

สัญญาเลขที่ RDG5550072 V.1

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการสมบัติของไบโอพลาสติกอีลาสโตเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด
และยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์
เป็นสารตัวเติมเพื่อทำฟิล์มคลุมดิน
Properties of Polylactic Acid/Epoxidized natural rubber
Bioplastic Elastomer incorporating with TiO_2 fillers
for Mulch Film Application

คณะผู้วิจัย สังกัด

1. นางสาวปราณี น้อยหนู คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
2. รศ.ดร. สายันต์ แสงสุวรรณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

ชุดโครงการ “โครงการวิจัยขนาดเล็กเรื่องยางพารา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี”
สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)
และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย วช-สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อลดความความเปราะและปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นสารเพิ่มความเหนียว และไททานเนียมไดออกไซด์เกรดรูไทด์เป็นสารเพิ่มความเสถียรต่อความร้อนและรังสีอัลตราไวโอเลต ทำการผสมพอลิเมอร์ระหว่าง PLA/ENR ที่อัตราส่วน 90/10 โดยแปรชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมลและแปรปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr ซึ่งทำการผสมโดยใช้เครื่องอัดรีดสกรูคู่ที่อุณหภูมิ 155-165 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 40 รอบ/นาที ตัดเม็ดและอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่องรีดฟิล์ม ที่อุณหภูมิ 155-170 องศาเซลเซียส โดยใช้ลมสำหรับการหล่อเย็นของฟิล์มและขึ้นรูปฟิล์มมีความหนาเท่ากับ 50-80 ไมครอน ทำการทดสอบสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล ลักษณะสัณฐานวิทยา การทนต่อรังสียูวีและการย่อยสลายได้ในดิน จากการศึกษาพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับขึ้นรูปฟิล์มคือ PLA/ENR50 (90/10) และเติมไททานเนียมไดออกไซด์ 10 phr ซึ่งพอลิแลคติกแอซิดเข้ากับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ได้ดีที่ปริมาณอีพอกไซด์เท่ากับ 50% โดยโมล พอลิเมอร์ผสมส่วนใหญ่เป็นอสัณฐานและยางธรรมชาติอีพอกไซด์เกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลกับพอลิแลคติกแอซิดได้ดี ในขณะที่ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ปริมาณอีพอกไซด์ 25% โดยโมล เข้ากับพอลิแลคติกแอซิดได้ไม่ดีเนื่องจากมีความเป็นขั้วที่ต่ำส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนลดลง การเติม ENR50 และไททานเนียมไดออกไซด์ มีผลทำให้เสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้นจากการทดสอบด้วยเทอร์โมกราวิเมตริกแอนนาไลซิส พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวที่ 5%โดยน้ำหนัก ($T_d, 5\%$) มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นซึ่งสูงกว่า Neat PLA จาก 120.1 องศาเซลเซียส เป็น 284.7 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด 10% โมดูลัส และความทนทานต่อการฉีกขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 33.06 MPa, 3%, 0 Mpa, 212.46 mN เป็น 51.56 Mpa, 63.40%, 39.56 MPa และ 392.39 mN ตามลำดับ และมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์ เท่ากับ 10 phr ดังนั้นการเติมยาง ENR50 และไททานเนียมไดออกไซด์ทำให้พอลิแลคติกแอซิดมีความเหนียวและเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้นตามปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นและมีค่าสูงกว่า neat PLA จากลักษณะสัณฐานวิทยาพบว่าพื้นผิวมีความราบเรียบและมีการกระจายของยางไปบนเมทริกซ์ของพอลิแลคติกแอซิดได้ดี แต่ฟิล์มดังกล่าวไม่ทนต่อการบ่มเร่งสภาวะด้วย QUV ซึ่งฟิล์มแตกและเป็นผงเมื่อได้รับรังสียูวีและฟิล์มที่ไม่ได้รับรังสียูวีสามารถย่อยสลายในดินได้ 23.49% ที่ระยะเวลาในการย่อยสลาย 5 เดือน อย่างไรก็ตามพบว่าการเติมยาง ENR และไททานเนียมไดออกไซด์สามารถเพิ่มความเหนียวและความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดและฟิล์มสามารถไถ่ฝงกลบลงไปในดินได้ภายหลังจากเสร็จสิ้นการใช้งาน

คำสำคัญ ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ พอลิแลคติกแอซิด ไททานเนียมไดออกไซด์ ฟิล์มคลุมดิน

Abstract

The aim of this research was to reduce and improve the brittleness and thermal properties of poly lactic acid (PLA), respectively. Epoxidized natural rubber (ENR) was used to enhance the toughness and rutile titanium dioxide (R-TiO₂) as filler was also incorporated to improve the thermal properties and ultraviolet stability of the PLA. 10wt% ENR with epoxidation contents of 25 mol% (ENR25) and 50 mol% (ENR50) and various TiO₂ contents (0-15 phr) were compounded with PLA by using a twin-screw extruder at 155-165°C and a rotor speed of 40 rpm. The pellets of blends were dried in an oven of 24 h at 60 °C for removing of moisture before use. After that a thin film of 50-80 µm thick was fabricated using a cast film extruder at 155-170°C and cooled down under air flow. Thermal and mechanical properties, morphology, ultraviolet radiation resistance and biodegradable of PLA/ENR/R-TiO₂ thin film were investigated. The result showed that the optimal ratio was PLA/ENR50 (90/10 by weight) and 10 phr R-TiO₂. ENR50 exhibited a better compatible with PLA and all polymer blends were amorphous, thus the ENR was a good crosslinker with PLA. However, the PLA showed a poor compatibility with ENR25 owing to the decreasing of polar groups of ENR and resulted in the reduction in mechanical and thermal properties. The thermal stability of PLA/ENR50 was found to improve with addition of R-TiO₂. From thermo gravimetric analysis indicated that the addition of 10 phr R-TiO₂ increased in the decomposition temperature at 5% weight loss (Td5%) of PLA/ENR than that of neat PLA from 120.1°C to 284.7°C. Beside, tensile strength, elongation at break, 100% modulus and tear strength of PLA/ENR thin film were enhanced from 33.06 MPa, 3%, 0 Mpa, 212.46 mN to 51.56 Mpa, 63.40%, 39.56 MPa and 392.39 mN, respectively and presented a maximum value at 10phr TiO₂. From morphology study, the ENR 50 phase showed a good dispersion in PLA matrix but exhibited less resistance of QUV ageing resulting in cracking and dust of the film. After biodegradation, the non-UV radiation film can degrade under 5 months of 23.49%. In conclusion, the addition of ENR and TiO₂ was found to enhance both toughness and thermal stability of PLA and the film can be buried and covered up/down in the land after finished from the use.

Keywords: epoxidized natural rubber; poly lactic acid; Titanium dioxide; Mulch film

บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สมบัติของไบโอพลาสติกอีลาสโตเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และ
ยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมเพื่อทำ
ฟิล์มคลุมดิน
(ภาษาอังกฤษ) Properties of Polylactic Acid/Epoxidized natural rubber Bioplastic
Elastomer incorporating with TiO_2 fillers for Mulch Film Application

ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด และที่อยู่
ชื่อ-สกุล นางสาวปราณี นัยหนู
หน่วยงาน ภาควิชาเคมี สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการยาง
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
ที่อยู่ 85 ถ. สดลมารค์ ต. เมืองศรีโค อ. วารินชำราบ
จ.อุบลราชธานี 34190
โทรศัพท์ 0-4535-4562 โทรสาร 0-4528-8379 มือถือ 08-7061-1296
E-mail : npranee-rubu@hotmail.co.th, npranee@ubu.ac.th,
npranee.rubu@gmail.com

ผู้ร่วมวิจัย รองศาสตราจารย์ ดร. สายันต์ แสงสุวรรณ
นักศึกษา นางสาวศิริภา ทองบุตร นายกิตติกร สโมสร และนายกิตติศักดิ์ ศรีลาทอง
งบประมาณทั้งโครงการ 140,000 บาท
ระยะเวลาดำเนินการ 12 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 สิงหาคม 2555 ถึงวันที่ 31 กรกฎาคม 2556

ปัญหาที่ทำวิจัยและความสำคัญ

เกษตรกรในภาคตะวันออกเฉียงเหนือประสบปัญหาการเพาะปลูกพืชในฤดูร้อนเนื่องจาก
ความชื้นในดินต่ำ จึงมีความจำเป็นในการใช้วัสดุคลุมดินในการเพาะปลูก ซึ่งฟิล์มคลุมดินที่ผลิตจากพอลิ
เมอร์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพจะมีปัญหาในด้านการกำจัดและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม
การใช้ฟิล์มที่ผลิตจากพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพจะช่วยลดขั้นตอนการเก็บและกำจัดฟิล์มภายหลัง
เสร็จสิ้นการใช้งาน เนื่องจากสามารถกำจัดโดยการไถพรวนลงดินได้โดยตรง แต่อย่างไรก็ตามพอลิแลคติก
แอซิดยังมีข้อด้อยในด้านความเปราะ การตีกลิ้งต่ำ จึงเติมยางธรรมชาติมาดัดแปรโครงสร้างโดยการเติม
หมู่อีพอกไซด์ลงไป ทำให้การทนทานต่อความร้อนเพิ่มสูงขึ้นและเมื่อผสมกับพอลิเมอร์ดังกล่าวสามารถ
ปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดได้ดี เมื่อนำมาทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มทำให้ฟิล์มที่ได้มีความ
เหนียวเพิ่มขึ้น แต่ฟิล์มที่ได้ยังทนต่อความร้อนและรังสีอัลตราไวโอเลตต่ำจึงได้มีการนำไททานเนียมได
ออกไซด์เป็นสารตัวเติมเพิ่มการทนทานต่อรังสีอัลตราไวโอเลตให้เพิ่มขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้มี
วัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมไบโอพลาสติกอีลาสโตเมอร์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยาง
ธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์ จากนั้นทำการทดสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติทาง
ความร้อนและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่ได้เพื่อใช้เป็นข้อมูลสำหรับการประยุกต์ใช้ทำฟิล์มคลุมดิน
วัตถุประสงค์

เพื่อเตรียมฟิล์มให้มีความเหนียวและทนทานต่อเสถียรภาพเชิงความร้อนและรังสีอัลตราไวโอ
เลตเพิ่มขึ้น

ผลการดำเนินงาน

การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารเพิ่มความเสถียรต่อรังสียูวี (UV) ซึ่งทำการผสมพอลิเมอร์ระหว่าง PLA/ENR ที่อัตราส่วน 90/10 โดยแปรชนิดของยางธรรมชาติพอกไซด์ที่มีปริมาณพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมลและแปรปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr ซึ่งทำการผสมโดยใช้เครื่องอัดรีดสกรูคู่ที่อุณหภูมิ 155-165 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบสกรู 40 รอบ/นาที ตัดเม็ดและอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่องรีดฟิล์ม ที่อุณหภูมิ 155-170 องศาเซลเซียส โดยใช้ลมสำหรับการหล่อเย็นของฟิล์มและขึ้นรูปฟิล์มมีความหนาเท่ากับ 50-80 ไมครอน จากการศึกษาการเตรียมฟิล์มคลุมดินจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารเพิ่มความเสถียรต่อรังสียูวี จากการศึกษาพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับขึ้นรูปฟิล์มคือ PLA/ENR50 (90/10) และเติมไททาเนียมไดออกไซด์ 10 phr ซึ่งพอลิแลคติกแอซิดเข้ากับยางธรรมชาติพอกไซด์ได้ดีที่ปริมาณพอกไซด์เท่ากับ 50% โดยโมล พอลิเมอร์ผสมส่วนใหญ่เป็นอสัณฐานและยางธรรมชาติพอกไซด์เกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โพลิเอสเตอร์กับพอลิแลคติกแอซิดได้ดีในขณะที่ยางธรรมชาติพอกไซด์ที่มีปริมาณพอกไซด์ 25% โดยโมล เข้ากับพอลิแลคติกแอซิดได้ไม่ดีเนื่องจากมีความเป็นขั้วที่ต่ำส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนลดลง การเติม ENR50 และไททาเนียมไดออกไซด์ มีผลทำให้เสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้นจากการทดสอบด้วยเทอร์โมกราวิเมตริกแอนนาไลซิส พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวที่ 5%โดยน้ำหนัก ($T_d, 5\%$) มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นซึ่งสูงกว่า Neat PLA นอกจากนี้ยังพบว่าความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด 10% โมดูลัส และความทนทานต่อการฉีกขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ เท่ากับ 10 phr ดังนั้นการเติมยาง ENR50 และไททาเนียมไดออกไซด์สามารถทำให้พอลิแลคติกแอซิดมีความเหนียวและเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้นตามปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นและมีค่าสูงกว่า neat PLA เนื่องจากลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมที่ส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าพื้นผิวมีความราบเรียบและมีการกระจายของยางไปบนเมทริกซ์ของพอลิแลคติกแอซิดได้ดี แต่ฟิล์มดังกล่าวไม่ทนต่อการบ่มเร่งสภาวะด้วย QUV ซึ่งฟิล์มแตกและเป็นผงเมื่อได้รับรังสียูวีและฟิล์มที่ไม่ได้รับรังสียูวี ฟิล์ม PLA/ENR25/TiO₂ = 10 phr สามารถย่อยสลายในดินได้ 23.49% ในขณะที่ PLA/ENR50/TiO₂ = 10 phr สามารถย่อยสลายในดินได้ 8.97% ที่ระยะเวลาในการย่อยสลาย 5 เดือน และมีต้นทุนแพงกว่าฟิล์มคลุมดินที่มีจำหน่ายตามท้องตลาด เท่ากับ 113.22 บาท/กิโลกรัม

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับขึ้นรูปฟิล์มคือ PLA/ENR50 (90/10) และเติมไททาเนียมไดออกไซด์ 10 phr การเติม ENR50 และไททาเนียมไดออกไซด์ มีผลทำให้เสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้นซึ่งมีอุณหภูมิการสลายตัวที่ 5%โดยน้ำหนัก ($T_d, 5\%$) มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น ฟิล์มมีความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด 10% โมดูลัส และความทนทานต่อการฉีกขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่ฟิล์มดังกล่าวไม่ทนต่อการบ่มเร่งสภาวะด้วย QUV ซึ่งฟิล์มแตกและเป็นผงเมื่อได้รับรังสียูวี และฟิล์มที่ไม่ได้รับรังสียูวี ฟิล์ม PLA/ENR25/TiO₂ = 10 phr สามารถย่อยสลายในดินได้ 23.49%

ในขณะที่ PLA/ENR50/TiO₂ = 10 phr สามารถย่อยสลายในดินได้ 8.97% ที่ระยะเวลาในการย่อยสลาย 5 เดือน และมีต้นทุนแพงกว่าฟิล์มคลุมดินที่มีจำหน่ายตามท้องตลาด เท่ากับ 113.22 บาท/กิโลกรัม

ข้อเสนอแนะที่คาดว่าจะควรวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการที่ควรพัฒนาต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

การศึกษาพบว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์กระจายตัวในเมทริกซ์ของพอลิแลคติกแอซิดไม่สม่ำเสมอส่งผลให้สมบัติเชิงกลที่ได้ไม่ดีเท่าที่ควรแต่อย่างไรก็ตามการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์สามารถปรับปรุงสมบัติทางความร้อนและเชิงกลให้เพิ่มขึ้นได้ ดังนั้นควรหาวิธีการที่ทำให้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีขนาดเล็กกลหรือทำเป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมและสามารถขึ้นรูปฟิล์มให้มีประสิทธิภาพได้ดีและจากการวิจัยพบว่าฟิล์มที่ได้ไม่ทนต่อรังสียูวีทำให้ฟิล์มแตกได้ง่าย ดังนั้นควรมีการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมที่ฟิล์มสามารถสัมผัสกับรังสียูวีสำหรับการนำไปใช้งานได้จริง หากพบว่าฟิล์มที่ได้มีระยะเวลาในการสัมผัสกับรังสียูวีได้ในช่วงระยะเวลาสั้นๆควรมีการเปลี่ยนแปลงวัตถุประสงค์ของการใช้งานโดยนำไปคลุมดินสำหรับพืชที่ไม่ต้องการสัมผัสกับแสงแดดมากเกินไปซึ่งคิดว่าฟิล์มดังกล่าวมีความเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานในส่วนของการย่อยสลายนั้นจะเห็นได้ว่าพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะย่อยสลายได้ยากในดินดังนั้นควรมีการศึกษาการนำเอนไซม์มาใช้ในการย่อยฟิล์มดังกล่าวเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปใช้งานและเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรม

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	3
Abstract	4
หน้าสรุปโครงการ	5
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	9
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	9
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	10
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	10
1.5 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
บทที่ 2 สารเคมี อุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย	
2.1 วัสดุและสารเคมี	22
2.2 อุปกรณ์	22
2.3 วิธีดำเนินการวิจัย	25
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
3.1 ผลการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและ ยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม	39
3.2 ผลการทดสอบสมบัติของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม	52
3.3 ทดสอบการย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามมาตรฐาน EN-13655	69
3.4 การทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำ (Water absorption) ของแผ่นฟิล์ม	73
3.5 การย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)	76
3.6 การทนต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วย QUV ตามมาตรฐาน ASTM G 154	83
3.7 สมบัติของฟิล์ม PLA/ENR ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์หลังฝังดิน	84
3.8 วิเคราะห์ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์	100
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต	102
เอกสารอ้างอิง	103
ภาคผนวก	108

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและความเป็นมาของการวิจัย

เกษตรกรในภาคตะวันออกเฉียงเหนือประสบปัญหาการเพาะปลูกพืชในฤดูร้อนเนื่องจากความชื้นในดินต่ำ จึงมีความจำเป็นในการใช้วัสดุคลุมดินในการเพาะปลูก ซึ่งฟิล์มคลุมดินที่ผลิตจากพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพจะมีปัญหาในด้านการกำจัดและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่นพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ จัดเป็นพลาสติกที่มีความยืดหยุ่นดี และมีความแข็งแรง ในปัจจุบันจึงได้มีการผลิตพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพเพื่อประยุกต์ใช้ทางการเกษตร เช่นฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) เป็นพอลิเอสเตอร์แบบกึ่งผลึกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ [1] การใช้ฟิล์มที่ผลิตจากพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพจะช่วยลดขั้นตอนการเก็บและกำจัดฟิล์มภายหลังเสร็จสิ้นการใช้งาน เนื่องจากสามารถกำจัดโดยการไถพรวนลงดินได้โดยตรงช่วยป้องกันการสูญเสียแร่ธาตุและสารอาหารบริเวณหน้าดินซึ่งมักเกิดขึ้นในขั้นตอนการเก็บและกำจัดฟิล์ม นอกจากนี้ยังมีการนำพลาสติกย่อยสลายได้มาใช้เป็นวัสดุควบคุมการปลดปล่อยสารสำคัญ เช่น ตัวยาปุ๋ย สารเคมีสำหรับการเกษตร [2] แต่อย่างไรก็ตามพอลิแลคติกแอซิดยังมีข้อด้อยในด้านความเปราะ การตีกลิ้งต่ำและมีราคาที่สูง ซึ่งสามารถแก้ไขสมบัติความแข็งแรงและเปราะได้โดยการเติมอีลาสโตเมอร์ (elastomer) ที่มีความยืดหยุ่นลงไป เช่น ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ยางบิวทาไดอีน (butadiene rubber, BR) เป็นต้น แต่อีลาสโตเมอร์เหล่านี้ไม่ทนต่อความร้อนและสภาวะแวดล้อมเนื่องจากมีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้าง [3] จึงเป็นข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน สามารถแก้ไขปัญหาดังกล่าวได้โดยการนำยางธรรมชาติมาดัดแปรโครงสร้างโดยการเติมหมู่ อีพอกไซด์ลงไป ทำให้การทนทานต่อความร้อนเพิ่มสูงขึ้นและเมื่อผสมกับพอลิเมอร์ดังกล่าวสามารถปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดได้ดี เมื่อนำมาทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มทำให้ฟิล์มที่ได้มีความเหนียวเพิ่มขึ้น แต่ฟิล์มที่ได้นั้นทนต่อความร้อนและรังสีอัลตราไวโอเลตต่ำจึงได้มีการนำไททานเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมเพิ่มการทนทานต่อรังสีอัลตราไวโอเลตให้เพิ่มขึ้นเนื่องจากผงไททานเนียมไดออกไซด์เป็นผงสีขาวที่มีค่าดัชนีการหักเหสูงกว่าผงสีขาวชนิดอื่นๆ มีความทึบแสงส่งผลให้สามารถสะท้อนรังสีอาทิตย์ (Solar reflectance) ได้สูงกว่าชนิดอื่นๆ [4] (Changzhen et al, 2012) สามารถสะท้อนแสงในช่วงสายนามองเห็นได้ซึ่งสามารถลดปริมาณความร้อนที่สะสมบนแผ่นฟิล์มได้อีกทั้งยางธรรมชาติมีสมบัติเด่นทางด้านความเป็นฉนวนความร้อนที่ต่ำ ซึ่งสามารถลดพลังงานความร้อน ปริมาณความร้อนที่ถ่ายเทจากภายนอกเข้าสู่ภายในฟิล์มได้ ทำให้อุณหภูมิภายในลดลง ทำให้สามารถรักษาความชื้นของดินได้จึงเหมาะสำหรับการนำไปเตรียมฟิล์มคลุมดินเพื่อใช้งานทางการเกษตร

ดังนั้นในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมไบโอพลาสติกอีลาสโตเมอร์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมเพื่อประยุกต์ใช้ทำฟิล์มคลุมดินโดยทำการผสมด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin screw extruder) และการขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าฟิล์ม (Blow film) จากนั้นทำการทดสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่ได้เพื่อใช้เป็นข้อมูลสำหรับการประยุกต์ใช้ทำฟิล์มคลุมดิน

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อเตรียมฟิล์มให้มีความเหนียวและทนทานต่อเสถียรภาพเชิงความร้อนและรังสีอัลตราไวโอเลตเพิ่มขึ้น

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1.3.1 ค้นคว้าเอกสารที่เกี่ยวข้องและเตรียมอุปกรณ์และสารเคมีต่างๆที่ใช้ในการทดลอง

1.3.2 ทำการศึกษาปริมาณในการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงไปในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR โดยใช้ PLA/ENR ที่อัตราส่วน 90/10 และใช้ยาง ENR 2เกรด คือ ENR25 และ ENR50 โดยเติมปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ 0-15 phr

1.3.3 ทดสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเคมี สมบัติทางเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

1) สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ (Melt flow index, MFI) ASTM D 1238-98

2) สมบัติเชิงกล ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ASTM D 638 ความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear strength) ASTM D 624 การทนต่อแรงกระแทก (Impact strength) ASTM D6110 โมดูลัส (Modulus) เป็นต้น

3) สมบัติทางเคมี ได้แก่ วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR

4) สมบัติทางความร้อน ได้แก่ หาอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกและอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้วด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ที่อุณหภูมิ -60 ถึง 200 องศาเซลเซียส ทดสอบอุณหภูมิการสลายตัวด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermo Gravimetric Analysis, TGA) ที่อุณหภูมิ ห้องถึง 600 องศาเซลเซียส

1.3.4 หาสภาวะที่เหมาะสมในการขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิด ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ในกระบวนการขึ้นรูปแบบเป่าฟิล์มโดยเตรียมฟิล์มที่มีความหนา 50-80 ไมครอน

1.3.5 ทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลและทางความร้อนของฟิล์มที่ได้จากการขึ้นรูปโดยกระบวนการขึ้นรูปฟิล์มโดยวิธีการ Cast Film และฟิล์มคลุมดินที่ผลิตจำหน่ายในทางการค้า เช่น ฟิล์มคลุมดินชนิด LDPE

1) สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความหนา (Thickness) ISO 4593 ความหนาแน่น (Density) ASTM D792 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และศึกษาลักษณะพื้นผิวด้วยเครื่อง AFM

2) สมบัติเชิงกล ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ASTM D 882 ความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear strength) ตามมาตรฐาน ASTM D 1922 เป็นต้น

3) สมบัติทางเคมี ได้แก่ วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR วิเคราะห์หาปริมาณของผลึกด้วยเทคนิค XRD

4) สมบัติทางความร้อน ได้แก่ หาอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกและอุณหภูมิกลาสรานขึ้นด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC) ที่อุณหภูมิ -60 ถึง 200 องศาเซลเซียส ทดสอบอุณหภูมิการสลายตัวด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิ

เมตริกแอนนาไลเซอร์ (Thermo Gravimetric Analyzer, TGA) ที่อุณหภูมิ ห้องถึง 600 องศาเซลเซียส

1.3.6 ทดสอบการทนต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วย QUV ตามมาตรฐาน ASTM G 154

1.3.7 ทดสอบการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ตามมาตรฐาน EN-13655 ทดสอบโดยการนำฟิล์มไปฝังดินที่ทำการปลูกพืช ระยะความลึก 10 เซนติเมตร ตามระยะเวลาที่ทำการศึกษา แล้วทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์ม และคุณลักษณะสันฐานวิทยาของฟิล์ม หลังจากนำฝังลงไปบนดินที่ระยะเวลาต่างๆ กัน เช่น 0-124 วัน และพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของสมบัติดังกล่าว [5] ดังนี้

1.3.7.1) สมบัติเชิงกล ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ASTM D882 ก่อนและหลังการฝังดิน

1.3.7.2) วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี ได้แก่ เครื่องฟูเรียร์ ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรโฟโต-มิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) และการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ แพรกโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD)

1.3.7.3) สมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ลักษณะการเข้ากันได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ทดสอบการดูดซับน้ำ (Water adsorption) ทดสอบการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และ น้ำหนักที่หายไป (Weight loss)

1.3.7.4) สมบัติทางความร้อน ได้แก่ หาอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกและอุณหภูมิกลาส ทรานซิชันด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (Differential- Scanning Calorimeter, DSC) ทดสอบอุณหภูมิการสลายตัวด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนนาไลเซอร์ (Thermo Gravimetric Analyzer, TGA)

1.3.8 รวบรวม ผลการทดลองและการทดสอบ และวิเคราะห์ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์

7. วิเคราะห์ วิจัย และสรุปผลการดำเนินการวิจัย

8. จัดทำรูปเล่มรายงาน

9. ทำการเผยแพร่/ถ่ายทอดเทคโนโลยี

1.4 ทฤษฎี แนวคิดในการทำวิจัย

ประเทศไทยจัดเป็นประเทศที่ทำการเกษตรเป็นอาชีพหลักและสร้างรายได้ให้กับประชากรของประเทศในทุกภูมิภาค ซึ่งในแต่ละภูมิภาคจะมีอาชีพที่แตกต่างกันออกไป เช่น ภาคใต้ทำสวนยางพารา ปาล์มน้ำมัน เนื่องจากมีสภาวะแวดล้อมและความอุดมสมบูรณ์ของดินเหมาะสมแก่การเพาะปลูก ในขณะที่ ภาคตะวันออก ปลูกสวนยางพารา ปลูกอ้อย และข้าวโพด ภาคตะวันออกเฉียงเหนือปลูกข้าว และภาคเหนือ ปลูกพืชผักสวนครัวและผลไม้เป็นอาชีพหลัก เป็นต้น ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะอากาศ เมื่อพิจารณาโดยรวมของประเทศแล้วพบว่าประเทศไทยเป็นประเทศเขตร้อนเมื่อเทียบกับประเทศอื่นๆ ซึ่งความร้อนที่ได้รับส่วนใหญ่มาจากแสงดวงอาทิตย์ส่งผลให้พืชต่างๆ ที่ทำการเพาะปลูกเกิดการสูญเสียน้ำ เนื่องจากได้รับความร้อนทำให้มีความชื้นในดินต่ำ โดยเฉพาะในภาคตะวันออกเฉียงเหนือประสบปัญหาการเพาะปลูกพืชในฤดูร้อนเนื่องจากสภาพภูมิอากาศส่วนใหญ่เป็นฤดูหนาวและฤดูร้อนมีปริมาณฝนน้อยมากมีผลทำให้ความชื้นในดินต่ำ จึงมีความจำเป็นในการใช้วัสดุคลุมดินในการเพาะปลูก ซึ่งฟิล์มคลุมดินที่ผลิตจากพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพจะมีปัญหาในด้านการกำจัดและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene) จัดเป็นพลาสติกที่มีความยืดหยุ่นดี และมีความแข็งแรง เหมาะแก่การนำไปใช้งานซึ่ง

โดยรวมพบว่าปริมาณการใช้พลาสติกทั่วโลกมีอัตราการเติบโตสูงมาก กำลังการผลิตพลาสติกในโลกปี ค.ศ. 2003 เป็นปริมาณ 169 ล้านตัน และปัจจุบันสูงกว่า 200 ล้านตัน/ปี โดยมีการเติบโตเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 5 ระหว่างปี ค.ศ. 1985 - ค.ศ. 2000 และคาดการณ์ว่าจะสูงขึ้นต่อไปอีกในอนาคต นอกจากมีการเติบโตเร็วที่สุดแล้วยังก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม ไม่ว่าจะเป็นเรื่องมลภาวะอากาศ (เช่น สภาวะโลกร้อนจากการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ การลดลงของโอโซน หมอกควันจากการเผาผลาญเชื้อเพลิง) ปัญหาทรัพยากรน้ำ (เช่น แหล่งน้ำมีความเป็นกรดหรือมีแร่ธาตุมากเกินไปซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ) ปัญหาทรัพยากรดินและน้ำ (เช่น การสะสมของพลาสติกที่ไม่ย่อยสลาย) จัดว่าเป็นอีกประเด็นหนึ่งที่เรารู้ได้ตระหนักถึง และหาแนวทางแก้ไขเพื่อให้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด

พลาสติกที่ได้มาจากปิโตรเคมีเป็นวัสดุที่มีการนำมาใช้งานเพิ่มสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติส่วนใหญ่ของพลาสติกที่มีความคงทนต่อการย่อยสลาย และขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์รูปร่างต่างๆ ได้ง่ายกว่าวัสดุชนิดอื่น จึงทำให้พลาสติกเป็นวัสดุที่ผู้คนส่วนใหญ่นิยมนำมาใช้งาน แต่ผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ผลิตส่วนใหญ่ถูกออกแบบมาให้ใช้แล้วทิ้งภายในครั้งเดียว จึงส่งผลให้กลายเป็นขยะเพิ่มสูงขึ้นในทุกๆ ปี ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาปริมาณของขยะพลาสติกที่ไม่ย่อยสลายเพิ่มมากขึ้น ซึ่งก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จากปัญหาขยะพลาสติกที่ไม่เกิดการย่อยสลายหรือย่อยสลายได้ยากและก่อให้เกิดปัญหาดูแลสิ่งแวดล้อมซึ่งส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน ในหลายประเทศทั่วโลกได้ให้ความสนใจเกี่ยวกับพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพมากขึ้นและมีการรณรงค์การใช้พลาสติกชีวภาพมากขึ้น เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพหลายชนิดได้ถูกผลิตขึ้น สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย โดยมีพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ถูกผลิตขึ้นในทางการค้าแล้ว เช่น พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (Polyhydroxyalkanoate, PHA) พอลิแลกติกแอซิด (Polylactic Acid, PLA) และพอลิคาโพรแลกโตน (Polycaprolactone, PCL) พอลิแลกติกแอซิด (Polylactic Acid, PLA) เป็นพอลิเอสเตอร์แบบกิ่งผลึกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ที่ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากพอลิแลกติกแอซิด (Polylactic acid, PLA)s หรือ พอลิแลกไทด์ (Polylactide) เป็นเทอร์โมพลาสติก พอลิเอสเตอร์อะลิฟาติกแบบเส้นตรงโดยมีสมบัติเชิงกลสูงเทียบเท่าหรือสูงกว่าพลาสติกทางการค้า [1] เช่น พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) และเทอร์โมพลาสติกชนิดอื่นๆ ซึ่งได้มาจากการพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) จากแลกไทด์ PLA มีโครงสร้างการจัดเรียงตัว 2 แบบ คือ D และ L ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับ การสังเคราะห์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ และโฮโมพอลิเมอร์ของ L-lactide (PLLA) เป็นพอลิเมอร์แบบกิ่งผลึก ในขณะที่ Poly(DL-lactide) (PDLLA) อนุพันธ์ D,L จะเป็น mesometric และ racemic เป็นพอลิเมอร์แบบอสัณฐาน และมีหมู่เมทิล (Methyl group) ซึ่งจัดเรียงตัวเป็นแบบ Syndiotacticity และ atacticity ในขณะที่ PLLA มีสมบัติการทนทานต่อแรงดึงสูง เพอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดต่ำ และค่ามอดูลัส (Modulus) สูง PDLLA มีค่าการทนทานต่อแรงดึงต่ำ เพอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดสูง และสามารถย่อยสลายได้ภายในเวลาที่รวดเร็ว ใช้สำหรับระบบการปลดปล่อยยาพอลิแลกไทด์ มีความเป็นผลึกประมาณ 37% มี Tm เท่ากับ 175-178 °C และ Tg เท่ากับ 60-65 °C การย่อยสลายทางชีวภาพได้ต่ำกว่า PDLLA ซึ่งมีสมบัติเชิงกลที่สูง จึงสามารถนำมาผ่านกระบวนการขึ้นรูปต่างๆ ตามการใช้งานได้หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นการใช้งานในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ อุตสาหกรรมชิ้นส่วนยานยนต์ อุตสาหกรรมสิ่งทอ และยังมีการพัฒนาไปสู่อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ และมีการนำ PLLA มาประยุกต์ใช้ทางด้านการเกษตรเพิ่มมากขึ้น

การใช้พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพทางการเกษตรนั้นมีข้อดีในด้านการลดขั้นตอนการเก็บและกำจัดฟิล์มภายหลังเสร็จสิ้นการใช้งานและสามารถกำจัดโดยการไถพรวนลงดินได้โดยตรง ช่วยป้องกันการสูญเสียแร่ธาตุและสารอาหารบริเวณหน้าดินซึ่งมักเกิดขึ้นในขั้นตอนการเก็บและกำจัดฟิล์ม นอกจากนี้ยังมีการนำพลาสติกย่อยสลายได้มาใช้เป็นวัสดุควบคุมการปลดปล่อยสารสำคัญ เช่น ตัวยาปุ๋ย สารเคมีสำหรับการเกษตร แม้ว่าพลาสติกชนิดนี้มีข้อดีหลายประการแต่ก็ยังพบว่าพอลิแลกติกแอซิด ที่ผ่านกระบวนการสังเคราะห์มาแล้ว ยังไม่สามารถที่จะนำขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าฟิล์มได้ เนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลที่ค่อนข้างต่ำ มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature, Tg) ที่สูงประมาณ 50 – 60 องศาเซลเซียส มีความเป็นผลึกที่สูง ทำให้มีความแข็งค่อนข้างมากที่อุณหภูมิห้อง และมีค่าดัชนีการไหลที่สูง ซึ่งเมื่อนำคุณสมบัติดังกล่าวมาเปรียบเทียบกับพลาสติกทางการค้าที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าฟิล์ม (Blow Film) โดยทั่วไป เช่น พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) จะมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว อยู่ที่ -120 องศาเซลเซียส มีค่าดัชนีการไหลที่ต่ำ เป็นต้น จากข้อจำกัดดังกล่าวจึงเป็นอุปสรรคต่อกระบวนการขึ้นรูปโดยการเป่าฟิล์ม ซึ่งเป็นวิธีการขึ้นรูปเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่นำมาใช้งานกันมากที่สุดในปัจจุบัน แต่อย่างไรก็ตามสามารถแก้ไขปัญหาคความแข็งและเปราะของพอลิแลกติกแอซิดได้โดยการเติมอีลาสโตเมอร์ (elastomer) ที่มีความยืดหยุ่นลงไป เช่น ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ซึ่งเป็นพืชที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจของไทย และมีสมบัติทั้งเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดี [3] ดังนี้

1) ความยืดหยุ่น (Elasticity) ยางธรรมชาติที่คงรูปแล้วจะมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับยางหมดไป ยางจะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม ได้อย่างรวดเร็ว

2) ความเหนียวติดกัน (Tack) ยางธรรมชาติมีสมบัติติดเยื่อในด้านความเหนียวติดกันซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบชิ้นส่วนต่างๆเข้าด้วยกัน เช่น ยางล้อรถยนต์

3) ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบสูงจึงทำให้ยางธรรมชาติสามารถทนผลึกได้ง่ายเมื่อถูกยืด ซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นจะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ดังนั้นยางธรรมชาติจึงมีค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงมากโดยไม่ต้องใช้สารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วย การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปก็จะช่วยทำให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงขึ้น ซึ่งสมบัตินี้จะแตกต่างจากยางสังเคราะห์ส่วนใหญ่ที่มีค่าความทนทานต่อแรงดึงต่ำ จึงไม่สามารถนำไปใช้งานในทางวิศวกรรมได้นอกจากจะมีการเติมสารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วยเท่านั้น

4) ความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear strength) เนื่องจากยางธรรมชาติสามารถทนผลึกได้เมื่อถูกยืด ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีความทนทานต่อการฉีกขาดของยางสูงขึ้น

5) สมบัติเชิงพลวัต (Dynamic properties) ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี ยางมีการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนต่ำในระหว่างการใช้งาน นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังมีความต้านทานต่อการล้าตัวที่สูงมากอีกด้วย

6) ความต้านทานต่อการขัดถู (Abrasion resistance) ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูสูง แต่ยังคงน้อยกว่ายางสไตรีนบิวตาไดอิน (Styrene butadiene rubber, SBR) เล็กน้อย อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ชนิดอื่นๆ พบว่ายางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูอยู่ในกลุ่มที่สูงมาก

7) ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (Insulation) ยางธรรมชาติมีค่าความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงมาก โดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะสูงถึง 10¹⁵ ถึง 10¹⁶ ohm.cm

8) ความทนทานต่อของเหลวและสารเคมี (Liquid and chemical resistance) เนื่องจากองค์ประกอบของยางธรรมชาติ (Natural rubber) เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นยางดิบจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซิน เฮกเซน และ โทลูอีน เป็นต้น ความสามารถในการละลายนี้จะลดลงถ้าเกิดการคงรูปเนื่องจากการเชื่อมโยงทางเคมีของโมเลกุลเกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายสามมิติในยางคงรูปจะไปขัดขวางกระบวนการละลายของยาง ยางคงรูปเกิดการบวมตัวในตัวทำละลายนี้เท่านั้น การบวมตัวของยางดังกล่าวจะทำให้สมบัติเชิงกลของยางด้อยลงด้วยเหตุนี้ยางธรรมชาติจึงไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วต่างๆ แต่ยางจะทนทานต่อของเหลวที่มีขั้ว เช่น อะซิโตน หรือ แอลกอฮอล์ นอกจากนี้ ยางธรรมชาติยังทนต่อการกัดและต่างเจือจางได้ดี แต่ไม่ทนต่อการกร่อนในกรดและกรดกำมะถันเข้มข้น

9) การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด (Aging properties) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Natural rubber) มีพันธะคู่อยู่มากทำให้ยางว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาดังนั้นยางธรรมชาติจึงถูกออกซิไดซ์ (Oxidize) ได้ง่าย นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังไม่ทนต่อโอโซนเพราะเมื่อยางถูกยืดและได้รับโอโซนนานๆ จะเกิดรอยแตกขนาดเล็กจำนวนมากที่บริเวณพื้นผิวในทิศตั้งฉากกับทิศทางการยืดตัวของยาง ด้วยเหตุนี้ในระหว่างการผลิตผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิดและไหลไปเพื่อยืดอายุการใช้งานของยางธรรมชาติ

10) การหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature flexibility) ยางธรรมชาติยังคงรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือความสามารถในการหักงอได้แม้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ ซึ่งยางที่มีสมบัตินี้ที่ดีกว่ายางธรรมชาติมีเพียง 2 ชนิดคือ ยางบิวตาไดอีน (Butadiene rubber) และยางซิลิโคน (Silicone rubber)

11) สมบัติการยืดหยุ่นภายหลังการกด (Compression set) ยางธรรมชาติมีค่า Compression set ค่อนข้างต่ำทั้งที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิสูงปานกลาง อย่างไรก็ตามค่า Compression set ที่อุณหภูมิต่ำของยางธรรมชาติจะสูงขึ้นเนื่องจากยางอาจเกิดการตกผลึกทำให้ความยืดหยุ่นของยางเริ่มสูญเสียไปในขณะที่ค่า Compression set ที่อุณหภูมิสูงของยางธรรมชาติจะมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากยางธรรมชาติไม่ทนต่อความร้อน ยางจึงเกิดความเสื่อมสภาพ ซึ่งจะส่งผลทำให้สมบัติ Compression set ด้อยลง

12) อุณหภูมิของการใช้งาน (Service temperature) ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ -55°C จนถึง 70°C อย่างไรก็ตาม หากเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำนานๆ ยางอาจเกิดการตกผลึกซึ่งจะทำให้ยางแข็งขึ้นและสูญเสียความยืดหยุ่นไป แต่เมื่ออุณหภูมิการใช้งานสูงเกินไป สมบัติเชิงกลต่างๆ ก็จะต้องลดลงเนื่องจากความร้อนจะทำให้ยางเกิดความเสื่อมสภาพ ในบางกรณีที่มีการออกสูตรผสมเคมียางได้อย่างเหมาะสม (มีการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลง) ยางธรรมชาติอาจสามารถนำไปใช้งานได้อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงถึง 90°C หรืออาจสูงถึง 100°C (ในกรณีที่ยางได้รับอุณหภูมิสูงเป็นช่วงๆ เท่านั้น)

อย่างไรก็ตามแม้ว่ายางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีหลายประการแต่ก็พบว่าเสื่อมสภาพได้ง่ายภายหลังจากการใช้งานเมื่อได้รับแสงแดด ออกซิเจน และโอโซน เนื่องจากมีพันธะคู่อยู่ภายในโมเลกุล สามารถแก้ไขปัญหาดังกล่าวได้โดยการนำยางธรรมชาติมาดัดแปรโครงสร้างโดยการเติมหมู่ฟลักซ์ไฮโดรเจนไป ทำให้การทนทานต่อความร้อนเพิ่มสูงขึ้นและเมื่อผสมกับพอลิเมอร์ดังกล่าวสามารถปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดได้ดี เมื่อนำมาทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มทำให้ฟิล์มที่ได้มีความเหนียวเพิ่มขึ้น

1.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

มีนักวิจัยในประเทศได้ทำการศึกษาศึกษาการนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสมกับพอลิแลคติกแอซิด ดังนี้

ในปี ค.ศ. 2009 กลุ่มวิจัยของเรณูมาศ ทิพย์มณี และคณะ [6] ได้ทำการศึกษาศึกษาการผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ด้วยวิธีการหลอมผสม (melt compounding) โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-screw extruder) จากการศึกษาพบว่าที่อัตราส่วน 90/10 จะให้ค่าความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength), โมดูลัส (modulus) และระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) ที่สูงที่สุด เท่ากับ 18.34 MPa, 885.67 MPa, และ 2.86% ตามลำดับ ดังนั้นอัตราส่วนดังกล่าวจึงถูกเลือกมาทำการผสมกับออร์กาโนคลย์ โดยการเติมออร์กาโนคลย์ชนิด twice-functionalized organoclay (THF) และ Cloisite 25A (C25A) จากการศึกษาพบว่าสามารถปรับปรุง tensile strength และ modulus ของ PLA/ENR ได้ เพราะออร์กาโนคลย์เป็นสารเสริมแรง อย่างไรก็ตามการเติม THF สามารถปรับปรุงความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength), โมดูลัส (modulus) และระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break) ได้ดีกว่า C25A โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณ THF ที่ 5 และ 7% เนื่องจากหมู่ epoxy group ที่เกิดพันธะบน THF ช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ของ ENR และ PLA โดยการเกิดอันตรกิริยากับ epoxide group และ hydroxyl group

ในปี ค.ศ. 2009 กลุ่มวิจัยของ W. Klinklai และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาอัตราส่วนของการผสมยางธรรมชาติ/พอลิแลคติกแอซิด/ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (NR/PLA/ENR) ที่แตกต่างกัน เตรียมโดยใช้ Torque Rheometer ที่อุณหภูมิ 170°C ที่อัตราส่วนของการผสม 100/100/0, 100/90/10, 100/70/30, 100/50/50, 100/30/70, 100/10/90 และ 100/0/100% โดยน้ำหนัก จากการศึกษาด้วย FT-IR Spectrum แสดงให้เห็นว่าหลังจากการผสมปริมาณหมู่อีพอกไซด์จะไม่เปลี่ยนแปลง ผลของอัตราการผสมต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกล พบว่าความหนาแน่นของการผสมเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PLA เพิ่มขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) และอุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) ของการผสมขึ้นอยู่กับอัตราการผสมค่าความทนทานต่อแรงดึง และระยะยืด ณ จุดขาดของการผสมระหว่าง PLA/NR เพิ่มขึ้นที่ปริมาณของ ENR เพิ่มขึ้น การผสม NR/PLA/ENR สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนได้

ในปี ค.ศ. 2009 กลุ่มวิจัยของพัชรภรณ์ สมดี และคณะ [8] ศึกษาทำการปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดด้วยยางธรรมชาติ โดยทำการผสมพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติที่ปริมาณต่างๆจาก 0-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและทำการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด และศึกษาสมบัติทางกล ทางความร้อนและลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ จากการศึกษาพบว่าความทนทานต่อแรงกระแทก ระยะยืด ณ จุดขาดและความเหนียวของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มยางธรรมชาติจนถึง 10% โดยน้ำหนัก แต่ความแข็งแรงลดลง ในขณะที่ค่าความทนทานต่อแรงกระแทกและระยะยืด ณ จุดขาดจะมีค่าเพิ่มขึ้นและความเหนียวเพิ่มขึ้นสองเท่าเมื่อเทียบกับพอลิแลคติกแอซิดที่ไม่เติมยางธรรมชาติ ผลจากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าพอลิเมอร์ผสมนี้ผสมเข้ากันไม่ได้โดยมีอนุภาคทรงกลมของยางธรรมชาติกระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่องของพอลิแลคติกแอซิดขนาดอนุภาคของยางธรรมชาติโดยเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้น ซึ่งพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวเมื่อใช้พอลิแลคติกแอซิดเกรดเป่าฟิล์มจะแสดงค่าความทนทานต่อการกระแทกสูงกว่าเกรดฉีด

ในปี ค.ศ.2012 กลุ่มวิจัยของ จันทิมา ดีประเสริฐกุล และคณะ [9] ได้ศึกษาสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (PLA) และยางธรรมชาติ (NR) จากการที่ PLA เป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีค่ามอดูลัสและความแข็งแรงสูง แต่เปราะ จึงทำการผสมกับยางธรรมชาติเพื่อช่วยเพิ่มความเหนียว พบว่า ยางธรรมชาติช่วยเพิ่มความเหนียวแบบดึงและความทนต่อแรงกระแทกให้กับ PLA ได้ โดยสัมพันธ์กับโครงสร้างเฟสของพอลิเมอร์ผสมที่ได้เมื่อใช้ปริมาณยางและปัจจัยการขึ้นรูปต่าง ๆ ทั้งนี้ พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยางธรรมชาติ 10% โดยน้ำหนัก ผสมที่อุณหภูมิ 180°C ด้วยความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที ซึ่งให้ขนาดอนุภาคยางเท่ากับ 2.23 ไมโครเมตรกระจายอย่างสม่ำเสมอในเนื้อเมทริกซ์ PLA แสดงสมบัติด้านความเหนียวดังกล่าวสูงที่สุด เมื่อปริมาณยางสูงกว่า 10% โอกาสการรวมตัวของอนุภาคยางขณะผสมมีสูงขึ้นทำให้ได้อนุภาคขนาดใหญ่และกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ ส่งผลให้สมบัติเชิงกลลดลง ในด้านสมบัติทางความร้อน การผสมยางธรรมชาติแทบไม่ส่งผลต่อปริมาณผลึกของ PLA แม้ว่าจะเอื้อต่อการเกิดผลึกที่มีความสมบูรณ์สูงกว่า

ในปี ค.ศ.2011 กลุ่มวิจัยของ N. Bitinis และคณะ [10] ได้ทำการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติ เพื่อลดความเปราะของพอลิแลคติกแอซิดซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติก พอลิเอสเทอร์ ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เนื่องจากมีความเปราะสูงและมีพฤติกรรมการตกผลึกต่ำจึงได้พัฒนาให้ผสมยางธรรมชาติ (NR) โดยทำการผสมในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) โดยแปรอุณหภูมิ เวลาในการผสม อัตราการหมุนของโรเตอร์ และปริมาณของยางเพื่อให้ได้สมบัติที่ดีที่สุด จากการศึกษาพบว่าเฟสของยางจะมีลักษณะเป็นหยดที่มีขนาดในช่วง 1.1 – 2.0 ไมโครเมตร ซึ่งจะกระจายตัวสม่ำเสมออย่างต่อเนื่องในเมทริกซ์ของ PLA จะเห็นได้ว่าความเหนียวของ PLA จะถูกปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติ ทำให้ค่าระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น 5-200% ที่ปริมาณยางธรรมชาติ 10% โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังเพิ่มความสามารถในการตกผลึกของ PLA ได้

ในปี ค.ศ.2013 กลุ่มวิจัยของ Chunmei Zhang และคณะ [11] ได้ศึกษาการเพิ่มความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) โดยใช้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณของการอีพอกซีไดซ์ที่ 20% โดยโมล และ 50% โดยโมล เป็นสารเพิ่มความเหนียว โดยใช้การผสมแบบหลอม (melt blending) ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) โดยใช้ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ใช้อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียสและใช้เวลาการผสม 10 นาที ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่าเมื่อผสมยาง ENR กับ PLA พบว่าค่าการยืดตัวและการทนต่อการทนต่อแรงกระแทกดีขึ้นในขณะที่ tensile modulus และ tensile strength ลดลง และผลจาก DSC ชี้ให้เห็นว่าหลังจากการผสมแบบหลอม (melt blending) วัสดุจะมีผลึกและจะมีพีคของการหลอมเหลวสองพีคในเทอร์โมแกรมหลังจากถูกอบอ่อนที่ 100 องศาเซลเซียส ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณของการอีพอกซีไดซ์ที่ 20% โดยโมล ผสมกับพอลิแลคติกแอซิด (PLA) และที่ 50% โดยโมล ผสมกับพอลิแลคติกแอซิดมีพฤติกรรมแบบ shear thinning รุนแรงมากและค่าความหนืดเชิงซ้อนและค่า loss modulus (G'') เพิ่มขึ้นหลังจากผสมกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR)

