตัว เนื่องจากเมื่อเฟส PBAT เกิดการเชื่อมขวางและความหนืดเพิ่มมากขึ้น เมื่อได้รับแรงเฉือนจึงขาดออกจากกันเป็นเฟสกระจายตัว และเฟสของ PBSA เข้ามาแทรกกลายเป็นเฟสหลัก เมื่อพิจารณา %recovery พบว่ามีค่าเพิ่มเป็น 77.6% และมีค่าสมบัติเชิงกลที่ลดลง เมื่อขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรมโดยลด TAIC เหลือ 0.1 phr พบว่า %recovery มีค่าลดลงเป็น 57.4% เนื่องจากการลด TAIC ทำให้เกิดการเชื่อมขวางได้น้อยลง โดยมีค่า gel content ลดลงจาก 67.8% เป็น 52.7% ใน สูตร MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1(lab) และ MMA0.2_80_PBSA20_ECE1(Pilot) ตามลำดับ

620920073 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Thermoplastic elastomers (TPE), compostable plastic, Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)

MR. Natthaphon MUANGKAE0 : Development of thermoplastic elastomer derived from Poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) Thesis advisor : Associate Professor Supakij Suttiruengwong, Dr.Ing.

Thermoplastic elastomer (TPE) are popular in many industries. It has flexible properties like to rubber at room temperature and can melted like thermoplastic at high temperature. EPDM/PP forms phase inversion blending process, but this is not compostable. In this research, the aim is to develop TPE by phase inversion blending process from polybutylene adipate co terephthalate (PBAT) with poly(butylene succinate-co-adipate (PBSA), which are a compostable plastic and by crosslinking the PBAT phase. It was found that adding 1 phr of ECE to PBSA caused the torque to be similar to that of neat PBSA. But in the PBAT system, found that the torque increased. From the morphology, PBAT phase was the matrix phase and had PBSA droplets dispersed phase. This indicates that the addition of ECE 1 phr done was unable to invert phase. And the viscosity of PBAT was not high enough. Therefore, maleic anhydride was grafted together with DCP and TAIC on PBAT chain in the 1st step and crosslinked PBAT-g-MA with ECE in the 2nd step because PBAT-g-MA has anhydride groups that can react with epoxide groups leading to higher crosslinking. From the morphology, It was found that the PBAT inversion phase changed to dispersed and the PBSA inversion phase to matrix and %recovery increased to 77.6% for MMA0.2_80_PBSA20_ECE1. In pilot scale process, we decreased of TAIC from 0.3 phr to 0.1 phr. It was found that the %recovery was decreased to 57.4%. This may be done to crosslink degree and the gel content also decreased from 67.8% to 52.7% when compared MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1(lab) and MMA0.2_80_PBSA20_ECE1(Pilot) respectively.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยความช่วยเหลือและสนับสนุนจาก รองศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ ผู้เป็นที่ปรึกษางานวิจัย และรองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่-ด่าน ผู้เป็นที่ปรึกษาร่วมงานวิจัย ในเรื่องของเครื่องมือ อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย ตลอดจนให้คำปรึกษา ช่วยแก้ปัญหา และวิเคราะห์ผลการทดสอบในงานวิจัย รวมถึงตรวจสอบความเรียบร้อย เพื่อให้เล่ม วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เหมะปะบุตร และอาจารย์ ดร.กรวลัญช์ นันท-ธนานนท์ ที่สละเวลามาเป็นประธานและกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำในการ แก้ไขข้อบกพร่อง เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี นอกจากนี้ขอขอบคุณคณาจารย์ และ บุคลากรทุกท่านในภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ช่วยอำนวยความสะดวกด้านการทำเอกสารต่างๆ ตลอดจนการใช้ เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์และสถานที่ทำวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทั้งปริญญาโท และปริญญาตรีทุกท่านสำหรับกำลังใจ มิตรภาพ รวมถึงให้คำปรึกษาต่างๆ เพื่อให้งานวิจัยนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณพ่อ แม่ พี่โซดา คุณตาคุณยายผู้ล่วงลับของข้าพเจ้าที่คอย ช่วยเหลือ สั่งสอน และคอยเป็นกำลังใจในทุกๆ ด้านเพื่อให้งานวิจัยนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

ณัฐพล เมืองแก้ว

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.2 ความเป็นมาและความสำคัญปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 แนวคิดของงานวิจัย	2
1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป.....	2
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
บทที่ 2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์.....	7
2.1.1 เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ แบบบล็อกโคพอลิเมอร์.....	8
2.1.2 เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ แบบอีลาสโตเมอร์ – เทอร์โมพลาสติกเบลนด์	9
2.2 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์	11
2.2.1 การเบลนด์แบบปกติ.....	11
2.2.2 กระบวนการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกส์	12

2.3 พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรพทาเลท Poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT	13
2.4 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโคอะดิเพท (Poly(butylene succinate-co-adipate), PBSA	15
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	22
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	22
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	24
3.3 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์	25
3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	25
3.4.1 การศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จาก PBAT.....	25
3.4.1.1 การศึกษาผลของชนิด reactive agents ที่มีผลต่อ PBAT และ PBSA blends	25
3.4.1.2 การศึกษาผลของ reactive agent ชนิด ECE ที่มีผลต่อ PBAT/PBSA blends	26
3.4.1.3 การศึกษาเชื่อมขวางของ PBAT แบบสองขั้นตอน (Two-step reactive blend) ระหว่าง epoxide group กับ anhydride group	27
3.4.1.4 การศึกษาการปรับปรุงความเหนียวให้เหมาะสมกับการขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่.....	28
3.4.1.5 การศึกษาการเตรียม TPE MMA0.2(0.1) ในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่.....	29
3.4.2 ศึกษาสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จาก PBAT blends	30
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	32
4.1 การศึกษาผลของ ECE และ DCP ที่มีผลต่อ PBAT และ PBSA ในเครื่องผสมแบบปิด.....	32
4.2 ศึกษาการผสม PBAT กับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และ 60/40 โดยใช้ ECE เป็น reactive agent ในอัตราส่วน 1 phr	34

4.3 การศึกษาการเชื่อมขวางของ PBAT แบบสองขั้นตอน (Two-step reactive blend) ระหว่าง epoxide group กับ anhydride group	36
4.3.1 การกราฟต์ maleic anhydride บน PBAT	36
4.3.2 การเชื่อมขวาง PBAT-g-MA กับ ECE ในระบบที่มีและไม่มีกรดเติม PBSA ...	37
4.4 การศึกษาการปรับปรุงความหนืดให้เหมาะสมกับการขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่.....	47
4.5 การศึกษาการเตรียม TPE MMA0.2(0.1) ในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่.....	52
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	60
5.1 สรุปผลการวิจัย	60
5.2 ข้อเสนอแนะ	61
ภาคผนวก ก.....	63
ข้อมูล และตัวอย่างการคำนวณ.....	63
ภาคผนวก ข.....	67
การนำเสนอผลงานวิจัย	67
รายการอ้างอิง.....	77
ประวัติผู้เขียน.....	81

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1 สมบัติทั่วไปของ ecoflex® F Blend C1200 [3]	14
ตารางที่ 2 สมบัติทั่วไปของฟิล์ม ecoflex® F Blend C1200 ความหนา 50 ไมครอน ที่ได้จากการเป่าขึ้นรูป [3]	14
ตารางที่ 3 สัดส่วนของ PBAT และ PBSA กับ reactive agents (ECE และ DCP).....	26
ตารางที่ 4 สัดส่วนพอลิเมอร์เบลนด์ของ PBAT และ PBSA กับ reactive agent (ECE).....	27
ตารางที่ 5 สัดส่วนของ PBAT กับ reactive agent (DCP, MA และ TAIC) ในการผสมของขั้นตอนที่ 1.....	27
ตารางที่ 6 สัดส่วนของ MA0.2 และ MMA0.2 กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent (ECE) ในการผสมของกระบวนการที่ 2.....	28
ตารางที่ 7 สัดส่วนของ PBAT กับ reactive agent (TAIC, DCP และ MA) ในการผสมของขั้นตอนที่ 1.....	29
ตารางที่ 8 สัดส่วนของ MMA0.2 กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent (ECE) ในการผสมของขั้นตอนที่ 2.....	29
ตารางที่ 9 แสดงค่าของ %recovery ของ MA0.2_PBSA base blend และ MMA0.2_PBSA base blend ที่มีการเติม ECE ในการดึงยืด 100%.....	43
ตารางที่ 10 สมบัติเชิงกล ของ MA0.2_PBSA base blend และ MMA0.2_PBSA base blend ที่มีการเติม ECE 1 phr.....	46
ตารางที่ 11 แสดงค่าของ %recovery ของ MMA0.2 กับ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดึงยืด 100%.....	51
ตารางที่ 12 แสดงค่าของ %recovery ของ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดึงยืด 100% ที่ได้จากเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่.....	55
ตารางที่ 13 สมบัติการกระดอนตัว (Resilience) ของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จาก PBAT...	56

ตารางที่ 14 ปริมาณเจล (Gel content) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติมและเติมสารรีแอคทีฟเทอร์โม พลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จาก PBAT	58
--	----



สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1 ลักษณะของสายโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์แบบการเชื่อมขวางทางกายภาพ [1]	7
รูปที่ 2 ลักษณะของสายโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์แบบการเชื่อมขวางทางเคมี [1]	7
รูปที่ 3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จาก กระบวนการเบลนด์ระหว่าง hard polymer และ elastomer [2]	10
รูปที่ 4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จากการเบลนด์ด้วยกระบวนการไดนามิกวัลคาไนซ์ [2]	10
รูปที่ 5 โครงสร้างของพอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลท), PBAT [3]	13
รูปที่ 6 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต-โค-อะดิเพต [4]	15
รูปที่ 7 แสดงสมบัติเชิงกลของ MNR/PP blends [10]	18
รูปที่ 8 ปฏิกริยาของ PBAT/PBSA กับ BPO [11]	18
รูปที่ 9 ปฏิกริยาของ PBAT/PBSA กับ Multi-Functional Epoxide Chain Extender [11]	19
รูปที่ 10 แสดงค่า melt flow index ของระบบพอลิเมอร์ผสม [11]	19
รูปที่ 11 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยา และขนาดของ particle PBSA ที่ได้จากการทดสอบ SEM ของ PLA/PBSA ที่มีการเติม ECE และไม่มีการเติม ECE [12]	20
รูปที่ 12 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของ PP/EPMD ในอัตราส่วน 70/30 และทำการสกัดเฟสของ PP ออกโดยใช้ xylene เป็นเวลา 20 นาที [13]	21
รูปที่ 13 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลท [3]	22
รูปที่ 14 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโคอิดิเพต [12]	22
รูปที่ 15 โครงสร้างทางเคมีของ Multifunctional chain extender Joncryl® ADR 4468 [14]	23
รูปที่ 16 โครงสร้างทางเคมีของ Dicumyl peroxide [16]	23
รูปที่ 17 โครงสร้างทางเคมีของ maleic anhydride [17]	23

รูปที่ 18 โครงสร้างทางเคมีของ Triallyl isocyanurate	24
รูปที่ 19 โครงสร้างทางเคมีของ Chloroform.....	24
รูปที่ 20 ค่าแรงบิดของระบบที่มี PBSA กับ reactive agent ที่ได้จากเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที	32
รูปที่ 21 ค่าแรงบิดของระบบที่มี PBAT กับ reactive agent ที่ได้จากเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที	33
รูปที่ 22 ค่าแรงบิดของ PBAT/PBSA base blends ที่ไม่มีการเติม และมีการเติม ECE.....	34
รูปที่ 23 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ (a) PBAT80/PBSA20, (b) PBAT80/PBSA20_ECE1, (c) PBAT60/PBSA40 และ (d) PBAT60/PBSA40_ECE1	35
รูปที่ 24 ค่าแรงบิดของการกราฟต์ Maleic anhydride (MA) บน PBAT ร่วมกับ DCP ทั้งในระบบที่มีการเติม และไม่มีการเติม TAIC ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/ นาที	37
รูปที่ 25 ค่าแรงบิดของ PBAT-g-MA/PBSA ในระบบที่มีการเติม (MA0.2) และในระบบที่มีการเติม TAIC (MMA0.2) ร่วมกับการเติม ECE ที่ได้จากเครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที.....	38
รูปที่ 26 ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการหลอมเหลวแบบสองขั้นตอน	39
รูปที่ 27 ค่าดัชนีการไหล (MFI) ของ MA0.2PBAT/PBSA blend, MMA0.2/PBSA blend ที่มีการเติม ECE และไม่มีการเติม ECE.....	40
รูปที่ 28 ลักษณะสัณฐานวิทยาจากพื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของ (a) MA0.2_80/PBSA20 และ (b) MA0.2_80/PBSA20_ECE1 โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF).....	41
รูปที่ 29 ลักษณะสัณฐานวิทยาจากพื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของ (a) MMA0.2_80/PBSA20 และ (b) MMA0.2_80/PBSA20_ECE1 โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF)	42
รูปที่ 30 Hysteresis loop ของ MA0.2_PBSA base blend และ MMA0.2_PBSA base blend ที่มีการเติม ECE ในการดัดยืด 100%	43
รูปที่ 31 สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set (%)) ของ MA0.2_PBSA base blend และ MMA0.2_PBSA base blend ที่มีการเติม ECE ในการดัดยืด 100%	44

รูปที่ 32 ค่าแรงบิดของการกราฟต์ PBAT ด้วย Maleic anhydride (MA) ที่ร่วมกับ reactive agent ชนิด DCP และ TAIC ในปริมาณแตกต่างกัน.....	47
รูปที่ 33 เปรียบเทียบค่าแรงบิดของ MMA0.2 กับ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ชนิด ECE	48
รูปที่ 34 ค่าดัชนีการไหล (MFI) ของ MMA0.2 กับ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ชนิด ECE	49
รูปที่ 35 ลักษณะสัณฐานวิทยาจากพื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของ (a) MMA0.2(0.1)_80/PBSA20 และ (b) MMA0.2(0.1)_80/PBSA20_ECE1 โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF)	50
รูปที่ 36 Hysteresis loop ของ MMA0.2 กับ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดัดยัด 100%	51
รูปที่ 37 สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set (%)) ของ MMA0.2 กับ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดัดยัด 100%.....	52
รูปที่ 38 กระบวนการผสมในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) แบบมีการป้อนด้านข้าง (side feed)	53
รูปที่ 39 ลักษณะสัณฐานวิทยาจากพื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของ MMA0.2(0.1)_80/PBSA20 (Pilot) โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF).....	54
รูปที่ 40 Hysteresis loop ของ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดัดยัด 100% ที่ได้จากเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่	54
รูปที่ 41 สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set (%)) ของ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดัดยัด 100% ที่ได้จากเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่	56
รูปที่ 42 การทดสอบสมบัติการละลาย (Solubility test) ใน chloroform หลังจากผ่านไป 3 วัน ของตัวอย่างเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จาก PBAT	57

บทที่ 1

บทนำ

1.2 ความเป็นมาและความสำคัญปัญหา

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ คือ พลาสติกที่สลายตัวได้ตามธรรมชาติ โดยใช้จุลินทรีย์ ซึ่งสลายกลายเป็นสารชีวมวล น้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในสภาพที่เหมาะสม เช่น ในกองปุ๋ยหมัก หรือในดิน โดยไม่ทิ้งสารตกค้างต่อสิ่งแวดล้อมตามมาตรฐาน Compostable Standard ซึ่งมีแนวโน้มการใช้งานและกำลังการผลิตที่เพิ่มมากขึ้น สามารถนำมาแทนที่พลาสติกแบบทั่วไป (Conventional plastic) เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม แต่พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพยังมีการจัดการใช้งานเนื่องจากมีสมบัติบางอย่างที่ไม่ดี เช่น พอลิแลคติกแอซิดมีความแข็งเปราะ เป็นต้น จึงต้องมีการนำมาเบลนด์หรือเติมสารเติมแต่งต่างๆ เพื่อให้สามารถขึ้นรูปได้และเหมาะสมกับการใช้งานมากขึ้น

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomer : TPE) [1] เป็นวัสดุที่มีสมบัติยืดหยุ่นคล้ายกับยางที่อุณหภูมิห้อง สามารถหลอมและไหลได้เหมือนเทอร์โมพลาสติกที่อุณหภูมิสูง จึงสามารถประยุกต์ใช้งานในลักษณะที่เป็นยางหรืออีลาสโตเมอร์ และสามารถใช้กระบวนการแปรรูปของเทอร์โมพลาสติกแบบเดิมเดิม (conventional process) ซึ่งมีความสะดวกและรวดเร็ว นอกจากนี้ลักษณะเด่นของ TPE คือสามารถทำการแปรรูปใหม่ได้หลังจากผ่านการแปรรูปมาแล้ว (reprocess หรือ recycling) โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการรีเคลม (reclaim) เช่นเดียวกับยางที่ผลิตโดยกระบวนการผลิตแบบเก่า โดยลักษณะเฉพาะของวัสดุที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ ประกอบด้วยส่วนโมเลกุลพอลิเมอร์ที่มีการแยกเฟส (phase separation) ของโมเลกุลที่มีลักษณะแข็ง (hard domain) และส่วนโมเลกุลที่นิ่ม (soft domain) ซึ่งมีพอลิเมอร์ หลายชนิดที่แสดงสมบัติเป็น TPE กล่าวคือ มีสมบัติเป็นอีลาสโตเมอร์ที่อุณหภูมิการใช้งาน และสามารถหลอมและไหลได้เช่นเดียวกับเทอร์โมพลาสติกที่อุณหภูมิสูงในขณะขึ้นรูป โดย TPE สามารถมีแหล่งที่มาได้จาก 2 ทางหลักๆ คือ 1) การสังเคราะห์บล็อก-โคพอลิเมอร์ที่มีส่วนของ hard segment กับส่วนที่เป็น soft segment และ 2) เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จากกระบวนการเบลนด์แบบกลับเฟส (phase inversion) ในขณะผสม (Dynamic vulcanization) ซึ่งจะทำให้เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ ที่ได้มีฐานวิทยาศาสตร์ที่ละเอียด และมีสมบัติยืดหยุ่นที่ดีกว่าการเบลนด์ที่ไม่มีการวัลคาไนซ์ของเฟสยาง ทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น ได้ลักษณะฐานวิทยาศาสตร์ที่เสถียร และง่ายต่อการแปรรูป และเป็นกระบวนการที่นิยมเป็นอย่างมากในระดับอุตสาหกรรม

ในงานวิจัยจึงมีแนวคิดที่จะทำการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท โดยใช้เทคนิคกระบวนการเบลนด์แบบกลับเฟส (phase inversion) ในขณะผสม (Dynamic vulcanization) ร่วมกับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโคอะดิเพท Poly(butylene succinate-co- adipate) (PBSA) และศึกษาสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท ร่วมกับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโคอะดิเพท โดยใช้เทคนิคกระบวนการเบลนด์แบบกลับเฟส (phase inversion)

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของรีแอกทีฟที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และลักษณะพื้นฐานวิทยา ของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท

1.3 แนวคิดของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท (PBAT) โดยการเบลนด์ร่วมกับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโคอะดิเพท (PBSA) โดยกระบวนการเบลนด์แบบกลับเฟส (phase inversion) โดยการเชื่อมขวาง (crosslink) เฟสของ PBAT ในระหว่างกระบวนการผสม (dynamic vulcanization)

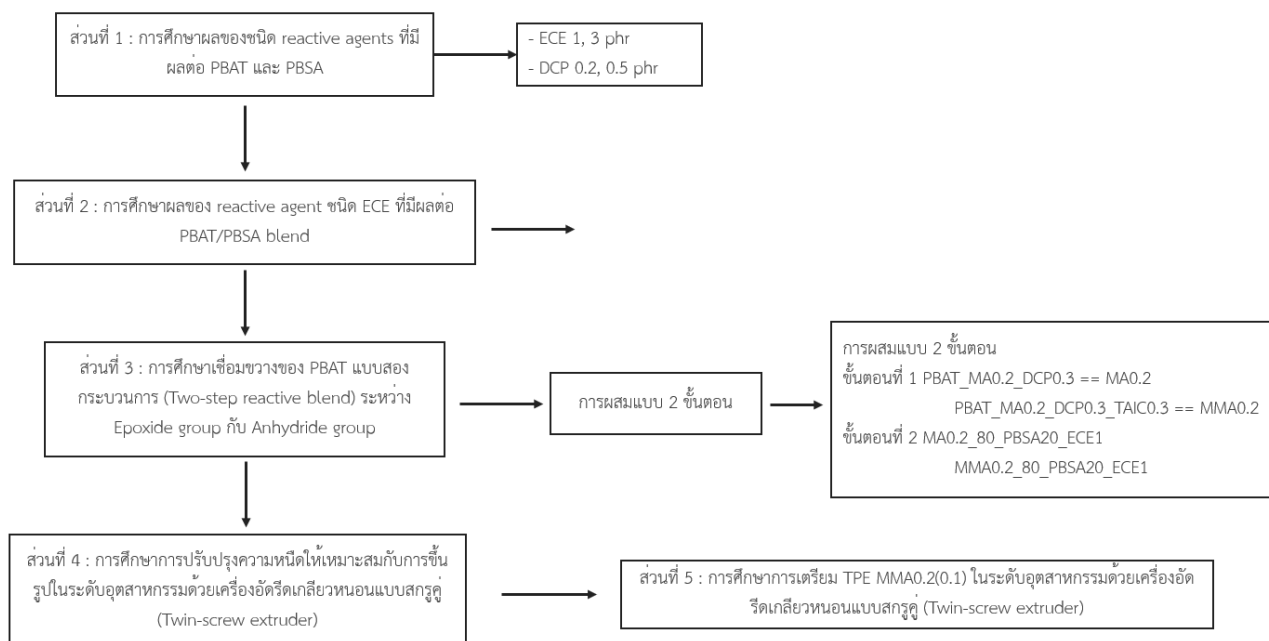
1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

ใช้ PBAT เกรด Ecoflex C1200 เบลนด์แบบกลับเฟส (Inversion phase) กับ PBSA โดยการเชื่อมขวาง (crosslink) เฟสของ PBAT

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

- 1.5.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง
- 1.5.3 ดำเนินงานวิจัย

ตอนที่ 1 การศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จาก PBAT blends



การศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 5 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 การศึกษาผลของชนิด reactive agents ที่มีผลต่อ PBAT และ PBSA

การศึกษาผลของชนิด reactive agents ที่มีผลต่อ PBAT และ PBSA เนื่องจากในกระบวนการนี้ต้องเลือกใช้ reactive agent ที่มีความว่องไวกับ PBAT แต่มีความว่องไวต่อกับ PBSA เพื่อให้เกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) หรือเชื่อมกิ่ง (grafting) และเพิ่มความหนืดของ PBAT โดยทำการศึกษา reactive agents คือ ปฏิกริยา condensation โดยใช้ Multifunctional epoxy chain extender Joncryl® ADR 4468 (ECE) และ ปฏิกริยา free radical (DCP) โดยทำการผสมและทำปฏิกิริยาในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เวลา 10 นาที ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที

ส่วนที่ 2 การศึกษาผลของ reactive agent ชนิด ECE ที่มีผลต่อ PBAT/PBSA blends

การผสม PBAT และ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และ 60/40 และทำการเติม reactive agent ECE 1 phr ในเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำมาบดด้วยเครื่องบด และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปขึ้นรูปด้วยกระบวนการ compression molding

ด้วยอุณหภูมิการหลอมเหลว 150 องศาเซลเซียส เวลาที่ให้ความร้อนเพื่อให้พอลิเมอร์หลอมเหลว (Preheating time) 3 นาที และใช้เวลาในการกดอัด (Compression Time) 1 นาที และทำการลดอุณหภูมิ (Cooling) 5 นาที จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ

ส่วนที่ 3 การศึกษาเชื่อมขวางของ PBAT แบบสองขั้นตอน (Two-step reactive blend) ระหว่าง Epoxide group กับ Anhydride group

- การกราฟต์ (graft) Maleic anhydride บน PBAT

ในขั้นตอนที่ 1 เติม PBAT ร่วมกับ dicumyl peroxide (DCP) และ maleic anhydride (MA) ในอัตราส่วน 0.3 phr และ 0.2 phr (MA0.2) ตามลำดับ และในระบบที่มีการเติม Triallyl isocyanurate (TAIC) ในอัตราส่วน 0.3 phr (MMA0.2) ร่วม โดยใช้เครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 จึงนำไปผสมกับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และทำการเติม ECE ในอัตราส่วน 1 phr ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

- การเชื่อมขวาง PBAT-g-MA กับ ECE ในระบบที่มีและไม่มี การเติม PBSA

ในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเชื่อมขวางเฟสของ PBAT-g-MA โดยใช้ ECE เนื่องจาก PBAT-g-MA มี anhydride group อยู่บนสายโซ่ของ PBAT เมื่อทำการเติม ECE ที่มีหมู่ epoxide group ทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ได้ภายใต้การให้ความร้อน โดยในการบวนการนี้จะทำการเติม ECE ในปริมาณ 1 phr ลงใน PBAT-g-MA เพื่อดูความว่องไวของปฏิกิริยา และความสามารถในการเกิดการเชื่อมขวางของระบบ และยังมีการเติม PBSA ร่วมกับ ECE เพื่อให้เกิดกระบวนการกลับเฟสกับ PBSA โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/ นาที ซึ่งในระบบที่ไม่มี การเติม TAIC จะเรียกว่า MA0.2 (PBAT100_MA0.2_DCP0.3) และระบบที่มีการเติม TAIC เรียกว่า MMA0.2 (PBAT100_MA0.2_DCP0.3_TAIC0.3)

ส่วนที่ 4 การศึกษาการปรับปรุงความหนืดให้เหมาะสมกับการขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder)

จากในส่วนที่ 3 ในขั้นตอนที่ 1 พบว่าค่าแรงบิดหรือค่าแรงบิด มีค่าประมาณ 35 Nm ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูงสำหรับการผสมในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder) ขนาดเล็ก ซึ่งค่าที่สูงขึ้นเป็นอิทธิพลมาจากปริมาณ TAIC ที่เกิดการเชื่อมขวางบางส่วนของสายโซ่ PBAT จึงได้ทำการปรับปรุงการลดปริมาณ TAIC จาก 0.3 phr เป็น 0.2 และ 0.1 phr ตามลำดับ เพื่อลดค่าแรงบิดให้เหมาะสมสำหรับการผสมในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder) ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 จึงนำไปผสมกับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และทำการเติม ECE ในอัตราส่วน 1phr ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

ส่วนที่ 5 การศึกษาการเตรียม TPE MMA0.2(0.1) ในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder)

เนื่องจากการผสม MMA0.2(0.1) ในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) ได้มีการออกแบบเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ให้มีการผสมแบบครั้งเดียว โดยการต่อเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูเดี่ยว (Single screw extruder) เข้ามายังบริเวณส่วนกลางของเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ เป็นลักษณะ side feed และเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ กับการขึ้นรูประดับ lab scale

ตอนที่ 2 ศึกษาสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จาก PBAT blends

- การทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง (Tensile properties testing)
- การหาค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์เบลนด์ (Melt flow index, MFI)
- การทดสอบสมบัติการยืดถาวร (Tension set)
- การทดสอบ Hysteresis loop
- การศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ (morphology)
- การทดสอบการละลาย
- การทดสอบสมบัติการกระด้างกระดอน

