



รหัสโครงการ SUT 7-710-56-24-08

รายงานการวิจัย

ปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของพลาสติกชีวภาพผสมระหว่าง
พอลิแล็กติกแอซิดและยางธรรมชาติภายใต้กระบวนการอัดรีด

Factors Affecting Morphology and Physical Properties of
the Extruded PLA/NR Bioplastic blend

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รหัสโครงการ SUT 7-710-56-24-08

รายงานการวิจัย

ปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของพลาสติกชีวภาพผสมระหว่าง
พอลิแล็กติกแอซิดและยางธรรมชาติภายใต้กระบวนการอัดรีด

Factors Affecting Morphology and Physical Properties of
the Extruded PLA/NR Bioplastic blend

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทิมา ศีประเสริฐกุล

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2556-2557

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กรกฎาคม 2560

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ให้การสนับสนุนเงินทุนวิจัย สำหรับโครงการวิจัยด้านพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพและยางธรรมชาติภายใต้กระบวนการอัดรีดนี้ นอกจากนี้ งานวิจัยคงไม่สามารถลุล่วงได้หากขาดผู้ช่วยวิจัย เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือและวิเคราะห์ วิทยาศาสตร์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี (มทส.) คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

คณะผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าผู้สนใจอ่านงานวิจัยฉบับนี้จะได้รับความรู้เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ และมี ส่วนช่วยพัฒนาเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องให้ดียิ่งขึ้นต่อไป



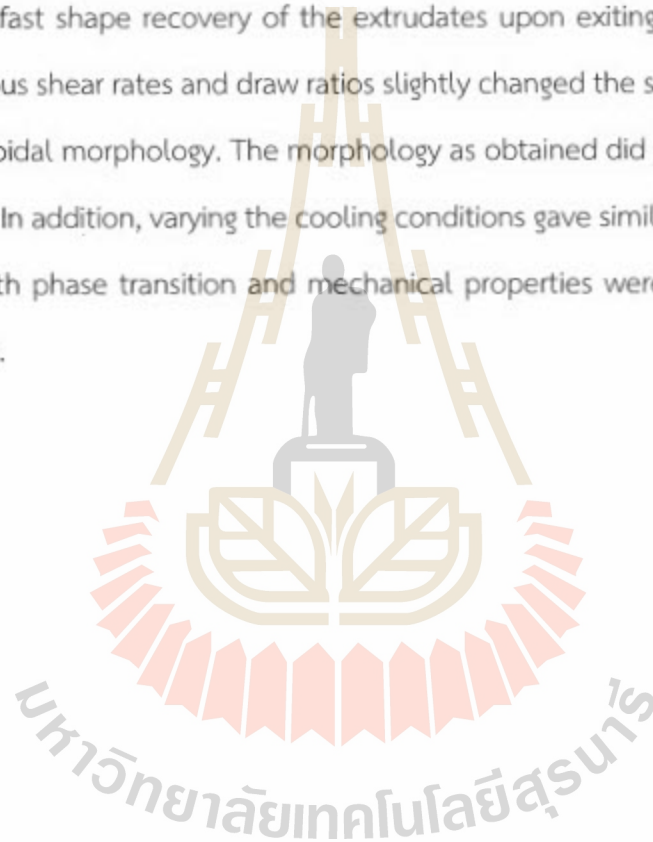
บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาปัจจัยที่จะส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) และยางธรรมชาติ (NR) ที่อัตราส่วนการผสมของ PLA/NR เท่ากับ 90/10 โดยน้ำหนัก ภายใต้กระบวนการอัดรีด โดยทำการศึกษาการหาเวลาผ่อนคลายภายใต้การเฉือน การดึงพอลิเมอร์หลอมที่ผ่านหัวรีดที่อัตราส่วนการดึงต่าง ๆ ที่อุณหภูมิห้อง และการทดสอบสมบัติการดึงและโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมที่ได้ นอกจากนี้ ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัตภายใต้การหล่อเย็นแบบต่าง ๆ พบว่าเวลาผ่อนคลายความเค้นภายใต้การเฉือนของพอลิเมอร์ผสมนี้มีค่าน้อย ส่งผลให้เกิดการคืนรูปได้เร็วเมื่อผ่านหัวรีด เมื่อมีการดึงพอลิเมอร์หลอมนี้ที่อัตราเฉือนและอัตราส่วนการดึงต่าง ๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเฟสยางจากกลมเป็นกลมรีเพียงเล็กน้อย จากโครงสร้างดังกล่าว ไม่ส่งผลต่อสมบัติแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมที่ได้ ในลักษณะเดียวกัน ภายใต้การหล่อเย็นแบบต่าง ๆ ไม่ส่งผลอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพและสมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิเมอร์ผสมนี้

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

Abstract

Structure and physical properties of the 90:10 (by weight) blend of polylactic acid (PLA) and natural rubber (NR) prepared via extrusion process were investigated in this study. Relaxation time of the melts as obtained from shear stress relaxation measurements were short. This led to fast shape recovery of the extrudates upon exiting the die. Drawing the extrudates at various shear rates and draw ratios slightly changed the spherical rubber phase to spherical-ellipsoidal morphology. The morphology as obtained did not significantly affect tensile properties. In addition, varying the cooling conditions gave similar dynamic properties of the blends. Both phase transition and mechanical properties were not affected by the cooling conditions.



สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	1
1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....	2
1.3 ทฤษฎี สมมติฐาน หรือกรอบแนวคิด (Conceptual Framework).....	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 กระบวนการอัดรีด.....	4
2.2 พอลิเมอร์ผสม (Polymer Blends).....	5
2.3 การผ่อนคลายความเค้น (Stress Relaxation).....	6
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	7
3.1 วัสดุและสารเคมี.....	7
3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม.....	7
3.3 การวัดวิทยากระแส.....	8
3.4 การอัดรีดพอลิเมอร์ผสม.....	9
3.5 การทดสอบสมบัติทางกายภาพ.....	9

3.5.1	การทดสอบการดึง (Tensile test).....	9
2.5.2	การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต.....	9
2.5.3	การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคไมโครสโคปอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM).....	10
2.5.4	การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคไมโครสโคปอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM).....	10
บทที่ 4 ผลและการอภิปราย		11
4.1	วิทยากระแสนของพอลิเมอร์ผสม PLA-b-NR.....	11
4.1.1	การผ่อนคลายความเค้นเมื่อหยุดการไหลภายหลังจากอัตราเฉือนคงที่.....	11
4.1.2	การผ่อนคลายความเค้นภายหลังจากให้ความเครียดคงที่.....	14
4.2	การขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการรีด.....	16
4.2.1	สมบัติการดึง (Tensile properties).....	18
4.2.2	สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties).....	23
4.3	สัณฐานวิทยา.....	32
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ		39
ภาคผนวก		
รูปที่ 3.15	ที่กำลังขยายสูงขึ้น แต่ละไมโครกราฟมีกำลังขยายแตกต่างกัน เพื่อความชัดเจน	40
เอกสารอ้างอิง		43

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 สภาวะการหล่อเย็นขึ้นทดสอบ PLA และ PLA-b-NR ที่ใช้.....	10
ตารางที่ 3.1 เวลาการผ่อนคลายความเค้นของพอลิเมอร์ PLA, NR และ PLA/NR.....	14
ตารางที่ 3.2 ค่าความต้านทานแรงดึง ค่าความเครียดที่ความเค้นสูงสุด และค่ามอดุลัสของยังค์ ของฟิล์ม PLA-b-NR ที่อัตราส่วนผสม 90/10 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก เมื่อขึ้นรูปที่อัตราเฉือนต่าง ๆ.....	22
ตารางที่ 3.3 ค่าความต้านทานแรงดึง ค่าความเครียดที่ความเค้นสูงสุด และค่ามอดุลัสของยังค์ ของฟิล์ม PLA-b-NR ภายใต้อัตราการดึงต่าง ๆ.....	22



สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 การผ่อนคลายความเค้น (η) ให้อัตราเฉือนคงที่ และ (χ) ให้ความเครียดคงที่	8
รูปที่ 3.1 การผ่อนคลายความเค้นของ PLA ที่อัตราเฉือนคงที่ 0.1 และ 5 s ⁻¹	12
รูปที่ 3.2 การผ่อนคลายความเค้นของ NR ที่อัตราเฉือนคงที่ 0.1 และ 5 s ⁻¹	13
รูปที่ 3.3 การผ่อนคลายความเค้นของ PLA-b-NR ที่อัตราเฉือนคงที่ 0.1 และ 5 s ⁻¹	13
รูปที่ 3.4 การผ่อนคลายความเค้นของ PLA ที่ระยะเวลาเข้าสู่ความเครียดคงที่ 1, 2, 5 และ 10 s	15
รูปที่ 3.5 การผ่อนคลายความเค้นของ NR ที่ระยะเวลาเข้าสู่ความเครียดคงที่ 1, 2, 5 และ 10 s	15
รูปที่ 3.6 การผ่อนคลายความเค้นของ PLA-b-NR ที่ระยะเวลาเข้าสู่ความเครียดคงที่ 1, 2, 5 และ 10 s ..	16
รูปที่ 3.7 ความหนืดกับอัตราเฉือนของ PLA-b-NR ที่อุณหภูมิ 150°C	17
รูปที่ 3.8 ลักษณะของฟิล์มพอลิแลกติกแอสซิดผสมยางธรรมชาติ (PLA-b-NR) ในอัตราส่วนผสมเท่ากับ 90/10 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ขึ้นรูปด้วยโดยใช้หัวอัดรีดแบบสลิท ที่อุณหภูมิ 150°C ที่อัตราเฉือน 1-150 s ⁻¹	18
รูปที่ 3.9 ความเค้นและความเครียดจากการทดสอบการดึงของ PLA-b-NR ที่อัตราเฉือน (a) 1 s ⁻¹ (b) 5 s ⁻¹ (c) 15 s ⁻¹ (d) 50 s ⁻¹ และ (e) 100 s ⁻¹	20
รูปที่ 3.10 ความเค้นและความเครียดจากการทดสอบการดึงของ PLA-b-NR ที่อัตราเฉือน 15 s ⁻¹ (แถวบน) 30 s ⁻¹ (แถวกลาง) และ 50 s ⁻¹ (แถวล่าง) ที่อัตราการดึงด้วยแรง 5g, 10g และ 15g	21
รูปที่ 3.11 สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA ภายใต้การหล่อเย็น 4 แบบ (RT, QT, AT1 และ AT2)	27
รูปที่ 3.12 สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA-b-NR ภายใต้การหล่อเย็น 4 แบบ (ก) RT, (ข) QT, (ค) AT1 และ (ง) AT2	31
รูปที่ 3.13 ไมโครกราฟจาก TEM ที่อัตราเฉือน 1 1/s และ 50 1/s ในแนวขวางการไหลและแนวตามการไหล (ภาพแนวขวาง กำลังขยายสูง ความยาวสเกลบาร์ 500 nm)	33
รูปที่ 3.14 ภาพแสดงตำแหน่งการตัดชิ้นงานที่ได้จากการอัดรีดเพื่อใช้ตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM	34
รูปที่ 3.15 ไมโครกราฟจาก SEM ที่อัตราเฉือน (ก) 15, (ข) 30 และ (ค) 50 1/s ในแนวขวางการไหลและแนวตามการไหล (ตำแหน่ง 1, 2, และ 3) (ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 10 μ m)	35

บทที่ 1

บทนำ

จากความสำเร็จในการรักษาสิ่งแวดล้อม ทำให้พลาสติกชีวภาพเข้ามามีบทบาทที่สำคัญส่วนหนึ่งในอุตสาหกรรมพลาสติกอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ โดยในกลุ่มพลาสติกชีวภาพที่มีการผลิตในเชิงพาณิชย์ พอลิแล็กติกแอซิดนับเป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้รับความสนใจสูงสุด ขณะที่ยางธรรมชาติจัดเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย การส่งเสริมการใช้ในรูปแบบอื่นนอกจากการส่งออกในรูปวัตถุดิบ นับเป็นการเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจได้อีกทางหนึ่ง การเลือกใช้พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดดังกล่าว นอกจากองค์ความรู้ด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแล้ว ยังสามารถตอบสนองต่อการรักษาสิ่งแวดล้อมและเศรษฐกิจของประเทศอีกด้วย

พอลิแล็กติกแอซิดเป็นพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางทั้งด้านบรรจุภัณฑ์และทางการแพทย์ จากข้อจำกัดด้านสมบัติที่เปราะ และความสามารถในการขึ้นรูป (processability) ที่ต่ำของพอลิแล็กติกแอซิด ก่อให้เกิดงานวิจัยจำนวนมากเพื่อปรับปรุงสมบัติดังกล่าว จากงานวิจัยที่ทำมาก่อน คณะผู้วิจัย พบว่า สมบัติด้านความเหนียวของพอลิแล็กติกแอซิดสามารถปรับปรุงได้ด้วยการผสมกับยางธรรมชาติซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีในประเทศไทยโดยไม่มีการทำวัลคาไนเซชันในยาง ได้พอลิเมอร์ผสมที่ช่วยลดปัญหาความเปราะของพอลิแล็กติกแอซิดและยังสามารถย่อยสลายได้¹ โดยไม่มีข้อจำกัดเรื่องโครงสร้างร่างแห และเมื่อเร็ว ๆ นี้ ได้มีงานวิจัยศึกษาพอลิเมอร์ผสมคู่นี้และให้ผลทำนองเดียวกัน² นอกจากนี้ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและยางธรรมชาตินี้สามารถเตรียมเป็นแผ่นบางด้วยกระบวนการกดอัด (compression molding) และกระบวนการเป่าฟิล์ม (film blowing process) ได้ อย่างไรก็ตาม สมบัติทางกายภาพเบื้องต้นของฟิล์มที่ได้จากสองกระบวนการดังกล่าวแตกต่างกันมาก ทั้งด้านความใส และความเหนียว อันน่าจะเป็นผลจากความแตกต่างทางโครงสร้างหรือสัณฐานวิทยา (morphology) ของแผ่นบางที่เตรียมได้ กล่าวคือ ภายใต้กระบวนการกดอัดจะมีอัตราเฉือน/ดึงยึดต่ำกว่าและอัตราการหล่อเย็นช้ากว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการเป่าฟิล์ม ดังนั้น การศึกษาเพื่อหาแนวทางควบคุมโครงสร้างของ PLA/NR เพื่อให้ได้สมบัติทางกายภาพตามต้องการ จึงเป็นประเด็นสำคัญ

1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและยางธรรมชาติที่มีโครงสร้างตามต้องการ ด้วยกระบวนการขึ้นรูปที่ใช้ในอุตสาหกรรม และเพื่อเข้าใจบทบาทของตัวแปรการผลิตกับสมบัติเฉพาะของวัสดุที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ผสม PLA/NR ได้

1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย

พอลิเมอร์ผสมที่มีโครงสร้างตามต้องการนี้ ในเบื้องต้นจะจำกัดไว้ที่ 3 แบบ คือ เฟสยางเป็นทรงกลม ทรงรี และเป็นเส้น (string-like) เพื่อบรรลุวัตถุประสงค์ดังกล่าว กระบวนการอัดรีดถูกเลือกใช้เพราะเป็น กระบวนการขึ้นรูปที่มีการใช้งานมากเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์และเป็นเทคนิคพื้นฐานของหลายกระบวนการขึ้นรูป โดยเลือกผสมพอลิเล็กติกแอซิดและยางธรรมชาติในสัดส่วนการผสมที่ยาง 10% (โดยน้ำหนัก) ซึ่งให้สมบัติ เหนียวสูงสุดจากข้อมูลวิจัยที่ทำมาก่อน ขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมด้วยกระบวนการอัดรีดผ่านหัวรีดแบบแผ่น (sheet die) ที่อัตราเงื่อนไขต่าง ๆ (สัมพันธ์กับความเร็วรอบสกรู) หล่อเย็นด้วยอากาศที่อุณหภูมิห้อง และปรับ อัตราส่วนการดึง (take-up ratio/draw ratio) อย่างน้อย 2 ค่า ทั้งนี้จะศึกษาวิทยากระแสของพอลิเมอร์ผสม เพื่อหาเวลาผ่อนคลาย (relaxation time) เป็นข้อมูลเพื่อใช้เลือกอัตราเงื่อนไข/อัตราส่วนการดึง โดยทดลอง การไหลแบบ step strain และติดตามการผ่อนคลายเมื่อหยุดการไหล (cessation of flow) จากนั้น ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ (สัณฐานวิทยา สมบัติทางความร้อนและสมบัติการดึง) ของแผ่นบางที่เตรียม ได้

1.3 ทฤษฎี สมมติฐาน หรือกรอบแนวความคิด (Conceptual Framework)

โครงสร้างของพลาสติกชีวภาพจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเล็กติกแอซิดและยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเมอร์กิ่งผลึกและพอลิเมอร์อสัณฐาน ภายใต้กระบวนการผลิต โครงสร้างของ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกควบคุมด้วยการเปลี่ยนสภาพของเฟส (phase transition) หลัก ๆ สองอย่างคือ 1. การ แยกเฟสของของเหลวทั้งสอง (liquid-liquid phase separation) ที่เกิดขึ้นในขณะพอลิเมอร์หลอม เมื่อหล่อ เย็นที่อุณหภูมิห้อง จะทำให้เห็นโครงสร้างพอลิเมอร์ผสมจากการอัดรีดได้ และ 2. การเกิดผลึก (crystallization) ของพอลิเล็กติกแอซิดเมื่อผ่านหัวอัดรีดออกมา หากมีการดึงยืดสูง (ซึ่งสัมพันธ์กับเวลา ผ่อนคลาย) จะก่อให้เกิดการเรียงตัวตามแนว (orientation) ของสายโซ่พอลิเมอร์ ที่อาจส่งผลต่อการเกิด ผลึก (strain induced crystallization) และโครงสร้างเช่นกัน ซึ่งการเปลี่ยนสภาพทั้งสองอย่างจะส่งผลต่อ สมบัติทางกายภาพ

โครงสร้างสามารถถูกเหนี่ยวนำด้วยการไหล (flow induced structure) ไม่ว่าจะเป็นการไหลแบบ เเฉือน (shear) หรือแบบดึงยืด (elongation) การใช้เวลาผ่อนคลาย (relaxation time) ของพอลิเมอร์ หลอมในการกำหนดอัตราเงื่อนไขที่จะเห็นการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (deformation) หรือเป็นตัวบ่งบอกสภาวะ ที่สายโซ่พอลิเมอร์ผ่อนคลาย น่าจะช่วยให้เข้าใจถึงโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมในสภาวะหลอมเมื่อผ่าน หัวอัดรีดออกมาได้ ซึ่งเวลาดังกล่าวสามารถหาได้จากการทดลองทางวิทยากระแส นอกจากนี้ หากสามารถ หาเวลาผ่อนคลายภายใต้การไหลแบบดึงยืด (elongation flow) ได้ ก็น่าจะช่วยให้เข้าใจโครงสร้างของพอลิ

ลิเมอร์ผสมที่ผ่านหัวอัดรีดออกมาและได้รับการดึงยืด อย่างไรก็ตาม การวัดการไหลแบบดึงยืดที่แท้จริงยังมีข้อจำกัดอยู่มาก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จะอาศัยข้อมูลจากการไหลแบบเฉือนแทน

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

จากการวิจัยทำให้เห็นการประยุกต์ใช้สมบัติวิทยากระแสในกระบวนการขึ้นรูปพอลิเมอร์ เข้าใจบทบาทของตัวแปรการขึ้นรูปต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลและความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเล็กติกแอซิดกับยางธรรมชาติ เห็นถึงความสำคัญของกระบวนการต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมเป็นผลิตภัณฑ์ เช่น การแยกเฟส การเปลี่ยนแปลงรูปร่าง การหล่อเย็น รวมทั้งได้แนวทางและขีดจำกัดในการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์ผสมนี้ ซึ่งการเลือกใช้ยางธรรมชาติในการผสมกับพลาสติกชีวภาพเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์นี้เป็นการเพิ่มทางเลือกในการสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับยางธรรมชาติ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย



บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พอลิแล็กติกแอซิด [Poly(lactic acid), PLA] เป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ประเภทพอลิเอสเตอร์ชนิดอะลิฟาติกสายโซ่ตรง (linear aliphatic polyester) ที่ได้จากกรดแล็กติก (lactic acid) ซึ่งได้จากการหมักแป้ง^{3,4} PLA มีสมบัติเชิงกลที่ดี สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และเตรียมจากแป้งซึ่งจัดเป็นทรัพยากรที่สามารถเกิดขึ้นใหม่ทดแทนได้ (renewable resources) เนื่องจากมีค่ามอดุลัสสูง และความเครียดที่จุดขาดต่ำ (strain at break) จึงมีข้อจำกัดในการนำมาใช้ประโยชน์ การทำพอลิเมอร์ผสมเป็นทางเลือกที่ใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติดังกล่าว^{5-8,9} จากงานที่ทำมาก่อน พอลิแล็กติกแอซิดจะมีสมบัติด้านความเหนียวสูงขึ้นเมื่อผสมด้วยยางธรรมชาติจนถึงอัตราส่วนการผสม PLA/NR 90/10 (โดยน้ำหนัก) จะมีค่า elongation at break, tensile toughness และ impact strength เท่ากับ 20.13%, 499 MPa และ 6.66 kJ/m² ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าค่าดังกล่าวของ PLA ที่ 9.30%, 317 MPa และ 2.34 kJ/m² ตามลำดับ¹

พอลิแล็กติกแอซิดมีค่าอุณหภูมิหลอม (T_m) ในช่วง 150 - 190°C อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ในช่วง 50-60°C และอุณหภูมิการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (T_{cc}) ช่วง 95-105°C^{Error! Bookmark not defined..Error! Bookmark not defined.,10} และมีอัตราการเกิดผลึกที่ช้า ซึ่งโดยทั่วไปในการขึ้นรูปจึงควรทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว (quench) แล้วให้ความร้อนอีกครั้งในช่วงระหว่าง T_g และ T_{cc} เพื่อให้พอลิเมอร์อยู่ในสภาวะยาง (rubbery state) ซึ่งเป็นสภาวะที่พอลิเมอร์สามารถดึงยึดได้เมื่อให้แรงกระทำ เอื้อต่อการจัดเรียงตัวตามแนว (orientation) และการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ได้ สำหรับเกรดของ PLA ที่จะใช้ในงานวิจัยนี้ แสดง T_m สองพีคในช่วง ~ 146-152°C T_g ที่ 52°C และ T_{cc} ที่ 116°C ซึ่งค่าอุณหภูมิเหล่านี้เปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อผสมกับยางธรรมชาติ รวมทั้งปริมาณผลึกของ PLA¹¹ ซึ่งข้อมูลเหล่านี้ได้จากตัวอย่างที่เตรียมด้วยกระบวนการกดอัด

2.1 กระบวนการอัดรีด

กระบวนการอัดรีด (Extrusion process) เป็นกระบวนการที่ใช้ในการผลิตท่อ แผ่นซีท ฟิล์ม พลาสติก ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกกำหนดด้วยหัวรีด การปรับพารามิเตอร์เพื่อควบคุมสภาวะการขึ้นรูป เช่น การดึงหลังการรีด การหล่อเย็น จะช่วยกำหนดให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเหมาะสมกับการใช้งานได้

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการขึ้นรูปพอลิแล็กติกแอซิด พบว่า มีตัวแปรของกระบวนการขึ้นรูปหลายตัวแปรที่ส่งผลต่อสมบัติ Ou และ CakMak เตรียมฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดด้วยเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว จากนั้นนำมาศึกษาถึงผลของการดึงในสองทิศทาง (biaxial stretching) ต่อผลึกของฟิล์ม ดึงที่อุณหภูมิ 70°C ด้วยอัตราการดึง 0.025 s^{-1} พบว่า การดึงโดยลำดับ (sequential) จะได้ฟิล์มที่มีความเป็นระเบียบของผลึก (crystalline order) ที่สูงกว่าการดึงแบบพร้อมกัน (simultaneous) และการดึงแนวขวาง (transverse direction) จะค่อย ๆ ทำลายโครงสร้างผลึกที่จัดเรียงตัวตามแนวยาว (machine direction) และเสนอให้มีการทำการอบอ่อนภายใต้ความเครียด (strained annealing) เพื่อเพิ่มความเป็นระเบียบ (order)¹² Lee และคณะ พบว่า อุณหภูมิ 80°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการดึงเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีการจัดเรียงตัวตามแนวแรง (oriented)¹³ ในลักษณะเดียวกัน Wang และคณะได้ทำการดึง PLA ภายใต้การอบอ่อนส่งผลให้โครงสร้างที่เป็นระเบียบเพิ่มขึ้น^{14,15} เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิโพลีเอทิลีนส์ทั่วไป การขึ้นรูปฟิล์ม PLA ด้วยกระบวนการเป่าทำได้ยากกว่า ฟิล์มมีความแข็งแรงมากกว่าและถูกดึงยืด (elongation) ได้น้อยกว่า จึงอาศัยการเติมสารเติมแต่ง^{16, 17} โคพอลิเมอร์และ/หรือการใช้เทคนิคการหล่อเย็น¹⁸ เพื่อช่วยให้สามารถขึ้นรูปได้ เป็นต้น

2.2 พอลิเมอร์ผสม (Polymer Blends)

พอลิเมอร์ผสม เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากการผสมพอลิเมอร์ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป ซึ่งสามารถเตรียมได้หลายวิธี การผสมในขณะหลอม (melt blending) เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมาก สมบัติของพอลิเมอร์ผสมขึ้นกับชนิดและปริมาณของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม สารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ สภาวะการผสมและการขึ้นรูป เป็นต้น

สำหรับพอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่ได้ (immiscible blends) โครงสร้างจะประกอบด้วยเฟสกระจาย (disperse phase) และเฟสต่อเนื่อง (continuous phase or matrix) โครงสร้างที่ได้จะขึ้นกับสมบัติของแต่ละเฟสและสมบัติจากอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างกันภายใต้แรงกระทำ เป็นที่ทราบกันดีว่าเมื่อทำการผสม สามารถให้โครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมที่แตกต่างกัน ขึ้นกับอัตราเฉือน อัตราส่วนความหนืดระหว่างพอลิเมอร์ที่นำมาผสม [สัมพันธ์กับจำนวนไร้มิติแคปิลลารี (Capillary number, Co)] ในทางกลับกัน จากโครงสร้างที่ต่างก็ให้ผลทางวิทยาการและที่ต่างกันด้วย ซึ่งมีงานวิจัยที่จะสร้างความสัมพันธ์ดังกล่าว เช่น Almusallam และคณะ¹⁹ ที่ได้ศึกษาหา constitutive model เพื่อทำนายรูปทรงรีของเฟสกระจาย และงานวิจัยของ Jannseune และคณะ²⁰ ที่ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยใช้การทดลอง start-up flows เป็นต้น นอกจากนี้ขั้นตอนการผสมแล้ว ผลของอัตราส่วนการดึง (draw ratio) พอลิเมอร์หลอมที่ไหลผ่านหัวอัดรีดออกมาแล้ว ก็ยังส่งผลต่อโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่ได้ ตัวอย่างเช่น

อัตราส่วนการดึงที่แตกต่างกัน ทำให้โครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิโพรพิลีนและพอลิเอทิลีนเทอเรพทาเรท (PP/PET) แตกต่างกันและที่อัตราส่วนการดึงที่เหมาะสม (5 และ 8 ซึ่งไม่ใช่ที่ค่าสูงที่สุด) PP/PET นี้จะให้ค่ามอดูลัสและความทนต่อแรงดึงสูงที่สุด²¹ เป็นต้น

ในกรณีพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับยางธรรมชาตินี้เป็นการผสมระหว่างพอลิเมอร์กึ่งผลึกกับพอลิเมอร์อสัณฐาน โครงสร้างที่ได้จะถูกกำหนดด้วยการเกิดผลึกใน PLA การเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (deformation) [หมายรวมถึง การแตก (breakup) และการรวมตัว (coalesce)] ของอนุภาคภายใต้การไหล (flow) เป็นสำคัญ ในกระบวนการอัดรีด การเกิดผลึกของ PLA จะเกิดขึ้นในขั้นตอนการหล่อเย็นเมื่อพอลิเมอร์ออกจากหัวอัดรีดแล้ว ซึ่งภายใต้การดึงอาจเหนี่ยวนำให้เกิดการจัดเรียงตัวตามแนว (orientation) ได้ ขณะที่การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเฟสยางจะเกิดขึ้นทั้งในเครื่องอัดรีด (ภายใต้การไหลแบบเฉือน) และเมื่อออกจากหัวอัดรีดภายใต้การดึง ดังนั้น เราสามารถได้โครงสร้างต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ผสมนี้ เช่น อนุภาคยางทรงกลม ทรงรี เป็นต้น โดยการควบคุมการเกิดผลึกและการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง ซึ่งส่งผลให้ได้สมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกันได้

2.3 การผ่อนคลายความเค้น (Stress Relaxation)

ภายใต้กระบวนการอัดรีดของพอลิเมอร์ผสม อัตราเฉือนส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของหยดของเหลวที่เป็นเฟสกระจาย ที่อัตราเฉือนสูงจะทำให้หยดของเหลวเปลี่ยนแปลงรูปร่างมาก (ความเค้นสูง) เมื่อผ่านหัวรีด พอลิเมอร์หลอมจะเกิดการผ่อนคลายความเค้น (stress relaxation) ส่งผลให้เฟสกระจายคืนรูปได้ โดยเวลาที่ใช้ในการผ่อนคลายความเค้นขึ้นอยู่กับความหนืดของพอลิเมอร์ อัตราส่วนความหนืด แรงตึงระหว่างผิวสัมผัส (interfacial tension) อัตราเฉือน เป็นต้น

การผ่อนคลายความเค้น คือ การลดลงของความเค้นที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา ณ จุดที่พอลิเมอร์ได้รับความเครียดคงที่ เวลาที่ใช้ในการผ่อนคลายความเค้น (stress relaxation time) ของวัสดุสามารถหาได้จากการทดลอง stress relaxation after a cessation of steady of shear flow (SR-steady flow) ทำการวัดเมื่อหยุดการไหลหลังจากเข้าสู่การไหลแบบคงตัว และการทดลอง stress relaxation after a sudden shearing displacement (SR-step strain) ซึ่งทำการวัดหลังจากมีการเปลี่ยนแปลงขนาด (เกิดความเครียดคงที่ค่าหนึ่ง) อย่างรวดเร็ว โดยทั่วไป เมื่ออัตราเฉือนสูงหรือความเครียดสูง พบว่า พอลิเมอร์เกิดการผ่อนคลายความเค้นอย่างรวดเร็ว เวลาในการผ่อนคลายความเค้นมีค่าน้อย^{22, 23}

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

วิธีดำเนินการวิจัยประกอบด้วยขั้นตอนหลัก คือ การผสมพอลิแลกติกแอซิดกับยางธรรมชาติที่อัตราส่วน 90/10 โดยน้ำหนัก ทดสอบหาเวลาการผ่อนคลายของพอลิเมอร์ผสมนี้ อัตราีดแผ่นพอลิเมอร์ผสมที่อัตราเดือนและอัตราการดึงต่าง ๆ ทดสอบสมบัติการดึงและตรวจสอบสัณฐานวิทยาของแผ่นพอลิเมอร์ผสมที่ได้

3.1 วัสดุและสารเคมี

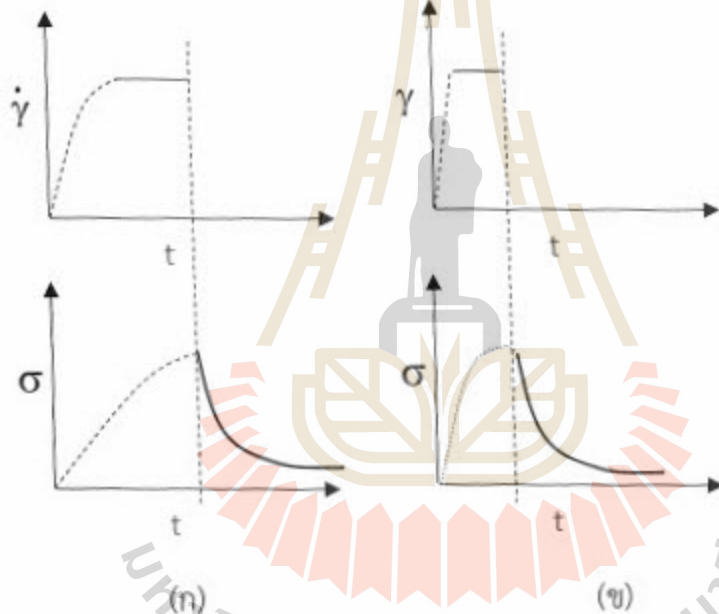
1. พอลิแลกติกแอซิด (PLA) ชื่อจาก บ. NatureWorks LLC เกรด 4042D (ใช้สำหรับงานเป่าฟิล์ม)
2. น้ำยางธรรมชาติเข้มข้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia natural rubber latex) ชื่อจาก บ.ไทยรับเบอร์ลาเท็กซ์คอร์ปอเรชั่น (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน) ทำการอบให้แห้ง โดยเทน้ำยางลงใน Petri disk นำเข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 70°C อบจนยางแห้ง (ประมาณ 48 ชั่วโมง) โดยสังเกตจากความใส

3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

1. ทำการบดผสม PLA กับยางที่อัตราส่วนการผสม 90:10 โดยน้ำหนัก โดยใช้เครื่องบดผสมภายใน PolyLab OS (บริษัท Thermo Haake ประเทศ Germany รุ่น Rheomix 3000 OS) ความเร็วรอบของแกนหมุน 50 rpm ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 20 นาที โดยก่อนผสมทำการอบทั้งเม็ด PLA และยางที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง
2. นำออกจากเครื่องบดผสมภายใน ทั้งพอลิเมอร์ผสมให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำมาบดด้วยเครื่องบด Retsch ให้มีลักษณะเป็นเม็ด เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3 การวัดวิทยากระแส

1. การผ่อนคลายความเค้น (stress relaxation) ทำโดย 2 แบบ คือ วัดเมื่อหยุดหลังอัตราเฉือนคงที่ (cessation of flow) (รูปที่ 2.1 ก) และ วัดเมื่อหยุดหลังขนาดของความเครียดคงที่ (step strain) (รูปที่ 2.1 ข) ด้วยเครื่องวิทยากระแสของ TA Instrument รุ่น AR-G2 ติดตั้งแผ่นคู่ขนาน (parallel plate geometry) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร ความหนาชิ้นงาน 1 มิลลิเมตร ที่อุณหภูมิ 180°C ที่ขนาดอัตราเฉือนคงที่ เท่ากับ $0.1, 0.5, 1, 5,$ และ 10 s^{-1} และที่ความเครียดคงที่ 0.5 ที่ระยะเวลาคงความเครียด $1, 2, 5, 10$ วินาที



รูปที่ 3.1 การผ่อนคลายความเค้น (ก) ให้อัตราเฉือนคงที่ และ (ข) ให้ความเครียดคงที่

2. การเตรียมตัวอย่างเพื่อการทดลองข้างต้น อาศัยการกดอัด (compression molding) ด้วยเครื่องกดอัด LP20-B model (Lab tech engineering Co.,Ltd) โดยใช้แม่พิมพ์รูปร่างแผ่นวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร หนา 1 มิลลิเมตร กดอัดโดยใช้ความดัน 10 MPa กรณีพอลิแล็กติกแอซิดและพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับยางให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 10 นาที ขณะที่ให้ความร้อนยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 20 นาที

3.4 การอัดรีดพอลิเมอร์ผสม

1. ทำการอัดรีดด้วยเครื่อง Capillary rheometer (Gottfert RG-20) ติดตั้งหัวรีดแบบ slit (in-house) ขนาดพื้นที่หน้าตัด $10 \times 1 \text{ mm}^2$ ที่อุณหภูมิ 150°C , 160°C , และ 180°C ที่อัตราเร็ว 1-200 s^{-1}
2. เมื่อพอลิเมอร์ไหลผ่านหัวรีด เลือกอัตราเร็วที่ 15, 30 และ 50 s^{-1} ทำการดึงที่อัตราส่วนการดึง (draw ratio) ต่าง ๆ โดยให้แรง (น้ำหนัก) ขนาด 5, 10 และ 15 กรัม ที่อุณหภูมิห้อง ได้เป็นแผ่นฟิล์ม

3.5 การทดสอบสมบัติทางกายภาพ

3.5.1 การทดสอบการดึง (Tensile test)

1. ทดสอบการดึงด้วยเครื่อง Instron universal testing รุ่น 5569 โดยใช้ load cell ขนาด 5 kN
2. จับยึดชิ้นตัวอย่างด้วยหัวจับ (grip) ขนาดของ gauge length เท่ากับ 30 มิลลิเมตร ทำการดึงที่ความเร็วของ crosshead 5 มิลลิเมตร/นาที ที่อุณหภูมิห้อง
3. ทำการทดสอบชิ้นตัวอย่าง อย่างละ 5 ชิ้น บันทึกรผล
4. อ่านค่าความเค้นที่จุดขาด ความเครียดที่จุดขาด คำนวณหามอดูลัส

2.5.2 การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต

1. ทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง differential mechanical thermal analyzer (DMTA) ของเครื่องวิทยาการกระแสของ TA Instrument รุ่น AR-G2 ติดตั้งหัวจับแบบบิด (torsion geometry) โดยใช้ชิ้นทดสอบขนาด $13 \times 50 \times 2.5$ (mm³) ด้วยเครื่องกดอัด ทำการทดสอบเชิงกลพลวัตในช่วงอุณหภูมิ -100 - 100°C ที่อัตราการให้ความร้อน $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$ ช่วงความถี่ 1-10 เฮิร์ต ด้วยขนาดความเครียด เท่ากับ 0.2% ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน บันทึกสมบัติเชิงกลพลวัต
2. การเตรียมชิ้นทดสอบสำหรับการวัดสมบัติเชิงกลพลวัตนี้ โดยนำ PLA และ PLA-b-NR ไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นเตรียมชิ้นงานตัวอย่างโดยวิธีกดอัดที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ความดัน 100 psi ทั้งให้ร้อน 3 นาที แล้วกดอัดคงค้างไว้ 7 นาที จากนั้นทำการหล่อเย็นด้วยรูปแบบแตกต่างกัน 4 แบบ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะการหล่อเย็นชั้นทดสอบ PLA และ PLA-b-NR ที่ใช้

การหล่อเย็น	รายละเอียด
RT	ทิ้งให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง
QT	ทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วในน้ำที่อุณหภูมิห้อง
AT1	คงความร้อนที่ 180°C เป็นระยะเวลา 10 นาที ก่อนทิ้งให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง
AT2	คงความร้อนที่ 180°C เป็นระยะเวลา 10 นาที และ 80°C เป็นระยะเวลา 3 วัน ก่อนทิ้งให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง

2.5.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคไมโครสโคปอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)

1. ตัดฟิล์มบางที่ได้จากการรีดด้วยเครื่อง ultramicrotome ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ไนโตรเจนเหลว
2. เคลือบผิวด้วย Osmium tetroxide (OsO_4)
3. ตรวจสอบด้วยกล้อง TEM (FEI Tecnai G² 20) ที่มีค่า Acceleration voltage 200 kV
4. วิเคราะห์รูปร่างและการกระจายอนุภาคของยางในพอลิแล็กติกแอซิด

2.5.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคไมโครสโคปอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

1. เตรียมตัวอย่างทดลองด้วยเครื่อง Capillary Rheometer Gottfert Rheograph 20 ใช้หัวอัดรีดรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 1X10 mm กำหนดค่า Shear rate เท่ากับ 15, 30, 50 s^{-1} ตามลำดับ และแต่ละค่า Shear rate ที่อัตราส่วนการดึง เท่ากับ 1 และ 10
2. นำตัวอย่างที่ได้ตัดตามแนวยาวและขวาง ยึดติดบนแท่นตัวอย่างด้วยเทปคาร์บอน (carbon tape)
3. นำแท่นที่มีตัวอย่างเข้าเครื่อง Leica EM ACE 600 เพื่อเคลือบทองขนาดความหนา 10 nm
4. ตรวจสอบด้วย Scanning Electron Microscopy เครื่อง Carl Zeiss AURIGA โดยตามแนวขวางสัณฐาน 2 จุด คือ บริเวณตรงกลางและขอบของตัวอย่าง ส่วนตามแนวยาวสัณฐานหนึ่งจุด
5. วิเคราะห์ผลจากภาพถ่ายที่ได้

บทที่ 4

ผลและการอภิปราย

จากผลที่ได้จากการวัดวิทยากระแสของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและยาง นำมาประยุกต์ใช้ในขั้นตอนการดึงภายใต้กระบวนการอัดรีดแผ่นฟิล์ม จากฟิล์มที่ได้นำมาทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม PLA-b-NR ตามลำดับ

4.1 วิทยากระแสของพอลิเมอร์ผสม PLA-b-NR

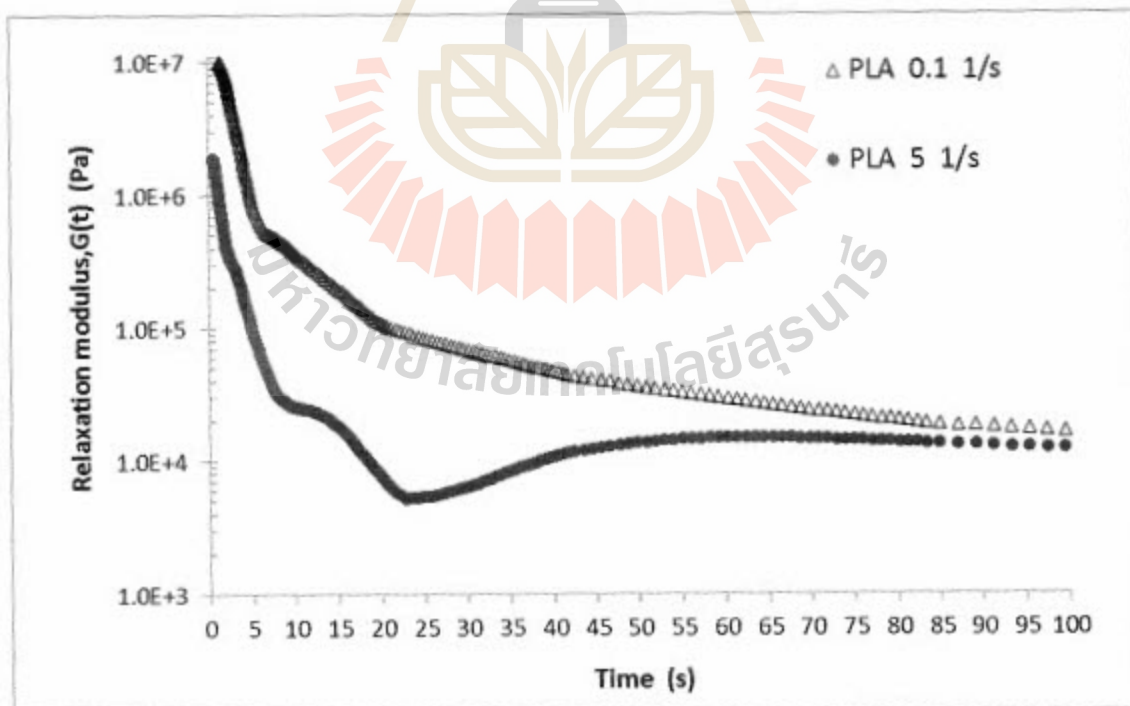
ในกระบวนการขึ้นรูปแบบอัดรีดซึ่งพอลิเมอร์หลอมภายใต้การเฉือน สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (deform) และเมื่อไหลผ่านหัวรีดออกมา พอลิเมอร์จะเกิดการผ่อนคลายความเค้นจากแรงเฉือน (stress relaxation) ที่ได้รับ ซึ่งจะส่งผลต่อสัณฐานวิทยา (morphology) ของพอลิเมอร์ที่ได้ ในทางปฏิบัติ การวัดการผ่อนคลายความเค้นสามารถทำได้หลายรูปแบบ ที่นี้ทำใน 2 แบบ คือ วัดความเค้นเมื่อหยุดการไหลภายหลังอัตราเฉือนคงที่ (cessation of flow เรียก SR-Steady) และ วัดความเค้นเมื่อขนาดความเครียดคงที่ (step strain เรียก SR-Step) การหาเวลาในการผ่อนคลาย (relaxation time) ด้วยวิธีการนี้ เป็นเทคนิคที่ใกล้เคียงกับกระบวนการอัดรีดมากกว่าที่ได้จากการหาด้วยวิธีการวัดการวัดแกว่งแบบเฉือนที่แอมพลิจูดต่ำ (small amplitude oscillatory shear)

ในการอ่านค่าเวลาผ่อนคลายความเค้น (stress relaxation time, λ) งานวิจัยนี้อาศัยแบบจำลองของแมกซ์เวลล์ (Maxwell model) คือ $G = G_0 e^{-t/\lambda}$ หรือในรูปของความเค้น $\sigma = \sigma_0 e^{-t/\lambda}$ นั่นคือ เมื่อเวลา $t = \lambda$, $G = G_0/e$ ดังนั้น เมื่อ G ลดลงเหลือ 36% ของ G เริ่มต้น เราสามารถอ่านค่าเวลาผ่อนคลายความเค้นได้