ในปี ค.ศ.2012 Petchwattana และคณะ [12] ได้ศึกษาการใช้อนุภาคของยางอะครีเลตขนาดเล็ก เพื่อลดปัญหาความเปราะของพอลิแลคติกแอซิด โดยใช้ยางอะครีเลตอยู่ในช่วง 0.1-10 wt% ขั้นตอนการเตรียมพอลิแลคติกแอซิดดัดแปรด้วยยางอะครีเลต (Ultrafine acrylate rubber-modified PLA) ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอน ขั้นแรกทำให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคยางอะครีเลตใน PLA โดยใช้ความเร็วรอบสูงในการผสม ขั้นที่สอง ผสมยางอะครีเลตกับ PLA ในเครื่องอัดรีดสกรูคู่

ที่อุณหภูมิ 175°C และชั้นที่สาม ขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ โดยตัวอย่างของพอลิแลกติกแอซิดดัดแปรด้วยยางอะครีเลต (acrylate rubber-modified PLA) จะถูกฉีดเข้าแม่พิมพ์เพื่อใช้ในการทดสอบสมบัติเชิงกล และทดสอบความเหนียว (Toughness test) โดยจะประเมินจากค่าสมบัติเชิงกลต่างๆที่ได้และลักษณะทางสัณฐานวิทยา จากผลการทดสอบพบว่าปัญหาของความเปราะใน PLA ลดลงอย่างเห็นได้ชัดจากการใช้อนุภาคของยางอะครีเลตขนาดเล็ก ในปริมาณ 10% ทำให้ความแข็งแรงต่อแรงดึง (tensile modulus) ลดลง 40% และค่าความแข็งแรงต่อการหักงอ (flexural modulus) ลดลง 20% เป็นผลมาจากยางมีคุณสมบัติที่นิ่มและยืดหยุ่นได้ จึงทำให้ PLA มีคุณสมบัติที่เหนียวมากขึ้น อย่างไรก็ตามการใช้อนุภาคของยางอะครีเลตขนาดเล็ก (ultrafine acrylate rubber particles) เพียง 0.5 wt% จะเพิ่มระดับความเป็นผลึก แต่เมื่อใส่มากกว่า 0.5 wt% จะทำหน้าที่ยับยั้งการเกิดผลึก โดยจะเห็นว่าระดับของผลึกลดลง

ในปี ค.ศ. 2002 Norman และคณะ [13] ได้ศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อสมบัติทางแสงของ TiO_2 คือ ดัชนีหักเห (Refractive index) เท่ากับ 2.5-2.7 และขนาดอนุภาคของ TiO_2 โดยทฤษฎีการกระเจิงแสงของ Mie light scattering theory กล่าวว่าขนาดอนุภาคที่เหมาะสมของ TiO_2 สามารถกระเจิงแสงได้สูงและทึบแสงในช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งการกระเจิงแสงนั้นขึ้นกับความแตกต่างระหว่างดัชนีหักเหของผงสีกับสารยึด จากการศึกษานี้ในปัจจุบันพบว่า TiO_2 ที่มีขนาดอนุภาคนาโนเมตรสามารถป้องกันแสงอัลตราไวโอเลตได้ ทำให้ TiO_2 ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรเป็นที่นิยมในงานสีเป็นอันมาก

ในปี ค.ศ. 2007 Norio Nakayama และคณะ [14] ได้ศึกษาการเตรียมและสมบัติของ Poly(L-lactic acid)/ TiO_2 nanoparticle nanocomposite films ที่มีความโปร่งใสสูงและศึกษาความสามารถในการย่อยสลายได้โดยแสง (photodegradability) โดย Poly(L-lactic acid)/ TiO_2 nanoparticle nanocomposite films ถูกเตรียมขึ้นมาโดยการผสม TiO_2 ขนาดนาโนที่ถูกดัดแปลงพื้นผิวไว้แล้วเข้าไปใน PLA โดยการละลาย PLA ในคลอโรฟอร์มและผสม TiO_2 ขนาดนาโนที่ดัดแปลงพื้นผิวแล้วลงไป 1,5 และ 10 โดยน้ำหนักของ PLA และ Cast ลงบนกระจกนาฬิกา ในกระบวนการเตรียมฟิล์มนาโนคอมโพสิต การรวมตัวกันของ TiO_2 อาจลดลงได้ด้วยการปรับปรุงพื้นผิวของ TiO_2 โดยการใช้ Carboxylic acid และ Long-chain alkyl amine เป็นผลให้ฟิล์มนาโนคอมโพสิตมีความโปร่งใสสูงคล้ายๆกับฟิล์ม PLA บริสุทธิ์ โดยไม่ขึ้นอยู่กับปริมาณของ TiO_2 ที่เติมลงไป ไมโครกราฟที่ได้จากเครื่อง TEM แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนของ TiO_2 ที่มีขนาด 3-6 nm. กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอใน PLA ผลจากการทดสอบความเสถียรทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA พบว่าฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่ได้มีความเสถียรทางความร้อนลดลงต่ำกว่า PLA บริสุทธิ์ ผลของการศึกษาความสามารถในการย่อยสลายได้โดยแสงของนาโนคอมโพสิตฟิล์มที่ได้มีความสามารถในการย่อยสลายได้โดยรังสียูวีสูงกว่า PLA บริสุทธิ์

ในปี ค.ศ. 2012 Sreejarani Kesavan Pillai และคณะ [15] ได้ศึกษาคอมโพสิตฟิล์มระหว่าง PLA กับ TiO_2 และ Ag- TiO_2 ขนาดนาโน โดยฟิล์มจะถูกเตรียมขึ้นโดยการนำ PLA ไปละลายในคลอโรฟอร์มพร้อมทั้งนำ TiO_2 และ Ag- TiO_2 ขนาดนาโนปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเติมลงไปผสมโดยผ่านกระบวนการ ultrasonication และนำไปกวนต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้องและนำไป Cast ลงบนกระจกนาฬิกา หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปทดสอบ โดยฟิล์มจะสัมผัสกับรังสียูวีในระยะเวลาที่แตกต่างกันและลักษณะทางสัณฐานวิทยาก่อนและหลังที่สัมผัสกับรังสียูวีจะถูกตรวจสอบเก็บข้อมูล ผลแสดงให้เห็นความเป็นเนื้อเดียวกันของ (homogenous) PLA และ Ag- TiO_2 ขนาดนาโน

สมบัติทางความร้อนและความเสถียรเชิงกลทางความร้อนของคอมโพสิตฟิล์มที่มี Ag-TiO₂ พบว่ามีค่าสูงกว่าฟิล์มของ neat PLA และ PLA/TiO₂ ผลของ Scanning electron microscopy (SEM) และ X-ray diffraction (XRD) พบว่าความสามารถของการย่อยสลายได้โดยแสงของ PLA ได้รับการปรับปรุงขึ้นมากอย่างมีนัยสำคัญเมื่อใช้ Ag-TiO₂

ในปี ค.ศ. 2013 Saeed Dadashi และคณะ [16] ได้นำพอลิเมอร์สองประเภทมาทดสอบในการศึกษาครั้งนี้ ใช้ Ethylene Terephthalate (PET) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ และพอลิ (แลคติกแอซิด) (PLA) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติ ในการวิเคราะห์ DSC แสดงให้เห็นว่าการใช้ nanofiller เพิ่มระดับของผลึก (X_c) ของ PET และ PLA แต่ผลของ nanocomposites PET จะมีค่าที่มากกว่า จุดของการตกผลึกของ PLA และ PET คล่องตัวและมีประสิทธิภาพจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์บริสุทธิ์ ผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่ากลไกสำหรับ PET และ PLA nanocomposites ผล toughening ที่ประสบความสำเร็จมากที่สุดคือที่ 3% โดยน้ำหนัก ของอนุภาคนาโน TiO₂ จาก SEM เปิดเผยรูปแบบกระจายของอนุภาคนาโน TiO₂ ที่ 1% โดยน้ำหนัก และ 3% โดยน้ำหนัก ผลของการ WAXD สเปกตรัมอธิบายว่าในประเภท PLA และ PET ผลึกไม่ได้รับผลกระทบจากการมีอยู่ของอนุภาคนาโน TiO₂

2.7.1 การศึกษาการย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิดด้วยการฝังดิน มีดังนี้

ในปี ค.ศ. 2009 กลุ่มวิจัยของ นครินทร์ นิลทวี และคณะ [17] ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาและผลึกของฟิล์มพอลิแลคไทด์ที่สามารถย่อยสลายได้โดยทางชีวภาพภายหลังจากการฝังในดิน โดยการฝังถุงพลาสติกที่มีพอลิแลคไทด์เป็นองค์ประกอบในดินที่ขายตามท้องตลาดเพื่อเปรียบเทียบผลกับการฝังถุง PLA ด้วยดินธรรมดาทั่วไป และนำ PLA อีกชุดไปฝังในมูลสุกรและเศษอาหารก่อนการนำไปฝังและเมื่อฝังจะถูกขุดขึ้นมาทุกสัปดาห์เพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM), Gel permeation Chromatography (GPC), เทคนิคเทอร์โม กราวิเมตริก แอนนาไลเซอร์ (Thermo Gravimetric Analyzer, TGA) และเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC) เพื่อวิเคราะห์หาการเปลี่ยนแปลงที่อาจเกิดขึ้นระหว่างการฝังโดยอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์จะถูกวัดตลอดการทดลองผลที่ได้จากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ผลจากการศึกษาพบว่าการสลายตัวเริ่มขึ้นในสัปดาห์ที่ 4 และเกิดรูขึ้นที่พื้นผิวหน้าของถุงพลาสติก ผลของเทอร์โม กราวิเมตริก แอนนาไลเซอร์ (Thermo Gravimetric Analyzer, TGA) แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการสลายตัวตั้งแต่สัปดาห์แรกเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC) เทอร์โมแกรมของสารตัวอย่างที่ถูกฝังตั้งแต่สัปดาห์แรกจนถึงสัปดาห์ที่ 12 จะถูกวิเคราะห์และได้ทำการคำนวณการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีสัมพัทธ์ของการหลอมเหลวซึ่งพบว่าเอนทัลปีสัมพัทธ์มีค่าลดลงเมื่อระยะเวลาในการฝังที่นานมากขึ้น ผลทั้งหมดนี้ถูกตรวจสอบโดยการทดสอบ Gel permeation Chromatograph (GPC) พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของถุง PLA ลดลง 4% ในสัปดาห์ที่ 12

ในปี ค.ศ. 2011 กลุ่มวิจัยของ H. Balakrishnan และคณะ [18] ศึกษาการดูดซับน้ำและการย่อยสลายของ PLA/LLDPE/MMT ซึ่งมีการเติม Montmorillonite (MMT) ลงใน Polylactic acid (PLA) Nanocomposites (PLA/MMT) และเติม (LLDPE)-toughened ลงใน PLA (PLA/LLDPE อัตราส่วน = 90/10) Nanocomposites (PLA /LLDPE/MMT) ทดสอบการดูดซับน้ำ,

การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และวิเคราะห์การฝังดินของ PLA/MMT และ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/LLDPE/MMT โดยแช่ลงในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง, ที่ 60 องศาเซลเซียส และที่ 90 องศาเซลเซียส) และคำนวณความแตกต่างของน้ำหนักก่อนและหลังการแช่ที่ได้ การทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact strength) ของ PLA และ PLA/LLDPE nanocomposites, ทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM), เทคนิคเทอร์โม กราวิเมตริก แอนนาไลเซอร์ (Transmission electron microscopy, TEM) และเทคนิคเอ็กซ์เรย์ แพรกโตมิเตอร์ (X-ray diffraction, XRD) ผลจากการศึกษาพบว่า การดูดซับความชื้นสูงสุด (Maximum moisture absorption, Mm) และการแพร่กระจาย (Diffusivity, D) ของ PLA และ PLA/LLDPE เพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มของ MMT (2 phr) แต่การแพร่กระจายจะลดลงเมื่อมีการเพิ่ม MMT ที่ 4 phr ใน PLA/MMT และ PLA/LLDPE/MMT nanocomposites การสูญเสียน้ำหนักของ PLA/MMT และ PLA/LLDPE/MMT nanocomposites หลังจากจุดอิมมัวที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส การทดสอบการฝังดินพบว่า ทุกตัวอย่างมีค่า Impact strength ลดลง ในขณะที่อัตราการย่อยสลายของ PLA เกิดได้ช้าในตัวอย่างที่มี MMT และ LLDPE

ในปี ค.ศ. 2008 กลุ่มวิจัยของ Yosita rudeekit และคณะ [19] ทำการศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA หลังจากทิ้งในสภาวะธรรมชาติ เช่น การบำบัดน้ำเสีย, การฝังกลบ ทั้งในสภาวะจริงและการควบคุมในห้องปฏิบัติการ นำมาทดสอบการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight Analysis) โดยใช้วิธี เจลเพอร์เมชัน โครมาโทกราฟี (Gel permeation Chromatography, GPC) การย่อยสลายในสภาวะจริงและการควบคุมในห้องปฏิบัติการและการทดสอบภาพ (Visual Inspection) โดยตรวจสอบด้วยสายตา สีและรูปร่างของฟิล์มหลังจากการฝังกลบของเสียที่สภาวะบำบัดน้ำเสียและสภาวะการหมักที่ควบคุมในห้องปฏิบัติการ ถ่ายภาพด้วยกล้องดิจิทัล Nikon D50 6.1 ล้านพิกเซล ผลของการศึกษาพบว่า บรรจุภัณฑ์ PLA ที่การย่อยสลายภายใต้สภาวะของน้ำเสียเป็นเวลา 15 เดือน พบจุดสีขาวขนาดเล็กบนพื้นผิวของแผ่น PLA นอกจากนี้ แผ่น PLA เกิดการเสียรูป และแข็งเปราะ แตกออกเป็นชิ้นหยาบและสลายตัวไปหลัง 15 เดือนของการทดสอบ น้ำหนักโมเลกุลของแผ่น PLA ที่ฝังกลบภายใต้สภาวะของเสียและการบำบัดน้ำเสียมีค่า 17.31 kDa และ 48.56 kDa ตามลำดับ ภายใต้สภาวะการหมักจริงอาจจะไม่เหลือแผ่น PLA เมื่อเวลาผ่านไป 34 วัน น้ำหนักโมเลกุลของแผ่น PLA ที่ได้จากสภาวะการหมักลดลงจาก 151.90 KDa ถึง 4.45 kDa หลังจาก 17 วัน นอกจากนี้การย่อยสลายของแผ่น PLA ย่อยได้ 86% ใน 4 เดือน ภายใต้สภาวะการหมักที่ควบคุมในห้องปฏิบัติการด้วยวิธีการตามมาตรฐาน ISO 14855-99 ซึ่ง PLA จะย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ภายใต้สภาวะจริงและสภาวะการหมักโดยการควบคุม ในขณะที่การสลายตัวของแผ่น PLA ภายใต้สภาวะการฝังกลบแบบธรรมชาติและการบำบัดน้ำเสียจะต้องใช้เวลานาน

2.7.2 การศึกษาการย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิดด้วยกระบวนการไฮโดรไลซิส มีดังนี้

ในปี ค.ศ. 2013 กลุ่มวิจัยของ Yun Huang และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาผลของยวธรรมชาติต่อการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA ในน้ำปราศจากไอออน โดยทำการแปรปริมาณของยว NR ที่ 1–5 %โดยน้ำหนัก ผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบอตริตสกรูคู่ แล้วทำการศึกษาการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ PLA และ PLA/NR blends ในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส โดยวัดค่ามุมสัมผัส (Contact angle

measurement) และการดูดซับน้ำ (Water absorption) การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (Molecular weight measurement) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่องดีฟเฟอร์เรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC) ผลจากการศึกษาชี้ให้เห็นว่าทางธรรมชาติสามารถเพิ่ม Hydrophobicity ของพื้นผิว PLA แต่ไม่ก่อให้เกิดการลดลงของการดูดซับน้ำใน PLA ในทางตรงกันข้ามการดูดซับน้ำกลับเพิ่มขึ้นตามปริมาณทางธรรมชาติที่มีมากขึ้น กระบวนการย่อยสลายผ่านกระบวนการ ไฮโดรไลซิสโดยทั้งของ PLA และ PLA/NR blends โดยกลไกการกัดเซาะและอัตราการย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสของ PLA ไม่มีผลต่อทางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังพบว่าทางธรรมชาติสามารถขัดขวางการตกผลึกของ PLA

ในปี ค.ศ. 2012 กลุ่มวิจัยของ Yan-Bing Luo และคณะ [21] ได้ทำการศึกษาผลของนาโน TiO_2 ในการย่อยสลายของ PLA ภายใต้สภาวะการย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส เพื่อเพิ่มการกระจายตัวของ nanofillers และความแข็งแรงของผิวสัมผัสระหว่างสองเฟส นาโน TiO_2 ถูกกราฟต์ผ่านปฏิกิริยา Solution polycondensation ด้วยกรดแลคติก โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส ของ Poly (lactic acid) (PLA)/ TiO_2 nanocomposites เป็นเวลามากกว่าหนึ่งปี ถูกทดสอบ weight loss และ Water absorption ในสารละลายฟอสเฟตบัฟเฟอร์ของค่า pH 7.4 ที่อุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียส เพื่อที่จะอธิบายผลของ nanofillers กับลักษณะการย่อยสลายของ PLA, ทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM), ทดสอบ เจลเพอร์เมชัน โครมาโทกราฟี (Gel permeation Chromatography, GPC), วิเคราะห์ดีฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC), การวิเคราะห์เอ็กซ์เรย์แฟร็กโทมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM) ผลการศึกษาพบว่าการย่อยสลายแตกต่างกันและเป็นกลุ่มที่มีกลไกการกัดกร่อนทั่วไปของ PLA และ TiO_2 nanocomposites และน้ำหนักโมเลกุลหลังการย่อยสลายผ่านกระบวนการ Hydrolytic พบว่าการย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส ของ nanocomposites ที่เกิดขึ้น อินเทอเฟตของ PLA matrix และ nanofillers และอัตราการย่อยสลายที่ถูกเร่งโดย TiO_2 nanofillers ที่เพิ่มขึ้น การกระจายตัวของ nanofillers ใน Polymer matrix จะมีผลต่อการดูดซึมน้ำและอัตราการย่อยสลาย การเพิ่มขึ้นอย่างมากของผลึกยังมีผลต่ออัตราการย่อยสลายของ nanocomposites ชี้ให้เห็นว่าการย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส ของ PLA จะได้รับการควบคุมโดยการเพิ่ม TiO_2 nanoparticles.

ในปี ค.ศ. 2006 กลุ่มวิจัยของ Righard A. Cairncross และคณะ [22] ได้ศึกษาการดูดซับความชื้นและการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytic degradation) ของ PLA การส่งผ่านความชื้น การตกผลึกและการย่อยสลายของ PLA ถูกศึกษาด้วยโดยใช้ Size-exclusion chromatography (SEC), Differential scanning calorimetry (DSC) และเครื่องเอ็กซ์เรย์ดีฟแฟร็กโทมิเตอร์ X-ray diffraction (XRD) การทดสอบด้วยเทคนิค Quartz crystal microbalance heat conduction calorimeter (QCM/HCC) และ Dynamic vapor sorption (DVS) ถูกนำมาใช้วัดการดูดซับความชื้นของฟิล์ม PLA ผลจากการศึกษาพบว่า ส่วนที่เป็นผลึก (Crystalline) และส่วนที่เป็นอสัณฐานมีอิทธิพลของการดูดซับน้ำที่เท่ากัน

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR และ PLA/ENR เพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์มและพบว่าการเติมยางสามารถปรับปรับสมบัติเชิงกลได้ แต่พบว่าฟิล์มที่ได้ยังทนทานต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตต่ำ จึงได้ทำการศึกษาจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการศึกษาการใช้ไทเทเนียมผสมลงไปในฟิล์มโพลิเอธิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำแล้วสามารถปรับปรุงสมบัติการทนต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงเป็นแนวทางหนึ่งสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการเติมลงไปในพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพและจากการศึกษาที่ผ่านมายังไม่พบการเติมไททานเนียมไดออกไซด์ในไบโอพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มคลุมดินที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยการผสมระหว่าง PLA/ENR และแปรปริมาณของไททานเนียมไดออกไซด์ ด้วยเครื่องผสมแบบอัตริตสกรูคู่และทำการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่องเป่าฟิล์มเพื่อเตรียมฟิล์มไปประยุกต์ใช้งานคลุมดินทางการเกษตร

บทที่ 2

สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 วัสดุและสารเคมี

2.1.1 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber, ENR)

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นยางที่ได้จากการเติมออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลของยางตรงบริเวณพันธะคู่เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์โดยผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) โดยมีร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ตั้งแต่ร้อยละ 10-50 ผลิตโดยบริษัทเมืองใหม่กัททรี จำกัด (มหาชน) สาขา ภูเก็ต

2.1.2 พอลิแลคติกแอซิด (Poly (lactic acid)) เกรด 4042D

เป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ จัดเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่อยู่ในกลุ่มพอลิเอสเตอร์ซึ่งมีสายโซ่ตรง (Aliphatic polyester) สังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (Lactic acid) ซึ่งกรดแลคติกสามารถผลิตได้จากการหมักแป้งหรือน้ำตาล มีปริมาณ D-lactide = 3-5% ผลิตโดยบริษัท NatureWorks LLC จำกัด จำหน่ายโดย บริษัท ถุงสด จำกัด

2.1.3 ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titaniumdioxide, TiO_2) บริษัท กิจไพบูลย์ จำกัด

ไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นผงอนินทรีย์ที่มีเสถียรภาพสูง สีขาว ทึบแสง ช่วยสะท้อนรังสีอุลตราไวโอเลตในแสงแดดและสะท้อนแสงในช่วงที่สายตามองเห็นได้ เป็นเกรดรูไทล์ R-103 มีปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ 96% โดยน้ำหนัก มีขนาดอนุภาค 0.23 ไมโครเมตร และมีความถ่วงจำเพาะ 4.1

2.1.4 ดิน ยี่ห้อลำตวน ผสมขึ้นสำหรับใช้ปลูกต้นไม้กระถางหรือลงแปลง มีคุณสมบัติดังนี้

มีความร่วนซุย รักษาความชุ่มชื้นได้สม่ำเสมอ น้ำ และอากาศ ถ่ายเทได้สะดวก คงสภาพอยู่ได้นาน pH ประมาณ 6-6.5 ไม่เป็นกรดหรือด่างเกินไป มีน้ำหนักเบา

2.2 อุปกรณ์

2.2.1 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (Two roll mill)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการบดผสมยางเข้ากับสารเคมีต่างๆ ลูกกลิ้งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 นิ้ว ยาว 18 นิ้ว อัตราส่วนความเร็วของลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลังเท่ากับ 1:1.38 ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด

2.2.2 เครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin screw extruder)

เป็นเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ที่มีประสิทธิภาพการผสมสูง มีแรงเฉือนที่เกิดขึ้นจากการหมุนของสกรูคู่สูง โดยลักษณะการหมุนของสกรูคู่เป็นแบบสวนทางกัน (Counter-rotating screw) ความเร็วรอบสกรู 40 รอบ/นาที ความดัน 4.5 บาร์ ผลิตโดยบริษัท บราเวนเดอร์ เยอรมันนี

2.2.3 เครื่องทดสอบการดึง (Universal testing machine)

เป็นเครื่องที่ใช้ทดสอบหาค่าความทนทานต่อแรงดึง ซึ่งใช้วัดแรงดึง สามารถรับแรงได้สูงสุด 1 kN มี Load cell ทำหน้าที่ในการแปลงสัญญาณจากค่าแรงที่ได้ผ่านวงจรอิเล็กทรอนิกส์ เป็นค่าแรงดึงหรือแรงในหน่วยนิวตัน สามารถตั้งค่าความเร็วในการเคลื่อนที่ของหัวจับชิ้นงานทดสอบ 0.01 ถึง 1000 mm/min ยี่ห้อ Dynisco รุ่น DSS-10T จำหน่ายโดยบริษัท CG engineering part., Ltd

2.2.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

เป็นเครื่องที่ใช้ลำอิเล็กตรอนสแกนไปบนผิวหน้าของชิ้นงานตัวอย่าง ทำให้เกิดการกระเจิงของอิเล็กตรอน (Scattered electron) และเกิดสัญญาณรูปภาพที่สามารถเห็นผิวหน้าและโครงสร้างของพอลิเมอร์ โดยเครื่องประกอบด้วย แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron Gun) ระบบเลนส์ (Electro Magnetic Lens) หัวตรวจจับสัญญาณ (Signal Detectors) และส่วนแสดงภาพบนจอคอมพิวเตอร์ การสร้างภาพทำโดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง ผลิตภัณฑ์โดยบริษัท JEOL รุ่น JEOL JSM 5410-LV

2.2.5 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC)

เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดอัตราการไหลของความร้อน (Heat flow: dQ/dt) ที่ให้แก่สารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิงเป็นฟังก์ชัน (Function) กับเวลาหรืออุณหภูมิ ในทางปฏิบัติเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์และเคมีจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี รุ่น DSC 832^e บริษัท METTLER TOLEDO Co., Ltd

2.2.6 เทอร์โมกราวิเมตริกซ์แอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric analyzer, TGA)

เป็นเครื่องที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างที่หายไป เมื่อได้รับความร้อนด้วยอัตราคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งนำไปใช้งานกับพอลิเมอร์ เพื่อศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition) การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและความมีเสถียรภาพ (Stability) ของพอลิเมอร์ รุ่น Thermo plus TG 8120 ของบริษัท METTLER TOLEDO

2.2.7 ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโคป (Fourier infrared spectroscopy, FT-IR)

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ โดยใช้หลักการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด เมื่อรังสีอินฟราเรด (ในช่วงความยาวคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$) ถูกดูดกลืน พลังงานนั้นจะถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานที่ทำให้พันธะในโมเลกุลของสารเกิดการหมุนและสั่น ซึ่งการสั่นแบบยืด-หดพันธะ (Stretching) และการกาง-หุบมุมพันธะ (Bending) ของแต่ละพันธะจะทำให้เกิดเป็นพีคการดูดกลืนพลังงาน (Absorption peak) ที่เป็นเอกลักษณ์ของความยาวคลื่นหรือค่าเลขคลื่น (Wave number, cm^{-1}) ต่างๆ

2.2.8 อะตอมมิกฟอร์สไมโครสโคป (Atomic Force Microscope AFM)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของฟิล์มบางในระดับนาโน โดยอาศัยหลักการของอันตรกิริยาของแรงระหว่างอะตอม (atomic force) ระหว่างหัวเข็มวัดในระดับนาโนกับพื้นผิวของสาร และจะทำการประมวลผลออกในลักษณะของภาพพื้นผิว เครื่อง AFM จะสามารถทำงานได้โดย

การใช้อุปกรณ์ตรวจหรือโพรบ (probe) ที่มีปลายแหลมเล็ก (เหมือนกันกับเครื่อง scanning tunneling microscope, STM) ซึ่งติดอยู่กับคานยื่น (cantilever) ที่สามารถโก่งงอตัวได้เคลื่อนที่สัมผัสไปบนพื้นผิวของวัตถุ ยี่ห้อ XE-100 Park Systems

2.2.9 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ X - Ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องทดสอบด้าน X - Ray โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X - Ray diffraction) โดยรังสีเอกซ์ ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8-Discover

2.2.10 เครื่องทดสอบดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ (Melt flow index, MFI) ยี่ห้อ Modula Flow Index รุ่น TELEX 220147 จากบริษัท CEAST (ประเทศอิตาลี)

เป็นเครื่องที่ใช้ในการหาปริมาณเป็นกรัมของพลาสติกหลอมเหลวที่ไหลผ่านหัวดายน์ภายใต้ Specific weight ซึ่งมีหน่วยเป็นอุณหภูมิที่กำหนดภายในเวลา 10 นาที

2.2.11 เครื่องทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก (Pendulum impact) ของ HOUNS FIELD)

เป็นเครื่องทดสอบแบบค้อนเหวี่ยงพร้อมด้วยค้อนกระแทกที่มีค่าพลังงานศักย์ใกล้เคียงกับค่าพลังงานถึงจุดแตกหักที่ต้องการวัดค่า

2.2.12 เครื่องวัดความหนาแน่น (Densimeter) ของ Alfa mirage ประเทศญี่ปุ่น

เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดความหนาแน่นของสารทั้งที่เป็นของแข็งและสารที่เป็นของเหลว มีความละเอียดในการวัดค่าความหนาแน่น 0.01 กรัม/ ลบ.ซม สามารถวัดชิ้นงานที่มีน้ำหนักสูงสุด 300 กรัม ใช้เวลาในการวัด 10 วินาที

2.2.13 ตู้อบลมร้อน (Hot air oven)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการอบสารตัวอย่างหรือวัสดุต่างๆเพื่อให้แห้งหรือไล่ความชื้น ภายในตู้อบมีตะแกรงเหล็กวางเป็นชั้นๆเพื่อใช้สำหรับวางชิ้นตัวอย่าง ในตู้อบสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ สามารถตั้งอุณหภูมิได้สูงสุดถึง 220 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท MEMMERT GmbH ประเทศเยอรมัน

2.2.13 QUV Accelerate Weathering Tester

เป็นเครื่องที่ใช้ในการเร่งและจำลองสภาพอากาศ QUV Weathering Tester ที่ให้พลังงานเฉพาะแสง UV ที่มีอยู่บนพื้นโลกจริงคือ UVA และ UVB ทั้งยังจำลองการเกิดน้ำค้างในตอนกลางคืน ใช้ในทดสอบเกี่ยวกับความคงทนของพอลิเมอร์ สภาพอากาศ

2.3 วิธีดำเนินการวิจัย

2.3.1. การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม มีขั้นตอนดังนี้

การเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนของ PLA/ENR 25 และ 50 โมล% ที่ 90/10 ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder) โดยนำเม็ดพอลิแลคติกแอซิดไปอบไล่ความชื้นที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ 25 และ 50 โมล% มาบดผสมผสมกับไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5, 10 และ 15 phr ในเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง ก่อนนำไปใช้และทำการตัดยางธรรมชาติอีพอกไซด์ให้มีขนาดประมาณ 1X1 เซนติเมตร ผสมกับเม็ดพอลิแลคติกแอซิดให้เข้ากันและป้อนเม็ดพอลิเมอร์ผสมลงในเครื่องอัดรีดสกรูคู่ โดยการตั้งค่าของเครื่อง ดังนี้ อุณหภูมิ = Barrel 1-4, die=30,150,160,160,160,160 และใช้ ความเร็วสกรู 40 rpm หลังจากผสมนำพอลิเมอร์ดังกล่าวแล้วทำการตัดเม็ดด้วยความเร็ว 152 รอบ/นาที และความเร็วในการดึง 25 รอบ/นาที และนำเม็ดไปอบที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการ Cast film โดยการตั้งค่าความเร็วสกรูของเครื่อง Single-screw extruder ที่ 65.6 รอบ/นาที อุณหภูมิอยู่ในช่วง 150-170 องศาเซลเซียส และความเร็วของลูกกลิ้ง 1- 4 ในการดึงฟิล์มที่ 07.4, 07.4, 0 และ 31 รอบ/นาที จากนั้นทำการขึ้นรูปฟิล์มและวัดความหนาของฟิล์มตามมาตรฐาน ISO 4593

2.3.2 กระบวนการเตรียมฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม

การเตรียมฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนของ PLA/ENR 25 และ 50 โมล% ที่ 90/10 ด้วยเครื่อง cast film โดยนำเม็ดพอลิเมอร์ผสมไปอบไล่ความชื้นที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นป้อนเข้าไปในเครื่อง cast film โดยการตั้งค่าเครื่องดังนี้ อุณหภูมิ = Barrel 1-5, die=160,170,170,170,170,170 และใช้ความเร็วสกรู 55 rpm

2.3.3 ทดสอบการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ตามมาตรฐาน EN-13655

เตรียมชิ้นทดสอบขนาด 1.5 x 15 cm แล้วบรรจุในตาข่ายในลอน จากนั้นนำฟิล์มไปฝังลงในดินที่ระดับความลึก 10 เซนติเมตร ที่ระยะเวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 เดือน หลังฝังนำดินมาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่น ทำให้แห้งโดยการอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส แล้วชั่งน้ำหนักฟิล์มเพื่อดูน้ำหนักที่หายไปของฟิล์มทุกๆ เดือน

2.3.4 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม

2.3.4.1 ทดสอบสมบัติเชิงกล ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม

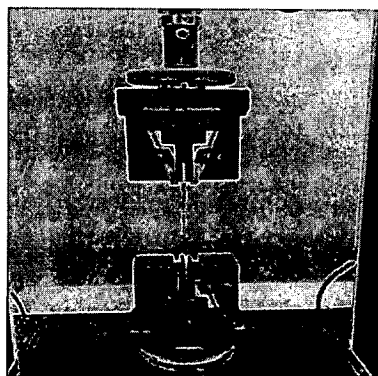
1) ทดสอบความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ASTM D 638

เป็นการดึงชิ้นตัวอย่างทดสอบจนขาดออกจากกัน ในขณะเดียวกันจะมีการบันทึกแรงที่ใช้ในการดึง และระยะยืดของชิ้นตัวอย่างทดสอบด้วยเครื่องบันทึก เพื่อตรวจสอบความแข็งแรงของ

วัสดุเมื่อได้รับแรงดึง เมื่อดึงขึ้นตัวอย่างที่มีสมบัติแข็งแรงอย่างต่อเนื่องจนเกิดการแตกหัก ผลจากการวัดแรงดึงที่กระทำต่อชิ้นตัวอย่าง ณ ตำแหน่งที่เกิดการแตกหัก เรียกว่าความเค้นสูงสุด (Ultimate tensile stress) หรือความต้านทานแรงดึง (Tensile strength) แสดงดังรูปที่ 2.1

- การทดสอบ

- 1) ตัดชิ้นทดสอบของพอลิเมอร์ผสมเป็นรูปดัมเบลล์ (Dumbbell) ยาว 165 มิลลิเมตร หน้า 3 มิลลิเมตร และตัดชิ้นทดสอบฟิล์ม ขนาด ยาว 150 มิลลิเมตร หน้า 0.5-0.8 มิลลิเมตร กว้าง 15 มิลลิเมตร ที่เตรียมไว้ไปจับยึดด้วยหัวจับขนาด 10 kN
- 2) ทำการดึงขึ้นงานด้วยเครื่อง Testing Tester ด้วยความเร็วคงที่ (50 mm/ min)
- 3) ได้ผลการทดลองในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) คำนวณผลที่ได้จากการทดสอบ
- 4) บันทึกข้อมูล Tensile strength Young's modulus และ Percent strain at break และทำการทดสอบเช่นเดิมกับทุกชิ้นงาน ตัวอย่างละ 10 ชิ้น
- 5) นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาพล็อตกราฟ หาความสัมพันธ์เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน



รูปที่ 2.1 เครื่องทดสอบความทนทานต่อแรงดึง

ชิ้นงานตัวอย่างการทดสอบความทนทานต่อแรงดึง เตรียมได้จากการนำชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากการเตรียมให้เป็นแผ่นในขั้นตอนการอัดขึ้นรูป มาตัดเป็นรูปดัมเบล ด้วยเครื่องตัดชิ้นงานพลาสติก แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ชิ้นงานสำหรับทดสอบความทนทานต่อแรงดึง

2) ทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact strength) ตามมาตรฐาน ASTM D 256-84 ของพอลิเมอร์ผสม [23]

เป็นการใช้แรงกระทำเคลื่อนที่ด้วยความเร็วกระแทกขึ้นตัวอย่างทดสอบให้แตกหักในเวลาอันสั้น เพื่อศึกษาพฤติกรรมของวัสดุเมื่อถูกแรงกระแทก ความต้านทานแรงกระแทกจากการตีด้วยค้อนในรูปของพลังงานจลน์ ในหน่วยจูลต่อตารางเมตร

ชิ้นงานตัวอย่างการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก เตรียมได้จากการนำชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากการเตรียมให้เป็นแผ่นในขั้นตอนการอัดขึ้นรูป มาตัดด้วยเครื่องตัดชิ้นงานพลาสติกยี่ห้อ Ceast ขนาด $12.7 \times 64 \times 3$ มิลลิเมตร แสดงดังรูปที่ 2.3

- วิธีการทดสอบ

1) วัดความกว้างและความหนาของชิ้นงานที่นำมาทดสอบ บริเวณด้านหลังรอยบากของชิ้นงาน บันทึกค่าที่ได้เพื่อใช้ในการคำนวณ

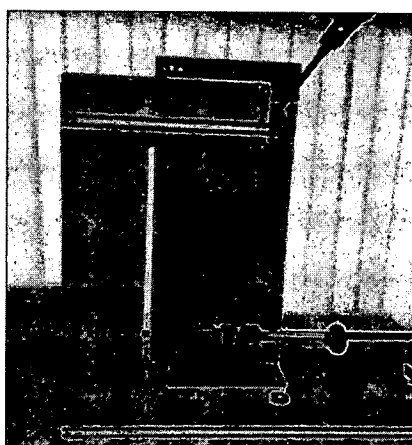
2) ทำการทดสอบเพื่อเปรียบเทียบสมบัติการรับแรงกระแทกของชิ้นงานด้วยวิธีการทดสอบแบบ Izod impact testing โดยนำชิ้นงานยึดกับฐานของเครื่องทดสอบให้แน่น หันด้านที่มีรอยบากเข้าหาค้อน ขนาด 2 จูล แล้วทำการปล่อยค้อนตกลงมากระแทกชิ้นงาน

3) บันทึกค่าพลังงานที่ได้จากเครื่อง ในหน่วย จูล และทำการทดสอบเช่นเดียวกันกับทุกชิ้นงาน ทดสอบจำนวน 10 ชิ้น

4) คำนวณหาค่าพลังงานเฉลี่ยต่อพื้นที่ของรอยแตก ในหน่วย kJ/m^2



รูปที่ 2.3 ชิ้นงานสำหรับทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก



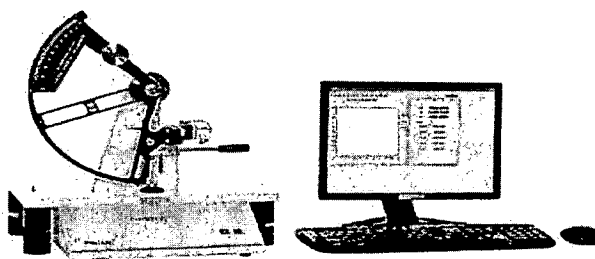
รูปที่ 2.4 เครื่องทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก

3) ทดสอบความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear strength) ตามมาตรฐาน ASTM D 1922 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบแรงฉีก คือการทดสอบการต้านทานแรงฉีกของตัวชิ้นงานตัวอย่าง การทดสอบแรงฉีกขาดจะทำการฉีกตัวอย่างที่ได้ขนาดมาตรฐานด้วยความเร็วคงที่ เพื่อดูว่าต้องใช้แรงเท่าใดที่จะทำให้ชิ้นงานที่นำมาทดสอบนั้น เกิดการฉีกขาดเกิดขึ้น

- วิธีการทดสอบ

ตัดฟิล์มให้เป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด กว้าง 63 มิลลิเมตร ยาว 76 มิลลิเมตร นำมาวางในตำแหน่งหัวจับ และตั้งลูกตุ้มที่ 27.5° หลังจากนั้นก็จะเริ่มการทดสอบ โดยลูกตุ้มจะเหวี่ยงเพื่อทำให้ชิ้นงานขาดออกและวัดแรงที่การทำต่อฟิล์มออกมา



รูปที่ 2.5 เครื่องทดสอบความทนทานต่อการฉีกขาด

3.3.4.2 วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติโอพอกไซด์ โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม

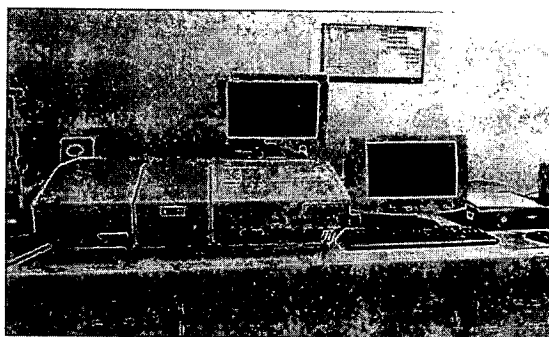
1) การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยฟูเรียร์ ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโกปี (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR) ของพอลิเมอร์ผสมและฟิล์ม

เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ โดยใช้หลักการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด เมื่อรังสีอินฟราเรด (ในช่วงความยาวคลื่น $4000-400\text{ cm}^{-1}$) ถูกดูดกลืนพลังงานนั้นจะถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานที่ทำให้พันธะในโมเลกุลของสารเกิดการหมุนและสั่น ซึ่งการสั่นแบบยืด-หดพันธะ (Stretching) และการกาง-หุบมุมพันธะ (Bending) ของแต่ละพันธะจะทำให้เกิดเป็นพีคการดูดกลืนพลังงาน (Absorption peak) ที่เป็นเอกลักษณ์ของความยาวคลื่นหรือค่าเลขคลื่น (Wave number, cm^{-1}) ต่างๆ ดังนั้นโมเลกุลของสารแต่ละชนิดที่หมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกัน จะให้สเปกตรัมที่เป็นเอกลักษณ์ของพันธะในโมเลกุลนั้นๆ ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากต่อการพิสูจน์หาโครงสร้างของสารประกอบ

- วิธีการทดสอบ

การทดสอบพอลิเมอร์ผสมทำโดยการเตรียมตัวอย่างแผ่นพลาสติกที่ขึ้นรูปให้มีขนาดหนาประมาณ 3 มิลลิเมตร แล้วนำไปตัดให้มีขนาดประมาณ 2×1 เซนติเมตรและใส่เครื่องทดสอบ

การทดสอบฟิล์มทำการเตรียมตัวอย่างโดยจะนำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมาตัดให้มีขนาดประมาณ 1.5×1.5 เซนติเมตร และใส่เครื่องทดสอบ แล้วทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR แล้วนำไปวิเคราะห์ผล



รูปที่ 2.6 เครื่องฟูเรียร์ ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี
(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

2) เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) ของฟิล์ม

[24]

โดยรังสีเอ็กซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศโดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวดอิเล็กตรอนถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่เส้นลวดฟิลาเมนต์ที่เป็นขั้วแคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอโนด ซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดงอิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้วงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้นเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกสุดหลุดที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยคายรังสีออกมา รังสีเอ็กซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วย อุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์ (detector) เมื่อรังสีเอ็กซ์กระทบบนผลึกหนึ่งมันจะแตกกระจายโดยอะตอม เนื่องจากรังสีที่กระจายเป็นผลเนื่องมาจากการเร่งขึ้นและการหน่วงลงของอิเล็กตรอนที่เกิดจากการเคลื่อนที่โดยรังสีเอ็กซ์ไปกระตุ้นมันจะมีความยาวคลื่นเดียวกับรังสีเอ็กซ์ที่ไปกระทบด้วยความจริงบวกกับความปกติของรูปแบบของอะตอมในผลึกทำให้ถือได้ว่าการหักเหในสามมิติเกิดขึ้น การหักเหหรือการรบกวนที่สร้างขึ้นทำให้เกิดขึ้น เมื่อความแตกต่างในระยะทางเคลื่อนที่โดยสองคลื่นหักเหที่เหมือนกันเป็นเลขจำนวนเต็มของความยาวคลื่น เมื่อคลื่นทั้งสองจะอยู่ในเฟสเดียวกันเส้นแนวระดับแกนระนาบของอะตอม ซึ่งระยะระหว่างระนาบเป็น d ระยะทางที่แตกต่างกันทั้งหมดระหว่างรังสีทั้งสองเป็น $2d \sin \theta$ จะได้สมการที่ 1 สมการนี้คือ

$$\text{Bragg's Law of X-ray diffraction } n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

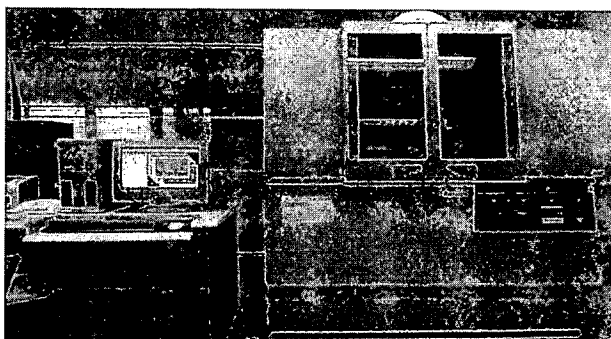
เมื่อ n = เลขจำนวนเต็มใดๆ
 λ = ความยาวคลื่นของรังสี
 θ = มุมของรังสีตกกระทบ

XRD เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่างๆกัน โดยมีอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์ (Detector)

เป็นตัวรับข้อมูลเนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสม หรือโครงสร้างต่างกันจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมที่มิต้องแตกต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับ โครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึกของสารประกอบในสารตัวอย่าง

- วิธีการทดสอบ

ตัดฟิล์มตัวอย่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมขนาด 1×1 เซนติเมตร นำไปวางบนแท่นวางตัวอย่าง หลังจากนั้นนำเข้าเครื่อง XRD เพื่อทดสอบโครงสร้างผลึกของเส้นใย ช่วงองศาที่ทดสอบ $5^\circ - 50^\circ$ ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง XRD จะเป็นกราฟข้อมูล นำกราฟที่ได้มาวิเคราะห์ปริมาณผลึกของตัวอย่าง



รูปที่ 2.7 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD)

2.3.4.3 สมบัติทางกายภาพ ของพอลิเมอร์สมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม

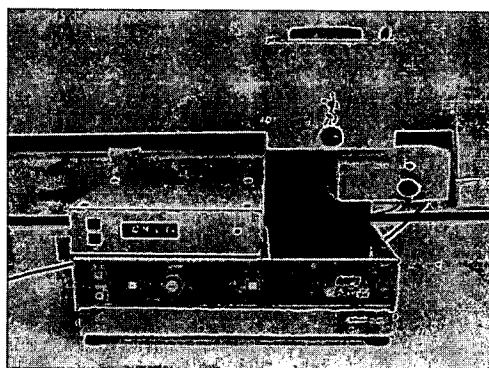
1) ทดสอบดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ (Melt flow index, MFI) ASTM 1238 ของพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบค่าดัชนีการไหล (Melt Flow Index, MFI) คือ การหาปริมาณเป็นกรัมของพลาสติกหลอมเหลวที่ไหลผ่านหัวดายน์ภายใต้ Specific Weight ซึ่งมีหน่วยเป็นอุณหภูมิที่กำหนดภายในเวลา 10 นาที ค่าที่ได้จากการทดสอบของพอลิเมอร์แต่ละชนิดมีค่าที่แตกต่างกันเป็นการทดสอบคุณสมบัติการไหลตัวของพลาสติกเหลวจำพวก Thermoplastics ตามมาตรฐาน DIN 53735 (MFI, Melt Flow Index) ASTM D 1238 และ ISO 1133 (MFR, Melt Flow Rate) การทดสอบนี้จะคล้ายกับการ Extrusion คือเป็นการหลอมเหลวพลาสติกในกระบอกทดสอบ (cylinder) ด้วยอุณหภูมิที่กำหนดแล้วใช้น้ำหนักกดตามค่าที่กำหนดเช่นกันกดลงบนแท่งกด (Piston) โดยให้แท่งกดกระทำกับพลาสติกเหลวที่อยู่ในกระบอกทดสอบ พลาสติกเหลวก็จะไหลผ่านหัวดายน์ออกมา หลังจากนั้นก็นำพลาสติกที่ไหลออกมาไปชั่งน้ำหนักเทียบกับเวลา 10 นาที เราก็จะได้ค่าของ MFI ของพลาสติก ซึ่งมีหน่วยเป็น กรัม /10 นาที

- วิธีการทดสอบ

1) ก่อนทำการทดสอบควรทำความสะอาดกระบอกสูบและลูกสูบด้วยตัวทำละลายร้อน แล้วเช็ดสิ่งสกปรกทั้งหมดออก

- 2) ตั้งอุณหภูมิเครื่องทดสอบที่ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที
- 3) บรรจุสารตัวอย่าง โดยมีน้ำหนักประมาณ 8 กรัม ลงในกระบอกสุบ
- 4) นำน้ำหนักกด 2.16 กิโลกรัม มาวางลงบนก้านกดน้ำหนัก จากนั้นเริ่มจับเวลา เมื่อพอลิเมอร์ผสมไหลออกมาจากหัวดายน์แต่ละชิ้น ตั้งทิ้งไว้ 10 วินาที
- 5) เก็บตัวอย่างจากหัวดายน์ อย่างน้อย 5 ตัวอย่าง
- 6) ปลอยหัวดายน์ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนัก และคำนวณหาค่าดัชนีการไหล



รูปที่ 2.8 เครื่องทดสอบดัชนีการไหล

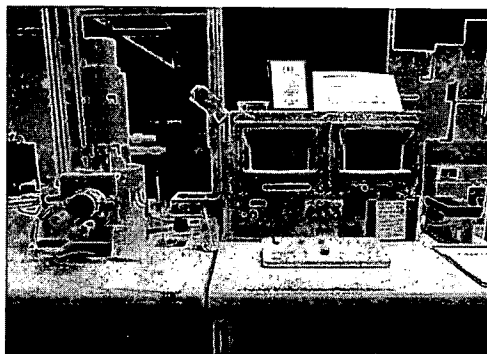
2) ทดสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ของพอลิเมอร์ผสมและฟิล์ม [25]

เครื่องประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบโดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอนซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอตระจักษ์ได้เลย ดังแสดงในรูปที่ 2.9

พอลิเมอร์ที่สามารถนำไฟฟ้าได้ สามารถนำตัวอย่างที่เป็นผง ติดตัวอย่างบนฐานยึดตัวอย่าง (Stub) ด้วยแผ่นเทปกาว 2 หน้าจึงวิเคราะห์ด้วย SEM (ตัวอย่างที่เป็นแผ่นก็ทำเช่นเดียวกันกับตัวอย่างที่เป็นผง) แต่พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ต้องนำไปฉาบผิวด้วยทองหรือคาร์บอนก่อนทำการวิเคราะห์ด้วย SEM (ตัวอย่างที่เป็นแผ่นก็ทำเช่นเดียวกันกับตัวอย่างที่เป็นผง)

- วิธีการทดสอบ

นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากเครื่องอัดรีดสกรูมาแช่ในไนโตรเจนเหลวแล้วหักเพื่อดูพื้นผิว จากนั้นนำไปตัดให้ได้ความสูงประมาณ 5 mm และนำไปโค้ดทอง 2 นาที ด้วยเครื่อง Sputter Coater นำตัวอย่างที่ได้ ไปทดสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย X 500 และ 1000 เท่า



