

รหัสโครงการ SUT7-710-57-24-16



รายงานการวิจัย

การพัฒนาบรรจุภัณฑ์พลาสติกชีวภาพที่มีความเสถียรทางความร้อนและ
ความทนแรงกระแทกดี
[Development of good thermal stability and impact strength
bioplastic packaging]

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การพัฒนาบรรจุภัณฑ์พลาสติกชีวภาพที่มีความเสถียรทางความร้อนและความทนแรงกระแทกดี

[Development of good thermal stability and impact strength bioplastic packaging]

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปราณีย์ ชุมคำโรง

ผู้ร่วมวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร.ยุพาพร รักสกุลพิวัฒน์

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2557-2558

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

พฤษภาคม 2561

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยเรื่อง การพัฒนาบรรจุภัณฑ์พลาสติกชีวภาพที่มีความเสถียรทางความร้อนและความทนแรงกระแทกดี [Development of good thermal stability and impact strength bioplastic packaging] นี้ ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2557-2558

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้โดยความร่วมมือและสนับสนุนจากผู้ช่วยวิจัย คือ นางสาวชิราภรณ์ พงศ์พุฒิพัชร นักศึกษาสาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี และบุคลากรศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปราณี ชุมสำโรง

พฤษภาคม 2561



บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) กับยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ คือ 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เตรียมขึ้นโดยใช้เทคนิคผสมแบบหลอมด้วยเครื่องบดผสมภายใน ขึ้นทดสอบถูกขึ้นรูปด้วยเครื่องกดอัด สมบัติทางกล อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT) และสัมพันธภาพของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR ถูกศึกษา พบว่า ค่าความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) และค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ NR จนถึง 15 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในขณะที่ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) และค่ามอดูลัส (modulus) ลดลง HDT ของพอลิเมอร์ผสมลดลงเล็กน้อย ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy, SEM) แสดงให้เห็นว่า PLA กับ NR ไม่เข้ากัน

ความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอดที่มีการทำรอยบากขึ้นทดสอบ (notched Izod impact strength) และไม่ทำรอยบากขึ้นทดสอบ (unnotched Izod impact strength) และค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงสุดเมื่อปริมาณ NR เท่ากับ 15 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก [PLA/NR(85/15)] โดยมีค่าเท่ากับ 167.22 กิโลจูลต่อตารางเมตร 54.31 กิโลจูลต่อตารางเมตร และ 257.85 เปรอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR ที่อัตราส่วน 85/15 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจึงถูกเลือกมาศึกษาผลของพอลิดีแลคติกแอซิด (poly(D-lactic acid), PDLA) ต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และ HDT ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR ปริมาณ PDLA มีค่าเป็น 1, 3 และ 5 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของปริมาณ PLA ในพอลิเมอร์ผสม การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA เตรียมโดยการหลอมผสม PLA และ PDLA ในเครื่องผสมภายในที่อุณหภูมิ 170 °C ความเร็วรอบโรเตอร์เท่ากับ 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 นาที ก่อนที่จะเติม NR ลงไปและผสมต่อจนครบเวลา 10 นาที ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่า ค่าความทนต่อแรงกระแทก และค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PDLA พอลิเมอร์ผสมที่แสดงสมบัติโดยรวมดีที่สุดได้แก่ พอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA(1) ซึ่งมีปริมาณ PLA NR และ PDLA เท่ากับ 84.5 15 และ 0.85 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ โดย PLA/NR/PDLA(1) มีความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอดซึ่งทำรอยบากขึ้นทดสอบ และ HDT เท่ากับ 156.14 ± 14.83 เปรอร์เซ็นต์ 30.20 ± 3.59 กิโลจูลต่อตารางเมตร และ 61.8 °C ตามลำดับ ในขณะที่พอลิแลคติกแอซิดมีความยืดสูงสุด ณ จุดขาดเป็น 18.54 ± 3.66 เปรอร์เซ็นต์ ความทนต่อแรงกระแทกเป็น 2.85 ± 0.15 กิโลจูลต่อตารางเมตร และ HDT เป็น 55.0 °C ปริมาณผลึกและทรานซิชันทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA NR และ PDLA ถูกตรวจสอบโดยเครื่องดิฟ-

เฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) พบว่า ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA NR และ PDLA สูงกว่า PLA จากข้อมูลการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง พบว่า อุณหภูมิการตกผลึกขณะให้ความร้อน (cold crystallization temperature, T_{cc}) ของพอลิเมอร์ผสมสูงกว่า T_{cc} ของ PLA อุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature, T_m) ของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีค่าสูงขึ้น ยกเว้น T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA(1) ไม่ปรากฏในการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง ข้อมูลจากการให้ความร้อนครั้งที่สอง พบว่า อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) ของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเมื่อเติม NR T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA NR และ PDLA ต่ำกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) T_g และ T_m ของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเติม PDLA แผนภาพการกระเจิงรังสีเอกซ์ (wide angle X-ray scattering, WAXS, patterns) ของพอลิเมอร์ผสมที่เติม PDLA แสดงพิกการกระเจิงของรังสีเอกซ์อันเนื่องมาผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (stereocomplex crystallite) ณ มุม 2θ เท่ากับ 10.5° 18.5° และ 23.8° ความเข้มของพิกสูงขึ้นเมื่อปริมาณ PDLA เพิ่มขึ้น

เพื่อศึกษาผลของการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อนและ HDT ของพอลิเมอร์ผสม จึงทดสอบถูกนำไปอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 10, 30 และ 60 นาที พบว่า ค่าความต้านแรงดึง ค่ามอดูลัส ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดและค่าความทนต่อแรงกระแทกพอลิเมอร์ผสมหลังการอบอ่อนมีแนวโน้มลดลง ปริมาณผลึก [X_c (%)] ของ PLA พอลิเมอร์ผสม PLA/NR และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเวลาการอบอ่อนเท่ากับ 10 นาที เมื่อเวลาการอบอ่อนเพิ่มเป็น 30 และ 60 นาที ปริมาณผลึกไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ค่า HDT มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการอบอ่อน ค่า HDT สูงสุด ของ PLA PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) พบที่เวลาการอบอ่อน 60 นาที มีค่าเท่ากับ 64.1, 60.7, 63.7, 63.3 และ 63.3°C ตามลำดับ

การทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA พอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1) ทำที่อุณหภูมิ 58°C เป็นเวลา 30 วัน ผลการทดสอบประกอบไปด้วยเปอร์เซ็นต์การดูดซับน้ำ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักคงเหลือและการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของน้ำที่ใช้แช่ซึ่งทดสอบ จากผลการทดลองพบว่า PLA และพอลิเมอร์ผสมมีรูปแบบการดูดซับน้ำ การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักคงเหลือและการเปลี่ยนแปลง pH คล้ายกัน ผลที่ได้ชี้ให้เห็นว่า การเติม NR และ PDLA เพื่อเพิ่มความเหนียวและ HDT ให้แก่พอลิแลคติกแอซิดส่งผลต่อพฤติกรรมการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA เพียงเล็กน้อย

Abstract

In this study, polymer blends of poly(lactic acid) (PLA) and natural rubber (NR) at the ratios of 95/5, 90/10, 85/15 and 80/20 (wt%) were melt blended using an internal mixer. The test specimens were molded using a compression molding machine. Mechanical properties, heat distortion temperatures (HDT) and morphologies of PLA/NR blends were studied. It was found that the impact strength and elongation at break of PLA/NR blends increased with increasing NR content up to 15 wt%. While tensile strength and Young's modulus decreased. HDT of the PLA/NR blends was slightly decreased. SEM micrographs showed that PLA/NR blends were immiscible.

The highest unnotched, notched Izod impact strength and elongation at break were found for the blend containing 15 wt% NR [PLA/NR(85/15)] which were 167.22 kJ/m^2 , 54.31 kJ/m^2 and 257.85%, respectively. Therefore, PLA/NR(85/15) was chosen to study the effect of poly(D-lactic acid) (PDLA) on mechanical, thermal properties and HDT of PLA/NR blend. The amounts of PDLA in PLA/NR(85/15) blend were 1, 3 and 5 wt% based on PLA content. PLA/NR/PDLA blends were prepared by melt mixing PLA and PDLA in an internal mixer at 170°C and a rotor speed of 60 rpm for 2 minutes. Afterthat, NR was added into mixing chamber. The mixing was continued until the total mixing time was 10 minutes. The testing results showed that impact strength and elongation at break of PLA/NR(85/15) blend were decreased with increasing PDLA content. PLA/NR/PDLA(1) blend which contained 84.15 wt% PLA, 15 wt% NR and 0.85 wt% PDLA showed the best overall properties. Elongation at break, notched Izod impact strength and HDT of PLA/NR/PDLA(1) were $156.14 \pm 14.83\%$, $30.20 \pm 3.59 \text{ kJ/m}^2$ and 61.8°C respectively, whereas those of PLA were $18.54 \pm 3.66\%$, $2.85 \pm 0.15 \text{ kJ/m}^2$ and 55°C respectively. The crystallinity [X_c (%)] and thermal transitions of PLA/NR/PDLA blends were examined using differential scanning calorimeter (DSC). It was found that X_c (%) of the PLA/NR/PDLA blends was higher than that of neat PLA. From first heating scan results, with an exception of the blend containing 1 %wt PDLA, cold crystallization temperature (T_{cc}) of the blends was higher than that of neat PLA. Melting temperature (T_m) of PLA in the blend was also shifted to higher temperature. T_{cc} of PLA phase did not find in PLA/NR/PDLA(1). From DSC second heating scan results, glass transition temperature (T_g) of PLA was increased with adding NR into PLA. T_{cc} of PLA/NR/PDLA blends were lower than PLA/NR(85/15). T_g and T_m of PLA in the blends did not significantly change with adding PDLA. Wide-angle X-ray scattering patterns of PLA/NR/PDLA blends

exhibited scattering peaks of stereocomplex crystallite at $2\theta = 10.5^\circ$, 18.5° and 23.8° . These scattering peaks become sharper with increasing PDLA content.

To study the effects of annealing treatment on the properties of the blends, the blend specimens were annealed in an air oven at 100°C for 10, 30 and 60 minutes. The tensile strength, Young's modulus, elongation at break and impact strength of the blends after annealing treatment tended to decrease. X_c (%) of PLA, PLA/NR(85/15) and PLA/NR/PDLA blends significantly increased after annealing treatment for 10 minutes. When the annealing time was increased to 30 and 60 minutes, there was no significantly change of X_c (%). HDT tended to increase with an increase of annealing time. The highest HDT of PLA, PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1), PLA/NR/PDLA(3) and PLA/NR/PDLA(5) was 64.1, 60.7, 63.7, 63.3 and 63.3 $^\circ\text{C}$ respectively. These HDT values were found at 60 minutes annealing treatment.

Hydrolytic degradation test of PLA, PLA/NR(85/15) and PLA/NR/PDLA(1) blends were performed at 58°C for 30 days. The obtained results included water absorption (%), residual mass (%) and the pH change of immersion medium. It was found that PLA and the blends showed similar water absorption profile, the change of residual mass and the change of pH. It indicated that the addition of NR and PDLA to improve toughness and HDT of PLA only slightly affected the hydrolytic degradation behavior of PLA.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ.....	ก
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย	ด
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการทำวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
1.5 หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์	3
บทที่ 2 ความเป็นมาและภูมิหลัง.....	4
2.1 ความเหนียวและการเพิ่มความเหนียวของ PLA (Toughness and toughness improvement of PLA).....	8
2.1.1 การปรับปรุงความเหนียวของ PLA โดยการผสมกับยางธรรมชาติและอนุพันธ์ของยางธรรมชาติ (Toughness improvement of PLA by blending with natural rubber and its derivatives)	9
2.1.2 การปรับปรุงความเหนียวของ PLA ด้วยการผสมกับยางสังเคราะห์ (Toughness improvement of PLA by blending with synthetic rubber) .	10
2.2 การตกผลึกของ PLA (Crystallization of PLA).....	11
2.2.1 การตกผลึกและปริมาณผลึกของ PLA (Crystallization and degree of crystallinity of PLA)	12
2.2.2 ผลของสารก่อตกผลึกต่อการตกผลึกของ PLA (Effect of nucleating agent on crystallization of PLA).....	15
2.2.3 ผลของการอบอ่อนที่มีต่อการตกผลึกของ PLA (Effect of annealing treatment on crystallization of PLA)	17

สารบัญ (ต่อ)

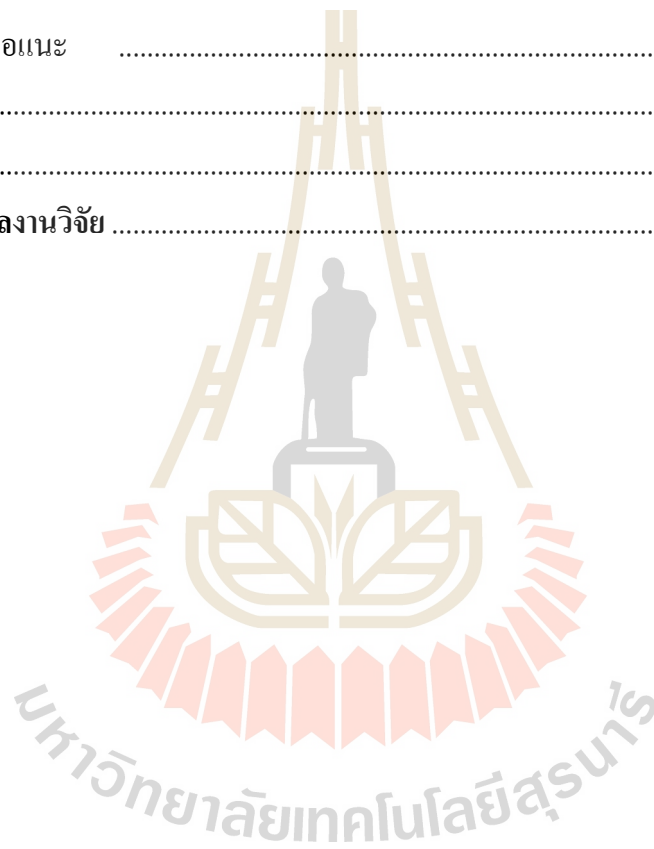
	หน้า
2.3 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (Heat distortion temperature, HDT) และการปรับปรุง HDT ของ PLA (HDT improvement of PLA).....	18
2.3.1 การเพิ่ม HDT ของ PLA โดยการเพิ่มปริมาณผลึกและอัตราการตกผลึก (Enhancing HDT of PLA by increasing crystallinity and crystallization rate)	19
2.3.2 การเพิ่ม HDT ของ PLA ด้วยการเติมสารตัวเติมหรือพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงแรงสูง (Enhancing HDT of PLA by the addition of high stiffness filler or polymers)	20
2.4 การแตกสลายทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิด (Biodegradation of PLA).....	22
2.5 การแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA (Hydrolytic degradation of PLA)	23
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	26
3.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง	26
3.2 วิธีการทดลอง.....	27
3.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR.....	27
3.2.2 การหาวิธีผสมที่เหมาะสมสำหรับเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA.....	28
3.2.3 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA	28
3.2.4 การเตรียมชิ้นทดสอบสมบัติต่าง ๆ	28
3.2.5 การอบอ่อนชิ้นทดสอบ (annealing treatment)	29
3.2.6 การตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม	29
3.2.7 การตรวจสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolytic degradation) ของชิ้นทดสอบ PLA และพอลิเมอร์ผสม	30
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง	32
4.1 ผลของปริมาณยางธรรมชาติต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA	32
4.1.1 สมบัติทางกลของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR.....	32
4.1.2 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT)	35

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.3	37
4.2	39
4.2.1	39
4.2.2	42
4.2.3	42
4.2.4	44
4.3	44
4.3.1	47
4.3.2	49
4.3.3	52
4.3.4	52
4.3.5	58
4.4	59
4.4.1	59
4.4.2	64
4.4.3	65
4.4.4	68
4.5	75
4.5.1	75
4.5.2	76

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.5.3 ความเป็นกรด-ด่าง ของน้ำที่ใช้แช่ชิ้นทดสอบ (pH of degradation medium)	78
4.5.4 ลักษณะของชิ้นทดสอบหลังจากทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสรอบ 30 วัน	79
บทที่ 5 บทสรุป	79
5.1 สรุปผลการวิจัย	80
5.2 ข้อเสนอแนะ	82
บรรณานุกรม	83
ประวัติผู้วิจัย	90
เอกสารการตีพิมพ์ผลงานวิจัย	93



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทั่วไปของ PLA (Prospector materials database, 2015).....	5
ตารางที่ 2.2 ค่า T_g , ΔC_p , T_m , ΔH_m , T_{cc} , ΔH_c และปริมาณผลึกของ PLA ที่น้ำหนักโมเลกุล (MW) ต่าง ๆ กัน (Auras et al., 2010).....	14
ตารางที่ 3.1 สมบัติเฉพาะของ IngeoTM Biopolymer 4043D ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM	26
ตารางที่ 3.2 รายการจำเพาะตามมาตรฐานยางแห่งประเทศไทยของยางธรรมชาติชนิดแท่งเกรด STR 5L.....	27
ตารางที่ 3.3 ชื่อและองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR	27
ตารางที่ 3.4 ชื่อและองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA.....	28
ตารางที่ 4.1 ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) โมดูลัส (modulus) ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) ความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และ HDT ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ปริมาณยางธรรมชาติต่าง ๆ กัน	36
ตารางที่ 4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง (first heating scan) ของ PLA, PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S).....	46
ตารางที่ 4.3 ชื่อและองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA.....	47
ตารางที่ 4.4 ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) โมดูลัส (modulus) ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) ความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และ HDT ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน.....	51
ตารางที่ 4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง (first heating scan) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA blend ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน	55
ตารางที่ 4.6 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่สอง (second heating scan) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA blend ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน	57

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.7 ข้อมูล DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่งของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที).....	74
ตารางที่ 4.8 สมบัติทางกลและ HDT ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1).....	75
ตารางที่ 4.9 ค่า pH ของน้ำขจัดไอออนที่ใช้แช่ชิ้นทดสอบ PLA พอลิเมอร์ผสมของ PLA และ HDPE ก่อนและหลังการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C.....	78
ตารางที่ 4.10 ลักษณะชิ้นทดสอบ PLA พอลิเมอร์ผสมของ PLA และ HDPE ก่อนและหลังการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C เป็นเวลา 30 วัน.....	79

สารบัญรูปรภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1	โครงสร้างเคมีของกรดแลคติก (Odian, 2004)..... 4
รูปที่ 2.2	โครงสร้างทั่วไปของ PLA..... 5
รูปที่ 2.3	แผนภาพแสดง WAXD ของ (a) PLLA และ (b) พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA/PDLA (อัตราส่วนผสม 1:1) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน โดย L แทน PLLA และ D แทน PDLA เลขที่อยู่หลัง L และ D คือน้ำหนักโมเลกุลในหน่วยกิโลกรัมต่อโมล (kg/mol) (Shao et al., 2015)..... 7
รูปที่ 2.4	แผนภาพแสดง WAXS ของพอลิเมอร์ผสม PLLA/PDLA ที่สัดส่วนโดยน้ำหนัก (weight fraction) ของ PDLA ต่าง ๆ กัน (Tsuji, 2005)..... 8
รูปที่ 2.5	โครงสร้างของซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene)..... 9
รูปที่ 2.6	DSC เทอร์โมแกรมของ PLLA และ PDLA ที่อัตราการให้ความร้อน (heating rate) เท่ากับ 10 °C/นาที (Auras et al., 2010)..... 12
รูปที่ 2.7	DSC เทอร์โมแกรมของ PLA ทางการค้า L210 จาก Boehringer, Ingelheim, Germany (Auras et al., 2010)..... 13
รูปที่ 2.8	แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction pattern) ของเม็ด PLA (PLA pellet) และฟิล์ม PLA (PLA film) (Santos and Tavares, 2014) 15
รูปที่ 2.9	แผนภาพแสดงการจัดวางชั้นทดสอบในการทดสอบเพื่อหาค่า HDT..... 18
รูปที่ 2.10	แผนภาพแสดงกลไกทั่วไปของการแตกสลายทางชีวภาพของพลาสติกภายใต้สภาวะที่มีอากาศ (Shah et al., 2008) 22
รูปที่ 2.11	แผนภาพแสดงการแตกสลายของโมเลกุล PLA โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Maharana et al., 2009) 23
รูปที่ 2.12	รูปแบบกลไกการแตกสลายที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Gorrasi and Pantani, 2013) 24
รูปที่ 4.1	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด (stress-strain) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน..... 32
รูปที่ 4.2	ความต้านแรงดึงและมอดูลัสของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน..... 33
รูปที่ 4.3	ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ของ PLA และ พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน..... 34

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.4 ความทนต่อแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน	34
รูปที่ 4.5 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน.....	35
รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชั้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก ที่กำลังขยาย 500 เท่า: (a) PLA (b) PLA/NR (95/5) (c) PLA/NR (90/10) (d) PLA/NR (80/15) และ (e) PLA/NR (80/20).....	37
รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชั้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติการดึง ที่กำลังขยาย 500 เท่า: (a) PLA (b) PLA/NR (95/5) (c) PLA/NR (90/10) (d) PLA/NR (80/15) และ (e) PLA/NR (80/20).....	38
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (stress) – ความเครียด (strain) ของ PLA PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S).....	40
รูปที่ 4.9 ความต้านแรงดึง และ โมดูลัส ของ PLA PLA/ NR(85/ 15) , PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S).....	40
รูปที่ 4.10 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของ PLA PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S).....	41
รูปที่ 4.11 ความทนต่อแรงกระแทกของ PLA PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S).....	42
รูปที่ 4.12 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT)ของ PLA PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S)	43
รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชั้นทดสอบ ที่หักในไนโตรเจนเหลว ที่กำลังขยาย 1000 เท่า: (a) PLA/NR(85/15) (b) PLA/NR/PDLA (1) และ (c) PLA/NR/PDLA (1S).....	43
รูปที่ 4.14 DSC เทอร์โมแกรมจากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (the first heating scan, heating rate 5°C/min) ของ PLA, PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S).....	45
รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (stress) – ความเครียด (strain) ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน.....	47

สารบัญรูปรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.16 ความต้านแรงดึงและมอดุลัสของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน	48
รูปที่ 4.17 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน	48
รูปที่ 4.18 ความทนต่อแรงกระแทกของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน	49
รูปที่ 4.19 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน...	50
รูปที่ 4.20 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชั้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติการดึง ที่กำลังขยาย 300 เท่า: (a) PLA/NR(85/15) (b) PLA/NR/PDLA(1) (c) PLA/NR/PDLA(3) และ (d) PLA/NR/PDLA(5)	52
รูปที่ 4.21 DSC เทอร์โมแกรมจากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (the first heating scan, heating rate 5°C/min) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ	54
รูปที่ 4.22 DSC เทอร์โมแกรมจากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (the second heating scan, heating rate 5°C/min) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ	56
รูปที่ 4.23 แผนภาพการกระเจิงรังสีเอกซ์ (Wide Angle X-ray Scattering, WAXS)ของ PDLA PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน	59
รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA blend ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที).....	60
รูปที่ 4.25 ค่าความต้านแรงดึงของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที).....	61
รูปที่ 4.26 ค่ามอดุลัสของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที).....	61

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.27 ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที).....	62
รูปที่ 4.28 ค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบ Izod ที่ไม่ได้ทำรอยบากขึ้นทดสอบ (unnotched Izod impact strength) ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ กัน (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที).....	63
รูปที่ 4.29 ค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบ Izod กรณีทำรอยบากบนขึ้นทดสอบ (notched Izod impact strength) ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ กัน (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที).....	64
รูปที่ 4.30 HDT ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที).....	65
รูปที่ 4.31 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวขึ้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติการดึง ที่กำลังขยาย 300 เท่าของ (a) PLA/NR(85/15) (b) PLA/NR/PDLA(1) (c) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที).....	66
รูปที่ 4.32 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA ที่เวลาการอบอ่อนต่าง ๆ (the first heating, heating rate 5°C/min).....	69
รูปที่ 4.33 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/NR(85/15) ที่เวลาการอบอ่อนต่าง ๆ (the first heating, heating rate 5°C/min).....	70
รูปที่ 4.34 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/NR/PDLA(1) ที่เวลาการอบอ่อนต่าง ๆ (the first heating, heating rate 5°C/min).....	71
รูปที่ 4.35 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/NR/PDLA(3) ที่เวลาการอบอ่อนต่าง ๆ (the first heating, heating rate 5°C/min).....	72
รูปที่ 4.36 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/NR/PDLA(5) ที่เวลาการอบอ่อนต่าง ๆ (the first heating, heating rate 5°C/min).....	73

สารบัญรูปร่างภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.37 เปอร์เซ็นต์การดูดซับน้ำของชิ้นทดสอบ (Water absorption, %) ณ เวลา ต่างๆ ของการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C	76
รูปที่ 4.38 เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือของชิ้นทดสอบ (Residual mass, %) ณ เวลา ต่างๆ ของการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C	77



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในการวิจัย

wt%	=	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
rpm	=	รอบต่อนาที
NR	=	ยางธรรมชาติ (natural rubber)
PDLA	=	พอลิดีแลคติกแอซิด (poly(D-lactic acid))
PLLA	=	พอลิแอลแลคติกแอซิด (poly(L-lactic acid))
PLA	=	พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid)
WAXS	=	การกระเจิงรังสีเอกซ์แบบมุมกว้าง (wide angle X-ray scattering)
DSC	=	เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter)
SEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)
X_c (%)	=	ปริมาณผลึกในหน่วยเปอร์เซ็นต์ (percent crystallinity)
T_{cc}	=	อุณหภูมิการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (cold crystallization temperature)
HDT	=	อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature)
PLA/NR	=	พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR
PLA/NR/PDLA	=	พอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วย PLA NR และ PDLA
PLA/NR(85/15)	=	ตัวอย่างการตั้งชื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR ตัวเลขในวงเล็บตัวแรก “85” แทนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ PLA และตัวหลัง “15” แทนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ NR
PLA/NR/PDLA(1)	=	ตัวอย่างการตั้งชื่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA NR และ PDLA โดยอัตราส่วนของ PLA และ NR ใช้อัตราส่วนที่แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด เลข 1 ในวงเล็บแทนเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ PDLA เทียบกับปริมาณ PLA ในพอลิเมอร์ผสม และใช้วิธีการผสมแบบผสม PLA กับ PDLA ก่อนแล้วจึงเติม NR
PLA/NR/PDLA(1S)	=	พอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA(1) ที่ใช้วิธีการผสมแบบผสม PLA NR และ PDLA พร้อม ๆ กันในขั้นตอนเดียว (1 step)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาการทำวิจัย

พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid) หรือ พีแอลเอ (PLA) เป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากกรดแลคติก สามารถแตกสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradability) และสมบัติทางกลค่อนข้างดีจึงสามารถใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ อาทิเช่น บรรจุภัณฑ์ เส้นใย ฟิล์ม และชิ้นส่วนที่ใช้ในทางการแพทย์ (Drumright, 2000) การใช้ PLA ทำให้ลดการพึ่งพาพอลิเมอร์ที่มีต้นกำเนิดจากปิโตรเลียมและลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากขยะพลาสติกแตกสลายยาก อย่างไรก็ตาม PLA มีข้อด้อยในเรื่องความเหนียวและความเสถียรทางความร้อนต่ำ เพื่อขยายขอบเขตการใช้งานทางอุตสาหกรรมของ PLA จึงมีการศึกษาการเสริมสมบัติทั้งสองของ PLA ซึ่งการเสริมความเหนียวให้กับ PLA ทำได้โดยผสม PLA กับพอลิเมอร์ที่มีความเหนียว ตัวอย่างเช่น ผสมกับยางสังเคราะห์ชนิดต่าง ๆ (Ishida, 2009) ผสมกับยางธรรมชาติ (Zhang, 2011; Bitinis, 2011; พัชรารักษ์, 2552) และผสมกับพอลิเอทิลีนไกลคอล (Hu, 2003) การเสริมความเหนียวของ PLA ด้วยการผสมกับยางธรรมชาติเป็นเรื่องที่น่าสนใจ เนื่องจากยางธรรมชาติมีแหล่งที่มาจากพืช ซึ่งสามารถลดการพึ่งพาผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียมเช่นเดียวกับการใช้ PLA นอกจากนี้ยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรใด ๆ ยังแตกสลายได้ทางชีวภาพอีกด้วย จากการศึกษาของ Bitinis และคณะ (Bitinis, 2011) และพัชรารักษ์ (2552) พบว่า การผสมยางธรรมชาติที่ยังไม่ผ่านการตัดแปรเข้ากับ PLA นั้น ช่วยเสริมความเหนียวให้กับ PLA ในระดับที่ดี และสัดส่วนที่ดีที่สุด คือ ยางธรรมชาติต่อพีแอลเอเท่ากับ 10/90 โดยน้ำหนัก สำหรับการเพิ่มความเสถียรทางความร้อนมีการศึกษา พบว่า ทำได้โดยเติมมัลติวอลล์คาร์บอนนาโนทิว (multi-walled carbon nanotube) (Kuan, 2008) หรือเติมสารเชื่อมขวางสายโซ่ (crosslinking agent) (Yang, 2008) หรือการสร้างโครงสร้างสเตอริโอคอมเพล็กซ์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (poly(L-lactic acid), PLLA) กับพอลิดีแลคติกแอซิด (poly(D-lactic acid), PDLA) (de Vos, 2010; อมรรัตน์, 2555)

งานวิจัยนี้มุ่งผลิต PLA ที่มีความเหนียวและมีความเสถียรทางความร้อน โดยทำพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติ PLA และ PDLA ซึ่งสามารถคงการแตกสลายทางชีวภาพของ PLA ไว้ รวมทั้งการใช้ประโยชน์จากพอลิเมอร์ที่มีต้นกำเนิดจากพืชซึ่งสามารถปลูกทดแทนได้เพื่อการพัฒนาที่ยั่งยืน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อตรวจสอบขั้นตอนการผสม PLA/NR และ PDLA ที่มีต่อสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA โดยใช้อัตราส่วนผสม PLA/NR ที่แสดงความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด และใช้ปริมาณ PDLA เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์
2. เพื่อตรวจสอบผลของปริมาณ PDLA ที่มีต่อสมบัติทางกล ทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และยางธรรมชาติ
3. เพื่อตรวจสอบผลของการอบอ่อนพอลิเมอร์ผสมต่อสมบัติทางกล และสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA PDLA และยางธรรมชาติ
4. เพื่อตรวจสอบสมบัติการแตกสลายทางชีวภาพของพอลิเมอร์ผสมที่แสดงสมบัติโดยรวมดีที่สุด

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ตรวจสอบผลของปริมาณยางธรรมชาติที่มีต่อสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิดีแลคติกแอซิด
2. ตรวจสอบวิธีผสมที่มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติ พอลิแอลแลคติกแอซิดและพอลิดีแลคติกแอซิดด้วยวิธีหลอมผสม (melt blending) โดยใช้อัตราส่วนผสมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิแอลแลคติกแอซิดที่แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด และคงปริมาณของพอลิดีแลคติกแอซิดไว้ที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิแอลแลคติกแอซิด
3. ใช้วิธีการผสมที่ให้สมบัติโดยรวมดีที่สุดมาเตรียมพอลิเมอร์ผสมเพื่อตรวจสอบผลของปริมาณพอลิดีแลคติกแอซิด (1 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิแลคติกแอซิด) ที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติการดึง ความทนต่อแรงกระแทก อุณหภูมิการโค้งตัวด้วยความร้อน
4. ตรวจสอบผลของการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติการดึง ความทนต่อแรงกระแทก และอุณหภูมิการโค้งตัวด้วยความร้อน
5. ตรวจสอบการการย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradation test) ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของชั้นทดสอบที่แสดงสมบัติโดยรวมดีที่สุด

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

เมื่องานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงคาดว่าจะได้รับประโยชน์ดังต่อไปนี้

1. ได้ความรู้ด้านการเสริมความเหนียวและความทนต่อความร้อนของผลิตภัณฑ์จากพลาสติกย่อยสลายได้ภายในประเทศ สามารถเผยแพร่ในวารสารวิชาการ และนำความรู้ที่ได้ไปพัฒนาต่อยอด เพื่อผลิตผลิตภัณฑ์จริง
2. เป็นแนวทางในเพิ่มความหลากหลายของการใช้งานให้กับยางธรรมชาติ
3. เพิ่มแนวทางการใช้พลาสติกที่มีต้นกำเนิดจากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนได้และลดปัญหาขยะย่อยสลายยาก
4. เป็นการพัฒนาความสามารถทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุของประเทศอย่างต่อเนื่อง

1.5 หน่วยงานที่นำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์

ผลงานวิจัยที่ได้จะเป็นองค์ความรู้ที่สามารถนำไปวิจัยและพัฒนาต่อในระดับที่สูงขึ้น ดังนั้นหน่วยงานแรกที่สามารถนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ คือ สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ โดยใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับโครงการวิจัยในระดับบัณฑิตศึกษา หน่วยงานลำดับต่อมา คือ กลุ่มผู้ผลิตผลิตภัณฑ์จากพีแอลเอและยางธรรมชาติ

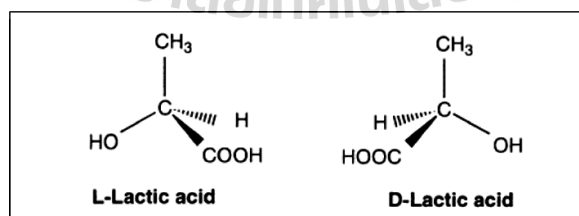
บทที่ 2

ความเป็นมาและภูมิหลัง

การผลิตและการใช้พลาสติกทั่วโลกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง จากผลการสำรวจของพลาสติกยุโรป (PlasticsEurope) ในปี ค.ศ. 2016 (PlasticsEurope, 2015) พบว่า การผลิตพลาสติกของโลกเพิ่มขึ้นจาก 225 ล้านตัน ในปี ค.ศ. 2004 เป็น 322 ล้านตัน ในปี ค.ศ. 2015 ซึ่งเพิ่มขึ้นถึง 43 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงเวลา 10 ปี การใช้พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถแตกสลายได้ทางชีวภาพ (non-biodegradable polymer) ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก หลายประเทศมีการส่งเสริมหรือออกกฎหมายบังคับให้นำผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถแตกสลายทางชีวภาพเหล่านั้นมาผ่านกระบวนการต่าง ๆ เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ (recycle) และมีการวิจัยพัฒนาเพื่อผลิตและสร้างผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์ที่แตกสลายทางชีวภาพ (biodegradable polymers)

พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid) หรือเรียกแบบย่อว่า พีแอลเอ (PLA) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ (bio-based polymer) ซึ่งมีการผลิตและจำหน่ายในปริมาณสูงตั้งแต่ปี 2001 (Lunt, 1998; Vink et al., 2003) นอกจาก PLA จะสามารถแตกสลายทางชีวภาพ (biodegradability) และเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต (biocompatibility) (Garlotta, 2001; Ikada and Tsuji, 2000) PLA ยังมีค่ามอดุลัสและความแข็งแรงสูง (Datta et al., 1995)

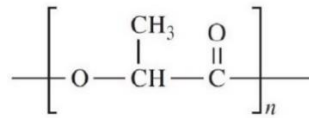
มอนอเมอร์ของ PLA คือ กรดแลคติก (2-hydroxy propanoic acid) กรดแลคติกผลิตได้จากทั้งการสังเคราะห์ทางปิโตรเคมีและกระบวนการหมัก มีไอโซเมอร์ 2 รูปแบบ คือ แอลไอโซเมอร์ (L-lactic acid) และดีไอโซเมอร์ (D-lactic acid) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างเคมีของกรดแลคติก (Odiان, 2004)

PLA ทางการค้าจะมีหน่วยซ้ำที่มาจากมอนอเมอร์ชนิดแอลไอโซเมอร์อยู่มาก เนื่องจากแบคทีเรียส่วนใหญ่ที่ใช้ในกระบวนการหมักทำให้เกิดกรดแลคติกชนิดแอลไอโซเมอร์ (L-lactic

acid) ขณะที่กรดแลคติกชนิดดีไอโซเมอร์ (D-lactic) เกิดขึ้นเพียง 1-2% (Xavier, 2010) โครงสร้างโดยทั่วไปของ PLA แสดงไว้ในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทั่วไปของ PLA

PLA ที่มีสัดส่วนของแอลไอโซเมอร์สูงกว่าร้อยละ 90 มีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (semicrystalline polymer) แต่หากมีดีไอโซเมอร์ในสายโซ่เพิ่มขึ้นจะมีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (amorphous polymer) การผลิต PLA สามารถทำได้หลายวิธี หลัก ๆ แล้ว ได้แก่ สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรง (direct condensation polymerization) และสังเคราะห์โดยผ่านปฏิกิริยาการเปิดวง (ring-opening polymerization) ของแลคไทด์ จากสมบัติที่ดีของ PLA ดังตัวอย่างสมบัติที่แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 ทำให้มีการใช้ PLA ในการผลิตผลิตภัณฑ์กันอย่างแพร่หลาย