1.5.4 วิเคราะห์ผลการทดลองและสรุปผล

1.5.5 ประมวล วิเคราะห์ และสรุปผลการดำเนินงานวิจัย

1.5.6 จัดทำรายงานผลการวิจัยและเสนอผลงานวิจัย

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 ทราบถึงวิธีการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จาก PBAT โดยการเบลนค์ด้วยกระบวนการกลับเฟส (phase inversion)

1.6.2 ทราบถึงความสัมพันธ์ของอิทธิพลของปริมาณรีแอคทีฟ ที่เหมาะสมกับการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จาก PBAT ที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และลักษณะฐานวิทยาศาสตร์

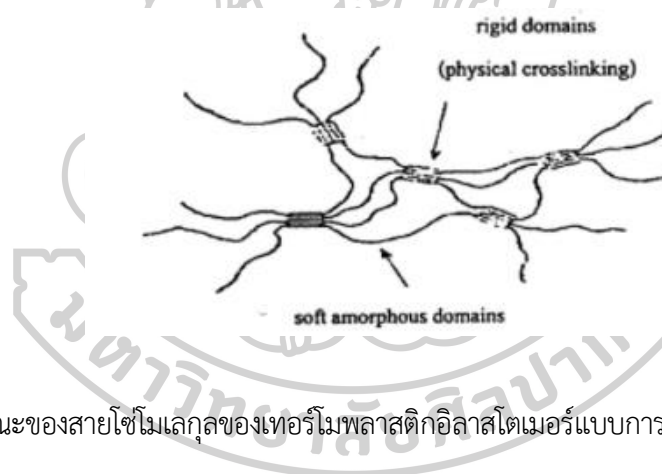


บทที่ 2

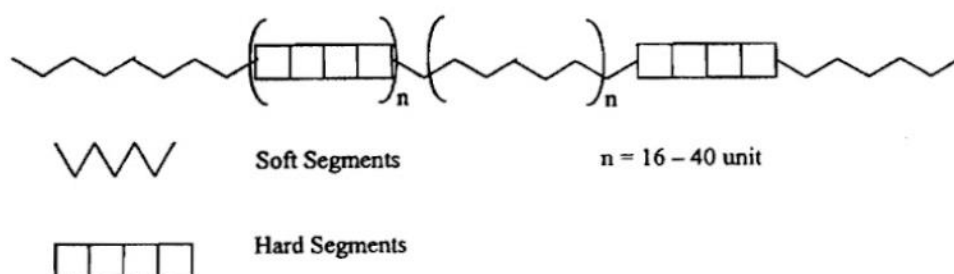
วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ [1]

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เป็นวัสดุที่มีสมบัติยืดหยุ่นคล้ายกับ ยางที่อุณหภูมิห้อง และสามารถหลอมและไหลได้เหมือนเทอร์โมพลาสติกที่อุณหภูมิสูง ทำให้วัสดุนี้มีข้อได้เปรียบกว่ายางในกระบวนการแปรรูป เพราะสามารถที่จะนำมาหลอมใช้ใหม่ได้ เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จึงเป็นที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เพราะง่ายต่อการแปรรูป ประหยัดพลังงานรวมทั้งลดปริมาณของเสียที่ต้องการทิ้ง เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์มีสองชนิด โดยชนิดแรกได้จากการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบบล็อก-โค พอลิเมอร์ ที่ประกอบด้วย soft segments และ hard segments และชนิดที่สองคือได้จากการกระบวนการเบลด์แบบกลับเฟสพอลิเมอร์ที่ยืดหยุ่น เช่น ยาง และพอลิเมอร์ที่เป็นของแข็ง เช่น พลาสติก



รูปที่ 1 ลักษณะของสายโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์แบบการเชื่อมขวางทางกายภาพ [1]



รูปที่ 2 ลักษณะของสายโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์แบบการเชื่อมขวางทางเคมี [1]

อย่างไรก็ตามก่อนที่จะมีการใช้คำว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ ได้มีการค้นพบพอลิเมอร์ที่มีสมบัติยืดหยุ่นคล้ายกับยาง และสามารถแปรรูปแบบพลาสติก ได้แก่ พีวีซีอ่อน (plasticized, PVC) ซึ่งปัจจุบันยังคงใช้งานในอุตสาหกรรมหนังเทียม อุตสาหกรรมรองเท้า และ อุตสาหกรรมท่อพีวีซีอ่อน ได้จากการผสมพีวีซีแข็งกับสารทำให้อ่อนตัว เช่น diocyphtalate (DOP) ความแข็งของพีวีซีอ่อนนี้ ขึ้นกับปริมาณของสารที่ทำให้อ่อนตัว ปัจจุบันพีวีซีอ่อน ไม่นับว่าเป็น เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เนื่องจากปัจจุบันมีการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ 2 กระบวนการ คือ

2.1.1 เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ แบบบล็อกโคพอลิเมอร์

ในช่วงต้น ๆ ของการค้นพบวัสดุเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (ประมาณปี 1937 โดย Professor Otto Bayer ห้องปฏิบัติการ 1. G. Farben ประเทศเยอรมัน) เป็นการสังเคราะห์ บล็อกโคพอลิเมอร์ ที่ประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลส่วนแข็งและอ่อนจากปฏิกิริยาการควบแน่นของ Disocyanate ทำให้ได้พอลิยูรีเทน ต่อมาบริษัท Bayer บริษัท Du Pont และบริษัท Goodyear ได้พัฒนาผลิตภัณฑ์เป็นพอลิยูรีเทนเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (thermoplastic polyurethane elastomer, TPU) วัสดุนี้ส่วนใหญ่ใช้เป็นพื้นรองเท้า ชิ้นส่วนภายนอกของรถยนต์ อุปกรณ์กีฬา แผ่นหุ้มวัสดุต่าง ๆ ใช้เป็นท่ออ่อนทางการแพทย์ ทั้งนี้เพราะมีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง มีความคงทนต่อการขีดขูด และเข้ากันได้กับผิวหนังและเลือด ต่อมาในปี 1965 ได้มีการสังเคราะห์บล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการ anionic polymerization เช่นการเตรียม triblock poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) SBS และ triblock poly(styrene-b-isoprene-b-styrene) SIS พอลิเมอร์เหล่านี้เป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิห้องมีพอลิเมอร์ตัวหนึ่งเป็นพอลิเมอร์แข็งในขณะที่พอลิเมอร์อีกตัวเป็นยาง ลักษณะสัณฐานวิทยา มีการแยกเฟสออกจากกัน พอลิเมอร์ที่ได้มีความแข็งแรงและระยะยืดขาดสูง รวมทั้งสามารถ หดตัวกลับได้อย่างรวดเร็วทั้ง ๆ ที่ไม่มีการเชื่อมโยงโมเลกุล (cross-link) นอกจากนี้การเพิ่ม หมู่ไฮโดรเจนเข้าไปใน SBS และ SIS พอลิเมอร์ จะได้ styrene-ethylene butylene-styrene และ styrene-isoprene-styrene บล็อกโคพอลิเมอร์ เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ประกอบด้วย polystyrene (PS) และ polydiene จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ ที่มีการผลิตขายมากที่สุด ทั้งนี้เพราะมีความแข็งแรงและความยืดหยุ่นใกล้เคียงกับยาง SBR ที่วัลคาไนซ์ ที่อุณหภูมิห้อง แต่เนื่องจากเฟสที่แข็งเป็น PS จึงทำให้พอลิเมอร์ในกลุ่มนี้ไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ และไม่ทนต่อตัวทำละลาย

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ชนิดใหม่ที่มีการพัฒนาอย่างรวดเร็วและมีใช้งานอย่างกว้างขวางคือ thermoplastic polyamide elastomers ที่ได้พัฒนาจากบริษัท Dow Chemicals

โดยการทำบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิเมอร์ยืดหยุ่นพวก polyester, polyether หรือ polyetherester กับพอลิเมอร์ที่มีผลึก เช่น polyamide โซ่แข็ง ทำให้ได้เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่สามารถ ใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี ทนต่อสารเคมีและตัวทำละลายได้ดี มีความยืดหยุ่นสูง จึงมีการใช้งาน อย่างกว้างขวางในวงการแพทย์ ท่อน้ำร้อน ท่อน้ำมันในเครื่องมือราคาแพง คู่บล็อกพอลิเมอร์ที่สำคัญคือ polyether กับ polyamide ทำให้ได้เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เรียกว่า PEBAX (ชื่อทางการค้า) และสามารถผลิตได้หลายเกรดขึ้นอยู่กับการต้องการของการใช้งาน

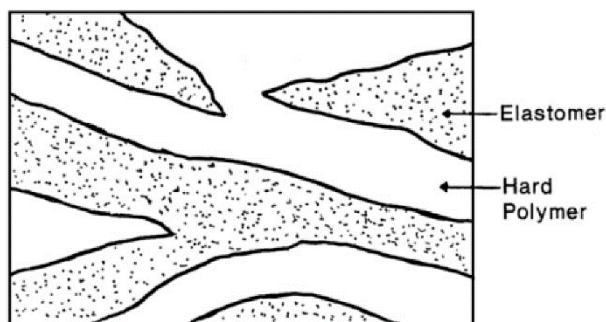
2.1.2 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ แบบอิลาสโตเมอร์ – เทอร์โมพลาสติกเบลนด์ [2]

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของบล็อกโคพอลิเมอร์ทำให้ทราบว่าเกิดการแยกเฟสระหว่างเฟสพลาสติกกับเฟสยาง จึงมีการตั้งสมมติฐานว่าเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์น่าจะผลิตจากกระบวนการเบลนด์ได้ นำไปสู่การศึกษาเบลนด์ที่น่าสนใจ เช่น

ยาง NBR เบลนด์กับพีวีซี จัดเป็นการเลียนแบบพีวีซีอ่อนเพราะยาง NBR มีสภาพขี้ผึ้งทำให้เบลนด์เข้ากันได้ดีกับพีวีซี เรียกพอลิเมอร์พวกนี้ว่า PVC thermoplastic elastomer

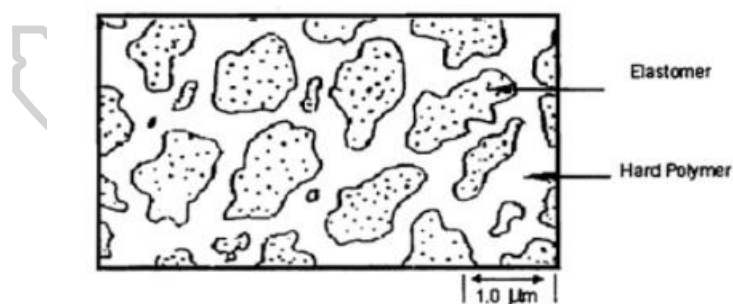
Ethylene/vinyl acetate (EVA) เบลนด์กับพีวีซี โดยปกติ EVA เป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีความยืดหยุ่นคล้ายยางซึ่งใช้ทำรองเท้าฟองน้ำ การนำมาเบลนด์กับพีวีซีทำให้ได้สมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นแต่อย่างไรก็ตาม EVA กับพีวีซี ไม่สามารถเบลนด์ให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ จึงจำเป็นต้องมตัวประสาน เช่น elvaloy

Polyolefin blends คู่สำคัญที่มีการเบลนด์กันอย่างกว้างขวาง ได้แก่ ยาง EPR หรือ EPDM เบลนด์กับ PE หรือ PP เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากเบลนด์นี้เข้ากันได้ง่ายและมี ราคาถูกกว่า TPU, SIS และ SBS เรียกพอลิเมอร์พวกนี้ว่า thermoplastic rubber (TPR) อย่างไรก็ตาม TPR จากกระบวนการเบลนด์มักมีปัญหาเรื่องความเสถียรของสัณฐานวิทยา ที่ส่งผลถึงความเสถียร ของสมบัติเชิงกลด้วย ดังรูปที่ 3 เป็นลักษณะสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากกระบวนการเบลนด์



รูปที่ 3 ลักษณะสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่ได้จาก กระบวนการเบลนด์ระหว่าง hard polymer และ elastomer [2]

การเบลนด์เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ด้วยกระบวนการกลับเฟส (phase inversion) จากกระบวนการไดนามิกวัลคาไนซ์เป็นอีกวิธีหนึ่งที่มีความสนใจและมีการพัฒนาอย่างรวดเร็วตามการพัฒนาของรีแอกทีฟเบลนด์ การค้นพบกระบวนการ ไดนามิกวัลคาไนซ์ของการ ผสม PP กับยาง EPDM ด้วยฟีนอลิก เรซิน (phenolic resin) ของ A.Y. Coran (Legge et al., 1987) ทำให้เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่มีสัณฐานวิทยาที่ละเอียดและเสถียร ดังภาพที่ 24 ให้สมบัติยืดหยุ่นที่ดีกว่าการเบลนด์ที่ไม่มีการวัลคาไนซ์ของเฟสยาง ทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น ได้ลักษณะสัณฐานวิทยาที่เสถียรและง่ายต่อการแปรรูป



รูปที่ 4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่ได้จากการเบลนด์ด้วยกระบวนการไดนามิกวัลคาไนซ์ [2]

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่ได้จากกระบวนการไดนามิกวัลคาไนซ์มีชื่อเรียกว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (thermoplastic vulcanizates) นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมรถยนต์ เป็นยางกันชน ยางซิลล์กันรั่ว และชิ้นส่วนยางเป็นต้น

2.2 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ [2]

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ยางและพลาสติก สามารถเตรียม ได้โดย การผสมพอลิเมอร์ที่อ่อนนุ่มและแรงเหนียวที่สูงโดยใช้เทคนิคที่สำคัญ 2 เทคนิค คือ การเบลนด์แบบปกติ และการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกส์

2.2.1 การเบลนด์แบบปกติ

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์แบบปกติสามารถทำได้โดยการ เบลนด์ เทอร์โมพลาสติกกับยางโดยไม่เติมสารวัลคาไนซ์ ซึ่งการเบลนด์จะทำในสภาวะที่มีแรงเหวี่ยงสูง และให้ความร้อนเพียงพอให้เกิดการหลอมของพลาสติกและยาง โดยไม่ทำให้เฟสของยางเสื่อมสภาพ ซึ่งการเบลนด์แบบ ปกติมีโอกาสการเกิดลักษณะทางสัณฐานวิทยา ได้ 2 ลักษณะ คือ พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งกระจายตัวในเฟส ต่อเนื่อง หรือเมทริกซ์ของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง และลักษณะที่สองคือพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นเฟสร่วมกัน (co-continuous phase) ซึ่งในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ด้วยวิธีการเบลนด์แบบปกติจะต้อง ควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาให้เป็นเฟสรวม เนื่องจากต้องการสมบัติที่ผสมผสานกันระหว่าง 2 เฟสโดย ปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดลักษณะทางสัณฐานวิทยาของการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยวิธีการเบลนด์แบบ ปกติคืออิทธิพลของความหนืด อัตราส่วนการเบลนด์ และความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์

พอลิเมอร์ที่จะนำมาเบลนด์กันจะต้องมีค่าความหนืดที่มีค่าใกล้เคียงกัน เพราะผสมที่อุณหภูมิ และอัตราเวลาที่ใกล้เคียงกันขณะเบลนด์ในสภาวะหลอม ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอัตราส่วนความหนืด ระหว่างเฟส (A และ B) กับสัดส่วนโดยปริมาตรของเฟส B อาจจะเป็นเฟสอิลาสโตเมอร์หรือพลาสติก ซึ่ง พอลิเมอร์เบลนด์มีความหนืดใกล้เคียงกัน จะให้พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเฟสรวมที่ สัดส่วนการเบลนด์ที่ใกล้เคียงกัน เช่น 50/50 เป็นต้น

ความเข้ากันได้ของการเบลนด์พิจารณาจากความแตกต่างระหว่างค่าความสามารถในการละลาย (solubility parameter) ซึ่งจะเกี่ยวข้องกับแรงดึงดูดของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ถ้าพอลิเมอร์ทั้ง 2 มี ค่าแรงดึงดูดสูงจะทำให้เกิดเป็นระบบ 2 เฟสที่มีเฟสขนาดใหญ่ (coarse dispersion) ซึ่งการเกิดเฟสที่มี ขนาดใหญ่จะปลดปล่อยพื้นที่ระหว่างผิวสัมผัส (interfacial area) และพลังงานระหว่างผิวสัมผัส (interfacial energy) ในทางกลับกันถ้าพอลิเมอร์ที่มีค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียงกันจะทำให้เกิดการ กระจายตัวที่มีเฟสเล็กกว่า โดยขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์มีขนาดเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มความ ต่างระหว่างค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ที่ใช้กับค่าความแตกต่างของความสามารถใน การละลายของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด ซึ่งถ้าพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดมีค่าความสามารถในการละลายต่างกันมาก

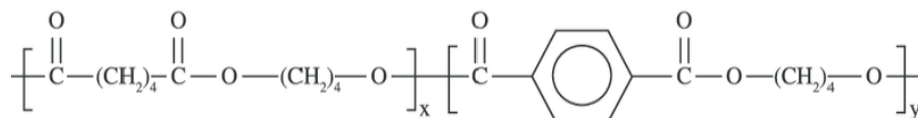
เช่น พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งมีขั้วในขณะที่พอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งไม่มีขั้วก็จะเกิดเป็นเฟสขนาดใหญ่ ซึ่งมี การติดประสานระหว่างเฟสดำทำให้ความแข็งแรงของพอลิเมอร์เบลนด์ต่ำลงด้วยเช่นกัน

2.2.2 กระบวนการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกส์

เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมโดยกระบวนการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกส์ เรียกว่า เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ซึ่งปรับปรุงฐานฐานวิทยาให้อนุภาคยางวัลคาไนซ์กระจายตัวในเฟสต่อเนื่องของพลาสติกมีความเสถียรโดยทำการผสมสารวัลคาไนซ์ในขณะที่อุณหภูมิ และแรงเฉือนสูง หรือการนำยางที่ผ่านกระบวนการผสมสารเคมีแล้วนำมาทำการเบลนด์ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งแบบแบช (batch process) ด้วยเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) หรือแบบต่อเนื่อง (continuous process) ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ เป็นต้น การวัลคาไนซ์จะเกิดขึ้นในระหว่างการบดผสมภายใต้อุณหภูมิสูง เมื่อเกิดการวัลคาไนเซชันในเฟสยางความหนืดของเฟสยางจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงจุดที่ความหนืดระหว่างเฟสยางกับเฟสพลาสติกต่างกันมากเมื่อทำการผสมต่อเนื่องไป เฟสของยางหนืดได้รับแรงเฉือนจนเกิดการแตกออกเป็นอนุภาคนขนาดเล็กระดับไมครอนกระจายตัวในเมทริกซ์ของพลาสติก ต้องให้แรงเฉือนที่อุณหภูมิดังกล่าวจนกระทั่งเกิดการวัลคาไนเซชันที่สมบูรณ์ เพื่อป้องกันไม่ให้อนุภาคยางกลับมารวมตัวเป็นกลุ่มก้อนอีก ซึ่งอนุภาคยางวัลคาไนซ์ขนาดเล็กที่เกิดขึ้นระหว่างทำการผสมทำให้เกิดการปรับปรุงสมบัติทางฟิสิกส์ของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติด้านการคืนตัว ความทนทานต่อความล้า และความต้านทานต่อน้ำมัน

ฐานฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการเบลนด์แบบปกติที่อธิบายไปแล้วในหัวข้อ 2.2.1 จะถูกควบคุมโดยอิทธิพลของความหนืดและสัดส่วนของการเบลนด์ แต่ในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยกระบวนการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกส์ เกิดการเปลี่ยนแปลงฐานฐานวิทยาได้หลายรูปแบบดังแสดงในภาพที่ 2.7 กล่าวคือมีการเปลี่ยนแปลงฐานฐานวิทยาแบบเฟสร่วมเป็นการกระจายตัวในเมทริกซ์การเปลี่ยนในลักษณะของการกลับเฟส (เปลี่ยนจาก เฟสพลาสติกที่กระจายตัวในเฟสยาง กลายเป็นเฟสยางกระจายตัวในเฟสพลาสติก) และการลดลงของขนาดอนุภาคยางที่กระจายตัวในเทอร์โมพลาสติก เป็นต้น

2.3 พอลิเมอร์ที่สั่นอะดิเพท-โค-เทอแรฟทาเลท Poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT [3]



รูปที่ 5 โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่สั่นอะดิเพท-โค-เทอแรฟทาเลท), PBAT [3]

PBAT รู้จักกันเป็นอย่างดีว่าเป็นพลาสติกที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ ซึ่งเป็น aliphatic-aromatic co-polyester ที่สังเคราะห์ได้จากแหล่งพลังงานปิโตรเลียมผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น โดย PBAT ประกอบด้วย 2 ส่วน นั่นคือ ส่วนของ BT (butylene terephthalate) ที่มีความแข็ง และส่วนของ BA (butylene adipate) ที่มีความยืดหยุ่น โดย PBAT สามารถปรับเปลี่ยนสมบัติเชิงกลได้เล็กน้อยอันเนื่องมาจากการประกอบไปด้วยส่วนที่มีความแข็งและส่วนที่มีความยืดหยุ่น เช่นถ้าส่วนของ BT มีมากขึ้นก็จะทำให้โครงสร้างของ PBAT มีความสามารถในการต้านทานการเสีรูปเพิ่มขึ้นแต่ความสามารถในการยืดจนขึ้นงานฉีกขาดลดลง ในทางกลับกันถ้าส่วนของ BA เยอะก็จะทำให้ความสามารถในการยืดจนขึ้นงานฉีกขาดสูงขึ้นแต่ความสามารถในการต้านทานการเสีรูปลดลง โดยทั่วไปสมบัติของ PBAT มีความคล้ายคลึงกับ LDPE เช่น มีความสามารถในการยืดจนขึ้นงานฉีกขาดสูง ความต้านทานการเสีรูปต่ำ มีความยืดหยุ่นสูง และอื่นๆ เป็นต้น ทำให้ PBAT จึงเป็นพอลิเมอร์ที่นำมาใช้ทดแทน LDPE ในปัจจุบันมากขึ้น [3]

PBAT ในท้องตลาดของบริษัท BASF โดยใช้ชื่อทางการค้าว่า “Ecoflex” ทางบริษัทได้ทดสอบไว้ว่า PBAT สามารถย่อยสลายได้ 90% หลังทำการย่อยสลายทางชีวภาพเป็นเวลา 80 วัน ซึ่งถูกนิยมนำมาใช้ในฟิล์มยืดหุ้มสำหรับอาหาร ถุงพลาสติกที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ และใช้เป็นสารเคลือบผิวให้กับแก้วกระดาษเพื่อป้องกันการดูดซับน้ำของกระดาษ และยังนำเอา PBAT เป็นองค์ประกอบในฟิล์มด้านจุลินทรีย์โดยฟิล์มด้านจุลินทรีย์นี้ได้พัฒนานำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์อาหารเพื่อยับยั้งการเติบโตของจุลินทรีย์ช่วยยืดอายุและเก็บรักษาอาหารให้นานยิ่งขึ้น [4]

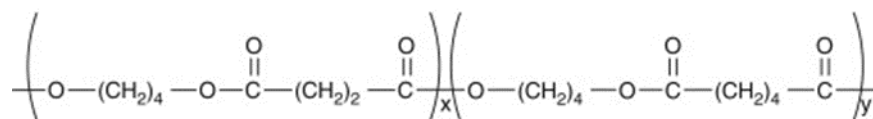
ตารางที่ 1 สมบัติทั่วไปของ ecoflex® F Blend C1200 [3]

Property	Unit	Test Method	ecoflex® F Blend C1200
Mass density	g / cm ³	ISO 1183	1.25 - 1.27
Melt flow rate MFR 190 องศาเซลเซียส, 2.16 kg	g / 10 min	ISO 1133	2.7 - 4.9
Melt volume rate MVR 190 องศาเซลเซียส, 2.16 kg	ml / 10 min	ISO 1133	2.5 - 4.5
Glass transition temperature	องศาเซลเซียส	DSC	-30
Melting point	องศาเซลเซียส	DSC	110 - 120
Shore D hardness	-	ISO 868	32

ตารางที่ 2 สมบัติทั่วไปของฟิล์ม ecoflex® F Blend C1200 ความหนา 50 ไมครอน ที่ได้จากการเป่าขึ้นรูป [3]

Property	Unit	Test Method	ecoflex® F Blend C1200
Transparency	%	ASTM D 1003	82
Tensile strength	N/mm ²	ISO 527	35/44
Ultimate strength	N/mm ²	ISO 527	36/45
Ultimate Elongation	%	ISO 527	560/710
Failure Energy (Dyna Test)	J/mm	ISO 53373	24
Oxygen (23 องศาเซลเซียส, dry)	Cm ³ /(m ² ·d·bar)	ASTM D 3985	1200
Water vapour (23 องศาเซลเซียส, 85 % r.h.)	[g/(m ² ·d)]	ASTM F-1249	135

2.4 พอลิบิวทีลีนซัคซิเนตโคอะดิเพต (Poly(butylene succinate-co-adipate), PBSA [4]



รูปที่ 6 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทีลีนซัคซิเนต-โค-อะดิเพต [4]

Poly(butylene succinate-co-adipate) หรือ PBSA เป็นโคพอลิเมอร์แบบสุ่ม และมีคุณสมบัติทางกายภาพที่น่าสนใจรวมถึงความสามารถในการย่อยสลายได้ทางธรรมชาติ จากรูปที่ 6 แสดงโครงสร้างของ PBSA สามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบควบแน่นของ 1,4-butanediol ที่มี succinic acid และ adipic acid และมีสมบัติเชิงกลเป็นที่น่าสนใจเนื่องจากมีสมบัติเชิงกลคล้ายคลึงกับพอลิเมอร์กลุ่มพอลิโอเลฟิน โดย PBSA มีอุณหภูมิ T_g ประมาณ -45 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการหลอมเท่ากับ 94 องศาเซลเซียส และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติระหว่าง PBSA กับ PBS พบว่า PBSA มีค่า modulus ต่ำกว่า มีความยืดหยุ่นสูงกว่า มีสมบัติในการย่อยสลายที่ดีกว่า เนื่องจากมีความเป็นผลึกที่ต่ำกว่า PBS นอกจากนี้ PBSA ยังมีสมบัติในการขึ้นรูปที่ดี ดังนั้นจึงสามารถนำไปผลิตในรูปของเส้นใย การขึ้นรูปฟิล์ม รวมถึงกระบวนการฉีดได้อีกด้วย ซึ่งฟิล์มที่ผลิตจาก PBSA จะแสดงสมบัติเชิงกลที่คล้ายคลึงกับฟิล์มที่ผลิตจาก LLDPE

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Hailan และคณะ[5] ได้ทำการเตรียมได้ทำการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomers :TPE) จาก biobased polyester elastomer (BPE) และ polylactide (PLA) โดยใช้กระบวนการ dynamical crosslinking พบว่าในระหว่างกระบวนการผสมจะเกิดการกลับเฟส (phase inversion) โดยพบว่าเมื่อเวลาผ่านไป BPE เกิดการกระจายตัวใน PLA โดยมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 1-4 ไมโครเมตร และจากการทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่า ค่า tensile strength และ elongation at break ของพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีค่า 11.4 ถึง 17.8 MPa และ 154 ถึง 184% ตามลำดับ และยังพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ BPE จะทำให้ค่า storage modulus และ complex viscosity มีค่าเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่ม BPE จะช่วยให้เกิดการเชื่อมขวางเพิ่มมากขึ้น และจากการทดสอบ Reprocessing เพื่อทดสอบการนำกลับมาใช้ซ้ำของ TPE จำนวน 3 ครั้ง แล้วนำกลับไปทดสอบพบว่าค่าสมบัติเชิงกลมีค่าลดลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ

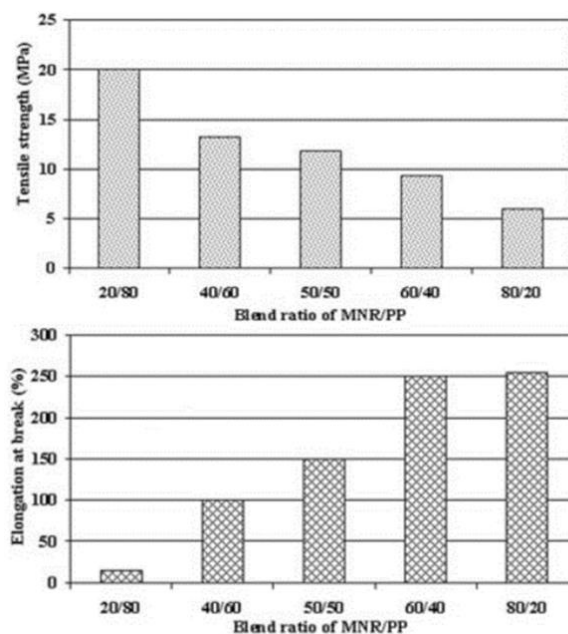
Tanrattanakul และคณะ[6] ศึกษาอิทธิพลของ plasticizers ที่มีผลต่อการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomers :TPE) จาก natural rubber (NR) และ poly(lactic acid) ด้วยการผสมในเครื่องผสมภายในแบบปิดโดยทำการผสม NR ในอัตราส่วน 60 wt% และเติม PLA ในอัตราส่วน 40 wt% ผ่านกระบวนการ Dynamic vulcanization ซึ่งมีการเตรียมยางโดยใช้ sulfur และขึ้นรูปด้วยการกดอัดแบบใช้ความร้อน โดยใช้ plasticizer จำนวน 4 ชนิดคือ tributyl acetyl citrate (TBAC), tributyl citrate (TBC), glycerol triacetate (GTA), และ triethyl-2-acetyl citrate (TEAC) พบว่าการเติม plasticizer ทั้ง 4 ชนิดจะทำให้ค่า Elongation at break มีค่ามากกว่า 300% และจากการทดสอบ tension set เพื่อหาค่าความเป็นอีลาสโตเมอร์โดยใช้พอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม plasticizer เป็นตัวอ้างอิง พบว่า TBAC ให้ค่า tension set ที่น้อยที่สุดนั่นหมายความว่ามีการเปลี่ยนแปลงที่น้อย และพบว่าการเติมในอัตราส่วน 4 phr จะทำให้มีค่า tension set ที่ต่ำที่สุดและเหมาะสมกับการใช้งานมากที่สุด

Piming Ma และคณะ[7] ได้ศึกษาการเตรียม thermoplastic vulcanizates ระหว่าง poly(lactide) กับ ethylene-co-vinyl acetate (EVA) ด้วยกระบวนการ dynamic crosslinking และมี dicumyl peroxide (DCP) เป็น curing agent โดยเป็นการผสมแบบ 2 ขั้นตอน ขั้นแรกจะทำการผสม EVA กับ DCP (ใช้ DCP น้อยกว่า 1%) เพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ของ EVA จากนั้นทำการเติม PLA กับ DCP (DCP มากกว่า 1wt%) และ PLA กับ EVA มีอัตราส่วน 40 และ 60 ตามลำดับ เมื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า TPE ที่มีการเติม DCP 3wt% มีค่า Elongation at break สูงถึง 600% และมีค่า Tensile set ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ DCP เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ DCP เป็นการเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มมากขึ้น

Aizeti และคณะ[8] ได้ทำการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomers :TPE) จาก hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR) กับ polyamide 6 (PA6) โดยมีการเติม carboxylated HNBR (XHNBR) เป็นตัวช่วยเสริมความเข้ากันในอัตราส่วน 40/60/0, 40/42/18, 40/30/30 และ 40/18/42 (PA6/HNBR/XHNBR) ตามลำดับ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม XHNBR จะทำให้ลักษณะสัณฐานวิทยาเปลี่ยนจากการแยกเฟสกันไปเป็นแบบ co-continuous และการเติม XHNBR 42% ยังทำให้ค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีค่าเพิ่มมากขึ้น และพอลิเมอร์ผสมที่ได้ยังมีค่า Elongation at break ที่เพิ่มมากขึ้นจาก 5% ไปเป็น 180%

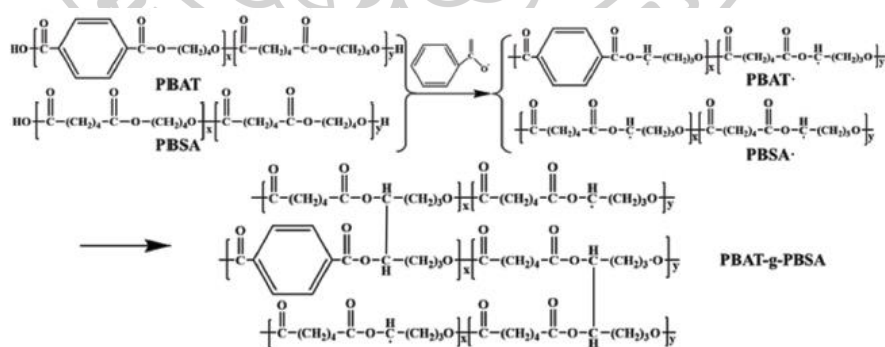
Jha และคณะ[9] ได้ทำการศึกษาสมบัติด้านการสลายตัวทางความร้อนและพฤติกรรมการบ่มเร่งของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ระหว่างไนลอน 6 กับยางอะครีเลท ผสมในอัตราส่วน 40/60 และใช้ hexamethylene diamine carbanate เป็นสารวัลคาไนซ์ โดยทำการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ในเครื่องผสมแบบปิด อุณหภูมิผสม 220 องศาเซลเซียส ความเร็วโรเตอร์ 40 rpm เมื่อศึกษาการสลายตัวทางความร้อน พบว่าพอลิเมอร์ผสมนี้มีอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนสูงกว่าไนลอน 6 ซึ่งบ่งชี้ถึงการเกิดปฏิกิริยาที่แข็งแรงระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดการแลกเปลี่ยนพันธะขึ้นระหว่างเอสเทอร์และเอไมด์ สมบัติเชิงกลพอลิเมอร์ผสมไม่ลดลงเมื่ออุณหภูมิอยู่ในช่วง 150 ถึง 200 องศาเซลเซียส

C. Nakason และคณะ[10] ได้ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนการผสมระหว่างยางธรรมชาติที่ถูก Graft copolymerization ด้วย Maleic anhydride (MNR) กับพอลิโพรพิลีน (PP) เพื่อเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนเซต (TPVs) ต่อสมบัติการไหล, สมบัติเชิงกล และสมบัติสัณฐานวิทยา พบว่ากระบวนการในการเตรียม MNR/PP Blends ส่งผลต่อสมบัติที่เกิดขึ้นของ TPVs ซึ่งการนำ MNR มาผ่านการคอมปาว์หรือเติมสารเคมียางบนเครื่อง Two-roll mill ก่อน จึงนำมาผสมกับ PP ด้วยเครื่อง Internal mixer จะทำให้ TPV มีสมบัติเชิงกลที่ดี เนื่องจากการกระจายตัวของสารเคมียางบนวัฏภาคของ MNR ที่ดี โดยทำการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ MNR/PP blends โดยใช้ SEM จะพบเฟสของ Vulcanized rubber ขนาดเล็กกระจายตัวอยู่บนเมทริกซ์ของ PP และเมื่อทำการศึกษาสมบัติเชิงกลพบว่าค่า Tensile strength และค่า Hardness ลดลง เมื่อทำการเพิ่มปริมาณ MNR เนื่องจากวัฏภาคของ PP ช่วยส่งเสริมให้สมบัติด้านความแข็งแรงของ MNR/PP blends มีค่าเพิ่มขึ้น แต่ค่า Elongation at break จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ MNR แสดงดังภาพที่ 2.20 เนื่องจากเมื่อปริมาณของ MNR มากขึ้น บ่งบอกถึงมีองค์ประกอบของอีลาสโตเมอร์สูงขึ้น ดังนั้นในการเตรียม MNR/PP blends พบว่าอัตราส่วนของการผสมและรูปแบบในการผสมนั้นจะส่งผลต่อสมบัติที่เกิดขึ้นของ TPV

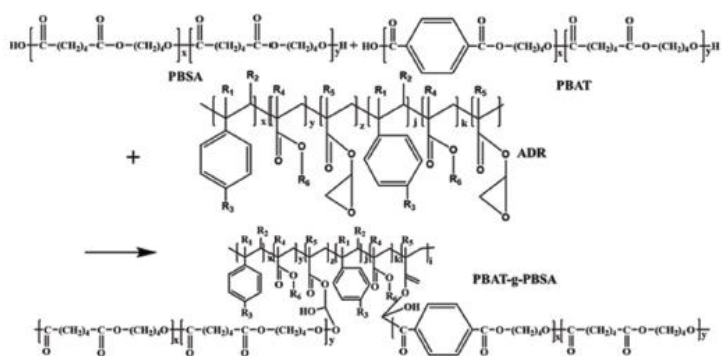


รูปที่ 7 แสดงสมบัติเชิงกลของ MNR/PP blends [10]

Yanfeng Zhu และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาการเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์ม PBAT/PBSA โดยใช้ตัวช่วยความเข้าได้ 2 ชนิดคือ Multi-Functional Epoxide Chain Extender หรือ Benzoyl Peroxide จากการทดลองพบว่าเมื่อทำการเติม Benzoyl Peroxide หรือ BPO ทำให้ค่า melt flow index มีค่าลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณ BPO ทำให้ค่า MFI มีแนวโน้มลดลงเรื่อย ๆ เนื่องจากการเติม ECE ร่วมกับ DCP ทำให้เกิดการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลจากการเชื่อมต่อสายโซ่ทำให้ความหนืดมีค่าเพิ่มมากขึ้น

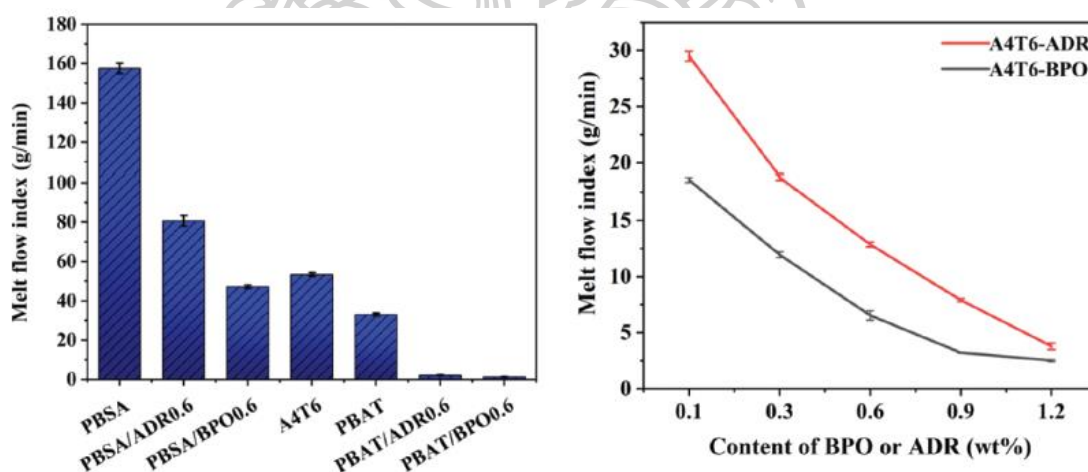


รูปที่ 8 ปฏิกิริยาของ PBAT/PBSA กับ BPO [11]



รูปที่ 9 ปฏิกิริยาของ PBAT/PBSA กับ Multi-Functional Epoxide Chain Extender [11]

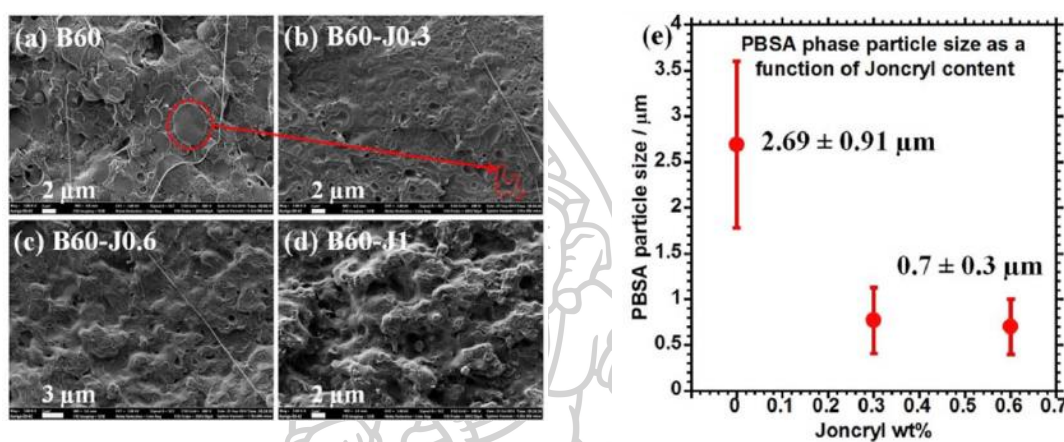
เมื่อ BPO เกิดการแตกตัวเป็น free radical initiator เข้าไปทำให้เกิด free radical บนสายโซ่พอลิเมอร์ทั้ง PBAT และ PBSA จากนั้นแต่ละสายโซ่โมเลกุลสามารถเข้าไปเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ระหว่างสายโซ่โมเลกุล ทำให้มีค่าความหนืดที่เพิ่มมากขึ้น และค่าดัชนีการไหลหรือ MFI ที่ลดลงตามลำดับ และในงานวิจัยนี้ยังมีการศึกษาการเติม Multi-Functional Epoxide Chain Extender หรือ ECE ยังสามารถทำให้ความหนืดมีค่าที่ลดลงเนื่องจาก ECE มีหมู่ฟังก์ชัน epoxide group สามารถเกิดการเปิดวงแล้วเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ปลายสายโซ่ของพอลิเมอร์ ซึ่งประกอบด้วย hydroxyl group และ carbonyl group และเชื่อมต่อกับสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ทำให้ค่าความหนืดมากขึ้น และ MFI ลดลง



รูปที่ 10 แสดงค่า melt flow index ของระบบพอลิเมอร์ผสม [11]

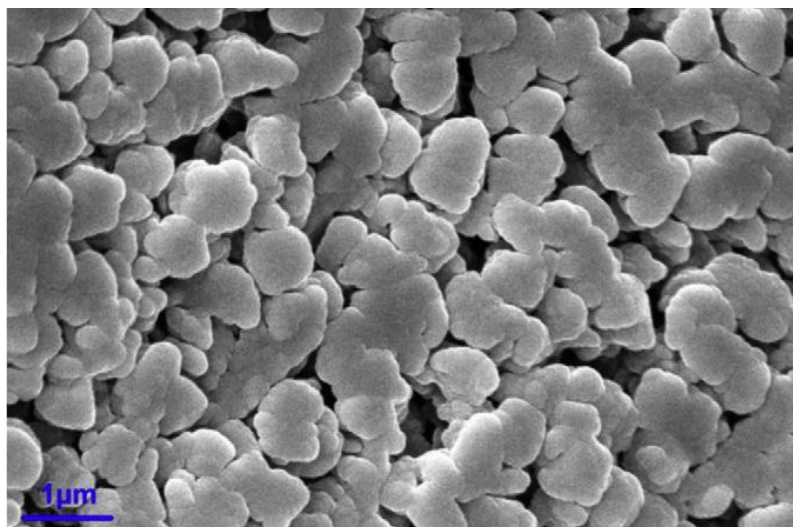
Rajendran Muthuraj และคณะ[12] ได้ทำการศึกษาความเข้ากันได้ของพลาสติกชีวภาพผสมสำหรับบรรจุภัณฑ์ ซึ่งเป็นการนำ PLA/PBSA มาทำการผสมกันในอัตราส่วน 60/40 และเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ Joncryl หรือ ECE ซึ่งเป็น multiple epoxide groups ที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ -OH และ -COOH ที่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ได้ จากภาพ SEM พบว่า เมื่อทำการเติม

และเพิ่มปริมาณ ECE เฟสของ PBSA มีขนาด particle ที่เล็กลง จากเดิมที่ไม่มีการเติม ECE มีขนาด particle 2.69 ไมโครเมตร และเมื่อทำการเติม ECE ในอัตราส่วน 0.3wt% พบว่าขนาด particle ของ PBSA มีขนาดลดลงเหลือประมาณ 0.7 ไมโครเมตร และสามารถเพิ่ม interfacial adhesion ระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด ทำให้ PLA/PBSA มีความเข้ากันได้มากขึ้น และมีสมบัติเชิงกลที่เพิ่มมากขึ้นด้วย



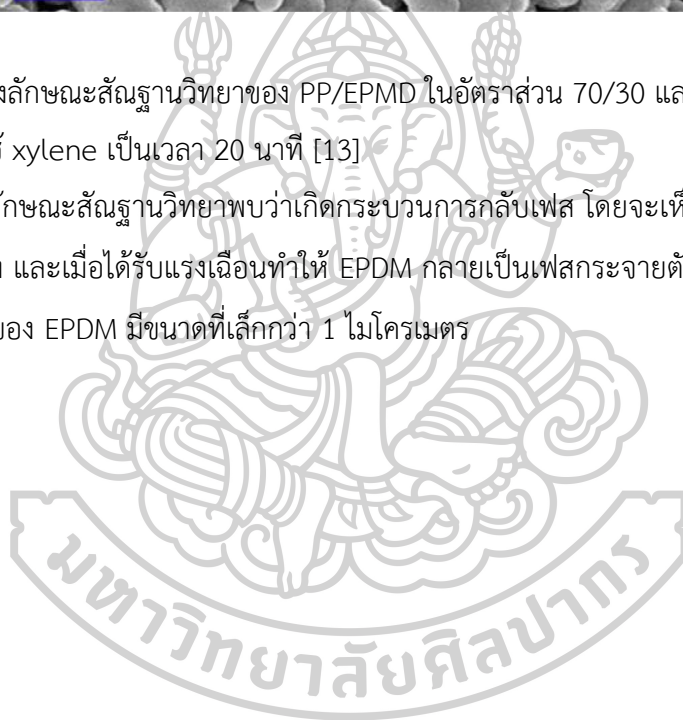
รูปที่ 11 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยา และขนาดของ particle PBSA ที่ได้จากการทดสอบ SEM ของ PLA/PBSA ที่มีการเติม ECE และไม่มีการเติม ECE [12]

Yukun Chen และคณะ[13] ได้ทำการศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จาก EPDM base โดยใช้เทคนิคการเชื่อมขวางขณะผสม (Dynamic vulcanization) เพื่อให้เกิดกระบวนการกลับเฟสร่วมกับ PP ในอัตราส่วน PP/EPMD 70/30 โดยใช้ crosslink agent คือ Dicumyl peroxide เพื่อใช้เชื่อมขวางเฟสของยาง EPDM โดยผสมในเครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบใบมีด 50 รอบ/นาที จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปทำการทดสอบ



รูปที่ 12 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของ PP/EPMD ในอัตราส่วน 70/30 และทำการสกัดเฟสของ PP ออกโดยใช้ xylene เป็นเวลา 20 นาที [13]

จากลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่าเกิดกระบวนการกลับเฟส โดยจะเห็นเฟสของ EPDM ที่เกิดการเชื่อมขวาง และเมื่อได้รับแรงเฉือนทำให้ EPDM กลายเป็นเฟสกระจายตัวอยู่ในเฟสของ PP และขนาดอนุภาคของ EPDM มีขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตร

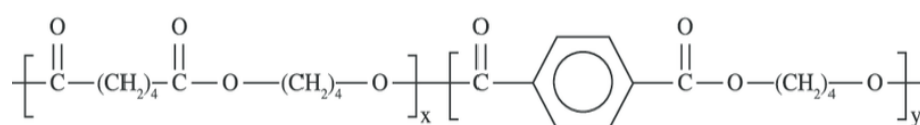


บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

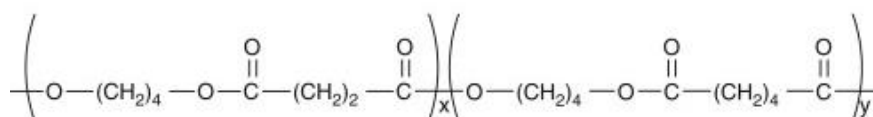
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 พอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลท (Polybutylene adipate co terephthalate, PBAT) เกรด Ecoflex® F Blend C1200 จากบริษัท BASF chemical จำกัด ความหนาแน่น 1.25-1.27 g/cm³ มีค่า Melt flow rate (MFI) เท่ากับ 2.7-4.9 g/10min (190 องศาเซลเซียส, 2.16 กิโลกรัม) [3]



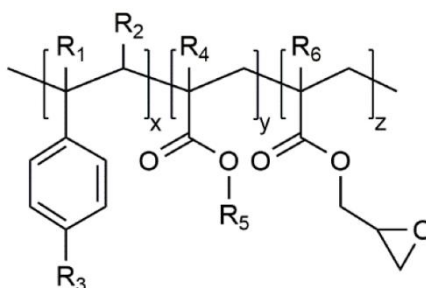
รูปที่ 13 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลท [3]

3.1.2 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโคอิดิเพท (poly(butylene succinate-co-adipate, PBSA) เกรด BioPBS™ FD92PM จากบริษัท PTT MCC Biochem จำกัด ความหนาแน่น 1.24 g/cm³ มีค่า Melt flow rate (MFI) เท่ากับ 5 g/10min (190 องศาเซลเซียส, 2.16 กิโลกรัม) [12]



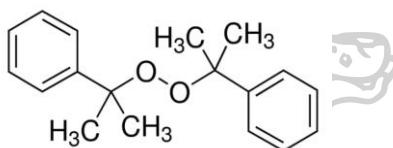
รูปที่ 14 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโคอิดิเพท [12]

3.1.3 Multifunctional chain extender Joncryl® ADR 4468 (ECE) เป็นสารเคมีประเภท Multifunctional epoxide ทำหน้าที่เป็นตัวขยายสายโซ่ (Chain extender) และสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) จากบริษัท BASF Chemical Co., Ltd. มีลักษณะเป็นผลึกใส มีค่า Epoxy equivalent weight เท่ากับ 310 กรัมต่อโมล, อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) 59 องศาเซลเซียส, น้ำหนักโมเลกุล 7250 และอุณหภูมิหลอมในช่วง 120-140 องศาเซลเซียส [14]



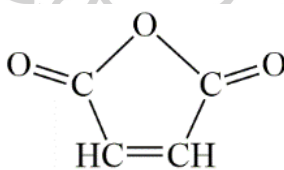
รูปที่ 15 โครงสร้างทางเคมีของ Multifunctional chain extender Joncryl® ADR 4468 [14]

3.1.4 Dicumyl peroxide (DCP) 99% มีลักษณะเป็นเกล็ดสีขาว จากบริษัท Thermo Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้เป็น free radical initiator เพื่อทำหน้าที่เพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) [15] [16]



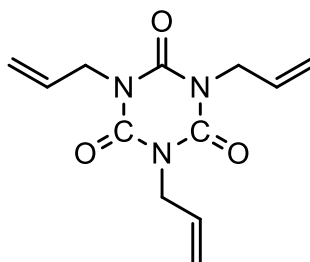
รูปที่ 16 โครงสร้างทางเคมีของ Dicumyl peroxide [16]

3.1.5 มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) เกรด AR จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.48 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 52.8 องศาเซลเซียส [17]



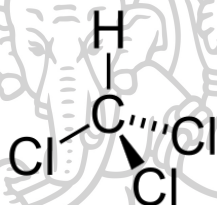
รูปที่ 17 โครงสร้างทางเคมีของ maleic anhydride [17]

3.1.6 Triallyl isocyanurate (TAIC) ซื้อจากบริษัท Innomax จำกัด ประเทศไทยเพื่อปรับปรุงความเสถียรทางความร้อนของ PHBV ในระหว่างกระบวนการ มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองใส โดยมีอุณหภูมิหลอม 24.8 องศาเซลเซียส, จุดเดือด 149-152 องศาเซลเซียส และ flash point ที่ 245 องศาเซลเซียส



รูปที่ 18 โครงสร้างทางเคมีของ Triallyl isocyanurate

3.1.7 คลอโรฟอร์ม (Chloroform) เกรด GPR ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan Limited มีลักษณะเป็นของเหลวใส มีกลิ่นเอกลักษณ์ น้ำหนักโมเลกุล 119.38 g/mol ความหนาแน่น 1.48 g/cm³ ใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับ PHBV



รูปที่ 19 โครงสร้างทางเคมีของ Chloroform

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1. เครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) รุ่น MX 105-D40L50 บริษัท เจริญทัศน์ จำกัด ประเทศไทย

3.2.2 เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding) รุ่น PR10-W300L350 บริษัท เจริญทัศน์ จำกัด ประเทศไทย

3.2.3 เครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) รุ่น HRJ-25 มีค่า L/D เท่ากับ 40 จากบริษัท Enmach Co., Ltd. ประเทศจีน

3.2.4 เครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูเดี่ยว (Single-screw extruder) จากบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์

3.3.1 เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยืด (Universal Testing Machine) รุ่น NRI-TS500-5B บริษัท นรินทรอินสทรูเมนต์ จำกัด ประเทศไทย

3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) รุ่น MIRA3 บริษัท TESCAN ประเทศสาธารณรัฐเช็ก

3.3.3 เครื่องมือทดสอบสมบัติรีโอโลยี (Modular compact rheometer) รุ่น MCR 302 จากบริษัท Anton Paar

3.3.5 เครื่องวัดดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ (Melt flow indexer) จากบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด

3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จาก PBAT

3.4.1.1 การศึกษาผลของชนิด reactive agents ที่มีผลต่อ PBAT และ PBSA blends

นำเม็ดพอลิเมอร์เรซิน PBAT และ PBSA มาบไล้ความชื้นด้วยตู้อบลมร้อน ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 6 ชั่วโมง โดยส่วนแรกของงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของชนิด reactive agents ที่มีผลต่อ PBAT และ PBSA เนื่องจากในกระบวนการนี้ต้องเลือกใช้ reactive agent ที่มีความว่องไวกับ PBAT มากกว่า PBSA เพื่อให้เกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) หรือเชื่อมกิ่ง (grafting) และเพิ่มความหนืดของ PBAT โดยทำการศึกษา reactive agents 2 ชนิด คือ ปฏิกิริยา condensation โดยใช้ ECE ในปริมาณ 1 phr และ 3 phr และ ปฏิกิริยา free radical ในปริมาณ 0.2 phr และ 0.5 phr โดยทำการผสมและทำปฏิกิริยาในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที

ตารางที่ 3 สัดส่วนของ PBAT และ PBSA กับ reactive agents (ECE และ DCP)

Sample	PBAT (%wt)	PBSA (%wt)	ECE (phr.)	DCP (phr.)
neat PBAT	100	-	-	-
PBAT100_ECE1	100	-	1	-
PBAT100_ECE3	100	-	3	-
PBAT100_DCP0.2	100	-	-	0.2
PBAT100_DCP0.5	100	-	-	0.5
neat PBSA	-	100	-	-
PBSA100_ECE1	-	100	1	-
PBSA100_ECE3	-	100	3	-
PBSA100_DCP0.2	-	100	-	0.2
PBSA100_DCP0.5	-	100	-	0.5

3.4.1.2 การศึกษาผลของ reactive agent ชนิด ECE ที่มีผลต่อ PBAT/PBSA blends

นำเม็ดพอลิเมอร์เรซิน PBAT และ PBSA มาอบไล่ความชื้นด้วย Dry oven ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 6 ชั่วโมง จากนั้นผสม PBAT และ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และ 60/40 และทำการเติม reactive agent ECE 1 phr ในเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำออกมาบดด้วยเครื่องบด และอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปขึ้นรูปด้วยกระบวนการ compression molding ด้วยอุณหภูมิการหลอมเหลว 150 องศาเซลเซียส เวลาที่ให้ความร้อนเพื่อให้พอลิเมอร์หลอมเหลว (Preheating time) 3 นาที และใช้เวลาในการกดอัด (Compression Time) 1 นาที และทำการลดอุณหภูมิ (Cooling) 5 นาที จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ

ตารางที่ 4 สัดส่วนพอลิเมอร์เบลนด์ของ PBAT และ PBSA กับ reactive agent (ECE)

Sample	PBAT (%wt)	PBSA (%wt)	ECE (phr.)
PBAT/PBSA 80/20	80	20	-
PBAT/PBSA 80/20 ECE1	80	20	1
PBAT/PBSA 60/40	60	40	-
PBAT/PBSA 60/40 ECE1	60	40	1

**3.4.1.3 การศึกษาเชื่อมขวางของ PBAT แบบสองขั้นตอน (Two-step reactive blend) ระหว่าง epoxide group กับ anhydride group
การกราฟต์ maleic anhydride บน PBAT**

ในขั้นตอนที่ 1 เติม PBAT ร่วมกับ DCP และ MA ในอัตราส่วน 0.3 phr และ 0.2 phr (MA0.2) ตามลำดับ และในระบบที่มีการเติม TAIC 0.3 phr (MMA0.2) ร่วม โดยใช้เครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 จึงนำไปผสมกับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และทำการเติม ECE ในอัตราส่วน 1 phr ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

ตารางที่ 5 สัดส่วนของ PBAT กับ reactive agent (DCP, MA และ TAIC) ในการผสมของขั้นตอนที่ 1

Sample	PBAT (%wt)	MA (phr)	DCP (phr)	TAIC (phr)
PBAT100_MA0.2_DCP0.3	100	0.2	0.3	-
PBAT100_MA0.2_DCP0.3_TAIC0.3	100	0.2	0.3	0.3

การเชื่อมขวาง PBAT-g-MA กับ ECE ในระบบที่มีและไม่มีการเติม PBSA

ในกระบวนการที่ 2 เป็นการเชื่อมขวางเฟสของ PBAT-g-MA โดยใช้ ECE เนื่องจาก PBAT-g-MA มี anhydride group อยู่บนสายโซ่ของ PBAT เมื่อทำการเติม ECE ที่มีหมู่ epoxide group ทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ได้ โดยในการบวนการนี้จะทำการเติม ECE ในปริมาณ 1 phr ลงใน PBAT-g-MA เพื่อดูความว่องไวของปฏิกิริยา และความสามารถในการเกิดการเชื่อมขวางของระบบ และยังมีการเติม PBSA ร่วมกับ ECE เพื่อให้เกิดกระบวนการกลับเฟสกับ PBSA โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที ซึ่งในระบบที่ไม่มีการเติม TAIC จะเรียกว่า MA0.2 (PBAT100_MA0.2_DCP0.3) และระบบที่มีการเติม TAIC จะเรียกว่า MMA0.2 (PBAT100_MA0.2_DCP0.3_TAIC0.3)

ตารางที่ 6 สัดส่วนของ MA0.2 และ MMA0.2 กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent (ECE) ในการผสมของกระบวนการที่ 2

Sample	MA0.2 (%wt)	MMA0.2 (%wt)	PBSA (%wt)	ECE (phr)
MA0.2_100_ECE1	100	-	-	1
MA0.2_80_PBSA20_ECE1	80	-	20	1
MMA0.2_100_ECE1	-	100	-	1
MMA0.2_80_PBSA20_ECE1	-	80	20	1

3.4.1.4 การศึกษาการปรับปรุงความหนืดให้เหมาะสมกับการขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่

จากในตอนที 3 ในขั้นตอนที่ 1 พบว่าค่าแรงบิดมีค่าประมาณ 35 Nm ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูงสำหรับการผสมในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder) ขนาดเล็ก ซึ่งค่าที่สูงขึ้นเป็นอิทธิพลมาจาก TAIC ที่มาก ซึ่งทำให้เกิดการเชื่อมขวางบางส่วนองสายโซ่ PBAT จึงได้ทำการปรับปรุงการลดปริมาณ TAIC จาก 0.3 phr เป็น 0.2 และ 0.1 phr

ตามลำดับ เพื่อลดค่าแรงบิดให้เหมาะสมสำหรับการผสมในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 จึงนำไปผสมกับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และทำการเติม ECE ในอัตราส่วน 1phr ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

ตารางที่ 7 สัดส่วนของ PBAT กับ reactive agent (TAIC, DCP และ MA) ในการผสมของขั้นตอนที่ 1

Sample	PBAT (%wt)	PBSA (%wt)	TAIC (phr)	DCP (phr)	MA (phr)
PBAT100_MA0.2_DCP0.3_TAIC0.1	100	-	0.2	0.3	0.2
PBAT100_MA0.2_DCP0.3_TAIC0.2	100	-	0.1	0.3	0.2

ตารางที่ 8 สัดส่วนของ MMA0.2 กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent (ECE) ในการผสมของขั้นตอนที่ 2

Sample	MMA0.2 (%wt)	PBSA (%wt)	ECE (phr)
MMA0.2(0.1)_100_ECE1	100	-	1
MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1	80	20	1

3.4.1.5 การศึกษาการเตรียม TPE MMA0.2(0.1) ในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่

เนื่องจากการผสม MMA0.2(0.1) ในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ เป็นการผสมแบบ 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนที่ 1 เป็นการนำ PBAT ไปกราฟต์กับ maleic anhydride (MA) ในปริมาณ 0.2 phr, DCP ในปริมาณ 0.3 phr และ TAIC ในปริมาณ 0.1 phr โดยขั้นตอนที่ 2 จึงนำไปผสมและทำปฏิกิริยากับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และ ECE 1 phr

ซึ่งการผสมในระดับอุตสาหกรรมส่วนใหญ่เป็นการผสมแบบ 1 ขั้นตอน จึงได้มีการออกแบบเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ ให้มีการผสมแบบครั้งเดียว โดยการต่อเครื่องอัดรีด

เกลียวหนอนแบบสกรูเดี่ยว (Single screw extruder) เข้ามายังบริเวณส่วนกลางของเครื่องอัดรีด เกลียวหนอนแบบสกรูคู่ เป็นลักษณะ side feed และเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ กับการขึ้นรูประดับ lab scale

3.4.2 ศึกษาสมบัติของเทอร์โมพลาสติกโกลาสโตเมอร์ที่ได้จาก PBAT blends

การหาค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์เบลนด์ (Melt flow index, MFI) จะทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D-1238 ใช้อุณหภูมิกระบอกหลอม 190 °C ต้มน้ำหนักกด 2.16 kg

การศึกษสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยทดสอบสมบัติการดึงยืด (Tensile properties) จะทำการอัดขึ้นรูปชิ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D 412 Method A Die C โดยใช้ load cell ขนาด 500N ความเร็วในการดึงยืด 500 mm/min

การทดสอบสมบัติการยืดถาวร (Tension set) ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 412 Method A Die C ทำเครื่องหมายไว้บนชิ้นตัวอย่าง โดยขีดเส้นให้ห่างกัน 33 mm (L) ดึงขึ้นตัวอย่างด้วยความเร็ว 500 mm/min ให้มีความเครียด (strain) 100% และคงความเครียดนี้ไว้เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นปล่อยชิ้นตัวอย่างให้กลับมาที่ระยะเริ่มต้น และเอาชิ้นตัวอย่างออกจากเครื่องทดสอบ วางชิ้นตัวอย่างไว้ 10 นาที วัดระยะของเครื่องหมายที่ทำไว้บนชิ้นตัวอย่าง (L) บันทึกค่าที่วัดได้ คำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของความยาวชิ้นตัวอย่างหรือค่าการยืดถาวร (Tension set)

การศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ (morphology) โดยนำชิ้นงานออกจากเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) มาแช่ในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 5 นาที จนชิ้นงานเกิดการแข็งตัว จากนั้นทำให้ชิ้นงานแตกหักอย่างรวดเร็ว แล้วทำการเคลือบผิวหน้าชิ้นงานที่แตกหักด้วยแพลตินัม-ทองคำก่อนที่จะนำไปศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 5 kV

การทดสอบสมบัติการกระดอนตัว (Resilience) เป็นสมบัติที่บ่งชี้ถึงความสามารถที่จะกลับสู่รูปร่างเดิมอย่างรวดเร็วภาย เมื่อวัสดุถูกกระทำให้ผิดรูป พลังงานจำนวนหนึ่งที่ถูกป้อนให้แก่ยาง ส่วนหนึ่งจะถูกทำให้ยางกลับสู่รูปแบบเดิม แต่ส่วนหนึ่งจะสูญเสียไป เช่น ความร้อน โดยส่วนพลังงานที่ยางกลับสู่รูปแบบเดิมนั้นเรียกว่าสมบัติการกระดอนตัว (Resilience) ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำตามมาตรฐาน ASTM D2632 โดยการปล่อยมวล 28 กรัม กระแทกชิ้นงานตัวอย่างที่ความสูง 400 มิลลิเมตร ความหนาชิ้นงาน 15 มิลลิเมตร

การทดสอบการละลาย เป็นเทคนิคที่ใช้ยืนยันการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางขึ้นระหว่าง
เฟส ดำเนินการโดยนำตัวอย่าง 0.5 กรัม มาละลายในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม 10 กรัม จากนั้น
ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน แล้วทำการสังเกตลักษณะของสารละลาย



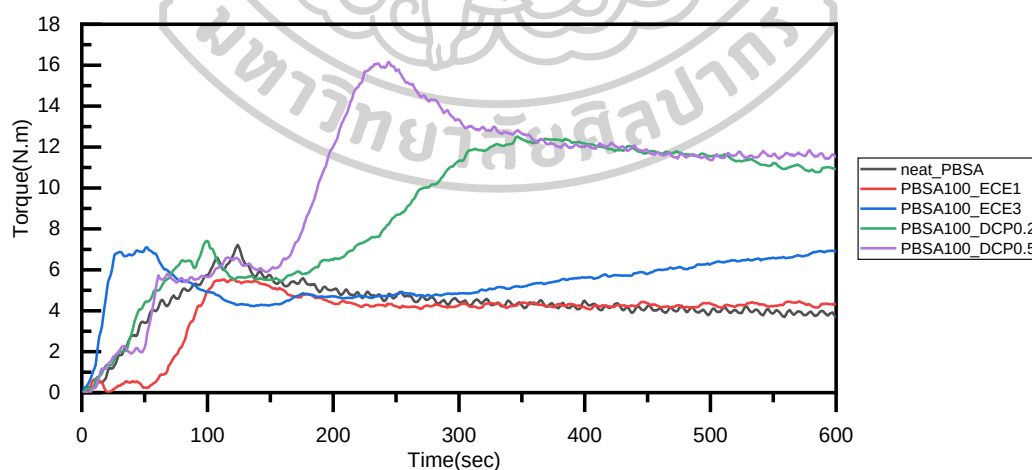
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จากพลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ จากการเบลนด์ PBAT ร่วมกับ PBSA ซึ่งเป็น ด้วยกระบวนการผสมในขณะหลอมเหลวโดยการเติม reactive agent ชนิดต่างๆ เพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางทางเคมี (chemical crosslink) ของ PBAT ขณะผสม เพื่อให้เกิดกระบวนการกลับเฟส (phase inversion) ใน PBSA และทำการศึกษา reactive agent ชนิดต่างๆ ที่มีผลต่อการเชื่อมขวาง PBAT โดยแบ่งการทดลองเป็น 5 ตอน ดังนี้

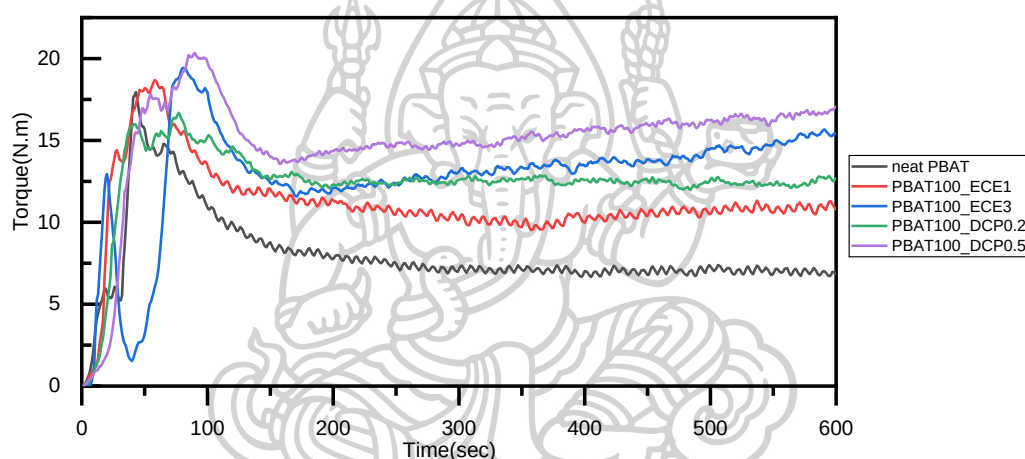
4.1 การศึกษาผลของ ECE และ DCP ที่มีผลต่อ PBAT และ PBSA ในเครื่องผสมแบบปิด

ในส่วนแรกของงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของ reactive agent 2 ชนิด คือ ECE และ DCP ที่มีผลต่อค่าแรงบิดของ PBAT และ PBSA โดยทำการพิจารณาจากค่าแรงบิดในเครื่องผสมแบบปิด ที่เกิดขึ้น เพราะต้องการเชื่อมขวาง (crosslink) เฉพาะ PBAT แต่ไม่เชื่อมขวาง (crosslink) PBSA โดยทำการศึกษผ่านปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ 1) ปฏิกิริยา condensation โดยใช้ ECE ในปริมาณ 1 phr และ 3 phr และ 2) ปฏิกิริยา free radical โดยใช้ DCP ในปริมาณ 0.2 phr และ 0.5 phr โดยทำการผสมและทำปฏิกิริยาในเครื่องผสมแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เวลา 10 นาที ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที



รูปที่ 20 ค่าแรงบิดของระบบที่มี PBSA กับ reactive agent ที่ได้จากเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที

จากรูปที่ 20 เป็นค่าแรงบิดของการทำปฏิกิริยาของ PBSA กับ ECE และ DCP ในเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 นาที จากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อทำการเติม ECE ในปริมาณ 1 phr ค่าแรงบิดมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญ แต่เมื่อทำการเติม ECE ในปริมาณ 3 phr พบว่าค่าแรงบิดเพิ่มขึ้นจาก 3.6 Nm เป็น 6.9 Nm และเมื่อทำการเติม DCP ลงไปในปริมาณ 0.2 และ 0.5 phr ตามลำดับ จากค่าแรงบิดมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 10.9 Nm และ 11.5 Nm ตามลำดับ เนื่องจากอาจเกิดการ crosslink ระหว่างสายโซ่ของ PBSA เนื่องจาก PBSA มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยา free radical [18]



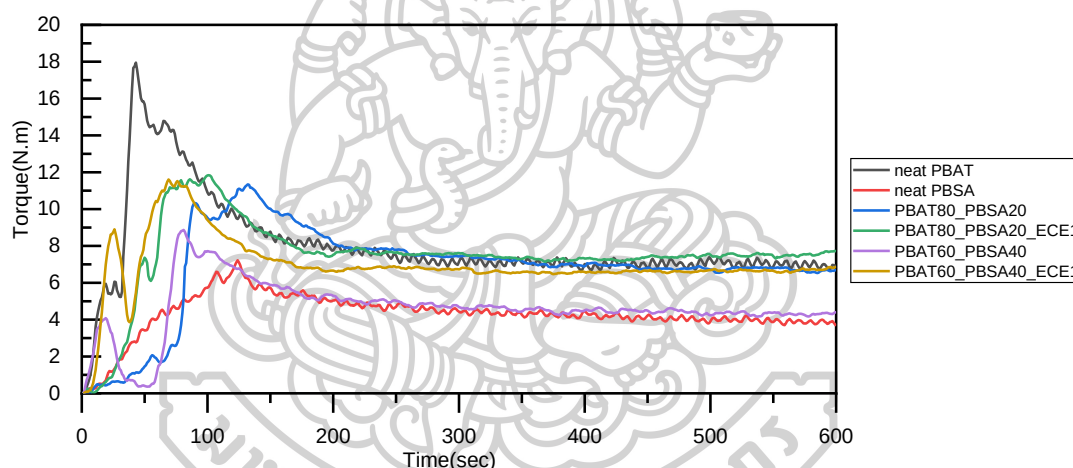
รูปที่ 21 ค่าแรงบิดของระบบที่มี PBAT กับ reactive agent ที่ได้จากเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที

จากรูปที่ 21 เป็นค่าแรงบิดที่ได้จากเครื่องผสมแบบปิด จากการผสม PBAT กับ ECE หรือ DCP ในเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 นาที โดยทำการปรับปริมาณของ ECE เป็น 1 และ 3 phr พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ ECE ค่าแรงบิดที่ได้มีค่าเพิ่มมากขึ้นมากกว่าในกรณีของ PBSA และมีแนวโน้มที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป โดยค่าแรงบิดสุดท้ายในกรณีของ PBAT มีค่าเพิ่มจาก 6.8 Nm เป็น 10.87 Nm และ 15.3 Nm ตามลำดับ เนื่องจาก ECE มีลักษณะเป็น chain extender ที่เข้าทำปฏิกิริยาที่ปลายสายโซ่ของ PBAT ที่มีหมู่ -OH และ -COOH ทำให้สายโซ่ของ PBAT ยาวขึ้นและเชื่อมต่อกันได้มากขึ้น คาดว่าทำให้น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าแรงบิดมีค่าเพิ่มมากขึ้น และ

เมื่อทำการเติม DCP ลงใน PBAT ในปริมาณ 0.2 และ 0.5 phr พบว่าค่าแรงบิดมีค่าเพิ่มมากขึ้น เป็น 12.5 Nm และ 17.11 Nm ตามลำดับ

จากการศึกษาผลของชนิด reactive agents (ECE และ DCP) ที่มีผลต่อ PBAT และ PBSA ในเครื่องผสมแบบปิด พบว่า PBAT มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับ ECE และ DCP แต่ PBSA มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับ DCP มาก จึงได้เลือก ECE 1 phr เพื่อนำมาใช้ในการกระบวนการผสมแบบกลับเฟส (Phase inversion) เนื่องจากต้องการเชื่อมขวางเฟสของ PBAT และให้เกิดกระบวนการกลับเฟสกับ PBSA

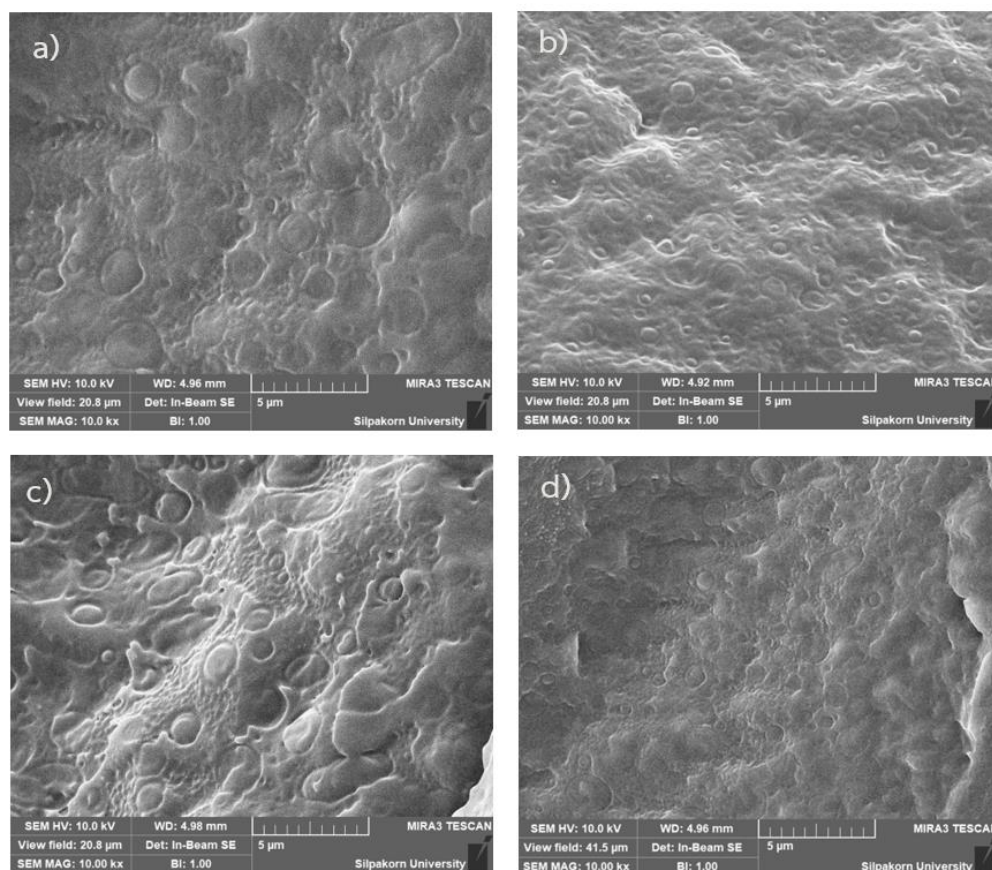
4.2 ศึกษาการผสม PBAT กับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และ 60/40 โดยใช้ ECE เป็น reactive agent ในอัตราส่วน 1 phr



รูปที่ 22 ค่าแรงบิดของ PBAT/PBSA base blends ที่ไม่มีการเติม และมีการเติม ECE

จากการศึกษาการผสม PBAT กับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และ 60/40 โดยเติม ECE ในปริมาณส่วน 1 phr ในเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/ นาที เป็นเวลา 10 นาที จากรูปที่ 22 พบว่า เมื่อทำการผสม PBAT กับ PBSA ทั้งอัตราส่วน 80/20 และ 60/40 พบว่าค่าแรงบิดสุดท้ายมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ neat PBAT เนื่องจากในระบบที่ไม่มีการเติม ECE การผสมระหว่าง PBAT กับ PBSA ที่มีความหนืดที่แตกต่างกัน โดยมีความหนืดของ PBSA น้อยกว่า และเกิดความไม่เข้ากันทำให้มีค่าแรงบิดลดลง และเกิดลักษณะเช่นเดียวกันกับที่สัดส่วน 60/40 มีค่าแรงบิดสุดท้ายที่ใกล้เคียงกับ neat PBSA เนื่องจากการเติม PBSA ที่มีความหนืดน้อยกว่าในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อทำการเติม ECE ใน

อัตราส่วน 1 phr พบว่าค่าแรงบิดสุดท้ายมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับที่ไม่มีการเติม ECE เนื่องจากการเติม ECE ซึ่งทำหน้าที่เป็น chain extender ที่เข้าทำปฏิกิริยาที่ปลายสายโซ่ของ PBAT ที่มีหมู่ -OH และ -COOH ทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์ยาวขึ้นและเชื่อมต่อกันได้มากขึ้น คาดว่าทำให้น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าแรงบิดมีค่าเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 23 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ (a) PBAT80/PBSA20, (b) PBAT80/PBSA20_ECE1, (c) PBAT60/PBSA40 และ (d) PBAT60/PBSA40_ECE1

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาเพื่อพิจารณาถึงลักษณะของเฟสต่างๆ และลักษณะความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยการนำชิ้นงานตัวอย่างที่ได้จากเครื่องผสมภายในแบบปิดมาแช่ในไนโตรเจนเหลว และทำให้ชิ้นงานเกิดการหักอย่างฉับพลัน จากนั้นนำผิวหน้าชิ้นงานบริเวณที่เกิดการแตกหักไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยภาพสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์แสดงดังรูปที่ 23 จากภาพ พบว่าสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติม ECE เป็นแบบหยาบ (coarse) (รูปที่ 23a และ 23c) ซึ่งแสดงถึงความเข้ากันได้

เล็กน้อยของพอลิเมอร์ และเฟสที่กระจายตัวอยู่ คาดว่าน่าจะเป็น droplet ของ PBSA ที่เป็นเฟสกระจายตัว (Dispersion phase) และมี PBAT เป็นเฟสหลัก (matrix) เมื่อทำการเติม ECE พบว่าสัณฐานวิทยาความละเอียด (fine) มากขึ้น เฟสของ PBSA มีขนาดเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด และมีการกระจายตัวที่ดีมากขึ้น เนื่องมาจาก ECE ช่วยลดแรงระหว่างผิว (interfacial tension) ระหว่างเฟส ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวหน้า (interfacial adhesion) ดีขึ้น ส่งผลให้มีความเข้ากันมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับหลายงานวิจัย [12]

แต่ยังบ่งชี้ให้เห็นว่าการเติมเพียง ECE ลงในระบบ PBAT/PBSA blend ไม่เพียงพอให้เกิดกระบวนการเชื่อมขวางของสายโซ่ PBAT และไม่เพียงพอต่อกระบวนการกลับเฟส (Inversion phase) ซึ่งจากลักษณะสัณฐานวิทยาจะยังเห็นเฟสของ PBAT เป็นเฟสหลัก และมี PBSA ที่เป็นเฟสกระจายตัว

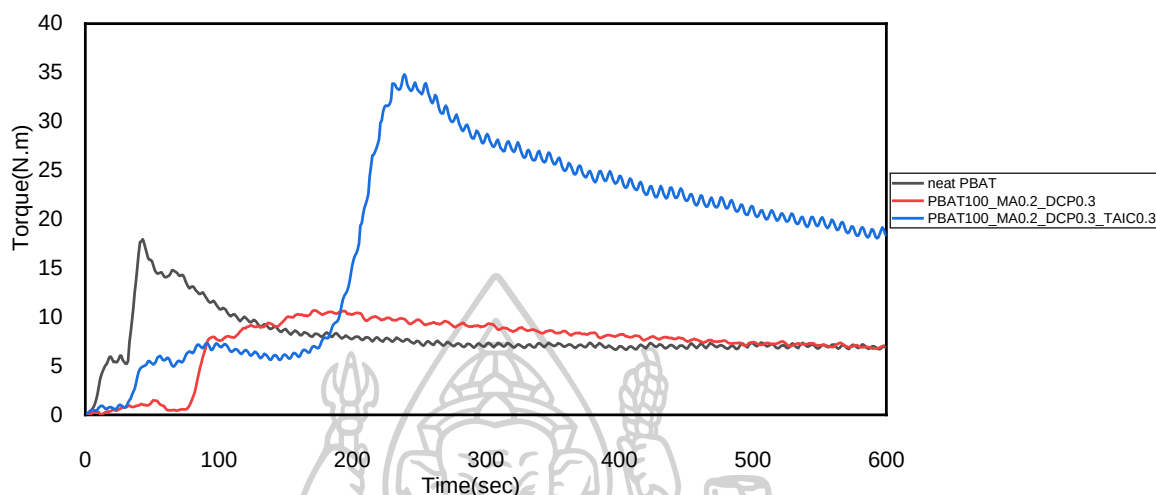
4.3 การศึกษาการเชื่อมขวางของ PBAT แบบสองขั้นตอน (Two-step reactive blend) ระหว่าง epoxide group กับ anhydride group

จากผลการวิจัยในขั้นตอนที่ 4.2 พบว่าเมื่อทำการผสม PBAT/PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และ 60/40 และเติม ECE ในปริมาณ 1 phr พบว่า PBAT และ PBSA มีความเข้ากันได้มากขึ้น เฟสของ PBSA มีขนาดของ droplet ที่เล็กลง แต่ยังไม่เกิดกระบวนการกลับเฟส (phase inversion) อาจเป็นเพราะการเติม ECE ยังไม่สามารถเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) PBAT ได้อย่างมากพอ เนื่องจาก ECE เข้าทำปฏิกิริยาที่หมู่ carboxyl group และ hydroxyl group ซึ่งเป็นปลายสายโซ่ของ PBAT จึงต้องการเพิ่มความว่องไวเพื่อให้เชื่อมขวาง (crosslink) ให้มากขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงมีแนวคิดนำ maleic anhydride หรือ MA ร่วมกับ DCP มาทำการกราฟต์ บน PBAT ก่อน โดยในโครงสร้างของ MA มีหมู่ anhydride group ซึ่งสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับ ECE ที่มีหมู่ epoxide group ได้ในขั้นตอนที่ 2 อาจทำให้สามารถเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ของ PBAT เพิ่มมากขึ้น

4.3.1 การกราฟต์ maleic anhydride บน PBAT

ในขั้นตอนที่ 1 ผสม PBAT กับ DCP และ MA ในปริมาณ 0.3 phr และ 0.2 phr (MA0.2) ตามลำดับ และในระบบที่มีการเติม TAIC 0.3 phr (MMA0.2) ร่วม โดยใช้เครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 จึงนำ MA0.2 ไปผสมกับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และทำการเติม

ECE 1 phr ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที

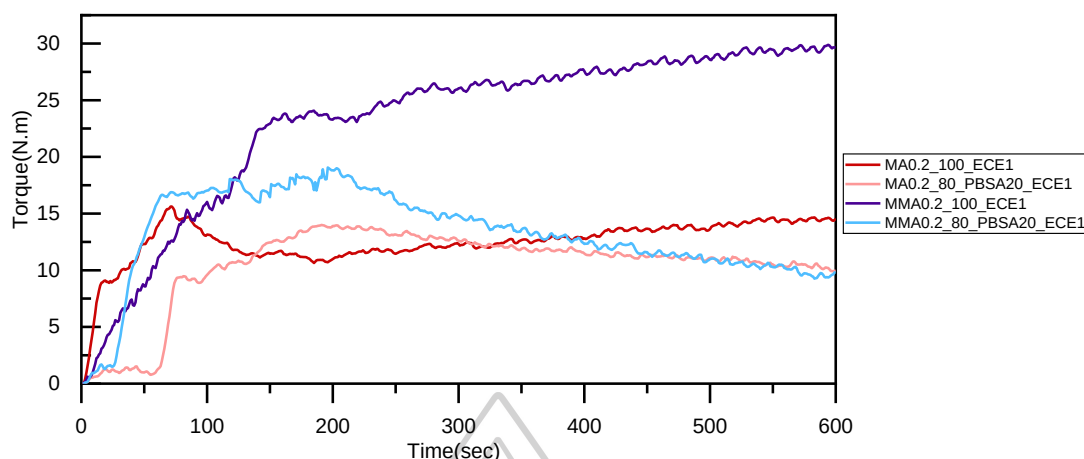


รูปที่ 24 ค่าแรงบิดของการกราฟต์ Maleic anhydride (MA) บน PBAT ร่วมกับ DCP ทั้งในระบบที่มีการเติม และไม่มีการเติม TAIC ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/ นาที

กระบวนการกราฟต์ MA บน PBAT ร่วมกับ DCP ในอัตราส่วน 0.3 phr และ MA ในอัตราส่วน 0.2 phr (PBAT100_MA0.2_DCP0.3) พบว่าค่าแรงบิดมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและค่อยๆ ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป [19] และลดลงจนค่าแรงบิดสุดท้ายเข้าใกล้กับ neat PBAT และเมื่อทำการเติม TAIC ลงในระบบปริมาณ 0.3 phr (PBAT100_MA0.2_DCP0.3_TAIC0.3) พบว่าเกิดการกราฟต์การเชื่อมขวาง (crosslink) ที่ชัดเจน จนมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 34.5 Nm และค่อยๆ ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป

4.3.2 การเชื่อมขวาง PBAT-g-MA กับ ECE ในระบบที่มีและไม่มีการเติม PBSA

ในขั้นตอนที่ 2 เป็นการเชื่อมขวางเฟสของ PBAT-g-MA โดยใช้ ECE เนื่องจาก PBAT-g-MA มี anhydride group อยู่บนสายโซ่ของ PBAT เมื่อทำการเติม ECE ที่มีหมู่ epoxide group ทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ได้ โดยในการบวนการนี้จะทำการเติม ECE ในปริมาณ 1 phr ลงใน PBAT-g-MA เพื่อดูความว่องไวของปฏิกิริยา และความสามารถในการเกิดการเชื่อมขวางของระบบ และยังมีการเติม PBSA ร่วมกับ ECE เพื่อให้เกิดกระบวนการกลับเฟสกับ PBSA โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/ นาที

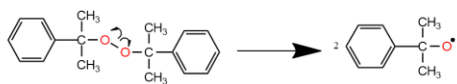


รูปที่ 25 ค่าแรงบิดของ PBAT-g-MA/PBSA ในระบบที่มีการเติม (MA0.2) และในระบบที่มีการเติม TAIC (MMA0.2) ร่วมกับการเติม ECE ที่ได้จากเครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที

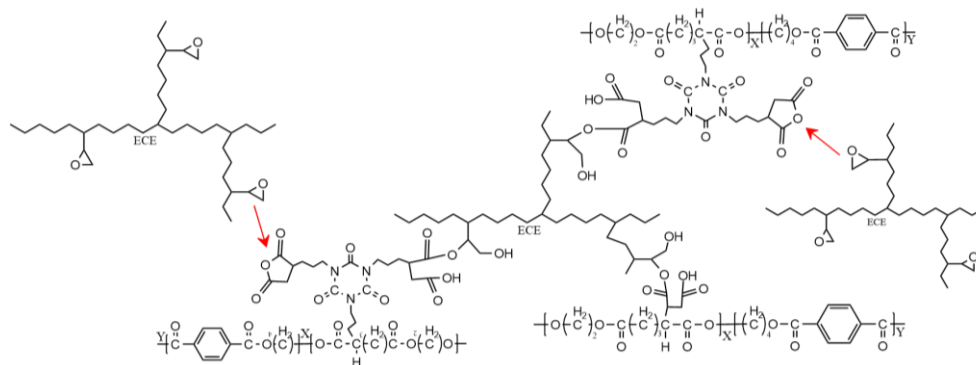
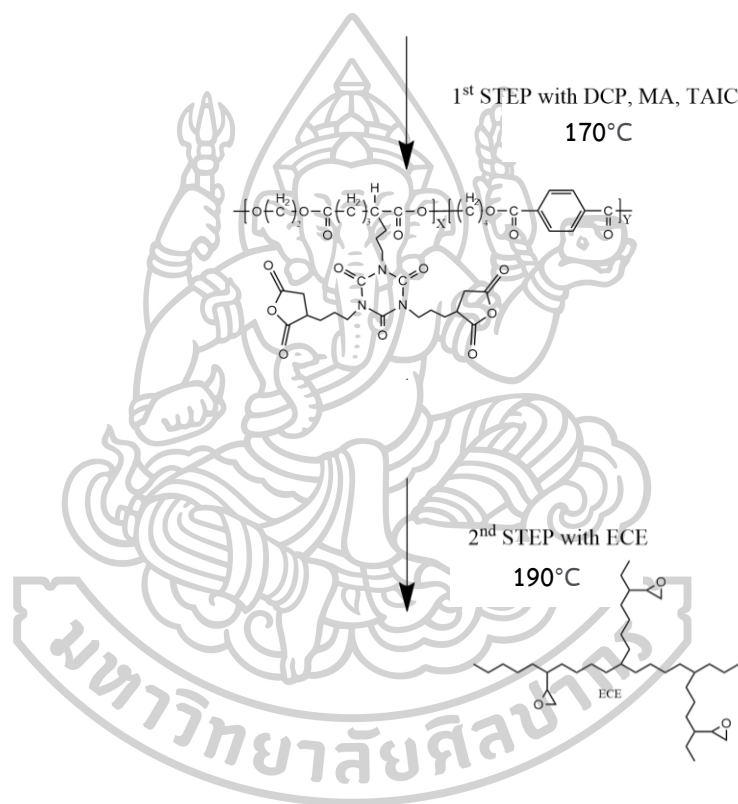
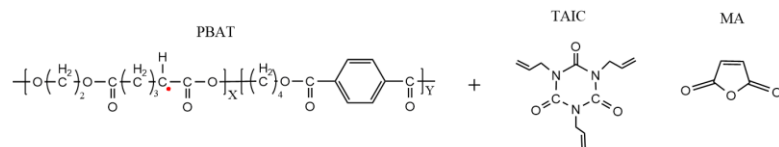
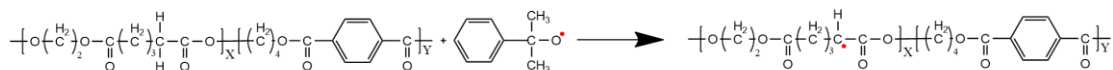
จากรูปที่ 25 กระบวนการเชื่อมขวาง ทำการเลือก MA0.2 มาทำการศึกษาการเชื่อมขวาง โดยนำไปเติม ECE ในปริมาณ 1 phr พบว่าค่าแรงบิดค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป และเมื่อพิจารณาในระบบที่มีการเติม TAIC สามารถสังเกตเห็นกราฟในลักษณะการเชื่อมขวาง (crosslink) ของ PBAT และค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งอาจเกิดจาก PBAT-g-MA มีหมู่ฟังก์ชันของ anhydride group ซึ่งเมื่อทำการเติม ECE ที่มีหมู่ epoxy group จึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยา[20] และอาจเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ของ MA0.2 และ ECE ยังสามารถเข้าทำปฏิกิริยาที่ปลายหมู่สายโซ่โมเลกุลของ PBAT คาดว่าทำให้น้ำหนักโมเลกุลมีค่าเพิ่มมากขึ้น ทำให้ค่าแรงบิดมีค่าเพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณา MMA0.2 มาทำการผสมกับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 ร่วมกับ ECE 1 phr พบว่าในช่วงแรกกราฟแรงบิดมีค่าเพิ่มขึ้นจากลักษณะกราฟการเชื่อมขวาง และแรงบิดลดลงเมื่อเวลาผ่านไป อาจเกิดจากกลับเฟส (Inversion phase) ของ PBAT ที่มีความหนืดมากขึ้นเมื่อทำปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง (crosslink) จากการเติม ECE และเมื่อได้รับแรงเฉือนแล้วกลายเป็นเฟสกระจายตัว ในขณะที่มีเฟสของ PBSA ซึ่งมีความหนืดน้อยกว่า จึงได้เกิดกระบวนการกลับเฟส (Inversion phase) กลายเป็นเฟสหลัก (matrix phase) ทำให้ค่าแรงบิดมีค่าลดลง [21]

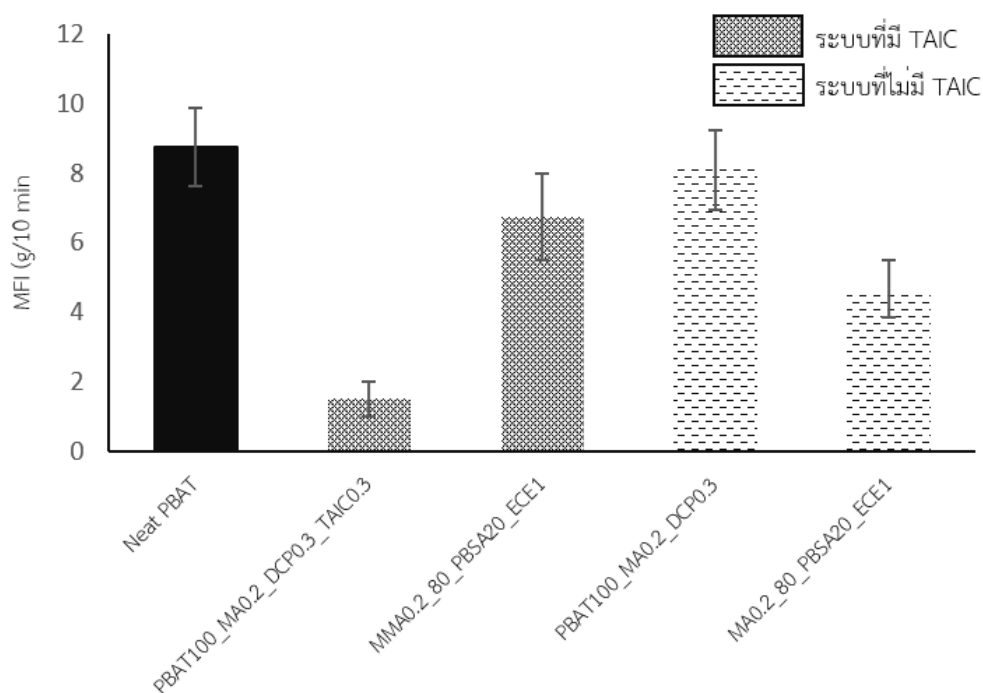
DCP



PBAT

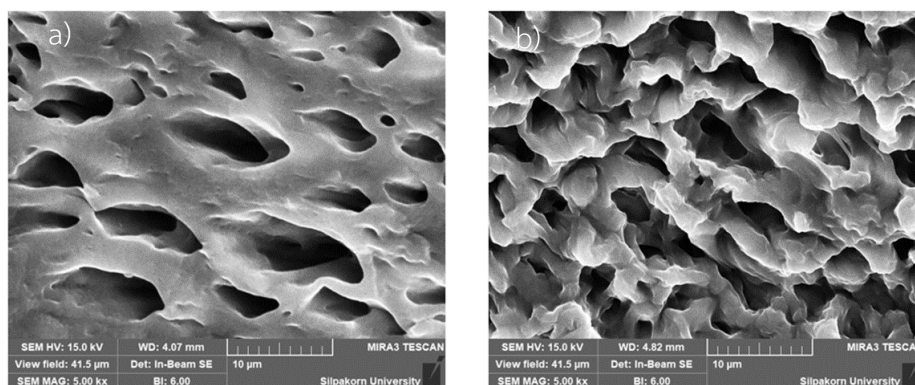


รูปที่ 26 ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการหลอมเหลวแบบสองขั้นตอน



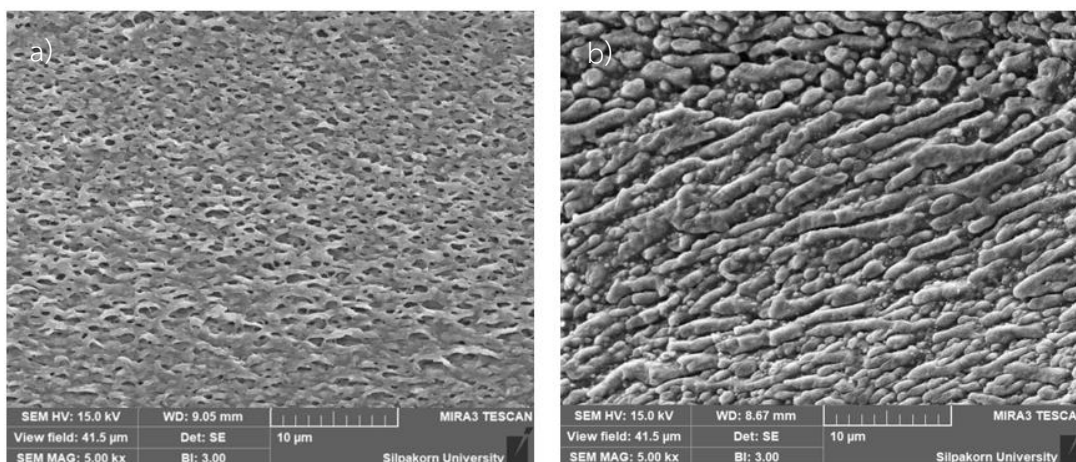
รูปที่ 27 ค่าดัชนีการไหล (MFI) ของ MA0.2PBAT/PBSA blend, MMA0.2/PBSA blend ที่มีการเติม ECE และไม่มีการเติม ECE

เมื่อนำมาทดสอบหาค่าดัชนีการไหล (MFI) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 26 พบว่า neat PBAT มีค่าดัชนีการไหล (MFI) เท่ากับ 8.7 g/10min เมื่อนำไปกราฟต์ด้วย MA (PBAT100_MA0.2_DCP0.3) มีค่า MFI เท่ากับ 8.1 g/10min และเมื่อนำไปผสมกับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และทำปฏิกิริยากับ ECE ในปริมาณ 1 phr (MA0.2_80_PBSA20_ECE1) พบว่ามีค่าดัชนีการไหล (MFI) เท่ากับ 4.7 g/10min และในระบบที่มีการเติม TAIC ร่วมกับ DCP และ MA (PBAT100_MA0.2_DCP0.3_TAIC0.3) มีค่า MFI เท่ากับ 1.5 g/10 min และเมื่อทำการผสม PBAT100_MA0.2_DCP0.3_TAIC0.3 (MMA0.2) กับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 ร่วมกับ reactive agent ECE ในปริมาณ 1 phr (MMA0.2_80_PBSA20_ECE1) พบว่าค่า MFI มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 6.7 g/10min 10min เนื่องจากลักษณะสัณฐานวิทยาที่เปลี่ยนไปจากกระบวนการกลับเฟส โดยมีเฟสของ PBSA เป็นเฟสหลัก ทำให้ค่า MFI ที่ได้มีค่าที่เพิ่มมากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับค่าแรงบิดที่เกิดขึ้น [22]



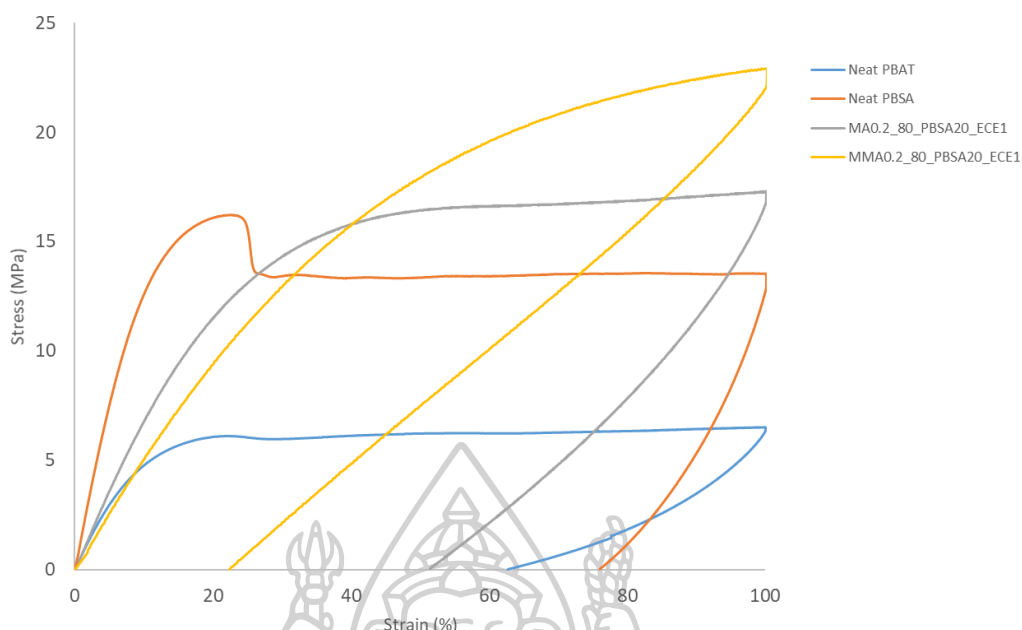
รูปที่ 28 ลักษณะสัณฐานวิทยาจากพื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของ (a) MA0.2_80/PBSA20 และ (b) MA0.2_80/PBSA20_ECE1 โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF)

จากรูปที่ 28 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของ (a) MA0.2_80/PBSA20 และ (b) MA0.2_80/PBSA20_ECE1 โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF) [23] เพื่อให้สามารถแยกเฟสและจำแนกชนิดของพอลิเมอร์ได้ดียิ่งขึ้น จากรูปที่ 27(a) เป็นการผสมแบบ 2 ขั้นตอน โดยไม่มีการเติม ECE พบว่ามีลักษณะเป็นรูโพร่งของ PBSA ที่ถูกละลายออก ซึ่งบ่งชี้ให้เห็นถึง PBSA เป็นเฟสกระจายตัวอยู่ใน PBAT แต่เมื่อทำการเติม ECE 1 phr ลงในระบบ ดังให้เห็นในรูปที่ 27(b)(MA0.2_80/PBSA20_ECE1) พบว่าลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบ co-continuous phase โดยมีเฟสของ MA0.2PBAT แทรกตัวอยู่ระหว่าง PBSA อย่างสม่ำเสมอ



รูปที่ 29 ลักษณะสัณฐานวิทยาจากพื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า ของ (a) MMA0.2_80/PBSA20 และ (b) MMA0.2_80/PBSA20_ECE1 โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF)

เมื่อพิจารณาลักษณะสัณฐานวิทยาของ MMA0.2_80/PBSA20 โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF) พบว่าเฟสของ PBSA เกิดเป็นโครงเชื่อมต่อกันทั่วทั้งเฟส PBSA กลับไปมาในเฟสของ MMA0.2PBAT คล้ายกับ co-continuous phase แต่เมื่อทำการเติม ECE 1 phr (MMA0.2_80_PBSA20_ECE1) พบว่าเฟสของ MMA0.2PBAT เกิดการแยกออกจากกันและมีการกระจายตัวอยู่ในเฟสของ PBSA เข้ามาแทรกได้มากขึ้น ซึ่งเกิดจากการเชื่อมขวาง (crosslink) เพิ่มขึ้น ทำให้มีความหนืดที่มากขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จากค่าแรงบิดที่เมื่อนำ MMA0.2PBAT ไปทำการเติม ECE พบว่าค่าแรงบิดในรูปที่ 25 มีค่าค่อยๆเพิ่มมากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป เมื่อได้รับแรงเฉือน อาจทำให้เกิดการฉีกขาดออกจากกันและเริ่มเกิดการกระจายตัวเป็นเป็นทั้งที่มีลักษณะเป็นเส้นยาวๆ และ droplet และมีเฟสของ PBSA เข้ามาแทรกระหว่างเฟสของ MMA0.2PBAT ซึ่งสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเกิดกระบวนการกลับเฟส (phase inversion) ในระหว่างกระบวนการผสม ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยของ Yukun Chen และคณะ[13]



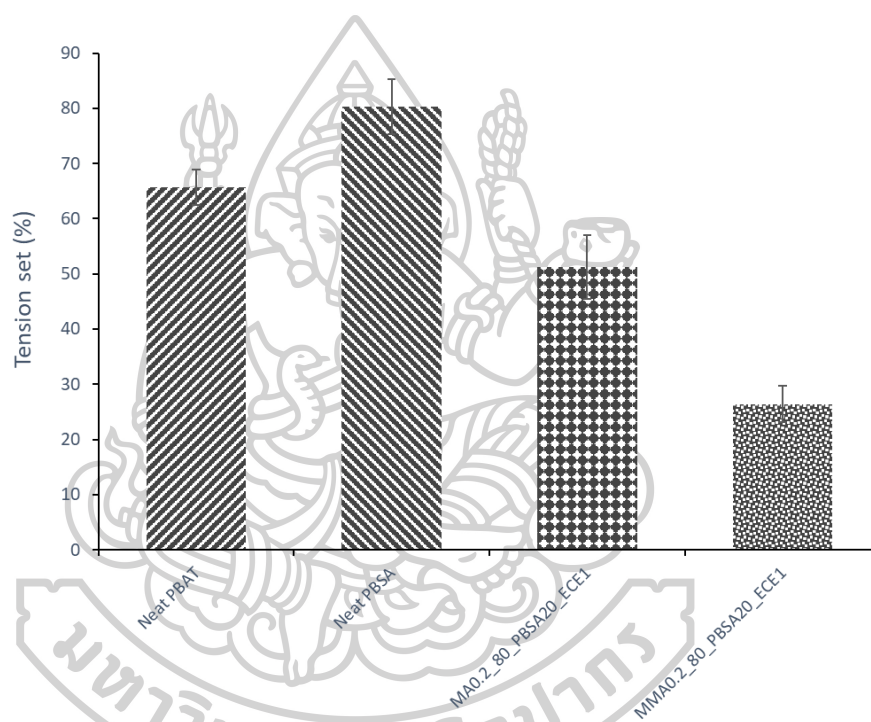
รูปที่ 30 Hysteresis loop ของ MA0.2_PBSA base blend และ MMA0.2_PBSA base blend ที่มีการเติม ECE ในการดึงยืด 100%

ตารางที่ 9 แสดงค่าของ %recovery ของ MA0.2_PBSA base blend และ MMA0.2_PBSA base blend ที่มีการเติม ECE ในการดึงยืด 100%

Sample	% Recovery
neat PBAT	37.42
neat PBSA	23.94
MA0.2_80_PBSA20_ECE1	48.47
MMA0.2_80_PBSA20_ECE1	77.60

เมื่อพิจารณา %Recovery ของ MA0.2_PBSA และ MMA0.2_PBSA base blend ในอัตราส่วน 80/20 ที่มีการเติม ECE 1 phr โดยทำการการดึงยืดที่ 100% (strain = 100%) ด้วยอัตราการดึง 500 mm/min แล้วทำการปล่อยแรงเพื่อกลับมายังจุดเริ่มต้น (strain = 0%) ตามมาตรฐาน ASTM D412 ด้วยเครื่อง Universal Testing Machine จากการทดลองพบว่า neat PBAT ที่มีค่า %Recovery เท่ากับ 37.42% และ neat PBSA ที่มีค่า %Recovery เท่ากับ

23.94% และลักษณะของ stress-strain curve มีลักษณะที่สังเกตจุดคราก (yield point) ที่ชัดเจน และเมื่อพิจารณา MA0.2_80_PBSA20_ECE1 พบว่าค่า %Recovery มีค่าเพิ่มมากขึ้นเป็น 48.47% เนื่องจากปริมาณการเชื่อมขวางที่เพิ่มมากขึ้นซึ่งยืนยันได้จากค่า gel content และเมื่อพิจารณาระบบที่มีการเติม TAIC (MMA0.2_80_PBSA20_ECE1) พบว่าค่า %Recovery มีค่าเพิ่มมากขึ้นเป็น 77.60% เนื่องจากการเติม TAIC ลงไปในระบบอาจทำให้เกิดการเชื่อมขวางของ PBAT ที่มากขึ้นและกระบวนการผสมแบบกลับเฟสสามารถเกิดได้ดีขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จากลักษณะสัญญาณที่เปลี่ยนแปลงไป และปริมาณ gel content ที่เพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 31 สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set (%)) ของ MA0.2_PBSA base blend และ MMA0.2_PBSA base blend ที่มีการเติม ECE ในการดึงยืด 100%

การทดสอบสมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set(%)) เป็นค่าที่บ่งบอกความยาวที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อทำการดึงยืด โดยทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยทำการดึงยืดชิ้นงานด้วยอัตราการดึง 500 mm/min ให้มีระยะยืด 100% และค้างไว้เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทำการปล่อยชิ้นงานลงมาที่ระยะเดิม และทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทำการวัดระยะความยาวของชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงไปและคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์ความยาวที่เปลี่ยนแปลงไปตามสมการที่ 4.1

$$\%E = \left[\frac{L - L_0}{L_0} \right] \times 100 \quad (\text{สมการที่ 4.1})$$

เมื่อ E เป็นค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงการดึงยืด (Tension set)

L เป็นระยะยืดหลังทำการดึงยืด (หลังปล่อยไว้ 10 นาที)

L_0 เป็นระยะห่างก่อนทำการดึงยืด

โดยทั่วไปเมื่อวัสดุหรือชิ้นงานได้รับแรงมากระทำ เช่น แรงกด แรงดึง หรือแรงเฉือน ถ้าได้รับแรงในปริมาณที่เหมาะสมวัสดุจะตอบสนองจนเกิดการเปลี่ยนรูป หรือเสียรูป ซึ่งการเสียรูปร่างนั้นแบ่งออกเป็น 2 แบบได้แก่ elastic deformation ซึ่งเป็นการเสียรูปที่วัสดุสามารถกลับคืนรูปร่างเดิมได้ 100% หลังจากการให้แรง และอีกประเภทคือการเสียรูปแบบ plastic deformation ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงที่มีการเสียรูปถาวร ซึ่งค่า Tension set นั้นเป็นค่าที่แสดงถึงวัสดุนั้นเป็นการเสียรูปถาวรหรือความสามารถในการคืนตัวของวัสดุนั้นหลังได้รับแรง โดยค่า Tension set ต่ำแสดงให้เห็นว่าวัสดุนั้นมีความสามารถคืนตัวได้ดี โดยปัจจัยที่มีผลต่อ elasticity ของวัสดุประกอบไปด้วย thermoplastic และลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม

จากการทดลองพบว่า Tension set ของ neat PBAT และ neat PBSA มีค่าเท่ากับ 65.7% และ 80.3% ตามลำดับ และเมื่อทำการผสม MA0.2PBAT กับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และมีการเติม ECE 1 phr (MA0.2_80_PBSA20_ECE1) ทำให้ค่า Tension set มีค่าเท่ากับ 51.25% และในระบบของ MMA0.2_80_PBSA20_ECE1 มีค่า Tension set ลดลงเหลือ 26.41% ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบ Hysteresis loop ที่มีค่า %recovery ที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีลักษณะสัณฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงไป และปริมาณ Gel content ที่เพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 10 สมบัติเชิงกล ของ MA0.2_PBSA base blend และ MMA0.2_PBSA base blend ที่มี การเติม ECE 1 phr

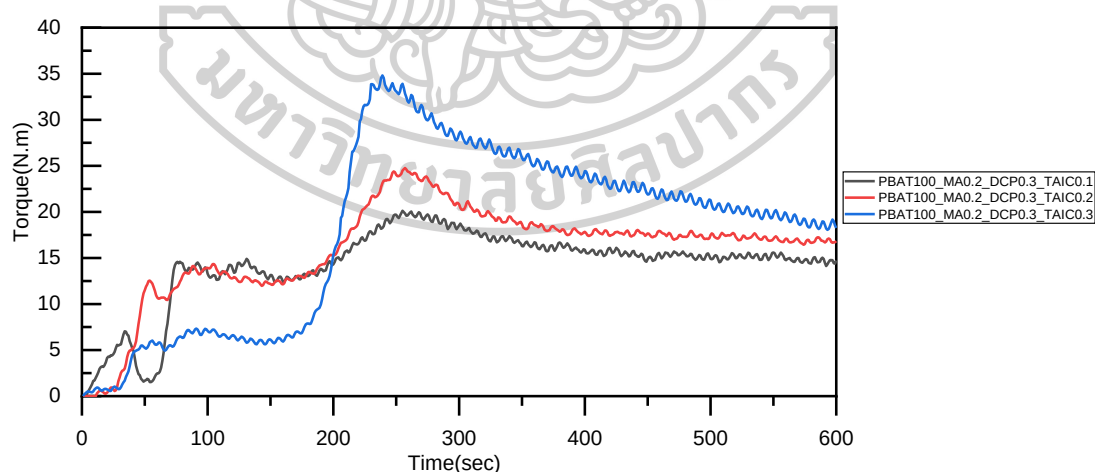
Sample	Young's Modulus (MPa)	Tensile strength at break (MPa)	Elongation at break (%)
neat PBAT	55.8 $\pm$ 3.12	23.36 $\pm$ 2.54	1432 $\pm$ 80.59
neat PBSA	144.7 $\pm$ 3.78	18.71 $\pm$ 1.36	875 $\pm$ 9.4
MA0.2_80_PBSA20_ECE1	68.32 $\pm$ 5.62	23.87 $\pm$ 2.47	1354 $\pm$ 81.69
MMA0.2_80_PBSA20_ECE1	47.69 $\pm$ 3.84	19.06 $\pm$ 1.07	785 $\pm$ 48.11

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลได้ทำตามมาตรฐาน ASTM D412 ด้วยอัตราการดึงยืด 500 mm/min โดยชิ้นงานทดสอบถูกขึ้นรูปผ่านกระบวนการกดอัดที่อุณหภูมิ 160 °C และใช้เวลา cooling 5 นาที จากนั้นนำมาตัดตามมาตรฐาน ASTM D412 พบว่า MA0.2_80_PBSA20_ECE1 มีค่า Young's modulus ที่เพิ่มมากขึ้นเป็น 68.32 MPa แต่มีค่า Tensile strength และ elongation at break ลดลงเป็น 18.71 MPa และ 875.0% ตามลำดับ เมื่อเทียบกับ neat PBAT ซึ่งอาจเกิดจากในระบบที่มีการเติม MA ร่วมกับ DCP และทำปฏิกิริยากับ ECE ในขั้นตอนที่ 2 ทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง (crosslink) ในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้ค่า Young's modulus มีค่าเพิ่มมากขึ้น และค่า Tensile strength และ elongation at break มีค่าลดลง เนื่องจากในการทดลองนี้เป็นการวัดค่า Tensile strength ณ จุดฉีกขาดและพฤติกรรมของพอลิเมอร์มีการเกิดลักษณะเป็น strain hardening เมื่อ elongation at break มีค่าลดลงจึงทำให้ค่า Tensile strength มีค่าที่ลดลงตามลำดับ เมื่อพิจารณาระบบของ MMA0.2_80_PBSA20_ECE1 มีค่า Young's modulus, Tensile strength และ elongation at break ลดลงเป็น 47.69 MPa, 19.06 MPa และ 785% ตามลำดับ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของลักษณะสัณฐานวิทยาจาก PBAT เป็นเฟสหลักหรือเมตริกส์ (Matrix phase) และมี PBSA เป็นเฟสกระจายตัว (Dispersion phase) กลายเป็น PBAT ที่มีการเชื่อมขวาง (crosslink) กลับเฟสไปเป็นเฟสกระจายตัว (Dispersion phase) โดยจะเริ่มก่อตัวเป็น droplet และมีเฟส PBSA ที่ค่อยๆเข้ามาแทรกตัวระหว่างเฟสของ PBAT ทำให้การรับแรงมีการกระจายตัวเพิ่มมากขึ้น ซึ่งการรับแรงนั้นเป็นผล

อิทธิพลมาจากเฟสที่กระจายตัวของ PBAT ใน PBSA ซึ่งสามารถสังเกตและยืนยันได้จากการทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM [24]

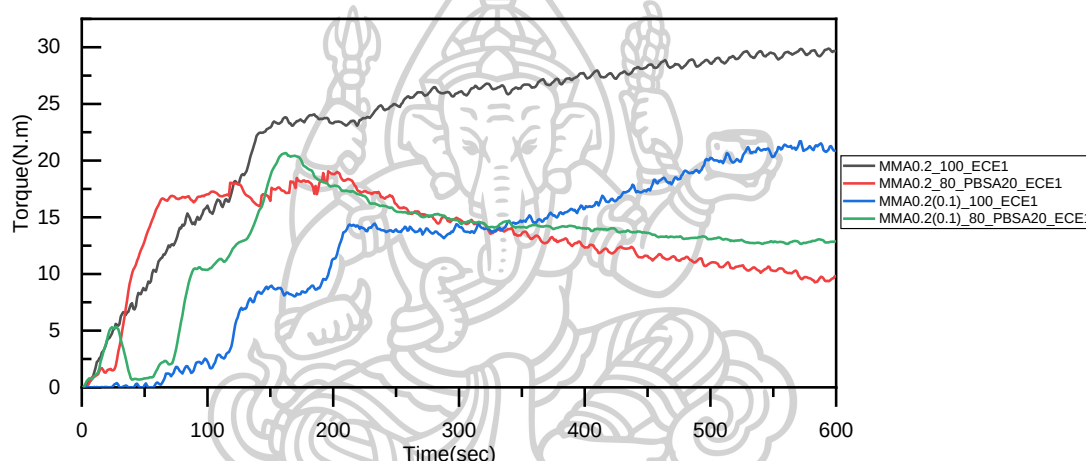
4.4 การศึกษาการปรับปรุงความหนืดให้เหมาะสมกับการขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่

จากในตอนที่ 4.3 ในขั้นตอนที่ 1 การเติม PBAT ร่วมกับ MA ในปริมาณ 0.2 phr, DCP ในปริมาณ 0.3 phr และ TAIC ในปริมาณ 0.3 phr และในขั้นตอนที่ 2 นำมาผสมกับ PBSA ร่วมกับ ECE ในอัตราส่วน 1 phr จากลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่าเกิดกระบวนการกลับเฟส (inversion phase) จากการเชื่อมขวาง (crosslink) ระหว่างกระบวนการผสม (dynamic vulcanization) และจากการทดสอบ Hysteresis loop test พบว่ามีค่า %Recovery เท่ากับ 77.6% ซึ่งมีค่าที่สูงขึ้นจาก neat PBAT ที่มีค่า %Recovery เท่ากับ 26.41% ซึ่งแสดงให้เห็นถึงสมบัติความเป็นอีลาสติคที่เพิ่มมากขึ้น แต่ในขั้นตอนที่ 1 พบว่าค่าแรงบิดหรือค่าแรงบิดมีค่าประมาณ 35 Nm ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูงสำหรับการผสมในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder) ขนาดเล็ก ซึ่งค่าที่สูงขึ้นเป็นอิทธิพลมาจากปริมาณ TAIC ที่เกิดการเชื่อมขวางบางส่วนของสายโซ่ PBAT จึงได้ทำการปรับปรุงการลดปริมาณ TAIC เพื่อลดค่าแรงบิดให้เหมาะสมสำหรับการผสมในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder)



รูปที่ 32 ค่าแรงบิดของการกราฟต์ PBAT ด้วย Maleic anhydride (MA) ที่ร่วมกับ reactive agent ชนิด DCP และ TAIC ในปริมาณแตกต่างกัน

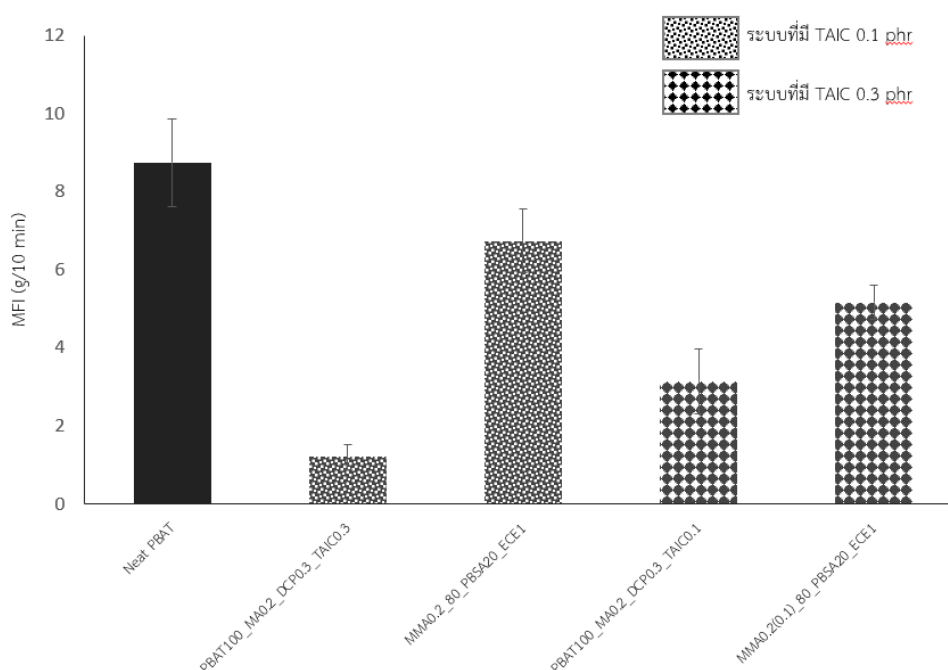
การผสมขั้นตอนที่ 1 (First step) การผสม PBAT กับ reactive agent MA ในอัตราส่วน 0.2 phr, DCP ในอัตราส่วน 0.3 phr และ TAIC ในอัตราส่วน 1, 2 และ 3 phr ในเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 100 รอบ/นาที เป็นเวลา 10 นาที พบว่าเมื่อทำการลดปริมาณของ TAIC ค่าแรงบิดมีค่าลดลงตามลำดับ อาจเกิดจากการเชื่อมขวางหรือปฏิกิริยาสามารถเกิดได้น้อยลง จึงได้เลือก PBAT100_MA0.2_DCP0.3_TAIC0.1 ซึ่งจะเรียกว่า MMA0.2(0.1) เพื่อมาใช้ในการผสมในกระบวนการถัดไปเนื่องจากมีค่าแรงบิดที่เหมาะสมต่อการผสมในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) รุ่น HRJ-25 มีค่า L/D เท่ากับ 40 จากบริษัท Enmach Co., Ltd.



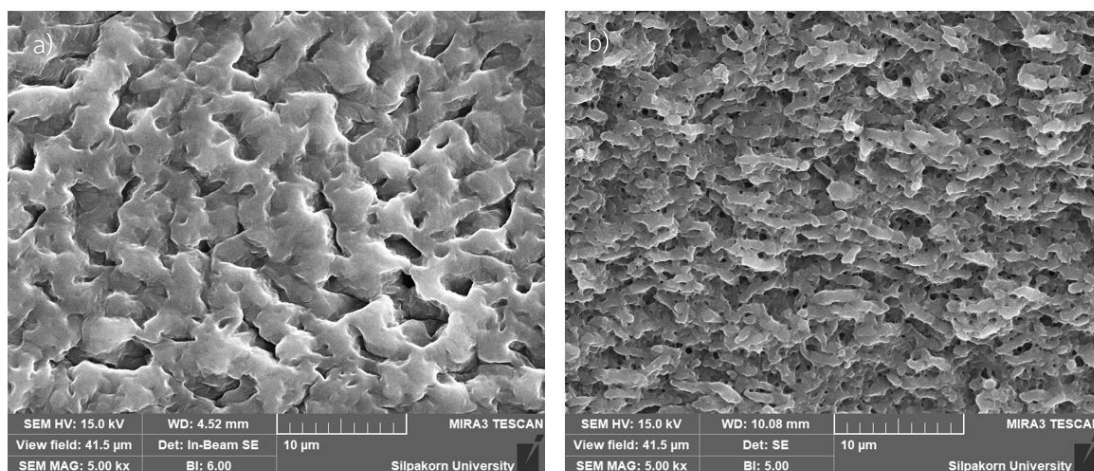
รูปที่ 33 เปรียบเทียบค่าแรงบิดของ MMA0.2 กับ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ชนิด ECE

การผสมขั้นตอนที่ 2 (Second step) จากการนำ MMA0.2(0.1) (PBAT100_MA0.2_DCP0.3_TAIC0.1) ไปผสมกับ ECE 1 phr พบว่าค่าแรงบิดมีค่าที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งบ่งชี้ให้เห็นว่า MMA0.2(0.1) ที่เป็นการลดปริมาณ TAIC จากขั้นตอนที่ 1 มีความ reactive กับ ECE และยังสามารถเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) หรือเชื่อมต่อกิ่ง (graft) ของ PBAT ได้ แต่ค่าแรงบิดมีค่าที่ต่ำกว่า MMA0.2_100_ECE1 เนื่องจากการเติม TAIC ที่น้อยกว่าอาจทำให้เกิดการเชื่อมขวางในปริมาณที่ต่ำกว่า และเมื่อพิจารณาระบบที่มีการเติม PBSA ร่วมกับ ECE ในปริมาณ 1 phr พบว่า MMA0.2_80_PBSA20_ECE1 มีค่าแรงบิดที่เพิ่มขึ้นในช่วงแรกหลังจากนั้นจึงค่อยๆลดลงเมื่อเวลาผ่านไปเนื่องจากการเชื่อมขวางเฟสของ MMA0.2PBAT เมื่อได้รับแรงเฉือนจึงเกิดการฉีกขาดออกจากกันและกลับเป็นเฟสกระจายตัว และในระบบของ MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 พบว่ากราฟแรงบิดมีพฤติกรรมเดียวกันแต่ความ

ชั้นของค่าแรงบิดที่ลดลง ทำให้ค่าแรงบิดสุดท้ายมีค่าที่สูงกว่า ซึ่งอาจเกิดจากการเติม TAIC ในปริมาณที่น้อยกว่า ทำให้เกิดการเชื่อมขวางและมีความหนืดที่น้อย เมื่อได้รับแรงเหวี่ยงจึงมีการฉีกขาดออกจากกันได้น้อยลง ซึ่งสอดคล้องกับค่า MFI ที่มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อทำการผสม PBSA ร่วมกับ ECE เนื่องจากเมื่อเกิดกระบวนการกลับเฟส เฟสที่เกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) จะกลายเป็นเฟสที่กระจายตัว และ PBSA ที่มีความหนืดน้อยจึงกลายเป็นเฟสหลัก (matrix phase) ทำให้ค่าดัชนีการไหลหรือ MFI มีค่าเพิ่มมากขึ้น

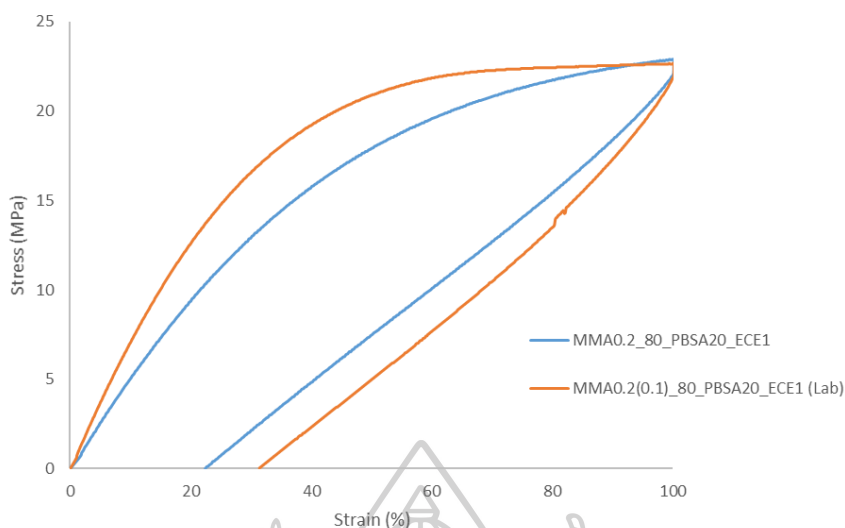


รูปที่ 34 ค่าดัชนีการไหล (MFI) ของ MMA0.2 กับ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ชนิด ECE



รูปที่ 35 ลักษณะสัณฐานวิทยาจากพื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของ (a) MMA0.2(0.1)_80/PBSA20 และ (b) MMA0.2(0.1)_80/PBSA20_ECE1 โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF)

เมื่อพิจารณาลักษณะสัณฐานวิทยาของ MMA0.2(0.1)_80/PBSA20 โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF) พบว่าเมื่อลดปริมาณของ TAIC ลงจาก 0.3 phr เป็น 0.1 phr เฟสของ MMA0.2(0.1) มีการเชื่อมติดกันในปริมาณที่มาก และมีเฟสของ PBSA เข้ามาแทรกสอดเป็นลักษณะเป็นเฟสร่วม และเมื่อทำการเติม ECE ลงในระบบพบว่าเฟสของ MMA0.2(0.1) ที่เกิดการเชื่อมขวางเกิดการแยกออกจากกัน และมีลักษณะเป็นเส้นๆ และมีเฟสของ PBSA เข้ามาแทรกได้มากขึ้น

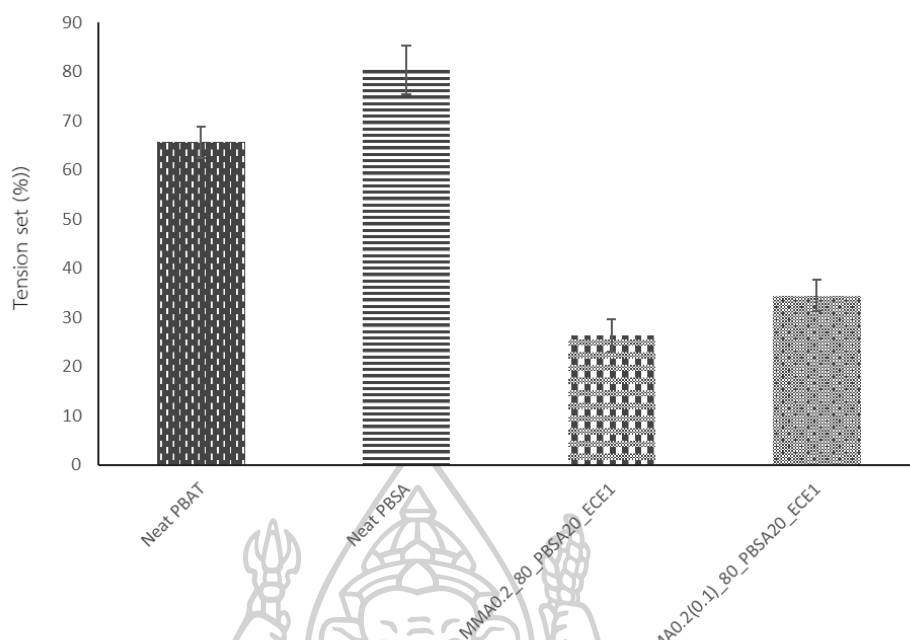


รูปที่ 36 Hysteresis loop ของ MMA0.2 กับ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดึงยืด 100%

ตารางที่ 11 แสดงค่าของ %recovery ของ MMA0.2 กับ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดึงยืด 100%

Sample	% Recovery
neat PBAT	37.42
neat PBSA	23.94
MMA0.2_80_PBSA20_ECE1	77.60
MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1	67.58

จากการทดสอบ Hysteresis loop พบว่าเมื่อทำการลดปริมาณของ TAIC จาก 0.3 phr (MMA0.2) เป็น 0.1 phr (MMA0.2(0.1)) มี %Recovery ลดลงจาก 77.6% เหลือ 67.58% ตามลำดับ เนื่องจากปริมาณการเชื่อมขวางที่ลดลง ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการทดสอบ gel content และยังสามารถคล้อยกับการทดสอบ Tension set ซึ่งเป็นการทดสอบสมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set(%)) พบว่าเมื่อทำการลดปริมาณของ TAIC จาก 0.3 phr เหลือ 0.1 phr ค่า Tension set มีเพิ่มขึ้นจาก 26.41% เป็น 34.48% ตามลำดับ เนื่องจากปริมาณการเชื่อมขวางที่ลดลง ซึ่งยืนยันได้จากการทดสอบ gel content

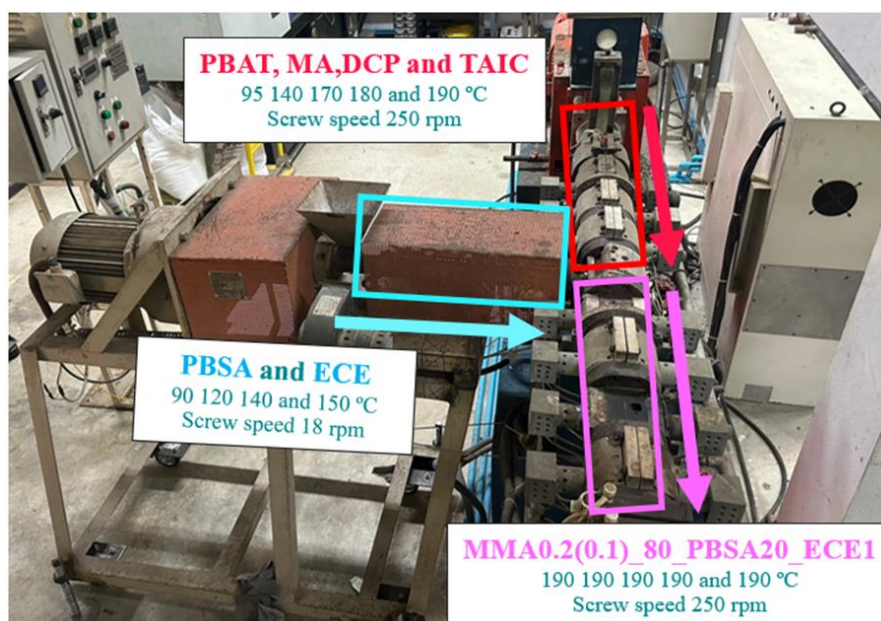


รูปที่ 37 สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set (%)) ของ MMA0.2 กับ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดึงยืด 100%

4.5 การศึกษาการเตรียม TPE MMA0.2(0.1) ในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่

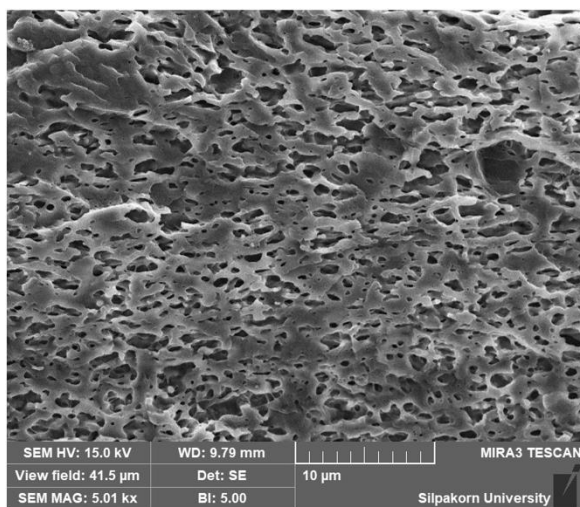
เนื่องจากการผสม MMA0.2(0.1) ในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) เป็นการผสมแบบ 2 กระบวนการ โดยในกระบวนการที่ 1 เป็นการนำ PBAT ไปเชื่อมต่อกิ่ง (graft) ร่วมกับ maleic anhydride ในอัตราส่วน 0.2 phr, DCP ในอัตราส่วน 0.3 phr และ TAIC ในปริมาณ 0.1 phr โดยกระบวนการที่ 2 จึงนำไปผสมและทำปฏิกิริยากับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และ ECE 1 phr

จึงได้มีการออกแบบเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) ให้มีการผสมแบบครั้งเดียว โดยการต่อเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูเดี่ยว (Single screw extruder) เข้ามายังบริเวณส่วนกลางของเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) เป็นลักษณะ side feed ดังรูป

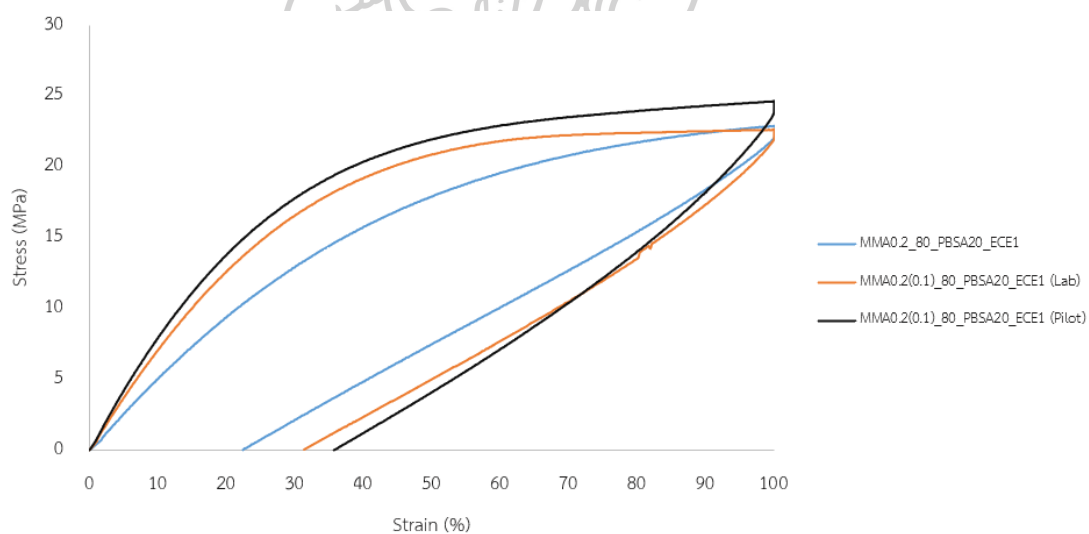


รูปที่ 38 กระบวนการผสมในเครื่องอัดรีดเกลียวทวนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) แบบมีการป้อนด้านข้าง (side feed)

จากรูปจะเห็นได้ว่า PBAT, MA, DCP และ TAIC ได้ทำปฏิกิริยาในช่วงแรกของ Twin screw ที่มีอุณหภูมิ 95, 140, 170, 180 และ 190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 250 รอบ/นาที่ ซึ่งเปรียบเสมือนขั้นตอนการผสมที่ 1 ในระดับห้องปฏิบัติการ จากนั้นทำการป้อน PBSA และ ECE เข้ามาทางด้านข้าง (side feed) และเข้าทำปฏิกิริยาในช่วงปลายของ twin screw (ตามเส้นสีม่วง) ที่มีการตั้งอุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ตลอดทั้งช่วงเพื่อให้ ECE สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี ซึ่งเปรียบเสมือนขั้นตอนที่ 2 ของการผสมในระดับห้องปฏิบัติการ จากนั้นเมื่อทำไปใช้เทคนิค SEM เพื่อดูลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่าเฟสของ PBAT มีลักษณะที่ยังเชื่อมติดกันในปริมาณที่มาก และมีเฟสของ PBSA เข้ามาแทรกได้น้อยลงเมื่อเทียบกับการผสมในระดับห้องปฏิบัติการ ซึ่งอาจเกิดจากกระบวนการผสมที่แตกต่างกัน และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ซึ่งอาจทำให้มีการแยกเฟสที่ไม่ดี ทำให้เกิดเป็นลักษณะของเฟสรวม



รูปที่ 39 ลักษณะสัณฐานวิทยาจากพื้นผิวที่มีการแตกหักแบบ cryo-fracture ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าของ MMA0.2(0.1)_80/PBSA20 (Pilot) โดยผ่านกระบวนการละลายเอาเฟส PBSA ออกด้วย Dimethylformamide (DMF)

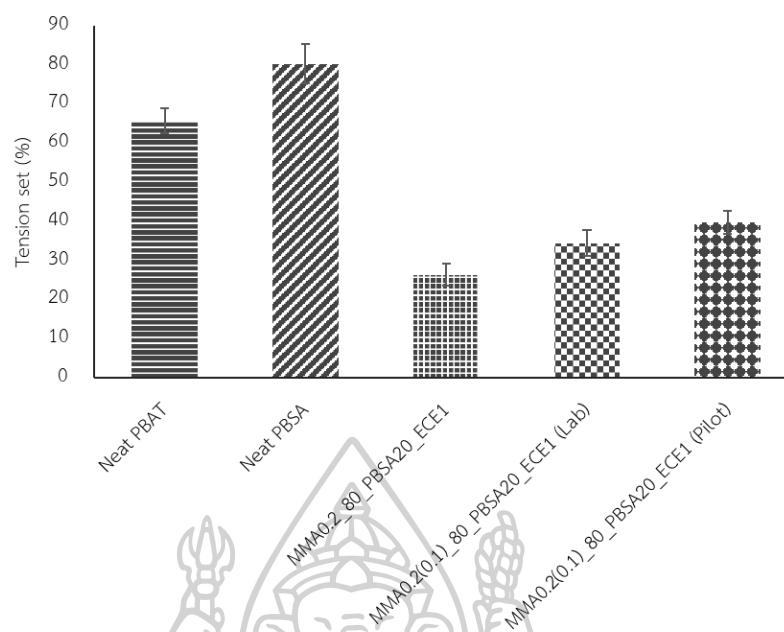


รูปที่ 40 Hysteresis loop ของ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดึงยืด 100% ที่ได้จากเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่

ตารางที่ 12 แสดงค่าของ %recovery ของ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดึงยืด 100% ที่ได้จากเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่

Sample	% Recovery
neat PBAT	37.4
neat PBSA	23.9
MMA0.2_80_PBSA20_ECE1	77.6
MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Lab)	67.5
MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Pilot)	63.1

จากการทดสอบ Hysteresis loop ของ MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE 1 (Pilot) ที่ได้จากเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ พบว่ามีค่า %Recovery เท่ากับ 63.1% ซึ่งมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับการผสมในระดับ Lab scale (MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Lab)) ที่มีค่า %Recovery เท่ากับ 68.8% ซึ่งค่าที่ลดลงอาจเกิดมาจากการผสมในระดับอุตสาหกรรมยังมีการควบคุมสัดส่วนหรือปริมาณของ PBAT และ PBSA ได้ยาก และยังมีอิทธิพลที่ต้องศึกษาและควบคุม เช่น ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาในแต่ละโซนของเครื่องอัดรีด (Extruder) อุณหภูมิในบารเรลแต่ละโซน และความเร็วรอบของสกรู (screw speed) ซึ่งล้วนมีผลการผสมและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ทำให้การผสมและการทำปฏิกิริยาอาจมีความแตกต่างกัน ซึ่งสามารถสังเกตได้จากค่า gel content ที่มีค่าลดลง และยังสอดคล้องกับสมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set (%)) ที่การผสมในระดับอุตสาหกรรมมีค่าที่ขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการผสมในระดับ lab scale จาก 37.73% เป็น 34.48% ตามลำดับ



รูปที่ 41 สมบัติความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set (%)) ของ MMA0.2(0.1) กับ PBSA ร่วมกับ reactive agent ECE ในอัตราส่วน 80/20 การดัดยัด 100% ที่ได้จากเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่

ตารางที่ 13 สมบัติการกระดอนตัว (Resilience) ของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จาก PBAT

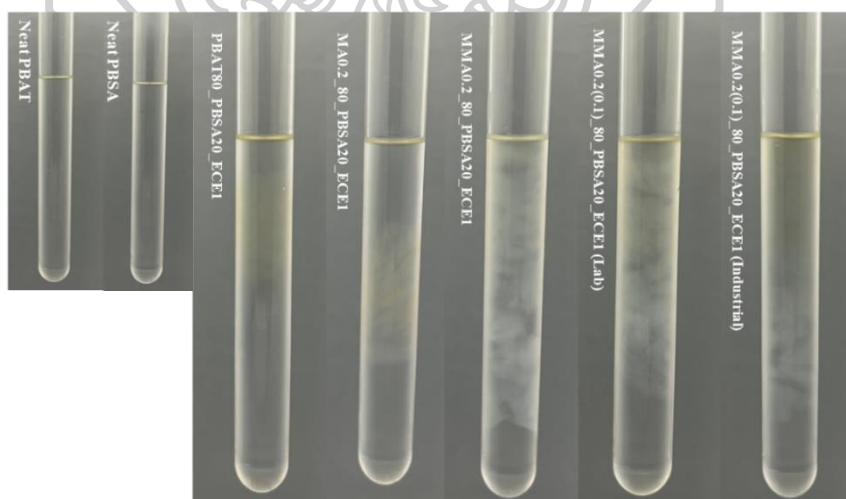
Sample	Resilience (%)
neat PBAT	21.4 ± 5.6.
neat PBSA	17.3 ± 6.9
PBAT80_PBSA20_ECE1	27.2 ± 4.1
MA0.2_80_PBSA20_ECE1	34.7 ± 5.8
MMA0.2_80_PBSA20_ECE1	64.1 ± 6.2
MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Lab)	55.98 ± 4.9
MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Pilot)	51.54 ± 7.6

การทดสอบสมบัติการกระดอนตัว (Resilience) เป็นสมบัติที่บ่งชี้ถึงความสามารถที่จะกลับสู่รูปร่างเดิมอย่างรวดเร็วภาย เมื่อวัสดุถูกกระทำให้เกิดรูป พลังงานจำนวนหนึ่งที่ถูกป้อนให้แก่วัสดุ ส่วนหนึ่งจะถูกทำให้ยางกลับสู่รูปแบบเดิม แต่ส่วนหนึ่งจะสูญเสียไป เช่น ความร้อน ซึ่งส่วนพลังงานที่ยากกลับสู่รูปแบบเดิมนั้นเรียกว่าสมบัติการกระดอนตัว (Resilience) ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำ

ตามมาตรฐาน ASTM D2632 โดยการปล่อยมวล 28 กรัม กระแทกขึ้นงานตัวอย่างที่มีความสูง 400 มิลลิเมตร ความหนาชิ้นงาน 15 มิลลิเมตร จากนั้นวัดความสูงตกกระทบ กับความสูงของการกระดอน และคำนวณค่าความเด้งตัวตามสมการที่ 2

$$R(\%) = (h/H) \times 100 \quad \text{สมการที่ 2}$$

จากตารางที่ 13 พบว่า neat PBAT และ neat PBAS มีค่าสมบัติการกระดอนตัว (Resilience) เท่ากับ 24.4% และ 17.3% ตามลำดับ และเมื่อนำ PBAT กับ PBSA ผสมกันในอัตราส่วน 80/02 แบบเติม reactive agent ECE 1 phr ซึ่งลักษณะสัณฐานวิทยามี PBAT เป็นเฟสหลัก (matrix phase) และมี PBSA เป็นเฟสกระจายตัว (Dispersion phase) มีค่าสมบัติการกระดอนตัว (Resilience) เท่ากับ 27.2% และเมื่อทำการผสม MA และ DCP ลงในระบบผสมแบบ 2 กระบวนการ พบว่ามีค่าสมบัติการกระดอนตัวที่เพิ่มขึ้น เป็น 34.7% เมื่อผสม MA ร่วมกับ DCP และ TAIC ลงในระบบมีค่าสมบัติการกระดอนตัวมากที่สุดคือ 64.1% ซึ่งอาจเกิดจากในระบบนี้มีการเกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ในปริมาณที่มาก และเกิดการกลับเฟส (inversion phase) ที่เห็นได้อย่างชัดเจน แต่เมื่อทำการลดปริมาณ TAIC ลงเหลือ 0.1 phr (MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Lab)) และการขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรม (MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Pilot)) พบว่าค่าสมบัติการกระดอนตัวมีค่าเท่ากับ 55.98% และ 51.54% ตามลำดับ ซึ่งลดลงสอดคล้องกับปริมาณ gel content ที่ลดลง



รูปที่ 42 การทดสอบสมบัติการละลาย (Solubility test) ใน chloroform หลังจากผ่านไป 3 วัน ของตัวอย่างเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จาก PBAT

ตารางที่ 14 ปริมาณเจล (Gel content) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติมและเติมสารรีแอคทีฟเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จาก PBAT

Sample	%Gel
neat PBAT	dissolve
neat PBSA	dissolve
PBAT80_PBSA20_ECE1	12.82
MA0.2_80_PBSA20_ECE1	49.64
MMA0.2_80_PBSA20_ECE1	68.84
MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Lab)	57.41
MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Pilot)	52.76

การยืนยันถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น สามารถพิจารณาได้จากผลการทดสอบการละลาย ซึ่งเป็นการนำพอลิเมอร์เบลนด์ไปละลายในตัวทำละลายที่ดี (good solvent) สำหรับงานวิจัยนี้คือคลอโรฟอร์ม (chloroform) แล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 3 วัน ถ้าหากมีสารแขวนลอยหรือลักษณะที่เป็นเจลเกิดขึ้นแสดงว่ามีโครงสร้างขนาดใหญ่เกิดขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง (crosslink) หรือการกราฟต์ ทำให้ความสามารถในการละลายในตัวทำละลายลดลง โดยในการทดลองนี้จะใช้ตัวทำละลาย chloroform ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ดีกับ PBAT และ PBSA ผลการทดสอบ จะเห็นได้ว่า PBAT/PBSA_ECE1 ซึ่งการเติม ECE ทำหน้าที่เป็น chain extender ทำให้เจลมีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจาก ECE ที่มีหมู่ epoxide group สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ปลายสายโซ่ของหมู่ hydroxyl และ carbonyl group ทำให้น้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มมากขึ้น และเมื่อพิจารณา MA0.2_80_PBSA20_ECE1 พบว่าปริมาณเจลมีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมีการผสมแบบ 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกเป็นการทำปฏิกิริยากับ MA และ DCP และในขั้นตอนที่ 2 เมื่อนำมาผสมและทำปฏิกิริยากับ ECE ทำให้น้ำหนักโมเลกุลมีค่าที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเติม MA ที่เข้าไปเชื่อมต่อกิ่ง (grafting) บนสายโซ่ของ PBAT และเมื่อเติม ECE ที่มีหมู่ฟังก์ชันของ epoxy group จึงสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับ anhydride group ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบ gel content ที่มีค่าเท่ากับ 49.64% และเมื่อทำการเติม TAIC ลงในระบบของ MA และ DCP พบว่ามีปริมาณเจลที่ไม่เกิดการละลายมากขึ้น และมีค่า gel content เพิ่มขึ้นเป็น 68.84% ซึ่งอาจเกิดการปริมาณของการเชื่อมขวาง (crosslink) ที่เพิ่มมากขึ้น และเมื่อลดปริมาณ TAIC เหลือ 0.1 phr (MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Lab)) และขึ้นรูปในระดับ

อุตสาหกรรม (MMA0.2(0.1)_80_PBSA20_ECE1 (Pilot)) พบว่ามีการละลายที่เพิ่มมากขึ้น และมี gel content ลดลงเหลือ 57.41% และ 52.76% ตามลำดับ



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่ได้จากกระบวนการเบลนด์จาก PBAT ร่วมกับ PBSA ซึ่งเป็นพลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ โดยการเชื่อมขวางทางเคมี (chemical crosslink) ของ PBAT เพื่อให้เกิดกระบวนการกลับเฟส (phase inversion) ใน PBSA

จากการศึกษาชนิดและปริมาณของ Reactive agent ชนิด ECE และ DCP ที่มีผลต่อ PBAT และ PBSA จากค่าแรงบิดพบว่าการเติม DCP ลงใน PBAT และ PBSA ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ได้ แต่การเติม ECE 1 phr ลงใน PBSA ทำให้ค่าแรงบิดมีค่าใกล้เคียงกับ neat PBSA แต่ในระบบของ PBAT พบว่าค่าแรงบิดมีค่าเพิ่มมากขึ้น จึงได้เลือก ECE 1 phr มาใช้ในการพัฒนาเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ในกระบวนการเบลนด์ PBAT/PBSA base blend ในอัตราส่วน 80/20 และเติม ECE ในปริมาณ 1 phr จากลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่าเฟสของ PBAT มีลักษณะเป็นเฟสหลัก (matrix) และมี droplet ของ PBSA กระจายตัวอยู่ทั่ว (Dispersion phase) ซึ่งบ่งชี้ให้เห็นว่าการเติมเพียง ECE 1 phr ไม่สามารถเชื่อมขวาง (crosslink) และเพิ่มความหนืด PBAT ได้มากพอต่อการกลับเฟส (Inversion phase)

การศึกษาการกราฟท์ maleic anhydride บนสายโซ่ PBAT ในขั้นตอนการผสมที่ 1 เพื่อให้เกิดเชื่อมขวาง PBAT-g-MA กับ ECE ในขั้นตอนที่ 2 เนื่องจาก PBAT-g-MA มี anhydride group ที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับ epoxide group ได้ ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ได้เพิ่มมากขึ้นซึ่งยืนยันได้จากการทดสอบ gel content เมื่อพิจารณาลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่า PBAT เปลี่ยนจากเฟสหลัก (matrix) เป็นเฟสร่วม (co continues phase) กับ PBSA และมีค่า %recovery ที่เพิ่มมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับ neat PBAT โดยเพิ่มจาก 37.42% เป็น 48.47% จึงได้เพิ่มความหนืดและการเชื่อมขวาง (crosslink) ของระบบโดยการเติม TAIC ร่วมกับ MA และ DCP ในขั้นตอนการผสมที่ 1 และผสมกับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และ ECE 1 phr ในขั้นตอนที่ 2 จากลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่าเฟสของ PBAT เกิดการกระจาย (Dispersion phase) และเฟสของ PBSA เข้ามาแทรกกลายเป็นเฟสหลัก (matrix) เมื่อพิจารณา %recovery พบว่ามีค่าเพิ่มเป็น 77.6% เนื่องจากกระบวนการกลับเฟส (Inversion phase) และปริมาณการเชื่อมขวางที่เพิ่มมากขึ้น

เมื่อพิจารณาการขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรมพบว่าการเติม TAIC 0.3 phr ร่วมกับ MA 0.2 phr และ DCP 0.3 phr ในกระบวนการแรกพบว่าค่าแรงบิดมีค่าที่สูงถึง 35 Nm ซึ่งสูงเกินไปสำหรับการผสมในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ จึงได้ลดปริมาณของ TAIC ลงเหลือ 0.1 phr ทำให้ค่าแรงบิดมีค่าลดลงเหลือ 19.6 Nm เมื่อนำไปผสมกับ PBSA ในอัตราส่วน 80/20 และ ECE 1 phr พบว่า %recovery มีค่าลดลงจาก 77.6% เป็น 67.58% เนื่องจากการลดปริมาณ TAIC ลงทำให้ปริมาณการเชื่อมขวางลดลงจาก 68.8% เป็น 57.4% ตามลำดับ ทำให้ความเป็นอีลาสติกลดลงด้วย

การขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ โดยทำปฏิกิริยากกราฟต์ MA บนสายโซ่ PBAT ร่วมกับ DCP ในส่วนแรกของเครื่อง และมีการป้อน PBSA และ ECE เข้าทางด้านข้างของเครื่อง (side feed) เพื่อทำการผสมกับ PBSA และเชื่อมขวาง (crosslink) เฟสของ PBAT ในส่วนปลายของเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ เมื่อนำไปทดสอบสมบัติพบว่า %recovery มีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบการผสมในระดับอุตสาหกรรม จาก 67.5% เป็น 63.1% และมีค่าปริมาณ gel content ลดลงจาก 57.4% เป็น 52.7%

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรศึกษาการผสมในระดับอุตสาหกรรมกรณีที่มี TAIC 0.3 phr เพื่อให้เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์มีสมบัติที่ดีที่สุด และศึกษาปัจจัยที่มีผลในการผสมในระดับอุตสาหกรรม เช่น อุณหภูมิการผสมในแต่ละโซน และความเร็วของกรู และการควบคุมปริมาณของสารผสม

5.2.2 ควรศึกษาการลด Young's modulus เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานในรูปแบบต่างๆ เช่น การเติมพลาสติกไซเซอร์

5.2.3 ควรศึกษาสมบัติการย่อยลายตัวทางชีวภาพของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้ภายใต้สภาวะควบคุม

5.2.4 ควรปรับเปลี่ยนชนิดของตัวเชื่อมขวาง TAIC เป็นสารเชื่อมขวางชนิดอื่น เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ TPE





ภาคผนวก ก.

ข้อมูล และตัวอย่างการคำนวณ

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าความคงตัวเนื่องจากแรงดึง (Tension set(%))

โดยทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยทำการดึงยืดชิ้นงานด้วยอัตราการดึง 500 mm/min ให้มีระยะยืด 100% และค้างไว้เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทำการปล่อยชิ้นงานลงมาที่ระยะเดิม และทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทำการวัดระยะความยาวของชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงไป และคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์ความยาวที่เปลี่ยนแปลงไป

$$\%E = \left[\frac{L - L_0}{L_0} \right] \times 100$$

เมื่อ E เป็นค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงการดึงยืด (Tension set)

L เป็นระยะยืดหลังทำการดึงยืด (หลังปล่อยไว้ 10 นาที)

L_0 เป็นระยะห่างก่อนทำการดึงยืด

เช่น MMA0.2_80_PBSA20_ECE1

มีค่า L = 41.71 มิลลิเมตร

$L_0 = 33.0$ มิลลิเมตร

$$\%E = \frac{(41.71 - 33.0) \text{ mm}}{33 \text{ mm}} \times 100\% =$$

$$\%E = 26.39\%$$

ตัวอย่างการคำนวณ Hysteresis loop เพื่อหา %Recovery

สามารถคำนวณค่า %Recovery ได้ตามสมการดังนี้

$$\% \text{ Elastic strain Recovery} = \frac{\% \text{Strain}_{\text{max}} - \% \text{Strain}_{\text{unloading}}}{\% \text{Strain}_{\text{max}}} \times 100$$

โดยที่ $\% \text{Strain}_{\text{max}}$ เป็นเป็นระยะยืดที่ 100% ซึ่งในกรณีนี้เท่ากับ 100%

$\% \text{Strain}_{\text{unload}}$ เป็นระยะยืดหลังจากการดึงและปล่อยแรงกลับมาที่เริ่มต้น

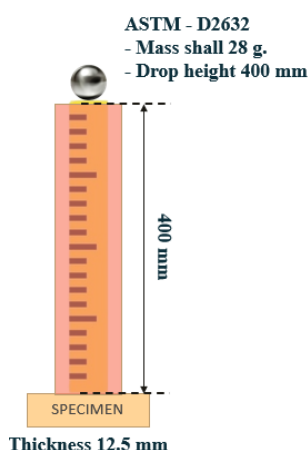
เช่น MMA0.2_80_PBSA20_ECE1

$$\% \text{ Elastic strain Recovery} = \frac{(100 - 22.4)\%}{(100)\%} \times 100\%$$

$$\% \text{ Elastic strain Recovery} = 77.6\%$$

ตัวอย่างการคำนวณ การกระดอนตัว (Resilience)

เป็นสมบัติที่บ่งชี้ถึงความสามารถที่จะกลับสู่รูปร่างเดิมอย่างรวดเร็วภาย เมื่อวัสดุถูกกระทำให้ผิดรูป พลังงานจำนวนหนึ่งที่ถูกป้อนให้แกยาง ส่วนหนึ่งจะถูกทำให้ยางกลับสู่รูปแบบเดิม แต่ส่วนหนึ่งจะสูญเสียไป เช่น ความร้อน ซึ่งส่วนพลังงานที่ยากกลับสู่รูปแบบเดิมนั้นเรียกว่าสมบัติการกระดอนตัว (Resilience) ซึ่งในงานวิจัยนี้ทำตามมาตรฐาน ASTM D2632 โดยการปล่อยมวล 28 กรัม กระแทบ ชิ้นงานตัวอย่างที่มีความสูง 400 มิลลิเมตร ความหนาชิ้นงาน 15 มิลลิเมตร จากนั้นวัดความสูงตก กระแทบ กับความสูงของการกระดอน และคำนวณค่าความเต่งตัว



$$R(\%) = (h/H) \times 100$$

โดยที่ R(%) คือ การกระดอนตัว (Resilience)

h คือ ความสูงของลูกเหล็กที่การกระดอนขึ้นมา (มิลลิเมตร)

H คือ ความสูงของลูกเหล็กก่อนปล่อย (400 มิลลิเมตร)

เช่น MMA0.2_80_PBSA20_ECE1

$$R(\%) = \frac{256.4 \text{ mm}}{400 \text{ mm}} \times 100\%$$

$$R(\%) = 64.1\%$$

ตัวอย่างการคำนวณ Gel content (%)

สามารถคำนวณค่า gel content ได้ตามสมการดังนี้

$$\% \text{ gel content} = \frac{\text{ปริมาณเจลที่ไม่ละลาย}}{\text{ปริมาณพอลิเมอร์ที่ใส่ลงไป}} \times 100$$

เช่น MMA0.2_80_PBSA20_ECE1

$$\% \text{ gel content} = \frac{(0.6884) \text{ กรัม}}{1 \text{ กรัม}} \times 100\%$$

$$\text{Gel content} = 68.84\%$$





Acceptance Letter

11 July 2023

Dear **Mr. Natthaphon Muangkaeo**

On behalf of The 4th of Materials Research Society of Thailand International Conference (MRS-Thailand 2023) organizing committee, I am pleased to inform you that your manuscript has been accepted for publication in the proceeding/journal designated below. The details of your manuscript are as follows:

Manuscript title: **Effect of Reactive Agents on Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Polymers derived from Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) Blends**
Proceeding/Journal : **E-Proceeding**

Please kindly be reminded that your accepted manuscript will be transferred to the production department of the respective proceeding/journal. The publication date is estimated to be around December 2023 but the actual date will depend on the processing schedule of each proceeding/journal.

Sincerely yours,

A handwritten signature in blue ink, reading 'Siriporn Jungsuttiwong'.

(Prof. Dr. Siriporn Jungsuttiwong)
Chair of Organizing Committee, MRS – Thailand 2023

Sincerely yours,

A handwritten signature in blue ink, reading 'Santi Maensiri'.

(Prof. Dr. Santi Maensiri, Ph.D.)
President
Materials Research Society of Thailand



The 4th Materials Research Society of Thailand International Conference
 "FUTURE SUSTAINABLE MATERIALS THROUGH INNOVATION AND TECHNOLOGY"
 28 FEBRUARY – 4 MARCH 2023
 SUNEI GRAND HOTEL & CONVENTION CENTER, UBON RATCHATHANI, THAILAND

Effect of Reactive Agents on Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Polymers derived from Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) Blends

Natthaphon Muangkao^{1,2,*}, Manus Seadan², Supakij Suttiruengwong^{1,2,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakhon Pathom 73000, Thailand

²Sustainable Materials Laboratory, Silpakorn University, Sanamchandra Palace, Nakhon Pathom 73000, Thailand

*Corresponding Author's E-mail: MUANGKAO_N@su.ac.th, SUTTIUENGWONG_S@su.ac.th

Abstract

Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), Poly(butylene succinate) (PBS), and Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA) are compostable polymers that can be used as alternatives to non-compostable plastics in flexible packaging applications. Poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT) has relatively high elongation at break as well as high impact and toughness, whereas the tensile strength and Young's modulus are too low for many applications. In this study, the blends of PBAT with 20 and 40%wt of PBS or PBSA with 0-3 phr reactive multi-functional epoxy chain extender (ECE) and 0-0.05 phr dicumyl peroxide (DCP) were melt-blended in an internal mixer at 190°C and 100 rpm for 10 min. The blends were then compression-molded and analyzed by SEM, mechanical properties, tension set test, and gel content. The results showed that the addition of the reactive agent increased the tensile strength and Young's modulus compared to the non-reactive agent in all samples, while the tension set reduced. The morphology revealed improved compatibilization after the addition of 3 phr of ECE and 0.05 phr of peroxide. The gel contents of PBAT/PBS and PBAT/PBSA at ECE 3 phr with the addition of 0.05 phr DCP was significantly increased in comparison to that without reactive agent.

Keywords: Poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), Compostable plastics, Reactive blends, Biodegradable plastics.

Introduction

Nowadays bioplastics are becoming more and more popular in the Asian market, particularly in film applications due to the ease of solid waste management in countries where landfill and incineration are avoided. According to the report [1], the market for bioplastics is growing every year. Various applications require specific properties while blending biodegradable plastics together is one of the routes to tailor the properties. In many cases, compatibilizers are key to increasing compatibility and improving properties. For the flexible packaging application, Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is leading the market due to its mechanical properties comparable to LDPE [2].

PBAT is a soft material with a relatively low modulus and higher elongation at break, as well as high impact and toughness. Still, PBAT properties must be improved to be suitable for the application, e.g., strength. Poly(butylene succinate) (PBS), and Poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA) are on the other hand quite soft and their mechanical properties are comparable to polyolefins like PE and PP [3]. The strength of these two polymers is higher than PBAT. Rajendran et al. [4, 5] reported that blending PBAT with PBS without a reactive agent resulted in a large-sized droplet of PBS dispersed in the PBAT matrix, causing poor mechanical properties because PBAT



and PBS could undergo the transesterification reaction. Nakayama et al. [6] studied PLA with PBAT and composite with silk powder during reactive extrusion by using condensation reactions and choosing ECE as a compatibilizer. The addition of ECE significantly improved the interface between PBAT and PLA. Su et al. [7] reported the blending between PLA and PBS using DCP as a compatibilizer and discovered that the addition of DCP, dispersion PBS phase was the smallest and increased mechanical properties due to the good dispersion of the PBS phase, it shows good interfacial adhesion and load transfer resulting in increased mechanical properties [8]. According to our knowledge, PBAT and PBS or PBSA blend with compatibilizers are still in their infancy. Therefore, the purpose of this work is to investigate the effect of reactive agents on polymer blends prepared from PBAT-based blends with dispersed phase PBSA and PBA.

Materials and methods

Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT); Ecoflex[®] F blend C1200, is purchased from POLYMATS Co., Ltd., Thailand. Poly(butylene succinate) (PBS); FZ91PM and Poly(butylene succinate adipate) (PBSA); FD92PM are purchased from PTT MCC Biochem Co., Ltd., Thailand. Dicumyl peroxide (DCP) 98% is purchased from Sigma-Aldrich, USA. Multi-functional epoxy chain extender (ECE), Joncryl[®] ADR 4468 in solid flake form with epoxy equivalent weight 310 g/mol is purchased from BASF Co., Ltd.

Blend Preparation

PBAT, PBS, and PBSA pellets are dried at 60 °C for 6 hours to remove the moisture. The ratios of PBAT/PBS and PBAT/PBSA are 80:20 and 60:40 by weight with 0 and 3 phr ECE and 0 or 0.05 phr DCP as listed in Table 1. PBAT/PBS and PBAT/PBSA are blended using an internal mixer at 190 °C and a rotor speed of 100 rpm for 10 min. After that, the blends are compression-molded and tested for mechanical properties, morphology and tension set.

Table 1. Compositions of Polymer blends.

Sample	PBAT (% wt)	PBS (% wt)	PBSA (% wt)	ECE (phr)	DCP (phr)
Neat PBAT	100	-	-	-	-
Neat PBS	-	100	-	-	-
Neat PBSA	-	-	100	-	-
PBAT80/PBS20	80	20	-	-	-
PBAT80/PBS20_ECE3	80	20	-	3	-
PBAT80/PBS20_ECE3_DCP0.05	80	20	-	3	0.05
PBAT60/PBS40	60	40	-	-	-
PBAT60/PBS40_ECE3	60	40	-	3	-
PBAT60/PBS40_ECE3_DCP0.05	60	40	-	3	0.05
PBAT80/PBSA20	80	-	20	-	-
PBAT80/PBSA20_ECE3	80	-	20	3	-
PBAT80/PBSA20_ECE3_DCP0.05	80	-	20	3	0.05
PBAT60/PBSA40	60	-	40	-	-
PBAT60/PBSA40_ECE3	60	-	40	3	-
PBAT60/PBSA40_ECE3_DCP0.05	60	-	40	3	0.05

Characterization

The melt flow index (MFI) of all samples was measured at 190 °C/2.16 kg, according to ASTM D1238, using Plastomer MFR1 (CHAREON TUT Co., Ltd.). The cryo-fractured surface morphology of neat polymers and their blends is examined by the field emission scanning electron microscope (FESEM) (MIRA3, TESCAN) operated at 10.0 KV, and samples are sputtered with gold. Young's modulus, tensile strength, elongation at break, and tension set of all samples are determined according to ASTM D412 with a crosshead speed of 500 mm/min using a universal testing machine (NRI-TS501-1508-5B, NARIN Instrument Co., Ltd.). Dichloromethane is used for the extraction experiment, since dichloromethane is a good solvent for PBAT, PBS, and PBSA but not for the crosslinked portions. The amount of gel from the PBAT/PBS and PBAT/PBSA blends is obtained from the extraction of dichloromethane for 24 h by refluxing at 80 °C. After 24 h of extraction, the obtained insoluble fractions on the filter paper are dried at 60 °C for 12 h to remove the residual, and the gel content is calculated using the following equation;

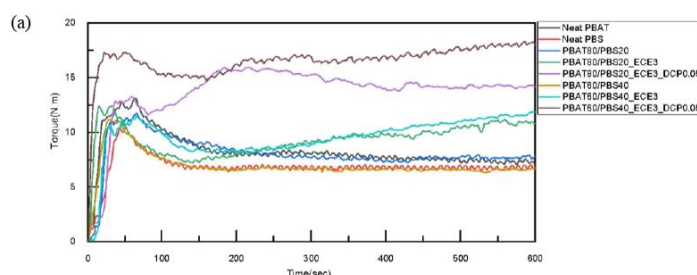
$$\% \text{ Gel content} = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100$$

where W_i and W_f are the initial weight of sample in the filter paper and the final weight of sample left in the filter paper after extraction, respectively.

Results and discussion

Mixing torque

Mixing torque values are shown in Fig. 1. The mixing torque of the internal mixer can be related to the molten polymer's viscosity. The evolution of PBAT/PBS 80/20 and 60/40 blend mixing torque curves with and without reactive agents is shown in Fig. 1a, and that of PBAT/PBSA 80/20 and 60/40 blend mixing torque curves with and without reactive agents is shown in Fig. 1b. The mixing torque curve of the non-reactive blend is lower than that of the reactive blend, whereas the addition of reactive agents leads to higher torque values because of the possible reaction between the ECE epoxide group and the carboxylic end group of polyester through the condensation reactions, which resulted in some degrees of the chemical reaction. This finding is consistent with other research who modified polyester through condensation reaction [9, 10]. The reactive epoxide groups can react with carbonyl groups in both polyesters to form copolymers, improving the compatibility of the two polymers. When ECE 3 phr is added with DCP 0.05 phr, the mixing torque curve was found to be even higher than the addition of ECE alone. The polymer chain could be partially crosslinked via the free radical reaction [7]. For PBAT/PBS 60/40 blend, the mixing torque produced similar results. It should be noted that the higher contents of PBS or PBSA lead to higher torque values due to the preferable reaction of DCP in PBS and PBSA phases.



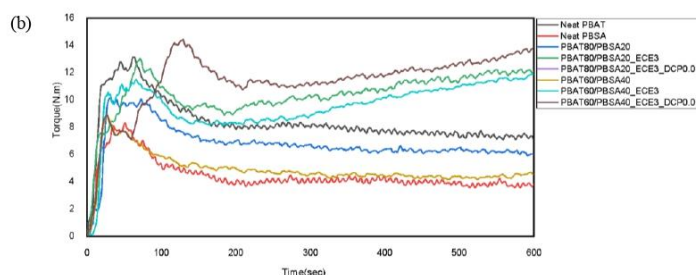


Figure 1. Mixing torques of polymer blend (a) PBAT/PBS (b) PBAT/PBSA in 80/20 and 60/40 ratio with and without reactive agents.

Melt flow index (MFI)

Fig. 2 shows the melt flow index of neat polymers and polymer blends for all investigated samples. The results show that the MFI of neat PBAT, PBS, and PBSA are 8.75, 7.95, and 13.84 g/10 min, respectively. The MFI of PBAT/PBS and PBAT/PBSA at 80/20 and 60/40 ratios reveals that the addition of ECE gives the lower MFI values. When adding ECE and DCP, the MFI significantly decreases. Polymers with high torque values would have low MFI or high viscosity, as expected. This could be due to the reaction between polymers and ECE and DCP. However, the higher contents of PBS or PBSA.

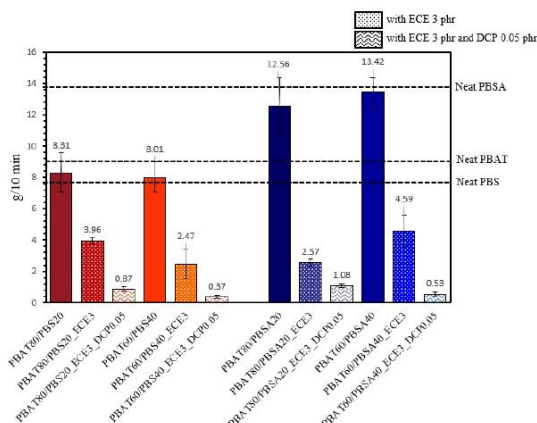


Figure 2. Melt flow index of neat polymers and polymer blends with and without reactive agent.

Morphology

SEM is used to examine the microstructure of PBAT/PBS and PBAT/PBSA blends. SEM micrographs of cryo-fractured surfaces with and without reactive agents are shown in Fig. 3. The micrographs of PBAT/PBS (Fig. 3a) and PBAT/PBSA blend (Fig. 3d) show that PBS and PBSA droplets are dispersed uniformly in the PBAT matrix. After the introduction of ECE into PBAT/PBS (Fig. 3b) and PBAT/PBSA blends (Fig. 3e), the sizes of PBS and PBSA droplets are smaller than those without reactive agents. When ECE is added to the blends, there might be a condensation

reaction. When DCP 0.05 phr is added, the droplet size decreases to smaller ones (Fig. 3c and Fig. 3f), indicating the compatibilization effect of the reactive agents.

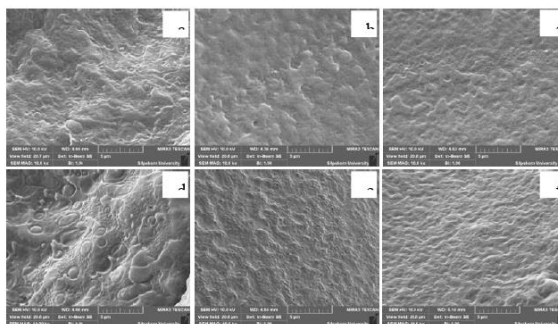
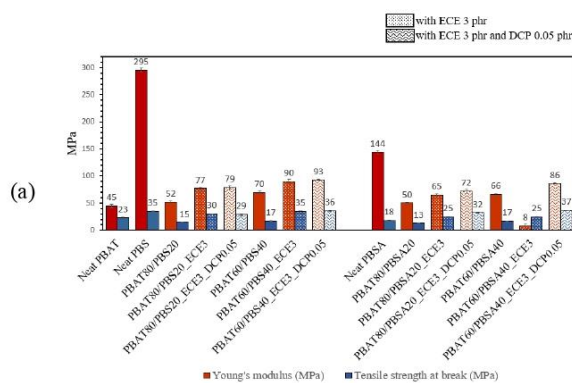


Figure 3. Micrographs of Cryo-fracture surface of (a) PBAT80/PBS20, (b) PBAT80/PBS20_ECE3, (c) PBAT80/PBS20_ECE3_DCP0.05, (d) PBAT80/PBSA20, (e) PBAT80/PBSA20_ECE3 and (f) PBAT80/PBSA20_ECE3_DCP0.05.

Mechanical properties

Young's modulus and tensile strength of all samples are shown in Fig. 4a. Fig. 4b depicts the elongation at break of all samples. The results show that neat PBAT, neat PBS, and neat PBSA have the modulus of ~45 MPa, ~295 MPa, and ~144 MPa, respectively. The tensile strengths of neat PBAT, neat PBS, and neat PBSA are ~23 MPa, ~35 MPa, and ~18 MPa, respectively, whereas the elongation at break is ~1,532%, ~58%, and ~875%, respectively. The blend of PBAT with 20 %wt PBS without reactive agents, has a modulus of 52 MPa, a tensile strength of 15 MPa, and an elongation of 677 %. These mechanical properties increase when adding ECE and with the addition of DCP because the finer dispersion phase shown in the micrographs could improve the load transfer between interfaces, causing increase mechanical properties.[8] The same result is obtained for PBAT/PBS at a 60/40 ratio, and the same results are obtained for PBAT/PBSA at both ratios.



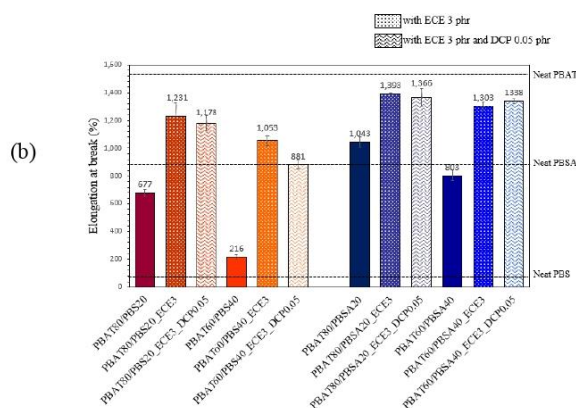


Figure 4. (a) Young's modulus and tensile strength and (b) elongation at break of neat polymers and their blends with and without reactive agent.

Tension set

Fig. 5 shows the tension set of PBAT/PBS and PBAT/PBSA with and without reactive agents with different blend ratios. The tension set is measured by elongating to 50% strain and held for 20 min. Neat PBAT, PBS, and PBSA have tension set around 28%, 88%, and 37%, respectively. When blending PBS at 20 and 40 %wt without reactive agents, the tension set are 40% and 52%, respectively. When adding ECE, the tension sets decrease to 15% and 18%, and when adding ECE and DCP, the tension sets decrease to 12% and 13%, respectively. In the case of PBAT/PBSA at 80/20 and 60/40 ratios without reactive agents, it was found that the tension sets are 24% and 29%, respectively. When adding ECE, the tension sets decrease to 13% and 17% and when adding both ECE and DCP, the tension sets decrease to 10% and 13%, respectively. The reduction in tension set is probably due to the improved mechanical properties where the crosslinking reaction may play a role.

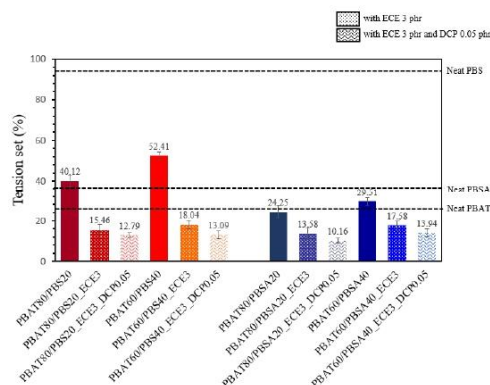


Figure 5. Tension set of PBAT/PBS and PBAT/PBSA with and without reactive agents.

Gel contents

The gel contents of PBAT/PBS and PBAT/PBSA without reactive agents are negligible and increase with the addition of ECE, when adding ECE with DCP, the gel content increases more significantly, as shown in Fig. 6. This indicates an increased reaction between DCP and PBS or PBSA. Consequently, the formed radicals can easily react with each other, leading to a crosslinking reaction [11]. These studies confirmed that the crosslinking of the PBS increases with increasing DCP content.

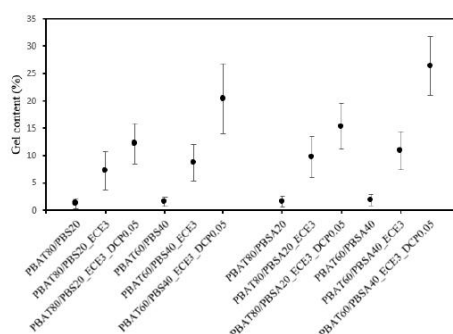


Figure 6. Gel content of the PBAT/PBS and PBAT/PBSA with and without reactive agents.

Conclusions

PBAT-based blends with dispersed phase PBS and PBSA at 80/20 and 60/40 ratios are prepared by melt mixing with and without reactive agents (ECE and DCP). The mixing torques of the blends increase, whereas MFI decreases with the addition of ECE and DCP due to the condensation reactions and free radical reactions, indicating an increased melt viscosity. From the morphology study, the dispersed phase is finer when adding ECE and DCP. In addition, mechanical properties are improved when incorporating ECE and DCP due to the improved compatibility between these polymers. At 50% elongation, the tension sets decrease with the addition of ECE and DCP, possibly due to the addition of a reactive agent causing more crosslinking of the polymer blend. The gel contents of PBAT/PBS and PBAT/PBSA at ECE 3 phr with the addition of 0.05 phr DCP confirmed the change in chemical structures, hence altering the solubility of the blends.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University.



The 4th Materials Research Society of Thailand International Conference
 "FUTURE SUSTAINABLE MATERIALS THROUGH INNOVATION AND TECHNOLOGY"
 28 FEBRUARY – 4 MARCH 2023
 SUNEI GRAND HOTEL & CONVENTION CENTER, UBON RATCHATHANI, THAILAND

References

- [1] Jiao Jian, Zeng Xiangbin and Huang Xianbo, An Overview on Synthesis, Properties and Applications of Poly(butylene-adipate-co-terephthalate)PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, (2020) S2542-5048.
- [2] Poonsub Threepopnatkul, N.C., Nattanan Wiriyamontreea and A. Phodaenga, Effect of essential oil on properties of PBAT/PBS for biopackaging films. *Conference Series*, 2175 (2022).
- [3] Muthuraj, R., M. Misra, and A.K. Mohanty, Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications. *J Appl Polym Sci*, 135 (2018).
- [4] Muthuraj, R., M. Misra, and A.K. Mohanty, Binary blends of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(butylene succinate): A new matrix for biocomposites applications, in *AIP Conference Proceedings* 1664, 150009 (2015).
- [5] Muthuraj, R., M. Misra, and A.K. Mohanty, Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation. *Journal of Polymers and the Environment*, 22 (2014) 336-349.
- [6] Nakayama, D., et al., Biodegradable Composites Developed from PBAT/PLA Binary Blends and Silk Powder: Compatibilization and Performance Evaluation. *ACS Omega*, 3 (2018) 12412-12421.
- [7] Shen Su, Rodion Kopitzky, Sengül Tolga and Stephan Kabasci, Polylactide (PLA) and Its Blends with Poly(butylene succinate) (PBS): A Brief Review. *Polymers (Basel)*, 11 (2019).
- [8] Kunyu Zhang, Manjusri Misra, and Amar K. Mohanty, Toughened Sustainable Green Composites from Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Based Ternary Blends and Miscanthus Biofiber, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10 (2014) 2345-2354.
- [9] Nanthananon, P., et al., Biodegradable polyesters reinforced with eucalyptus fiber: Effect of reactive agents, in *AIP Conference Proceedings*, 070012 (2017)
- [10] Yang, Z., et al., High-melt-elasticity poly(ethylene terephthalate) produced by reactive extrusion with a multi-functional epoxide for foaming. *Journal of Applied Polymer Science*, 135 (2018)
- [11] Muthuraj, R., M. Misra, and A.K. Mohanty, Biodegradable biocomposites from poly(butylene adipate-co-terephthalate) and miscanthus: Preparation, compatibilization, and performance evaluation. *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (2017).

รายการอ้างอิง

1. phisuttian, N., preparation and properties of thermoplastic elastomer made from biodegradation polyester blend with natural rubber. 2012.
2. Holden, G., 6 - Thermoplastic Elastomers, in Applied Plastics Engineering Handbook, M. Kutz, Editor. 2011, William Andrew Publishing: Oxford. p. 77-91.
3. Polybutylene Adipate-co-Terephthalate. Available from: http://asp.plastics.or.th:8001/files/article_file/20180624234830u.pdf.
4. Muthuraj, R., M. Misra, and A. Mohanty, Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications. Journal of Applied Polymer Science, 2017. A literature review.
5. Kang, H., et al., Novel biobased thermoplastic elastomer consisting of synthetic polyester elastomer and polylactide by in situ dynamical crosslinking method. RSC Advances, 2015. 5(30): p. 23498-23507.
6. Tanrattanakul, V. and P. Bunkaew, Effect of different plasticizers on the properties of bio-based thermoplastic elastomer containing poly(lactic acid) and natural rubber. Express Polymer Letters, 2014. 8(6): p. 387-396.
7. Ma, P., et al., Bio-based poly(lactide)/ethylene-co-vinyl acetate thermoplastic vulcanizates by dynamic crosslinking: structure vs. property. RSC Advances, 2015. 5(21): p. 15962-15968.
8. Burgoa, A., R. Hernandez, and J.L. Vilas, Toward superior applications of thermoplastic elastomer blends: doubleTgincrease and improved ductility. Polymer International, 2019. 68(6): p. 1130-1139.
9. Jha, A. and A.K. Bhowmick, Thermoplastic Elastomeric Blends of Nylon-6/Acrylate Rubber: Influence of Interaction on Mechanical and Dynamic Mechanical Thermal Properties. Rubber Chemistry and Technology, 1997. 70(5): p. 798-814.
10. Nakason, C., S. Saiwari, and A. Kaesaman, Thermoplastic vulcanizates based on maleated natural rubber/polypropylene blends: Effect of blend ratios on rheological, mechanical, and morphological properties. Polymer Engineering &

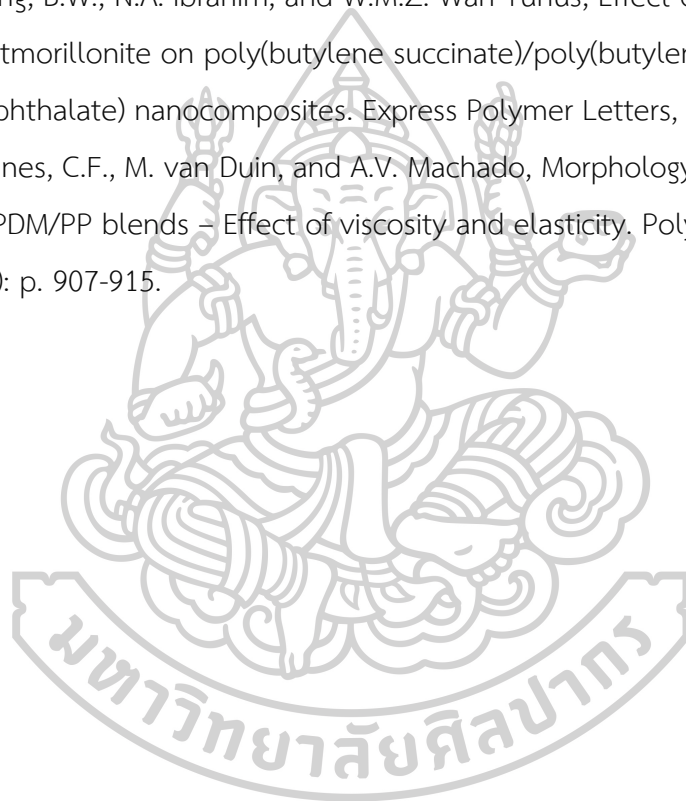
- Science, 2006. 46(5): p. 594-600.
11. Zhu, Y., et al., Comparative Study on Properties of PBAT/PBSA Film Modified by a Multi-Functional Epoxide Chain Extender or Benzoyl Peroxide. *Journal of Renewable Materials*, 2023. 11(3): p. 1303-1319.
 12. Muthuraj, R., M. Misra, and A.K. Mohanty, Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017. 135(24).
 13. Chen, Y., et al., Highly toughened polypropylene/ethylene-propylene-diene monomer/zinc dimethacrylate ternary blends prepared via peroxide-induced dynamic vulcanization. *Materials Chemistry and Physics*, 2013. 138(1): p. 63-71.
 14. Dörr, D., U. Kuhn, and V. Altstädt, Rheological Study of Gelation and Crosslinking in Chemical Modified Polyamide 12 Using a Multiwave Technique. *Polymers (Basel)*, 2020. 12(4): p. 855.
 15. Sigma-Aldrich. Dicumyl peroxide. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/TH/en/product/aldrich/329541>.
 16. Sigma-Aldrich. Dicumyl peroxide. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/TH/en/product/aldrich/329541>.
 17. Teamsinsungvon, A., et al., Melt processing of maleic anhydride grafted poly(lactic acid) and its compatibilizing effect on poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend and their composite. *Polymer Science, Series A*, 2017. 59(3): p. 384-396.
 18. D. J. KIM, W.S.K., D. H. LEE,1 K. E. MIN, L. S. PARK, I. K. KANG, I. R. JEON, K. H. SEO, Modification of Poly(butylene succinate) with Peroxide:

Crosslinking, Physical and Thermal Properties, and

Biodegradation. *Journal of applied polymer science*, 2001.

19. Muthuraj, R., M. Misra, and A.K. Mohanty, Biodegradable biocomposites from poly(butylene adipate-co-terephthalate) and miscanthus: Preparation, compatibilization, and performance evaluation. *Journal of Applied Polymer Science*. 134(43).

20. Couture, G., et al., Limonene-Based Epoxy: Anhydride Thermoset Reaction Study. *Molecules*, 2018. 23(11).
21. Shi, M., et al., Morphology, crystallization, and thermal and mechanical properties of dynamic vulcanization EPDM/PP thermoplastic elastomer. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2018. 32(7): p. 922-935.
22. Fuenmayor, E., et al., Material Considerations for Fused-Filament Fabrication of Solid Dosage Forms. *Pharmaceutics*, 2018. 10(2).
23. Chieng, B.W., N.A. Ibrahim, and W.M.Z. Wan Yunus, Effect of organo-modified montmorillonite on poly(butylene succinate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites. *Express Polymer Letters*, 2010. 4(7): p. 404-414.
24. Antunes, C.F., M. van Duin, and A.V. Machado, Morphology and phase inversion of EPDM/PP blends – Effect of viscosity and elasticity. *Polymer Testing*, 2011. 30(8): p. 907-915.





ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล

ณัฐพล เมืองแก้ว

วุฒิการศึกษา

พ.ศ. 2556 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนปากพนัง จังหวัดนครศรีธรรมราช

พ.ศ. 2562 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม

พ.ศ. 2562 ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม

ผลงานตีพิมพ์

Natthaphon Muangkaeo, Manus Seadan, Supakij Suttiruengwong, "Effect of Reactive Agents on Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Polymers derived from Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) Blends", The 4 of Materials Research Society of Thailand International Conference (MRS-Thailand 2023)

รางวัลที่ได้รับ

2560 ได้รับรางวัลชนะเลิศอันดับ 1 ในโครงการ Bioplastics Innovation Contest 2017

2564 ได้รับรางวัลชนะเลิศ “โครงการประกวดบรรจุภัณฑ์ทดแทนถุงเพาะชำกล้าไม้ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม” Bio Plus Nursery (ผลิตภัณฑ์ถุงเพาะชำย่อยสลายได้ทางชีวภาพ) และโล่รางวัล จากรัฐมนตรีกระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม จัดโดยกรมป่าไม้

2565 ได้รับรางวัลชนะเลิศแผนธุรกิจ “สุดยอด GSB Change Maker 2022 “ ในโครงการประกวดแผนธุรกิจระดับ SMEs / SME Startup ไทย จัดขึ้นโดย ธนาคารออมสิน