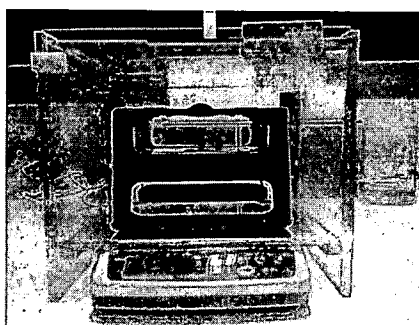
รูปที่ 2.9 เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscope, SEM)

3) ทดสอบความหนาแน่น (Density) ของพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ค่าความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) ของพอลิเมอร์จะหมายถึงสัดส่วนระหว่างน้ำหนักของวัสดุพอลิเมอร์ที่ทดสอบเทียบกับน้ำหนักของน้ำที่มีปริมาตรเท่าวัสดุ ณ อุณหภูมิที่กำหนด (เช่น 23 องศาเซลเซียส) ดังนั้นค่าความถ่วงจำเพาะจึงเป็นค่าที่ไม่มีหน่วย ในขณะที่ค่าความหนาแน่น (density) จะหมายถึงน้ำหนักต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของวัสดุนั้น ซึ่งจะเป็นค่าที่มีหน่วยเป็นกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร หรือปอนด์ต่อลูกบาศก์ฟุต จะเห็นได้ว่าค่าทั้ง 2 มีความหมายต่างกันแต่ค่าที่ได้ใกล้เคียงกันมากและบางครั้งมักจะมีการนำตัวเลขไปใช้อ้างอิงสลับกัน ค่าความถ่วงจำเพาะถือเป็นจุดเด่นของวัสดุพอลิเมอร์ เนื่องจากพอลิเมอร์จะมีน้ำหนักเบาเมื่อเทียบกับวัสดุประเภทอื่นๆ เช่น โลหะ หรือ เซรามิกส์ นอกจากนั้นในบางกรณีผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์จะมีการเติมสารเติมแต่ง (additive) ลงไปด้วยซึ่งจะส่งผลให้ค่าความถ่วงจำเพาะเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นการวัดความถ่วงจำเพาะหรือความหนาแน่นของพอลิเมอร์จึงมีความสำคัญในแง่ของการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์

- วิธีการทดสอบ

สำหรับตัวอย่างของพอลิเมอร์ผสมเตรียมขึ้นพอลิเมอร์ผสมขนาดประมาณ 0.5 กรัม แล้วนำชิ้นพอลิเมอร์ผสมมาชั่งในเครื่อง Density โดยจะชั่งในอากาศหลังจากนั้นนำมาชั่งในน้ำ เครื่องจะแสดงค่าความหนาแน่นออกมา และตัวอย่างที่เป็นฟิล์มจะต้องตัดฟิล์มพอลิเมอร์ผสมขนาดประมาณ 1.5×1.5 cm แล้วฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมาชั่งในเครื่อง Density โดยจะชั่งในอากาศหลังจากนั้นนำมาชั่งในน้ำ เครื่องจะแสดงค่าความหนาแน่นออกมา



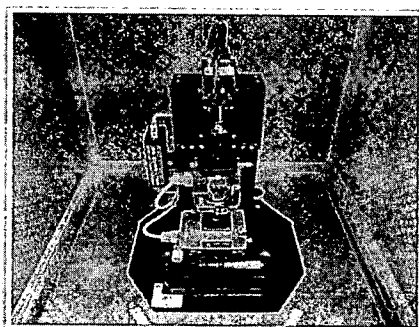
รูปที่ 2.10 เครื่องทดสอบความหนาแน่น (Density)

4) ทดสอบลักษณะพื้นผิวด้วยเครื่อง Atomic force microscope (AFM) ของฟิล์ม [26]

การทำงานของเครื่อง AFM การผ่านแสงเลเซอร์ไปให้กับส่วนปลายแหลม (tip) ของคานยื่นที่มีขนาดระดับอะตอมในระยะใกล้ ซึ่งส่วนปลายแหลมของคานนั้นจะไปสัมผัสแบบกระตักในทิศทางขึ้นและลงกับพื้นผิวของวัตถุ และเมื่อเครื่อง AFM ลากส่วนปลายแหลมผ่านโครงสร้างระดับนาโน แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากที่เกิดขึ้นระหว่างอะตอมของพื้นผิวกับปลายแหลมจะดึงคาน ทำให้คานโก่งงอตัวทำให้สามารถตรวจวัดขนาดของแรงเชิงปฏิกิริยาสัมพันธ์ ระหว่างความสัมพันธ์เชิงตำแหน่งของส่วนปลายแหลมและพื้นผิวของวัตถุ (ทำให้สามารถทราบถึงระดับพลังงานที่เกิดขึ้นได้) ซึ่งจะถูกนำมาแปรสัญญาณร่วมกันเพื่อนำมาสร้างเป็นภาพพื้นผิวที่เป็นลักษณะเชิงโครงสร้างระดับอะตอมที่มีกำลังการขยายสูงไปแสดงบนจอภาพที่เป็นมอนิเตอร์เช่นเดียวกันกับเครื่อง STM (และโดยหลักการเดียวกันนี้ก็สามารถที่ใช้ปลายแหลมของคานนี้ในการสร้างแรงผลัก เพื่อเคลื่อนย้ายอะตอมแต่ละตัวของโครงสร้างวัสดุได้เช่นเดียวกันอีกด้วย

- วิธีการทดสอบ

ตัดฟิล์มให้มีขนาดเท่ากับฐานรองรับ และใช้กาวสองหน้าติดกับฐานรองรับ จากนั้นนำฟิล์มไปทดสอบด้วยเครื่อง AFM แล้วทำการเลือกโหมดในการวิเคราะห์ลักษณะทางพื้นผิวของฟิล์ม



รูปที่ 2.11 เครื่อง Atomic Force Microscopy (AFM)

2.3.4.4 ทดสอบสมบัติทางความร้อน ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอิพอกไซด์ โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม

1) อุณหภูมิหลอมเหลวผลึกและอุณหภูมิกลาสทรานซิชันด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC) ของพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดอัตราการไหลของความร้อน (Heat flow: dQ/dt) ที่ให้แก่สารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิงเป็นฟังก์ชัน (Function) กับเวลาหรืออุณหภูมิ ในทางปฏิบัติเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์และเคมีจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี (Enthalpy) นี้สามารถใช้ DSC ตรวจวัดได้ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นหลายชนิด เช่นการเปลี่ยนแปลงมวล รูปร่างหรือคุณสมบัติทางแสงของสารจะส่งผลต่อการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ นอกจากนี้เครื่อง DSC ยังใช้ในการวัดความจุความร้อน (Heat Capacity; C_p) ซึ่งเป็นสมบัติที่มีความสำคัญของพอลิเมอร์ (Polymer) เนื่องจากประวัติของกระบวนการผลิต สมบัติเชิงกล และการให้ความร้อนใน

รูปแบบต่างๆ จะแสดงให้เห็นถึงลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ซึ่งใช้บ่งบอกความเป็นสารนั้นในผลิตภัณฑ์สุดท้าย บางครั้งเรียกว่า Fingerprint นั้นแสดงค่าพลังงานของระบบจะมีค่าเฉพาะเพียงค่าเดียวเท่านั้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของ C_p เมื่อเทียบกับสารอ้างอิงสามารถใช้ในการบ่งบอกประวัติที่ผ่านมาของพอลิเมอร์ตัวอย่างนั้น [27]

- วิธีการทดสอบ

1) เปิดชุดทดสอบ DSC ซึ่งประกอบด้วยคอมพิวเตอร์ใช้สำหรับพล็อตกราฟและบันทึกข้อมูล ด้วยระบบควบคุม DSC (DSC Controller)

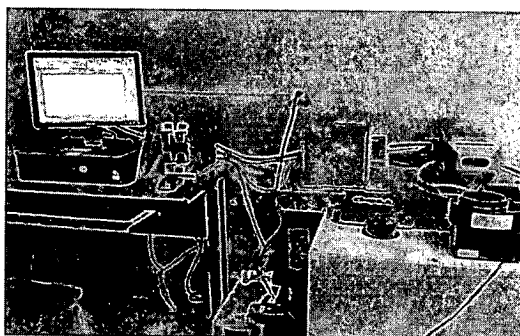
2) บรรจุสารตัวอย่างลงในภาชนะบรรจุสาร ประมาณ 3-5 มิลลิกรัม ใส่ลงในภาชนะอลูมิเนียม (Pan) แล้วนำไปอัดปิดฝาให้แน่นจนอากาศไม่สามารถเข้าไปได้ นำไปใส่ในเตา (Furnace) ของเครื่อง DSC ซึ่งมี 2 เตา โดยเตาที่ 1 สำหรับใส่ภาชนะเปล่าเพื่อเป็นตัวอ้างอิง และเตาที่ 2 ใช้สำหรับใส่ภาชนะที่บรรจุสารตัวอย่างเพื่อทำการทดสอบ

3) ปิดฝาครอบเครื่อง DSC

4) ตั้งค่าการทดสอบโดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จากอุณหภูมิ -60°C จนถึง 200°C โดยการรักษารูปร่างที่ 200°C เป็นเวลา 5 นาที เพื่อกำจัด Thermal history แล้วลดความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จากอุณหภูมิ 200°C ลงมาจนถึง 30°C

5) เริ่มทำการเดินเครื่อง DSC และเปิดก๊าซไนโตรเจนเข้าสู่ระบบ คอมพิวเตอร์จะทำการวิเคราะห์อุณหภูมิตามเงื่อนไขที่ตั้งไว้เมื่อถึงเวลาสุดท้ายจะมีเสียงสัญญาณเตือน คอมพิวเตอร์จะหยุดการวิเคราะห์ผล

6) ปิดวาล์วถึงก๊าซไนโตรเจนและนำภาชนะบรรจุสารตัวอย่างออกจากเตาเครื่อง DSC บันทึกข้อมูล จากนั้นจะเริ่มทำการทดสอบตัวอย่างแล้วทำการวิเคราะห์ผลที่ได้



รูปที่ 2.12 เครื่องเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์
(Differential Scanning Calorimeter , DSC)

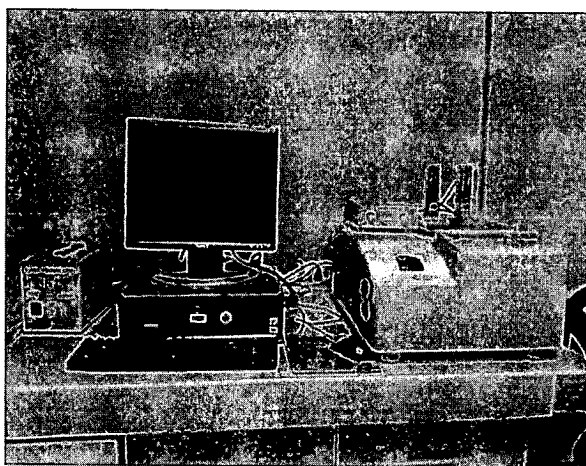
2) ทดสอบอุณหภูมิการสลายตัวด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermo Gravimetric Analyzer, TGA) ของพอลิเมอร์ผสม

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนเป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพหรือทางเคมีของวัสดุที่ขึ้นกับอุณหภูมิและเวลา ผลการวิเคราะห์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับสมบัติทางความร้อน เสถียรภาพต่อความร้อน เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และลักษณะการผ่านกระบวนการทางความร้อนของวัสดุ โดยทำการศึกษาน้ำหนักที่หายไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลง

อุณหภูมิ ความร้อนที่วัสดุดูดหรือคาย เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา และการเปลี่ยนแปลงขนาดของวัสดุ ขึ้นงานภายใต้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา [28]

- วิธีการทดสอบ

นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้มาชั่งน้ำหนักประมาณ 3 - 5 มิลลิกรัมใส่ลงไปในถาดอลูมิเนียม (Aluminium crucible) นำถาดอลูมิเนียมที่บรรจุตัวอย่างแล้วมาทำการใช้แท่งเหล็กกดเพื่อให้เส้นใยอัดลงในถาดอลูมิเนียม จากนั้นนำตัวอย่างไปเข้าเครื่อง TGA ทดสอบภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากอุณหภูมิ 25 °C ถึง 600 °C อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min นำข้อมูลที่ได้จากเครื่อง TGA ไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน



รูปที่ 2.13 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกซ์ แอนนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis ,TGA)

2.3.4.5 การทดสอบแผ่นฟิล์มที่ได้จากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมก่อนและหลังฝังดิน

1) การทดสอบสมบัติทางกายภาพ

1.1) สแกนนิ่ง อิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscope, SEM)

วิธีการทดสอบ

ตัดแผ่นฟิล์มตัวอย่างเท่ากับ Stub ทองเหลืองซึ่งมี 2 ด้าน เช็ด Stub ด้วยเอทานอล 95 เปอร์เซ็นต์ เพื่อทำความสะอาด ติด Carbon tape แล้วนำตัวอย่างติดลงไป และทำการเคลือบด้วยทอง 2 นาที่ ด้วยเครื่อง Sputter Coater นำตัวอย่างที่ได้ ไปทดสอบด้วย SEM ที่กำลังขยาย X 500 และ 1000 เท่า

1.2) การทดสอบการดูดซับน้ำ (Water absorption) ตามมาตรฐาน D570 [29]

วิธีการทดสอบ

ตัดชิ้นตัวอย่างขนาด 1×3 ตารางเซนติเมตร อบอุ่นที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่ และชั่งน้ำหนัก (3 ตัวอย่าง) จากนั้นนำตัวอย่างใส่ลงในหลอดทดลองที่มีน้ำ Deionized (ปริมาณ 10 มิลลิลิตร) วางบน Water bath ที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส แช่ทิ้งไว้ที่

เวลา 5, 10, 15, 20, ..., 160 นาที ตามลำดับ ครบเวลาแล้วทำการนำชิ้นตัวอย่างไปชั่งน้ำหนัก โดยใช้กระดาษซับน้ำส่วนที่เกินออกมา (บันทึกผล) การดูดซับน้ำที่ได้สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1

$$\text{Water adsorption (\%)} = \frac{W_d - W_a}{W_a} \times 100 \quad (3.1)$$

โดยที่ W_a = น้ำหนักก่อนการดูดซับน้ำของชิ้นงาน (กรัม)
 W_d = น้ำหนักหลังการดูดซับน้ำของชิ้นงาน (กรัม)

1.3) การทดสอบไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) [29]

วิธีการทดสอบ

ตัดชิ้นตัวอย่างขนาด 1×3 เซนติเมตร และชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำตัวอย่างใส่ลงในหลอดทดลองที่มีน้ำ Deionized (ปริมาณ 10 มิลลิลิตร) วางบน water bath ที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส แช่ทิ้งไว้ที่เวลา 3, 6, 9, 12, วัน ครบเวลาแล้วนำชิ้นตัวอย่างมาล้างด้วยน้ำ Deionized ไปชั่งน้ำหนัก โดยใช้กระดาษซับน้ำส่วนที่เกินออกมา (บันทึกผล) นำชิ้นงานไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่ แล้วชั่งน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปและคำนวณหาเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไป ได้จากสมการที่ 3.2

$$\text{Mass loss (\%)} = \frac{1 - W_t}{W_0} \times 100 \quad (3.2)$$

โดยที่ W_0 = น้ำหนักก่อนการสูญเสียมวลโมเลกุลของชิ้นงาน (กรัม)
 W_t = น้ำหนักหลังการสูญเสียมวลโมเลกุลของชิ้นงาน (กรัม)

2) การทดสอบสมบัติทางความร้อน

2.1) เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี [Differential Scanning Calorimetry (DSC)]

วิธีการทดสอบ

นำฟิล์มตัวอย่างมาทำการชั่งน้ำหนัก 3 - 5 มิลลิกรัม ใส่ลงในถาดอลูมิเนียม (Aluminium pan) นำถาดอลูมิเนียมที่บรรจุตัวอย่างแล้วมาทำการปิดฝาด้วยเครื่องปิดฝา จากนั้นนำตัวอย่างไปเข้าเครื่อง DSC เพื่อทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยทดสอบภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน อัตราการไหลของไนโตรเจน 20 mL/min ตั้งค่าอุณหภูมิของเครื่องในการทดสอบ -60°C - 200°C และอัตราการให้ความร้อนที่ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ นำเทอร์โมแกรมที่ได้ไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g)

2.2) เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก แอนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis, TGA)

วิธีการทดสอบ

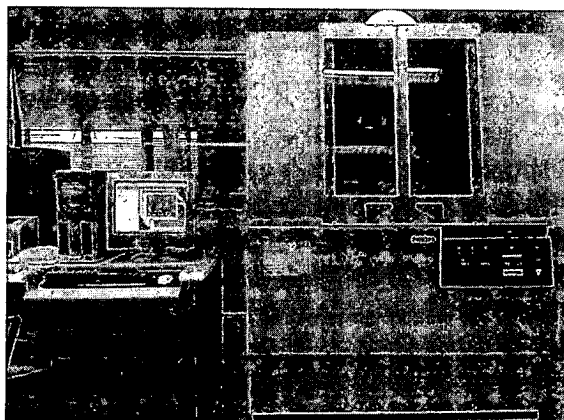
นำแผ่นฟิล์มตัวอย่างมาทำการชั่งน้ำหนักประมาณ 3 - 5 มิลลิกรัม ใส่ลงในภาชนะอลูมินา (Aluminium crucible) นำภาชนะอลูมินาที่บรรจุตัวอย่างแล้วมาทำการใส่แท่งเหล็กกวดเพื่อให้ฟิล์มอัดลงในภาชนะอลูมินา จากนั้นนำตัวอย่างไปเข้าเครื่อง TGA (TG 8120 Thermo Plus Rigaku, Japan) ทดสอบภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากอุณหภูมิ 25 - 600 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min นำข้อมูลที่ได้จากเครื่อง TGA ไปวิเคราะห์หาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน

3) การทดสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์ม

3.1) เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD)

วิธีการทดสอบ

ตัดแผ่นฟิล์มตัวอย่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมขนาด 15 × 15 ตารางมิลลิเมตร นำไปวางบนแท่นวางตัวอย่าง หลังจากนั้นนำเข้าเครื่อง XRD เพื่อทดสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์ม PLA ช่วงองศาที่ทดสอบ 5° - 80° ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง XRD จะเป็นกราฟข้อมูล นำกราฟที่ได้มาวิเคราะห์ปริมาณผลึกของตัวอย่าง



รูปที่ 2.14 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD)

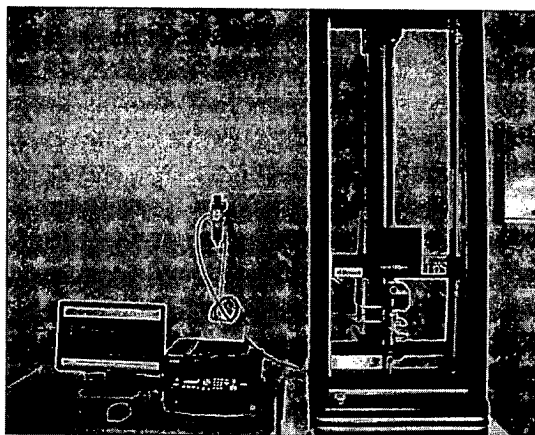
4) การทดสอบสมบัติความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength)

- การเตรียมตัวอย่าง

ตัดแผ่นฟิล์มตัวอย่างขนาด 1.5 × 15 เซนติเมตร สูตรละ 10 ตัวอย่าง นำชิ้นตัวอย่างใส่เข้าไปในตาข่ายไนลอน แล้วเย็บเพื่อไม่ให้ชิ้นตัวอย่าง ฝงลงไปบนดินที่ความลึก 10 เซนติเมตร ที่ระยะเวลา 1, 2 และ 3 เดือน ครบระยะเวลาแล้วให้นำฟิล์มขึ้นมาล้างทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นทิ้งไว้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

- วิธีการทดสอบ

นำแผ่นฟิล์มตัวอย่างมาทำการวัดความหนาของชั้นตัวอย่างด้วยไมโครมิเตอร์ ทดสอบด้วยเครื่องดึง Tensile strength ตามมาตรฐาน ASTM D882 ที่ Speed: up = 12.5 mm/min Gauge Length: 25.4 mm



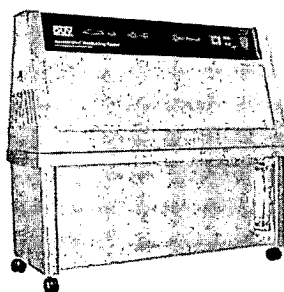
รูปที่ 2.15 เครื่อง Tensile strength

5) การทดสอบสมบัติการทนต่อรังสีอัลตราไวโอเลตด้วย QUV ตามมาตรฐาน ASTM G 154 [30]

การทดสอบความทนต่อสภาวะแวดล้อมของผลิตภัณฑ์ยางและพลาสติก ด้วยเครื่อง QUV Accelerated Weathering รุ่น QUV/SE โดยใช้หลอดไฟแสงยูวีที่มีความยาวคลื่นหลัก 313 นาโนเมตร ความเข้มแสง $0.63 \text{ W/m}^2/\text{nm}$ (วัตต์/ตารางเมตร/นาโนเมตร) ควบคุมอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 50°C ถึง 90°C ส่วนช่วงไอน้ำควบแน่นสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 40°C ถึง 60°C สามารถวิเคราะห์ลักษณะภายนอก เช่น การแตก การขึ้นเหลือง ความมันวาว การเปลี่ยนแปลงของสี หรือนำไปทดสอบสมบัติทางกายภาพ เช่น ความต้านแรงดึง และความยืดเมื่อขาด เปรียบเทียบกับชิ้นทดสอบชุดควบคุมที่ถูกเก็บไว้ในที่มืดในสภาวะปกติที่อุณหภูมิห้อง การเลือกสภาวะการทดสอบขึ้นอยู่กับสภาพการใช้งานจริงของตัวอย่างผลิตภัณฑ์

วิธีการทดสอบ

นำชิ้นตัวอย่างเข้าเครื่อง QUV โดยใช้ UVB-313 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และควบแน่นที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 2.16 QUV Accelerated Weathering Tester

บทที่ 3
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ และปริมาณอีพอกไซด์ของธรรมชาติดัดแปรโมเลกุล ต่อการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี สมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์ม ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด สมบัติทางความร้อน และการย่อยสลายของฟิล์ม สรุปผลการทดลองได้ดังนี้

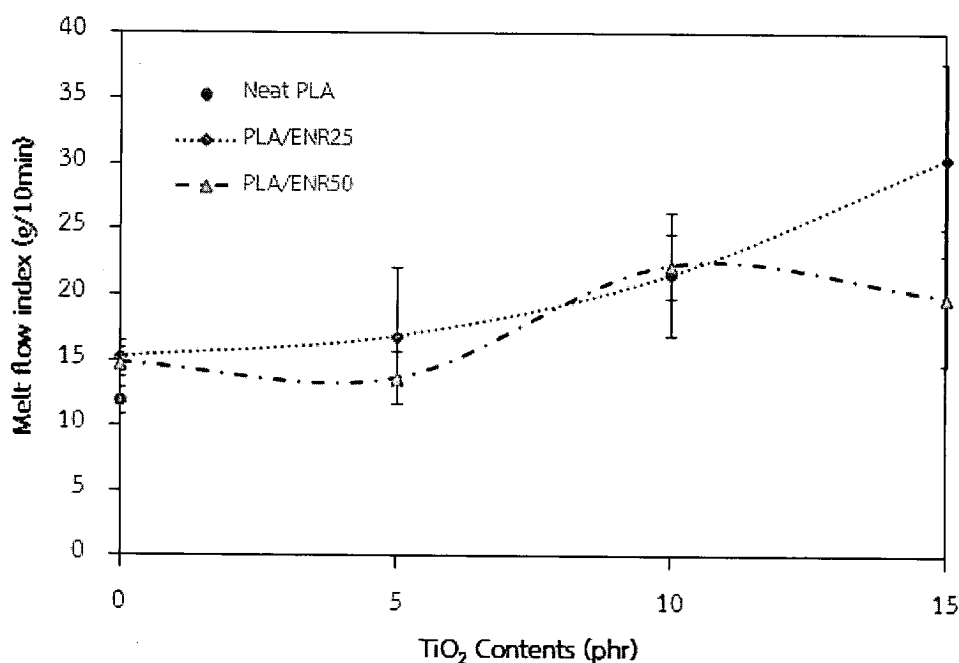
3.1 ผลการทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม

3.1.1 ผลการทดสอบดัชนีการไหล (Melt flow index, MFI) ตามมาตรฐาน ASTM D 1238-98 ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกและยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม

ผลการทดสอบดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ 25 และ 50 โมล% โดยแปรปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr ซึ่งทำการทดสอบโดยใช้อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส น้ำหนักของ Piston 2.16 กิโลกรัม แสดงดังตารางที่ 3.1 และรูปที่ 3.1 พบว่าการเติมยาง ENR25 และ ENR50 ลงไปผสมกับพอลิแลคติกแอซิด ยาง ENR25 และ ENR50 ส่งผลให้ค่าดัชนีการไหลสูงกว่าที่ไม่เติมยางและการเติม ENR25 จะมีค่าดัชนีการไหลสูงกว่า ENR50 ทั้งนี้เนื่องจาก ENR50 มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่าและความเป็นขั้วสูงจึงทำให้เกิดอันตรกิริยากับพอลิแลคติกแอซิดและเข้ากันได้ดีส่งผลให้ค่าดัชนีการไหลต่ำกว่าการใช้ยาง ENR25 เนื่องจากมีความเข้ากันได้น้อยและมีแนวโน้มในการเกิดการแยกของวัฏภาคเฟสส่งผลให้มีค่าดัชนีการไหลสูง ในขณะที่เติมยาง ENR50 จะทำให้ค่าดัชนีการไหลต่ำเนื่องจากการเข้ากันดีกับการเติม ENR25 [31]

ตารางที่ 3.1 ค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ (Melt flow index) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR (90/10) ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr

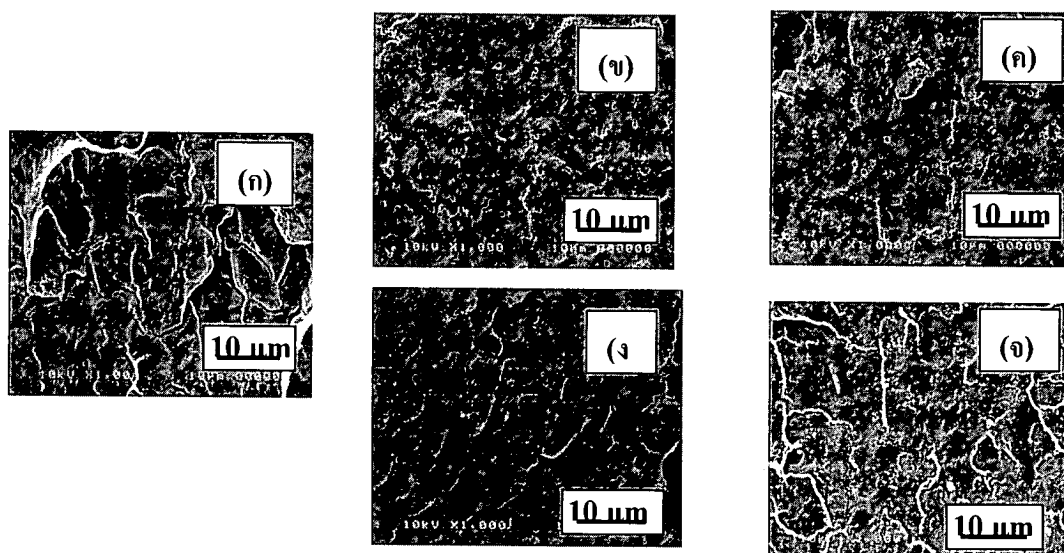
ตัวอย่าง	Melt flow index (กรัม/10นาที)
Neat PLA	11.99±1.02
PLA/ENR25	15.35±1.16
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr	16.91±5.17
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr	21.59±4.70
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr	30.45±7.34
PLA/ENR50	14.89±1.12
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr	13.72±2.04
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr	22.29±2.44
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr	19.91±5.19



รูปที่ 3.1 ค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ (Melt flow index) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR (90/10) ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr

3.1.1.2 ลักษณะฐานวิทยาศาสตร์ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติโอพอกไซด์ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์

การศึกษาลักษณะฐานวิทยาศาสตร์ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติโอพอกไซด์ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษาชนิดของยางธรรมชาติโอพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมโดยการนำตัวอย่างไปแช่ในไนโตรเจนเหลว ระยะเวลา 15 นาที ศึกษาลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมก่อนและหลังการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ของ PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 แสดงดังรูปที่ 3.2 พบว่า Neat PLA ในรูป ก แสดงให้เห็นว่ามีรอยแตกขนาดใหญ่ซึ่งมีพฤติกรรมแข็งและเปราะ [32] สำหรับการเติมยางธรรมชาติโอพอกไซด์ที่ 25% โดยโมล และเติมไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่ายางที่เติมลงไปมีการกระจายไปในเมทริกซ์ของพอลิแลคติกแอซิดแต่ยาง ENR25 มีการเกิดอันตรกิริยาซึ่งก่อให้เกิดการเชื่อมสายโซ่โมเลกุลน้อยซึ่งไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันและก่อให้เกิดการแยกเฟส [33] จะเห็นได้ในรูป ข และ ง ซึ่งจะเห็นอนุภาคยางเป็นวงกลมเป็นจุดเล็กในภาพแสดงให้เห็นว่าอนุภาคยางสามารถเข้ากับ PLA ได้น้อย มีผลทำให้สมบัติเชิงกลลดลง ในขณะที่การเติมยางธรรมชาติโอพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล และเติมไททาเนียมไดออกไซด์ ในรูป ง และ จ พบว่าพื้นผิวมีความราบเรียบมากกว่าซึ่งแสดงลักษณะของวัสดุที่มีความเหนียว ดังนั้นการเติมยางธรรมชาติโอพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล จะทำให้เกิดอันตรกิริยาส่งผลให้เกิดการเข้ากันซึ่งสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมให้เพิ่มสูงขึ้นได้ [34]



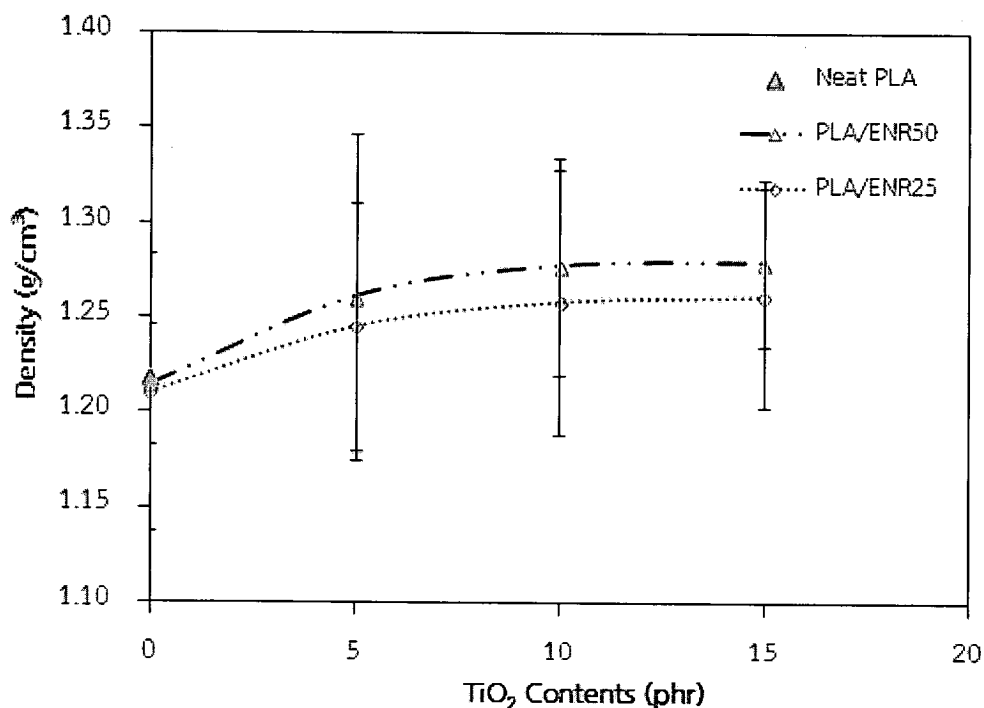
รูปที่ 3.2. ภาพ SEM ของ PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 ที่เติม Rutile TiO_2 ; (ก) neat PLA, PLA/ENR25 ($\text{TiO}_2=5$ phr) (ค) และ PLA/ENR25 ($\text{TiO}_2=10$ phr), (ง) PLA/ENR50 ($\text{TiO}_2=5$ phr) และ (จ) PLA/ENR50 ($\text{TiO}_2=10$ phr) (magnification $\times 1000$).

3.1.1.3 ผลการทดสอบความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสม

จากการวัดค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมแสดงค่าในตารางที่ 3.2 และรูปที่ 3.3 จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่า PLA pure เนื่องจากยาง ENR ที่เติมลงไปมีค่าความหนาแน่นที่ต่ำกว่า แต่เมื่อเติมไททาเนียมไดออกไซด์จะทำให้ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณไททาเนียมที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากไททาเนียมมีค่าความหนาแน่นที่สูงกว่ายาง ENR ซึ่งสอดคล้องกับผล Melt Flow index ที่เมื่อเติมยาง ENR เข้าไปในพอลิเมอร์ผสมทำให้ดัชนีการไหลตัวเพิ่มขึ้นเพราะยางจะเข้าไปแทรกตัวในเมทริกซ์ของ PLA ซึ่งอาจทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่โมเลกุลลดลงหรือยางอาจเข้าไปหล่อลื่นสายโซ่โมเลกุลของ PLA ซึ่งจะสามารถบ่งชี้ได้จากความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมที่ลดลงเมื่อเติมยางเข้าไป

ตารางที่ 3.2 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสม (g/cm^3)
PLA	1.218 ± 0.11
PLA/ENR25	1.210 ± 0.07
PLA/ENR25/TiO ₂ =5 phr	1.246 ± 0.06
PLA/ENR25/TiO ₂ =10 phr	1.258 ± 0.07
PLA/ENR25/TiO ₂ =15 phr	1.261 ± 0.06
PLA/ENR50	1.215 ± 0.03
PLA/ENR50/TiO ₂ =5 phr	1.261 ± 0.09
PLA/ENR50/TiO ₂ =10 phr	1.277 ± 0.06
PLA/ENR50/TiO ₂ =15	1.279 ± 0.04



รูปที่ 3.3 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10

3.1.2 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อน

3.1.2.1 ผลการทดสอบด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี

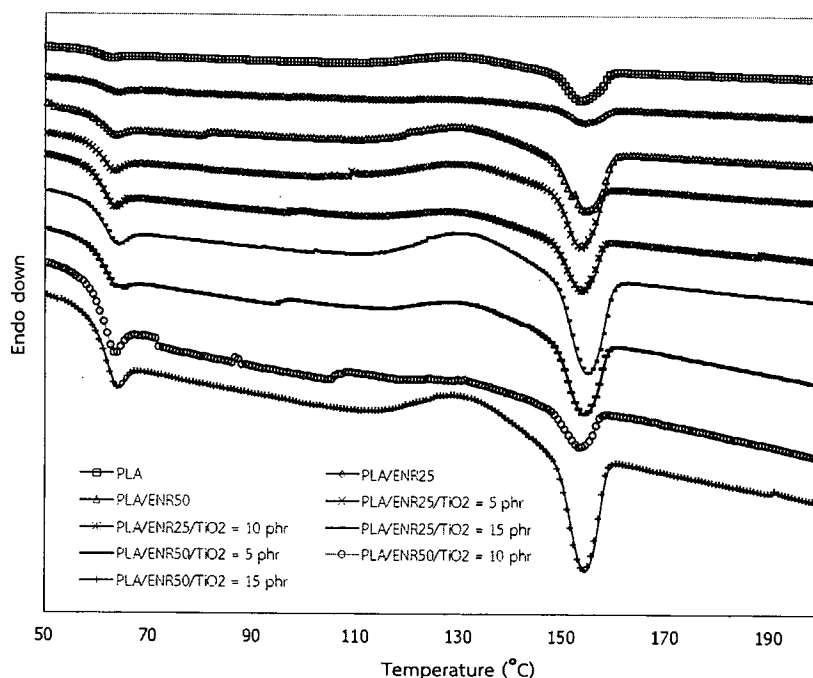
(Differential Scanning Calorimetry, DSC)

ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ 25 และ 50 โมล% โดยแปรปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr ซึ่งทำการทดสอบโดยใช้อุณหภูมิ -60 ถึง 200 องศาเซลเซียส แสดงดังตารางที่ 3.3 และรูป

ที่ 3.4 ผลของการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงใน PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 ต่อสมบัติทางความร้อน พบว่าการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงในพอลิเมอร์ผสมส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้ดีมากยิ่งขึ้นเนื่องจากเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมและยางมีผลทำให้แรงเฉือนเพิ่มสูงขึ้นส่งผลต่อการผสมเข้ากันได้ดีและจะเห็นว่าเมื่อเติมยาง ENR50 ลงไปจะมีปริมาณผลึกลดลงและเห็นได้ชัดเจนเมื่อเติมปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 10 phr แต่อย่างไรก็ตามพบว่าค่า T_g , T_c และ T_m มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย [6] การที่ผลึกลดลงอาจเกิดจากการ crosslinking หรือ เกิดอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่ของ PLA และยาง ENR ซึ่งจะทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่ของ PLA เป็นไปได้ยากขึ้น จึงเป็นที่มาของการลดลงของผลึกในพอลิเมอร์ผสมทำให้และเมื่อปริมาณ TiO_2 มากขึ้นจะเพิ่มการเกิดอันตรกิริยาให้มากขึ้นจึงทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่ PLA เป็นไปได้ยากขึ้นจึงทำให้ปริมาณผลึกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ TiO_2 มากขึ้น [14]

ตารางที่ 3.3 สมบัติทางความร้อนและปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสม neat PLA, PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 (90/10) วิเคราะห์ในชั้น second heating scan ที่ heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$

ตัวอย่าง	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	%Crystallinity
neat PLA	59.30	129.93	153.69	21.30
PLA/ENR25	61.08	132.92	154.56	4.99
PLA/ENR25/ TiO_2 =5 phr	60.52	130.93	153.71	9.98
PLA/ENR25/ TiO_2 =10 phr	61.10	131.25	154.04	6.42
PLA/ENR25/ TiO_2 =15 phr	61.21	131.58	154.85	11.60
PLA/ENR50	61.08	130.94	154.88	14.95
PLA/ENR50/ TiO_2 =5 phr	60.07	131.59	154.21	7.34
PLA/ENR50/ TiO_2 =10 phr	60.60	131.37	153.41	3.31
PLA/ENR50/ TiO_2 =15 phr	61.02	131.40	154.35	7.94



รูปที่ 3.4 เทอร์โมแกรม DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 (90/10) และ PLA/ENR50 (90/10) ที่เติม TiO_2 = 5-10 phr

3.1.2.2 การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทอร์โมกราวิเมตริกซ์แอนนาไลซิส

(Thermogravimetric Analysis, TGA)

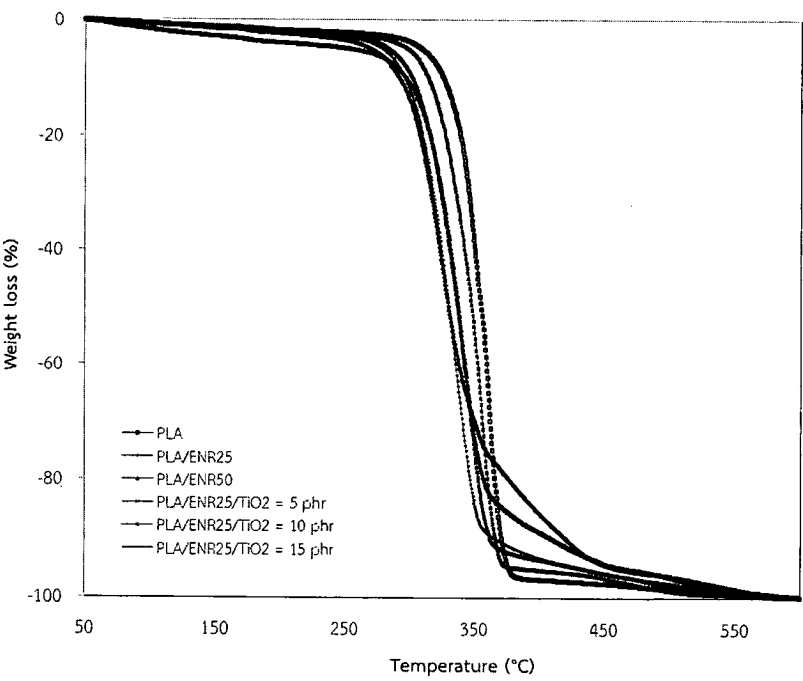
การศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษาชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr แสดงดังตารางที่ 3.4 และรูปที่ 3.5 พบว่าความเสถียรทางความร้อนลดลงเมื่อเพิ่มยาง ENR โดยการอธิบายผลจากงานวิจัยของ Chunmei Zhang และคณะ [34] ทั้งนี้เนื่องจากยาง ENR มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างซึ่งพันธะคู่จะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลตัดขาด โดยเฉพาะการเติมยาง ENR25 จะมีความเสถียรทางความร้อนน้อยกว่า ENR50 เนื่องจาก ENR50 จะมีจำนวนพันธะคู่ที่มากกว่า ENR25 เพราะ ENR50 มีการเติมออกซิเจนเข้าไปในโครงสร้างมากกว่า จึงมีความเสถียรต่อความร้อนที่สูงกว่าพิจารณาจาก T_i , T_d และ T_f ที่สูงกว่าของ ENR50 และผลการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่เติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่าอุณหภูมิการสลายตัว ที่ 5% โดยน้ำหนัก ($T_{d,5\%}$) อุณหภูมิการสลายในขั้นเริ่มต้น [initial decomposition temperature (T_i)] อัตราการสลายตัวมากที่สุด (maximum rate (T_{dmax})) และอุณหภูมิสุดท้ายของการสลายตัว (final temperature, T_f) มีค่าต่ำกว่า Neat PLA เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการเติมยาง ENR25 และ ENR50 พบว่าการเติมยาง ENR50 มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าการเติมยาง ENR25 และการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR50 สามารถปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมให้มีค่าเทียบเท่ากับ Neat PLA ได้ ทั้งนี้ Yan-Bing Luo และคณะได้ทำการอธิบายเกี่ยวกับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ TiO_2 เมื่อปริมาณ TiO_2 เพิ่มขึ้นทำให้ความเสถียรทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

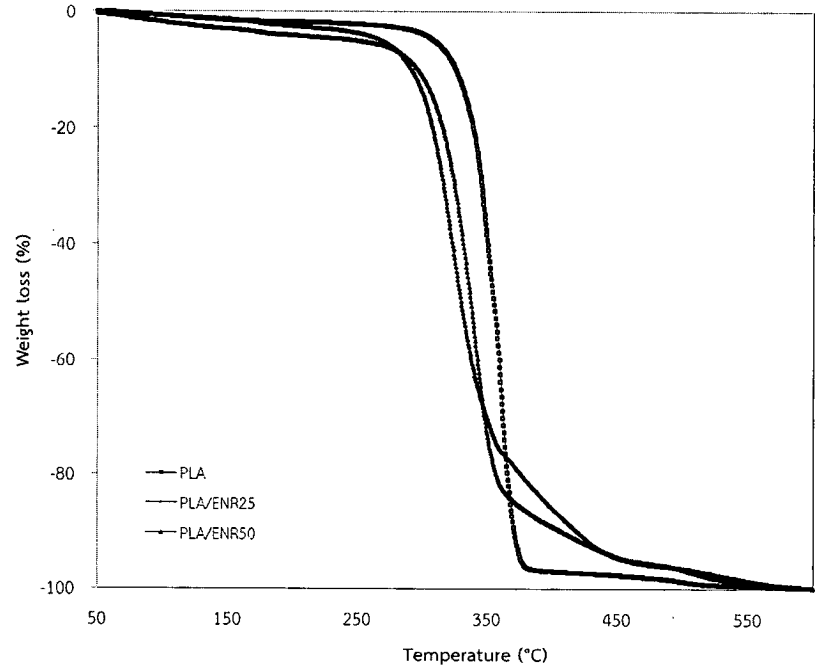
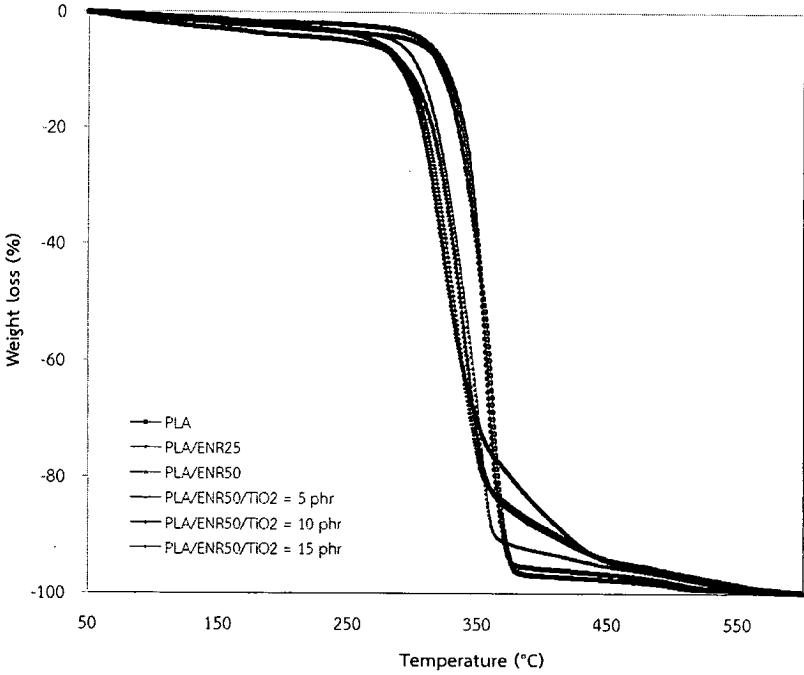
เพิ่มขึ้นเนื่องจาก TiO₂ เป็นฉนวนความร้อน (insulator) และ TiO₂ จะเป็นตัวปิดกั้นการส่งผ่านสารที่ระเหย (volatile) ได้ออกมาจากตัวอย่างในระหว่างการสลายตัว ดังนั้นการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงไปในพอลิเมอร์ผสมส่งผลให้สามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนได้ดีขึ้น [21]

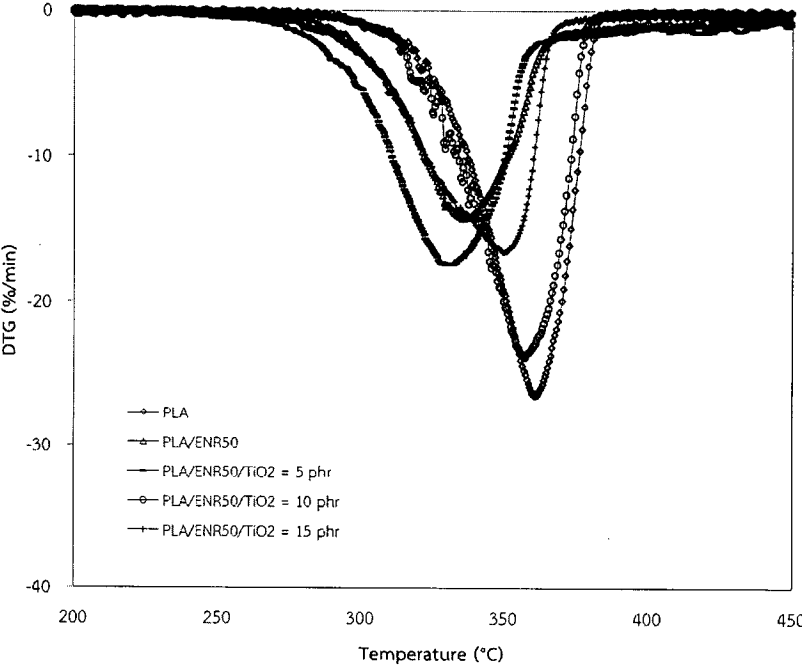
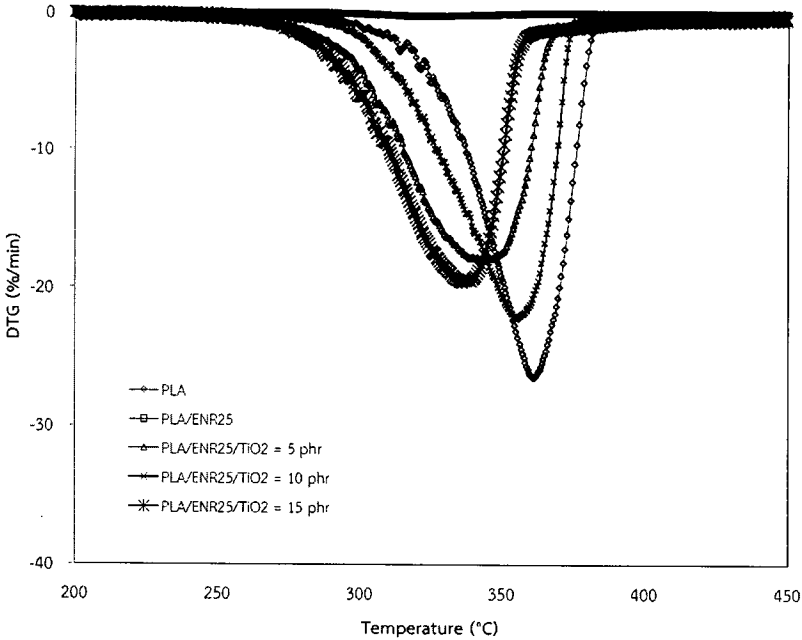
ตารางที่ 3.4 อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR (90/10) ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน

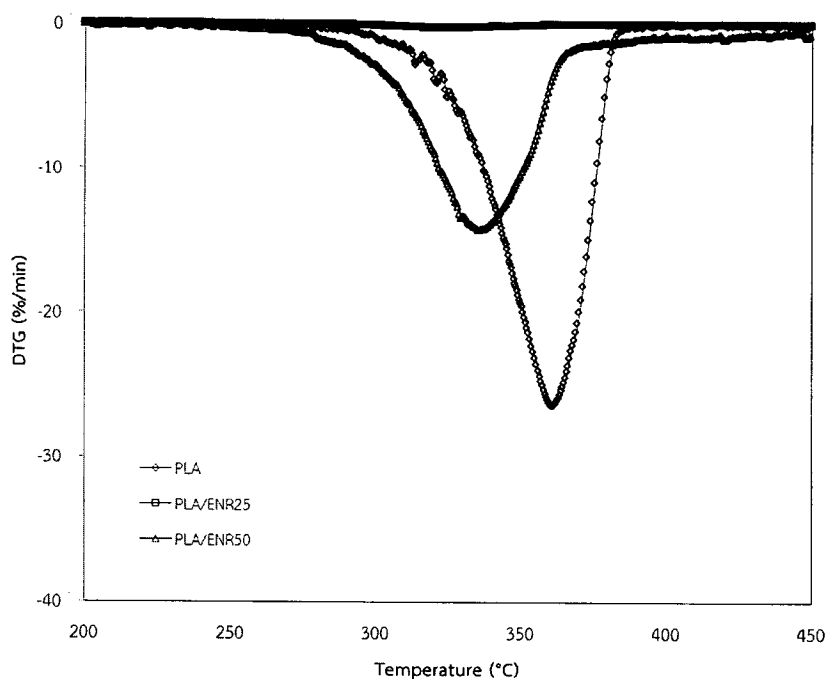
ตัวอย่าง	อุณหภูมิการสลายตัว (องศาเซลเซียส)			
	T _{d,5%}	T _i	T _{dmax}	T _f
neat PLA	308.1	333.0	361.8	373.5
PLA/ENR25	269.7	295.9	325.0	363.9
PLA/ENR25/TiO ₂ =5phr	281.0	307.6	344.9	361.9
PLA/ENR25/TiO ₂ =10phr	296.7	318.5	355.7	369.0
PLA/ENR25/TiO ₂ =15phr	278.1	304.4	338.0	354.0
PLA/ENR50	269.9	301.2	330.6	355.0
PLA/ENR50/TiO ₂ =5phr	272.0	311.4	336.5	365.7
PLA/ENR50/TiO ₂ =10phr	299.8	328.7	358.7	372.0
PLA/ENR50/TiO ₂ =15phr	290.2	311.8	351.3	362.7

หมายเหตุ T_{d,5%} = 5% weight loss temperature
T_i = initial decomposition temperature
T_{dmax} = maximum temperature
T_f = final temperature









รูปที่ 3.5 เทอร์โมแกรม Weight loss และ DTG ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR 25 และ 50 อัตราส่วน 90/10 โดยแปรปริมาณของ ไททานเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr

3.1.3 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม

การศึกษาสมบัติเชิงกลของแผ่นที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษาชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และปริมาณของไททานเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr ต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) และมอดูลัสของยัง (Young's modulus) ตามมาตรฐาน ASTM D 882 แสดงในตารางที่ 3.5 จากตารางแสดงให้เห็นว่า การเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล มีผลให้ค่าความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด มอดูลัสของยัง (Young's modulus) มีค่าสูงกว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ที่ 25% โดยโมล [10] เพราะการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล มีความเข้ากันได้กับพอลิแลคติกแอซิดได้ดีกว่า ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25% โดยโมล [11] เมื่อปริมาณอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น ความเป็นขั้วจึงมีมากขึ้น ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่โมเลกุลและเกิดการเชื่อมโยงสายโซ่โมเลกุลได้สูงขึ้นเนื่องจากมี Epoxy groups ที่มากกว่าสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ carbonyl groups ของ PLA ได้ดีกว่า จากงานวิจัยของ Jeerupun J และคณะ [35] พบว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมลผสมกับพอลิแลคติกแอซิด ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักส่งผลให้ระยะยืด ณ จุดขาดสูงกว่าพอลิแลคติกแอซิดที่ไม่เติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ประมาณ 4 เท่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอนุภาคยางกระจายเข้าไปในเฟสของพอลิแลคติกแอซิดและเกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุลทำให้ปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดให้เพิ่มขึ้นได้

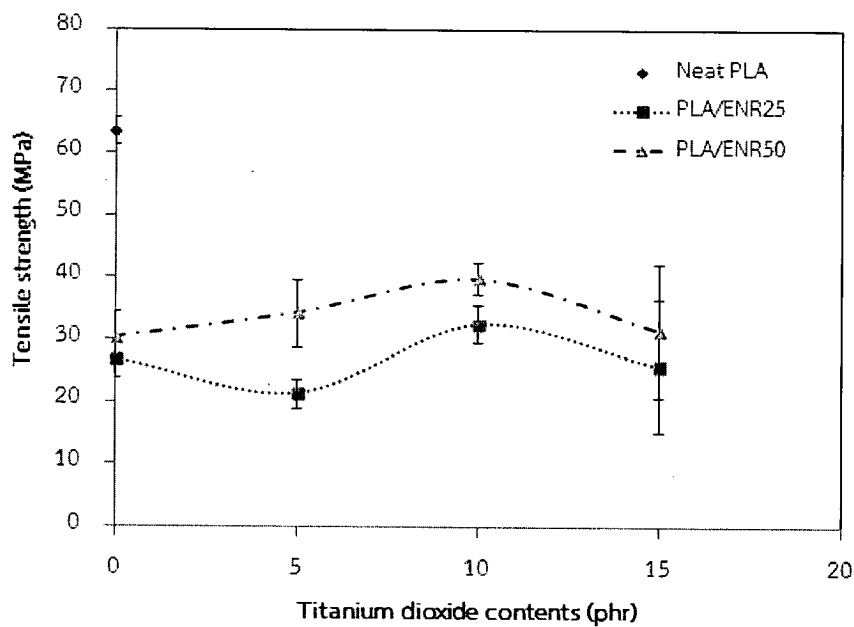
ผลของการเติมไททานเนียมไดออกไซด์ลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10 พบว่าการเติมไททานเนียมไดออกไซด์ในพอลิเมอร์ผสม

ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25% โดยโมล ส่งผลให้ความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และมอดูลัสของยัง (Young's modulus) มีค่าไม่แตกต่างกันแต่การเติมลงในพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและมีความมากที่สุดที่ปริมาณ 10 phr แต่เมื่อเติมในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นถึง 15 phr ส่งผลให้สมบัติดังกล่าวมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้ Yu-Zhong Wang และคณะ [36] ได้อธิบายไว้ว่าเมื่อปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้ความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด โมดูลัส และความทนทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและไททาเนียมไดออกไซด์ในระหว่างขั้นตอนการผสม (melt compounding) อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นมีความแข็งแรงและสามารถทำให้เกิดการเข้ากัน และสามารถส่งผ่านความเครียด (Stress) ไปยังไททาเนียมไดออกไซด์ส่งผลให้สมบัติดังกล่าวมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์มากขึ้นจะสามารถเพิ่มสมบัติเชิงกลได้จนถึงจุดจุดหนึ่ง หลังจากนั้นจะมีแนวโน้มลดลงทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์จะเกิดการรวมตัวกันส่งผลทำให้เกิดการยับยั้งอันตรกิริยาการเข้ากันได้ทำให้สมบัติเชิงกลลดลง

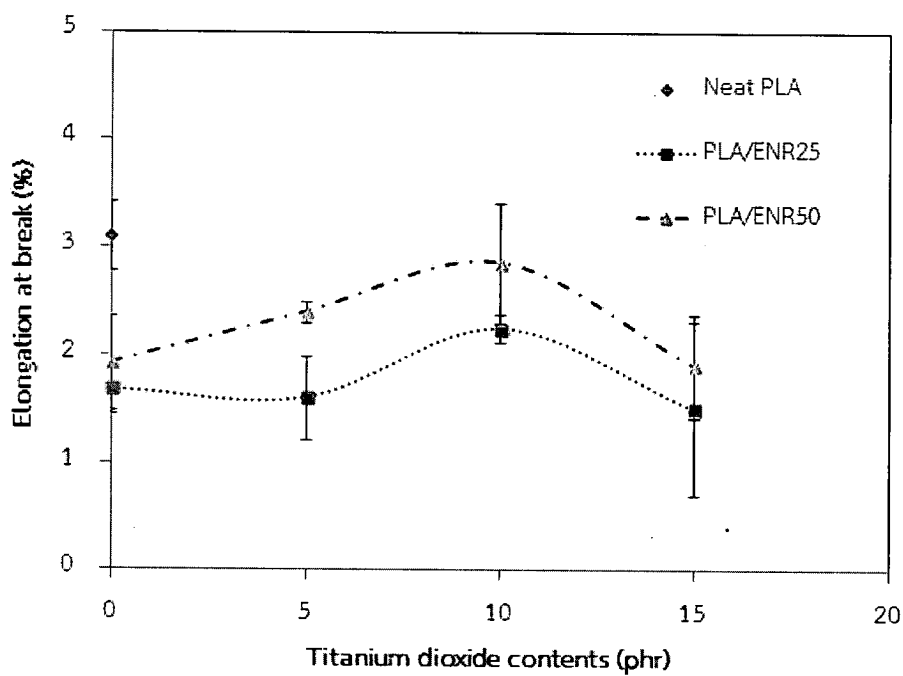
จากรูปที่ 3.9 เมื่อเติมไททาเนียมมากขึ้น ค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกจะมีแนวโน้มสูงขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ เมื่อไททาเนียมเกิดการแตกตัวและสายโซ่โมเลกุลของพลาสติคสามารถเข้าไปแทรกตัวในชั้นไททาเนียมและยาง ENR แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลให้เป็นแบบอสัณฐานมากขึ้นจึงทำให้ พอลิเมอร์ผสมสามารถรับแรงกระแทกได้มากขึ้น ยืนยันผลได้จากการทดสอบด้วยเครื่อง DSC ผลึกของพอลิเมอร์ผสมลดลงอาจเกิดการ crosslinking [11] หรือเกิดอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่ของ PLA และยาง ENR ซึ่งจะทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่ของ PLA เป็นไปได้ยากขึ้นจึงเป็นที่มาของการลดลงของผลึกในพอลิเมอร์ผสมทำให้เมื่อปริมาณ TiO_2 มากขึ้นจะเพิ่มการเกิดอันตรกิริยาให้มากขึ้นจึงทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่ PLA เป็นไปได้ยากขึ้นจึงทำให้ปริมาณผลึกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ TiO_2 มากขึ้น [14]

ตารางที่ 3.5 ผลของสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์

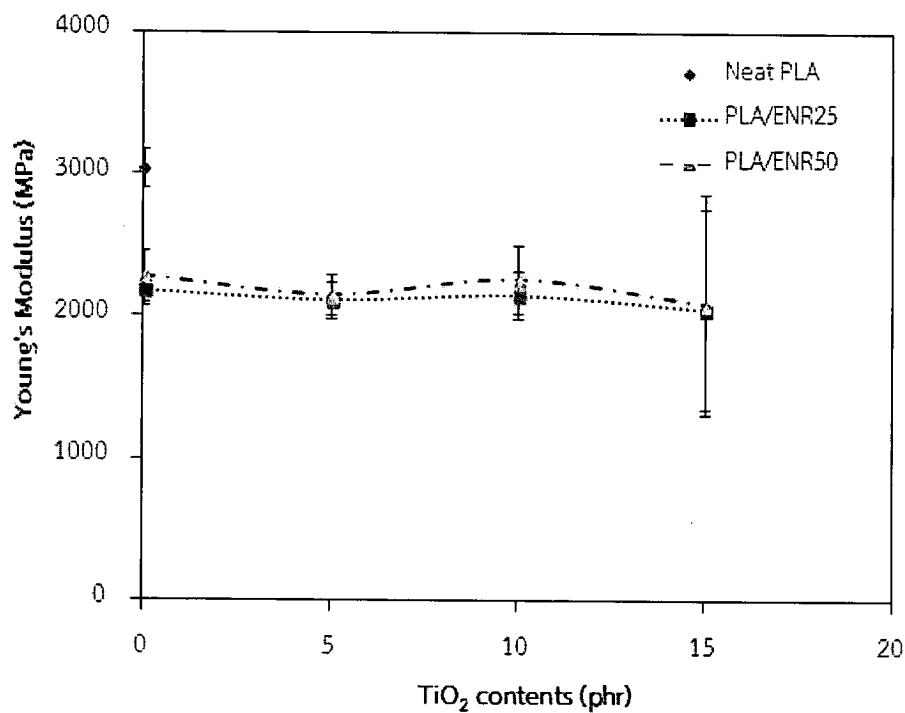
ตัวอย่าง	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's Modulus (MPa)	impact strength (J/m)
neat PLA	63.55 ±2.31	2.60±3.11	3034±142	27.55±1.29
PLA/ENR25	26.99±4.27	1.69±0.45	2282±109	31.18±4.53
PLA/ENR25/ TiO_2 =5phr	21.39±5.69	1.52±0.19	2152±131	75.97±40
PLA/ENR25/ TiO_2 =10phr	32.51±2.71	2.25±0.58	2149±247	132.73±46.84
PLA/ENR25/ TiO_2 =15phr	29.17±5.22	1.55±0.13	2390±31	64.28±28.77
PLA/ENR50	30.25±3.2	1.92±0.24	2181±192	40.90±0.78
PLA/ENR50/ TiO_2 =5phr	34.26±2.40	2.4±0.40	2114±151	85.02±18.16
PLA/ENR50/ TiO_2 =10phr	39.84±2.99	2.84±0.20	2263±166	149.94±109.20
PLA/ENR50/ TiO_2 =15phr	34.31±10.66	2.10±2.16	2336±101.50	202.26±70.10



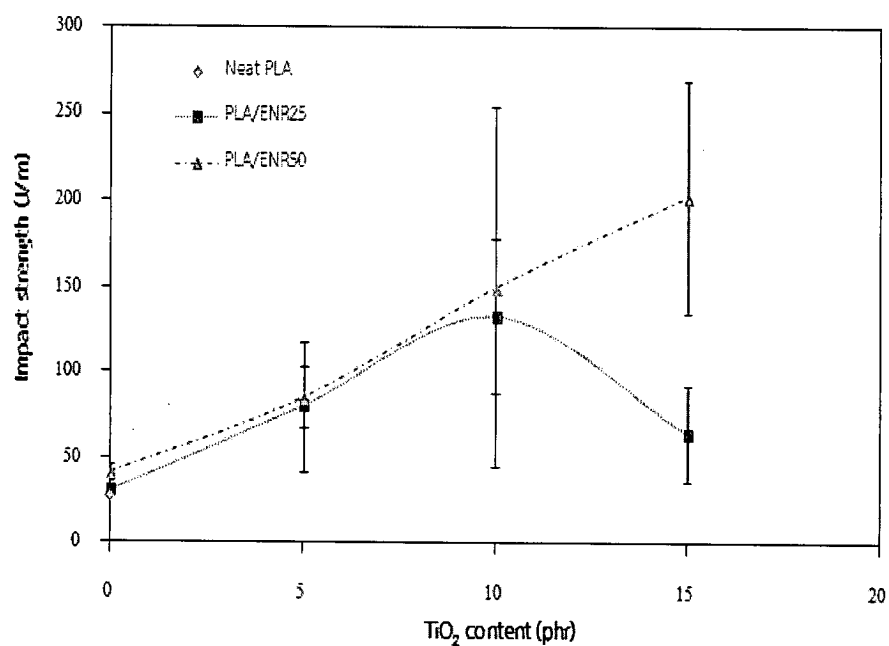
รูปที่ 3.6 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10



รูปที่ 3.7 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อระยะยืด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10



รูปที่ 3.8 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อค่า Young's Modulus (MPa) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10



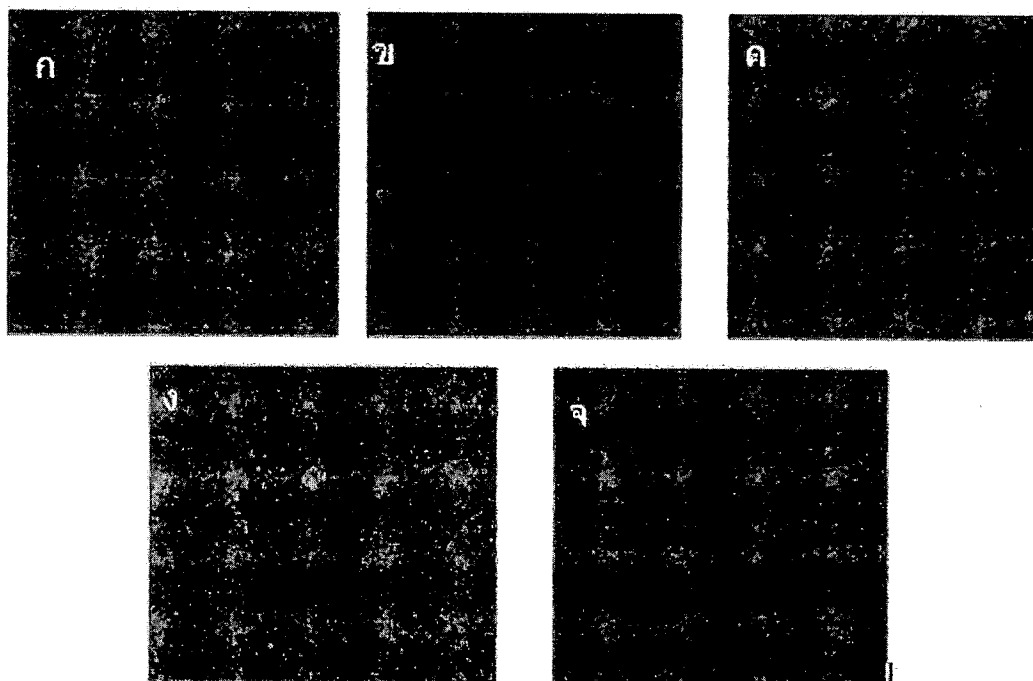
รูปที่ 3.9 ผลการทดสอบการทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR (90/10) ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr

3.2 ผลการทดสอบสมบัติของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม

3.2.1 สมบัติทางกายภาพของฟิล์ม PLA/ENR ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์

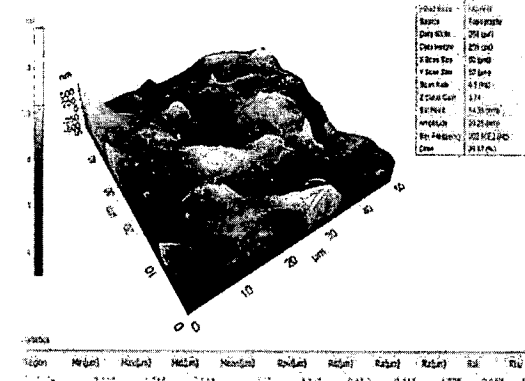
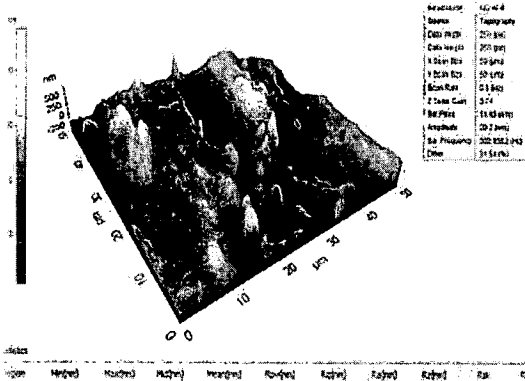
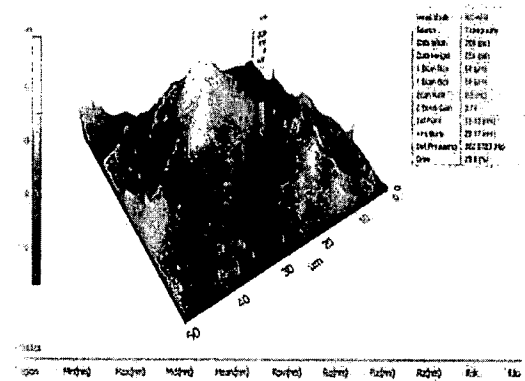
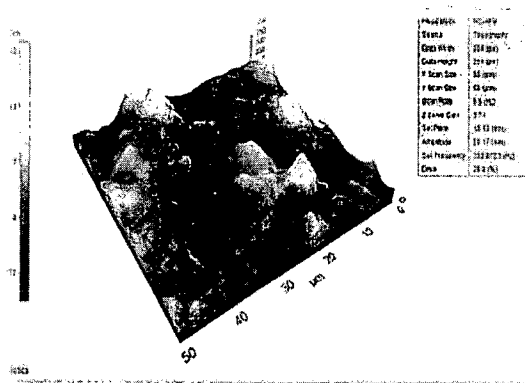
3.2.1.1 การทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษาชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวฟิล์มของพอลิเมอร์ผสม จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มของ neat PLA จะมีลักษณะพื้นผิวที่ราบเรียบเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อเติมยางเข้าไปจะพบเฟสกระจายอยู่บนฟิล์มโดยมี PLA เป็นเมทริกซ์และยางเป็นเฟสกระจาย จากรูปที่ 3.8 จะพบว่า รูป (ง) PLA/ENR50 ($\text{TiO}_2=5$ phr) และ (จ) PLA/ENR50 ($\text{TiO}_2=10$ phr) จะพบเฟสกระจายที่มีขนาดเล็กกว่า รูป (ข) PLA/ENR25 ($\text{TiO}_2=5$ phr) และ (ค) PLA/ENR25 ($\text{TiO}_2=10$ phr) ทั้งนี้เกิดจากความไม่เข้ากันของยาง ENR25 กับ PLA เพราะ ENR25 จะมีความเป็นขี้ที่ต่ำ แต่ที่ยาง ENR50 กับ PLA จะเกิดการเข้ากันได้มากกว่าสังเกตได้จากเฟสกระจายที่มีขนาดเล็กกว่าเพราะยาง ENR50 มีความเป็นขี้สูงกว่า ENR25 [34]



รูปที่ 3.10 ภาพ SEM ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 และ PLA/ENR50

ที่เติม TiO_2 ; (ก) neat PLA, (ข) PLA/ENR25 ($\text{TiO}_2=5$ phr) และ (ค) PLA/ENR25 ($\text{TiO}_2=10$ phr), (ง) PLA/ENR50 ($\text{TiO}_2=5$ phr) และ (จ) PLA/ENR50 ($\text{TiO}_2=10$ phr) (magnification x1000).

PLA/ENR25/ TiO ₂ =5phr	1115	 <table><tr><td>Probe Size</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Size</td><td>70.000</td></tr><tr><td>Scan Area</td><td>4900.00</td></tr><tr><td>Scan Depth</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Rate</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Time</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Date</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan User</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Pass</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan File</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Path</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Data</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Result</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Error</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Status</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Comment</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Operator</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Version</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan License</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Support</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Contact</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Email</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Phone</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Fax</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Website</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Address</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan City</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan State</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Country</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Zip</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Title</td><td>10.000</td></tr></table>	Probe Size	10.000	Scan Size	70.000	Scan Area	4900.00	Scan Depth	10.000	Scan Rate	10.000	Scan Time	10.000	Scan Date	10.000	Scan User	10.000	Scan Pass	10.000	Scan File	10.000	Scan Path	10.000	Scan Data	10.000	Scan Result	10.000	Scan Error	10.000	Scan Status	10.000	Scan Comment	10.000	Scan Operator	10.000	Scan Version	10.000	Scan License	10.000	Scan Support	10.000	Scan Contact	10.000	Scan Email	10.000	Scan Phone	10.000	Scan Fax	10.000	Scan Website	10.000	Scan Address	10.000	Scan City	10.000	Scan State	10.000	Scan Country	10.000	Scan Zip	10.000	Scan Title	10.000
Probe Size	10.000																																																															
Scan Size	70.000																																																															
Scan Area	4900.00																																																															
Scan Depth	10.000																																																															
Scan Rate	10.000																																																															
Scan Time	10.000																																																															
Scan Date	10.000																																																															
Scan User	10.000																																																															
Scan Pass	10.000																																																															
Scan File	10.000																																																															
Scan Path	10.000																																																															
Scan Data	10.000																																																															
Scan Result	10.000																																																															
Scan Error	10.000																																																															
Scan Status	10.000																																																															
Scan Comment	10.000																																																															
Scan Operator	10.000																																																															
Scan Version	10.000																																																															
Scan License	10.000																																																															
Scan Support	10.000																																																															
Scan Contact	10.000																																																															
Scan Email	10.000																																																															
Scan Phone	10.000																																																															
Scan Fax	10.000																																																															
Scan Website	10.000																																																															
Scan Address	10.000																																																															
Scan City	10.000																																																															
Scan State	10.000																																																															
Scan Country	10.000																																																															
Scan Zip	10.000																																																															
Scan Title	10.000																																																															
PLA/ENR25/ TiO ₂ =10phr	71	 <table><tr><td>Probe Size</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Size</td><td>70.000</td></tr><tr><td>Scan Area</td><td>4900.00</td></tr><tr><td>Scan Depth</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Rate</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Time</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Date</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan User</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Pass</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan File</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Path</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Data</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Result</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Error</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Status</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Comment</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Operator</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Version</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan License</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Support</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Contact</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Email</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Phone</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Fax</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Website</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Address</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan City</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan State</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Country</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Zip</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Title</td><td>10.000</td></tr></table>	Probe Size	10.000	Scan Size	70.000	Scan Area	4900.00	Scan Depth	10.000	Scan Rate	10.000	Scan Time	10.000	Scan Date	10.000	Scan User	10.000	Scan Pass	10.000	Scan File	10.000	Scan Path	10.000	Scan Data	10.000	Scan Result	10.000	Scan Error	10.000	Scan Status	10.000	Scan Comment	10.000	Scan Operator	10.000	Scan Version	10.000	Scan License	10.000	Scan Support	10.000	Scan Contact	10.000	Scan Email	10.000	Scan Phone	10.000	Scan Fax	10.000	Scan Website	10.000	Scan Address	10.000	Scan City	10.000	Scan State	10.000	Scan Country	10.000	Scan Zip	10.000	Scan Title	10.000
Probe Size	10.000																																																															
Scan Size	70.000																																																															
Scan Area	4900.00																																																															
Scan Depth	10.000																																																															
Scan Rate	10.000																																																															
Scan Time	10.000																																																															
Scan Date	10.000																																																															
Scan User	10.000																																																															
Scan Pass	10.000																																																															
Scan File	10.000																																																															
Scan Path	10.000																																																															
Scan Data	10.000																																																															
Scan Result	10.000																																																															
Scan Error	10.000																																																															
Scan Status	10.000																																																															
Scan Comment	10.000																																																															
Scan Operator	10.000																																																															
Scan Version	10.000																																																															
Scan License	10.000																																																															
Scan Support	10.000																																																															
Scan Contact	10.000																																																															
Scan Email	10.000																																																															
Scan Phone	10.000																																																															
Scan Fax	10.000																																																															
Scan Website	10.000																																																															
Scan Address	10.000																																																															
Scan City	10.000																																																															
Scan State	10.000																																																															
Scan Country	10.000																																																															
Scan Zip	10.000																																																															
Scan Title	10.000																																																															
PLA/ENR25/ TiO ₂ =15phr	139	 <table><tr><td>Probe Size</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Size</td><td>70.000</td></tr><tr><td>Scan Area</td><td>4900.00</td></tr><tr><td>Scan Depth</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Rate</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Time</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Date</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan User</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Pass</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan File</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Path</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Data</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Result</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Error</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Status</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Comment</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Operator</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Version</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan License</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Support</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Contact</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Email</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Phone</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Fax</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Website</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Address</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan City</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan State</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Country</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Zip</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Title</td><td>10.000</td></tr></table>	Probe Size	10.000	Scan Size	70.000	Scan Area	4900.00	Scan Depth	10.000	Scan Rate	10.000	Scan Time	10.000	Scan Date	10.000	Scan User	10.000	Scan Pass	10.000	Scan File	10.000	Scan Path	10.000	Scan Data	10.000	Scan Result	10.000	Scan Error	10.000	Scan Status	10.000	Scan Comment	10.000	Scan Operator	10.000	Scan Version	10.000	Scan License	10.000	Scan Support	10.000	Scan Contact	10.000	Scan Email	10.000	Scan Phone	10.000	Scan Fax	10.000	Scan Website	10.000	Scan Address	10.000	Scan City	10.000	Scan State	10.000	Scan Country	10.000	Scan Zip	10.000	Scan Title	10.000
Probe Size	10.000																																																															
Scan Size	70.000																																																															
Scan Area	4900.00																																																															
Scan Depth	10.000																																																															
Scan Rate	10.000																																																															
Scan Time	10.000																																																															
Scan Date	10.000																																																															
Scan User	10.000																																																															
Scan Pass	10.000																																																															
Scan File	10.000																																																															
Scan Path	10.000																																																															
Scan Data	10.000																																																															
Scan Result	10.000																																																															
Scan Error	10.000																																																															
Scan Status	10.000																																																															
Scan Comment	10.000																																																															
Scan Operator	10.000																																																															
Scan Version	10.000																																																															
Scan License	10.000																																																															
Scan Support	10.000																																																															
Scan Contact	10.000																																																															
Scan Email	10.000																																																															
Scan Phone	10.000																																																															
Scan Fax	10.000																																																															
Scan Website	10.000																																																															
Scan Address	10.000																																																															
Scan City	10.000																																																															
Scan State	10.000																																																															
Scan Country	10.000																																																															
Scan Zip	10.000																																																															
Scan Title	10.000																																																															
PLA/ENR50	179	 <table><tr><td>Probe Size</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Size</td><td>70.000</td></tr><tr><td>Scan Area</td><td>4900.00</td></tr><tr><td>Scan Depth</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Rate</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Time</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Date</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan User</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Pass</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan File</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Path</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Data</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Result</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Error</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Status</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Comment</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Operator</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Version</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan License</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Support</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Contact</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Email</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Phone</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Fax</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Website</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Address</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan City</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan State</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Country</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Zip</td><td>10.000</td></tr><tr><td>Scan Title</td><td>10.000</td></tr></table>	Probe Size	10.000	Scan Size	70.000	Scan Area	4900.00	Scan Depth	10.000	Scan Rate	10.000	Scan Time	10.000	Scan Date	10.000	Scan User	10.000	Scan Pass	10.000	Scan File	10.000	Scan Path	10.000	Scan Data	10.000	Scan Result	10.000	Scan Error	10.000	Scan Status	10.000	Scan Comment	10.000	Scan Operator	10.000	Scan Version	10.000	Scan License	10.000	Scan Support	10.000	Scan Contact	10.000	Scan Email	10.000	Scan Phone	10.000	Scan Fax	10.000	Scan Website	10.000	Scan Address	10.000	Scan City	10.000	Scan State	10.000	Scan Country	10.000	Scan Zip	10.000	Scan Title	10.000
Probe Size	10.000																																																															
Scan Size	70.000																																																															
Scan Area	4900.00																																																															
Scan Depth	10.000																																																															
Scan Rate	10.000																																																															
Scan Time	10.000																																																															
Scan Date	10.000																																																															
Scan User	10.000																																																															
Scan Pass	10.000																																																															
Scan File	10.000																																																															
Scan Path	10.000																																																															
Scan Data	10.000																																																															
Scan Result	10.000																																																															
Scan Error	10.000																																																															
Scan Status	10.000																																																															
Scan Comment	10.000																																																															
Scan Operator	10.000																																																															
Scan Version	10.000																																																															
Scan License	10.000																																																															
Scan Support	10.000																																																															
Scan Contact	10.000																																																															
Scan Email	10.000																																																															
Scan Phone	10.000																																																															
Scan Fax	10.000																																																															
Scan Website	10.000																																																															
Scan Address	10.000																																																															
Scan City	10.000																																																															
Scan State	10.000																																																															
Scan Country	10.000																																																															
Scan Zip	10.000																																																															
Scan Title	10.000																																																															

PLA/ENR50/ TiO_2 =5phr	127	
PLA/ENR50/ TiO_2 =10phr	107	
PLA/ENR50/ TiO_2 =15phr	77	

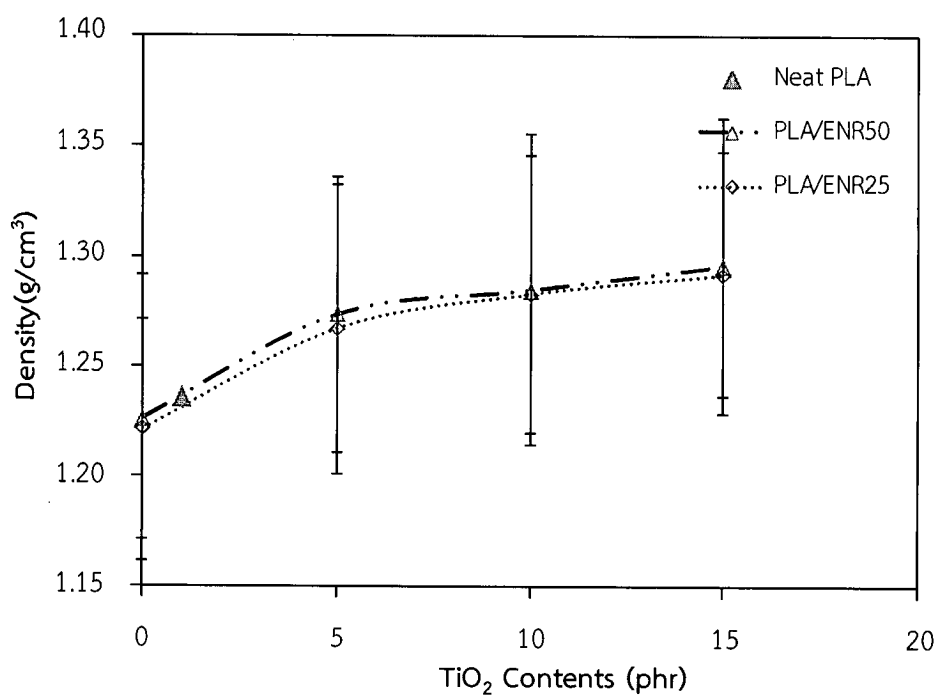
3.2.1.3 ผลการทดสอบความหนาแน่นของฟิล์ม

จากการวัดค่าความหนาแน่นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมแสดงค่าในตารางที่ 3.7 และรูปที่ 3.9 จะเห็นว่าค่าความหนาแน่นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าต่ำกว่า PLA pure เนื่องจากยาง ENR ที่เติมลงไปมีค่าความหนาแน่นที่ต่ำกว่า แต่เมื่อเติมไททาเนียมไดออกไซด์จะทำให้ค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณไททาเนียมที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากไททาเนียมมีค่าความหนาแน่นที่สูงกว่ายาง ENR ซึ่งสอดคล้องกับผล Melt Flow index ที่เมื่อเติมยาง ENR เข้าไปในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทำให้ดัชนีการไหลตัวเพิ่มขึ้นเพราะยางจะเข้าไปแทรกตัวในเมทริกซ์ของ PLA ซึ่งอาจทำให้แรงยึดเหนี่ยว

ระหว่างสายโซ่โมเลกุลลดลงหรืออาจเข้าไปหล่อลื่นสายโซ่โมเลกุลของ PLA ซึ่งจะสามารถบ่งชี้ได้จากความหนาแน่นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ลดลงเมื่อเติมยางเข้าไป

ตารางที่ 3.7 ความหนาแน่นของฟิล์ม

ตัวอย่าง	ความหนาแน่นของฟิล์ม (g/cm^3)
PLA	1.235 ± 0.06
PLA/ENR25	1.221 ± 0.07
PLA/ENR25/TiO ₂ =5 phr	1.267 ± 0.06
PLA/ENR25/TiO ₂ =10 phr	1.283 ± 0.07
PLA/ENR25/TiO ₂ =15 phr	1.292 ± 0.07
PLA/ENR50	1.226 ± 0.05
PLA/ENR50/TiO ₂ =5 phr	1.274 ± 0.07
PLA/ENR50/TiO ₂ =10 phr	1.285 ± 0.06
PLA/ENR50/TiO ₂ =15 phr	1.296 ± 0.06



รูปที่ 3.11 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติความหนาแน่นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10

3.2.2 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม

3.2.2.1 เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC)

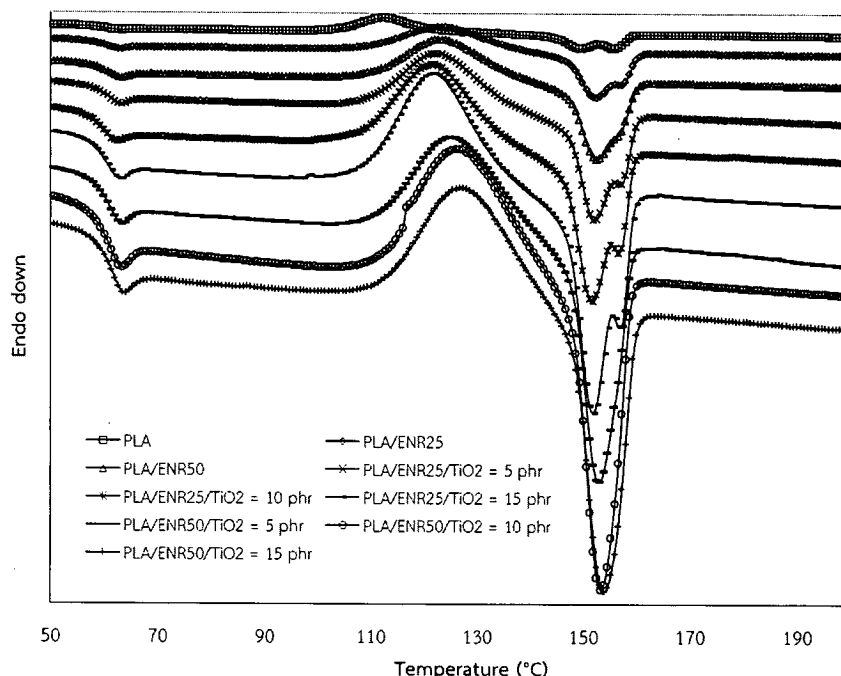
ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ 25 และ 50 โมล% ที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษาชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และปริมาณของไททานเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr ซึ่งทำการทดสอบโดยใช้อุณหภูมิ -60 ถึง 200 องศาเซลเซียส แสดงดังตารางที่ 3.8 และเทอร์โมแกรม DSC แสดงดังรูปที่ 3.10 พบว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และไททานเนียมไดออกไซด์ทำให้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) มีค่า T_g ประมาณ 59 องศาเซลเซียส ซึ่งให้เห็นว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีผลต่อค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งจากการศึกษาของ (Jaratrok-kamjorn et al., 2012 และ Cao X,2003) [37] โดยการนำยางธรรมชาติผสมกับพอลิแลคติกแอซิด พบว่ามีการเปลี่ยนแปลง T_g เล็กน้อย และการเติม ENR25 ส่งผลให้พหุเมอร์ผสมเข้ากันได้ไม่ได้สามารถสังเกตได้จากลักษณะของพีค T_m ที่เกิดขึ้นซึ่งจะแยกออกเป็น 2 พีค ในขณะที่เติม ENR50 ปรากฏเพียงพีคเดียว จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า ENR50 เข้ากับ PLA ได้ดีกว่าและผลของอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (melting temperature, T_m) มีแนวโน้มลดลง (Suksut B. et al.,2011) [38] ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเข้ากันได้ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีเพิ่มขึ้นส่งผลให้พอลิแลคติกแอซิดมีความยืดหยุ่นมากขึ้นเนื่องจากยางมีโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานส่งผลทำให้สามารถลดระดับผลึกของ PLA ได้ (Tashiro K. et al.,2008) [39]

ตารางที่ 3.8 สมบัติทางความร้อนและปริมาณผลึกของฟิล์ม neat PLA, PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 (90/10) วิเคราะห์ในขั้น second heating scan ที่ heating rate $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$

ตัวอย่าง	$T_g (^{\circ}\text{C})$	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$T_{m1} (^{\circ}\text{C})$	$T_{m2} (^{\circ}\text{C})$	%Crystallinity
PLA	60.99	119.45	-	152.29	37.78
PLA/ENR25	59.07	123.80	151.34	152.27	30.62
PLA/ENR25/TiO ₂ =5 phr	59.84	122.46	151.77	157.31	30.78
PLA/ENR25/TiO ₂ =10 phr	58.91	121.80	151.27	156.98	28.60
PLA/ENR25/TiO ₂ =15 phr	59.38	121.63	151.41	157.13	28.48
PLA/ENR50	59.62	122.96	-	152.42	30.34
PLA/ENR50/TiO ₂ =5 phr	59.75	125.28	-	152.76	24.77
PLA/ENR50/TiO ₂ =10 phr	59.76	126.29	-	153.30	20.57
PLA/ENR50/TiO ₂ =15 phr	60.25	126.78	-	153.96	21.43

ทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้นและส่งผลให้พอลิแลคติกแอซิดมีความยืดหยุ่นมากขึ้นในขณะที่เติมไททานเนียมไดออกไซด์ลงไป PLA/ENR50 อุณหภูมิการตกผลึก (Crystalline temperature, T_c) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของไททานเนียมไดออกไซด์ แต่ปริมาณผลึก (% Crystallinity) มีแนวโน้มลดลงอาจเกิดการ crosslinking [34] หรือเกิดอันตรกิริยาระหว่าง

สายโซ่ของ PLA และยาง ENR ซึ่งจะทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่ของ PLA เป็นไปได้ยากขึ้นจึงเป็นที่มาของการลดลงของผลึกในพอลิเมอร์ผสมทำให้เมื่อปริมาณ TiO_2 มากขึ้นจะเพิ่มการเกิดอันตรกิริยาให้มากขึ้นจึงทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่ PLA เป็นไปได้ยากขึ้นจึงทำให้ปริมาณผลึกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ TiO_2 มากขึ้น [14]



รูปที่ 3.11 เทอร์โมแกรม DSC ของฟิล์ม PLA/ENR25 (90/10) และ PLA/ENR50 (90/10) ที่เติม $\text{TiO}_2 = 5\text{-}10$ phr

3.2.2.2 การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกซ์แอนนาไลซิส (TGA)

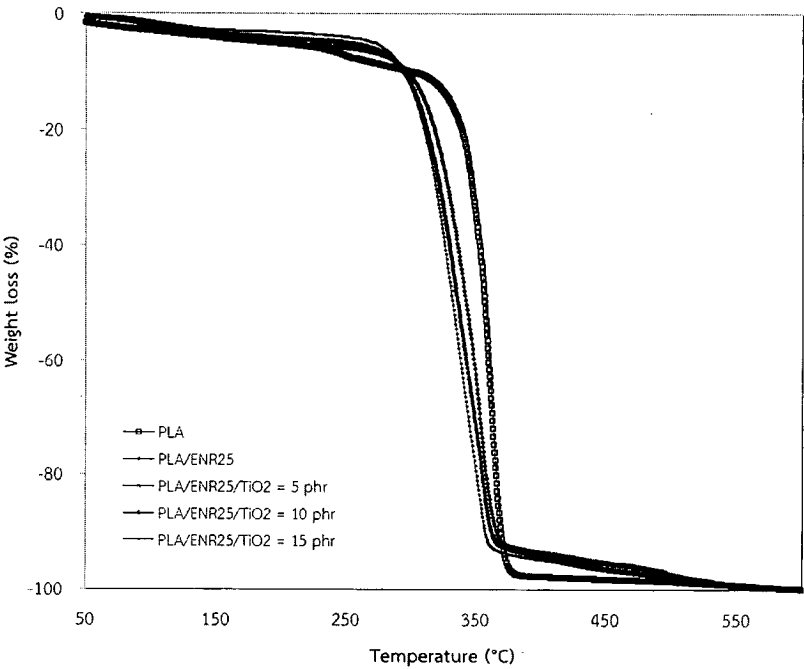
การศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของแผ่นฟิล์มที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษาชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr แสดงดังตารางที่ 3.9 และรูปที่ 3.11 พบว่าความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อเติม ยาง ENR25 และ ENR50 ลงไปใน PLA เนื่องจากยาง ENR มีอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่า PLA จึงสามารถเพิ่มค่า $T_{d,5\%}$ ให้เพิ่มขึ้นได้ และ ENR 50 สามารถเพิ่มค่า $T_{d,5\%}$ ได้มากกว่าเพราะมีปริมาณพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างน้อยกว่า ENR25 (พันธะคู่ที่มีอยู่ในโครงสร้างจะเป็นจุดที่ไม่ทนความร้อนและสามารถเสื่อมสภาพได้ง่าย) ผลของการเติม TiO_2 จะทำให้สามารถปรับปรุงค่า T_{d_5} ให้เพิ่มขึ้นได้ตามปริมาณของ TiO_2 โดย Norio Nakayama [14] และคณะได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ TiO_2 เมื่อปริมาณ TiO_2 เพิ่มขึ้นทำให้ความเสถียรทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเนื่องจาก TiO_2 เป็นฉนวนความร้อน (insulator) และ TiO_2 จะเป็นตัวปิดกั้นการส่งผ่านสารที่ระเหย (volatile)

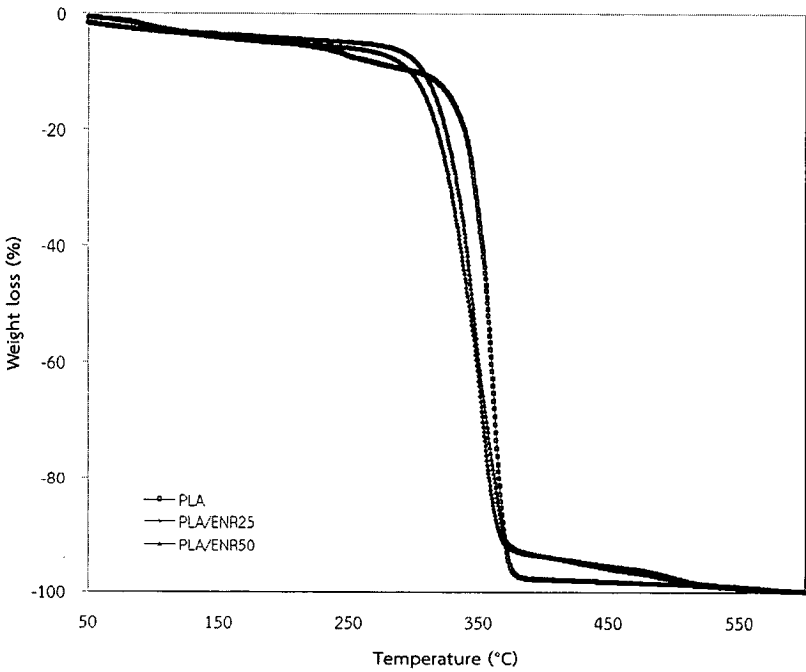
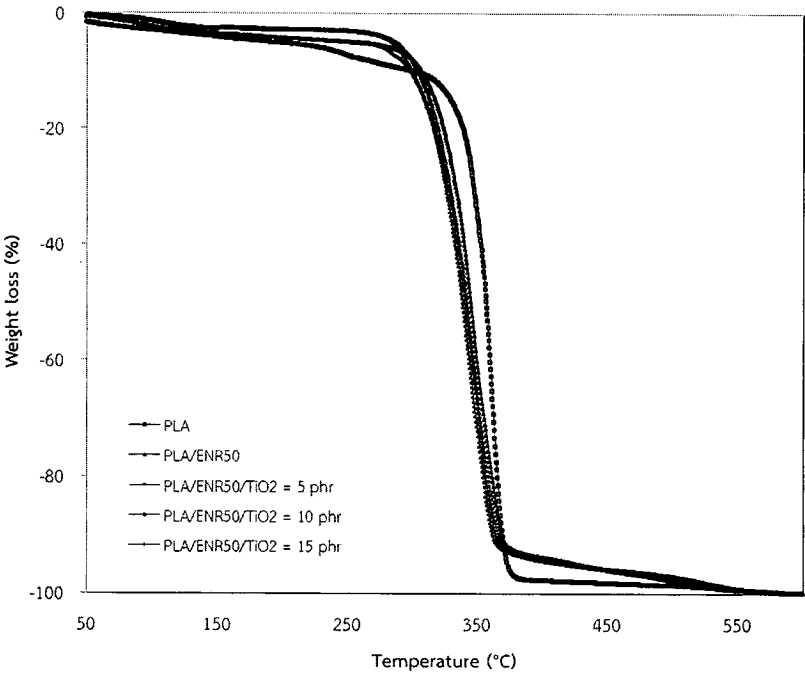
ได้ออกมาจากตัวอย่างในระหว่างการสลายตัว ดังนั้นการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงไปในพอลิเมอร์ผสมส่งผลให้สามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนได้ดีขึ้น

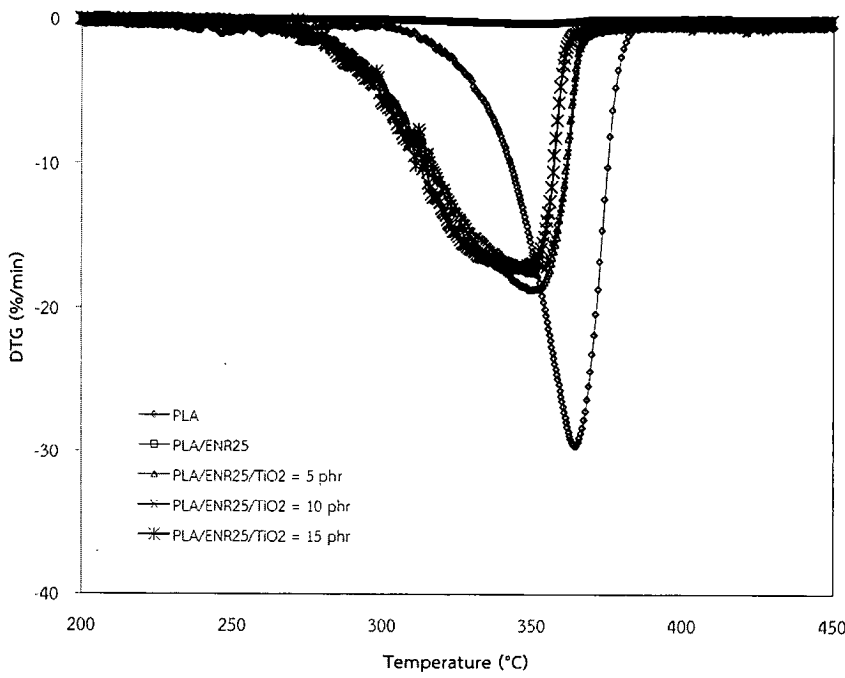
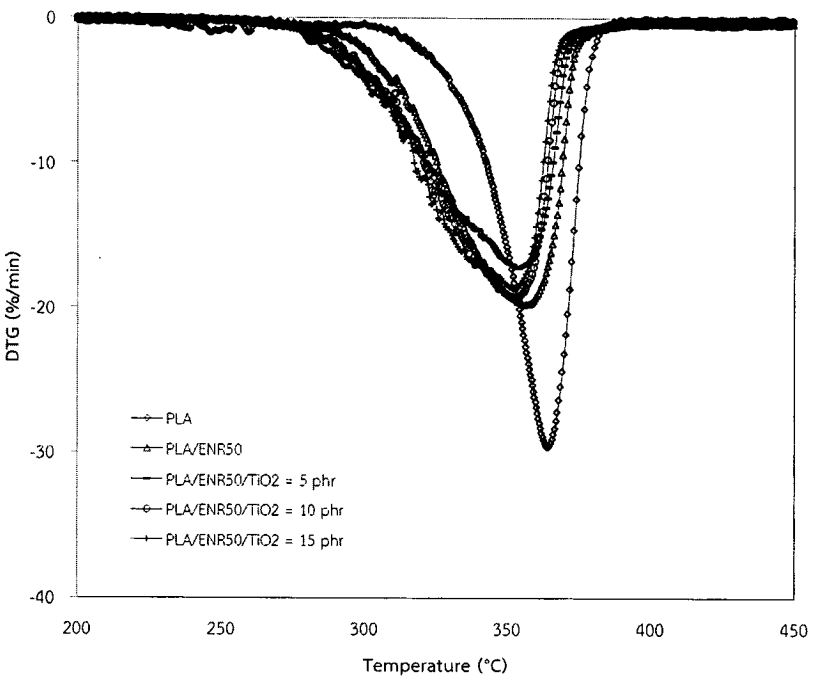
ตารางที่ 3.9 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PLA/ENR (90/10) ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน

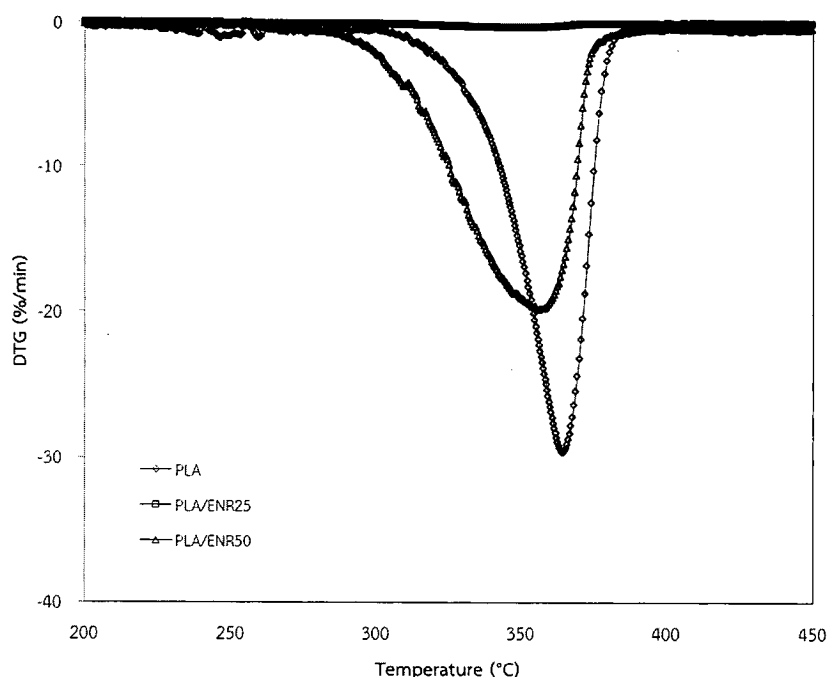
ตัวอย่าง	อุณหภูมิการสลายตัว (องศาเซลเซียส)			
	T _{d,5%}	T _i	T _{dmax}	T _f
neat PLA	120.1	340.8	358.8	374.2
PLA/ENR25	180.1	316.4	350.9	366.7
PLA/ENR25/TiO ₂ =5phr	241.0	308.5	351.6	364.4
PLA/ENR25/ TiO ₂ =10phr	234.9	305.0	351.6	363.4
PLA/ENR25/ TiO ₂ =15phr	272.6	306.3	344.8	358.5
PLA/ENR50	230.4	321.3	357.6	370.5
PLA/ENR50/ TiO ₂ =5phr	250.0	312.6	355.2	369.9
PLA/ENR50/ TiO ₂ =10phr	284.7	314.9	353.9	365.7
PLA/ENR50/ TiO ₂ =15phr	281.7	310.7	353.9	364.8

หมายเหตุ T_{d,5%} = 5% weight loss temperature T_i = initial decomposition temperature
 T_{dmax} = maximum temperature T_f = final temperature









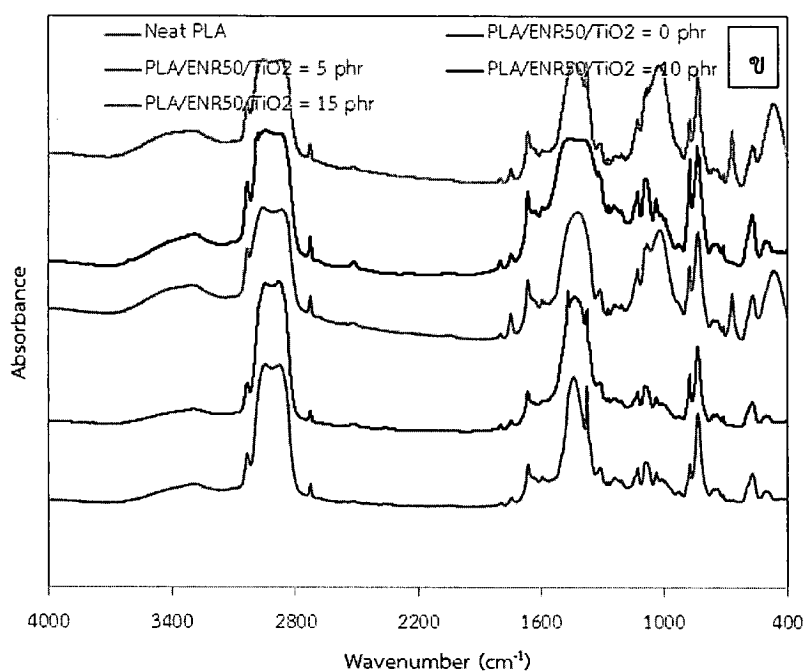
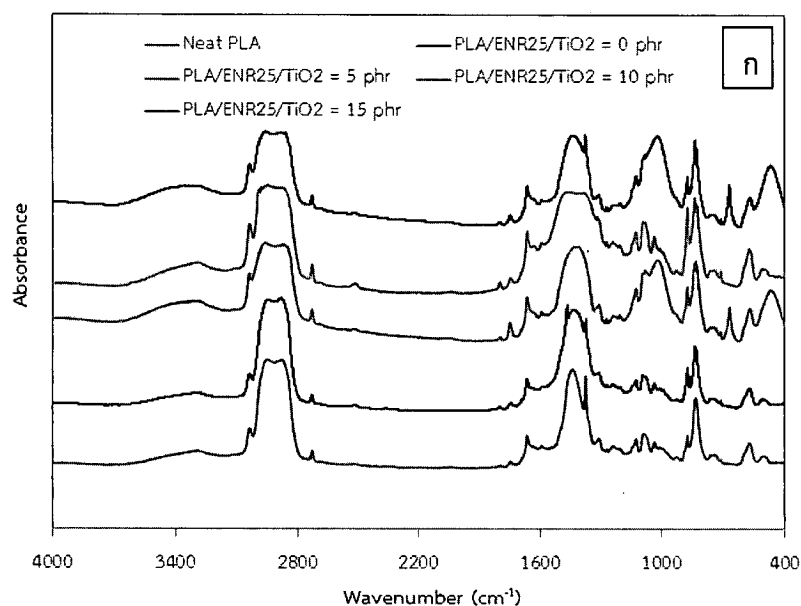
รูปที่ 3.12 เทอร์โมแกรม Weight loss และ DTG ของฟิล์ม PLA/ENR 25 และ 50 อัตราส่วน 90/10 โดยแปรปริมาณของ ไททานเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน

3.2.3 การทดสอบสมบัติทางเคมีของฟิล์ม

3.2.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR)

จาก FT-IR สเปกตรัมที่ได้จากการเติมไททานเนียมไดออกไซด์ลงไปในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 แล้วนำมาขึ้นรูปฟิล์มพบว่า สเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) มีพีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1} (การสั่นของวงแหวนอีพอกไซด์) $1,255\text{ cm}^{-1}$ (การสั่นแบบยืดของพันธะ C-O ในหมู่อีพอกไซด์) ซึ่งเลขค่าที่กล่าวมาแสดงถึงการเกิดหมู่อีพอกไซด์ และจะสังเกตได้ว่าเมื่อระดับของการเกิด epoxidation เพิ่มขึ้นจะพบตำแหน่งการดูดกลืนที่เลขคลื่นดังกล่าวชัดเจนมากขึ้น ซึ่งแสดงได้ว่าตำแหน่งพันธะคู่ของ Isoprene unit ในยางธรรมชาติถูกเปลี่ยนเป็นหมู่อีพอกไซด์นั่นเอง นอกจากนี้จะเห็นว่าสเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ENR มีพีคการดูดกลืนที่เลขคลื่นประมาณ $3,400\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงการสั่นของหมู่ -OH ที่อาจเกิดจากการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ PLA pure จะมีการดูดกลืนเลขคลื่นที่ตำแหน่ง 1082 cm^{-1} (C-H bending) 1451 cm^{-1} (O-ester) 1751 cm^{-1} (C=O Stretching) $3000\text{-}2919\text{ cm}^{-1}$ (C-H stretching) เมื่อทำการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR พบว่ามีการดูดกลืนเลขคลื่นที่ตำแหน่ง 860 cm^{-1} และ 1260 cm^{-1} ซึ่งเป็นของเฟสยาง ENR และพบการดูดกลืนเลขคลื่นที่ตำแหน่ง 1730 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} และ 2949 cm^{-1} จาก FT-IR สเปกตรัมที่ได้จากการเติมไททานเนียมไดออกไซด์ลงไปในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR พอลิเมอร์

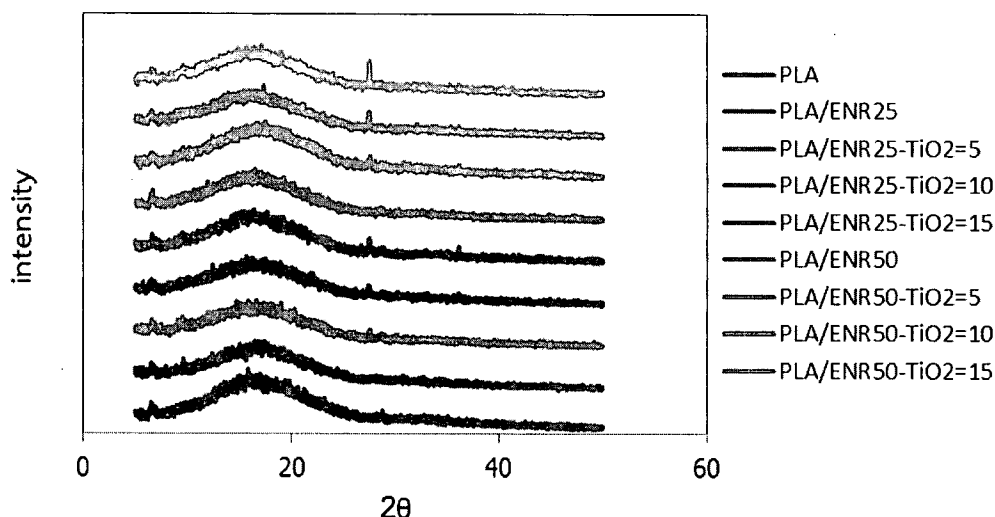
ผสมจะแสดงค่าการดูดกลืนเลขคลื่นที่ 746 cm^{-1} (TiO_2) , 1451 cm^{-1} (O-ester) , 1082 cm^{-1} (C-H bending) ซึ่งสารไททาเนียมจะเกิดการดูดกลืนเลขคลื่น 740 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดกลืนของหมู่ TiO_2 ของสารไททาเนียมไดออกไซด์และเมื่อปริมาณการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้นจะทำให้เกิดการดูดกลืนเลขคลื่นที่ตำแหน่งนี้เพิ่มมากยิ่งขึ้น [14]



รูปที่ 3.13 FT-IR สเปกตรัมของ PLA/ENR อัตราส่วน 90/10 ที่เติมปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ 0-15 phr. โดยรูป ก PLA/ENR25 และ รูป ข PLA/ENR50

3.2.3.1 วิเคราะห์หาปริมาณของผลึกด้วยเทคนิค XRD

จากรูปที่ 3.14 แสดงผล XRD pattern ของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR50 (90/10) แปรปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์และนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr. จาก XRD pattern พบว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะโครงสร้างโดยส่วนใหญ่เป็นแบบอสัณฐานและมีส่วนที่เป็นผลึกเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยและมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ TiO_2 มากขึ้น ซึ่งพบตำแหน่งของ $2\theta = 27.5$



รูปที่ 3.14 XRD pattern ของ PLA/ENR50 (90/10) ที่แปรปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr.

3.2.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม PLA/ENR ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์

การศึกษาสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษานิตของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr ต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) และ 10% โมดูลัส (Modulus) ตามมาตรฐาน ASTM D 882 และความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear strength) ตามมาตรฐาน ASTM D 1922 แสดงในตารางที่ 3.10 จากตารางแสดงให้เห็นว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล มีผลให้ค่าความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด 10% โมดูลัส และความทนทานต่อการฉีกขาดมีค่าสูงกว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25% โดยโมล [10] และพบว่าฟิล์มที่ปราศจากการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะมีค่าความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และความทนทานต่อการฉีกขาดเท่ากับ 33.06 MPa 3.0% และ 212.46 mN ตามลำดับ หลังจากเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล ส่งผลให้ค่าความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด 10% โมดูลัส เพิ่มขึ้น เท่ากับ 39.16 37.80 และ 28.67 MPa ตามลำดับ ในขณะที่ความทนทานต่อการฉีกขาดมีค่าลดลงทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการเข้ากันได้บางส่วนของยางและพอลิแลคติกแอซิด อย่างไรก็ตามพบว่า การเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล มีความเข้ากันได้กับพอลิแลคติกแอซิดได้ดีกว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25% โดยโมล [34] ได้อธิบายว่าปริมาณอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น ความเป็นขั้วจึงมีมากขึ้นส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่โมเลกุล และเกิดการเชื่อมโยง

สายโซ่โมเลกุลได้สูงขึ้นเนื่องจากมี Epoxy groups ที่มากกว่าสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ carbonyl groups ของ PLA ได้ดีกว่า จากงานวิจัยของ (Jeerupun et al.,2004) [35] พบว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมลผสมกับพอลิแลคติกแอซิด ปริมาณ 10% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ระยะยืด ณ จุดขาดสูงกว่าพอลิแลคติกแอซิดที่ไม่เติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ประมาณ 4 เท่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอนุภาคยางกระจายเข้าไปในเฟสของพอลิแลคติกแอซิดและเกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุลทำให้ปรับปรุงความเหนียวของพอลิแลคติกแอซิดให้เพิ่มขึ้นได้

ผลของการเติมไททานเนียมไดออกไซด์ลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10 พบว่าการเติมไททานเนียมไดออกไซด์ในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25% โดยโมล ส่งผลให้ความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด 10% โมดูลัส และความทนทานต่อการฉีกขาดมีค่าไม่แตกต่างกันแต่การเติมลงในพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณ 10 phr แต่เมื่อเติมในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นถึง 15 phr ส่งผลให้สมบัติดังกล่าวมีแนวโน้มลดลง ทั้งนี้ (Yu-Zhong Wang et al.,2009) [36] ได้อธิบายไว้ว่าเมื่อปริมาณไททานเนียมไดออกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้ความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด โมดูลัส และความทนทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและไททานเนียมไดออกไซด์ในระหว่างขั้นตอนการผสม (melt compounding) อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นมีความแข็งแรงและสามารถทำให้เกิดการเข้ากันและสามารถส่งผ่านความเครียด (Stress) ไปยังไททานเนียมไดออกไซด์ส่งผลให้สมบัติดังกล่าวมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของไททานเนียมไดออกไซด์มากขึ้นจะสามารถเพิ่มสมบัติเชิงกลได้จนถึงจุดจุดหนึ่งหลังจากนั้นจะมีแนวโน้มลดลงทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์จะเกิดการรวมตัวกัน จึงส่งผลทำให้เกิดการยับยั้งอันตรกิริยาการเข้ากันได้ทำให้สมบัติเชิงกลลดลง

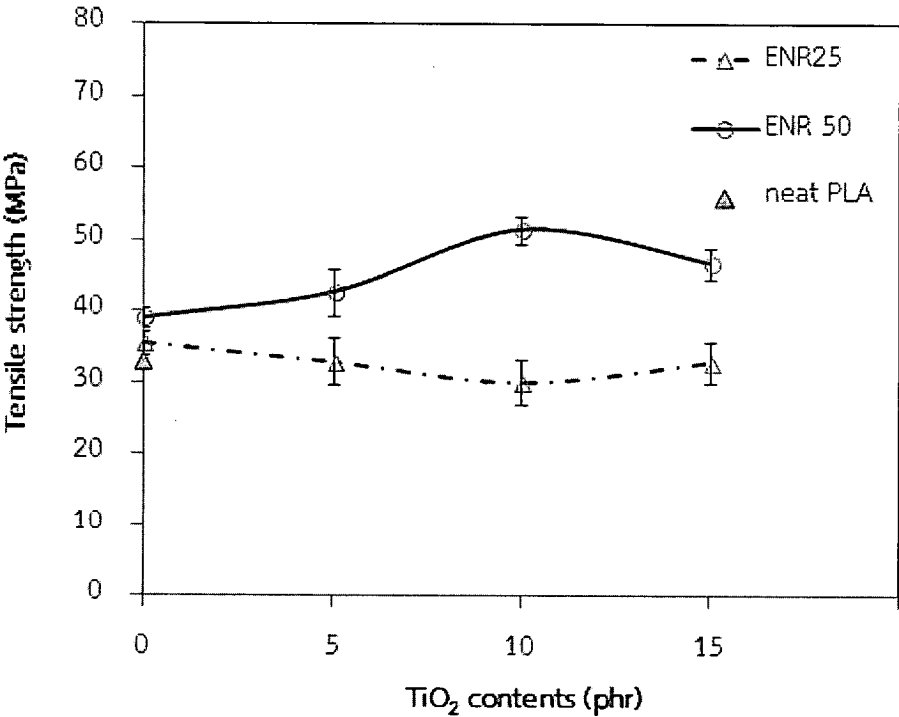
จากกราฟแสดงดังรูปที่ 3.18 จะเห็นได้ว่า Neat PLA จะมีพฤติกรรมเป็นแบบแข็งเปราะ เพราะเมื่อค่า Stress ถึงจุดสูงสุดแล้วจะขาดโดยไม่เกิดคอขวดและสามารถดูได้จาก %Strain ที่ต่ำ แต่การเติม ENR25 ลงในพอลิแลคติกแอซิดจะทำให้การผสมเข้ากันได้ไม่ดีเนื่องจาก ยาง ENR25 มีหมู่ epoxy ในการเกิดอันตรกิริยา กับ Neat PLA ได้น้อยส่งผลให้มีพฤติกรรมเป็นแบบแข็งเปราะเล็กน้อย (Tashiro K et al.,2008) [39] ในขณะที่เติมยาง ENR 50 จะทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่าง PLA และ ENR การเข้าได้มีมากขึ้นส่งผลให้ฟิล์มมีความเหนียวเพิ่มขึ้นและพบว่าการเติมไททานเนียมไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้นทำให้ความเหนียวของฟิล์มเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 3.15 และ 3.16 แต่เมื่อเติมไททานเนียมไดออกไซด์เพิ่มมากขึ้นถึง 10 phr จะทำให้ความเหนียวของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นจะเห็นได้ว่ามีค่า %Strain มากที่สุด เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาที่ดีระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและไททานเนียมไดออกไซด์ เมื่อเติมไททานเนียมไดออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้นถึง 15 phr จะทำให้ค่า %Strain ลดลงเนื่องจากการเกิดการรวมตัวของอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ทำให้เกิดการยับยั้งผลของการเกิดอันตรกิริยาเนื่องจากการกระจายตัวของอนุภาคไททานเนียมไดออกไซด์ได้ไม่ดี [34]

จากรูปที่ 3.18 การต้านทานต่อการฉีกขาดมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณที่เพิ่มขึ้นของไททานเนียมไดออกไซด์ และจะมีค่าต้านทานต่อการฉีกขาดสูงที่สุดในสูตรที่มีการเติม TiO_2 10 phr แต่เมื่อเติม TiO_2 15 phr จะทำให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลง เนื่องจากการเติมไททานเนียมไดออกไซด์เข้าไปจะช่วยขัดขวางการฉีกขาดของฟิล์มจึงมีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเติมในปริมาณมากเกินไปจะทำให้ไททานเนียมไดออกไซด์เกิดการจับตัวกันเองและกระจายตัวได้น้อย Yu-Zhong Wang และคณะ [36] ทำให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลง ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่เติมยาง ENR50

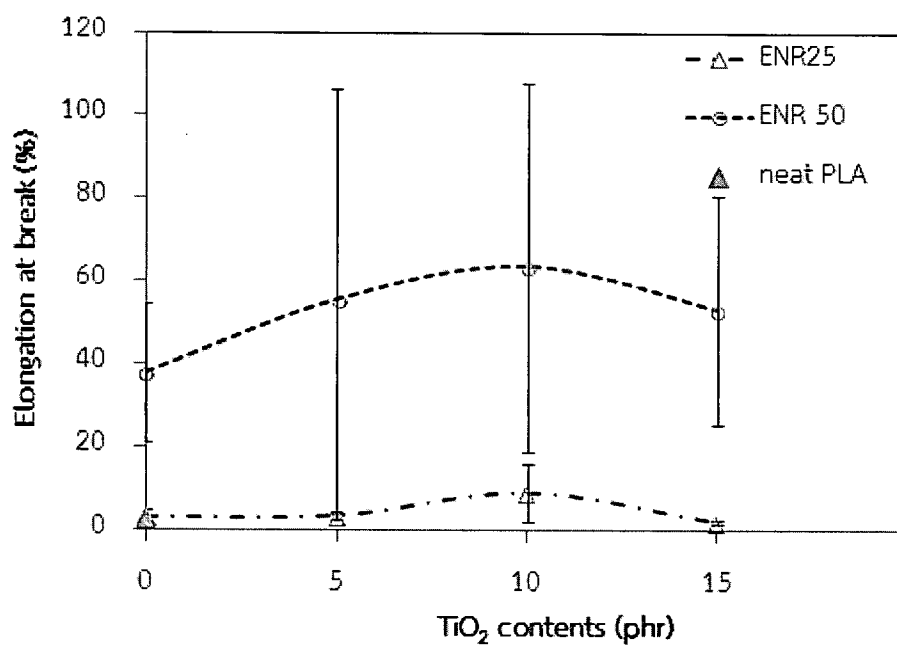
จะมีความเข้ากันกับ PLA ได้ดีกว่าเนื่องจากมีความเป็นขี้มากกว่าจึงทำให้การต้านทานต่อการฉีกขาดสูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่เติมยาง ENR25

ตารางที่ 3.10 ผลของสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PLA/ENR ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์

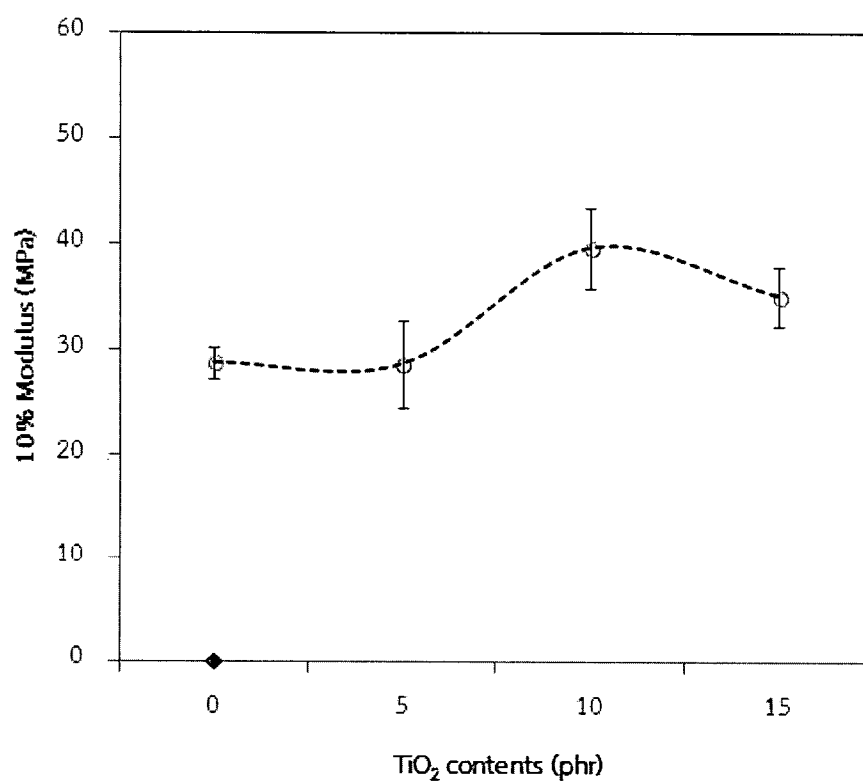
ตัวอย่าง	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	10% Modulus (MPa)	Tear strength (mN)
neat PLA	33.06 ± 2.12	3.00 ± 1.73	-	212.46 ± 4.47
PLA/ENR25	35.72 ± 1.37	3.20 ± 1.64	-	190.59 ± 16.20
PLA/ENR25/ TiO ₂ =5phr	33.04 ± 3.58	3.60 ± 0.89	-	199.90 ± 17.39
PLA/ENR25/ TiO ₂ =10phr	30.16 ± 2.01	9.20 ± 6.87	-	340.84 ± 30.15
PLA/ENR25/ TiO ₂ =15phr	33.09± 2.36	2.20± 0.45	-	180.21± 9.15
PLA/ENR50	39.16 ± 1.74	37.80 ± 16.56	28.67 ± 1.5	202.64 ± 14.80
PLA/ENR50/ TiO ₂ =5phr	42.76 ± 3.50	55.40 ± 51.21	30.22 ± 11.70	306.90 ± 26.34
PLA/ENR50/ TiO ₂ =10phr	51.56 ± 3.37	63.40 ± 44.40	39.56 ± 2.91	392.39 ± 20.90
PLA/ENR50/ TiO ₂ =15phr	46.94± 3.05	53.00± 27.50	35.14± 2.61	302.97± 22.57



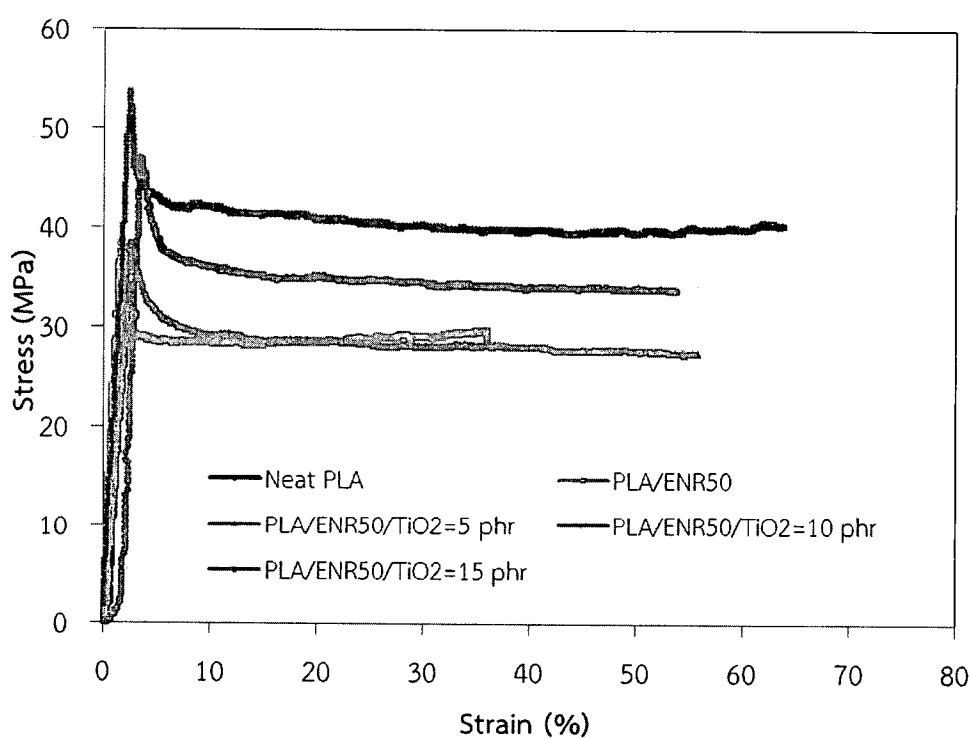
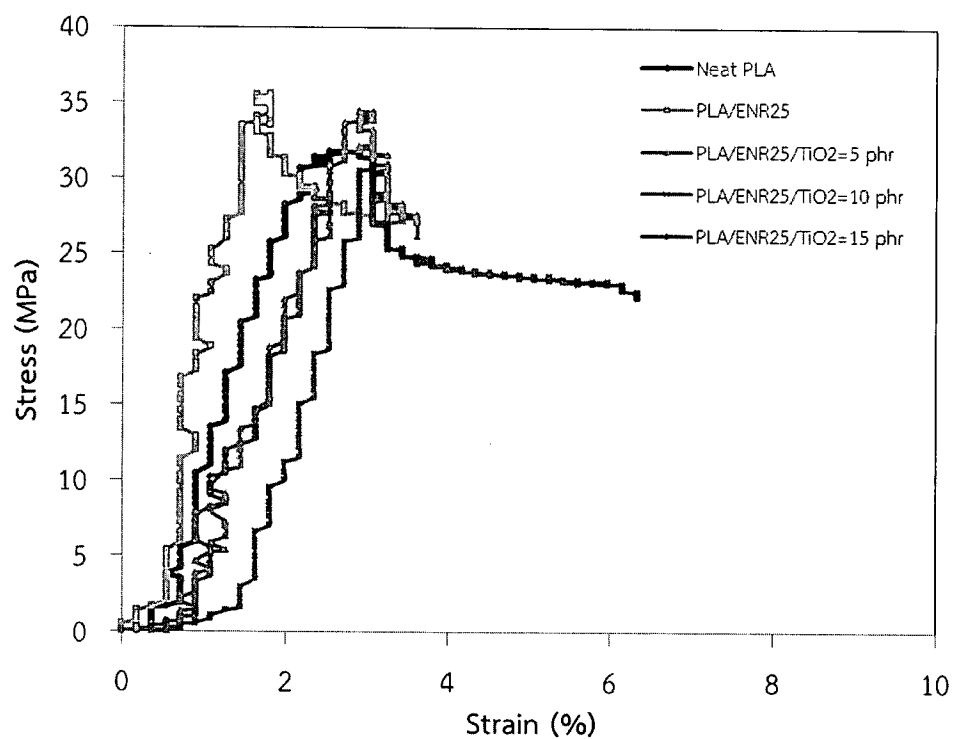
รูปที่ 3.15 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10



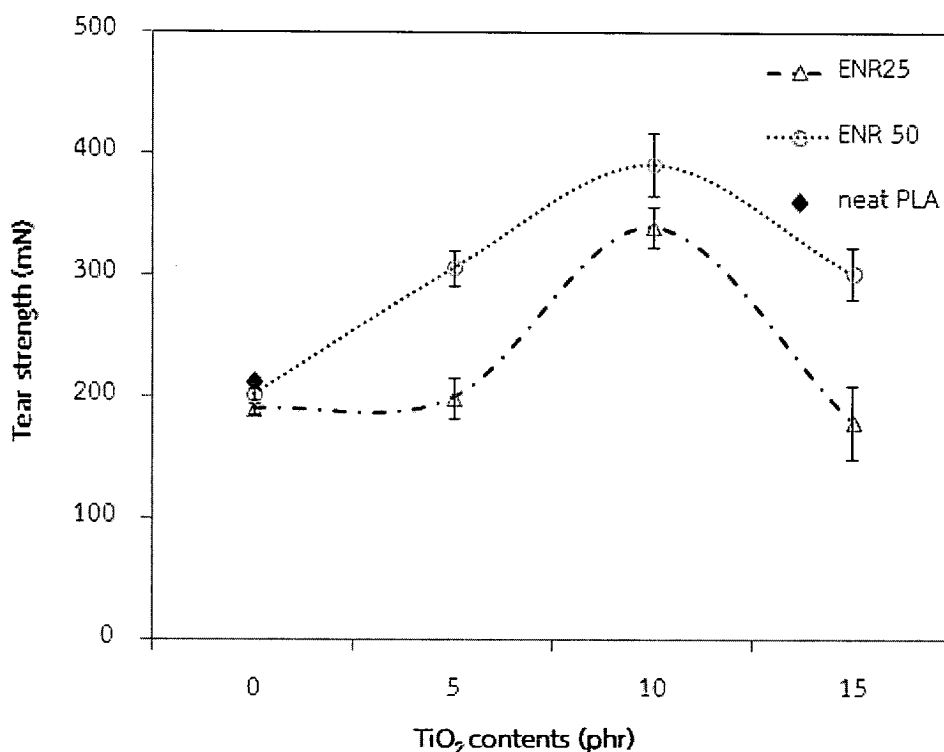
รูปที่ 3.16 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อระยะยืด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10



รูปที่ 3.17 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อ 10% โมดูลัส ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง พอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 50% โดยโมลที่อัตราส่วน 90/10



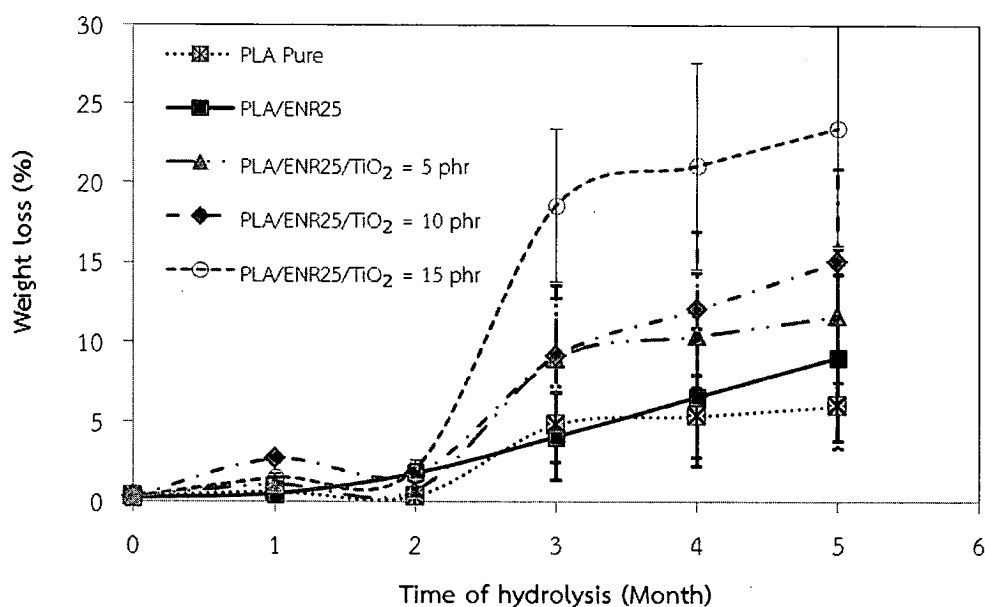
รูปที่ 3.18 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อพฤติกรรม stress-strain ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ที่อัตราส่วน 90/10



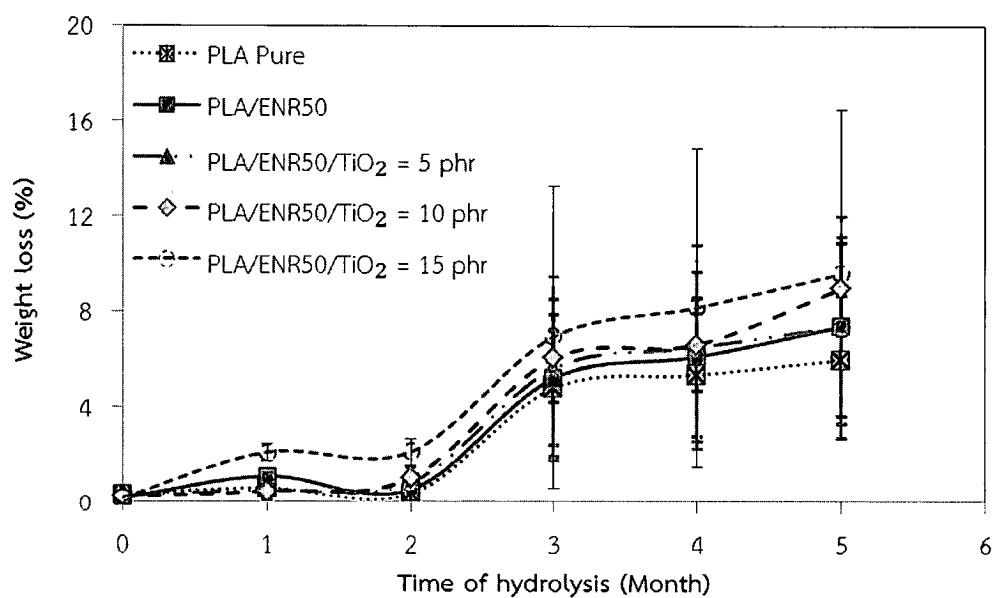
รูปที่ 3.19 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อความทนทานต่อการฉีกขาดของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10

3.3 ทดสอบการย่อยสลายได้ทางชีวภาพตามมาตรฐาน EN-13655

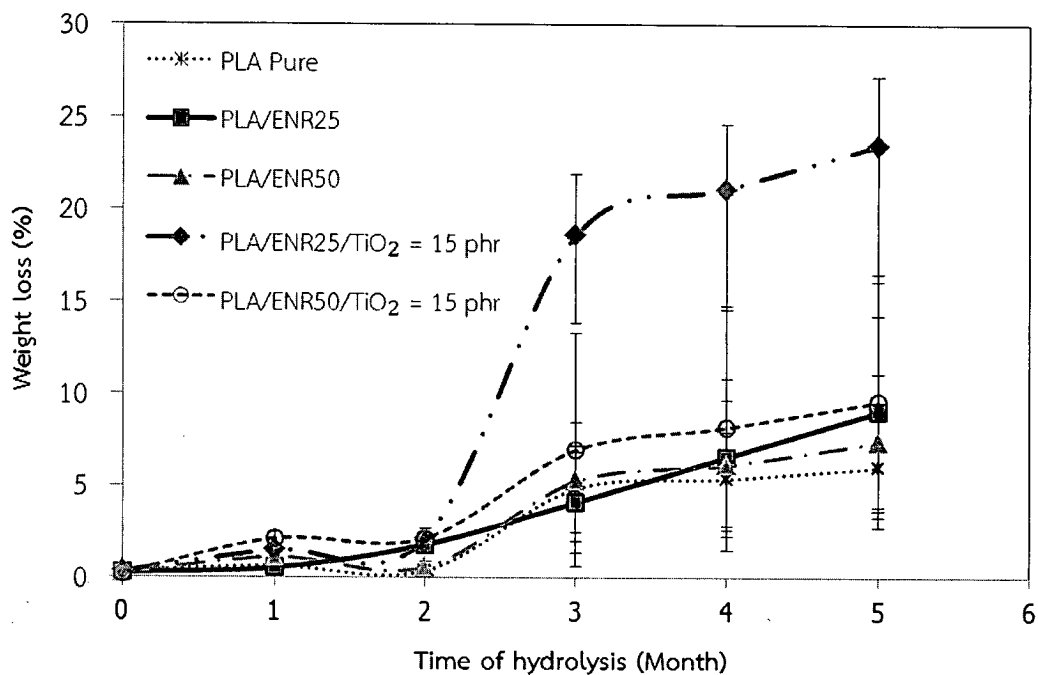
การศึกษาการย่อยสลายของแผ่นฟิล์มไบโอพลาสติกลาสโตเมอร์ที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษานิตของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และแปรปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr โดยทำการนำฟิล์มไปฝังในดินเพื่อให้เกิดการย่อยซึ่งทำการศึกษาระยะเวลาที่ 1-5 เดือน ทำการฝังฟิล์มลงไปในดินที่ความลึก 10 เซนติเมตร โดยใช้ดินสำหรับปลูกพืชหัวลำดวน แสดงผลดังตารางที่ 3.11 จากตารางแสดงให้เห็นว่าในช่วง 1-3 เดือน ฟิล์มทุกสัดส่วนของการผสมสามารถย่อยสลายได้น้อยเมื่อทำการย่อยสลายที่ระยะเวลา 5 เดือน พบว่าฟิล์มดังกล่าวมีความสามารถในการย่อยสลายได้มากขึ้น การย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสมที่เติมยาง ENR25, ENR50 และไททาเนียมไดออกไซด์ พบว่า PLA/ENR25 สามารถย่อยสลายได้ดีกว่า PLA/ENR50 ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจาก PLA/ENR25 เข้ากันได้ไม่ดีและมีบางส่วนเกิดการแยกเฟสมีผลทำให้เกิดการย่อยสลายได้ง่าย ในขณะที่ PLA/ENR50 เข้ากันได้ดีดีกว่ามีผลทำให้ความสามารถในการย่อยสลายช้ากว่าและ PLA/ENR25 ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 15 phr ย่อยสลายได้มากที่สุดซึ่งสังเกตเห็นได้ชัดเจนจากรูปที่ 3.22 โดยที่ฟิล์มดังกล่าวจะมีรอยแตกเป็นรูขนาดเล็กๆกระจายในแผ่นฟิล์มในขณะที่ PLA/ENR50 ยังไม่ปรากฏรอยแตกของแผ่นฟิล์มแต่มีลักษณะเป็นฟองอากาศแทรกตัวอยู่ในเนื้อฟิล์มบางส่วนดังรูปที่ 3.20 การเติมยาง ENR และไททาเนียมไดออกไซด์ทำให้ฟิล์มย่อยสลายได้ดีขึ้น แต่การย่อยสลายของ PLA จะย่อยสลายได้ยากเนื่องจากสภาวะที่ไม่เหมาะสำหรับการย่อยสลายของฟิล์ม พอลิแลคติกแอซิด ซึ่งการย่อยของฟิล์ม PLA สามารถย่อยได้ดีในสภาวะที่ดินมีอุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส [17]



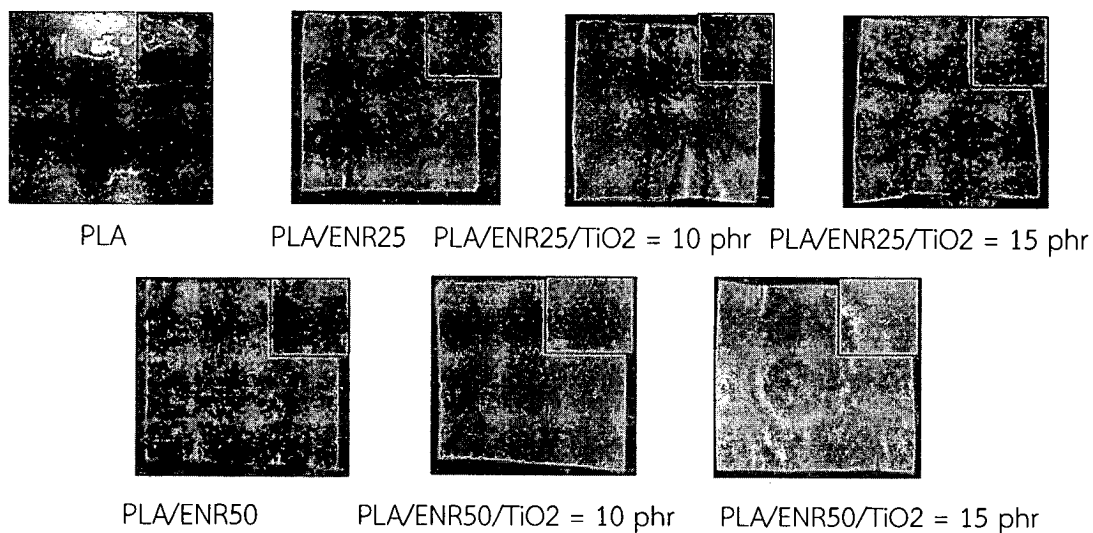
รูปที่ 3.20 ผลของการย่อยสลายของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ในดินสำหรับปลูกพืชห่อลำดวนที่ระยะเวลา 0-5 เดือน



รูปที่ 3.21 ผลของการย่อยสลายของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR50 ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ในดินสำหรับปลูกพืชห่อลำดวนที่ระยะเวลา 0-5 เดือน



รูปที่ 3.22 เปรียบเทียบผลของการย่อยสลายของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่เติม ไททาเนียมไดออกไซด์ในดินสำหรับปลูกพืชห่อลำฉนวนที่ระยะเวลา 0-5 เดือน



รูปที่ 3.23 ลักษณะทางกายภาพของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่ถูกย่อยสลายในดินเป็นระยะเวลา 5 เดือน

ตารางที่ 3.11 ผลการย่อยสลายของฟิล์ม PLA/ENR (90/10) ที่เติมไททานเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน โดยใช้ระยะเวลาในการย่อยสลายก่อนฝังดิน และหลังฝังดินที่ 1-5 เดือน

ตัวอย่าง	น้ำหนักก่อนฝังดิน (กรัม)	น้ำหนักที่หายไป (%)					
		ระยะเวลาในการย่อยสลาย (เดือน)					
		0	1	2	3	4	5
Neat PLA	0.32±0.02	0.63±0.12	0.36±0.23	4.82±2.37	5.34±2.55	5.99±2.69	
PLA/ENR25	0.26±0.00	0.52±0.19	1.79±0.50	4.08±2.73	6.56±4.3	9.05±5.22	
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr	0.31±0.06	1.09±0.46	0.74±0.60	8.95±3.84	10.36±3.98	11.62±4.2	
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr	0.3±0.01	2.68±0.18	1.78±0.30	9.13±4.41	12.04±4.89	15.07±5.84	
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr	0.31±0.01	1.5±0.25	2.11±0.53	18.62±4.80	21.11±6.54	23.49±7.38	
PLA/ENR50	0.33±0.02	1.11±0.21	0.56±0.30	5.23±3.26	6.12±3.54	7.38±3.76	
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr	0.32±0.02	0.55±0.32	0.86±0.32	5.63±3.84	6.51±4.26	7.38±4.62	
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr	0.25±0.02	0.49±0.39	1.05±0.50	6.05±1.82	6.62±1.92	8.97±1.93	
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr	0.2±0.02	2.11±0.38	2.14±0.55	6.95±0.33	8.18±6.66	9.6±6.9	

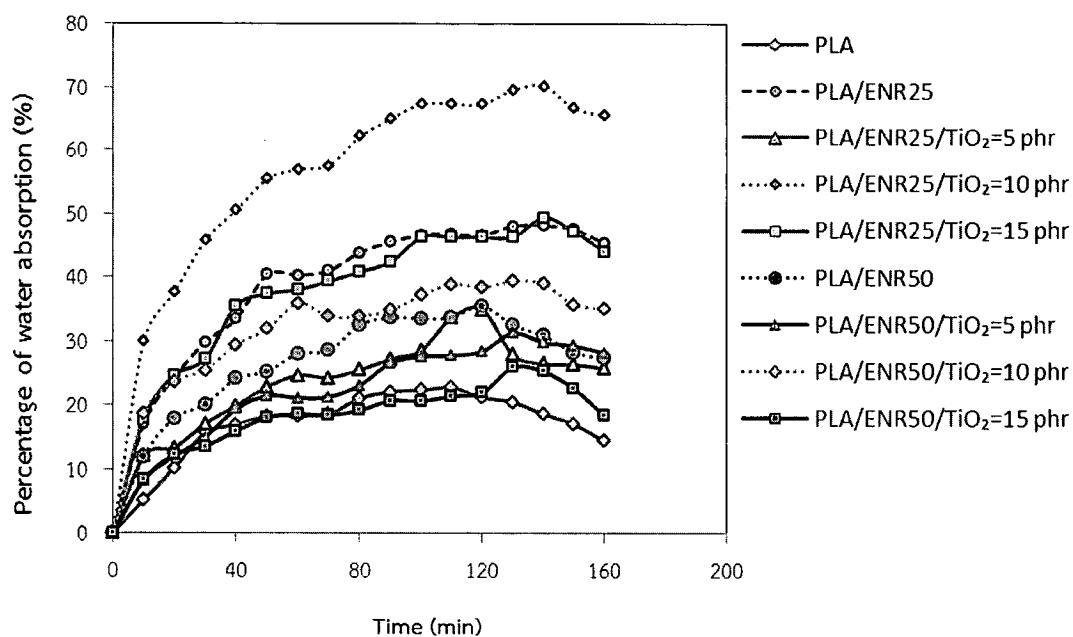
3.4 การทดสอบสมบัติการดูดซับน้ำ (Water absorption) ของแผ่นฟิล์ม

การทดสอบการดูดซับน้ำ (Water absorption) ตามมาตรฐาน D570 ของแผ่นฟิล์มไบโอพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมที่ 5-15 phr โดยทำการนำฟิล์มก่อนและหลังการย่อยในดินที่ 0, 2 และ 5 เดือน ตัดชิ้นตัวอย่างขนาด 1×3 ตารางเซนติเมตรอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส จนน้ำหนักคงที่ และชั่งน้ำหนักจากนั้นนำตัวอย่างใส่ลงในหลอดทดลองที่มีน้ำ Deionized (ปริมาณ 10 มิลลิลิตร) วางบน water bath ที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส แช่ทิ้งไว้ที่เวลา 10, 20, 30,...,160 นาทีตามลำดับรูปที่ 3.23 แสดงให้เห็นว่าร้อยละการดูดซับน้ำของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR แช่ที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิการย่อยสลายพบว่าพอลิเมอร์ผสมทุกสัดส่วนจะมีปริมาณการดูดซับน้ำมากที่สุด หลังจากนั้นปริมาณการดูดซับน้ำเริ่มคงที่ก่อนที่น้ำหนักจะเพิ่มสูงขึ้น และลดลงอีกครั้งหนึ่ง การดูดซับน้ำเกิดได้ 4 ขั้นตอนตามลำดับดังนี้: (1) เกิดการดูดซับน้ำได้อย่างรวดเร็วซึ่งตัวอย่างง่ายต่อการแพร่ของน้ำที่เวลา 0-30 นาที (2) การดูดซับน้ำไม่ได้เพิ่มขึ้นกับเวลาที่เพิ่มขึ้นของชิ้นงานถึงชุ่มน้ำที่เวลา 30-100 นาที (3) การดูดซับน้ำจะเพิ่มขึ้นอีกครั้งและเพิ่มอัตราการดูดซับด้วยเวลาแช่ที่เวลา 100-165 นาที (4) การดูดซับน้ำถึงค่าสูงสุดและดูดซับความชื้นก็จะเริ่มลดลงอีกครั้งที่เวลามากกว่า 165 นาที [29]

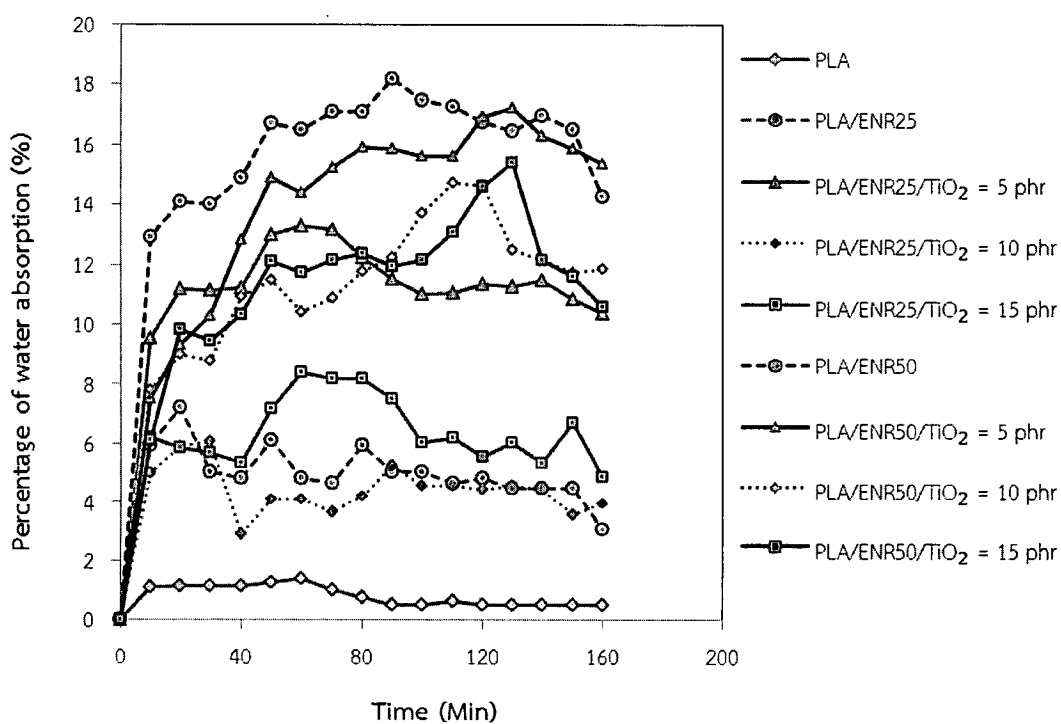
การดูดซับน้ำของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม TiO_2 จะมีค่าสูงกว่าพอลิเมอร์ที่ไม่ได้เติม TiO_2 ตัวอย่างทุกสัดส่วนแสดงให้เห็นการดูดซับน้ำที่เพิ่มขึ้นกับเวลาในการแช่ เมื่อปริมาณของ PLA สัมผัสกับ Hydrophilic filler สายโซ่ของ PLA จะถูกน้ำแทรกซึมเข้าไปได้ง่าย ทั้งนี้ไททาเนียมไดออกไซด์ยังมีส่วนต่อการดูดซับน้ำ การดูดซับจะเกิดได้ช้าที่ปริมาณ TiO_2 น้อยๆและจะเกิดได้เร็วที่ปริมาณ TiO_2 สูงขึ้น ซึ่งเกี่ยวข้องกับความไม่ชอบน้ำของพื้นผิว PLA และความชอบน้ำของ TiO_2 ดังนั้นการดูดซับน้ำของพอลิเมอร์ผสมที่ได้มาจากการความชอบน้ำของ TiO_2 ทำให้การดูดซับน้ำในพอลิเมอร์ผสมเป็นของ TiO_2 เป็นส่วนใหญ่ [40] รูปที่ 3.24 และ 3.25 พบว่าที่ระยะเวลาหลังฝังดินที่ 2 และ 5 เดือน การดูดซับน้ำของตัวอย่างทุกสัดส่วนมีแนวโน้มลดลง อาจเป็นผลมาจากชิ้นตัวอย่างได้รับการย่อยสลายด้วยการฝังดิน

ตารางที่ 3.12 ผลการดูดซับน้ำของฟิล์ม PLA/ENR (90/10) ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ที่ต่างกัน ก่อนและหลังฝังดิน

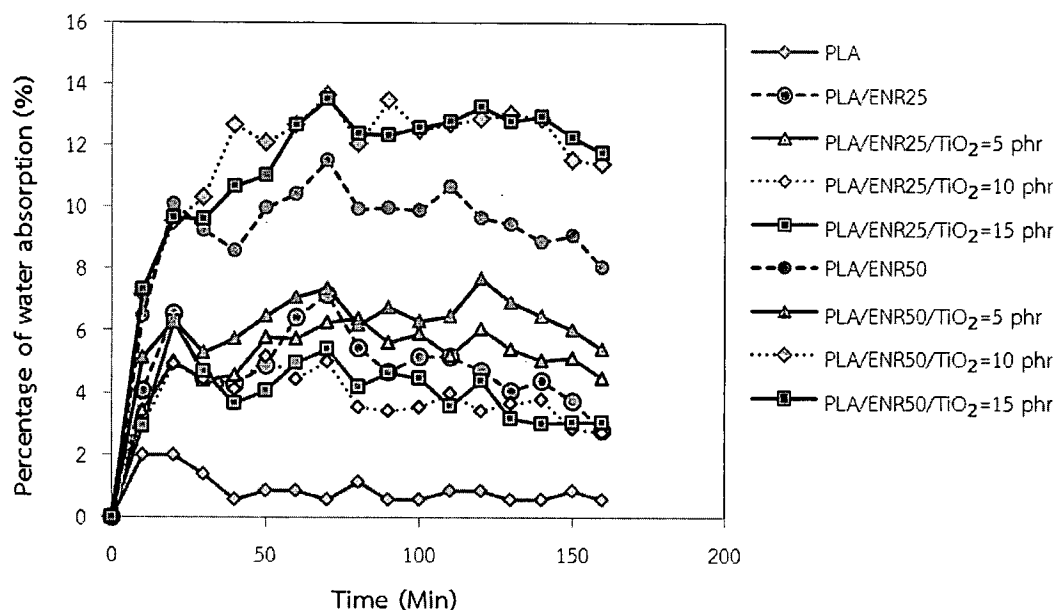
samples	ระยะเวลา ในการฝังดิน (เดือน)	การดูดซับน้ำ (%)				
		ระยะเวลาในการดูดซับน้ำ (นาท)				
		0	40	80	120	160
neat PLA	0	0	16.88	21.01	21.21	14.40
PLA/ENR25		0	33.39	43.88	46.62	45.36
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		0	19.84	25.48	34.96	25.73
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		0	50.47	62.13	67.36	65.52
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		0	35.46	40.80	46.31	44.05
PLA/ENR50		0	24.08	32.47	35.49	27.32
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		0	19.33	23.07	28.36	28.14
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		0	29.35	33.87	38.36	35.06
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		0	15.88	19.15	21.95	18.38
neat PLA	2	0	1.15	0.77	0.50	0.51
PLA/ENR25		0	4.87	5.96	4.87	3.07
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		0	11.22	12.24	11.34	10.37
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		0	2.93	4.22	4.48	3.98
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		0	5.36	8.20	5.56	4.90
PLA/ENR50		0	14.90	17.07	16.75	14.24
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		0	12.83	15.91	16.89	15.34
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		0	10.92	11.79	14.65	11.85
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		0	10.34	12.35	14.61	10.59
neat PLA	5	0	0.57	1.13	0.86	0.58
PLA/ENR25		0	4.28	5.45	4.71	2.81
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		0	4.56	6.38	6.07	4.46
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		0	4.09	3.52	3.40	2.73
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		0	3.66	4.19	4.38	3.05
PLA/ENR50		0	8.57	9.92	9.64	8.07
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		0	5.73	6.17	7.68	5.42
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		0	12.63	12.02	12.84	11.37
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		0	10.64	12.34	13.26	11.77



รูปที่ 3.24 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในการดูดซับน้ำของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 ที่ปริมาณการเติมไททาเนียมที่แตกต่างกัน ก่อนฝังดิน ที่อุณหภูมิ 58 °C



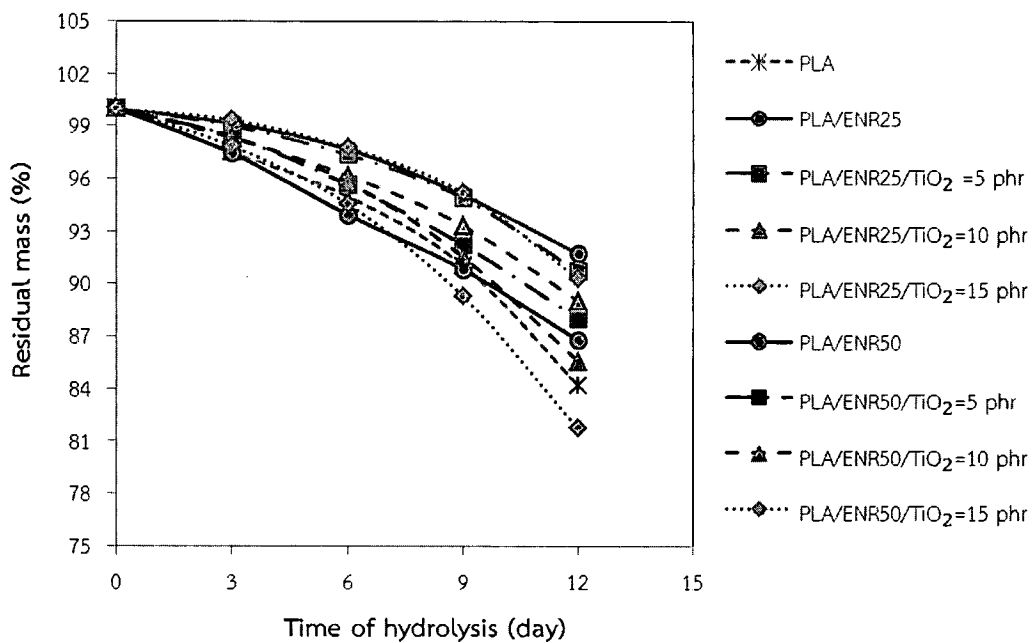
รูปที่ 3.25 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในการดูดซับน้ำของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่ปริมาณการเติมไททาเนียมที่แตกต่างกัน หลังฝังดิน 2 เดือน ที่อุณหภูมิ 58 °C



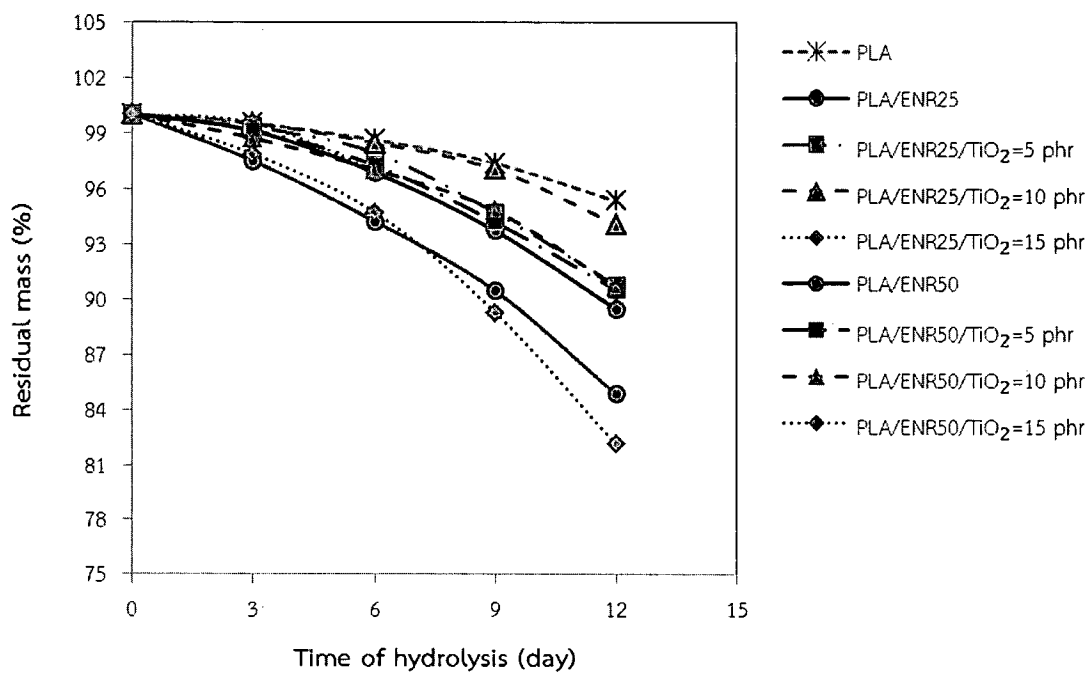
รูปที่ 3.26 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในการดูดซับน้ำของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่ปริมาณการเติมไททาเนียมที่แตกต่างกัน หลังฝังดิน 5 เดือน ที่อุณหภูมิ 58 °C

3.5 การย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

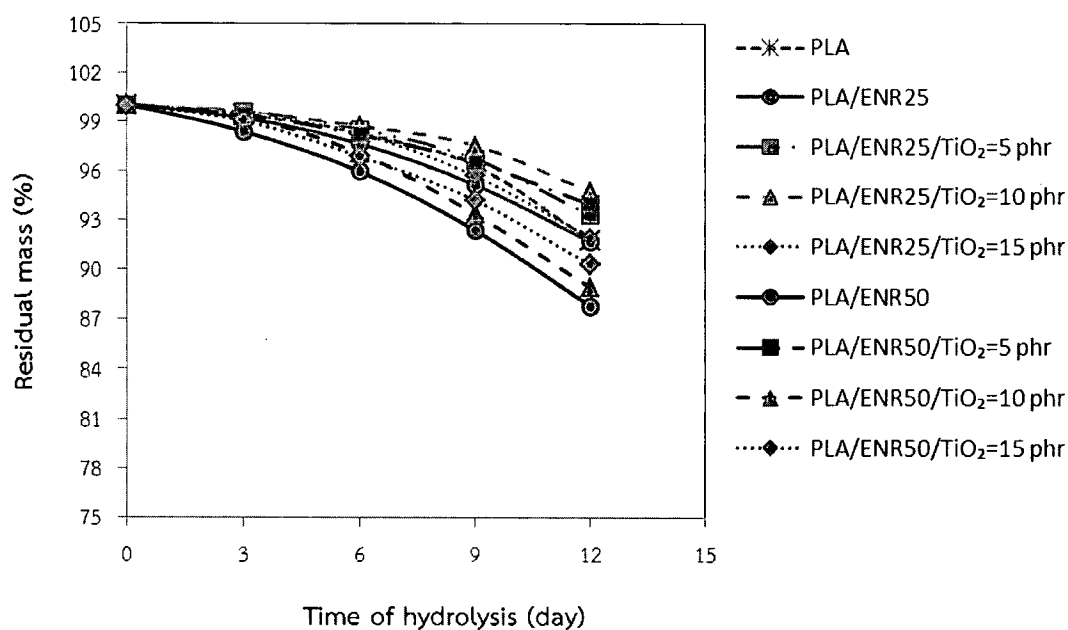
การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุลของตัวอย่างที่เกิดจากการย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส ในช่วงระยะเวลาการทดลองที่ก่อนและหลังฝังดินที่ 2 และ 5 เดือน แสดงในรูปที่ 3.27 - 3.31 พบว่า น้ำหนักโมเลกุลลดลงตามระยะเวลาของการย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส ที่เวลา 9 วันตัวอย่างสูตรที่เติม $\text{TiO}_2 = 10$ และ 15 phr ขึ้นตัวอย่างเริ่มเกิดความเปราะ ขาดเล็กน้อย และที่เวลา 12 วัน จะมีน้ำหนักลดลงมากที่สุดเมื่อทำการทดสอบจนถึงเวลา 15 วัน พบว่าขึ้นตัวอย่างทุกสัดส่วนเกิดการแตกขาดเป็นชิ้นเล็กๆ จึงไม่สามารถวัดน้ำหนักที่หายไปได้ นั้นแสดงว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 25 และ 50 % โดยโมล ที่อัตราส่วน 90/10 ที่ปริมาณการเติมไททาเนียมที่แตกต่างกันจะเกิดการย่อยสลายได้ดีที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส และพบว่าที่การเติม $\text{TiO}_2 = 15$ phr ลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 ก่อนฝังดินมีน้ำหนักที่เหลืออยู่ = 90.31 % และหลังฝังดิน 2 เดือน = 89.48 % หลังฝังดิน 5 เดือน = 91.94 % และพอลิเมอร์ผสม PLA/ENR50 มีน้ำหนักที่เหลืออยู่ก่อนฝังดิน = 81.71 % และหลังฝังดิน 2 เดือน = 82.11 % หลังฝังดิน 5 เดือน = 90.28 % อาจเป็นผลจากขึ้นตัวอย่างเกิดการย่อยสลายที่สมบูรณ์แล้วในระหว่างที่ทำการฝังดินที่ 2 เดือน และ 5 เดือน ทำให้การย่อยสลายผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส มีน้ำหนักที่หายไปเกิดได้มากกว่าที่ก่อนฝังดิน



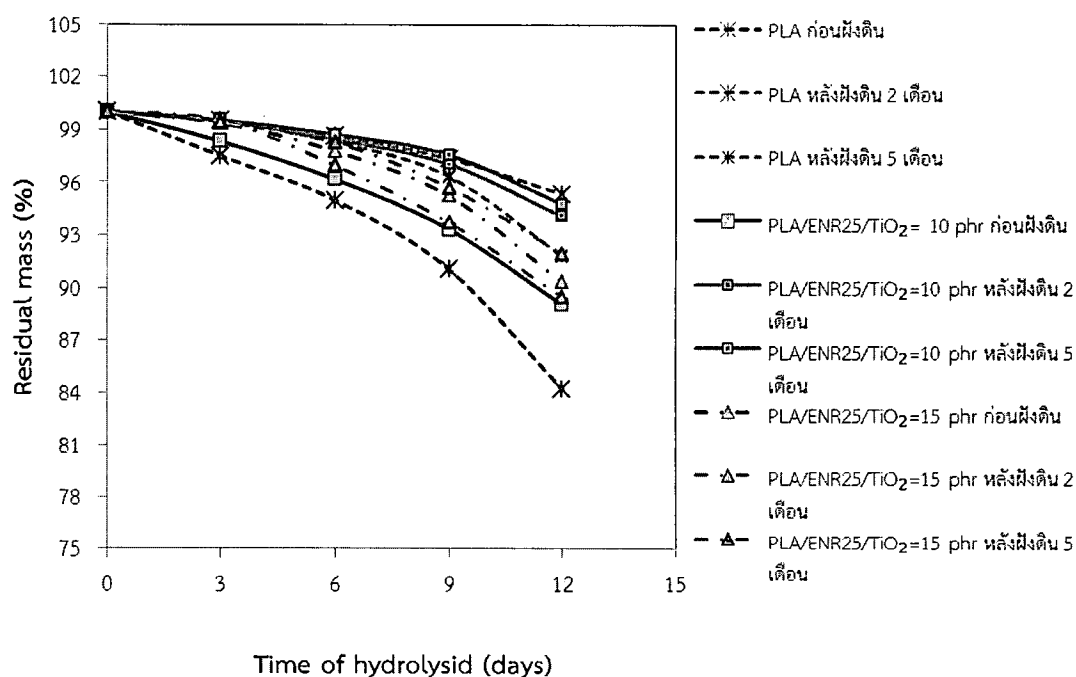
รูปที่ 3.27 น้ำหนักที่เหลือจากการไฮโดรไลซิสของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่ปริมาณการเติมไททาเนียมที่แตกต่างกันขึ้นตัวอย่างก่อนฝังดินที่ 58 °C ในน้ำ Deionized



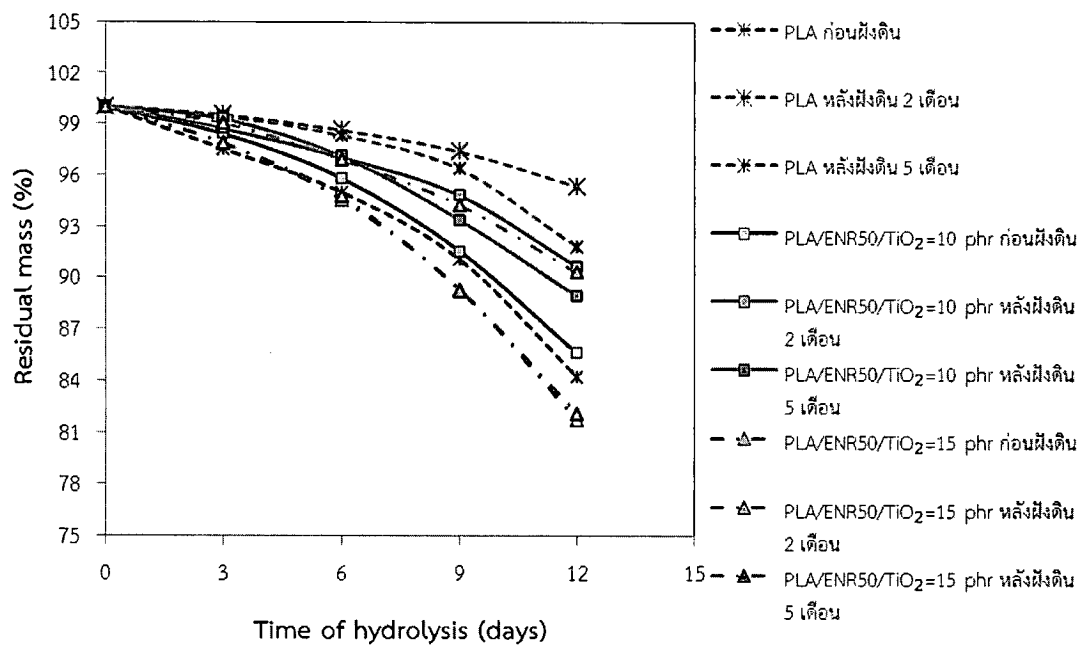
รูปที่ 3.28 น้ำหนักที่เหลือจากการไฮโดรไลซิสของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่ปริมาณการเติมไททาเนียมที่แตกต่างกันหลังฝังดิน 2 เดือน ที่ 58 °C ในน้ำ Deionized



รูปที่ 3.29 น้ำหนักที่เหลือจากการไฮโดรไลซิสของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่ปริมาณการเติมไททาเนียมที่ต่างกันหลังฝังดิน 5 เดือน ที่ 58 °C ในน้ำ Deionized



รูปที่ 3.30 เปรียบเทียบน้ำหนักที่เหลือของเวลาในการไฮโดรไลซิสของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 ที่ปริมาณการเติมไททาเนียมที่ต่างกันที่ 58 °C ในน้ำ Deionized



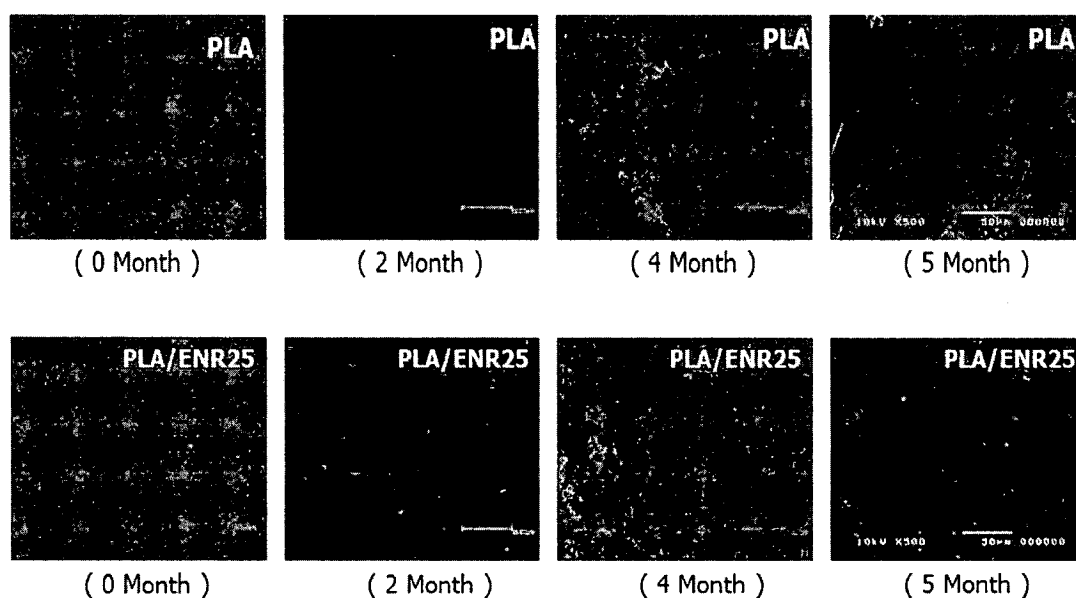
รูปที่ 3.31 เปรียบเทียบน้ำหนักที่เหลือของเวลาในการไฮโดรไลซิสของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR50 ที่ปริมาณการเติมไททาเนียมที่แตกต่างกันที่ 58 °C ในน้ำ Deionized

ตารางที่ 3.13 ผลของน้ำหนักที่เหลือของเวลาในการไฮโดรไลซิสของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR50 ที่ปริมาณการเติมไททาเนียมที่แตกต่างกันก่อนและหลังฝังดิน ที่ 58 °C ในน้ำ Deionized

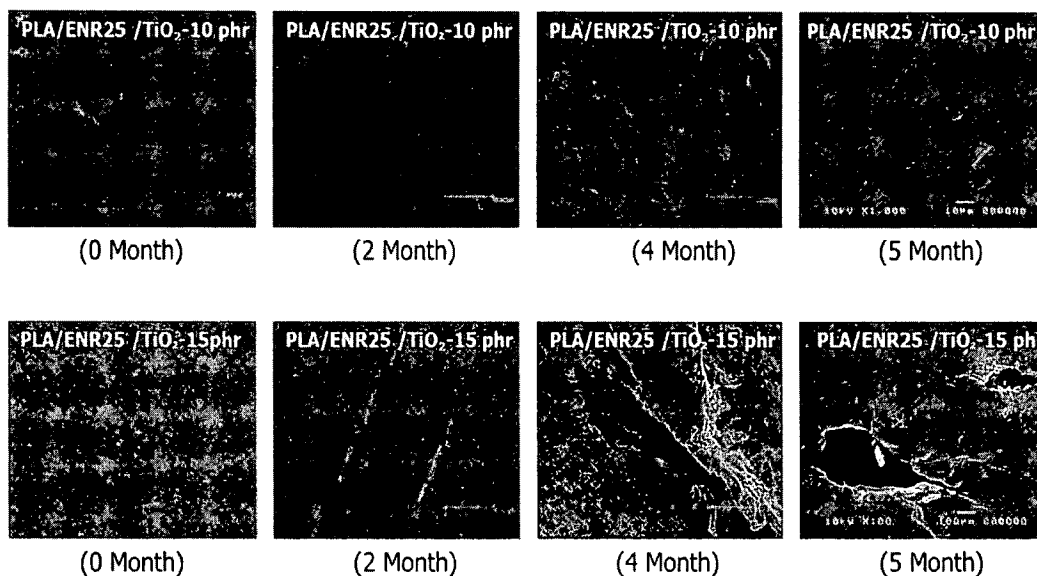
samples	ระยะเวลาในการฝังดิน (เดือน)	ระยะเวลาในการhydrolysisในน้ำ (วัน)				
		0	3	6	9	12
neat PLA	0	100	97.49	94.97	91.04	84.22
PLA/ENR25		100	99.15	97.66	95.05	91.75
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		100	99.01	97.36	94.88	90.72
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		100	98.31	96.15	93.32	89.04
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		100	99.35	97.76	95.21	90.31
PLA/ENR50		100	97.43	93.92	90.83	86.79
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		100	98.39	95.63	92.24	88.02
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		100	98.39	95.78	91.53	85.58
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		100	97.84	94.52	89.28	81.71
neat PLA	2	100	99.49	98.61	97.35	95.32
PLA/ENR25		100	97.47	94.22	90.43	84.83
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		100	99.30	97.91	94.68	90.74
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		100	99.48	98.45	97.03	94.05
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		100	99.51	96.93	93.70	89.48
PLA/ENR50		100	99.07	96.85	93.69	89.43
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		100	99.12	97.24	94.17	90.49
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		100	98.69	96.99	94.79	90.64
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		100	97.84	94.70	89.25	82.11
neat PLA	5	100	99.43	98.29	96.32	91.77
PLA/ENR25		100	99.22	97.65	95.15	91.70
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		100	99.59	98.55	96.73	93.30
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		100	99.53	98.72	97.55	94.75
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		100	99.41	98.26	95.69	91.94
PLA/ENR50		100	98.38	95.97	92.38	87.79
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		100	99.39	98.19	96.53	93.96
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		100	99.27	97.06	93.36	88.91
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		100	99.02	96.87	94.22	90.28

3.6 ลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังการฝังดิน

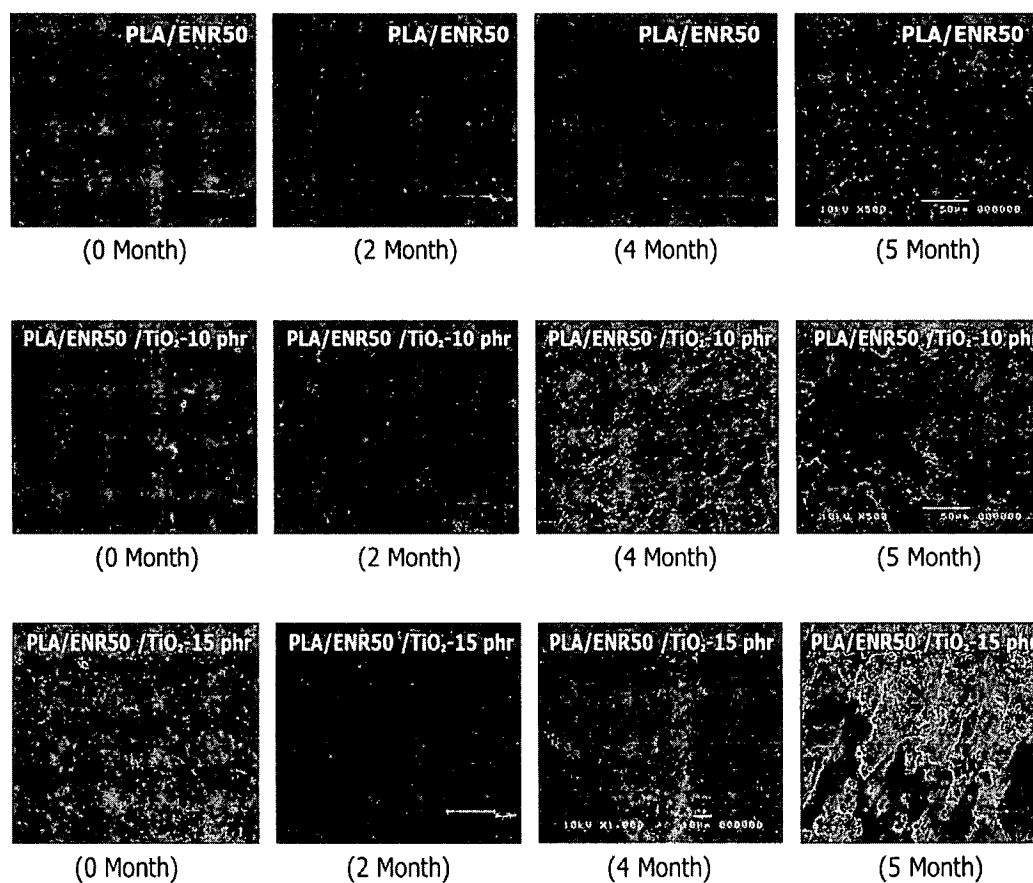
การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยการศึกษาชนิดของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมโดยการนำตัวอย่างก่อนและหลังการฝังดิน ผลจากการศึกษาพบว่า PLA/ENR25 มีความเป็นรูพรุนและเกิดขึ้นหลอดลอกบริเวณพื้นผิวได้มากกว่า PLA/ENR50 ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจาก PLA/ENR25 เข้ากันได้ไม่ดีและมีบางส่วนเกิดการแยกเฟสมีผลทำให้เกิดการย่อยสลายได้ง่าย [17] ในขณะที่ PLA/ENR50 เข้ากันได้ดีกว่า มีผลทำให้ความสามารถในการย่อยสลายช้ากว่า การเติมยาง ENR25 และ ENR50 ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 15 phr จะเกิดรูและชั้นหลอดลอกที่พื้นผิวของแผ่นฟิล์ม PLA/ENR25/TiO₂ = 15 phr และ PLA/ENR50/TiO₂ = 15 phr ได้มากกว่าที่ 4 เดือน และ 5 เดือน ทั้งนี้ อาจเป็นผลจากไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็ก จะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวมากขึ้นทำให้อัตราการดูดซับเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้อัตราการย่อยสลายสูงขึ้นหากเติมในปริมาณที่มากขึ้น [41]



(ก) ฟิล์มของ PLA และ PLA/ENR25 ที่ฝังดินระยะเวลา 2-5 เดือน



(จ) फिल्मของ PLA/ENR25 ที่เติม TiO_2 ปริมาณ 10 และ 15 phr ที่ฝังดินระยะเวลา 2-5 เดือน

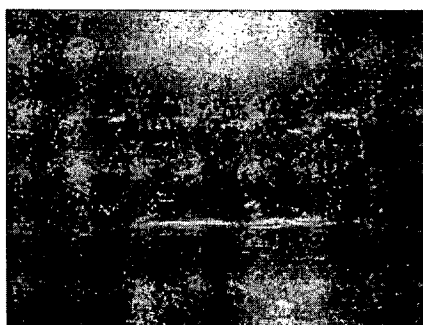


(ค) फिल्मของ PLA/ENR50 ที่เติม TiO_2 ปริมาณ 10 และ 15 phr ที่ฝังดินระยะเวลา 2-5 เดือน

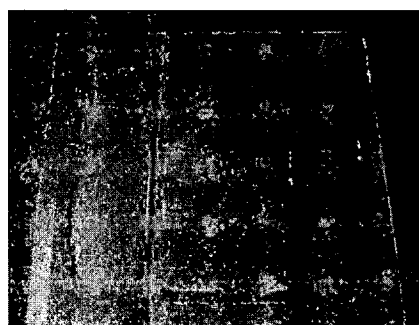
รูปที่ 3.32 ภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาจาก SEM ของฟิล์ม PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 ที่ปริมาณการเพิ่ม TiO_2 =10 และ 15 phr ที่ระยะเวลาการฝังดิน 2-5 เดือน

3.7 การทนต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วย QUV ตามมาตรฐาน ASTM G 154

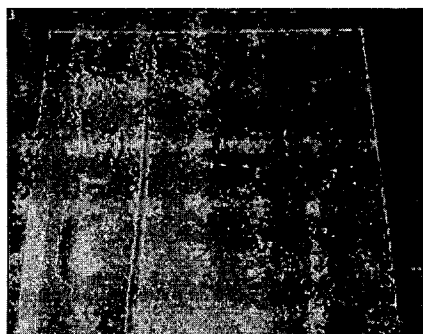
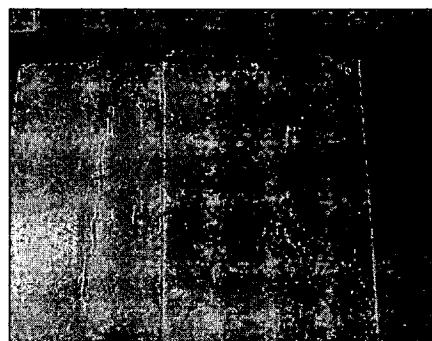
การทนต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ตด้วย QUV ของแผ่นฟิล์มไบโอพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมที่ 5-15 phr โดยใช้ UVB-313 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และควมแน่นที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง [5] ผลการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR50 จะเกิดการเสื่อมสภาพมากกว่าฟิล์มที่ไม่ได้ผสมยาง ENR50 เนื่องจากในสายโซ่โมเลกุลของยาง ENR50 มีพันธะคู่ ซึ่งจะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาจึงทำให้ฟิล์มที่มีการเติมยาง ENR50 เข้าไปจะมีการเสื่อมสภาพได้มากกว่า PLA และปริมาณที่แตกต่างกันของ TiO_2 จะสังเกตได้ว่าผลการเสื่อมสภาพของฟิล์มไม่แตกต่างกันมากนัก จากฟิล์มดังกล่าวจะเห็นได้ว่าการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ไม่สามารถปรับปรุงการทนต่อรังสียูวีได้เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดเมื่อได้รับความร้อน 2 ครั้ง ในขณะที่มีการขึ้นรูปฟิล์มส่งผลให้เกิดการเสื่อมสภาพแม้ว่าจะมีการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และส่งผลให้สมบัติเชิงกลด้อยลงและเมื่อได้รับความร้อนและรังสียูวีเพิ่มขึ้นจึงส่งผลให้แผ่นฟิล์มแตกเป็นผงได้ง่าย แสดงดังรูปที่ 3.33



PLA



PLA-ENR50

PLA-ENR50/ TiO_2 = 5 phrPLA-ENR50/ TiO_2 = 10 phr

รูปที่ 3.33 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อความทนทานต่อสภาวะแวดล้อมของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์

3.8 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม PLA/ENR ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์หลังฝังดิน

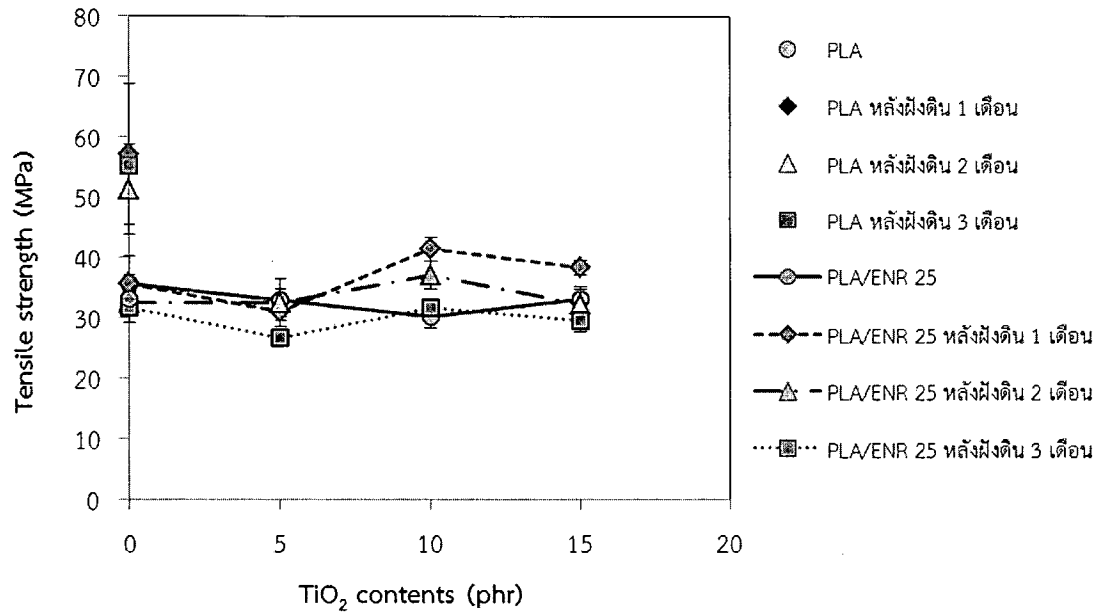
การศึกษาสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษาชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และ ปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr ต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) และ 10% โมดูลัส (Modulus) ตามมาตรฐาน ASTM D 882 ก่อนและหลังฝังดิน ทำโดยการตัดตัวอย่างขนาด 1.5×15 เซนติเมตรฝังในดินที่มีความลึก 10 เซนติเมตร ที่ระยะเวลา 1, 2 และ 3 เดือน การทดสอบจะใช้ Speed: up = 12.5 mm/min และ Gauge Length: 25.4 มิลลิเมตร ผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 3.14 พบว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล มีผลให้ค่าความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และ 10% โมดูลัส มีค่าสูงกว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25% โดยโมล เพราะการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล มีความเข้ากันได้กับพอลิแลคติกแอซิดได้ดีกว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25% โดยโมล ปริมาณอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น ความเป็นขั้ว จึงมีมากขึ้นส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่โมเลกุล [11] และพบว่าสูตรที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล ตัวอย่างก่อนฝังดินจะมีความทนทานต่อแรงดึง, ระยะยืด ณ จุดขาด และ 10% โมดูลัส เท่ากับ 39.16 MPa, 37.80% และ 28.67 MPa ตามลำดับ แต่ความทนทานต่อแรงดึง, ระยะยืด ณ จุดขาด และ 10% โมดูลัสหลังฝังดินมีแนวโน้มลดลง หลังฝังดิน 1 เดือน เท่ากับ 38.51 MPa, 13% และ 16.13 MPa ตามลำดับ หลังฝังดิน 2 เดือน เท่ากับ 32.71 MPa, 14.63% และ 29.58 MPa ตามลำดับ และ หลังฝังดิน 3 เดือน 31.99 MPa , 10.38% และ 28.85 MPa ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเป็นผลจากการย่อยสลายของแผ่นฟิล์มซึ่งสอดคล้องกับสมบัติการย่อยสลายทางชีวภาพ

อย่างไรก็ตามการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมลเข้าไปจะส่งผลให้ระยะยืด ณ จุดขาดสูงกว่าพอลิแลคติกแอซิดที่ไม่เติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากอนุภาคยางกระจายเข้าไปในเฟสของพอลิแลคติกแอซิดและเกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุลและเกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลได้สูงขึ้นเนื่องจากมี Epoxy groups ที่มากกว่าสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ Carbonyl groups ของ PLA ได้ดีกว่า [35]

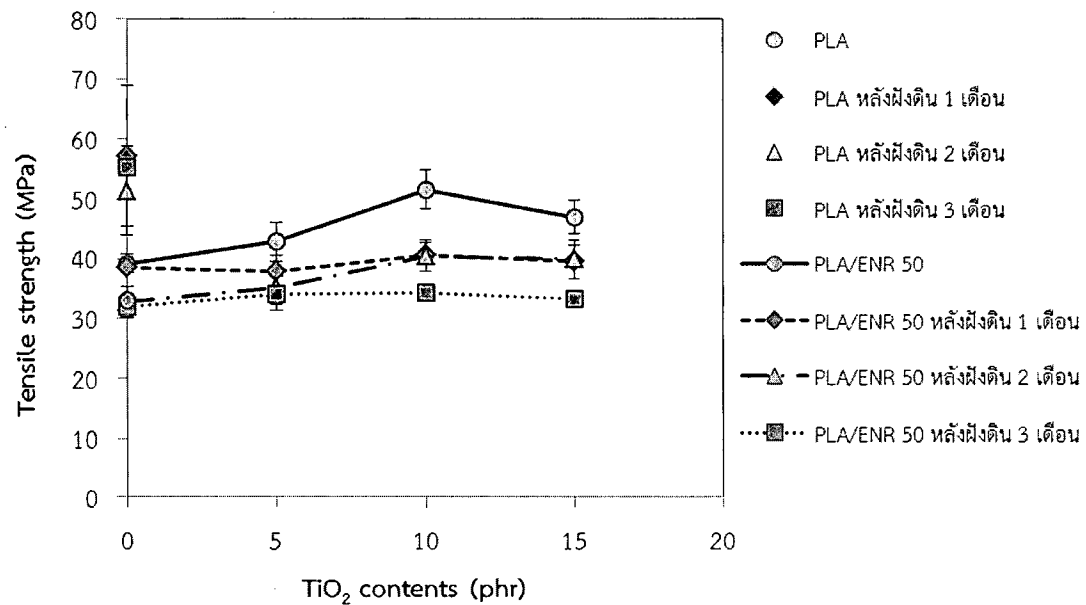
ผลของการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10 พบว่าการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25% โดยโมล ส่งผลให้ค่าความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และ 10% โมดูลัส มีค่าไม่แตกต่างกันแต่การเติมไททาเนียมไดออกไซด์ลงในพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 50% โดยโมล มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณ 10 phr ความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และ 10% โมดูลัสก่อนฝังดินเท่ากับ 51.56 MPa, 63.4% และ 39.56 MPa ตามลำดับ ความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และ 10% โมดูลัสหลังฝังดินมีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกัน หลังฝังดิน 1 เดือน เท่ากับ 40.4 MPa, 45% และ 32.22 MPa หลังฝังดิน 2 เดือน เท่ากับ 40.39 MPa, 41.88% และ 30.73 MPa ตามลำดับ และหลังฝังดิน 3 เดือน 34.23 MPa , 27.88% และ 22.76 MPa ตามลำดับแต่เมื่อเติมในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นถึง 15 phr ส่งผลให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด และ 10% โมดูลัสมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์จะเกิดการรวมตัวกันส่งผลทำให้เกิดการยับยั้งอันตรกิริยาการเข้ากันได้ทำให้สมบัติเชิงกลลดลง

ตารางที่ 3.14 ผลของสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PLA/ENR ที่เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ก่อนและหลังฝังดิน

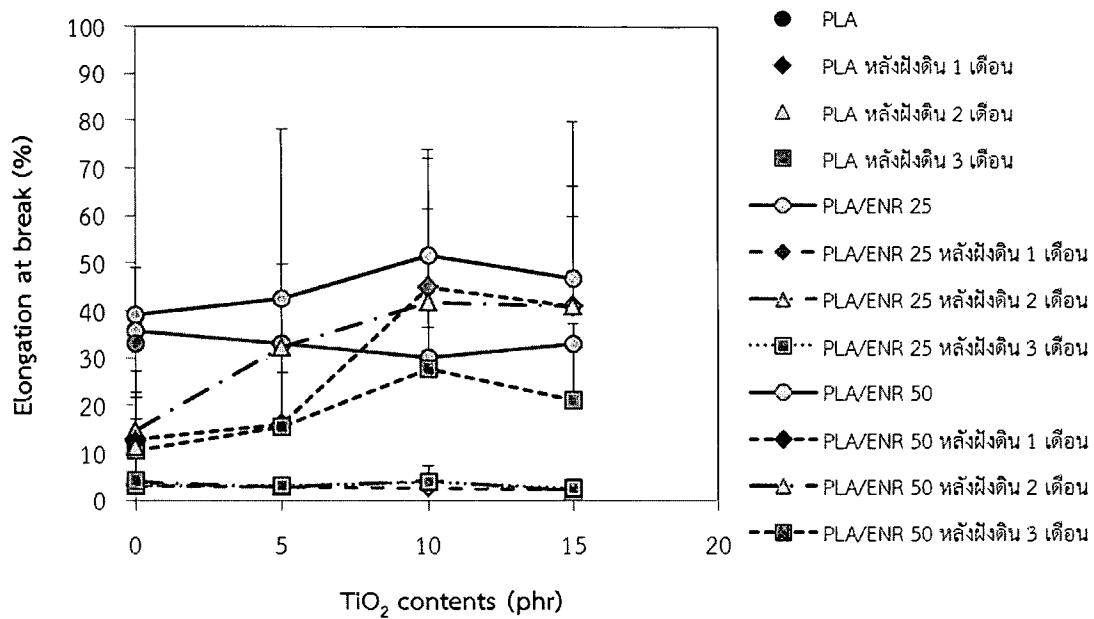
samples	ระยะเวลาในการฝังดิน (เดือน)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	10% Modulus (MPa)
neat PLA	0	33.06± 2.00	3.00± 1.63	-
PLA/ENR25		35.72± 1.29	3.20± 1.55	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 5 phr		33.04 ± 3.38	3.60 ± 0.84	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 10 phr		30.16 ± 1.90	9.20 ± 6.48	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 15 phr		33.09± 2.17	2.14± 0.36	-
PLA/ENR50		39.16 ± 1.64	37.80 ± 15.61	28.67 ± 1.38
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 5 phr		42.76± 3.30	55.40± 48.28	30.22± 11.70
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 10 phr		51.56± 3.18	63.40± 41.87	39.56± 2.91
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 15 phr		46.94± 2.87	53.00± 25.93	35.14± 2.61
neat PLA	1	57.18 ± 7.45	12.29± 5.4	43.4± 0.98
PLA/ENR25		35.59± 4.62	3.13± 0.83	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 5 phr		31.05± 2.39	2.88 ± 0.99	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 10 phr		41.41± 1.91	2.63 ± 1.41	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 15 phr		38.44± 1.25	2.25± 0.89	-
PLA/ENR50		38.51 ± 2.26	13 ± 8.53	30.46± 0
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 5 phr		37.88± 2.76	16.13± 10.92	30.3± 1.13
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 10 phr		40.4± 2.02	45± 27.25	32.22±1.59
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 15 phr		39.55± 2.67	41± 25.22	30.52± 2.5
neat PLA	2	51.29± 11.71	11.25± 5.99	-
PLA/ENR25		32.55±2.27	3.88± 2.59	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 5 phr		32.36± 3.18	2.75 ± 1.49	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 10 phr		37.16 ± 2.26	4.13 ± 3.48	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 15 phr		32.3 ± 2.45	2 ± 0.93	-
PLA/ENR50		32.71 ± 2.68	14.63 ± 12.59	29.58 ± 0.99
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 5 phr		35.15± 2.79	32.38± 45.74	30.05± 0.73
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 10 phr		40.39± 2.64	41.88± 31.98	30.73 ± 3.01
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 15 phr		39.85 ± 3.24	41.13 ± 38.74	33.27 ± 3.05
neat PLA	3	55.23± 5.84	4.12± 2.35	-
PLA/ENR25		31.71±2.51	3.13± 1.46	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 5 phr		26.71 ± 1.12	3.14 ± 2.79	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 10 phr		31.6 ± 1.59	3.86 ± 1.86	-
PLA/ENR25/ TiO ₂ = 15 phr		29.55 ± 1.93	2.5 ± 0.93	-
PLA/ENR50		31.99 ± 1.79	10.38 ± 6.24	28.85 ± 7.28
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 5 phr		34.08± 2.81	15.63± 8.84	33.67± 2.31
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 10 phr		34.23± 0.83	27.88± 15.01	32.76 ± 16.62
PLA/ENR50/ TiO ₂ = 15 phr		33.21 ± 0.83	21.13 ± 14.15	17.88 ± 17.02



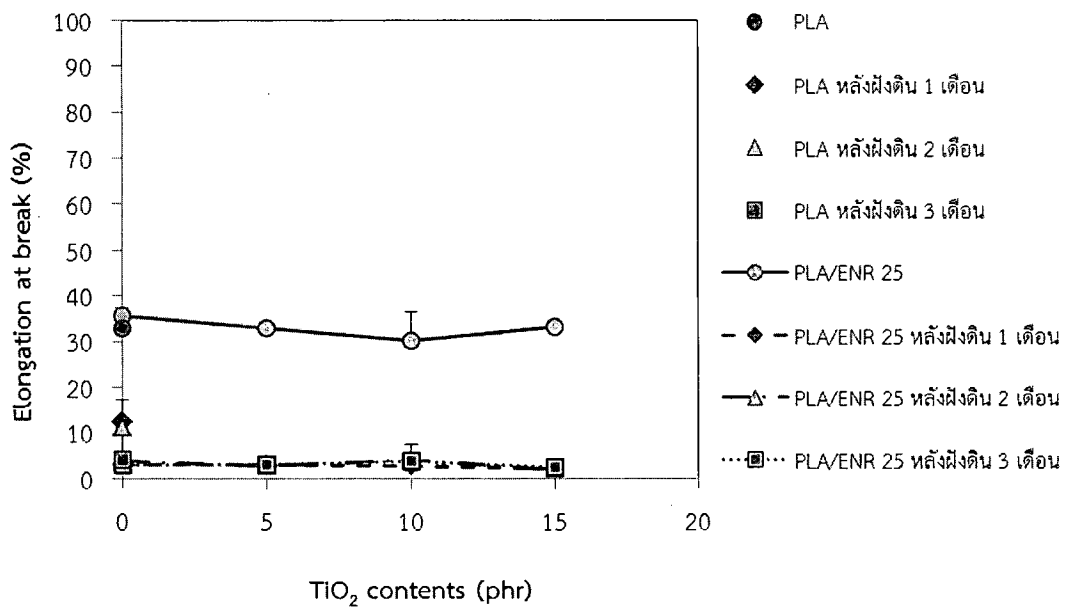
รูปที่ 3.34 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 ที่อัตราส่วน 90/10



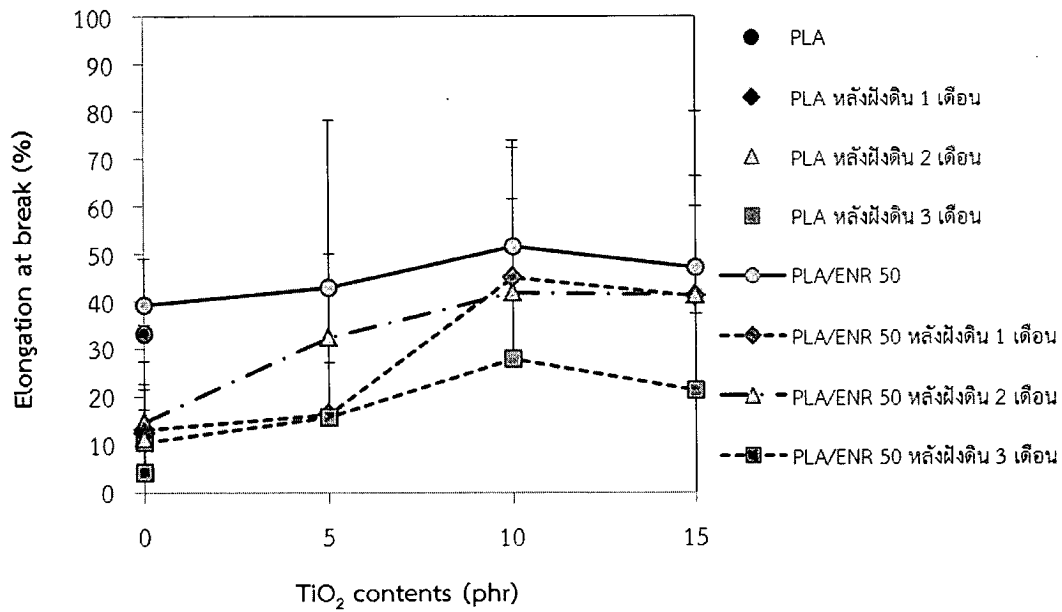
รูปที่ 3.35 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของ PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 ที่อัตราส่วน 90/10



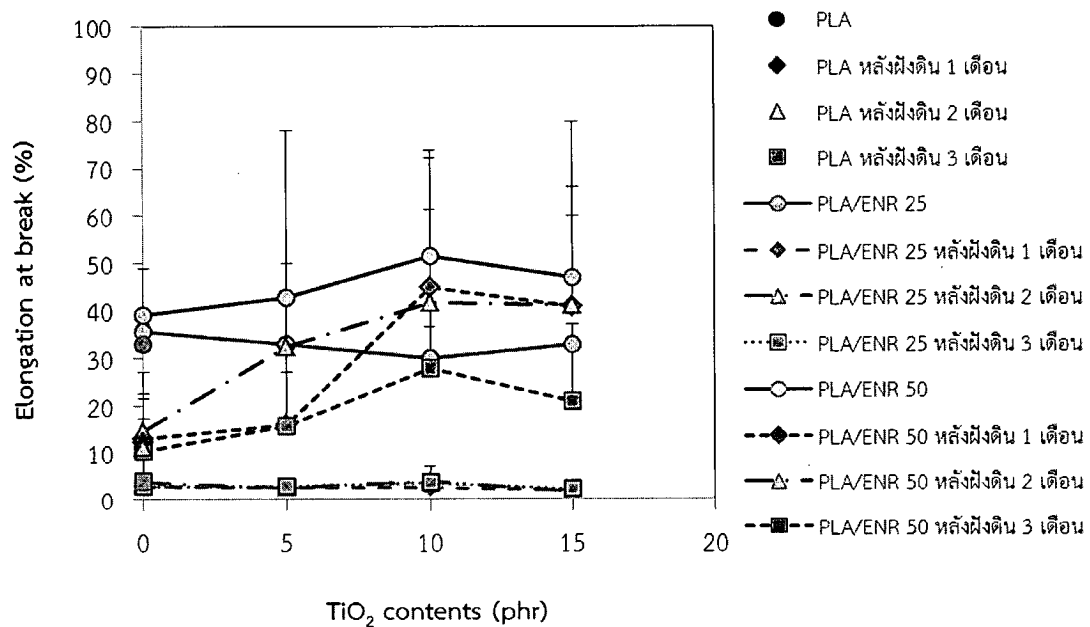
รูปที่ 3.36 เปรียบเทียบผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของ PLA และ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 ที่อัตราส่วน 90/10



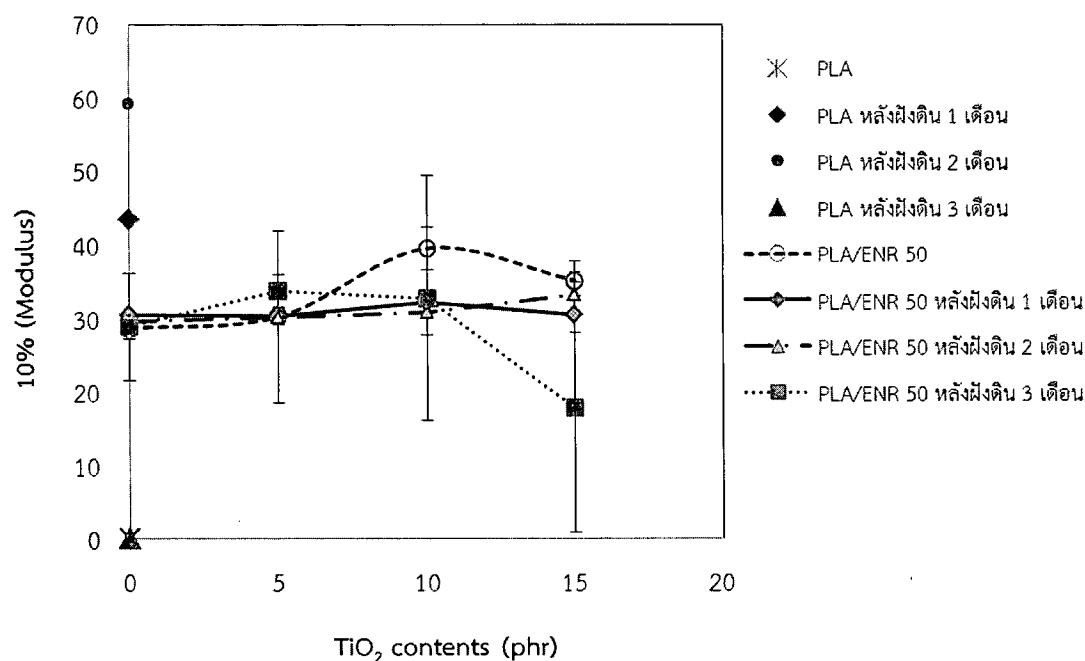
รูปที่ 3.37 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อระยะยืด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 ที่อัตราส่วน 90/10



รูปที่ 3.38 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อระยะยืด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR50 ที่อัตราส่วน 90/10



รูปที่ 3.39 เปรียบเทียบผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อระยะยืด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 ที่อัตราส่วน 90/10

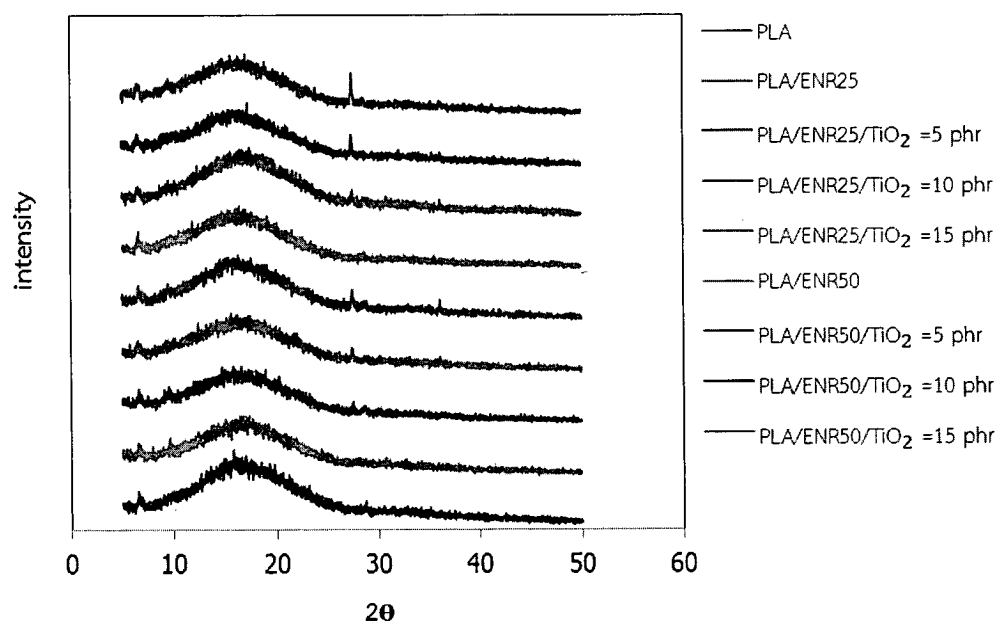


รูปที่ 3.40 ผลของปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ต่อ 10% โมดูลัส ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR50 ที่อัตราส่วน 90/10

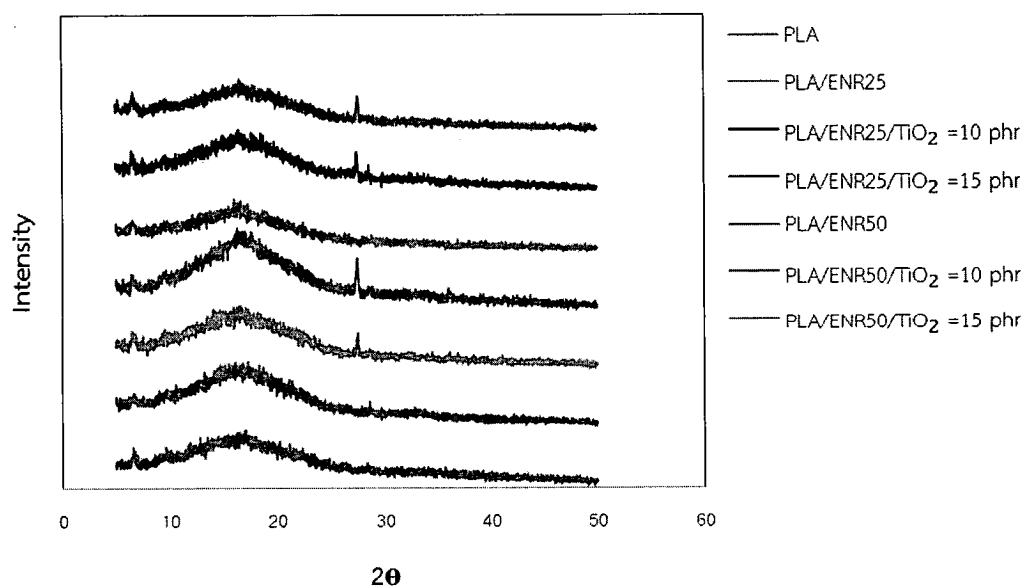
3.9 การทดสอบโครงสร้างผลึกของฟิล์มหลังฝังดิน

3.9.1 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD)

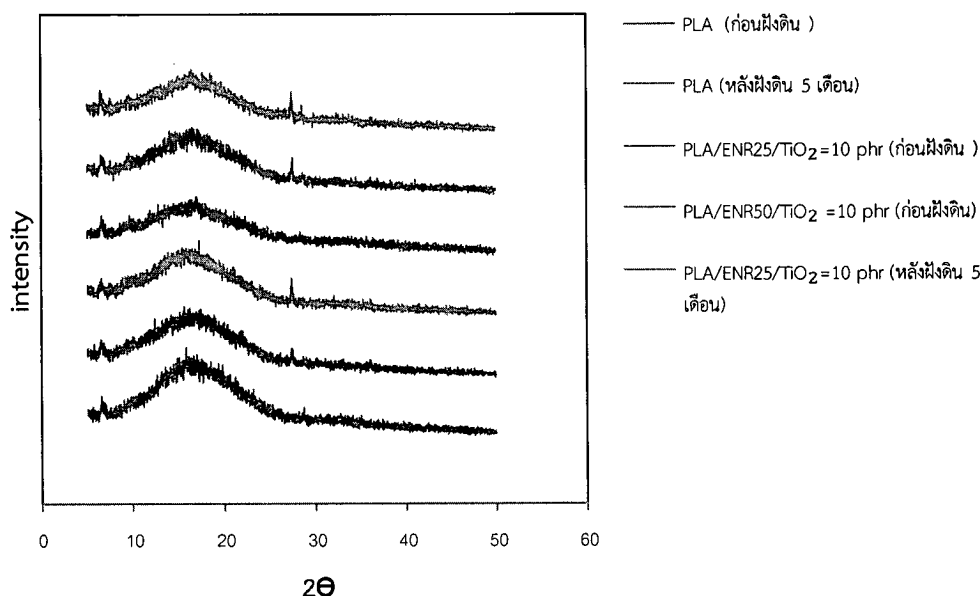
แสดงผล XRD pattern ของฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR50 (90/10) แปรปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr ก่อนและหลังฝังดิน ในรูปที่ 3.40 - 3.41 พบว่าฟิล์มที่ได้มีลักษณะโครงสร้างโดยส่วนใหญ่เป็นแบบอสัณฐานและมีส่วนที่เป็นผลึกเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยและมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ TiO₂ มากขึ้น การลดลงของผลึกอาจเกิดอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่ของ PLA และยาง ENR ซึ่งจะทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่ของ PLA เป็นไปได้ยากขึ้นทำให้ความเป็นผลึกในพอลิเมอร์ผสมลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณ TiO₂ มากขึ้นจะเพิ่มการเกิดอันตรกิริยาให้มากขึ้นจึงทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่ PLA เป็นไปได้ยากขึ้นจึงทำให้ปริมาณผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ TiO₂ มากขึ้น [42] รูปที่ 3.42 แสดงผล XRD pattern ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 25 และ 50 % โดยโมล ที่อัตราส่วน 90/10 ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 10 phr ก่อนและหลังฝังดินที่ 5 เดือน ก่อนฝังดินพอลิเมอร์ผสมจะมีปริมาณผลึกเพียงเล็กน้อย แต่หลังฝังดินที่ 5 เดือน จะมีปริมาณผลึกมากขึ้น พบพีคที่ strong ที่ $2\theta = 28^\circ$ อาจเป็นผลมาจากโครงสร้างผลึกของ Poly (L-lactide) หรือโพลี (d-lactide) กำลังก่อตัวขึ้น [40]



รูปที่ 3.41 XRD pattern ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10 ที่แปรปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr ก่อนฝังดิน



รูปที่ 3.42 XRD pattern ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10 ที่แปรปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr หลังฝังดิน 5 เดือน



รูปที่ 3.43 XRD pattern ของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่อัตราส่วน 90/10 ที่ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 10 phr ก่อนและหลังฝังดินที่ 5 เดือน

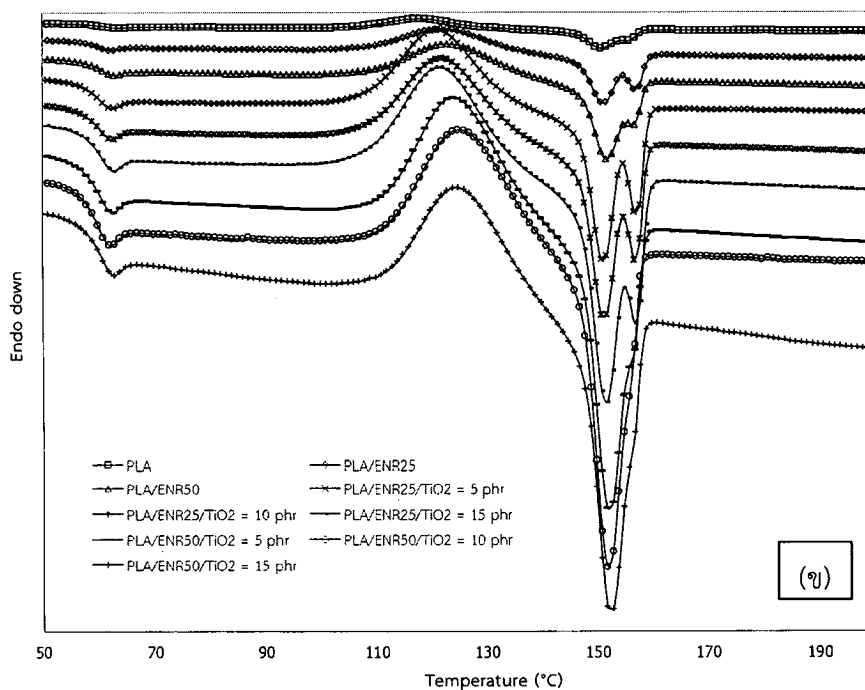
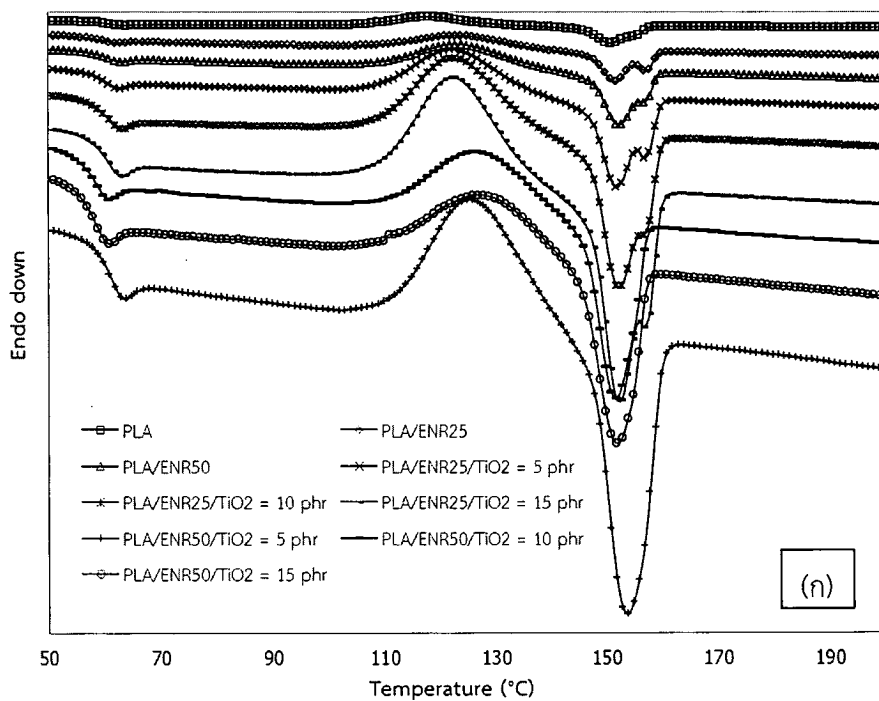
3.10 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อน

3.10.1 ผลการทดสอบด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลลอรีเมทรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ 25 และ 50 % โดยโมลที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และใช้ ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษาชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 0-15 phr ซึ่งทำการทดสอบโดยใช้อุณหภูมิ -60-200 องศาเซลเซียส แสดงดังตารางที่ 3.15 และเทอร์โมแกรม DSC พบว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50 % โดยโมล และไททาเนียมไดออกไซด์ทำให้ค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) มีค่า T_g ประมาณ 59 องศาเซลเซียส ซึ่งให้เห็นว่าการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีผลต่อค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมปริมาณ TiO_2 มากขึ้นจะเพิ่มการเกิดอันตรกิริยาให้มากขึ้นจึงทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่ PLA เป็นไปได้ยากขึ้นจึงทำให้ปริมาณผลึกมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ TiO_2 มากขึ้น เมื่อเวลาการย่อยสลายด้วยการฝังดินเพิ่มขึ้น ทำให้ค่า T_g , T_c , T_{m1} และ T_{m2} มีแนวโน้มลดลง แต่ปริมาณ Crystallinity มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของ Crystallinity ของพอลิเมอร์ผสมอาจเกิดขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของความสามารถในการเคลื่อนที่ของ PLA โดยอุณหภูมิที่สูง และ Plasticizing effect ของน้ำ และการเพิ่มขึ้นของผลึกจะเกี่ยวข้องกับการสูญเสียความเป็นอสัณฐานของ PLA เพราะการย่อยสลายจะเกิดขึ้นตรงบริเวณอสัณฐาน [29]

ตารางที่ 3.15 สมบัติทางความร้อนและปริมาณผลึกของฟิล์ม neat PLA, PLA/ENR25 และ PLA/ENR50 (90/10) ระยะเวลาในการฝังดิน 2 เดือน วิเคราะห์ในขั้น second heating scan ที่ heating rate $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

samples	ระยะเวลาในการฝังดิน (เดือน)	อุณหภูมิการสลายตัว (องศาเซลเซียส)				
		Tg ($^{\circ}\text{C}$)	Tc ($^{\circ}\text{C}$)	Tm ₁ ($^{\circ}\text{C}$)	Tm ₂ ($^{\circ}\text{C}$)	%Crystallinity
neat PLA	0	60.99	119.45	-	152.29	37.78
PLA/ENR25		59.07	123.80	151.34	152.27	30.62
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		59.84	122.46	151.77	157.31	30.78
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		58.91	121.80	151.27	156.98	28.60
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		59.38	121.63	151.41	157.13	28.48
PLA/ENR50		59.62	122.96	-	152.42	30.34
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		59.62	125.28	-	152.76	24.77
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		59.75	126.29	-	153.30	20.57
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		59.76	126.78	-	153.96	21.43
neat PLA	2	60.34	118.14	-	150.67	27.093
PLA/ENR25		59.42	123.43	151.61	157.48	30.07
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		59.38	122.30	151.98	157.51	30.31
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		59.74	122.64	152.34	157.70	28.62
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		59.76	152.29	122.47	157.66	26.61
PLA/ENR50		60.09	122.95	152.32	157.53	27.15
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		60.09	125.78	-	153.49	26.31
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		57.67	126.29	-	151.69	21.03
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		57.34	127.62	-	151.87	15.37
neat PLA	5	60.68	117.81	150.84	156.21	30.41
PLA/ENR25		59.27	122.14	151.32	157.35	31.88
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		59.53	121.16	151.32	157.35	31.12
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		59.08	121.81	151.34	157.37	30.09
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		59.52	121.48	151.50	157.37	29.58
PLA/ENR50		59.68	122.97	151.83	157.20	27.99
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		59.03	124.14	-	152.15	26.56
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		58.67	125.30	-	152.15	24.24
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		59.58	124.79	-	152.16	27.12



รูปที่ 3.44 เทอร์โมแกรม DSC ของฟิล์ม PLA/ENR25 (90/10) และ PLA/ENR25 (90/10) ที่เติม TiO₂ = 5-10 phr โดยการฝังดิน (ก) 2 เดือน และ (ข) 5 เดือน

3.10.2 ผลการทดสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนนาไลซิส (Thermogravimetric analysis, TGA)

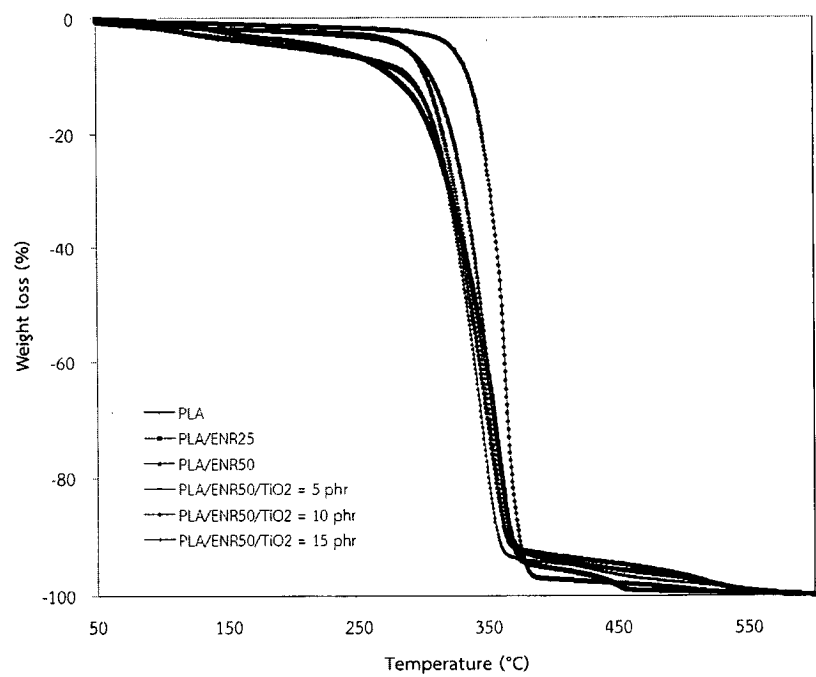
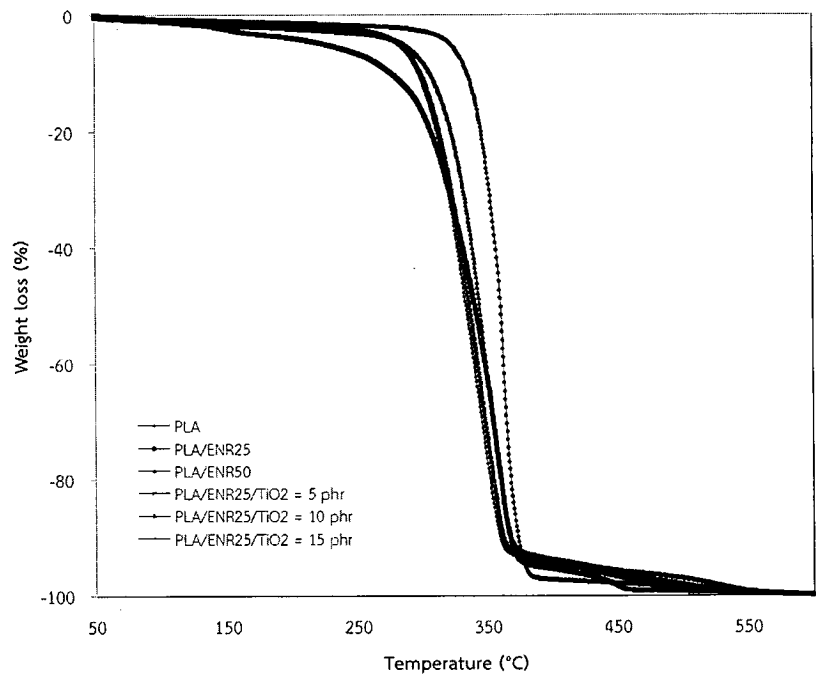
การศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของแผ่นฟิล์มที่ปรับปรุงโดยการเติมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมโดยทำการศึกษาชนิดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 25 และ 50% โดยโมล และปริมาณของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr แสดงดังตารางที่ 3.16 พบว่าความเสถียรทางความร้อนลดลงเมื่อเติมยาง ENR25 และ 50 ลงไปใน PLA เนื่องจากยาง ENR มีอุณหภูมิการสลายตัวที่ต่ำกว่า PLA เนื่องจากยาง ENR จะมีพันธะคู่ที่มีอยู่ในโครงสร้างยางจะเป็นจุดที่ไม่ทนความร้อนและสามารถเสื่อมสภาพได้ง่ายอาจทำให้พอลิเมอร์ผสมไม่ทนต่อความร้อนเมื่อเวลาการย่อยสลายด้วยการฝังดิน 2 และ 5 เดือน เพิ่มขึ้น ทำให้อุณหภูมิการสลายตัวมีแนวโน้มลดลง

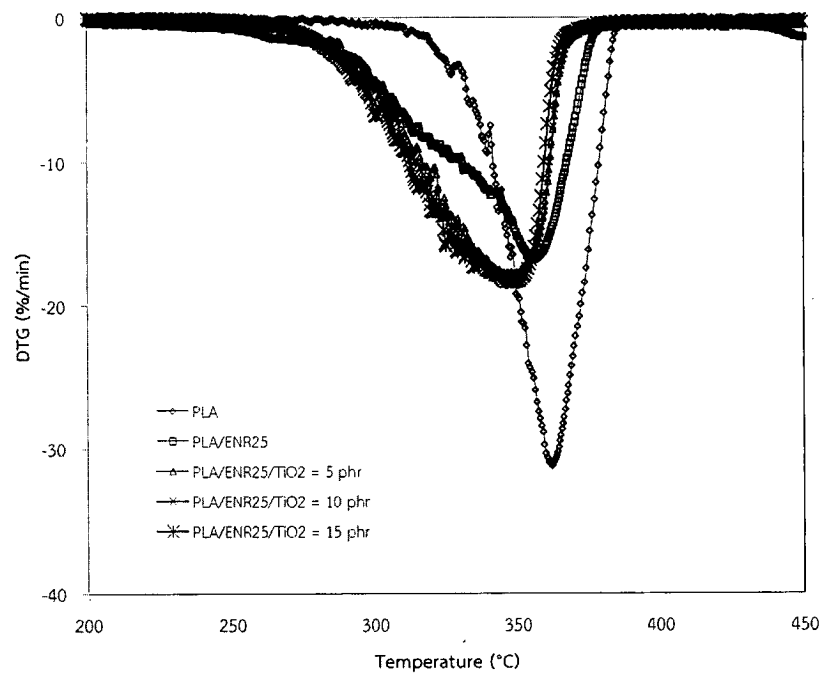
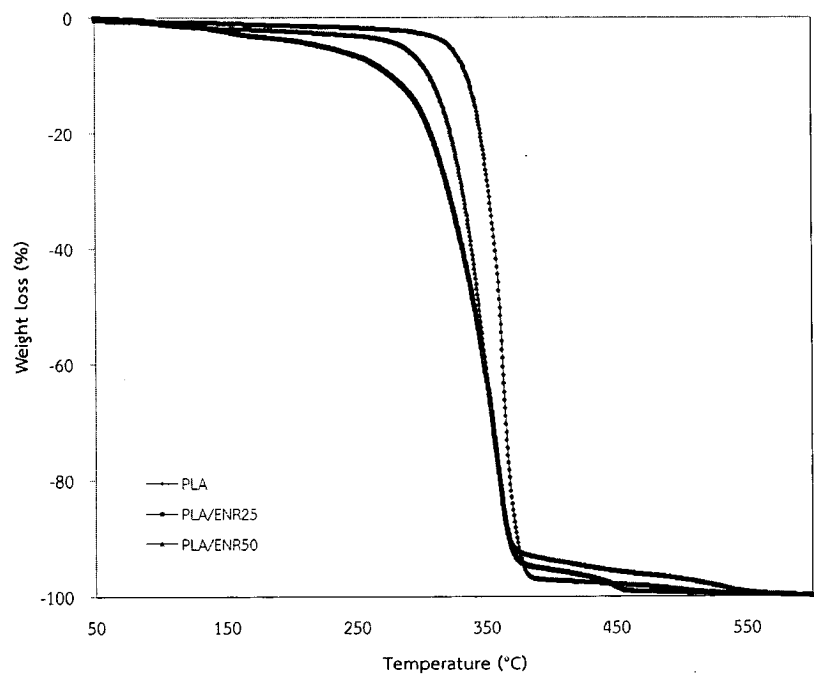
ตารางที่ 3.16 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PLA/ENR (90/10) ที่เติมไททาเนียมไดออกไซด์ที่แตกต่างกันระยะเวลาในการฝังดิน 0-5 เดือน

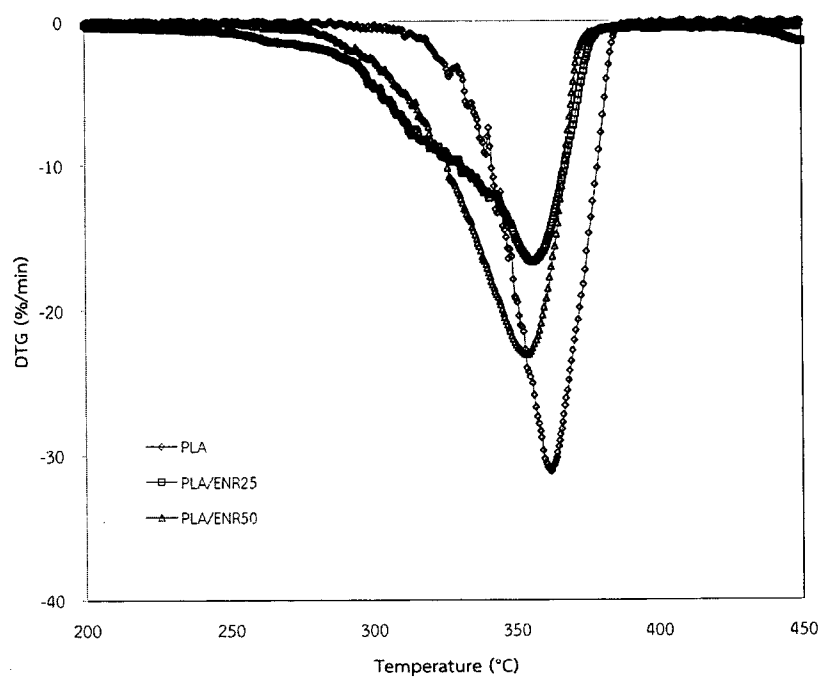
samples	ระยะเวลาในการฝังดิน (เดือน)	อุณหภูมิการสลายตัว (องศาเซลเซียส)			
		Td ₅	T _i	T _{dmax}	T _f
neat PLA	0	120.1	340.8	358.8	374.2
PLA/ENR25		180.1	316.4	350.9	366.7
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		241.0	308.5	351.6	364.4
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		234.9	305.0	351.6	363.4
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		272.6	306.3	344.8	358.5
PLA/ENR50		230.4	321.3	357.6	370.5
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		250.0	312.6	355.2	369.9
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		284.7	314.9	353.9	365.7
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		281.7	310.7	353.9	364.8
neat PLA	2	322.6	342.6	365.8	376.1
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		282.9	309.2	355.5	365.4
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		282.2	309.2	354.6	365.4
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		282.3	304.9	354.4	362.4
PLA/ENR50		285.5	321.0	355.4	367.5
PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr		287.4	311.7	350.9	367.9
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr		189.16	309.8	353.6	365.3
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr		282.6	308.2	352.2	359.5
neat PLA	5	312.1	333.5	347.7	373.7
PLA/ENR25/TiO ₂ = 5 phr		284.9	307.2	335.7	361.4
PLA/ENR25/TiO ₂ = 10 phr		277.5	303.5	335.9	355.0
PLA/ENR25/TiO ₂ = 15 phr		281.1	304.3	331.2	353.1
PLA/ENR50		287.9	314.5	354.0	366.3

PLA/ENR50/TiO ₂ = 5 phr	270.3	313.8	363.4	365.5
PLA/ENR50/TiO ₂ = 10 phr	287.7	309.7	352.1	363.9
PLA/ENR50/TiO ₂ = 15 phr	282.4	302.3	345.1	359.5

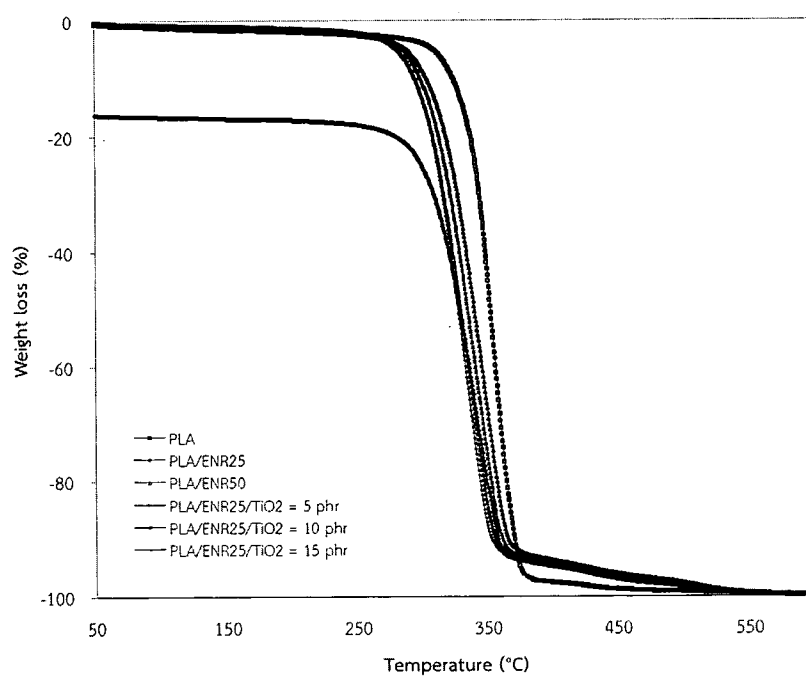
หมายเหตุ T_{d5} = 5% weight loss temperature (°C)
 T_i = initial decomposition temperature (°C)
 T_{dmax} = maximum temperature (°C)
 T_f = final temperature (°C)

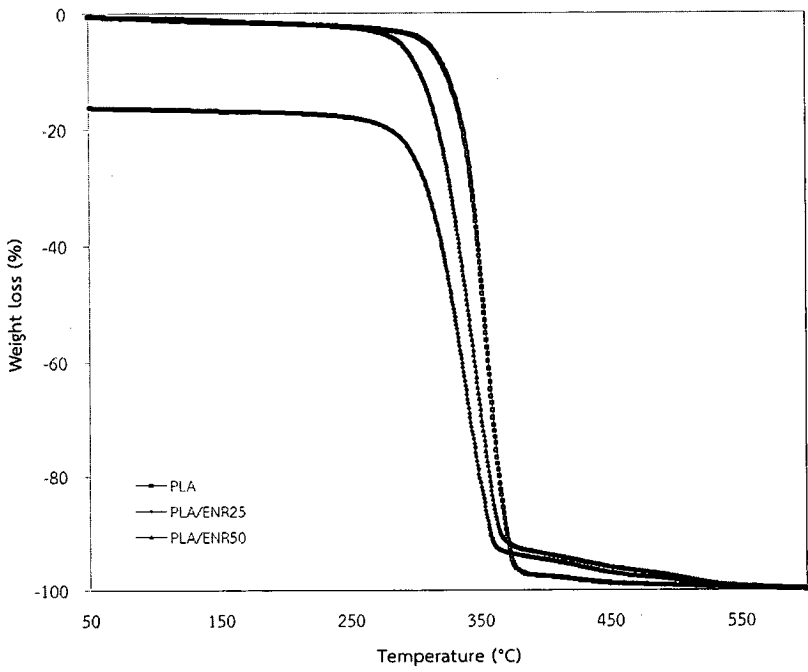
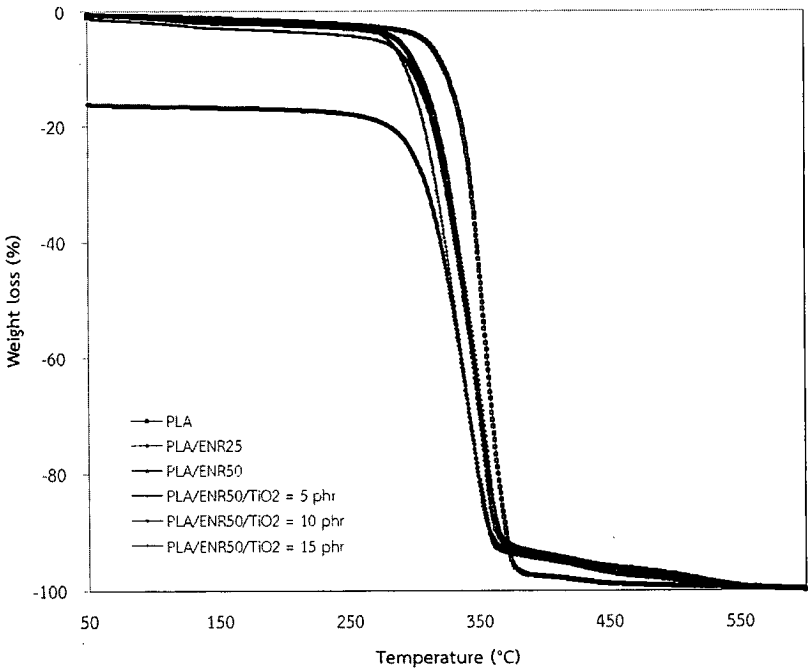


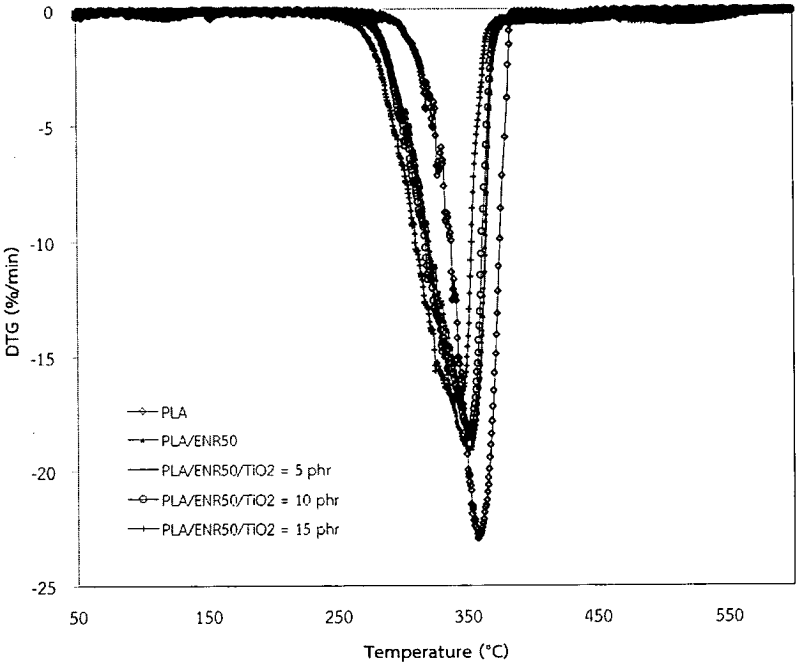
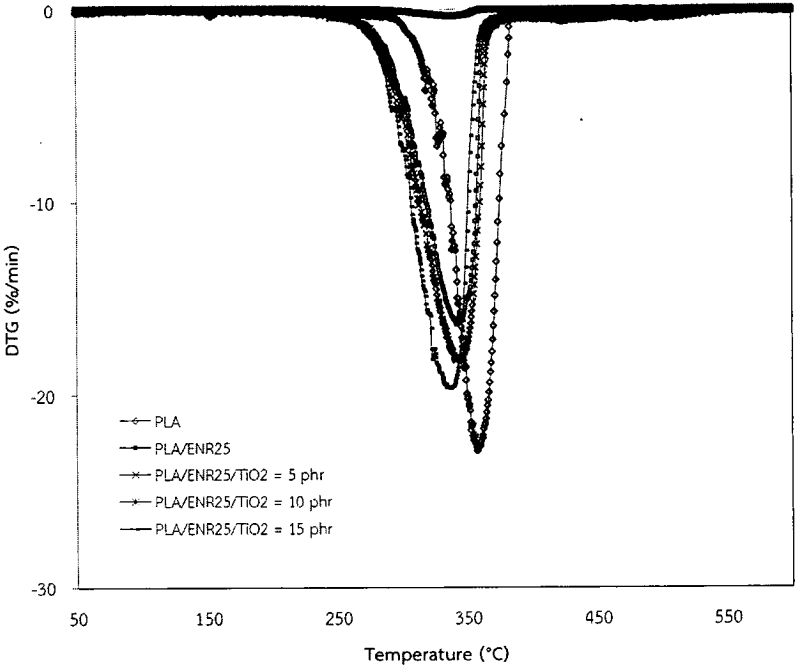


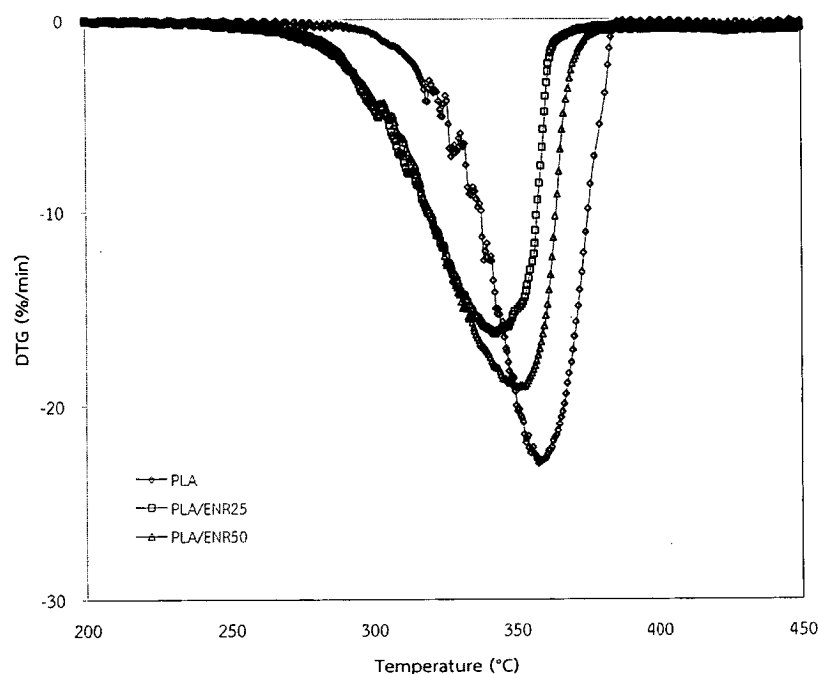


รูปที่ 3.45 เทอร์โมแกรม Weight loss และ DTG ของฟิล์ม PLA/ENR 25 และ 50 อัตราส่วน 90/10 โดยแปรปริมาณของ ไททานเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr ผึ่งดิน 2 เดือน









รูปที่ 3.46 เทอร์โมแกรม Weight loss และ DTG ของฟิล์ม PLA/ENR 25 และ 50 อัตราส่วน 90/10 โดยแปรปริมาณของ ไททานเนียมไดออกไซด์ที่ 5-15 phr ผังดิน 5 ดือน

3.11 วิเคราะห์ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์

ตารางที่ 3.16 แสดงราคาวัตถุดิบและการประเมินราคาสำหรับการเตรียมฟิล์มคลุมดินจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม ที่ได้จากงานวิจัยนี้ พบว่าราคาฟิล์มคลุมดินมีราคาต้นทุน 222.60 บาท/กิโลกรัม ซึ่งพบว่าราคาของฟิล์มคลุมดินจาก พอลิเมอร์ผสมมีราคาสูง เนื่องจากวัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการเตรียม เช่น PLA, ENR, Polypropylene glycol, PPG และ TiO_2 เกรด Rutile-103 เป็นต้น ซึ่งในปริมาณน้อยส่งผลทำให้ราคาที่น่ามาใช้ในการคำนวณต้นทุนการผลิตจึงมีค่าสูง หากใช้สารเคมีดังกล่าวในปริมาณมากขึ้นราคาต้นทุนก็จะลดลง แต่อย่างไรก็ตามหากเปรียบเทียบกับราคาฟิล์มคลุมดินที่มีจำหน่ายในทางการค้าของบริษัท Dongguan Yiding Plastic & Electronic LLC. มีราคา 109.38 บาท/กิโลกรัม ราคาดังกล่าวยังไม่รวมค่าภาษีนำเข้า (<http://thai.alibaba.com>, 2013) [43] ถือได้ว่าฟิล์มคลุมดินจากพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้มีต้นทุนแพงกว่า 113.22 บาท/กิโลกรัม (ยังไม่รวมต้นทุนจากกระบวนการผลิต) แม้ว่าต้นทุนการผลิตสูงกว่าก็ยังพบว่าฟิล์มคลุมดินดังกล่าวมีสมบัติที่ดีกว่าพลาสติกที่ผลิตจากปิโตรเคมีเนื่องจากต้องใช้เวลาในการย่อยและภายหลังจากการใช้งานฟิล์มดังกล่าวเมื่อโดนรังสียูวีจะเปราะและแตกได้ง่ายส่งผลให้อายุการใช้งานสั้นลงและไม่สามารถนำกลับมาเป็นปุ๋ยสำหรับการบำรุงรักษาดินได้ในขณะที่ฟิล์มคลุมดินที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและเป็นปุ๋ยสำหรับการบำรุงดินและสามารถควบคุมความชื้นในดินได้ดีส่งผลให้พืชเจริญเติบโตและลดปริมาณปุ๋ยที่จะใช้สำหรับการบำรุงให้พืชเจริญเติบโตได้

ตารางที่ 3.17 ราคาวัตถุดิบและการประเมินราคาสำหรับเตรียมฟิล์ม PLA/ENR

	ปริมาณที่ใช้	ราคาต่อ 1 กิโลกรัม (บาท)	ราคาต่อฟิล์ม PLA/ENR/TiO ₂ 1 กิโลกรัม (บาท)
PLA ¹	90% โดยน้ำหนัก	210	189.00
ENR ²	10% โดยน้ำหนัก	220	22.00
Polypropylene glycol, PPG ³	5% โดยน้ำหนัก	200	10.00
TiO ₂ เกรด Rutile-103 ⁴	10 phr	160	1.60
ราคาสุทธิ			237.02

¹ราคาจากบริษัท ถุงสด จำกัด²ราคาจากบริษัท เมืองใหม่กัตรี จำกัด (มหาชน)³ราคาจากบริษัท ทีทีเค ซายเอนซ์ จำกัด⁴ราคาจากบริษัท กิจไพบูลย์ ประเทศไทย จำกัด

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

4.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการเตรียมฟิล์มคลุมดินจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารเพิ่มเสถียรต่อรังสียูวี จากการศึกษาพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมสำหรับขึ้นรูปฟิล์มคือ PLA/ENR50 (90/10) และเติมไททาเนียมไดออกไซด์ 10 phr ซึ่งพอลิแลคติกแอซิดเข้ากับยางธรรมชาติโอพอกไซด์ได้ดีที่ปริมาณโอพอกไซด์เท่ากับ 50% โดยโมล พอลิเมอร์ผสมส่วนใหญ่เป็นอสัณฐานและยางธรรมชาติโอพอกไซด์เกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลกับพอลิแลคติกแอซิดได้ดีในขณะที่ยางธรรมชาติโอพอกไซด์ที่ปริมาณโอพอกไซด์ 25% โดยโมล เข้ากับพอลิแลคติกแอซิดได้ไม่ดีเนื่องจากมีความเป็นขั้วที่ต่ำส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อนลดลง การเติม ENR50 และไททาเนียมไดออกไซด์ มีผลทำให้เสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้นจากการทดสอบด้วยเทอร์โมกราวิเมตริกแอนนาไลซิส พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวที่ 5%โดยน้ำหนัก (Td,5%) มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นซึ่งสูงกว่า Neat PLA นอกจากนี้ยังพบว่าความทนทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด 10% โมดูลัส และความทนทานต่อการฉีกขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและมีค่ามากที่สุดที่ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ เท่ากับ 10 phr ดังนั้นการเติมยาง ENR50 และไททาเนียมไดออกไซด์สามารถทำให้พอลิแลคติกแอซิดมีความเหนียวและเสถียรภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้นตามปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นและมีค่าสูงกว่า neat PLA เนื่องจากลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมที่ส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าพื้นผิวมีความราบเรียบและมีการกระจายของยางไปบนเมทริกซ์ของพอลิแลคติกแอซิด แต่ฟิล์มดังกล่าวไม่ทนต่อการบ่มเร่งสภาวะด้วย QUV ซึ่งฟิล์มแตกและเป็นผงเมื่อได้รับรังสียูวีและฟิล์มที่ไม่ได้รับรังสียูวีสามารถย่อยสลายในดินได้ 6% ที่ระยะเวลาในการย่อยสลาย 3 เดือน และมีต้นทุนแพงกว่าฟิล์มคลุมดินที่มีจำหน่ายตามท้องตลาด เท่ากับ 113.22 บาท/กิโลกรัม อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อนำฟิล์มไปใช้งานสำหรับคลุมดินนั้นและการจัดเก็บฟิล์มเมื่อเสร็จสิ้นจากการใช้งานสามารถลดระยะเวลาในการจัดเก็บได้เนื่องจากฟิล์มดังกล่าวย่อยสลายได้ง่ายและสามารถไถฝังกลบลงไปในดินได้

4.2 ข้อเสนอแนะ

การศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ENR โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติม พบว่ายางธรรมชาติโอพอกไซด์กระจายตัวในเมทริกซ์ของพอลิแลคติกแอซิดไม่สม่ำเสมอส่งผลให้สมบัติเชิงกลที่ได้ไม่ดีเท่าที่ควรแต่อย่างไรก็ตามการเติมยางธรรมชาติโอพอกไซด์สามารถปรับปรุงสมบัติทางความร้อนและเชิงกลให้เพิ่มขึ้นได้ ดังนั้นควรหาวิธีการที่ทำให้ยางธรรมชาติโอพอกไซด์มีขนาดเล็กลงหรือทำเป็นยางธรรมชาติโอพอกไซด์ผงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมและสามารถขึ้นรูปฟิล์มให้มีประสิทธิภาพได้ดีและจากการวิจัยพบว่าฟิล์มที่ได้ไม่ทนต่อรังสียูวีฟิล์มซึ่งแตกได้ง่ายดังนั้นควรมีการศึกษาระยะเวลาที่เหมาะสมที่ฟิล์มสามารถสัมผัสกับรังสียูวีสำหรับการนำไปใช้งานได้จริง หากพบว่าฟิล์มที่ได้มีระยะเวลาในการสัมผัสกับรังสียูวีได้ในช่วงระยะเวลาสั้นๆควรมีการเปลี่ยนแปลงวัตถุดิบหรือองค์ประกอบของการใช้งานโดยนำไปคลุมดินสำหรับพืชที่ไม่ต้องการสัมผัสกับแสงแดดมากเกินไปซึ่งคิดว่าฟิล์มดังกล่าวมีความเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งาน นอกจากนี้พอลิเมอร์ผสมสามารถนำไปใช้งานเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆได้มากมายจึงควรมีการศึกษาการใช้งานอื่นๆของพอลิเมอร์ผสมซึ่งจะทำให้เกิดประโยชน์อีกมากมายหลากหลาย ซึ่งฟิล์มคลุมดินเป็นเพียงหนึ่งในผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำไปใช้งานได้ เราอาจนำพอลิเมอร์ผสมไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์อื่นเช่นบรรจุภัณฑ์ต่างๆ

เอกสารอ้างอิง

- [1] फिल्มคลุมดิน. [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก
http://www2.mtec.or.th/th/special/biodegradable_plastic/usage_de_plas.html (20 มีนาคม 2555).
- [2] ธนาวดี ลีจากภัย พลาสติกย่อยสลายได้เพื่อสิ่งแวดล้อม ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์ บริษัท ไทยเอฟเพคท์สตูดิโอ กรุงเทพฯ 2549.
- [3] พงษ์ธร แซ่อูย. 2547. ยาง ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี แห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.
- [4] วราภรณ์ ขจรไชยกูล. ม.ป.ป. ผลิตภัณฑ์จากน้ำยางธรรมชาติ. กรุงเทพฯ : ศูนย์วิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ยาง สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร.
- [5] EN-13655 Plastics: mulching thermoplastic films for use in agriculture and horticulture. Brussels: Comité Europe' en de Normalisation (C.E.N.); 2002.
- [6] เรณูมาศ ทิพย์มณี, ธาธิณี นามพิชัย และรัตนาวรรณ มกรพันธุ์. สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของพอลิแลคติกแอซิด/ยางธรรมชาติอีพอกไซด์/ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต. [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก www.kucon.lib.ku.ac.th/dbstat/download_count.php?rec_no...mf. (20 มีนาคม 2555)
- [7] Warunee Klinklai and Chatchai Kunyawut., Preparation of Thermoplastics Elastomer Between Natural rubber and Poly (lactic acid) in The Presence of Epoxidized Natural Rubber., International Conference on the Role of Universities in Hands-On Education Rajamangala University of Technology Lanna, Chiang-Mai, Thailand 23-29 August 2009, 523-533.
- [8] พัชรภรณ์ สมดี. 2552. พอลิแลคติกแอซิดเสริมความเหนียวด้วยยางธรรมชาติ. ปรินญาวิศกรรมศาสตร์ มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสุรนารี, 77 น.
- [9] จันทิมา ตีประเสริฐกุล. 2012 การศึกษาสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติ. สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
- [10] Bitinis N, Verdejo R, Cassagnau P, Lopez-Manchado MA. 2011. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends. Mater Chem Phys. 129:823–31.
- [11] Chunmei Zhang , Weiwei Wang , Yun Huang , Yonghao Pan , Long Jiang , Yi Dan , Yongyue Luo ,Zheng Peng. 2013. Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by expoxidized natural rubber. Materials and Design 45 : 202.
- [12] Petchwattana, N.; Covavisaruch, S.; Euapanthasate, N. 2012. Utilization of ultrafine acrylate rubber particles as a toughening agent for poly(lactic acid)Materials Science and Engineering A. 532: 64-70.
- [13] Norman, S., Michele, E., Amaya, O., Christopher, M., John, S. and Robert, B. 2002. Behaviour of Nanoparticle (ultrafine) Titanium Dioxide Pigments and Stabilizers on the Photooxidative Stability of Water Based Acrylic and Isocyanate Based Acrylic Coatings. Polymer Degradation and Stability, Vol. 78, No. 3, pp. 467-478.

- [14] Norio Nakayama*, Toyoharu Hayashi. 2007. Preparation and characterization of poly(L-lactic acid)/TiO₂ nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. *Polymer Degradation and Stability* 92 : 1255-1264.
- [15] SreejaraniKesavanPilla, SuprakasSinha Ray, Manfred Scriba, Vincent Ojij, Mpitloane Joseph Hato. 2012. Morphological and thermal properties of photodegradable biocomposite films, *Journal of Applied Polymer Science* Volume 129, Issue 1, 362–370.
- [16] Saeed Dadashi, Mehdi Farhoodi, Seyed Mohammad Ali Mousavi, Zahra Emam-Djomeh. "Characterization and Morphology of TiO₂ Nanocomposites Based on Synthetic and Natural Polymers" 2013.[ออนไลน์] [อ้างถึง 10กุมภาพันธ์ 2557]เข้าถึงได้จาก http://confbank.um.ac.ir/modules/conf_display/conferences/iecfp2013/148_1.pdf
- [17] นครินทร์ นิลทวิ นัตตุลา วงศ์ตะ ,ภาณุวัตร พรหมนิกร, รัตติกาล ชันธะศรี และ ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ .2552. การติดตามการเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยาและผลึกของพอลิแลคไทด์ฟิล์มที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพภายหลังจากการฝังในดิน 35th Congress on Science and Technology of Thailand.
- [18] Balakrishnan, H. and Hassan, Azman and Imran, M. and Wahit, Mat Uzir. 2011. Aging of toughened polylactic acid nanocomposites: water absorption, hygrothermal degradation and soil burial analysis. *Journal of Polymers and the Environment*, 19 (4): 863-875.
- [19] Yosita Rudeekit, Jaruyaporn Numnoi, Monchai Tajan, Phasawat Chaiwutthianan and Thanawadee Leejarkpai. 2008. Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments, *Journal of Metals, Materials and Minerals*. Vol.18 No.2 pp.83-87
- [20] Yun Huang, Chunmei Zhang, Yonghao Pan, Yuli Zhou, Long Jiang, Yi Dan. 2013. Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA. *Polymer Degradation and Stability*. 05/2013; 98(5):943–950. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.018.
- [21] Yan-Bing Luo, Wen-Da Li, Xiu-Li Wang, Da-Yun Xu, Yu-Zhong Wang. 2009. Preparation and properties of nanocomposites based on poly(lactic acid) and functionalized TiO₂. *Acta Materialia* 57: 3186.
- [22] Richard A Cairncross, Jeffrey G Becker, Shri Ramaswamy, Ryan O'Connor. 2006. Moisture sorption, transport, and hydrolytic degradation in polylactide. *Appl Biochem Biotechnol* Mar;131(1-3):774-85.
- [23] เกศินี เหมวิเชียร และพิริยธร สุวรรณมาลา. กลุ่มวิจัยและพัฒนานิวเคลียร์ สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ (องค์การมหาชน) การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์[ออนไลน์] [อ้างถึง 25มกราคม 2557]เข้าถึงได้จาก <http://www0.tint.or.th/nkc/nkc51/nkc5102/nkc5102t.html>
- [24] เกียรติพงษ์ ได้การ.ตำแหน่งนักวิทยาศาสตร์ ของศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี “ การทดสอบ เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer” [ออนไลน์] [อ้างถึง 25 มกราคม 2557]เข้าถึงได้จาก<http://www.mfu.ac.th>
- [25] Scanning Electron Microscope (SEM) วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง.[ออนไลน์] [อ้างถึง 25 มกราคม 2557]เข้าถึงได้จาก<http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem-.html>

- [26] จตุพรวุฒิ กนกกาญจน์ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ (มจร.) เอกสารประกอบการสอนวิชา MTT656 Polymer Characterization and Analysis [ออนไลน์] [อ้างถึง 25มกราคม 2557] เข้าถึงได้จาก www.seem.kmutt.ac.th/.../MTT656Chapter%20%207%20AFM%20tech
- [27] การวิเคราะห์พอลิเมอร์ “ การวิเคราะห์สมบัติทางอุณหภูมิของพอลิเมอร์ (Thermal Analysis)” [ออนไลน์] [อ้างถึง 25มกราคม 2557] เข้าถึงได้จาก http://www.sci.buu.ac.th/~chemistry/staff/thanida/Polymer_Chemistry/image_fiber/chapter5_2.html มีนาคม 2555
- [28] ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ “Thermogravimetric Analysis (TGA)”.[ออนไลน์] [อ้างถึง 25 มกราคม 2557] เข้าถึงได้จาก http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569
- [29] Y. Huang, C. Zhang, Y. Pan, Y. Zhou, L. Jiang, Y. Dan. 2013. Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA. *Polymer Degradation and Stability* 98: 943-950.
- [30] QUV ACCELERATED WEATHERING TESTER [ออนไลน์][อ้างถึง 25 กุมภาพันธ์ 2557] เข้าถึงได้จาก <http://www.q-lab.com/products/quv-weathering-tester/quv>
- [31] พิชราภรณ์ สมดี. 2012. พอลิแลกติกแอซิดเสริมความเหนียวด้วยยางธรรมชาติ. ปรัญญาวิศวกรรมศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสุรนารี, 77 น.
- [32] Lin S, Guo WN, Chen CY, Ma JL, Wang BB. 2012. Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification. *Mater Design*.36:604–8.
- [33] Wu S. 1985. Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening. *Polymer*. 26:1855–63.
- [34] Chunmei Zhang , Weiwei Wang , Yun Huang , Yonghao Pan , Long Jiang , Yi Dan , YongyueLuo , ZhengPeng. 2013. Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened byexoxidized natural rubber. *Materials and Design*. 45 : 198-205.
- [35] JeerupunJ,Wootthikanokkhan J, Phinyocheep P. 2004. Effects of epoxidation content of ENR on morphology and mechanical properties of natural rubber blended PVC. *MacromolSymp*. 216: 281–92.
- [36] Luo, Yan-Bing; Wang, Xiu-Li; Xu, Da-Yun; Wang, Yu-Zhong. 2009. *Applied Surface Science* vol. 255 issue 15 May 15. p. 6795-6801
- [37] Jaratrotkamjorn R, Khaokong C, Tanrattanakul V. 2012. Toughness enhancement of poly(lactic acid) by melt blending with natural rubber. *J ApplPolymSci*. 124:5027–36.
- [38] Suksut B, Deeprasertkul C. 2011. Effect of nucleating agents on physical properties of poly(lactic acid) and its blend with natural rubber. *J Polym Environ*. 19:288–96.
- [39] Tashiro K, Zhang J, Tsuji H, Domb AJ. 2008. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(l-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*. 41:1352–7.

- [40] Yan-Bing Luo , Xiu-Li Wang , Yu-Zhong Wang. 2012. Effect of TiO_2 nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA , Polymer Degradation and Stability. 97: 721-728.
- [41] ชลดา ชีรการุณวงศ์. 2554. ปฏิกริยาการเร่งด้วยแสงโดยไทเทเนียมไดออกไซด์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์. วารสารมหาวิทยาลัยราชภัฏยะลา
- [42] N. Nakayama, T. Hayashi. 2007. Preparation and characterization of poly(L-lactic acid)/ TiO_2 nanoparticle nanocomposite films with high transparency and efficient photodegradability. Polymer Degradation and Stability. 92: 1255-1264.
- [43] <http://thai.alibaba.com/product-gs/silver-black-plastic-mulch-film-266459935.html>.

Output จากโครงการวิจัย

รหัสโครงการ RDG5550072

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สมบัติของไบโอพลาสติกอีลาสโตเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และ ยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมเพื่อทำฟิล์มคลุมดิน

(ภาษาอังกฤษ) Properties of Polylactic Acid/Epoxidized natural rubber Bioplastic Elastomer incorporating with TiO_2 fillers for Mulch Film Application

ชื่อนักวิจัยและสถาบัน

นางสาวปราณี นุ้ยหนู

ภาควิชาเคมี สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการยาง

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี 85 ถ. สดลมารค์ ต. เมืองศรีโค

อ. วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190

E-mail

: npranee-rubu@hotmail.co.th, npranee@ubu.ac.th,

npranee.rubu@gmail.com

ระยะเวลาดำเนินการ 12 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 สิงหาคม 2555 ถึงวันที่ 31 กรกฎาคม 2556

Output ที่ได้จากโครงการวิจัย

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติหรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ

1.1 นำเสนอผลงานทางวิชาการในงานประชุม The Asia Pacific Rubber Conference (APRC) 2013 วันที่ 5-6 กันยายน 2556 เวลา 08.30-16.30 น. ณ โรงแรมโดมอน พลาซ่า จังหวัดสุราษฎร์ธานี ในหัวข้อ Thermal and Mechanical Properties of Mulch Film from Poly(Lactic Acid)/Epoxidized Natural Rubber Blends Filled with Rutile TiO_2 as fillers นำเสนอผลงานแบบ Oral Presentation

1.2 ได้รับการตีพิมพ์วารสาร Pranee Nuinu, Kittikorn Samosorn, Kittisak Srilatong, Siripa Tongbut and Sayant Saengsuwan, Thermal and Mechanical Properties of Mulch Film from Poly(Lactic Acid)/Epoxidized Natural Rubber Blends Filled with Rutile TiO_2 as fillers, Advanced Materials Research Vol. 844 (2014) pp 65-68.

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงสาธารณะ

การทำงานวิจัยด้านเทคโนโลยียางโดยเฉพาะการเบลนด์ยางธรรมชาติกับยางอีพิตีเอ็มในโครงการนี้เป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้เกิดความร่วมมือต่อเนื่องกับผู้เชี่ยวชาญต่างประเทศ

- เชิงวิชาการ

งานวิจัยนี้ใช้ในการพัฒนาการเรียนการสอนนิสิตยางธรรมชาติ น้ำยาง และยางเบรนต์ และการวิจัยทางเทคโนโลยียาง ของนักศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการยาง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

3. อื่นๆ

คาดว่าจะมีการนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติอย่างน้อย 1 ครั้ง

ภาคผนวก ก
บทความตีพิมพ์วารสาร

*Advanced Materials Research Vol. 544 (2014) pp. 63-68
© (2014) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.544.63*

Thermal and Mechanical Properties of Mulch Film from Poly(Lactic Acid)/Epoxidized Natural Rubber Blends Filled with Rutile TiO_2 as fillers

Pranee Nulnu^{1,a*}, Kittikorn Samosorn^{1,b}, Kittisak Srilatong^{1,c}, Siripa Tongbus^{1,d}
and Sayant Saengsuwan^{2,e}

¹Rubber Science and Technology Program, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Warin Chamrap, Ubon Ratchathani, 34100, Thailand

²Laboratory of Advanced Polymers for Energy and Biomedical Applications (LAPEBA), Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Warin Chamrap, Ubon Ratchathani, 34100, Thailand

*pranee.nulnu@gmail.com, ^bhot2705342@hotmail.com, ^ckittisak_9593@hotmail.com, ^dsan21ang@hotmail.com, ^esayants181@gmail.com

Keywords: epoxidized natural rubber; poly lactic acid; Rutile Titanium dioxide; Mulch film

Abstract. The aim of this research was to reduce and improve the brittleness and thermal properties of poly lactic acid (PLA), respectively. Epoxidized natural rubber (ENR) was used to enhance the toughness and rutile titanium dioxide (R-TiO_2) as filler was also incorporated to improve the thermal properties of the PLA. 10wt% ENR with epoxidation contents of 25 mol% (ENR25) and 50 mol% (ENR50) and various R-TiO_2 contents (0-10 phr) were compounded with PLA by using a twin-screw extruder at 155-165°C and a rotor speed of 40 rpm. The pellets of blends were then formed a thin film using a cast film extruder machine and cooled down under air flow. Thermal and mechanical properties and morphology of PLA/ENR/ R-TiO_2 thin film were investigated. The crystallinity of PLA was found to increase with addition of ENR. The mechanical properties of thin film showed that the ENR50 enhanced the elongation but reduced the tensile strength of PLA with addition of R-TiO_2 in 5 and 10 phr, respectively. The TGA indicated that the addition of 10 phr R-TiO_2 increased in the decomposition temperature at 5% weight loss ($T_{d5\%}$) of PLA/ENR film. Thus the thermal stability of PLA/ENR50 was found to improve with addition of R-TiO_2 . From morphology study, the ENR50 phase showed a good dispersion in the PLA matrix. In conclusion, the addition of ENR and R-TiO_2 was found to enhance both toughness and thermal stability of PLA.

INTRODUCTION

The environmental impact of petrochemical-based plastic wastes has become a global concern in recent years. Poly(lactic acid)(PLA) is a biodegradable, compostable and recyclable thermoplastic that has attracted extensive commercial attention because it can be produced from renewable resources [1]. PLA can replace nondegradable polymers in various applications, such as yard waste bags, food containers, and agricultural mulch films, etc. However, some of its applications are limited by its highly brittleness and has poor crystallization behavior and can be easily damaged by UV when it is used outdoor [2]. To improve toughness and flexibility of PLA, epoxidized natural rubber (ENR) containing epoxy groups would improve the polarity of rubber and hence promoting compatibility with PLA [3-4]. For UV radiation protection, rutile TiO_2 (R-TiO_2) exhibits a high refractive index and hiding power as well as good chemical stability and UV light screening effects [5]. The aim of this research was to reduce the brittleness and to improve thermal properties of PLA. Blends of PLA with 10wt% ENR containing 25 mol% (ENR25) and 50 mol% (ENR50) of epoxidation and various contents of R-TiO_2 were prepared by melt blending in a twin-screw extruder. The blend pellets were then casted as thin film using a cast film extrusion. The thermal and mechanical properties of the film have been investigated in order to understand the effects of the R-TiO_2 additives on the stability of the mulch film application.

Experimental

Preparation of PLA/ENR blends and cast film. PLA and two types of ENR with epoxidation content of 25 mol% (ENR25) and 50 mol% (ENR50) were separately dried in an air oven at 60°C for 24 h to remove residual moisture before used. ENR25/PLA and ENR50/PLA blends were both prepared at the blend ratio of 90/10 by using a twin-screw extruder in melt processing at 155–165°C and rotor speed of 40 rpm (MX103-D40L30, Charoon Yee Co., Ltd.). The rutile TiO_2 (R- TiO_2) was also added at various contents of 0–10 phr (by weight based on ENR) during blend. R- TiO_2 was firstly mixed with ENR in the two-roll mill at room temperature before used. The 5 wt% of polyethylene glycol (PEG) was also added during mixing in all blends. The well mixed blends were cut into small granules. The pellets of polymer blends were formed thin film thickness of 50–80 μm using a cast film extruder and cooled down under air flow.

Characterization of PLA/ENR blends and film. The tensile strength and elongation at break of each film were tested according to ASTM D882 using square shape specimens. The test was carried out on a universal testing machine (LLVD Instruments LR10KPlus) with a crosshead speed of 12.5 mm/min. The elongation of specimens was obtained from the extensometer. The thermal properties of the samples were determined with a differential scanning calorimeter (DSC 832) and thermo gravimetric analysis (TGA, Rigado Thermoplus TGS120). The morphology of the fractured surface of the blend's strands was also observed using a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-3800 LV) at 10 kV. The specimens were fractured under cryogenic condition using liquid nitrogen.

Results and discussion

Thermal Properties of melt film (PLA/ENR)

Table 1 summarizes the thermal characteristics (glass transition temperature (T_g), crystallize temperature (T_c), melting temperature (T_m), and %crystallinity (χ_c) of neat PLA and PLA/ENR (90/10) films with and without R- TiO_2 contents. All data were acquired from the first heating scan. It should be noted that T_g , T_c , T_m , and χ_c of PLA/ENR film were significantly increased with addition of ENR25 and ENR50. Addition of R- TiO_2 in both PLA/ENR blends was found to decreased the crystallinity of PLA owing to the nucleating effect. The crystallization temperature reduced slightly with addition of R- TiO_2 due to the epoxidized natural rubber hinders the formation of PLA crystal due to crosslinking between ENR and PLA molecular chains [6]. In Table 2, the initial decomposition temperature (T_i) of neat PLA was found to be around at 340.8°C, then reached its maximum rate (T_{max}) at 358.8°C, and completed (T_{end}) at 374.2°C.

Table 1. Thermal properties and the crystallinity of neat PLA, PLA/ENR25 and PLA/ENR50 (90/10) films obtained from the first heating scan at heating rate 10 °C/min^a

samples	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_{end} (°C)	%Crystallinity
neat PLA	63.71	96.78	-	153.92	39.38
PLA/ENR25	55.24	106.16	147.49	156.27	38.44
PLA/ENR25/5 phrTiO ₂	57.70	107.17	148.66	157.27	38.80
PLA/ENR25/10 phrTiO ₂	56.45	97.83	144.69	155.44	35.31
PLA/ENR50	57.23	109.00	147.33	155.92	33.81
PLA/ENR50/5 phrTiO ₂	57.42	103.66	147.00	155.29	36.71
PLA/ENR50/10 phrTiO ₂	57.70	99.84	146.20	154.83	34.58

The T_{end} of the samples were affected by the addition of R- TiO_2 . T_{end} of PLA/ENR blends was significantly increased with increasing of R- TiO_2 contents. This difference could be attributed to the fact that polarity of ENR increases with epoxidation content, so PLA/ENR50 blend performs more

intense molecular interactions and greater physical crosslinking than PLA/ENR25 blend, leading to higher thermal stability.

Table 2. Thermal stability of PLA/ENR (90/10) film filled with R-TiO₂ fillers.

samples	Decomposition temperature			
	T ₂ (°C)	T ₁ (°C)	T _{max} (°C)	T _i (°C)
neat PLA	120.1	340.8	358.8	374.2
PLA/ENR25	180.1	310.4	350.9	366.7
PLA/ENR25/5 phrTiO ₂	241.0	368.3	351.6	363.4
PLA/ENR25/10 phrTiO ₂	234.9	305.0	351.6	363.4
PLA/ENR50	230.4	321.3	357.6	370.5
PLA/ENR50/5 phrTiO ₂	250.0	312.6	355.2	369.9
PLA/ENR50/10 phrTiO ₂	284.7	314.9	353.9	363.7

Mechanical properties of mulch film.

Table 3. The Mechanical properties of mulch film from PLA/ENR as R-TiO₂ fillers.

samples	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
neat PLA	5.69 ± 0.37	5.92 ± 1.12
PLA/ENR25	3.51 ± 0.22	9.11 ± 3.61
PLA/ENR25/5 phrTiO ₂	3.31 ± 0.45	24.50 ± 6.77
PLA/ENR25/10 phrTiO ₂	3.62 ± 0.25	25.11 ± 9.63
PLA/ENR50	3.52 ± 0.39	20.79 ± 8.00
PLA/ENR50/5 phrTiO ₂	3.95 ± 0.26	25.05 ± 14.78
PLA/ENR50/10 phrTiO ₂	3.23 ± 0.27	23.97 ± 7.83

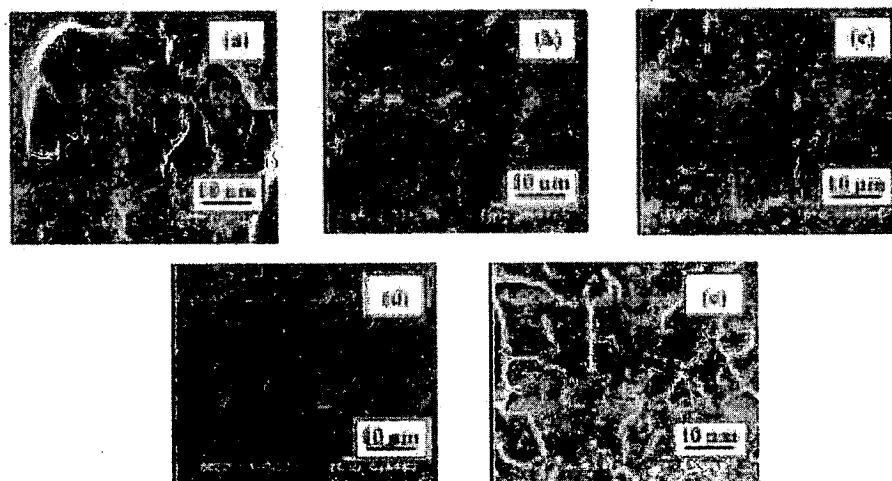


Figure 1. SEM photographs of 90/10 PLA/ENR25 and PLA/ENR50 blends containing various R-TiO₂ contents; (a) neat PLA, (b) PLA/ENR25 (TiO₂=5 phr) (c) and PLA/ENR25 (TiO₂=10 phr), (d) PLA/ENR50 (TiO₂=5 phr) and (e) PLA/ENR50 (TiO₂=10 phr) (magnification ×1000).

The tensile properties of the PLA/ENR blends are presented in Table 3. The tensile strength and elongation at break for both PLA/ENR25 and PLA/ENR50 blends increased with R-TiO₂ contents upto 5 phr after that slightly decreased. The tensile strength decreased from 5.69 MPa of neat PLA

to 3.51 MPa for the PLA/ENR25 film and to 3.52 MPa for the PLA/ENR50 film. The elongation at break of the PLA/ENR25 and PLA/ENR50 blends increased from $5.92 \pm 1.12\%$ of neat PLA to $9.11 \pm 3.61\%$ and $10.79 \pm 8.0\%$, respectively. The PLA/ENR50 film shows much higher tensile strength and elongation at break than the PLA/ENR25 film. This might also be related to the possibility that the molecular interactions and crosslinking are enhanced with epoxidation content [5]. The result showed that the elongation at break of PLA blends with 10 wt% ENR50 was four times higher than that of neat PLA. According to Jeerupim et al. [7], some of the ENR rubber phases were remained in a form of finely dispersed particles and crosslinked particles, which accounts for the improved toughness of the blends. To consider the addition of ENR50 into the PLA, it was observed that the fracture surface of the PLA/ENR film containing of R-TiO₂ of 5 phr (Fig. 2d) and 10 phr (Fig. 2e) became smoother which is the characteristics of the ductile materials. This implied that ENR50 could act as the interfacial agent to improve the mechanical properties of the PLA/ENR film.

Conclusion

The blends of PLA/ENR were successfully prepared by incorporating epoxidized natural rubber (ENR) and R-TiO₂ as UV stabilizer using melt blending. Morphology of PLA/ENR blends showed that epoxidized natural rubber was compatible with PLA matrix. After melt blending, the blends were almost amorphous, and ENR hindered the crystallization of PLA due to the crosslinking between ENR and PLA molecular chains. The incorporation of ENR25 greatly reduced the thermal stability of the PLA, while ENR50 had a less impact. The elongation at break of the blends were enhanced with add ENR content whereas resulted in reduced tensile strength. R-TiO₂ showed higher thermal stability for much film due to 14.5% was increased with increasing of R-TiO₂ contents than that of neat PLA.

Acknowledgements. The authors gratefully acknowledge Thailand Research Fund (RDG5590072), Department of Chemistry, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Department of Metallurgical and Material Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi for the financial support

References

- [1] K.S. Anderson, S.H. Lim, M.A. Hällmyer, *J. App. Polym. Sci.* 89 (2003) 3757-3768.
- [2] M. Changzhen, Z. Chunmei, L. Yiming, W. Weiwei, R. Weyang, J. Long, R. Frederic, N. Thien Phap, D. Yi, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 856-862.
- [3] Y. Kim, C. Choi, K. Lee, M. Lee, *Fib. and Polym. S* (2004) 270-274.
- [4] Z. Chunmei, W. Weiwei, H. Yun, P. Yonghao, J. Long, D. Yi, L. Yongyao, P. Zheng, *J. Mat. and Des.* 45 (2013) 198-205.
- [5] H. Mehranpour, M. Askari, M. Saeedi Chamsari, H. Fazzalideik, *J. of Nanomaterials*; 2010. doi:10.1155/2010/626978. Unpublished results.
- [6] C. Thongpin, N. Kuntanate, K. Kacipuang and N. Soannwanit, *J. of Met. Mat. and Min.* 22 (2012) 105-117.
- [7] J. Jeerupim, J. Woonthikamachidhan, P. Phinyocheep, *Macro. Sym.* (2004) 216:281-92.

ภาคผนวก ข
นำเสนอผลงานทางวิชาการ

นำเสนอผลงานทางวิชาการในงานประชุม The Asia Pacific Rubber Conference (APRC) 2013 วันที่ 5-6 กันยายน 2556 เวลา 08.30-16.30 น. ณ โรงแรมโดมอน พลาซ่า จังหวัดสุราษฎร์ธานี ในหัวข้อ Thermal and Mechanical Properties of Mulch Film from Poly(Lactic Acid)/Expoxidized Natural Rubber Blends Filled with Rutile TiO_2 as fillers นำเสนอผลงานแบบ Oral Presentation



- 1 Introduction
- 2 Experimental
- 3 Result & Discussion
- 4 Conclusion
- 5 Acknowledgements

Agricultural film

Introduction

The environmental impact of petrochemical-based plastic wastes has become a global concern in recent years.

LDPE film

Plastic waste

- Non-biodegradable
- Effect of Environment
- Global warming

Polylactic acid film

As a response, biodegradable materials, e.g. poly (lactic acid) PLA, have been intensively investigated for replacement of plastic.

3

Poly(lactic acid) (PLA)

Introduction

Lactide → **poly(lactide)**

Ring opening polymerization

Advantages

- high strength
- high modulus
- biocompatible/bioabsorbable
- biodegradability and ecosystem friendly properties

Disadvantages

- high brittleness
- Low crystallization

Applications

- Medical applications
- Industrial packaging fields (yard waste bags, food container)
- agricultures

Poly(L-Lactide) (PLLA)

Poly(D-Lactide) (PDLA)

References : [http://poly\(lactide\).chemrxiv.org/Synthesis-of-Poly\(lactide\).html](http://poly(lactide).chemrxiv.org/Synthesis-of-Poly(lactide).html)

4

Introduction

PLA can be easily damaged by UV when it is used outdoor.

		Bond energy (kJ/mol)
PLA ↓ ↓	C-O	326
	C-C	332
	C-H	414
Ultraviolet (UV)	200 nm	598
	300 nm	379

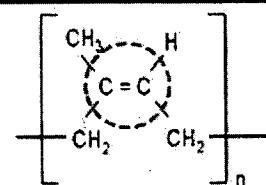
TiO₂ with three distinct polymorphs :

TiO ₂ type	properties
Anatase (A-)	adapted to photocatalytic application
Rutile (R-)	exhibits a high refractive index and hiding powder, as well as good chemical Stability and UV light screening effects.
brookite	Unique crystal

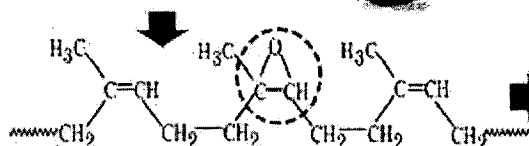
2

Epoxidized Natural rubber (ENR)

Introduction



Natural rubber
(Cis-1,4 polyisoprene)



Epoxidation reaction



Advantages of NR

- high tensile strength
- high tear strength
- high fatigue
- high abrasion resistance
- high insulation

Disadvantage

- easily degradation under UV radiation, oxygen and ozone

Advantages of ENR

- increase polarity
- oil and polar solvent resistance
- ozone resistance
- gas permeability resistance
- high thermal resistance

Disadvantage

- low elasticity

6



Objective

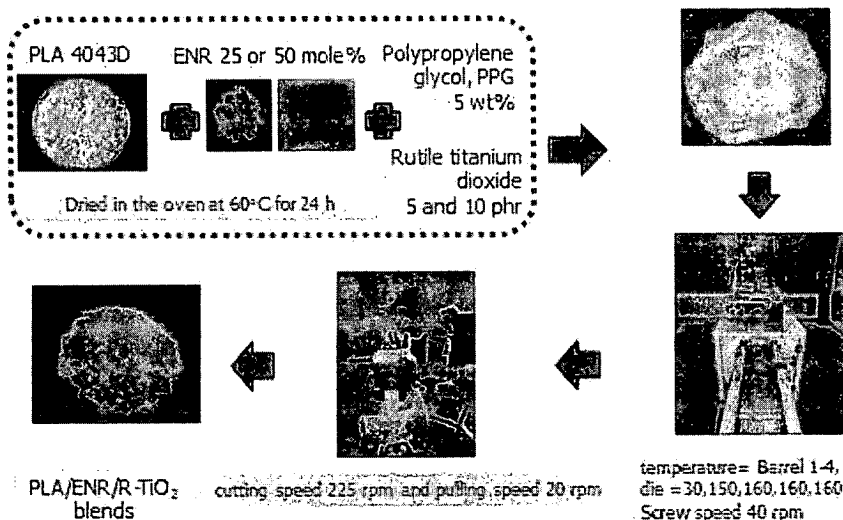
- The aim of this research was to reduce the brittleness and to improve thermal properties of PLA.
- Blends of PLA with 10wt% ENR containing 25 mol% (ENR25) and 50 mol% (ENR50) of epoxidation and various contents of R-TiO₂ were prepared by melt blending in a twin-screw extruder.
- The blend pellets were then casted as thin film using a cast film extrusion.
- The thermal and mechanical properties of the film have been investigated in order to understand the effects of the R-TiO₂ additives on the stability of the mulch film application.

7



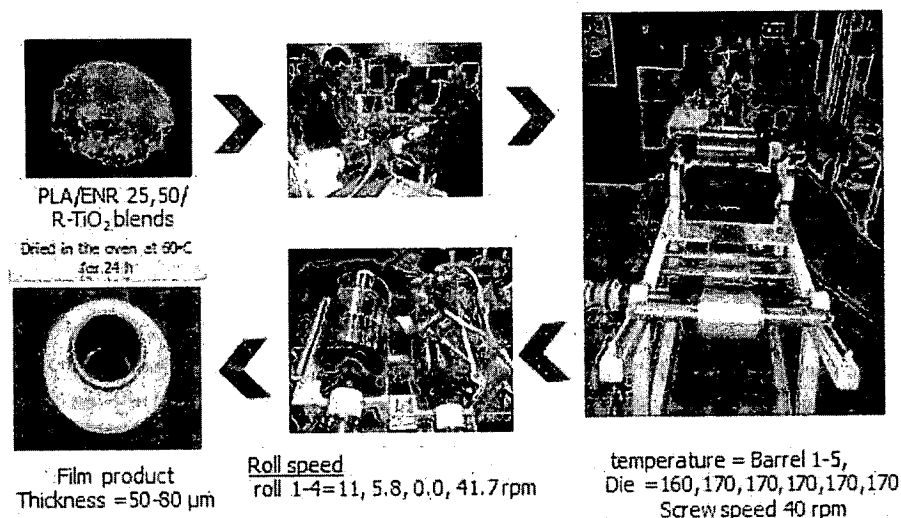
Preparation of PLA/ENR blends

Experimental



8

Preparation of Cast film Experimental



9

Thermal Properties of mulch film (PLA/ENR) Result & discussion

Table 1. Thermal properties and the crystallinity of neat PLA, PLA/ENR25 and PLA/ENR50 (90/10) films obtained from the first heating scan at heating rate 10 °Cmin⁻¹

samples	T _g (°C)	T _c (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	%Crystallinity
neat PLA	63.71	96.78	-	153.92	39.38
PLA/ENR25	55.24	106.16	147.49	156.27	38.44
PLA/ENR25/5 phrTiO ₂	57.70	107.17	148.66	157.27	38.80
PLA/ENR25/10 phrTiO ₂	56.45	97.83	144.69	155.44	35.31
PLA/ENR50	57.23	103.00	147.33	155.92	35.81
PLA/ENR50/5 phrTiO ₂	57.42	103.66	147.00	155.29	36.71
PLA/ENR50/10 phrTiO ₂	57.70	99.84	146.20	154.83	34.58

10

Thermal stability

Result & discussion

Table 2. Thermal stability of PLA/ENR (90/10) film filled with R-TiO₂ fillers obtained from the first heating scan at heating rate 10° Cmin⁻¹.

samples	Decomposition temperature			
	T _{d5} (°C)	T _i (°C)	T _{dmax} (°C)	T _f (°C)
neat PLA	120.1	340.8	358.8	374.2
PLA/ENR25	180.1	316.4	350.9	366.7
PLA/ENR25/5 phrTiO ₂	241.0	308.5	351.6	364.4
PLA/ENR25/10 phrTiO ₂	244.9	305.0	351.6	363.4
PLA/ENR50	230.4	321.3	357.6	370.5
PLA/ENR50/5 phrTiO ₂	250.0	312.6	355.2	369.9
PLA/ENR50/10 phrTiO ₂	284.7	314.9	353.9	365.7

11

Mechanical properties of mulch film

Result & discussion

Table 3. The Mechanical properties of mulch film from PLA/ENR as R-TiO₂ fillers

samples	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
neat PLA	5.69 ± 0.37	5.92 ± 1.12
PLA/ENR25	3.51 ± 0.22	9.11 ± 3.61
PLA/ENR25/5 phrTiO ₂	3.31 ± 0.45	24.56 ± 6.77
PLA/ENR25/10 phrTiO ₂	3.62 ± 0.25	23.11 ± 9.63
PLA/ENR50	3.52 ± 0.39	20.79 ± 8.00
PLA/ENR50/5 phrTiO ₂	3.95 ± 0.26	25.05 ± 14.78
PLA/ENR50/10 phrTiO ₂	3.23 ± 0.27	23.97 ± 7.83

12

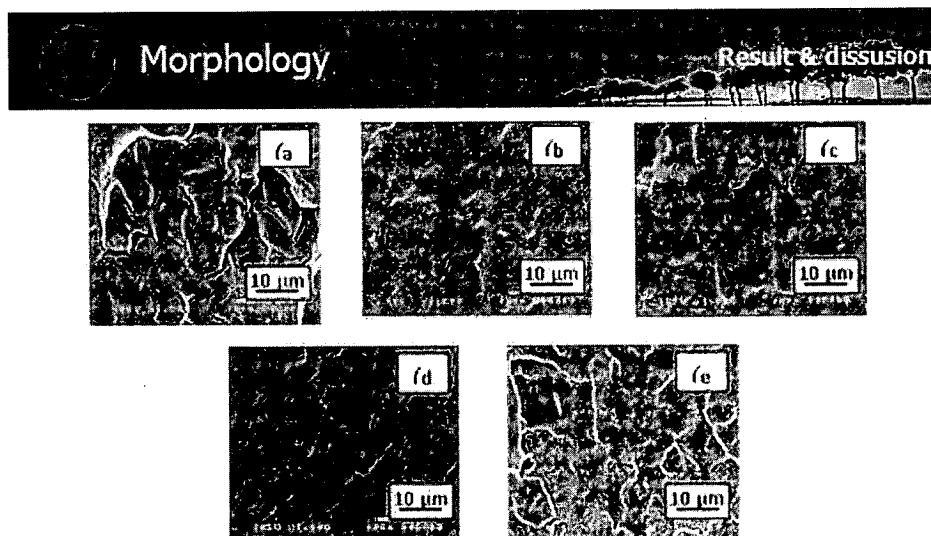


Figure 1. SEM photographs of 90/10 PLA/ENR25 and PLA/ENR50 blends containing various Rutile TiO_2 contents; (a) neat PLA, (b) PLA/ENR25 ($\text{TiO}_2=5$ phr) (c) and PLA/ENR25 ($\text{TiO}_2=10$ phr), (d) PLA/ENR50 ($\text{TiO}_2=5$ phr) and (e) PLA/ENR50 ($\text{TiO}_2=10$ phr) (magnification x1000).

13

Conclusion

The blends of PLA/ENR were successfully prepared by incorporating epoxidized natural rubber (ENR) and R- TiO_2 as UV stabilizer using melt blending.

- Morphology of PLA/ENR blends showed that epoxidized natural rubber was compatible with PLA matrix. After melt blending, the blends were almost amorphous, and ENR hindered the crystallization of PLA due to the crosslinking between ENR and PLA molecular chains.
- The incorporation of ENR25 greatly reduced the thermal stability of the PLA, while ENR50 had a less impact.
- The elongation at break of the blends were enhanced with add ENR content whereas resulted in reduced tensile strength.
- R- TiO_2 showed higher thermal stability for mulch film due to $T_d, 5\%$ was increased with increasing of R- TiO_2 contents than that of neat PLA. The addition of ENR and R- TiO_2 was found to enhance both toughness and thermal stability of PLA

1



ภาคผนวก ค

จากการสรุปข้อคิดเห็นจากผู้ทรงคุณวุฒิต่อร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ของโครงการ “สมบัติของไบโอพลาสติกอิลาสโตเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้โททาเนียมไดออกไซด์เป็นสารตัวเติมเพื่อทำฟิล์มคลุมดิน” สัญญาเลขที่ RDG5550072 ดังนี้

ความเห็นด้านการพิมพ์ (Editorial)

ความเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิท่านที่ 1

1. มีคำผิดในบางส่วนเพียงเล็กน้อย ควรปรับปรุงแก้ไข

-ได้ทำการแก้ไขแล้ว

ความเห็นด้านวิชาการ (Technical)

ความเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิท่านที่ 1

1. ตารางที่ 2 ควรเพิ่มข้อมูลสารตั้งต้น ENR 25 และ ENR 50

- ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 22

2. หัวข้อ 1.2.3 รูปที่ 1 สิ่งที่ยืนยันไม่สามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนในรูปที่ 1 (ควรแสดงตัวเลขในรูปด้วย)

- ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 39

3. ควรเพิ่มเติมสารบัญ

-ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 8

4. ยังขาดรายละเอียดของสารเคมี ควรใส่ที่มาของสารเคมี วิธีการทดลอง ที่บอกถึงสภาวะในการทดลอง เช่นใช้เครื่องอะไร scanning rate เท่าไร หรือวิเคราะห์ตัวอย่าง เป็นต้น

- ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 25

5. ควรทดลองขึ้นรูป Film แล้วทดสอบการใช้งานจริงกับแปลงทดสอบขนาดเล็ก

- ไม่สามารถทำได้เนื่องจากวัสดุและสารเคมีไม่เพียงพอสำหรับการทำวิจัย

6. ผลงานที่ได้ยังมีน้ำหนักไม่มากพอ ข้อมูลที่แสดงยังขาดความน่าเชื่อถือในหลายส่วน

- ได้ทำการแก้ไขแล้ว

7. ในวิธีการทดลอง มีวิธีการทำฟิล์ม 2 แบบ แบบที่ 1 ทำด้วย cast film แบบที่ 2 ใช้วิธีการเป่าใบหรือไม ไม่มีข้อมูลของวิธีที่ 2

- ได้ทำการลงเฉพาะ ในส่วน cast film ส่วน blow film ไม่สามารถทำได้เนื่องจากเครื่องมือชำรุดซึ่งได้แจ้งให้ทราบแล้วตอนที่มีการรายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 1

8. ไม่ค่อยได้สังเคราะห์ความรู้ใหม่ มักยกคำอธิบายของงานที่อ้างอิงมากกว่า

- ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 39-99

9. ไม่น่าจะไม่ได้ทำซ้ำมาก มีข้อมูลบางส่วนมีความแปรปรวนสูง

- ได้ทำการทดลองเยอะมาก แต่เนื่องจากผสมของพอลิเมอร์เข้ากันได้ไม่ดีส่งผลให้ค่าที่ได้มีความแปรปรวน

10. ข้อมูลที่รายงานไม่น่าจะเป็นข้อมูลที่มีการทำซ้ำ ควรตรวจสอบและให้รายละเอียดในวิธีการว่าได้ทำซ้ำมากน้อยหรือไม่/อย่างไร ผลสรุปยังไม่ชัดเจนพอโดยเฉพาะการทดสอบ การเสื่อมสภาพของ Bioplastic ที่ได้

- ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 39-99

ความเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิท่านที่ 2

1. ควรทบทวนข้อมูลผลการทดสอบ เนื่องจากที่รายงานมาค่อนข้างน้อย
 - ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 39
2. ขาดส่วนของสารบัญและเลขหน้า (ได้มีการแจ้งในรอบ 6 เดือนแล้ว)
 - ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 8
3. การอธิบายผลควรอธิบายให้ครบ ไม่ควรสรุปอย่างเดียวควรอธิบายตัวแปรอื่นๆด้วยไม่ใช่อธิบายเฉพาะตัวที่ดีที่สุดอย่างเดียว
 - ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 39-99
4. ในส่วนของรายงานกับบทสรุปย่อที่ส่งให้ สกว. ไม่ควรเหมือนกันทั้งหมด ในส่วนของรายงานควรเขียนอธิบายให้ละเอียด
 - ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 6
5. ควรมีการอธิบายว่าเมื่อใช้ TiO_2 ว่าทำไมไม่สามารถปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อ UV ได้ในการทำวิจัยครั้งนี้
 - ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 83
6. หัวข้อที่ 2.2 การอธิบายในเรื่องการฉีกขาดที่ลดลงว่าเนื่องจากความเชื่อมกันได้บางส่วนของยางและ PLA ไม่น่าจะใช่ โดยเฉพาะยาง ENR20 น่าจะเป็นผลมาจากปริมาณ TiO_2 ที่มากเกินไปจนทำให้ความเป็นยางน้อยจึงขาดง่าย
 - ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 65
7. ในการเขียนวัสดุและสารเคมี ควรมีรายละเอียดมากกว่าที่ใส่มา เช่น แหล่งที่ได้ หรือรายละเอียดอื่นๆ
 - ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 22
8. ในการทดสอบ รายละเอียดบอกว่าจะทำอะไรบ้าง แต่สิ่งที่แสดงเป็นรูปนั้นไม่ครบ ซึ่งไม่เข้าใจว่านักวิจัยได้ทำทุกอย่างตามที่อธิบาย แต่รูปที่ใส่ในรายงานไม่ครบหรือไม่ เนื่องจากเวลาอธิบายนักวิจัยอธิบายแค่รูปที่โชว์มา เช่น
 - 2.4.2 บอกว่าใช้ ENR 25 และ 50% นักวิจัยอธิบายเพียง 50% เท่านั้นไม่ได้กล่าวถึง 25% ควรมีคำอธิบาย
 - ได้ทำการแก้ไขแล้ว หน้า 44
 - 1.2.4 ทำเพียง 5-10 phr ตามรูป
9. ควรปรับปรุงให้ต้นทุนต่ำกว่าเดิมเพื่อให้แข่งขันกับสารทางการค้าให้ได้ แล้วนำไปใช้กับงานด้านอื่นๆ ที่มากกว่าฟิล์มคลุมดิน เพื่อสู้กับสิ่งที่มีขายในท้องตลาดได้
 - ควรมีการศึกษาวิจัยเพิ่มเติมในการหาสารลดต้นทุนมาปรับปรุงสมบัติของ PLA/ENR