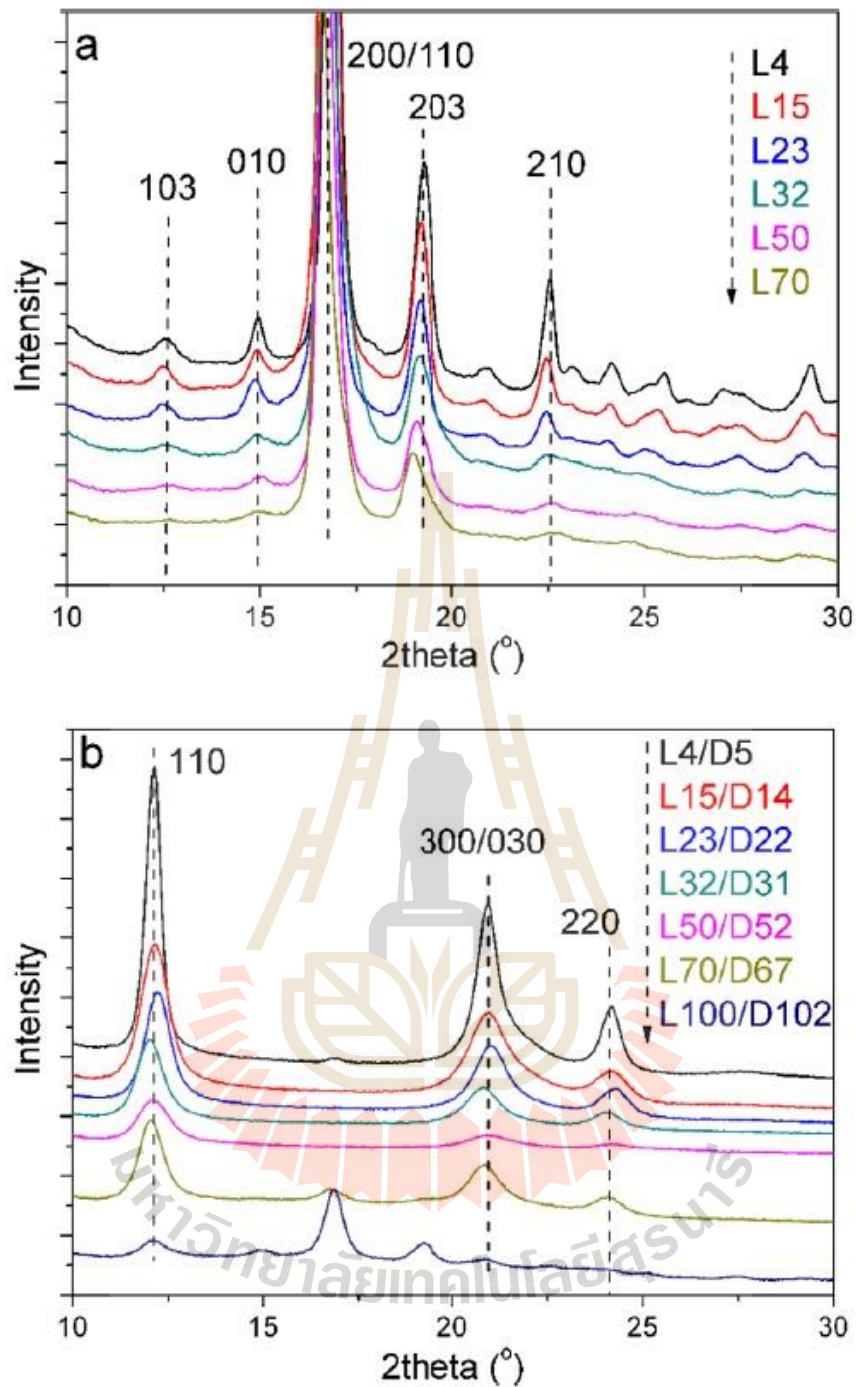
ตารางที่ 2.1 สมบัติทั่วไปของ PLA (Prospector materials database, 2015)

Properties	Typical Value	Test Method
Physical		
Density (g/cm ³)	1.24	ASTM D792
Melt Index (210°C, 2.16 kg), g/10min	6-70	ASTM D1238
Mechanical		
Tensile Modulus (psi)	293000- 514000	ASTM D638
Tensile Strength (psi)	7080 - 8150	ASTM D638
Elongation at break (%)	0.50 - 9.2	ASTM D638
Notched Izod Impact (ft·lb/in)	0.30-0.88	ASTM D256
Thermal		
Deflection Temperature Under Load 66 psi (°C)	49.5-55	ASTM D648
Glass Transition Temperature (°C)	44-62	DSC
Melting Temperature (°C)	157-170	DSC
Peak Crystallization Temperature (°C)	130-164	ASTM D3418

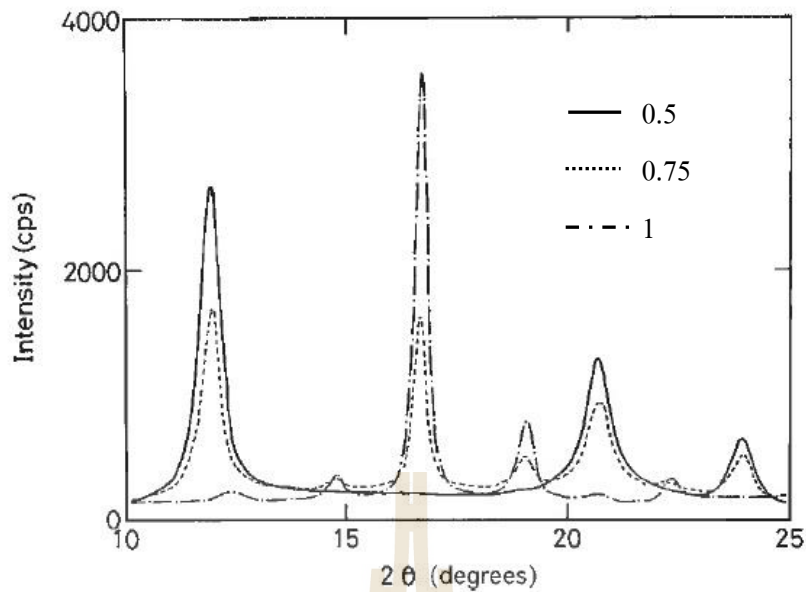
แม้ว่า PLA จะมีสมบัติที่ดีหลายประการ ข้อด้อยที่สำคัญของ PLA คือ ความทนต่อแรงกระแทกต่ำ และความเสถียรต่อความร้อนไม่ดี อุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT) ของ PLA อยู่ที่ 54-60 °C จึงจำกัดขอบเขตการใช้งานของ PLA เช่น ไม่สามารถนำไปบรรจุเครื่องดื่มหอหรืออาหารร้อนเกินอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g)

แนวทางเพิ่มความเหนียวแก่ PLA ที่น่าสนใจและมีการรายงานไว้ว่ามีประสิทธิภาพ คือ การใช้อยางธรรมชาติ (natural Rubber, NR) ซึ่งมาจากต้นยางพารา พันธุ์ฮีเวียบราซิลเลียนซิส (Hevea brasiliensis) เป็นสารปรับปรุงความเหนียว (impact modifiers) แก่ PLA (Bitinis et al., 2011; Juntuek et al., 2012; Pongtanayut et al., 2013) อนุภาคยางทำตัวเป็นศูนย์รวมความเค้น (stress concentrators) ช่วยเพิ่มการดูดซับพลังงานของพอลิเมอร์ที่แตกหักแบบเปราะ (brittle polymers) และส่งผลให้วัสดุมีความเหนียวดีขึ้น (Pongtanayut et al., 2013) นอกจากนี้ NR ยังสามารถแตกสลายทางชีวภาพ และยังเป็นผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรของประเทศไทย จึงเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจสำหรับการปรับปรุงความเหนียวของ PLA

HDT ของพอลิเมอร์สามารถปรับปรุงได้หลายวิธี ได้แก่ การทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล (crosslink) ของพอลิเมอร์ การเพิ่ม T_g และการเพิ่มปริมาณผลึกของพอลิเมอร์โดยการเติมสารก่อผลึก (Tang et al., 2012; Shi et al., 2012; Harris and Lee, 2008; Yu et al., 2012) สารก่อผลึกที่น่าสนใจอย่างหนึ่งสำหรับ PLA ได้แก่ ผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (stereocomplex crystallite, SC) ที่เกิดขึ้นจากการผสมพอลิแลคติกแอซิด (poly(L-lactic acid), PLLA) และพอลิดีแลคติกแอซิด (poly(D-lactic acid), PDLA) SC เป็นผลึกรูปร่างแบบไตรคลินิก 3/1 เฮลิกซ์ (triclinic form with 3/1 helix) ซึ่งต่างจาก PLLA และ PDLA บริสุทธิ์ที่ตกผลึกรูปร่างออร์ทอโรมบิก 10/3 เฮลิกซ์ (orthorhombic form with 10/3 helix) (Brizzolara et al., 1996) วิธีการตรวจสอบผลึก SC สามารถทำได้โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (wide-angle X-ray diffraction, WAXD) หรือการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (wide-angle X-ray scattering, WAXS) ตัวอย่าง WAXD และ WAXS แสดงไว้ในรูปที่ 2.3 และ 2.4 ตามลำดับ พิกัดการเลี้ยวเบนและการกระเจิงรังสีเอกซ์ที่แสดง SC ปรากฏที่ 2θ เท่ากับ 12.0, 21.0, 24.0° (Shao et al., 2015; Tsuji, 2005) โดยความเข้มของพีคขึ้นอยู่กับอัตราส่วนการผสมและน้ำหนักโมเลกุลของ PLLA และ PDLA ที่นำมาผสม ผลึก SC มีแรงยึดเหนี่ยวภายในโครงสร้างแบบแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals interactions) ที่แข็งแรงจึงมีผลให้จุดหลอมเหลวสูงขึ้น โดยผลึก SC ที่สมบูรณ์จะมีอุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature, T_m) = 230 °C สูงกว่า T_m ของ PLLA หรือ PDLA ประมาณ 50°C (Shao et al., 2015) Zou และคณะ (Zou et al., 2012) ศึกษาการตกผลึกและพฤติกรรมทางความร้อนของ PLLA/PDLA (1-5 %wt) พบว่า อัตราการตกผลึกของ PLLA เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของ PDLA และระยะเวลาในการอบอ่อน ส่งผลให้ปริมาณผลึก ค่า HDT และ T_m สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดง WAXD ของ (a) PLLA และ (b) พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA/PDLA (อัตราส่วนผสม 1:1) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน โดย L แทน PLLA และ D แทน PDLA เลขที่อยู่หลัง L และ D คือน้ำหนักโมเลกุลในหน่วยกิโลกรัมต่อโมล (kg/mol) (Shao et al., 2015)



รูปที่ 2.4 แผนภาพแสดง WAXS ของพอลิเมอร์ผสม PLLA/PDLA ที่สัดส่วนโดยน้ำหนัก (weight fraction) ของ PDLA ต่าง ๆ กัน (Tsuji, 2005)

การเติมยางธรรมชาติเพื่อให้ PLA มีความเหนียวเพิ่มขึ้น และการเติม PDLA เพื่อให้เกิดผลึก สเตอริโอคอมเพล็กซ์ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกแก่ PLA แล้วส่งผลให้ HDT มีค่าเพิ่มขึ้นนี้เป็นวิธีที่ คาดว่าจะไม่รบกวนข้อดีในเรื่องการแตกสลายทางชีวภาพของ PLA

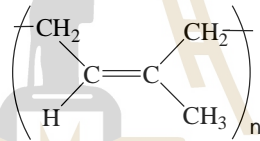
2.1 ความเหนียวและการเพิ่มความเหนียวของ PLA (Toughness and toughness improvement of PLA)

ความเหนียว (toughness) คือ ความสามารถของวัสดุในการดูดซับพลังงานและเปลี่ยนแปลงรูปร่างแบบพลาสติก (plastically deform) ก่อนที่จะเกิดการแตกหัก ตรวจสอบโดยใช้การทดสอบทางกล เช่น การทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) และการทดสอบสมบัติการดึง (tensile testing) ความเหนียวที่ได้จากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (impact toughness) ของวัสดุแสดงถึงระดับการดูดซับพลังงานที่ได้รับจากแรงทางกลจนทำให้วัสดุแตกหัก (Kim and Michler, 1998) ส่วนกรณีการทดสอบสมบัติการดึง ความเหนียวจะสัมพันธ์กับพื้นที่ใต้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (stress) – ความเครียด (strain) ความเหนียวยังดูได้จากความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) ซึ่งโดยทั่วไปความเหนียวเพิ่มขึ้นเมื่อมีความยืดสูงสุด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น

การเพิ่มความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดโดยส่วนใหญ่จะใช้กระบวนการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพอลิเมอร์เหนียว (tough polymers) หรือพอลิเมอร์ในกลุ่มยาง (rubbery polymers)

2.1.1 การปรับปรุงความเหนียวของ PLA โดยการผสมกับยางธรรมชาติและอนุพันธ์ของยางธรรมชาติ (Toughness improvement of PLA by blending with natural rubber and its derivatives)

ยางธรรมชาติประกอบด้วย ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis 1,4-polyisoprene) (รูปที่ 2.5) อยู่ประมาณ 93-94% น้ำยางธรรมชาติเป็นของเหลวที่ไหลออกมาจากต้นยางพารา (*Hevea brasiliensis*) ในรูปอิมัลชัน อนุภาคยางมีขนาดตั้งแต่ 50 อังสตรอม จนถึง 30,000 อังสตรอม (3 ไมโครเมตร) ยกเว้นบางครั้งอาจมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 5-6 ไมโครเมตร น้ำหนักโมเลกุลปกติอยู่ในช่วง 10^4 - 10^7 กรัม/โมล ขึ้นอยู่กับอายุของต้นยาง สภาพอากาศ กระบวนการแยกน้ำยาง และปัจจัยอื่น ๆ การกระจายน้ำหนักโมเลกุลปกติอยู่ในช่วง 2.5-10 (Bhowmick and Stephens, 2001)



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene)

ประโยชน์ของยางธรรมชาติ คือ มีความยืดหยุ่นสูง ทนต่อความร้อนที่เกิดขึ้นได้ดี และมีความต้านทานเชิงกลสูง นอกจากนี้ยังเป็นวัสดุที่ปลูกทดแทนได้และแตกสลายได้ทางชีวภาพ ในขณะที่ยางธรรมชาติสังเคราะห์ส่วนใหญ่ผลิตมาจากวัสดุที่ใช้แล้วหมดไป เช่น น้ำมัน (Nakason et al., 2003) ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น

Bitinis และคณะ (Bitinis et al., 2011) ศึกษาผลของการปรับเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับยางธรรมชาติต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสม อาทิเช่น สัณฐานวิทยา อัตราการเกิดผลึกและสมบัติทางกล โดยพารามิเตอร์ซึ่งคณะผู้วิจัยปรับเปลี่ยน ได้แก่ อุณหภูมิ (160-180°C) ระยะเวลาในการผสม (10 และ 15 นาที) และความเร็วของ rotor ของเครื่องผสมแบบภายใน (30, 60, and 90 rpm) ปริมาณของยางธรรมชาติที่ศึกษาคงไว้ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก คณะผู้วิจัยพบว่า ขนาดอนุภาคของ NR และการกระจายขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ความเร็วของ rotor และระยะเวลาในการผสม โดยผู้วิจัยเสนอว่า การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ PLA เมทริกซ์มีความเหนียวลดลง ทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น และการรวมตัวกันของอนุภาคเกิดได้ง่าย สำหรับ

สภาวะการผสมที่ให้ผลดีที่สุด คือ การผสมที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 10 นาที และอัตราเร็วของ rotor เท่ากับ 60 rpm ซึ่งทำให้อนุภาคยางมีขนาดใกล้เคียงกันสม่ำเสมอมากที่สุดที่ประมาณ 1.15 ± 0.40 ไมโครเมตร ที่สภาวะการผสมนี้พีแอลเอมีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดเพิ่มเป็น 200 เปอร์เซ็นต์ จากเดิม PLA ที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติมีเปอร์เซ็นต์การดึงยึดเพียง 5 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีผลให้ PLA เกิดผลึกได้เร็วขึ้นและปริมาณผลึกเพิ่มมากขึ้น

Zhang และคณะ (Zhang et al., 2013) ศึกษาการใช้ยางอีพอกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) เป็นสารเสริมความเหนียวสำหรับ PLA โดยใช้ ENR ที่มีเปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชันต่างกัน 2 ระดับ ได้แก่ 20 โมลเปอร์เซ็นต์ (ENR20) และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ (ENR50) ผลการทดลองที่คณะผู้วิจัยพบ คือ ENR มีผลให้ค่ามอดูลัสและค่าความต้านแรงดึงมีค่าลดลง ในขณะที่ค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดและค่าความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มสูงขึ้น โดย ENR20 มีผลให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้น 6 เท่า ในขณะที่ ENR50 มีผลให้เพิ่มขึ้น 3 เท่า คณะผู้วิจัยเสนอว่า สาเหตุที่ทำให้ความทนต่อแรงกระแทกสูงขึ้นในระดับดังกล่าว คือ แรงยึดเหนี่ยวที่ดีระหว่าง PLA และ ENR

Juntuek และคณะ (Juntuek et al., 2012) ตรวจสอบผลของการเสริมความเหนียวแก่ PLA โดยยางธรรมชาติและการใช้ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิไกลซีดิลเมทาคริเลต (NR-g-GMA) เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (compatibilizer) ระหว่างพีแอลเอกับยางธรรมชาติ ผลการตรวจสอบที่คณะผู้วิจัยเสนอ คือ การเติมยางธรรมชาติในปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักลงในพีแอลเอทำให้เปอร์เซ็นต์การดึงยึดและค่าความทนต่อแรงกระแทกมีค่าเพิ่มสูงขึ้นมากที่สุด และการเติม NR-g-GMA ลงในพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ทั้งเปอร์เซ็นต์การดึงยึดและความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้นอย่างชัดเจน

Pongtanayut และคณะ (Pongtanayut et al., 2013) ศึกษาสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ (PLA/NR blend) และ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (PLA/ENR blend) PLA/NR blend และ PLA/ENR blend ได้จัดทำขึ้นที่ส่วนประกอบต่างๆตั้งแต่ 0-30% โดยน้ำหนัก ผลการศึกษาพบว่าความเหนียวของ PLA ได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้นอย่างมีนัยสำคัญโดยการผสมกับยางธรรมชาติ ปริมาณของ NR ที่ 10% ให้สมบัติของพอลิเมอร์ผสมสูงสุด ในกรณีของการเพิ่มขึ้นของ ENR ความสามารถในการตกผลึก ความต้านทานความร้อนและสมบัติแรงดึงของ PLA/ENR blend ลดลง

2.1.2 การปรับปรุงความเหนียวของ PLA ด้วยการผสมกับยางสังเคราะห์ (Toughness improvement of PLA by blending with synthetic rubber)

Zhao และคณะ (Zhao et al., 2013) ศึกษาผลของยาง ultrafine full-vulcanized powdered rubber (EA-UFPR) ที่มีต่อสมบัติทางกลของ PLA โดยเตรียมมาสเตอร์แบท (master batch) ของพอลิ-

เมอร์ผสม PLA/EA-UFPR ที่มีปริมาณ EA-UFPR เท่ากับ 30% โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่อง co-rotating twin-screw extruder จากนั้นเจือจาง master batch ด้วย PLA เพื่อให้ได้ความเข้มข้นของ UFPR ในพอลิเมอร์ผสมเท่ากับ 0.5, 1, 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ความทนต่อแรงกระแทกของ PLA/EA-UFPR blend เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ EA-UFPR ความยืดหยุ่นสูงสุด ณ จุดขาดมีค่าสูงสุดเมื่อปริมาณ EA-UFPR เท่ากับ 3 % โดยน้ำหนัก ค่าความต้านทานแรงดึงลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณ EA-UFPR เพิ่มขึ้น

Petchwattana และคณะ (Petchwattana et al., 2012) ค้นคว้าการใช้อนุภาคยางอะครีเลต (ultrafine acrylate rubber particles) เป็นสารปรับปรุงความเหนียวของ PLA โดยใช้ปริมาณของอนุภาคยางอะครีเลตเท่ากับ 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 และ 10% โดยน้ำหนัก ผสมโดยใช้เครื่อง conical co-rotating twin screw extruder ขึ้นรูปขึ้นทดสอบพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบฉีด (injection molding machine) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ความทนต่อแรงกระแทกและความยืดหยุ่นสูงสุด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณยางอะครีเลต

Yu และคณะ (Yu et al., 2014) ศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคไทด์โดยเทคนิคการผสมแบบหลอมกับเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนฐานชีวภาพ (bio-based polyurethane, TPU) โดยใช้ปริมาณ TPU ตั้งแต่ 0-20% โดยน้ำหนัก ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ค่าความทนต่อแรงกระแทกของ PLA/TPU blend เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ TPU จนถึง 15% โดยน้ำหนัก

2.2 การตกผลึกของ PLA (Crystallization of PLA)

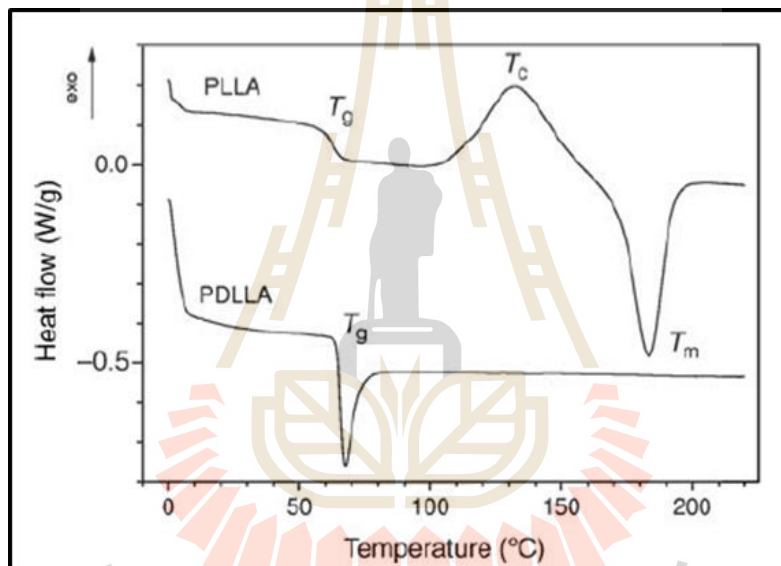
PLA เป็นได้ทั้งพอลิเมอร์แบบอสัณฐาน (amorphous polymer) และพอลิเมอร์กึ่งผลึก (semicrystalline polymer) โดยขึ้นอยู่กับสเตอริโอเคมี (stereochemistry) และประวัติการได้รับความร้อนที่ผ่านมา (thermal history)

PLLA และ PDLA เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก ในขณะที่พอลิแลคติกแอซิดที่มีทั้งแอลและดีไอโซเมอร์ผสมกันอยู่ (Poly(D,L-lactic acid, PDLLA) เป็นพอลิเมอร์แบบอสัณฐาน (Robertson, 2013) T_g ของ semicrystalline PLA อยู่ที่ประมาณ 50 ถึง 60 °C และ T_m อยู่ในช่วง 130 ถึง 180 °C ขึ้นอยู่กับปริมาณของผลึกและน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight, MW) ของพอลิเมอร์ PLA ทางการค้าจะเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่าง PLLA และ PDLLA มีโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึกและมีน้ำหนักโมเลกุลสูง (สูงกว่า 100 kDa) (Lim et al., 2008)

แม้ว่า PLA จะเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก แต่ภายใต้การเย็นตัวอย่างรวดเร็วในสภาวะการขึ้นรูป โดยทั่วไป PLA แทบจะไม่ตกผลึกเลย (Kawamoto et al., 2007) อัตราการตกผลึกที่ต่ำของ PLA ส่งผลให้ความเสถียรต่อความร้อนต่ำและจำกัดการใช้งานของ PLA

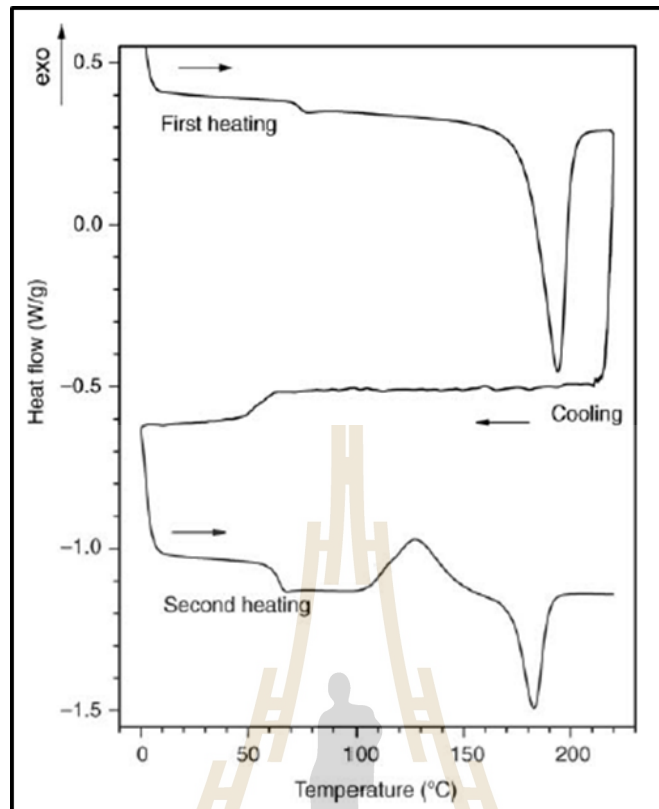
2.2.1 การตกผลึกและปริมาณผลึกของ PLA (Crystallization and degree of crystallinity of PLA)

รูปที่ 2.6 แสดงเทอร์โมแกรม (thermogram) ที่ได้จากการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter DSC) ของ PDLLA (MW = 70 kDa) และ PLLA (MW = 200 kDa) จะเห็นได้ว่า PDLLA เป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน มีเฉพาะค่า T_g ส่วน PLLA ที่เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึกมีทั้ง T_g , T_m และอุณหภูมิการตกผลึกขณะได้รับความร้อน (cold crystallization temperature, T_c) โดยค่า T_g ของทั้ง PLLA และ PDLLA อยู่ที่ประมาณ $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ พิกัดการตกผลึกของ PLA อยู่ในช่วง $100\text{-}160\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยศูนย์กลางของพิกัดการตกผลึกอยู่ที่ประมาณ $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ T_m อยู่ที่ประมาณ $182\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 2.6 DSC เทอร์โมแกรมของ PLLA และ PDLLA ที่อัตราการให้ความร้อน (heating rate) เท่ากับ $10\text{ }^{\circ}\text{C/นาท}$ (Auras et al., 2010)

PLA ทางการค้า (L210 จาก Boehringer, Ingelheim, Germany, น้ำหนักโมเลกุล 200 kDa) แสดง T_g และ T_m แต่ไม่มี T_c เมื่อได้รับความร้อน (first heating) จากอุณหภูมิ $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ไปถึง $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (heating rate = $10\text{ }^{\circ}\text{C/นาท}$) (ดูรูปที่ 2.7) แสดงให้เห็นว่า PLA ชนิดนี้ผ่านการเตรียมด้วยวิธีที่ทำให้เกิดผลึกที่สมบูรณ์มาแล้ว แต่เมื่อทำให้ PLA ที่อยู่ในสภาวะหลอม ณ อุณหภูมิ $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ เย็นตัวลงมาที่อุณหภูมิ $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (cooling) พบเพียง T_g บ่งชี้ว่า PLA ตกผลึกได้ช้าไม่สามารถตกผลึกในสภาวะการทำให้เย็นตัวลงที่อัตรา $10\text{ }^{\circ}\text{C/นาท}$ และเมื่อให้ความร้อนกับ PLA อีกครั้ง จาก $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ไปถึง $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (second heating) จึงพบทั้ง T_g , T_c และ T_m (Auras et al., 2010) สรุปได้ว่า PLA ทางการค้าเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึกที่มีอัตราการตกผลึกช้าและการตกผลึกขึ้นอยู่กับกระบวนการเตรียม



รูปที่ 2.7 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA ทางการค้า L210 จาก Boehringer, Ingelheim, Germany (Auras et al., 2010)

ตารางที่ 2.2 แสดง T_g , T_m , T_{cc} , ความร้อนของการตกผลึก (crystallization enthalpy, ΔH_c) ความร้อนของการหลอมเหลวผลึก (melting enthalpy, ΔH_m) และการเปลี่ยนแปลงความร้อนจำเพาะที่ T_g (change of specific heat at T_g , ΔC_p) ซึ่งได้จากการทดสอบ PLA ที่น้ำหนักโมเลกุลต่างๆ กันด้วย DSC และ ปริมาณผลึก (X_c (%)) ซึ่งคำนวณตามสมการต่อไปนี้

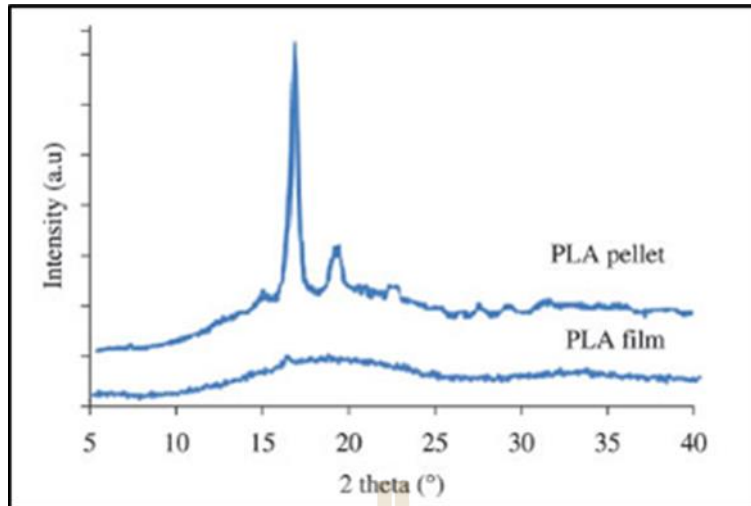
$$X_c(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (2.1)$$

เมื่อ ΔH_m^0 คือ ความร้อนของการหลอมเหลวของ PLA ที่ปริมาณผลึก 100% ซึ่งมีค่าเท่ากับ 93 จูลล์ต่อกรัม (Auras et al., 2010).

ตารางที่ 2.2 ค่า T_g , ΔC_p , T_m , ΔH_m , T_{cc} , ΔH_c และปริมาณผลึกของ PLA ที่น้ำหนักโมเลกุล (MW) ต่าง ๆ กัน (Auras et al., 2010).

First Heating							
MW (kDa)	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g K))	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)		
2	58	0.17	147	48	51		
30	79	0.06	171	68	73		
200	73	0.22	192	67	72		
Cooling							
MW (kDa)	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g K))			
2	-	-	39	0.56			
30	96	21	50	0.32			
200	-	-	55	0.5			
Second Heating							
MW (kDa)	T_g (°C)	ΔC_p (J/(g K))	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
2	43	0.54	107	9	142	9	0
30	55	0.32	97	21	174	50	31
200	64	0.51	127	25	181	26	1

แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction pattern, XRD) ของ PLA (รูปที่ 2.8) แสดงให้เห็นว่า พิล์ม PLA เป็นพอลิเมอรรอสถฐาน ในขณะที่ XRD ของเม็ด PLA แสดงความเป็นพอลิเมอริกผลึกโดยมีพีคปรากฏที่มุม 2θ เท่ากับ 19.4° ซึ่งเป็นตำแหน่งที่แสดงผลึกของ PLA (dos Santos Almeida et al., 2012) ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า การขึ้นรูป PLA มีผลต่อการเกิดผลึก โดย PLA พิล์มที่เตรียมโดยวิธี solution casting สายโซ่พอลิเมอริ์ไม่สามารถจัดเรียงตัวเป็นผลึก (Santos and Tavares, 2014) ในขณะที่ PLA เม็ดที่เตรียมจากการอัดรีดมีเวลาเพียงพอในการตกผลึก



รูปที่ 2.8 แผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction pattern) ของเม็ด PLA (PLA pellet) และฟิล์ม PLA (PLA film) (Santos and Tavares, 2014)

2.2.2 ผลของสารก่อตกผลึกต่อการตกผลึกของ PLA (Effect of nucleating agent on crystallization of PLA)

พฤติกรรมการตกผลึก เช่น จลศาสตร์การตกผลึก โครงสร้างผลึกและการจัดเรียงผลึกมีผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Maiti et al., 2002; Tang et al., 2012; Shi et al., 2012) การศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของ PLA จึงมีความสำคัญเนื่องจากการตกผลึกมีอิทธิพลต่อทั้ง โครงสร้างผลึก ปริมาณผลึก สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางกลของ PLA อาทิเช่น การเพิ่มปริมาณผลึกของ PLA เป็นวิธีที่พบว่า มีประสิทธิภาพในการเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนของ PLA (Tang et al., 2012; Lee et al., 2009)

การตกผลึก (crystallization) แบ่งออกเป็นขั้นการเกิดนิวเคลียส (nucleation) และขั้นการเจริญเติบโต (growth) ของนิวเคลียส การเกิดนิวเคลียสแบ่งเป็น 2 แบบหลัก ๆ คือ แบบที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของสิ่งอื่น ๆ ที่สัมผัสกับพอลิเมอร์หลอม เช่น สารตัวเติม ฟองอากาศหรือฝุ่น เรียกว่า “heterogeneous nucleation” และแบบที่เกิดโดยตัวพอลิเมอร์เอง เรียกว่า homogeneous nucleation

การเพิ่มปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ทำได้โดยเติมสารก่อผลึก (nucleating agent) ซึ่งจะอยู่ในสถานะของแข็ง ณ อุณหภูมิการตกผลึกของพอลิเมอร์ ทำให้มีผลึกขนาดเล็กจำนวนมากเกิดขึ้นรอบ ๆ พื้นผิวของสารก่อผลึก ส่งผลให้ความหนาแน่นของนิวเคลียสเพิ่มขึ้น สารก่อผลึกมีทั้งกลุ่มที่เป็นสารประกอบอินทรีย์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (low molecular weight organic compound nucleating agent) สารก่อผลึกที่เป็นพอลิเมอร์ (polymeric nucleating agent) และสารก่อผลึกอนินทรีย์ (inorganic nucleating agent)

2.2.2.1 สารก่อผลึกอินทรีย์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Low molecular weight organic compound nucleating agent)

ตัวอย่างสารก่อผลึกอินทรีย์ที่มีประสิทธิภาพสำหรับ PLA ได้แก่ N,N'-ethylenebis (1,2-hydroxystearamide) (EBH) โดย Nam และคณะ (Nam et al., 2006) พบว่า ทำให้เกิด tanscrystallites บนผิวหน้าสัมผัสระหว่าง PLA และ EBH อัตราการตกผลึกโดยรวมเพิ่มขึ้นตามปริมาณที่เพิ่มขึ้นของ EBH

Tang และคณะ (Tang et al., 2012) พบว่าอัตราการตกผลึกและปริมาณผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเติม EBH โดยเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกปริมาณครึ่งหนึ่ง (isothermal crystallization halftime) ที่อุณหภูมิ 105°C ลดลงจาก 18.8 นาที สำหรับ PLA เป็น 2.8 นาทีสำหรับ PLA ที่เติม EBH 1 %

2.2.2.2 สารก่อผลึกที่เป็นพอลิเมอร์ (Polymeric nucleating agent)

สารก่อผลึกที่เป็นพอลิเมอร์โดยส่วนใหญ่ ได้แก่ เทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์ที่เป็นผลึก (thermoplastic crystalline polymers) พอลิเมอร์กึ่งผลึก (semicrystalline polymers) และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PDLA ซึ่งทำให้เกิดผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (stereocomplex crystallites, SC) (Narita, Katagiri, and Tsuji., 2011; Ahmed et al., 2014) พอลิเมอร์เหล่านี้จะตกผลึกที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิการตกผลึกของ PLA จึงเป็นนิวเคลียสเร่งกระบวนการตกผลึกของ PLA ได้ (Yokohara and Yamaguchi., 2008)

Yokohara และ Yamaguchi (Yokohara and Yamaguchi, 2008) พบว่า ในการทำพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly(butylenes succinate), PBS) หยดของ PBS (PBS droplet) ที่กระจายอยู่ใน PLA เมทริกซ์ทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสในการตกผลึกของ PLA

Aliotta และคณะ (Aliotta et al., 2017) พบว่า การเติม PDLA ที่ปริมาณ 1-3 wt% ลงใน PLA ทำให้เกิดผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์และทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกแก่ PLA ช่วยเพิ่มปริมาณผลึกของ PLA เพิ่มมากขึ้น

Schmidt และ Hillmyer (Schmidt and Hillmyer, 2001) ศึกษาการตกผลึกของ PLLA/PDLA (1-5 wt%) พบว่า อัตราการตกผลึกของ PLLA เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของ PDLA

Zou และคณะ (Zou et al., 2018) ศึกษาผลการเติม PDLA ที่มีต่อการตกผลึกของ PLA โดยใช้ปริมาณของ PDLA เท่ากับ 0.05 ถึง 1 wt% และรายงานว่ ปริมาณ PDLA ที่ใช้ส่งผลความหนาแน่นของนิวเคลียสเพิ่มขึ้นและอัตราการเกิดผลึกของ PLA เร็วขึ้น

2.2.2.3 สารก่อผลึกอนินทรีย์ (Inorganic nucleating agent)

นอกเหนือจากสารประกอบอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและสารก่อผลึกที่เป็นพอลิเมอร์ สารอนินทรีย์หลายชนิดสามารถเป็นสารก่อผลึกแก่ PLA เช่น ทัลค์ (talc) มอนโมริลโลไนท์ (montmorillonite, MMT) ซิลิกา (SiO_2), และ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)

Kolstad (1996) พบว่า ทัลค์เป็นสารก่อผลึกที่มีประสิทธิภาพสำหรับ PLA การเติมทัลค์ที่ปริมาณ 6% ทำให้ความหนาแน่นของนิวเคลียส PLA เพิ่มขึ้นถึง 500 เท่า

Ublekov และคณะ (Ublekov et al., 2012) ศึกษาผลของความเข้มข้นของ MMT ที่มีต่อการตกผลึกของ PLLA โดยเตรียมเป็นพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตระหว่าง PLLA/MMT ที่ปริมาณ MMT เท่ากับ 0, 1, 3, 5, 7 และ 9% ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ปริมาณผลึก PLA/MMTnanocomposite เพิ่มขึ้นอย่างมากที่ปริมาณ MMT สูงกว่า 5%

Buzarovska และ Grozdanov (Buzarovska and Grozdanov, 2012) ค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับผลของไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่มีต่อสมบัติทางความร้อนและการย่อยสลายของ PLA โดยเตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิต PLA/ TiO_2 ที่มีปริมาณ TiO_2 เท่ากับ 0.5, 1, 2, 5 และ 10 wt% ด้วยวิธี solution casting พบว่า ปริมาณผลึกของคอมโพสิตเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ TiO_2 จนถึง 5 wt%

2.2.3 ผลของการอบอ่อนที่มีต่อการตกผลึกของ PLA (Effect of annealing treatment on crystallization of PLA)

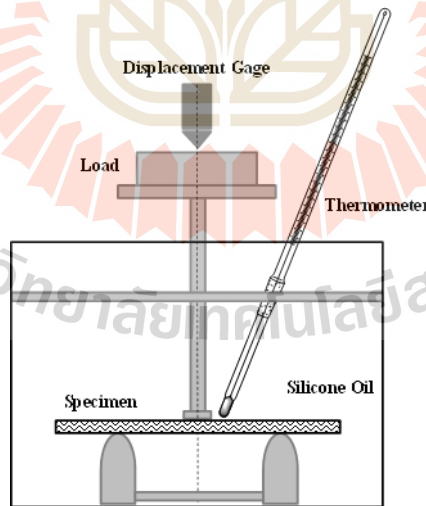
เมื่อนำพอลิเมอร์ที่ตกผลึกไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิระหว่าง T_g และ T_m หรือที่เรียกว่า “การอบอ่อน (annealing treatment)” เป็นระยะเวลาที่เพียงพอจะทำให้เกิดการปรับโครงสร้างส่งผลให้ปริมาณผลึกเพิ่มมากขึ้น

Tábi และคณะ (Tábi et al., 2010) ศึกษาผลของระยะเวลาและอุณหภูมิการอบอ่อนที่มีต่อโครงสร้างและปริมาณผลึกของชิ้นทดสอบ PLA ที่เตรียมขึ้นโดยกระบวนการฉีดขึ้นรูป (injection moulding) อุณหภูมิการอบอ่อนที่คณะผู้วิจัยศึกษา ได้แก่ 80 100 และ 120 °C อบอ่อนเป็นเวลา 10 ถึง 60 นาที และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค wide angle x-ray diffraction (WAXD) ผลการทดสอบได้ว่า PLA ที่ไม่ผ่านการอบอ่อนมีลักษณะใสและไม่แสดงพีคของความเป็นผลึกบนกราฟที่ได้จาก WAXD ในขณะที่ชิ้นทดสอบที่อบอ่อนจะมีสีขาวขุ่นเพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาและอุณหภูมิการอบอ่อนที่เพิ่มขึ้น การอบอ่อนที่อุณหภูมิ 80 °C พีคของผลึกปรากฏที่ค่ามุม $2\theta = 16.3^\circ$ และความสูงของพีคเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาการอบอ่อนที่เพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิการอบอ่อนเพิ่มเป็น 120 °C พีคที่แสดงความเป็นผลึกปรากฏ 3 ตำแหน่ง ได้แก่ที่ ค่ามุม $2\theta = 14.8^\circ, 19.0^\circ$ และ 22.3° ซึ่งให้เห็นว่าปริมาณผลึกของ PLA สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการอบอ่อนเพิ่มมากขึ้น

Zou และคณะ (Zou et al., 2012) ตรวจสอบผลของเวลาการอบอ่อนและปริมาณ PDLA ที่มีต่อการตกผลึกของ PLLA โดยใช้ DSC ปริมาณ PDLA ที่เติมลงใน PLLA เมทริกซ์เท่ากับ 0, 1 และ 5 wt% อบอ่อนขึ้นทดสอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 10 นาที ขึ้นทดสอบทั้งหมดแสดง T_g ที่ประมาณ 55 °C และ T_m ประมาณ 153 °C แต่ขึ้นทดสอบที่เติม PDLA มีพีก T_m ของผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์เพิ่มขึ้นมาที่อุณหภูมิประมาณ 210 °C พื้นที่ใต้พีก T_m ของสเตอริโอคอมเพล็กซ์เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ PDLA เพิ่มขึ้น และการเพิ่มปริมาณของ PDLA จาก 1% ไปเป็น 5% มีผลให้ปริมาณผลึกของขึ้นทดสอบเพิ่มขึ้นจาก 11.6% เป็น 42.8%

2.3 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (Heat distortion temperature, HDT) และการปรับปรุง HDT ของ PLA (HDT improvement of PLA)

อุณหภูมิการโก่งตัวด้วยความร้อน (HDT) คือ อุณหภูมิที่พอลิเมอร์หรือพลาสติก โก่งตัวไปเป็นระยะ 0.25 มิลลิเมตร ภายใต้สภาวะการทดสอบมาตรฐาน เช่น มาตรฐาน ASTM D648 ที่ดำเนินการทดสอบโดยให้แรงแก่ขึ้นทดสอบ (specimen) ขนาดเท่ากับ 0.455 MPa หรือ 1.82 MPa ในลักษณะคดโค้ง 3 จุด (three point bending) และวางขึ้นทดสอบไว้ในช่องของเหลวซึ่งมักเป็นน้ำมันซิลิโคน (silicone oil) ที่บรรจุอยู่ในเครื่องมือควบคุมการให้ความร้อน (ดังรูปที่ 2.9) อัตราการให้ความร้อนแก่ของเหลวเท่ากับ 2°C/นาที ค่า HDT ไว้ใช้สำหรับตรวจสอบความต้านทานความร้อนระยะสั้น



รูปที่ 2.9 แผนภาพแสดงการจัดวางขึ้นทดสอบในการทดสอบเพื่อหาค่า HDT

แม้ว่า PLA มีข้อดีในแง่ของความต้านทานแรงดึงและมอดุลัสสูง แต่ข้อด้อยในเรื่องของ HDT ที่มีค่าต่ำ (HDT อยู่ที่ประมาณ 55-60 °C) ทำให้จำกัดศักยภาพการใช้งานทางการตลาด ตัวอย่างเช่น ชิ้นส่วนที่ผลิตจาก PLA อาจจะเสีรูประหว่างการขนส่งหรือเสีรูประหว่างการใช้งาน ไม่สามารถใส่

บรรจุของขณะร้อน (hot-filling application) เพื่อการใช้งาน PLA ที่กว้างขวางมากยิ่งขึ้น ค่า HDT ของ PLA จึงควรได้รับการปรับปรุง

ปัจจัยที่มีผลต่อ HDT ของพอลิเมอร์ ได้แก่ T_g ความแข็งแรง และปริมาณผลึก โดยทั่วไป HDT ของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผลึกเพิ่ม (Zhang et al., 2016) เนื่องจากการตกผลึกทำให้สายโซ่เคลื่อนไหวได้ยากขึ้น การเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล (crosslink) ซึ่งช่วยจำกัดการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการปรับปรุง HDT นอกจากนี้การเติมสารตัวเติมหรือสารเติมแต่งที่มีความสามารถในการต้านทานความร้อนก็เป็นอีกแนวทางหนึ่งในการเพิ่ม HDT

การปรับปรุง HDT ของ PLA ทำได้หลายวิธี ได้แก่ การเติมสารก่อผลึก และการเติมสารตัวเติมหรือทำเป็นพอลิเมอร์ผสมกับพอลิเมอร์ที่มีความเสถียรความร้อนสูง

2.3.1 การเพิ่ม HDT ของ PLA โดยการเพิ่มปริมาณผลึกและอัตราการตกผลึก (Enhancing HDT of PLA by increasing crystallinity and crystallization rate)

ปริมาณผลึกเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อ HDT ของพอลิเมอร์ที่ตกผลึก การเพิ่มปริมาณผลึกสามารถปรับปรุงความแข็งแรงของพอลิเมอร์ ดังนั้นการปรับปรุง HDT ของ PLA มักทำโดยการเพิ่มปริมาณผลึก (Harris and Lee, 2008) จากที่กล่าวไปข้างต้น วิธีเพิ่มปริมาณผลึกที่ทำได้ไม่ยาก คือ การเติมสารก่อผลึก สารก่อผลึกช่วยเพิ่มความหนาแน่นของนิวเคลียส จึงมีผลให้อัตราการตกผลึกเพิ่มตามไปด้วย นอกจากนี้ การเติมสารก่อผลึกร่วมกับการอบอ่อน PLA มีผลให้ปริมาณผลึกเพิ่มมากขึ้น (Harris and Lee, 2008)

Harris และ Lee (Harris and Lee, 2008) ตรวจสอบการปรับปรุงสมบัติทางกลและทางความร้อนของ PLA โดยใช้สารก่อผลึก EBH คณะผู้วิจัยพบว่า EBH เพียง 2% มีผลให้พฤติกรรมการตกผลึกของ PLA เปลี่ยนไปทั้งในสภาวะการตกผลึกแบบคงอุณหภูมิ (isothermal crystallization) และการตกผลึกที่ไม่คงอุณหภูมิ (nonisothermal crystallization) โดยทำให้ T_c และระยะเวลาที่ใช้ในการตกผลึกลดลง ปริมาณผลึกสูงขึ้น โมดูลัสดัดโค้ง (flexural stiffness) ความต้านแรงดัดโค้ง (flexural strength) และ HDT ของ PLA มีค่าสูงขึ้นด้วย

Yu และคณะ (Yu et al., 2012) ตรวจสอบผลของทัลค์ที่ผ่านการดัดแปรผิวหน้าด้วยไซเลน (3-aminopropyltriethoxysilane) ที่มีต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของ PLA โดยปริมาณทัลค์ใน PLA/ทัลค์ คอมโพสิต เท่ากับ 0, 2.5, 5, 10, 15, 20 และ 25% ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า อัตราการตกผลึกและปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณทัลค์ ส่งผลให้ HDT มีค่าเพิ่มขึ้น

Shi และคณะ (Shi et al., 2012) ศึกษาผลของการอบอ่อนต่อ HDT ของพอลิเมอร์คอมโพสิตระหว่าง PLA/เส้นใยไฟเบอร์/ทัลค์ โดยอบอ่อนขึ้นทดสอบพอลิเมอร์คอมโพสิตที่อุณหภูมิเท่ากับ 110 120 และ 130 °C เป็นเวลา 30 นาที หลังผ่านการอบอ่อนแสดงให้เห็นว่าค่า HDT ของ

คอมโพสิตที่มีปริมาณเส้นใยและทัลค์เท่ากับ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงค่า HDT สูงสุดเท่ากับ 94.5 °C

Tang และคณะ (Tang et al., 2012) ศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกและสมบัติทางกลของ PLA ที่เติมสารก่อผลึก EBH ที่ปริมาณ 1% (PLA/EBH(99/1)) และอบอ่อนที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 1, 2, 5, 10 และ 20 นาที พบว่า HDT ของ PLA/EBH (99/1) สูงกว่าของ PLA หลังจากที่ได้รับ การอบอ่อน HDT เพิ่มขึ้นจาก 51°C เป็น 93°C นอกจากนี้ยังได้ว่า HDT ของ PLA และ PLA/EBH (99/1) เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาอบอ่อนเพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของ HDT เป็นผลมาจากปริมาณผลึกที่เพิ่มมากขึ้น

Zou และคณะ (Zou et al., 2012) ตรวจสอบผลของ PDLA ต่อสมบัติทางความร้อนของ PLLA ที่ปริมาณ PDLA เท่ากับ 0, 1 และ 5 wt% (ตัวอย่าง P0, P1, P5) ซึ่งตัวอย่างสำหรับการทดสอบ HDT ถูกอบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 10, 30, 60 นาที HDT ของ PLLA/PDLA เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาอบอ่อนและปริมาณ PDLA เพิ่มขึ้น (สูงถึง 105°C) ความต้านทานความร้อนสูงขึ้นอาจเป็นผลมาจากปริมาณผลึกที่เพิ่มมากขึ้น หลังจากการอบอ่อน HDT ของ P5 สูงกว่าของ PLLA บริสุทธิ์ ประมาณ 50 °C การปรับปรุงนี้เป็นเพราะ PLLA/PDLA เกิดผลึกสเตรโอไอคอมเพล็กซ์

Wootthikanokkhan และคณะ (Wootthikanokkhan et al., 2013) ศึกษาผลของการอบอ่อน ต่อสมบัติทางความร้อนของ PLA composite ซึ่งมีสารเติมแต่งทั้ง 3 ชนิด คือ kenaf fiber (20 pph), Cloisite30B nanoclay (5 pph), และ hexagonal boron nitrile (h-BN; 5 pph) composite ถูกเตรียมโดยใช้เครื่อง twin screw extruder พบว่าค่า HDT ของ PLA เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 53.2 เป็น 99.7°C หลังจากที่ได้รับ การอบอ่อน นอกจากนี้ค่า HDT ของ PLA composite ที่ผ่านการอบอ่อนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ HDT ของ PLA ที่ผ่านการอบอ่อน ค่า HDT สูงสุดคือ 128 °C ซึ่งได้จาก PLA/kenaf fiber (20 pph) composite และ PLA/h-BN composite ที่ผ่านการอบอ่อน มีค่า HDT สูงเป็นอันดับที่สอง คือ 111 °C การใช้ Cloisite30B เป็นสารเติมแต่งสำหรับ PLA ทำให้ค่า HDT ของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 57 เป็น 103 °C หลังจากผ่านการอบอ่อน การปรับปรุงเหล่านี้เกิดจากสองปัจจัยที่เป็นไปได้ นั่นคือปริมาณผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นหลังการอบอ่อนและความสามารถในการเสริมแรงให้ PLA เมทริกซ์ ที่แตกต่างกันของสารเติมแต่งแต่ละชนิด

2.3.2 การเพิ่ม HDT ของ PLA ด้วยการเติมสารตัวเติมหรือพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงแรงสูง (Enhancing HDT of PLA by the addition of high stiffness filler or polymers)

ความแข็งแรงแรง (stiffness) หมายถึง ความสามารถของวัสดุในการต้านทานต่อการเสียรูปภายใต้แรงกระทำ HDT เป็นค่าที่บอกถึงความแข็งแรงแรงของวัสดุเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การปรับปรุงความแข็งแรงแรงของ PLA เพื่อให้ PLA มีค่า HDT เพิ่มขึ้น ทำได้โดยผสมกับพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงแรงสูง หรือเติมสารเสริมแรงเสริมซึ่งโดยทั่วไปแล้วมีความแข็งแรงแรงมากกว่า PLA เมทริกซ์

Serizawa และคณะ (Serizawa et al., 2006) ศึกษาผลของเส้นใยปอแก้ว (kenaf fiber) ที่มีต่อการเสริมแรงและ HDT ของ PLA ที่ใช้กับผลิตภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยบดเส้นใยปอแก้วให้มีความยาวต่ำกว่า 5 มม. (ความยาวเฉลี่ยประมาณ 3 มม.) เตรียมคอมโพสิตระหว่าง PLA/kenaf fiber ที่ปริมาณเส้นใยเท่ากับ 0, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอบอ่อนขึ้นทดสอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ค่าความเสถียรต่อความร้อนและค่ามอดุลัสของ PLA คอมโพสิตเพิ่มขึ้นอย่างมาก และค่า HDT ภายใต้การใช้แรงทดสอบ 1.8 MPa ของพอลิเมอร์คอมโพสิตเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณเส้นใยเพิ่มขึ้น

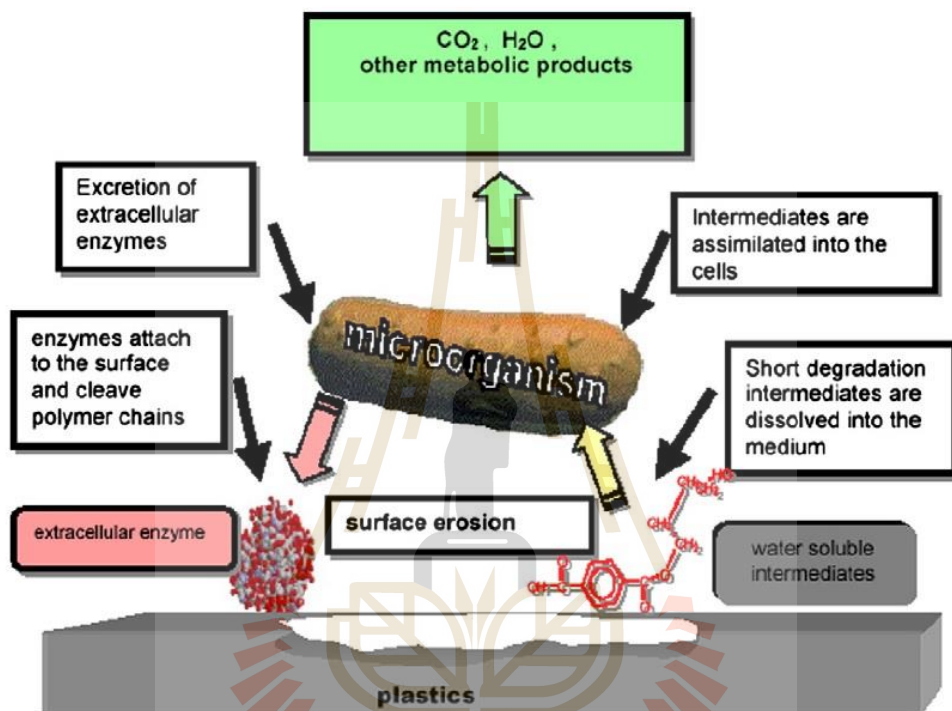
Lee และคณะ (Lee et al., 2009) ศึกษาผลของเส้นใยปอแก้ว (kenaf fiber) ที่ไม่ผ่านและผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยไซเลนชนิด 3-glycidoxypropyl trimethoxy silane (GPS) ที่มีต่อสมบัติทางความร้อนของ PLA โดยเตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิตของ PLA กับเส้นใยปอแก้วที่ปริมาณเส้นใยเท่ากับ 0, 10, 30, 50 และ 70 % และรายงานผลว่า HDT ของคอมโพสิตมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อใช้เส้นใยที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวที่ปริมาณเส้นใยเท่ากับ 10% โดยเพิ่มจากค่า 57 °C ของ PLA ไปเป็น 140 °C หลังจากนั้นค่า HDT เพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณเส้นใยที่เพิ่มขึ้นจนมีค่า HDT สูงสุดเท่ากับ 160 °C เมื่อปริมาณเส้นใยในพอลิเมอร์คอมโพสิตมากกว่า 10% การปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยไม่ได้ทำให้ค่า HDT แตกต่างจากกรณีที่ไม่ปรับปรุงพื้นผิวมากนัก

Shih และคณะ (Shih et al., 2011) ศึกษาผลของเส้นใยกล้วย (BF) ต่อสมบัติทางความร้อนของ PLA/banana fiber (BF) เส้นใยกล้วยถูกนำไปแช่ในสารละลาย 4% NaOH เป็นเวลา 45 นาที และเติม silane coupling agent (triethoxy-vinylsilane) เพื่อให้ได้เส้นใยที่ปรับปรุงพื้นผิว (MBF) PLA composite ที่มีปริมาณของ MBF เท่ากับ 20, 40, 60 wt% ถูกเตรียมขึ้น การเติม MBF ลงไปใน PLA เมทริกซ์เท่ากับ 40 wt% HDT ของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 62 °C เป็น 139 °C ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการยึดเกาะที่ดีระหว่าง MBF และ PLA เมทริกซ์ และเส้นใยกล้วยมีความเสถียรต่อความร้อนสูง

Guo และคณะ (Guo et al., 2015) ศึกษาสมบัติทางความร้อนเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และพอลิออกซีเมทิลีน (polyoxymethylene, POM) ที่มีอัตราส่วนของ PLA/POM เท่ากับ 75/25, 65/35, 60/40, 50/50, 40/60 และ 25/75 (w/w) คณะผู้วิจัยรายงานว่า อัตราการตกผลึกและปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ POM เพิ่มขึ้น เป็นผลให้ HDT มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย และ HDT เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณ POM มากกว่า 40% โดย HDT เพิ่มขึ้นจาก 65.5 °C ของ PLA เป็น 133 °C

2.4 การแตกสลายทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิด (Biodegradation of PLA)

การแตกสลายทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ อาทิเช่น สัณฐานวิทยา (morphology) ปริมาณผลึก โครงสร้างเคมีปฐมภูมิ (primary chemical structure) ซึ่งปริมาณผลึกเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดอัตราของการแตกสลายทางชีวภาพของพอลิแลคติกแอซิด รูปที่ 2.10 แสดง กลไกทั่วไปของการย่อยสลายทางชีวภาพของพลาสติกภายใต้สภาวะที่มีอากาศ



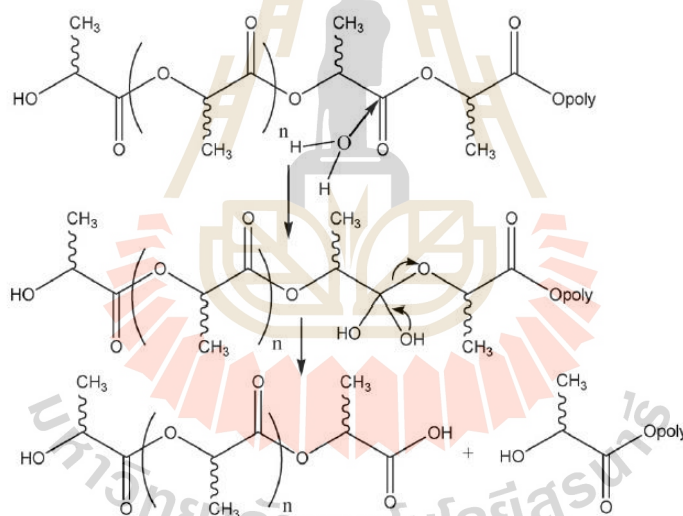
รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงกลไกทั่วไปของการแตกสลายทางชีวภาพของพลาสติกภายใต้สภาวะที่มีอากาศ (Shah et al., 2008)

การแตกสลายทางชีวภาพของ PLA แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ในขั้นตอนแรกเป็นขั้นการแตกตัวของพอลิเมอร์ โดยทั่วไปสายโซ่ PLA จะขาดออก ณ ตำแหน่งของพันธะเอสเทอร์ (ester bonds) นำไปสู่การจัดเรียงตัวของโอลิโกเมอร์ (oligomers) ดังนั้นจำนวนของ oligomers หลังจากการขาดของสายโซ่ จะขึ้นอยู่กับจำนวนของพันธะเอสเทอร์ที่มีอยู่ในสายโซ่หลักของ PLA หลังการการแตกตัวของพอลิเมอร์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแลคติก (lactic acid) ในขั้นตอนสองและสุดท้ายกรดแลคติกจะถูกใช้ในวัฏจักรของ citric acid ซึ่งการย่อยสลายสารอาหารใด ๆ ให้สมบูรณ์ได้เป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำต้องเข้าวัฏจักรนี้เสมอ เกิดการแตกออกเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และน้ำ ในที่มีเอนไซม์ (enzyme) ที่ผลิตโดยจุลินทรีย์ (Maharana et al., 2009)

การแตกตัวของพอลิเมอร์ ณ ตำแหน่งพันธะเอสเทอร์ซึ่งเป็นขั้นตอนเริ่มต้นของการแตกสลายทางชีวภาพของ PLA มักเกิดผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolytic degradation) ดังนั้นปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสสามารถส่งผลกระทบต่ออัตราการแตกสลายทางชีวภาพของ PLA ซึ่งมีการรายงานว่าตัวอย่าง PLA ที่แตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้อย่างรวดเร็วจะมีอัตราการแตกสลายทางชีวภาพที่เร็วด้วย (Pantani and Sorrentino, 2013)

2.5 การแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA (Hydrolytic degradation of PLA)

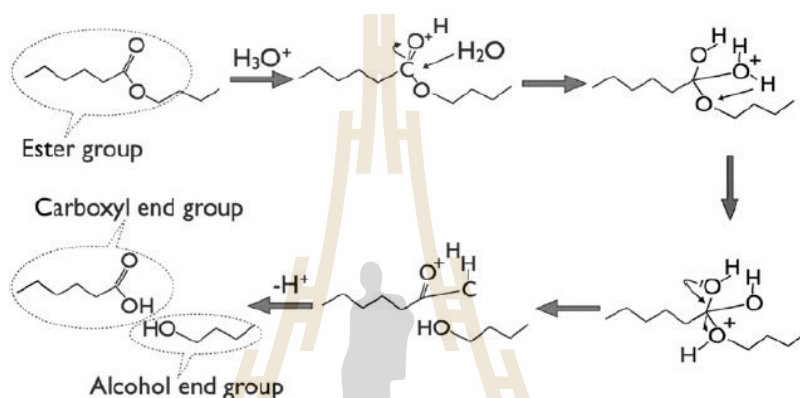
การแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสพบในพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์ พอลิเอโนไฮดรไรต์ พอลิคาร์บอนเนต และพอลิยูรีเทน โดยเริ่มต้นจากโมเลกุลน้ำแพร่ผ่านเข้าสู่ชั้นทดสอบพอลิเมอร์ หลังจากนั้น โมเลกุลน้ำทำให้เกิดการแตกสลายโดยเกิดการขาดออกจากกันของสายโซ่พอลิเมอร์ตรงบริเวณพันธะเอสเทอร์หรือเอไมด์ สำหรับการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA ซึ่งมีหมู่เอสเทอร์ในสายโซ่แสดงไว้ในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงการแตกสลายของโมเลกุล PLA โดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Maharana et al., 2009)

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เกิดขึ้นโดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic hydrolysis) และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (non-catalytic hydrolysis) ซึ่งประเภทแรกยังแบ่งออกได้เป็น 2 แบบ คือ แบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์เร่งให้เกิดการแตกสลาย (external catalytic degradation) และแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการแตกสลาย (internal catalytic degradation) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจาก

ภายนอกมี 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ต่างๆ (enzyme) เช่น depolymerase- lipase esterase และ glycohydrolase ในกรณีนี้จัดเป็นการแตกสลายทางชีวภาพ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช่เอนไซม์ (Non-enzyme) เช่น โลหะแอลคาไลด์ (alkaline metal) เบส (base) และกรด (acid) ที่มีอยู่ในสถานะแวดล้อมในธรรมชาติ ในกรณีนี้จัดเป็นการแตกสลายทางเคมี สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นใช้หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ของหมู่เอสเทอร์หรือเอไมด์บริเวณปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยาการแตกสลาย ปฏิกิริยาการแตกสลายภายใต้สภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 รูปแบบกลไกการแตกสลายที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Gorrasi and Pantani, 2013)

Gorrasi และคณะ (Gorrasi and Pantani, 2013) ได้ทำการศึกษาผลของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA ที่ผลิตเพื่อการค้าซึ่งมีปริมาณ D-isomer ต่างกัน โดยเกรดของ PLA ที่ใช้ในการศึกษา คือ 4060D, 2002D และ 4032D ซึ่งมีปริมาณ D-lactide เท่ากับ 12% 4% และ 2% ตามลำดับ เตรียมชิ้นทดสอบให้อยู่รูปแผ่นฟิล์มที่มีความหนา 150 ไมครอน (μ) ด้วยกระบวนการกดอัด (compression molding) โดยชิ้นทดสอบทั้งหมดจะถูกแช่ในน้ำกลั่น (Distilled water) ที่อุณหภูมิ 58 °C โดยใช้อัตราส่วนน้ำกลั่นต่อน้ำหนักชิ้นทดสอบเท่ากับ 500:1 ทุกๆ 24 ชั่วโมงจะมีการเปลี่ยนน้ำกลั่นใหม่โดยใช้อัตราส่วนเท่าเดิมที่อุณหภูมิ 58 °C และมีการวัดค่าความเป็นกรด-ด่างด้วย Crison pH-meter ที่อุณหภูมิ 25 °C เมื่อถึงวันที่กำหนดจะทำการเก็บชิ้นทดสอบขึ้นมาอบที่ 60 °C เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมงภายใต้สูญญากาศ แล้วจึงเก็บไว้ในโถดูดความชื้น (desiccator) เพื่อรอไปทำการทดสอบ (X-Rays, DSC, GPC, FTIR) จากผลการทดสอบค่าความเป็นกรด-ด่าง พบว่า มีการลดลงของค่าความเป็นกรด-ด่างอย่างรวดเร็วซึ่งแสดงให้เห็นว่าปริมาณ D ที่มากกว่าส่งผลกับการเกิดกรดอย่างรวดเร็วและที่ระยะเวลาผ่านไป 20 วัน พบว่า สามารถวัดค่าความเป็นกรด-ด่างได้เท่า ๆ กันจากทุกชิ้นทดสอบจากการทดสอบ DSC, WAXD and FTIR พบว่า ระหว่างการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสชิ้นทดสอบมีปริมาณผลึก (crystallinity degree (Xc%)) เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากบางส่วนที่เป็นบริเวณ

สัณฐาน (Amorphous regions) เปลี่ยนไปเป็นผลึก ซึ่งหลังจากการทดสอบปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส สังเกตได้ว่าชิ้นทดสอบมีลักษณะเปราะและแตกหักได้ง่ายโดยไม่มีการสัมผัสชิ้นทดสอบ

Zhang และคณะ (Zhang et al., 2008) ศึกษาพฤติกรรมของ PLA ในระหว่างการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส พบว่า กระบวนการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานทางวิทยาของ PLA จะเกิดที่อุณหภูมิใกล้เคียง T_g ในช่วงเริ่มต้นของการแตกสลายทางชีวภาพ น้ำที่แทรกซึมเข้าไปใน PLA จะนำไปสู่การแตกออกของพันธะเอสเทอร์ (ester bond) ทำให้น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight, MW) ของ PLA ลดลงอย่างรวดเร็วซึ่งสอดคล้องกับปริมาณการกัดกร่อนที่เกิดขึ้น การลดลงของ MW ทำให้สายโซ่ PLA สั้นลงและเกิดโครงสร้างผลึกไปพร้อม ๆ กัน

การเติมสารเติมแต่งที่มีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic additives) ทำให้ PLA เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเร็วขึ้น ตัวอย่างเช่น Paul และคณะ (Paul et al., 2005) พบว่า PLA ที่เติมออร์กาโนเคลย์ Cloisite® Na⁺ ซึ่งมีสมบัติชอบน้ำจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้อย่างรวดเร็ว ในทางตรงข้ามการเติมสารเติมแต่งที่ไม่ชอบน้ำจะทำให้ PLA เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ช้า (Haynes et al., 2007; Höglund et al., 2010) อย่างไรก็ตาม Haung และคณะ (Huang et al., 2013) ได้ศึกษาผลของ NR ซึ่งมีสมบัติไม่ชอบน้ำที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA ที่ปริมาณ NR เท่ากับ 0%, 1%, 3% และ 5% โดยน้ำหนัก พบว่า NR มีผลให้การดูดซับน้ำของ PLA เพิ่มขึ้นทั้ง ๆ ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำ

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

-พอลิแลคติกแอซิด (poly(lactic acid, PLA) ชื่อทางการค้า Ingeo™ Biopolymer 4043D ผลิตโดยบริษัท NatureWorks LLC มีสมบัติเฉพาะ (typical material properties) ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สมบัติเฉพาะของ Ingeo™ Biopolymer 4043D ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM

สมบัติเฉพาะ		
สมบัติทางกายภาพ (physical properties)	4043D	มาตรฐาน ASTM
-ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity), g/cc	1.24	D792
-อัตราการไหล (melt flow rate, MFR), g/10min	6	D1238
-ความใส (clarity)	โปร่งใส	-
-อุณหภูมิหลอมเหลว (peak melt temperature), °C	145-160	D3418
-อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature), °C	55-60	D3418
สมบัติทางกล (mechanical properties)	4043D	มาตรฐาน ASTM
-ความต้านแรงดึง ณ จุดคราก (tensile yield strength), MPa	60	D882
-ความต้านแรงดึง ณ จุดขาด (tensile strength at break), MPa	53	D882
-มอดุลัสแรงดึง (tensile modulus), MPa	3.6	D882
-ความยืดแรงดึง (tensile elongation), %	6	D882
-ความทนต่อแรงกระแทกแบบ Izod (notched Izod impact strength), J/m	16	D256
-ความต้านแรงดัดโค้ง (flexural strength), MPa	83	D790
-มอดุลัสดัดโค้ง (flexural modulus), MPa	3.8	D790
-อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature), °C	55	E2092

-พอลิดีแลคติกแอซิด (poly(D-lactic acid), PDLA) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (viscosity average molecular weight, \bar{M}_v) เท่ากับ 170,000 กรัมต่อโมล ผลิตโดยภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

-ยางธรรมชาติชนิดแท่งเกรด STR 5L ผลิตโดยบริษัท พี. เจ. รับเบอร์ จำกัด มีรายการจำเพาะ (specification) ตามมาตรฐานยางแห่งประเทศไทยดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 รายการจำเพาะตามมาตรฐานยางแห่งประเทศไทยของยางธรรมชาติชนิดแท่ง เกรด STR 5L

รายการจำเพาะ	หน่วย	STR 5L
ปริมาณสิ่งปนเปื้อน (dirt), ไม่เกิน (max)	wt%	0.04
ปริมาณเถ้า (ash), (max)	wt%	0.40
ปริมาณไนโตรเจน (nitrogen), (max).	wt%	0.60
ปริมาณสารระเหย (volatile matter), (max)	wt%	0.80
ค่าความอ่อนตัวเริ่มแรก (initial plasticity)	min	35
ดัชนีความอ่อนตัวของยาง (plasticity retention index)	min	60
สีเทียบด้วยโลวิบอนด์ (colour Lovibond scale) (max)		6.0
ความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity)		-
รหัสชั้นใช้สี		เขียวอ่อน

3.2 วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้เริ่มต้นจากการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และยางธรรมชาติ (PLA/NR blends) เพื่อตรวจสอบอัตราส่วนที่ทำให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด หลังจากนั้นจึงนำไปตรวจสอบผลของ PDLA ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนต่อไป

3.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR ที่อัตราส่วนต่าง ๆ เตรียมขึ้นโดยใช้เทคนิคผสมแบบหลอมด้วยเครื่องผสมภายใน (internal mixer, Haake Rheomix, 3000P) ที่อุณหภูมิ 170 °C อัตราการหมุนโรเตอร์ (rotor speed) เท่ากับ 60 รอบต่อนาที ผสมเป็นเวลา 10 นาที อบ PLA ในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงก่อนนำมาผสม องค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสมในอัตราส่วนร้อยละ โดยน้ำหนัก (wt%) แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ชื่อและองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

ชื่อเรียกพอลิเมอร์	PLA (wt%)	NR (wt%)
PLA	100	-
PLA/NR (95/5)	95	5
PLA/NR (90/10)	90	10
PLA/NR (85/15)	85	15
PLA/NR (80/20)	80	20

3.2.2 การหาวิธีผสมที่เหมาะสมสำหรับเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA

เมื่อได้พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงที่สุดแล้ว จะนำอัตราส่วนนั้นไปศึกษาผลของ PDLA ที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ ต่อไป เพื่อให้ทราบถึงวิธีการผสมที่เหมาะสมสำหรับเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA จึงทดลองเปรียบเทียบวิธีการผสม 2 แบบ ดังนี้

1. ผสมส่วนผสมทุกอย่าง (PLA NR และ PDLA) พร้อมกันในเครื่องผสมภายในที่อุณหภูมิ 170°C อัตราการหมุนโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ผสมเป็นเวลา 10 นาที

2. ผสม PLA และ PDLA ในเครื่องผสมภายในที่อุณหภูมิ 170°C อัตราการหมุนโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ผสมจนกระทั่งค่าแรงบิดของโรเตอร์ (rotor torque) คงที่ (2 นาที) จึงเติม NR ลงไป และผสมต่อจนกระทั่งเวลารวมทั้งหมดเท่ากับ 10 นาที

ปริมาณ PDLA ที่ใช้ในการทดลองขั้นนี้จะเป็น 1 wt% ของปริมาณ PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงที่สุด

3.2.3 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA

อัตราส่วนการผสม PLA/NR(X/Y) ซึ่งแสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงที่สุดจะถูกนำมาใช้ในการศึกษาผลของปริมาณ PDLA ต่อสมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(X/Y) โดยปริมาณ PDLA ที่ใช้ คือ 1, 3 และ 5 wt% ของปริมาณ PLA ในพอลิเมอร์ผสม การเตรียมใช้เทคนิคการผสมในข้อ 3.2.2 ซึ่งแสดงสมบัติโดยรวมที่ดีที่สุด PLA และ PDLA ที่ใช้จะผ่านการอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงก่อนนำมาผสม ส่วนประกอบในอัตราร้อยละ โดยน้ำหนัก (wt%) ของพอลิเมอร์ผสมแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ชื่อและองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA

ชื่อเรียกพอลิเมอร์	PLA (wt%)	NR (wt%)	PDLA (wt%)
PLA/NR/PDLA(1)	X - (0.01X)	Y	0.01X
PLA/NR/PDLA(3)	X - (0.03X)	Y	0.03X
PLA/NR/PDLA(5)	X - (0.05X)	Y	0.05X

3.2.4 การเตรียมชิ้นทดสอบสมบัติต่าง ๆ

ชิ้นทดสอบทั้งหมดขึ้นรูปโดยใช้เครื่องกดอัดขึ้นรูป (compression molding, Labtech, LP20-B) ที่อุณหภูมิ 170°C และความดัน 100 MPa

ชั้นทดสอบสมบัติการดึง (tensile properties) มีขนาดตามชั้นทดสอบ type V ในมาตรฐาน ASTM D638 ซึ่งมีค่าดังนี้ ความหนา ความกว้างของคอคอด ความยาวทั้งหมด และระยะเกจ (gauge length) เท่ากับ 4 มิลลิเมตร 3.18 มิลลิเมตร 9.53 มิลลิเมตร และ 7.62 มิลลิเมตร ตามลำดับ

ชั้นทดสอบความทนต่อแรงกระแทกใช้ทั้งแบบที่มีมีการทำรอยบาก (notched) และแบบที่ไม่ได้ทำรอยบาก (unnotched) ชั้นทดสอบมีขนาดความกว้าง 12.7 มิลลิเมตร ยาว 64 มิลลิเมตร และหนา 4 มิลลิเมตร กรณีทำรอยบาก รอยบากลึกประมาณ 2.5 มิลลิเมตร

ชั้นทดสอบ HDT มีความยาว 127 มิลลิเมตร ความกว้าง 13 มม. และความหนา 3 มิลลิเมตร

3.2.5 การอบอ่อนชั้นทดสอบ (annealing treatment)

เพื่อศึกษาผลของการอบอ่อนต่อสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ผสม ชั้นทดสอบถูกนำไปอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10, 30 และ 60 นาที

3.2.6 การตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม

สมบัติการดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสม ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D638 โดยใช้เครื่องทดสอบการดึงยี่ห้อ INSTRON รุ่น 5565 ใช้ load cell ขนาด 5 กิโลนิวตัน อัตราเร็วการดึง (cross head speed) เท่ากับ 10 มิลลิเมตรต่อนาที

การทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม ทำตามมาตรฐาน ASTM D 256 โดยใช้เครื่องทดสอบ Instron CEAST 9050

HDT ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D648 ด้วยเครื่อง HDT/VICAT manual heat deflection tester รุ่น HDV1 load เท่ากับ 0.455 MPa (66 psi) อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 2°C ต่อนาทีจากอุณหภูมิห้อง

สมบัติทางความร้อนของ PLA และ พอลิเมอร์ผสม ถูกตรวจสอบโดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) รุ่น DSC204F1 ให้ความร้อนขึ้นทดสอบจากอุณหภูมิ 25 °C ถึง 200 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที (°C/min) และคงค้างอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 2 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเพื่อล้างประวัติทางความร้อนของตัวอย่าง หลังจากนั้นชั้นทดสอบถูกหล่อเย็นจนมาถึง 25 °C ที่อัตราการหล่อเย็น 5 °C/นาที (°C/min) และให้ความร้อนไปถึง 200 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที อีกครั้ง (เป็นการให้ความร้อนครั้งที่ 2)

สัณฐานวิทยาจากพื้นผิวที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก พื้นผิวที่แตกหักจากชั้นทดสอบสมบัติการดึง และพื้นผิวชั้นทดสอบที่หักในไนโตรเจนเหลว (frozen fracture surface) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม ถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

(scanning electron microscopy, JEOL, JSM6010) ที่กำลังเร่งอิเล็กตรอนเท่ากับ 15 กิโลโวลต์ เคลือบพื้นผิวด้วยฟิล์มทองบางๆ ก่อนนำไปทดสอบ

การตรวจสอบการปรากฏของผลึกสเฟอริโกลอเมอไรต์ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA ทำโดยเปรียบเทียบแผนภาพการกระเจิงรังสีเอกซ์ (Wide Angle X-ray Scattering, WAXS, patterns) ของ PLA และ พอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA ที่ได้จาก Small/Wide Angle X-ray Scattering (SAXS) beamline ในห้องปฏิบัติการแสงสยาม (Siam Photon Laboratory) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ประเทศไทย ใช้พลังงานรังสีเอกซ์ที่ 9 keV ระยะเวลาในการสัมผัส 60 วินาที ที่พื้นที่เชิงมุม (2θ) เท่ากับ $0^\circ - 40^\circ$ โดยใช้ตัวอย่าง PLA และพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมเป็นแผ่นที่มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร จากการกดอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องกดอัดขึ้นรูป (compression molding, Labtech, LP20-B) ที่อุณหภูมิ 170°C และความดัน 100 MPa

3.2.7 การตรวจสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolytic degradation) ของชิ้นทดสอบ PLA และพอลิเมอร์ผสม

ตรวจสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของชิ้นทดสอบที่แสดงความทนต่อแรงกระแทกสูงสุดและชิ้นทดสอบที่แสดงสมบัติโดยรวมดีที่สุดในเทียบกับ PLA และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) โดยนำชิ้นทดสอบสมบัติการดึงไส้ลงในขวดแก้วขนาดความจุ 250 มิลลิลิตร เติมน้ำขจัดไอออน (Deionized water) ซึ่งมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) เท่ากับ 5 ลงในขวดแก้วจนได้อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างน้ำและชิ้นทดสอบเท่ากับ 50:1 จากนั้นแช่ขวดแก้วที่มีการบรรจุชิ้นทดสอบลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยกำหนดให้อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบอยู่ที่ 58°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบการแตกสลายทางชีวภาพของพลาสติกภายใต้สภาวะที่มีอากาศในมาตรฐาน ASTM D5338 และ ISO 14855 (Pantani and Sorrentino, 2013) ตรวจสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยนำชิ้นทดสอบออกจากขวดแก้วทุก ๆ 3 วัน ใช้ทิชชูซับให้แห้งแล้วนำไปชั่งน้ำหนักและอบที่อุณหภูมิ 40°C จนน้ำหนักของชิ้นทดสอบคงที่เพื่อตรวจสอบเปอร์เซ็นต์การดูดซับน้ำ (water absorption) และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักคงเหลือ (residual mass) วัดค่า pH ของน้ำขจัดไอออนที่ใช้แช่ชิ้นทดสอบด้วยกระดาษลิตมัส ยี่ห้อ Merck หลังจากวัดค่า pH แล้วจะเททิ้งและเติมน้ำขจัดไอออนเข้าไปใหม่ในปริมาณเดิม ทำการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นระยะเวลา 30 วัน การคำนวณเปอร์เซ็นต์การดูดซับน้ำและเปอร์เซ็นต์น้ำหนักคงเหลือใช้สมการ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ

$$\text{Water absorption (\%)} = \left(\frac{m_t - m_{d,t}}{m_{d,t}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{Residual mass (\%)} = \left(\frac{m_{d,t}}{m_{d,0}} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

- เมื่อ $m_{d,0}$ คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นทดสอบก่อนนำมาทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส
- m_t คือ น้ำหนักของชิ้นทดสอบที่ผ่านการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสหลังจากแช่น้ำด้วยกระดาษทิชชู
- $m_{d,t}$ คือ น้ำหนักแห้งของชิ้นทดสอบที่ผ่านการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส



บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

4.1 ผลของปริมาณยางธรรมชาติต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA

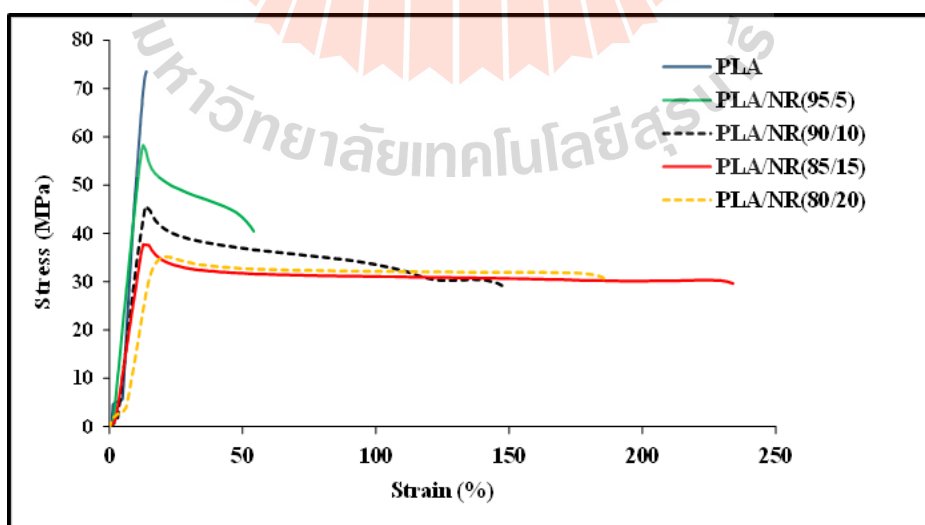
ปริมาณยางธรรมชาติ (NR) ที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมในการศึกษาครั้งนี้เท่ากับ 0, 5, 10, 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%)

4.1.1 สมบัติทางกลของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

สมบัติทางกลที่ทำการทดสอบสำหรับ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ได้แก่ สมบัติการดึงและความทนต่อแรงกระแทก ซึ่งได้ผลดังต่อไปนี้

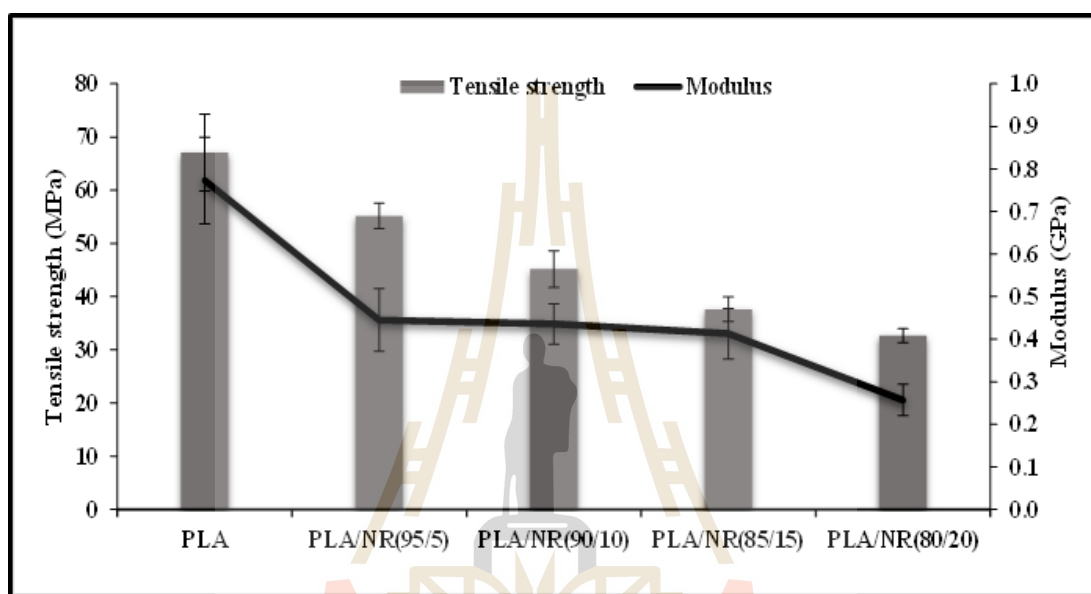
4.1.1.1 สมบัติการดึง

รูปที่ 4.1 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR แสดงให้เห็นว่า เมื่อเติม NR เข้าไปใน PLA เมทริกซ์ ส่งผลให้สามารถยืดตัวได้มากขึ้นตามปริมาณ NR ที่เพิ่มขึ้น และเปลี่ยนจากการแตกหักแบบเปราะเป็นการแตกหักแบบเหนียว



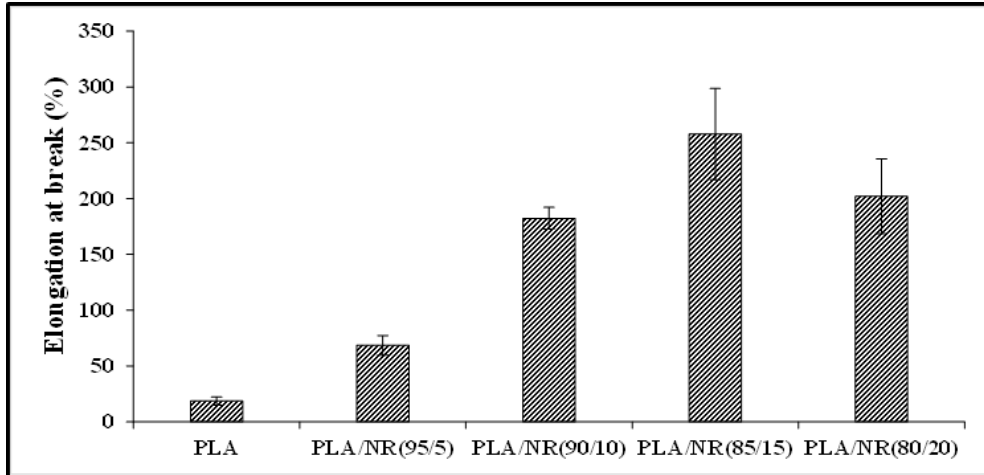
รูปที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียด (stress-strain) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน

ความต้านแรงดึง (tensile strength) และมอดูลัส (modulus) ของพอลิเมอร์ผสม ลดลงเมื่อปริมาณ NR เพิ่มมากขึ้น ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.2 ซึ่งเป็นไปตามคาดเนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติอ่อนนุ่มและยืดหยุ่น การเพิ่มความเหนียวแก่พอลิเมอร์โดยการผสมเข้ากับพอลิเมอร์ที่มีสมบัติอ่อนนุ่มจะมีข้อด้อยในเรื่องของการลดลงของความแข็งแรงและแข็งเกร็ง (Pongtanayut et al., 2013) นอกจากนี้ยังมีสาเหตุมาจากแรงยึดติดระหว่าง PLA และ NR ต่ำ จึงมีผลให้ความต้านแรงดึงและค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมลดลง



รูปที่ 4.2 ความต้านแรงดึงและมอดูลัสของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน

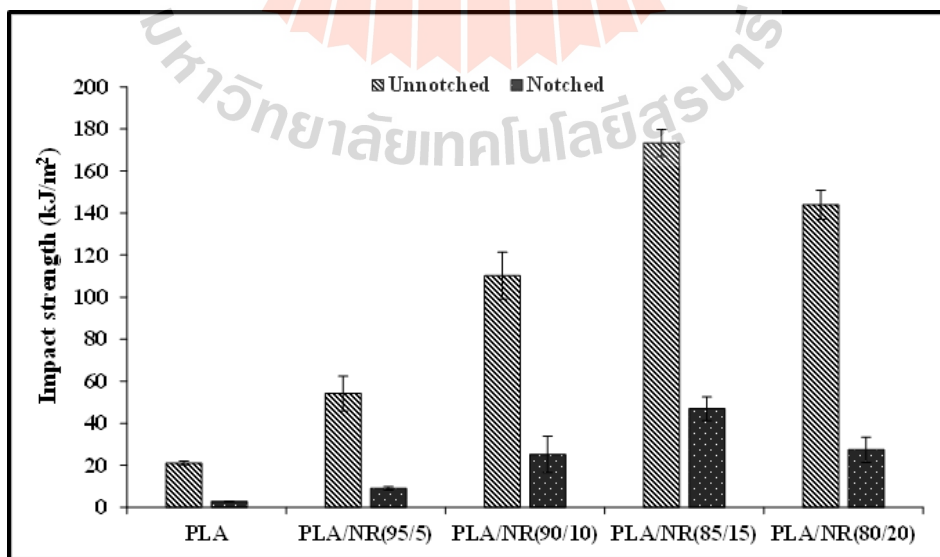
รูปที่ 4.3 เปรียบเทียบค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 18.54% เป็น 257.85% เมื่อเติม NR ที่ปริมาณ 15 wt% ความอ่อนตัวและความยืดหยุ่นของ NR ช่วยเพิ่มความสามารถในการยืดของพอลิเมอร์ผสม เมื่อปริมาณ NR เท่ากับ 20 wt% ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมลดลง การรวมตัวกันของอนุภาคยาง NR เกิดมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ NR ทำให้การแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟส PLA และ NR ไม่ได้ ส่งผลให้ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดลดลง (Juntuek et al., 2012) อย่างไรก็ตาม ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมที่ทุกอัตราส่วนการผสมระหว่าง PLA/NR ยังคงมีค่าสูงกว่า PLA ความต้านแรงดึง มอดูลัส ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน สรุปไว้ในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.3 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ของ PLA และ พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน

4.1.1.2 ความทนต่อแรงกระแทก

รูปที่ 4.4 เปรียบเทียบค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอดซึ่งไม่ทำและทำรอยบากขึ้นทดสอบ (unnotched และ notched Izod impact strength) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน รอยบากถูกออกแบบมาเพื่อลดความเหนียวของวัสดุ กล่าวคือ รอยบากทำให้ชั้นทดสอบดูดซับพลังงานได้ต่ำ ดังนั้นชั้นทดสอบที่ทำรอยบากจึงเป็นตัววัดความต้านทานการขยายของรอยแตกในชั้นทดสอบที่ดีและสามารถบอกได้ว่า ตัวอย่างสามารถดูดซับพลังงานได้เท่าไร หากมีจุดบกพร่อง (defects) เกิดขึ้นในชั้นทดสอบ ความทนต่อแรงกระแทกแบบไม่ทำและทำรอยบากขึ้นทดสอบของ PLA มีค่าเป็น 21.16 และ 2.91 kJ/m² ตามลำดับ (ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.1)

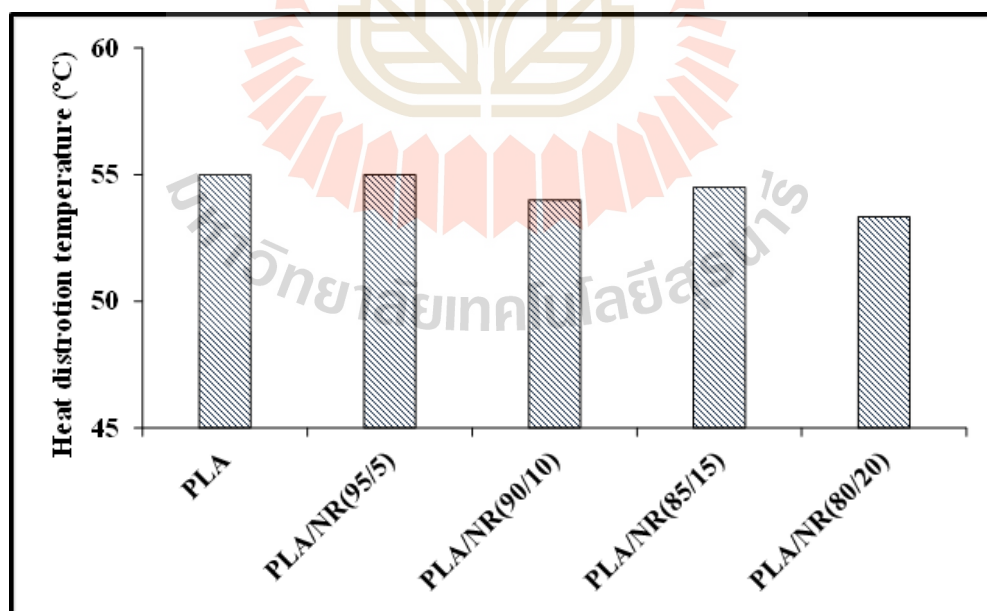


รูปที่ 4.4 ความทนต่อแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน

ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น จนกระทั่งแสดงค่าสูงสุดที่ปริมาณ NR เท่ากับ 15 wt% [PLA/NR(85/15)] ค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบไม่ทำและทำรอยบากขึ้นทดสอบ PLA/NR(85/15) มีค่าเท่ากับ 173.34 and 46.95 kJ/m² ตามลำดับ สมบัติความยืดหยุ่นสูงของยางธรรมชาติทำให้พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ดูดซับพลังงานได้มากขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้นเป็น 20 wt% [PLA/NR(80/20)] ค่า unnotched และ notched Izod impact strength ลดลงเป็น 139.09 และ 28.05 kJ/m² ตามลำดับ การที่ค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ลดลงเมื่อปริมาณของยางธรรมชาติในระบบมีปริมาณมาก (20 wt%) อาจเนื่องมาจากเกิดการรวมตัวของ NR เฟส ในพอลิเมอร์ผสมและเฟสของ NR มีขนาดใหญ่ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.6 (b-e) ในหัวข้อ 4.1.3 แต่อย่างไรก็ตาม ค่าความทนต่อแรงกระแทกของ PLA/NR(80/20) ก็ยังคงสูงกว่า PLA

4.1.2 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT)

HDT ของ PLA, PLA/NR(95/5), PLA/NR(90/10), PLA/NR(85/15) และ PLA/NR(80/20) คือ 55.0, 55.0, 54.0, 54.5 และ 53.0°C ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 และในรูปที่ 4.5 HDT ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณยางธรรมชาติในระบบมากขึ้น การลดลงของ HDT ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR อาจเป็นผลมาจากความอ่อนนุ่มของเฟส NR



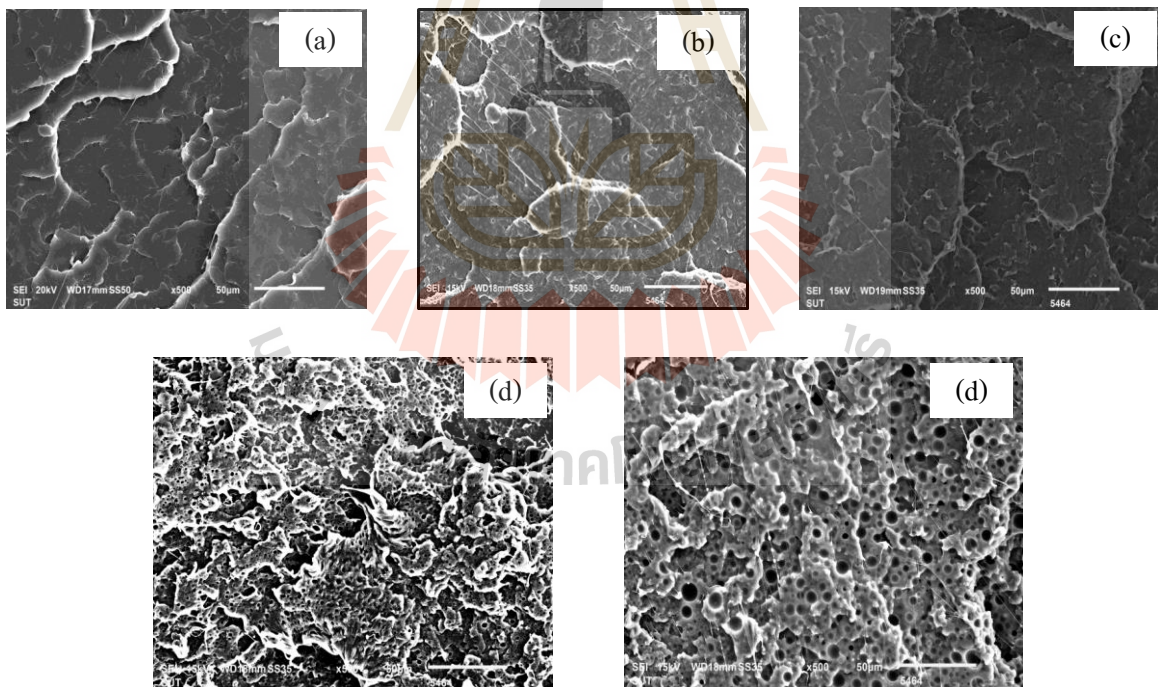
รูปที่ 4.5 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน

ตารางที่ 4.1 ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) โมดูลัส (modulus) ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) ความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และ HDT ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ปริมาณยางธรรมชาติต่าง ๆ กัน

Sample	Tensile strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Izod impact strength (kJ/m ²)		HDT (°C)
				Unnotched	Notched	
PLA	67.11 ± 7.23	0.83 ± 0.10	18.54 ± 3.66	21.16 ± 0.94	2.85 ± 0.15	55.0
PLA/NR(95/5)	55.15 ± 2.42	0.52 ± 0.07	68.54 ± 8.64	56.19 ± 13.98	9.12 ± 0.83	55.0
PLA/NR(90/10)	45.15 ± 3.43	0.44 ± 0.04	182.35 ± 9.67	110.16 ± 11.15	25.22 ± 8.65	54.0
PLA/NR(85/15)	37.63 ± 2.30	0.35 ± 0.06	257.85 ± 40.83	173.34 ± 6.49	46.95 ± 5.65	54.5
PLA/NR(80/20)	32.65 ± 1.29	0.31 ± 0.04	201.99 ± 33.66	143.94 ± 6.87	27.44 ± 5.99	53.3

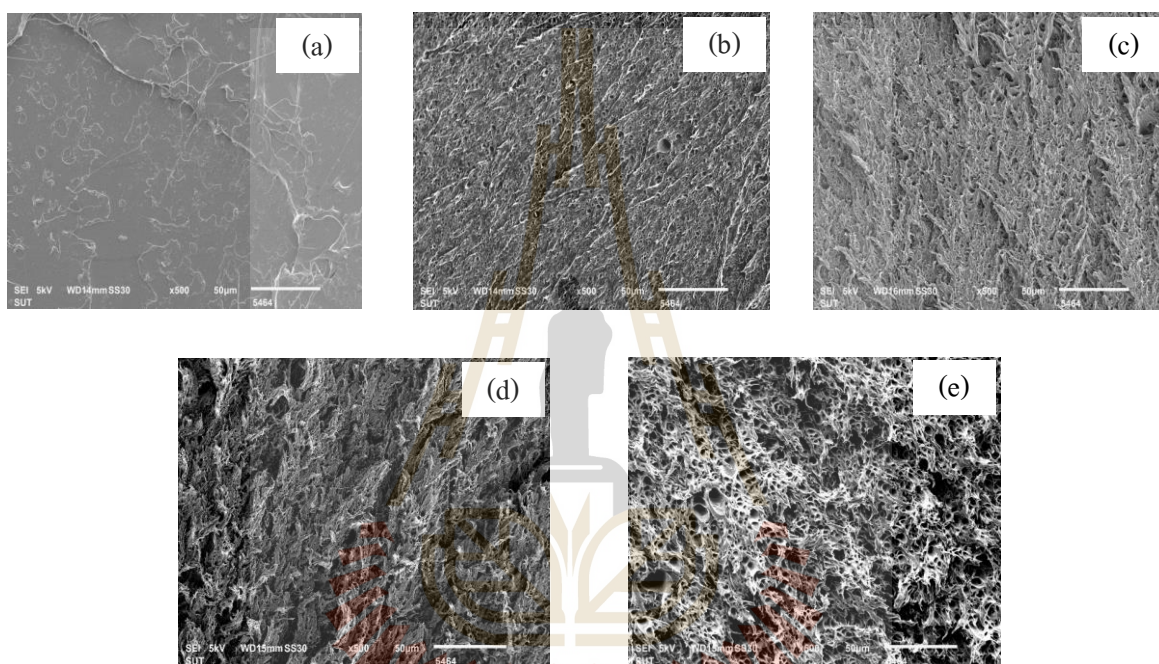
4.1.3 ฐานานวิทยา

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) ของพื้นผิวชั้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (impact fractured surface) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน แสดงไว้ในรูปที่ 4.6 PLA มีพื้นผิวที่แตกหักแบบวัสดุแข็งเปราะทั่วไป คือ พื้นผิวค่อนข้างเรียบและไม่มีร่องรอยการเสีรูปร่างแบบพลาสติก ส่วนพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณยางธรรมชาติ 5, 10, 15 และ 20 wt% (รูปที่ 4.6 (b) - (e)) แสดงการแยกเฟสของพอลิเมอร์ผสมเป็น PLA เมทริกซ์ และอนุภาค NR กระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ ฐานานวิทยาที่ได้แสดงความไม่เข้ากัน (incompatibility) ของ PLA และ NR นอกจากนี้ มีการปรากฏของร่องทรงกลมที่ว่างเปล่าบนพื้นผิวชี้ให้เห็นว่า การยึดติดที่พื้นผิว (interfacial adhesion) ระหว่างเฟส PLA และอนุภาค NR ไม่ดี ขนาดของอนุภาคยางเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ NR เพิ่มมากขึ้น ในระบบพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เข้ากัน (immiscible binary polymer blend) เมื่อปริมาณเฟสกระจาย (dispersed phase) เพิ่มขึ้น จะเกิดการรวมกลุ่มเข้าด้วยกัน (coalescence) (Sundararaj et al., 1992)



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชั้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก ที่กำลังขยาย 500 เท่า: (a) PLA (b) PLA/NR (95/5) (c) PLA/NR (90/10) (d) PLA/NR (80/15) และ (e) PLA/NR (80/20)

รูปที่ 4.7 แสดงภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวฉีกขาดที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติการดึง (tensile fractured surface) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ปริมาณ NR ต่าง ๆ กัน พื้นผิวการแตกหักแบบราบเรียบของ PLA แสดงให้เห็นว่า เป็นการแตกหักแบบเปราะ ดังแสดงในรูปที่ 4.7(a) การเติมยางธรรมชาตินำไปสู่การเสียรูปแบบพลาสติก (plastic deformation) ซึ่งจะเห็นได้ว่า ภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะการยึดออกเป็นเส้นใยอยู่บนพื้นผิวดังที่แสดงในรูป 4.7(b) – (e) ผลที่ได้สนับสนุนคำอธิบายเกี่ยวกับการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวฉีกขาดที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติการดึง ที่กำลังขยาย 500 เท่า: (a) PLA (b) PLA/NR (95/5) (c) PLA/NR (90/10) (d) PLA/NR (80/15) และ (e) PLA/NR (80/20)

จากผลการทดลองในส่วนแรกนี้ สรุปได้ว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่แสดงความเหนียวสูงสุด ได้แก่ พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 15 wt% หรือ PLA/NR(85/15) ซึ่งแสดงค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด เท่ากับ 257.85 % และค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบไม่ทำและทำรอยบากฉีกขาด PLA/NR(85/15) เท่ากับ 173.34 and 46.95 kJ/m² ตามลำดับ ดังนั้นในผลการทดลองขั้นต่อไปพอลิเมอร์ผสมทั้งหมดมีปริมาณ NR เท่ากับ 15 wt%

4.2 ผลของวิธีการเตรียมที่มีต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ พอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA

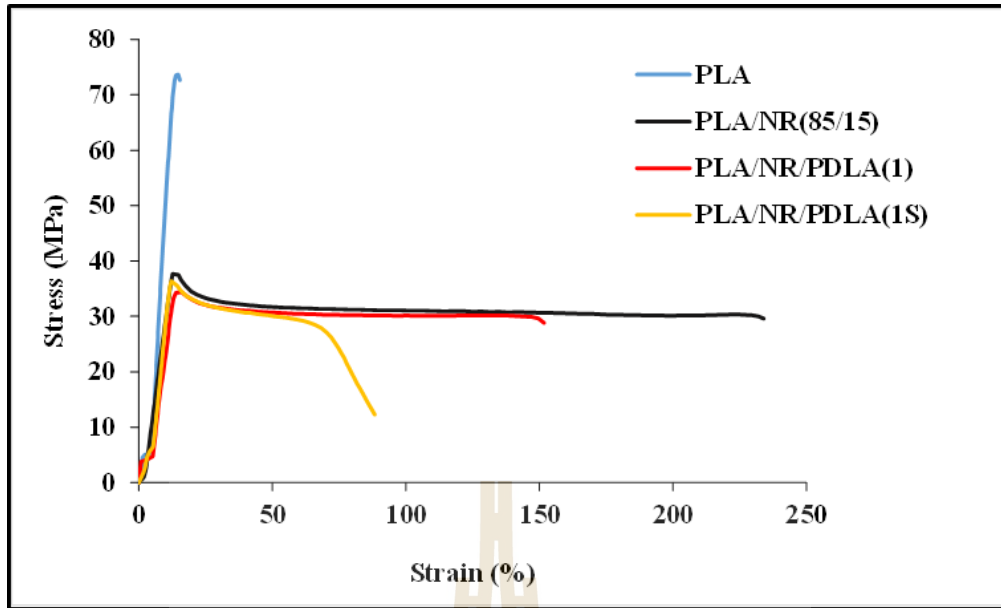
เพื่อให้ได้วิธีการเตรียมพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA ที่มีประสิทธิภาพ ขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์ผสม 2 แบบ ได้ถูกศึกษา ได้แก่ 1. ผสมส่วนผสมทุกอย่าง (PLA NR และ PDLA) พร้อมกันในเครื่องผสมภายในที่อุณหภูมิ 170 °C อัตราการหมุนโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ผสมเป็นเวลา 10 นาที และ 2. ผสม PLA และ PDLA ในเครื่องผสมภายในที่อุณหภูมิ 170 °C อัตราการหมุนโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ผสมจนกระทั่งค่าแรงบิดของโรเตอร์ (rotor torque) คงที่ (ใช้เวลาประมาณ 2 นาที) จึงเติม NR ผสมจนกระทั่งเวลารวมทั้งหมดเท่ากับ 10 นาที โดยปริมาณของ PDLA คงไว้เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของปริมาณ PLA ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งจากผลการทดลองในหัวข้อ 4.1 อัตราส่วนผสมระหว่าง PLA/NR ที่แสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด คือ PLA/NR(85/15) ดังนั้นอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PLA/NR/PDLA ที่ศึกษาในส่วนของผลของวิธีการเตรียมนี้มีค่าเป็น PLA:NR:PDLA = 84.15:15:0.85 ซึ่งทดสอบที่ได้จากการผสมแบบที่ 1 เรียกว่า “PLA/NR/PDLA(1S)” และที่ได้จากการผสมแบบที่ 2 เรียกว่า “PLA/NR/PDLA(1)”

4.2.1 สมบัติทางกล

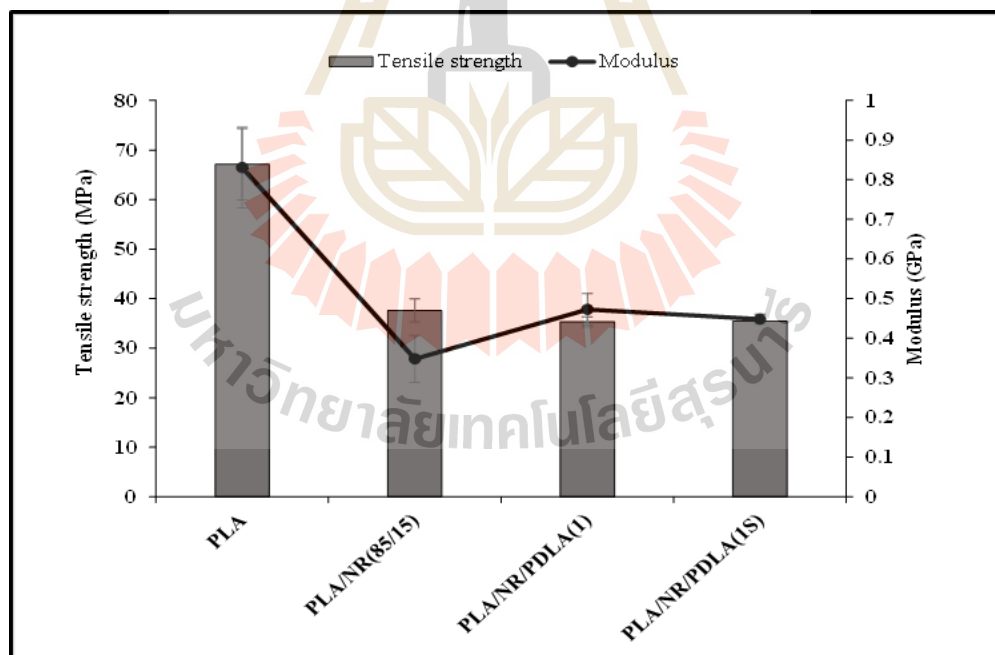
4.2.1.1 สมบัติการดึง

รูปที่ 4.8 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น – ความเครียดของ PLA และพอลิเมอร์ผสมของ PLA ที่ใช้ขั้นตอนการเตรียมที่แตกต่างกัน 2 แบบ ผลที่ได้ แสดงให้เห็นว่าความเหนียวของ PLA/NR/PDLA(1S) ต่ำกว่าของ PLA/NR/PDLA(1) การผสมแบบที่ผสม PLA NR และ PDLA พร้อมกันในครั้งเดียว ส่งผลให้อนุภาค NR มีขนาดใหญ่ขึ้น (ดูภาพถ่าย SEM ในหัวข้อ 4.2.2) ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคยางและเมทริกซ์ไม่ดี ความยืด (elongation) จึงลดลง Wahit และคณะ (Wahit et al., 2006) พบเช่นเดียวกันว่า การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างเอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์ (ethylene octane copolymer, POE) พอลิเอไมด์และพอลิโพรพิลีน (Polyamide 6/Polypropylene) และเติมออร์แกนোকเลย์ (organoclay) ที่มีการผสมส่วนผสมทุกอย่างเข้าด้วยกันในครั้งเดียวทำให้อนุภาค POE ที่ทำหน้าที่เสริมความเหนียวนั้นมีขนาดใหญ่ ส่งผลให้ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดและความทนต่อแรงกระแทกลดลง

ค่าความต้านแรงดึงและค่ามอดุลัสของ PLA, PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S) ถูกเปรียบเทียบไว้ในรูปที่ 4.9 ความต้านแรงดึงของ PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S) มีค่าใกล้เคียงกัน ปริมาณยางที่เท่ากันอาจเป็นเหตุผลที่ทำให้ความต้านแรงดึงและมอดุลัสมีค่าใกล้เคียงกัน

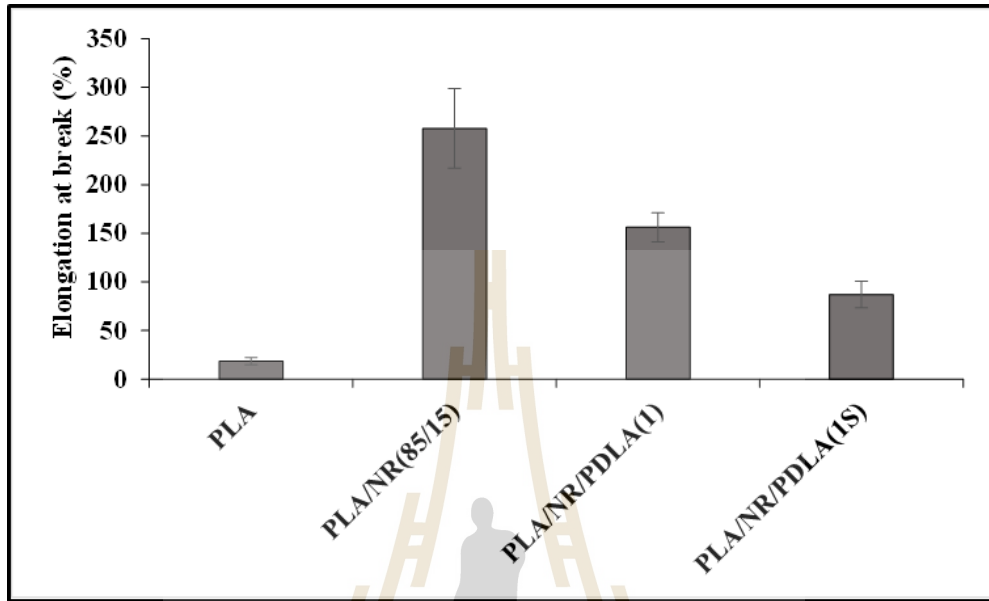


รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (stress) – ความเครียด (strain) ของ PLA PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S)



รูปที่ 4.9 ความต้านแรงดึงและมอดุลัสของ PLA PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S)