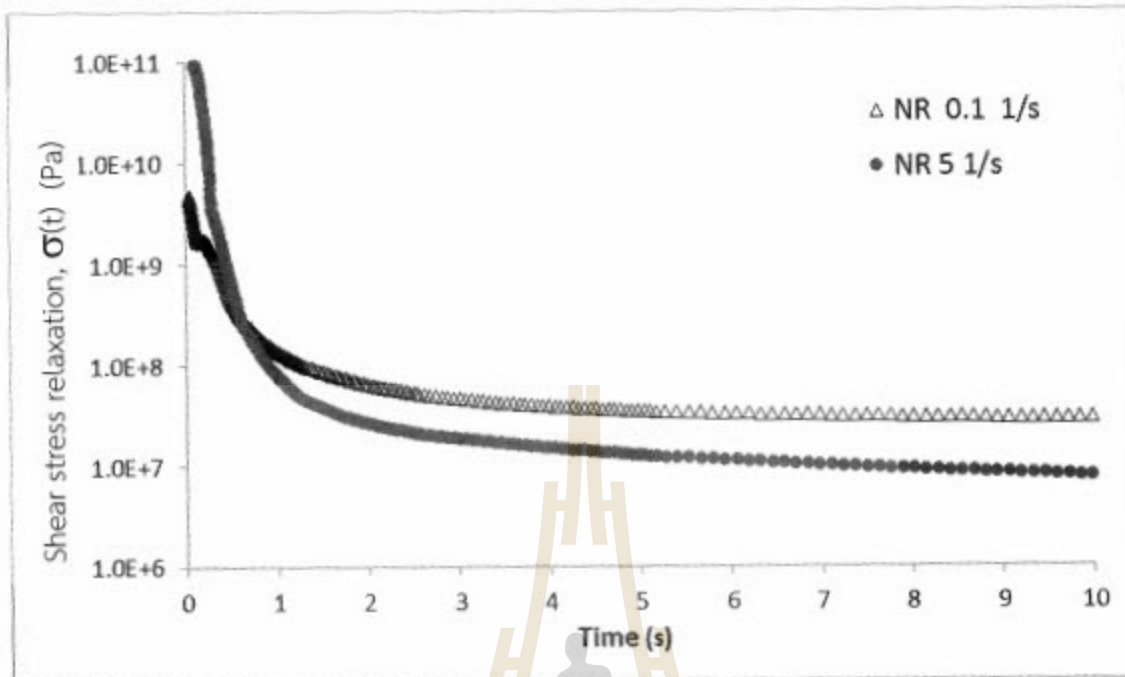
4.1.1 การผ่อนคลายความเค้นเมื่อหยุดการไหลภายหลังอัตราเฉือนคงที่

การผ่อนคลายความเค้นของพอลิเมอร์หลอม PLA, NR และ PLA-b-NR ที่อุณหภูมิ 180°C ที่อัตราเฉือนคงที่ 0.1 และ 5.0 (1/s) ได้ผลการทดลองดังรูป 3.1-3.3 โดยเวลาผ่อนคลายความเค้น (λ) ที่ได้ถูก

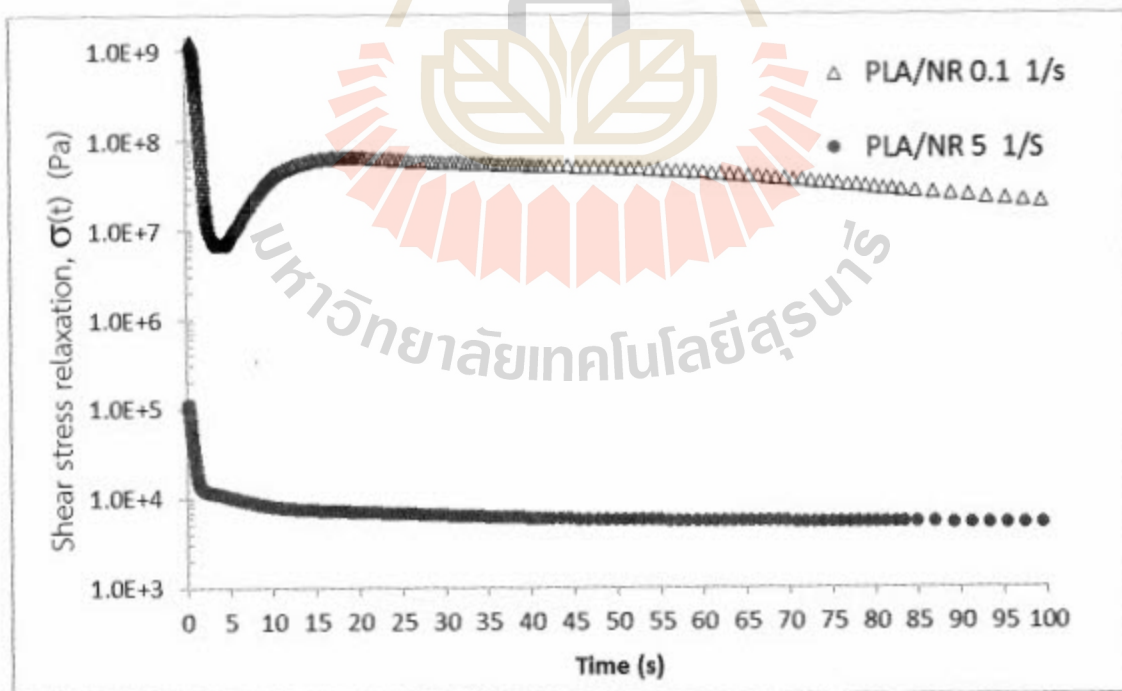
รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.1 จะเห็นว่า เวลาที่ใช้ในการผ่อนคลายความเค้นของพอลิแลกติกแอซิดลดลงเมื่ออัตราเฉือนสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับไฮโมพอลิเมอร์หลอมโดยทั่วไป²⁴ ขณะที่ยางธรรมชาติหลอมและ PLA-b-NR ที่อัตราเฉือนคงที่ทั้งสอง เวลาในการผ่อนคลายไม่มีความแตกต่างกัน และเวลาการผ่อนคลายความเค้นของ PLA-b-NR อยู่ระหว่าง PLA และ NR โดย NR ในสถานะหลอมที่อุณหภูมินี้ ใช้เวลาการผ่อนคลายความเค้นน้อยที่สุด การที่เป็นเช่นนี้ แสดงให้เห็นว่า ภายใต้การเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (deformation) ที่อัตราเฉือนคงที่นี้ สายโซ่ยางธรรมชาติสามารถคืนตัวได้ในระยะเวลาสั้นที่สุด



รูปที่ 4.1 การผ่อนคลายความเค้นของ PLA ที่อัตราเฉือนคงที่ 0.1 และ 5 s⁻¹



รูปที่ 4.2 การผ่อนคลายความเค้นของ NR ที่อัตราเฉือนคงที่ 0.1 และ 5 s⁻¹



รูปที่ 4.3 การผ่อนคลายความเค้นของ PLA-b-NR ที่อัตราเฉือนคงที่ 0.1 และ 5 s⁻¹

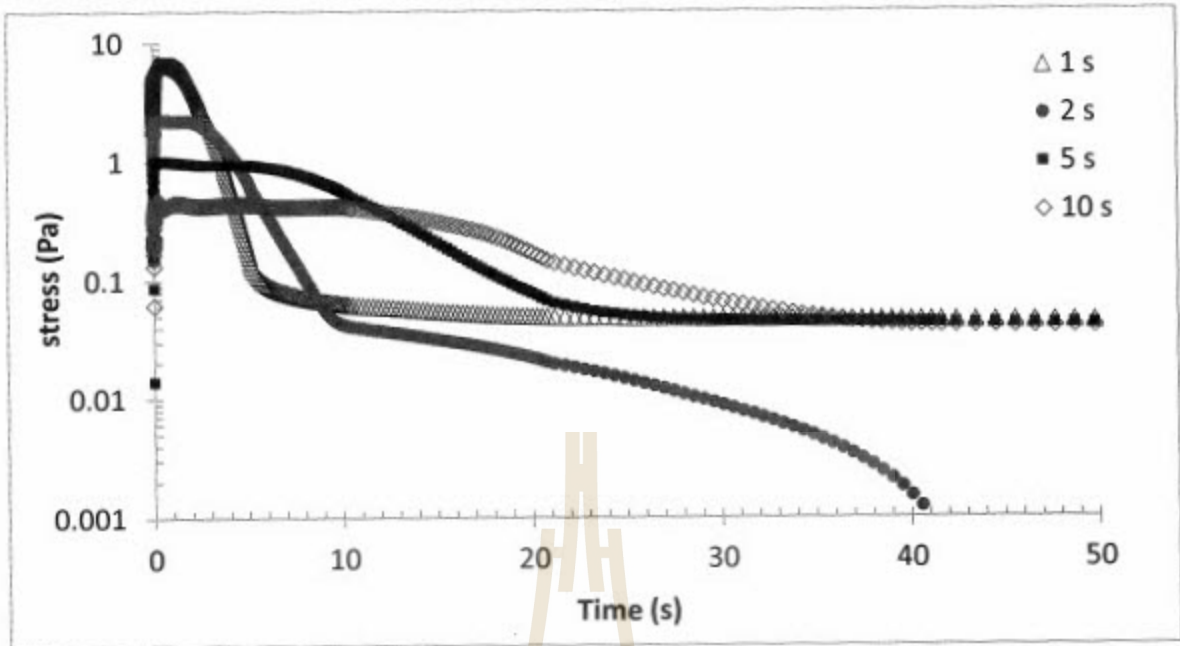
ตารางที่ 4.1 เวลาการผ่อนคลายความเค้นของพอลิเมอร์ PLA, NR และ PLA/NR

พอลิเมอร์	เวลาการผ่อนคลายความเค้น (s)					
	SR-Steady flow		SR-Step strain			
	Shear rate 0.1 1/s	Shear rate 5 1/s	Strain rise time 1s	Strain rise time 2s	Strain rise time 5s	Strain rise time 10s
PLA	1.7	0.7	1.0	1.5	4.5	5.9
NR	0.08	0.09	0.8	1.6	3.1	4.3
PLA-b-NR	0.5	0.5	1.2	4.4	4.5	8.0

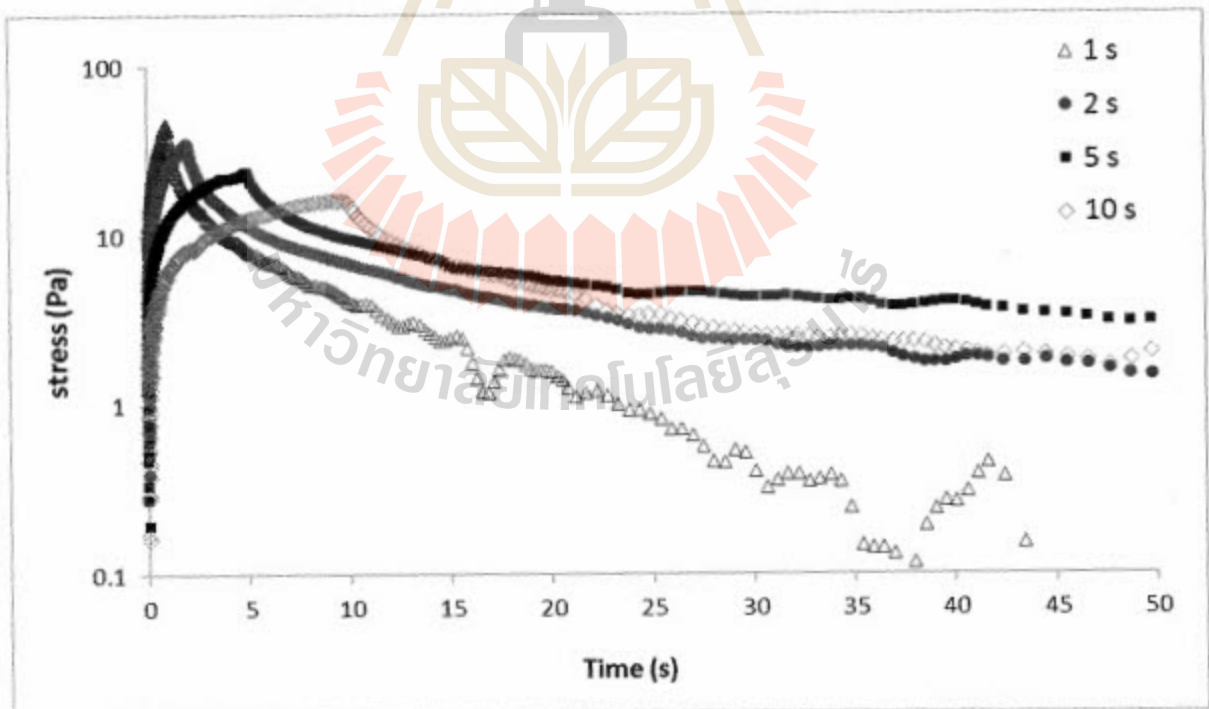
4.1.2 การผ่อนคลายความเค้นภายหลังการให้ความเครียดคงที่

การผ่อนคลายความเค้นของพอลิเมอร์หลอม PLA, NR และ PLA-b-NR ที่อุณหภูมิ 180°C ภายใต้การให้ความเครียดคงที่ เท่ากับ 0.5% โดยปรับเปลี่ยนระยะเวลาที่ใช้ในการเข้าสู่ความเครียดคงที่ (strain rise time) เป็น 1, 2, 5, 10 วินาที ได้ผลการทดลองดังรูป 3.4-3.6 เวลาผ่อนคลายความเค้น (λ) ที่อ่านได้ภายใต้การผ่อนคลายแบบนี้ถูกรวบรวมไว้ในตารางที่ 3.1 จะเห็นได้ว่า การผ่อนคลายความเค้นของ PLA, NR และ PLA-b-NR มีลักษณะเหมือนกัน กล่าวคือ เมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการเข้าสู่ความเครียดคงที่เพิ่มขึ้น ระยะเวลาที่ใช้ในการผ่อนคลายความเค้นจะมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน ในการทดลองนี้ กำหนดความเครียดคงที่ โดยมีระยะเวลาที่ใช้แตกต่างกัน เมื่อใช้ระยะเวลาสั้น ทำให้อัตราเฉือนที่เกิดขึ้นมีค่าสูงกว่าเมื่อใช้ระยะเวลาในการเข้าสู่ความเครียดคงที่ที่นาน ($\gamma = \dot{\gamma}\Delta t$) เมื่ออัตราเฉือนสูง เวลาในการผ่อนคลายก็น้อยลงนั่นเอง สอดคล้องกับไฮโมพอลิเมอร์หลอมทั่วไป เมื่อเปรียบเทียบเวลาผ่อนคลาย พบว่า PLA-b-NR จะใช้เวลาผ่อนคลายในการผ่อนคลาย ซึ่งแตกต่างจากผลที่ได้เมื่อทำการผ่อนคลายความเค้นเมื่อหยุดการไหลภายหลังอัตราเฉือนคงที่ (หัวข้อ 3.1.1) ความแตกต่างนี้ ชี้ให้เห็นบทบาทของความเครียดที่เกิดขึ้นแบบทันทีทันใด (instantaneous strain) พอลิเมอร์อยู่ในสภาวะไม่สมดุล (non-equilibrium state) เทียบกับความเครียดที่เกิดขึ้นภายใต้การไหลคงตัว (steady state) ซึ่งพอลิเมอร์อยู่ในสภาวะสมดุล จะมีการผ่อนคลายความเค้นที่แตกต่างกัน

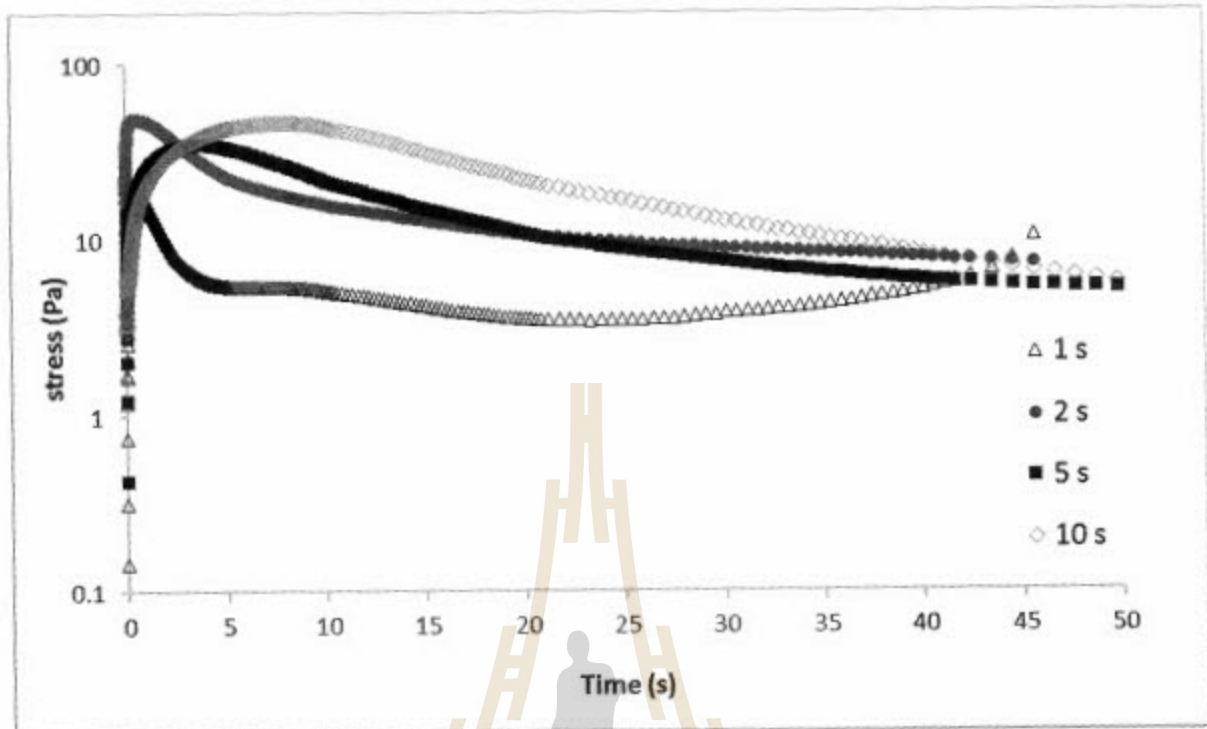
จากการวัดการผ่อนคลายความเค้น จะเห็นว่า เวลาในการผ่อนคลายความเค้นมีค่าน้อย อนุมานว่า ยิ่งอัตราเฉือนสูงขึ้น เวลาผ่อนคลายยิ่งน้อยลง ทำให้เกิดการแข่งขันระหว่างการผ่อนคลายความเค้นและการแข็งตัว (solidification) ของพอลิเมอร์หลอมในขณะที่ขึ้นรูปซึ่งจะเป็นตัวกำหนดสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์



รูปที่ 4.4 การผ่อนคลายความเค้นของ PLA ที่ระยะเวลาเข้าสู่ความเครียดคงที่ 1, 2, 5 และ 10 s



รูปที่ 4.5 การผ่อนคลายความเค้นของ NR ที่ระยะเวลาเข้าสู่ความเครียดคงที่ 1, 2, 5 และ 10 s

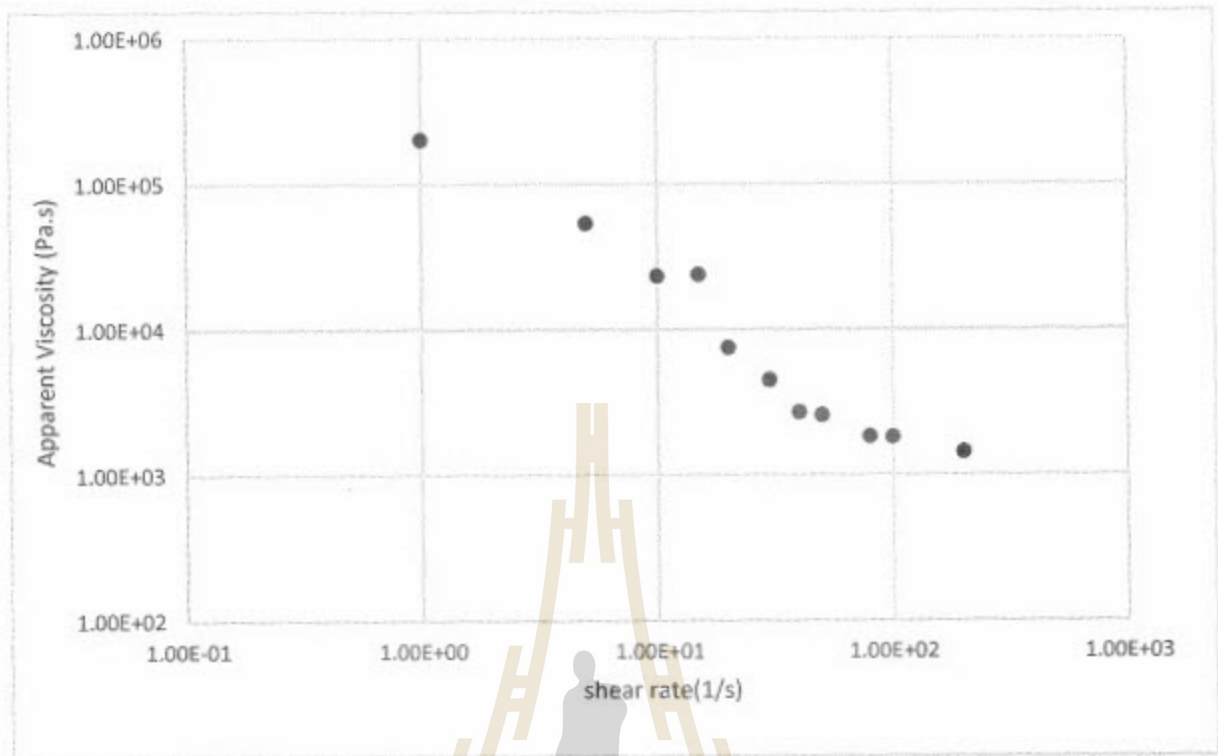


รูปที่ 4.6 การผ่อนคลายความเค้นของ PLA-b-NR ที่ระยะเวลาเข้าสู่ความเครียดคงที่ 1, 2, 5 และ 10 s

หากการผ่อนคลายเกิดขึ้นในระยะเวลาที่สั้นกว่า แนวโน้มนี้จะให้เฟสกระจายทรงกลม ในทางตรงกันข้าม เฟสกระจายควรจะมีรูปร่างยาวรีตามขนาดของอัตราเฉือนที่ให้ หากเวลาการผ่อนคลายนานกว่าเวลาในการแข็งตัวของพอลิเมอร์หลอม

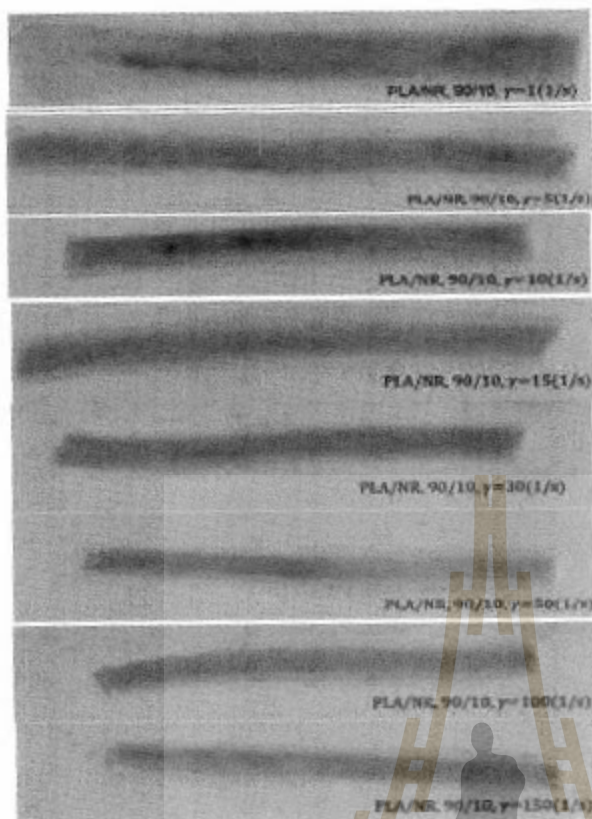
4.2 การขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการรีด

กระบวนการรีดเป็นกระบวนการที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม ท่อ แท่ง โปรีโฟล์ดต่าง ๆ โดยขึ้นกับชนิดของหัวอัดรีดที่ใช้ ในงานวิจัยนี้ใช้หัวรีดสลิต (slit die หรือ sheet die) ในการขึ้นรูป ที่อุณหภูมิ 140-180°C พบว่า ที่อุณหภูมิสูงกว่า 150°C พอลิเมอร์หลอมมีความหนืดต่ำ ไม่สามารถยึดจับขึ้นรูปเป็นฟิล์ม/แท่ง ขึ้นงานได้ ที่ 140°C พอลิเมอร์ผสมมีลักษณะหลอมไม่สมบูรณ์ จึงเลือกใช้อุณหภูมิ 150°C ในการขึ้นรูป ที่อัตราเฉือน 1-200 s⁻¹ ทำการหล่อเย็นด้วยอากาศที่อุณหภูมิห้อง (27°C) ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับอัตราเฉือนแสดงดังรูปที่ 3.7 จะเห็นได้ว่า พอลิเมอร์ผสมแสดงพฤติกรรมของของไหลนอน-นิวทอนเนียน (ในที่นี้เป็น pseudoplastics) เมื่อเพิ่มอัตราเฉือน ความหนืดลดลง (เรียก shear thinning behavior)



รูปที่ 4.7 ความหนืดกับอัตราเฉือนของ PLA-b-NR ที่อุณหภูมิ 150°C

ในการเก็บชิ้นทดสอบเพื่อนำไปศึกษาสมบัติเชิงกล ทำโดยการเก็บฟิล์มพอลิเมอร์ที่อัตราเฉือน 1, 5, 15, 50 และ 100 s^{-1} โดยปราศจากการดึงยืด โดยฟิล์มที่ได้ไม่โค้งงอและมีระนาบ ที่อัตราเฉือนสูง ฟิล์มจะโค้งงอและไม่เป็นระนาบ (ตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 3.8) นอกจากนี้ ทำการดึงยืด (draw) พอลิเมอร์หลอมที่ไหลผ่านหัวรีด (extrudate) ที่อัตราเฉือน 15, 30 และ 50 s^{-1} โดยให้แรงขนาด 5, 10 และ 15 กรัม (ซึ่งไม่ทำให้ extrudate ขาด เกินจากนี้ extrudate ขาด) ทำให้เกิดอัตราส่วนการดึง (draw ratio) 3 ค่า

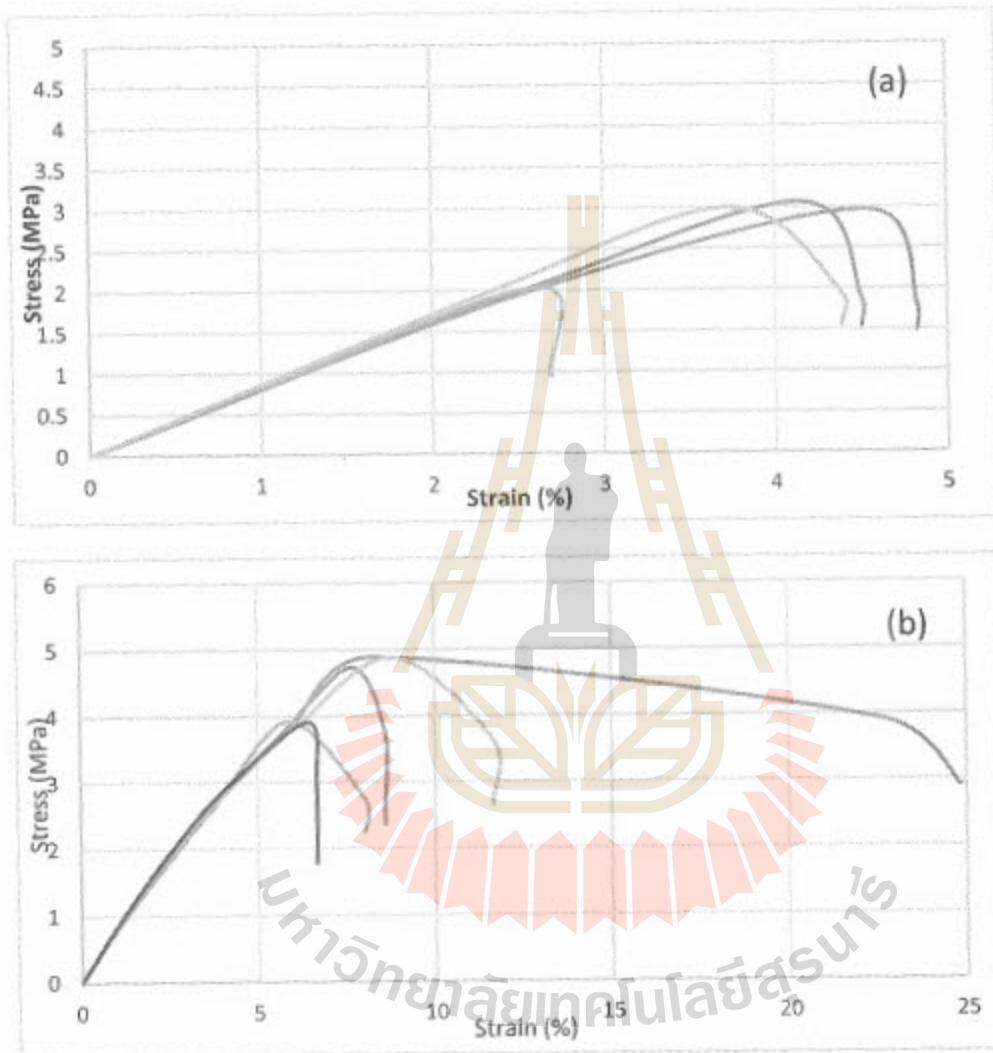


รูปที่ 4.8 ลักษณะของฟิล์มพอลิแลกติกแอกซิดผสมยางธรรมชาติ (PLA-b-NR) ในอัตราส่วนผสมเท่ากับ 90/10 เปอร์เซนต์ โดยน้ำหนัก ขึ้นรูปโดยใช้หัวอัดรีดแบบสลิท ที่อุณหภูมิ 150°C ที่อัตราเร็ว 1-150 s^{-1}

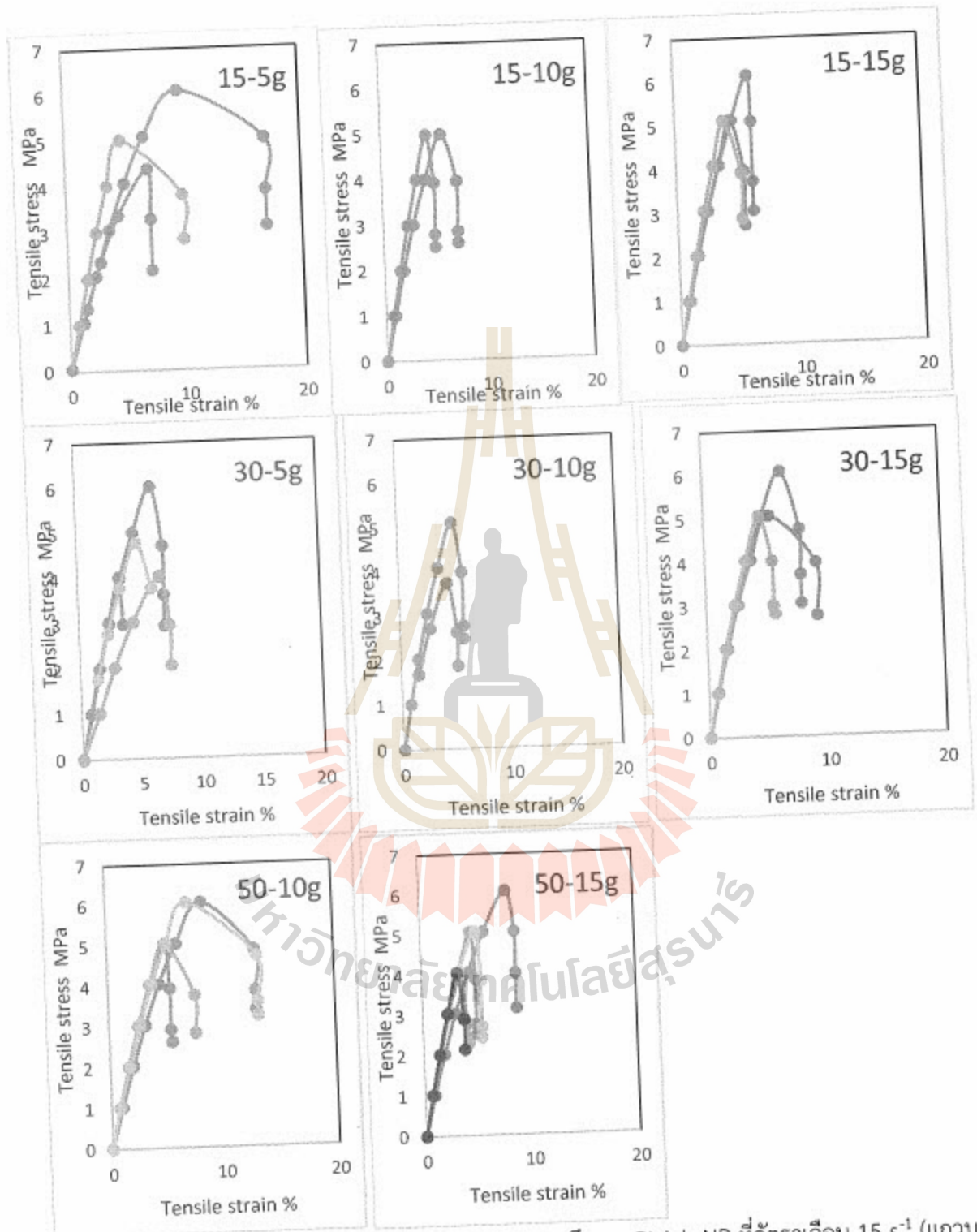
4.2.1 สมบัติการดึง (Tensile properties)

จากการเตรียมฟิล์มจากกระบวนการอัดรีด ทำให้ได้ฟิล์มที่อัตราเร็วต่าง ๆ ฟิล์มที่ผ่านการดึงที่อัตราดึงต่าง ๆ เมื่อนำมาทดสอบสมบัติการดึง ได้ผลดังแสดงในรูป 3.9 และ 3.10 จากผลที่ได้ สามารถหาค่าความต้านทานแรงดึง ค่าความเครียดที่ความเค้นสูงสุด และค่ามอดุลัสของยังค์ (Young's modulus) ดังรวบรวมในตารางที่ 3.2 และตารางที่ 3.3 จากผลที่ได้ จะเห็นว่า ภายใต้อัตราเร็ว เท่ากับ 15 s^{-1} ให้ฟิล์มที่มีสมบัติการดึงที่ดีที่สุด โดยมีค่าความต้านทานแรงดึง เท่ากับ 6.27 MPa ค่าความเครียดที่ความเค้นสูงสุด เท่ากับ 14.48 % และค่ามอดุลัสของยังค์ เท่ากับ 0.63 MPa (ฟิล์มมีความแข็งแรงน้อยที่สุด) เมื่อทำการดึงยืด (draw) โดยรวม พบว่า ไม่ทำให้สมบัติการดึงดีขึ้น ฟิล์มที่ได้จากกระบวนการอัดรีดที่ 15 s^{-1} โดยปราศจากการดึงยืด จะมีความแข็งแรงเหนียวและทนต่อแรงดึงได้ดี อย่างไรก็ตาม พบว่า ฟิล์มจากกระบวนการอัดรีดนี้ (ความหนาน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร) ไม่ทนต่อแรงบิด (torsion) เมื่อทำการเตรียมแท่งพอลิเมอร์ผสมนี้ให้มีความ

หนา 3 มิลลิเมตร สามารถทนต่อแรงบิดในการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตได้ ดังนั้น ความทนต่อแรงบิดขึ้นกับ ความหนาของชิ้นงานด้วย



รูปที่ 4.9 ความเค้น-ความเครียดจากการทดสอบการดึงของ PLA-b-NR ที่อัตราเฉือน (a) 1 s⁻¹ (b) 5 s⁻¹ (c) 15 s⁻¹ (d) 50 s⁻¹ และ (e) 100 s⁻¹



รูปที่ 4.10 ความเค้นและความเครียดจากการทดสอบการดึงของ PLA-b-NR ที่อัตราเฉือน 15 s^{-1} (แถวบน) 30 s^{-1} (แถวกลาง) และ 50 s^{-1} (แถวล่าง) ที่อัตราการดึงด้วยแรง 5g, 10g และ 15g

ตารางที่ 4.2 ค่าความต้านทานแรงดึง ค่าความเครียดที่ความเค้นสูงสุด และค่ามอดุลัสของยังค์ ของฟิล์ม PLA-b-NR ที่อัตราส่วนผสม 90/10 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อขึ้นรูปที่อัตราเร็วต่างกันต่าง ๆ

อัตราเร็ว (s ⁻¹)	ค่าต้านทานแรงดึง (MPa)	ค่าความเครียดที่ความ เค้นสูงสุด (%)	ค่ามอดุลัสของยังค์ (MPa)
1	2.97 ± 0.02	4.28 ± 0.46	0.80 ± 0.01
5	4.88 ± 0.00	8.86 ± 0.00	0.77 ± 0.00
15	6.27 ± 0.61	14.48 ± 1.11	0.63 ± 0.00
50	2.27 ± 0.74	6.49 ± 2.56	0.51 ± 0.09
100	4.95 ± 0.01	11.13 ± 1.89	0.80 ± 0.00

ตารางที่ 4.3 ค่าความต้านทานแรงดึง ค่าความเครียดที่ความเค้นสูงสุด และค่ามอดุลัสของยังค์ ของฟิล์ม PLA-b-NR ภายใต้อัตราการดึงต่าง ๆ

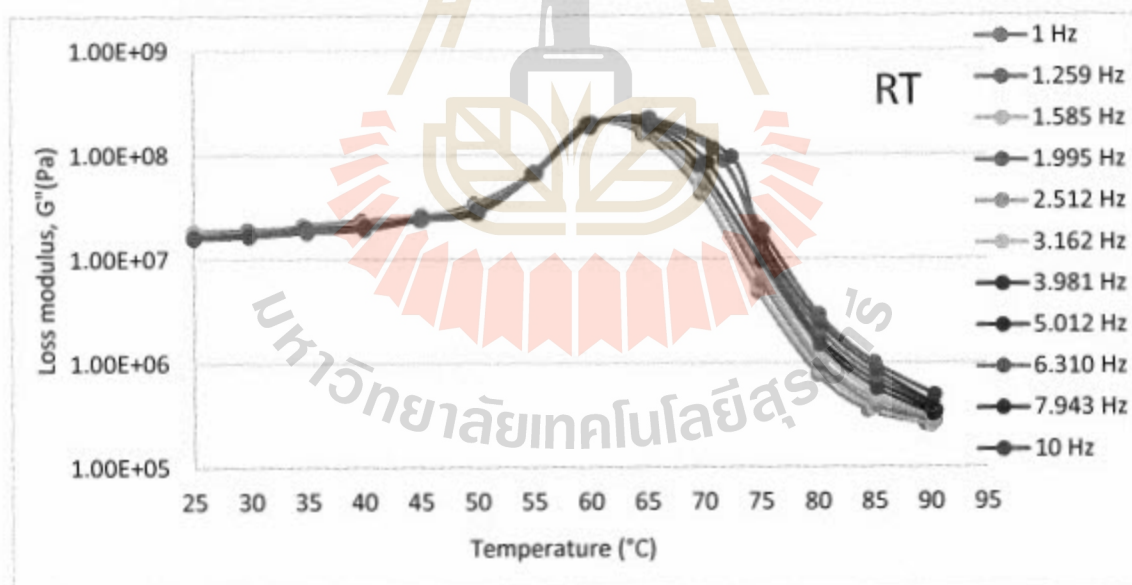
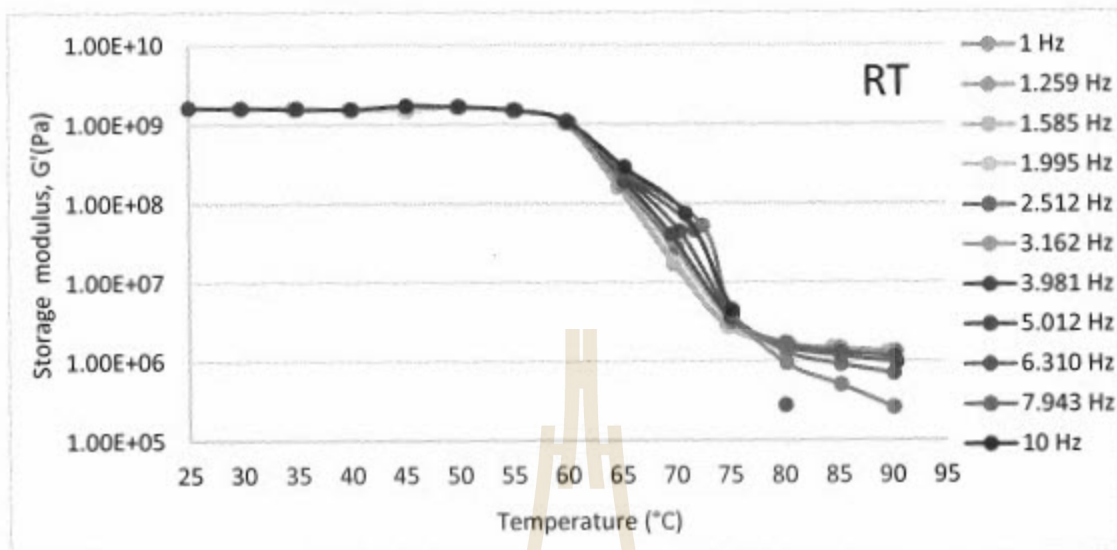
อัตราเร็ว (s ⁻¹) - อัตราส่วนการดึง	ค่าต้านทานแรงดึง (MPa)	ค่าความเครียดที่ความ เค้นสูงสุด (%)	ค่ามอดุลัสของยังค์ (MPa)
15	6.27 ± 0.61	14.48 ± 1.11	0.63 ± 0.00
15-5g	5.16 ± 0.86	7.15 ± 2.50	0.94 ± 0.20
15-10g	4.99 ± 0.00	5.09 ± 1.01	1.09 ± 0.18
15-15g	5.40 ± 0.49	4.87 ± 1.14	1.28 ± 0.14
30			-
30-5g	5.41 ± 0.87	5.59 ± 0.93	1.22 ± 0.00
30-10g	4.98 ± 0.00	5.11 ± 0.00	1.22 ± 0.00
30-15g	5.40 ± 0.59	5.55 ± 0.92	1.12 ± 0.00
50	2.27 ± 0.74	6.49 ± 2.56	0.51 ± 0.09
50-10g	6.07 ± 0.01	7.80 ± 0.90	1.16 ± 0.00
50-15g	5.07 ± 0.00	4.89 ± 0.34	1.24 ± 0.00

4.2.2 สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties)

สมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของ PLA และ PLA-b-NR นี้ สามารถศึกษาด้วยเครื่องวัดเชิงกลพลวัต (DMA หรือ DMTA) จะทำให้รู้ถึงมอดูลัส (ความแข็ง) และอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพต่าง ๆ ได้อย่างไรก็ตาม ขนาดและรูปร่างของฟิล์มที่เตรียมได้ไม่สามารถใช้ในการทดสอบได้โดยตรง จึงอาศัยการเตรียมชิ้นทดสอบด้วยเครื่องกดอัดให้ได้ขนาดและรูปร่างที่ใช้ในการทดสอบ โดยปรับรูปแบบการหล่อเย็น 4 แบบ (RT, QT, AT1 และ AT2 ดังตารางที่ 2.1) เพื่อเป็นการจำลองการแข็งตัว (solidification) ที่น่าจะเกิดขึ้นได้เมื่อผ่านหัวรีด ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.11 และ 3.12 สำหรับ PLA และ PLA-b-NR ตามลำดับ

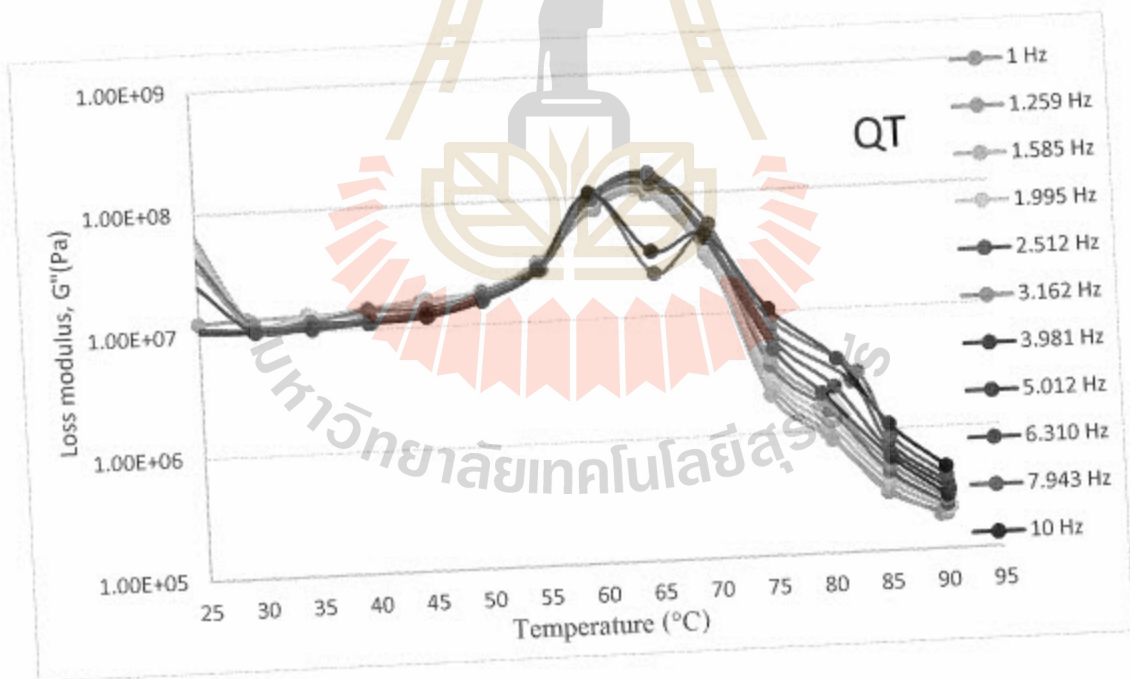
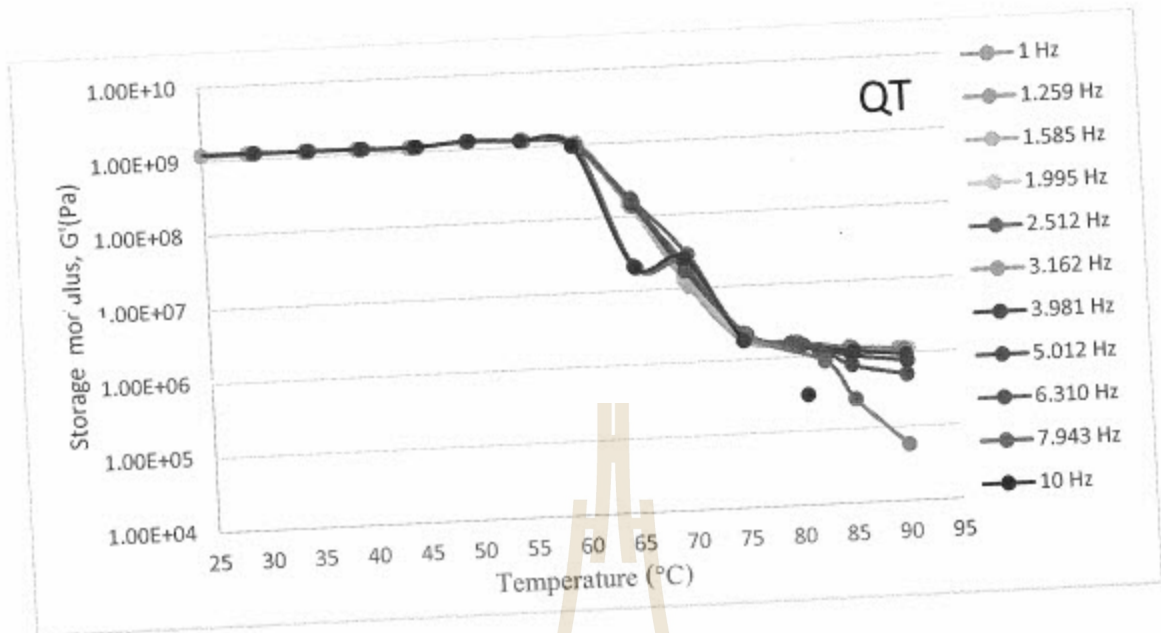
จากรูปที่ 3.11 จะเห็นว่า มอดูลัสสะสม (ความแข็ง) ของ PLA ที่ช่วงต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว มีค่าเท่ากับ 1.7×10^9 (RT), 1.8×10^9 (QT), 1.1×10^9 (AT1) และ 1.5×10^9 (AT2) Pa โดยความแข็งที่ได้จากการหล่อเย็นต่าง ๆ นี้มีความแตกต่างกันน้อย และค่ามอดูลัสสะสมในช่วงนี้ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนแปลงความถี่ (จาก 1 -10 Hz) และอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) ซึ่งพิจารณาจากยอดพิคของมอดูลัสสูญเสีย ที่ความถี่ 1 Hz มีค่าเท่ากับ 60 (RT), 60 (QT), 60 (AT1) และ 60 (AT2) $^{\circ}\text{C}$ โดยค่า T_g ของ AT2 มีค่าสูงสุด จากค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วที่ได้ภายใต้การหล่อเย็นใดใด หากนำ PLA มาใช้งานที่อุณหภูมิห้อง (ช่วง 25-30 $^{\circ}\text{C}$) โพลีเมอร์นี้จะมีลักษณะแข็งมาก

จากรูปที่ 3.12 จะเห็นว่า มอดูลัสสะสม (ความแข็ง) ของ PLA-b-NR ที่ช่วงต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว มีค่าเท่ากับ 3.8×10^8 (RT), 9.6×10^8 (QT), 7.0×10^8 (AT1) และ 3.2×10^7 (AT2) Pa ที่ผ่านการหล่อเย็นต่างกันมีค่าแตกต่างกัน โดยความแข็งจากการหล่อเย็นแบบ QT > AT1 > RT > AT2 ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ค่ามอดูลัสสะสมในช่วงนี้ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนแปลงความถี่ (จาก 1 -10 Hz) และพบอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) ของยางธรรมชาติและพอลิแล็กติกแอซิด ที่ความถี่ 1 Hz มีค่าเท่ากับ -60, 60 (RT), -60, 60 (QT), -60, 60 (AT1) และ -65, 60 (AT2) $^{\circ}\text{C}$ สังเกตได้ว่าการหล่อเย็นแบบต่าง ๆ ไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว จากค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วที่ได้ หากนำ PLA-b-NR มาใช้งานที่อุณหภูมิห้อง (ช่วง 25-30 $^{\circ}\text{C}$) โพลีเมอร์ผสมนี้จะมีลักษณะแข็ง โดยแข็งน้อยกว่าพอลิแล็กติกแอซิด การผสมยางธรรมชาติช่วยลดความแข็งของพอลิแล็กติกแอซิดในช่วงใช้งานให้ลดลงได้



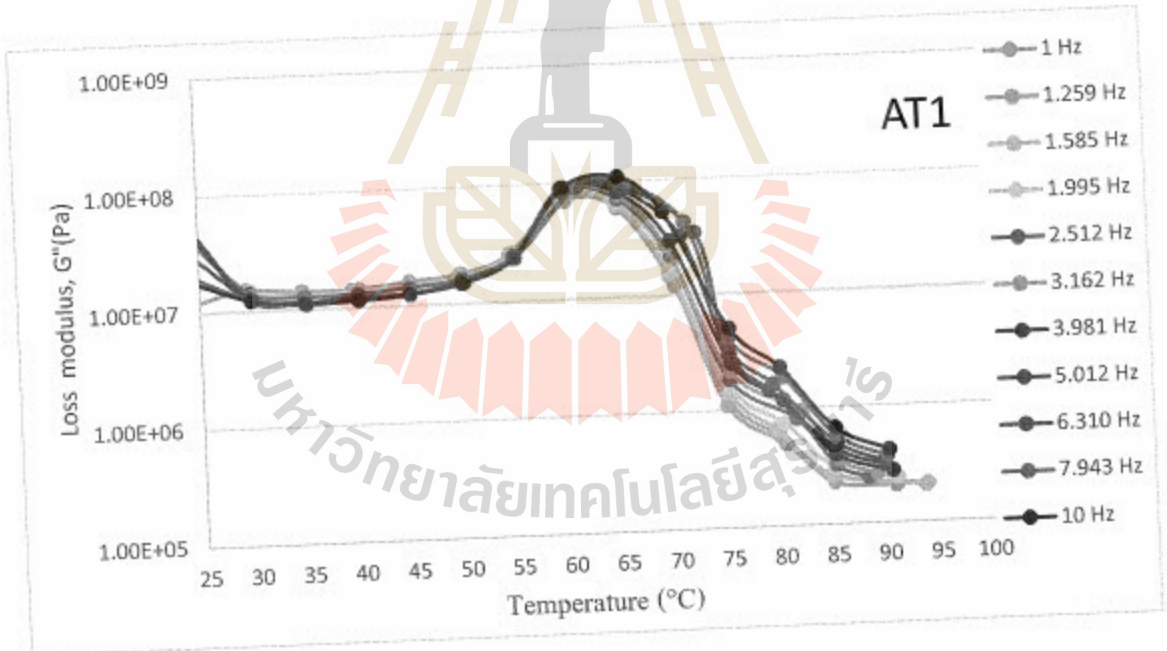
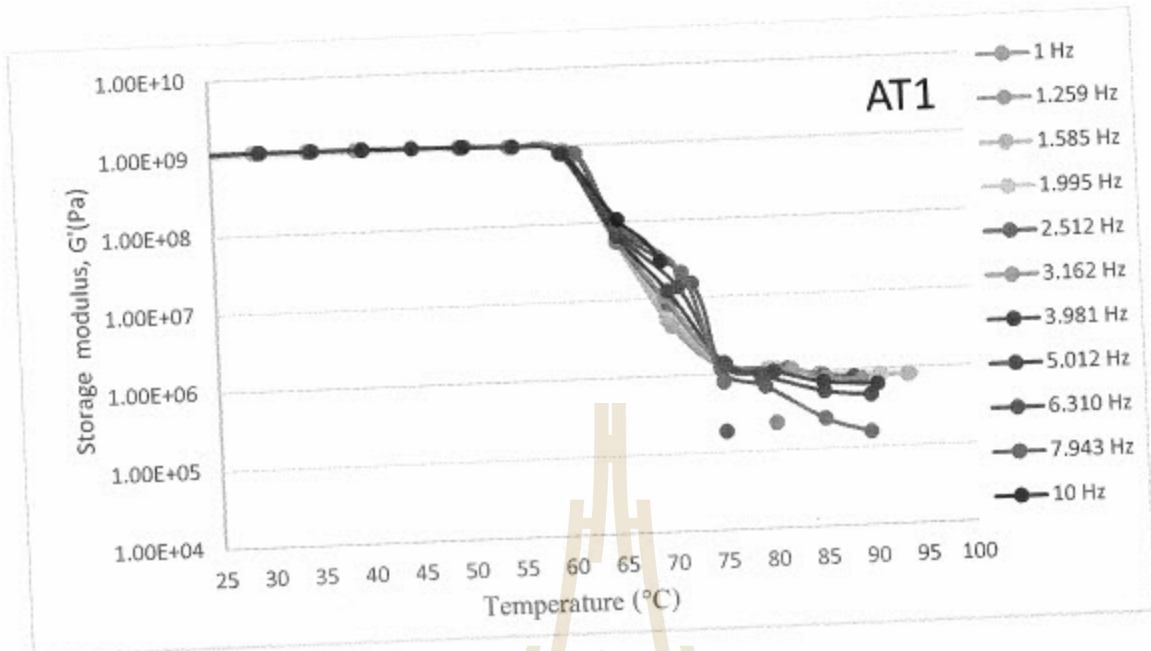
(n) RT

รูปที่ 4.11 สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA ภายใต้การหล่อเย็น 4 แบบ (RT, QT, AT1 และ AT2)

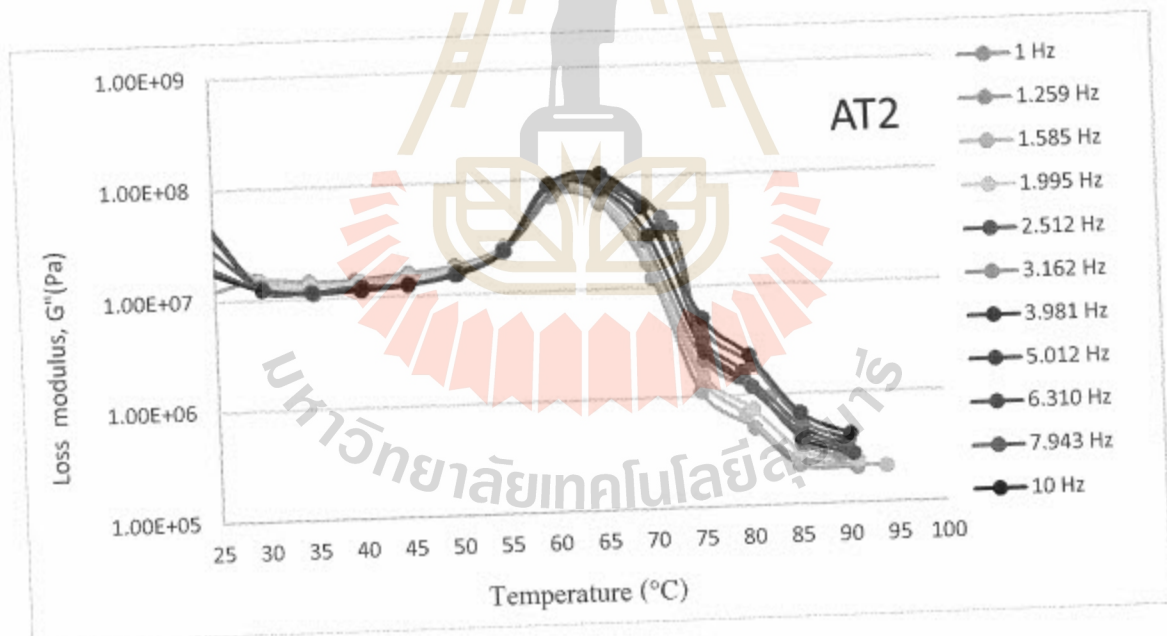
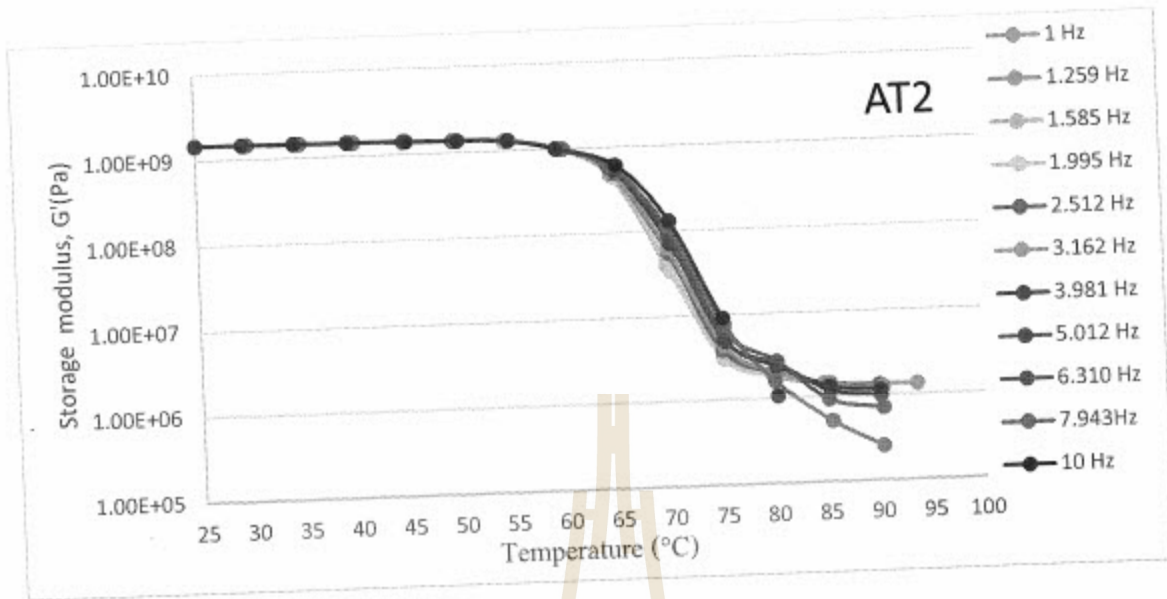


(จ) QT

รูปที่ 4.11 (ต่อ) สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA ภายใต้การหล่อเย็น 4 แบบ (RT, QT, AT1 และ AT2)

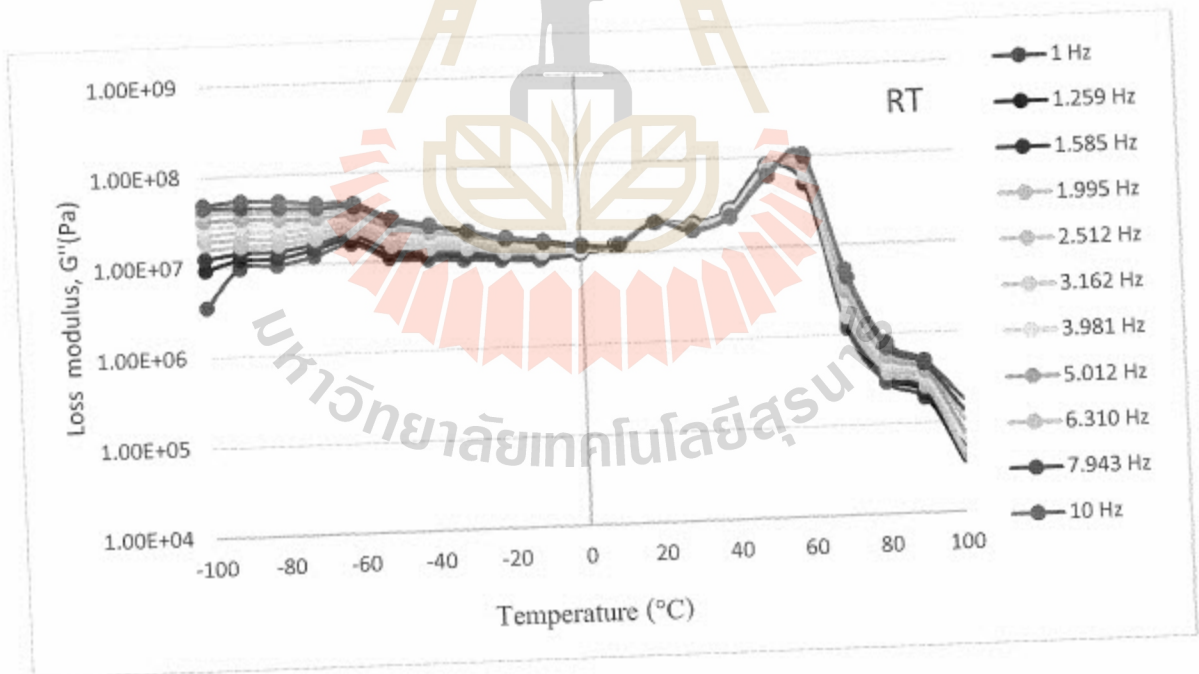
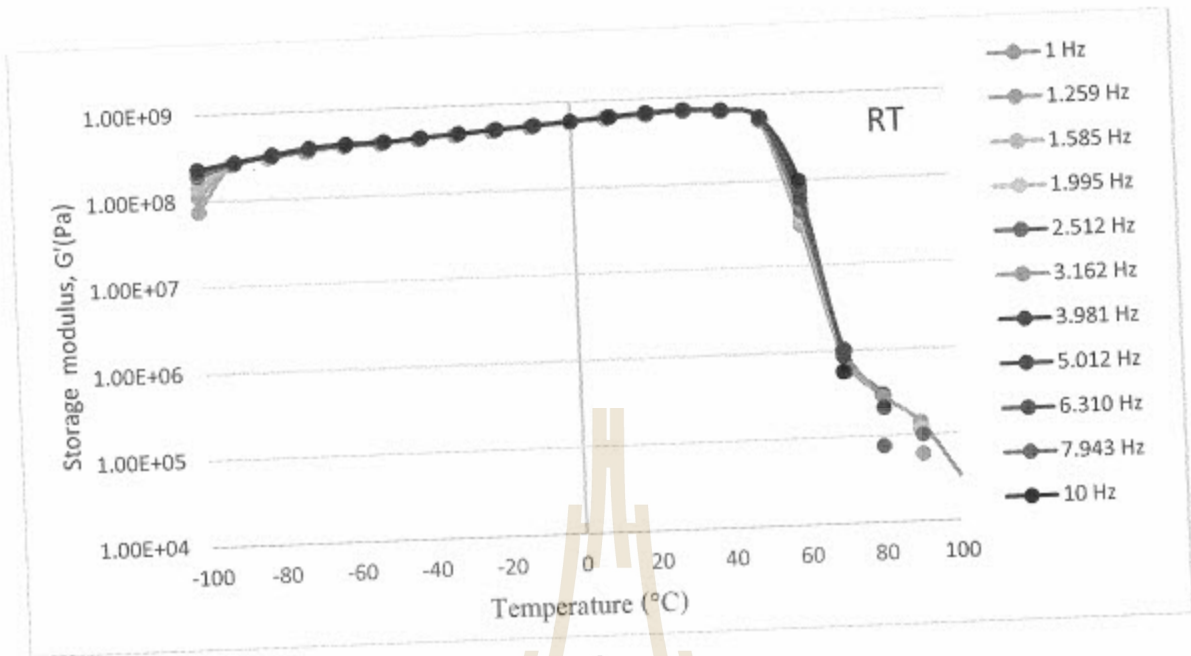


(ค) AT1
 รูปที่ 4.11 (ต่อ) สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA ภายใต้การหล่อเย็น 4 แบบ (RT, QT, AT1 และ AT2)



(ง) AT2

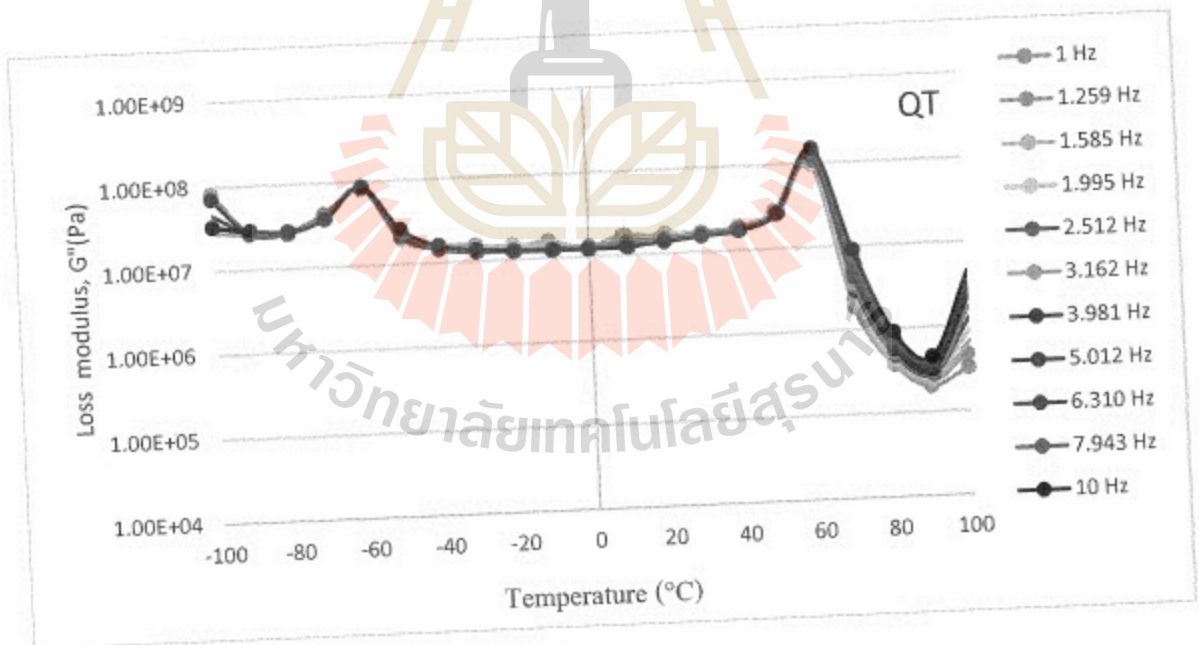
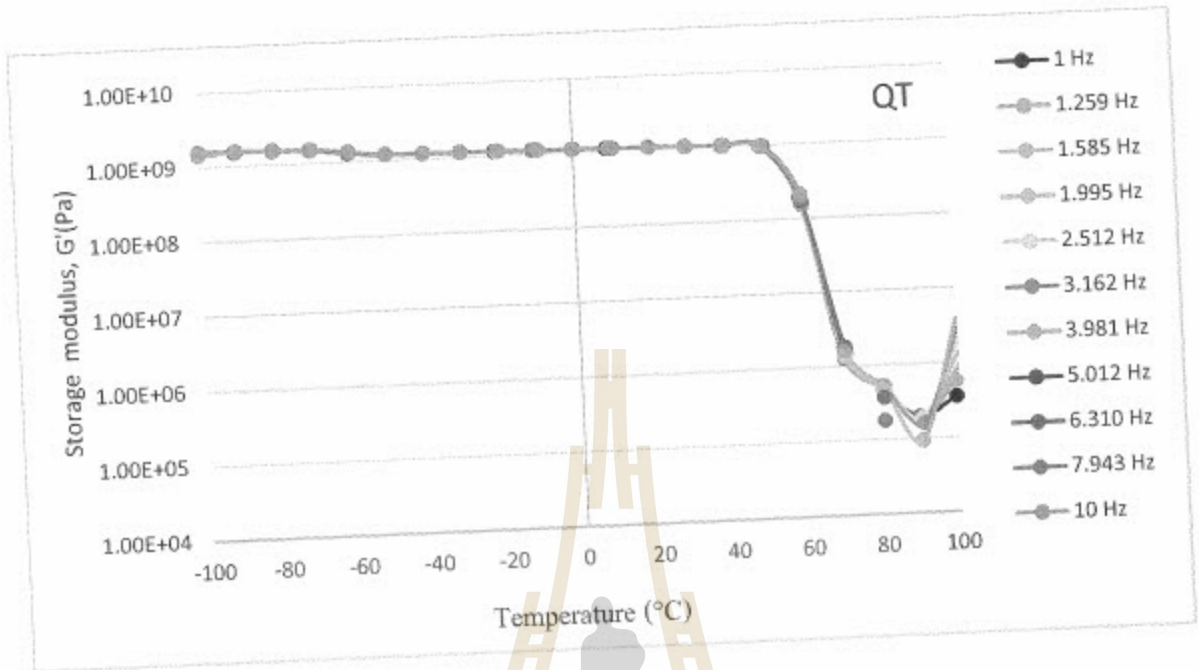
รูปที่ 4.11 (ต่อ) สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA ภายใต้การหล่อเย็น 4 แบบ (RT, QT, AT1 และ AT2)



(ก) RT

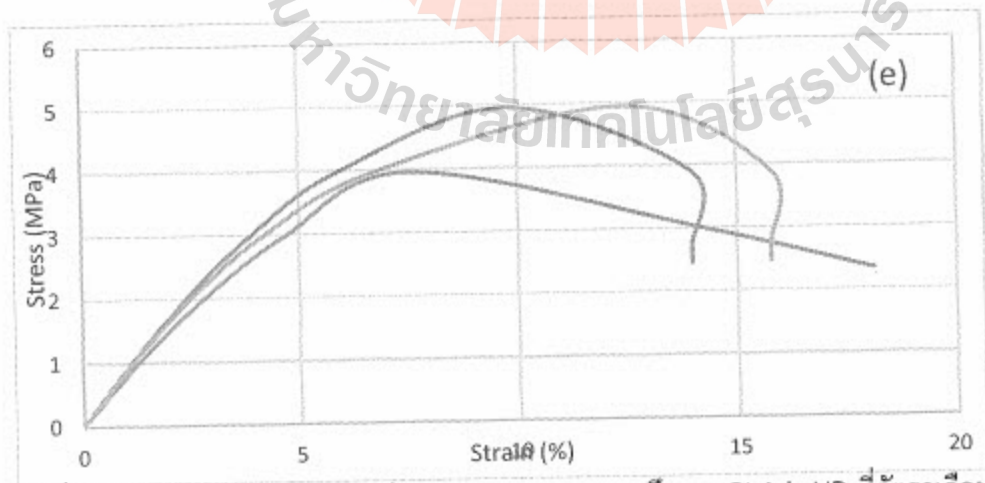
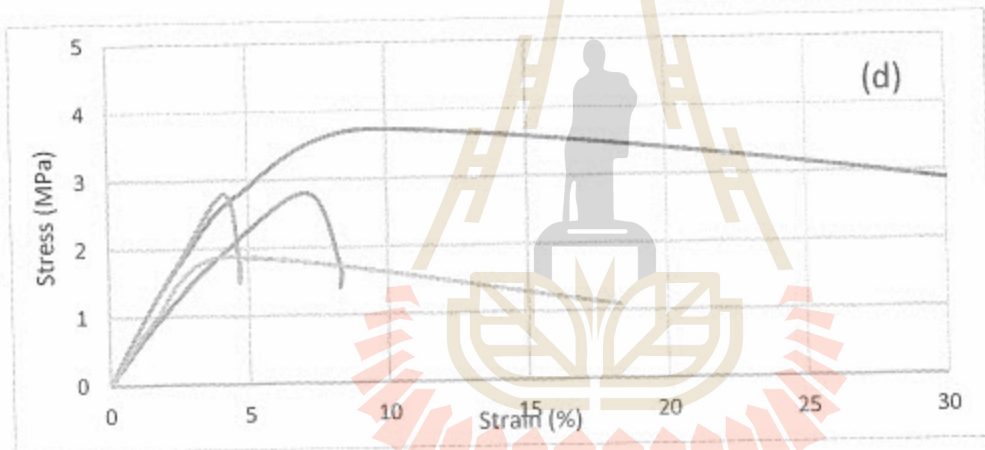
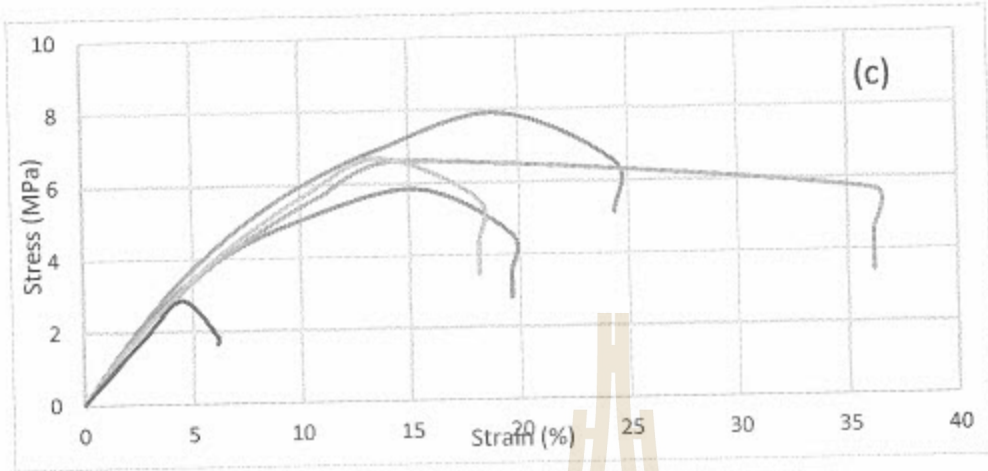
รูปที่ 4.12 สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA-b-NR ภายใต้การหล่อเย็น 4 แบบ (ก) RT, (ข) QT, (ค) AT1 และ

(ง) AT2

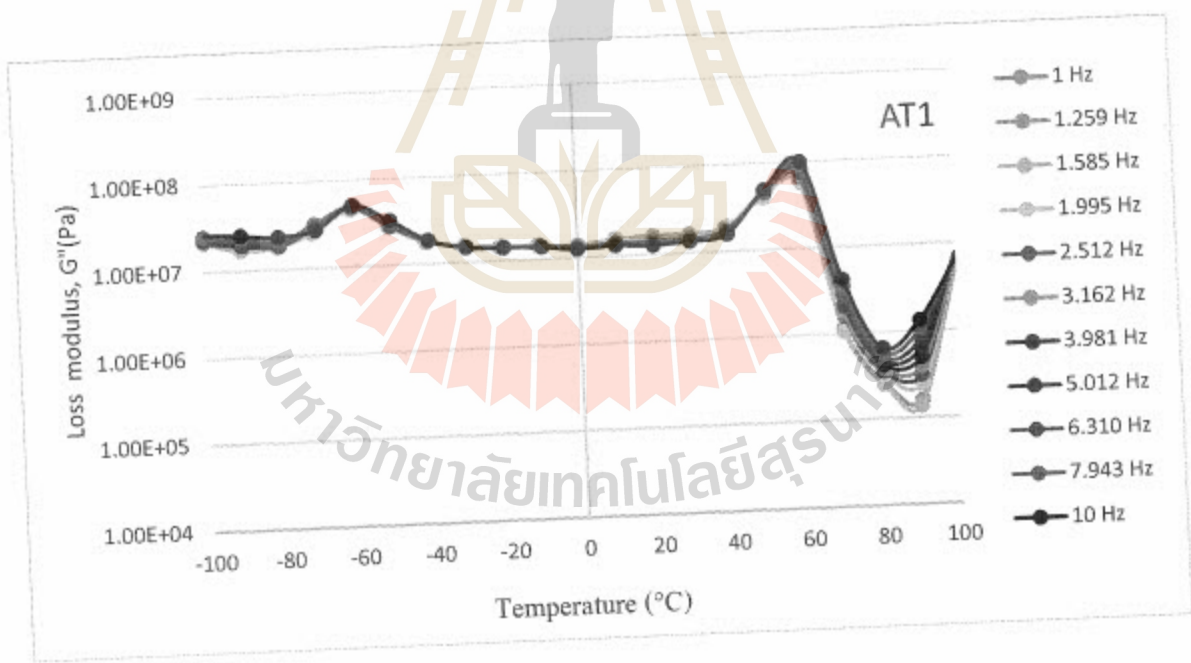
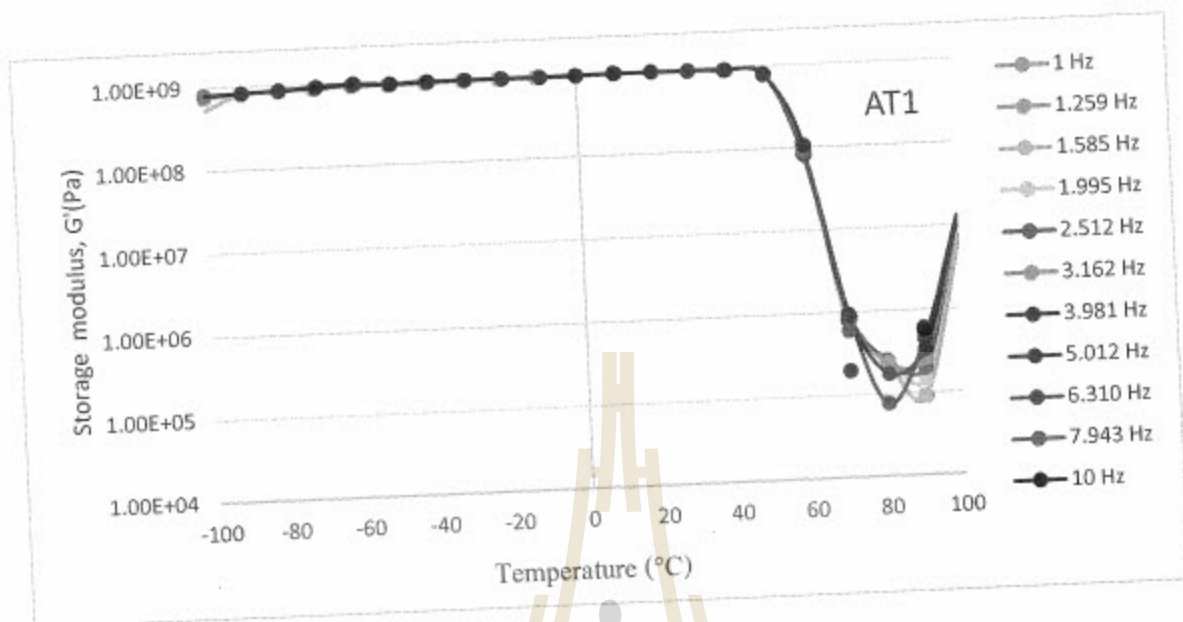


(ข) QT

รูปที่ 4.12 (ต่อ) สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA-b-NR ภายใต้การหล่อเย็น 4 แบบ (ก) RT, (ข) QT, (ค) AT1 และ (ง) AT2

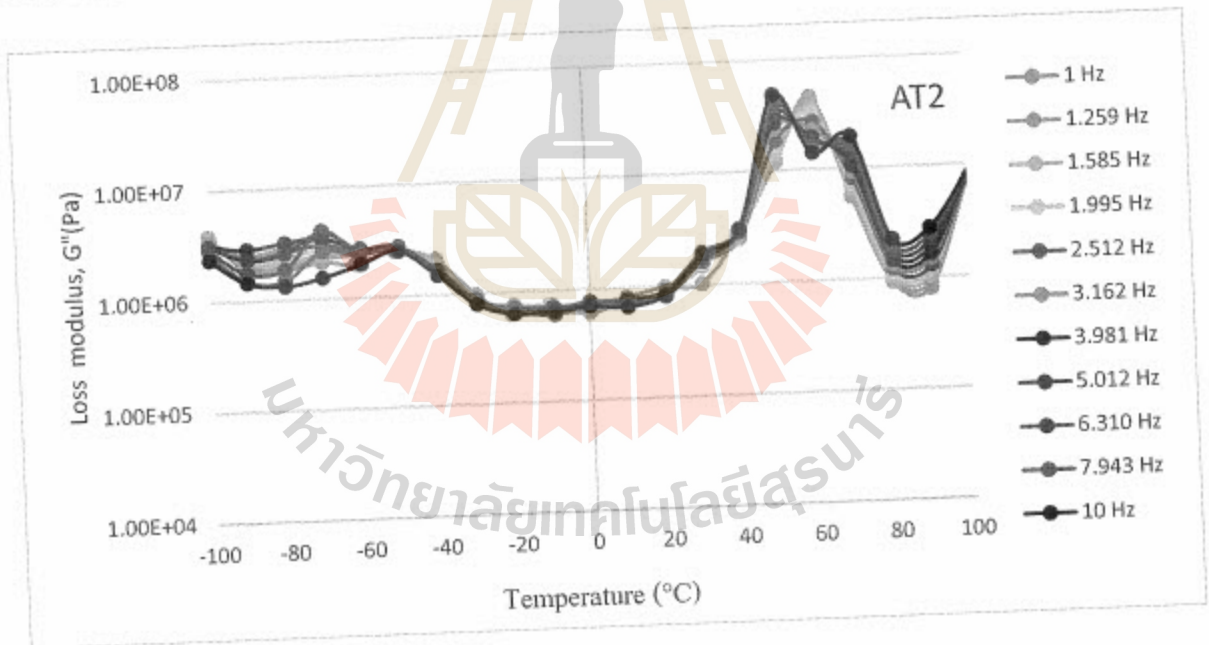
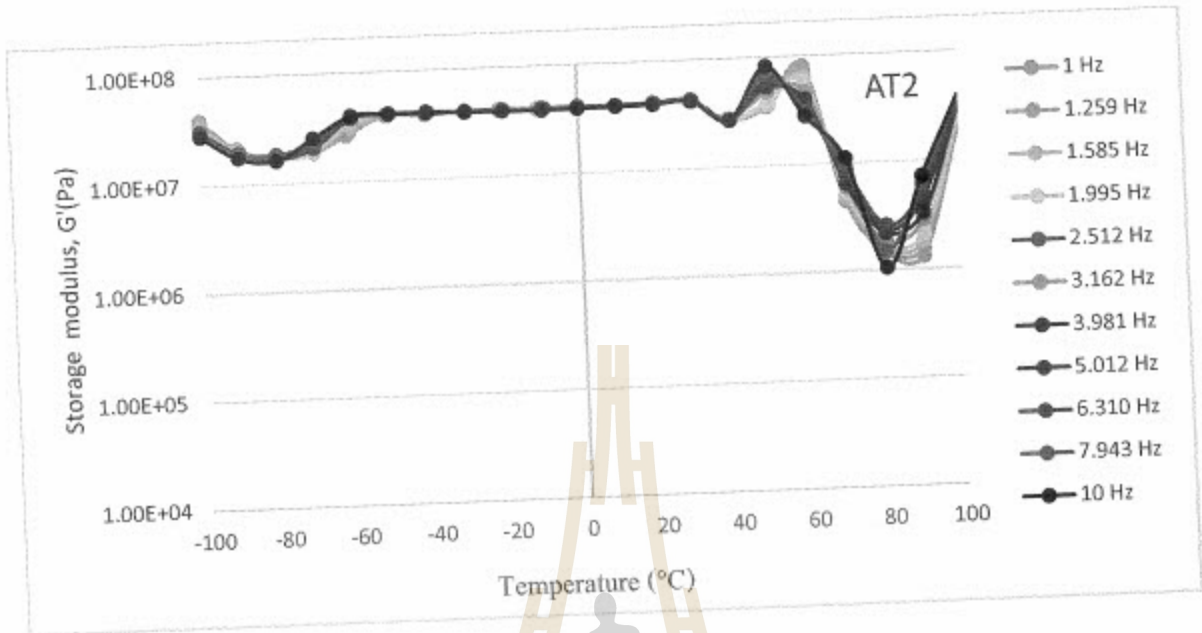


รูปที่ 4.9 (ต่อ) ความเค้น-ความเครียดจากการทดสอบการดึงของ PLA-b-NR ที่อัตราเฉือน (a) 1 s^{-1} (b) 5 s^{-1} (c) 15 s^{-1} (d) 50 s^{-1} และ (e) 100 s^{-1}



(ค) AT1

รูปที่ 4.12 (ต่อ) สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA-b-NR ภายใต้การหล่อเย็น 4 แบบ (ก) RT, (ข) QT, (ค) AT1 และ (ง) AT2



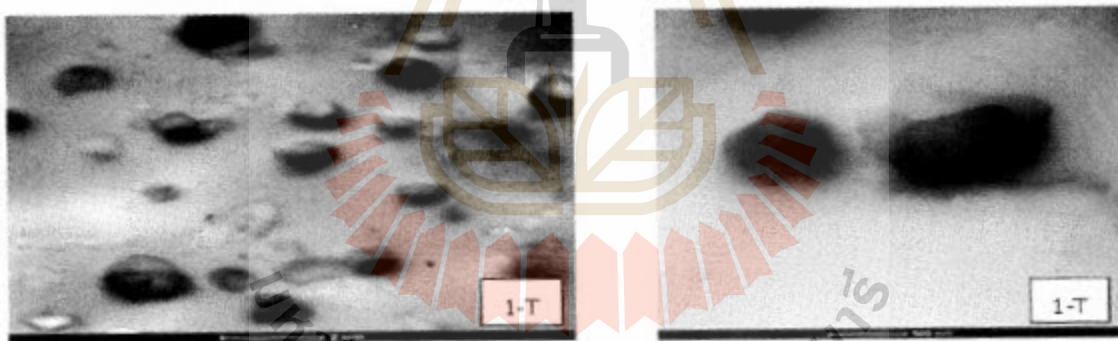
(ง) AT2

รูปที่ 4.12 (ต่อ) สมบัติเชิงกลพลวัตของ PLA-b-NR ภายใต้การหล่อเย็น 4 แบบ (ก) RT, (ข) QT, (ค) AT1 และ (ง) AT2

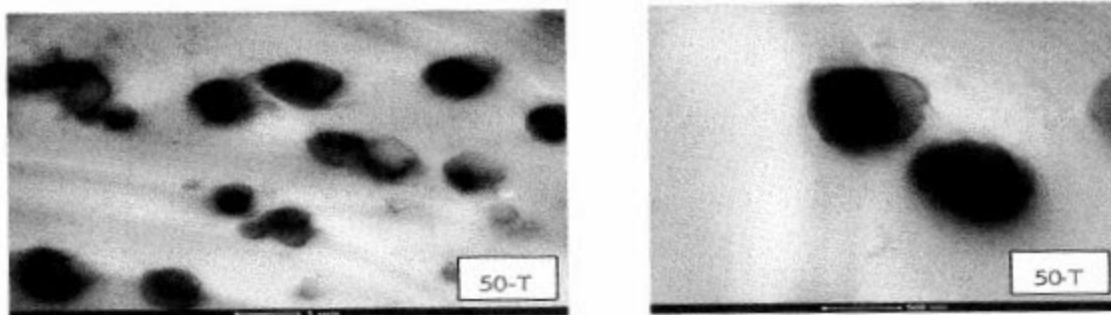
จากการเปรียบเทียบผลของการหล่อเย็นต่อ PLA และ PLA-b-NR พบว่า การหล่อเย็นส่งผลต่อพอลิเมอร์ทั้งสองระบบไม่แตกต่างกัน ยกเว้น ความแข็งของ PLA-b-NR ที่หล่อเย็นโดยการคงความร้อนที่ 180°C เป็นระยะเวลา 10 นาที และ 80°C เป็นระยะเวลา 3 วัน ก่อนทิ้งให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง (AT2) ที่มีค่า (3.2×10^7 Pa) ต่ำกว่าช่วงค่าที่ได้จากการหล่อเย็นแบบอื่น จากผลที่ปรากฏจากกล่าวได้ว่าพอลิเมอร์ผสมอาจเกิดการเสื่อมสภาพภายใต้การอบอ่อนนี้ได้ เกิดการขาดของสายโซ่พอลิเมอร์ให้สั้นลงและทำหน้าที่เสมือนเป็นพลาสติกไซเซอร์ทำให้ได้ชิ้นงานที่นุ่มลงได้ ลักษณะปรากฏดังกล่าวไม่พบในพอลิแลกติกแอซิด อาจเป็นได้ว่า รูปแบบการถ่ายโอนความร้อนระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิแลกติกแอซิดมีส่วนสำคัญในการเกิดการเสื่อมสภาพภายใต้การอบอ่อนนี้

4.3 สันฐานวิทยา

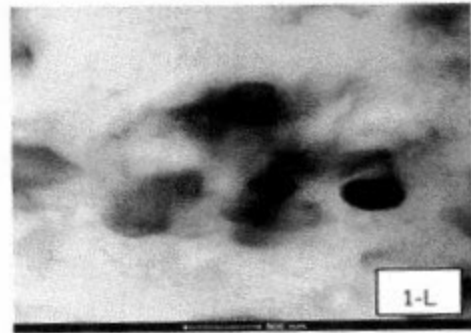
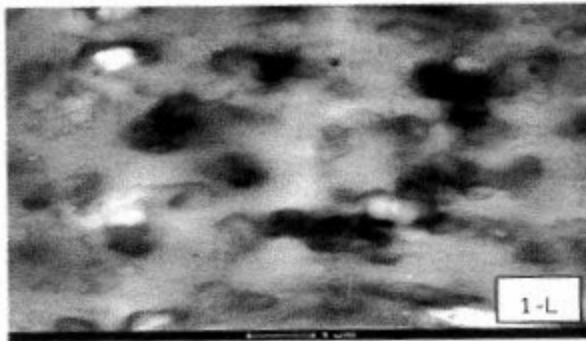
การศึกษาสันฐานวิทยาของ PLA-b-NR ที่เตรียมภายใต้อัตราเฉือนต่างกัน ทำโดยอาศัยเทคนิค TEM และ SEM ตัดชิ้นงานจากเครื่องอัดรีดในแนวขวางการไหล (transverse direction) และแนวการไหล (longitudinal direction) นำมาตรวจสอบภายใต้ TEM ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.13



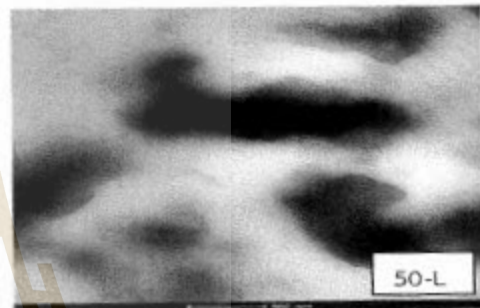
(a) อัตราเฉือนที่ 1 s^{-1} , แนวขวางการไหล



(b) อัตราเฉือนที่ 50 s^{-1} , แนวขวางการไหล



(c) อัตราเร็วที่ 1 s^{-1} , แนวตามการไหล



(d) อัตราเร็วที่ 50 s^{-1} , แนวตามการไหล

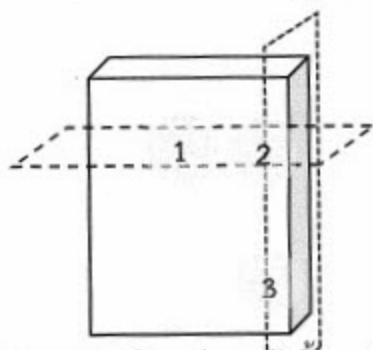
รูปที่ 4.13 ไมโครกราฟจาก TEM ที่อัตราเร็ว 1 1/s และ 50 1/s ในแนวขวางการไหลและแนวตามการไหล (ภาพแนวขวา กำลังขยายสูง ความยาวสเกลบาร์ 500 nm)

จากไมโครกราฟที่ได้จาก TEM จะเห็นว่า ลักษณะของเฟสกระจาย (อนุภาคยาง) ที่ได้จากแนวขวางการไหลของชิ้นงานที่อัตราเร็ว (a) 1 และ (b) 50 1/s มีรูปร่างกลมและขนาดใกล้เคียงกัน ส่วนในแนวตามการไหล จะเห็นความแตกต่างของอนุภาคยางในชิ้นทดสอบที่ขึ้นรูปด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน โดยที่อัตราเร็วสูงอนุภาคยางจะมีลักษณะยาวต่อเนื่องกว่าที่อัตราเร็วต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากที่อัตราการหมุนสูงพอลิเมอร์หลอมจะไหลผ่านหัวอัดรีดออกมาสัมผัสกับอุณหภูมิที่ต่ำกว่า (อุณหภูมิห้อง) ได้เร็ว ทำให้พอลิเมอร์หลอมคงรูปเร็วก่อนที่จะเกิดการผ่อนคลายความเค้นจึงเห็นเฟสกระจายตัวยาวต่อเนื่องตามแนวการไหล อย่างไรก็ตาม เฟสกระจายที่เห็นยาวต่อเนื่องนี้อาจมาจากอนุภาคเดี่ยวหรือหลายอนุภาครวมตัว (coalescence) เรียงต่อกันก็ได้ และพบว่าชิ้นงานที่ขึ้นรูปที่อัตราเร็วต่ำมีลักษณะเฟสกระจายตัวมีรูปร่างที่กลมกว่า เนื่องจากพอลิเมอร์หลอมไหลผ่านหัวอัดรีดออกมาสัมผัสอุณหภูมิห้องได้ช้ากว่าจึงมีเวลาผ่อนคลายความเค้นมากกว่าทำให้เฟสกระจายตัวมีรูปร่างกลมนั่นเอง ข้อจำกัดที่สำคัญในการใช้เทคนิคนี้กับชิ้นงานที่มียาง คือ

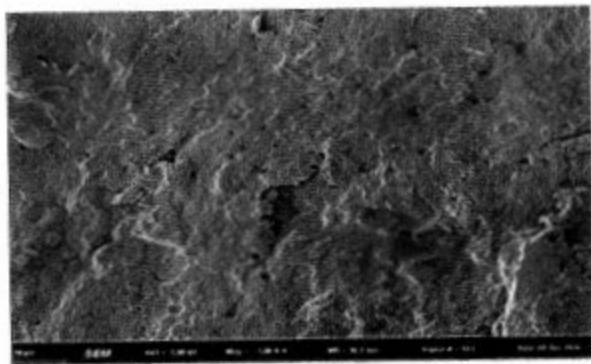
การตัดชิ้นทดสอบให้มีความบางพอและการอ่อนตัวของยางภายใต้อุณหภูมิที่สูงขึ้นเมื่อได้รับลำอิเล็กตรอน ทำให้ได้ไมโครกราฟไม่ชัดเจน

จากการทดลองการผ่อนคลายความเค้น อัตราเฉือนและเวลาดำเนินไปถึงความเครียดที่กำหนด (strain rise time) โดยทำให้เกิดอัตราเฉือนค่าหนึ่งที่ช่วงระยะเวลาสั้นจะส่งผลให้เกิดอัตราเฉือนที่สูงกว่า ช่วงระยะเวลายาว พอลิเมอร์หลอมภายใต้อัตราเฉือนที่สูงใช้เวลาในการผ่อนคลายความเค้นน้อย ขณะที่อัตราเฉือนต่ำใช้เวลาในการผ่อนคลายความเค้นมาก ทำให้สันนิษฐานได้ว่า หากใช้เวลาในการผ่อนคลายความเค้นน้อยควรจะให้เฟสกระจายที่มีรูปร่างกลม หากเวลาในการผ่อนคลายความเค้นมากจะให้พอลิเมอร์ผสมที่มีเฟสกระจายยาวรีเรียงตัวตามแนวการไหล (อิทธิพลจากแรงเฉือน) จากผลที่ได้จากเทคนิค TEM พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่ขึ้นรูปที่อัตราเฉือนสูงมีเฟสกระจายแบบยาวต่อเนื่อง และพอลิเมอร์ผสมที่ขึ้นรูปที่อัตราเฉือนต่ำมีเฟสกระจายรูปร่างกลม ชัดแย้งกับข้อสันนิษฐานข้างต้น เพราะอัตราเฉือนสูง ใช้เวลาผ่อนคลายความเค้นน้อยลักษณะเฟสกระจายควรเป็นรูปร่างกลม และอัตราเฉือนต่ำ ใช้เวลาผ่อนคลายความเค้นสูงลักษณะเฟสกระจายตัวแบบยาวรี ผลดังกล่าวอาจเนื่องจากที่อัตราเฉือนสูงพอลิเมอร์หลอมจะไหลออกจากหัวอัตรัดสัมผัสกับอากาศภายนอกที่อุณหภูมิต่ำกว่า (T_{room}) เร็วกว่า เกิดการถ่ายโอนความร้อนสูง ทำให้เกิดการแข็งตัวก่อนถึงระยะเวลาที่ใช้ในการผ่อนคลายความเค้นส่งผลให้เฟสกระจายมีรูปร่างยาวรี ในทางตรงกันข้ามที่อัตราเฉือนต่ำพอลิเมอร์หลอมจะไหลออกจากหัวอัตรัดสัมผัสกับอากาศที่อุณหภูมิต่ำกว่า (T_{room}) ช้ากว่า ทำให้พอลิเมอร์หลอมมีเวลาในการผ่อนคลายความเค้นจึงทำให้เฟสกระจายมีลักษณะกลมกว่า จะเห็นได้ว่า เกิดการแข็งตัวของกระบวนการระหว่างการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (deformation) ภายใต้การเฉือนและการแข็งตัว (solidification) ของพอลิเมอร์หลอม

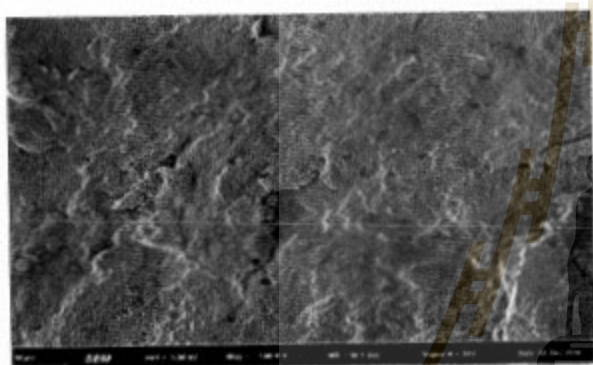
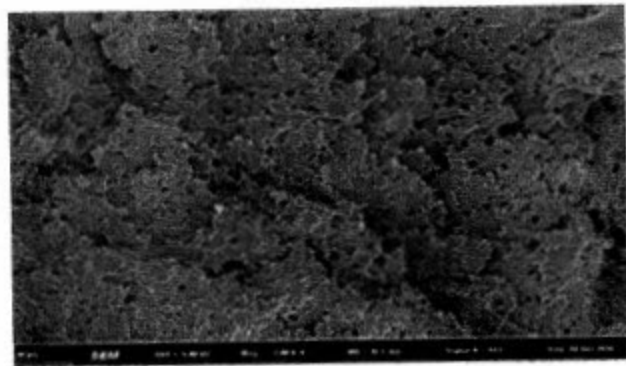
ในกรณีศึกษาสัณฐานวิทยาด้วย SEM ทำการตัดชิ้นงาน PLA-b-NR จากเครื่องอัตรัดในแนวขวางการไหล (transverse direction) และแนวการไหล (longitudinal direction) 3 ตำแหน่ง คือ ตำแหน่งที่ 1 ตำแหน่งกลาง โดยตัดตามแนวขวาง ตำแหน่งที่ 2 ตำแหน่งขอบ โดยตัดตามแนวขวาง และตำแหน่งที่ 3 ตำแหน่งขอบ โดยตัดตามแนวยาว ดังรูปที่ 3.14 เมื่อนำมาส่องภายใต้ SEM ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.15



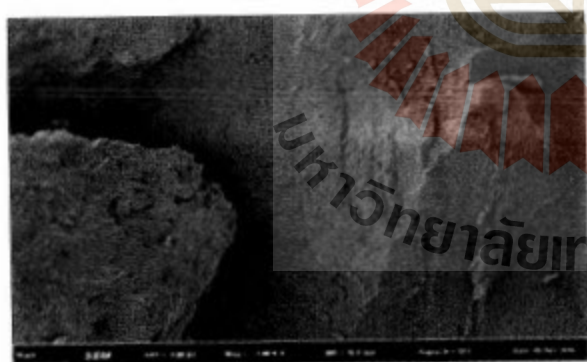
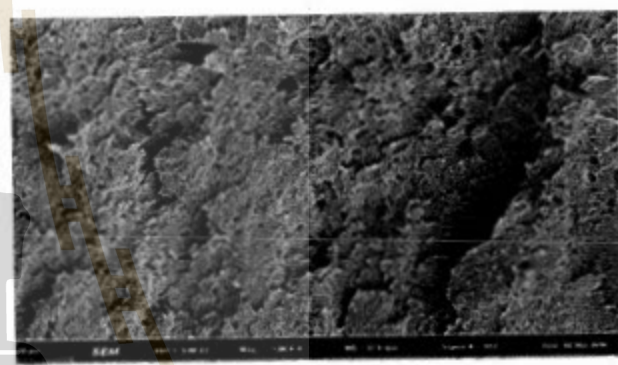
รูปที่ 4.14 ภาพแสดงตำแหน่งการตัดชิ้นงานที่ได้จากการอัตรัดเพื่อใช้ตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM



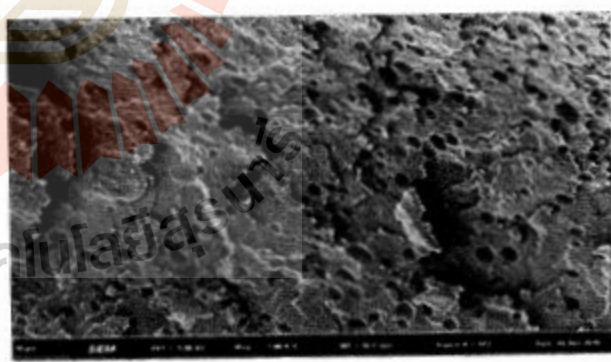
ตำแหน่งที่ 1



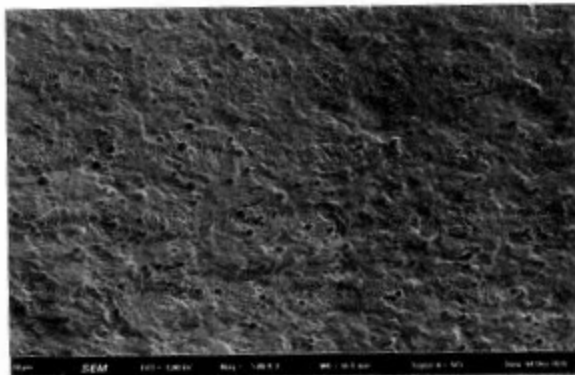
ตำแหน่งที่ 2



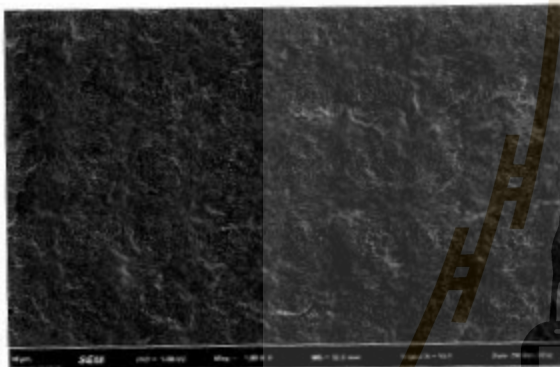
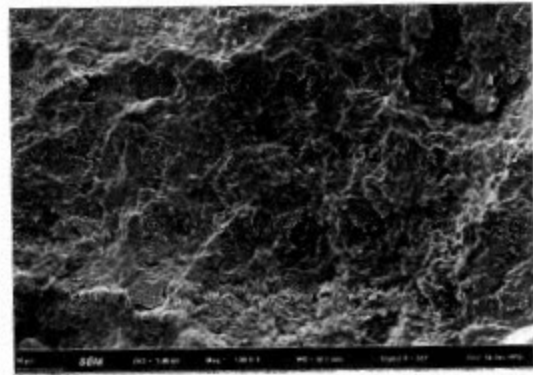
ตำแหน่งที่ 3



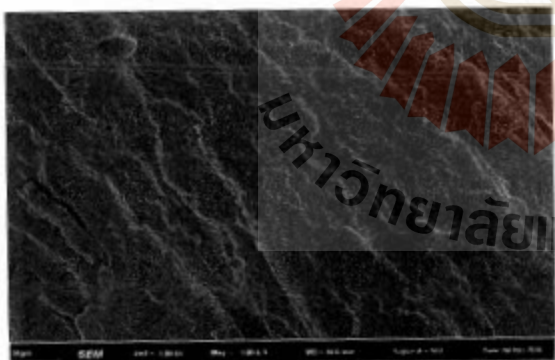
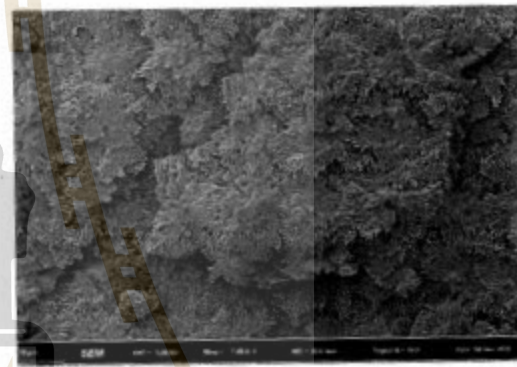
(ก) อัตราเฉือน เท่ากับ 15 (1/s), อัตราส่วนการดึง เท่ากับ 1 (ซ้าย) และ 10g (ขวา)
รูปที่ 4.15 ไมโครกราฟจาก SEM ที่อัตราเฉือน (ก) 15, (ข) 30 และ (ค) 50 1/s ในแนวขวางการไหลและ
แนวตามการไหล (ตำแหน่ง 1, 2, และ 3) (ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 10 μm)



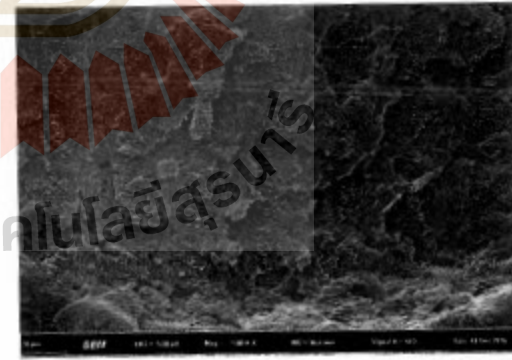
ตำแหน่งที่ 1



ตำแหน่งที่ 2



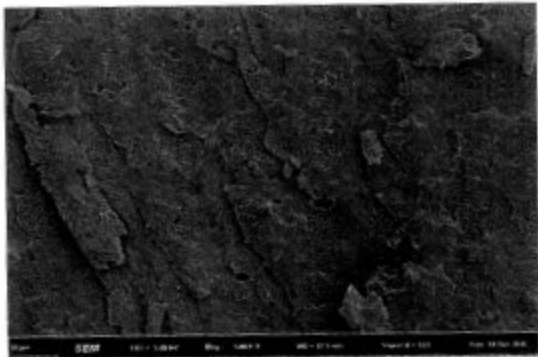
ตำแหน่งที่ 3



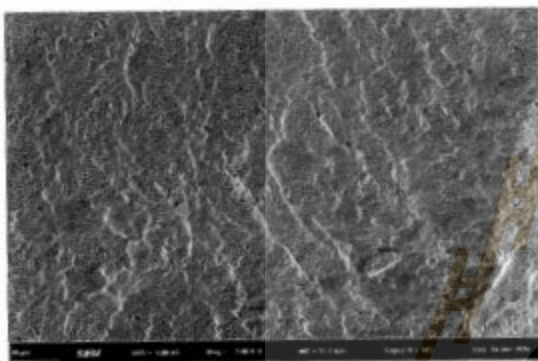
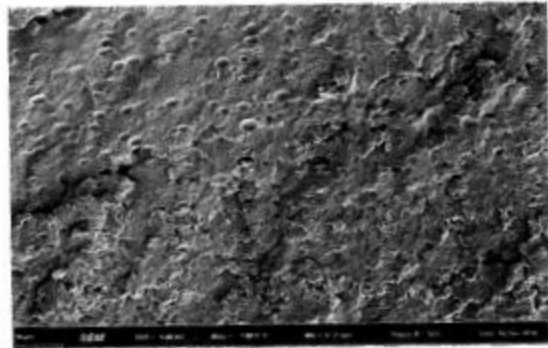
(ข) อัตราเอียง เท่ากับ 30 (1/s), อัตราส่วนการตั้ง เท่ากับ 1 (ซ้าย) และ 10g (ขวา)

รูปที่ 3.15 (ต่อ) ไมโครกราฟจาก SEM ที่อัตราเอียง (ก) 15, (ข) 30 และ (ค) 50 1/s ในแนวขวางการไหล

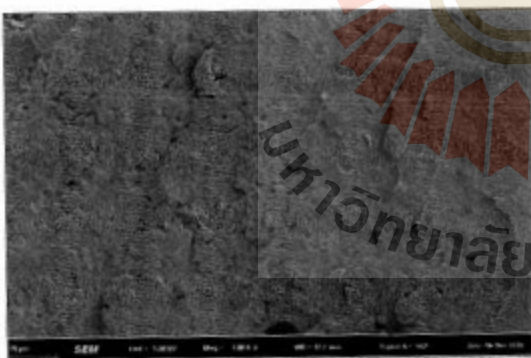
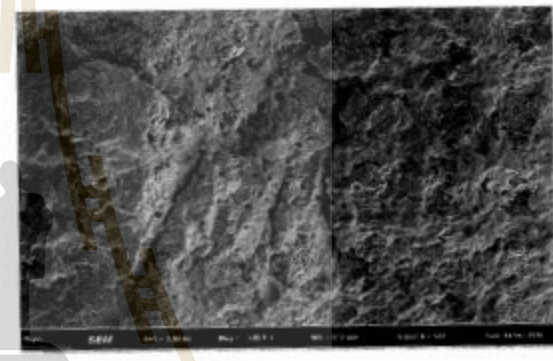
และแนวตามการไหล (ตำแหน่ง 1, 2, และ 3) (ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 10 μm)



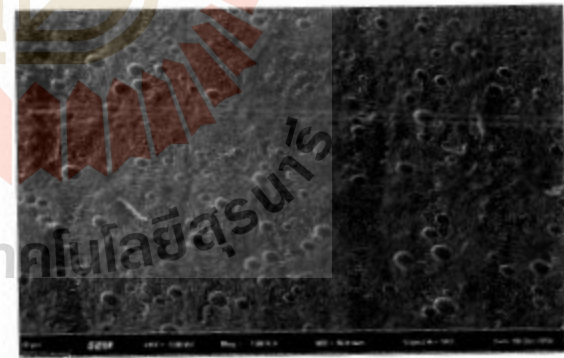
ตำแหน่งที่ 1



ตำแหน่งที่ 2



ตำแหน่งที่ 3



(ค) อัตราเฉือน เท่ากับ 50 (1/s), อัตราส่วนการดึง เท่ากับ 1 (ซ้าย) และ 10g (ขวา)

รูปที่ 3.15 (ต่อ) ไมโครกราฟจาก SEM ที่อัตราเฉือน (ก) 15, (ข) 30 และ (ค) 50 1/s ในแนวขวางการไหล และแนวตามการไหล (ตำแหน่ง 1, 2, และ 3) (ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 10 μm)

จากรูปที่ 3.15 โดยทั่วไปจะเห็นเฟสกระจายทรงกลมและทรงกลมรี เมื่อเปรียบเทียบไมโครกราฟในแนวขวางการไหล (ตำแหน่งที่ 1 และ 2) และตามแนวการไหล (ตำแหน่งที่ 3) ที่อัตราเฉือนใด ๆ และอัตราการดึงเท่ากับ 1 เฟสกระจายซึ่งกระจายโดยทั่วไปมีขนาด ประมาณ 1-1.5 ไมครอน (ภาพขยายในภาคผนวก) และรูปร่างใกล้เคียงกัน ขณะที่ภายใต้อัตราการดึง ที่แรงเท่ากับ 10g เฟสกระจายมีแนวโน้มขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งน่าจะเกิดจากการรวมตัวของอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเป็นทรงกลมรีมากขึ้น แต่ยังไม่เป็นลักษณะยาวรี และพื้นผิวที่ได้มีความขรุขระมากกว่า

จากผลของ TEM และ SEM ที่ได้ ภายใต้การดึง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเป็นทรงกลมรีมากขึ้น แต่ยังไม่เพียงพอให้เกิดลักษณะยาวรี (อัตราเฉือนในกระบวนการอัดรีดและการดึงมีค่าน้อย เมื่อเทียบกับกระบวนการฉีด ดังนั้นหากผลิตภัณฑ์อาศัยกระบวนการฉีดขึ้นรูป และอัตราการหล่อเย็นในแม่พิมพ์ที่สูง อาจจะทำให้ได้เฟสกระจายที่ยาวรีได้) หรืออาจเกิดจากการผ่อนคลายความเค้นที่เร็วทำให้เฟสกระจายคืนรูปได้ก่อนการแข็งตัว

บทที่ 5

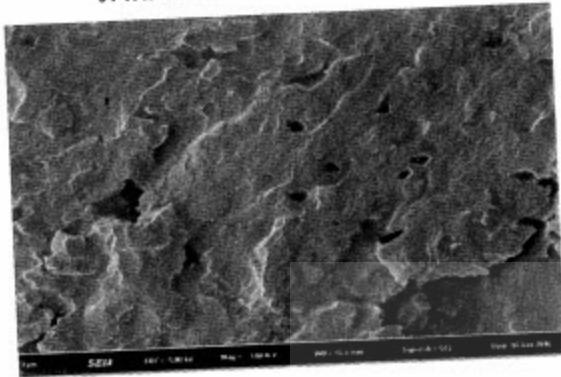
สรุปและข้อเสนอแนะ

การขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเล็กติกแอซิดกับยางธรรมชาติด้วยกระบวนการอัดรีดโดยใช้หัวรีดแบบสลิต โดยทำการปรับอัตราเฉือน อัตราส่วนการดึง เพื่อให้เกิดสัณฐานวิทยาตามที่ต้องการ และทดสอบสมบัติการดึง ภายใต้ช่วงอัตราเฉือนที่ศึกษา เฟสกระจายของยางมีรูปร่างกลม กระจายตัวสม่ำเสมอ เมื่อทำการดึงพอลิเมอร์ผสมหลอมที่ผ่านหัวรีด ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง เฟสกระจายของยางมีรูปร่างกลมรีขึ้น ทั้งอัตราเฉือนและการดึงส่งผลต่อสมบัติการดึงน้อย การศึกษาการผ่อนคลายความเค้นทำให้รู้เวลาที่ใช้ในการผ่อนคลายภายใต้อัตราเฉือนสูงซึ่งมีค่าน้อย เวลาที่ใช้ในการผ่อนคลายของพอลิเมอร์ผสมในสถานะหลอมนี้มีค่าน้อยแม้ที่อัตราเฉือนต่ำ ทำให้การขึ้นรูปเกิดขึ้นได้รวดเร็ว จากสัณฐานวิทยาที่พบระยะเวลาที่ใช้ในการแข็งตัวของพอลิเมอร์ผสมหลอมที่ผ่านหัวรีดที่อากาศเย็นภายนอกน่าจะมากกว่าเวลาที่ใช้ในการผ่อนคลายความเค้นเมื่อพอลิเมอร์หลอมออกจากหัวรีด และอัตราการเฉือนและการดึงที่ทำได้ภายใต้การขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดรีด มีค่าน้อยเกินกว่าที่จะสามารถเปลี่ยนรูปร่างของเฟสกระจายของพอลิเมอร์ผสมนี้ให้เป็นรูปร่างยาวรีได้

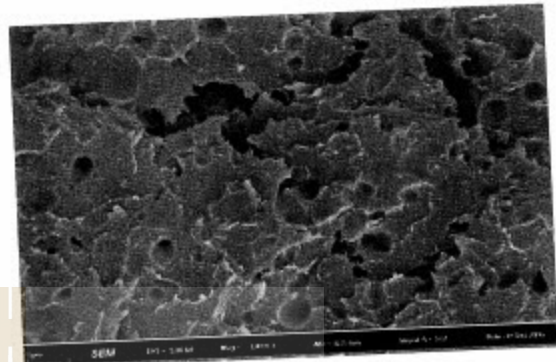
ฟิล์มที่ได้จากการขึ้นรูปที่อัตราเฉือน เท่ากับ 15 s^{-1} (ไม่ใช่ค่าสูงสุด) มีค่าความต้านทานแรงดึงสูงที่สุด เมื่อทำการดึงยืด (draw) โดยรวม พบว่า ไม่ทำให้สมบัติการดึงดีขึ้น ฟิล์มที่ได้จากกระบวนการอัดรีดที่ 15 s^{-1} โดยปราศจากการดึงยืด จะมีความแข็ง เหนียวและทนต่อแรงดึงได้ดี สมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเล็กติกแอซิดกับยางธรรมชาติภายใต้การหล่อเย็นรูปแบบต่าง ๆ ให้ผลที่ไม่แตกต่างกันทั้งในค่ามอดุลัสสะสม มอดุลัสสูญเสียและค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว

จากผลการศึกษาที่ได้ ทำให้เห็นถึงบทบาทของเทอร์โมไดนามิกส์และจลนศาสตร์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิต ในทางปฏิบัติ ขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการผลิตมักจะถูกกำหนดด้วยจลนศาสตร์ ทำให้สมบัติต่าง ๆ ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จริงจะแตกต่างจากสมบัติที่ได้ภายใต้สภาวะสมดุล หากต้องการได้เฟสกระจายรูปร่างยาวรี อาจสามารถทำได้จากกระบวนการฉีดซึ่งเป็นกระบวนการที่มีอัตราเฉือนสูงมากและทำการหล่อเย็นให้เกิดการแข็งตัวอย่างรวดเร็ว

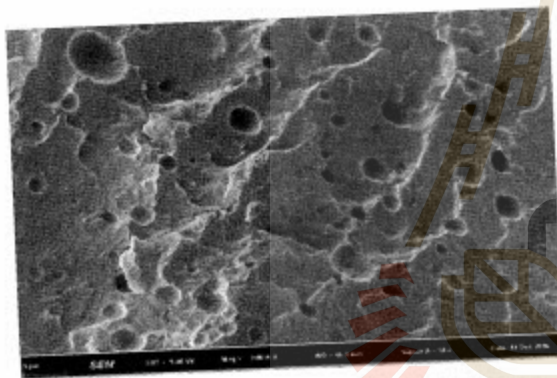
ภาคผนวก



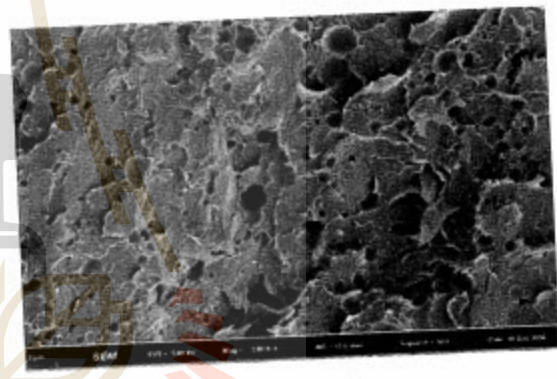
ตำแหน่งที่ 1 ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 3 μm



ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 3 μm



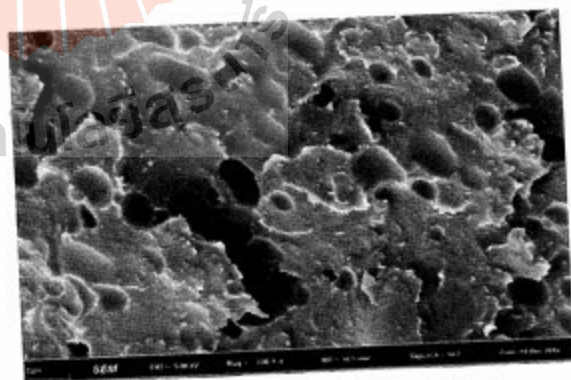
ตำแหน่งที่ 2 ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 3 μm



ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 2 μm

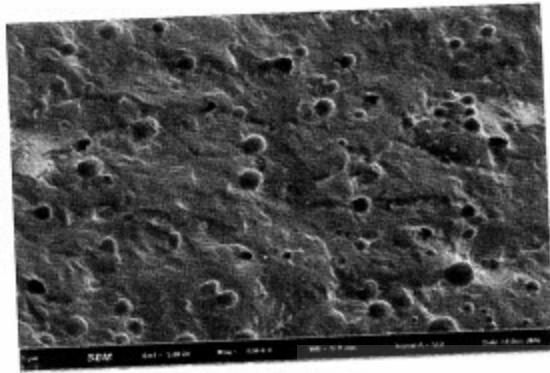


ตำแหน่งที่ 3 ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 2 μm

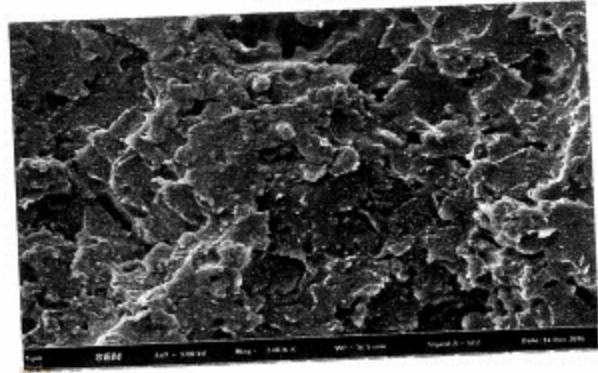


ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 3 μm

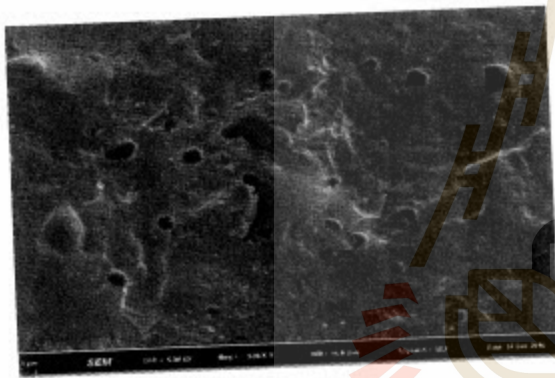
(ก) อัตราเฉือน เท่ากับ 15 (1/s), อัตราส่วนการดึง เท่ากับ 1 (ซ้าย) และ 10 (ขวา)



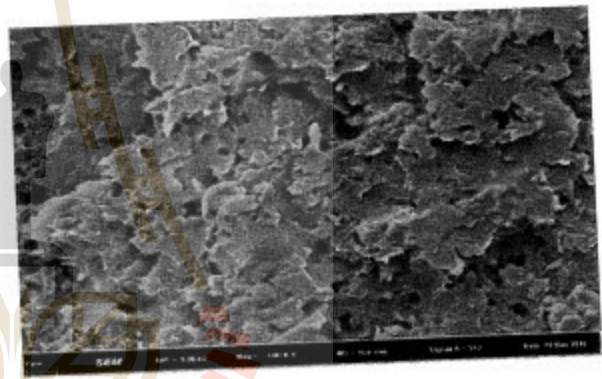
ตำแหน่งที่ 1 ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 1 μm



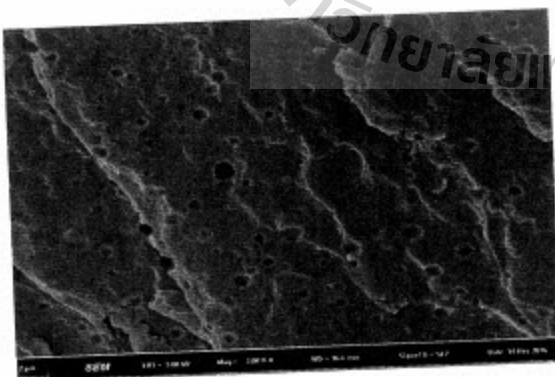
ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 1 μm



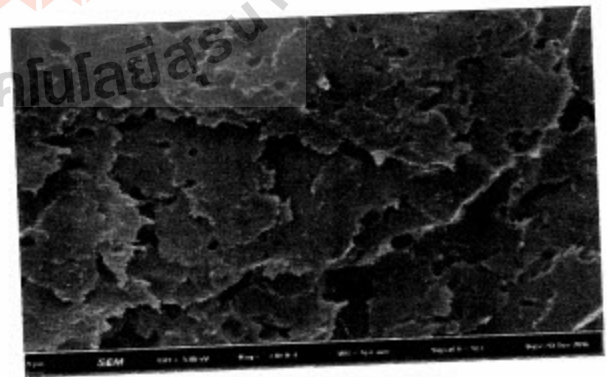
ตำแหน่งที่ 2 ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 1 μm



ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 2 μm

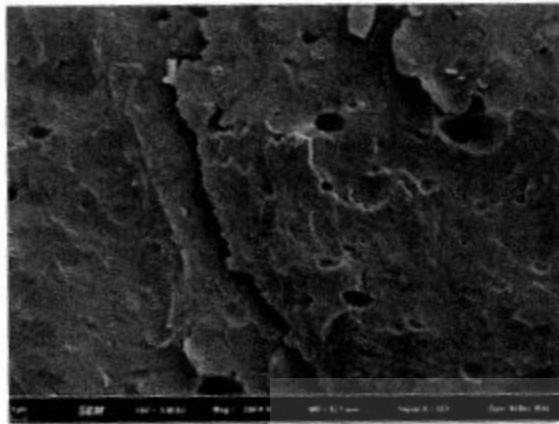


ตำแหน่งที่ 3 ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 2 μm

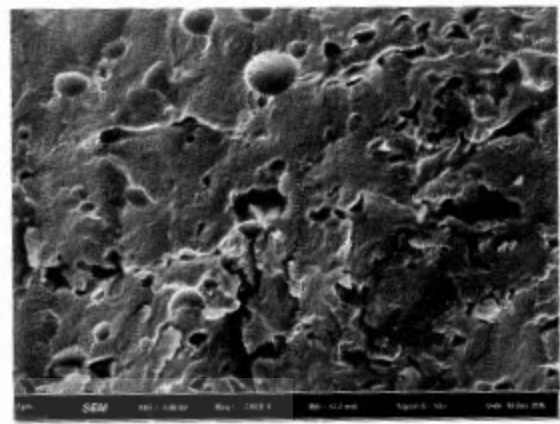


ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 1 μm

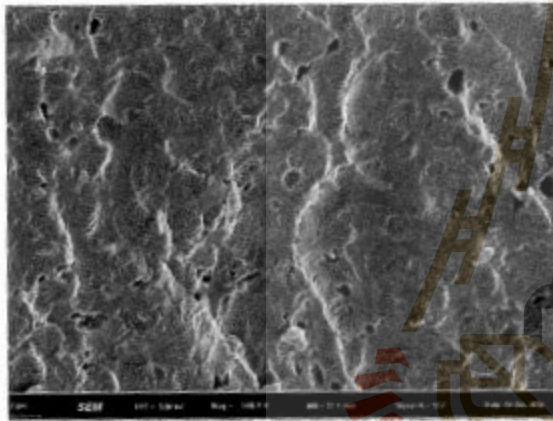
(ข) อัตราเฉือน เท่ากับ 30 (1/s), อัตราส่วนการดึง เท่ากับ 1 (ซ้าย) และ 10 (ขวา)



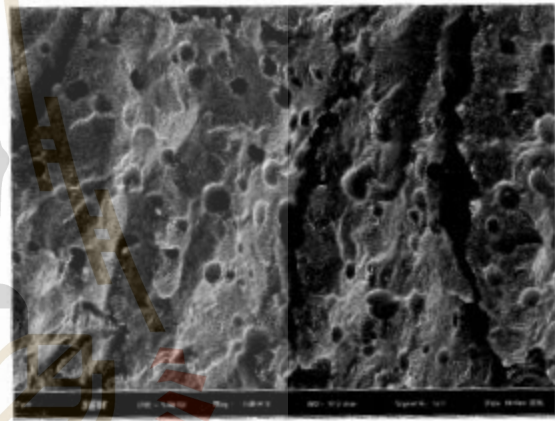
ตำแหน่งที่ 1 ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 1 μm



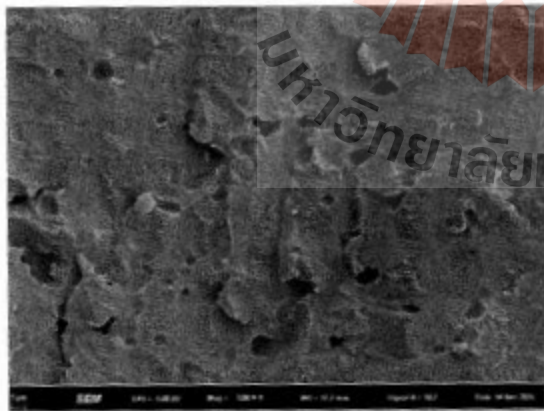
ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 2 μm



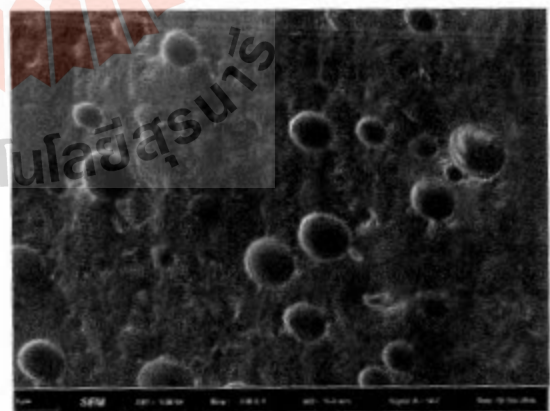
ตำแหน่งที่ 2 ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 2 μm



ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 2 μm



ตำแหน่งที่ 3 ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 1 μm



ความยาวสเกลบาร์ เท่ากับ 3 μm

(ค) อัตราเงื่อนไข เท่ากับ 50 (1/s), อัตราส่วนการดึง เท่ากับ 1 (ซ้าย) และ 10 (ขวา)

รูปที่ 3.15 ที่กำลังขยายสูงขึ้น แต่ละไมโครกราฟมีกำลังขยายแตกต่างกัน เพื่อความชัดเจน

เอกสารอ้างอิง (References)

1. Somdee P., Suksut B., and Deeprasertkul C., "Physical Study on Toughening of Polylactic acid with Natural Rubber," Proceedings of The Pure and Applied Chemistry International Conference 2009 (PACCON 2009), Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, January 14-16,2009.
2. Bitinis N., Verdejoa R., Cassagnau P., Lopez-Manchado M.A. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. *Mater. Chem.Phys.* 2011, 129, 823-31.
3. Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym Degrad Stab* 1998, 59, 145-51.
4. Garlotta, D. A literature review of poly(lactic acid). *J of Polymers and the Environment* 2001, 9, 63-84.
5. Fimbeau S., Grelier S., Copinet A., Coma V., Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains. *Carbohydrate Polymers* 2006, 65, 185-193.
6. Nugraha E.S., Copinet A., Tighzert L., Coma V., Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) blends. *J of Polymers and the Environment* 2003,12,1-6.
7. Guan J., Eskridge K.M., Hanna M.A., Acetylated starch-polylactic acid loose-fill packaging materials. *Industrial Crops and Products* 2005, 22, 109-123.
8. Focarete M.L., Scandola M., Dobrzynski P., Kowalczyk M. *Macromolecules* 2002, 35(22), 8472-7.
9. Jiang WR., Bao RY., Yang W., Liu ZY., Xie BH., Yang MB., Morphology, interfacial and mechanical properties of polylactide/poly(ethylene terephthalate glycol) blends compatibilized by polylactide-g-maleic anhydride. *Material and Design* 2014, 59, 524-531.
10. Datta R., Tsai S.P., *FEMS Microbiol Rev* 1995,16,221.
11. Suksut B. and Deeprasertkul C., Effects of Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber. *J Polym Environ* 2011, 19(1), 288-296.
12. Ou X. and CakMak M., Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films, *Polymer* 2008, 49, 5344-5352.
13. Lee J.K., Lee K.H., Jin B.S., Structural development and biodegradability of uniaxially stretched poly(L-lactide). *Eur. Polym. J.* 2001, 37, 907-14.
14. Wang Y., Li M., Shen C., Effect of constrained annealing on the microstructures of extrusion cast polylactic acid films. *Material Letters* 2011, 65, 3525-3528.
15. Wang Y., Zhang H., Li M., Cao W., Liu C., Shen C., Orientation and structural development of semicrystalline poly(lactic acid) under uniaxial drawing assessed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction. *Polymer Testing* 2015, 41, 163-171.

16. Sodergard A., Selin J.F., Niemi M., Johansson C.J., Meinander K. Processable poly(hydroxy acids). *US Patent* 6,559,244B1; 2003.
17. Hiltunen E, Selin J-F, Skog M. Polyactide films. *US Patent* 6,117,928; 2000.
18. Tweed E.C., Stephens H.M., Riegert T.E., Polylactic acid blown film and method of manufacturing same. *US Patent Application* 2006/0045940A1; 2006.
19. Almusallam A.S., Larson R.G., Solomon M.J., A constitutive model for the prediction of ellipsoidal droplet shapes and stresses in immiscible blends. *J Rheol* 2000, 44, 1055-83.
20. Jansseune T., Vinckier I., Moldenaers P., Mewis J., Transient stresses in immiscible model polymer blends during start-up flows. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 2001, 99, 167-181
21. Karingamanna J., Tomlal J., Sabu T., Kuruvilla J., Effect of draw ratio on the microstructure, thermal, tensile and dynamic rheological properties of in situ microfibrillar composites. *Eur. Polym. J* 2009, 45, 1638-47.
22. Huppler J.D., Maconald I.F., Ashre E., Spriggs T.W., Bird R.B., and Holmes L.A., *Tran.Soc. Rheol* 1967, 11, 181-204.
23. Einaga S.Y., Osaki K., Kurata M., Kimura S., and Tamura M., *Polym. J. Jpn.*, 1971, 2, 550-552.
24. Bird, R.B., Armstrong, R.C., and Hassager, O. *Dynamics of Polymeric Liquids, Vol.1 Fluid Mechanics* 2nd Ed., John Wiley&Sons, New York, 1987.



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี