



รายงานการวิจัย

การศึกษาผลของสารก่อผลึกต่อการตกผลึกของพอลิแลคติกแอซิด Study on the effect of nucleating agents on crystallization of polylactic acid

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันทิมา ดีประเสริฐกุล

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์

สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ พ.ศ. 2552

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

มีนาคม 2553

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ที่ให้การสนับสนุน
เงินทุนวิจัยสำหรับโครงการวิจัยนี้ นอกจากนี้ งานวิจัยคงไม่สามารถลุล่วงได้หากขาดผู้ช่วยวิจัยทั้ง
ระดับปริญญาโทและปริญญาตรี เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือและวิเคราะห์วิทยาศาสตร์ของมหาวิทยาลัย
เทคโนโลยีสุรนารี (มทส.) คณะผู้วิจัยขอขอบคุณมา ณ ที่นี้

คณะผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าผู้สนใจอ่านงานวิจัยฉบับนี้จะได้รับประโยชน์ตามสมควร

จันทิมา ดีประเสริฐกุล

หัวหน้าโครงการฯ

บทคัดย่อ

พอลิแลกติกแอซิด (PLA) เป็นพอลิเมอร์ที่มีค่ามอดูลัสและความแข็งแรงสูง ขณะเดียวกันมีความเปราะและตกผลึกได้ช้า ทำให้การผสมยางธรรมชาติเพื่อช่วยเพิ่มความเหนียวและการเติมสารก่อผลึกเพื่อช่วยให้ตกผลึกได้เร็วขึ้นได้รับความสนใจ งานวิจัยนี้ มุ่งศึกษาผลของสารก่อผลึกสามชนิด คือ แคลเซียมคาร์บอเนต ทัลค์ และ α -ไซโคลเดกตริน ที่มีต่อการตกผลึก สมบัติเชิงกล และลักษณะวิทยาของพอลิแลกติกแอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและยางธรรมชาติ พบว่า การเติมทัลค์ส่งผลให้อุณหภูมิเกิดผลึกขณะให้ความร้อนของทั้งพอลิแลกติกแอซิดและพอลิเมอร์ผสมลดต่ำลง และ α -ไซโคลเดกตรินช่วยลดเฉพาะกรณีพอลิแลกติกแอซิด สารก่อผลึกทั้งสามช่วยเพิ่มปริมาณผลึกของพอลิแลกติกแอซิด ขณะที่เพียงทัลค์และแคลเซียมคาร์บอเนตที่ช่วยเพิ่มปริมาณผลึกให้กับพอลิเมอร์ผสม การเติมสารก่อผลึกทั้งสามช่วยทำให้ขนาดของสเฟียรูไลต์เล็กลง ส่งผลช่วยเสริมสมบัติด้านความเหนียวของพอลิเมอร์ จากสมบัติเชิงกลพลวัต ทำให้รู้ว่าการเติมสารก่อผลึกไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว ขณะที่ผลึกจะจำกัดความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่โพลิเมอร์ โดยดูจากความสูงของแทนเจนต์สูญเสียที่ลดลง นอกจากนี้ สารก่อผลึกทำให้ขนาดอนุภาคของยางใหญ่ขึ้นโดยไม่ส่งผลต่อสมบัติด้านความเหนียวของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและยางธรรมชาติ

Abstract

Poly(lactic acid) (PLA) presents high strength and modulus, but very low toughness as well as slow crystallization rate. Natural rubber (NR) is considered to enhance the toughness and nucleating agent is used to improve the crystallization. Three nucleating agents, calcium carbonate (CaCO_3), talc and cyclodextrin (CD) were used. Here effects of nucleating agent on crystallization, mechanical properties and morphology of the PLA/NR blend in comparison to the neat PLA were investigated. The differential scanning calorimetry (DSC) results showed that the addition of talc or CD decreases cold crystallization temperature (T_{cc}). Same result was obtained in PLA/NR10 containing talc. All nucleating agents increased the degree of crystallinity (X_c) of PLA, whereas talc and CaCO_3 increased X_c of PLA in PLA/NR10 blends. The influence of nucleating agent on mechanical properties was studied by tensile testing, notched Izod impact testing and dynamic mechanical analysis. From mechanical results, the addition of nucleating agent enhanced the toughness of PLA due to the decrement in spherulite size of PLA. Glass transition temperature (T_g) from DMA result did not change with nucleating agent, in good agreement with DSC result. Further, crystalline structure restricted the free chain mobility, leading to the decrease of the height of $\tan \delta$ peak. Microscopic observation revealed that the increment in size of NR particle with nucleating agent did not influence mechanical properties of blends.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 วัตถุประสงค์ของ โครงการวิจัย.....	2
1.2 ขอบเขตของ โครงการวิจัย.....	2
1.3 ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของ โครงการวิจัย (Conceptual Framework)	2
1.4 การทบทวนวรรณกรรม (reviewed literature)	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	5
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	6
2.1 วัสดุและสารเคมี	6
2.2 วิธีการทดลอง	6
2.2.1 การเตรียมตัวอย่าง	6
2.2.2 การทดสอบสมบัติทางกล	7
2.2.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อน.....	7
2.2.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา.....	8
บทที่ 3 ผลและการอภิปราย.....	10
3.1 สมบัติทางความร้อนและการเกิดผลึก (Thermal properties and crystallization)	10
3.1.1 อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass transition temperature, Tg)	11
3.1.2 อุณหภูมิการเกิดผลึกเมื่อให้ความร้อน (cold crystallization temperature, Tcc)	13

สารบัญ (ต่อ)

3.1.3	อุณหภูมิหลอม (melting temperature, T_m).....	13
3.1.4	ปริมาณผลึก (Degree of crystallinity, % X_c).....	14
3.1.5	โครงสร้างสเฟียรูไลต์ (Spherulite structure).....	16
3.2	สมบัติเชิงกล (Mechanical properties).....	19
3.2.1	ค่าระยะยืดที่จุดขาดและยังกัมมอดูลัส (Elongation at break and Young's modulus)	19
3.2.2	ค่าความเหนียวแบบแรงดึงและแบบแรงกระแทก (Tensile and impact toughness)	22
3.2.3	สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties).....	24
3.3	สัณฐานวิทยา (Morphology).....	27
บทที่ 4	สรุปและข้อเสนอแนะ.....	30
	เอกสารอ้างอิง	31
	ภาคผนวก	
	ภาคผนวก ก	33
	ประวัติผู้วิจัย	34

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1 สมบัติทางความร้อนของ PLA และ PLA/NR ที่เติมและไม่เติมสารก่อผลึกภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 2 14

ตารางที่ 3.2 สมบัติทางความร้อนของ PLA และ PLA/NR ที่เติมและไม่เติมสารก่อผลึกภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 1 16

สารบัญรูป

รูปที่ 3.1 เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA ที่อัตราการให้ความร้อน หรืออัตราการทำให้เย็นเท่ากับ 10°C/min..... 11

รูปที่ 3.2 เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA และ PLA ที่มีสารก่อผลึก 1% (โดยน้ำหนัก) เมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 2 ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10°C/min 12

รูปที่ 3.3 เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก 1% (โดยน้ำหนัก) เมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 2 ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10°C/min 12

รูปที่ 3.4 ภาพของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึกเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรท์.. 17

รูปที่ 3.5 แสดงภาพของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึกเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรท์..... 18

รูปที่ 3.6 แสดงภาพของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึกที่ตัดเป็นฟิล์มบางจากชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการแตกหักเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรท์..... 19

รูปที่ 3.7 ความเค้น-ความเครียดของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก 20

รูปที่ 3.8 ค่าระยะยืดที่จุดขาดและยังกัมมอดูลัสของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก..... 20

รูปที่ 3.9 ความเค้น-ความเครียดของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก 21

รูปที่ 3.10 ค่าระยะยืดที่จุดขาดและยังกัมมอดูลัสของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก 22

รูปที่ 3.11 ความเหนียวแบบแรงดึง (สัญลักษณ์วงกลม) และแบบแรงกระแทก (สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม) ของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก..... 23

รูปที่ 3.12 ความเหนียวแบบแรงดึง (สัญลักษณ์วงกลม) และแบบแรงกระแทก (สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม) ของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก 23

รูปที่ 3.13 กราฟระหว่างมอดูลัสสะสม (E') และอุณหภูมิของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก..... 24

รูปที่ 3.14 กราฟระหว่างมอดูลัสสะสม (E') และอุณหภูมิของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก..... 25

รูปที่ 3.15 กราฟระหว่าง tan δ และอุณหภูมิของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก 26

รูปที่ 3.16 กราฟระหว่าง tan δ และอุณหภูมิของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก..... 27

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ 3.17 ไมโครกราฟจาก SEM บริเวณผิวหน้าของชิ้นงานของ PLA/NR ที่ผ่านการทดสอบแรง กระแทกที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก.....	28
รูปที่ 3.18 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตรของยางใน PLA/NR ที่มีและไม่มีการเติมสารก่อผลึก	28

บทที่ 1

บทนำ

ช่วงหลายปีที่ผ่านมา พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid, PLA) ซึ่งเป็นพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable polymer) ได้รับความสนใจเป็นอย่างสูงในฐานะวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในปัจจุบันได้เริ่มถูกนำมาใช้งานในรูปของบรรจุภัณฑ์และวัสดุทางการแพทย์ ทั้งนี้เพราะสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) สามารถเข้ากับชีวภาพได้ (biocompatible) และมีสมบัติทางกายภาพที่ดี อย่างไรก็ตาม การศึกษาเพื่อพัฒนาสมบัติของ PLA ยังคงมีอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติที่เกี่ยวข้องกับการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์

จากงานวิจัยที่มีมาก่อน ชี้ให้เห็นว่า อัตราการตกผลึกของ PLA ช้ามาก ส่งผลต่อความสามารถในการขึ้นรูป (processability) เพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตามต้องการจะต้องใช้เวลาในการทำให้เย็นนานเพื่อให้ PLA เกิดผลึก ทำให้เกิดการศึกษาวิจัยเพื่อแก้ปัญหานี้ โดยแนวทางที่ใช้จะเน้นการใช้สารก่อผลึก (nucleating agent) เช่น talc อะซิฟตริกเอไมด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ไฮเปอร์บรานส์พอลิเอสเทอร์เอไมด์ [hyperbranched poly(ester amide)] สเตอริโอคอมเพล็กซ์ของพอลิ(D-แลคติกแอซิด, PDLA) และ พอลิ(L-แลคติกแอซิด, PLLA) เป็นต้น

เมื่อไม่นานมานี้ ได้มีการนำสารไซโคลเดคทริน (cyclodextrins) ซึ่งเป็นสารที่ได้จากวัชพืชรธรรมชาติ สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและสามารถเข้ากับชีวภาพได้มาใช้เป็นสารก่อผลึก (เรียกว่าเป็น green nucleating agent) ในพอลิเอสเทอร์ชนิดอะซิฟตริก ทำให้อัตราการตกผลึกเร็ว จากการสืบค้นที่ได้ ยังไม่พบการศึกษาที่ใช้สารนี้ในพอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ผู้วิจัยจึงเสนอที่จะใช้สารไซโคลเดคทรินเพื่อแก้ปัญหาระยะการตกผลึกของ PLA ที่ช้ามากนี้ ผลการวิจัยที่น่าจะเป็นประโยชน์ในด้านขึ้นรูปของอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อหาแนวทางปรับความสามารถในการขึ้นรูปของ PLA ด้วยสารก่อผลึกที่ได้จากวัสดุธรรมชาติ

1.2 ขอบเขตของโครงการวิจัย

ศึกษาผลของสารไซโคลเดคทรินต่อการตกผลึก (ปริมาณผลึกและอุณหภูมิหลอม) ของ PLA ซึ่งใช้ในงานบรรจุภัณฑ์ ตรวจสอบสมบัติเชิงกลของ PLA ที่เติมสารไซโคลเดคทริน รวมทั้ง ศึกษาเปรียบเทียบและวิเคราะห์ผลที่ได้เมื่อใช้ทัลคัม (talc) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งเป็นสารก่อผลึกที่นิยมใช้กันทั่วไป นอกจากนี้ ยังศึกษาผลของสารก่อผลึกทั้งสามนี้ต่อการตกผลึกและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ ที่มีปริมาณยางธรรมชาติ 10% โดยน้ำหนัก (PLA/NR) อนึ่ง จากการศึกษาวิจัย พบว่า การผสม NR ที่ปริมาณดังกล่าวใน PLA ช่วยลดปัญหาความเปราะของ PLA ได้ดีที่สุด

1.3 ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย (Conceptual Framework)

การใช้สารก่อผลึกในการตกผลึกพอลิเมอร์เป็นแนวทางที่ใช้เพื่อลดระยะเวลาการหล่อเย็นในกระบวนการขึ้นรูปและปรับสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ การเลือกใช้ชนิดและปริมาณสารก่อผลึกที่เหมาะสม จะช่วยปรับกระบวนการตกผลึกให้มีความรวดเร็ว ได้ขนาดและโครงสร้างผลึกตามที่ต้องการและเหมาะสมต่อการนำพอลิเมอร์ไปใช้ประโยชน์ได้

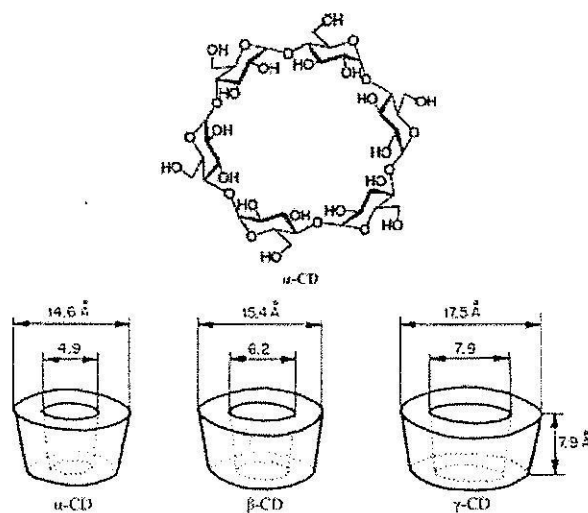
1.4 การทบทวนวรรณกรรม (reviewed literature)

กระบวนการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลัก คือ การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโตของนิวเคลียส (growth) โดยในขั้นตอนแรก ยังสามารถจำแนกได้เป็นการเกิดนิวเคลียสแบบโฮโมจีเนียส (homogeneous nucleation) ซึ่งนิวเคลียสสามารถเกิดได้แบบทันทีทันใด และแบบเฮเทอโรจีเนียส (heterogeneous nucleation) ซึ่งต้องอาศัยอนุภาค เช่น impurities และสารก่อผลึก (nucleating agent) เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดนิวเคลียส โดยทั่วไป การเติมสาร

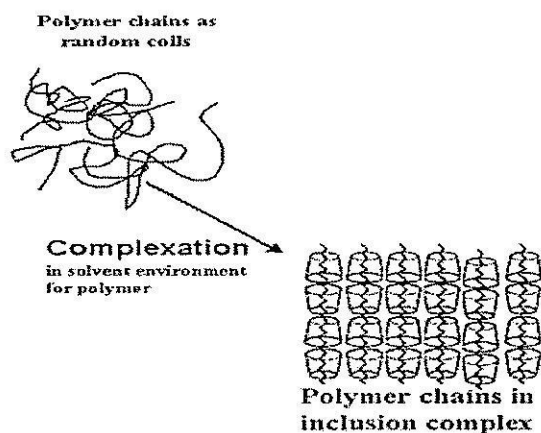
ก่อผลึกจะช่วยเพิ่มอุณหภูมิการตกผลึก ปริมาณผลึก และอัตราเร็วการตกผลึก และทำให้ได้สเฟียรูไลต์ของพอลิเมอร์ขนาดเล็ก

การเติมสารก่อผลึก (nucleating agent) เป็นแนวทางการปรับปรุงอัตราการตกผลึกของพอลิเมอร์ที่สำคัญแนวทางหนึ่ง สำหรับพอลิแลคติกแอซิด (PLA) มีการใช้สารก่อผลึกหลายชนิดเพื่อเพิ่มอัตราการตกผลึก อาทิ ทัลค์ (talc) อะลิเฟติกเอไมด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ไฮเปอร์บรานซ์พอลิเอสเทอร์เอไมด์ [hyperbranched poly(ester amide)] สเตอริโอคอมเพล็กซ์ของพอลิ(D-แลคติกแอซิด, PDLA) และ พอลิ(L-แลคติกแอซิด, PLLA) เป็นต้น Kolstad ได้ใช้ทัลค์ (talc) ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ พบว่าสามารถช่วยเพิ่มอัตราการตกผลึกของ PLLA ได้¹ อย่างไรก็ตามในบางกรณี สมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์กลับด้อยลง นอกจากนี้ มีการศึกษาที่ชี้ให้เห็นว่าทัลค์อาจเป็นสารที่ก่อมะเร็งได้² Schmidt และคณะ ได้เติม PDLA ลงใน PLLA ซึ่งทั้งสองเกิดผลึก stereocomplex ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกช่วยเพิ่มอัตราการตกผลึกของเมทริกซ์ PLLA ได้³ เนื่องจากการผลิต PDLA ยังมีราคาสูง เป็นข้อจำกัดของ stereocomplex นี้ Nam และคณะ ได้มีการใช้สารอินทรีย์ N, N-เอทิลีนบิส(12-ไฮดรอกซีสเตียราไมด์) ซึ่งเป็นอะลิเฟติกเอไมด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เติมลงใน PLA พบว่า อัตราการตกผลึกเพิ่มขึ้นโดยสารนี้จะตกผลึกในช่วงเวลาเริ่มต้นการตกผลึกของ PLA ทำให้ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกได้⁴ Jiang และคณะ⁵ ได้ศึกษาพฤติกรรมการผลึกของนาโนคอมโพสิทระหว่าง PLA กับแคลเซียมคาร์บอเนตขนาดนาโน พบว่า อุณหภูมิการเกิดผลึกเมื่อให้ความร้อนของ PLA ลดลงขณะที่ปริมาณผลึกสูงขึ้น

จากงานของ Harada พบว่า α -ไซโคลเดกตริน ซึ่งเป็นสารที่ได้จากวัชพืชธรรมชาติ สามารถเกิด inclusion complex กับพอลิเอทิลีนไกลคอล^{6,7} ส่งผลให้มีการศึกษาการใช้ประโยชน์จากไซโคลเดกตรินเพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้^{8,9} ความสามารถในการย่อยสลายได้¹⁰ และการตกผลึกของพอลิเมอร์^{11,12} โดยโครงสร้างและขนาดของไซโคลเดกตรินแสดงดังรูปที่ 1.1 และภาพแสดงการเกิด inclusion complex ระหว่างพอลิเมอร์และไซโคลเดกตรินแสดงดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.1 โครงสร้างและขนาดของสารไซโคลเดกตริน¹²



รูปที่ 1.2 ภาพแสดงการเกิด inclusion complex ของสายโซ่พอลิเมอร์¹²

Dong และคณะ ได้ศึกษาผลของ α -ไซโคลเดกตรินที่มีต่อพฤติกรรมการตกผลึกของพอลิคาโพรแลกโตน [poly (ϵ -caprolactone), PCL] และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต [poly(butylene succinate), PBS] พบว่า α -ไซโคลเดกตริน สามารถเกิด inclusion complex กับ PCL และ PBS และ inclusion complex นี้ส่งผลให้การตกผลึกของพอลิเมอร์มีประสิทธิภาพขึ้น¹³ He และ Inoue ได้เติมไซโคลเดกตรินในพอลิ-3-ไฮดรอกซีบิวทิเลต [poly(3-hydroxybutyrate), PHB] ซึ่งเป็นพอลิเอสเทอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ พบว่า ช่วยเพิ่มอัตราการตกผลึกเป็นอย่างมาก^{14,15} Vogel และคณะได้เตรียมเส้นใย PHB ที่ทนต่อการดึงสูงเพื่อใช้ในวิศวกรรมเนื้อเยื่อโดยมีการใช้ไซโคลเดกตรินเช่นกัน¹⁶

จากการศึกษาของ Wei และคณะ พบว่า เมื่อมีการเติม α -ไซโคลเดกตริน จะส่งผลต่อการตกผลึกของ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน 7,000 กรัม/โมล ทำให้อุณหภูมิหลอมและปริมาณผลึกสูงขึ้น¹¹ ยังไม่พบข้อมูลการศึกษาที่ใช้ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

จากการวิจัย ทำให้ทราบถึง บทบาทของสารก่อผลึก (ทัลค์ แคลเซียมคาร์บอเนต และ α -ไซโคลเดกตริน) ที่มีต่อการตกผลึกและสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติกแอซิดและพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดกับยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นข้อมูลที่ใช้ประกอบการพิจารณาเลือกสภาวะในการขึ้นรูปและกำหนดสมบัติของผลิตภัณฑ์จากพอลิเมอร์ดังกล่าวได้

บทที่ 2

วิธีดำเนินการวิจัย

โครงการวิจัยนี้ มีวิธีดำเนินการวิจัยประกอบด้วยขั้นตอนหลัก คือ 1. ผสมพอลิเมอร์กับสารก่อผลึก โดยใช้สารก่อผลึก 1% โดยน้ำหนัก 2. เตรียมชิ้นทดสอบ 3. ทดสอบสมบัติทางความร้อน เพื่อหาอุณหภูมิทรานสิชันแก้ว อุณหภูมิหลอม อุณหภูมิการเกิดผลึก 4. ทดสอบสมบัติเชิงกล ได้แก่ การดึง การทนแรงกระแทก และ 5. ตรวจสอบสัณฐานวิทยา

2.1 วัสดุและสารเคมี

1. พอลิแลกติกแอซิด (PLA) ของบริษัท NatureWorks LLC เกรด 4042D
2. สารก่อผลึก ได้แก่ α -ไซโคลเดกตริน (α -CD) ทัลค์ (talc) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ของบริษัท Sigma Aldrich
3. น้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia natural rubber latex) ชื้อจาก บ.ไทยฮั้ว ยางพารา จำกัด (มหาชน) ทำการอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 70°C

2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 การเตรียมตัวอย่าง

1. ทำการผสม PLA กับสารก่อผลึกในปริมาณ 1% (โดยน้ำหนัก) ด้วยเครื่องบดผสมภายใน Haake รุ่น Rheomix 600p ความเร็วรอบของแกนหมุน 50 rpm ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 20 นาที โดยก่อนผสมทำการอบแห้งเม็ด PLA ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในกรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่มีปริมาณยาง 10% (โดยน้ำหนัก) จะทำการผสมกับสารก่อผลึกในลักษณะเดียวกัน
2. นำออกจากเครื่องบดผสมภายใน ทั้งพอลิเมอร์ผสมให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง บดด้วยเครื่องบด Retsch ให้มีลักษณะเป็นเม็ด เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3. เตรียมชิ้นตัวอย่างเพื่อใช้ทดสอบสมบัติทางกล ด้วยการกดอัดโดยใช้เครื่องกดอัด Gotech รุ่น GT-7014-A30 เข้าแม่พิมพ์ที่ทำขึ้นเองโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 10 นาที ป้อนและกดอัด 10 นาที สำหรับการทดสอบการดึง ชิ้นตัวอย่างมีขนาดตามมาตรฐาน ASTM D468, type V (รูปร่าง dumbbell) สำหรับการทดสอบแรงกระแทกแบบ Notched Izod (รูปร่างแท่ง) ตามมาตรฐาน ASTM 256 และสำหรับการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต เตรียมชิ้นตัวอย่างขนาด $5 \times 20 \times 1$ (กว้าง \times ยาว \times หนา หน่วยมิลลิเมตร)

2.2.2 การทดสอบสมบัติทางกล

2.2.2.1 การดึง (Tensile test)

1. ทดสอบการดึงด้วยเครื่อง Instron universal testing รุ่น 5569 โดยใช้ load cell ขนาด 5 kN
2. จับยึดชิ้นตัวอย่างด้วยหัวจับ (grip) ขนาดของ gauge length เท่ากับ 7.62 มิลลิเมตร ทำการดึงที่ความเร็วของ crosshead 1 มิลลิเมตร/นาที ที่อุณหภูมิ 25°C
3. ทำการทดสอบชิ้นตัวอย่าง ตัวอย่างละอย่างน้อย 5 ชิ้น บันทึกผล

2.2.2.2 การกระแทกแบบมีการทำรอยบากบนชิ้นงาน (Notched impact test)

1. ทดสอบการกระแทกด้วยเครื่อง Atlas testing รุ่น BPI โดยใช้ pendulum energy 2.7 J ที่อุณหภูมิ 25°C
2. ทำการทดสอบชิ้นตัวอย่าง อย่างละ 5 ชิ้น บันทึกผล

2.2.2.3 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analysis)

1. ทดสอบด้วยเครื่อง dynamic mechanical analyzer ของ Perkin Elmer รุ่น DMA 7e ในโหมด 3-point bending
2. ทำการทดสอบ ที่ขนาดความเครียด 0.02% ช่วงอุณหภูมิ 20 ถึง 80°C อัตราการให้ความร้อน $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ที่ความถี่ 1 เฮิร์ต บันทึกผล

2.2.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อน

1. ทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง differential scanning calorimetry (DSC) ของ Perkin Elmer รุ่น DSC-7 ทำการ run baseline ช่วงอุณหภูมิ $25-200^{\circ}\text{C}$ ที่อัตรา $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$

2. บรรจุตัวอย่างลงในจานอลูมิเนียม (aluminum pan) ปริมาณ 5-10 มิลลิกรัม ใส่ลงในเครื่อง DSC
3. ทำการทดสอบโดยเริ่มให้ความร้อนจาก 25 ถึง 200°C ที่อัตรา 10°C/นาที (first heating) รักษาอุณหภูมิให้คงที่ 2 นาที (isothermal) เพื่อช่วยลบ thermal history อันเนื่องมาจากการเตรียมตัวอย่างได้ จากนั้นทำให้เย็นตัวจาก 200 ถึง 25°C ที่อัตรา 10°C/นาที (cooling) และให้ความร้อนจาก 20 ถึง 200°C ที่อัตรา 10 °C/นาที (second heating) บันทึกการเปลี่ยนแปลงปริมาณความร้อน คำนวณหาปริมาณของผลึก (%X_c) โดยใช้สมการ (2.1) ข้างล่างนี้

$$\%X_c = \frac{[(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / \Delta H_m^0]}{\Phi_{PLA}} \quad (2.1)$$

โดยที่ ΔH_m แทน เอนทาลปีของการหลอม

ΔH_{cc} แทน เอนทาลปีของการเกิดผลึกเมื่อให้ความร้อน (cold crystallization)

ΔH_m^0 แทน เอนทาลปีการหลอมของ PLA ที่ปริมาณผลึก 100% มีค่าเท่ากับ 93 J/g¹⁷

Φ_{PLA} แทน สัดส่วนโดยน้ำหนักของ PLA

2.2.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา

2.2.4.1 ไมโครสโคปแบบแสงโพลาไรซ์ (Polarized light optical microscopy)

1. ตัดชิ้นตัวอย่างด้วยเครื่องอัลตราไมโครโทม (ultramicrotome)
2. วางตัวอย่างที่บางนี้บนแผ่นแก้ว (glass slide) ปิดด้วย cover slip นำมาส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ (optical microscope) ของ Nikon รุ่น Eclipses E600 POL (กำลังขยาย 100x) ตรวจสอบผลึก PLA บันทึกผล (กรณีนี้จัดเป็นข้อมูลที่ได้จากระบวนการกดอัด) จากนั้น ให้ความร้อนจนตัวอย่างหลอม (สูงกว่าอุณหภูมิหลอม) ทำให้เย็นตัวลงถึงอุณหภูมิที่ 127°C ด้วยอัตรา 10°C/นาที บน Linkam THMS 600 hot stage บันทึกผลด้วยกล้องดิจิทัล (กรณีจัดเป็นข้อมูลการตกผลึกแบบ isothermal) สังเกตขนาดของสเฟียรูไลต์

2.2.4.2 เทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscopy, SEM)

1. ชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการทดสอบแรงกระแทก ถูกนำมาเคลือบผิวหน้าด้วยทอง 3 นาทีก่อนการวิเคราะห์

2. นำมาส่องด้วยกล้อง SEM (SEM, JEOL model JSM 6400) ที่มีค่า Acceleration voltage 20 kV
3. วิเคราะห์ขนาดอนุภาคของยางที่กระจายในพอลิแล็กติกแอซิดด้วย Computerized image analyzer และ Axio Vision software คำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตร (D_v)ตามสมการข้างล่างนี้

$$D_v = \frac{\sum_i f(D_i) V_i D_i}{\sum_i f(D_i) V_i} = \frac{\sum_i n_i D_i^4}{\sum_i n_i D_i^3} \quad (2.2)$$

โดยที่ D_i แทน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

n_i แทน จำนวนอนุภาคทั้งหมดที่ขนาด D_i

V_i แทน ปริมาตรรวมทั้งหมดของอนุภาคที่ขนาด D_i

บทที่ 3

ผลและการอภิปราย

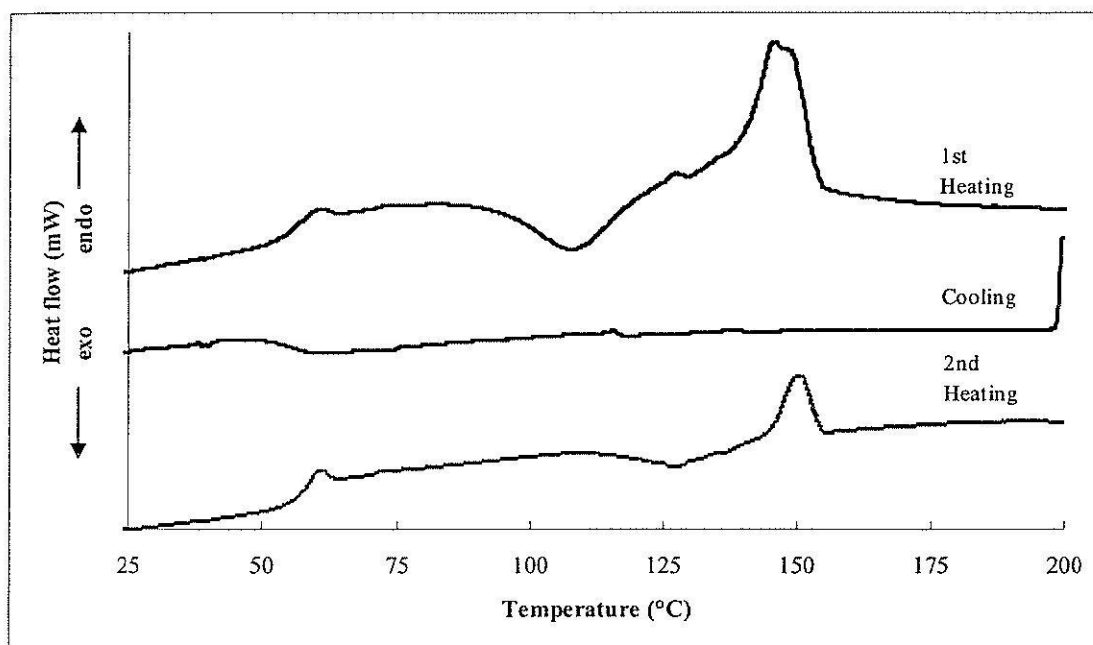
ในบทนี้ จะกล่าวถึงผลและการอภิปรายผลของการเติมสารก่อผลึกในพอลิแลกติกแอซิด และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและยางธรรมชาติที่มีต่อสมบัติทางความร้อนและการเกิดผลึก (ปริมาณผลึก อุณหภูมิการเกิดผลึกแบบเย็น อุณหภูมิหลอม) สมบัติเชิงกล และสัณฐานวิทยา ตามลำดับ

3.1 สมบัติทางความร้อนและการเกิดผลึก (Thermal properties and crystallization)

จากการใช้เทคนิค DSC เพื่อศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PLA ซึ่งได้จากการเตรียมผ่านกระบวนการกดอัด โดยใช้อัตราการให้ความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (ซึ่งจัดเป็นสภาวะแบบ quiescent non-isothermal) ผลจากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (the first heating) แสดงในรูปที่ 3.1 จะเห็นอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึกเมื่อให้ความร้อน (cold crystallization temperature, T_c) ซึ่งเป็นพีคคายพลังงาน (exothermic peak) และอุณหภูมิหลอม (melting temperature, T_m) ซึ่งเป็นพีคดูดพลังงาน (endothermic peak) ที่ 55 , 108 และ 145°C ตามลำดับ เมื่อทำให้เย็น (cooling) ที่อัตราการทำให้เย็น $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ กลับไม่พบอุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) แสดงให้เห็นว่า จากสภาวะหลอม เวลาที่จะเอื้อให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA จัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบเกิดเป็นผลึกไม่เพียงพอที่อัตราการทำให้เย็นนี้ จากงานวิจัยที่มีมาก่อน เมื่อใช้อัตราการทำให้เย็นน้อย ($\leq 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) จะพบอุณหภูมิการเกิดผลึก¹⁸ เมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 2 พบ T_g , T_c และ T_m ที่อุณหภูมิ 56 , 127 และ 150°C ตามลำดับ ซึ่งยืนยันว่า PLA เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก

พฤติกรรมทางความร้อนของพอลิแลกติกแอซิด ขึ้นกับประวัติทางความร้อน (thermal history) ที่ได้รับอย่างมาก จากรูปที่ 3.1 จะเห็นได้ชัดจากขนาดและค่าของอุณหภูมิทรานสิชันต่าง ๆ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 1 สามารถสะท้อนสภาวะการขึ้นรูป เมื่อให้ความร้อนจนหลอมแล้วทำให้เย็น สะท้อนความสามารถในการเกิดผลึกภายใต้อัตราการทำให้เย็นจากสภาวะหลอมของพอลิแลกติกแอซิด เมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 2 สะท้อนสมบัติภายใต้อัตราการให้

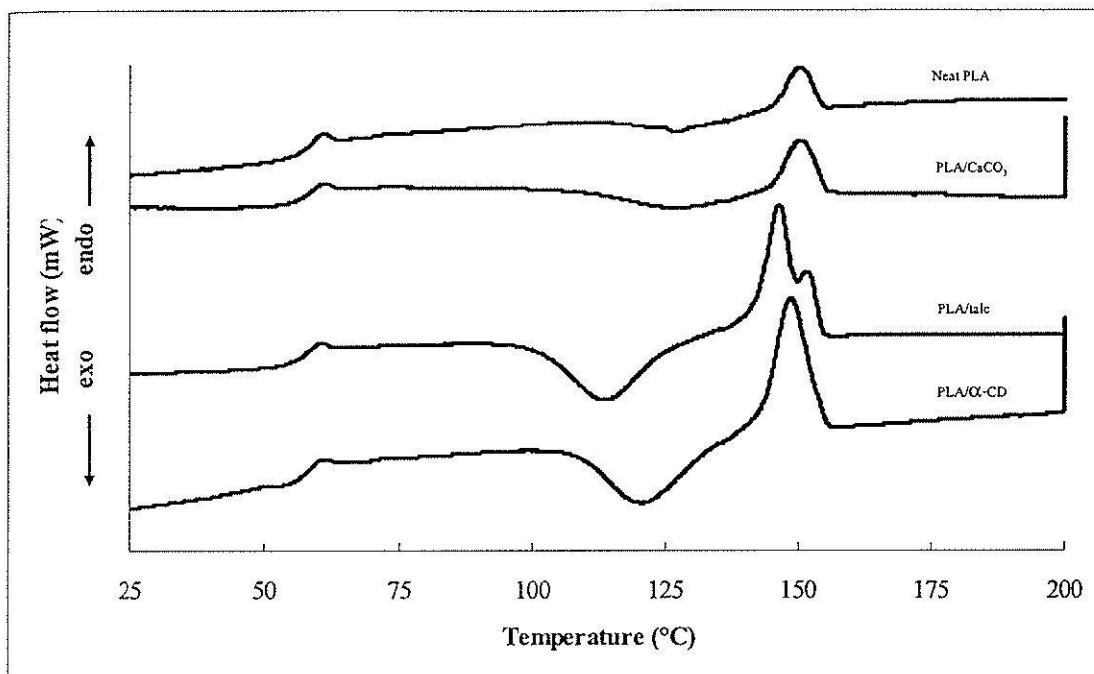
ความร้อนที่ใช้ จะเห็นได้ว่า พอลิแลกติกแอซิดแสดงพฤติกรรมแตกต่างกันภายใต้สภาวะความร้อนที่แตกต่างกัน ซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป



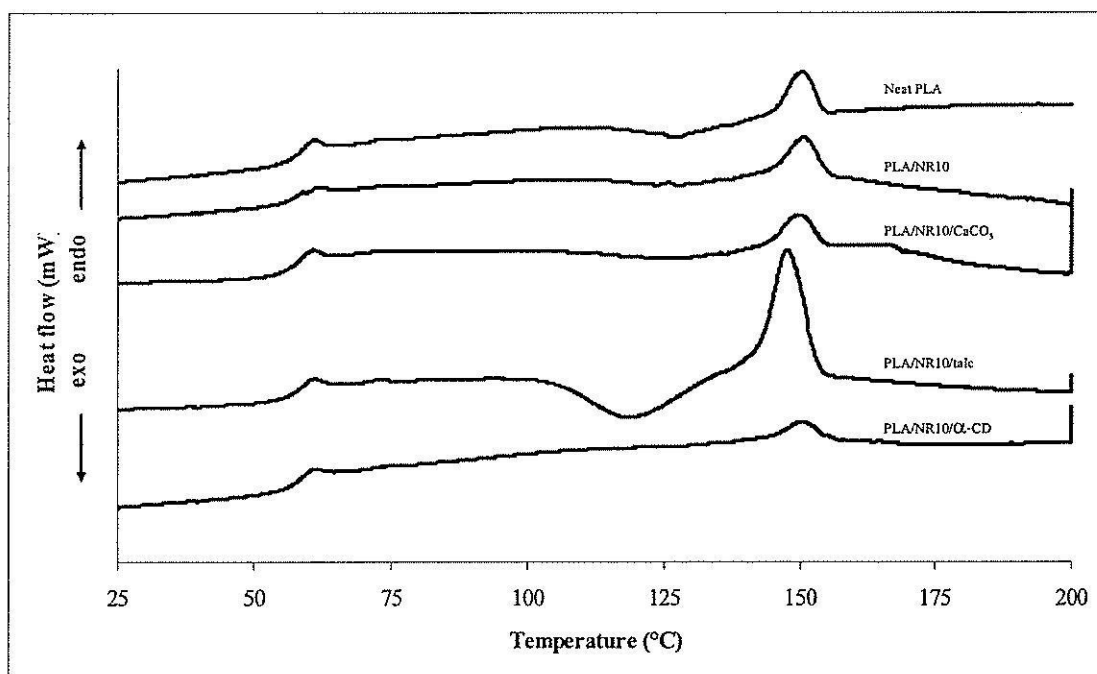
รูปที่ 3.1 เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA ที่อัตราการให้ความร้อน หรืออัตราการทำให้เย็นเท่ากับ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.1.1 อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass transition temperature, T_g)

อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว เป็นอุณหภูมิซึ่งสายโซ่โพลีเมอร์เคลื่อนไหวทำให้พอลิเมอร์เปลี่ยนจากสถานะแก้ว (glassy state) เป็นสถานะยาง (rubbery state) จากเทอร์โมแกรม DSC ของ PLA เมื่อมีการเติมสารก่อผลึกทั้งสามชนิด คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ทัลค์ (talc) และ α -ไซโคลเดกตริน (α -CD) ดังรูปที่ 3.2 จะเห็นว่า T_g ของ PLA ไม่เปลี่ยนแปลง เปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่มีการเติมสารก่อผลึก (neat PLA) จากงานวิจัยที่มีมาก่อน พบว่า ทั้งลักษณะและค่าอุณหภูมิ T_g นี้ไม่เปลี่ยนแปลงแม้ปริมาณผลึกของ PLA เพิ่มขึ้น¹⁸ อาจกล่าวได้ว่า สารก่อผลึกไม่มีผลต่อ T_g



รูปที่ 3.2 เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA และ PLA ที่มีสารก่อผลึก 1% (โดยน้ำหนัก) เมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 2 ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$



รูปที่ 3.3 เทอร์โมแกรม DSC ของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีส่วนก่อผลึก 1% (โดยน้ำหนัก) เมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 2 ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

เทอร์โมแกรม DSC ของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ไม่มีและมีส่วนต่อผลึก 1% (โดยน้ำหนัก) เมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 2 ที่อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ แสดงดังรูปที่ 3.3 สังเกตเห็นว่าเมื่อผสมยางธรรมชาติรวมทั้งการเติมสารก่อผลึกทั้งสามชนิดไม่ส่งผลต่อ T_g ของ PLA เช่นกัน นอกเหนือจากนี้ พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับยางธรรมชาตินี้เป็นพอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันไม่ได้ (immiscible polymer blend) ¹⁹

3.1.2 อุณหภูมิการเกิดผลึกเมื่อให้ความร้อน (cold crystallization temperature, T_c)

จากรูปที่ 3.2 จะเห็นอุณหภูมิการเกิดผลึกเมื่อให้ความร้อนของ PLA และ PLA ที่มีการเติมสารก่อผลึกชนิด CaCO_3 , ทัลค์ และ $\alpha\text{-CD}$ ที่อุณหภูมิ 127.73, 128.05, 113.85 และ 120.60°C ตามลำดับ จะเห็นว่า เมื่อใช้ทัลค์ และ $\alpha\text{-CD}$ ทำให้ T_c ของ PLA ลดลง 14 และ 7°C ตามลำดับ แสดงว่า PLA สามารถเกิดผลึกได้เร็วขึ้น (ที่อุณหภูมิต่ำลง) การเติมสารก่อผลึกช่วยลด free energy barrier ทำให้เกิดนิวเคลียสง่ายขึ้น กล่าวได้ว่า ทั้งทัลค์ และ $\alpha\text{-CD}$ ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกที่ดี

จากรูปที่ 3.3 กรณีพอลิเมอร์ผสม PLA/NR การผสมยางแทบไม่มีผลต่อการเกิดผลึกเมื่อให้ความร้อนของ PLA ยังคงเห็นพีกเอ็กโซเทอร์มิกขนาดเล็กและกว้างเหมือนที่พบใน PLA ขณะที่การเติมสารก่อผลึกทั้งสามให้ผลแตกต่างกัน ซึ่งค่า T_c เหล่านี้ได้รวบรวมในตารางที่ 3.1 จากข้อมูล จะเห็นว่า เมื่อเติม CaCO_3 และ $\alpha\text{-CD}$ ใน PLA/NR จะให้ผลใกล้เคียงกับเมื่อ PLA/NR ที่ไม่มีการเติมสารก่อผลึก ขณะที่เมื่อเติมทัลค์ จะเห็นพีกเอ็กโซเทอร์มิกขนาดใหญ่และ T_c ลดลงเป็น 118.06°C บ่งบอกว่า ทัลค์ช่วยทำให้เกิดผลึกเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่ำลงได้ภายใต้อัตราการให้ความร้อนนี้

3.1.3 อุณหภูมิหลอม (melting temperature, T_m)

ในที่นี้ ค่าอุณหภูมิหลอมจะอ่านที่ตำแหน่งยอดพีกเอนโดเทอร์มิก PLA แสดงค่า T_m ที่ 150.04°C เมื่อเติมสารก่อผลึก พบว่า ค่าอุณหภูมิหลอมนี้เปลี่ยนแปลงไม่มาก โดยเมื่อใช้ CaCO_3 และ $\alpha\text{-CD}$ ลักษณะของพีก T_m มีเพียงยอดเดียวเช่นเดียวกับ PLA ที่ไม่มีการเติมสารก่อผลึก (neat PLA) ดังแสดงในรูปที่ 3.2 อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้ talc ลักษณะของพีก T_m นี้เป็นสองยอด (double-peak) จากงานวิจัยที่มีมาก่อน Sarasua และคณะ²⁰ ได้อธิบายถึงพีกสองยอดของ PLA ว่า ยอดที่อุณหภูมิต่ำกว่า (T_{m1} ในตารางที่ 3.1) เป็นของผลึกที่มีความเป็นระเบียบน้อยกว่ายอดที่อุณหภูมิสูงกว่า (T_{m2}) ซึ่ง

เมื่อได้รับความร้อน ผลึกที่มีความเป็นระเบียบน้อยกว่าจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ที่มีระเบียบสูงขึ้น และเกิดการหลอมที่อุณหภูมิสูงขึ้นในที่สุด Zhang และคณะ²¹ ศึกษาพบว่า จริงแล้ว โครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิหลอมต่ำกว่า (เรียก α' form) และโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิหลอมสูงกว่า (เรียก α form) มีโครงสร้างผลึกรูปแบบเดียวกันแตกต่างกันเพียงความหนาของชั้นผลึก (lamellar thickness) เท่านั้น

ตารางที่ 3.1 สมบัติทางความร้อนของ PLA และ PLA/NR ที่เติมและไม่เติมสารก่อผลึกภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 2

Samples	T_g (C°)	T_{cc} (C°)	T_{m1} (C°)	T_{m2} (C°)	X_c (%)
Neat PLA	56.44	127.73	NA	150.04	18.63
PLA/CaCO ₃	56.82	128.05	NA	150.26	26.30
PLA/talc	56.25	113.85	146.28	152.13	68.55
PLA/CD	57.39	120.60	NA	148.49	66.30
PLA/NR10	56.38	127.70	NA	150.55	14.32
PLA/NR10/CaCO ₃	56.68	126.86	NA	149.63	16.05
PLA/NR10/talc	56.85	118.06	147.59	NA	60.47
PLA/NR10/CD	56.71	127.08	NA	150.12	6.37

กรณีพอลิเมอร์ผสม พบว่า การเติมยางไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิหลอมของ PLA (เส้นกราฟ PLA/NR ในรูปที่ 3.3) เช่นกัน เมื่อเติม CaCO₃ และ α -CD ใน PLA/NR จะให้ผลของ T_m ใกล้เคียงกับเมื่อ PLA/NR ที่ไม่มีการเติมสารก่อผลึกเช่นเดียวกับ PLA (neat PLA) ขณะที่เมื่อเติมทัลค์ จะพบ T_m ที่อุณหภูมิต่ำกว่ากรณีพอลิเมอร์ผสมอื่น ๆ และค่าใกล้เคียงกับ T_{m1} แสดงว่า ทัลค์ช่วยทำให้เกิดผลึก แต่ผลึกที่ได้มีความเป็นระเบียบสมบูรณ์น้อย ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้ในกรณีเมื่อเติมทัลค์ลงใน PLA เช่นกัน

3.1.4 ปริมาณผลึก (Degree of crystallinity, %X_c)

จากเทอร์โมแกรม DSC ดังรูปที่ 3.2 สามารถคำนวณหาปริมาณผลึกของ PLA (neat PLA) ได้ตามสมการที่ 2.1 และรวบรวมในตารางที่ 3.1 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 18.63% เมื่อเติมสารก่อผลึกชนิด CaCO₃, ทัลค์ และ α -CD พบว่า ปริมาณผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นเป็น 26.30, 68.55 และ 66.30%

ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า การใช้ talc และ α -CD ช่วยเพิ่มปริมาณผลึกของ PLA ถึง 50% จัดได้ว่าสารก่อผลึกทั้งสองมีประสิทธิภาพในการเพิ่มปริมาณผลึกอย่างมีนัยสำคัญ

เมื่อผสมยางธรรมชาติลงใน PLA ทำให้ปริมาณผลึกของ PLA ลดลงเล็กน้อย ดังรวบรวมในตารางที่ 3.1 เป็นไปได้ว่าอาจขัดขวางการเคลื่อนไหวยของสายโซ่ PLA ซึ่ง Fanges และคณะ²² พบว่า การเติมยางทำให้ปริมาณผลึกของพอลิโพรพิลีนลดลงเล็กน้อยเช่นกัน เมื่อเติมสารก่อผลึกชนิด CaCO_3 ปริมาณผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น อาจกล่าวได้ว่า CaCO_3 เป็นสารก่อผลึกที่มีประสิทธิภาพน้อยสำหรับ PLA เมื่อใช้ทลค์พบปริมาณผลึกใน PLA/NR สูงถึง 60.47% สอดคล้องกับผลที่ได้เมื่อเติมทลค์ใน PLA อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้ α -CD ปริมาณผลึกใน PLA/NR ลดลงอย่างมาก เหลือเพียง 6.37% จากผลที่ได้นี้ มีความเป็นไปได้ว่าภายใต้การผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับยางธรรมชาติ α -CD มีความชอบที่จะกระจายตัวในยางธรรมชาติมากกว่าในพอลิแล็กติกแอซิด หรืออาจถูกล้อมรอบด้วยยางธรรมชาติ ทำให้ไม่สามารถทำหน้าที่ก่อผลึกได้

เทอร์โมแกรม DSC ดังรูปที่ 3.2 ได้จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ซึ่งขึ้นตัวอย่าง PLA ได้ผ่านการหลอมในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ซึ่งเป็นการลบประวัติทางความร้อนของ PLA เมื่อผ่านกระบวนการขึ้นรูปด้วยการกดอัด ดังนั้น ปริมาณผลึกที่ได้จึงไม่แสดงถึงผลอันเกิดจากการขึ้นรูปอาศัยผล DSC ภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 1 จะทำให้รู้ปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นในกระบวนการกดอัดได้ ซึ่งได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 3.2 จะเห็นว่า สารก่อผลึกทั้งสามชนิดช่วยเพิ่มปริมาณผลึกของ PLA อย่างมาก และขณะให้ความร้อนในการทดสอบด้วย DSC ไม่มีผลึกเกิดขึ้นอีก (ไม่พบ T_c สำหรับกรณีของ α -CD ถือว่า ค่า ΔH_c น้อยมาก) กล่าวได้ว่า เมื่อเติมสารก่อผลึก ผลึกสามารถเกิดขึ้นได้ในปริมาณมากภายใต้กระบวนการกดอัดที่ใช้ แตกต่างจากเมื่อไม่เติมสารก่อผลึก จากการคำนวณปริมาณผลึกโดยใช้สมการที่ 2.1 CaCO_3 ให้ปริมาณผลึกสูงที่สุด จากผลที่ได้นี้ ชี้ให้เห็นว่าสถานะการทำให้เย็นส่งผลต่อการเกิดผลึกของ PLA และสารก่อผลึกช่วยการเกิดผลึกอย่างมาก

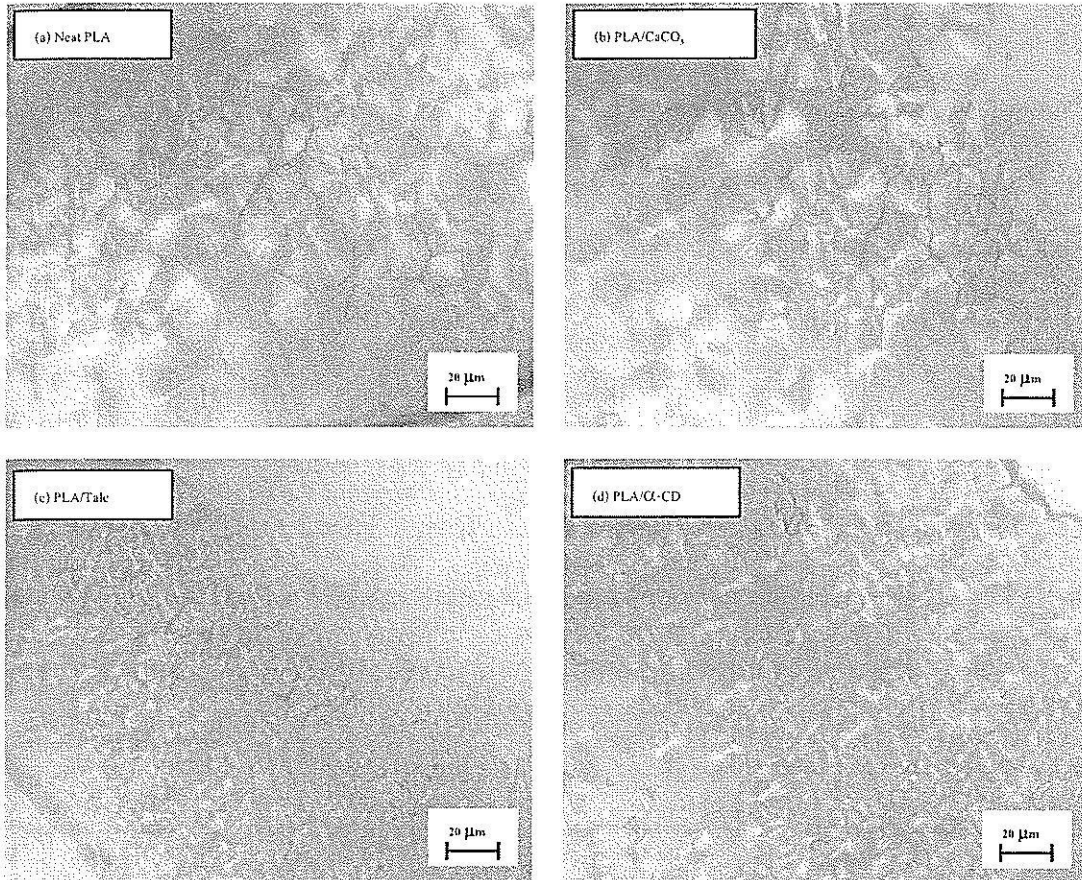
ทำนองเดียวกัน สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR อาศัยผล DSC ภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 1 ทำให้รู้ปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ผสมภายใต้กระบวนการกดอัดได้ ดังรวบรวมในตารางที่ 3.2 พบว่า ยางช่วยเพิ่มปริมาณผลึกได้ และเมื่อเติมทลค์และ CaCO_3 จะช่วยทำให้ปริมาณผลึกในพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้นอีก แต่เมื่อใช้ α -CD กลับลดปริมาณผลึกลง น่าจะเกิดจากการกระจายตัวของ α -CD ในยางหรือถูกล้อมรอบด้วยยางดังที่กล่าวแล้วก่อนหน้านี้

ตารางที่ 3.2 สมบัติทางความร้อนของ PLA และ PLA/NR ที่เติมและไม่เติมสารก่อผลึก ภายใต้การให้ความร้อนครั้งที่ 1

Samples	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	$(\Delta H_m - \Delta H_c)$ (J/g)	x_c (%)
Neat PLA	37.36	-28.14	9.22	9.91
PLA/CaCO ₃	57.44	0.00	57.44	61.76
PLA/talc	44.03	0.00	44.03	47.34
PLA/ α -CD	32.96	-0.73	32.23	34.66
PLA/NR10	31.61	-15.12	16.49	19.70
PLA/NR10/CaCO ₃	28.65	-4.22	24.43	29.19
PLA/NR10/talc	26.68	-3.88	22.80	27.24
PLA/NR10/ α -CD	25.56	-11.21	14.35	17.14

3.1.5 โครงสร้างสเฟียรูไลต์ (Spherulite structure)

เมื่อใช้กล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรซ์ (Polarized light optical microscope) ส่องดูพอลิเมอร์ที่แข็งแล้ว จะพบโครงสร้างสเฟียรูไลต์ ซึ่งกระบวนการเกิดผลึกและการใช้สารก่อผลึกจะส่งผลโดยตรงต่อขนาดของสเฟียรูไลต์ โดยทั่วไป เมื่อกระบวนการเกิดผลึกทำที่อุณหภูมิต่ำและ/หรือมีการใช้สารก่อผลึก จะทำให้ได้สเฟียรูไลต์ที่มีขนาดเล็ก รูปที่ 3.4 แสดงภาพของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึกเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรซ์ โดยการหลอม PLA แล้วทิ้งให้เกิดผลึกที่อุณหภูมิ 127°C พบว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของสเฟียรูไลต์โดยเฉลี่ยของ PLA มีค่าประมาณ 40 ไมครอน (ดังรูป 3.4a) เมื่อเติมสารก่อผลึกทั้งสามชนิด จำนวนของสเฟียรูไลต์เพิ่มขึ้น โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของสเฟียรูไลต์เล็กลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อพอลิเมอร์หลอมถูกทำให้เย็นลงโดยมีสารก่อผลึกอยู่ สารก่อผลึกจะช่วยทำหน้าที่เสมือนนิวเคลียสให้ผลึกของพอลิเมอร์เกิดการเติบโตขึ้นได้ ซึ่งการเติบโตนี้จะหยุดเมื่อมีการสัมผัสกันของผลึกนั่นเอง ทำให้ได้สเฟียรูไลต์ที่มีขนาดเล็กลง ในที่นี้ ทดลค์ให้สเฟียรูไลต์ที่มีขนาดเล็กที่สุดอยู่ที่ประมาณ 10 ไมครอน



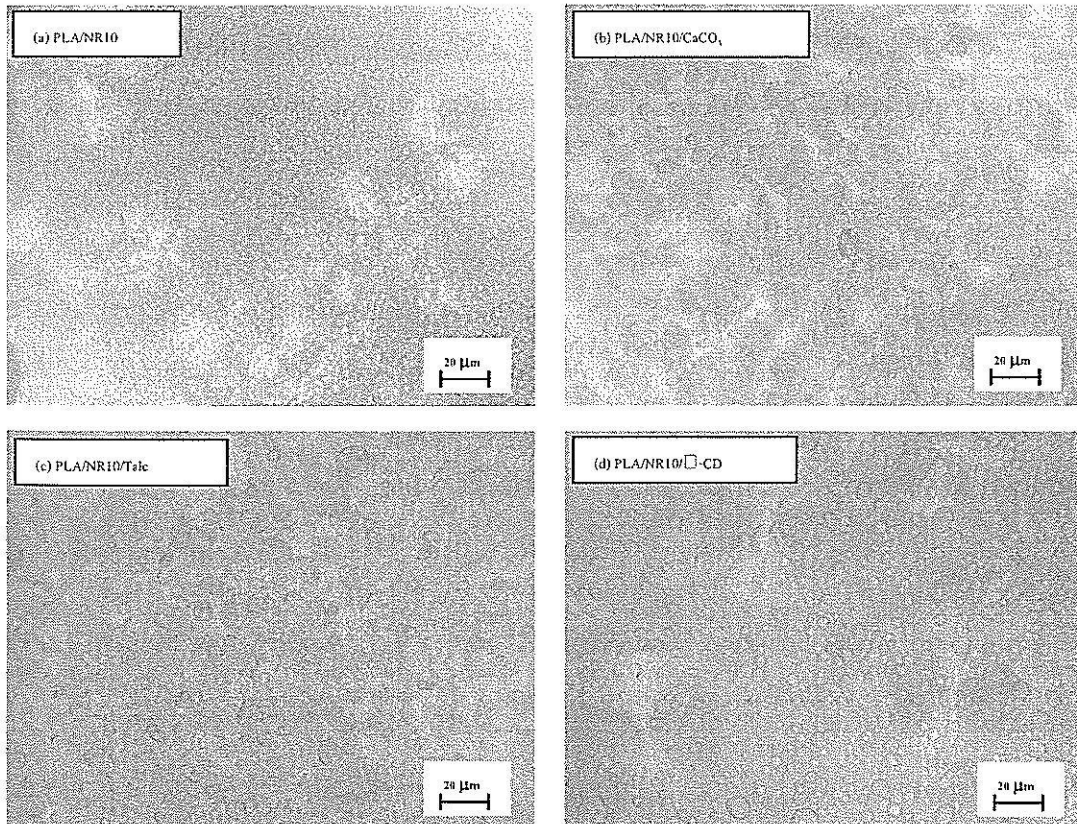
รูปที่ 3.4 ภาพของ PLA ที่ไม่มีและมีส่วนก่อผลึกเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรซ์

รูปที่ 3.5a แสดงภาพของ PLA/NR ที่ไม่มีส่วนก่อผลึกเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรซ์ จะเห็นทั้งอนุภาคของยางและโครงสร้างสเฟียรูไลต์ของ PLA โดยขนาดของสเฟียรูไลต์จะใกล้เคียงกับที่พบใน PLA ที่ไม่มีการผสมยางธรรมชาติ (รูปที่ 3.4a) อาจช่วยยืนยันได้ว่า ยางธรรมชาติที่ผสมแทบไม่มีบทบาทต่อกระบวนการเกิดผลึกของพอลิแลกติกแอซิด เมื่อเติม CaCO_3 และทัลคัมในพอลิเมอร์ผสม ทำให้ขนาดของสเฟียรูไลต์ลดลง (รูปที่ 3.4b-c) ขณะที่เมื่อเติม $\alpha\text{-CD}$ ขนาดของสเฟียรูไลต์ใหญ่กว่าเมื่อไม่เติมส่วนก่อผลึก (รูปที่ 3.4d) สอดคล้องกับผลก่อนหน้า ที่ $\alpha\text{-CD}$ ไม่สามารถทำหน้าที่ส่วนก่อผลึกในพอลิเมอร์ผสมนี้ได้

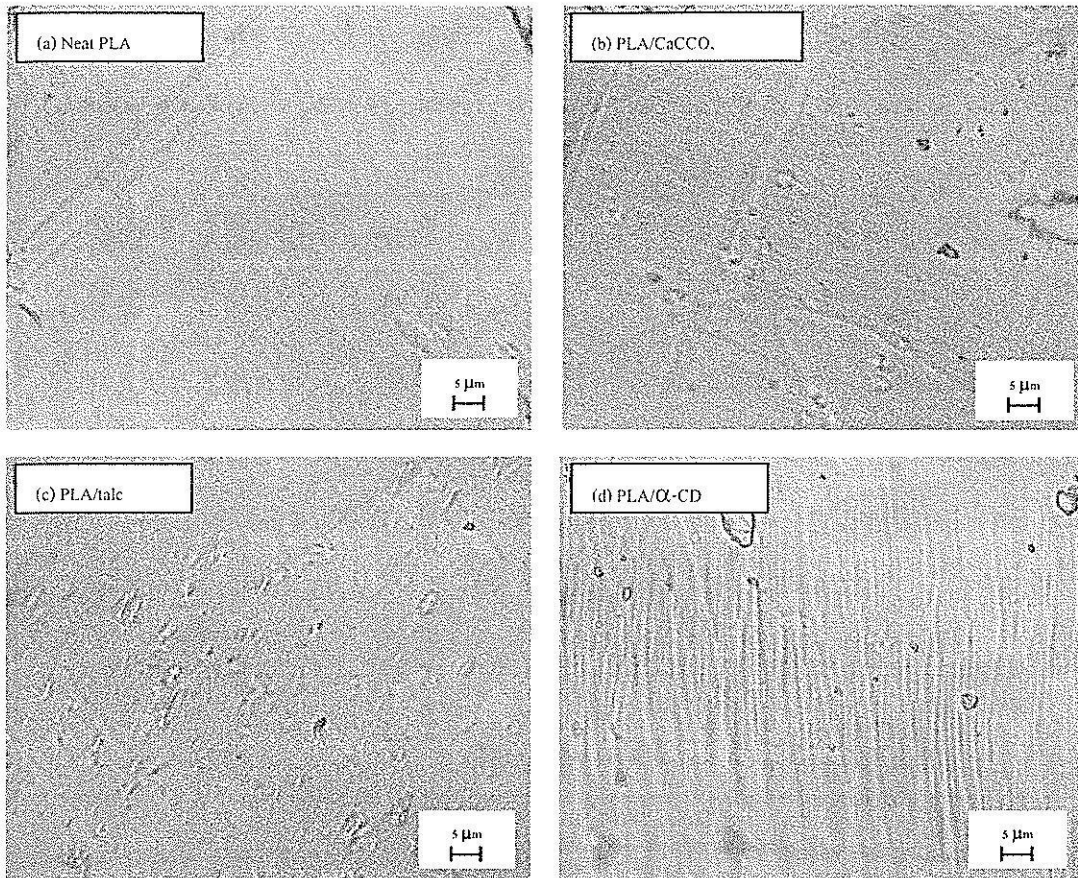
ในทำนองเดียวกันกับปริมาณผลึก การเกิดผลึกที่อุณหภูมิ 127°C ภายหลังจากหลอม อาจไม่แสดงถึงโครงสร้างสเฟียรูไลต์ที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยกระบวนการกดอัด และอาจไม่สัมพันธ์กับสมบัติเชิงกลที่ได้จริง รูปที่ 3.6 แสดงภาพของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมส่วนก่อผลึกที่ตัดเป็นฟิล์มบางจากชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการแตกหักเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรซ์ จะเห็นโครงสร้างสเฟียรูไลต์ของ PLA ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 ไมครอน (รูป 3.6a) ซึ่ง

เล็กกว่าขนาดสเฟียรูไลต์ที่ได้จากการเกิดผลึกที่อุณหภูมิ 127°C (รูปที่ 3.4a) เป็นอย่างมาก เมื่อเติมสารก่อผลึก ขนาดสเฟียรูไลต์ยิ่งเล็กลง มีขนาดประมาณ 2-3 ไมครอนเท่านั้น (รูป 3.6b-d) โดยทั่วไปขนาดสเฟียรูไลต์ที่เล็ก จะทำให้พอลิเมอร์มีความเหนียว (tough) สูงกว่าขนาดสเฟียรูไลต์ใหญ่²³ สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR เมื่อตัดเป็นฟิล์มบาง เมื่อนำมาส่อง ไม่สามารถเห็นโครงสร้างสเฟียรูไลต์ (จึงไม่ได้นำมาแสดงที่นี่)

ความแตกต่างของขนาดของสเฟียรูไลต์ที่ได้เมื่อใช้สารก่อผลึกทั้งสามที่ปริมาณโดยน้ำหนักคงที่นี้ ไม่อาจกล่าวได้ว่าเป็นผลจากชนิดของสารก่อผลึก แต่เป็นผลจากหลายตัวแปรของสารก่อผลึก รวมกัน คือ ปริมาณโดยปริมาตร (ความหนาแน่นที่ต่างกัน) ขนาดอนุภาคและพลังงานพื้นผิว (ชนิด) ของสารก่อผลึก ในทางกลับกัน จากผลสมบัติเชิงกลที่แตกต่างกันน้อยมาก (ที่จะกล่าวถึงต่อไป) อาจเป็นข้อมูลที่ใช้ในการกำหนดช่วงขนาดของสเฟียรูไลต์และปริมาณผลึกที่จะสัมพันธ์ต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลได้



รูปที่ 3.5 แสดงภาพของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีสารก่อผลึกเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรซ์



รูปที่ 3.6 แสดงภาพของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึกที่ตัดเป็นฟิล์มบางจากชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการแตกหักเมื่อส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบแสงโพลาไรซ์

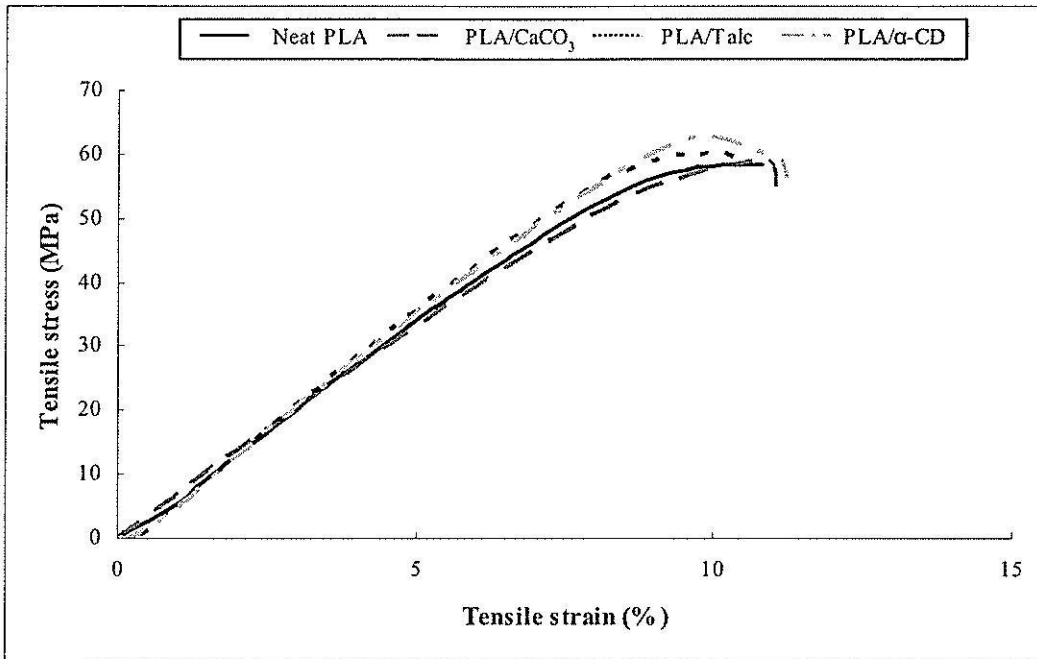
3.2 สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

สมบัติเชิงกลของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก อาศัยการทดสอบการดึงและการทนต่อแรงกระแทก เนื่องจาก PLA มีข้อดีเรื่องความเปราะ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงศึกษาสมบัติเชิงกลที่บ่งบอกถึงความเหนียว

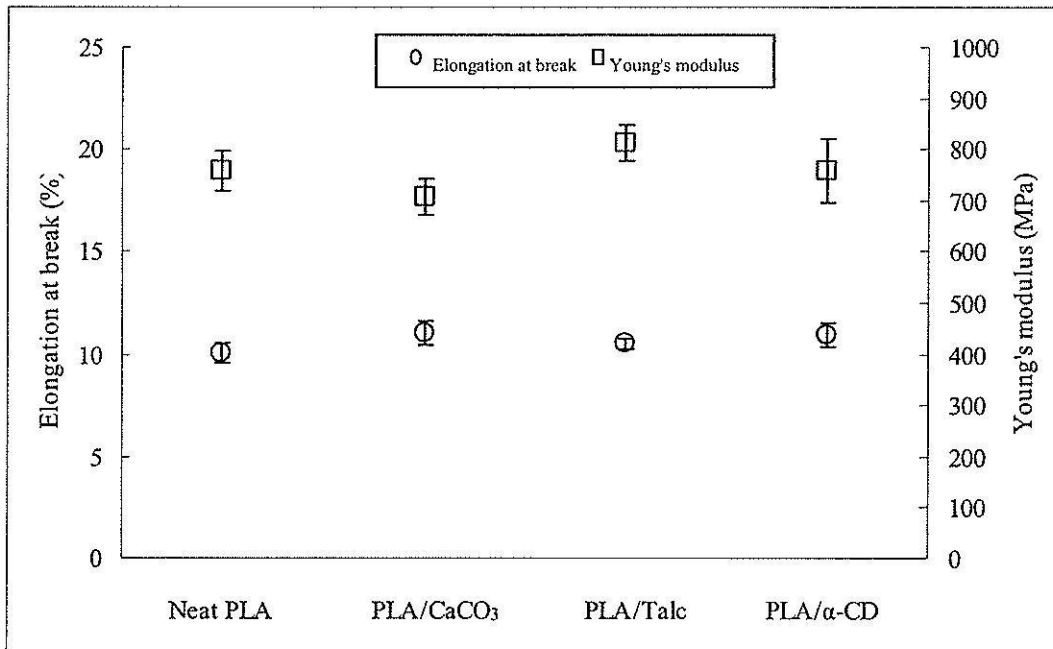
3.2.1 ค่าระยะยืดที่จุดขาดและยังก์มอดุลัส (Elongation at break and Young's modulus)

จากการทดสอบการดึง ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด (stress-strain curve) ของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึกแสดงดังรูปที่ 3.7 จะเห็นว่า ความเค้น-ความเครียดที่ได้ไม่แตกต่างกัน PLA มีค่าระยะยืดที่จุดขาดที่ประมาณ 10% และคำนวณหา Young's modulus ได้ที่ 758 MPa ซึ่งค่าเหล่านี้เมื่อมีการเติมสารก่อผลึกแสดงในรูปที่ 3.8 ซึ่งแตกต่างจาก PLA เพียงเล็กน้อยเท่านั้น

จากงานวิจัยที่มีมาก่อน Li and Huneault²⁴ พบว่า เมื่อใช้ talc เป็นสารก่อผลึกให้กับ PLA ช่วยเพิ่มปริมาณผลึก ลดค่าการดึงที่จุดขาด และเพิ่มค่ายังก้มอดุลัส

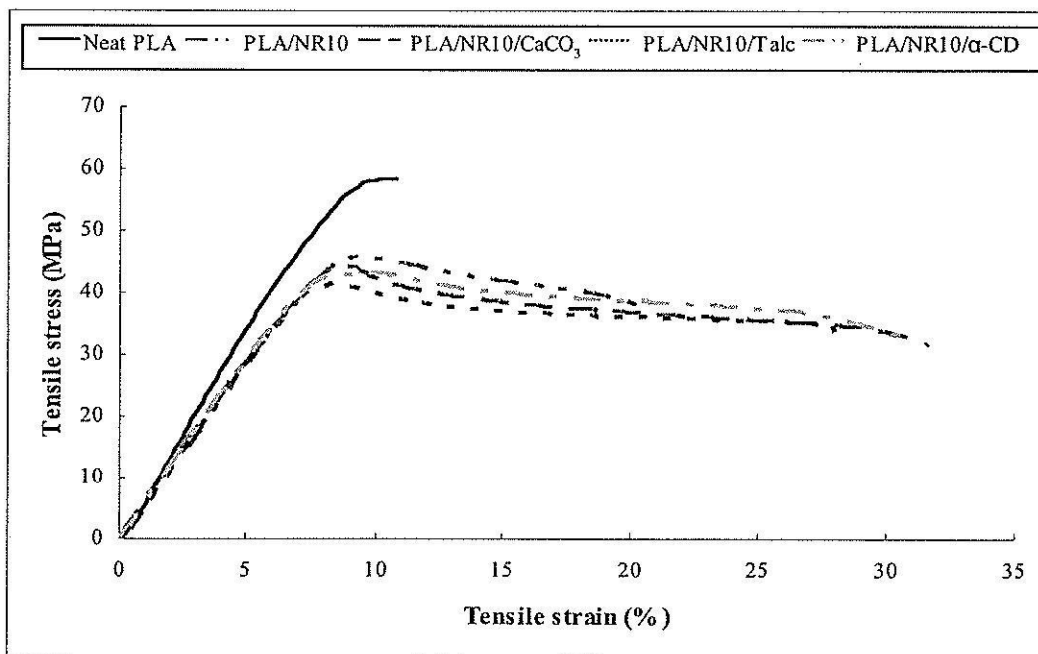


รูปที่ 3.7 ความเค้น-ความเครียดของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก

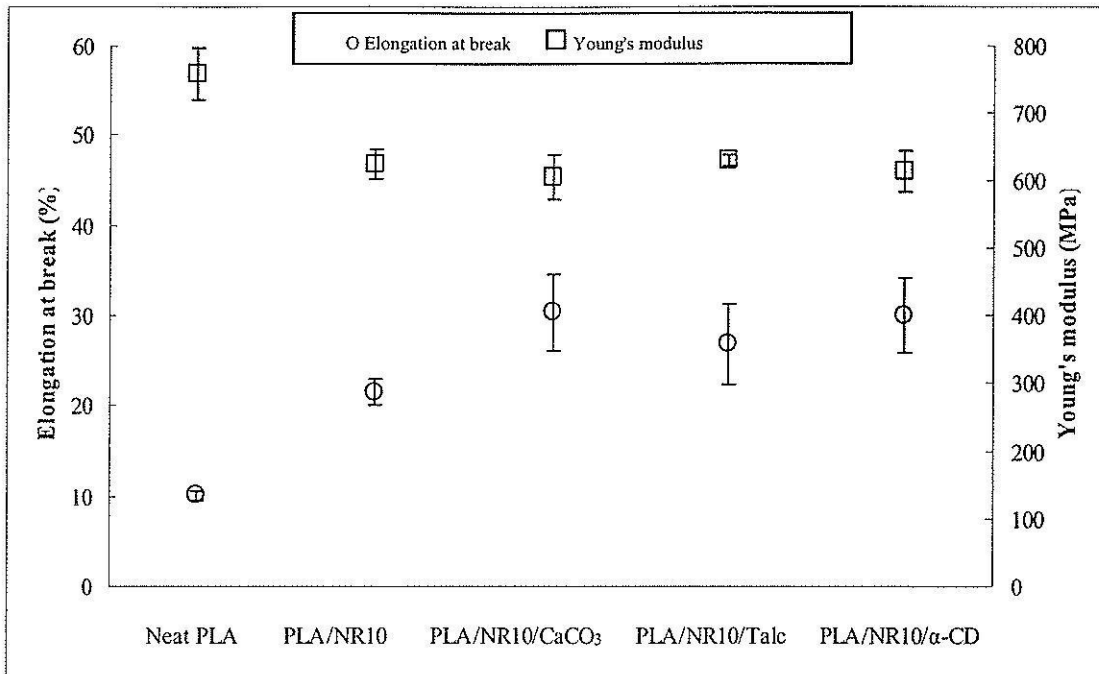


รูปที่ 3.8 ค่าระยะยืดที่จุดขาดและยังก้มอดุลัสของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก

กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก แสดงดังรูปที่ 3.9 จะเห็นว่า การเติมยางทำให้พอลิเมอร์ผสมดึงยึดได้สูงขึ้น โดยความแข็ง (ยังก์มอดุลัส) มีค่าลดลงเพียงเล็กน้อย เนื่องจากสมบัติที่โดดเด่นของยางธรรมชาติ คือ มีความยืดหยุ่นและความเหนียวสูงนั่นเอง ค่าระยะยืดที่จุดขาดและยังก์มอดุลัสของ PLA/NR ต่าง ๆ ได้รวบรวมแสดงในรูปที่ 3.10 จะเห็นได้ชัดว่า เมื่อเติมสารก่อผลึกจะช่วยเพิ่มระยะยืดที่จุดขาด ส่วนค่ายังก์มอดุลัสมีค่าไม่แตกต่างจากเมื่อไม่เติม จริงแล้ว การเติมสารก่อผลึกลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเมอร์กึ่งผลึกและยาง นอกจากจุดประสงค์เพื่อช่วยการเกิดผลึกแล้ว ยังประสงค์ให้ช่วยเพิ่มความแข็ง (มอดุลัส) ที่พอลิเมอร์กึ่งผลึกมักจะสูญเสียไปเมื่อเติมยาง ในกรณีของ PLA/NR นี้ สารก่อผลึกทั้งสามนี้ ไม่สามารถเพิ่มค่ามอดุลัสได้



รูปที่ 3.9 ความเค้น-ความเครียดของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก

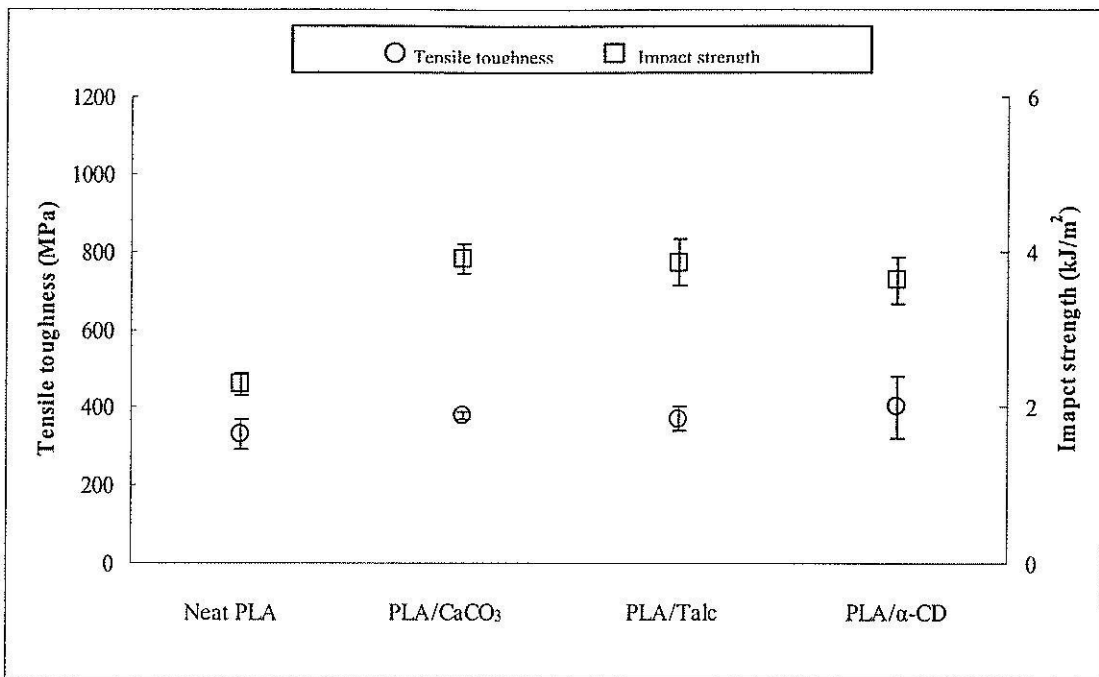


รูปที่ 3.10 ค่าระยะยืดที่จุดขาดและยังก์มอดุลัสของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก

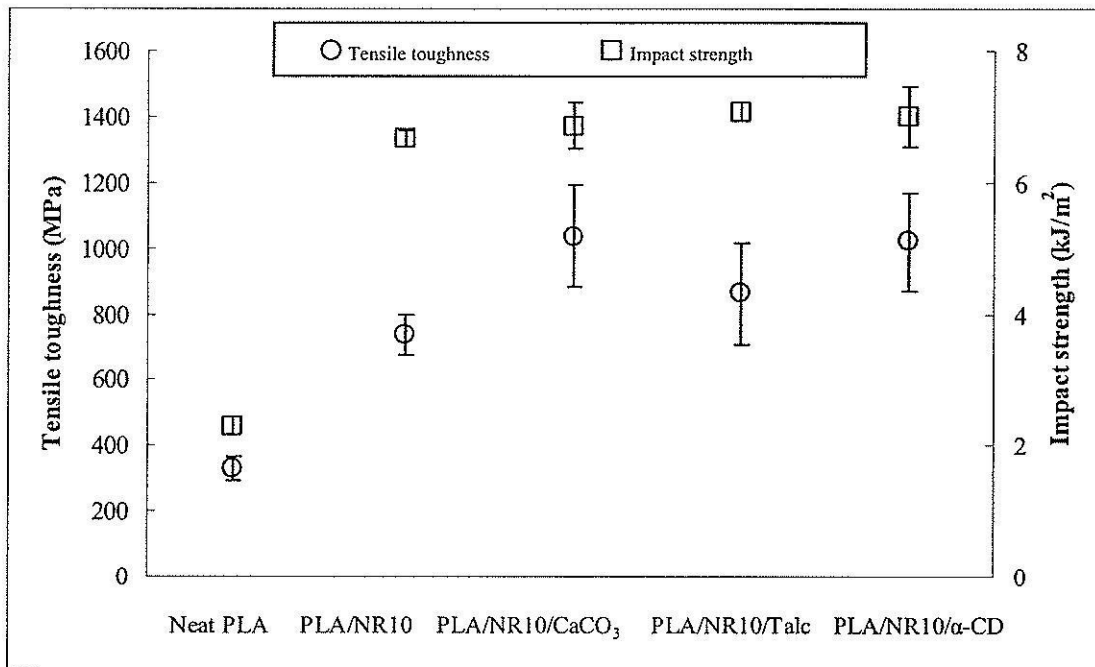
3.2.2 ค่าความเหนียวแบบแรงดึงและแบบแรงกระแทก (Tensile and impact toughness)

ความเหนียวแบบแรงดึงคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟระหว่างความเค้น-ความเครียด (รูปที่ 3.7) ส่วนความเหนียวแบบแรงกระแทกจะใช้ชิ้นงานที่มีการ notched ซึ่งค่าความเหนียวทั้งสองแบบของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก แสดงในรูปที่ 3.11 ซึ่งจะเห็นได้ว่า การเติมสารก่อผลึกแทบไม่ส่งผลต่อความเหนียวแบบแรงดึง ขณะที่การเติมสารก่อผลึกช่วยเพิ่มความเหนียวแบบแรงกระแทก

ความเหนียวแบบแรงดึงและความเหนียวแบบแรงกระแทก เป็นความเหนียวที่ได้จากการทดสอบที่อัตราการความเครียด (strain rate) ที่แตกต่างกัน แบบแรงดึงทำที่อัตราการความเครียดต่ำ (ความเร็วในการดึง 1 mm/min) ขณะที่แบบแรงกระแทกทำที่อัตราการความเครียดสูง ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการทดสอบทั้งสองเหมาะแก่การนำมาใช้ประโยชน์แตกต่างกัน สเฟียรูไลต์เกิดจากการรวมตัวเป็นชั้นของ lamellar crystal ซึ่งต่อเชื่อมกันด้วย tie molecules เมื่อขนาดของสเฟียรูไลต์เล็ก จะทำให้มีจำนวน tie molecules มาก ส่งผลให้พอลิเมอร์นั้นมีความเหนียวสูง^{25,26} กล่าวได้ว่า ขนาดของสเฟียรูไลต์ที่เล็กจะช่วยดูดซับพลังงานจากการกระแทกได้ดี จากหัวข้อก่อนหน้านี้ พบว่า สารก่อผลึกช่วยเพิ่มปริมาณผลึกและลดขนาดของสเฟียรูไลต์ ซึ่งสอดคล้องกับผลความเหนียวแบบแรงกระแทกที่ได้



รูปที่ 3.11 ความเหนียวแบบแรงดึง (สัญลักษณ์วงกลม) และแบบแรงกระแทก (สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม) ของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก



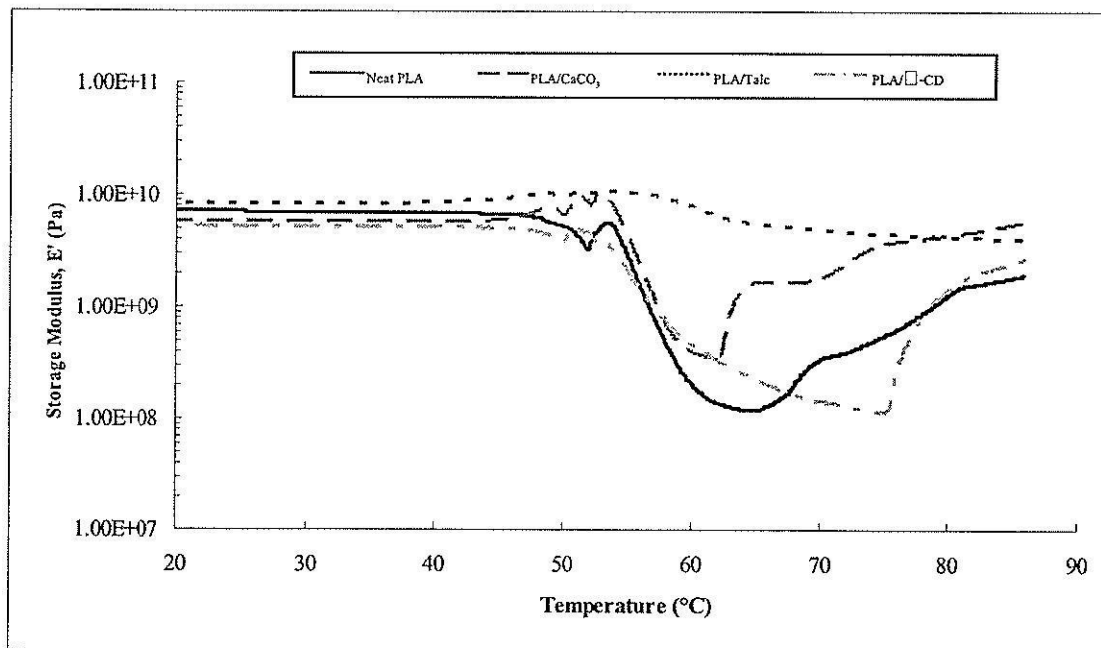
รูปที่ 3.12 ความเหนียวแบบแรงดึง (สัญลักษณ์วงกลม) และแบบแรงกระแทก (สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม) ของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก

ความเหนียวแบบแรงดึงคำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟระหว่างความเค้น-ความเครียด (รูปที่ 3.9) ส่วนความเหนียวแบบแรงกระแทกจะใช้ชิ้นงานที่มีการ notched ซึ่งค่าความเหนียวทั้งสองแบบของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก แสดงในรูปที่ 3.12 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการผสมยางช่วยเพิ่มความเหนียวทั้งสองแบบอย่างมาก การเติมสารก่อผลึกลงในพอลิเมอร์ผสมยิ่งช่วยเพิ่มความเหนียวแบบแรงดึง ขณะที่ไม่ส่งผลต่อความเหนียวแบบแรงกระแทก กล่าวได้ว่า ขงธรรมชาติที่ผสมลงในพอลิแลกติกแอซิดมีบทบาทอย่างมากต่อสมบัติด้านความเหนียว

3.2.3 สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical properties)

ในการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตนี้ สามารถให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์ทางด้านความร้อนและเชิงกล จะให้ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว ค่ามอดุลัสสะสม (storage modulus, E') ซึ่งบ่งบอกความแข็งของวัสดุ และ loss tangent ($\tan \delta$) ซึ่งบ่งบอกการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ได้

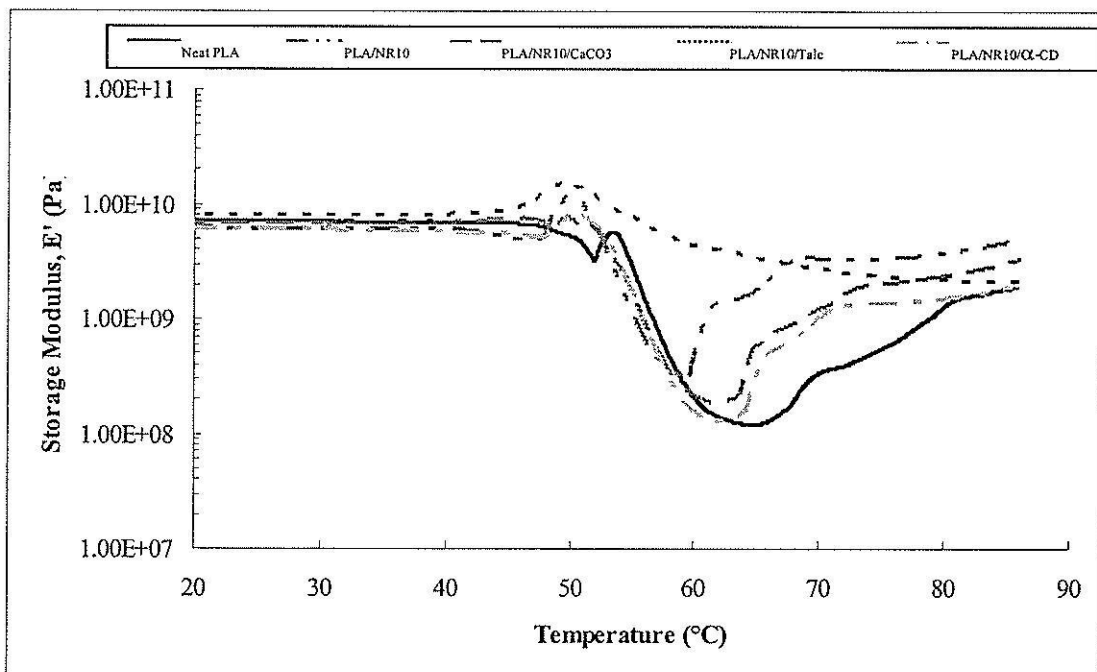
รูปที่ 3.13 เป็นกราฟของมอดุลัสสะสม (E') ที่อุณหภูมิช่วง 20 – 85°C ของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก จะเห็นว่า E' ของ PLA จะลดลงอย่างมากที่อุณหภูมิช่วง 50-60°C แสดงถึง T_g



รูปที่ 3.13 กราฟระหว่างมอดุลัสสะสม (E') และอุณหภูมิของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก

ของ PLA นี้ ซึ่งสอดคล้องกับค่า T_g ที่ได้จาก DSC ค่า E' ของ PLA ที่มีการเติมสารก่อผลึกไม่แตกต่างเมื่อไม่เติม เป็นที่น่าสังเกตว่า E' ของ PLA เมื่อเติม talc จะลดลงน้อยกว่าที่ T_g บ่งบอกถึงปริมาณผลึกที่สูง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงกว่า T_g กลับพบว่า E' ของทุกตัวอย่าง (ยกเว้น talc ที่คงที่) มีค่าสูงขึ้น ทั้งนี้ น่าจะเกิดจากการเกิดผลึกเมื่อให้ความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น การเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของ PLA สูงขึ้นทำให้มีโอกาสเกิดผลึกได้เพิ่มขึ้น²⁷

สำหรับพอลิเมอร์ผสม PLA/NR พบว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า T_g ของ PLA ค่า E' ไม่แตกต่างจากของ PLA (รูปที่ 3.14) แสดงว่า ยางที่เติม (ปริมาณ 10% โดยน้ำหนัก) ไม่ทำให้ความแข็งแรงเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัย ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดสอบการดึง เมื่อเติมสารก่อผลึก ผลที่ได้ก็เป็นลักษณะเดียวกับผลของ PLA (รูปที่ 3.13)



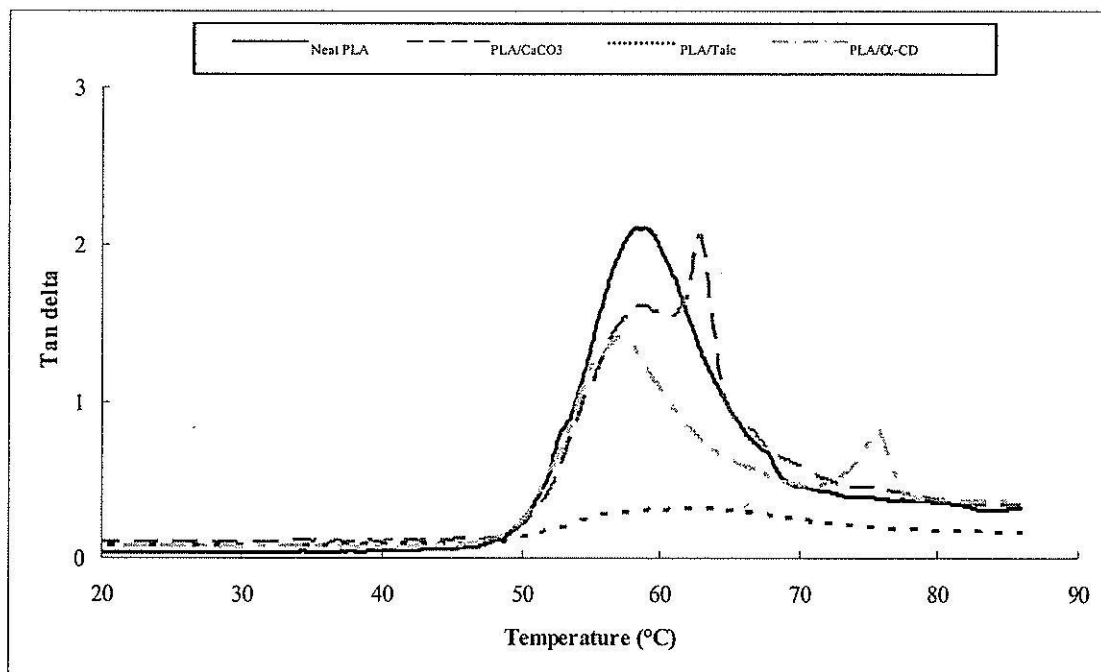
รูปที่ 3.14 กราฟระหว่างมอดุลัสสะสม (E') และอุณหภูมิของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก

ค่า $\tan \delta$ เป็นอัตราส่วนระหว่างค่ามอดุลัสสูญเสีย (loss modulus, E'') ต่อมอดุลัสสะสม (E') เป็นการวัดการกระจายพลังงาน (energy dissipation) ซึ่งไวต่อการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุล การลดลงของความสูงของพีค $\tan \delta$ บ่งบอกว่าการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลที่ถูก

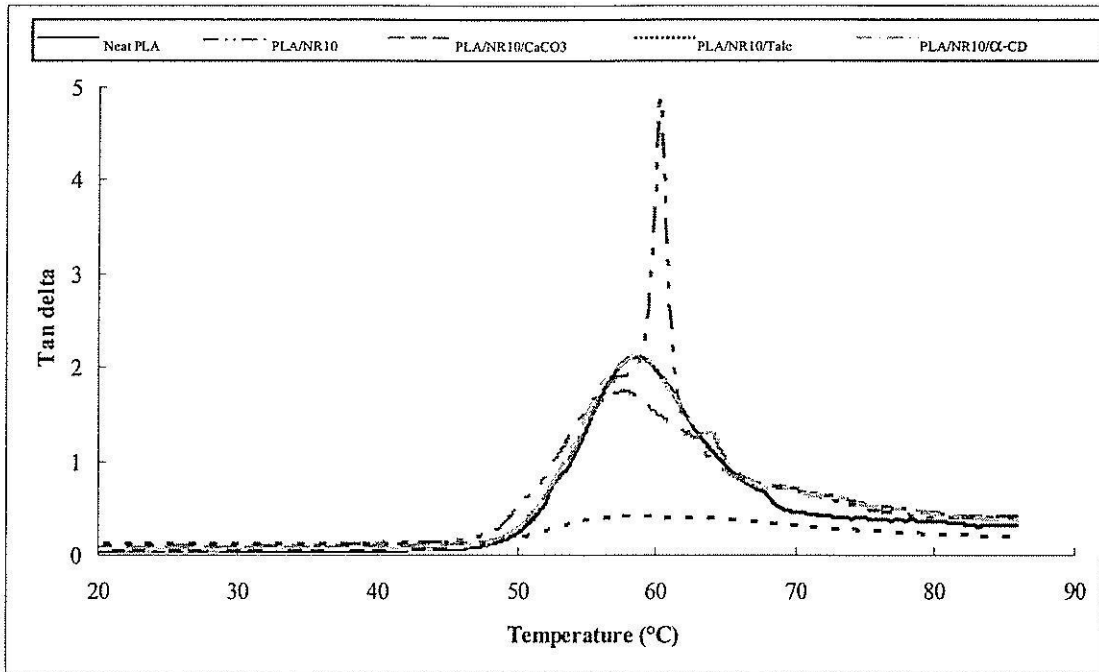
จำกัด จากงานวิจัยที่มีมาก่อน Liu และคณะ²⁷ ได้อธิบายเกี่ยวกับความสูงของพีค $\tan \delta$ ว่าเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนไหวของส่วนย่อยอิสระ (free chain segment) ในพอลิเมอร์ ลักษณะพีค $\tan \delta$ ที่แคบและสูงเป็นลักษณะที่พบในพอลิเมอร์อสัณฐาน ขณะที่ลักษณะพีคที่กว้างและต่ำเป็นลักษณะที่พบในพอลิเมอร์กึ่งผลึก ซึ่งการเคลื่อนไหวของสายโซ่ถูกจำกัดด้วยส่วนผลึก

จากรูปที่ 3.15 กราฟระหว่าง $\tan \delta$ และอุณหภูมิของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก จะเห็นว่า ความสูงของพีค $\tan \delta$ เรียงลำดับจากต่ำไปสูง ของ PLA ที่เติม talc < PLA ที่เติม α -CD < PLA ที่เติม CaCO_3 < PLA ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณผลึกที่มี กรณีที่ PLA นั้นมีปริมาณผลึกสูง ผลึกจะจำกัดการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุล talc เป็นสารก่อผลึกที่ให้ปริมาณผลึกสูงสุด ทำให้พีค $\tan \delta$ มีความสูงน้อยที่สุด

กราฟระหว่าง $\tan \delta$ และอุณหภูมิของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก แสดงดังรูปที่ 3.16 พบว่า เมื่อมีการเติมสารก่อผลึก ลักษณะพีค $\tan \delta$ ของ PLA/NR ที่ได้ไม่แตกต่างจากกรณี PLA ทั้งที่เติมและไม่เติมสารก่อผลึก เป็นที่น่าสังเกต ลักษณะพีคของ PLA/NR เมื่อไม่เติมสารก่อผลึกแคบและสูงกว่ากรณีที่เติมสารก่อผลึก เป็นการบ่งบอกว่าไม่มีการจำกัดการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลในช่วงเปลี่ยนสภาพแก้วนี้



รูปที่ 3.15 กราฟระหว่าง $\tan \delta$ และอุณหภูมิของ PLA ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก

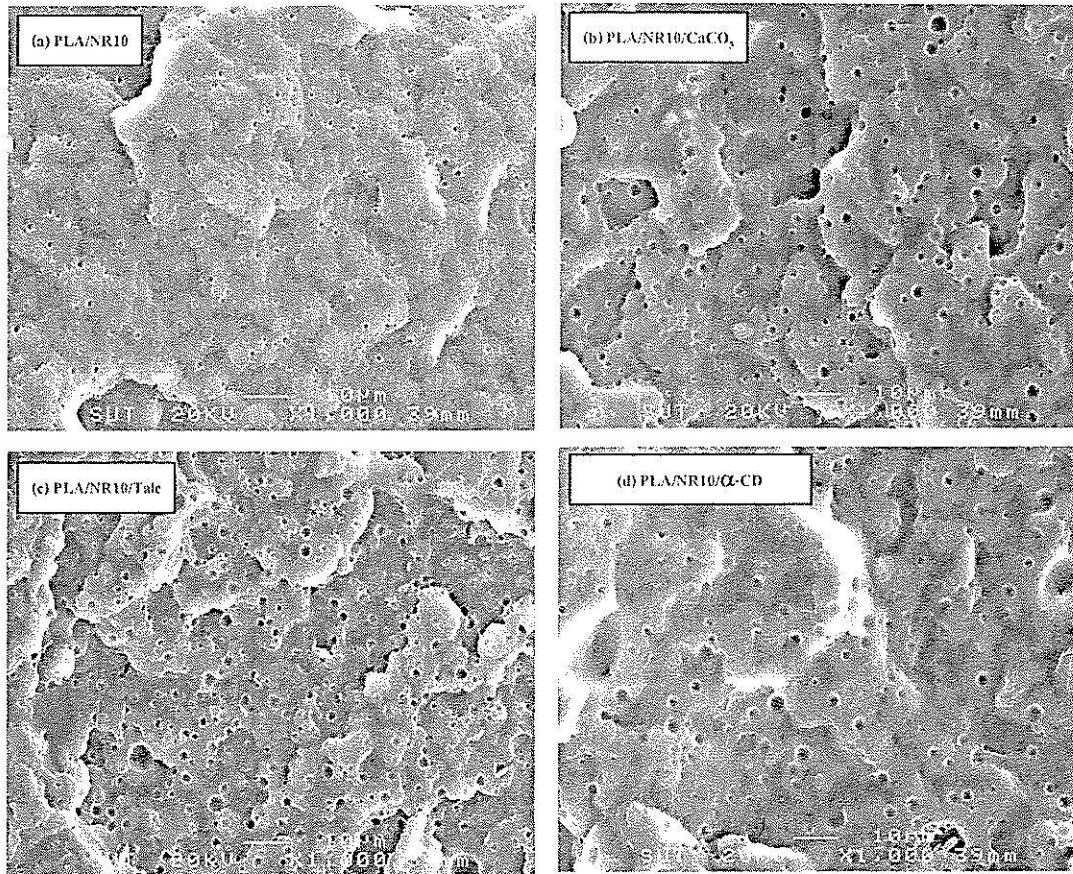


รูปที่ 3.16 กราฟระหว่าง $\tan \delta$ และอุณหภูมิของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก

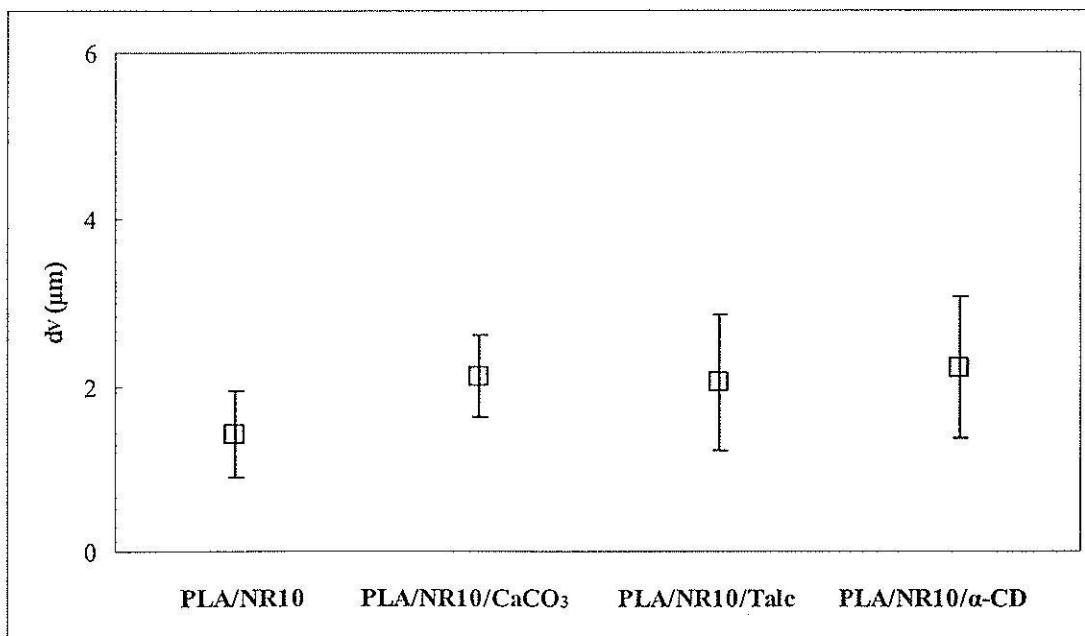
3.3 ลักษณะวิทยา (Morphology)

ในหัวข้อก่อนหน้านี้ ได้แสดงผลของสารก่อผลึกต่อสมบัติเชิงกลของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/NR ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้างสเฟียรูไลต์ อย่างไรก็ตาม ในกรณีของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งประกอบด้วยเฟสเมทริกซ์ของ PLA และเฟสกระจายของ NR ซึ่งขนาดของเฟสกระจายอาจเปลี่ยนแปลงได้เมื่อมีการเติมสารก่อผลึก ดังนั้น จึงนำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการกระแทกมาส่องบริเวณพื้นผิวหน้า (fractured surface) โดยใช้เทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (SEM) เพื่อศึกษาผลของสารก่อผลึกที่อาจมีต่อขนาดของเฟสกระจาย

ภาพไมโครกราฟจาก SEM ของ PLA/NR ที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก แสดงดังรูปที่ 3.17 จะเห็นว่า บริเวณพื้นผิวของ PLA/NR จะเรียกว่า (ขรุขระน้อยกว่า) กรณีที่มีการเติมสารก่อผลึกทั้งสาม ความเรียบหรือขรุขระของบริเวณผิวหน้าจะสัมพันธ์กับค่าความเหนียวแบบกระแทก อย่างไรก็ตาม ทุกกรณีจะพบรูที่แสดงถึงอนุภาคยางที่ผ่านการเคลือบด้วยทองที่มีรูปร่างกลม เมื่อคำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยเชิงปริมาตรตามสมการที่ 2.2 พบว่า เมื่อเติมสารก่อผลึกจะได้อนุภาคยางที่มีขนาดใหญ่ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 3.18 เป็นที่ทราบกันว่า ขนาดของอนุภาคเฟสกระจายส่งผลต่อ



รูปที่ 3.17 ไมโครกราฟจาก SEM บริเวณผิวหน้าของชิ้นงานของ PLA/NR ที่ผ่านการทดสอบแรงกระแทกที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึก



รูปที่ 3.18 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยโดยปริมาตรของยางใน PLA/NR ที่มีและไม่มีสารเติมสารก่อผลึก

สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม ขนาดอนุภาคยางที่เหมาะสมจะให้ความเหนียวสูงสุด ขนาดที่ใหญ่กว่า 20 ไมครอนจะไม่ส่งผลต่อความเหนียว ขนาด 0.5-5 ไมครอนเป็นขนาดอนุภาคที่มีประสิทธิภาพในการเสริมความเหนียว PLA/NR ทั้งที่ไม่มีและมีการเติมสารก่อผลึกแสดงอนุภาคที่มีขนาดในช่วง 1-3 ไมครอน ซึ่งสอดคล้องกับช่วงที่เพิ่มประสิทธิภาพความเหนียวได้ อย่างไรก็ตามความเหนียวแบบแรงกระทำของพอลิเมอร์ผสมเหล่านี้ไม่แตกต่างกัน (สัญลักษณ์สี่เหลี่ยม ในรูปที่ 3.12) ทั้งที่ขนาดอนุภาคต่างกัน เมื่อมีการเติมสารก่อผลึก กล่าวได้ว่า การมียางธรรมชาติเป็นส่วนผสมและขนาดสเฟียรูไลท์เป็นปัจจัยหลักในการเสริมความเหนียวของพอลิแลกติกแอซิด

บทที่ 4

สรุปและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาผลของสารก่อผลึกสามชนิด คือ α -ไซโคลเดคทริน ทัลค์ และ แคลเซียมคาร์บอเนต ที่มีต่อการตกผลึกของพอลิแลกติกแอซิดและพอลิเมออร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและยางธรรมชาติ ซึ่งส่งผลกระทบต่อสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของพอลิเมออร์นี้ พบว่า สำหรับพอลิแลกติกแอซิด สารก่อผลึก α -ไซโคลเดคทรินซึ่งเป็นสารที่ได้จากวัชพืชรธรรมชาติ และทัลค์ ช่วยทำให้เกิดผลึกได้เร็วขึ้น สารก่อผลึกทั้งสามช่วยเพิ่มปริมาณผลึก และช่วยเพิ่มความเหนียวอันเป็นผลเนื่องมาจากขนาดของสเฟียรูไลต์ที่เล็กลงเมื่อเติมสารก่อผลึก ขณะที่ยังคงค่าความแข็ง สำหรับพอลิเมออร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและยางธรรมชาติ ทัลค์และแคลเซียมคาร์บอเนตช่วยทำให้เกิดผลึกได้เร็วขึ้นและช่วยเพิ่มปริมาณผลึก อย่างไรก็ตาม ทัลค์จะให้ผลึกที่มีความเป็นระเบียบสมบูรณ์น้อยทั้งในกรณีพอลิแลกติกแอซิดและพอลิเมออร์ผสม สารก่อผลึกทั้งสามส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลไม่แตกต่างกันอย่างมีนัย ขณะที่การผสมยางธรรมชาติส่งผลอย่างมีนัย การเติมสารก่อผลึกทั้งสามทำให้ขนาดอนุภาคยางเพิ่มขึ้น แต่ไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติความเหนียวแบบแรงกระแทกเช่นกัน

จากงานวิจัยนี้ จะเห็นว่า การใช้สารก่อผลึกช่วยทำให้การเกิดผลึกของพอลิแลกติกแอซิดเร็วขึ้น และเมื่อผสมด้วยยางธรรมชาติจะยิ่งช่วยเสริมสมบัติด้านความเหนียวได้ สามารถใช้เป็นข้อมูลเพื่อประกอบการเลือกวัตถุดิบ อัตราส่วนการผสมและสภาวะในการขึ้นรูปเพื่อผลิตผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมได้ นอกจากนี้ จากผลการวิจัยบางส่วนน่าจะขยายสู่การวิจัยเชิงลึก อาทิเช่น ชนิดของสารก่อผลึกต่อโครงสร้างผลึกแบบต่าง ๆ บทบาทของผลึกที่มีโครงสร้างผลึกแตกต่างกันของพอลิแลกติกแอซิดจะส่งผลกระทบต่อสมบัติด้านต่าง ๆ อย่างไรดังเช่นกรณีของพอลิโพรพิลีน เป็นต้น

เอกสารอ้างอิง (References)

1. Kolstad, J.J. (1996), *J. Appl Polym Sci.*, 62, 1079.
2. Hollinger, M.A. (1990), *Toxicol. Lett.*, 52, 121.
3. Schmidt, S.C.; Hillmyer, M.A. (2001), *J. Polym Sci. Polym Phys*, 39, 300.
4. Nam, J.Y.; Okamoto, M.; Okamoto, H.; Nakano, M.; Usuki, A.; Matsuda, M. (2006), *Polymer*, 47, 1340.
5. Jiang, L., Zhang, J. and Wolcott, M. P. (2007). Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms. *Polymer* 48(26): 7632-7644.
6. Harada, A.; Kamachi, M. (1990), *Macromolecules*, 23, 2821.
7. Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. (1992), *Nature*, 356, 325.
8. Rusa, C.C.; Tonelli, A.E. (2000), *Macromolecules*, 33, 5321.
9. Jia, X.; Wang, X.; Tonelli, A.E.; White, J.L. (2005), *Macromolecules*, 38, 2775.
10. Shuai, X.; Wei, M.; Porbeni, F.E.; Bullions, T.A.; Tonelli, A.E. (2002), *Biomacromolecules*, 3, 201.
11. Wei, M.; Shuai, X.; Tonelli, A.E. (2003), *Biomacromolecules*, 4, 783.
12. Rusa, C.C.; Wei, M.; Bullions, T.A.; Rusa, M.; Gomez, M.A.; Porbeni, F.E.; Wang, X.; Shin, I.D.; Balik, C.M.; White, J.L.; Tonelli, A.E. (2004), *Cryst. Growth Des.*, 4, 1431.
13. Dong, T.; Kai, W.; Pan, P.; Cao, A.; Inoue, Y. (2007), *Macromolecules* 2007, 40, 7244.
14. He, Y.; Inoue, Y. (2003), *Biomacromolecules*, 4, 1865.
15. He, Y.; Inoue, Y. (2004), *J. Polym Sci. Polym Phys*, 2004, 42, 3461.
16. Vogel, R.; Tandler, B.; Haussler, L.; Jehnichen, D.; Brunig, H. (2006), *Macromol. Biosci.*, 6, 730.

17. Tsuji, H.; Ikada, Y. (1996). Blends of isotactic and atactic poly(lactide)s: 2. Molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt. *Polymer* 37(4): 595-602.
18. Wang, Y.; Ribelles, J. L.G.; Sánchez, M. S.; Mano, J. F. (2005). Morphological contributions to glass transition in poly(L-lactic acid). *Macromolecules* 38(11): 4712-4718.
19. Patcharaporn Somdee (2009), Natural rubber toughening polylactic acid, M.Eng. Thesis, Suranaree University of Technology.
20. Sarasua, J.R.; Prud'homme, R. E.; Wisniewski, M.; Borgne, A. L.; Spassky, N. (1998). Crystallization and melting behavior of polylactides. *Macromolecules* 31(12): 3895-3905.
21. Zhang, J.; Tashiro, K.; Tsuji, H.; Domb, A.J. (2008). Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules* 38:1352-1357.
22. Fanegas, N.; Gómez, M.A.; Marco, C.; Jiménez, I.; Ellis, G. (2007). Influence of a nucleating agent on the crystallization behaviour of isotactic polypropylene and elastomer blends. *Polymer* 48: 5324-5331.
23. Rosen, S. L.(1993). Fundamental principles of polymeric materials. New York: John Wiley & Sons.
24. Li, H.; Huneault, M. A. (2007). Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). *Polymer* 48(23): 6855-6866.
25. Arends, C. B. (1996). Polymer toughening. New York: Marcel Dekker.
26. Zhang, X.; Xie, F.; Pen, Z.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Zhou, W. (2002). Effect of nucleating agent on the structure and properties of polypropylene/poly(ethylene-octene) blends. *Eur Polym J.* 38:1-6.
27. Liu, X.; Dever, M.; Fair, N.; Benson, R. S. (1997). Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and poly(ethylene/butylene succinate) blends. *J. Envi Polym Deg* 5(4): 225-235.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก ผลงานทางวิชาการ



The Fourth International Workshop for Far East Young Rheologists (IWFEAYR-4)
January 21-23, 2009 Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand

**EFFECT OF NUCLEATING AGENT ON CRYSTALLIZATION AND
DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID
AND NATURAL RUBBER BLENDS**

B. Suksut^{1,2} and C. Deeprasertkul^{1,2}

¹School of Polymer Engineering, Institute of Engineering,

Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand.

²Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials,
Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

From our previous study, it was found that natural rubber (NR) can improve toughness of polylactic acid (PLA). At 10% wt of NR, the blend gave the highest impact strength and tensile toughness. However, blending with NR decreased the stiffness of PLA. To overcome this, using nucleating agent is considered. Three nucleating agents, calcium carbonate, talc and cyclodextrin are used. Here effects of nucleating agent on crystallization and dynamic mechanical properties of the blend in comparison to PLA are investigated. Differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA) were employed. It was found that the cold crystallization temperature and the degree of crystallinity of both PLA and PLA/NR blends increase in the presence of nucleating agents. In the glassy region, nucleating agents did not significantly affect the storage modulus (E') of the samples. For neat PLA, the storage modulus (E') was found to dramatic drop around 50-60 °C and increase at higher temperature before leveling off. In the $\tan \delta$ plots, two peaks were observed as one at lower temperature corresponding to the glass transition temperature (T_g) and another at higher T. The latter may relate to the cold crystallization, the formation of more perfect crystal forms or temperature rate/frequency dependence of the T_g . Similar results were observed in the PLA with the addition of calcium carbonate or cyclodextrin and PLA/NR blends with cyclodextrin. However, when using talc the drop of E' values is much less and a very weak and broad $\tan \delta$ peak was observed in both PLA and PLA/NR blends. The addition of nucleating agent to the PLA and PLA/NR samples increases the T_g , of which talc shows the highest increase. These results suggest that nucleating agents not only affect the crystallization of both PLA and PLA/NR blends but also their dynamic mechanical properties in the vicinity of T_g .

Acknowledgement: This work is supported by the National Research Council of Thailand and Suranaree University of Technology. BS is grateful to the Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University for scholarships.

ประวัติคณะผู้วิจัย

1. ชื่อ(ภาษาไทย) นางสาวจันทิมา ดีประเสริฐกุล
(ภาษาอังกฤษ) Miss Chantima Deeprasertkul
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 1018 00922 64 1
3. ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์
4. หน่วยงานที่อยู่ติดต่อได้พร้อมโทรศัพท์ โทรสาร และ E-mail
สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ถนนมหาวิทยาลัย ต. สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000
โทรศัพท์/โทรสาร 044-22 4434/044-22 4605
E-mail chantima@sut.ac.th
5. ประวัติการศึกษา
2544 Ph.D (Macromolecular Science) Case Western Reserve University, USA.
2537 วท.ม. (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์) มหาวิทยาลัยมหิดล ประเทศไทย
2534 วท.บ. (วิทยาศาสตร์เคมี) มหาวิทยาลัยมหิดล ประเทศไทย
6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
Polymer rheology
Polymer melts, blends and suspensions
7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ
 - 7.1 งานวิจัยที่ดำเนินการเสร็จสิ้น
 - 7.1.1 โครงการ การศึกษาความไม่สม่ำเสมอของการไหลของพอลิเมอร์ผสมในกระบวนการอัดรีด
แหล่งทุนสนับสนุน: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สถานภาพ: หัวหน้าโครงการวิจัย)
 - 7.1.2 โครงการ ผลของการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของยางและปริมาณของแข็งต่อความหนืดของน้ำยางธรรมชาติ แหล่งทุนสนับสนุน: สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ฝ่ายอุตสาหกรรม (สถานภาพ: หัวหน้าโครงการวิจัย)
 - 7.1.3 โครงการ การคัดเลือกแบคทีเรียที่มีศักยภาพในการผลิตพอลิไฮดรอกซีแอลคาโนเอท (พีเอชเอ) จากแป้งมันสำปะหลังและน้ำตาลจากอ้อย แหล่งทุนสนับสนุน: สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) (สถานภาพ: ผู้ร่วมวิจัย) ปีงบประมาณ 2550
 - 7.2 งานวิจัยที่กำลังทำ
 - 7.2.1 โครงการ การศึกษาสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับยางธรรมชาติ แหล่งทุนสนับสนุน: สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) (สถานภาพ: หัวหน้าโครงการ) ปีงบประมาณ 2551-2552

7.2.2 โครงการ การศึกษาผลของสารก่อผลึกต่อการตกผลึกของพอลิแลคติกแอซิด แหล่งทุนสนับสนุน: สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) (สถานภาพ: หัวหน้าโครงการ) ปีงบประมาณ 2552

8 ผลงานทางวิชาการ

- Ratchanok Thanaman, and Chantima Deeprasertkul, "Linear Viscoelastic Properties of Nanosilica Filled Polyethylene Melts," Proceedings of The 5th International Workshop for East Asian Young Rheologists , Pusan National University, Pusan, Korea, January 21-23 (2010).
- Buncha Suksut, and Chantima Deeprasertkul, "Effect of Nucleating Agent on Crystallization and Dynamic Mechanical Properties of Polylactic acid and Natural Rubber Blends," Proceedings of The 4th International Workshop for Far East Asian Young Rheologists (IWFEAYR-4), Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima, Thailand, January 21-23 (2009).
- Patcharaporn Somdee, Buncha Suksut, and Chantima Deeprasertkul, "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).
- J. Sridee, C.Ruksakulpiwat, and C. Deeprasertkul, "Flow Behavior of Natural Rubber Latex Concentrates: Effect of Volume Fraction and Temperature," Proceedings of The 42nd IUPAC World Polymer Congress, Taipei, Taiwan, June 29-July 4, (2008) p.112.
- พรทิพย์ ประกามณีวงศ์ ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์ และ จันทิมา ดีประเสริฐกุล. (2550). ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของแข็ง ขนาดอนุภาคและสมบัติวิทยากระแสของน้ำยางธรรมชาติ. วารสารวิทยาศาสตร์มข. 35(4): 239-245.
- จันทิมา ดีประเสริฐกุล และ ไชยวัฒน์ รักสกุลพิวัฒน์. (2549). ผลของการกระจายตัวของขนาดอนุภาคยางและปริมาณของแข็งต่อความหนืดของน้ำยางธรรมชาติ. ใน: วิจัยยางพารา เพื่ออนาคตที่ยั่งยืน, วารสารณ์ ขจรไชยกุล. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.), กรุงเทพมหานคร, หน้า 269-277.
- Jatupom Sridee, Chantima Deeprasertkul, Chaiwat Ruksakulpiwat, "Applicability of Mooney and Krieger-Dougherty equations to natural rubber latex," 31st Congress on Science and Technology of Thailand, Nakhon Ratchasima, Thailand, Oct.18-20, (2005) p.228
- C.Deeprasertkul and M.Jakkujan "Effect of Molecular Weight and Comonomer Content on Capillary Flow Instabilities of Metallocene Ethylene/1-Octene Copolymer," 8th Pacific Polymer Conference, Bangkok, Thailand, Nov. 25-27, (2003) p.133

- C. Deeprasertkul and M.Jakkujan "Dependence of Temperature and Comonomer Content on Pressure Oscillation of Metallocene Ethylene/Octene Copolymer in Capillary Flow," *29th Congress on Science and Technology of Thailand*, KhonKaen, Thailand, Oct.20-22, (2003) p.210
- C. Deeprasertkul and S.Yaisang "Flow Instabilities of High Density Polyethylene/Low Density Polyethylene Blends," *29th Congress on Science and Technology of Thailand*, KhonKaen, Thailand, Oct.20-22, (2003) p.215