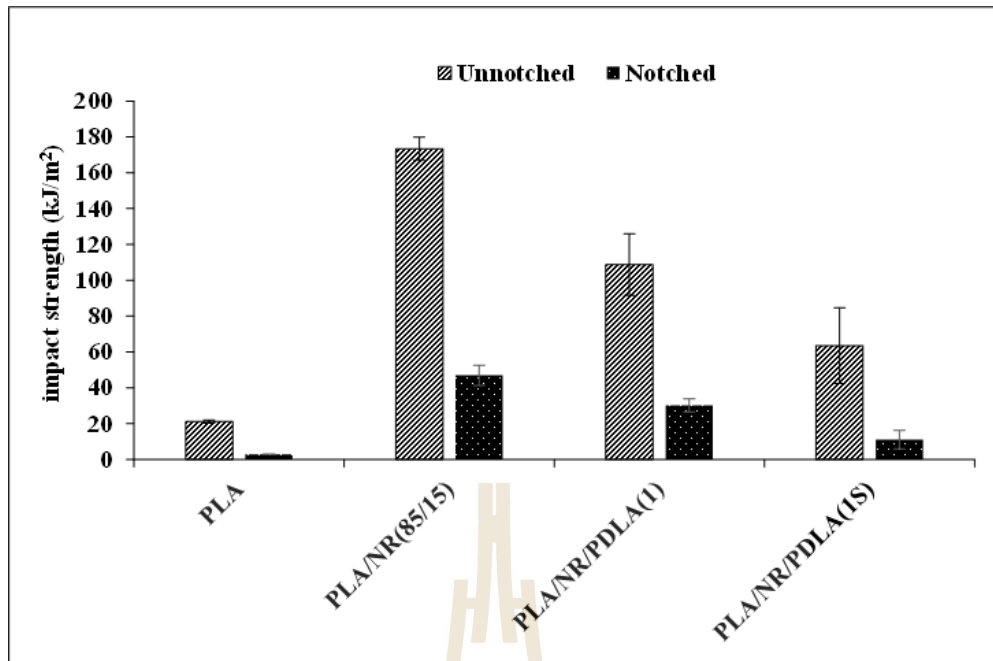
ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของ PLA/NR/PDLA(1S) มีค่าต่ำกว่ากรณีของ PLA/NR/PDLA(1) (ดูรูปที่ 4.10) ดังที่กล่าวไป คือ ขั้นตอนการผสมมีผลต่อการกระจายตัวและขนาดของอนุภาค NR จึงส่งผลให้ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA(1S) มีค่าต่ำ



รูปที่ 4.10 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของ PLA, PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S)

4.2.1.2 ความทนต่อแรงกระแทก

ความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอดของชิ้นทดสอบ PLA, PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S) ที่มีการทำรอยบากและไม่ทำรอยบาก (unnotched and notched Izod impact strength) แสดงไว้ในรูปที่ 4.11 จะเห็นได้ว่า ความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA(1S) ซึ่งเตรียมขึ้นโดยผสมทุกส่วนผสมพร้อมกันทั้งหมดในเครื่องผสมภายใน (internal mixer) นั้นมีค่าต่ำกว่า PLA/NR/PDLA(1) แรงยึดเหนี่ยวระหว่าง PLA matrix กับอนุภาค NR ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดการถ่ายโอนแรงได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ความทนต่อแรงกระแทกลดต่ำลง



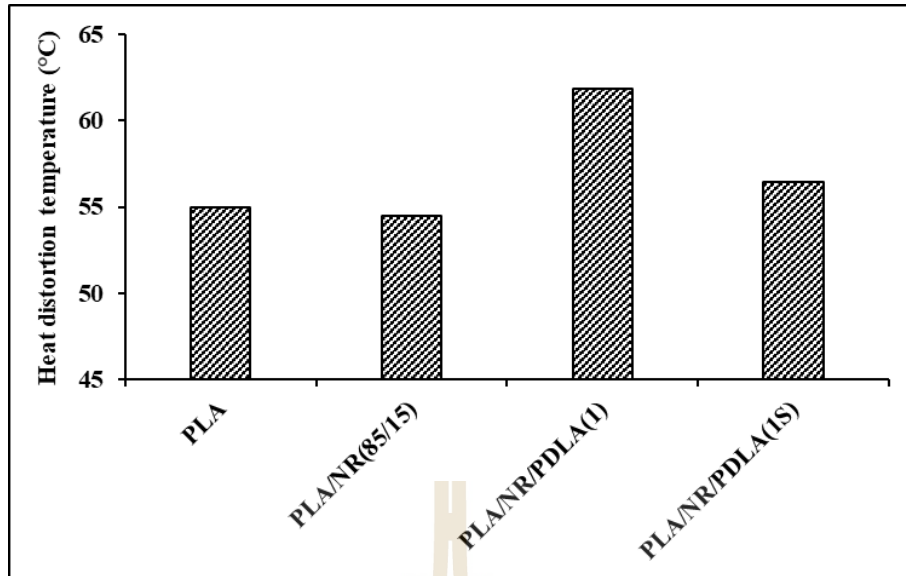
รูปที่ 4.11 ความทนต่อแรงกระแทกของ PLA PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S)

4.2.2 สัณฐานวิทยา

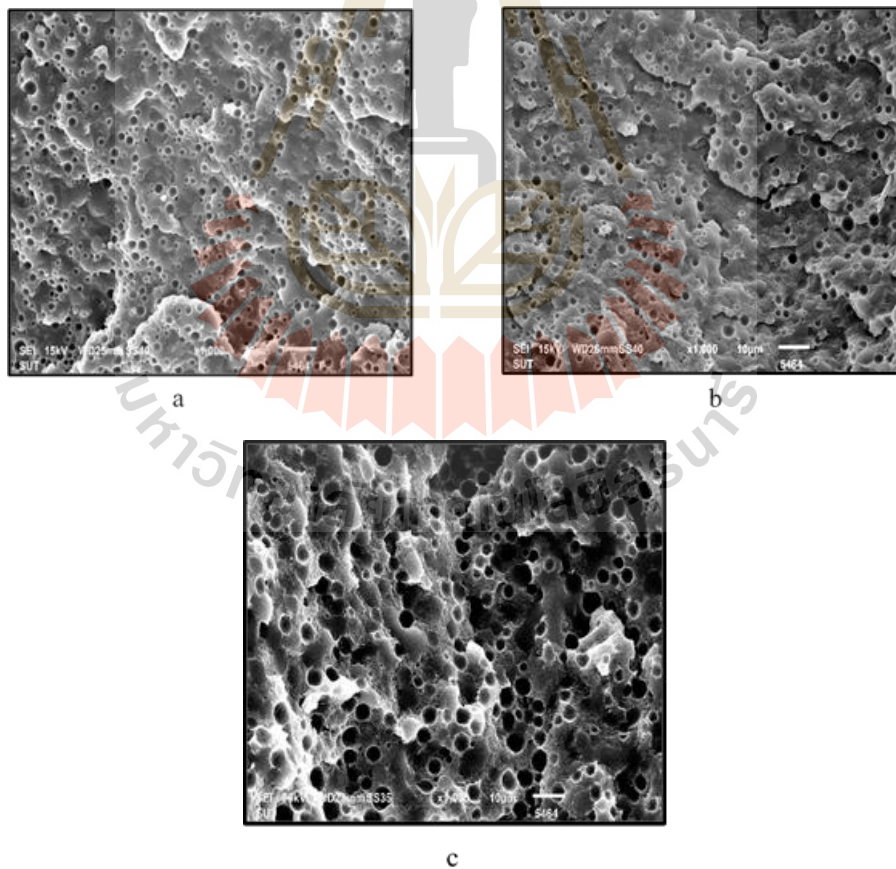
ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชั้นทดสอบที่หักในไนโตรเจนเหลว (frozen fracture surface) ของ PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S) แสดงไว้ในรูปที่ 4.12 (a-c) จากรูปจะเห็นได้ว่า การเติม PDLA ส่งผลให้ขนาดอนุภาค NR มีขนาดใหญ่ขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อใช้วิธีการเตรียมแบบผสม PLA NR และ PDLA ไปพร้อม ๆ กัน ผลที่ได้สนับสนุนการลดลงของค่าความทนต่อแรงกระแทกและความยืดหยุ่น จุดขาดของ PLA/NR/PDLA(1S)

4.2.3 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT)

HDT ของ PLA/NR/PDLA ที่เติม PDLA 1 wt% ลดลง เมื่อนำส่วนผสมทั้งหมดผสมพร้อมกันในขั้นตอนเดียว ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ปริมาณผลึกของ PLA เฟสใน PLA/NR/PDLA(1S) มีค่าน้อยกว่าที่พบใน PLA/NR/PDLA(1) (ดูในหัวข้อที่ 4.2.4) จึงส่งผลให้ HDT ของ PLA/NR/PDLA(1S) มีค่าใกล้เคียงกับ PLA และ PLA/NR(85/15) ผลการทดลองที่ได้เป็นไปตามที่คาดไว้ว่า หาก PDLA ไม่สามารถแพร่เข้าสู่ PLA เฟสในระหว่างทำการหลอมผสม จะไม่สามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก



รูปที่ 4.12 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT) ของ PLA PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S)



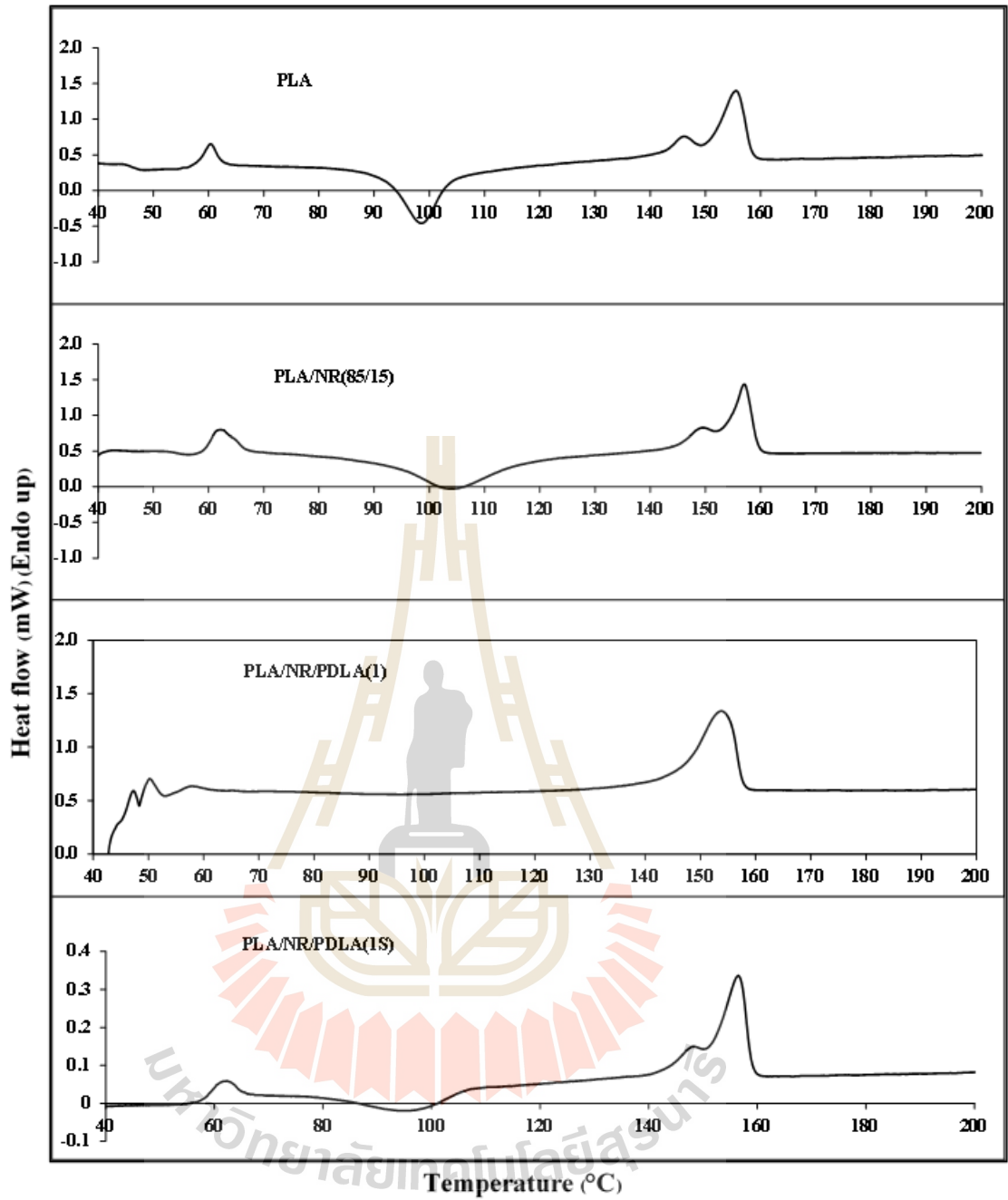
รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชิ้นทดสอบ ที่หักในไนโตรเจนเหลว ที่กำลังขยาย 1000 เท่า: (a) PLA/NR(85/15) (b) PLA/NR/PDLA (1) และ (c) PLA/NR/PDLA (1S)

4.2.4 สมบัติทางความร้อน

รูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.2 แสดงข้อมูล DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่งของ PLA, PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S) T_{cc} ของ PLA เฟส ใน PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1S) คือ 98.6, 104.1 และ 95.3 °C ตามลำดับ T_{cc} ของ PLA เฟส ที่ปรากฏใน PLA/NR/PDLA(1S) ต่ำกว่า T_{cc} ของ PLA และ PLA/NR(85/15) ในขณะที่ T_{cc} ของเฟส PLA ไม่ปรากฏในกรณีของ PLA/NR/PDLA(1) จากผลการทดลองที่ได้ชี้ให้เห็นว่า PDLA ที่ปริมาณ 1 wt% มีแนวโน้มในการทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกสำหรับ PLA โดยทำให้ค่า T_{cc} ลดลง แต่อย่างไรก็ตาม ลำดับการผสมมีผลกระทบต่อการทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกของ PDLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) การผสมส่วนผสมทั้งหมดพร้อมกันในครั้งเดียวทำให้การแพร่ของ PDLA เข้าสู่เฟส PLA นั้นถูกขัดขวางโดยโมเลกุล NR ในขณะที่ค่า T_g และ T_m ของ PLA/NR/PDLA(1S) มีค่าใกล้เคียงกับ T_g และ T_m ของ PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1) สรุปได้ว่า ลำดับการผสมแทบไม่มีผลกระทบต่อลักษณะทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม แต่มีผลกระทบต่อความสามารถในการทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกแก่ PLA ส่งผลให้ HDT ของ PLA/NR/PDLA(1S) ต่ำกว่า PLA/NR/PDLA(1) ดังนั้นในขั้นตอนการศึกษาผลของปริมาณ PDLA จึงใช้กระบวนการผสมแบบที่ 2 ซึ่งพบว่า เป็นกระบวนการผสมที่ PDLA สามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกแก่ PLA ในพอลิเมอร์ผสมได้

4.3 ผลของปริมาณ PDLA ต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR

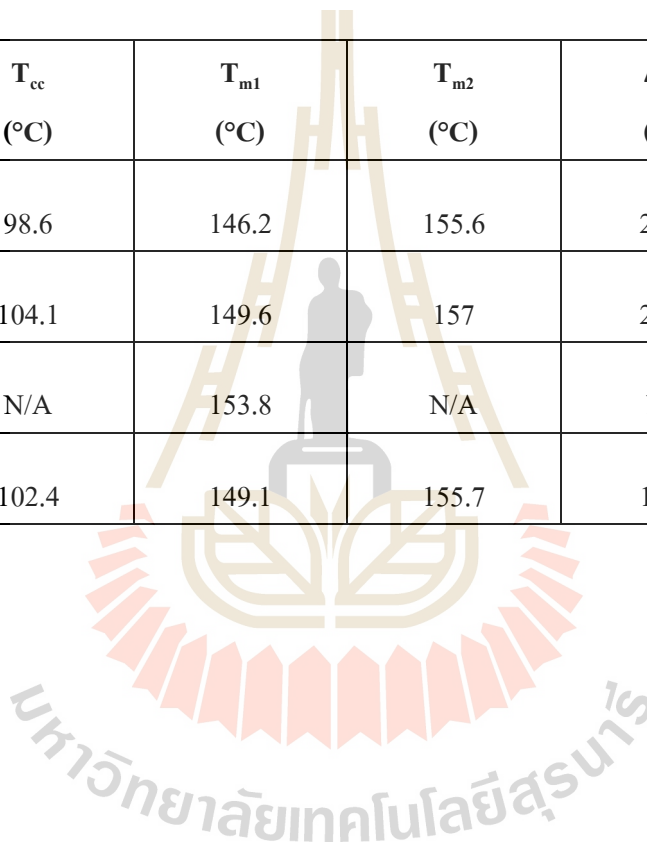
PLA/NR(85/15) คือ พอลิเมอร์ผสมที่แสดงความทนต่อแรงกระแทกสูงที่สุด ดังนั้นอัตราส่วนผสมดังกล่าวจึงถูกเลือกมาศึกษาผลของปริมาณ PDLA ต่อสมบัติต่าง ๆ โดยใช้วิธีการผสมแบบที่ 2 ซึ่งทำโดยผสม PLA กับ PDLA ก่อนแล้วจึงเติม NR ตามที่กล่าวไปในหัวข้อ 4.2 PDLA ที่นำมาศึกษาเป็นชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (viscosity average molecular weight, \bar{M}_v) ประมาณ 170,000 กรัมต่อโมล ปริมาณ PDLA ที่ใช้ได้แก่ 1, 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของปริมาณ PLA ในพอลิเมอร์ผสม ดังนั้นอัตราส่วนของ PLA ต่อ PDLA ในพอลิเมอร์ผสมจึงเท่ากับ 84.15 / 0.85, 82.45 / 2.55 และ 80.75 / 4.25 wt%. ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.3 การเติม PDLA ในปริมาณน้อย ๆ เนื่องจาก PDLA ราคาสูง และมีรายงานว่า PDLA ที่ปริมาณตั้งแต่ 0.25 wt% สามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกสำหรับ PLA (Schmidt and Hillmyer, 2001)



รูปที่ 4.14 DSC เทอร์โมแกรมจากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (the first heating scan, heating rate 5°C/min) ของ PLA, PLA/NR(85/15), PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S)

ตารางที่ 4.2 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง (first heating scan) ของ PLA, PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) และ PLA/NR/PDLA(1S)

sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	60.8	98.6	146.2	155.6	25.16	26.47	1.40
PLA/NR(85/15)	60.7	104.1	149.6	157	25.16	26.89	1.85
PLA/NR/PDLA(1)	N/A	N/A	153.8	N/A	N/A	24.32	25.98
PLA/NR/PDLA(1S)	N/A	102.4	149.1	155.7	18.96	20.49	1.63



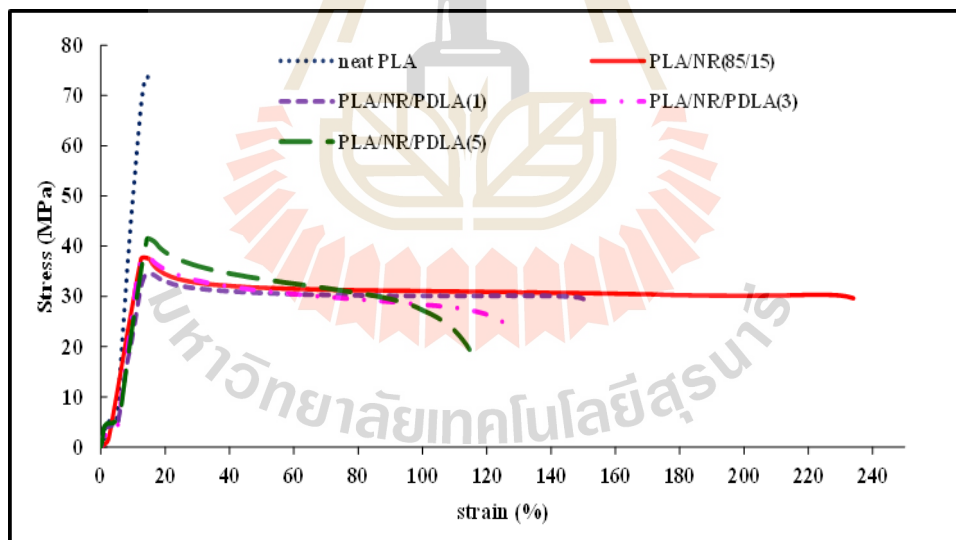
ตารางที่ 4.3 ชื่อและองค์ประกอบของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA

ชื่อเรียกพอลิเมอร์	PLA (wt%)	NR (wt%)	PDLA (wt%)
PLA/NR/PDLA(1)	84.15	15	0.15
PLA/NR/PDLA(3)	82.45	15	2.55
PLA/NR/PDLA(5)	80.75	15	4.25

4.3.1 สมบัติทางกลของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA

4.3.1.1 สมบัติการดึง

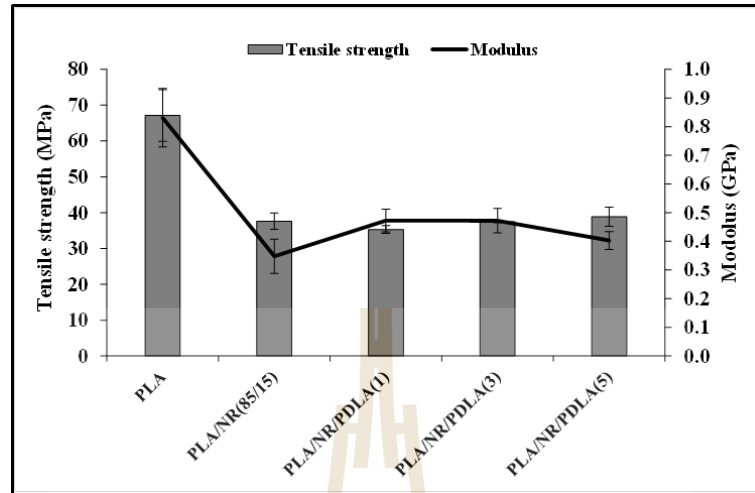
รูปที่ 4.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน จากกราฟจะเห็นได้ว่า ความเครียดหรืออีกนัยหนึ่งคือ ความเหนียวของ PLA/NR/PDLA ต่ำกว่า PLA/NR(85/15) และมีค่าลดลงตามปริมาณที่เพิ่มขึ้นของ PDLA อย่างไรก็ดีตาม ยังคงสูงกว่า PLA ผลที่ได้อาจมีสาเหตุมาจากการผสม PDLA เข้ากับ PLA ทำให้ความเหนียวมีค่าลดลง (Nam and Lee, 2012) และขนาดที่ใหญ่ขึ้นของอนุภาค NR



รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (stress) – ความเครียด (strain) ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน

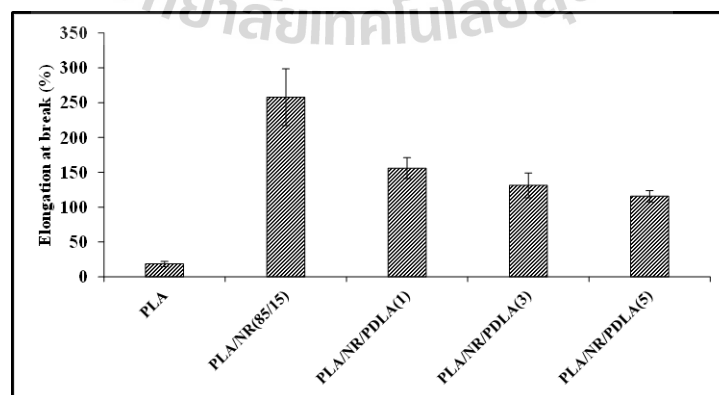
การเติม PDLA ทำให้มอดุลัสและความต้านแรงดึงของ PLA/NR (85/15) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.16 การเติม PDLA ลงใน PLA เมทริกซ์ทำให้เกิดผลึกสเตอริโอคอม-

เพื่อกซ์และมีผลให้ความหนืด ความต้านแรงดึงและมอดุลัสเพิ่มขึ้น (Tsuji, 2005) อย่างไรก็ตามค่าความต้านแรงดึงและค่ามอดุลัสของ PLA/ NR/PDLA ยังคงต่ำกว่า PLA



รูปที่ 4.16 ความต้านแรงดึงและมอดุลัสของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน

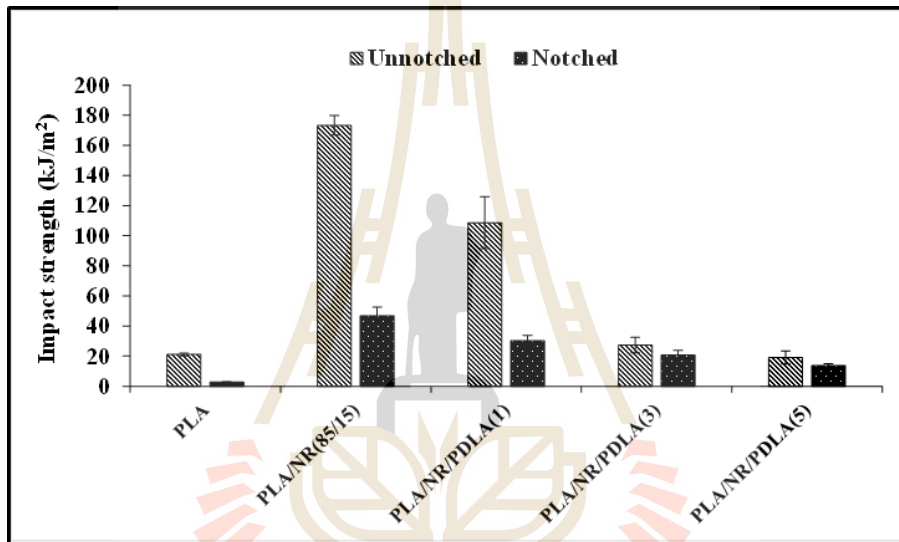
รูปที่ 4.17 แสดงค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมลดลงเมื่อปริมาณ PDLA เพิ่มขึ้น PLA/NR/PDLA(5) มีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดต่ำที่สุดเท่ากับ $115.81 \pm 8.18\%$ แต่ยังคงสูงกว่าค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของ PLA การลดลงของความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ PDLA สูง อาจเป็นผลมาจากความเหนียวที่ลดลงของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PDLA (Nam and Lee, 2012) ซึ่งทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์



รูปที่ 4.17 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน

4.3.1.2 ความทนต่อแรงกระแทก

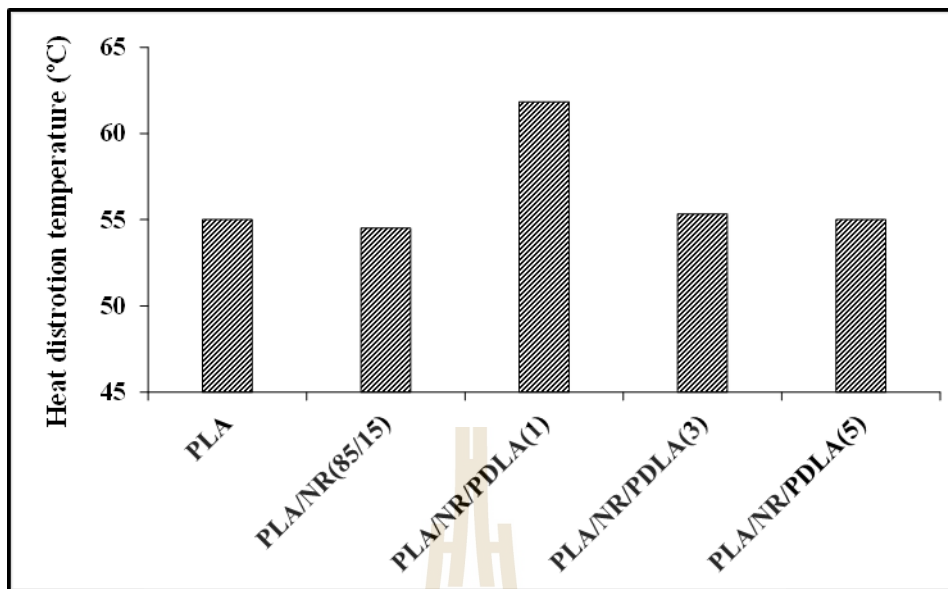
ความทนต่อแรงกระแทกแบบ Izod ที่ไม่ทำและทำรอยบากขึ้นทดสอบ (unnotched และ notched Izod impact strength) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน แสดงไว้ในรูปที่ 4.18 ค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบไม่ทำรอยบากและทำรอยบากขึ้นทดสอบของ PLA เท่ากับ 20.70 และ 2.91 kJ/m² ตามลำดับ ส่วน PLA/NR(85/15) มีค่าเท่ากับ 173.34 และ 46.95 kJ/m² ตามลำดับ หลังจากเติม PDLA เข้าไปใน PLA/NR(85/15) พบว่า ค่าความทนต่อแรงกระแทกลดลงตามปริมาณ PDLA ที่เพิ่มขึ้น การปรากฏของ PDLA ใน PLA เมทริกซ์ ส่งผลให้พอลิเมอร์เมทริกซ์มีความแข็งเพิ่มขึ้นแต่ความเหนียวลดลง (Nam and Lee, 2012; Tsuji, 2005)



รูปที่ 4.18 ความทนต่อแรงกระแทกของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน

4.3.2 อุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT)

HDT เป็นอีกสมบัติที่สำคัญในแง่ของการใช้งานจริง ดังนั้นเป้าหมายหนึ่งในงานวิจัยนี้ คือ การเพิ่ม HDT ของ PLA โดยคาดว่า การเติม PDLA ลงไปในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR จะทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่า HDT เพิ่มขึ้นตามไปด้วย (Harris and Lee., 2008; Yu et al., 2011) รูปที่ 4.19 แสดง HDT ของ PLA PLA/NR (85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน จะเห็นได้ว่า HDT ของ PLA คือ 55 °C ซึ่งสอดคล้องกับ T_g ของ PLA ค่า HDT ของพอลิเมอร์อสังฐานจะมีค่าประมาณค่า T_g (Guo, 2012) HDT ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR (85/15) เพิ่มขึ้นจาก 55°C เป็น 61.8°C จากการเติม PDLA 1 wt% ของปริมาณ PLA การเพิ่มขึ้นของค่า HDT เป็นผลมาจากการเพิ่มปริมาณผลึกของ PLA (ดูหัวข้อ 4.3.5)



รูปที่ 4.19 อุณหภูมิโก่งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน

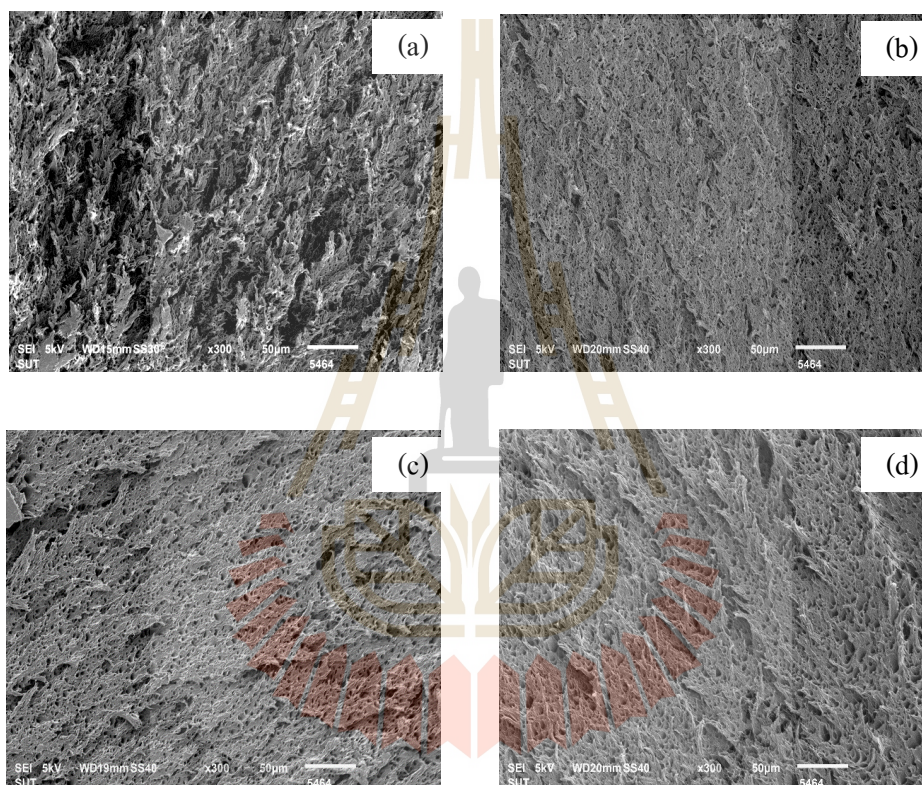
อย่างไรก็ตาม HDT ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA ก็อบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณ PDLA สูงกว่า 1 wt% ทั้งนี้เนื่องจาก ปริมาณผลึกของ PLA ใน PLA/NR/PDLA ไม่เพิ่มขึ้น ซึ่งแตกต่างจากในระบบที่มี PLA เพียงอย่างเดียวที่พบว่า การเติม PDLA ทำให้อัตราการเกิดผลึกและปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PDLA ที่เพิ่มขึ้น (Zou et al., 2012; Shi et al., 2015; Aliotta et al., 2017) ผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์ที่เกิดขึ้นใน PLA/NR/PDLA อาจเป็นเสมือนจุดเชื่อมขวาง (crosslink) ของสายโซ่ PLA (Wei et al., 2014; Rahman et al., 2009) โครงสร้างร่างแห (network) มากขึ้นอย่างสม่ำเสมอเมื่อผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ Tsuji (2005) ได้รายงานการเพิ่มขึ้นของความหนืดของ PLA ที่เติม PDLA การจัดเรียงสายโซ่ของ PLA ให้เป็นผลึกในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณ PDLA สูง จึงเกิดได้ยาก เช่นเดียวกัน Shi และคณะพบว่า การเติม PDLA ลงในระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และพอลิบิวทิลีนอะดิเพตโคเทอเรพทาเลต (poly(butylene adipate-co-terephthalate, PBAT) ไปยับยั้งการตกผลึกของ PLA เฟสในพอลิเมอร์ผสม PLA/PBAT (shi et al., 2018) ดังนั้นการเติม PDLA ลงในพอลิเมอร์ผสมจะต้องอยู่ในระดับที่เหมาะสมที่จะไม่ทำให้เกิดจุดเชื่อมขวางหรือเพิ่มความหนืดจนยับยั้งการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PLA จึงจะสามารถทำหน้าที่เพิ่มการตกผลึกแก่ PLA เฟส ค่า HDT ของ PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน สรุปไว้ในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ค่าความต้านแรงดึง (tensile strength) โมดูลัส (modulus) ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (elongation at break) ความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และ HDT ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน

Sample	Tensile strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Izod impact strength (kJ/m ²)		HDT (°C)
				Unnotched	Notched	
PLA	67.11 ± 7.23	0.83 ± 0.10	18.54 ± 3.66	21.16 ± 0.94	2.85 ± 0.15	55.0
PLA/NR(85/15)	37.63 ± 2.30	0.35 ± 0.06	257.85 ± 40.83	173.34 ± 6.49	46.95 ± 5.65	54.5
PLA/NR/PDLA(1)	35.30 ± 2.30	0.47 ± 0.03	156.14 ± 14.83	108.68 ± 17.22	30.20 ± 3.59	61.8
PLA/NR/PDLA(3)	37.44 ± 0.21	0.47 ± 0.04	131.43 ± 17.79	27.38 ± 5.07	20.71 ± 2.18	55.3
PLA/NR/PDLA(5)	38.87 ± 2.66	0.40 ± 0.03	115.81 ± 8.18	19.18 ± 4.21	13.71 ± 1.38	55.0

4.3.3 ฐานวิทยา

ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชิ้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติการดึงของ PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่มีปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน แสดงไว้ในรูปที่ 4.20 (a-e) จากรูปจะเห็นว่า เส้นใยที่ปรากฏในภาพถ่ายมีขนาดสั้นลงหลังจากเติม PDLA แสดงว่า การเติม PDLA ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความเหนียวลดลง จึงทำให้ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ต่ำกว่า PLA/NR(85/15)



รูปที่ 4.20 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชิ้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติการดึง ที่กำลังขยาย 300 เท่า: (a) PLA/NR(85/15) (b) PLA/NR/PDLA(1) (c) PLA/NR/PDLA(3) และ (d) PLA/NR/PDLA(5)

4.3.4 สมบัติทางความร้อน

การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่มีปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน ทำโดยใช้เทคนิค DSC ข้อมูลที่ได้ประกอบด้วย อุณหภูมิการตกผลึกขณะให้ความร้อน (cold crystallization temperature, T_c) อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature, T_m) ความร้อนของการเกิดผลึก

(crystallization enthalpy, ΔH_c) ความร้อนของการหลอมเหลว (melting enthalpy, ΔH_m) และ ปริมาณผลึก (crystallinity, X_c (%)) ซึ่งคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

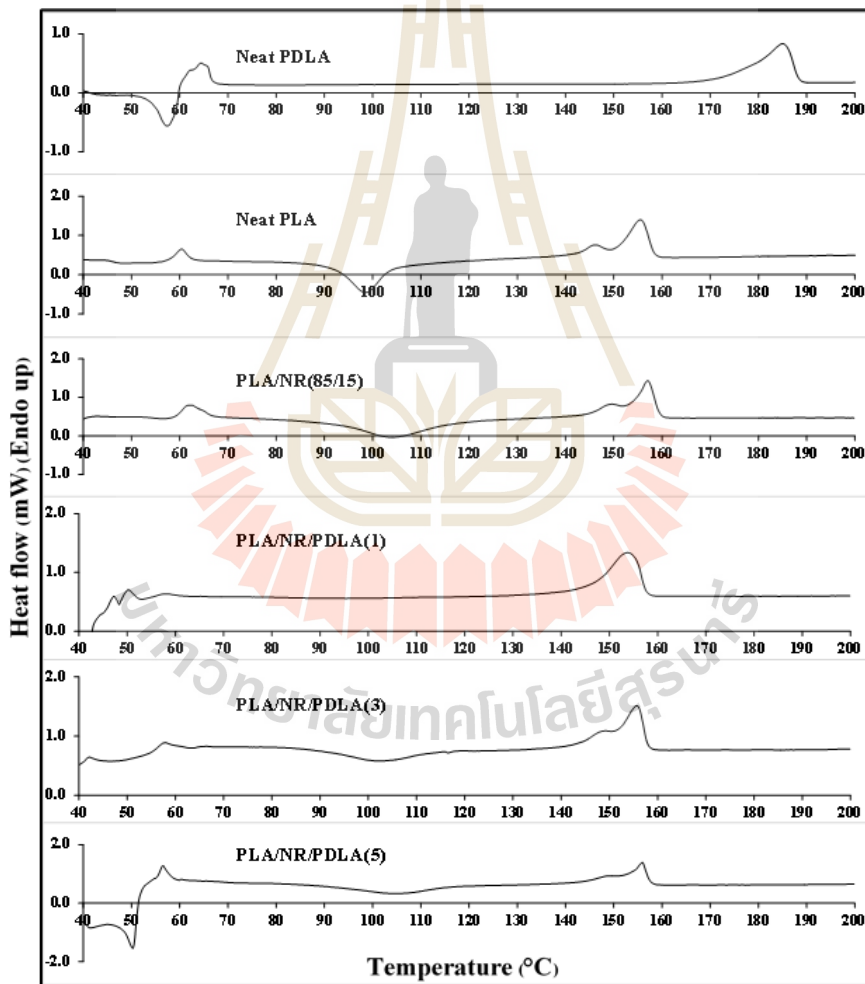
$$X_c (\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (4.1)$$

เมื่อ ΔH_m^0 คือ ความร้อนของการหลอมเหลวของ PLA ที่ปริมาณผลึก 100% ซึ่งมีค่าเท่ากับ 93.6 จูลล์ ต่อกรัม (Tang et al., 2012)

DSC เทอร์โมแกรม (DSC thermogram) จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง (first heating scan) ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน แสดงไว้ในรูปที่ 4.21 และข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสรุปไว้ในตารางที่ 4.5 จากเทอร์โมแกรมจะเห็นได้ว่า T_{cc} ของ PLA เฟส ใน PLA PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) คือ 98.6, 104.1, 102.4 และ 104.8°C ตามลำดับ T_{cc} ของ PLA เฟส ที่ปรากฏใน PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) สูงกว่า T_{cc} ของ PLA การปรากฏของอนุภาค NR อาจขัดขวางการจัดเรียงความเป็นระเบียบของสายโซ่ PLA ขณะได้รับความร้อน PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA แสดง T_m ที่ 2 อุณหภูมิ เนื่องจาก PLA ตกผลึก 2 ลักษณะ คือแบบ α' และแบบ α โดย T_m ที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ T_m ของ α' เฟส และ T_m ที่ 2 เป็นของ α เฟส การหลอมเหลวของ α' และการตกผลึกใหม่ (recrystallization) โดยเปลี่ยนจากโครงสร้างผลึก α' ไปเป็นผลึกแบบ α เรียกว่า “ α' - α phase transition” (Pan et al., 2007) T_{cc} ของเฟส PLA ไม่พบใน PLA/NR/PDLA(1) และมี T_m เพียงค่าเดียว แสดงให้เห็นว่า PLA เฟสใน PLA/NR/PDLA(1) เกิดผลึกอย่างสมบูรณ์ในระหว่างการเตรียมตัวอย่างซึ่งยืนยันได้จากการเพิ่มขึ้นของค่า X_c (%) ซึ่งเพิ่ม 1.80% เป็น 25.25% เมื่อเติม PDLA 1 wt% ผลการศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่า PDLA ปริมาณ 1 wt% เป็นปริมาณที่สามารถเพิ่มการตกผลึกของ PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA

จากการให้ความร้อนครั้งที่สอง (second heating scan) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.22 T_g ของ PLA เมทริกซ์เพิ่มจาก 53.9°C เป็น 59.4°C ปริมาณผลึก X_c (%) ของ PLA/NR(85/15) ต่ำกว่า PLA นอกจากนี้ยังพบว่า T_{cc} และ T_m ของ PLA/NR(85/15) มีค่าสูงกว่า PLA ซึ่งอาจเกิดจากการเติม NR เข้าไป และ NR ไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของ PLA จลนศาสตร์ของการตกผลึกของ PLA ได้รับผลกระทบจากการมี NR ในระบบ อย่างไรก็ตาม T_g และ T_m ของ PLA เฟส ใน PLA/NR(85/15) ไม่เปลี่ยนแปลงหลังจากเติม PDLA ลงในพอลิเมอร์ผสม T_{cc} ของ เฟส PLA ใน PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) คือ 114.8, 112.9, 113.8 และ 112.9°C ตามลำดับ และ T_{cc} ของ PLA/NR/PDLA blend มีค่าต่ำกว่า T_{cc} ของ

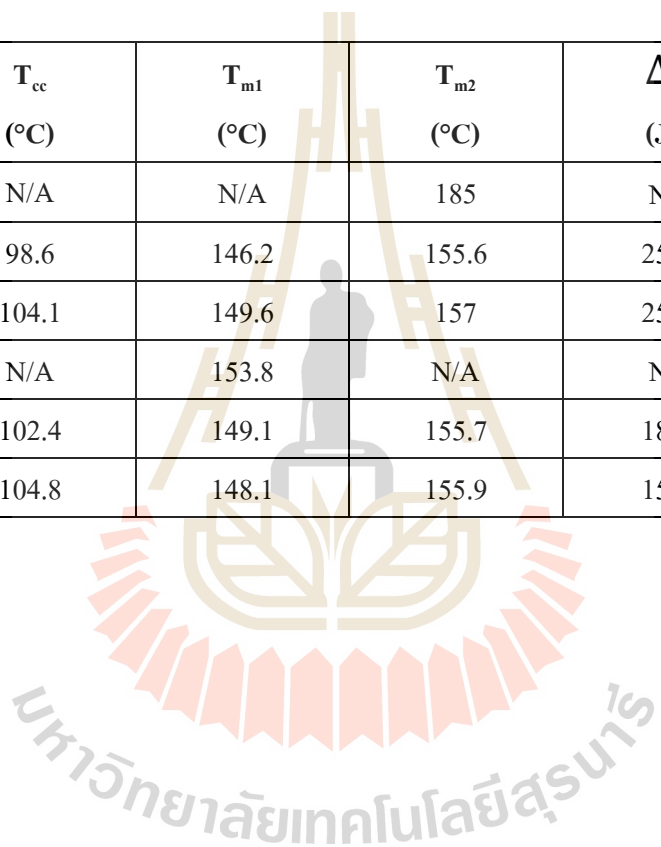
PLA/NR(85/15) เป็นที่ทราบกันดีว่า T_{cc} ที่ต่ำกว่าจะเริ่มต้นการตกผลึกได้เร็วขึ้น การเติม PDLA จำนวนเล็กน้อยสามารถส่งเสริมความสามารถในการตกผลึกของ PLA เฟสใน PLA/NR (85/15) โดยการลดอุณหภูมิ T_{cc} ค่า $X_c(\%)$ ของ PLA ใน PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA สรุปไว้ในตารางที่ 4.6 ค่า $X_c(\%)$ ของ PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) คือ 1.23, 3.82, 1.63 และ 1.23% ตามลำดับ เมื่อปริมาณ PDLA มากกว่า 1 wt% ค่า $X_c(\%)$ อยู่ที่ประมาณ 1.2% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ PLA/NR(85/15) การเพิ่มขึ้นของปริมาณ PDLA ทำให้ปริมาณผลึกสโตริโอคอมเพล็กซ์เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ความหนืดของ PLA เฟส เพิ่มขึ้นด้วย (Tsuji, 2005) นอกจากนี้ผลึกสโตริโอคอมเพล็กซ์ยังเป็นเสมือนจุดเชื่อมขวาง (crosslink) ใน PLA เฟส ทำให้สายโซ่ PLA เคลื่อนที่ได้ยากขึ้น (Wei et al., 2014; Rahman et al., 2009)

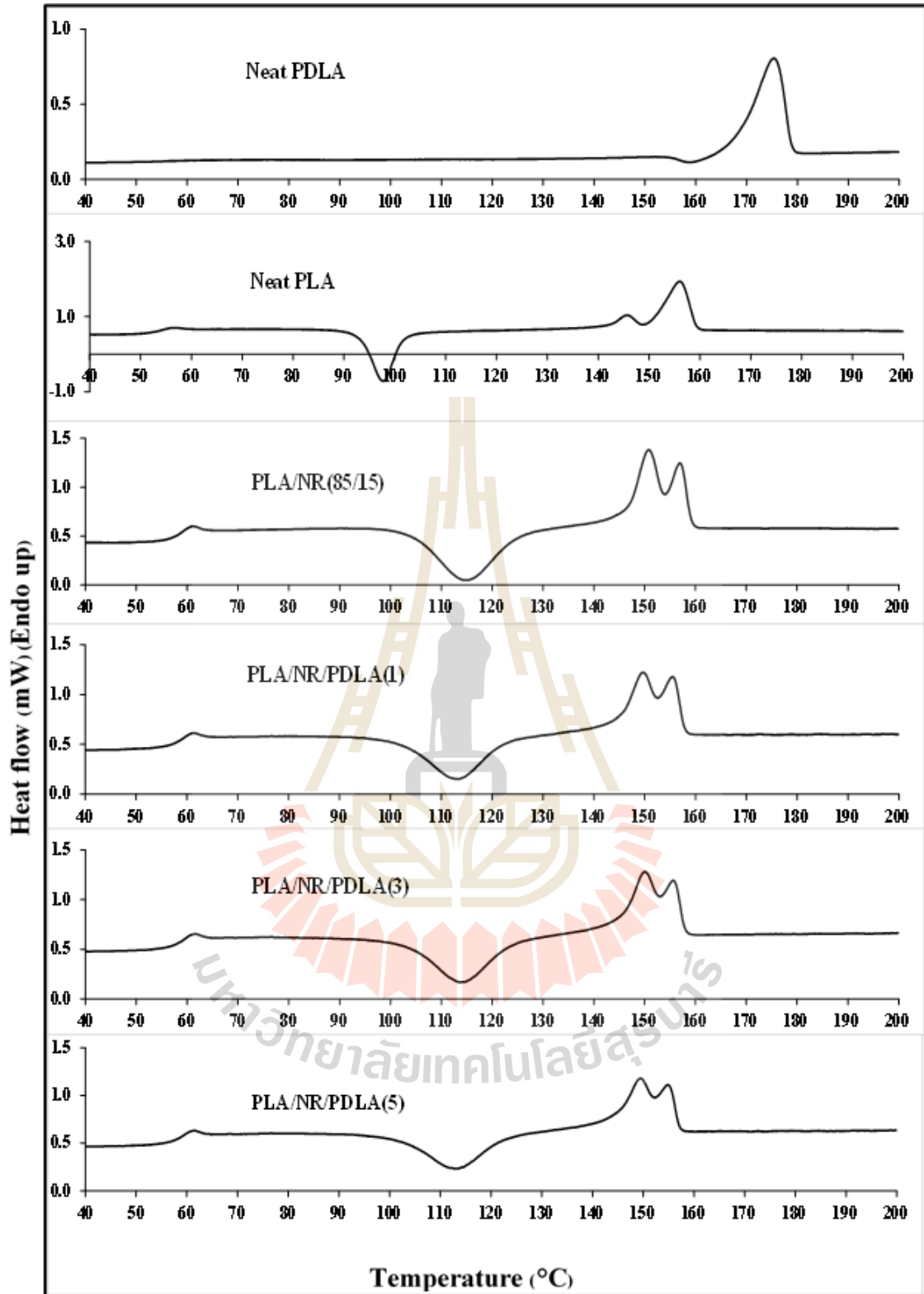


รูปที่ 4.21 DSC เทอร์โมแกรมจากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (the first heating scan, heating rate 5°C/min) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ

ตารางที่ 4.5 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง (first heating scan) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA blend ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน

sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PDLA	N/A	N/A	N/A	185	N/A	73.23	78.24
PLA	60.8	98.6	146.2	155.6	25.16	26.47	1.40
PLA/NR(85/15)	60.7	104.1	149.6	157	25.16	26.89	1.85
PLA/NR/PDLA(1)	N/A	N/A	153.8	N/A	N/A	24.32	25.98
PLA/NR/PDLA(3)	N/A	102.4	149.1	155.7	18.96	20.49	1.63
PLA/NR/PDLA(5)	N/A	104.8	148.1	155.9	15.91	17.38	1.57





รูปที่ 4.22 DSC เทอร์โมแกรมจากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (the second heating scan, heating rate 5°C/min) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ

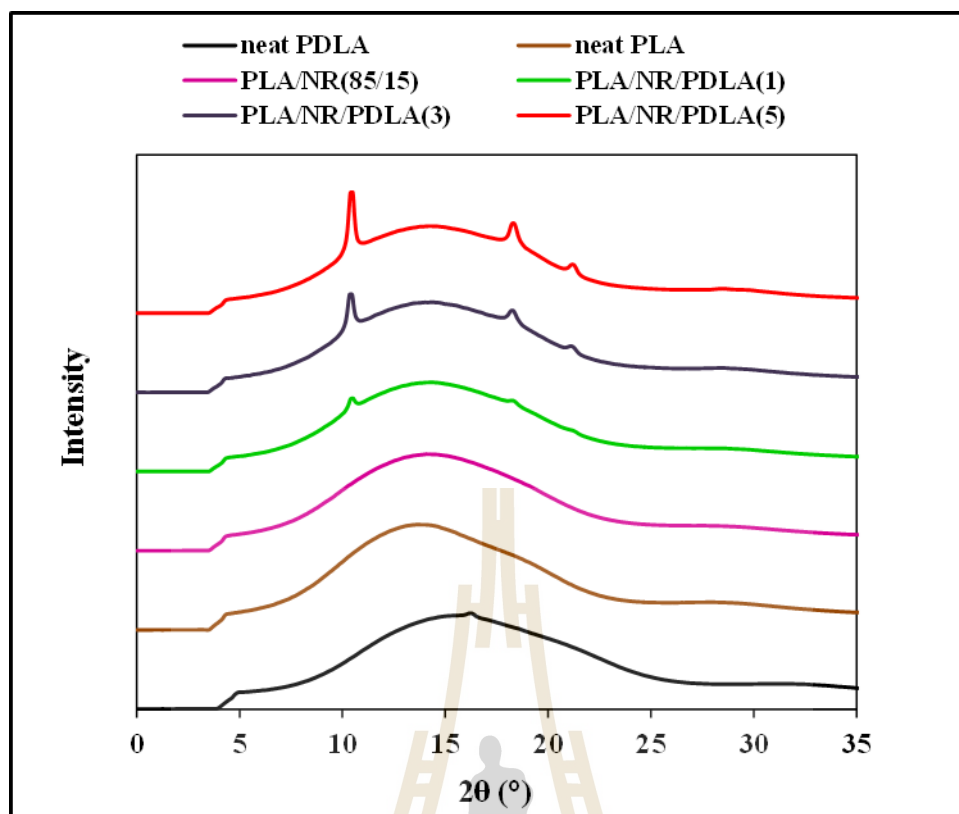
ตารางที่ 4.6 ผลการตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่สอง (second heating scan) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA blend ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน

sample	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PDLA	N/A	N/A	N/A	175.4	N/A	62.07	66.31
PLA	53.9	97.7	145.6	156	27.14	32.06	5.26
PLA/NR(85/15)	59.4	114.8	150.9	156.9	23.89	25.01	1.23
PLA/NR/PDLA(1)	59.3	112.9	149.8	155.5	16.06	19.64	3.82
PLA/NR/PDLA(3)	59.6	113.8	150.1	155.6	18.96	20.49	1.63
PLA/NR/PDLA(5)	59.3	112.9	149.5	154.8	16.22	17.37	1.23



4.3.5 แผนภาพการกระเจิงรังสีเอกซ์ของ PLA PDLA และ พอลิเมอร์ผสม

เพื่อตรวจสอบการปรากฏของสเตอริโอคอมเพล็กซ์ระหว่าง PLA และ PDLA ชั้นทดสอบของพอลิเมอร์แต่ละชนิดได้ถูกเตรียมขึ้นที่ขนาดความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องกดอัดขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 170 °C และนำไปตรวจสอบด้วย Small/Wide Angle X-ray Scattering (SAXS) beamline ในห้องปฏิบัติการแสงสยาม (Siam Photon Laboratory) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ประเทศไทย แผนภาพการกระเจิงรังสีเอกซ์ (Wide Angle X-ray Scattering, WAXS) ของ PDLA PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน แสดงไว้ในรูปที่ 4.23 จะเห็นได้ว่า PDLA แสดงให้เห็นพื้นหลังกระเจิงขนาดใหญ่ของพอลิเมอร์อสัณฐาน มีพีกเล็ก ๆ ที่ 2θ ที่ประมาณ 16.3° ซึ่งให้เห็นว่า PDLA มีผลึกต่ำ แผนภาพ WAXS ของ PLA และ PLA/NR(85/15) มีพีคการกระเจิงของรังสีเอกซ์ที่กว้างที่ศูนย์กลางที่ $2\theta \approx 15^\circ$ PLA ไม่ได้แสดงพีกใด ๆ ซึ่งให้เห็นว่า PLA มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน แผนภาพ WAXS ของ PLA/NR/PDLA(1) แสดงพีคการกระเจิงของรังสีเอกซ์ที่อ่อน ที่ 2θ เท่ากับ 10.5° 18.5° และ 23.8° ซึ่งสอดคล้องกับผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (stereocomplex crystallites) (Tsuji, 2005; Shao et al., 2015; Pholharn, Srithep, and Morris, 2018) พีคการกระเจิงของรังสีเอกซ์เหล่านี้คมชัดขึ้นเมื่อปริมาณ PDLA ในพอลิเมอร์ผสมเพิ่มมากขึ้น จากพีคการกระเจิงของรังสีเอกซ์ซึ่งให้เห็นว่า จำนวนของผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ PDLA ผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกแก่ PLA อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้การเพิ่มขึ้นของปริมาณสเตอริโอคอมเพล็กซ์ไม่ได้ทำให้ปริมาณผลึกใน PLA เพิ่มตามไปด้วย ซึ่งอาจเป็นเพราะผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์ที่เกิดขึ้นใน PLA/NR/PDLA blend เป็นเสมือนจุดเชื่อมขวาง (crosslink) ของสายโซ่ PLA (Wei et al., 2014; Rahman et al., 2009; Shi et al., 2018). โครงสร้างร่างแห (network) มากขึ้นอย่างสม่ำเสมอเมื่อสเตอริโอคอมเพล็กซ์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ Tsuji (2005) ได้รายงานการเพิ่มขึ้นของความหนืดของ PLA ที่เติม PDLA การเคลื่อนที่ของสายโซ่ PLA เพื่อจัดเรียงให้เป็นระเบียบในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA จึงถูกขัดขวางหรือทำให้เกิดได้ช้าลง



รูปที่ 4.23 แผนภาพการกระเจิงรังสีเอกซ์ (Wide Angle X-ray Scattering, WAXS) ของ PDLA PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน

4.4 ผลของเวลาการอบอ่อนต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA (Effect of annealing time on mechanical, thermal and morphological properties of PLA/NR/PDLA blends)

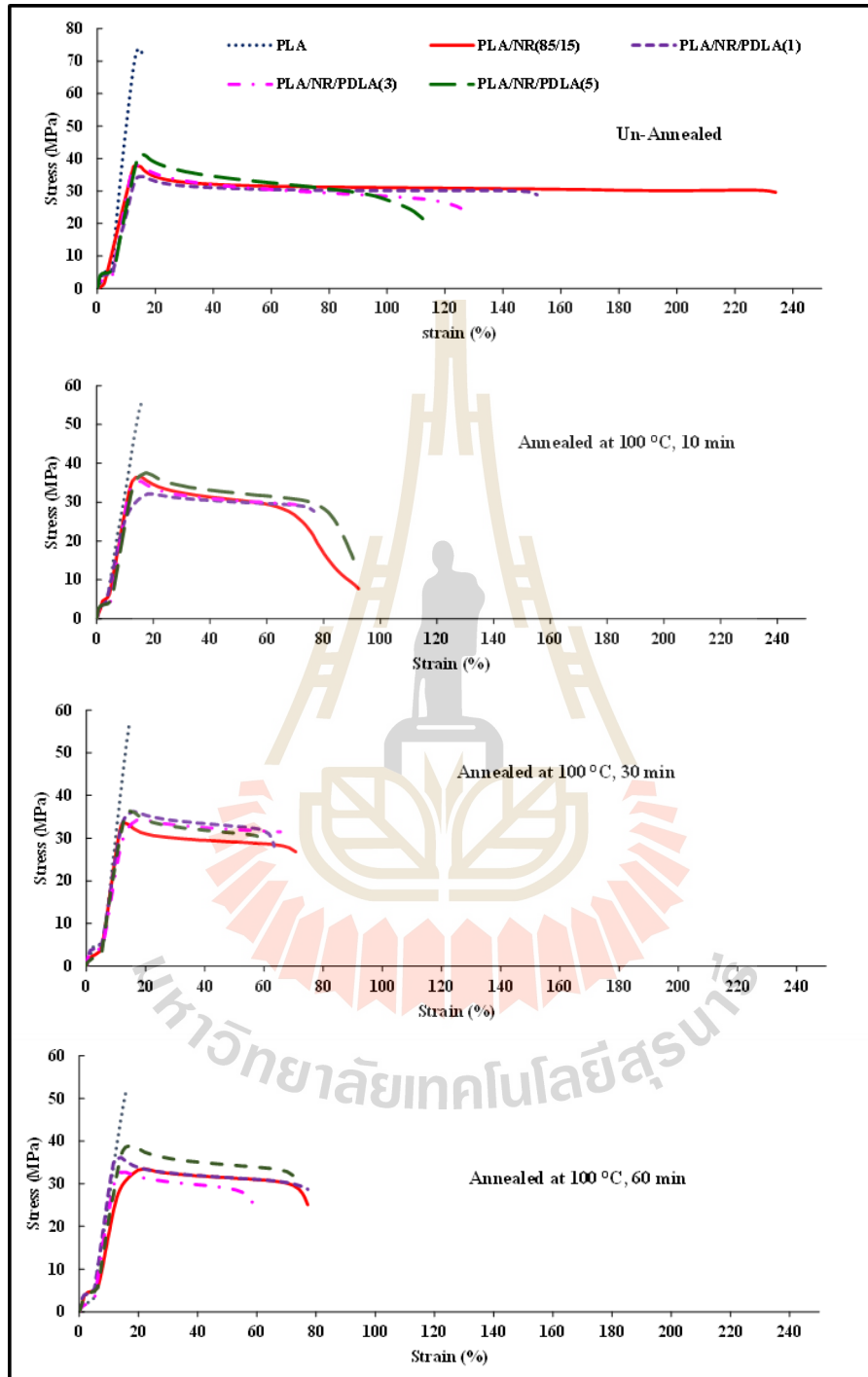
เพื่อศึกษาผลของการอบอ่อนที่มีต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อนและ HDT ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA ชิ้นทดสอบถูกนำไปอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิเท่ากับ 100 °C เป็นเวลา 10, 30 และ 60 นาที

4.4.1 สมบัติทางกล

4.4.1.1 สมบัติการดึง

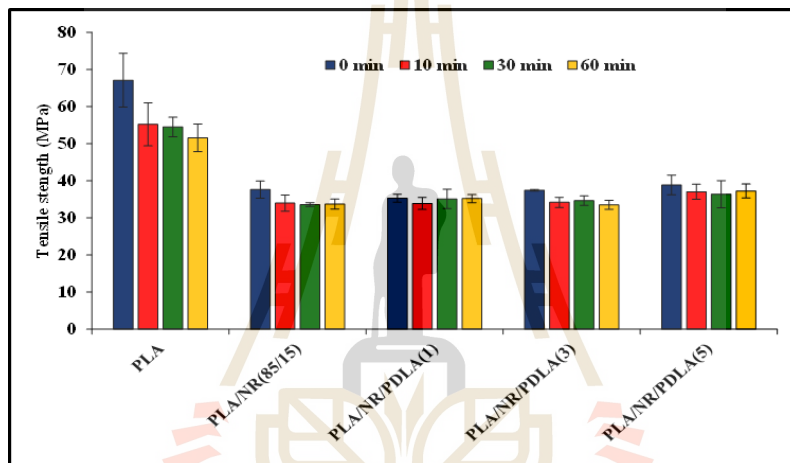
รูปที่ 4.24 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน ก่อนและหลังอบอ่อน จากกราฟจะเห็นได้ว่า PLA ยังคงเป็นพอลิเมอร์แข็งเปราะหลังการอบอ่อน ในขณะที่ความเหนียวของ

PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ลดลงหลังจากผ่านการอบอ่อน อาจเป็นเพราะขนาดสเฟียรูไรท์ (spherulite) ของ PLA เฟส มีขนาดใหญ่หลังจากการอบอ่อน (Han, Han and Dong, 2013)

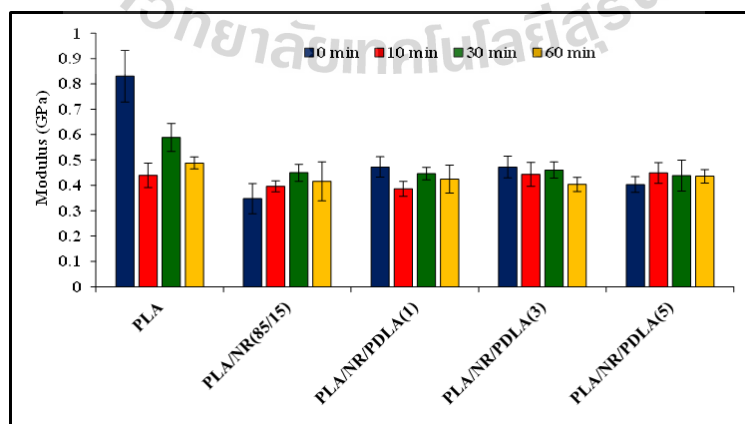


รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น-ความเครียดของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA blend ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที)

รูปที่ 4.25 และ 4.26 แสดงค่าความต้านแรงดึงและค่ามอดุลัส ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน ก่อนและหลังอบอ่อน ตามลำดับ ค่าความต้านแรงดึงและค่ามอดุลัสของ PLA หลังการอบอ่อนลดลงอย่างมีนัยสำคัญ อาจเป็นเพราะขนาดของขนาดสเฟียรูไลต์ (spherulite) เพิ่มขึ้นหลังจากการอบอ่อน (Park, Todo and Arakawa, 2005; Han, Han and Dong, 2013) เมื่อขนาดสเฟียรูไลต์เพิ่มขึ้น การเชื่อมต่อระหว่างโครงสร้างภายในสเฟียรูไลต์ (interspherulitic) จะไม่แข็งแรง (Pang et al., 2008; Han, Han and Dong, 2013) นอกจากนี้ Tsuji and Ikada (1995) ยังพบว่ามอดุลัสของ PLLA ลดลงเมื่อมีสเฟียรูไลต์ขนาดใหญ่เกิดขึ้น มอดุลัสและความต้านทานแรงดึงของ PLA/NR และ PLA/NR/PDLA ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญหลังการอบอ่อน

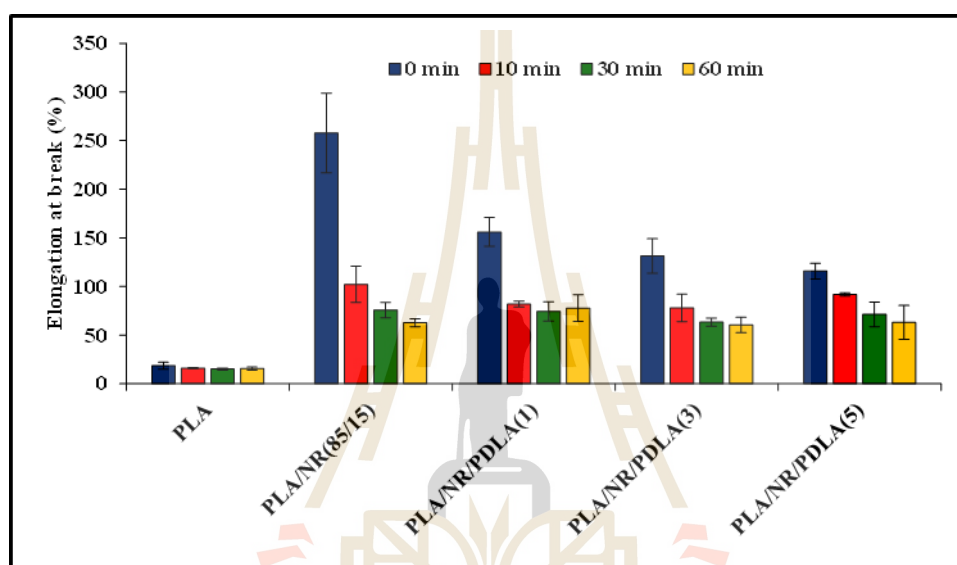


รูปที่ 4.25 ค่าความต้านแรงดึงของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที)



รูปที่ 4.26 ค่ามอดุลัสของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที)

ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ กัน ก่อนและหลังอบอ่อน แสดงไว้ในรูปที่ 4.27 จะเห็นได้ว่า PLA มีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดที่ต่ำ ทั้งก่อนและหลังการอบอ่อน เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่แข็งเปราะ ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ของ PLA/NR และ PLA/NR/PDLA ลดลงที่เวลาการอบอ่อน 10 นาทีและลดลงเล็กน้อยที่เวลาการอบอ่อน 30 และ 60 นาที อาจเป็นเพราะเกิด spherulite ขนาดใหญ่หลังจากการอบอ่อน แต่อย่างไรก็ตามความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมทั้งหมดก็ยังคงสูงกว่า PLA ซึ่งชี้ให้เห็นว่า ขางธรรมชาติยังคงมีผลต่อความเหนียวของ PLA ทั้งก่อนและหลังการอบอ่อน

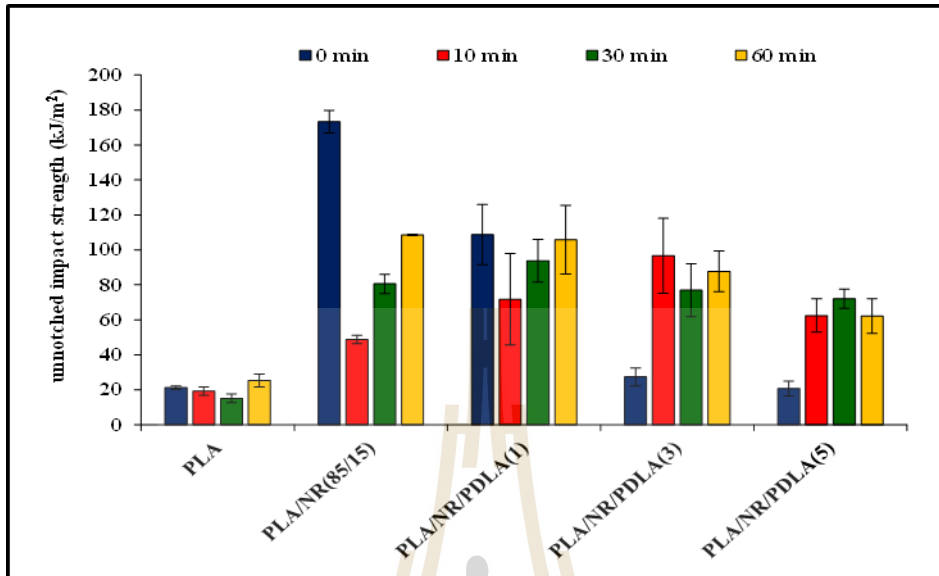


รูปที่ 4.27 ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที)

4.4.1.2 ความทนต่อแรงกระแทก

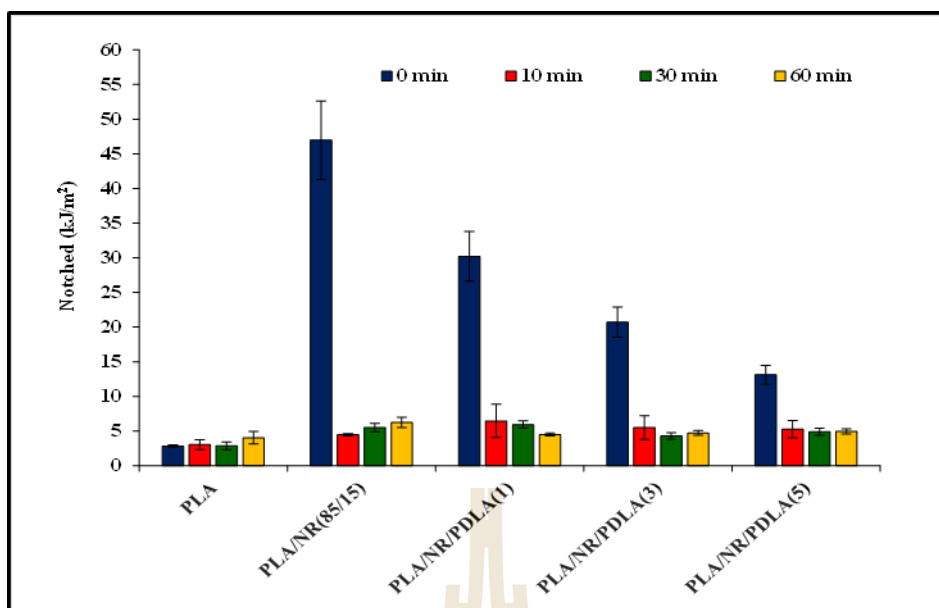
ผลการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกแบบ Izod ที่ไม่มีการทำรอยบากชิ้นทดสอบ (unnotched Izod impact strength) ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน ก่อนและหลังอบอ่อน ดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.28 แสดงให้เห็นว่า unnotched impact strength ของ PLA/NR and PLA/NR/PDLA(1) blend ลดลงหลังจากอบอ่อน 10 นาที ซึ่งอาจเป็นเพราะขนาดของ spherulite ที่เพิ่มขึ้นหลังจากผ่านการอบอ่อนมีขนาดใหญ่ขึ้น (Han, Han and Dong, 2013) ค่าความทนต่อแรงกระแทกลดลงเมื่อขนาด spherulite ใหญ่ มีขนาดใหญ่ขึ้น (Li, Schultz and Chan, 2015) แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้เวลาในการอบอ่อนเพิ่มขึ้นจาก 10 นาทีเป็น 30 นาที และ 60 นาที unnotched impact strength ของ PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1) เพิ่มขึ้น สำหรับ

unnotched impact strength ของ PLA/NR/PDLA (3) และ PLA/NR/PDLA(5) ได้รับการปรับปรุงหลังจากการอบอ่อน แต่โดยรวมแล้วยังคงต่ำกว่ากรณีของ PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1)



รูปที่ 4.28 ค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบ Izod ที่ไม่ได้ทำรอยบากชิ้นทดสอบ (unnotched Izod impact strength) ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ กัน (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10, 30 และ 60 นาที)

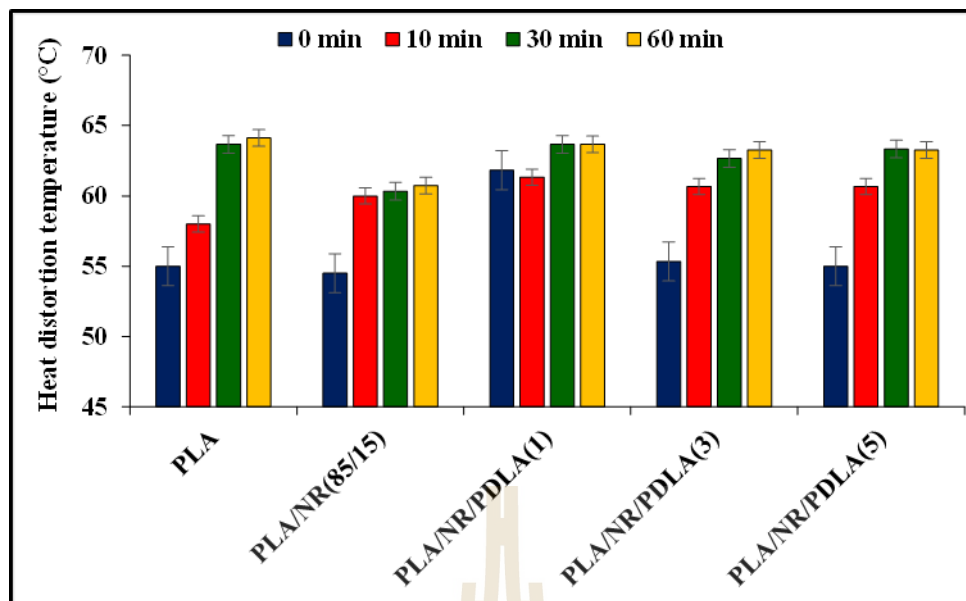
ค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบ Izod กรณีทำรอยบากบนชิ้นทดสอบ (notched Izod impact strength) ของ PLA, PLA/NR และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน ก่อนและหลังอบอ่อนแสดงไว้ในรูปที่ 4.29 ค่า notched impact strength ของพอลิเมอร์ผสมลดลงอย่างเห็นได้ชัดหลังจากผ่านกระบวนการอบอ่อน รอยบากในชิ้นทดสอบมีปลายแหลมซึ่งเป็นจุด Stress concentration และเกิดการแตกร้าวไปตามขอบของ spherulite ด้วยพลังงานที่ใช้ในการทำให้ชิ้นทดสอบแตกหักต่ำ unnotched และ notched impact strength ของ PLA ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญทั้งก่อนหลังการอบอ่อน



รูปที่ 4.29 ค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบ Izod กรณีทำรอยบากบนชิ้นทดสอบ (notched Izod impact strength) ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ กัน (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที)

4.4.2 อุณหภูมิโค้งตัวด้วยความร้อน (heat distortion temperature, HDT)

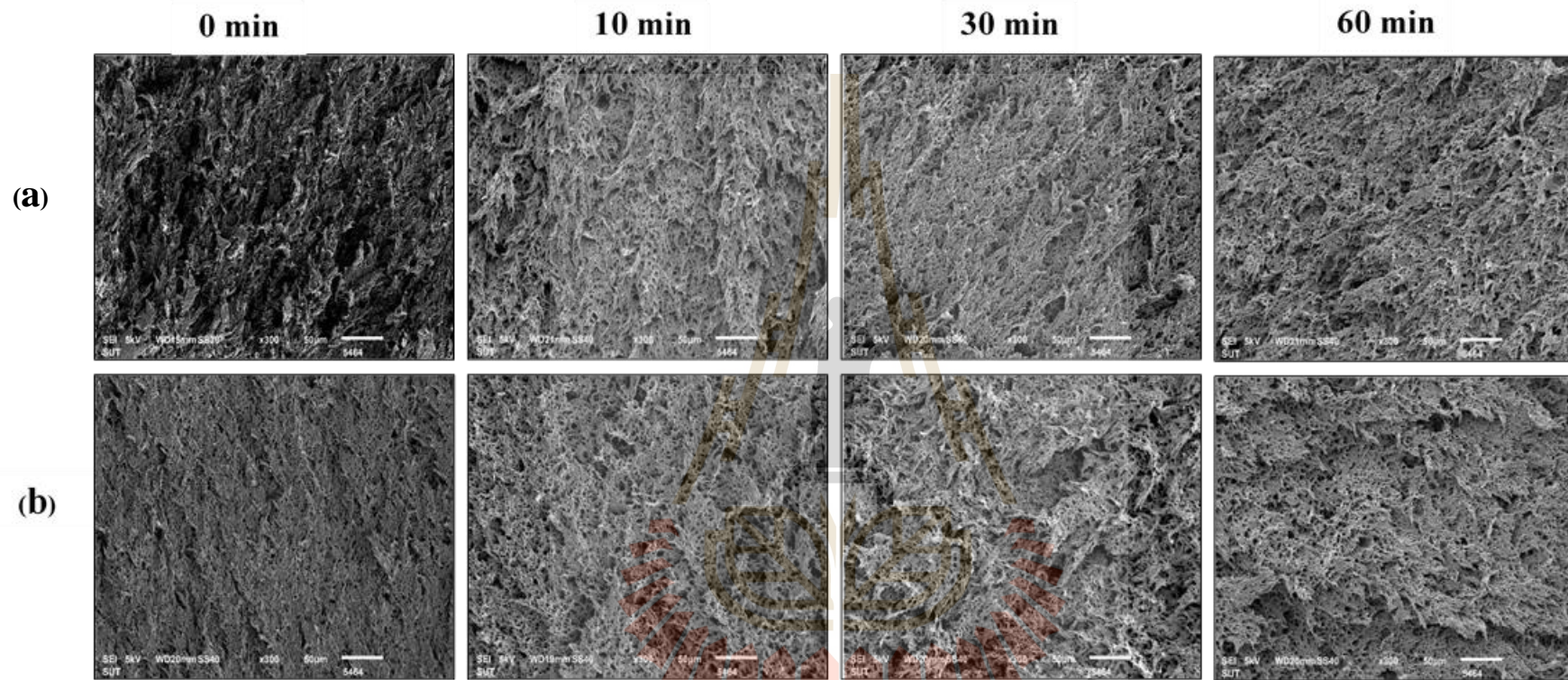
รูปที่ 4.30 แสดง HDT ของ PLA, PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน ก่อนและหลังอบอ่อน PLA/NR/PDLA(1) มี HDT สูงที่สุดทั้งก่อนและหลังการอบอ่อน อย่างไรก็ตาม HDT ของ PLA/NR/PDLA(1) หลังการอบอ่อนไม่ได้แตกต่างจากที่ไม่ได้ทำการอบอ่อนมากนัก HDT ของ PLA และพอลิเมอร์ผสมทั้งหมดเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการอบอ่อนเพิ่ม เหตุผลหลักที่ทำให้ HDT เพิ่มขึ้นนี้มาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกของชิ้นทดสอบหลังการอบอ่อน HDT ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA สูงกว่า PLA/NR(85/15) แต่อย่างไรก็ตาม ก็ยังคงใกล้เคียงกับ HDT ของ PLA ซึ่งอาจเป็นเพราะปริมาณผลึกของ PLA/NR/PDLA หลังการอบอ่อนไม่แตกต่างจากปริมาณผลึกของ PLA แสดงให้เห็นว่า แม้ PDLA จะสามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกแก่ PLA ตามที่รายงานผลไปในหัวข้อ 4.3 แต่ยังคงมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอที่จะทำให้ปริมาณผลึกใน PLA เฟสของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) สูงขึ้นจนทำให้มีค่า HDT เพิ่มขึ้นสูงกว่า PLA



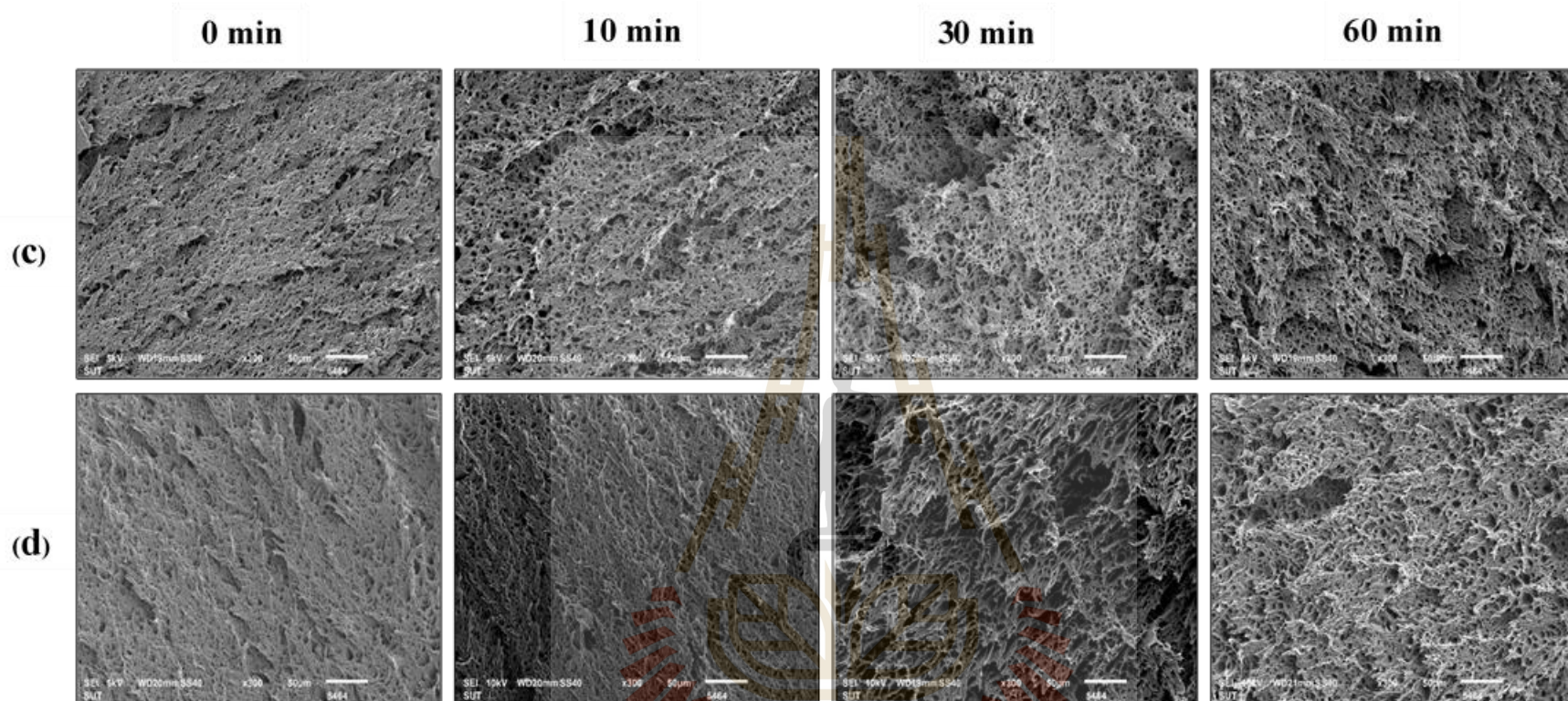
รูปที่ 4.30 HDT ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที)

4.4.3 สัณฐานวิทยา

ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติการดึงของ PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน ก่อนและหลังอบอ่อน แสดงไว้ในรูปที่ 4.31 จากภาพจะเห็นได้ว่าการอบอ่อนมีผลให้ลักษณะพอลิเมอร์ที่ถูกดึงยืดออกเป็นเส้นใย (fibrils) บนพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมนั้นสั้นลงและพื้นผิวมีลักษณะขรุขระจากการแตกหักแบบเปราะเพิ่มมากขึ้น ผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับการลดลงของความยืดตัวสูงสุด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมหลังการอบอ่อน



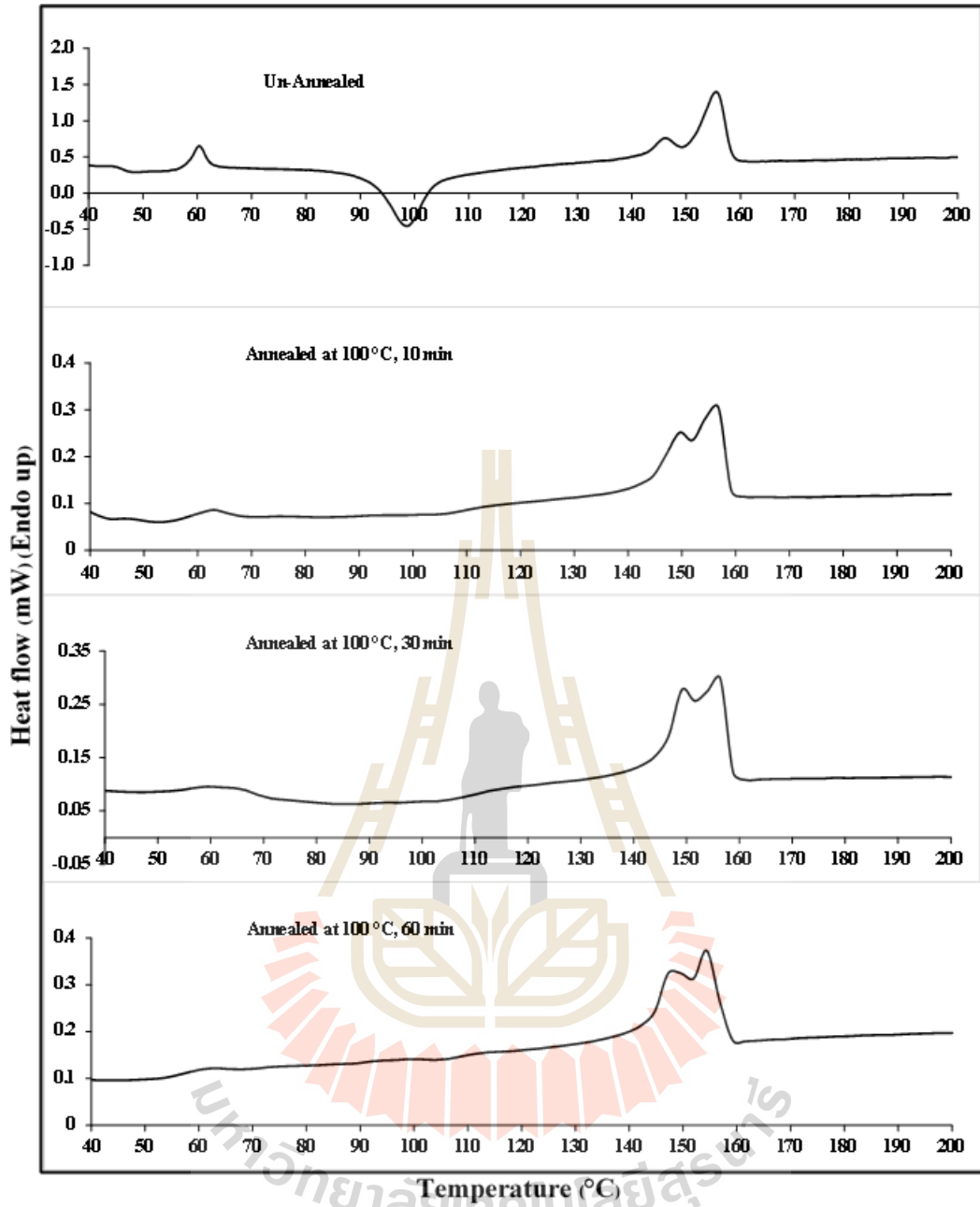
รูปที่ 4.31 ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชิ้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติการดึง ที่กำลังขยาย 300 เท่าของ (a) PLA/NR(85/15) (b) PLA/NR/PDLA(1) (c) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที)



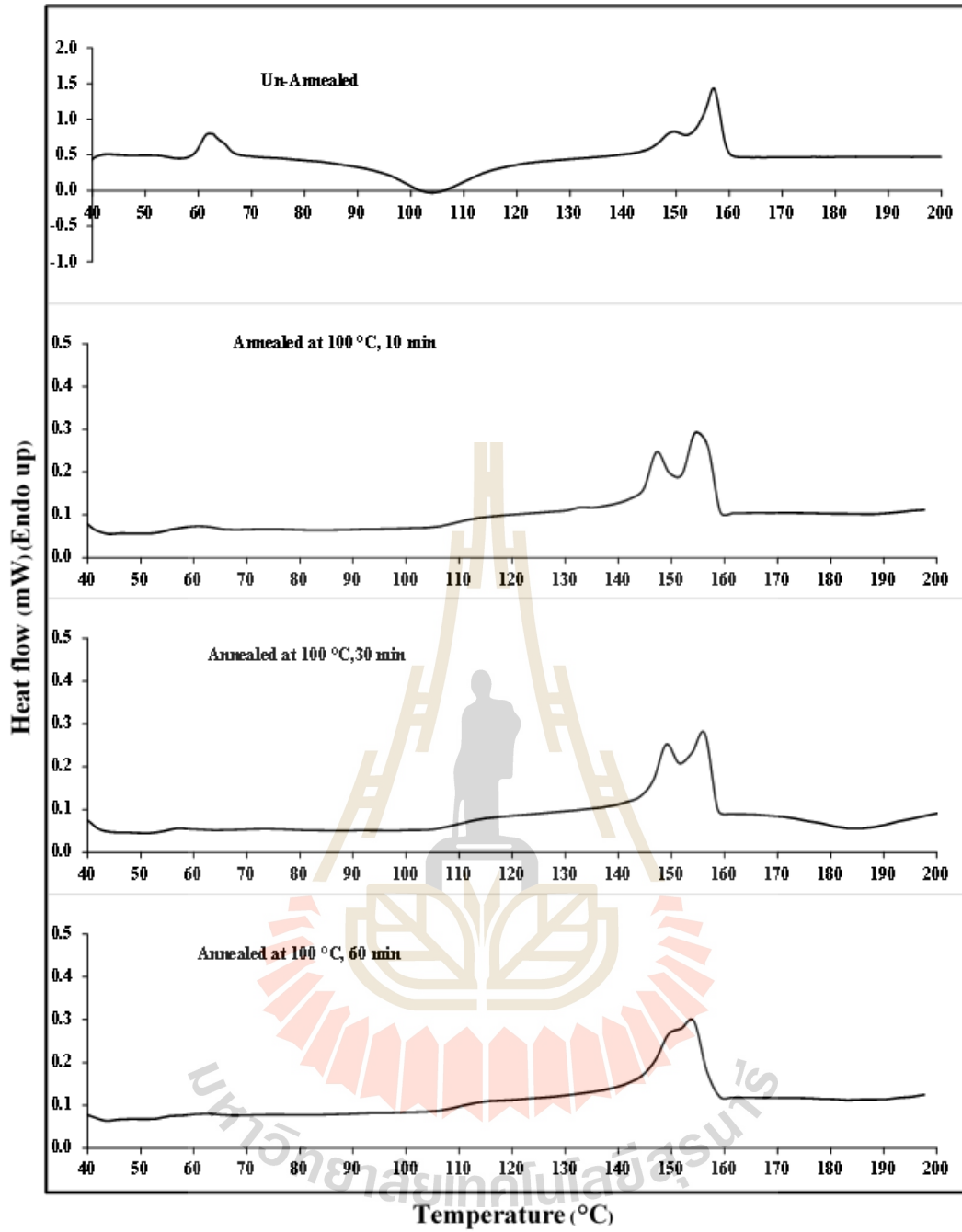
รูปที่ 4.24 (ต่อ) ภาพถ่าย SEM พื้นผิวชั้นทดสอบที่แตกหักจากการทดสอบสมบัติการดึง ที่กำลังขยาย 300 เท่าของ (a) PLA/NR(85/15) (b) PLA/NR/PDLA(1) (c) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที)

4.4.4 สมบัติทางความร้อน

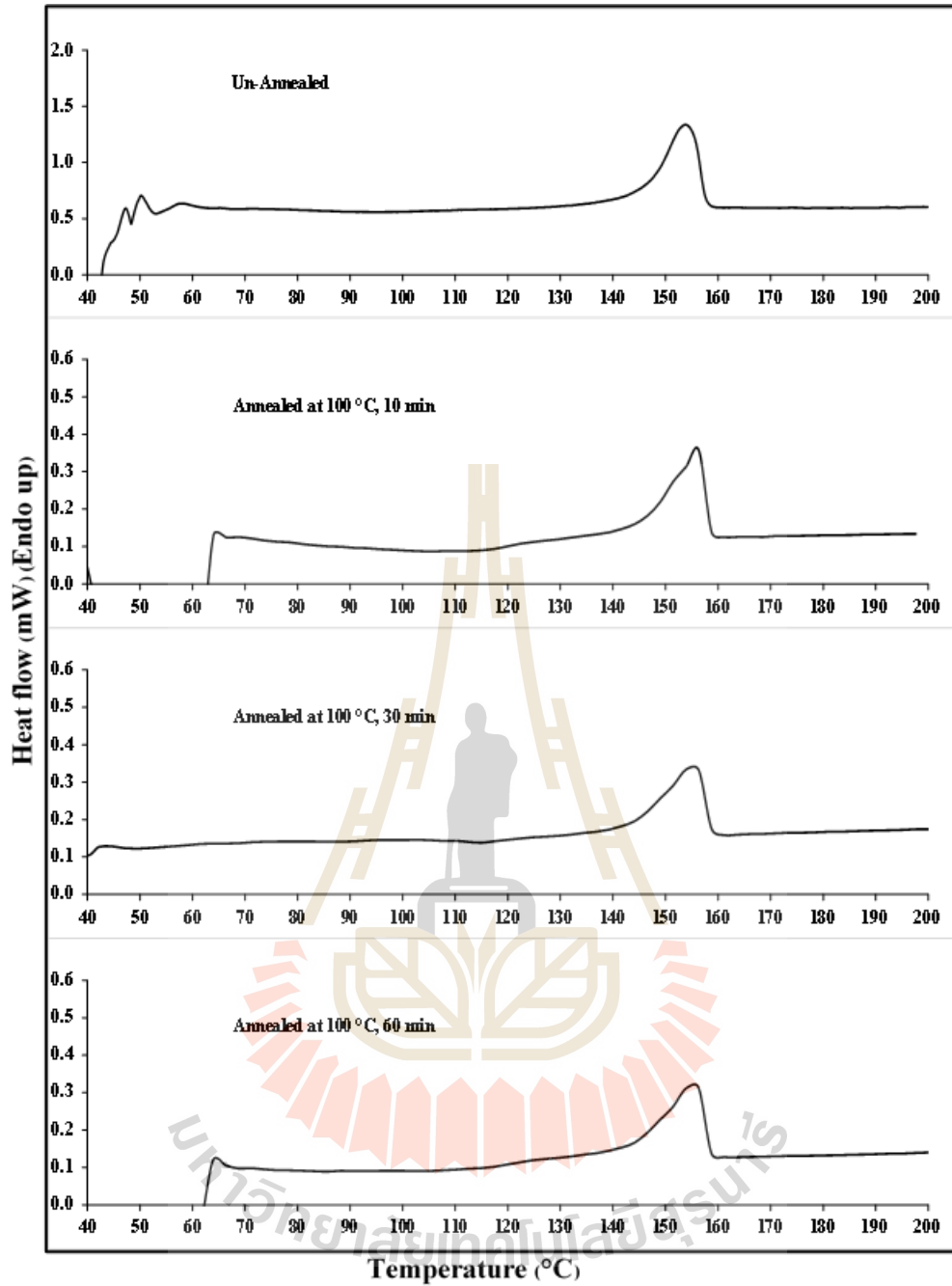
รูปที่ 4.32 (a-d) – รูปที่ 4.36 (a-d) และตารางที่ 4.7 แสดงข้อมูล DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่งของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน ก่อนและหลังอบอ่อน จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า T_{cc} ของตัวอย่างทั้งหมดไม่ปรากฏหลังจากผ่านการอบอ่อน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างทั้งหมดตกผลึกอย่างสมบูรณ์แล้วในระหว่างการอบอ่อน (Tábi et al., 2010) อย่างไรก็ตาม T_{cc} ของ PLA/NR/PDLA(1) ไม่ปรากฏทั้งก่อนและหลังการอบอ่อน เนื่องจาก PLA/NR/PDLA(1) ตกผลึกอย่างสมบูรณ์แล้วจากกระบวนการเตรียมตัวอย่าง นอกจากนี้พบว่า X_c (%) ของ PLA/NR/PDLA(1) ก่อนและหลังการอบอ่อนไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ T_m ของ PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA เพิ่มขึ้นหลังจากอบอ่อน T_m สองค่าแสดงถึงผลึกที่มีโครงสร้างแตกต่างกันใน PLA เมทริกซ์ (α -form และ α' -form (Pan et al., 2007)) T_m ซึ่งปรากฏที่อุณหภูมิสูงกว่าเป็นของผลึกที่มีโครงสร้างสมบูรณ์และมีความเสถียรต่อความร้อนมากกว่า (Sarasua et al., 1998) X_c (%) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) ก่อนผ่านการอบอ่อน มีค่าเท่ากับ 1.36, 1.80, 25.25, 1.83 และ 1.57 ตามลำดับ หลังการอบอ่อนเป็นเวลา 10 นาที X_c (%) ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มเวลาในการอบอ่อนเป็น 30 และ 60 นาที X_c (%) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก



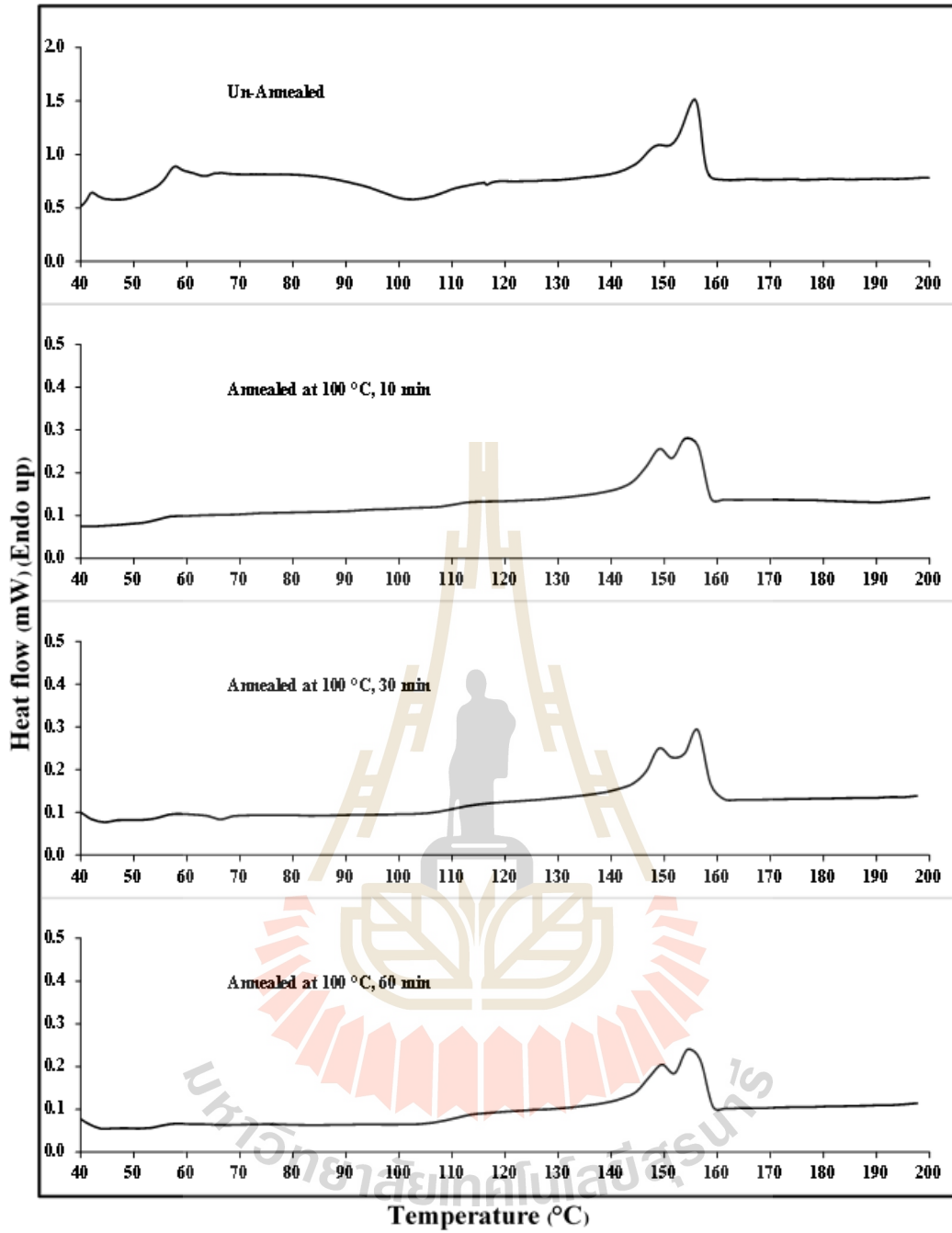
รูปที่ 4.32 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA ที่เวลาการอบอ่อนต่าง ๆ (the first heating, heating rate 5°C/min)



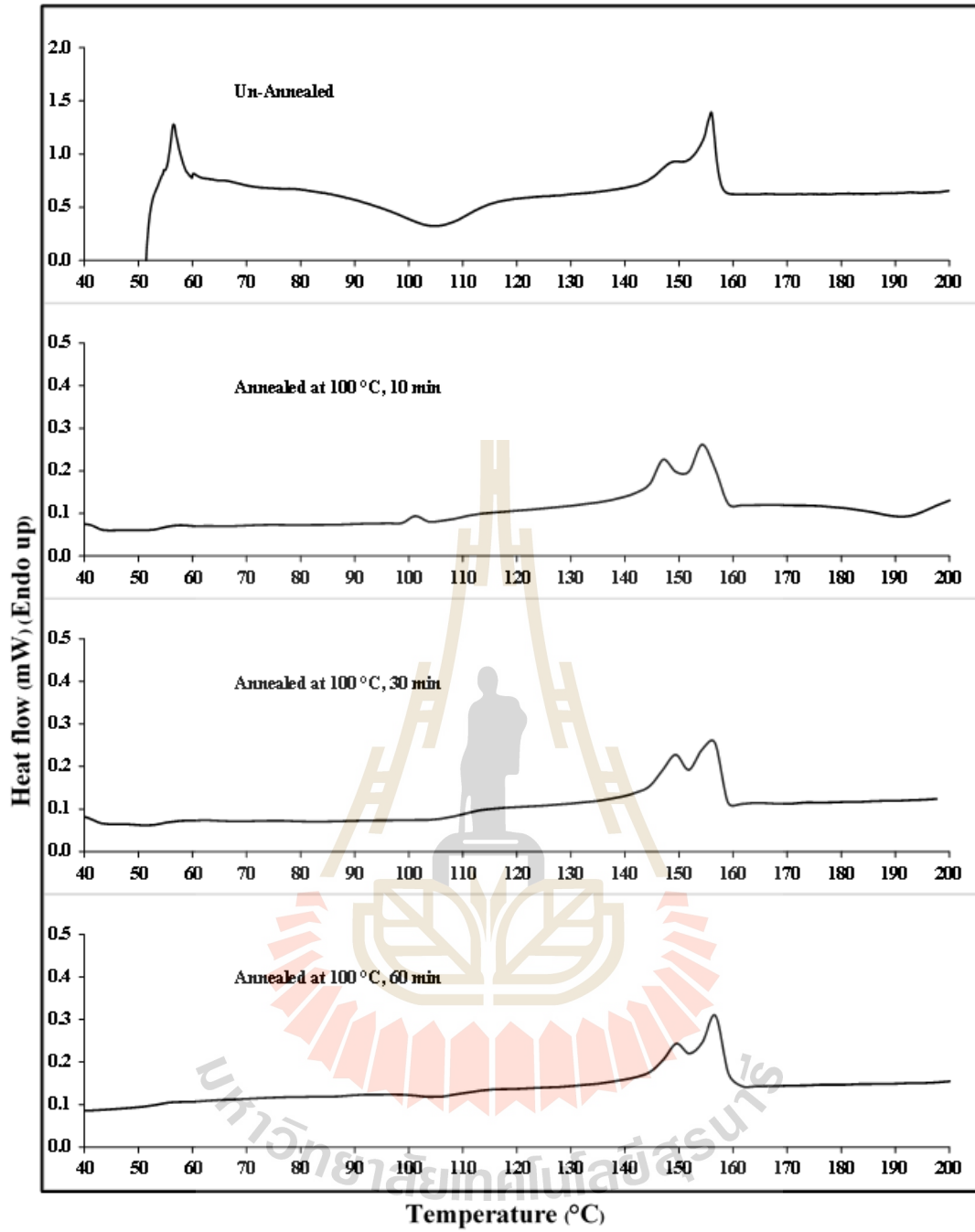
รูปที่ 4.33 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/NR(85/15) ที่เวลาการอบอ่อนต่าง ๆ (the first heating, heating rate 5°C/min)



รูปที่ 4.34 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/NR/PDLA(1) ที่เวลาการอบอ่อนต่าง ๆ (the first heating, heating rate 5°C/min)



รูปที่ 4.35 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/NR/PDLA(3) ที่เวลาการอบอ่อนต่าง ๆ (the first heating, heating rate 5°C/min)



รูปที่ 4.36 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/NR/PDLA(5) ที่เวลาการอบอ่อนต่าง ๆ (the first heating, heating rate 5°C/min)

ตารางที่ 4.7 ข้อมูล DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่งของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่าง ๆ กัน (ก่อนและหลังอบอ่อนที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10 30 และ 60 นาที)

Sample	Annealing time (min)	First heating					
		T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	x _c (%)
PLA	0	60.8	98.6	146.2/155.6	25.16	26.47	1.40
	10	63.1	-	149.1/156.1	0	24.14	25.79
	30	-	-	149.4/155.7	0	25.61	27.36
	60	-	-	148.2/154.9	0	27.07	28.92
PLA/NR(85/15)	0	60.7	104.1	149.6/157.0	25.16	26.89	1.85
	10	-	-	147.8/155.7	0	24.74	26.43
	30	-	-	149.4/155.7	0	24.55	26.23
	60	-	-	150.8/154.8	0	24.15	25.80
PLA/NR/PDLA(1)	0	-	-	153.8	0	24.32	25.98
	10	-	-	156.4	0	21.94	23.44
	30	-	-	155.4	0	21.35	22.81
	60	-	-	155.2	0	21.79	23.28
PLA/NR/PDLA(3)	0	-	102.4	149.1/155.7	18.96	20.72	1.88
	10	-	-	149.2/155.3	0	19.89	21.25
	30	-	-	149.5/156.4	0	19.7	21.05
	60	-	-	149.1/155.6	0	17.93	19.16
PLA/NR/PDLA(5)	0	-	104.8	148.1/155.9	15.91	17.38	1.57
	10	-	-	147.4/154.8	0	18.36	19.62
	30	-	-	148.7/155.9	0	18.61	19.88
	60	-	-	149.4/157	0	18.57	19.84

4.5 การแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1)

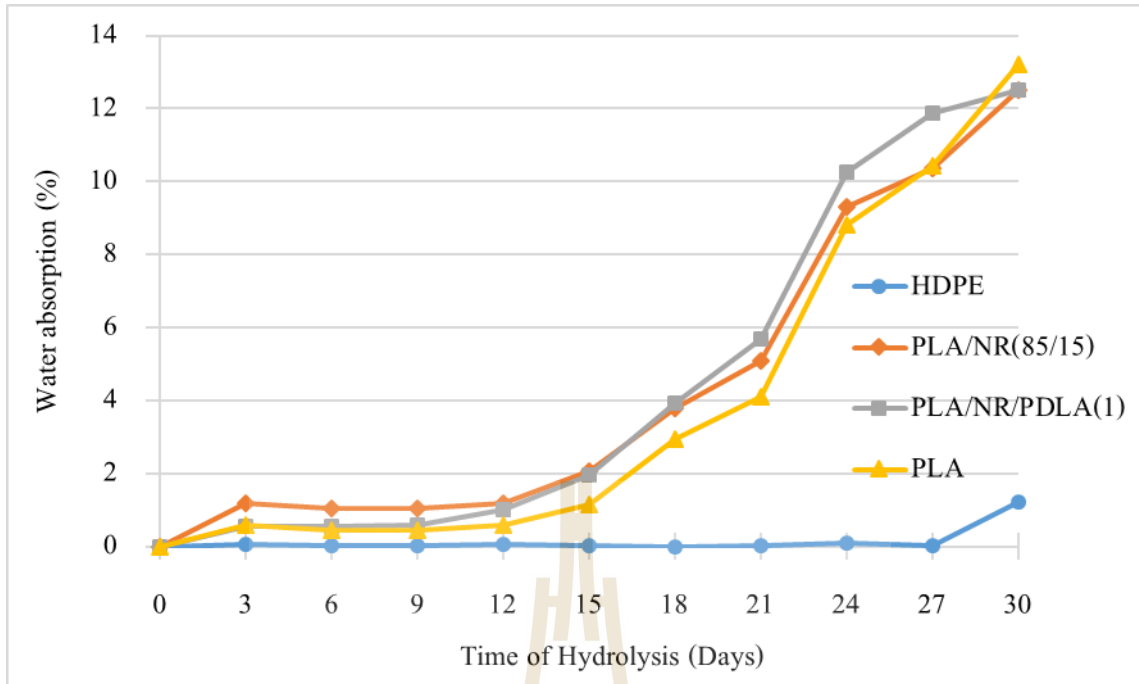
จากผลการปรับปรุงความเหนียวและ HDT ของ PLA ผ่านการทำพอลิเมอร์ผสมกับ NR และ PDLA สรุปได้ว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR เท่ากับ 15 เปอร์เซ็นต์ (PLA/NR(85/15)) ให้ความเหนียวสูงสุด แต่ค่า HDT ต่ำกว่า PLA เมื่อเติม PDLA ลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR พบว่า ปริมาณ PDLA เท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์เทียบกับปริมาณ PLA ในพอลิเมอร์ผสม (PLA/NR/PDLA(1)) แสดงค่าความเหนียวและ HDT โดยรวมดีที่สุดดังสรุปไว้ในตารางที่ 4.8 ดังนั้นจึงทำการทดสอบเปรียบเทียบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1) รวมทั้งเทียบกับ HDPE ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่แตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ข้อมูลที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ได้แก่ การดูดซับน้ำ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักคงเหลือ ความเป็นกรด-ด่างของน้ำแช่ชิ้นทดสอบ และลักษณะของชิ้นทดสอบก่อนและหลังปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

ตารางที่ 4.8 สมบัติทางกลและ HDT ของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1)

สมบัติต่าง ๆ	พอลิเมอร์ PLA	PLA/NR(85/15)	PLA/NR/PDLA(1)
Modulus (GPa)	0.83 ± 0.10	0.35 ± 0.06	0.47 ± 0.03
Tensile strength (MPa)	67.11 ± 7.23	37.63 ± 2.30	35.30 ± 2.30
Elongation at break (%)	18.54 ± 3.66	257.85 ± 40.83	156.14 ± 14.83
Unnotched Izod impact strength (kJ/m ²)	21.16 ± 0.94	173.34 ± 6.49	108.68 ± 17.22
Notched Izod impact strength (kJ/m ²)	2.85 ± 0.15	46.95 ± 5.65	30.20 ± 3.59
HDT (°C)	55.0	54.5	61.8

4.5.1 การดูดซับน้ำ (Water absorption)

การดูดซับน้ำ (Water absorption) ของชิ้นทดสอบ (คำนวณตามสมการ 3.1 หน้า 29) เทียบกับเวลาในการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C แสดงไว้ในรูปที่ 4.37



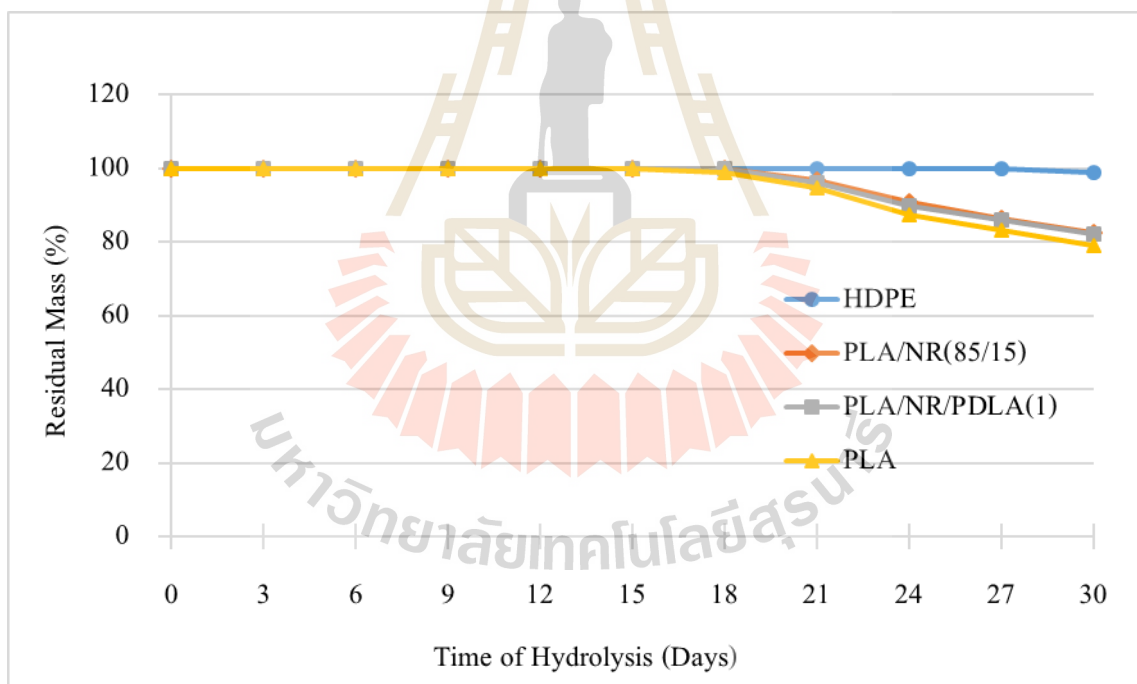
รูปที่ 4.37 เปรอ์เซ็นต์การดูดซับน้ำของชิ้นทดสอบ (Water absorption, %) ณ เวลาต่างๆ ของการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C

การดูดซับน้ำของ PLA และพอลิเมอร์ผสมของ PLA เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาการทดสอบ รูปแบบการดูดซับน้ำ (absorption profile) ของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1) มีลักษณะคล้ายกัน ปริมาณการดูดซับน้ำของชิ้นทดสอบคงที่ในช่วงแรกแต่เมื่อเวลาผ่านไป 15 วัน การดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นอย่างทันทีทันใด การเติม NR ลงใน PLA คาดว่าจะทำให้พื้นผิวที่ซอบน้ำของ PLA มีความไม่ชอบน้ำมากขึ้น แต่พบว่า ในช่วง 21 วันของการทดสอบการดูดซับน้ำของพอลิเมอร์ผสมที่มี NR กลับมีค่าสูงกว่า PLA หลังจากเวลาในการทดสอบครบ 30 วัน การดูดซับน้ำของ PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1) มีค่าแตกต่างจาก PLA เพียงเล็กน้อย ผลการทดสอบที่ได้นี้สอดคล้องกับการลดลงของน้ำหนักคงเหลือ (residual mass) ของทั้ง PLA และพอลิเมอร์ผสมของ PLA ซึ่งเริ่มเปลี่ยนแปลงที่เวลาการทดสอบเท่ากับ 18 วัน ดังรูปที่ 4.31 ส่วน HDPE มีการดูดซับน้ำเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยที่เวลาการทดสอบครบ 30 วัน อาจเป็นเพราะถูกแช่ในน้ำและให้ความร้อนระยะเวลานาน

4.5.2 เปรอ์เซ็นต์น้ำหนักคงเหลือ (Residual mass, %)

รูปที่ 4.38 แสดงเปอร์เซ็นต์น้ำหนักคงเหลือของชิ้นทดสอบ (คำนวณตามสมการ 3.2 หน้า 30) เทียบกับเวลาการแช่ตัวอย่างในน้ำ การสูญเสียน้ำหนักของชิ้นทดสอบ PLA และพอลิเมอร์ผสมของ PLA เริ่มเกิดขึ้นหลังจากแช่อยู่ในน้ำเป็นเวลา 18 วัน แสดงให้เห็นว่า ณ เวลาดังกล่าวนี้ โอลิ

โกลเมอร์ (oligomers) และกรดแลคติกจากเฟส PLA ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเริ่มแพร่สู่เฟสน้ำ (Elsawy et al., 2017) หลังจากสิ้นสุดการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส น้ำหนักคงเหลือของชิ้นทดสอบ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA (1) มีค่าเป็น 79.15% 82.48% และ 82.20% ตามลำดับ ในขณะที่น้ำหนักคงเหลือของ HDPE มีค่าเท่ากับ 98.84% ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า การเติม NR และ PDLA ลงใน PLA ซึ่งทำให้ความเหนียวและค่า HDT เพิ่มขึ้น ไม่ได้รบกวนการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA มากนัก ชิ้นทดสอบ PLA และพอลิเมอร์ผสมของ PLA มีการสูญเสียน้ำหนักมากเมื่อเปรียบเทียบการสูญเสียน้ำหนักของชิ้นทดสอบ HDPE ที่แทบจะไม่มี การสูญเสียน้ำหนัก ซึ่งผลเป็นไปตามคาดเนื่องจาก HDPE ไม่มี การขาดออกจากกันของสายโซ่โมเลกุลที่เป็นแบบโซ่ตรง (linear chain) และไม่มี ester group อยู่ในโครงสร้าง ซึ่งแตกต่างจากการสูญเสียน้ำหนักของชิ้นทดสอบ PLA และพอลิเมอร์ผสมของ PLA ที่สายโซ่พอลิเมอร์ขาดออกจากกัน (chain scission) ณ ตำแหน่งของ ester group (Maharana et al., 2009) และแตกย่อยลงจนเป็นโอลิโกเมอร์และเป็นกรดแลคติกที่สามารถแพร่ไปสู่เฟสน้ำในที่สุด



รูปที่ 4.38 เปรี่เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือของชิ้นทดสอบ (Residual mass, %) ณ เวลาต่างๆ ของการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C

4.5.3 ความเป็นกรด-ด่าง ของน้ำที่ใช้แช่ชิ้นทดสอบ (pH of degradation medium)

การวัด pH ของน้ำขจัดไอออนที่ใช้สำหรับแช่ชิ้นทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C ทำทุก ๆ 3 วัน ของการแช่ชิ้นทดสอบ เมื่อวัดค่า pH เสร็จสิ้นแล้วจะเปลี่ยนน้ำแช่ตัวอย่างใหม่ทุกครั้ง ผลการวัดค่า pH ที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.9 น้ำขจัดไอออนก่อนที่จะนำมาแช่ตัวอย่างมีค่า pH เท่ากับ 5 เมื่อการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสผ่านไป 18 วัน พบว่า น้ำแช่ชิ้นทดสอบ PLA, PLA/NR (85/15) และ PLA/NR/PDLA(1) มีค่า pH ลดลงจาก 5 เป็น 3 และลดลงเป็น 2 เมื่อเวลาผ่านไป 27 วัน น้ำขจัดไอออนที่ใช้แช่ตัวอย่างมีค่าความเป็นกรดเพิ่มมากขึ้น ซึ่งแตกต่างจากน้ำขจัดไอออนที่ใช้แช่ชิ้นทดสอบ HDPE ที่ไม่มีความเปลี่ยนแปลงของค่า pH การขาดของสายโซ่ PLA ที่ตำแหน่ง ester bonds ได้เป็นโอลิโกเมอร์ที่มีปลายเป็นหมู่คาร์บอกซิล และโอลิโกเมอร์สามารถแตกตัวต่อได้เป็นกรดแลคติกแพร่เข้าสู่เฟสน้ำ ทำให้น้ำที่แช่มีความเป็นกรดเพิ่มขึ้นและเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้เร็วยิ่งขึ้น (Gorrasi and Pantani, 2013) ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับน้ำหนักคงเหลือของชิ้นทดสอบที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.39

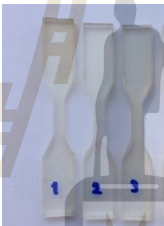







ตารางที่ 4.9 ค่า pH ของน้ำขจัดไอออนที่ใช้แช่ชิ้นทดสอบ PLA พอลิเมอร์ผสมของ PLA และ HDPE ก่อนและหลังการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C

Days	pH			
	HDPE	PLA	PLA/NR(85/15)	PLA/NR/PDLA(1)
0	5	5	5	5
3	5	5	5	5
6	5	5	5	5
9	5	5	5	5
12	5	5	5	5
15	5	5	5	4
18	5	3	3	3
21	5	3	3	3
24	5	3	3	3
27	5	2	2	2
30	5	2	2	2

4.5.4 ลักษณะของชิ้นทดสอบหลังจากทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสครบ 30 วัน

ชิ้นทดสอบ PLA PLA/NR (85/15) และ PLA/NR/PDLA(1) มีลักษณะบวมขึ้นหลังจากทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C ครบ 30 วัน (ดูรูปในตารางที่ 4.10) การอยู่ภายใต้อุณหภูมิที่ใกล้เคียงกันกับ T_g ของ PLA ทำให้สายโซ่โมเลกุลสามารถขยับและจัดเรียงตัวใหม่ได้ ทำให้มีการเกิดผลึกเพิ่มขึ้น ชิ้นทดสอบเปราะและแตกหักได้ง่าย (Zhang et al., 2008) ซึ่งแตกต่างจากชิ้นทดสอบ HDPE ที่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ

ตารางที่ 4.10 ลักษณะชิ้นทดสอบ PLA พอลิเมอร์ผสมของ PLA และ HDPE ก่อนและหลังการทดสอบการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่อุณหภูมิ 58 °C เป็นเวลา 30 วัน

Sample	Before Hydrolysis	After Hydrolysis (58 °C 30 Days)
PLA		
PLA/NR(85/15)		
PLA/NR/PDLA(1)		
HDPE		

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลการวิจัย

พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR ที่อัตราส่วน 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ได้ถูกเตรียมขึ้นและทดสอบสมบัติทางกลและทางความร้อน ค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ NR จนถึง 15 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก [PLA/NR(85/15)] ความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอดที่มีการทำรอยบากขึ้นทดสอบ (notched Izod impact strength) และไม่ทำรอยบากขึ้นทดสอบ (unnotched Izod impact strength) เท่ากับ 167.22 และ 54.31 kJ/m² ซึ่งสูงกว่า PLA ถึง 7 และ 10 เท่า ตามลำดับ ในขณะที่ค่าความต้านแรงดึงและค่ามอดูลัสลดลงเมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้น HDT ของพอลิเมอร์ผสมลดลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้น การลดลงของ HDT ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR อาจเป็นเพราะความอ่อนตัวของเฟสยาง ภายถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงให้เห็นว่า PLA กับ NR ไม่เข้ากัน

พอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) ซึ่งแสดงค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงสุดได้ถูกนำมาศึกษาผลของปริมาณ PDLA ที่มีต่อสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และ HDT โดยใช้ปริมาณ PDLA เท่ากับ 1, 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของปริมาณ PLA และใช้ขั้นตอนการผสมแบบผสม PLA กับ PDLA ก่อนที่จะเติม NR จากผลการทดสอบพบว่า ความทนต่อแรงกระแทกและค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดลดลงเมื่อปริมาณ PDLA เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความต้านแรงดึงและมอดูลัสมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น พอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA ที่แสดงสมบัติโดยรวมดีที่สุดได้แก่ PLA/NR/PDLA(1) ซึ่งมีปริมาณ PLA NR และ PDLA เท่ากับ 84.15 15 และ 0.85 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอดซึ่งทำรอยบากขึ้นทดสอบ ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด และค่า HDT ของ PLA/NR/PDLA(1) เท่ากับ 156.14 ± 14.83 เปอร์เซ็นต์ 30.20 ± 3.59 กิโลจูลต่อตารางเมตร และ 61.8 °C ตามลำดับ ในขณะที่ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดเป็น ความทนต่อแรงกระแทกเป็น และ HDT ของ PLA มีค่าเท่ากับ 18.54 ± 3.66 เปอร์เซ็นต์ 2.85 ± 0.15 กิโลจูลต่อตารางเมตร และ 55.0 °C ตามลำดับ ข้อมูล DSC จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง พบว่า T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสม ยกเว้น PLA/NR/PDLA(1) สูงกว่า T_{cc} ของ PLA และ T_m ของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสมยังเพิ่มขึ้นอีกด้วย T_{cc} ของเฟส PLA ใน PLA/NR/PDLA(1) ไม่ปรากฏ ปริมาณผลึกของเฟส PLA ใน PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) เท่ากับ 1.80, 25.25, 1.83 และ 1.57% ตามลำดับ ข้อมูลจากการให้ความร้อนครั้งที่สอง พบว่า T_g ของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) มีค่าสูงขึ้น

T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR/PDLA ต่ำกว่าของ PLA/NR(85/15) T_g และ T_m ของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมี ปริมาณผลึกของเฟส PLA ในพอลิเมอร์ผสม PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) มีค่าเป็น 1.23 3.82, 1.63 และ 1.23% ตามลำดับ แผนภาพการกระจายรังสีเอกซ์ของพอลิเมอร์ผสมที่เติมพอลิดีแลคติกแอซิดแสดงพีคการกระจายของรังสีเอกซ์อันเนื่องมาจากผลึก สเตอริโอคอมเพล็กซ์ (stereocomplex crystallite) ณ มุม 2θ เท่ากับ 10.5° , 18.5° และ 23.8° ความเข้มของพีคสูงขึ้นเมื่อปริมาณ PDLA เพิ่มขึ้น

เพื่อศึกษาผลการอบอ่อน (annealing treatment) ที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ ของ PLA และพอลิเมอร์ผสมของ PLA ขึ้นทดสอบ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA ถูกนำไปอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 10, 30 และ 60 นาที หลังการอบอ่อนพบว่า ค่าความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอดที่มีการทำรอยบากขึ้นทดสอบของ PLA PLA/NR(85/15) และ PLA/NR/PDLA(1) ลดลง ในขณะที่ค่าความทนต่อแรงกระแทกของ PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) เพิ่มขึ้น ค่าความต้านแรงดึง ค่ามอดุลัส ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมหลังการอบอ่อนมีแนวโน้มลดลง ปริมาณผลึกของ PLA PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมากหลังจากอบอ่อนเป็นเวลา 10 นาที แต่เมื่อเพิ่มเวลาการอบอ่อนเป็น 30 และ 60 นาที ปริมาณผลึกไม่เปลี่ยนอย่างมีนัยสำคัญ ส่วน PLA/NR/PDLA(1) ไม่พบการเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกหลังการอบอ่อน ค่า HDT สูงสุดของ PLA PLA/NR(85/15) PLA/NR/PDLA(1) PLA/NR/PDLA(3) และ PLA/NR/PDLA(5) ที่พบหลังการอบอ่อนเป็นเวลา 60 นาที คือ 64.1 60.7 63.7 63.3 และ 63.3°C ตามลำดับ

การแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของพอลิเมอร์ผสมที่แสดงความทนต่อแรงกระแทกสูงสุด [PLA/NR(85/15)] และพอลิเมอร์ผสมที่แสดงสมบัติโดยรวมดีที่สุด [PLA/NR/PDLA(1)] ได้ถูกศึกษาและเปรียบเทียบกับ PLA ณ อุณหภูมิ 58°C เป็นเวลา 30 วัน ตรวจสอบเปอร์เซ็นต์การดูดซับน้ำ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักคงเหลือและการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของน้ำขจัด ไอออนที่ใช้แช่ขึ้นทดสอบผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่า รูปแบบการดูดซับน้ำของ PLA และพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะคล้ายกัน การดูดซับน้ำของขึ้นทดสอบเพิ่มขึ้นอย่างมากหลังจากแช่น้ำขจัด ไอออนเป็นเวลา 15 วัน น้ำหนักคงเหลือของขึ้นทดสอบเริ่มลดลงหลังจากแช่น้ำเป็นเวลา 18 วัน และค่า pH เริ่มลดลงจาก 5 เป็น 3 ที่เวลาการแช่ขึ้นทดสอบเท่ากับ 18 วัน เมื่อครบเวลาการทดสอบ 30 วัน พบว่า การเติม NR และ PDLA เพื่อเพิ่มความเหนียวและค่า HDT ให้แก่ PLA นั้นส่งผลกระทบท่อพฤติกรรมการแตกสลายโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA เพียงเล็กน้อย

5.2 ข้อเสนอแนะ

- การใช้ PDLA เป็นสารก่อผลึกเพื่อเพิ่มปริมาณผลึกของ PLA สำหรับการศึกษาในครั้งนี้ยังไม่สามารถเพิ่มปริมาณผลึกได้มากเพียงพอที่จะทำให้ค่ามอดูลัสสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ในระดับที่สามารถเพิ่ม HDT อย่างชัดเจน ดังนั้นอาจทดลองใช้สารก่อผลึกชนิดอื่น ๆ



บรรณานุกรม

- พัชรารักษ์ สมดี (2552). พอลิแลคติกแอซิดเสริมความเหนียวด้วยยางธรรมชาติ, วิทยานิพนธ์
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- อมรรัตน์ เลิศวรสิริกุล (2555) การพัฒนาพอลิแลคติกแอซิดสเตอร์ีโอคอมเพลกซ์เป็นวัตถุดิบใน
อุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ, รายงานผลงานวิจัยและพัฒนาพลาสติกชีวภาพ,
สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ, หน้า 41-43.
- Ahmed, J. , Varshney, S, K. , Janvier, F. (2014) . Rheological and thermal properties of
stereocomplexed polylactide films. *J. Therm. Anal. Calorim.* 115(3): 2053-2061.
- Aliotta et al. (2017). Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly (lactic acid)
(PLA). *Eur. Polym. J.* 93: 822-832.
- Auras, R., Lim, L.T., Selke, S.E.M., and Tsuji, H. (2010). *Poly(lactic acid): Synthesis, structures,
properties, processing, and applications.* New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Bhowmick, A.K. and Stephens, H.L. (2001). *Handbook of elastomers.* (2nd ed.). New York: Marcel
Dekker.
- Bitinis, N., Verdejo, R., Cassagnau, P., and Lopez-Manchado, M.A. (2011). Structure and properties
of polylactide/ natural rubber blends. *Mater. Chem. Phys.* 129: 823- 831.
doi:10.1016/j.matchemphys.2011.05.016
- Brizzolara, D., Cantow, H. J., Diederichs, K., Keller, E., Domb, A. J. (1996). Mechanism of the
stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactide)s. *Macromolecules.* 29:
191–197.
- Buzarovska A. and Grozdanov, A. (2012). Biodegradable poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanocomposites:
thermal Properties and degradation. *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (4): 2187-2193.
- Datta, R., Tsai, SP., Bonsignore, P., Moon, SH., and Frank, J. R. (1995). Technological and economic
potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiol. Rev.* 16:
221-231.
- de Vos, S. and Sieert-Raths, A. (2010). Progress in processing of PDLA-nucleated PLA compounds,
European Bioplastics conference, Dusseldorf.

- dos Santos Almeida, A., Tavares, M.I.B., Oliveira da Silva, E., Neto, R.P.C., Moreira, L.A. (2012). Development of hybrid nanocomposites based on PLLA and low- field NMR characterization. *Polym. Test.* 31: 267-275.
- Drumright, R.E., Gruber, P.R. and Henton, D.E. (2000). Polylactic Acid Technology. *Adv. Mater.* 12:1841-1846.
- Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *J. Polym. Environ.* 9: 63-84.
- Gorrasi, G. and Pantani, R. (2013). Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature. *Polym. Degrad. Stabil.* 98: 1006-1014
- Guo, X., Zhang, J., Huang, J. (2015). Poly(lactic acid)/polyoxymethylene blends: Morphology, crystallization, rheology, and thermal mechanical properties. *Polymer.* 69: 103- 109.
- Han, L., Han, C., Dong, L. (2013). Effect of crystallization on microstructure and mechanical properties of poly[(ethyleneoxide)-block-(amide-12)] toughened poly(lactic acid) blend. *Polym. Int.* 62(2): 295-303.
- Harris, A, M., Lee, E, C. (2008). Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *J. Appl. Polym. Sci.* 107: 2246-2255.
- Haynes, D. et al. (2007). Poly(l-lactic acid) with segmented perfluoropolyether enchainment. *Macromolecules.* 40: 9354-9360
- Höglund, A., Hakkarainen, M., Albertsson, A.-C. (2010). Migration and hydrolysis of hydrophobic polylactide plasticizer, *Biomacromolecules.* 11:277-283.
- Hu, Y., Hu, Y.S., Topolkaev, V., Hiltner, A., and Baer, E. (2003) Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol), *Polymer*, 44: 5681-5689.
- Huang, Y. et al. (2013). Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA. *Polym. Degrad. Stabil.* 98: 943-950.
- Ikada, Y. and Tsuji, H. (2000). Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Comm.* 21: 117-132.
- Ishida, S., Nagasaki, R., Chino, K., Dong, T. and Inoue, Y. (2009). Toughening of poly(L-lactide) by melt blending with rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.* , 113: 558-566.
doi:10.1002/app.30134

- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P., and Ruksakulpiwat, Y. (2012). Effect of glycidyl methacrylate-grafted natural rubber on physical properties of polylactic acid and natural rubber blends. *J. Appl. Polym. Sci.* 125: 745-754.
- Kawamoto, N., Sakai, A., Horikohi, T. (2007). Nucleating agent for poly(L-lactic acid) An optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability. *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (1): 198-203
- Kim, G. M., Michler, G. H. (1998). Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semicrystalline polymers: Part 1. Characterization of deformation processes in dependence on phase morphology. *Polymer*, 39: 5689-5697
- Kolstad, J. J. (1996). Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide). *J. Appl. Polym. Sci.* 62: 1079-1091.
- Kuan, C-F. et al. (2008). Multi-walled carbon nanotube reinforced poly(L-lactic acid) nanocomposites enhanced by water-crosslinking reaction. *J. Phys. Chem. Solids*, 69: 1399-1402.
- Lee, B-H., Kim, H-S., Lee, S., Kim, H-J., Dorgan, J, R. (2009). Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process. *Compos. Sci. Technol.* 69: 2573-2579.
- Li, J-Z., Schultz, J. M., Chan, C-M. (2015). The relationship between morphology and impact toughness of poly(L-lactic acid)/poly(ethylene oxide) blends. *Polymer*. 63: 179-188.
- Lim, M-H., et al. (2008). Simultaneous degradation of phytic acid and starch by an industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* producing phytase and α -amylase. *Biotechnol. Lett.* 30: 2125-2130.
- Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym. Degrad. Stabil.* 59: 145-152.
- Maharana, T., Mohanty, B., Negi, Y.S. (2009). Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Prog. Polym. Sci.* 34: 99-124.
- Maiti, P., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K., Okamoto, K. (2002). New Poly(lactide)/layered silicate nanocomposites: Role of Organoclays. *Chem. Mater.* 14: 4654-4661.
- Nakason, C., Kaesaman, A., and Yimwan, N. (2003). Preparation of graft copolymers from deproteinized and high ammonia concentrated natural rubber latices with methyl methacrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* 87: 68-75.

- Nakason, C., Saiwari, S., Kaesaman, A. (2006). Thermoplastic vulcanizates based on aleated natural rubber/polypropylene blends: Effect of blend ratios on rheological, mechanical, and morphological properties. *Polym. Eng. Sci.* 46: 594-600.
- Nam, J.Y., Okamoto, M., Okamoto, H., Nakano, M., Usuki, A., Matsuda, M. (2006). Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide. *Polymer*. 47: 1340-1347.
- Nam, B-U., and Lee, B-S. (2012). Toughening of PLA stereocomplex by Impact modifiers. *J. Korea. Acad. Industr. Coop. Soc.* 13: 919-925.
- Narita, J., Katagiri, M., Tsuji H. (2011). Highly Enhanced Nucleating Effect of Melt-Recrystallized Stereocomplex Crystallites on Poly(L-lactic acid) Crystallization. *Macromol. Mater. Eng.* 296: 887-893.
- Odian, G. (2004). Principles of polymerization, 4th ed. John Wiley and Sons: New Jersey. 47-50.
- Pan P., Kai W., Zhu B., Dong T., Inoue Y. (2007). Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide): Molecular weight dependence. *Macromolecules*. 40: 6898-6905.
- Pantani, R., Sorrentino, A. (2013). Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions. *Polym. Degrad. Stabil.* 98: 1089-1096.
- Park, S-D., Todo, M., Arakawa, K. (2005). Effects of isothermal crystallization on fracture toughness and crack growth behavior of poly(lactic acid). *J. Mater. Sci.* 40: 1055-1058.
- Paul, M. A. et al. (2005). Polylactide/montmorillonite nanocomposites: study of the hydrolytic degradation. *Polym. Degrad. Stabil.* 87: 535-542.
- Petchwattana, N., Covavisaruch, S., Euapanthasatec, N. (2012) Utilization of ultrafine acrylate rubber particles as a toughening agent for poly(lactic acid). *Mater. Sci. Eng. A.* 532: 64-70.
- Pholharn D., Srithep Y., Morris J. (2018). Melt compounding and characterization of poly(lactide) stereocomplex/natural rubber composites. *Polym. Eng. Sci.* 58: 713-718.
- PlasticsEurope (2016) *Plastics- the Facts 2016 An Analysis of European plastics production, demand and waste data.* retrieve: 28 August 2017 Available URL: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313-plastics_the_facts_2016_final_version.pdf

- Pongtanayut, K., Thongpin, C., Santawitee, O. (2013). The effect of rubber on morphology, Thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends. *Energy Procedia*. 34: 888-897.
- Prospector materials database. (n.d.). Polylactic Acid (PLA) typical properties. retrieve: June 9, 2015. Available from: <https://plastics.ulprospector.com/generics/34/c/t/polylactic-acid-pla-properties-processing>
- Rahman, N., Kawai, T., Matsuba, G., Nishida, K., Kanaya, T., Watanabe, Hiroshi., Okamoto, H., Kato, M., Usuki, A., Matsuda, M., Nakajima, K., and Honma, N. (2009). Effect of Polylactide Stereocomplex on the Crystallization Behavior of Poly(L-lactic acid). *Macromolecules*. 42: 4739-4745.
- Robertson, G.L. (2013). *Food Packaging: Principles and Practice*, 3rd Edition. CRC Press. Boca Raton.
- Santos, F, A., Tavares, M, I, B. (2014). Development and characterization of hybrid materials based on biodegradable PLA matrix, microcrystalline cellulose and organophilic silica. *Polímeros*. 24(5): 561-566.
- Sarasua, J-R., Prud'homme, R. E., Wisniewski, M., Le Borgne, A., Spassky, N. (1998). Crystallization and Melting Behavior of Polylactides. *Macromolecules*. 31: 3895-3905.
- Schmidt, S.C., Hillmyer, M.A. (2001). Polylactide stereocomplex crystallites as nucleating agents for isotactic polylactide. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 39: 300-313.
- Serizawa S., Inoue K., Iji, M. (2006). Kenaf-fiber-reinforced poly(lactic acid) used for electronic products. *J. Appl. Polym. Sci.* 100: 618–624.
- Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* 26: 246-265.
- Shao, J. et al. (2015). Remarkable Melting Behavior of PLA Stereocomplex in Linear PLLA/PDLA Blends. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54: 2246-2253.
- Shi, Q.F., Mou, H.Y., Li, Q.Y., Wang, J.K., Guo, W.H. (2012). Influence of heat treatment on the heat distortion temperature of poly(lactic acid)/bamboo fiber/talc hybrid biocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 123: 2828-2836.
- Shi, X., Zhang, G., Phuong, T., Lazzeri, A. (2015). Synergistic Effects of Nucleating Agents and Plasticizers on the Crystallization Behavior of Poly(lactic acid). *Molecules*. 20: 1579.

- Shi, X. et al. (2018). Introduction of stereocomplex crystallites of PLA for the solid and microcellular poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *RSC Advances*. 8: 11850-11861.
- Shih, Y-F., Huang, C-C. (2011). Poly(lactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites. *J. Polym. Res.* 18:2335-2340.
- Sundararaj U., Macosko C.W., Rolando R.J., Chan H.T. (1992). Morphology development in polymer blends. *Polym. Eng. Sci.* 32: 1814-1823.
- Tábi, T., Sajó, I. E., Szabó, F., Luyt, A. S., Kovács, J.G. (2010). Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing. *Express Polym. Lett.* 4: 659-668.
- Tang, Z., Zhang, C., Liu, X., Zhu, J. (2012). The crystallization behavior and mechanical properties of polylactic acid in the presence of a crystal nucleating agent. *J. Appl. Polym. Sci.* 125: 1108-1115.
- Tsuji H. (2005). Poly(lactide) stereocomplexes: Formation, structure, properties, degradation, and applications. *Macromol. Biosci.* 5: 569-597.
- Tsuji, H., Ikada, Y. (1995). Properties and morphologies of poly(l-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(l-lactide). *Polymer* 36: 2709-2716.
- Ublekov, F., Badrian J. (2012). Influence of clay content on the melting behavior and crystal structure of nonisothermal crystallized poly(L-lactic acid)/nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 124: 1643-1648.
- Vink, E. T. H., Rábago, K. R., Glassner, D. A., and Gruber, P. R. (2003). Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polym. Degrad. Stabil.* 80: 403-419.
- Wahit, M. U., Hassan, A., Rahmat, A. R., Ishak, Z. A. M. (2006). Morphological and Mechanical Properties of Rubber-toughened Polyamide 6/Polypropylene Nanocomposites Prepared by Different Methods of Compounding. *J. Elastom. Plast.* 38: 231-247.
- Wei, X-F., Bao, R-Y., Cao, Z-Q., Yang, W., Xie, B-H., and Yang, M-B. (2014). Stereocomplex crystallite network in asymmetric PLLA/PDLA blends: formation, structure, and confining effect on the crystallization rate of homocrystallites. *Macromolecules*. 47 (4): 1439-1448.

- Wootthikanokkhan, J. et al. (2013). Crystallization and thermomechanical properties of PLA composites: effects of additive types and heat treatment. *J. Appl. Polym. Sci.* 129(1): 215-223.
- Xavier, A. M. M. (2010). Study of lactic acid polycondensation and lactide production. Master Thesis. University of Porto.
- Yang, S-L., Wu, Z-H., Yang, W., Yang, M-B. (2008). Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polylactide (PLA). *Polym. Test.* 27: 957-963.
- Yokohara, T., Yamaguchi, M. (2008). Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *Eur. Polym. J.* 44: 677-685.
- Yu, F., Liu, Tao., Zhao, X., Yu, X., Lu, Ai., Wang, J. (2012). Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide. *Journal of Applied Polymer Science.* 125: E99-E109.
- Yu, R-L., Zhang, L-S., Fenga, Y-H., Zhang, R-Y., Zhu, J. (2014). Improvement in toughness of poly(lactic acid) by melt blending with bio-based poly(ester)urethane. *Chin. J. Polym. Sci.* 32 (8): 1099-1110.
- Zhang, C., Man, C., Pan, Y., Wang, W., Jiang, L., and Dan. Y. (2011). Toughening of polylactide with natural rubber grafted with poly(butyl acrylate). *Polym. Int.* 60: 1548-1555.
- Zhang, C. *et al.* (2013). Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by expoxidized natural rubber. *Mater. Design.* 45: 198-205.
- Zhang, X., Espiritu, M., Bilyk, A., Kurniawan, L. (2008). Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation. *Polym. Degrad. Stabil.* 93: 1964-1970.
- Zhang, X., Meng, L., Li, G., Liang, N., Zhang, J., Zhu, Z. and Wang, R. (2016). Effect of nucleating agents on the crystallization behavior and heat resistance of poly(l-lactide). *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, 42999, doi: 10.1002/app.42999
- Zhao, Q., Ding, Y., Yang, B., Ning, N., and Fu, Q. (2013). Highly efficient toughening effect of ultrafine full-vulcanized powdered rubber on poly(lactic acid) (PLA). *Polym. Test.* 32: 299-305.
- Zou, J., Wu, J., Li, Z., Wei, Y., Guo Y., Zhang, J. (2012). Effects of poly(d-lactide acid) on the properties of crystallization and thermal behavior of poly(l-lactide acid). *Advances in Information Sciences & Service Sciences.* 4(10): 382-392.
- Zou, G., Qu, X., Zhao, C., He, Y., Li, J. (2018). Self-Nucleation Efficiency of PDLA in PLAs: Crystallization Behavior and Morphology. *Polym. Sci. Ser. A+*. 60: 206-214.

ประวัติผู้วิจัย

1. หัวหน้าโครงการ

- ชื่อ** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปราณี ชุมสำโรง
- ประวัติ** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ปราณี ชุมสำโรง ปัจจุบันเป็นอาจารย์ประจำสาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี นครราชสีมา จบการศึกษาปริญญาตรีจากภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ปริญญาโทและเอก สาขา Polymer Science and Technology จาก University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST) ประเทศสหราชอาณาจักร มีความชำนาญในสาขา Emulsion Polymerization และ Polymer blends and Composites

ผลงานทางวิชาการ

- Chumsamrong, P. and Kluengsamrong, J. (2004) Banana fibres: Extraction and Potential Use as Reinforcement for Polypropylene. The Third Thailand Materials Science and Technology Conference, Bangkok, Thailand, 391.
- Chumsamrong, P. (2004). Polymeric Materials by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP). Suranaree J. Sci. Technol. 11(3):166-178.
- ยูพาพร รักสกุลพิวัฒน์, กษมา จารุกัจจร, จันทิมา ดีประเสริฐกุล, นิธินาถ สุภกาญจน์, ปราณี ชุมสำโรง, วิมลลักษณ์ สุตะพันธ์ (2547) เส้นใยธรรมชาติ...ทางเลือกใหม่สำหรับโพลีเมอร์เชิงประกอบ, วิศวกรรมสาร, 57 (683), 44.
- Sutapan, W., Kluengsamrong, J., Ruksakulpiwat, Y., Jarukamjorn, K., Supakarn, N. and Chumsamrong, P. (2004). Studies of Thermal Properties and Surface Characteristic of Pretreated Jute Fibers by Boiling and Soxhlet Extraction. 30th Congress on Science and Technology of Thailand, Bangkok, Thailand, 175.
- Chumsamrong, P., Wongkrazo, S., Monprasith, O. (2005). Poly(butyl acrylate) Grafted Natural Rubber Latex: Preparation and Film Formation, 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Nakorn Ratchasima, Thailand, 242.
- Chumsamrong, P. Sutapan, W., Kiaw-on, S. and Tonukoon, W. (2005). Influence of Alkali Treated Rossells Fibers on The Tensile Properties of Unsaturated Polyester Resin. 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Nakorn Ratchasima, Thailand, 234.
- Chumsamrong, P. and Monprasith, O. (2007). Preparation, Adhesive Performance and Stability of Natural Rubber Latex grafted with n-butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA). Suranaree J. Sci. Technol. 14(3):269-276.
- Chumsamrong, P. and Mondobyai, J. (2008). Preparation, Adhesive Performance and Stability of Natural Rubber Latex grafted with n-butyl acrylate (BA) and methyl methacrylate (MMA). Adv. Mater. Res. 47-50:1149-1152.

- Prasoetsopha, N., Chumsamrong, P., Suppakarn, N. (2009). Studies of Natural Rubber-Modified Epoxy Resin. Pure and Applied Chemistry International Conference, Phitsanulok, Thailand, 254.
- Prasoetsopha, N., Chumsamrong, P., Suppakarn, N. (2009). Effects of type and concentration of initiator on grafting of acrylic monomers onto depolymerized natural rubber. International Conference on Advance in Materials and Processing Technologies (AMPT 2009), Kuala Lumpur, Malaysia, 70.
- Prasoetsopha, N., Chumsamrong, P., Suppakarn, N. (2009). Physical Properties of Modified Natural Rubber/Epoxy Resin Blends. 11th Pacific Polymer Conference 2009 (PPC11), Cairns, Australia, P388.
- Srisuwan, S. and Chumsamrong, P. (2010). Effects of Fiber orientation and fiber content on physical properties of sisal fiber/epoxy composites. Pure and Applied Chemistry International Conference, Ubon Ratchathani, Thailand, 464.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2010). The study of using glycidyl methacrylate grafted natural rubber as an impact modifier of polylactic acid. The TechConnect World Conference and Expo 2010, Anaheim, California, USA.
- Srisuwan, S. and Chumsamrong, P. (2010). Effects of Weave Type and Fiber Content on Physical Properties of Sisal Fiber/Epoxy Composites *Adv. Mater. Res.* 123-125:1139-1142.
- Songprateepkul, S. and Chumsamrong, P. (2010). Studies of Natural Rubber Grafted with Acrylic monomers. *Adv. Mater. Res.* 123-125:1263-1266.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2010). Mechanical Properties of Polylactic acid and Natural rubber blends using Vetiver grass fiber as Filler. *Adv. Mater. Res.* 123-125:1167-1170.
- Prasoetsopha, N., Chumsamrong, P., Suppakarn, N. (2011). Effects of type and concentration of initiator on grafting of acrylic monomers onto depolymerized natural rubber. *Adv. Mater. Res.* 264-265:565-570.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y., “Effect of vetiver grass on biodegradability of polylactic acid and natural rubber blends, the 3rd International Conference on Biodegradable and biobased polymer (BIOPOL2011), August 29- 31, 2011, Strasbourg, FRANCE. PO-159.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2011). “Mechanical properties of polylactic acid and natural rubber blend using calcium carbonate and vetiver grass fiber as filler” the 18th International Conference on Composite Materials (ICCM18), August 21-26, Jeju, Korea. P.2-24.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2011). Glycidyl methacrylate grafted natural rubber: Synthesis, characterization, and mechanical property. *J. Appl. Polym. Sci.* 122(5):3152–3159.
- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2012), “Effect of glycidyl methacrylate grafted natural rubber on physical properties of polylactic acid and natural rubber blends”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 125, p. 745-754.
- Srisuwan, S., Prasoetsopha, N., Chumsamrong, P. and Suppakarn, N. (2013). The Effects of Alkalized and Silanized Sisal Fibers on Mechanical Properties of Natural Rubber Modified Epoxy

Resin. 11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symphosia, Phuket, Thailand, p.192-196.

- Juntuek, P., Ruksakulpiwat, C., Chumsamrong, P. and Ruksakulpiwat, Y. (2014). Effects of Vetiver Grass Fiber on Soil Burial Degradation of Natural rubber and Polylactic Acid Composites. Intern. Polymer Processing. 29:379-388.
- Srisuwan, S., Chumsamrong, P., and Ruksakulpiwat, Y. (2014). Physical Properties of Poly(lactic acid)/Hydroxyl Terminated Natural Rubber Blends. In the MACRO 2014, 6-11 July 2014, International Union of Pure and Applied Chemistry.
- Srisuwan, S., Chumsamrong, P., and Ruksakulpiwat, Y. (2014). Physical Properties of Poly(lactic acid)/Hydroxyl Terminated Natural Rubber Blends. Macro. Symp. 354:118-124.
- W. Pongputtipat, Y. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong (2016). Toughness and thermal properties of poly(lactic acid)/natural rubber/poly(D-lactic acid) blends: Before and after annealing. The 2016 Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2016). p.1366-1370.
- Srisuwan, S., Ruksakulpiwat, Y., Chumsamrong, P. (2016). The preparation of Poly(lactic acid)-block-Natural Rubber-block-Poly(lactic acid) from Hydroxyl Terminated Natural rubber and Poly(lactic acid) Prepolymer. Proceedings of International Polymer Conference of Thailand (PCT-6); June 30-July 1, 2016;. Pathumwan Princess Hotel, Bangkok, Thailand, p.1366-1370.
- Wongsathon Phopina, PhakamasInsawangb, Wachirabhorn Pongputthiphac, Pranee Chumsamrong. Hydrolytic Degradation of Polylactic acid and High Toughness Polylactic acid. The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference), October 31 – November 3, 2017, The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand.



เอกสารการตีพิมพ์ผลงานวิจัย

- W. Pongputtipat, Y. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong (2016). Effect of poly(D-lactic acid) on physical properties of poly(lactic acid)/ natural rubber blends. Suranaree J. Sci. Technol. 23(2):129-134.
- W. Pongputtipat, Y. Ruksakulpiwat, P. Chumsamrong (2016). Toughness and thermal properties of poly(lactic acid)/natural rubber/poly(D-lactic acid) blends: Before and after annealing. The 2016 Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2016). p.1366-1370.
- Wongsathon Phopina, PhakamasInsawangb, Wachirabhorn Pongputthiphac, Pranee Chumsamrong. Hydrolytic Degradation of Polylactic acid and High Toughness Polylactic acid. The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference), October 31 – November 3, 2017, The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand.