



ศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกันเมื่อเติมสารเติมเต็มและพลาสติก

ไซเซอร์

โดย

นางสาวจันจิรา สีสอน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกันเมื่อเติมสารเติมเต็ม
และพลาสติกไซเซอร์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

STUDY AND COMPARISON MECHANICAL PROPERTIES OF DIFFERENT
POLY(LACTIC ACID) GRADES WITH FILLER AND PLASTICIZERS



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

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2017

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ	ศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกันเมื่อเติมสารเติมเต็มและพลาสติกไซเซอร์
โดย	จันจิรา สีสอน
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.จูไรรัตน์ นันทานิช)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่ด๋าน)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(รองศาสตราจารย์ ดร. กัลยาณี สิริสิงห)

57402207 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด, พลาสติไซเซอร์, สารเติมเต็ม

นางสาว จันจิรา สีสอน: ศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกันเมื่อเติมสารเติมเต็มและพลาสติไซเซอร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์ของพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกันที่มีการเติมพลาสติไซเซอร์ที่แตกต่างกัน รวมไปถึงผลของการเติมทาลล์ โดยพลาสติไซเซอร์ที่ศึกษามี 2 ชนิด คือ bis(2-ethylhexyl)adipate หรือ DOA และ Polysorb® ID46 หรือ PID ผสมลงในพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด ประกอบด้วย PLA4043D PLA2003D และ PLA3052D ผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ สัดส่วนของพลาสติไซเซอร์ที่ศึกษาคือ 0 ถึง 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในส่วนแรกทำการศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการเป็นพลาสติไซเซอร์ระหว่าง DOA และ PID จากผลการทดสอบพบว่า PID plasticized PLA แสดงการลดลงของค่า T_g , Young's modulus และ T_{cc} ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญของพลาสติไซเซอร์ได้มากกว่าการเติม DOA เมื่อพิจารณาผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่าการเติม DOA หรือ PID ใน PLA นั้นพบการลดลงของ Young's modulus และ Tensile strength แต่พบการเพิ่มขึ้นของค่า %Elongation at break ในกรณีของการศึกษาเปรียบเทียบการเติมพลาสติไซเซอร์ใน PLA ต่างชนิดกัน พบว่า PLA ทั้ง 3 ชนิด มีความแตกต่างกันของน้ำหนักโมเลกุล ซึ่ง PLA 4043D และ PLA 2003D มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันและมีค่ามากกว่าน้ำหนักโมเลกุลของ PLA 3052D จึงแสดงผลการทดสอบที่แตกต่างกัน โดยพบว่า PLA 4043D และ PLA2003D แสดงการลดลงของค่า T_g ที่ใกล้เคียงกัน และลดลงมากกว่าการผสมพลาสติไซเซอร์ใน PLA 3052D นอกจากนี้ในส่วนของคุณสมบัติเชิงกลก็มีแนวโน้มเป็นไปตามน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละเกรด และในส่วนสุดท้ายของงานวิจัยทำการศึกษาผลของการเติมทาลล์ใน plasticized PLA ทั้ง DOA และ PID พบว่าการเติมทาลล์เพิ่มเข้าไปในสูตรการผสม ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของค่า T_g ในทุกสูตรการผสม ในขณะที่การเติมทาลล์จะส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของ Young's modulus เป็นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทาลล์ มากไปกว่านั้นการเติมทาลล์ยังส่งผลให้เกิดการลดลงของ T_{cc} ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากทาลล์ประพฤติตัวเป็นสารก่อผลึกให้กับ PLA ได้

57402207 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Polylactic acid, plasticizer, filler

MISS JANJIRA SEESORN : STUDY AND COMPARISON MECHANICAL PROPERTIES OF DIFFERENT POLY(LACTIC ACID) GRADES WITH FILLER AND PLASTICIZERS THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR SUPAKIJ SUTRIRUENGWONG, Ph.D.

The aim of this research was to study and compare the effect of plasticizer type and content including the addition of talcum on mechanical and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid). Two types of plasticizer were Polysorb®ID46 (PID) or Bis(2-Ethylhexyl) adipate (DOA). In the first part, the plasticizer (0 - 14 wt%) was added to PLA with different grade (PLA4043D, PLA2003D and PLA3052D) and then was melt-mixed using twin-screw extruder. The influence of plasticizer types and contents of plasticized PLA were then investigated. It was found that the glass transition temperature (T_g), cold crystallization temperature (T_{cc}) and Young's modulus of plasticized PLA with PID was reduced more than the addition of DOA. This indicated that PID was more efficiently plasticized PLA than DOA. Considering the increase of both plasticizer contents when increasing, Young's modulus and tensile strength of both plasticized PLA were decreased while the elongation at break was increased compared to that of neat PLA. In case of the different grades of PLA, the addition of plasticizer into PLA4043D was most effective. It might be because PLA4043D had the highest molecular weight. In the second part, 5 - 15 phr of talcum was incorporated with 12 and 14 wt% of plasticizer and then was melt-mixed with PLA using twin-screw extruder. The influence of talcum on the mechanical and rheological properties of plasticized PLA was then investigated. It was found that the addition of talcum did not affect T_g values of plasticized PLA. On the other hand, Young's modulus of plasticized PLA incorporated with talcum was significantly increased. Furthermore, T_{cc} of plasticized PLA incorporated with talcum was shifted toward the lower temperature indicating talcum could act as nucleating agent for PLA.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยความช่วยเหลือจากผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัย รองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ญัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ ประธานกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร. กัลยาณี สิริสิงห ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกในการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำปรึกษาและชี้แนะวิธีวิเคราะห์ผลที่ได้จากการทำวิจัยมาโดยตลอด รวมถึง การตรวจสอบความเรียบร้อยของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้อย่างละเอียด

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณคุณย้ง ก๊ก วี ที่ให้ความอนุเคราะห์พลาสติกไซเซอร์ (Polysorb ID46) ซึ่งใช้ในงานวิจัยนี้ และต้องขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่เคยสั่งสอนข้าพเจ้าตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน และขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือทดสอบ สถานที่ และทุนในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณคุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คุณไพโรจน์ ตั้งศุภธวัช นายช่างเทคนิคประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ สำหรับการอำนวยความสะดวกเรื่องอุปกรณ์ เครื่องมือ และเครื่องจักรที่ใช้ในการทำการวิจัยครั้งนี้ รวมไปถึงเจ้าหน้าที่สำนักงานภาควิชาที่อำนวยความสะดวกทางด้านเอกสารต่าง ๆ และการเงิน

ขอขอบคุณรุ่นพี่ปริญญาเอก และเพื่อน ๆ ปริญญาโท รวมถึงรุ่นน้องปริญญาตรีที่ให้ ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา รวมถึงกำลังใจที่ดีเสมอมา

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณทุก ๆ คนในครอบครัวที่เสียสละเลี้ยงดู สั่งสอน และให้กำลังใจ ผู้ทำวิจัยเป็นอย่างดีตลอดมาทำให้การศึกษา และการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

จันจิรา สีสอน

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 พอลิแลคติกแอซิด.....	4
2.2 พลาสติไซเซอร์ (Plasticizer).....	9
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	22
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	22
3.2 เครื่องผสมและเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูป.....	24
3.3 เครื่องมือวิเคราะห์.....	24
3.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย.....	25

บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง	29
4.1 ศึกษาและเปรียบเทียบชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซอร์ที่มีต่อสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด เกรด 4043D	29
4.1.1 ผลของการเติม bis(2-ethylhexyl) adipate หรือ DOA.....	30
4.1.2 ผลของการเติม Polysorb® ID46 หรือ PID.....	42
4.1.3 เปรียบเทียบสมบัติการเป็นพลาสติกไซเซอร์ของ DOA และ PID ต่อพอลิแลคติกแอซิด เกรด 4043D	52
4.2 ศึกษาผลของการเติมพลาสติกไซเซอร์ที่มีต่อสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกัน.....	56
4.2.1 ผลของการเติม bis(2-ethylhexyl) adipate หรือ DOA ใน PLA ต่างชนิดกัน.....	59
4.2.2 ผลของการเติม Polysorb® ID46 adipate หรือ PID	65
4.3 ศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งหรือทลคัล ต่อ plasticized PLA	72
4.3.1 ผลของการเติมทลคัลต่อ DOA plasticized PLA	73
4.3.2 ผลของการเติมทลคัลต่อ PID plasticized PLA	87
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	101
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	101
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	102
รายการอ้างอิง.....	103
ภาคผนวก.....	106
ภาคผนวก ก ข้อมูลและผลการทดสอบ	107
ภาคผนวก ข การเผยแพร่งานวิจัย.....	113
ประวัติผู้เขียน.....	123

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1 แสดงสารเคมีที่ใช้.....	2
ตารางที่ 2.1 สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดเกรดต่าง ๆ [3].....	9
ตารางที่ 2.2 แสดงค่า Tensile strength, Elongation และ Tensile modulus ของ Plasticized PLAs [7]	13
ตารางที่ 2.3 สมบัติเชิงกลของ neat PLA และ formulated PLA [8]	15
ตารางที่ 2.4 Tensile properties ของ PLA/PHB/Lap[9].....	16
ตารางที่ 3.1 อัตราส่วน plasticized PLA ทั้ง PLA/PID และ PLA/DOA.....	27
ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนของ plasticized PLA ทั้ง PLA/PID และ PLA/DOA ที่มีการเติมสารเติมแต่งที่ลึกลับ.....	28
ตารางที่ 4.1 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperatre, T_g) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx จากการทดสอบด้วยเทคนิค DMA.....	33
ตารางที่ 4.2 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperatre, T_g) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx.....	43
ตารางที่ 4.3 ค่า Damping factor และ Storage modulus ของ plasticized PLA nDOAx ที่ใช้ PLA ต่างชนิดกัน	61
ตารางที่ 4.4 Damping factor และ Storage modulus ของ plasticized PLA nPIDx.....	67

สารบัญภาพ

ภาพที่ 2.1 วัฏจักรของพอลิแลคติกแอซิด [2].....	5
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของกรดแลคติก [2].....	5
ภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติกชนิดแอลและดี [2].....	6
ภาพที่ 2.4 พลาสติกไซเซอร์แทรกตัวอยู่ในสายโซ่โมเลกุล [4]	10
ภาพที่ 2.5 DSC thermograms ของ PLA/PEG ที่มี PEG ปริมาณต่าง ๆ [7].....	13
ภาพที่ 2.6 ผลของ PEG ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PLA/PEG (a) TGA และ (b) DTG. [7]..	14
ภาพที่ 2.7 MDSC thermogram ของ neat PLA และ formulated PLA (a). PEG 300/PLA; (b) ATBC/PLA. [8].....	15
ภาพที่ 2.8 DSC ที่ 2 nd heating scan ของ PLA, PHB, Lapol และ PLA-PHB-Lapol blends.[9]	16
.....	16
ภาพที่ 2.9 DSC เทอร์โมแกรม มีอัตราการให้ความร้อน 10 °C/นาที ของ neat PLA และ a) 3 wt% b) 5 wt% และ c) 7 wt% plasticized PLA blown films.[10].....	17
ภาพที่ 2.10 Tensile strength, Young’s modulus และ Elongation at break ของ PLA และ plasticized PLA a) MD และ b) TD [10]	18
ภาพที่ 2.11 แสดง T _g (Tan delta) และ Storage modulus ของ PLA และ Plasticized PLA....	19
ภาพที่ 2.12 แสดงค่า T _g ของ PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ต่างชนิดกัน [12].....	20
ภาพที่ 2.13 ความเข้มข้นของ astaxanthin ที่แพร่ออกมาใน 95%เอทานอล ที่ 30 และ 40 °C [13]	21
.....	21
ภาพที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA).....	22
ภาพที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของ Polysorb® ID46	22
ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของ Bis(2-Ethyhexyl)adipate	23
ภาพที่ 3.4 แสดงลักษณะทางกายภาพของทัลคัล	23
ภาพที่ 3.5 สัณฐานวิทยาของสารเติมแต่งหรือทัลคัล	23

ภาพที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA เกรด 4043D จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC	30
ภาพที่ 4.2 Damping factor (Tan (Delta)) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx.....	31
ภาพที่ 4.3 Storage modulus ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx.....	33
ภาพที่ 4.4 Complex viscosity ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx.....	34
ภาพที่ 4.5 Storage modulus (เส้นทึบ) และ Loss modulus (เส้นประ) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx	35
ภาพที่ 4.6 ค่าดัชนีการไหลของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx.....	36
ภาพที่ 4.7 กราฟ stress-strain ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx.....	37
ภาพที่ 4.8 Young's modulus ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx.....	38
ภาพที่ 4.9 Tensile strength ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx.....	38
ภาพที่ 4.10 %Elongation at break ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx.....	39
ภาพที่ 4.11 ความต้านทานต่อแรงกระแทก (Impact test) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx.....	40
ภาพที่ 4.12 สัณฐานวิทยาของ plasticized PLA 4DOAx ของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทกที่กำลังขยาย 2000 เท่า โดย (ก). 4DOA2, (ข). 4DOA4, (ค). 4DOA6, (ง). 4DOA8, (จ). 4DOA10, (ฉ). 4DOA12 และ (ช). 4DOA14.....	41
ภาพที่ 4.13 เสถียรภาพทางความร้อนของ DOA ด้วยเทคนิค TGA.....	42
ภาพที่ 4.14 Damping factor หรือ tan delta ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx.....	43
ภาพที่ 4.15 Storage modulus ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx.....	44
ภาพที่ 4.16 Complex viscosity ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx.....	45
ภาพที่ 4.17 แสดง Storage modulus (เส้นทึบ) และ Loss modulus (เส้นประ) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx.....	46
ภาพที่ 4.18 ค่าดัชนีการไหลของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx.....	47
ภาพที่ 4.19 กราฟ stress-strain ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx.....	48

ภาพที่ 4.20 ค่า Young’s modulus ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx..... 49

ภาพที่ 4.21 ค่า Tensile strength ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx..... 49

ภาพที่ 4.22 ค่า Elongation at break ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx..... 50

ภาพที่ 4.23 ค่า Impact strength ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx 50

ภาพที่ 4.24 สันฐานวิทยาของ plasticized PLA 4PIDx ของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบความทนทาน ต่อแรงกระแทก ที่กำลังขยาย 2000 เท่า โดย (ก). 4PID4, (ข). 4PID10, (ค). 4PID12, (ง). 4PID8, (จ). 4PID10, (ฉ). 4PID12 และ (ช). 4PID14 51

ภาพที่ 4.25 ค่า Tan(delta) หรือ T_g ของ Plasticized PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ต่างชนิดกัน 53

ภาพที่ 4.26 Young’s modulus ของ plasticized PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ต่างชนิดกัน ... 53

ภาพที่ 4.27 อุณหภูมิการเกิดผลึกของ plasticized PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ต่างชนิดกัน 54

ภาพที่ 4.28 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA เกรด 4043D จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC 56

ภาพที่ 4.29 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA เกรด 2003D จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC 57

ภาพที่ 4.30 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA เกรด 3052D จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC 58

ภาพที่ 4.31 แสดงความแตกต่างของ PLA แต่ละชนิด [24]..... 58

ภาพที่ 4.32 Damping factor ของ plasticized PLA nDOAx (ก). 4DOAx, (ข). 2DOAx และ (ค). 3DOAx..... 61

ภาพที่ 4.33 ค่าดัชนีการไหลของ DOA plasticized PLA ซึ่งใช้ PLA ต่างชนิดกัน 62

ภาพที่ 4.34 Young’s modulus ของ DOA plasticized PLA โดยใช้ PLA ต่างชนิดกัน 63

ภาพที่ 4.35 Tensile strength ของ DOA plasticized PLA โดยใช้ PLA ต่างชนิดกัน 64

ภาพที่ 4.36 %Elongation at break ของ DOA plasticized PLA โดยใช้ PLA ต่างชนิดกัน 64

ภาพที่ 4.37 Impact strength ของ DOA plasticized PLA โดยใช้ PLA ต่างชนิดกัน 65

ภาพที่ 4.38 Damping factor ของ plasticized PLA nPIDx (ก), 4PIDx, (ข), 2PIDx และ (ค). 2PIDx.....	67
ภาพที่ 4.39 ค่าดัชนีการไหล (MFI) ของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน.....	68
ภาพที่ 4.40 Young's modulus ของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน	69
ภาพที่ 4.41 Tensile strength ของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน.....	70
ภาพที่ 4.42 %Elongation at break ของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน	71
ภาพที่ 4.43 Impact strength ของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน.....	71
ภาพที่ 4.44 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ DOA plasticized PLA ที่มีการเติมทัลลัม ใน PLA 4043D.....	74
ภาพที่ 4.45 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ DOA plasticized PLA ที่มีการเติมทัลลัม ใน PLA 2003D.....	75
ภาพที่ 4.46 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ DOA plasticized PLA ที่มีการเติมทัลลัม ใน PLA 3052D.....	76
ภาพที่ 4.47 สัณฐานวิทยาของ plasticized PLA 4DOAxTy	78
ภาพที่ 4.48 Young's modulus ของ plasticized PLA 4DOAxTy	80
ภาพที่ 4.49 Tensile strength ของ plasticized PLA 4DOAxTy.....	80
ภาพที่ 4.50 %Elongation at break ของ plasticized PLA 4DOAxTy	81
ภาพที่ 4.51 Impact strength ของ plasticized PLA 4DOAxTy	81
ภาพที่ 4.52 Young's modulus ของ plasticized PLA 2DOAxTy	82
ภาพที่ 4.53 Tensile strength ของ plasticized PLA 2DOAxTy.....	83
ภาพที่ 4.54 %Elongation at break ของ plasticized PLA 2DOAxTy	83
ภาพที่ 4.55 Impact strength ของ plasticized PLA 2DOAxTy	84
ภาพที่ 4.56 Young's modulus ของ plasticized PLA 3DOAxTy	85
ภาพที่ 4.57 Tensile strength ของ plasticized PLA 3DOAxTy.....	85
ภาพที่ 4.58 %Elongation at break ของ plasticized PLA 3DOAxTy	86

ภาพที่ 4.59 Impact strength ของ plasticized PLA 3DOxTy	86
ภาพที่ 4.60 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ PID plasticized PLA ที่มีสารเติมທັດคัล ใน PLA 4043D.....	88
ภาพที่ 4.61 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ PID plasticized PLA ที่มีสารเติมທັດคัล ใน PLA 2003D.....	89
ภาพที่ 4.62 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ PID plasticized PLA ที่มีสารเติมທັດคัล ใน PLA 3052D.....	91
ภาพที่ 4.63 สัณฐานวิทยาของ plasticized PLA 4PIDxTy.....	92
ภาพที่ 4.64 Young's modulus ของ plasticized PLA 4PIDxTy	94
ภาพที่ 4.65 Tensile strength ของ plasticized PLA 4PIDxTy	94
ภาพที่ 4.66 %Elongation at break ของ plasticized PLA 4PIDxTy	95
ภาพที่ 4.67 Impact strength ของ plasticized PLA 4PIDxTy.....	95
ภาพที่ 4.68 Young's modulus ของ plasticized PLA 2PIDxTy	96
ภาพที่ 4.69 Tensile strength ของ plasticized PLA 2PIDxTy.....	97
ภาพที่ 4.70 %Elongation at break ของ plasticized PLA 2PIDxTy	97
ภาพที่ 4.71 Impact strength ของ plasticized PLA 2PIDxTy.....	98
ภาพที่ 4.72 Young's modulus ของพอลิเมอร์ผสม 3PIDxTy	99
ภาพที่ 4.73 Tensile strength ของพอลิเมอร์ผสม 3PIDxTy.....	99
ภาพที่ 4.74 %Elongation at break ของพอลิเมอร์ผสม 3PIDxTy.....	100
ภาพที่ 4.75 Impact strength ของพอลิเมอร์ผสม 3PIDxTy	100

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันมีการนำพลาสติกมาใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในงานด้านอุตสาหกรรมยานยนต์ อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ รวมไปถึงอุตสาหกรรมอาหารและเครื่องใช้ เนื่องจากพลาสติกมีน้ำหนักเบา แต่จะก่อให้เกิดปัญหาจากการเผาไหม้ในกระบวนการผลิต และการเผาทำลาย ยังมีการใช้พลาสติกมากเท่าไรปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกสู่ชั้นบรรยากาศก็จะยิ่งสูงมากขึ้น ตามมาด้วยปัญหามากมายจากมลพิษ พลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการผลิตผลิตภัณฑ์ เพื่อใช้ทดแทนพลาสติกที่ย่อยสลายยาก ยกตัวอย่างเช่น พอลิเมอร์ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ ได้แก่ พอลิแลคติกแอซิด (PLA) พอลิบิวทิลีนซัคซินเนต (PBS) พอลิบิวทิลีนอะดิเปตเทอเรพทาเลต (PBAT) และพอลิคาร์โพรแลคโตน (PCL) เป็นต้น

พอลิแลคติกแอซิดเป็นพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยสามารถย่อยสลายเองเมื่อนำไปฝังกลบในดิน ผลิตจากกระบวนการหมักพืชจำพวกแป้ง เช่น แป้งข้าวโพด แป้งมันสำปะหลัง ซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่สามารถเกิดขึ้นใหม่ได้ (Renewable Resources) [1] ปัจจุบันพอลิแลคติกแอซิดกำลังได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากราคาถูกกว่าพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดอื่น ๆ มีคุณสมบัติพิเศษคือความใส ความแวววาวสูง มีสมบัติเชิงกลที่ดี (มอดุลัสและความแข็งแรงสูง) แต่มีความสามารถในการคงทนต่อการกระแทก (impact strength) ต่ำ และยังมีข้อจำกัดในการใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ต่าง ๆ เนื่องจากมีความเปราะที่อุณหภูมิห้อง เพราะมี T_g อยู่ที่ 56-65 °C จึงต้องมีการปรับปรุงและพัฒนาเพื่อให้พอลิแลคติกแอซิดมีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิห้อง โดยการนำพอลิแลคติกแอซิดเบลนด์กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น พอลิคาร์โพรแลคโตน, พอลิบิวทิลีนซัคซินเนต, และ พอลิบิวทิลีนอะดิเปตโคเทอเรพทาเลต หรือเติมพลาสติกไซเซออร์ เช่น poly (ethylene glycol), poly (propylene glycol), citrate esters, polyglycerol esters และ oligomeric lactic acid เป็นต้น ซึ่งใช้ในการพัฒนาความสามารถในการยืดหยุ่นและความต้านทานการกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด แต่การเติมสารใด ๆ และการทำพอลิเมอร์เบลนด์นั้นล้วนแต่เป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายให้กับพอลิเมอร์ซึ่งจากการสืบค้นยังไม่มีการศึกษาถึงปัจจัยของการเติมสารเติมแต่งและพลาสติกไซเซออร์ที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ

ดังนั้นงานวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาเปรียบเทียบพลาสติกไซเซออร์ที่มีขายในตลาด อาทิเช่น Polysorb ID46™ จากบริษัท Roquette ประเทศฝรั่งเศส (สนับสนุนโดย Roquette ประเทศสิงคโปร์และประเทศไทย) และพลาสติกไซเซออร์อื่น ๆ เช่น ไดทูเอทิลเฮกซิลอดิเพท (di-2-ethylhexyl adipate, DOA) และผลของการเติมสารเติมแต่ง (filler) ในพอลิแลคติกแอซิดเกรดต่าง ๆ เช่น เกรดเอกซ์ทราเกรดเป่า และเกรดฉีด โดยสนใจที่จะศึกษาสมบัติเชิงกล เช่น ความแข็งแรงต่อการดึงยึด (Tensile strength) โมดูลัส (Modulus) การยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) ความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact strength) และศึกษาสมบัติทางความร้อน รวมไปถึงศึกษาความเข้ากันได้และการแพร่ออกของพลาสติกไซเซออร์และกรดแลคติกต่อพอลิแลคติกแอซิดเกรดต่าง ๆ

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซออร์ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิด
2. เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งหรือฟิลเลอร์ต่อสมบัติเชิงกลของ plasticized PLA

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้

ตารางที่ 1.1 แสดงสารเคมีที่ใช้

ลำดับ	ชื่อสารเคมี	หน้าที่	ปริมาณ (%weight)
1	PLA เกรด 2003D	วัสดุภาคหลัก	-
2	PLA เกรด 3052D	วัสดุภาคหลัก	-
3	PLA เกรด 4043D	วัสดุภาคหลัก	-
4	Polysorb® ID46 : PID	พลาสติกไซเซออร์	ไม่เกิน 14
5	Bis(2-Ethylhexyl) adipate :DOA	พลาสติกไซเซออร์	ไม่เกิน 14
6	Talcum	สารเติมแต่ง	ไม่เกิน 30

1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

- 1.4.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง
- 1.4.3 ดำเนินงานวิจัย

ส่วนที่ 1 ศึกษาผลของการผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับพลาสติกไซเซออร์

- พอลิแลคติกแอซิดที่ใช้ในการศึกษามีทั้งหมด 3 ชนิด ประกอบด้วย PLA 4043D, PLA 2003D และ PLA 3052D ซึ่งจะผสมกับพลาสติกไซเซออร์ในอัตราส่วน 0, 2, 4, 8, 10, 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยพลาสติกไซเซออร์ที่ใช้ศึกษามี 2 ชนิด คือ Polysorb® ID46 หรือ PID และ Bis(2-Ethylhexyl) adipate หรือ DOA ก่อนการผสมต้องอบพอลิแลคติกแอซิดที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงในตู้อบสุญญากาศ

- ส่วนผสมทั้งหมดจะถูกผสมในเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder) โดยช่วงอุณหภูมิในการผสมประมาณ 110 ถึง 190 องศาเซลเซียส และขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบโดยใช้เครื่องขึ้นรูปแบบฉีด

- ศึกษาสมบัติเชิงกล ประกอบด้วย ทดสอบการดึงยืด ทดสอบการทนทานต่อแรงกระแทก สมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์ และการแพร่ออกของพลาสติกไซเซออร์ของ Plasticized PLA

ส่วนที่ 2 ศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งลงใน Plasticized PLA ดังนี้

- เติมสารเติมแต่งหรือฟัลลเลอร์ ไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักใน Plasticized PLA

- ศึกษาสมบัติเชิงกล ประกอบด้วย ทดสอบการดึงยืด ทดสอบการทนทานต่อแรงกระแทก สมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์ และสัณฐานวิทยา

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. เพื่อให้ทราบชนิดและปริมาณที่เหมาะสมระหว่างพลาสติกไซเซออร์กับพอลิแลคติกแอซิด เพื่อให้ได้พอลิแลคติกแอซิดที่มีสมบัติเชิงกลอย่างมีประสิทธิภาพในการนำไปใช้งาน
2. เพื่อลดปริมาณการใช้พอลิแลคติกแอซิดและพลาสติกไซเซออร์ เมื่อมีการเติมสารเติมแต่ง ที่ส่งผลให้พลาสติกยังคงมีประสิทธิภาพในการนำไปใช้งาน
3. สามารถเผยแพร่ความรู้ที่ได้จากการวิจัยไปสาธารณะชน เพื่อให้เกิดแนวทางในการวิจัย พัฒนาและการผลิตในภาคอุตสาหกรรมเป็นลำดับต่อไป

บทที่ 2

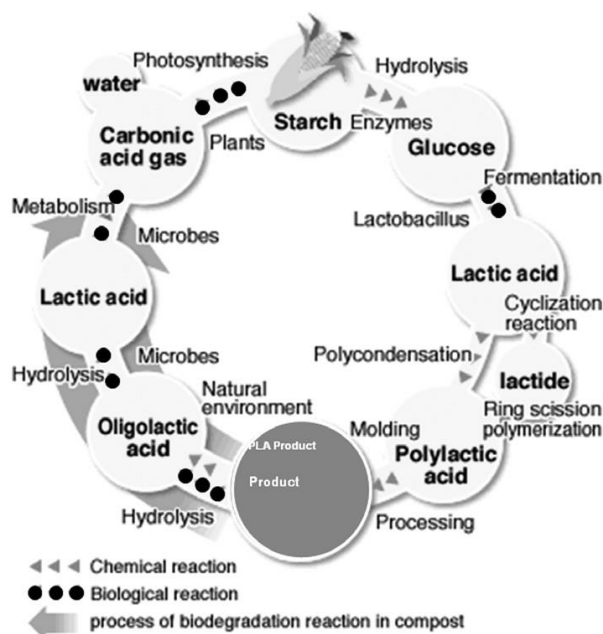
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์มีสมบัติ หลายประการที่เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้ ในด้านต่าง ๆ เช่น น้ำหนักเบา แปรรูปได้ที่ อุณหภูมิต่ำเมื่อเทียบกับโลหะและแก้ว และ ทำให้มีรูปร่างหลากหลายได้ นอกจากนี้ยังมีความสามารถในการป้องกันการซึมผ่านของน้ำ และอากาศ (Barrier properties) สามารถพิมพ์ลวดลายต่าง ๆ บนพื้นผิววัสดุได้ และมีสมบัติในการปิดผนึกด้วยความร้อนได้อีกด้วย ในปัจจุบันพลาสติกส่วนใหญ่ผลิตขึ้นจากวัตถุดิบที่เป็นผลิตภัณฑ์จากน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติ ซึ่งวัตถุดิบเหล่านี้สร้างทดแทนขึ้นใหม่ได้ยาก การสร้างทดแทนที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติต้อง อาศัยระยะเวลาเวลานาน จึงจัดเป็นแหล่งวัตถุดิบที่ไม่สามารถสร้างทดแทนใหม่ได้ (Non-renewable resources) พลาสติกบางประเภทสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ (Reuse) หรือผ่านการแปรรูปเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ (Recycle) แต่ส่วนใหญ่ถูกนำไปกำจัดโดยการฝังกลบ (Landfill) เพื่อหลีกเลี่ยงการมีสารปนเปื้อนกับผลิตภัณฑ์ที่ผลิตขึ้นใหม่ ในช่วงทศวรรษที่ผ่านมางานวิจัยเพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืนได้ให้ความสำคัญกับการพัฒนาพอลิเมอร์สลายตัวได้ทางชีวภาพ (Compostable polymer) ที่ผลิตขึ้นจากแหล่งวัตถุดิบที่สร้างทดแทนใหม่ได้ (Renewable resources) อย่างต่อเนื่องซึ่งเป็นทางหนึ่งที่สามารถช่วยแก้ปัญหาขยะและลดการพึ่งพาทรัพยากรปิโตรเลียมลง [2]

2.1 พอลิแลคติกแอซิด

พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) [2] เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดหนึ่งจัดอยู่ในกลุ่มพอลิเอสเตอร์ที่มีสายโซ่ตรง (Aliphatic polyester) สังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (Lactic acid) ซึ่งกรดแลคติกสามารถผลิตได้จากการหมักแป้งหรือน้ำตาลตั้งนั้นพืชที่มีแป้งหรือน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลักเช่นข้าวโพดมันสำปะหลังข้าวสาลีหรืออ้อยจึงสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตได้ซึ่งทรัพยากรเหล่านี้สามารถสร้างขึ้นทดแทนใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง

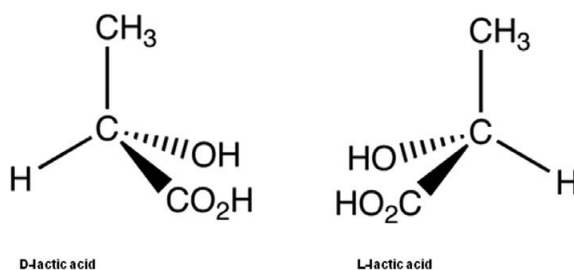
พอลิแลคติกแอซิดจัดเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) สามารถขึ้นรูปได้ด้วยกระบวนการผลิตที่ใช้กันทั่วไปเช่นการฉีดขึ้นรูป (Injection molding) การขึ้นรูปด้วยความร้อน (Thermoforming) การอัดขึ้นรูป (Compression molding) การอัดรีด (Extrusion) และการเป่าขึ้นรูป (Blow molding) เป็นต้น ภายหลังจากการใช้งานผลิตภัณฑ์จากพอลิแลคติกแอซิดสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพเมื่อนำไปฝังกลบในดินโดยใช้ระยะเวลาอันสั้นเมื่อเทียบกับพลาสติกที่ผลิตจากวัตถุดิบจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีวัฏจักรของพอลิแลคติกแอซิดแสดงดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 วัฏจักรของพอลิแลคติกแอซิด [2]

ในอดีตการใช้งานของพอลิแลคติกแอซิดจำกัดอยู่ในวงการแพทย์เช่นอุปกรณ์การปลูกถ่ายอวัยวะ (Implant devices) วัสดุค้ำจุนสำหรับการเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อ (Tissue scaffolds) และไหมละลาย (Sutures) เนื่องจากมีต้นทุนการผลิตสูงหาได้ยากและพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำทำให้มีสมบัติทางกลต่ำเมื่อไม่นานมานี้ได้มีการพัฒนาเทคนิคใหม่ๆที่ช่วยให้สามารถผลิตพอลิแลคติกแอซิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงในเชิงพาณิชย์ขึ้นได้การใช้งานของพอลิเมอร์ชนิดนี้จึงเริ่มขยายออกไปเนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์ที่สลายตัวได้และผลิตได้จากวัตถุดิบที่สร้างทดแทนใหม่ได้จึงคาดการณ์ว่าการใช้วัสดุชนิดนี้จะช่วยลดปัญหาขยะลงได้และสมบัติความไม่เป็นพิษและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมทำให้พอลิแลคติกแอซิดเป็นวัสดุในอุดมคติสำหรับงานด้านบรรจุภัณฑ์และผลิตภัณฑ์เพื่อการอุปโภคด้านอื่น ๆ และสามารถใช้ทดแทนพลาสติกที่ผลิตจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี

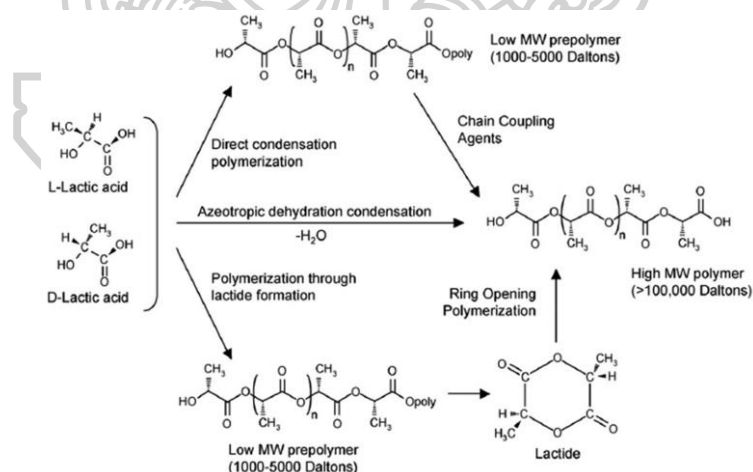
2.1.1 โครงสร้างองค์ประกอบและการสังเคราะห์



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของกรดแลคติก [2]

พอลิแลคติกแอซิดสังเคราะห์ขึ้นจากกรดอัลฟาไฮดรอกซี (α -Hydroxy acids) หน่วยย่อยหรือมอนอเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิดคือกรดแลคติกหรือมีชื่อทางเคมีคือ 2-ไฮดรอกซีโพรพิโอนิกแอซิด (2-Hydroxy propionic acid) กรดแลคติกมีไอโซเมอร์สองรูปแบบคือแบบดีและแอล (ภาพที่ 2.2) ซึ่งเป็นนิแอนซีโอเมอร์ (Enantiomer) ที่มีความว่องไวต่อแสง (Optical active) ต่างกันกล่าวคือมีสูตรเคมีเหมือนกันแต่จัดเรียงตัวในสามมิติไม่เหมือนกันและบิตระนาบแสงโพลาไรซ์ในทิศทางต่างกัน ในธรรมชาติส่วนใหญ่พบในรูปแบบแอลไอโซเมอร์หรือพบในรูปแบบของผสมระหว่างแอลและดีไอโซเมอร์ เรียกว่าของผสมราซิเมก (Racemic mixture, อัตราส่วน = 1:1 เขียนแทนด้วย DL) หรือสารประกอบมีโซ (meso-compound) ซึ่งไม่มีสมบัติบิตระนาบแสงโพลาไรซ์ (Optically inactive) ปัจจุบันการผลิตกรดแลคติกอาศัยการหมักเป็นหลักซึ่งสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสง (Optical purity) ที่ดี

การผลิตพอลิแลคติกแอซิดอาจกระทำโดยสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นแบบอะซีโอโทรปิก (Azeotropic dehydrative condensation) ปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรง (Direct condensation polymerization) และ/หรือการสังเคราะห์ผ่านการเกิดแลคไทด์ (Lactide formation) (ภาพที่ 2.3) พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง (มากกว่า 100,000 ดาลตัน) ในเชิงพาณิชย์สังเคราะห์ได้โดยผ่านการเปิดวง (Ring-opening polymerization) ของแลคไทด์



ภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติกชนิดแอลและดี [2]

เนื่องจากกรดแลคติกมีสองไอโซเมอร์สายโซ่หลักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ส่วนใหญ่อาจประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ชนิดแอลไอโซเมอร์เกือบทั้งหมด (พอลิแอลแลคติกแอซิด (PLLA)) หรือประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ที่เป็นของผสมราซิเมก (พอลิดีแอล-แลคติกแอซิด (PDLLA)) ในปัจจุบัน

การผลิตดีไอโซเมอร์ของกรดแลคติกที่บริสุทธิ์นั้นทำได้ยากการผลิตพอลิเมอร์ที่สายโซ่หลักประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ชนิดดีหรือพอลิดีแลคติกแอซิด (PDLA) ในเชิงพาณิชย์จึงยังไม่มีพอลิแลคติกแอซิดมีโครงสร้างผลึกสามรูปแบบได้แก่แอลฟา (α) เบตา (β) และแกมมา (γ) ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของไอแนนซีโอเมอร์แอลหรือดี, แอลโครงสร้างแบบอัลฟาเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส ในขณะที่โครงสร้างเบต้าหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส

2.1.2 สมบัติของพอลิแลคติกแอซิด

ความบริสุทธิ์เชิงแสง (Optical purity) ของพอลิแลคติกแอซิดส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางความร้อนสมบัติเชิงกลและสมบัติต้านการซึมผ่านของก๊าซและของเหลว (Barrier properties) พอลิแลคติกแอซิดที่มีสัดส่วนของแอลไอโซเมอร์สูงกว่าร้อยละ 90 มีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semicrystalline polymer) ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีดีไอโซเมอร์ในองค์ประกอบเพิ่มขึ้นมีความบริสุทธิ์เชิงแสงต่ำลงและมีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous) นอกจากนี้อุณหภูมิกการหลอมเหลวอุณหภูมิกการกลาสทรานสิชันและระดับความเป็นผลึกมีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนของแอลไอโซเมอร์ที่ลดลงด้วย สัดส่วนของไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันในสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้พอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีสมบัติได้หลากหลายจึงสามารถปรับให้รองรับความต้องการการใช้งานได้กว้างขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเช่นพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET) และพอลิสไตรีน (PS) พอลิแลคติกแอซิดมีความใสและมีสมบัติทางกายภาพสมบัติเชิงกลและสมบัติต้านการซึมผ่านของก๊าซใกล้เคียงกัน

2.1.2.1 สมบัติการละลาย

การละลายของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับสัดส่วนของหน่วยที่เป็นองค์ประกอบในสายโซ่พอลิเมอร์และระดับความเป็นผลึก พอลิแลคติกแอซิดไม่ละลายน้ำแอลกอฮอล์และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่แทนที่เช่นเฮกเซน (Hexane) และเฮปเทน (Heptane) ตัวทำละลายที่ดีสำหรับพอลิแลคติกแอซิดที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสงสูง (Poly(L-lactic acid), PLLA) ได้แก่ ตัวทำละลายอินทรีย์กลุ่มคลอรีเนตและฟลูออรีเนต (Chlorinated or fluorinated organic solvents) ไดออกเซน (Dioxane) ไดออกโซเลน (Dioxolane) และฟูเรน (Furane) ราซิมีคพอลิแลคติกแอซิด (Poly(rac-lactic acid)) นอกจากละลายได้ในตัวทำละลายสำหรับพอลิแลคติกแอซิดที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสงสูงที่ได้กล่าวแล้วข้างต้นยังละลายได้ในอะซิโตน (Acetone) ไพริดีน (Pyridine) เอทิลแลกเตต (Ethyl lactate) เอทิลอะซิเตต (Ethyl acetate) เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) ไชลีน (Xylene) และไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethylsulfoxide)

2.1.2.2 สมบัติทางกายภาพและทางกล

พอลิแลคติกแอซิดมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.25 พอลิเมอร์ที่ไม่ผ่านการดึงยืด (Unoriented PLA) มีความเปราะมากแต่มีความคงรูป (Stiffness) และความแข็งแรง (Strength) สูง เมื่อนำไปผ่านการดึงยืด (Oriented) จะมีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต (Polyethylene terephthalate, PET) แต่ดีกว่าพอลิสไตรีนที่ผ่านการดึงยืด (Oriented PS) มอดูลัสแรงดึงและแรงดัด (Tensile and flexural moduli) ของพอลิแลคติกแอซิดมีค่าสูงกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) พอลิโพรพิลีน (PP) และพอลิสไตรีน (PS) แต่ความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และการยืดที่จุดแตกหัก (Elongation at break) มีค่าต่ำกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ สมบัติทางกายภาพของพอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านการดึงยืดและไม่ผ่านการดึงยืดแสดงดังตารางที่ 1 โดยมีผู้ผลิตและชื่อเกรดเชิงพาณิชย์ [3] ได้แก่

1. บริษัท FKUR ชื่อเกรด Bio-flex[®]S953
2. บริษัท BIOTECH ชื่อเกรด Bioplast[®]105 และ Bioplast[®]2149
3. บริษัท NatureWorks ชื่อเกรด Ingeo2003D, Ingeo3001D, Ingeo3051D, Ingeo3251D, Ingeo3801x, Ingeo4032D, Ingeo4042D, Ingeo4060, Ingeo5051x, Ingeo6060D, Ingeo6201D, Ingeo6202D, Ingeo6204D, Ingeo6251D, Ingeo6302D, Ingeo6350D, Ingeo6400D, Ingeo6751D, Ingeo7000D, Ingeo7032D
4. บริษัท Natureplast ชื่อทางการค้าและเกรด NPC102, NPC201, NPC202
5. บริษัท Futerro ชื่อเกรด PLA extrusion grade, PLA fiber melt spinning grade, PLA injection grade
6. บริษัท Minima ชื่อเกรด FT1, GP1003, GP1025, GP3002
7. Total Corbion PLA Co. Lts. ชื่อเกรด L130 L175 LX175 และ L105

ตารางที่ 2.1 สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดเกรดต่าง ๆ [3]

สมบัติของพอลิเมอร์	มาตรฐาน	Extrusion	Extrusion	Biaxially oriented film
		2003D	3052D	4043D
Tensile yield strength (MPa)	D882 ¹ , D638 ²	60 ¹	62 ²	MD : 110 ¹
				TD : 144 ¹
Tensile strength at break (MPa)	D882 ¹ , D638 ²	53 ¹	57 ²	-
Tensile modulus (GPa)	D882 ¹ , D638 ²	3.6 ¹	3.7 ²	MD : 3.3 ¹
				TD : 3.9 ¹
Elongation (%)	D882 ¹ , D638 ²	6 ¹	3.5 ²	160 ¹
				100 ¹
Notched izod impact (J/m)	D256	16	16	2.5
Heat distortion temperature(°C)	E2092	55	55	-

2.2 พลาสติไซเซอร์ (Plasticizer)

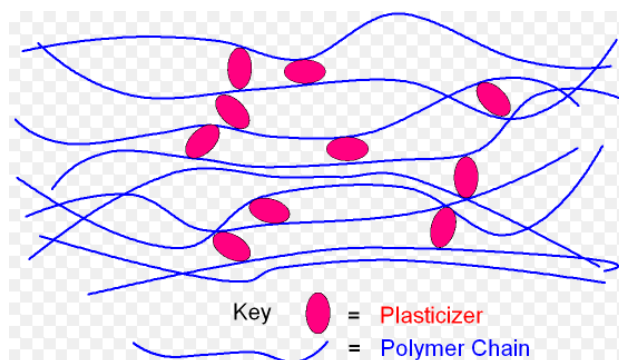
เป็นสารที่เติมลงไปผสมกับเรซินเพื่อให้พลาสติกนิ่มเป็นการเพิ่มสมบัติในทางอ่อนตัว เพิ่มความเหนียว เพิ่มความทนทานต่อความร้อนเพิ่มความต้านทานการสึกหรอ และทำให้สามารถเติมฟิลเลอร์ได้เป็นปริมาณมากขึ้นแบ่งเป็น ๒ ประเภท คือ

1. พลาสติไซเซอร์ปฐมภูมิ (primary Plasticizers) เป็นพลาสติไซเซอร์ที่มีคุณภาพ สูง ใช้ได้โดยตรง แต่มักมีราคาแพง

2. พลาสติไซเซอร์ทุติยภูมิ (secondary Plasticizers) เป็นพลาสติไซเซอร์ที่มีคุณภาพค่อนข้างต่ำกว่าประเภทแรก นำไปใช้โดยตรง ไม่ได้จะต้องใช้ควบคู่กับพลาสติไซเซอร์ปฐมภูมิ แต่พลาสติไซเซอร์ทุติยภูมิจะเพิ่มคุณสมบัติเฉพาะอย่างได้ดีกว่า [15]

2.2.1 กลไกของ plasticization [4]

พลาสติกประกอบด้วยโมเลกุลพอลิเมอร์ (polymer molecules) แต่ละโมเลกุลเชื่อมต่อกันด้วยแรง vanderwaal โดยที่พลาสติกไซเซออร์ไม่ได้เกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์แต่จะแทรกตัวเองอยู่ระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์โดยไปทำให้แรง vanderwaal ลดลง



ภาพที่ 2.4 พลาสติกไซเซออร์แทรกตัวอยู่ภายในสายโซ่โมเลกุล [4]

2.2.2 ชนิดของ plasticizer

พลาสติกไซเซออร์ [4] สามารถแบ่งเป็น

1) โมโนเมอร์พลาสติกไซเซออร์ (monomeric plasticizers) มีอยู่หลายกลุ่ม ได้แก่ -กลุ่มพทาเลทเอสเทอร์ เป็นกลุ่มที่ใช้เป็นพลาสติกไซเซออร์มากที่สุด เป็นสารประกอบอะโรมาติกที่มีหมู่คาร์บอกซิเลท 2 หมู่ มีลักษณะเป็นของเหลว มีจุดเดือดสูงและความดันไอต่ำ เป็นสารที่เสถียรและละลายในไขมันได้ดี พทาเลทเอสเทอร์ที่ผลิตในอุตสาหกรรมมาจากการทำปฏิกิริยาระหว่างพทาลิกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride) กับแอลกอฮอล์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) เช่น กรดซัลฟูริก หรือกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคพทาเลทเอสเทอร์ที่ใช้เป็นพลาสติกไซเซออร์ เช่น

- ไดเมทิลพทาเลท (dimethyl phthalate, DMP)
- ไดเอทิลพทาเลท (diethyl phthalate, DEP)
- ไดนอร์มัลลิวทิลพทาเลท (di-n butyl phthalate, DBP)
- บิวทิลเบนซิลพทาเลท (butylbenzyl phthalate, BBP)
- ไดทูเอทิลเฮกซิลพทาเลท (di-(2-ethylhexyl) phthalate, DOP₁)
- ไดนอร์มัลออกทิลพทาเลท (di-n-octylphthalate, DOP₂)
- ไดไอโซโนนิลพทาเลท (diisononyl phthalate, DINP)

- กลุ่มอดิเพท (adipates) และอซีเลท (azelates) ผลิตจากกรดอดิพิค (adipic acid) หรือกรดอซีเลอิกกับแอลกอฮอล์ เช่น ไดทูเอทิลเฮกซิลอดิเพท (di-2-ethylhexyl adipate, DOA), ไดไอโซเดซิลอดิเพท (diisodecyladipate, DIDA), และไดนอร์มัลออกทิลเดซิลอดิเพท (di-n-octyldeacyladipate, DNODA) ตัวที่สำคัญที่สุด คือ DOA ซึ่งองค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกาอนุญาตให้ใช้ในผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอาหาร

ส่วนกลุ่มอซีเลทนั้น เช่น ไดทูเอทิลเฮกซิลอซีเลท (di-2-ethylhexyl azelate, DOZ), ไดไอโซออกทิลอซีเลท (diisooctylazelate, DIOZ) และไดเฮกซิลอซีเลท (dihexylazelate, DHZ) ซึ่งเป็นตัวที่องค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกาอนุญาตให้ใช้ในผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอาหารเช่นกัน (octyldiphenyl phosphate)

- กลุ่มฟอสเฟต มีออกทิลไดเฟนิลฟอสเฟต (octyldiphenyl phosphate) ตัวเดียวเท่านั้นที่องค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกา อนุญาตให้ใช้ในผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอาหาร

2) พอลิเมอร์พลาสติกไซเซออร์ (polymeric plasticizers) ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดไดเบซิก (dibasic acid) เช่น กรดอดิพิค หรือ กรดอซีเลอิกกับไกลคอล (glycol) เช่น โพรไพลีนไกลคอล (propylene glycol) จะได้พลาสติกไซเซออร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 20 เท่าของชนิดโมโนเมอร์ริค และจะมีโอกาสหลุดจากพลาสติกได้น้อยกว่าที่อุณหภูมิสูง ๆ และยังทนต่อการละลายของน้ำมันและตัวทำละลาย

2.2.3 ความเป็นพิษ

พลาสติกไซเซออร์ที่นิยมใช้มากที่สุด คือ กลุ่มพทาเลทเอสเตออร์ ซึ่งจากการผู้ศึกษาวิเคราะห์วิจัยและมีหลักฐานการตรวจพบความเป็นพิษในสิ่งแวดล้อมมากที่สุด ซึ่งพลาสติกไซเซออร์ในกลุ่มดังกล่าวข้างต้นอยู่ในรายการสารมลพิษ (priority pollutants) ขององค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อมสหรัฐอเมริกา (US Environmental Protection Agency, USEPA) ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 6 ตัว คือ DMP, DEP, DBP, BBP, DOP₁ และ DOP₂ โดยเฉพาะ DOP₁ นิยมใช้กันมากที่สุดหรือที่รู้จักกันในชื่อ ไดทูเอทิลเฮกซิลพทาเลทซึ่งเป็นคนละตัวกับไดนอร์มัลออกทิลพทาเลท (DOP₂) สารมลพิษเหล่านี้ไม่ค่อยแสดงความเป็นพิษอย่างเฉียบพลัน แต่จะแสดงในลักษณะพิษเรื้อรังเป็นผลให้เกิดอาการตกเลือดในปอด (lung hemorrhage), ตับโต (hepatomegaly) เป็นพิษต่อเซลล์ในร่างกาย (cytotoxicity) ทำให้เกิดมะเร็ง (carcinogenicity) เกิดการก่อกลายพันธุ์ (mutagenicity) และทารกในครรภ์มีรูปร่างผิดปกติ (teratogenicity) พลาสติกไซเซออร์ที่ใส่ในผลิตภัณฑ์พลาสติกจะไม่ได้เกิดพิษระเคมิกับพอลิเมอร์เพียงแต่จะแพร่แทรกเข้าไปอยู่ระหว่างโมเลกุลดังกล่าวแล้วข้างต้น ดังนั้นจึงเกิดการถ่ายเทสู่สิ่งแวดล้อมได้ง่าย ดังรายงานการตรวจพบสารเหล่านี้ในน้ำ อากาศ ดิน ปลา อาหาร เลือด และพลาสติก

Stalling, Mayer และคณะ [5] ได้ศึกษาความเป็นพิษของพทาเลทเอสเทอร์ในสิ่งมีชีวิตในน้ำ ตรวจพบว่ามี DBP และ DOP₁ ในปลาและน้ำบริเวณอเมริกาเหนือ นอกจากนี้สิ่งมีชีวิตในน้ำยังสามารถสะสมพทาเลทเอสเทอร์โดยหลังจาก 7 วัน ความเข้มข้นของพทาเลทเอสเทอร์ในสิ่งมีชีวิตจะเปลี่ยนจาก 350 เป็น 3900 เท่าของที่พบในน้ำ นั่นแสดงว่า DBP และ DOP₁ สามารถเข้าไปอยู่ในห่วงโซ่อาหาร (food chain) ได้ด้วย และยังพบว่าพทาเลทเอสเทอร์จะรบกวนระบบนิเวศและเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตในน้ำ เช่น daphnia ในระดับความเข้มข้นเป็นไมโครกรัมต่อลิตร (ppb) นอกจากนี้นักวิทยาศาสตร์ยังพบว่าสิ่งมีชีวิตในน้ำจะไวต่อความเป็นพิษมากกว่าสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนม และเพื่อความปลอดภัยของมนุษย์ USEPA ได้กำหนดปริมาณพทาเลทเอสเทอร์ที่อนุญาตให้มีในน้ำ ดังนี้คือ DMP 313 มิลลิกรัม/ลิตร (ppm), DEP 350 มิลลิกรัม/ลิตร, DBP 34 มิลลิกรัม/ลิตร

เนื่องจากพลาสติกไซเซออร์ในกลุ่มพทาเลท เป็นพลาสติกไซเซออร์ที่เป็นอันตราย จึงได้มีการสังเคราะห์พลาสติกไซเซออร์ชนิด phthalate-free ซึ่งสามารถผลิตได้จากปิโตรเลียมและผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร นอกจากนี้ยังมีพลาสติกไซเซออร์ชนิด phthalate-free ที่เป็นพลาสติกไซเซออร์ทางการค้า [6] อาทิเช่น

- Dibenzoate plasticizers เช่น dipropylene glycol dibenzoate (DGD) ภายใต้ชื่อทางการค้า Benzoflex จากบริษัท Eastman Chemical
- Diisononyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate (DINCH)
- Di-(2-ethylhexyl) terephthalate (DEHT, a/k/a DOTP). ภายใต้ชื่อทางการค้า Eastman 168 จากบริษัท Eastman Chemical
- Isosorbide diesters ผลิตจากกรดไขมันของผัก และ isosorbide derived จากกลูโคส ภายใต้ชื่อทางการค้า Polysorb ID37™ or Polysorb ID46™ จากบริษัท Roquette
- Acetylated monoglyceride of fully hydrogenated castor oil (COMGHA), ภายใต้ชื่อทางการค้า, Grindsted Soft-n-Safe™ จากบริษัท Danisco/DuPont

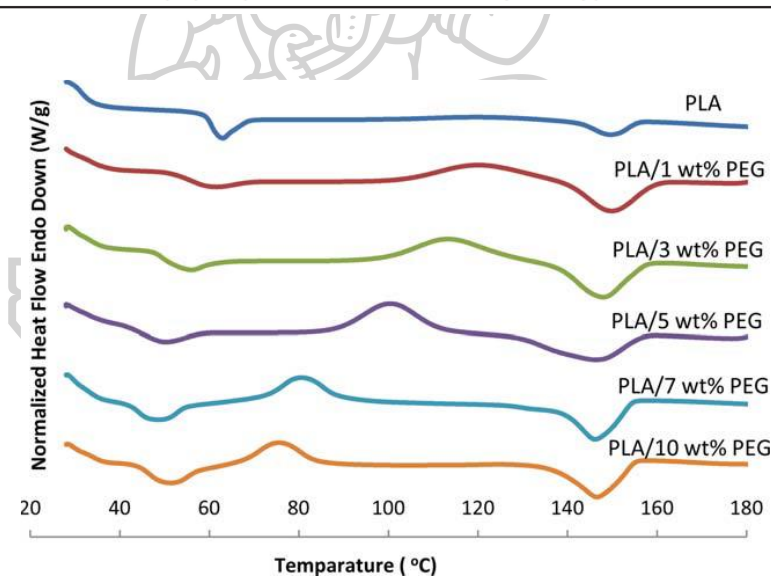
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Buong Woei Chieng และคณะ [7] ได้ศึกษาการพลาสติไซพอลิแลคติกแอซิดด้วยพอลิเอธิลีนไกลคอล (PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยเลือกใช้ PEG-200 โดยศึกษาคุณสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสัญญาณวิทยาของพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติม PEG-200 ปริมาณไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่า Plasticized PLA ที่มีการเติม PEG-200 ในปริมาณที่มากขึ้นส่งผล

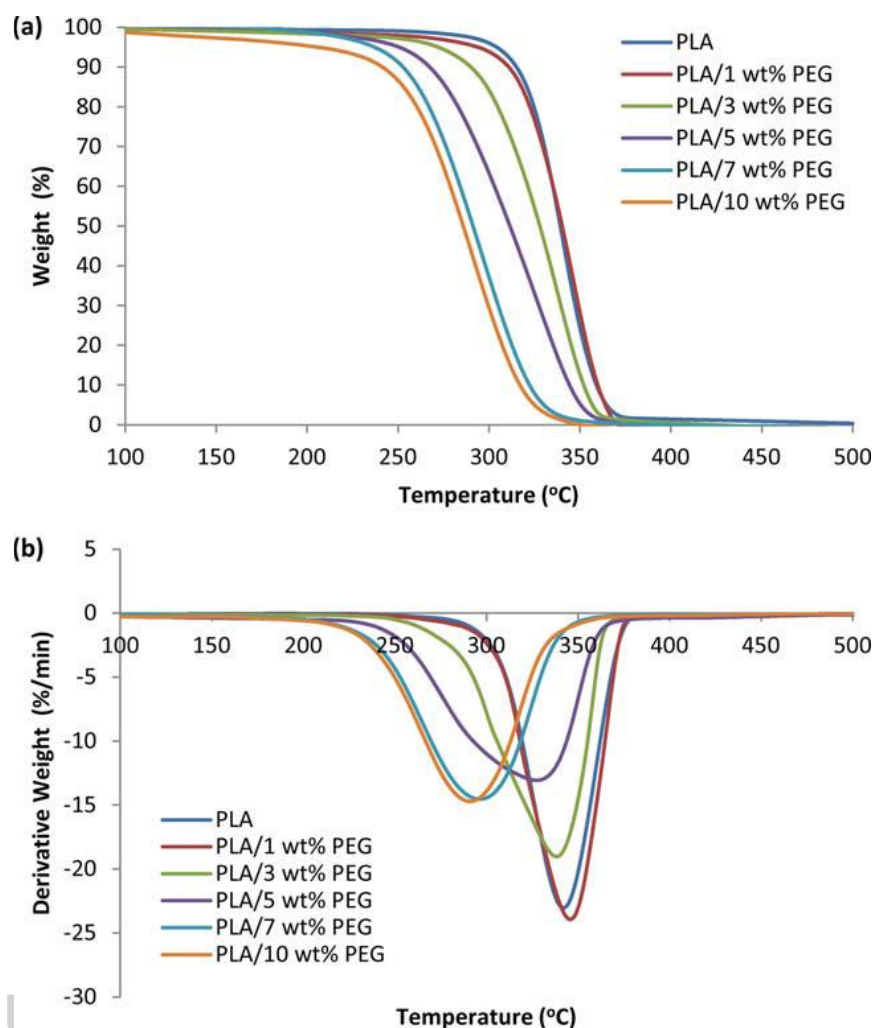
ให้ tensile strength และ modulus มีค่าลดลง ในขณะที่ elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก (413.1%) แสดงให้เห็นถึงว่าชิ้นงานมีค่า elasticity ที่เพิ่มมากขึ้น นั่นหมายถึงมีความเปราะที่ลดลง สามารถยืนยันผลได้ด้วยการทดสอบทางสัณฐานวิทยา จากการทดสอบสมบัติทางความร้อน แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิ T_g มีค่าลดลงเมื่อมีการเติม PEG-200 เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดเคลื่อนไหวได้ดีขึ้น และยังไม่พบการแยกของอุณหภูมิหลอมเหลวและอุณหภูมิในการเกิดผลึก เป็นการยืนยันการเข้ากันได้ของ PEG-200 กับพอลิแลคติกแอซิด

ตารางที่ 2.2 แสดงค่า Tensile strength, Elongation และ Tensile modulus ของ Plasticized PLAs [7]

	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile modulus (MPa)
PLA	57.98 ± 2.86	5.37 ± 0.06	1209 ± 61
PLA/1 wt% PEG	54.53 ± 1.34	5.53 ± 2.44	1135 ± 32
PLA/3 wt% PEG	49.13 ± 1.37	6.93 ± 1.63	1077 ± 26
PLA/5 wt% PEG	42.90 ± 2.69	8.17 ± 0.72	1016 ± 58
PLA/7 wt% PEG	31.13 ± 2.90	70.30 ± 15.60	827 ± 122
PLA/10 wt% PEG	20.76 ± 1.62	413.1 ± 14.30	424 ± 17



ภาพที่ 2.5 DSC thermograms ของ PLA/PEG ที่มี PEG ปริมาณต่าง ๆ [7]



ภาพที่ 2.6 ผลของ PEG ต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PLA/PEG (a) TGA และ (b) DTG. [7]

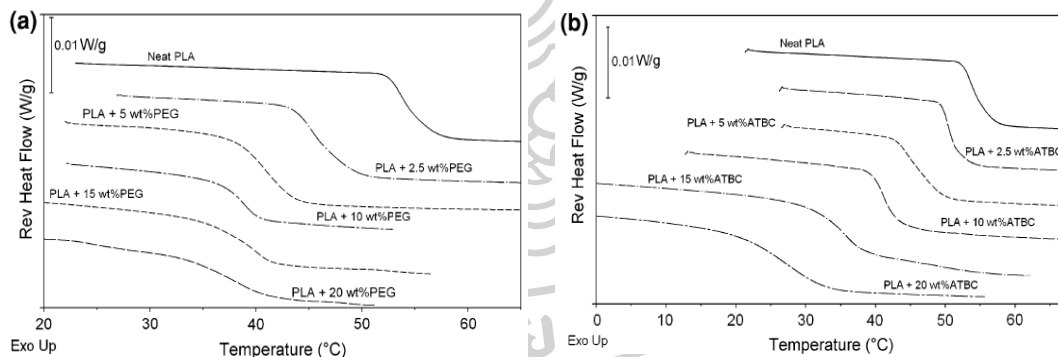
Cécile Courgneau และคณะ [8] ได้ศึกษาเปรียบเทียบการเติม Acetyl tributyl citrate (ATBC) และ poly(ethylene glycol) 300 (PEG) ซึ่งเป็นพลาสติกไซเซออร์ในพอลิแลคติกแอซิด ปริมาณ 2.5, 5, 9, 13 และ 17 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากผลการหาค่า Interaction parameter พบว่า PLA ที่มีการเติม ATBC สามารถผสมเข้ากันได้ ในขณะที่การเติม PEG400 มีข้อจำกัดในการเข้ากันได้ขึ้นกับปริมาณสารที่เติมลงไป จากการทดสอบ size exclusion chromatography (SEC) เพื่อศึกษาเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุล พบว่าการเติม PEG ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดต่ำลง เนื่องจากการแตกออกของสายโซ่โมเลกุลของ PLA และการเกิดปฏิกิริยา transesterification และการเติม ATBC ส่งผลให้เกิดการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเพียงเล็กน้อย ในขณะที่การเติม ATBC ในปริมาณมากกว่าหรือเท่ากับ 13 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักส่งผลต่อการลดลงของอุณหภูมิ T_g และการเพิ่มขึ้นของ Elongation at break อย่างมาก (มากกว่า 300%) จากการทดสอบสมบัติการต้านทานการฉีกผ่าน

ของแก๊สโดยเปรียบเทียบ Helium, an inert gas, oxygen และ ไอน้ำ พบว่าสามารถต้านทานการซึมผ่านของ Helium ได้ดีที่สุดเมื่อเติม ATBC 17 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และส่งผลให้สัมประสิทธิ์การแพร่ของออกซิเจนและอัตราการส่งผ่านไอน้ำเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า แต่เพิ่มขึ้นเป็น 4 เท่าเมื่อเติม PEG400

ตารางที่ 2.3 สมบัติเชิงกลของ neat PLA และ formulated PLA [8]

	Plasticizer content (wt%)	Storage modulus DMA (MPa)	Young modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Strength at yield (MPa)
Neat PLA	–	1,730	1,291 ± 62	8 ± 5	47.1 ± 6.9
PLA + PEG	2.5	n.d.	1,335 ± 143	5 ± 1	41.1 ± 8.8
	5	n.d.	1,338 ± 84	5 ± 2	38.1 ± 7.2
	9	1,670	908 ± 36	7 ± 2	29.6 ± 2.8
	13	924	547 ± 34	99 ± 43	18.1 ± 1.5
	17	731	323 ± 42	137 ± 34	15.8 ± 1.2
PLA + ATBC	2.5	n.d.	1,300 ± 69	4 ± 1	40.0 ± 7.6
	5	n.d.	1,306 ± 64	8 ± 3	41.1 ± 8.5
	9	2,530	1,039 ± 55	16 ± 10	29.7 ± 4.5
	13	2,490	615 ± 41	300 ± 179	21.6 ± 4.2
	17	1,250	69 ± 18	503 ± 45	–

n.d. not determined

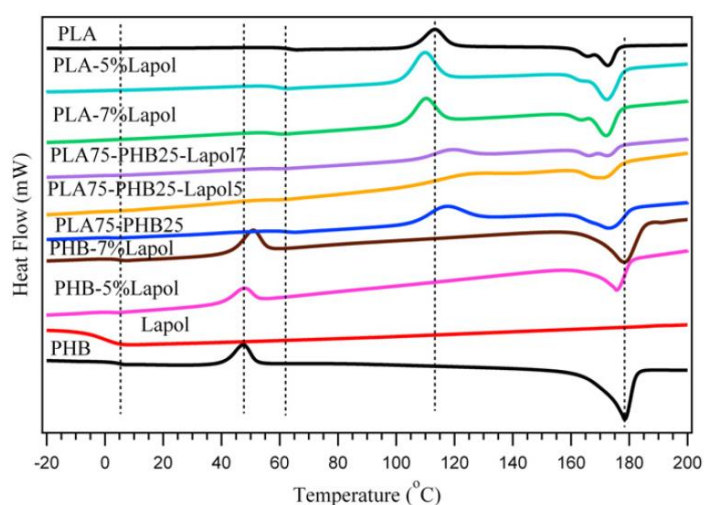


ภาพที่ 2.7 MDSC thermogram ของ neat PLA และ formulated PLA

(a). PEG 300/PLA; (b) ATBC/PLA. [8]

Mohamed A. Abdelwahab และคณะ [9] ได้ทำการเบลนด์ PLA ปริมาณ 75 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก กับ PHB ปริมาณ 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และใช้พอลิเอสเทอร์เป็นตัวพลาสติไซเซอร์ (Lapol 108) โดยใช้ความเข้มข้นแตกต่างกัน 2 ความเข้มข้น คือ 5 และ 7 phr จากนั้นนำไปตรวจสอบด้วย TGA, DSC, XRD, SEM, สมบัติเชิงกลและศึกษาการย่อยสลาย พบว่า PLA/PHB เบลนด์มีการกระจายตัวที่ดีและไม่ปรากฏการแยกเฟส ผลการทดสอบ XRD แสดงโครงสร้างผลึกของ PHB ใน PLA75/PHB25 เบลนด์ DSC curves ของ PLA หรือ PHB ที่เติมพลาสติไซเซอร์แสดง T_g 1

ค่า แสดงให้เห็นการผสมเข้ากันได้ เมื่อเพิ่มปริมาณพลาสติกไซเซอร์ค่า T_g มีค่าลดลงโดยแสดงความสัมพันธ์ได้จาก Fox Equation อุณหภูมิในการหลอมเหลวของ PLA/PHB เบลนด์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อทำการเพิ่มปริมาณพลาสติกไซเซอร์ และไม่ส่งผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนของ PLA และ PHB ค่า Elongation at break ของ PLA/PHB เบลนด์ จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ จากการทดสอบการย่อยสลายพบว่า neat PHB เกิดการย่อยสลายบางส่วน แต่ PLA, PLA/PHB/Lapoli ไม่เกิดการย่อยสลายในสภาวะการทดสอบ



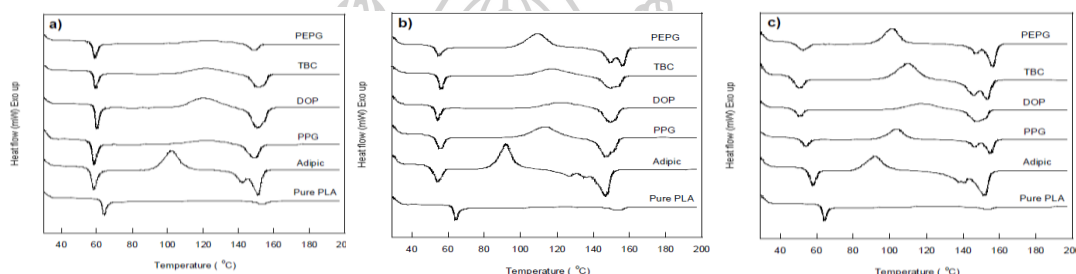
ภาพที่ 2.8 DSC ที่ 2nd heating scan ของ PLA, PHB, Lapoli และ PLA-PHB-Lapoli blends.[9]

ตารางที่ 2.4 Tensile properties ของ PLA/PHB/Lapoli[9]

Code	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PLA	1400 ± 130	42 ± 18	7.2 ± 2
PLA-5%Lapoli	1450 ± 180	14 ± 2	14.4 ± 1
PLA-7%Lapoli	1200 ± 60	16 ± 1	13.7 ± 3
PHB	1950 ± 140	31 ± 4	7.3 ± 1
PHB-5%Lapoli	1750 ± 110	29 ± 2	7.2 ± 1
PHB-7%Lapoli	1830 ± 140	26 ± 2	5.6 ± 1
PLA75-PHB25	1270 ± 110	16 ± 3	7.1 ± 1
PLA75-PHB25-5Lapoli	1150 ± 40	13 ± 2	15.5 ± 2
PLA75-PHB25-7Lapoli	1120 ± 60	15 ± 1	15.1 ± 3

^a Errors were calculated at 95% of confidence of student's *t*-test.

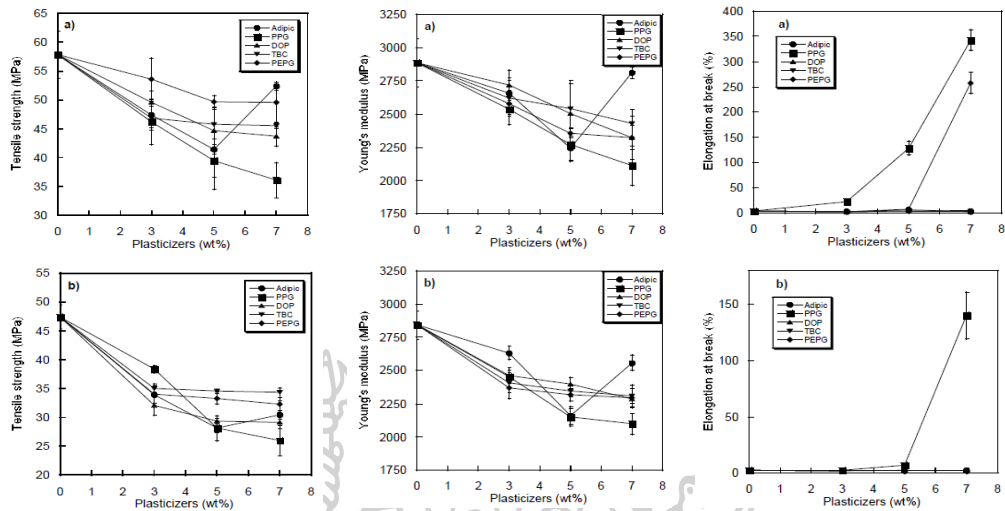
P. Boonfaung, และคณะ [10] ได้ทำการศึกษานิตของพลาสติกไซเซออร์ที่เหมาะสมกับพอลิแลคติกแอซิด (PLA) เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นฟิล์ม ซึ่งพลาสติกไซเซออร์ที่ใช้ในการศึกษาคือ Polypropylene glycol (PPG), Poly(ethylene glycol-ran-propylene glycol) (PEPG), Dioctyl Phthalate (DOP), Tributyl citrate (TBC) และ Adipic acid อัตราส่วนในการผสมเป็น 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยเครื่อง DSC พบว่าเมื่อเติมพลาสติกไซเซออร์ อุณหภูมิ T_g มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ neat PLA และยังมีผลต่อการลดลงของอุณหภูมิ T_{cc} (cold crystalline temperature) ทั้ง T_g และ T_{cc} มีค่าลดลงเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณพลาสติกไซเซออร์ เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวได้ง่ายมากขึ้น



ภาพที่ 2.9 DSC เทอร์โมแกรม มีอัตราการให้ความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ ของ neat PLA และ a) 3 wt% b) 5 wt% และ c) 7 wt% plasticized PLA blown films.[10]

จากภาพที่ 2.9 สังเกตเห็นว่าการเติม 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพลาสติกไซเซออร์ แสดง melting temperature 2 ตำแหน่ง เนื่องจากการแยกเฟสของ PLA กับ พลาสติกไซเซออร์ที่เติมเข้าไป ทำให้สามารถสังเกตเห็น T_c และ T_m ที่ชัดเจน เนื่องจากพลาสติกไซเซออร์ประพฤติตัวเป็น nucleating agent ส่งผลให้ crystallizability และ enthalpy ของฟิล์ม PLA มีค่าเพิ่มขึ้น ในส่วนของการทดสอบสมบัติเชิงกล ทดสอบค่า Tensile strength และ Young's modulus ใน 2 ทิศทาง คือ machine direction (MD) และ transverse direction (TD) พบว่าการเติมพลาสติกไซเซออร์สามารถช่วยลดความแข็งเปราะและเพิ่มความเหนียวให้กับฟิล์ม PLA การเติมพลาสติกไซเซออร์ส่งผลให้ Tensile strength และ Young's modulus มีค่าลดลง เนื่องจากพลาสติกไซเซออร์แพร่เข้าไประหว่างสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์และไปลดแรงระหว่างโมเลกุลซึ่งไปลดการเกาะติดกันของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อเปรียบเทียบค่า Tensile strength และ Young's modulus ของพลาสติกไซเซออร์ต่างชนิดกัน พบว่า PPG มีผลมากต่อการลดลงของค่าดังกล่าว ตรงข้ามกับการเติม 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ adipic acid ส่งผลให้ค่าดังกล่าวมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจาก adipic acid ไปเพิ่มความเป็นผลึกใน PLA ในส่วนของการ Elongation at break การเติม PPG ส่งผลให้มีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกไซ

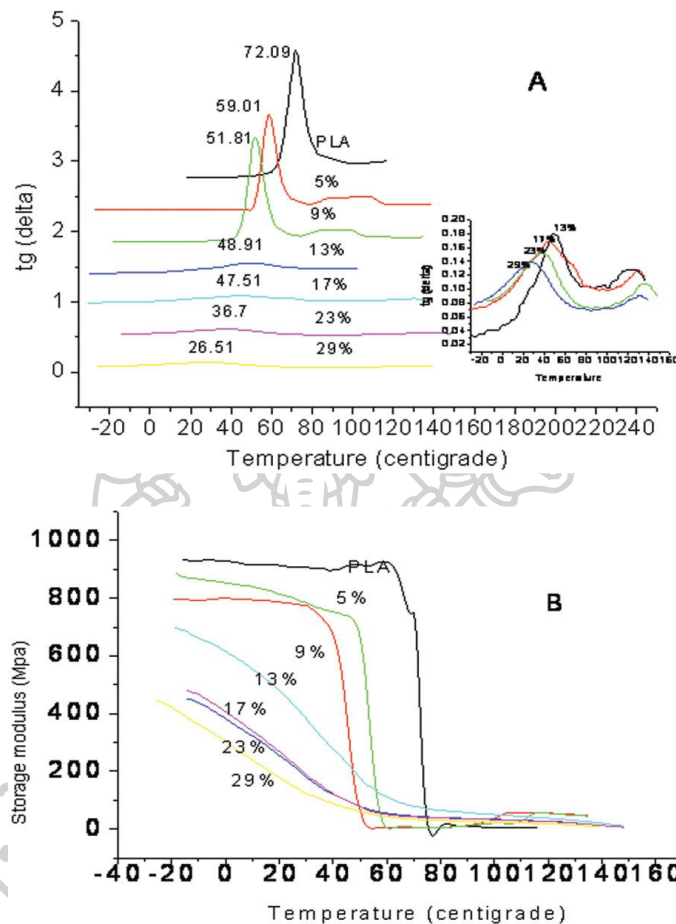
เซอร์ตัวอื่น เนื่องจาก PPG ประกอบด้วย Poly(alkylene ether) และมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าพลาสติกไซเซอร์ตัวอื่น ๆ และสามารถเข้ากับ PLA ได้ดี



ภาพที่ 2.10 Tensile strength, Young's modulus และ Elongation at break ของ PLA และ plasticized PLA a) MD และ b) TD [10]

Zhongjie Ren และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic Mechanical) และ สมบัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดที่เติมพลาสติกไซเซอร์ โดยทำการผสมระหว่าง PLA/TAC/PBGA โดย TGC คือ triacetin และ PBGA คือ poly(1,3-butylene glycol adipate) ซึ่งประพฤติตัวเป็นพลาสติกไซเซอร์และสารหล่อลื่นของพอลิแลคติกแอซิด จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต พบว่าภาพที่ 2.11(A) แสดงค่า $\tan(\delta)$ ของพอลิเมอร์เบลนด์ ซึ่งจากกราฟจะพบการเกิด α -relaxation ซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ของส่วนที่เป็นอสัณฐานของ PLA (amorphous phase) ซึ่งพบว่าค่า T_g มีค่าลดลงเมื่อปริมาณพลาสติกไซเซอร์เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ทางผู้วิจัยยังพบอีกว่าเมื่อเติมพลาสติกไซเซอร์มีปริมาณน้อย $\tan(\delta)$ peaks จะมีลักษณะสูงและแหลม ในทางตรงกันข้ามเมื่อพลาสติกไซเซอร์มีจำนวนมาก $\tan(\delta)$ peaks จะมีลักษณะต่ำและกว้าง นั้นอาจระบุได้ว่าระบบการผสมที่มีพลาสติกไซเซอร์ไม่มากจะมีความเข้ากันได้แบบเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) และเมื่อพิจารณาช่วงอุณหภูมิหลังจาก T_g แล้วจะปรากฏพีคอีกตำแหน่งหนึ่ง ซึ่งพีคตำแหน่งนั้นอาจเป็นผลของการเกิด cold crystallization และจากกราฟ Storage modulus (ภาพที่ 2.11(B)) ของพอลิเมอร์เบลนด์ มีลักษณะที่คล้ายกันเมื่ออัตราส่วนการผสมต่างกัน โดยพบว่าค่า Storage modulus มีค่าลดลงเมื่อ

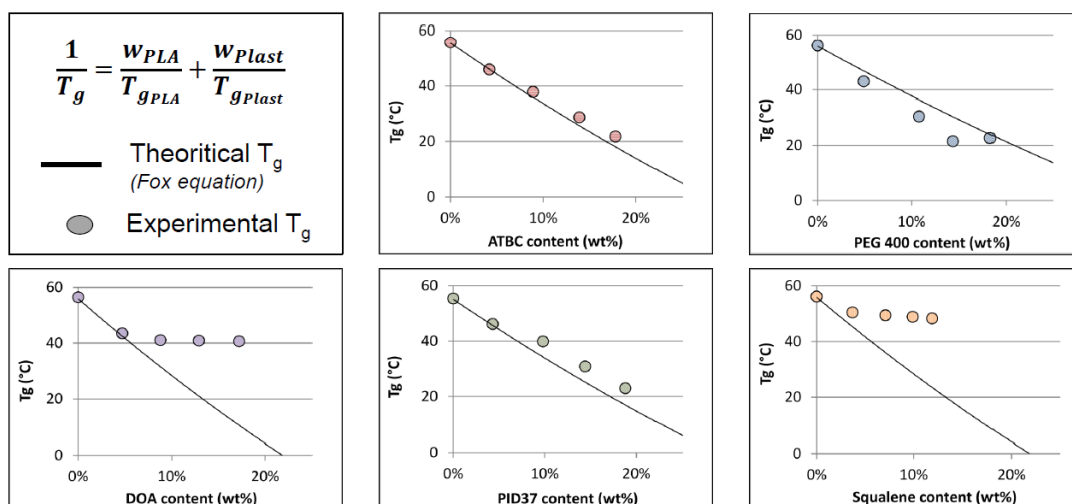
ปริมาณพลาสติกไซเซอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากพลาสติกไซเซอร์จะไปช่วยให้ส่วนที่เป็นอสัณฐานของ PLA เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น และยังพบอีกว่าเหนือ T_g ค่า Storage modulus มีค่าสูงขึ้น เป็นผลมาจากการเกิด cold crystallization



ภาพที่ 2.11 แสดง T_g (Tan delta) และ Storage modulus ของ PLA และ Plasticized PLA

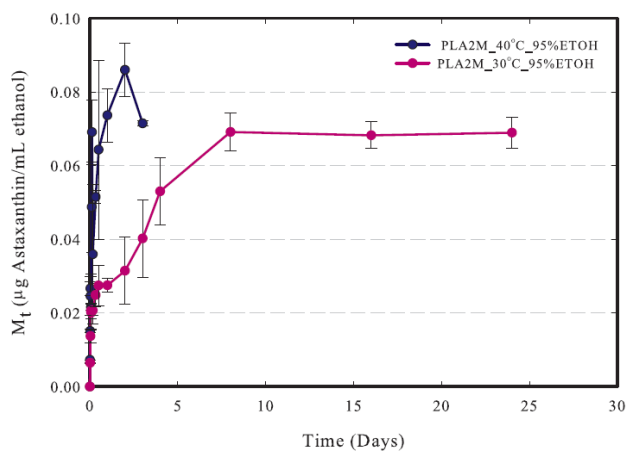
Alexandre RUELLAN และคณะ [12] ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านการ Plasticization ด้วยพลาสติกไซเซอร์ต่างชนิดกัน 5 ชนิด โดยมีอัตราส่วนในการผสมอยู่ระหว่าง 5-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งแบ่งการศึกษาเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกศึกษาโมเลกุลที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วสูงและมีหมู่อัลคิลสั้น (เช่น ATBC, PEG400 และ PID37) และส่วนที่ 2 เป็นสารกลุ่มที่มีขั้วน้อยและมีหมู่อัลคิลเป็นสายโซ่ยาว (เช่น DOA) จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนพบว่า ค่า T_g ของ PLA มีค่าลดลงเมื่อมีการเบลนด์ PLA กับ ATBC, PID37 และ PEG400 โดยมีค่าการลดลงที่ใกล้เคียงกันทั้งค่าที่ได้จากการทดลอง และค่าที่ได้จากการคำนวณจาก Fox equation ส่วน PLA ที่มีการเติม DOA และ Squal มีค่า T_g ที่คงที่ไม่เกิดการ

เปลี่ยนแปลง จากการทดสอบสัณฐานวิทยาเพื่อศึกษาความเข้ากันได้พบว่า การเติม ATBC และ PID37 สามารถเข้ากันกับ PLA ได้ดีที่สุดในเมื่อเทียบกับพลาสติกไซเซออร์ตัวอื่น ๆ ในขณะที่ PEG400, DOA และ Squalene มีความจำกัดในการเข้ากันได้กับ PLA ซึ่งไม่เกิน 15, 5 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ



ภาพที่ 2.12 แสดงค่า T_g ของ PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซออร์ต่างชนิดกัน [12]

Hayati Samsudin และคณะ [13] ทำการศึกษาการเคลื่อนย้ายของสาร Antioxidant ออกจากฟิล์ม PLA โดยทดสอบการ migration ของ astaxanthin ไปสู่ food simulant ใน 95% เอทานอล (ปริมาตร area ratio เป็น 0.9375 mL/cm^2) ที่ $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ และ $40 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ตาม Fick's second law ดังภาพที่ 2.13: ซึ่งแสดงการปลดปล่อย Astaxanthin ใน 95% เอทานอลก่อนเข้าสู่สมดุลที่ระยะเวลา 8 วัน ที่อุณหภูมิ $30 \text{ }^\circ\text{C}$ และพบการปลดปล่อยที่อุณหภูมิ $40 \text{ }^\circ\text{C}$ จะเข้าสู่สมดุลที่ระยะเวลา 3 วัน สามารถคำนวณค่า partition coefficient, $K_{p,f}$ ได้เท่ากับ 61.75 และ 18.7 และสัมประสิทธิ์การแพร่มีค่า $12.7 \pm 4.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ และ $22.8 \pm 4.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ที่ 30 และ $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ตามลำดับ



ภาพที่ 2.13 ความเข้มข้นของ astaxanthin ที่แพร่ออกมาใน 95%เอทานอล ที่ 30 และ 40 °C [13]

Fengmei Yu และคณะ [14] ศึกษา Polylactide (PLA) composite กับ talc ที่ปริมาณต่าง ๆ (0-24.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และทำการศึกษสมบัติทางความร้อน, dynamic mechanical, tensile, flexural และสัณฐานวิทยาของ neat PLA เปรียบเทียบกับ PLA/talc จากผลการทดลองพบว่าการเติม talc มีผลต่อการเกิดผลึกและส่งผลให้ cold crystalline temperature ของ PLA ลดลง แต่ส่งผลให้การสลายตัวทางความร้อนและ Heat distortion temperature มีค่าเพิ่มขึ้น talc ยังประพฤติตัวเป็นสารเสริมแรงและส่งผลให้ PLA มีความเหนียวเพิ่มมากขึ้น ทำให้ tensile strength, flexural strength และ Modulus มีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อมีการเติม talc ซึ่งการเติม talc 18.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักส่งผลให้ชิ้นงานตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงการแตกหักจากแบบเปราะเป็นการแตกหักแบบเหนียว แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ talc เป็น 24.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ชิ้นงานตัวอย่างกลับมีค่า elongation at break ที่ต่ำ จากการทดสอบสัณฐานวิทยาพบว่า talc มีการกระจายตัวแบบ exfoliated เมื่อผสมกับ PLA และจากการทดสอบ SEM และ FTIR ยืนยันผลการเกิด interfacial adhesive ระหว่าง talc และ PLA ได้ดี

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

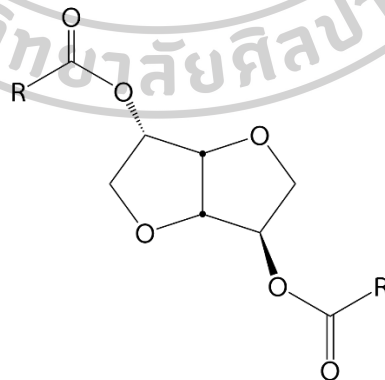
3.1.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA)

พอลิแลคติกแอซิดที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย 3 เกรด คือเกรด 4043D, เกรด 2003D และเกรด 3052D มีลักษณะเป็นเม็ด สีเหลืองใส ผลิตโดยบริษัท NatureWorks LLC ประเทศสหรัฐอเมริกา

ภาพที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA)

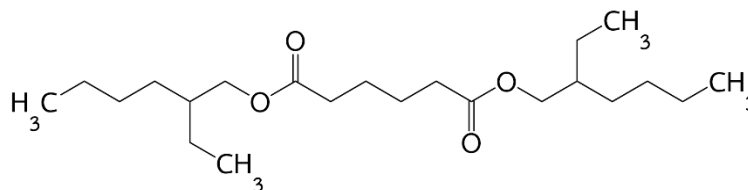
3.1.2 พลาสติกไซเซอร์

3.2.2.1 Polysorb® ID46 หรือ PID เป็นสารประกอบ isosorbide diesters ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากกรดไขมัน (fatty acid) ของผัก มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลือง ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท Roquette® ประเทศสิงคโปร์



ภาพที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของ Polysorb® ID46

3.2.2.2 Bis(2-Ethyhexyl)adipate หรือ DOA สูตรทางเคมี $C_{22}H_{42}O_4$ น้ำหนักโมเลกุล 370.57 กรัมต่อโมล มีลักษณะเป็นของเหลว สีใส ไม่มีกลิ่น จำหน่ายโดยบริษัท เมอร์ค จำกัด เป็นสารประเภท diester โดยส่วนใหญ่จะถูกใช้เป็นพลาสติกไซเซออร์ให้กับ PVC (plastic wrap)



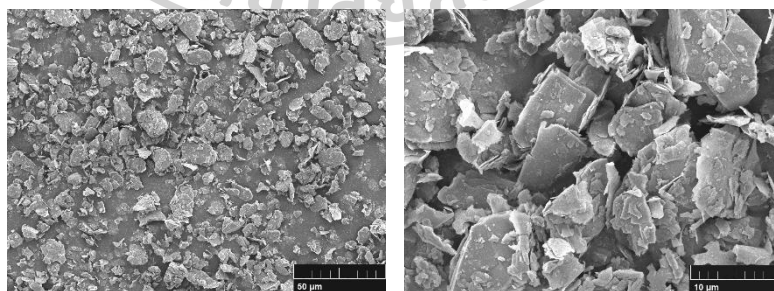
ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของ Bis(2-Ethyhexyl)adipate

3.2.3 สารเติมแต่ง

3.2.3.1 ทัลคัม (Talcum) มีลักษณะเป็นผง มีขาว ละเอียด ผลิตจากบริษัท ไทยพอลิเคมีคอล จำกัด มีสารประกอบทางเคมี เป็น $63.5\% \text{SiO}_2$, $31.7\% \text{MgO}$ และ $4.8\% \text{H}_2\text{O}$ และจากสัณฐานวิทยาตั้งภาพที่ 3.5 พบว่าทัลคัมมีขนาดอนุภาคไม่เกิน 50 ไมครอน



ภาพที่ 3.4 แสดงลักษณะทางกายภาพของทัลคัม



ภาพที่ 3.5 สัณฐานวิทยาของสารเติมแต่งหรือทัลคัม

3.2 เครื่องผสมและเครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูป

3.2.1 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Co-rotating twin screw extruder) L/D = 40 รุ่น HRJ-25 บริษัท Enmach Co.,Ltd. ประเทศจีน

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

3.2.3 เครื่องฉีดเข้าน้ำ (Injection molding) รุ่น HYF-350 บริษัท Ningbo Jiangdong Xiazhou Plastic Industry Co., Ltd. ประเทศจีน

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์

3.3.1 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น Tescan Mira 3 ใช้วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของ plasticized PLA

3.3.2 เครื่อง Universal testing machine (UTM) รุ่น 5969 Load cell สูงสุด 50 kN ระยะยืดสูงสุด 1212 mm บริษัท Instron Engineering Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้ทดสอบสมบัติการดึงยึดของชิ้นงาน (Tensile test)

3.3.3 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก (Impact tester) รุ่น Zwick Pendulum impact tester B5102.202 พลังงานสูงสุดในการกระแทก 4 จูล

3.3.4 เครื่องทดสอบดัชนีการไหล (Melt flow indexer) รุ่น Plastometer: MFR1 บริษัท เจริญทัศน์ ประเทศไทย

3.3.5 เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) รุ่น MCR 302 บริษัท Anton Paar GmbH ใช้สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์

3.3.6 เครื่องจำลองสภาวะ

3.3.7 นำข้อมูลผลการทดสอบต่าง ๆ ที่ได้มาวิเคราะห์ความแตกต่างของค่าเฉลี่ยโดยใช้สถิติ One way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยใช้การเปรียบเทียบ Tukey's pairwise การแสดงผลทางสถิติจะทำการแทนด้วยสัญลักษณ์ภาษาอังกฤษ ซึ่งตัวอักษรที่เหมือนกันแสดงว่ามีค่าเฉลี่ยที่แตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ

3.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

3.4.1 กระบวนการในการผสมและขึ้นรูปชิ้นงานสำหรับการทดสอบ

3.4.1.1 ตอนที่ 1 ขั้นตอนการผสมและขึ้นรูป Plasticized PLA ทั้ง PLA/PID และ PLA/DOA ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่

เตรียมพอลิเมอร์สำหรับการผสม โดยอบ PLA ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นผสม PLA กับพลาสติกไซเซอร์ที่อัตราส่วนการผสมต่าง ๆ (PID หรือ DOA) ดังตารางที่ 3.1 เขย่าให้กระจายทั่วถึงกันอย่างสม่ำเสมอ และทิ้งไว้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ก่อนป้อนเข้าสู่เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ โดยตั้งอุณหภูมิในโซนต่าง ๆ เป็น 100/130/140/150/160 /170/180/190/180/175 องศาเซลเซียส ความเร็วมอเตอร์ 300 รอบต่อนาที จากนั้นอัดรีดสารผสมผ่านหัวตายให้เป็นเส้น หล่อเย็นด้วยน้ำ แล้วตัดให้เป็นชิ้นเล็ก ๆ ด้วยเครื่องตัดเม็ด

3.4.1.2 ตอนที่ 2 ขั้นตอนการผสมและขึ้นรูป Plasticized PLA ที่มีการเติมสารเติมแต่งหรือทัลคัล ทั้ง PLA/PID และ PLA/DOA ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่

เตรียมพอลิเมอร์สำหรับการผสม โดยอบ PLA ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นผสม PLA กับพลาสติกไซเซอร์ที่อัตราส่วนการผสมต่าง ๆ (PID หรือ DOA) เขย่าให้กระจายทั่วถึงกันอย่างสม่ำเสมอ และทิ้งไว้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เติมสารเติมแต่ง (Talcum) (อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง) ตามอัตราส่วนการผสมต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.2 ก่อนป้อนเข้าสู่เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ โดยตั้งอุณหภูมิในโซนต่าง ๆ เป็น 100/130/140/150/160 /170/180/190/180/175 °C ความเร็วมอเตอร์ 300 รอบต่อนาที จากนั้นอัดรีดสารผสมผ่านหัวตายให้เป็นเส้น หล่อเย็นด้วยน้ำ แล้วตัดให้เป็นชิ้นเล็ก ๆ ด้วยเครื่องตัดเม็ด

ขึ้นรูปชิ้นงาน plasticized PLA และ plasticized PLA ที่มีการเติมทัลคัล สำหรับการทดสอบความสามารถในการต้านทานต่อแรงดึงยืด (Tensile) ชิ้นงานรูปทรง dumbbell และชิ้นงานสำหรับการทดสอบความสามารถในการต้านทานต่อแรงกระแทก (Impact) ด้วยการฉีดเข้าเป้า (Injection molding) ที่อุณหภูมิ 180-190 °C ด้วยความดัน 40 บาร์

3.4.2 กระบวนการในการทดสอบสมบัติด้านต่าง ๆ

ศึกษาสัณฐานวิทยาของ plasticized PLA ด้วยเทคนิค SEM โดยทำการทดสอบ plasticized PLA ที่ได้จากชิ้นงานที่แตกหักจากการทดสอบการต้านทานต่อแรง โดยทำการทดสอบภายใต้โหมด back scattering ที่ความต่างศักย์ 5.00 kV ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

นำชิ้นงานรูปทรง dumbbell ที่ได้ไปทดสอบความสามารถในการต้านทานต่อแรงดึงยืด (Tensile) โดยใช้เครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D-638 Type I โดยใช้ น้ำหนักกด 5 กิโลนิวตัน (Load cell 5 kN) และอัตราเร็วในการดึง 50 มิลลิเมตรต่อนาที

นำชิ้นงานสำหรับการทดสอบความสามารถในการต้านทานต่อแรงกระแทก (Impact) ไปทดสอบโดยใช้เครื่อง Impact tester ตามมาตรฐาน ASTM D-256 โดยทดสอบแบบ Notched-Izod impact testing พลังงานสูงสุดในการกระแทก 4 จูล

ศึกษาดัชนีการไหลของพอลิเมอร์เบลนด์ ด้วยเครื่อง Melt flow indexer ตามมาตรฐาน ASTM D1238 โดยใช้ น้ำหนักกด 2.16 กิโลกรัม ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส

ศึกษาสมบัติเชิงรีโอโลยี ด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) โดยนำ ชิ้นงานที่มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร มาทำการทดสอบแบบ Plate-Plate ซึ่งเป็นการทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงความถี่ ซึ่งความถี่ที่ใช้ในการทดสอบ คือ $0.1 < \omega < 100$ rad/s ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส และให้ shear strain เท่ากับ 0.1% และทำการทดสอบแบบ torsion ซึ่งเป็นการทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยชิ้นงานมีขนาด $40 \times 10 \times 1.16$ ลูกบาศก์มิลลิเมตร ช่วงอุณหภูมิที่ทดสอบ 30-120 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 เฮิรท์ อัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียสต่อนาที



ตารางที่ 3.1 อัตราส่วน plasticized PLA ทั้ง PLA/PID และ PLA/DOA

สูตรการผสม	สารเคมี		
	PLA (g)	พลาสติกไซเซอร์ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	
		DOA	PID
neat PLA	100	0	-
nDOA2	98	2	-
nDOA4	96	4	-
nDOA6	94	6	-
nDOA8	92	8	-
nDOA10	90	10	-
nDOA12	88	12	-
nDOA14	86	14	-
nPID2	98	-	2
nPID4	96	-	4
nPID6	94	-	6
nPID8	92	-	8
nPID10	90	-	10
nPID12	88	-	12
nPID14	86	-	14

*หมายเหตุ : n หมายถึงเกรดของ PLA โดย n=4 คือ PLA4043D n=3 คือ PLA3052 และ n=2 คือ PLA2003D

ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนของ plasticized PLA ทั้ง PLA/PID และ PLA/DOA ที่มีการเติมสารเติมแต่ง
ทัลคัม

สูตรการผสม	สารเคมี			
	PLA (g)	พลาสติกไซเซอร์ (wt.%)		สารเติมแต่ง (phr)
		DOA	PID	Talcum
nDOA12T5	88	12	-	5
nDOA12T10	88	12	-	10
nDOA12T15	88	12	-	15
nDOA14T5	86	14	-	5
nDOA14T10	86	14	-	10
nDOA14T15	86	14	-	15
nPID12T5	88	-	12	5
nPID12T10	88	-	12	10
nPID12T15	88	-	12	15
nPID14T5	86	-	14	5
nPID14T10	86	-	14	10
nPID14T15	86	-	14	15

*หมายเหตุ : n หมายถึงเกรดของ PLA โดย n=4 คือ PLA4043D n=3 คือ PLA3052 และ n=2
คือ PLA2003D

บทที่ 4

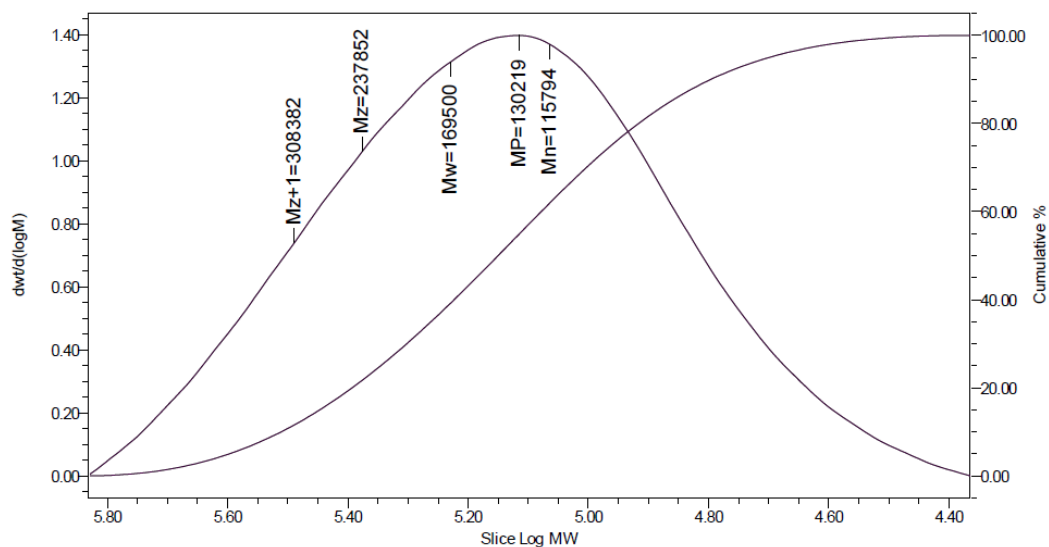
ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกันที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์และทาลล์ โดยส่วนแรกทำการศึกษาเปรียบเทียบชนิดและปริมาณการเติมพลาสติกไซเซอร์ โดยพลาสติกไซเซอร์ที่ศึกษามี 2 ชนิด คือ bis(2-ethylhexyl)adipate หรือ DOA และ Polysorb® ID46 หรือ PID ผสมลงในพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ส่วนที่สองศึกษาเปรียบเทียบการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงในพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกัน ซึ่งประกอบด้วย PLA4043D PLA2003D และ PLA3052D ส่วนสุดท้ายศึกษาผลการเติมสารเติมแต่งทาลล์ลงใน plasticized PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์

4.1 ศึกษาและเปรียบเทียบชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซอร์ที่มีต่อสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดเกรด 4043D

ในส่วนแรกของงานวิจัย จะทำการศึกษาผลของการเติมพลาสติกไซเซอร์ 2 ชนิด คือ bis(2-ethylhexyl) adipate หรือ DOA และ Polysorb® ID46 หรือ PID ในพอลิแลคติกแอซิด (PLA) เกรด 4043D โดยเติมพลาสติกไซเซอร์ในปริมาณ 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผสมในเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder) อุณหภูมิการผสม 100/130/140/150/160 /170/180/190/180/175 °C ความเร็วมอเตอร์ 300 รอบต่อนาที เส้น extrudates ที่ได้ทำการหล่อเย็นด้วยน้ำ ก่อนนำไปตัดเป็นเม็ด จากนั้นนำ Plasticized PLA ไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบด้วยกระบวนการฉีดเข้าเบ้า หรือกระบวนการอัดขึ้นรูป เพื่อทำการทดสอบสมบัติในด้านต่าง ๆ ต่อไป

ภาพที่ 4.1 แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิแลคติกแอซิด เกรด 4043D ที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC ซึ่งเป็นเกรดที่ใช้ในส่วนแรกของงานวิจัย พบว่าจากการทดสอบ PLA 4043D มีค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก (M_w) เท่ากับ 169,500 Daltons ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน (M_n) เท่ากับ 115794 Daltons และค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) เท่ากับ 1.46



	Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1		115794	169500	130219	237852	308382	1.463800	1.403256	1.819363

ภาพที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA เกรด 4043D จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC

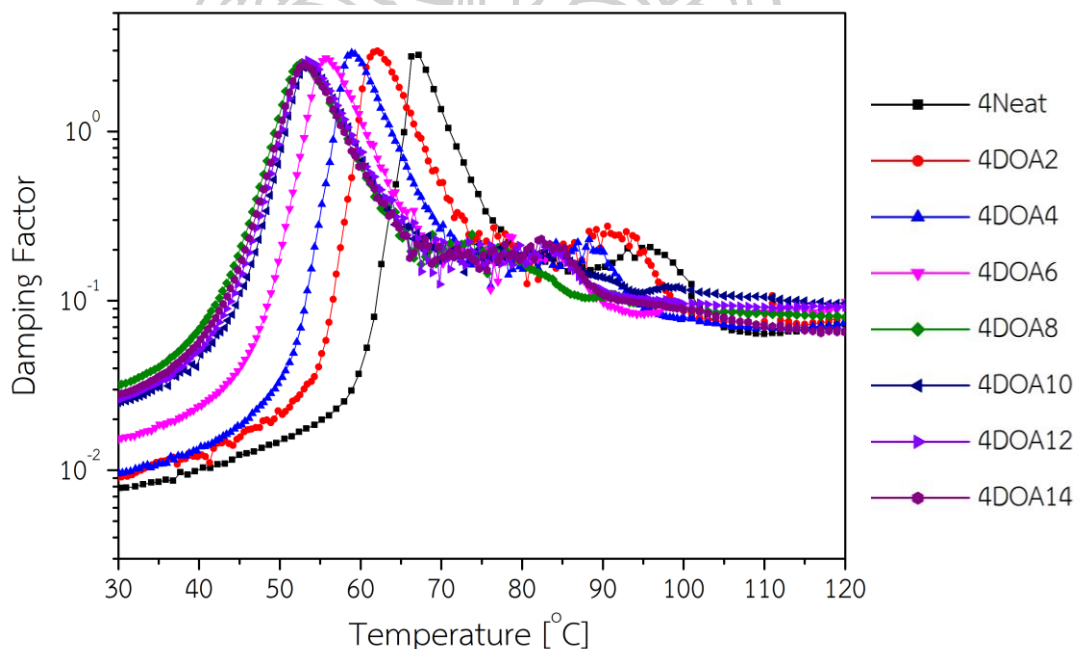
4.1.1 ผลของการเติม bis(2-ethylhexyl) adipate หรือ DOA

4.1.1.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์ (Dynamic Mechanical Analysis) ของ PLA/DOA

การทดสอบสมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์ (DMA) แบ่งเป็น 2 โหมด ประกอบด้วยการทดสอบที่หนึ่ง ทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ถึง 120 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียสต่อหนึ่งนาที ความถี่เชิงมุมคงที่ที่ 1 เฮิรตซ์ต่อหนึ่งนาที ซึ่งงานทดสอบเป็นแบบ torsion และโหมดที่สองทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงความถี่เชิงมุมที่ใช้ในการให้แรง ที่อุณหภูมิคงที่ 190 องศาเซลเซียส โดยทำการทดสอบความถี่เชิงมุมเริ่มต้นที่ 100 เฮิรตซ์ ถึง 1 เฮิรตซ์ โดยมีอัตราการลดลงของความถี่เชิงมุมเท่ากับ 1 เฮิรตซ์ต่อนาที ในลักษณะการทดสอบแบบ plate and plate

โหมดที่หนึ่ง การทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ถึง 120 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 3 องศาเซลเซียสต่อหนึ่งนาที จะพิจารณา ค่า Damping factor ($\tan(\delta)$) และ Storage modulus

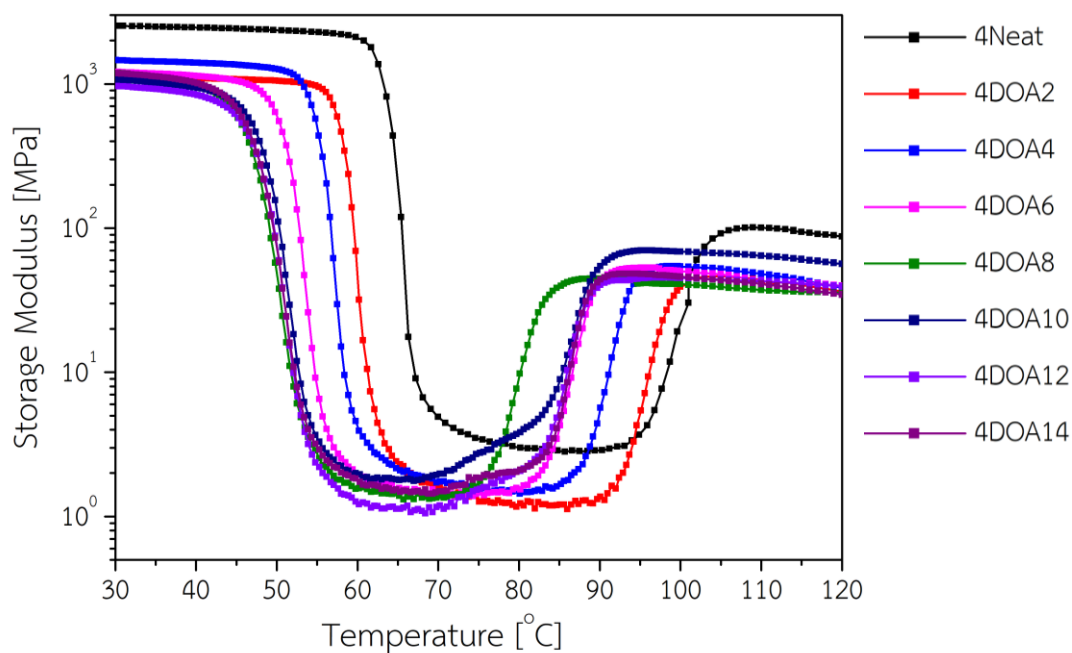
ภาพที่ 4.2 แสดงค่า Damping factor หรือค่า $\tan(\delta)$ บ่งบอกถึงอัตราส่วนของ Loss modulus ต่อ Storage modulus โดยพีคที่เกิดขึ้นจะเกิดในช่วงของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ ซึ่งพอลิเมอร์จะเปลี่ยนจากคล้ายแก้วเป็นคล้ายยาง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของสายโซ่ในโมเลกุลในโครงสร้างพอลิเมอร์ ซึ่งที่จุดสูงสุดของกราฟ $\tan(\delta)$ จะสอดคล้องกับค่า Glass transition temperature, T_g ของ plasticized PLA [15] จากการทดสอบพบว่า 4Neat (เส้นสีดำ) แสดงค่า T_g เท่ากับ 66.6 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณาค่า T_g ของ plasticized PLA ที่มีการเติม DOA เป็นพลาสติกไซเซอร์ พบว่าค่า T_g มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ neat PLA และมีค่าลดลงมากที่สุดเมื่อมีการเติม DOA ในปริมาณ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีค่าลดลงเหลือ 51.7 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเติม DOA ในปริมาณมากกว่า 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่า T_g มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เช่นเดียวกับงานวิจัยของ A. RUELLA และคณะ [12] ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านการ Plasticization ด้วยพลาสติกไซเซอร์ต่างชนิดกัน 5 ชนิด ประกอบไปด้วย ATBC, PEG400, PID37, DOA และ Squal ซึ่งพบว่า T_g ของพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติม DOA มีการลดลงเรื่อย ๆ จนถึงที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มปริมาณของ DOA มากขึ้น ค่า T_g ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง และการลดลงของ T_g นั้นเป็นผลเนื่องมาจากพลาสติกไซเซอร์เข้าไปแทรกในสายโซ่ของ PLA ทำให้สายโซ่ของ PLA เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น



ภาพที่ 4.2 Damping factor (Tan (Delta)) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx

พิจารณาภาพที่ 4.3 แสดงค่า Storage modulus ซึ่งบ่งบอกถึงความแข็งแรงของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อพิจารณาค่า Storage modulus ของพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ ดังนั้น 4Neat และ PLA4043D/DOA (4DOAx) จะอยู่ในสถานะที่เป็น glassy state จากผลการทดลองพบว่า 4Neat มีค่า Storage modulus ประมาณ 2526.3 MPa ซึ่งที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วนี้ จะมีการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์อย่างจำกัด เนื่องจากมีพลังงานต่ำทำให้พอลิเมอร์ยังมีความแข็งแรง ส่วนในกรณีของ 4DOAx ซึ่งมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงใน PLA พบว่ามีค่า Storage modulus น้อยกว่า 4Neat เพียงเล็กน้อยโดยมีค่าไม่แตกต่างกันมากที่อัตราส่วนการผสมที่อื่น ๆ เป็นผลมาจากการเติม DOA ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นนั้น เกิดการลดลงของค่า T_g จึงส่งผลให้ ณ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส plasticized PLA จึงมีค่า Storage modulus ที่ต่ำกว่า 4Neat

พิจารณาจุดที่ Storage modulus มีการลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นตำแหน่งการเกิด α -relaxation ตำแหน่งการเกิดดังกล่าวจะเกิดขึ้น ณ อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ซึ่งเป็นช่วงที่สายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น [16] โดยแต่ละอัตราส่วนการผสมจะมีค่าที่แตกต่างกัน จากกราฟจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิในช่วงที่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันของ Storage modulus นั้น มีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเติม DOA เพิ่มมากขึ้น (ตั้งแต่ 2 ถึง 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ DOA) แต่พบว่าเมื่อเติม DOA ตั้งแต่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักขึ้นไป อุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างฉับพลันข้างต้นนั้น เกิดขึ้นที่อุณหภูมิลดลง และที่อัตราส่วนการผสมดังกล่าวยังมีค่า Storage modulus ลดลงอีกด้วย



ภาพที่ 4.3 Storage modulus ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx

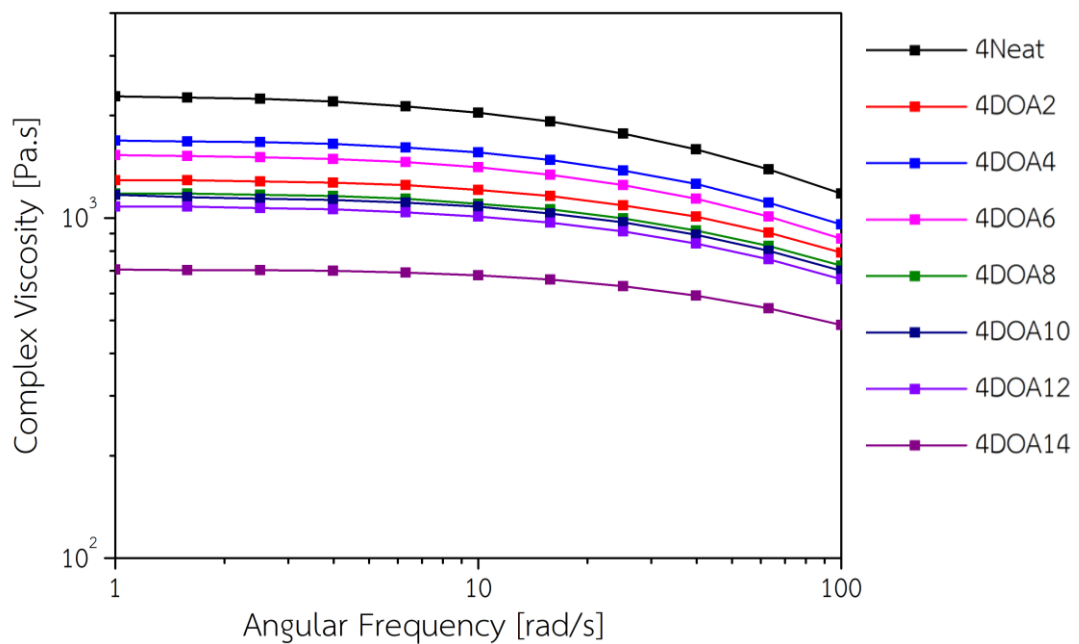
จากนั้นพิจารณา ณ ตำแหน่งที่ Storage modulus มีค่าเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 70 ถึง 110 องศาเซลเซียส การที่ค่า Storage modulus เพิ่มสูงขึ้นในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวนั้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากสายโซ่พอลิเมอร์ของ PLA กำลังเกิดการจัดเรียงตัวกัน ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น และจากการทดสอบพบว่า 4Neat (เส้นสีดำ) มีช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 95 องศาเซลเซียส ถึง 105 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิในการเกิดผลึกของ neat PLA (Cold crystallization, T_c) [17] จากนั้นเมื่อพิจารณา plasticized PLA ที่มีการเติม DOA ลงใน PLA ในอัตราส่วนต่าง ๆ พบว่าเมื่อปริมาณ DOA เพิ่มมากขึ้น ช่วงอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของ Storage modulus มีค่าลดลง และมีค่าต่ำกว่า 4Neat

ตารางที่ 4.1 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx จากการทดสอบด้วยเทคนิค DMA

Glass transition temperature [°C]							
4Neat	4DOA2	4DOA4	4DOA6	4DOA8	4DOA10	4DOA12	4DOA14
66.6	62.4	59.0	54.3	51.7	53.0	52.8	52.3

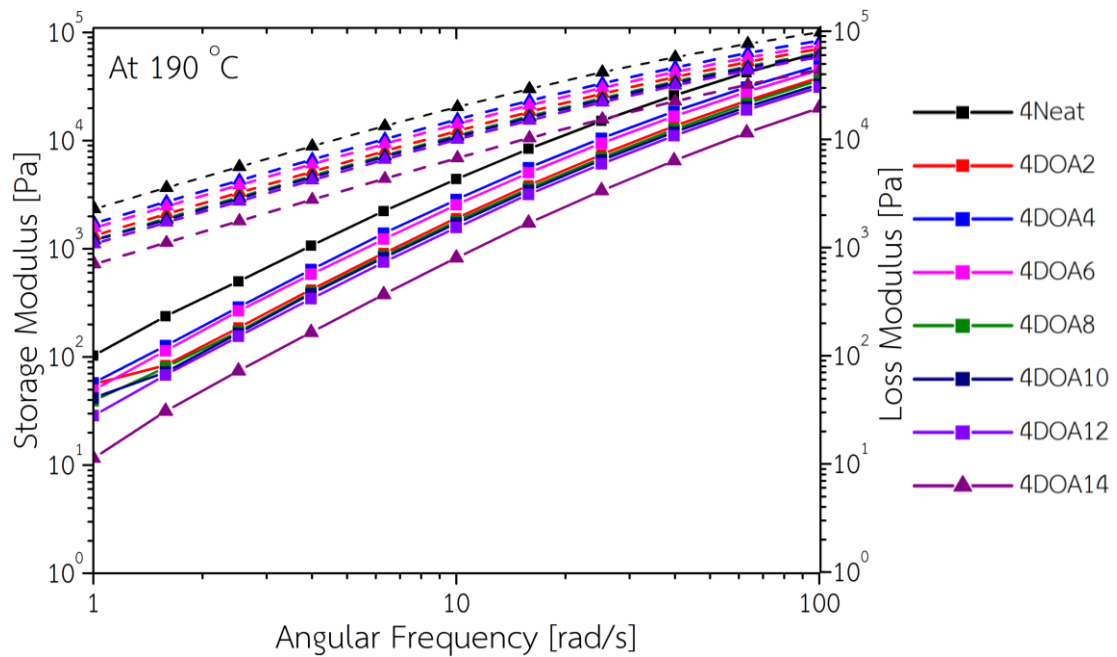
เพื่อศึกษาสมบัติรีอโลยีของ plasticized PLA ที่สถานะหลอม จึงทำการศึกษาด้วยเทคนิค DMA ในโหมดการทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงความถี่เชิงมุมที่ใช้ในการให้แรง ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส โดยพิจารณาค่า Complex viscosity, Storage modulus และ Loss modulus ผล

การทดลองแสดงดังภาพที่ 4.4 และ ภาพที่ 4.5 เมื่อพิจารณาค่า Complex viscosity ของ plasticized PLA พบว่าที่ความถี่ต่ำ ๆ plasticized PLA จะแสดงพฤติกรรมเป็นแบบ Newtonian จากนั้นเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้นจะแสดงพฤติกรรมแบบ Shear thinning และเมื่อพิจารณา plasticized PLA พบว่าค่า Complex viscosity มีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเติม DOA เพิ่มมากขึ้น ซึ่งหมายถึงความหนืดของ plasticized PLA มีค่าน้อยลง เป็นผลเนื่องมาจากการเติมพลาสติกไซเซอร์ ส่งผลให้ plasticized PLA มี Free volume เพิ่มมากขึ้น



ภาพที่ 4.4 Complex viscosity ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx

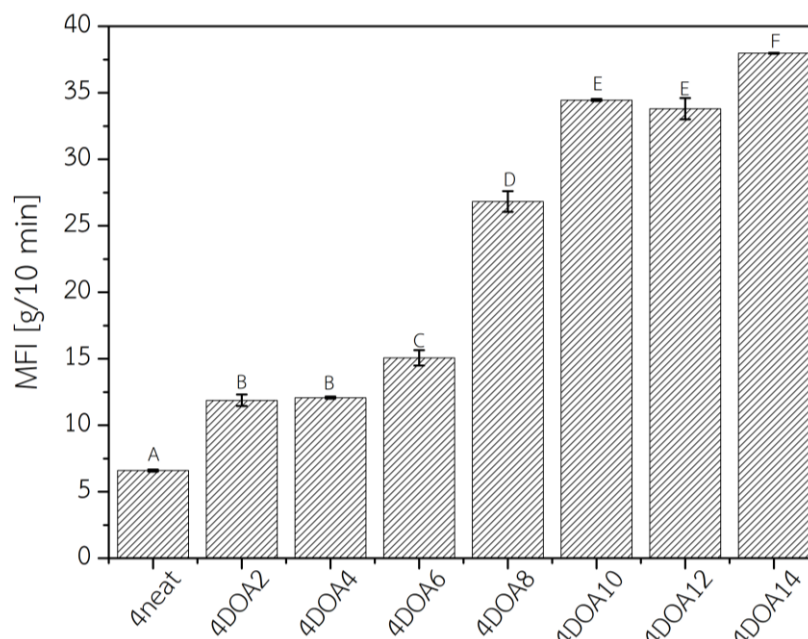
จากภาพที่ 4.5 ซึ่งแสดงค่า Storage modulus และ Loss modulus ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx พบว่าในทุกสูตรการผสมค่า Storage modulus และ Loss modulus มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อความถี่เพิ่มมากขึ้น และที่ทุก ๆ ความถี่ในการทดสอบของ plasticized PLA 4DOAx จะแสดงค่า Storage modulus และ Loss modulus ที่มีค่าต่ำกว่า 4Neat เนื่องจากการเติม DOA ส่งผลให้การเกี่ยวพันกันของ PLA มีค่าที่ลดลง (molecular entanglement) ซึ่งจากผลดังกล่าวยังสามารถบ่งบอกถึงสถานะในการขึ้นรูปของ plasticized PLA คืออาจจำเป็นที่จะต้องลดอุณหภูมิในกระบวนการขึ้นรูปลดจากเดิมของ 4Neat [16]



ภาพที่ 4.5 Storage modulus (เส้นทึบ) และ Loss modulus (เส้นประ)
ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx

4.1.1.2 ค่าดัชนีการไหลของ plasticized PLA 4DOAx

การศึกษาค่าดัชนีการไหลของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx ทดสอบที่ อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส แสดงผลการทดสอบดังภาพที่ 4.6 พบว่า 4Neat มีค่าดัชนีการไหล หรือ MFI เท่ากับ 6.6 ± 0.08 กรัมต่อสิบนาที จากนั้นเมื่อพิจารณาค่าดัชนีการไหลของ plasticized PLA ที่มีการเติม DOA ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น แสดงค่าดัชนีการไหลที่สูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเติมพลาสติไซเซอร์ลงในพอลิแลคติกแอซิดในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้ความหนืดของ plasticized PLA มีค่าลดลง สอดคล้องกับผลการทดลองในส่วนของ Complex viscosity ในภาพที่ 4.4



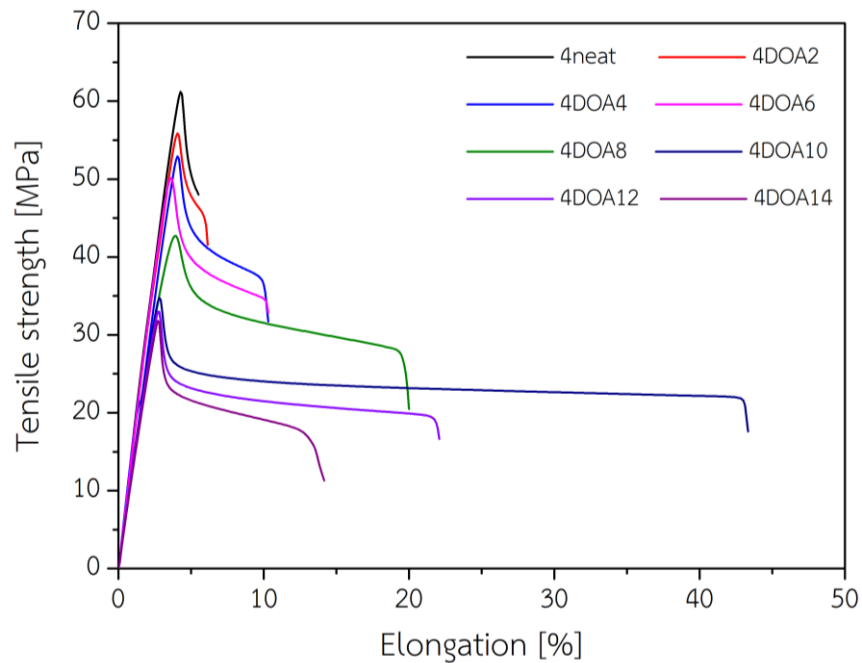
ภาพที่ 4.6 ค่าดัชนีการไหลของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx

4.1.1.3 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของ PLA/DOA

การทดสอบสมบัติเชิงกลประกอบไปด้วยการทดสอบความต้านทานต่อการดึงยืด (Tensile test) และการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก (Impact test) ซึ่งสมบัติเชิงกลของ PLA/DOA ในอัตราส่วนต่าง ๆ จะนำไปเปรียบเทียบกับ neat PLA

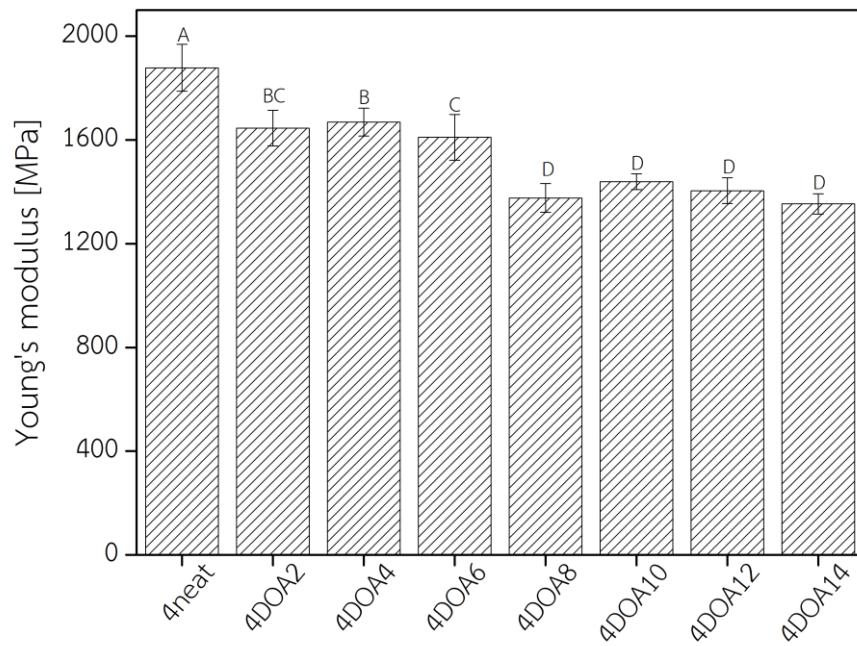
สมบัติความต้านทานต่อการดึงยืดของ Plasticized PLA จะพิจารณาจากค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) ความทนต่อแรงดึง (Tensile strength) และการยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) ของชิ้นงาน

เมื่อพิจารณารูป stress-strain ซึ่งบ่งบอกถึงพฤติกรรมของพอลิเมอร์เมื่อได้รับแรงดึงยืด แสดงดังภาพที่ 4.7 พบว่า 4Neat (เส้นสีดำ) เมื่อได้รับแรงดึงยืดจะแสดงพฤติกรรมการแตกหักแบบเปราะ และเมื่อพิจารณา plasticized PLA ที่มีการเติม DOA ในปริมาณต่าง ๆ พบว่า ที่ปริมาณการเติม DOA ในปริมาณตั้งแต่ 2 ถึง 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก plasticized PLA ก็ยังคงแสดงพฤติกรรมการแตกหักแบบเปราะเช่นเดียวกับ 4Neat แต่เมื่อมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ DOA ในปริมาณตั้งแต่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักขึ้นไป plasticized PLA จะแสดงพฤติกรรมการแตกหักเป็นแบบเหนียว ซึ่งจะแสดงการเกิด cold drawing ที่ชิ้นงานทดสอบ

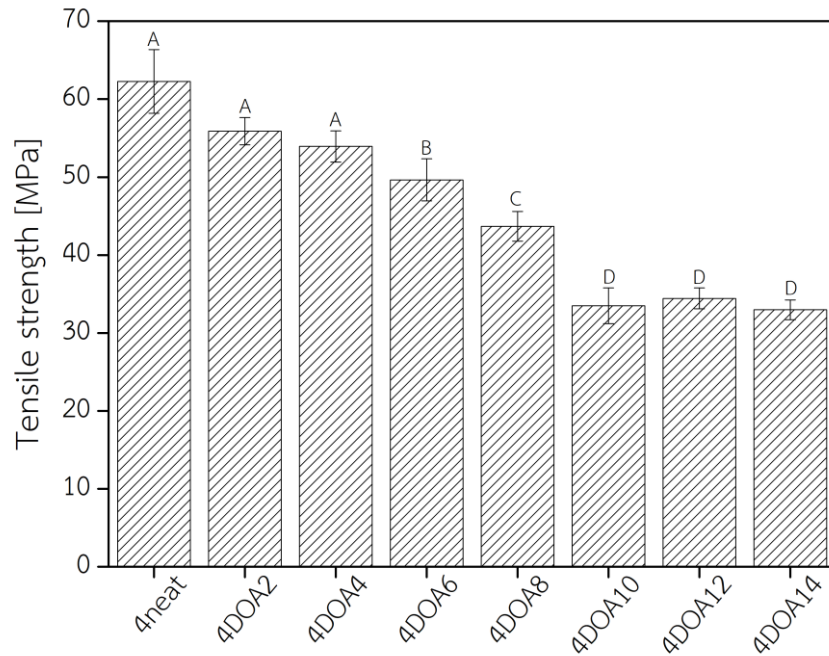


ภาพที่ 4.7 กราฟ stress-strain ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx

เมื่อพิจารณาค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.8 และภาพที่ 4.9 ตามลำดับ พบว่าค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ของ neat PLA 4043D หรือ 4Neat มีค่าเท่ากับ 1878 ± 90.94 MPa และ 62.27 ± 4.09 MPa ตามลำดับ เมื่อเติม DOA ในปริมาณที่มาก พบว่าค่า Young's modulus และค่า Tensile strength มีค่าลดลง เนื่องจากการเติมพลาสติกไซเซอร์นั้นไปลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์ เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ M. Baiardo และคณะ [18]



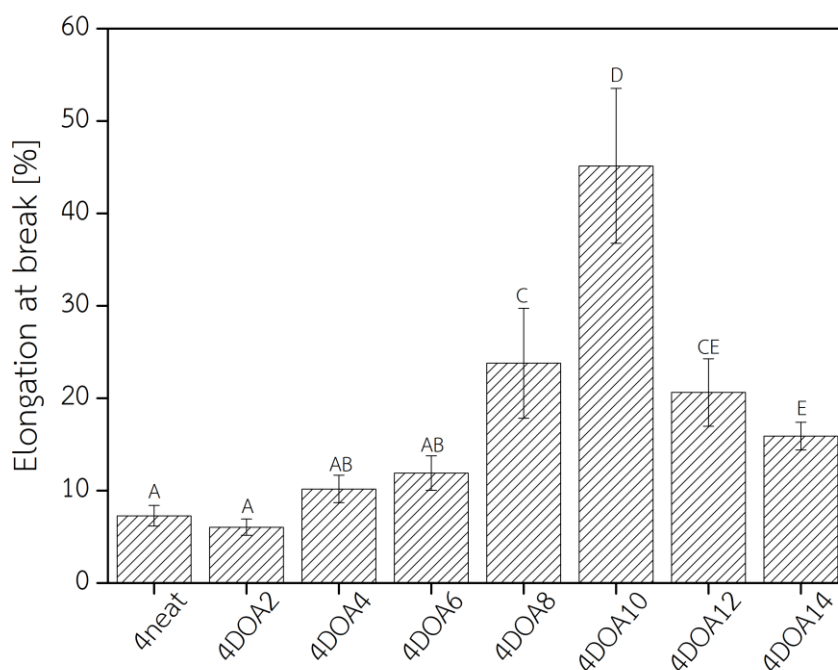
ภาพที่ 4.8 Young's modulus ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx



ภาพที่ 4.9 Tensile strength ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx

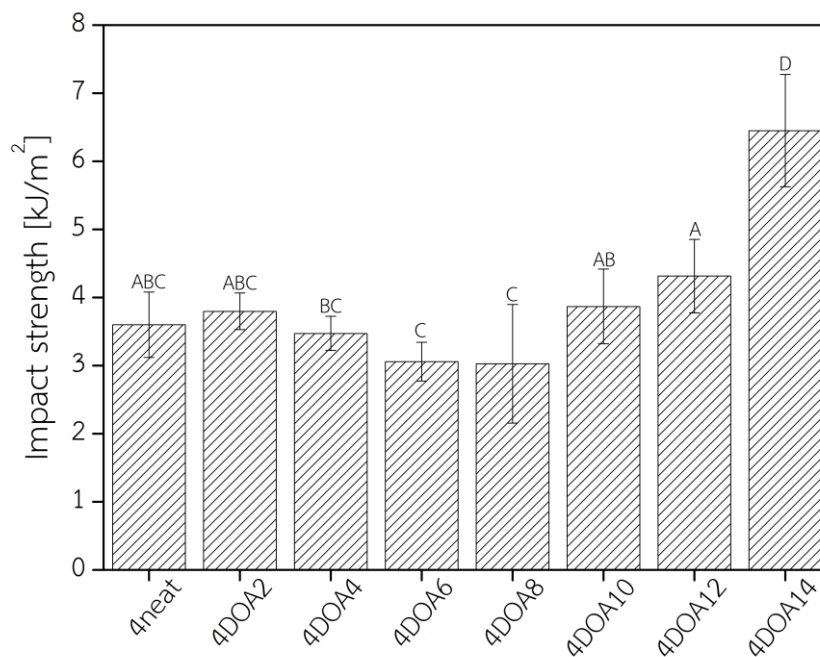
เมื่อพิจารณาที่ค่า %Elongation at break ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.10 พบว่า 4Neat มีค่า Elongation at break เท่ากับ 7.22 ± 1.11 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นค่า Elongation at break มี

แนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเติม DOA มากขึ้น โดยเพิ่มสูงสุดเมื่อเติม DOA ในปริมาณ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งพบว่ามีค่าเท่ากับ 45.15 ± 8.39 เปอร์เซ็นต์ เป็นผลเนื่องมาจากการเติม พลาสติกไซเซอร์ส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์มีค่าลดลง เมื่อได้รับแรงดึงยึดสายโซ่ สามารถเลื่อนผ่านกันได้ง่ายมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการลดลงของค่า T_g [19]



ภาพที่ 4.10 %Elongation at break ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx

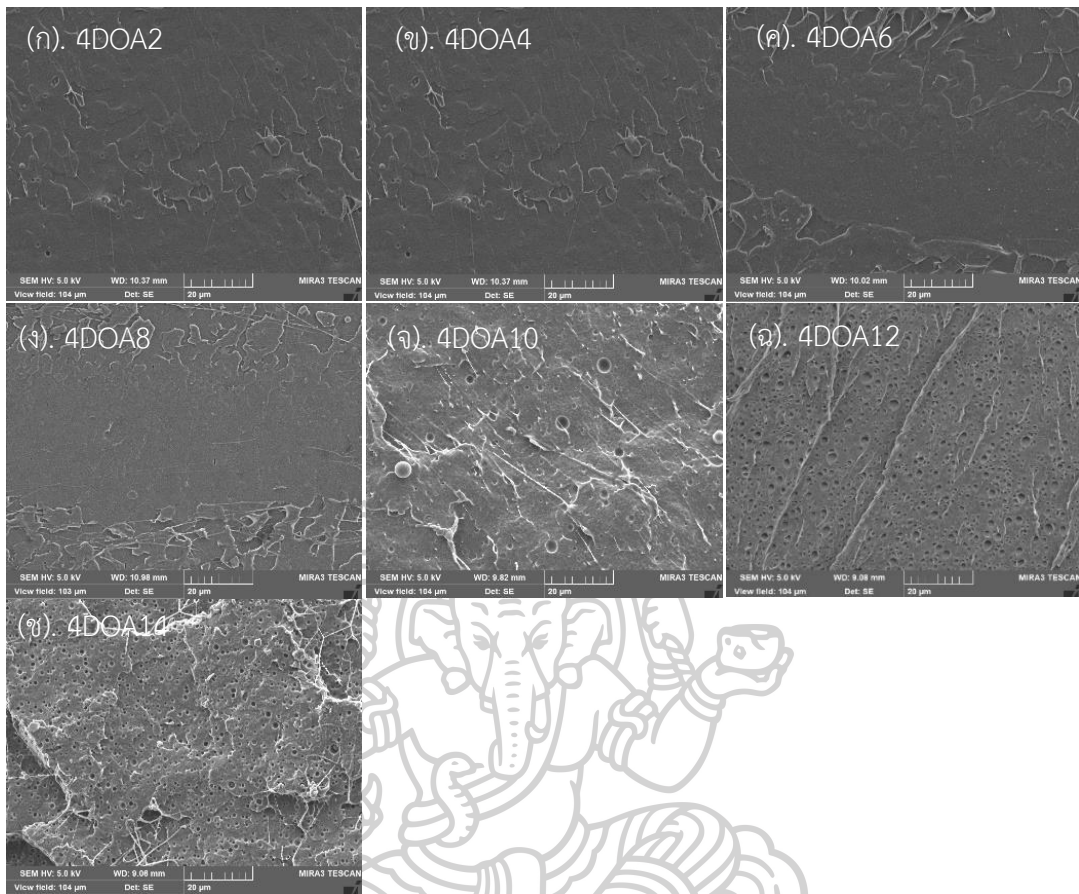
สมบัติการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทกของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx ซึ่งเป็นการทดสอบด้วยอัตราความเร็วสูง แสดงผลการทดสอบดังภาพที่ 4.11 โดยพบว่า 4Neat มีค่า Impact strength เท่ากับ 3.60 ± 0.48 กิโลจูลต่อตารางเมตร เมื่อเติม DOA ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นค่า Impact strength ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด เมื่อเติม DOA ในปริมาณ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่า Impact strength มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ 4Neat โดยมีค่าเท่ากับ 6.45 ± 0.82 กิโลจูลต่อตารางเมตร (เพิ่มขึ้น 79 เปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับ 4Neat) แสดงให้เห็นว่าการเติม DOA ซึ่งเป็นพลาสติกไซเซอร์ไม่มีผลต่อการดูดซับแรง จึงทำให้มีค่าความทนทานต่อแรงกระแทกมีค่าใกล้เคียงกับ 4Neat



ภาพที่ 4.11 ความต้านทานต่อแรงกระแทก (Impact test) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4DOAx

4.1.1.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของ PLA/DOA

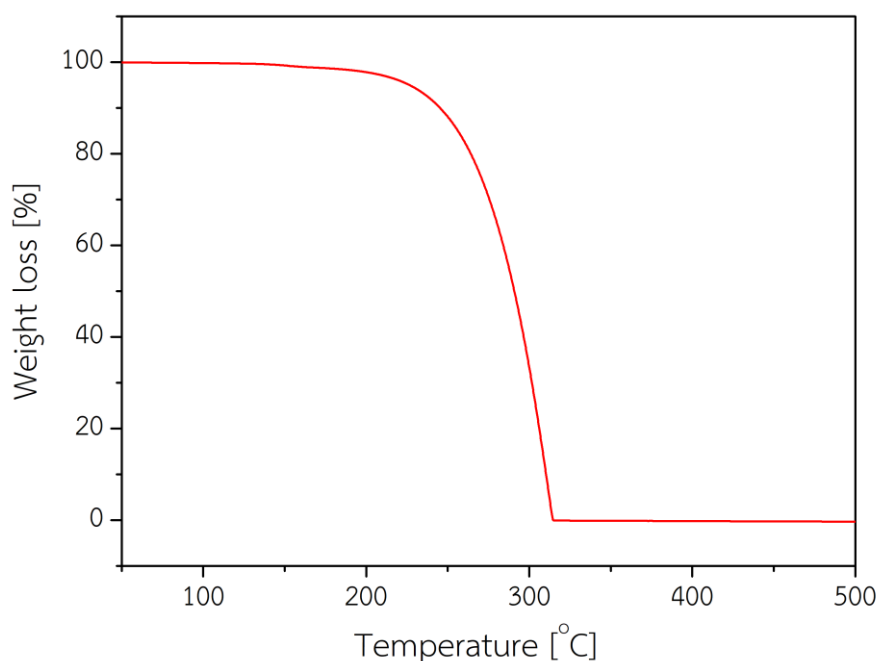
ภาพที่ 4.12 แสดงสัณฐานวิทยาของ plasticized PLA 4DOAx ที่อัตราส่วนของ DOA ตั้งแต่ 2 ถึง 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ของชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทกแล้ว จากภาพพบว่าในสูตรการผสมที่มีปริมาณ DOA ตั้งแต่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นั้น พบกระจายอยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ โดยปริมาณของรูที่พบจะเพิ่มมากขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อปริมาณของ DOA เพิ่มมากขึ้น โดยรูที่พบนั้นเกิดขึ้นเนื่องจากการรวมตัวกันเองของ DOA เป็นอนุภาคกลมแทรกตัวอยู่ระหว่างพอลิเมอร์ โดยไม่สามารถเข้าไปแทรกในสายโซ่ของพอลิแลคติกแอซิดได้แล้ว เนื่องจากมีปริมาณที่มากเกินไปที่จะแทรกเข้าไป ทำให้ DOA ที่มากเกินไปนั้นอาจจะประพฤติตัวเป็นสารที่ช่วยในกระบวนการการขึ้นรูป (Processing aid) แทนการประพฤติตัวเป็นพลาสติกไซเซอร์ ซึ่งสอดคล้องกับผลของการทดสอบค่า T_g ที่ได้จากเทคนิค DMA ซึ่งพบว่าค่า T_g จะมีค่าลดลงเมื่อมีการเติม DOA จนถึงที่ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ถ้ามีการเติม DOA มากกว่า 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงของ T_g



ภาพที่ 4.12 สัณฐานวิทยาของ plasticized PLA 4DOAx ของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก ที่กำลังขยาย 2000 เท่า โดย (ก). 4DOA2, (ข). 4DOA4, (ค). 4DOA6, (ง). 4DOA8, (จ). 4DOA10, (ฉ). 4DOA12 และ (ช). 4DOA14

4.1.1.5 ผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของ DOA

จากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของ DOA ที่ได้จากเครื่อง TGA ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.13 พบว่า DOA จะเริ่มสลายตัวเมื่อเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 200 องศาเซลเซียส นั้นแสดงให้เห็นว่า DOA ไม่มีการสลายตัวไปในระหว่างกระบวนการผสมและกระบวนการขึ้นรูป

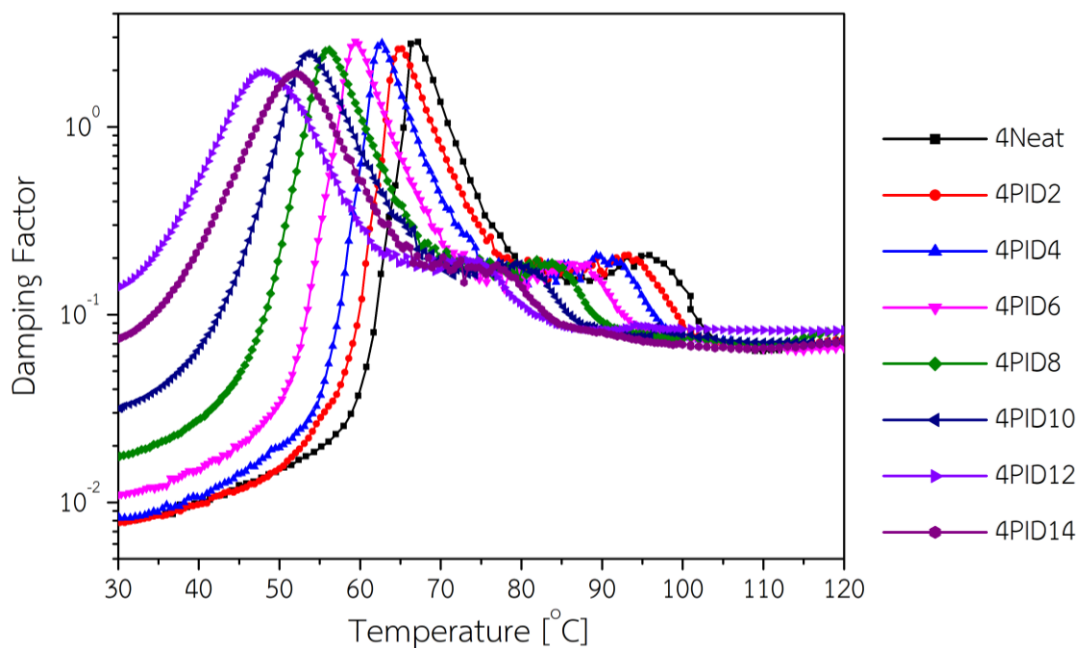


ภาพที่ 4.13 เสถียรภาพทางความร้อนของ DOA ด้วยเทคนิค TGA

4.1.2 ผลของการเติม Polysorb® ID46 หรือ PID

4.1.2.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์ (Dynamic Mechanical Analysis) ของ PLA/PID

พิจารณาการทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ในช่วง 30 องศาเซลเซียส ถึง 120 องศาเซลเซียส จากภาพที่ 4.14 แสดงค่า Tan(delta) ของ plasticized PLA ซึ่งที่ตำแหน่งสูงสุดของกราฟบ่งบอกถึงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ของ plasticized PLA พบว่าค่า T_g มีค่าลดลงต่ออย่างเนื่อง เมื่อ plasticized PLA มีอัตราส่วนการเติม PID ที่เพิ่มมากขึ้น พบการลดลงของค่า T_g มากที่สุดในสูตรการผสม 4PID12 โดยค่า T_g มีค่าลดลงเหลือเพียง 48.1 องศาเซลเซียส ซึ่งลดลงจาก T_g ของ 4Neat ถึง 18.5 องศาเซลเซียส (T_g ของ 4Neat เท่ากับ 66.6 องศาเซลเซียส) ซึ่งการที่ T_g ของพอลิเมอร์มีค่าลดน้อยลง เป็นผลมาจากสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น และมี free volume เพิ่มมากขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ A.Ruellan และคณะ [12] ซึ่งศึกษาอิทธิพลของการเติมพลาสติกไซเซอร์ชนิดต่าง ๆ ใน PLA



ภาพที่ 4.14 Damping factor หรือ tan delta ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx

ตารางที่ 4.2 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx

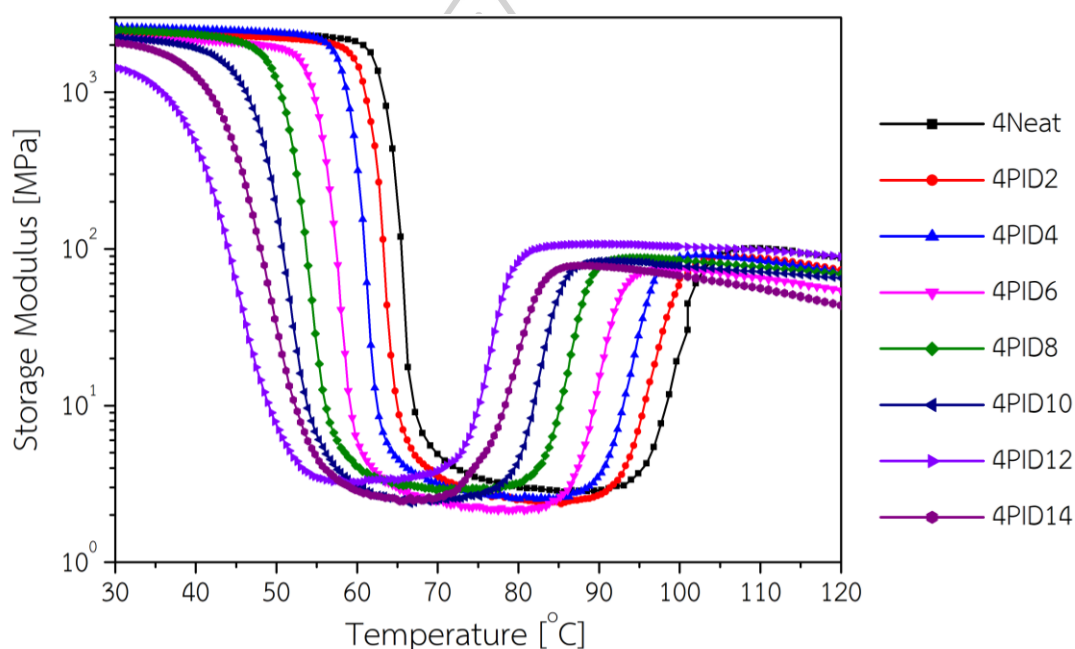
Glass transition temperature [°C]							
4Neat	4PID2	4PID4	4PID6	4PID8	4PID10	4PID12	4PID14
66.6	64.8	61.9	60.0	55.7	53.7	48.1	51.0

พิจารณาในส่วนของ Storage modulus ของ plasticized PLA 4PIDx (ภาพที่ 4.15) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พบว่าค่า Storage modulus ของ plasticized PLA ที่มี PID ในอัตราส่วนต่าง ๆ มีค่าที่ใกล้เคียงกัน และ Storage modulus มีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเติม PID เพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับค่า Storage modulus ของ 4Neat โดยพบว่า plasticized PLA 4PID12 มีค่า Storage modulus ต่ำสุดเมื่อเปรียบเทียบกับสูตรการผสมอื่น ๆ ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากการลดลงของค่า T_g

พิจารณาช่วงที่ Storage modulus เกิดการลดลงอย่างกะทันหัน หรือช่วงของการเกิด α -relaxation จากภาพพบว่าช่วงอุณหภูมิในการเกิด α -relaxation ของ plasticized PLA จะเกิดขึ้นในช่วงของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ซึ่งเมื่อพิจารณาช่วงของการเปลี่ยนแปลงค่า Storage modulus ของ plasticized PLA จะพบการเปลี่ยนแปลงในช่วงของอุณหภูมิต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบกับ 4Neat และมีช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงลดลงมากขึ้น เมื่อมีอัตราส่วนของ

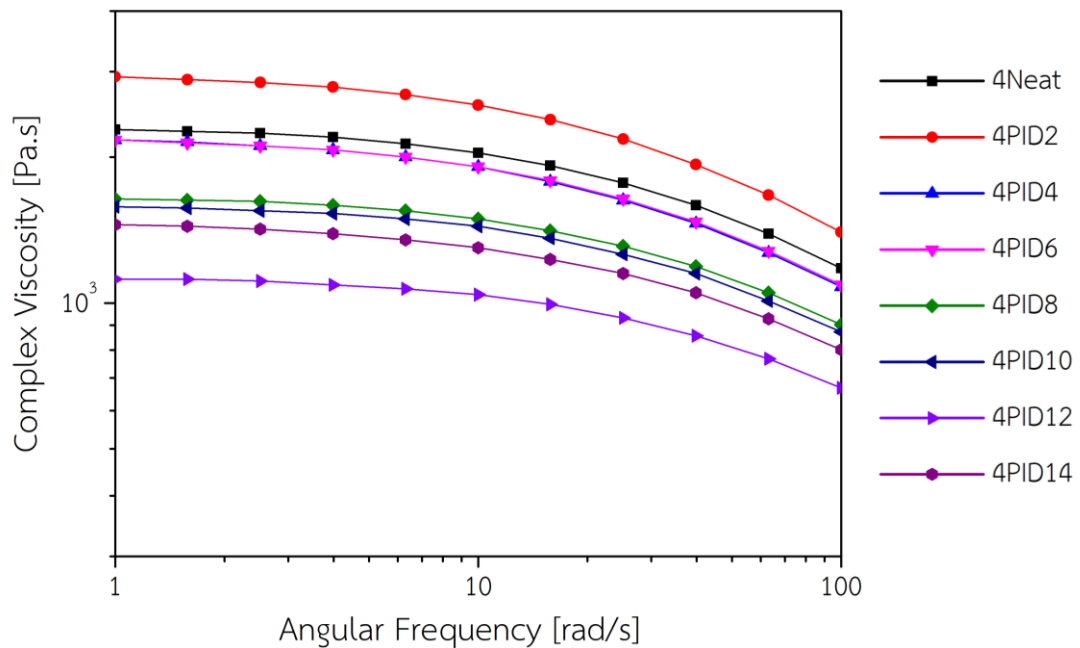
PID ที่เพิ่มขึ้น และในสูตรการผสม 4PID12 แสดงช่วงการลดลงของค่า Storage modulus ในช่วงอุณหภูมิต่ำที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ในสูตรอื่น ๆ

จากนั้นพิจารณารูป Storage modulus ในช่วงอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ถึง 110 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับช่วงการเกิด Cold crystallization ของ plasticized PLA [20] พบว่าการเติม PID ในอัตราส่วนที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิการเกิดผลึกมีค่าลดลง เป็นผลเนื่องมาจากการเติม PID ซึ่งประพจน์ตัวเป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับ PLA ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น และเกิดการจัดเรียงตัวได้ง่ายขึ้น



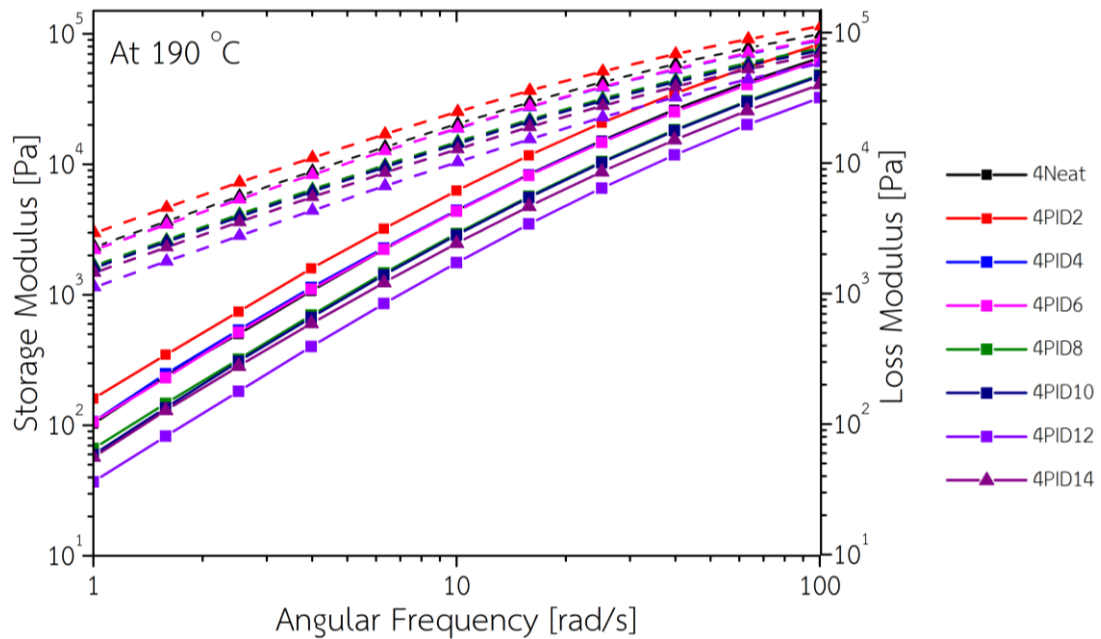
ภาพที่ 4.15 Storage modulus ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx

ต่อไปเป็นผลการทดสอบสมบัติของ plasticized PLA หลอมเหลวเมื่อได้รับแรงเฉือน จึงทำการศึกษาด้วยเทคนิค DMA ในโหมดการทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงความถี่เชิงมุมที่ใช้ในการให้แรง ทดสอบที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส จากภาพที่ 4.16 แสดง Complex viscosity ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx พบว่าเมื่อความถี่มีค่าเพิ่มมากขึ้น plasticized PLA แสดงพฤติกรรมแบบ shear thinning และเมื่อปริมาณ PID เพิ่มมากขึ้น ค่า Complex viscosity มีค่าลดลง หรืออาจกล่าวได้ว่าความหนืดของพอลิเมอร์มีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ 4Neat และพบว่าสูตรการผสม 4PID12 มีค่า Complex viscosity ต่ำที่สุด การลดลงของค่า Complex viscosity เกิดขึ้นเนื่องจากการเติมพลาสติกไซเซอร์ส่งผลทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลมีค่าลดลง สายโซ่เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น ความหนืดของ plasticized PLA จึงมีค่าลดลง



ภาพที่ 4.16 Complex viscosity ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx

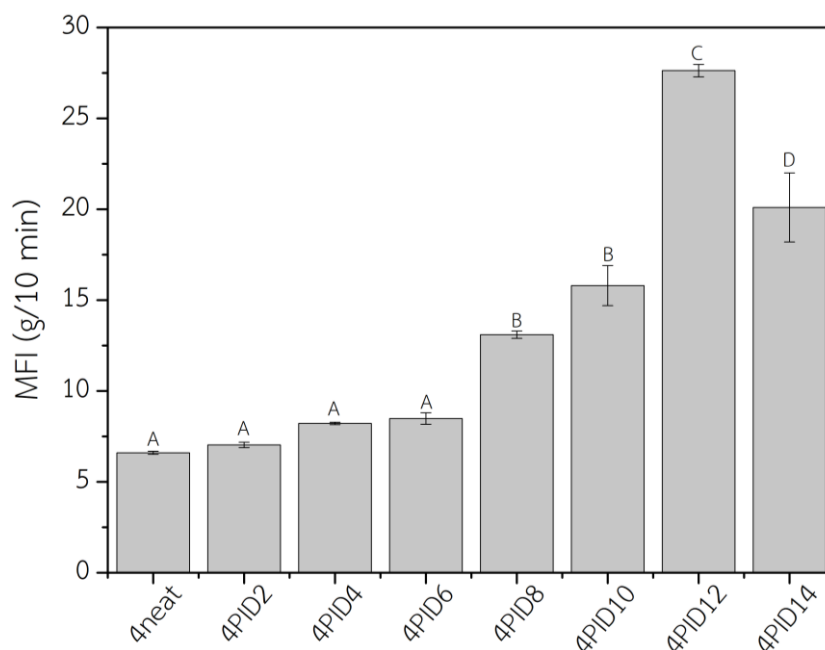
พิจารณาภาพที่ 4.17 จากภาพพบว่า ทั้ง Storage modulus และ Loss modulus มีแนวโน้มเช่นเดียวกับ plasticized PLA 4DOAx คือที่ทุก ๆ ความถี่ ค่า Loss modulus จะมีค่ามากกว่า Storage modulus เสมอ และเมื่อความถี่มีค่าเพิ่มมากขึ้นค่า Storage modulus และ Loss modulus จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อพิจารณาผลของ plasticized PLA พบว่า plasticized PLA ในสูตรการผสม 4PID2, 4PID4 และ 4PID6 แสดงค่า Storage modulus และ Loss modulus ที่ใกล้เคียงกับ 4Neat ซึ่งสามารถระบุได้ว่าสูตรการผสมดังกล่าวนั้นจะมีสถานะในการขึ้นรูปเช่นเดียวกันกับ 4Neat ได้ ในขณะที่ plasticized PLA 4PID8, 4PID10, 4PID12 และ 4PID14 มีค่าดังกล่าวที่ต่ำกว่า 4Neat หากใช้อุณหภูมิในการผสมเดียวกัน อาจทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปได้ ในการบวนการขึ้นรูปจึงจำเป็นต้องมีการลดอุณหภูมิในการขึ้นรูปลงเล็กน้อย



ภาพที่ 4.17 แสดง Storage modulus (เส้นทึบ) และ Loss modulus (เส้นประ) ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx

4.1.2.2 ค่าดัชนีการไหลของ plasticized PLA 4PIDx

ค่าดัชนีการไหลของ plasticized PLA 4PIDx แสดงดังภาพที่ 4.18 พบว่าค่าดัชนีการไหลของ plasticized PLA 4PIDx มีค่ามากกว่าค่าดัชนีการไหลของ 4Neat โดยค่า MFI จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเรื่อย ๆ ตามปริมาณการเติม PID ที่เพิ่มสูงขึ้น เป็นผลเนื่องมาจากการเติมพลาสติกไซเซอร์ (PID) ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น ทำให้ความหนืดของ plasticized PLA ลดลง (สอดคล้องกับผลของ Complex viscosity) จากการทดลองพบว่าค่าดัชนีการไหลจะเพิ่มสูงสุดเมื่อเติม PID ในปริมาณ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นเมื่อปริมาณ PID เป็น 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าดัชนีการไหลของ plasticized PLA มีค่าลดลง เป็นไปตามผลของค่า T_g

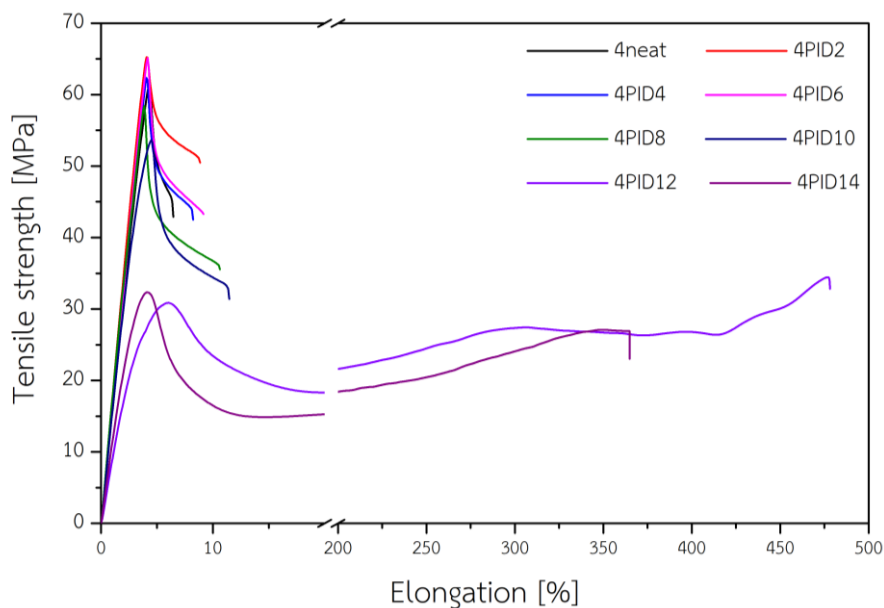


ภาพที่ 4.18 ค่าดัชนีการไหลของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx

4.1.2.3 สมบัติเชิงกลของ plasticized PLA 4PIDx

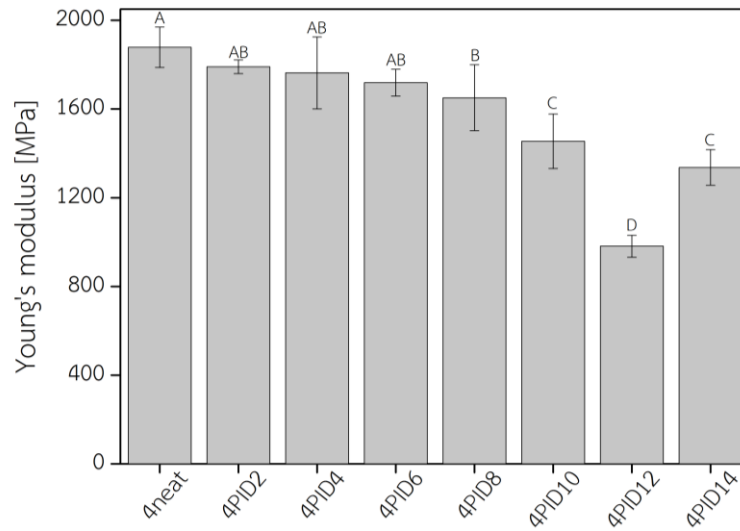
การทดสอบสมบัติเชิงกลประกอบไปด้วยการทดสอบความต้านทานต่อการดึงยืด (Tensile test) และการทดสอบความต้านทานต่อแรงกระแทก (Impact test) ซึ่งสมบัติเชิงกลของ plasticized PLA 4PIDx ในอัตราส่วนต่าง ๆ จะนำไปเปรียบเทียบกับ neat PLA

ภาพที่ 4.19 แสดงกราฟ stress-strain ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx จากภาพพบว่า 4Neat จะมีพฤติกรรมการแตกหักแบบเปราะ คือเมื่อได้รับความเค้น (stress) พอลิเมอร์จะแตกแบบทันทีทันใด ซึ่งการเสียรูปที่เกิดขึ้นไม่มีการเกิด neck ในขณะที่เดียวกัน plasticized PLA ที่มีการเติม PID ในปริมาณ 2 ถึง 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ก็แสดงพฤติกรรมการแตกหักเช่นเดียวกับ 4Neat คือมีพฤติกรรมการแตกหักแบบเปราะ แต่การแตกหักของ plasticized PLA ดังกล่าวจะแสดงการเกิด neck ขึ้น แต่ neck ที่เกิดขึ้นเป็น neck ที่ไม่เสถียร แต่เมื่อพิจารณา plasticized PLA ที่มีการเติม PID ในปริมาณ 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (4PID12 และ 4PID14) พบว่าพอลิเมอร์แสดงพฤติกรรมการแตกหักที่แตกต่างไปจากการแตกหักของ 4Neat ously เห็นได้ชัด คือเปลี่ยนพฤติกรรมการแตกหักเป็นแบบเหนียว พบการเกิด necking และ cold drawing เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังพบการเกิด stress induce crystallization [21]

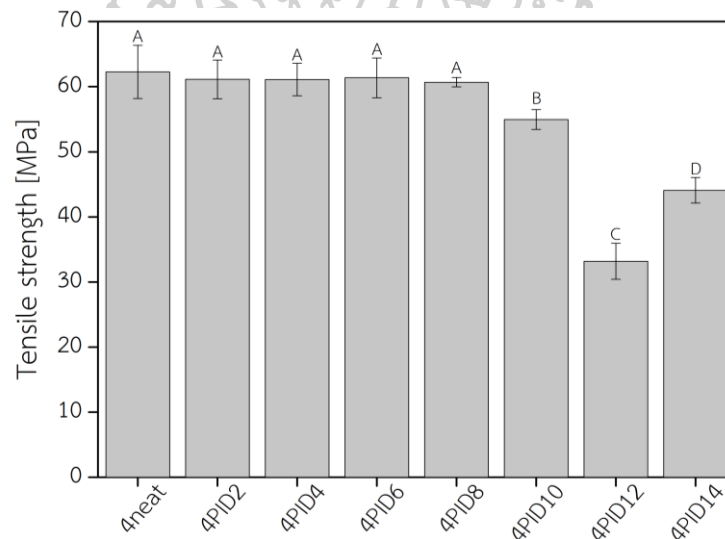


ภาพที่ 4.19 กราฟ stress-strain ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx

จากผลการทดสอบ tensile testing พบว่าค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ของ 4Neat มีค่าเท่ากับ 1878 ± 90.94 MPa, 62.27 ± 4.09 MPa และ 7.22 ± 1.11 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในส่วนของการทดสอบของ plasticized PLA 4PIDx พบว่าค่า Young's modulus และค่า Tensile strength (ภาพที่ 4.18 และ ภาพที่ 4.20) มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันคือ เมื่อปริมาณการเติม PID ไม่เกิน 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าดังกล่าวมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ 4Neat หรืออาจกล่าวได้ว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่จะพบการลดลงของค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ใน plasticized PLA ที่มีการเติม PID มากกว่า 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยพบการลดลงมากที่สุดในการ plasticized PLA สูตร 4PID12 โดยลดเหลือเพียง 982 ± 49.73 MPa และ 33.19 ± 2.75 MPa ตามลำดับ ซึ่งการลดลงของค่า Young's modulus และ Tensile strength ที่เกิดขึ้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากการลดลงของค่า T_g ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์เมื่อได้รับแรงดึงยึด เกิดการเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น



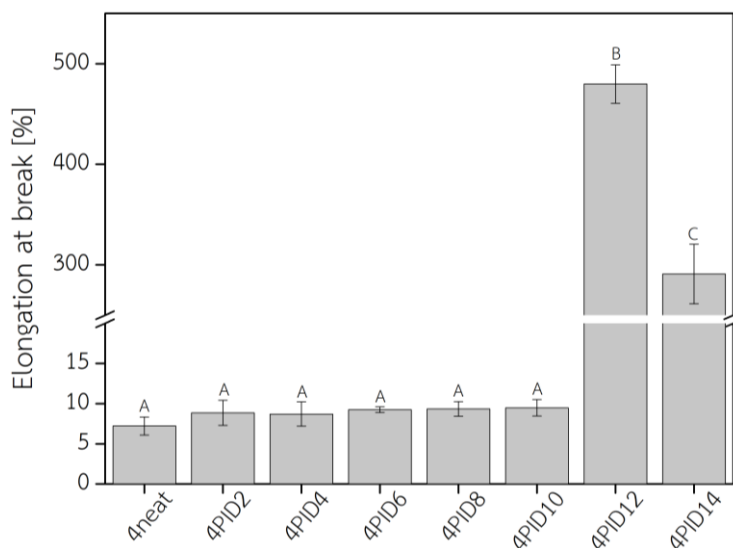
ภาพที่ 4.20 ค่า Young's modulus ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx



ภาพที่ 4.21 ค่า Tensile strength ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx

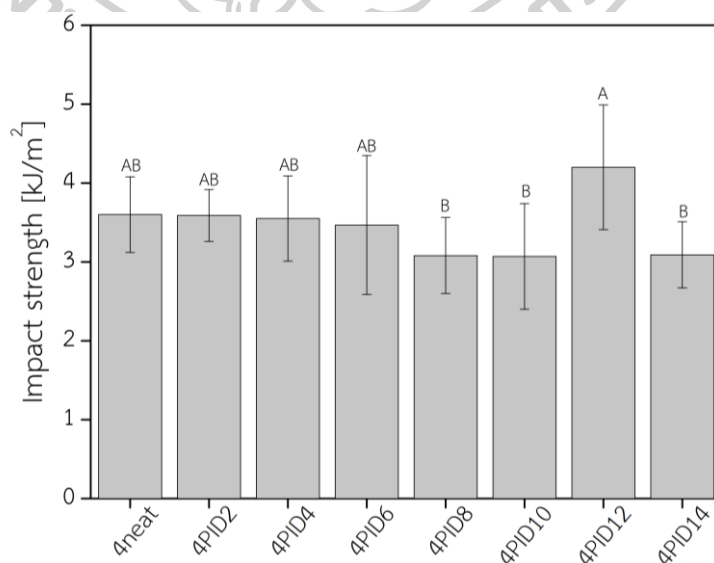
พิจารณาค่า %Elongation at break ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.22 พบว่าค่า %Elongation at break ของ plasticized PLA ที่มีการเติม PID น้อยกว่า 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีค่าใกล้เคียงกับค่า %Elongation at break ของ 4Neat แต่เมื่อเติม PID .ในปริมาณ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก กลับพบว่าค่า %Elongation at break เพิ่มขึ้นอย่างมาก สูงถึง 479.8 ± 19.01 เปอร์เซ็นต์ หรือคิดเป็น 66 เท่าที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ 4Neat ในขณะที่ปริมาณเมื่อพิจารณาค่า %Elongation at break ของ plasticized PLA สูตร 4PID14 พบว่ามีค่าเท่ากับ 290.93 ± 29.65 เปอร์เซ็นต์ หรือคิดเป็น 40 เท่าของ 4Neat ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่า Elongation at break อย่าง

รวดเร็วนั้นเป็นผลมาจากปริมาณพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ หรือ PID นั้น มีความสามารถในการพลาสติกไซด์สายโซ่โมเลกุลของ PLA หรือการผสมระหว่าง PLA กับ PID นั้นเข้ากันได้ดี (ผลจากการทดสอบ SEM)



ภาพที่ 4.22 ค่า Elongation at break ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx

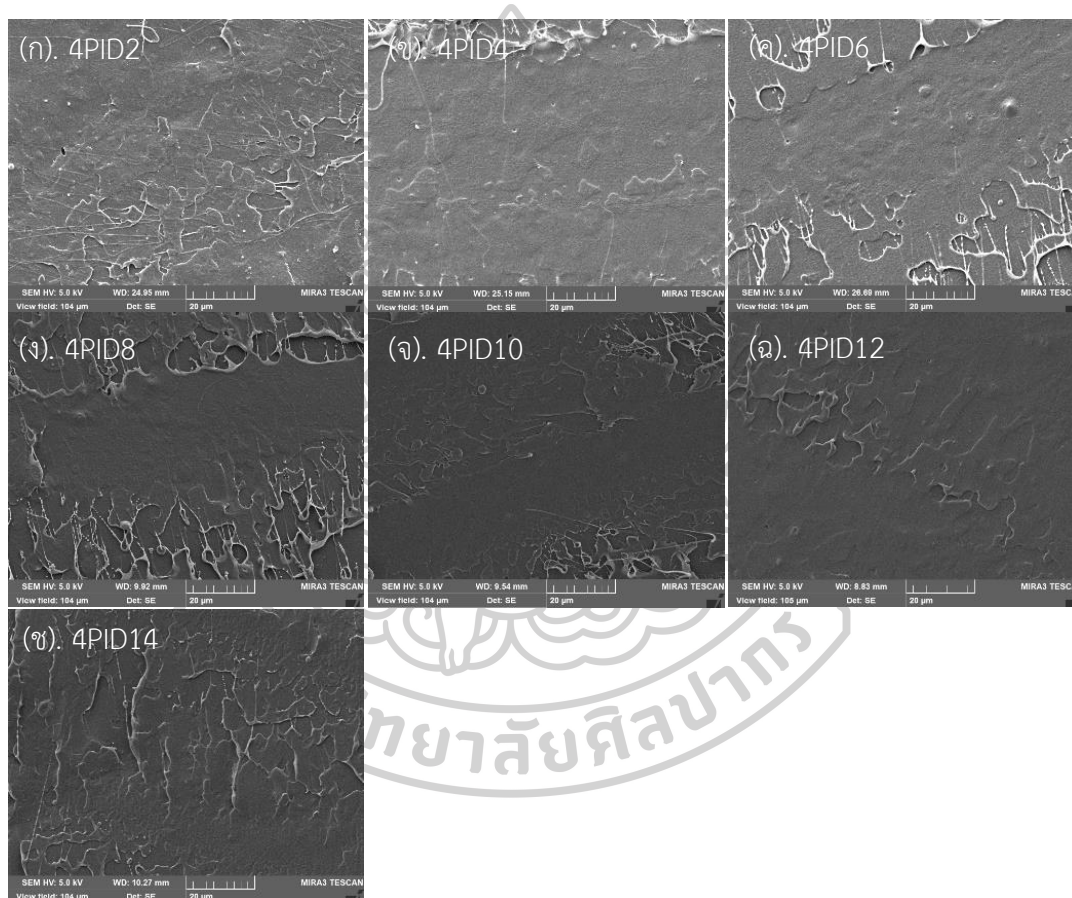
ในส่วนของผลการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact testing) ของ plasticized PLA 4PIDx แสดงดังภาพที่ 4.23 พบว่าค่า impact strength ของ plasticized PLA ในอัตราส่วนการผสมที่ต่างกันได้ มีค่าใกล้เคียงกัน และมีค่าใกล้เคียงกับค่ากับ 4Neat โดยสูตรการผสมที่แสดงค่า impact strength สูงสุดคือ 4PID12 ซึ่งมีค่าเท่ากับ $4.20 \pm 0.48 \text{ kJ/m}^2$



ภาพที่ 4.23 ค่า Impact strength ของ 4Neat และ plasticized PLA 4PIDx

4.1.2.4 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของ PLA/PID

ภาพที่ 4.24 แสดงสัณฐานวิทยาของ plasticized PLA 4PIDx ที่อัตราส่วนการเติม PID เท่ากับ 2, 4, 6, 8, 10, 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากภาพพบว่า การเติม PID นั้นแสดงการผสมแบบเป็นเนื้อเดียวกัน (homogenous) กับ PLA โดยไม่พบการรวมตัวกันของอนุภาคของ PID ซึ่งแตกต่างจากการเติม DOA และจากภาพดังกล่าวซึ่งเป็นภาพของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก ซึ่งพบการเติม PID ใน PLA นั้น ไม่ส่งผลต่อความสามารถในการทนทานต่อแรงกระแทก



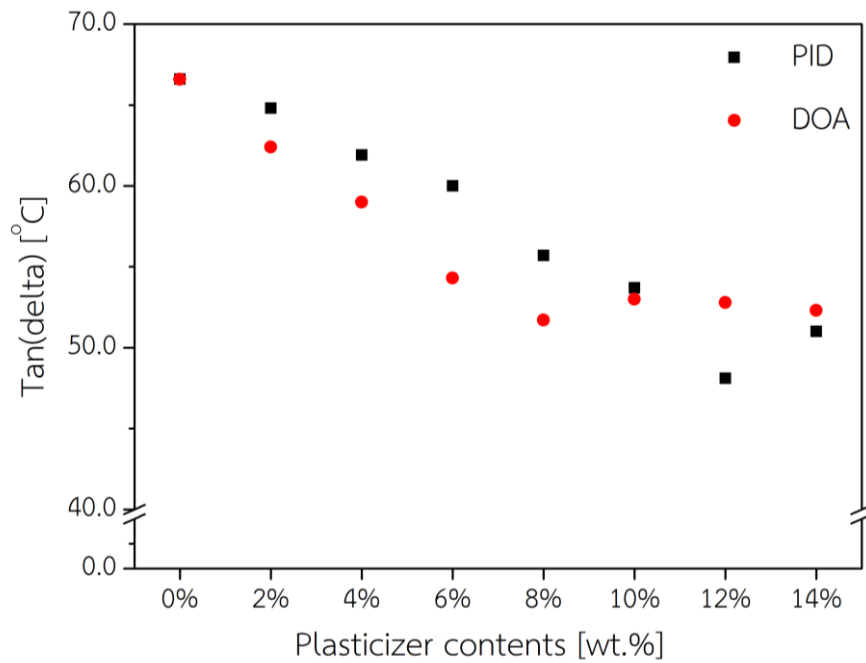
ภาพที่ 4.24 สัณฐานวิทยาของ plasticized PLA 4PIDx ของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก ที่กำลังขยาย 2000 เท่า โดย (ก). 4PID4, (ข). 4PID10, (ค). 4PID12, (ง). 4PID8, (จ). 4PID10, (ฉ). 4PID12 และ (ช). 4PID14

จากการศึกษาผลของการเติมพลาสติกไซเซอร์ที่มีต่อสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดเกรด 4043D ในหัวข้อที่ 4.1.1 ผลของการเติม bis(2-ethylhexyl)adipate, DOA และ 4.1.2 ผลของการเติม Polysorb®ID46, PID เมื่อเปรียบเทียบผลของการเป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับ PLA ของทั้ง DOA และ PID แสดงดังหัวข้อที่ 4.1.3

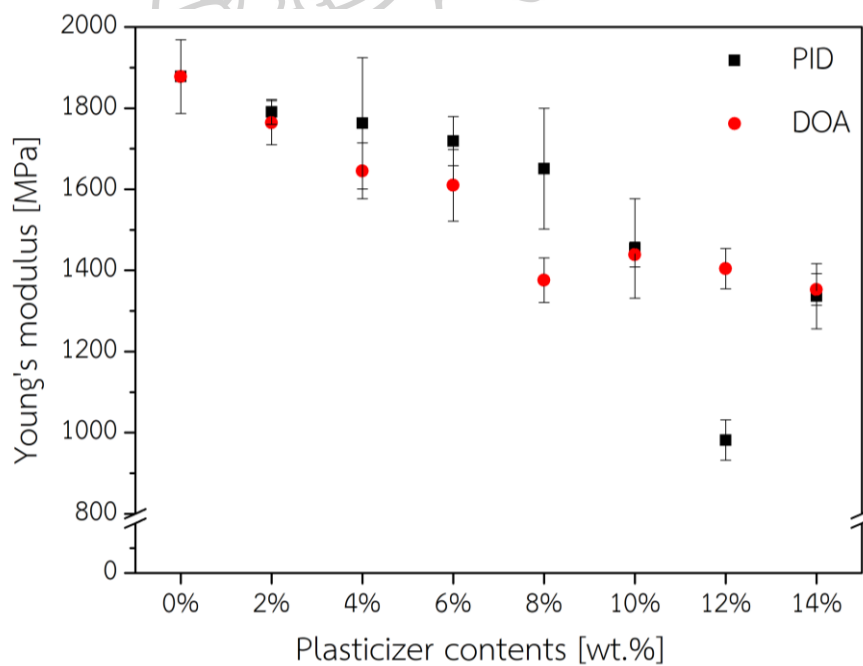
4.1.3 เปรียบเทียบสมบัติการเป็นพลาสติกไซเซอร์ของ DOA และ PID ต่อพอลิแลคติกแอซิดเกรด 4043D

การเติมพลาสติกไซเซอร์ลงในพอลิเมอร์นั้น ส่งผลทำให้พอลิเมอร์มีความอ่อนนุ่มลง มีความยืดหยุ่นเพิ่มมากขึ้น (ลดอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์ลง) อีกทั้งยังส่งผลให้ Young's modulus ของพอลิเมอร์มีค่าลดลง รวมไปถึงเกิดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิในการเกิดผลึก หรือ cold crystallization temperature (T_{cc}) ของพอลิเมอร์อีกด้วย [22] และความสามารถในการเป็นพลาสติกไซเซอร์ยังขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ที่ใช้

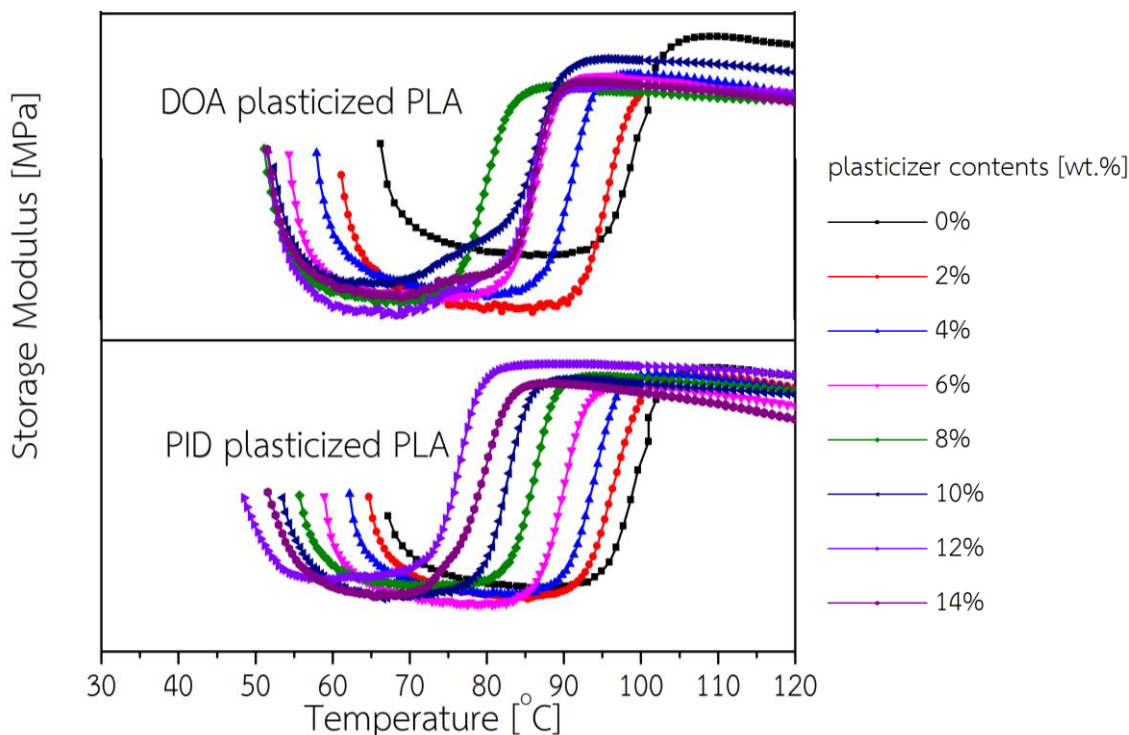
เมื่อทำการผสม PLA 4043D กับ DOA หรือ PID ในอัตราส่วนการผสมดังตารางที่ 3.1 ผลการทดสอบและเปรียบเทียบความสามารถในการเป็นพลาสติกไซเซอร์ระหว่าง DOA และ PID นั้นจะบ่งบอกได้จากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ค่า Young's modulus และ ช่วงอุณหภูมิในการเกิดผลึก (cold crystallization temperature, T_{cc}) ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.25 ถึง ภาพที่ 4.27 โดยจากการทดสอบพบว่าแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงของทั้ง T_g Young's modulus และ T_{cc} ของ plasticized PLA มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันคือ ที่ปริมาณการเติมพลาสติกไซเซอร์ตั้งแต่ 2 ถึง 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทั้ง DOA และ PID มีการลดลงของค่าทั้งสาม แต่พบว่าการเติม DOA เป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับ PLA นั้น แสดงการลดลงของค่า T_g Young's modulus และ T_{cc} ที่มากกว่าการเติม PID เป็นพลาสติกไซเซอร์ในอัตราส่วนการผสมที่เท่ากัน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาการเติมพลาสติกไซเซอร์ในปริมาณที่สูงขึ้นเป็น 10 และ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก การเติม PID เป็นพลาสติกไซเซอร์ยังคงแสดงการลดลงของค่า T_g Young's modulus และ T_{cc} ที่ลดลงอย่างมากและลดลงมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเติม DOA ในอัตราส่วนการผสมเดียวกัน โดยในกรณีของการเติม DOA เป็นพลาสติกไซเซอร์จะแสดงการลดลงของค่า T_g Young's modulus และ T_{cc} จนถึงที่ปริมาณการเติม DOA เท่ากับ 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเท่านั้น หลังจากนั้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณพลาสติกไซเซอร์ DOA จะแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าดังกล่าวอย่างไม่มีนัยสำคัญ



ภาพที่ 4.25 ค่า Tan(delta) หรือ T_g ของ Plasticized PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ต่างชนิดกัน



ภาพที่ 4.26 Young's modulus ของ plasticized PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ต่างชนิดกัน



ภาพที่ 4.27 อุณหภูมิการเกิดผลึกของ plasticized PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ต่างชนิดกัน

จากการเปรียบเทียบความสามารถในการเป็นพลาสติกไซเซอร์ของทั้ง DOA และ PID พบว่าทั้ง DOA และ PID แสดงสมบัติการเป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับ PLA แต่ PID มีความสามารถในการเป็นพลาสติกไซเซอร์ที่มากกว่า DOA เนื่องจากการเติม PID เป็นพลาสติกไซเซอร์ส่งผลให้เกิดการลดลงของค่า T_g ค่า Young's modulus และ ช่วงของ T_{cc} ที่มากกว่าการเติม DOA และ PID หรือ Polysorb ID46 นั้นมีความสามารถในการละลาย (Solubility parameter) ใกล้เคียงกับ PLA มากกว่า DOA [12] จึงส่งผลให้ PID เป็นพลาสติกไซเซอร์ที่ดีกว่า DOA แต่อย่างไรก็ตามการเลือกใช้พลาสติกไซเซอร์นั้น ต้องคำนึงถึงคุณสมบัติของวัสดุที่ต้องการด้วย โดยจะแสดงผลการทดสอบสมบัติต่างๆ ดังนี้

1. สมบัติเชิงกลของ plasticized PLA

สมบัติเชิงกลของ plasticized PLA ในส่วนของ tensile testing ของทั้ง 4DOAx และ 4PIDx แสดงค่า Young's modulus และ Tensile strength ที่ลดลง เมื่อปริมาณการเติมพลาสติกไซเซอร์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ %Elongation at break มีค่าเพิ่มมากขึ้น พิจารณาสูตรการผสมที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการแตกหักของพอลิแลคติกแอซิด โดยทั่วไป Neat PLA มีพฤติกรรม การแตกหักแบบเปราะ จากนั้นเมื่อมีการเติมพลาสติกไซเซอร์จะเปลี่ยนเป็นพฤติกรรมการแตกหักแบบ

เหนียว โดย plasticized PLA 4DOAx เกิดขึ้นในสูตรการผสม 4DOA10 ซึ่งมีค่า Young's modulus, Tensile strength และ %Elongation at break มีค่าเท่ากับ $1,439 \pm 30.42$ MPa, 33.5 ± 2.31 MPa และ 45.15 ± 8.39 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในขณะที่พอลิเมอร์ในสูตรการผสมของ 4PIDx จะเกิดการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการแตกหักเป็นแบบเหนียวในสูตรการผสม 4PID12 และ 4PID14 โดยในสูตรการผสม 4PID12 มีค่า Young's modulus, Tensile strength และ %Elongation at break เท่ากับ 982 ± 49.73 MPa, 33.19 ± 2.75 และ 479 ± 19.01 เปอร์เซ็นต์ และสูตรการผสม 4PID14 มีค่าเท่ากับ $1,337 \pm 80.39$ MPa, 44.08 ± 1.27 และ 290.93 ± 29.65 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจากสมบัติเชิงกลของสูตรการผสมที่กล่าวมา จะพบว่าในสูตรการผสม 4DOA10 มีการลดลงของ Young's modulus และ Tensile strength เมื่อเทียบกับ 4Neat ประมาณ 23.3 เปอร์เซ็นต์ และ 46.2 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และมีการเพิ่มขึ้นของ %Elongation at break ประมาณ 525 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่สูตรการผสม 4PID14 มีการลดลงของค่า Young's modulus ประมาณ 28.8 เปอร์เซ็นต์ การลดลงของ Tensile strength ประมาณ 29.2 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับ 4Neat ในขณะที่ที่การเพิ่มขึ้นของ %elongation at break ถึง 3930 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเพิ่มขึ้นมากเมื่อเทียบกับการเติม DOA

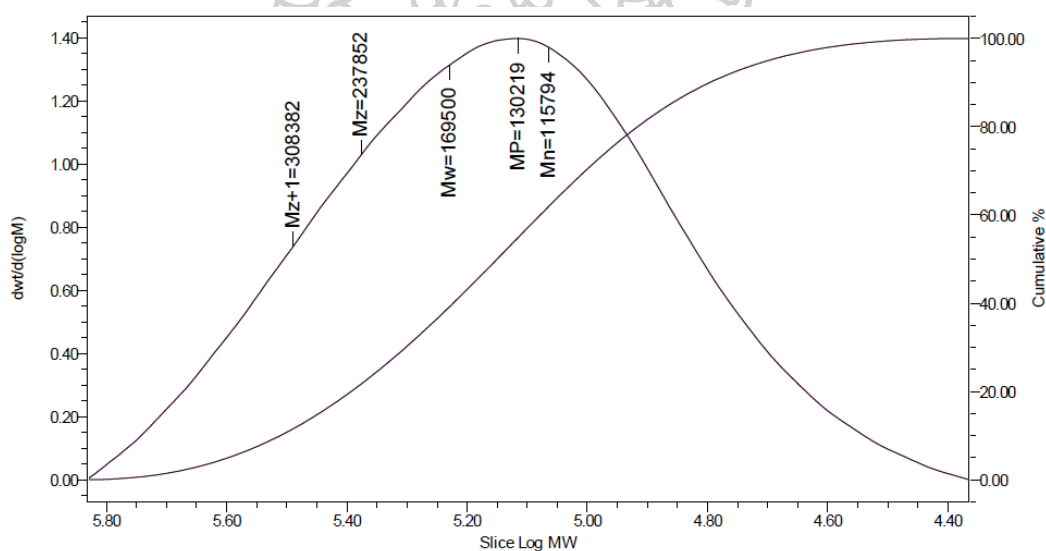
สมบัติการทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ไม่แตกต่างกันมาก มีเพียงสูตรการผสม 4DOA14 ที่มีค่า impact strength 6.45 ± 0.82 kJ/m² ซึ่งเพิ่มขึ้นจาก 4Neat ประมาณ 70 เปอร์เซ็นต์

2. สันฐานวิทยาของ plasticized PLA

plasticized PLA ที่แตกต่างกันทั้งสองชนิด เมื่อมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ในปริมาณน้อย (2 ถึง 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) จะแสดงการแตกหักแบบเรียบ และเมื่อถึงจุดที่มีปริมาณการเติมที่เหมาะสมจะแสดงพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียว ในกรณีของการเติม DOA ลงใน PLA ในปริมาณที่มากกว่า 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะพบรูหรือช่องว่างเกิดขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณของ DOA ที่มากเกินไป เกิดการรวมตัวกันเองแทรกตัวอยู่ใน PLA โดยประพืดตัวเป็นสารช่วยในกระบวนการขึ้นรูปแทนการเป็นพลาสติกไซเซอร์ แต่จะพบกับ plasticized PLA ที่ใช้ PID เป็นพลาสติกไซเซอร์ โดยพบการผสมเข้ากันเป็นเนื้อเดียวระหว่าง PLA และ PID เกิดขึ้น

4.2 ศึกษาผลของการเติมพลาสติกไซเซอร์ที่มีต่อสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกัน

ในส่วนที่สองของงานวิจัย ทำการศึกษาผลของการเติมพลาสติกไซเซอร์ 2 ชนิด คือ DOA และ PID ลงในพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ชนิดต่าง ๆ 3 เกรด ประกอบไปด้วย 1. PLA เกรด 4043D 2. PLA เกรด 2003D และ 3. PLA เกรด 3052D โดยทำการผสมที่สภาวะเดียวกันกับหัวข้อที่ 4.1 ซึ่ง PLA แต่ละเกรดจะมีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกัน โดยทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุล ด้วยเทคนิค GPC ซึ่งจากการทดสอบวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าวจะได้ค่าของ ค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน (M_n), ค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก (M_w), ค่าเฉลี่ยน้ำหนักโมเลกุลโดยความหนืด (M_v) และ ค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (polydispersity index, PDI) แสดงผลการทดสอบดังภาพที่ 4.28 ถึง ภาพที่ 4.30 พบว่า PLA เกรด 4043D มีค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก (M_w) เท่ากับ 169,500 Daltons ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน (M_n) เท่ากับ 115794 Daltons และค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) เท่ากับ 1.46

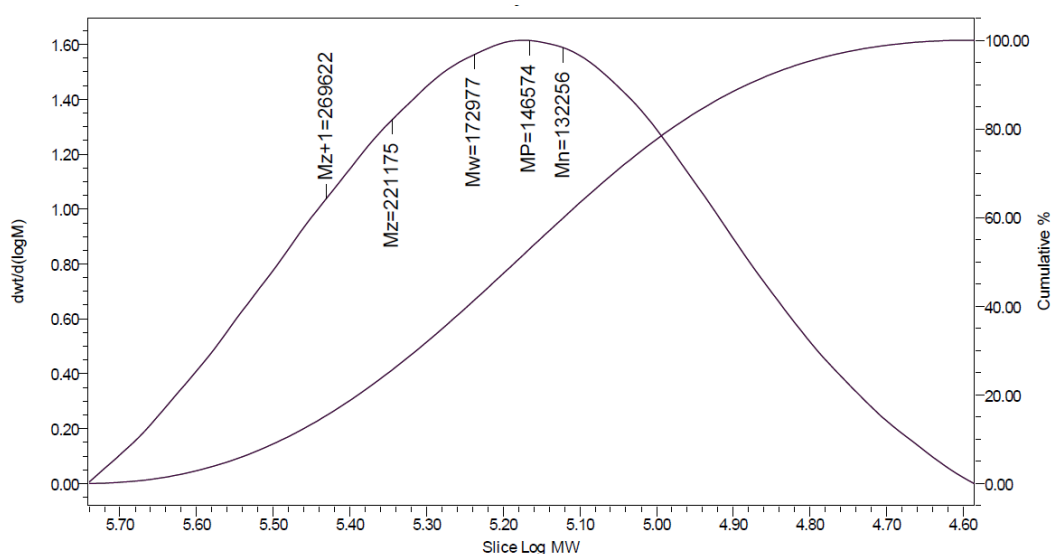


Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	115794	169500	130219	237852	308382	1.463800	1.403256	1.819363

ภาพที่ 4.28 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA เกรด 4043D จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC

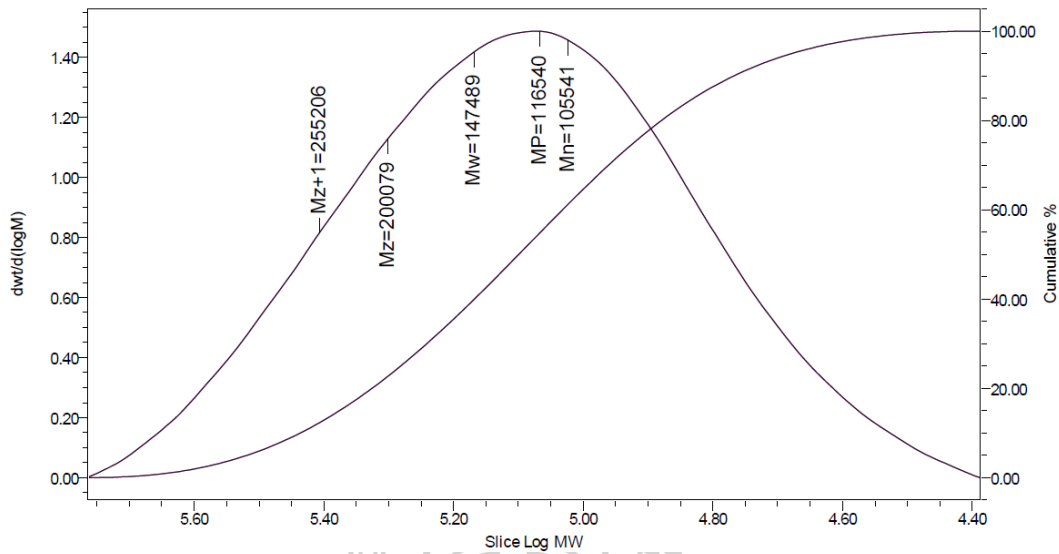
พิจารณา PLA เกรด 2003D พบว่าค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก (M_w) เท่ากับ 172977 Daltons ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน (M_n) เท่ากับ 132256 Daltons และค่า

ดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) เท่ากับ 1.31 และเมื่อพิจารณาการผลทดสอบของ PLA เกรด 3052D ในภาพที่ 4.30 แสดงค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก (M_w) เท่ากับ 147789 ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวน (M_n) เท่ากับ 105541 Daltons และค่าดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) เท่ากับ 1.39 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบ PLA ทั้ง 3 เกรด พบว่า PLA เกรด 4043D และ PLA 2003D มีค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนักใกล้เคียงกัน ในขณะที่ PLA 3052D มีค่า M_w น้อยที่สุด ซึ่งจากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC ข้างต้น ให้ผลการทดสอบเช่นเดียวกันกับการรายงานของ Jed Randall [23]



Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	132256	172977	146574	221175	269622	1.307896	1.278636	1.558716

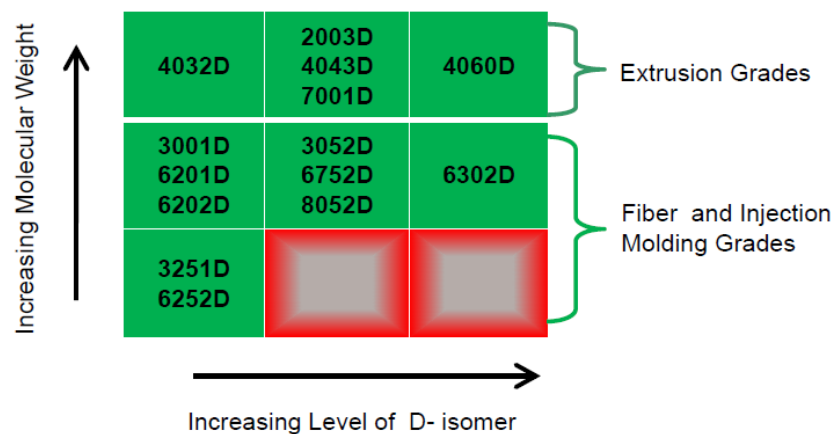
ภาพที่ 4.29 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA เกรด 2003D จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC



Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	105541	147489	116540	200079	255206	1.397463	1.356568	1.730335

ภาพที่ 4.30 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA เกรด 3052D จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC

จากการรายงานของ Jed Randall [23, 24] ได้ระบุไว้ว่า PLA 4043D และ PLA 2003D เป็น PLA ที่เป็นเกรดอัดรีด หรือ extrusion grade ในขณะที่ PLA 3052D เป็น PLA เกรดฉีด หรือ injection grade โดย PLA 4043D และ PLA 2003D มีน้ำหนักโมเลกุลที่ใกล้เคียงกัน และมากกว่า PLA 3052D แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึง D-isomer ของ PLA แต่ละเกรด พบว่า PLA ทั้งสามเกรด มีปริมาณของ D-isomer ในระดับเดียวกัน ซึ่งแสดงได้ดังภาพที่ 4.31



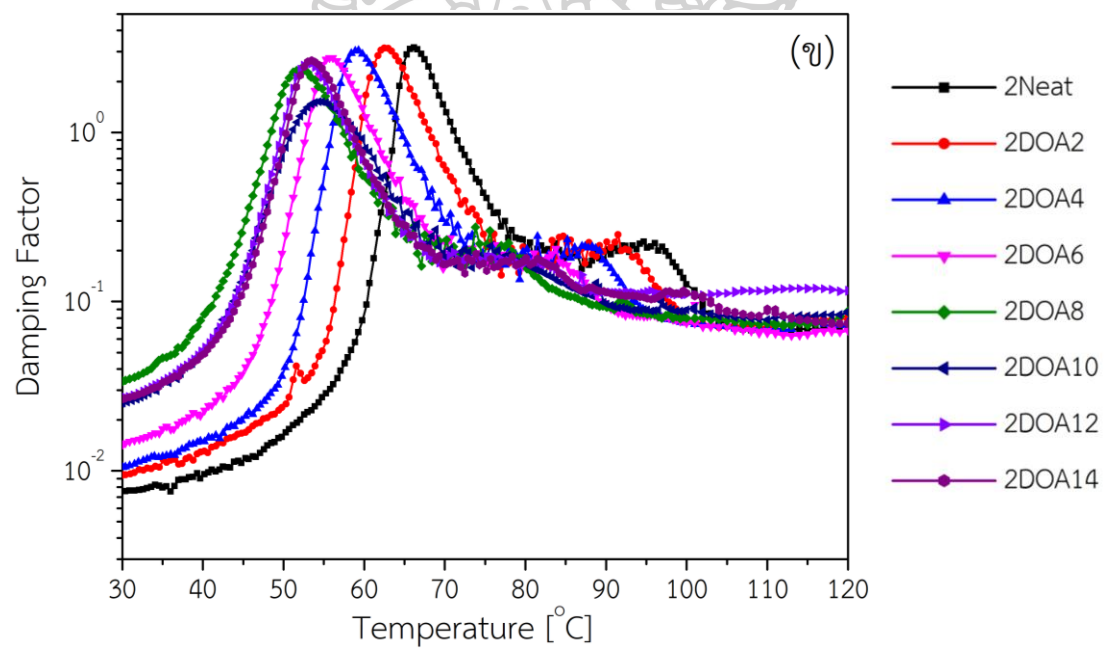
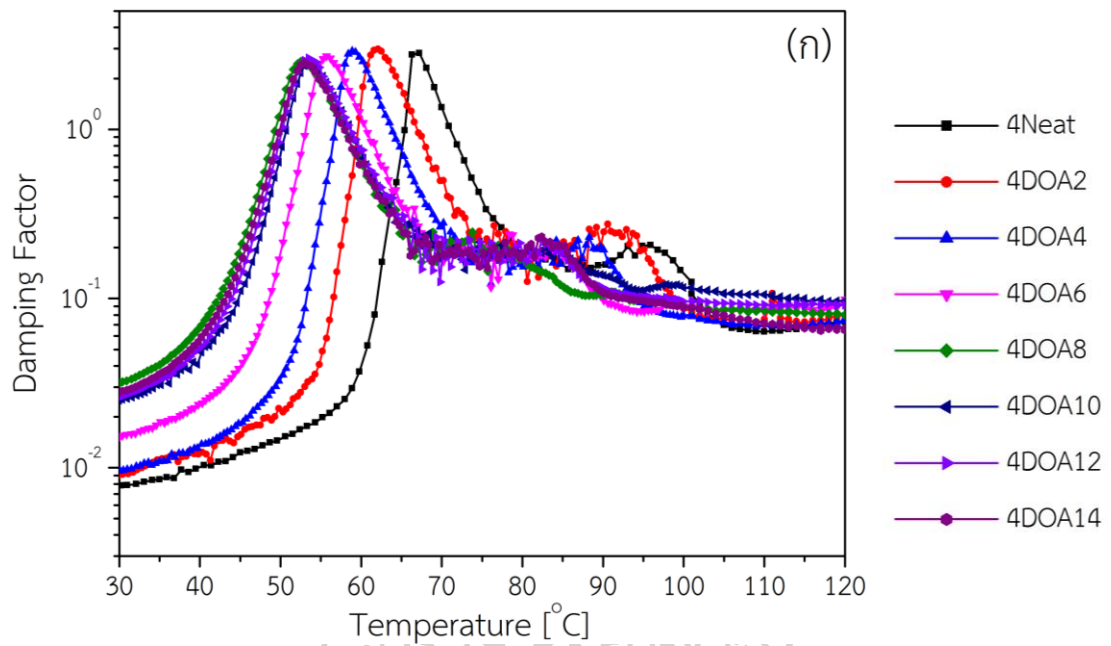
ภาพที่ 4.31 แสดงความแตกต่างของ PLA แต่ละชนิด [24]

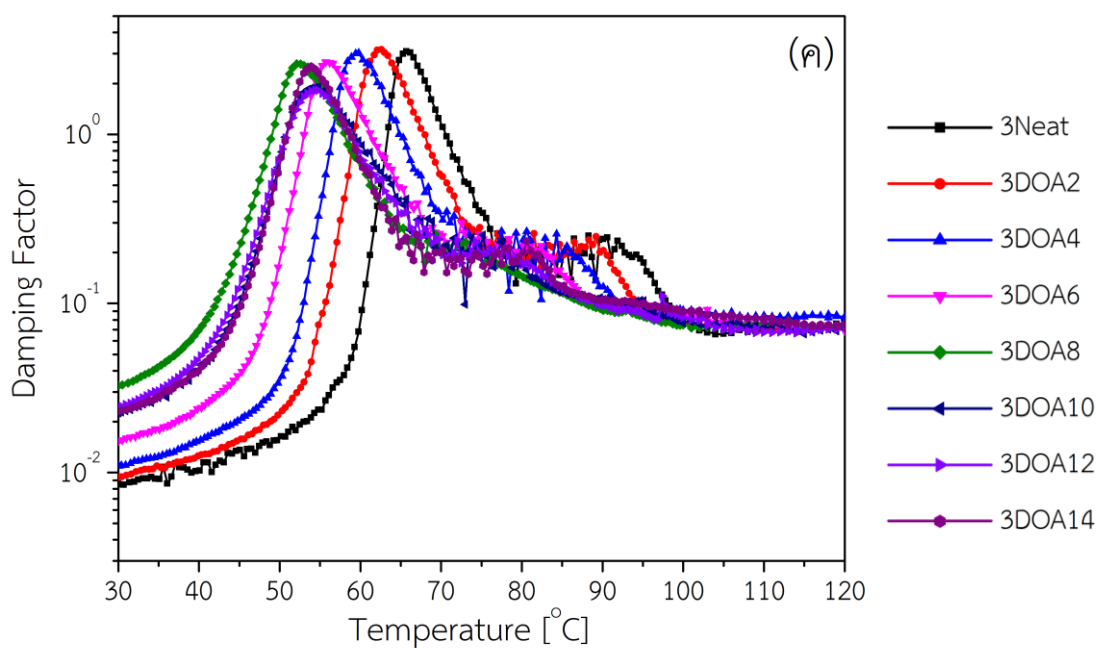
4.2.1 ผลของการเติม bis(2-ethylhexyl) adipate หรือ DOA ใน PLA ต่างชนิดกัน

4.2.1.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์ (DMA)

พิจารณาผลการทดสอบ Damping factor ด้วยการทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ในช่วง 30 องศาเซลเซียส ถึง 120 องศาเซลเซียส ของ plasticized PLA nDOAx (n หมายถึง ตัวเลขแสดงชนิดของ PLA ที่ใช้แสดงตามตารางที่ 3.1) โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงชนิดของ PLA ที่ใช้ โดยค่า T_g ของ plasticized PLA แสดงดังภาพที่ 4.32 และแสดงค่าดังตารางที่ 4.3 พบว่าค่า T_g ของ Neat PLA แต่ละชนิดมีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีค่าอยู่ประมาณ 66 องศาเซลเซียส จากนั้นเมื่อพิจารณา T_g ของ plasticized PLA ที่ใช้ PLA ต่างชนิดกัน พบการลดลงของค่า T_g เมื่อปริมาณการเติม DOA มีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น จากนั้นจะมีค่าคงที่หรือเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เมื่อปริมาณการเติม DOA สูงถึง 8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะพบการลดลงของค่า T_g สูงสุดในแต่ละชนิดของ PLA ซึ่งพบค่า T_g ของ plasticized PLA ในเกรดต่าง ๆ มีค่าเท่ากับ 51.7 องศาเซลเซียส ในสูตรการผสม 4DOA8 ใน plasticized PLA PLA เกรด 2003D นั้น พบในสูตรการผสม 2DOA8 มีค่าเท่ากับ 52.1 องศาเซลเซียส และ 3DOA8 มีค่าเท่ากับ 52.3 องศาเซลเซียส การลดลงของ T_g เกิดขึ้นเนื่องจากการเติมพลาสติกไซเซอร์เข้าไปนั้นส่งผลให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่โมเลกุลมีค่าลดลง สายโซ่เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น และการเติมพลาสติกไซเซอร์ในปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ T_g มีค่าคงที่จากเดิมหรืออาจเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เช่นเดียวกับงานวิจัยของ A. RUELLAN [12]

ในกรณีของค่า Storage modulus จากการทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ แสดงค่าดังตารางที่ 4.3 โดยแสดงค่า ณ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส (หรือที่อุณหภูมิห้อง) พบว่า Storage modulus ของ 4Neat มีค่าสูงมาก 2Neat เพียงเล็กน้อยในขณะที่ 3Neat มีค่า Storage modulus ที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับทั้งสองชนิด แสดงให้เห็นถึงความแข็งแรง ณ อุณหภูมิห้อง โดยพบว่าความแข็งแรงจะสามารถเรียงได้โดย 4Neat > 2Neat > 3Neat จากนั้นเมื่อทำการผสม PLA เข้ากับ DOA ในปริมาณต่าง ๆ พบว่า Storage modulus มีค่าที่ลดลงเมื่อปริมาณ DOA เพิ่มสูงขึ้น และเกิดขึ้นเป็นแนวโน้มเดียวกันในทุก ๆ เกรดของ PLA



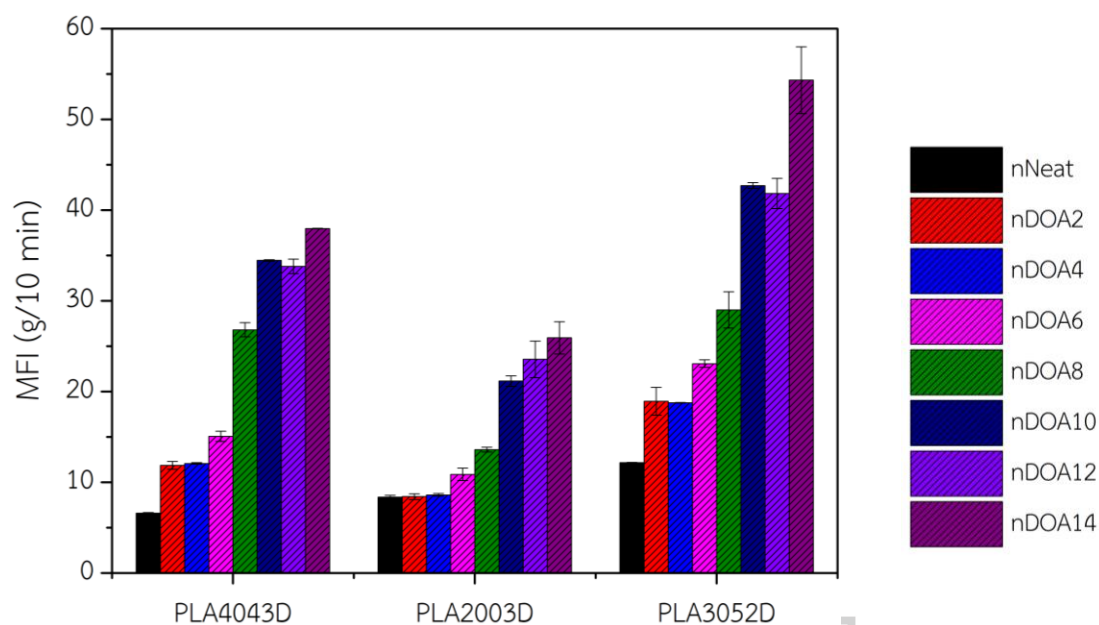


ภาพที่ 4.32 Damping factor ของ plasticized PLA nDOAx
(ก). 4DOAx, (ข). 2DOAx และ (ค). 3DOAx

ตารางที่ 4.3 ค่า Damping factor และ Storage modulus ของ plasticized PLA nDOAx ที่ใช้ PLA ต่างชนิดกัน

Formulation	Damping factor			Storage modulus at 30 °C		
	PLA grade			PLA grade		
	4043D	2003D	3052D	4043D	2003D	3052D
nNeat	66.6	66.1	66.1	2.53×10^3	2.18×10^3	1.60×10^3
nDOA2	62.4	62.7	62.4	1.10×10^3	1.36×10^3	1.25×10^3
nDOA4	59.0	59.3	59.6	1.46×10^3	1.31×10^3	1.09×10^3
nDOA6	54.3	56.0	55.8	1.21×10^3	1.48×10^3	1.07×10^3
nDOA8	51.7	52.1	52.3	1.19×10^3	9.74×10^2	1.30×10^3
nDOA10	53.0	54.5	54.7	1.07×10^3	1.32×10^3	8.52×10^2
nDOA12	52.8	53.2	54.6	9.66×10^2	1.29×10^3	9.80×10^2
nDOA14	52.3	53.4	53.9	1.19×10^3	1.24×10^3	8.89×10^2

4.2.1.2 ค่าดัชนีการไหลของ Neat PLA เกรดต่าง ๆ มีค่าเท่ากับ 6.60 ± 0.08 g/10 min (PLA 4043D), 8.38 ± 0.19 g/10 min (PLA 2003D) และ 12.19 ± 0.03 g/10 min จากนั้นเมื่อเติม DOA ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น ค่า MFI มีค่าเพิ่มสูงขึ้น โดยใน PLA 4043D และ PLA 2003D มีค่าที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ PLA 3052D มีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก อาจเป็นผลเนื่องมาจากความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล และเมื่อเติมพลาสติกไซเซอร์ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นค่า MFI มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเรื่อย ๆ

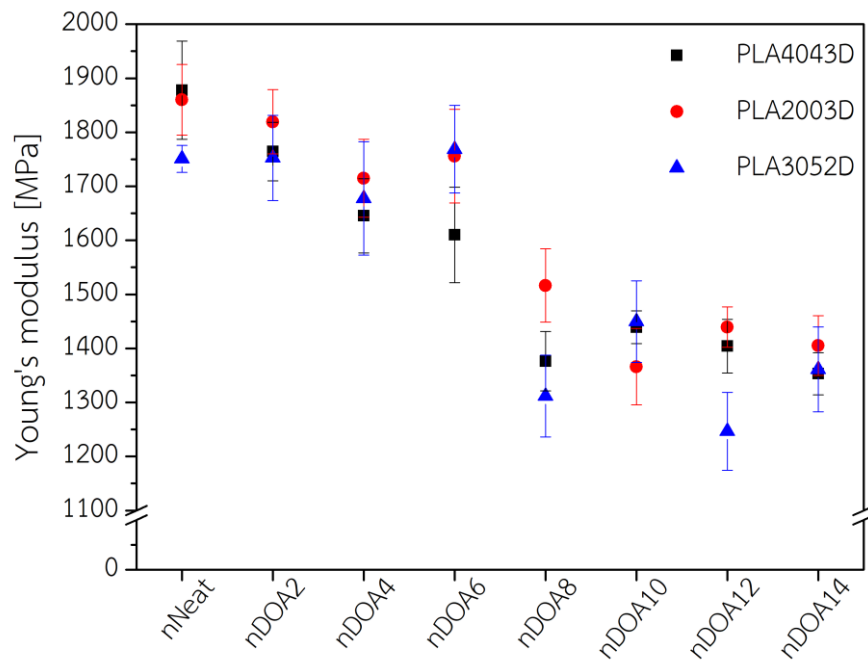


ภาพที่ 4.33 ค่าดัชนีการไหลของ DOA plasticized PLA ซึ่งใช้ PLA ต่างชนิดกัน

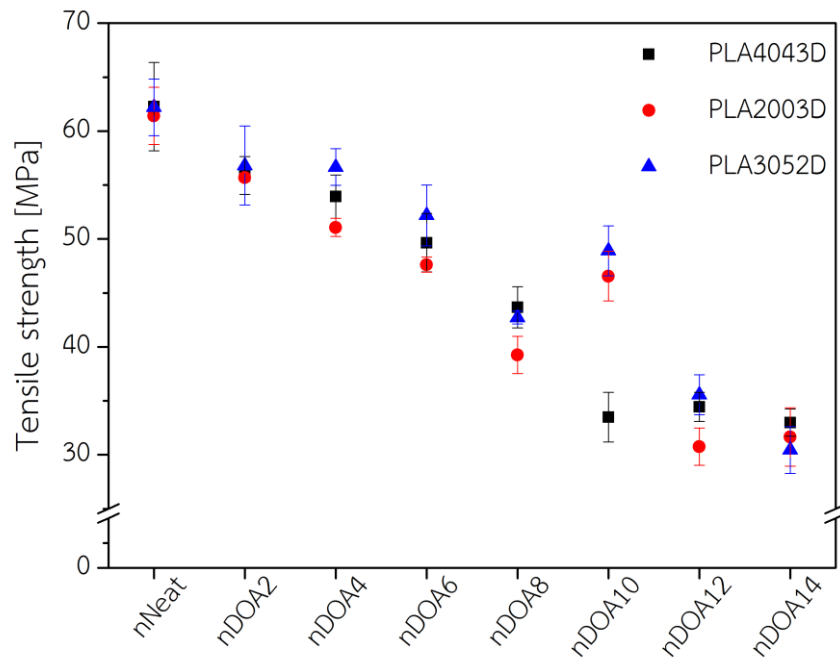
4.2.1.3 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของ plasticized PLA nDOAx ที่ใช้ PLA ต่างชนิดกัน

พิจารณาการทดสอบสมบัติการดึงยืด หรือ Tensile testing ซึ่งแสดงค่า Young's modulus, Tensile strength และ %Elongation at break ดังภาพที่ 4.34 ถึง ภาพที่ 4.36 โดยแสดงผลการทดสอบของความแตกต่างของปริมาณการเติม DOA ใน PLA เกรดต่าง ๆ ซึ่งพบว่าทั้ง Young's modulus และ Tensile strength ของ plasticized PLA ในทุก ๆ เกรดของ PLA มีแนวโน้มที่ลดลง เมื่ออัตราส่วนของ DOA เพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณา %Elongation at break พบว่า %Elongation at break จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณการเติม DOA มากขึ้น และจะเพิ่มมากที่สุดที่อัตราส่วนหนึ่ง จากนั้นจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของพลาสติกไซเซอร์ โดย PLA เกรด 4043D มี %Elongation at break สูงที่สุดในสูตรการผสม 4DOA10 มีค่าเท่ากับ 45.15 ± 8.39 เปอร์เซ็นต์ ใน

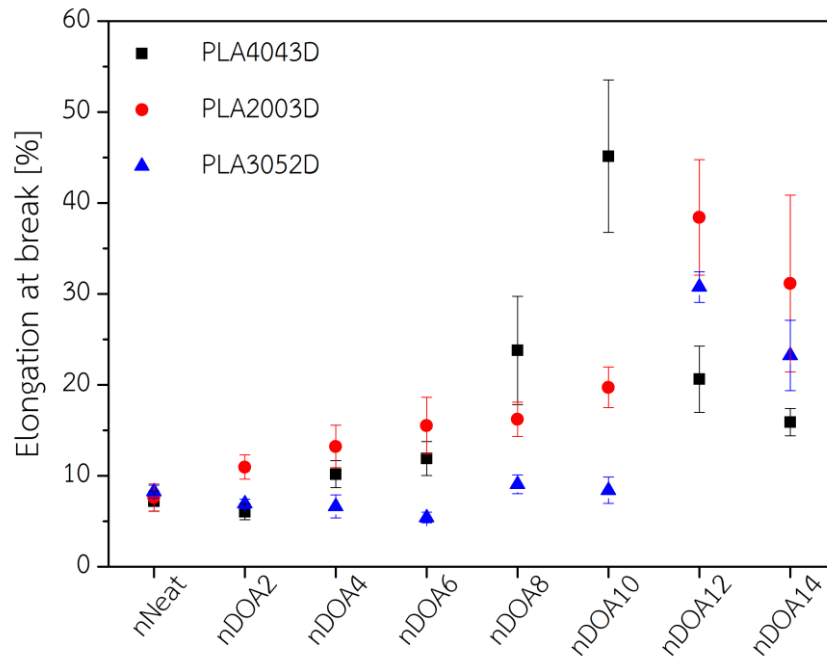
ส่วนของ PLA เกรด 2003D พบการเพิ่มขึ้นของ %Elongation at break มากที่สุดในสูตรการผสม 2DOA12 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 38.42 ± 6.35 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ PLA เกรด 3052D มี %Elongation at break มากที่สุดในสูตรการผสม 3DOA12 มีค่าเท่ากับ 30.76 ± 1.69 เปอร์เซ็นต์ จากที่ผลที่กล่าว จะเห็นได้ว่า %Elongation at break ของ PLA 4043D > PLA 2003D > PLA 3052D



ภาพที่ 4.34 Young's modulus ของ DOA plasticized PLA โดยใช้ PLA ต่างชนิดกัน



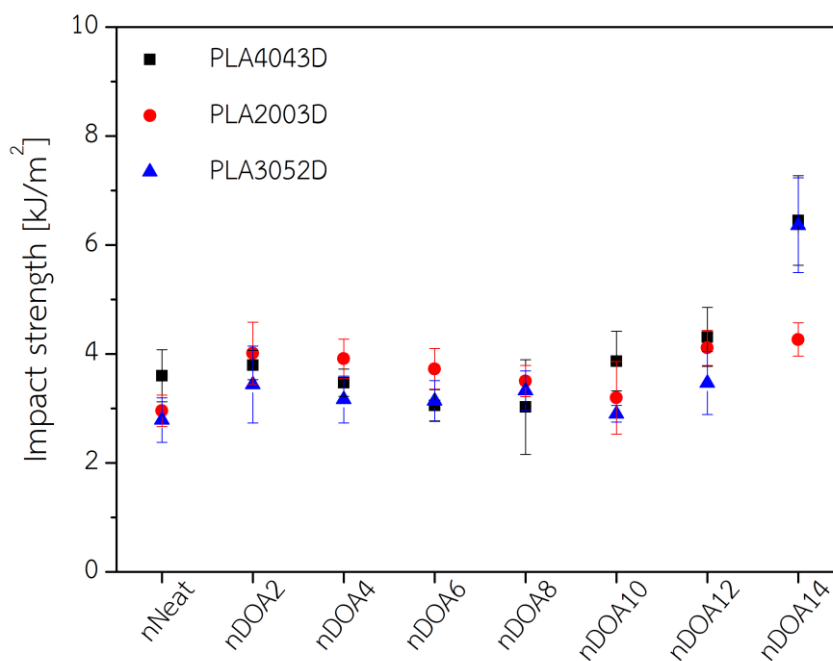
ภาพที่ 4.35 Tensile strength ของ DOA plasticized PLA โดยใช้ PLA ต่างชนิดกัน



ภาพที่ 4.36 %Elongation at break ของ DOA plasticized PLA โดยใช้ PLA ต่างชนิดกัน

พิจารณาในส่วนของผลการทดสอบการทนทานต่อแรงกระแทกของ plasticized PLA ที่ใช้ PLA ต่างชนิดกัน ในอัตราส่วนการผสม DOA ต่าง ๆ จากภาพที่ 4.37 พบว่าค่าทนทานต่อ

แรงกระแทกมีค่าใกล้เคียงกันในทุกเกรดของ PLA และมีค่าใกล้เคียงกับ Neat PLA ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมพลาสติกไซเซอร์ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความทนทานต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์

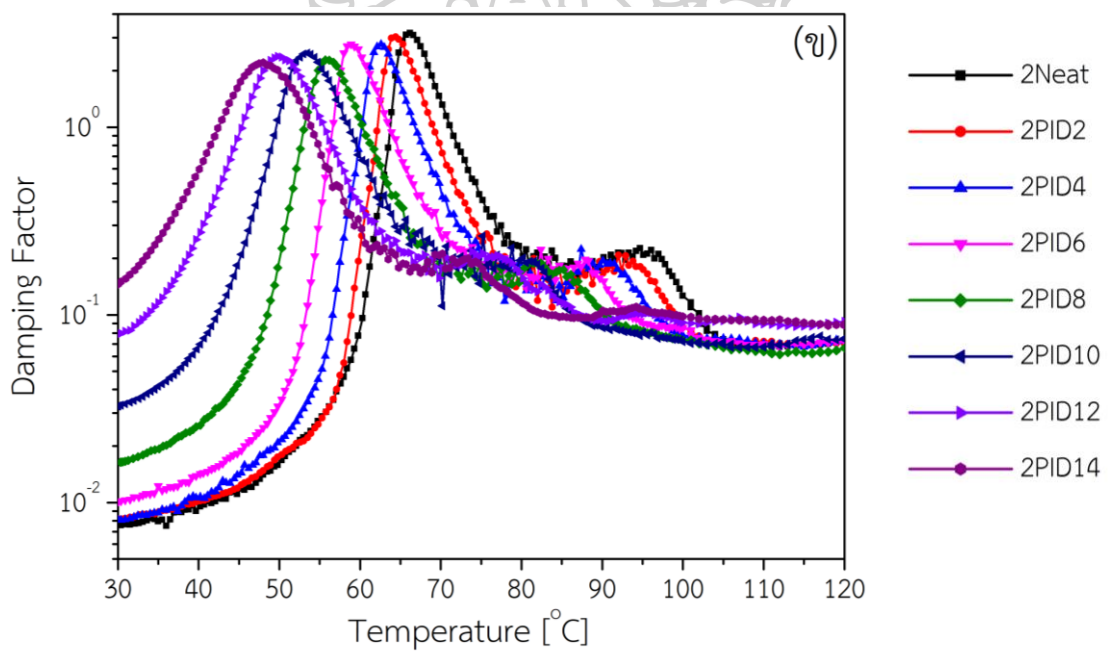
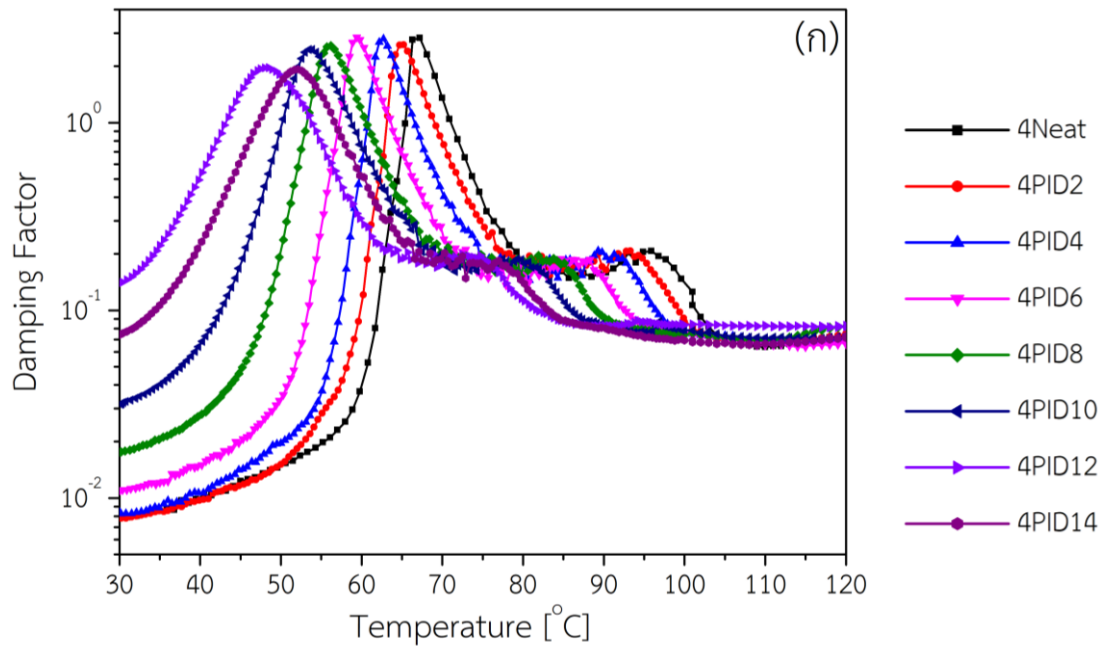


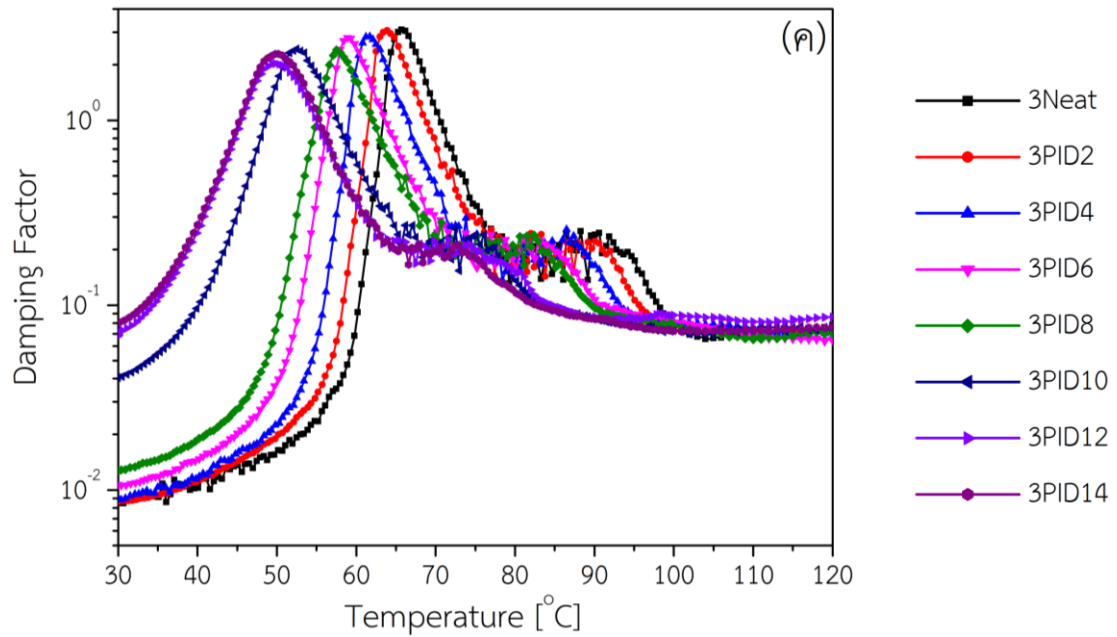
ภาพที่ 4.37 Impact strength ของ DOA plasticized PLA โดยใช้ PLA ต่างชนิดกัน

4.2.2 ผลของการเติม Polysorb® ID46 adipate หรือ PID

4.2.2.1 การวิเคราะห์หีสสมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์

ภาพที่ 4.38 แสดง Damping factor ของ PID plasticized PLA โดยแบ่งกราฟ ออกเป็น PLA แต่ละชนิด ซึ่งภาพที่ 4.38ก. แสดงผลการทดสอบของ PLA เกรด 4043D ซึ่งจากภาพ พบว่าค่า T_g มีค่าลดลงเมื่อปริมาณการเติม PID เพิ่มมากขึ้น และค่า T_g มีค่าต่ำสุดในสูตรการผสม 4PID12 มีค่าเท่ากับ 48.1 องศาเซลเซียส ในส่วนของ plasticized PLA ที่ใช้ PLA เกรด 2003 ผล การทดสอบมีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับ PLA 4043D โดยจะพบการลดลงของ T_g ที่มากที่สุดในการผสม 2PID14 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 47.9 องศาเซลเซียส และใน plasticized PLA ที่ใช้ PLA เกรด 3052D มีค่า T_g ต่ำสุดในการผสม 3PID14 มีค่าเท่ากับ 50.1 องศาเซลเซียส โดยมีการลดลงของ T_g เมื่อมี อัตราส่วนของ PID เพิ่มมากขึ้น โดยค่าของ T_g ในแต่ละสูตรการผสมของ PLA แต่ละชนิดแสดงดัง ตารางที่ 4.4





ภาพที่ 4.38 Damping factor ของ plasticized PLA nPIDx
(ก). 4PIDx, (ข). 2PIDx และ (ค). 2PIDx

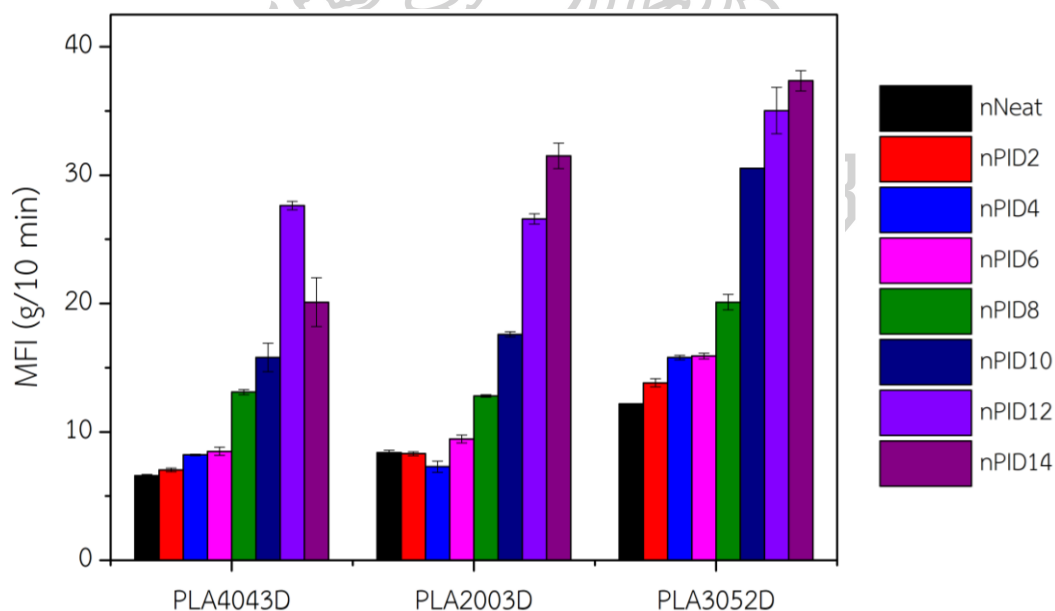
ตารางที่ 4.4 Damping factor และ Storage modulus ของ plasticized PLA nPIDx

Formulation	Damping factor [°C]			Storage modulus at 30 °C [Pa]		
	PLA grade 4043D	PLA grade 2003D	PLA grade 3052D	PLA grade 4043D	PLA grade 2003D	PLA grade 3052D
nNeat	66.6	66.1	66.1	2.53×10^3	2.18×10^3	1.60×10^3
nPID2	64.8	63.6	64.0	2.39×10^3	1.55×10^3	1.59×10^3
nPID4	61.9	62.5	61.5	2.60×10^3	1.89×10^3	1.39×10^3
nPID6	60.0	58.4	59.1	2.23×10^3	1.48×10^3	1.39×10^3
nPID8	55.7	54.9	56.3	2.50×10^3	1.52×10^3	1.39×10^3
nPID10	53.7	52.6	53.2	2.23×10^3	1.14×10^3	1.19×10^3
nPID12	48.1	49.4	50.4	1.44×10^3	1.28×10^3	9.89×10^2
nPID14	51.0	47.9	50.1	1.44×10^3	8.19×10^2	1.16×10^3

พิจารณาค่า Storage modulus ณ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสของ plasticized PLA PLA/PID ที่ใช้ PLA ต่างชนิดกัน แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าค่า Storage modulus ของ Neat PLA ของ PLA แต่ละชนิดมีค่าที่ต่างกันคือ $4\text{Neat} > 2\text{Neat} > 3\text{Neat}$ ซึ่งบ่งบอกได้ว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวพบว่าชิ้นงานของ PLA4043D มีความแข็งกว่า PLA2003D และ PLA3052D ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนักและค่าดัชนีการไหล จากนั้นเมื่อพิจารณา plasticized PLA ที่มีการเพิ่มปริมาณการเติม PID จะแสดงค่า Storage modulus ที่ลดลงในทุกเกรดของ PLA ซึ่งที่อัตราส่วนการเติม PID ที่เท่ากับ PLA4043D ก็ยังคงมีค่า Storage modulus ที่สูงกว่า PLA2003D และ PLA3052D ตามลำดับ เช่นเดิม

4.2.2.2 ค่าดัชนีการไหล

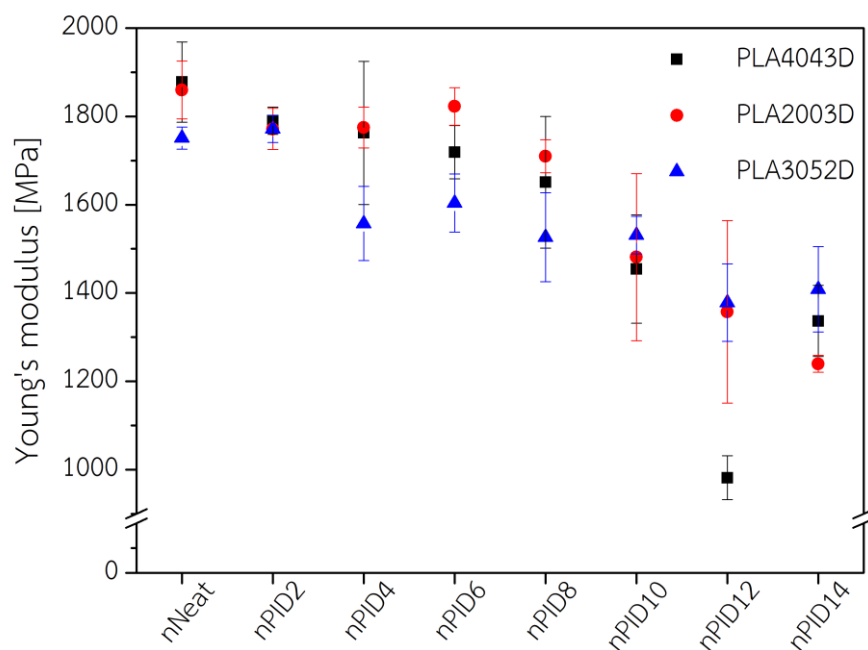
ค่าดัชนีการไหลของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA เกรดต่าง ๆ มีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน โดยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนในการผสมพลาสติกไซเซอร์มีค่าเพิ่มขึ้น โดยค่าดัชนีการไหลของเกรด PLA 3052D มีค่าสูงกว่าเกรด PLA 2003 และ PLA 4043D ในอัตราส่วนการผสมเดียวกัน ซึ่งเป็นไปตามน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละเกรด



ภาพที่ 4.39 ค่าดัชนีการไหล (MFI) ของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน

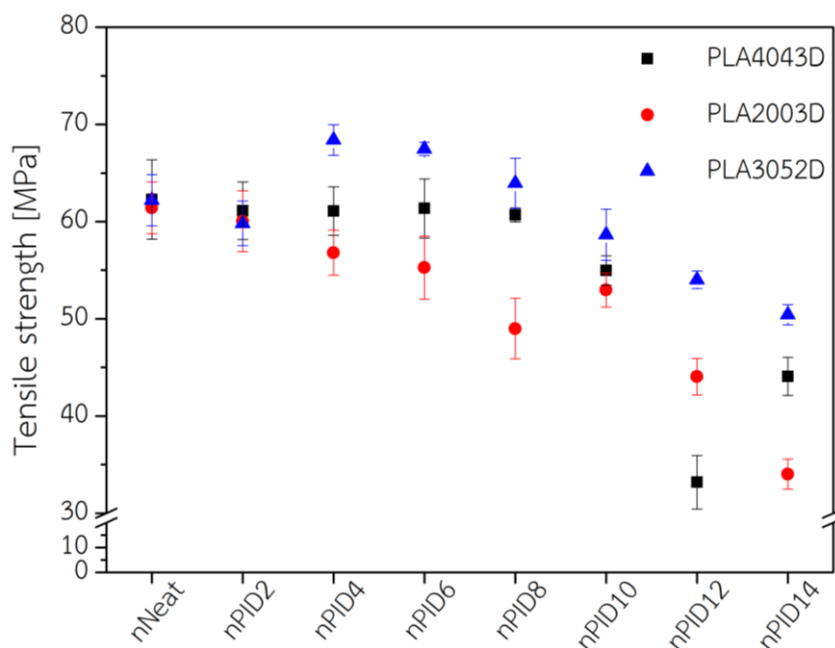
4.2.2.3 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกล

ภาพที่ 4.40 แสดงค่า Young's modulus ของ plasticized PLA PID plasticized PLA โดยมีการเปลี่ยนแปลงชนิดของ PLA ที่ใช้ พบว่าในทุกชนิดของ PLA ที่ใช้ แนวโน้มของค่า Young's modulus มีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อปริมาณการเติม PID มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น นั่นเป็นผลเนื่องมาจากพลาสติกไซเซอร์เข้าไปแทรกในสายโซ่พอลิเมอร์ของ PLA ส่งผลให้ plasticized PLA มีความแข็งที่ลดน้อยลง



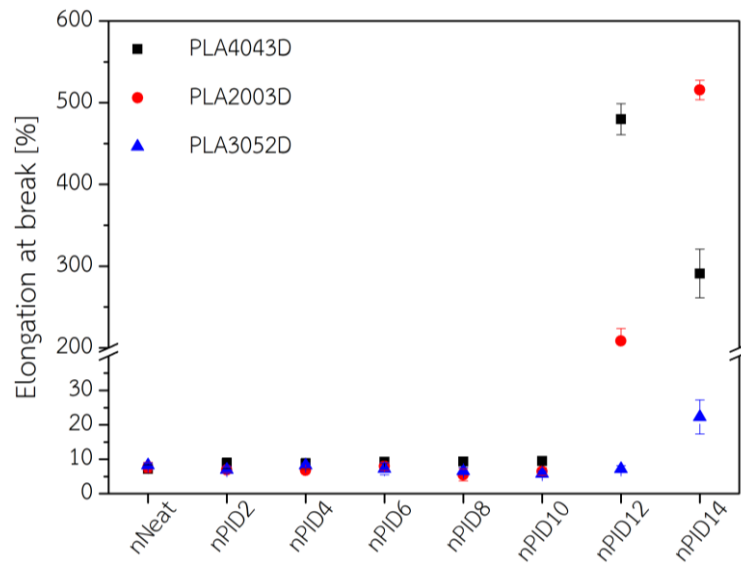
ภาพที่ 4.40 Young's modulus ของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน

ภาพที่ 4.41 แสดงค่า Tensile strength ของ plasticized PLA nPIDx ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน ที่อัตราส่วนในการเติม PID ตั้งแต่ 2 ถึง 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อปริมาณ PID ที่เติมลงไปมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น ค่า Tensile strength มีค่าที่ลดลง ในทุกเกรดของ PLA



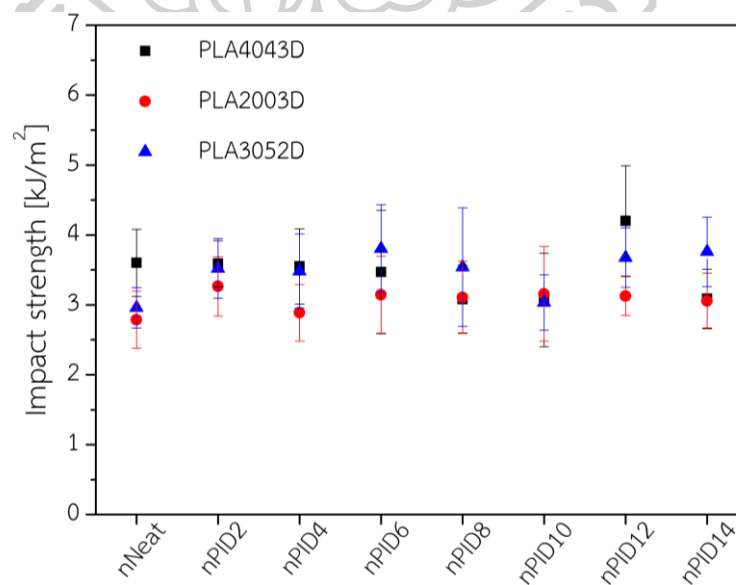
ภาพที่ 4.41 Tensile strength ของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน

ภาพที่ 4.42 แสดง %Elongation at break ของ plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน และมีการเติม PID ในอัตราส่วนต่าง ๆ จากภาพพบว่า plasticized PLA ที่ใช้ PLA เกรด 4043D และ PLA เกรด 2003D จะมี %Elongation at break ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเปรียบเทียบกับ Neat PLA การเพิ่มขึ้นของ %Elongation at break พบในสูตรการผสม 4PID12, 4PID14, 2PID12 และ 2PID14 แต่ในสูตรการผสมที่มี PLA เกรด 3052D เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ เมื่อทำการเติม PID ลงไปจนถึงที่ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะแสดงการเพิ่มขึ้นของ %Elongation at break เพียงเล็กน้อยเท่านั้น นั่นอาจเป็นสาเหตุมาจากความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล ซึ่ง PLA เกรด 4043D และ 2003D มีน้ำหนักโมเลกุลที่ใกล้เคียงกันและมีค่าสูงกว่า PLA เกรด 3052D จึงแสดงพฤติกรรมการแตกหักเป็นแบบเหนียว เนื่องจากพลาสติกไซเซอร์ที่เติมลงไป PLA ไปส่งผลให้สายโซ่มอเลกุลของ PLA เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น เกิดการจัดเรียงตัวได้ง่ายขึ้นเกิดได้รับแรงดึงยืด ทำให้มี %Elongation at break ที่สูงขึ้น แต่ในส่วนของพอลิเมอร์ที่ใช้ PLA เกรด 3052D มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ การเติมพลาสติกไซเซอร์อาจจะประพฤติตัวเป็นสารหล่อลื่น (Lubricant) ทำให้สายโซ่เคลื่อนผ่านกันเร็วเกินไป ส่งผลให้ไม่สามารถจัดเรียงตัวได้เมื่อได้รับแรงดึง



ภาพที่ 4.42 %Elongation at break ของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน

พิจารณาค่า Impact strength ของ plasticized PLA nPIDx แสดงผลการทดสอบ ดังภาพที่ 4.43 พบว่าการเติม PID ในอัตราส่วนที่เพิ่มมากขึ้น ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงผลการทนทาน ต่อแรงกระแทก และเมื่อพิจารณาที่ใช้ PLA ต่างชนิดกัน ณ ปริมาณการเติม PID ที่เท่ากัน ค่าการทนทานต่อแรงกระแทกก็ไม่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าการเติม PID จะช่วยในการปรับปรุงสมบัติการดึงยืด แต่ไม่ส่งผลถึงความสามารถในการต้านทานแรงกระแทก ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ Neat PLA ก็ยังคงมีค่าใกล้เคียงกัน



ภาพที่ 4.43 Impact strength ของ PID plasticized PLA ที่มีการใช้ PLA ต่างชนิดกัน

จากผลการทดลองเปรียบเทียบสมบัติของ plasticized PLA ที่มีการเปลี่ยนแปลงชนิดของ PLA 3 เกรด คือ PLA4043D, PLA2003D และ PLA3052D ซึ่ง PLA ทั้ง 3 เกรด มีความแตกต่างกันของน้ำหนักโมเลกุล ซึ่ง PLA4043D มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกับ PLA2003D และ PLA3052D มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยที่สุด พิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงชนิดของ PLA เมื่อมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ระหว่าง DOA และ PID พบว่าผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ plasticized PLA มีค่าลดลงมากที่สุดกับ PLA 4043D และ PLA 2003D (ลดลงใกล้เคียงกัน) . ในขณะที่ PLA 3052D แสดงการลดลงน้อยที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA เกรดอื่น ๆ นอกจากนี้ยังพบความแตกต่างกันของสมบัติเชิงกลของ plasticized PLA ในแต่ละเกรดของ PLA ซึ่งมีแนวโน้มตามน้ำหนักโมเลกุลของ PLA แต่ละชนิด

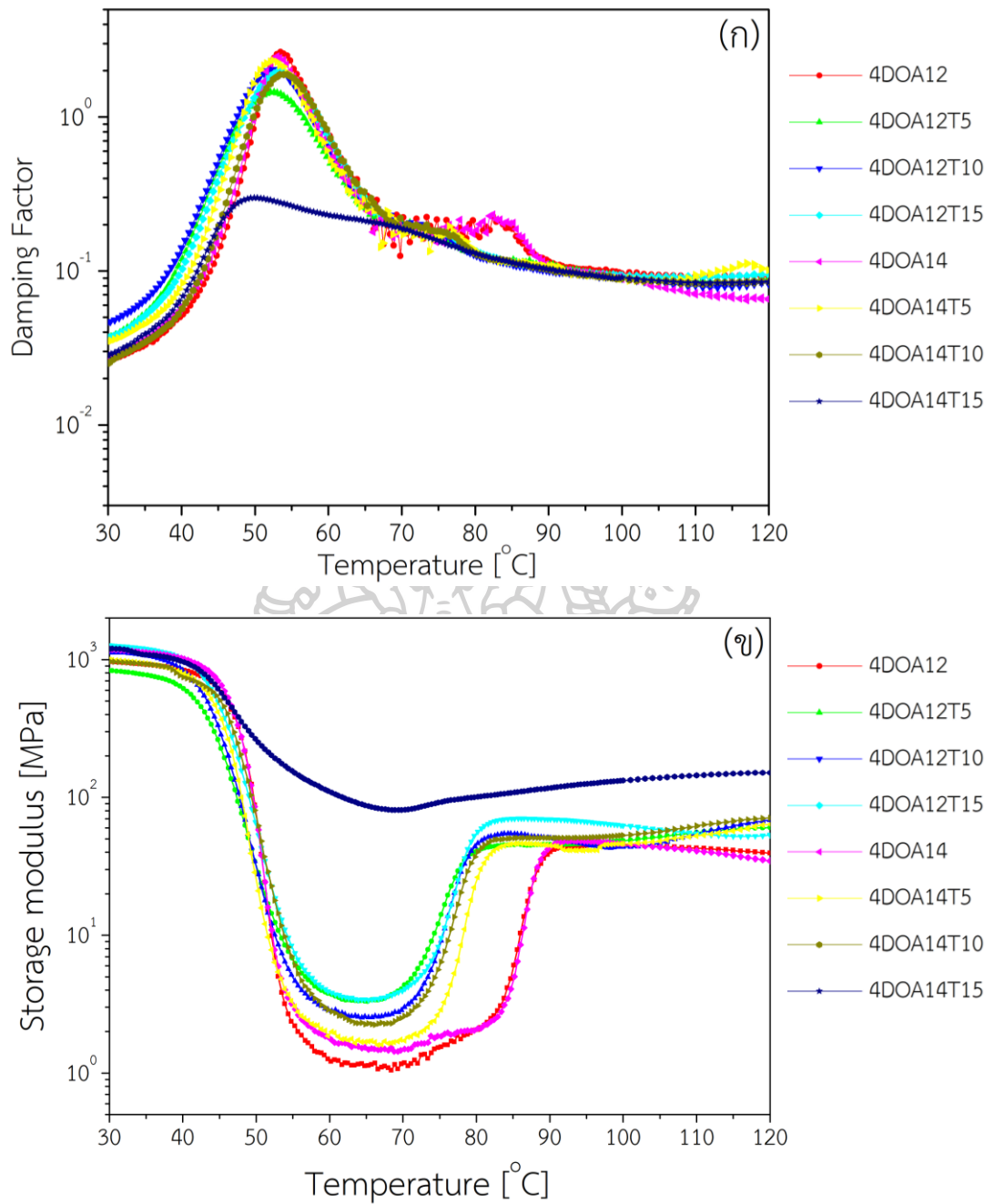
4.3 ศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งหรือทัลคัล ต่อ plasticized PLA

การศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งหรือทัลคัล (Talcum) ใน plasticized PLA จะทำการศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งลงใน plasticized PLA โดยจะทำการศึกษาพลาสติกไซเซอร์ทั้งสองชนิด (PLA/DOA/Talc และ PLA/PID/Talc) ซึ่งจากการศึกษาจากบทความวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า การเติมทัลคัลใน PLA มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และส่งผลต่อสมบัติต่าง ๆ เช่น ส่งผลให้ PLA มีผลึกเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากทัลคัลประพฤติตัวเป็น Nucleating agent [25] อีกทั้งทัลคัลสามารถประพฤติตัวเป็นสารเสริมแรง (reinforcing agent) อีกด้วย [26] โดยในส่วนนี้จะศึกษาการเติมทัลคัลลงในพลาสติกไซเซอร์ที่ปริมาณ 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักทั้ง DOA และ PID เนื่องจากต้องการเปรียบเทียบผลของการทัลคัลใน PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ที่อัตราส่วนเดียวกัน และในอัตราส่วนการผสมดังกล่าวนี้ให้ผลการทดลองที่แตกต่างกันคือ การใช้ DOA เป็นพลาสติกไซเซอร์ ณ อัตราส่วนการผสม 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก DOA จะมีมากเกินไปสำหรับการ plasticized PLA แล้วอาจจะพบว่าในระบบการผสมมี DOA มากพอ ซึ่ง DOA ที่เหลือจากการพลาสติกไซเซอร์ จะทำหน้าที่เป็น processing aid ให้กับ plasticized PLA ในขณะที่การใช้ PID เป็นพลาสติกไซเซอร์ในอัตราส่วน 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก PID ยังคงแสดงความเป็นพลาสติกไซเซอร์ที่ดีให้กับ PLA และด้วยเหตุดังกล่าวจึงทำการเติมทัลคัลในอัตราส่วนต่าง ๆ คือ 5, 10 และ 15 phr เพื่อเปรียบเทียบสมบัติที่เกิดขึ้นทั้ง PLA/DOA/Talc และ PLA/PID/Talc โดยแสดงสัญลักษณ์และอัตราส่วนในการผสมดังตารางที่ 3.2 และผลการทดสอบแสดงดังต่อไปนี้

4.3.1 ผลของการเติมทัลคัลต่อ DOA plasticized PLA

4.3.1.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์ (DMA)

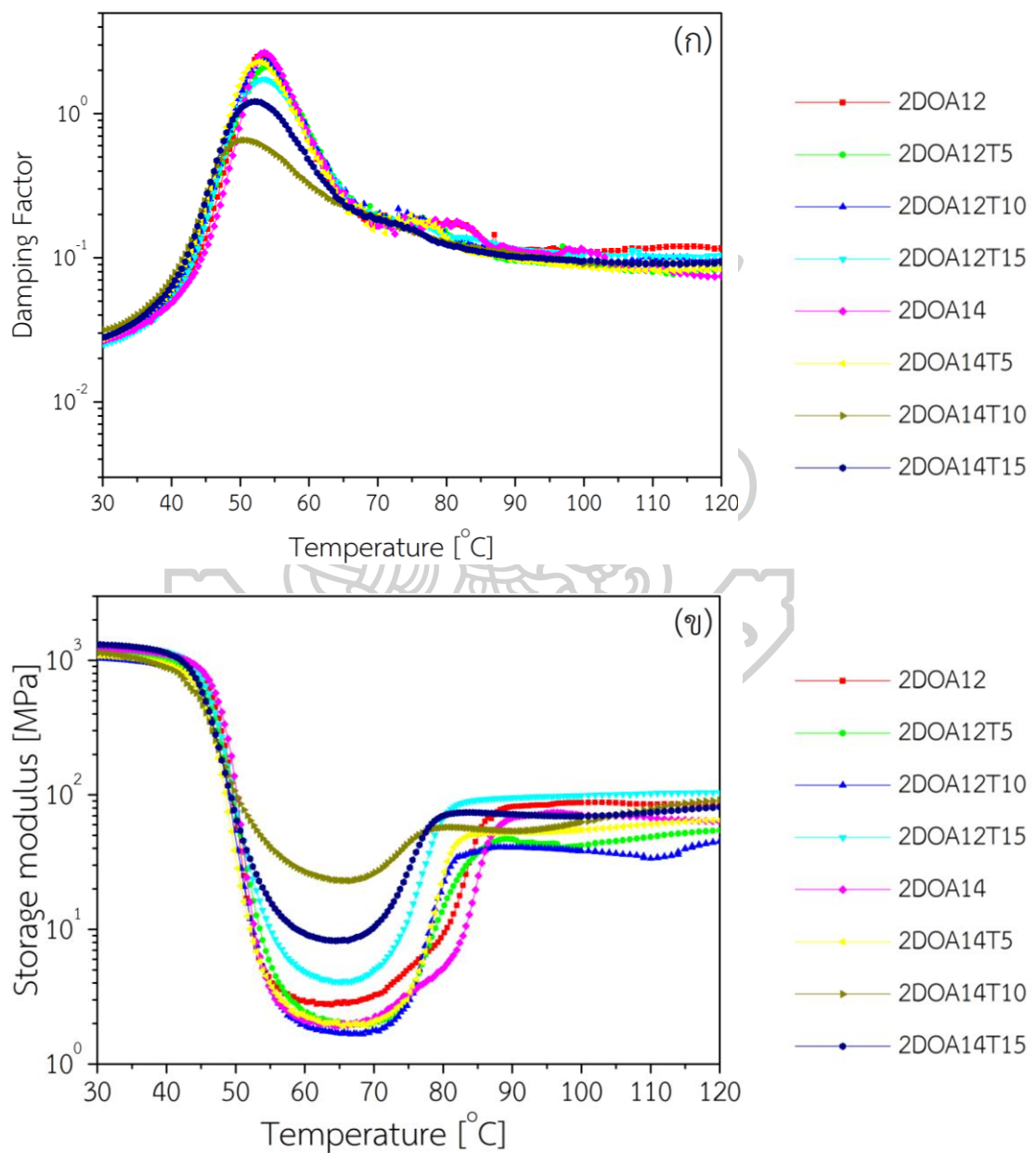
ภาพที่ 4.44 ซึ่งแสดงค่า Damping factor และ Storage modulus ของ PLA/DOA/Talc โดยใช้ PLA 4043D ในโหมดการทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ตั้งแต่ 30 องศาเซลเซียส ถึง 120 องศาเซลเซียส จากการทดสอบพบว่าค่า T_g ของ PLA/DOA/Talc ในทุกอัตราส่วนการผสมจะมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ไม่แตกต่างไปจาก plasticized PLA ที่ยังไม่มีการเติมทัลคัล แต่จะแสดงความแตกต่างของความสูงของพีค $\tan(\delta)$ ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิด relaxation โดยจะไปพิจารณาในส่วนของผลการทดสอบค่า Storage modulus จากกราฟจะพบการเปลี่ยนแปลงของค่า Storage modulus 2 ช่วง คือ 1. ช่วงที่ Storage modulus มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดการเปลี่ยนสถานะจากคล้ายแก้วเป็นคล้ายยาง ซึ่ง PLA/DOA/Talc ในแต่ละอัตราส่วนการผสมมีค่าที่ใกล้เคียงกัน และ 2. เป็นช่วงที่ Storage modulus มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งหมายถึงช่วงที่ PLA/DOA/Talc กำลังเกิดผลึก ซึ่งในแต่ละอัตราส่วนการผสมจะมีค่าที่แตกต่างกัน โดยพอลิเมอร์ที่ยังไม่มีการเติมทัลคัล (4DOA12 และ 4DOA14) จะพบการเพิ่มขึ้นของค่า Storage modulus ในช่วงอุณหภูมิ 85 ถึง 95 องศาเซลเซียส และช่วงอุณหภูมิของค่า Storage modulus มีค่าเพิ่มสูงขึ้นจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ลดต่ำลงเมื่อปริมาณการเติมทัลคัลเพิ่มขึ้น เป็นผลเนื่องจากการเติมสารเติมแต่งหรือทัลคัลนั้นประพฤติตัวเป็นสารก่อผลึกให้กับ PLA จึงส่งผลให้อุณหภูมิในการเกิดผลึก หรือ Cold crystalline temperature (T_{cc}) มีค่าลดลง ในขณะเดียวกันเมื่อพิจารณาในช่วงของ Rubbery plateau (ช่วงอุณหภูมิประมาณ 55 ถึง 80 องศาเซลเซียส) PLA/DOA/Talc ที่มีการเติมทัลคัลในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น จะมีค่า Storage modulus ที่ลดลง ซึ่งอาจบ่งบอกถึง softening และ Heat distortion ของ PLA มากไปกว่านั้นในสูตรการผสม 4DOA14T15 (เส้นสีน้ำเงินเข้ม) จะเกิดการเปลี่ยนของค่า Storage modulus เพียงเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิในการทดสอบมีค่าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งแตกต่างจากสูตรการผสมอื่น อาจกล่าวได้ว่าสูตรการผสม 4DOA14T15 มีความสามารถในการทนทานต่อการเสียรูปได้เพิ่มมากขึ้น (HDT) [27, 28] ซึ่งสูตรการผสม 4DOA14T15 แสดงค่า Storage modulus มีค่าที่สูงกว่า 255 MPa [29] การแสดงพฤติกรรมดังกล่าวเป็นผลเนื่องมาจากทัลคัลประพฤติตัวเป็นทั้งสารเสริมแรงและสารก่อผลึกให้กับ PLA รวมถึงความเหมาะสมของอัตราส่วนในการผสม นำไปสู่การพัฒนาสมบัติเชิงกลในส่วนต่อไป



ภาพที่ 4.44 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ DOA plasticized PLA
ที่มีการเติมทัลคัล ใน PLA 4043D

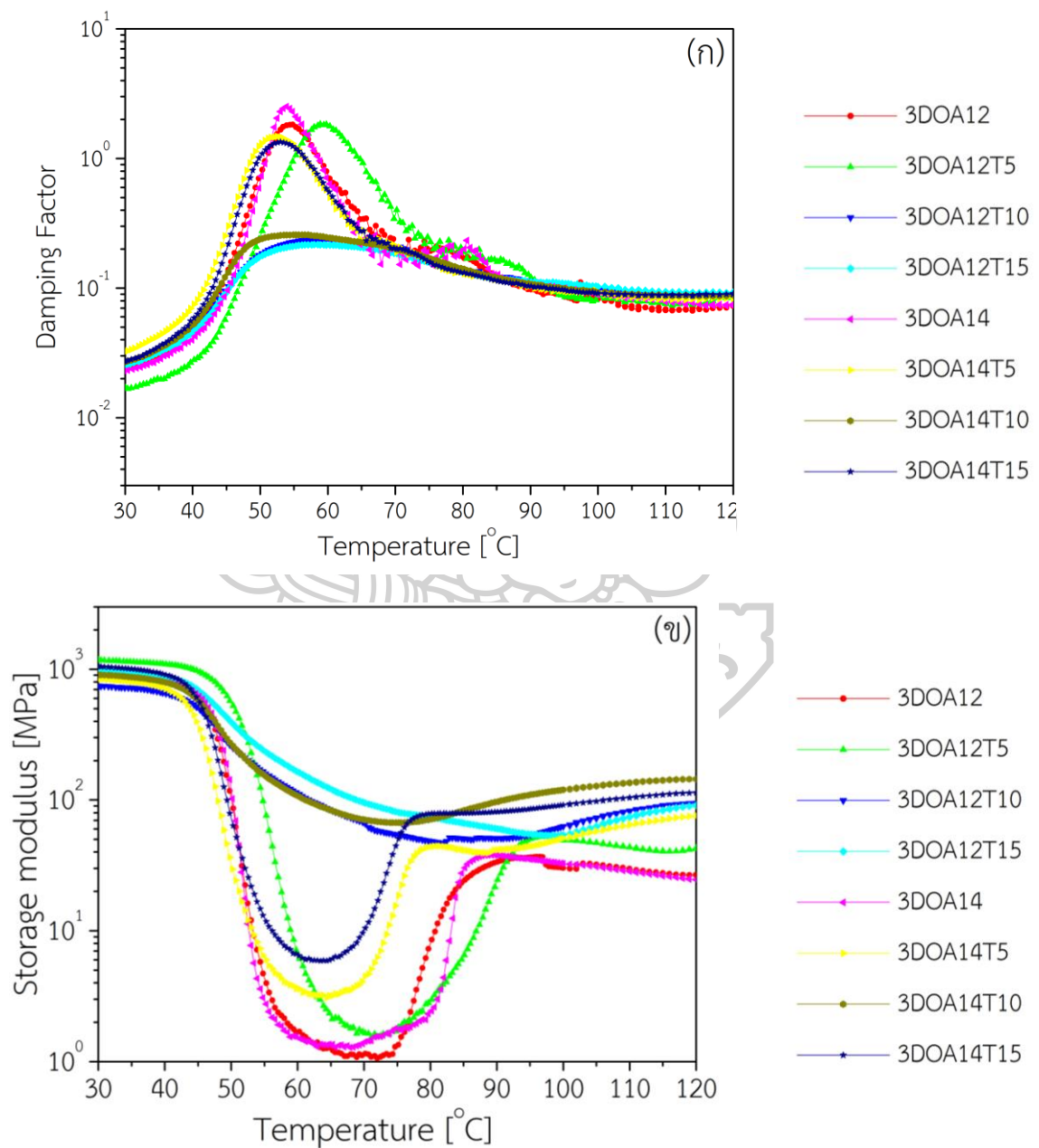
พิจารณา PLA/DOA/Talc ที่ใช้ PLA 2003D ผลการทดสอบค่า T_g มีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับ PLA 4043D นั่นคือ เมื่อปริมาณพลาสติกไซเซอร์และทัลคัลเพิ่มขึ้น ค่า T_g มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย (ดังภาพที่ 4.45(ก))

พิจารณาภาพที่ 4.45(ข) Storage modulus ของ PLA/DOA/Talc ที่ 30 องศาเซลเซียส มีค่าใกล้เคียงกัน จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเกิดการลดลงของ Storage modulus แต่การลดลงไม่เท่ากันในแต่ละสูตรการผสม ซึ่งสูตรการผสม 2DOA14T10 มีการลดลงน้อยที่สุด รองลงมาคือ 2DOA14T15 และ 2DOA12T15 ซึ่งเป็นผลมาจากการเติมทัลคัล แต่ถึงแม้จะมีการลดลงของ Storage modulus ไม่มาก แต่การลดลงของสูตรการผสมที่กล่าวมามีค่า Storage modulus ที่ต่ำกว่า 255 MPa นั้นหมายถึงพอลิเมอร์นั้นไม่ส่งผลให้อุณหภูมิในการเสีรูปของ PLA เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.45 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ DOA plasticized PLA ที่มีการเติมทัลคัล ใน PLA 2003D

ภาพที่ 4.46 แสดงผลการทดสอบ Damping factor และ Storage modulus ของ PLA/DOA/Talc โดยใช้ PLA เกรด 3052D พบว่าค่า T_g มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อมีการเติมทัลคัลเพิ่มขึ้น ในทุกอัตราส่วนของพลาสติกไซเซอร์ ในส่วนของค่า Storage modulus พบว่าในสูตรการผสม 3DOA12T10, 3DOA12T15 และ 3DOA14T10 แสดงการลดลงน้อยที่สุด เมื่อเทียบกับสูตรการผสมอื่น ๆ เมื่ออุณหภูมิในการทดสอบเพิ่มมากขึ้น



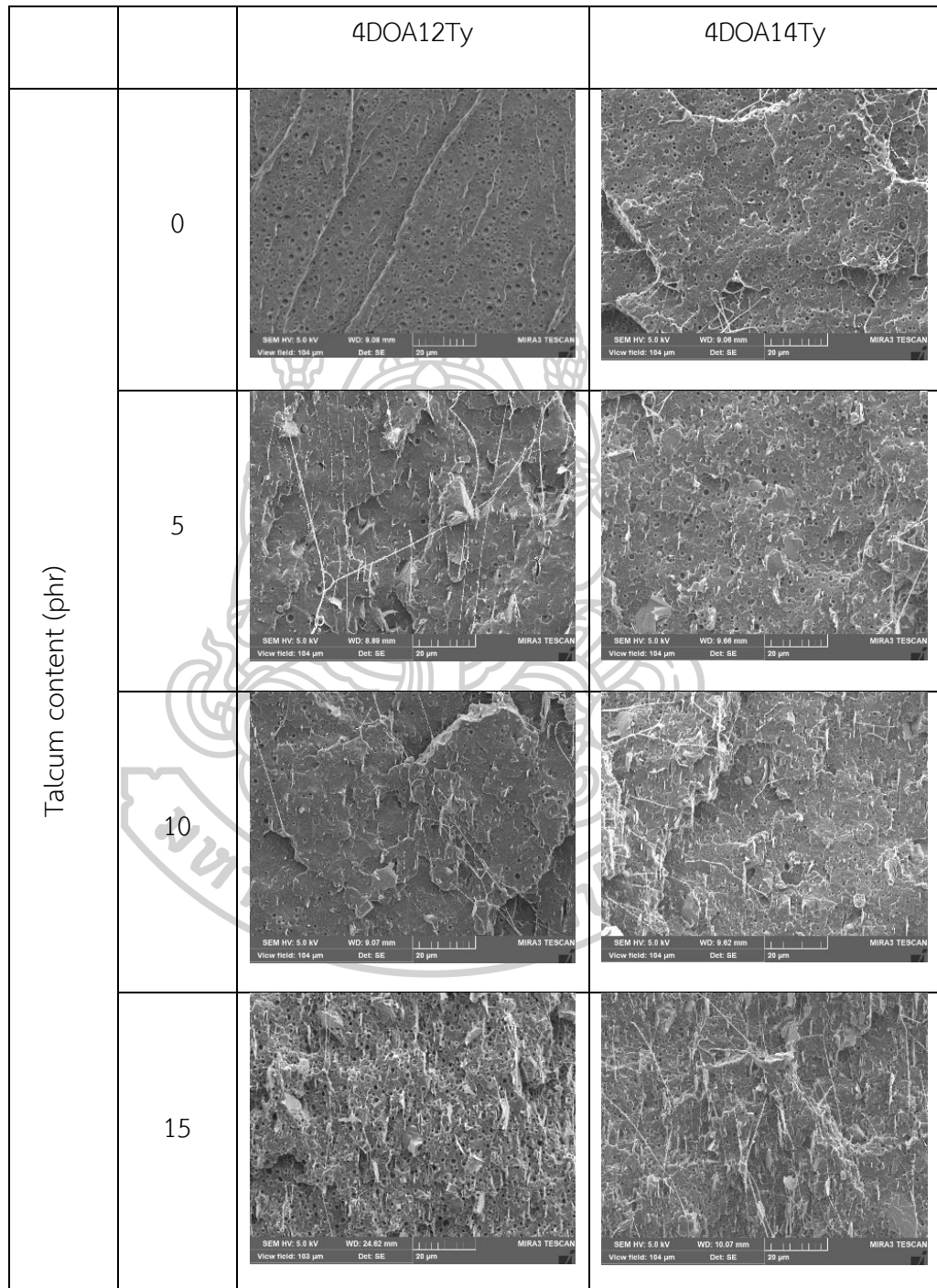
ภาพที่ 4.46 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ DOA plasticized PLA ที่มีการเติมทัลคัล ใน PLA 3052D

จากผลการทดสอบทางกลเชิงไดนามิกส์ โดยทำการทดสอบแบบเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วง 30 องศาเซลเซียส ถึง 120 องศาเซลเซียส ของ PLA/DOA/Talc ที่มีการใช้ DOA ในปริมาณ 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีการเติมทัลคัลในปริมาณ 5, 10 และ 15 phr และมีการใช้ PLA ทั้ง 3 เกรด พบว่าการเติมทัลคัลไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ทั้งสองอัตราส่วนของพลาสติกไซเซออร์ และทุกเกรดของ PLA แต่จะพบการเปลี่ยนแปลงของค่า Storage modulus เกิดขึ้น นั่นคือเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเติมทัลคัล ค่า Storage modulus จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 85 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงความแข็งที่เพิ่มขึ้น และยังเกิดการเปลี่ยนของช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึกอีกที่ลดลงอีกด้วย โดยจะเกิดขึ้นในทุกเกรดของ PLA โดยสูตรการผสมของ 4DOA14T15 แสดงความสามารถในการต้านทานการเสีรูปร่างที่เพิ่มขึ้น แต่ไม่ปรากฏใน plasticized PLA ที่ใช้ PLA เกรดอื่น ๆ อาจเป็นผลเนื่องมาจากความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุล ความแข็งของ Neat PLA แต่ละเกรด และความเข้ากันได้ของ PLA DOA และทัลคัล เป็นต้น

4.3.1.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM

ภาพที่ 4.47 แสดงสัณฐานวิทยาของ PLA/DOA/Talc ของ PLA 4043D ซึ่งจากภาพ จะเห็นการกระจายตัวของทัลคัลในเนื้อของ plasticized PLA ซึ่งมีลักษณะเป็นแผ่นเล็ก ๆ (เล็กลงเมื่อเปรียบเทียบกับผงทัลคัลที่ยังไม่ผ่านกระบวนการผสม ในภาพที่ 3.5) ทัลคัลจะมีอนุภาคที่เล็กลงเป็นผลเนื่องมาจากกระบวนการขึ้นรูป อาจเกิดแรงเฉือน ทำให้อนุภาคของทัลคัลแตกตัวและกระจายอยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ซึ่งการกระจายตัวของทัลคัลใน PLA นั้น สามารถกระจายอย่างสม่ำเสมอ และเมื่อเพิ่มปริมาณทัลคัลที่เติมลงไป ก็ยังคงสังเกตเห็นแผ่นทัลคัลกระจายตัวอย่างสม่ำเสมออยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ แต่จะพบทัลคัลบางส่วนที่มีขนาดใหญ่อยู่บ้าง และเนื่องจากใน PLA/DOA/Talc และจากภาพจะสังเกตเห็นว่าสัณฐานวิทยาของ 4DOA12 และ 4DOA14 จะปรากฏรูหรือช่องว่างเกิดขึ้น ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากปริมาณของ DOA ที่มากเกินไป ส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันของ DOA ซึ่งเมื่อมีการเติมทัลคัลลงใน PLA พบว่า รูที่เกิดขึ้นมีขนาดที่เล็กลงและมีปริมาณที่ลดลงจากเดิม และยิ่งเพิ่มปริมาณทัลคัล รูที่เกิดขึ้นจะมีขนาดที่ลดลงตามไปด้วย ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากทัลคัลที่เติมลงไปในนั้น สามารถดูดซับพลาสติกไซเซออร์หรือ DOA ไปได้ ทำให้รูที่เกิดจากการรวมตัวของ DOA มีปริมาณที่ลดน้อยลง เนื่องจากก่อนกระบวนการผสม ทางผู้วิจัยได้ทำการผสม PLA กับ DOA ที่อุณหภูมิเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นก่อนนำเข้าสู่กระบวนการผสมจึงเติมทัลคัลลงไป ในขณะที่เติมทัลคัลลงไปผสมนั้น เมื่อสังเกตลักษณะทางกายภาพของของผสม พบว่าปริมาณของเหลวในของผสมมีปริมาณลดน้อยลง เนื่องจากทัลคัลซึ่งมีลักษณะเป็นผง สามารถช่วยในการดูดซับของเหลวไว้ได้ ทำให้ในกระบวนการผสมเป็นไม่ได้โดยง่าย อีกทั้งยังช่วยให้กระบวนการผสมและสามารถขึ้นเป็นเส้น extruded ได้สม่ำเสมอและต่อเนื่องมากกว่าส่วนผสมที่ไม่มีการเติมทัลคัล อีกทั้งทัลคัลเองยังมี

ความสามารถในการกระจายได้ดีใน PLA ซึ่งอาจส่งผลต่อสมบัติการเป็นพลาสติกไฮเซอรัที่ตีขึ้นของ DOA ซึ่งพิจารณาจากสมบัติเชิงกลในหัวข้อถัดไปได้อีกด้วย



ภาพที่ 4.47 สัณฐานวิทยาของ plasticized PLA 4DOAxTy

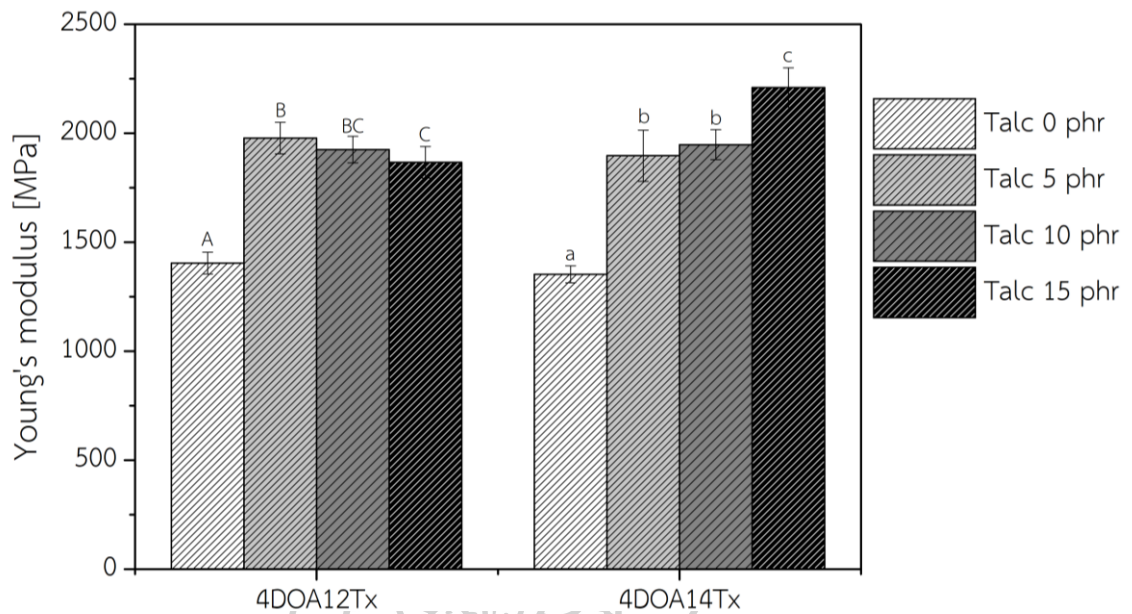
4.3.1.3 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกล

4.3.1.3. PLA/DOA/Talc ที่ใช้ PLA 4043D

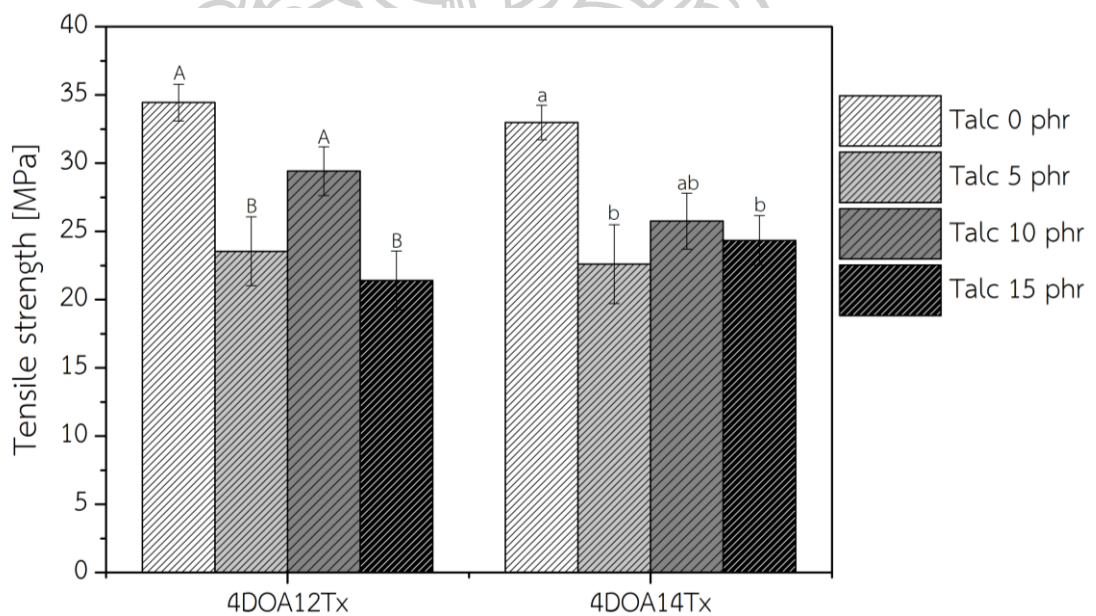
ในส่วนของสมบัติเชิงกลจะแบ่งพิจารณาตามเกรดของ PLA โดยจะพิจารณาค่าของ Young's modulus, Tensile strength, %Elongation at break และ Impact strength เริ่มด้วย PLA/DOA/Talc ที่ใช้ PLA 4043D ผลการทดสอบ tensile testing แสดงดังภาพที่ 4.48 ถึง ภาพที่ 4.50 โดยแต่ผลการทดลองจะแบ่งเป็น 2 ส่วน คือส่วนของ PLA/DOA/Talc ที่มีการเติม DOA ปริมาณ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งมีการเติมทัลคัลในอัตราส่วน 5, 10 และ 15 phr พบว่า PLA/DOA/Talc ทั้งสองส่วนเมื่อมีการผสมทัลคัลเพิ่มเข้าไปใน plasticized PLA จะพบค่า Young's modulus ที่เพิ่มมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล อาจเป็นผลเนื่องมาจากทัลคัลเป็นสารเสริมแรง [27] จึงทำให้ PLA/DOA/Talc มีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น แต่ในส่วนของผล Tensile strength กลับพบว่าเมื่อเติมทัลคัลเป็นองค์ประกอบใน plasticized PLA ค่า Tensile strength มีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล ในทางตรงกันข้ามพบการเพิ่มขึ้นของค่า %Elongation at break (ภาพที่ 4.50) อย่างกะทันหัน ซึ่งมีค่าเพิ่มสูงขึ้นจาก plasticized PLA ที่ไม่ได้เติมทัลคัล (20.63 ± 3.64 เปอร์เซ็นต์ (4DOA12) และ 15.90 ± 1.50 เปอร์เซ็นต์ (4DOA14)) โดยมีค่า %Elongation at break มากกว่า 200 เปอร์เซ็นต์ ในสูตรการผสม 4DOA12T5, 4DOA12T10 และ 4DOA14T5 มากไปกว่านั้นในสูตรการผสม 4DOA12T15, 4DOA14T10 และ 4DOA14T15 แสดง %Elongation at break มากกว่า 400 เปอร์เซ็นต์ (เพิ่มจาก plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล มากกว่า 1,500 เปอร์เซ็นต์) การเพิ่มขึ้นของค่า Young's modulus และค่า %Elongation at break อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการทำงานร่วมกันของทัลคัลและพลาสติกไซเซอร์ คือทัลคัลจะประพฤติตัวเป็นสารเสริมแรงให้กับ PLA พร้อมกับประพฤติตัวเป็นสารก่อผลึก ทำให้ค่า Young's modulus เพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่การเติมทัลคัลนั้นยังไปช่วยในการดูดซับพลาสติกไซเซอร์หรือ DOA เอาไว้ได้เป็นอย่างดี ในขณะที่ DOA นั้นช่วยให้ทัลคัลเกิดกระจายตัวได้ดีในพอลิเมอร์เมทริกซ์ตามผลการทดสอบด้วย SEM ส่งผลให้เกิดความเข้ากันได้มากขึ้นระหว่าง PLA, DOA และทัลคัล [28]

ในส่วนของผลการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทกแสดงดังภาพที่ 4.51 พบว่า ในสูตรการผสมที่มีการเติม DOA ปริมาณ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีการเติมทัลคัลที่ปริมาณ 15 phr ใน PLA 4043D (4DOA12T15) แสดงการเพิ่มขึ้นของค่า Impact strength มีค่าเท่ากับ 6.97 ± 0.58 kJ/m² ในขณะที่การเติมทัลคัลในปริมาณ 5 และ 10 phr มีค่าที่ใกล้เคียงกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล จากนั้นพิจารณาพอลิเมอร์ที่มีการเติม DOA ในปริมาณ 14

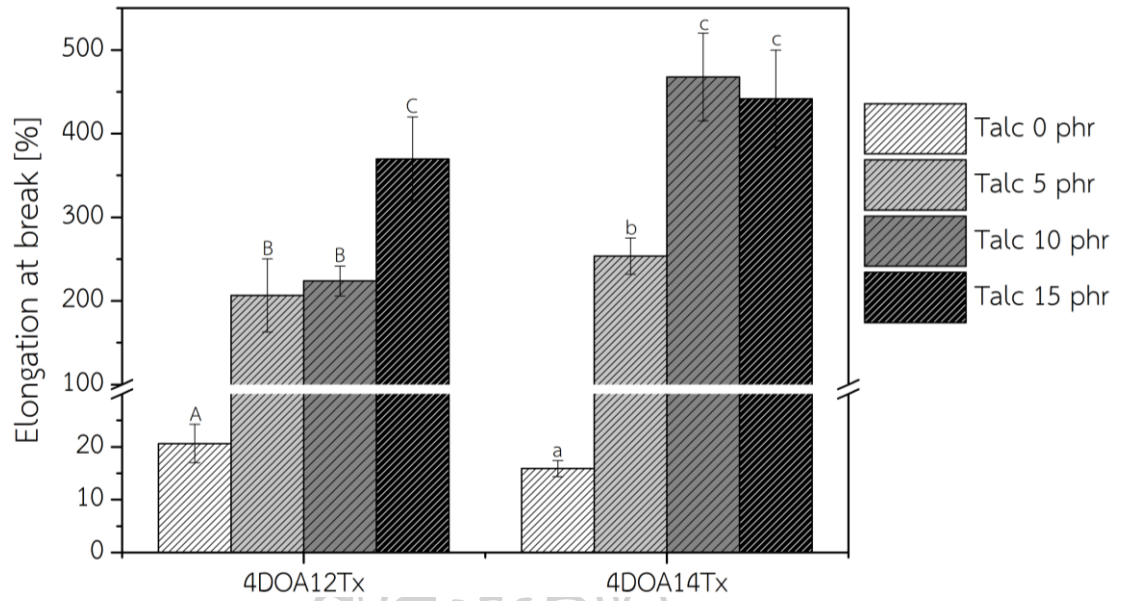
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าการเพิ่มทัลคัลเป็นองค์ประกอบใน plasticized PLA ส่งผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของค่า Impact strength อยู่ในช่วง 6.5 ถึง 8.0 kJ/m²



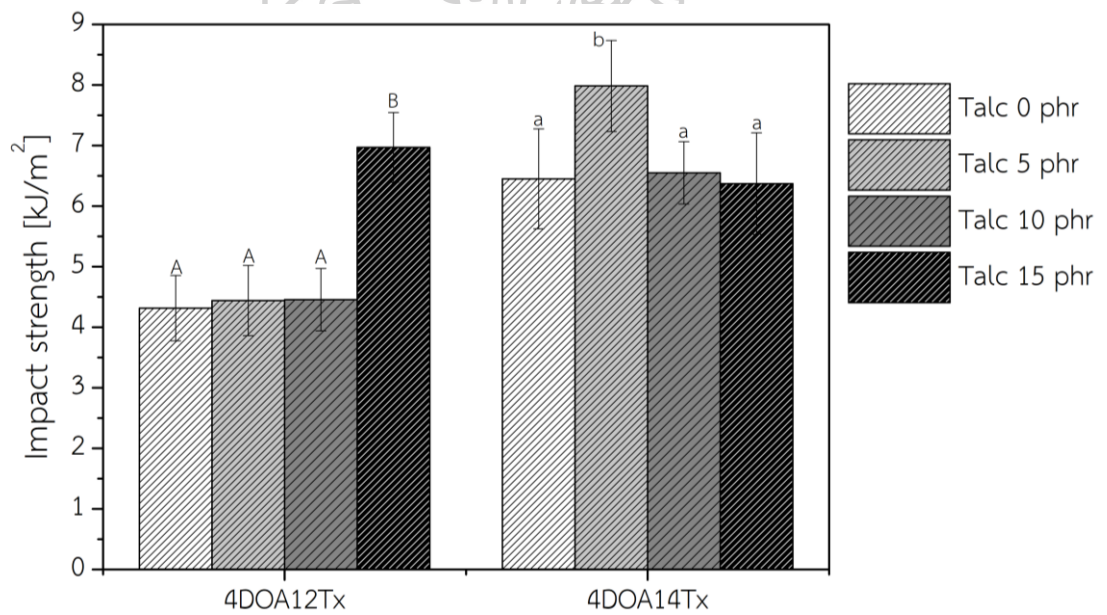
ภาพที่ 4.48 Young's modulus ของ plasticized PLA 4DOAxTy



ภาพที่ 4.49 Tensile strength ของ plasticized PLA 4DOAxTy



ภาพที่ 4.50 Elongation at break ของ plasticized PLA 4DOAxTy

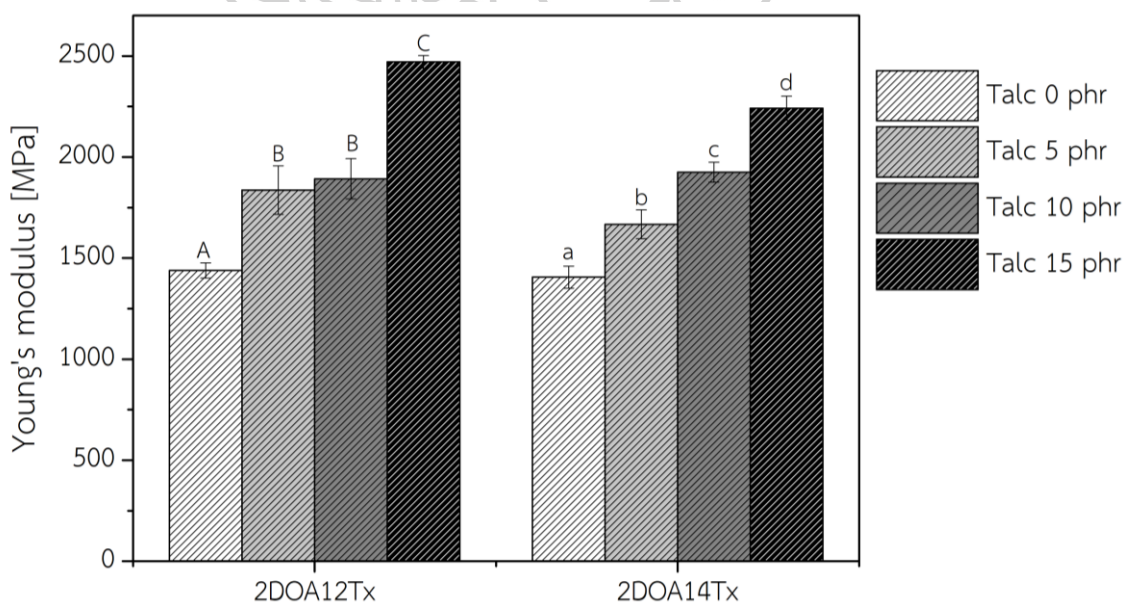


ภาพที่ 4.51 Impact strength ของ plasticized PLA 4DOAxTy

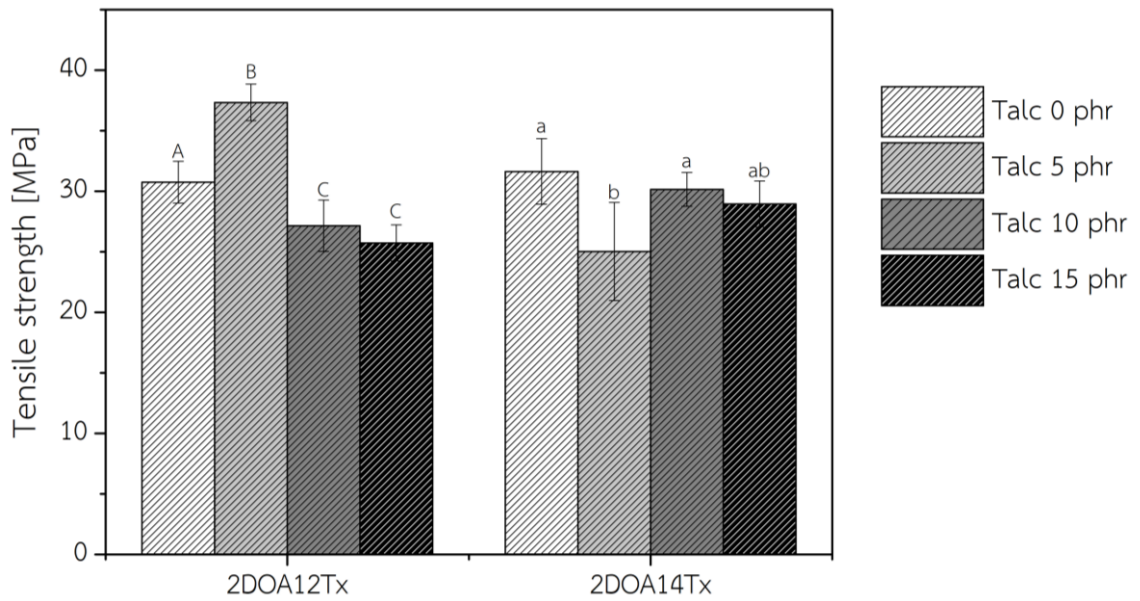
4.3.1.3.2 PLA/DOA/Talc ที่ใช้ PLA 2003D

ในส่วนของ PLA/DOA/Talc ที่ใช้ PLA 2003D แสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลดัง ภาพที่ 4.52 ถึง ภาพที่ 4.55 พบว่าแนวโน้มของค่า Young's modulus มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เมื่อ ปริมาณทัลคัลเพิ่มมากขึ้น เกิดขึ้นกับทั้งสองอัตราส่วนของการเติมพลาสติกไซเซอร์ นั้นเป็นเหตุผล เนื่องมาจากการเติมทัลคัลซึ่งเป็นสารเสริมแรงลงไปใน plasticized PLA ส่งผลให้ plasticized PLA มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ยิ่งไปกว่านั้นค่า %Elongation at break ของ plasticized PLA ที่มีการ เติมทัลคัลกลับมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างฉับพลัน และเพิ่มมากถึง 400 เปอร์เซ็นต์ แต่ในทางกลับกันผลของ Tensile strength มีค่าที่ลดลงเมื่อมีปริมาณทัลคัลเพิ่มมากขึ้น ซึ่งอาจเป็นสาเหตุมาจากการเพิ่มขึ้น ของ Young's modulus และ %Elongation at break ที่เพิ่มขึ้นอย่างมาก อันเกิดเนื่องจากการ ผสมเข้ากันได้ดีระหว่าง PLA DOA และทัลคัล ซึ่งส่งผลให้สมบัติความแข็งแรงของ PLA/DOA/Talc เพิ่มขึ้นพร้อมกับสมบัติในการยืดที่เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งเกิดขึ้นกับทุกอัตราส่วนการผสม ยกเว้น 2DOA12T5 ที่ไม่พบการเพิ่มขึ้นของ %Elongation at break

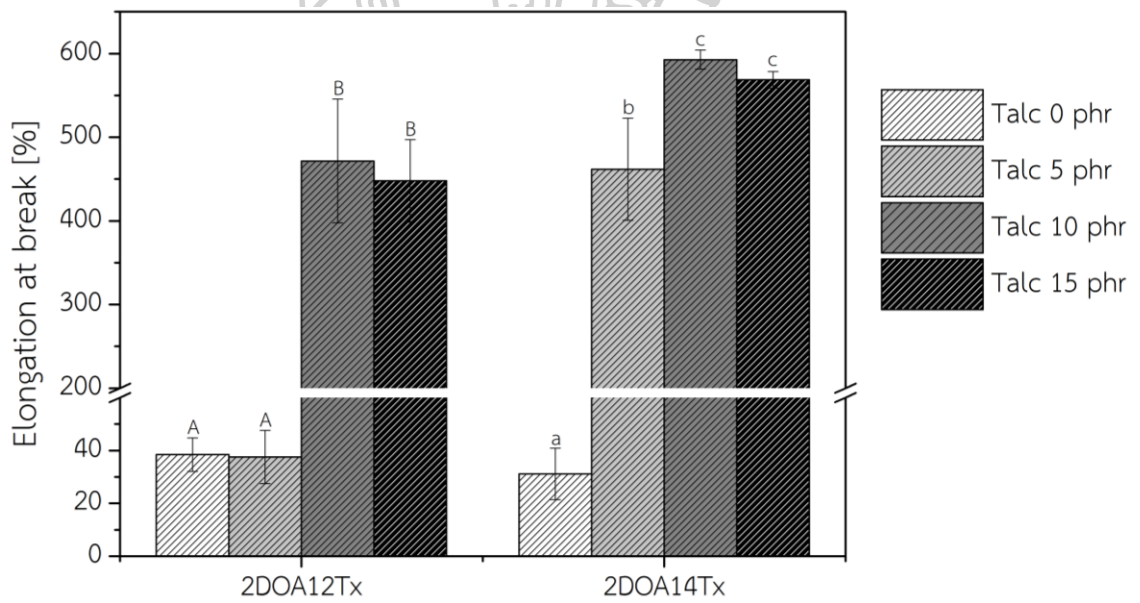
และในส่วนของผลความทนทานต่อแรงกระแทก พบว่าเมื่อมีการเติมทัลคัล PLA/DOA/Talc มีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับค่า Young's modulus และ %Elongation at break คือมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล



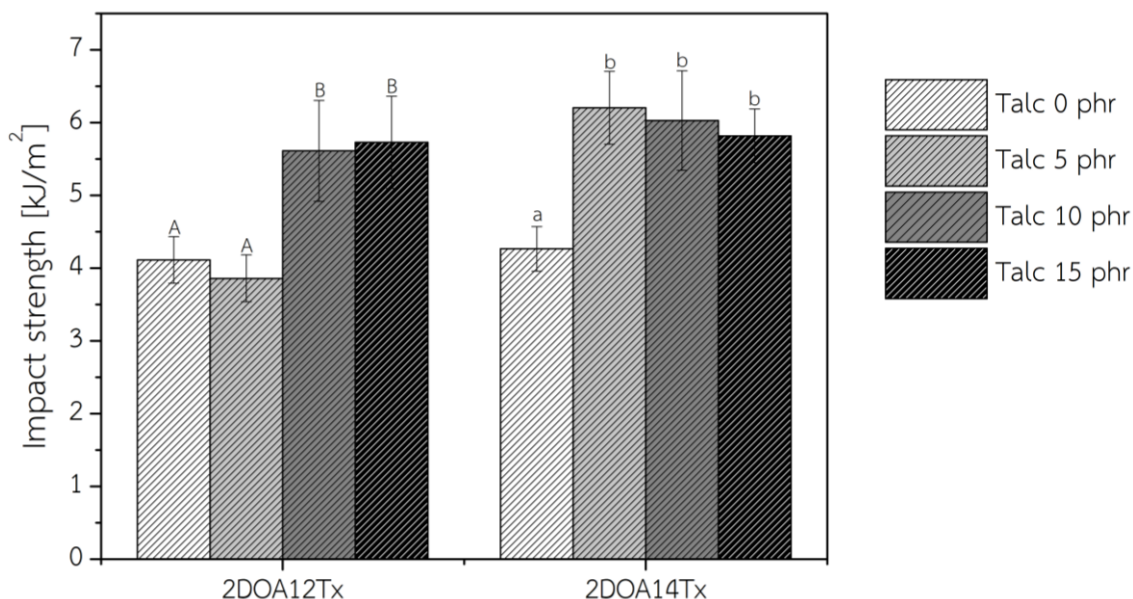
ภาพที่ 4.52 Young's modulus ของ plasticized PLA 2DOAxTy



ภาพที่ 4.53 Tensile strength ของ plasticized PLA 2DOAxTy



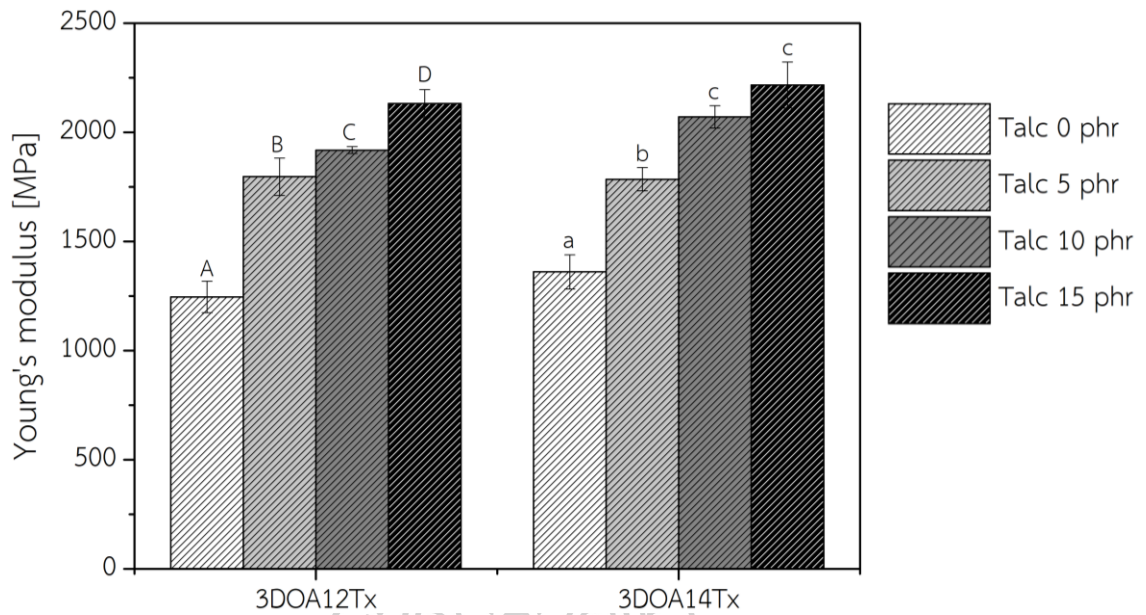
ภาพที่ 4.54 %Elongation at break ของ plasticized PLA 2DOAxTy



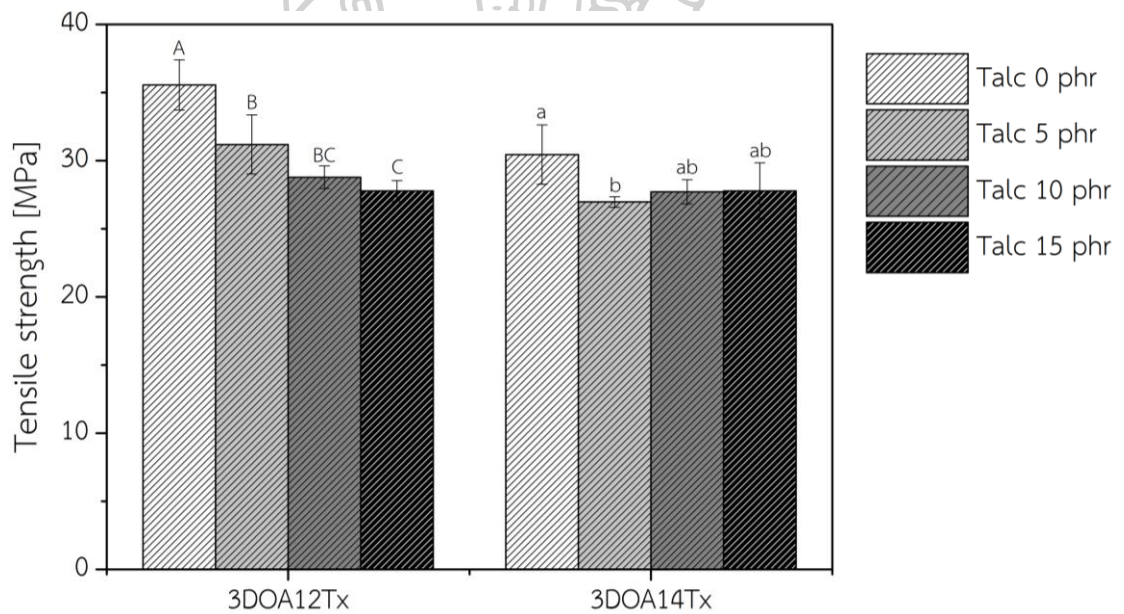
ภาพที่ 4.55 Impact strength ของ plasticized PLA 2DOAxTy

4.3.1.3.3 PLA/DOA/Talc ที่ใช้ PLA 3052D

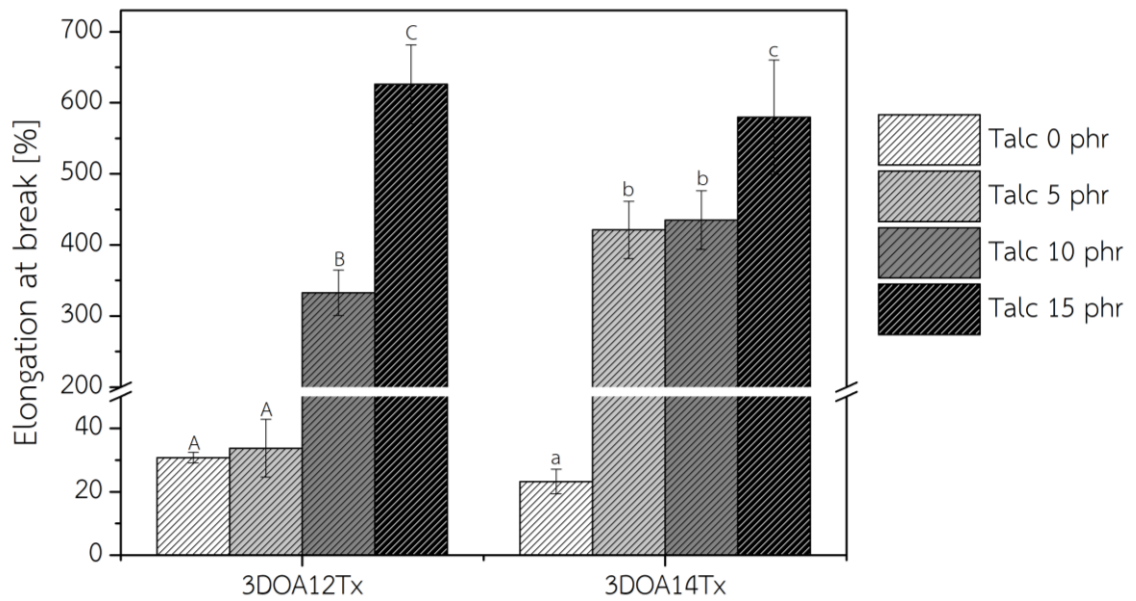
ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลทั้ง Tensile testing และ Impact testing ของ PLA/DOA/Talc (3DOAxTy) แสดงดังภาพที่ 4.56 ถึง ภาพที่ 4.59 ซึ่งผลการทดสอบพบว่าค่า Young's modulus และค่า %Elongation at break ของ PLA/DOA/Talc ทุกอัตราส่วน เมื่อมีปริมาณการเติมทัลคัลเพิ่มมากขึ้น ค่า Young's modulus และ %Elongation at break มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น แต่ในส่วนของผล Tensile strength จะมีแนวโน้มที่ลดลง เมื่อปริมาณการเติมทัลคัลเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกันกับเกรด 4043D และ 2003D ในส่วนของผลการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทกพบว่าปริมาณพลาสติกไซเซอร์ส่งผลต่อความทนทานต่อแรงกระแทก คือ plasticized PLA ที่มีการเติม DOA ในปริมาณ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่มีทัลคัลผสมอยู่ด้วย จะมีค่า Impact strength ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล และมีค่า impact strength เพิ่มมากขึ้น เมื่อปริมาณทัลคัลเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีการเติมทัลคัลที่มี DOA ปริมาณ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะแสดงค่า impact strength ที่ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล และมีค่า Impact strength ที่ลดลงเรื่อย ๆ เมื่อปริมาณทัลคัลเพิ่มมากขึ้น



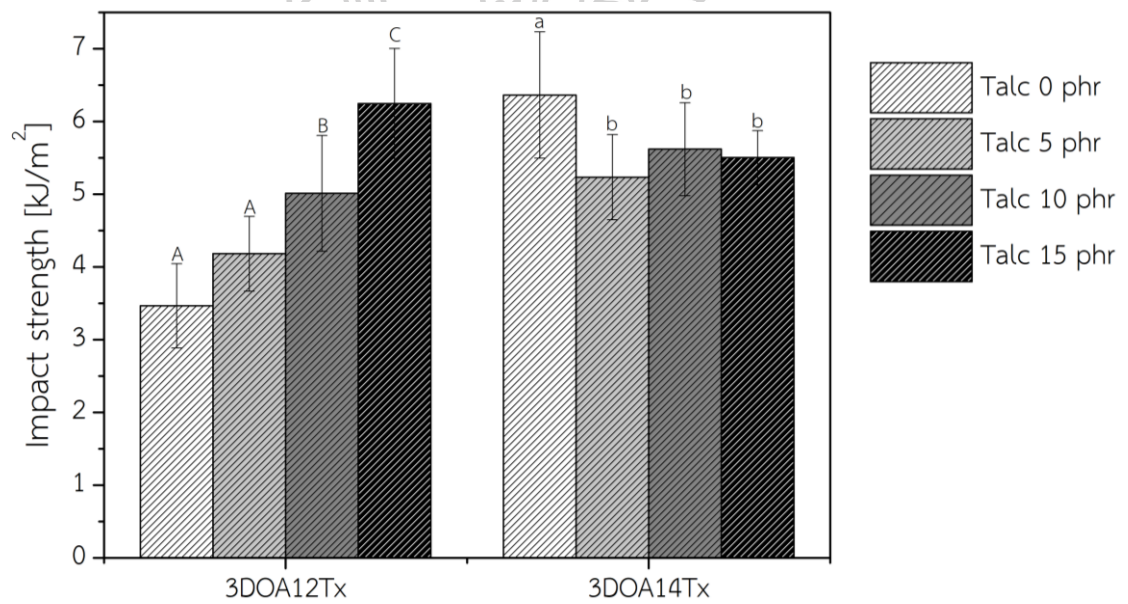
ภาพที่ 4.56 Young's modulus ของ plasticized PLA 3DOAxTy



ภาพที่ 4.57 Tensile strength ของ plasticized PLA 3DOAxTy



ภาพที่ 4.58 Elongation at break ของ plasticized PLA 3DOAxTy



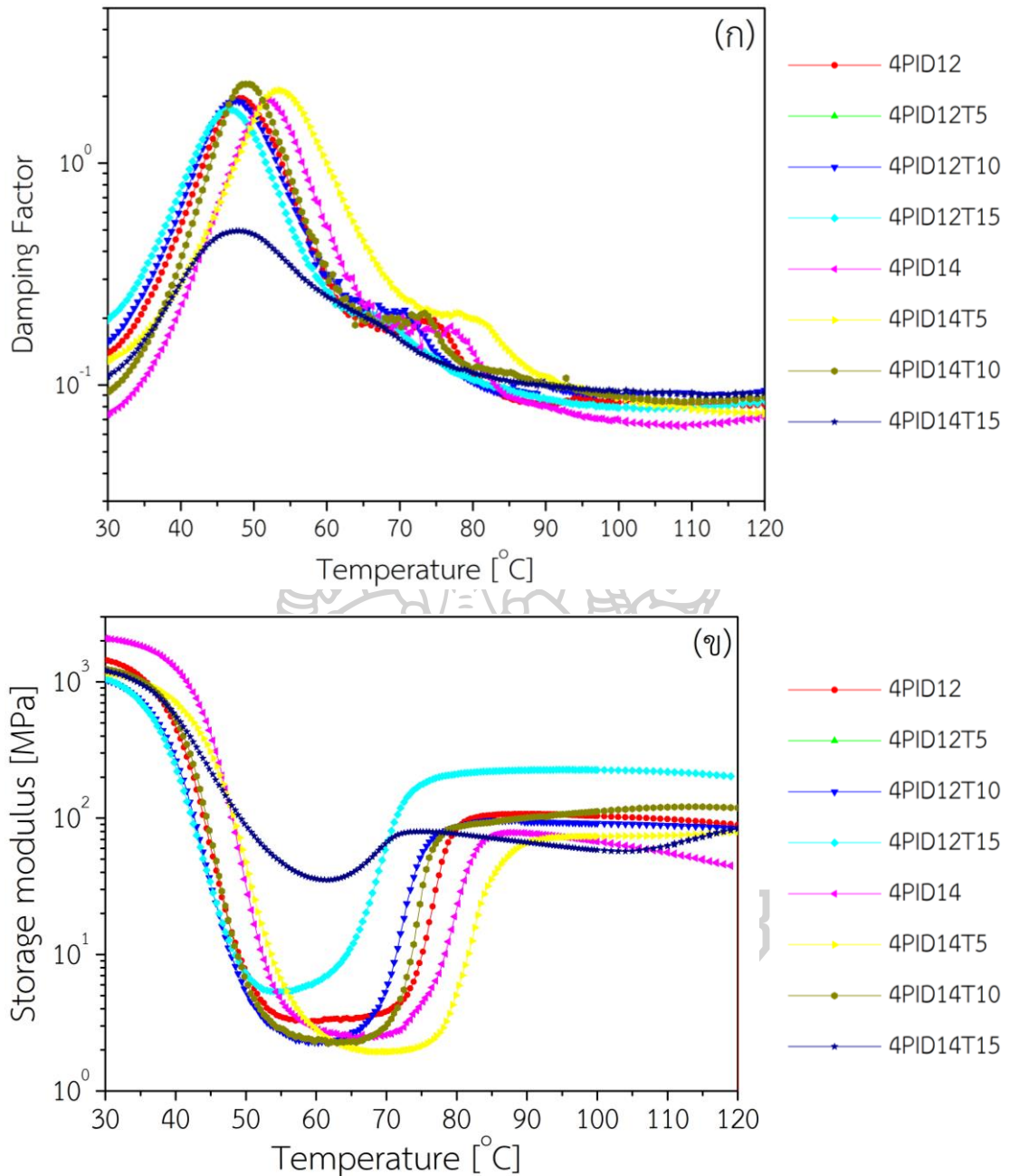
ภาพที่ 4.59 Impact strength ของ plasticized PLA 3DOAxTy

4.3.2 ผลของการเติมทัลคัลต่อ PID plasticized PLA

ในส่วนนี้จะทำการศึกษาผลของ PLA/PID/Talc โดยเลือกศึกษาปริมาณการเติม PID ที่ 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีการเติมทัลคัลในปริมาณ 5, 10 และ 15 phr และใช้ PLA ที่แตกต่างกัน 3 เกรด คือ PLA 4043D, PLA 2003D และ PLA 3052D นำไปผ่านกระบวนการผสมในเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder) จากนั้นนำไปขึ้นรูปด้วยการอัดด้วยความดัน หรือเครื่องฉีดขึ้นรูป เพื่อทำเป็นชิ้นงานทดสอบ เพื่อทดสอบสมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์ (DMA) และ สมบัติเชิงกล (Tensile test และ Impact testing)

4.3.2.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์

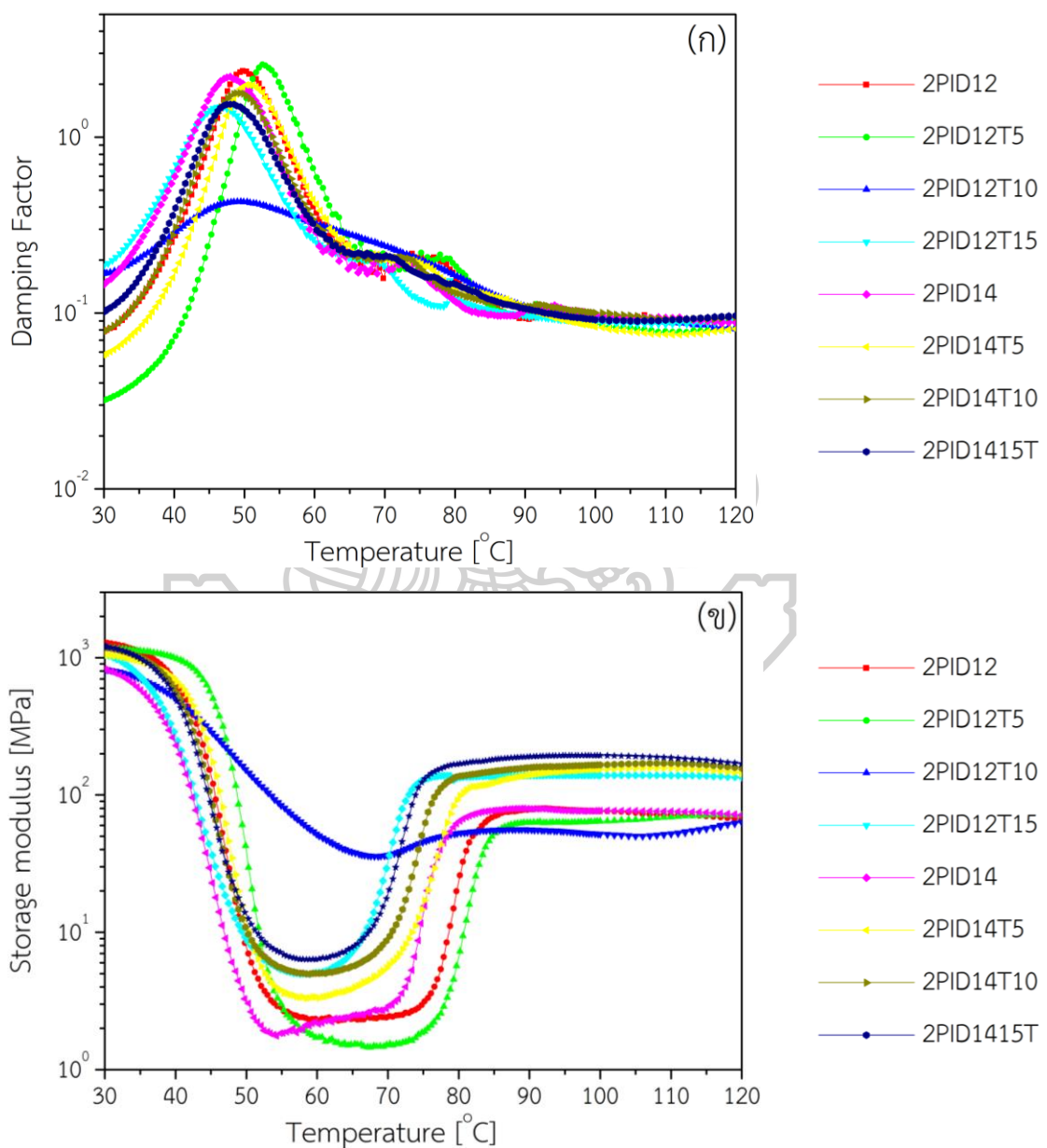
ในส่วนของผลของการทดสอบ DMA ของ PLA/PID/Talc ที่มีการใช้ PLA 4043D พบว่า T_g ของ PLA/PID/Talc ที่มีการเติมทัลคัลเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล แสดงดังภาพที่ 4.60(ก) และเมื่อพิจารณาผลของ Storage modulus (ภาพที่ 4.60(ข)) พบว่า Storage modulus ในช่วงของการเกิด α -relaxation ของ plasticized PLA ในทุกอัตราส่วนมีค่าที่ใกล้เคียงกัน แต่จะเกิดความแตกต่างกันในส่วนในช่วงที่แสดงถึง cold crystalline temperature (T_{cc}) ซึ่งพบว่าอุณหภูมิในการเกิดผลึกของ plasticized PLA มีค่าลดลง เมื่อปริมาณการเติมทัลคัลเพิ่มมากขึ้น อาจเป็นผลเนื่องมาจากทัลคัลนั้นสามารถที่จะประพฤติตัวเป็นสารก่อผลึกให้กับ PLA ทำให้ PLA มีอุณหภูมิในการเกิดผลึกที่ลดลงต่ำ และที่มากไปกว่านั้นพบการเพิ่มขึ้นของค่า Storage modulus ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 90 องศาเซลเซียส ของสูตรการผสม 4PID14T15 ซึ่งการเกิดลักษณะนี้ หมายถึง plasticized PLA ดังกล่าวมีความแข็งแรงเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อเทียบกับอัตราส่วนการผสมอื่น ๆ คือมีความสามารถในการทนทานต่อการเสียรูปเมื่อได้รับความร้อนที่สูงขึ้น (Heat distortion)



ภาพที่ 4.60 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ PID plasticized PLA
ที่มีการเติมทัลคัล ใน PLA 4043D

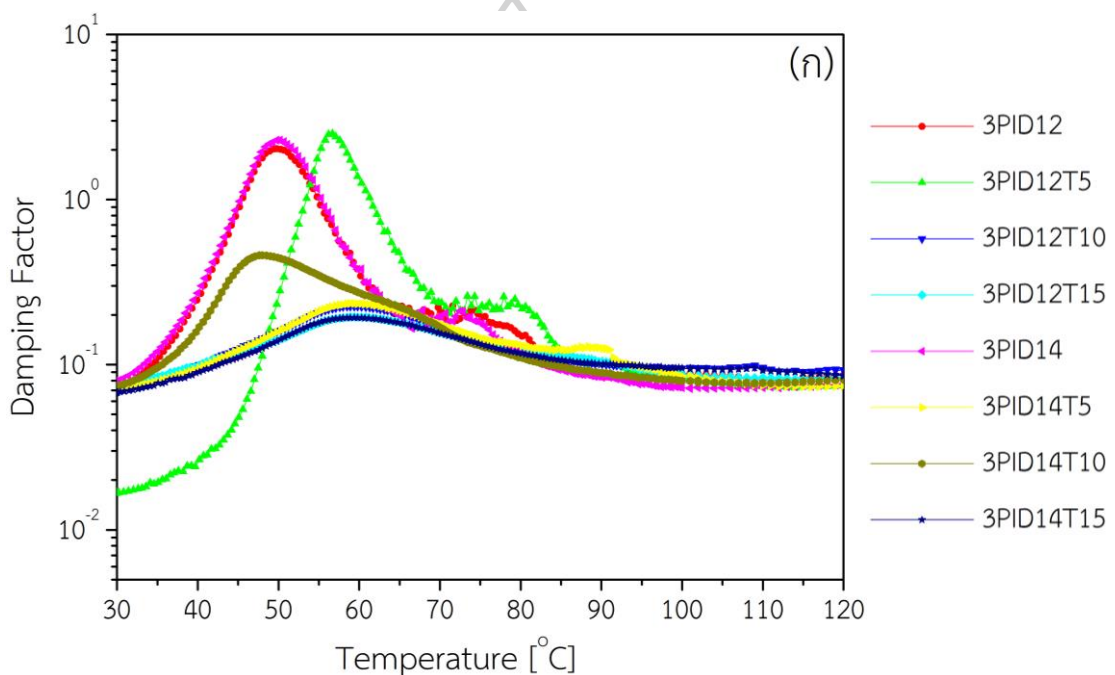
ภาพที่ 4.61 แสดง Damping factor และ Storage modulus ของ PLA/PID/Talc ที่มีการใช้ PLA 2003D เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ พบการเปลี่ยนแปลงของค่า T_g เพียงเล็กน้อย เมื่อเพิ่มปริมาณทัลคัล ทั้ง plasticized PLA ที่มี PID ในอัตราส่วน 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่จะพบการเปลี่ยนแปลงของ T_g มากในสูตรการผสม 2PID12T5 คือพบการเพิ่มขึ้นของค่า T_g และเมื่อ

พิจารณาผลของ Storage modulus พบการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับสูตรการผสมที่ใช้ PLA 4043D นั่นคือจะเกิดการเปลี่ยนแปลงค่า Storage modulus ในช่วงอุณหภูมิการเกิดขึ้น หรือช่วงที่ Storage modulus มีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งผลจากการเติมทัลคัลในปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิในการเกิดผลึกมีค่าที่ลดลง และ PLA/PID/Talc ที่ใช้ PLA 2003D ก็มีสูตรการผสม 2PID12T15 แสดง Storage modulus ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 90 องศาเซลเซียส ที่มีค่าสูงกว่าสูตรการผสมอื่น ๆ ซึ่งแสดงถึงความสามารถในการทนทานต่อความร้อนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

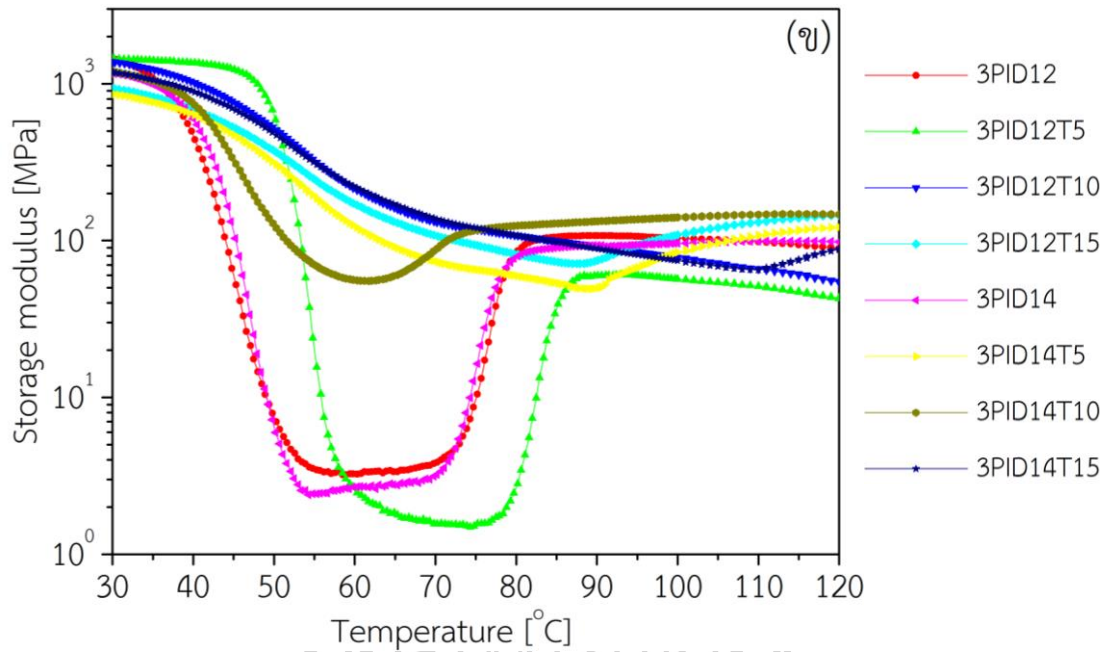


ภาพที่ 4.61 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ PID plasticized PLA ที่มีการเติมทัลคัล ใน PLA 2003D

ภาพที่ 4.62 แสดงผลการทดสอบ Damping factor และ Storage modulus ของ PLA/PID/Talc ที่มีการใช้ PLA 3052D เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ พบว่าค่า T_g ของ PLA/PID/Talc ที่มีการเติมทัลคัมมีแนวโน้มที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ที่ไม่มีการเติมทัลคัม ในส่วนของ Storage modulus จะพบการเพิ่มขึ้นของค่า Storage modulus ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 90 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัม แสดงให้เห็นว่าการเติมทัลคัมใน plasticized PLA ที่มี PLA 3052D เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ จะช่วยเพิ่มความแข็งแรงหรือความสามารถในการทนทานต่อความร้อนของ PLA/PID/Talc ได้



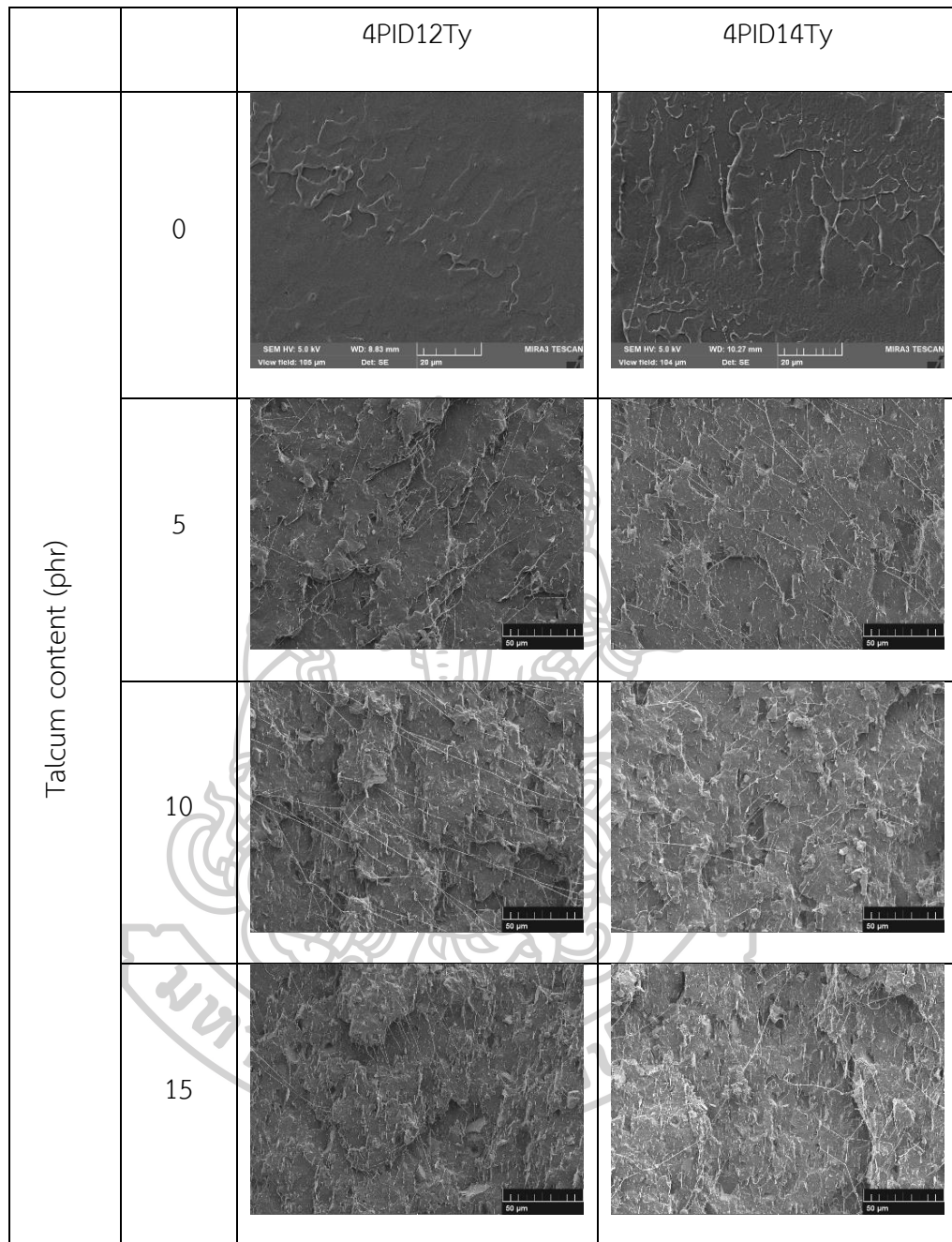
วิทยาลัยศิลป์



ภาพที่ 4.62 Damping factor (ก) และ Storage modulus (ข) ของ PID plasticized PLA
ที่มีการเติมทัลคัล ใน PLA 3052D

4.3.2.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM

ภาพที่ 4.63 แสดงสัณฐานวิทยาของ PLA/PID/Talc ของ PLA 4043D ซึ่งได้จาก
ชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก พบว่าในสูตรการผสมทั้งสูตรการผสมที่มี PID
12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เมื่อการมีผสมทัลคัลในอัตราส่วนที่เพิ่มมากขึ้น จะมีการกระจาย
ตัวทัลคัล กระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์อย่างสม่ำเสมอ และทัลคัลมีการแตกออกเป็นแผ่นเล็ก ๆ
อยู่ในเนื้อของพอลิเมอร์ ซึ่งทัลคัลอาจจะมีการดูดซับ PID เอาไว้ และเนื่องด้วยการกระจายที่ดีของทัล
คัลนั้น ส่งผลให้ plasticized PLA มีความเข้ากันได้ดีระหว่าง PLA, PID และทัลคัล ส่งผลต่อสมบัติ
เชิงกลในส่วนต่อไป

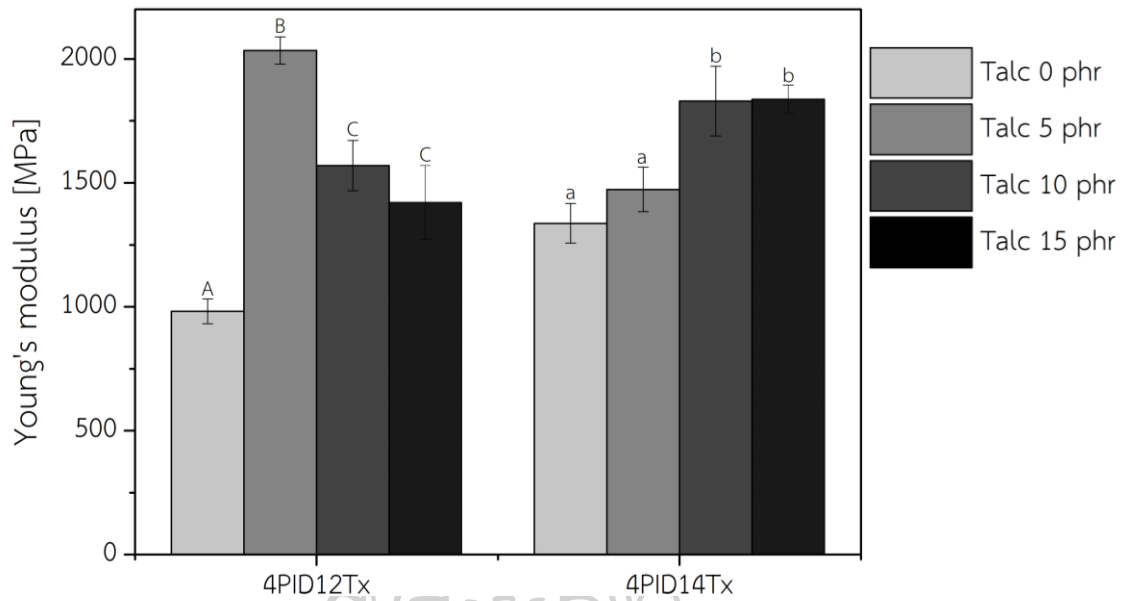


ภาพที่ 4.63 สัณฐานวิทยาของ plasticized PLA 4PIDxTy

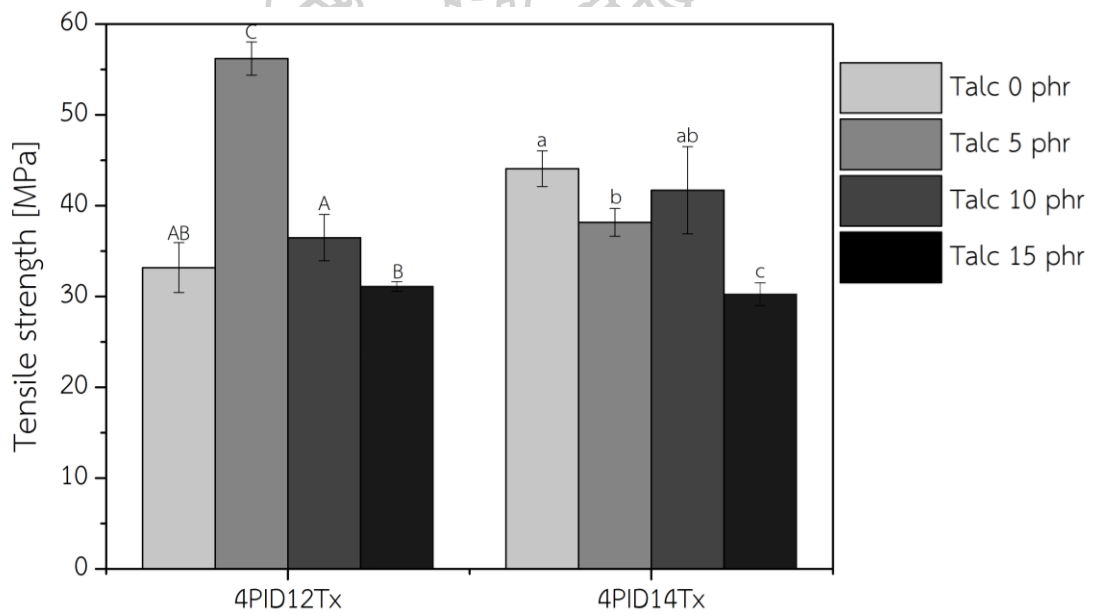
4.3.2.3 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกล

สมบัติเชิงกลของ PLA/PID/Talc จะแสดงผลซึ่งประกอบไปด้วย Young's modulus, Tensile strength, %Elongation at break และ Impact strength โดยจะแบ่งการวิเคราะห์ตามชนิดของ PLA ที่ใช้ เริ่มด้วย plasticized PLA PLA/PID/Talc ที่ใช้ PLA 4043D ภาพที่ 4.64 แสดงค่า Young's modulus พบว่า plasticized PLA ที่มีการเติมทัลคัลจะมีค่า Young's modulus สูงกว่า plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล ซึ่งเกิดขึ้นกับทั้งสองอัตราส่วนของของพลาสติกไฮเซอร์ การเพิ่มขึ้นของค่า Young's modulus เป็นมาจากการเติมทัลคัล พิจารณาผลของ Tensile strength ซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.65 และ %Elongation at break (ภาพที่ 4.66) พบว่า plasticized PLA ในสูตรการผสม 4PID12T5 แสดงการเพิ่มขึ้นของค่า Tensile strength ขึ้น เมื่อเทียบกับ plasticized PLA 4PID12 โดยเพิ่มจาก 33.19 MPa เพิ่มขึ้นเป็น 56.2 MPa และยังพบการลดลงของค่า %Elongation at break ลดเหลือเพียง 6.35 เปอร์เซ็นต์ (479.8 เปอร์เซ็นต์ ในสูตรการผสม 4PID12) ในขณะที่ plasticized PLA ในอัตราส่วนอื่น มีค่า Tensile strength ที่ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล แต่ยังคงมี %Elongation at break ที่สูง ซึ่งพบว่าสูตรการผสม 4PID14T5 และ 4PID14T10 มีค่า %Elongation at break สูงถึง 300 เปอร์เซ็นต์ ยิ่งไปกว่านั้นในสูตรการผสม 4PID12T10, 4PID12T15 และ 4PID14T15 มีค่า %Elongation at break มากกว่า 400 เปอร์เซ็นต์ อาจเป็นผลเนื่องมาจากพลาสติกไฮเซอร์สามารถแทรกเข้าไปในสายโซ่โมเลกุลของ PLA ได้มากขึ้น ทำให้สายโซ่เคลื่อนที่ผ่านกันได้ และเกิดการจัดเรียงตัว ส่งผลให้ค่า %Elongation at break มีค่าสูง

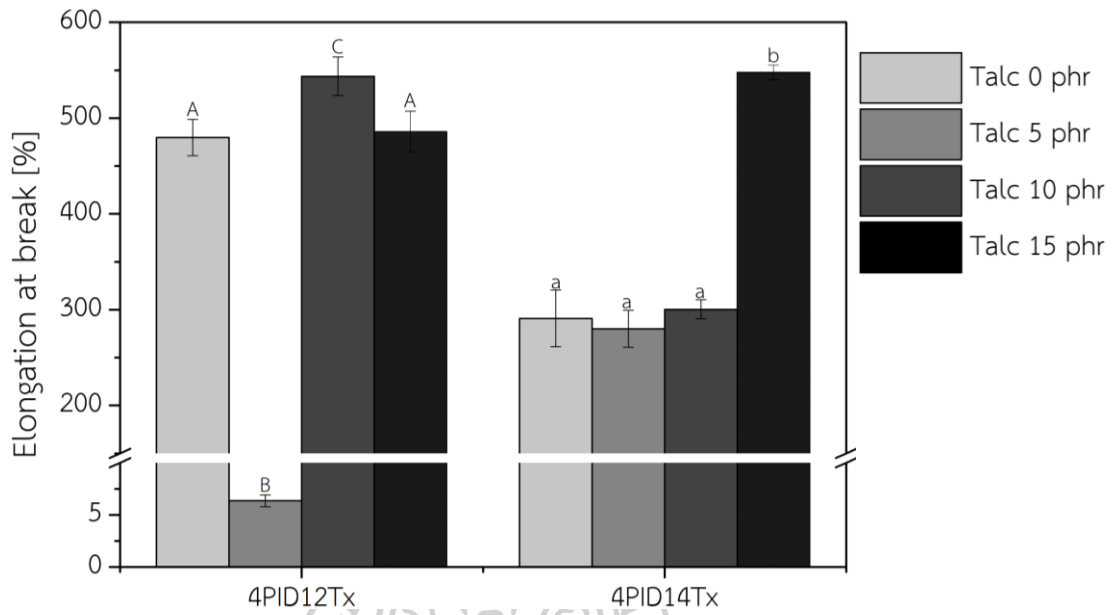
ในส่วน of สมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact testing) ของ plasticized PLA ที่มีการเติมทัลคัล แสดงดังภาพที่ 4.67 ซึ่งพบว่าค่า Impact strength มีค่าที่ใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ที่ไม่มีการเติมทัลคัล และเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมทัลคัลก็ไม่ได้ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่า impact strength นั้นแสดงให้เห็นค่าการตีหักคัลลงใน plasticized PLA ที่มี PID เป็นพลาสติกไฮเซอร์ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของความทนทานต่อแรงกระแทก



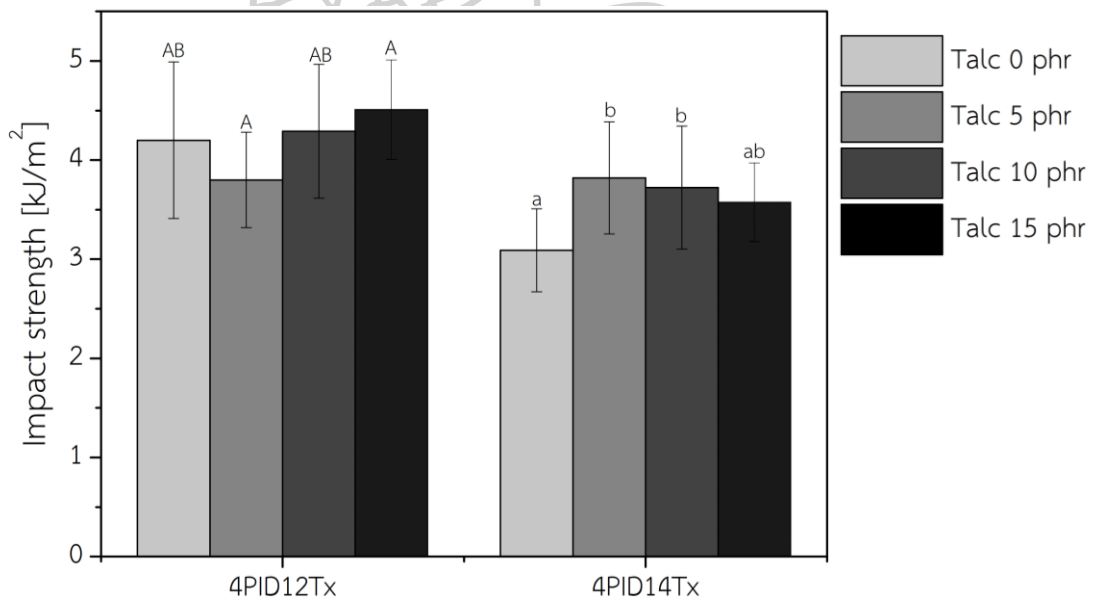
ภาพที่ 4.64 Young's modulus ของ plasticized PLA 4PIDxTy



ภาพที่ 4.65 Tensile strength ของ plasticized PLA 4PIDxTy

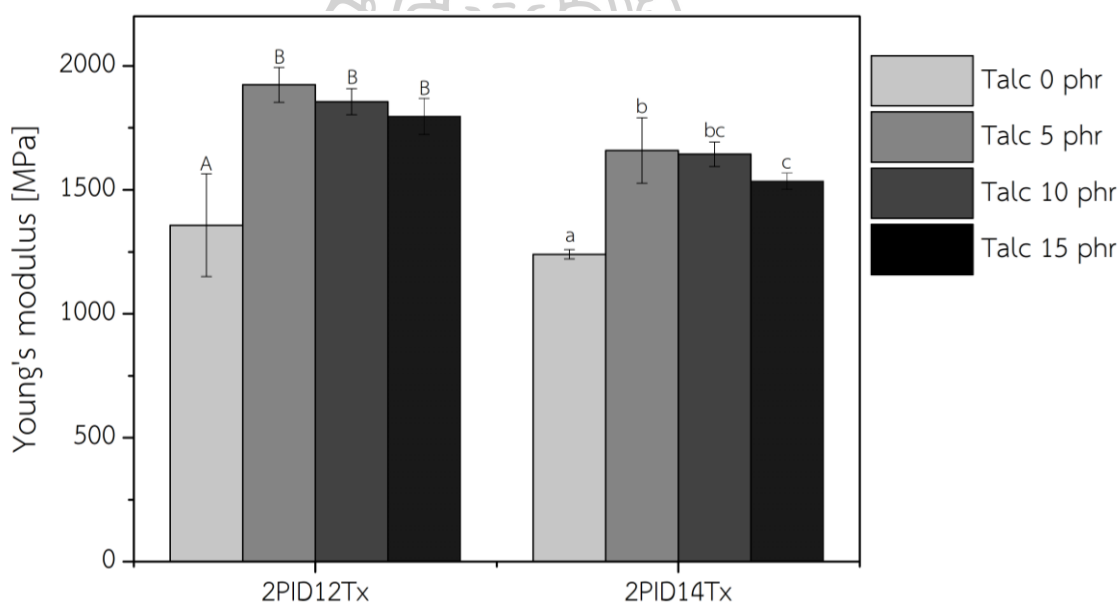


ภาพที่ 4.66 %Elongation at break ของ plasticized PLA 4PIDxTy

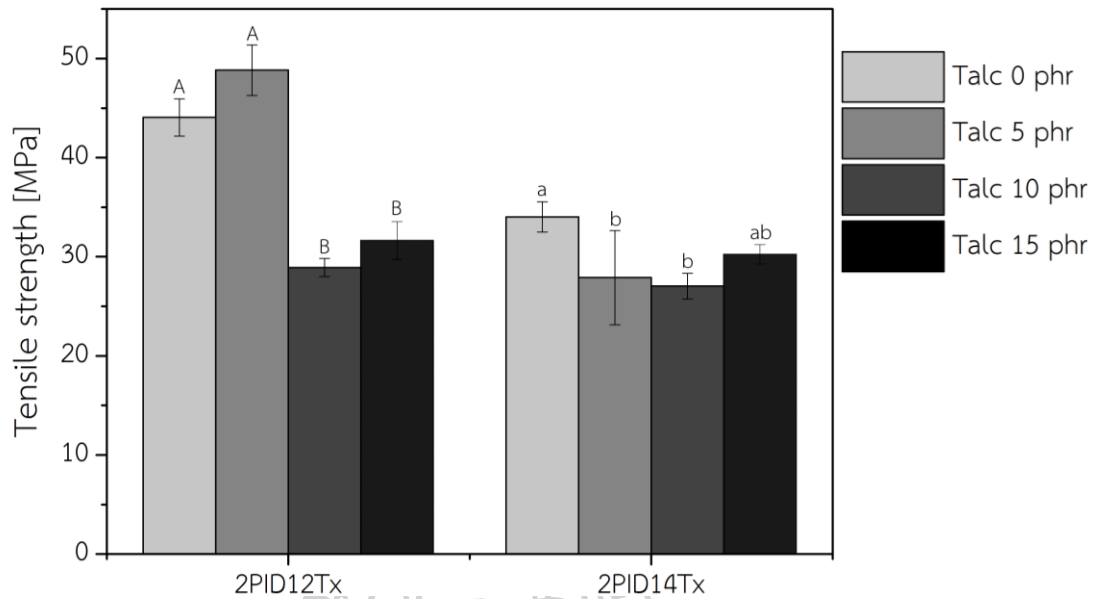


ภาพที่ 4.67 Impact strength ของ plasticized PLA 4PIDxTy

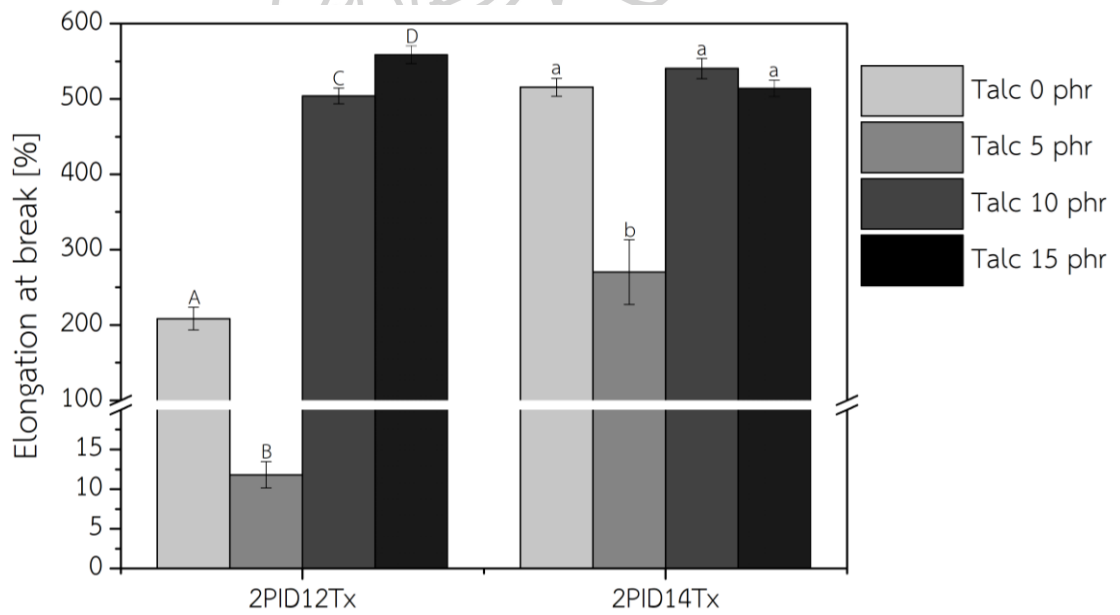
ส่วนที่ 2 สมบัติเชิงกลของ PLA/PID/Talc ที่ใช้ PLA 2003D เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ ผลการทดสอบ Young's modulus แสดงดังภาพที่ 4.68 โดยค่า Young's modulus มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมทัลคัล แต่เมื่อมีการเพิ่มปริมาณทัลคัลในปริมาณที่สูงขึ้น ค่า Young's modulus ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง คือมีค่าใกล้เคียงกันทั้ง 3 อัตราส่วนคือ 5, 10 และ 15 phr ซึ่งการเพิ่มของค่า Young's modulus เมื่อเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัลนั้น เป็นเหตุผลเนื่องมาจากทัลคัลที่เติมลงไป เป็นสารเสริมแรงช่วยทำให้สมบัติด้านความแข็งเพิ่มมากขึ้น แต่ในขณะเดียวกัน %Elongation at break ก็ยังคงมีค่าสูง (แสดงดังภาพที่ 4.70) แต่กลับพบการลดลงของค่า Tensile strength เมื่อมีการเติมทัลคัล และในส่วนของผล Impact strength พบว่าพอลิเมอร์ผสมทั้งที่ไม่มีและมีการเติมทัลคัลนั้น แสดงสมบัติความทนทานต่อแรงกระ หรือ Impact strength ที่ใกล้เคียงกัน (แตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ)



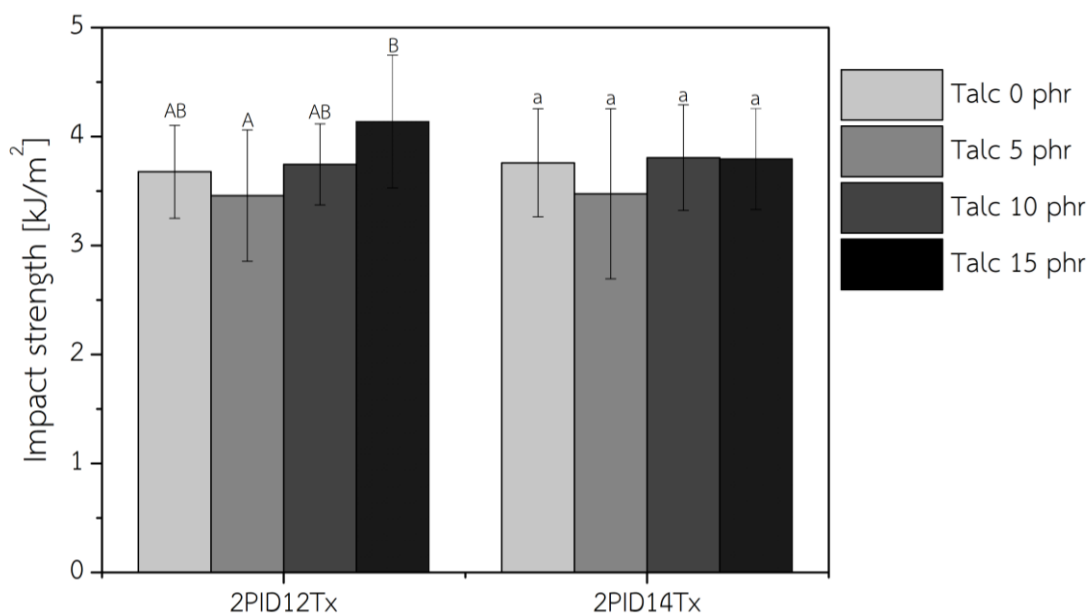
ภาพที่ 4.68 Young's modulus ของ plasticized PLA 2PIDxTy



ภาพที่ 4.69 Tensile strength ของ plasticized PLA 2PIDxTy



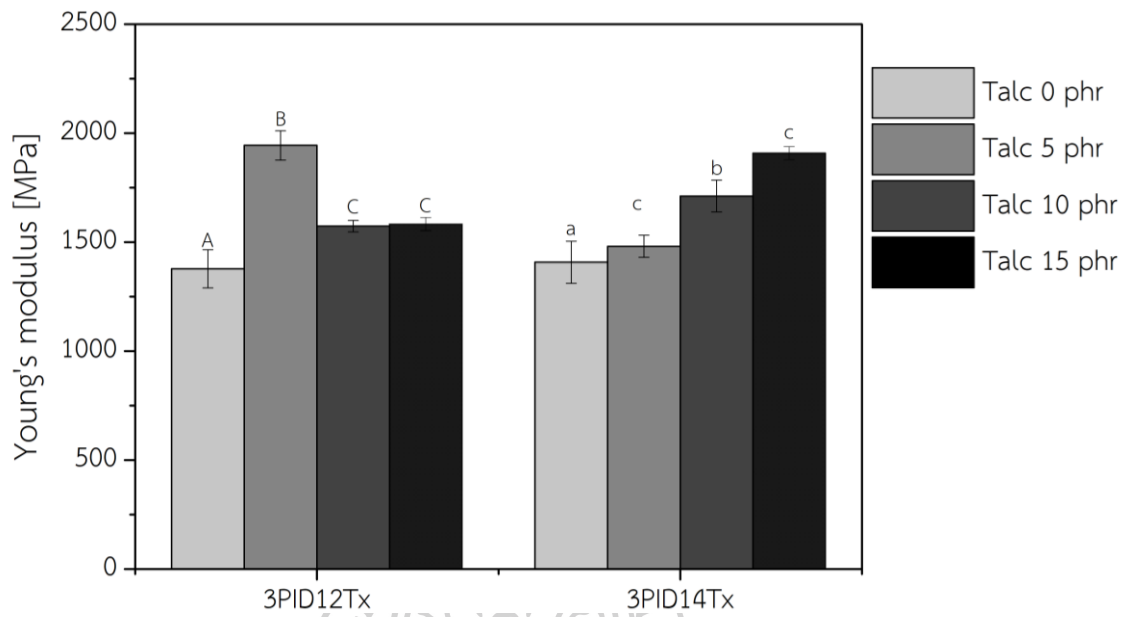
ภาพที่ 4.70 %Elongation at break ของ plasticized PLA 2PIDxTy



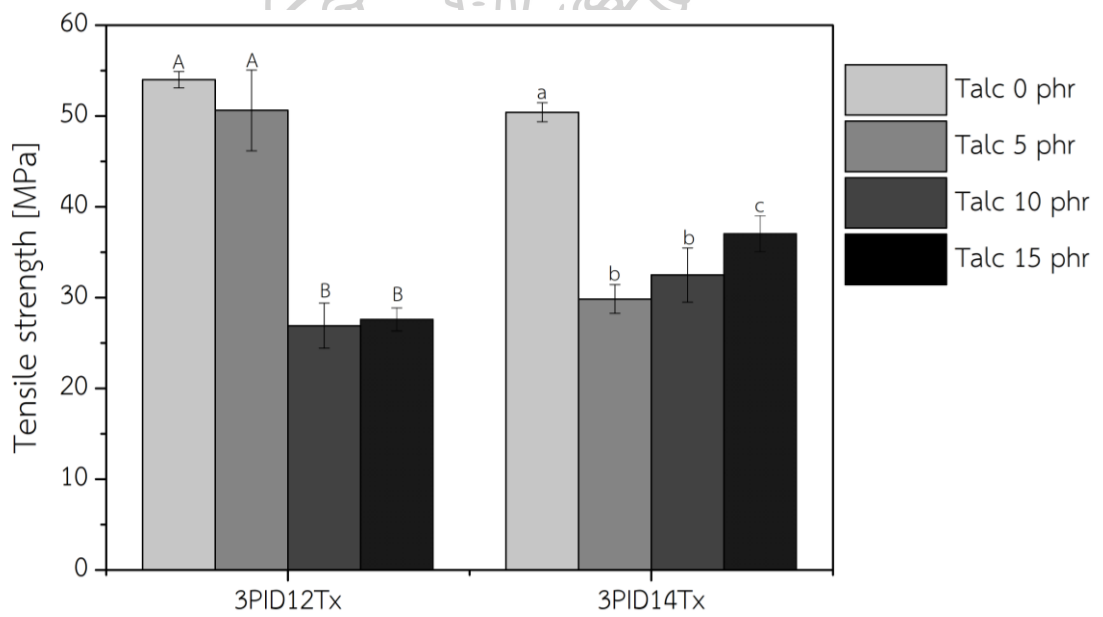
ภาพที่ 4.71 Impact strength ของ plasticized PLA 2PIDxTy

ส่วนที่ 3 เป็นผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของ PLA/PID/Talc ที่มี PLA 3052D เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ แสดงผลการทดสอบค่าต่าง ๆ ดังภาพที่ 4.72 ถึง ภาพที่ 4.75

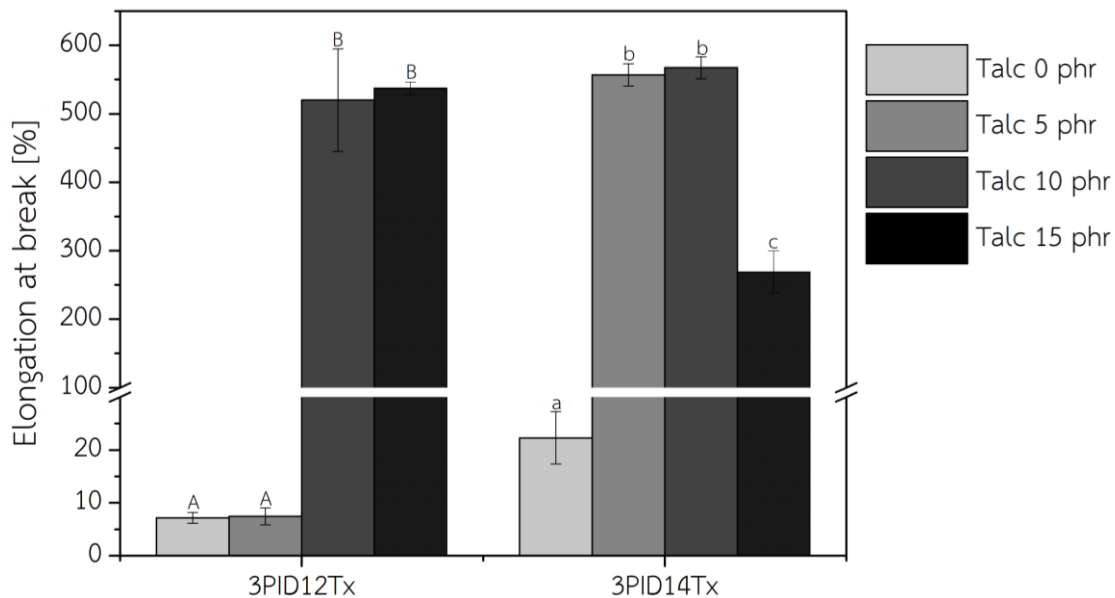
ซึ่งผลการทดสอบพบว่าค่า Young's modulus ของ plasticized PLA ที่มีการเติมทัลคัลมีค่าที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล เช่นเดียวกับ plasticized PLA ที่ใช้ PLA เกรดอื่น ๆ ในขณะที่เดียวกันพบการลดลงของค่า Tensile strength เมื่อมีการเติมทัลคัลในทุกสูตรการผสม ยกเว้นสูตรการผสม 3PID12T5 ที่พบการเพิ่มขึ้นของค่า Tensile strength และไม่พบการเปลี่ยนแปลงของ %Elongation at break (มีค่าใกล้เคียงกับ 3PID12) แต่ในสูตรการผสมอื่น %Elongation at break มีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก (มากกว่า 500 เปอร์เซ็นต์) แต่อย่างไรก็ตามผลการทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทกก็ยังมีค่าใกล้เคียงกันในทุกสูตรการผสม



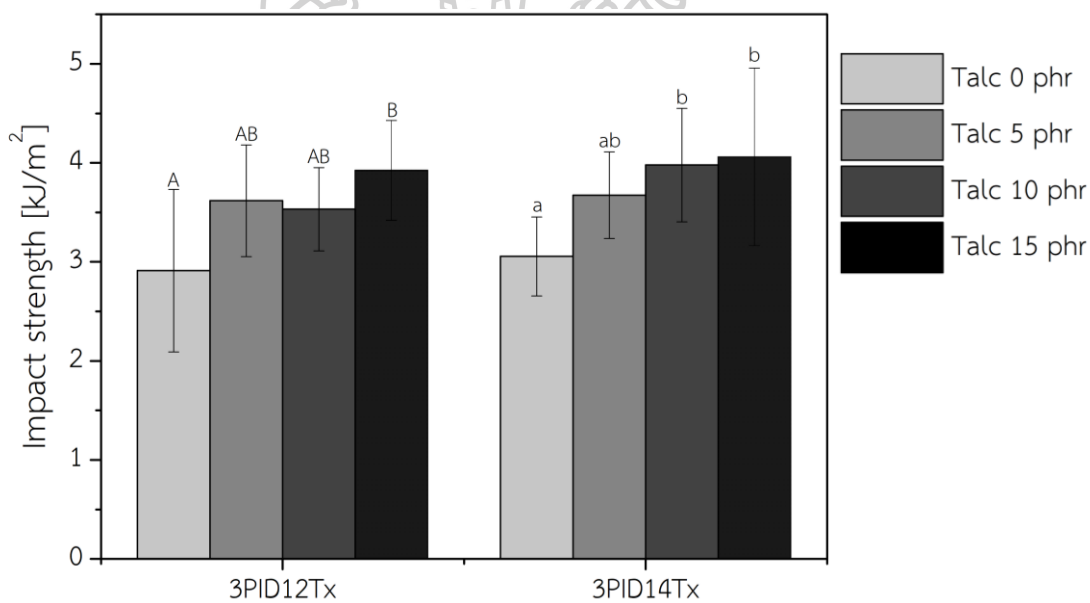
ภาพที่ 4.72 Young's modulus ของพอลิเมอร์ผสม 3PIDxTy



ภาพที่ 4.73 Tensile strength ของพอลิเมอร์ผสม 3PIDxTy



ภาพที่ 4.74 %Elongation at break ของพอลิเมอร์ผสม 3PIDxTy



ภาพที่ 4.75 Impact strength ของพอลิเมอร์ผสม 3PIDxTy

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกันที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์และทาล์คัล โดยส่วนแรกทำการศึกษาเปรียบเทียบชนิดและปริมาณการเติมพลาสติกไซเซอร์ โดยพลาสติกไซเซอร์ที่ศึกษามี 2 ชนิด คือ bis(2-ethylhexyl)adipate หรือ DOA และ Polysorb® ID46 หรือ PID ผสมลงในพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ส่วนที่สองศึกษาเปรียบเทียบการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงในพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกัน ซึ่งประกอบด้วย PLA4043D PLA2003D และ PLA3052D ส่วนสุดท้ายศึกษาผลการเติมสารเติมแต่งทาล์คัลลงใน plasticized PLA ที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์

ในส่วนที่ 1 เป็นส่วนที่ศึกษาเปรียบเทียบชนิดและปริมาณการเติมพลาสติกไซเซอร์ต่างชนิดกัน คือ DOA และ PID ซึ่งจากผลการทดลองและการเปรียบเทียบความสามารถในการเป็นพลาสติกไซเซอร์พบว่าทั้ง DOA และ PID แสดงสมบัติการเป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับ PLA โดยส่งผลให้เกิดการลดลงของค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) การลดลงของค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) รวมไปถึงการลดลงของช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_{cc}) ซึ่งพบ PID มีความสามารถในการเป็นพลาสติกไซเซอร์ที่มากกว่า DOA เนื่องจากการเติม PID เป็นพลาสติกไซเซอร์แสดงการลดลงของค่า T_g ค่า Young's modulus และ ช่วงของ T_{cc} ที่มากกว่าการเติม DOA

ส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาเปรียบเทียบการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงในพอลิแลคติกแอซิดต่างชนิดกัน คือ PLA4043D, PLA2003D และ PLA3052D ซึ่ง PLA ทั้ง 3 เกรด มีความแตกต่างกันของน้ำหนักโมเลกุล ซึ่ง PLA4043D มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกับ PLA2003D และ PLA3052D มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยที่สุด พิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงชนิดของ PLA เมื่อมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ระหว่าง DOA และ PID พบว่าผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ plasticized PLA มีค่าลดลงมากที่สุดกับ PLA 4043D และ PLA 2003D (ลดลงใกล้เคียงกัน) ในขณะที่ PLA 3052D แสดงการลดลงน้อยที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA เกรดอื่น ๆ นอกจากนี้ยังพบความแตกต่างกันของสมบัติเชิงกลของ plasticized PLA ในแต่ละเกรดของ PLA ซึ่งมีแนวโน้มตามน้ำหนักโมเลกุลของ PLA แต่ละชนิด

และในส่วนสุดท้ายของงานวิจัยทำการศึกษากลไกของการเติมทัลคัลเป็นส่วนประกอบใน plasticized PLA โดยจะทำการศึกษทั้ง PLA/DOA/Talc และ PLA/PID/Talc โดยปริมาณพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้คือ 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และปริมาณทัลคัลที่เติมลงไปมี 3 อัตราส่วนคือ 5, 10 และ 15 phr โดยจะศึกษาเปรียบเทียบกับ PLA ทั้ง 3 เกรด ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า การเติมทัลคัลเพิ่มเข้าไปใน plasticized PLA ไม่ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ทั้งในส่วนของ DOA และ PID แต่ในทางกลับกันนั้นกลับพบการลดลงของอุณหภูมิในการเกิดผลึกซึ่งได้จากผลของ Storage modulus ซึ่งเป็นผลมาจากทัลคัลที่เติมลงไปประพฤติตัวเป็นสารก่อกผลึกให้กับ PLA ในขณะที่การเติมทัลคัลนั้น ยังส่งผลให้เกิดการเพิ่มของค่า Young's modulus และยังคงรักษาค่า %Elongation at break ที่สูงเปรียบเทียบกับ plasticized PLA ที่ไม่มีการเติมทัลคัล และมากกว่านั้นในสูตรการผสมของ PLA/DOA/Talc การเติมทัลคัลนอกจากจะช่วยเพิ่มความแข็งแรงในส่วนของคุณค่า Young's modulus แล้วยังส่งผลให้เกิดการเพิ่มขึ้นของ %Elongation at break ซึ่งอาจเป็นผลเนื่องมาจากความสามารถในการดูดซับพลาสติกไซเซอร์ของทัลคัล

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการทดสอบพบว่าทั้ง DOA และ PID แสดงความสามารถในการเป็นพลาสติกไซเซอร์ที่ดีให้กับ PLA ในขณะที่เมื่อมีการเติมสารเสริมแรงหรือทัลคัลเพิ่มเข้าไปนั้น สมบัติการเป็นพลาสติกไซเซอร์ยังคงอยู่ พร้อมกับมีการเพิ่มขึ้นของคุณค่า Young's modulus ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้งาน กลไกที่เกี่ยวข้องในการจับพลาสติกไซเซอร์ของทัลคัลนั้นยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด จึงมีข้อเสนอแนะว่าอาจจะต้องมีการทดลองเพื่อให้เข้าใจหน้าที่ของทัลคัลในระบบที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์จำนวนมากนี้

รายการอ้างอิง

- [1] ประมวลสารสนเทศพร้อมใช้ พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ สำนักหอสมุดและศูนย์สารสนเทศวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. (2553). พอลิแลคติกแอซิด. เข้าถึงเมื่อ เข้าถึงได้จาก <https://th.wikipedia.org/wiki/>
- [2] เลิศวรสิริกุล อมรรัตน์. (2554). พอลิแลคติกแอซิด : พอลิเอสเตอร์จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้. เข้าถึงเมื่อ เข้าถึงได้จาก www.eng.ku.ac.th/e-journal_th/download.php?name...pdf&file
- [3] NatureWorks. (2014). Ingeo resin product guide. เข้าถึงเมื่อ เข้าถึงได้จาก http://www.natureworkslc.com/~media/Technical_Resources/one-pagers/ingeo-resin-grades-brochure_pdf.pdf
- [4] หิรัญธนกิจจากุล สุภาณี. พลาสติกไซเซออร์. เข้าถึงเมื่อ เข้าถึงได้จาก http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxic/a_tx_2_001c.asp?info_id=146
- [5] M. Sittig. (1985). "Handbook of toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogen." 2, 225-281, 659-661.
- [6] Sarah Lott. Phthalate-free Plasticizers in PVC. เข้าถึงเมื่อ เข้าถึงได้จาก <https://healthybuilding.net/uploads/files/phthalate-free-plasticizers-in-pvc.pdf>
- [7] Buong Woei Chieng, Nor Azowa Ibrahim, Wan Md Zin Wan Yunus and Mohd Zobir Hussein. (2013). "Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly(ethylene glycol): Mechanical, thermal, and morphology properties." Journal of Applied Polymer Science 130, 6 4576-4580.
- [8] Cécile Courgneau, Sandra Domenek, Alain Guinault, Luc Avérous and Violette Ducruet. (2011). "Analysis of the Structure-Properties Relationships of Different Multiphase Systems Based on Plasticized Poly(Lactic Acid)." Journal of Polymers and the Environment 19, 2 (2011/06/01): 362-371.
- [9] Mohamed A. Abdelwahab, Allison Flynn, Bor-Sen Chiou, Syed Imam, William Orts and Emo Chiellini. (2012). "Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends." Polymer Degradation and Stability 97, 9 1822-1828.
- [10] P. Boonfaung, P. Wasutchanon and A. Somwangthanaro. (2011). "Development

of Packaging Film from Bioplastic Polylactic Acid (PLA) with Plasticizers." 621-624.

[11] Zhongjie Ren, Lisong Dong and Yuming Yang. (2006). "Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Plasticized Poly(lactic acid)." *Journal of Applied Polymer Science* 101, 1583-1590.

[12] Alexandre RUELLAN. (2014). "Influence of the plasticizer solubility on the toughening behaviour of PLA." 172.

[13] Hayati Samsudin, Herlinda Soto-Valdez and Rafael Auras. (2014). "Poly(lactic acid) film incorporated with marigold flower extract (*Tagetes erecta*) intended for fatty-food application." *Food Control* 46, 55-66.

[14] Fengmei Yu, Tao Liu, Xiuli Zhao, Xuejiang Yu, Ai Lu and Jianhua Wang. (2012). "Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide." *Journal of Applied Polymer Science* 125, S2 99-109.

[15] Laly A. Pothan, Zachariah Oommen and Sabu Thomas. (2003). "Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites." *Composites Science and Technology* 63, 2 (2003/02/01/): 283-293.

[16] Elwathig Hassan, You Wei, He Jiao and Yu Muhuo. (2013). "Dynamic Mechanical Properties and Thermal Stability of Poly(lactic acid) and Poly(butylene succinate) Blends Composites." *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* 6, 1 85-94.

[17] P Nanthananon, M Seadan, S Pivsa-Art and S Suttiruengwong. (2015). "Enhanced crystallization of poly (lactic acid) through reactive aliphatic bisamide." *Materials Science and Engineering* 87,

[18] M. Baiardo, F. Giovanna, S. Mariastella, R. Michel, L. David, R. Kurt and W. Erich. (2003). "Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid)." *Appl. Phys* 90, 1731-1738.

[19] V. P. Martino, A. Jimé'nez and R. A. Ruseckaite. (2008). "Processing and Characterization of Poly(lactic acid) Films

Plasticized with Commercial Adipates."

[20] John Wiley, Sons. (2015). "DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS IN THE ANALYSIS OF POLYMERS AND RUBBERS." *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*

[21] Chunmei Zhang, Yun Huang, Chunhui Luo, Long Jiang and Yi Dan. (2013).

Enhanced ductility of polylactide materials: Reactive blending with pre-hot sheared natural rubber.

[22] Herman F. Mark. (2556). "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Concise." 3, 1350.

[23] Jed Randall. (2014). "Today's Ingeo™ Products for the Fiber Industry."

[24] Jed Randall. (2012). "Enhancing Performance of Biopolymers Through Polymer and Formulation Design." BIOPLASTICS COMPOUNDING AND PROCESSING

[25] Talita Ferreira Cipriano, Ana Lúcia Nazareth da Silva. (2014). "Thermal, Rheological and Morphological Properties of Poly(Lactic Acid) (PLA) and Talc Composites." Polímeros 67

[26] Cevdet Kaynak, Ali Riza Erdoganb. (2015). "Mechanical and thermal properties of polylactide/talc microcomposites: before and after accelerated weathering." Polym. Adv. Technol 27, 812–822.

[27] A. Shakoor, N.L. Thomas. (2013). "Talc as a Nucleating Agent and Reinforcing Filler in Poly(lactic acid) Composites." POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE

[28] X. Shi, Z. Guangcheng, V. P. Thanh and L. Andrea. (2015). "Synergistic Effects of Nucleating Agents and Plasticizers on the Crystallization Behavior of Poly(lactic acid)." Molecules 20, 1579-1593.

[29] T. Tábi, S. Hajba and J. G. Kovács. (2016). "Effect of crystalline forms (α' and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties." European Polymer Journal 82, (2016/09/01/): 232-243.



ภาคผนวก



ผลการทดสอบสมบัติทางกลเชิงไดนามิกส์

ตารางผนวก ก.1 ค่า Damping factor และ Storage modulus at 30 °C ของ PLA/DOA

Formulation	Damping factor [°C]			Storage modulus at 30 °C		
	PLA grade			PLA grade		
	4043D	2003D	3052D	4043D	2003D	3052D
nNeat	66.6	66.1	65.8	2.53×10^3	2.18×10^3	1.60×10^3
nDOA2	62.4	62.7	62.4	1.10×10^3	1.36×10^3	1.25×10^3
nDOA4	59	59.3	59.6	1.46×10^3	1.31×10^3	1.09×10^3
nDOA6	54.3	56	55.8	1.21×10^3	1.48×10^3	1.07×10^3
nDOA8	51.7	52.1	52.3	1.19×10^3	9.74×10^2	1.30×10^3
nDOA10	53	54.5	54.7	1.07×10^3	1.32×10^3	8.52×10^2
nDOA12	52.8	53.2	54.6	9.66×10^2	1.29×10^3	9.80×10^2
nDOA14	52.3	53.4	53.9	1.19×10^3	1.24×10^3	8.89×10^2

ตารางผนวก ก.2 ค่า Damping factor และ Storage modulus at 30 °C ของ PLA/PID

Formulation	Damping factor [°C]			Storage modulus at 30 °C [Pa]		
	PLA grade			PLA grade		
	4043D	2003D	3052D	4043D	2003D	3052D
nNeat	66.6	66.1	66.1	2.53×10^3	2.18×10^3	1.60×10^3
nPID2	64.8	63.6	64.0	2.39×10^3	1.55×10^3	1.59×10^3
nPD4	61.9	62.5	61.5	2.60×10^3	1.89×10^3	1.39×10^3
nPID6	60.0	58.4	59.1	2.23×10^3	1.48×10^3	1.39×10^3
nPID8	55.7	54.9	56.3	2.50×10^3	1.52×10^3	1.39×10^3
nPID10	53.7	52.6	53.2	2.23×10^3	1.14×10^3	1.19×10^3
nPID12	48.1	49.4	50.4	1.44×10^3	1.28×10^3	9.89×10^2
nPID14	51.0	47.9	50.1	1.44×10^3	8.19×10^2	1.16×10^3

ผลการทดสอบดัชนีการไหล

ตารางผนวก ก.3 ค่าดัชนีการไหลของ PLA/DOA

Plasticizer content [wt.%]	Melt flow index [g/10 min]					
	PLA/DOA					
	PLA4043D		PLA2003D		PLA3052D	
	average	SD	average	SD	average	SD
0	6.60	0.08	8.38	0.19	12.19	0.03
2	11.88	0.44	8.43	0.33	18.93	1.53
4	12.08	0.08	8.61	0.15	18.78	0.03
6	15.07	0.57	10.88	0.69	23.08	0.42
8	26.82	0.78	13.60	0.27	29.01	1.96
10	34.46	0.08	21.16	0.57	42.72	0.31
12	33.80	0.80	23.57	2.01	41.85	1.67
14	37.97	0.03	25.94	1.79	54.33	3.68

ตารางผนวก ก.4 ค่าดัชนีการไหลของ PLA/PID

Plasticizer content [wt.%]	Melt flow index [g/10 min]					
	PLA/PID					
	PLA4043D		PLA2003D		PLA3052D	
	average	SD	average	SD	average	SD
0	6.6	0.08	8.38	0.19	12.19	0.03
2	7.04	0.15	8.31	0.16	13.83	0.32
4	8.22	0.06	7.29	0.43	15.79	0.17
6	8.49	0.32	9.45	0.31	15.91	0.21
8	13.1	0.20	12.8	0.10	20.11	0.60
10	15.8	1.10	17.6	0.20	30.53	0.01
12	27.63	0.34	26.6	0.40	35.03	1.81
14	20.1	1.90	31.5	1.00	37.35	0.79

ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล

ตารางผนวก ก.5 Young's modulus, Tensile strength และ %Elongation at break ของ plasticized PLA

PLA grade	Plasticizer content [%wt]	Young's Modulus [MPa]				Tensile strength [MPa]				Elongation at break [%]			
		Polysorb		DOA		Polysorb		DOA		Polysorb		DOA	
PLA 4043D	0	1878 ± 90.94				62.27 ± 4.09				7.29 ± 1.11			
	2	1790 ± 30.69	1645 ± 68.85	1763 ± 162.09	1669 ± 53.97	61.13 ± 2.97	54.30 ± 2.82	61.09 ± 2.49	51.12 ± 2.80	8.86 ± 1.56	6.05 ± 0.88	10.19 ± 1.48	
	4	1719 ± 60.64	1610 ± 88.27	1719 ± 60.64	1610 ± 88.27	61.36 ± 3.04	47.98 ± 2.53	61.36 ± 3.04	47.98 ± 2.53	11.25 ± 1.84	11.90 ± 1.87	11.90 ± 1.87	
	6	1651 ± 148.92	1376 ± 54.98	1651 ± 148.92	1376 ± 54.98	60.69 ± 0.72	42.74 ± 1.38	60.69 ± 0.72	42.74 ± 1.38	9.35 ± 0.92	23.80 ± 5.95	23.80 ± 5.95	
	8	1454 ± 122.70	1439 ± 30.42	1454 ± 122.70	1439 ± 30.42	54.97 ± 1.51	28.51 ± 3.26	54.97 ± 1.51	28.51 ± 3.26	9.50 ± 1.04	45.15 ± 8.39	45.15 ± 8.39	
	10	982 ± 49.73	1404 ± 49.73	982 ± 49.73	1404 ± 49.73	33.19 ± 2.75	31.36 ± 2.75	33.19 ± 2.75	31.36 ± 2.75	479.80 ± 19.01	20.63 ± 3.64	20.63 ± 3.64	
	12	1337 ± 80.39	1353 ± 38.82	1337 ± 80.39	1353 ± 38.82	44.08 ± 1.96	28.38 ± 2.97	44.08 ± 1.96	28.38 ± 2.97	290.93 ± 29.65	15.90 ± 1.50	15.90 ± 1.50	
	14	1860 ± 65.40	1819 ± 59.55	1860 ± 65.40	1819 ± 59.55	61.41 ± 2.66	55.70 ± 0.37	61.41 ± 2.66	55.70 ± 0.37	7.62 ± 1.48	10.97 ± 1.32	10.97 ± 1.32	
PLA 2003D	0	1751 ± 24.95				62.20 ± 2.63				8.27 ± 0.69			
	2	1772 ± 46.70	1715 ± 72.14	1772 ± 46.70	1715 ± 72.14	56.80 ± 2.32	51.07 ± 0.85	56.80 ± 2.32	51.07 ± 0.85	6.80 ± 0.54	13.23 ± 2.34	13.23 ± 2.34	
	4	1775 ± 46.27	1756 ± 86.73	1775 ± 46.27	1756 ± 86.73	55.27 ± 3.23	47.62 ± 0.70	55.27 ± 3.23	47.62 ± 0.70	7.99 ± 1.14	15.52 ± 3.12	15.52 ± 3.12	
	6	1823 ± 42.59	1516 ± 67.93	1823 ± 42.59	1516 ± 67.93	48.99 ± 3.11	39.24 ± 1.72	48.99 ± 3.11	39.24 ± 1.72	5.49 ± 1.73	16.22 ± 1.89	16.22 ± 1.89	
	8	1710 ± 37.63	1366 ± 70.49	1710 ± 37.63	1366 ± 70.49	52.96 ± 1.76	46.55 ± 2.29	52.96 ± 1.76	46.55 ± 2.29	6.46 ± 1.12	19.74 ± 2.23	19.74 ± 2.23	
	10	1481 ± 189.24	1439 ± 37.41	1481 ± 189.24	1439 ± 37.41	44.06 ± 1.87	30.76 ± 1.72	44.06 ± 1.87	30.76 ± 1.72	208.52 ± 15.00	38.42 ± 6.35	38.42 ± 6.35	
	12	1358 ± 206.87	1405 ± 55.17	1358 ± 206.87	1405 ± 55.17	34.02 ± 1.53	31.64 ± 2.70	34.02 ± 1.53	31.64 ± 2.70	515.55 ± 11.79	31.16 ± 9.71	31.16 ± 9.71	
	14	1240 ± 19.04	1752 ± 78.87	1240 ± 19.04	1752 ± 78.87	59.82 ± 2.29	56.81 ± 3.66	59.82 ± 2.29	56.81 ± 3.66	6.94 ± 1.05	6.93 ± 0.51	6.93 ± 0.51	
PLA 3052D	0	1558 ± 84.11	1678 ± 105.02	1558 ± 84.11	1678 ± 105.02	68.41 ± 1.57	56.67 ± 1.70	68.41 ± 1.57	56.67 ± 1.70	8.25 ± 0.60	6.65 ± 1.26	6.65 ± 1.26	
	2	1604 ± 65.88	1769 ± 81.11	1604 ± 65.88	1769 ± 81.11	67.47 ± 0.69	52.18 ± 2.81	67.47 ± 0.69	52.18 ± 2.81	7.24 ± 1.70	5.42 ± 0.58	5.42 ± 0.58	
	4	1526 ± 100.77	1312 ± 75.70	1526 ± 100.77	1312 ± 75.70	63.95 ± 2.56	42.73 ± 0.60	63.95 ± 2.56	42.73 ± 0.60	6.58 ± 0.96	9.08 ± 1.04	9.08 ± 1.04	
	6	1531 ± 42.35	1450 ± 75.62	1531 ± 42.35	1450 ± 75.62	58.65 ± 2.63	48.90 ± 2.32	58.65 ± 2.63	48.90 ± 2.32	5.79 ± 0.81	8.42 ± 1.44	8.42 ± 1.44	
	8	1378 ± 87.82	1247 ± 72.21	1378 ± 87.82	1247 ± 72.21	54.01 ± 0.90	35.56 ± 1.85	54.01 ± 0.90	35.56 ± 1.85	7.15 ± 1.02	30.76 ± 1.69	30.76 ± 1.69	
	10	1408 ± 96.68	1361 ± 78.55	1408 ± 96.68	1361 ± 78.55	50.42 ± 1.05	30.45 ± 2.17	50.42 ± 1.05	30.45 ± 2.17	22.29 ± 4.94	23.23 ± 3.87	23.23 ± 3.87	
	12												
	14												

ตารางผนวก ก.6 Impact strength ของ PLA/DOA

Plasticizer content [wt.%]	Impact strength [kJ/m ²]					
	PLA/DOA					
	PLA4043D		PLA2003D		PLA3052D	
	average	SD	average	SD	average	SD
0	3.60	0.48	2.96	0.29	2.79	0.41
2	3.80	0.27	4.01	0.57	3.44	0.71
4	3.47	0.25	3.92	0.36	3.17	0.43
6	3.06	0.29	3.74	0.38	3.14	0.37
8	3.03	0.87	3.51	0.29	3.33	0.36
10	3.87	0.55	3.20	0.67	2.90	0.15
12	4.31	0.54	4.11	0.32	3.47	0.58
14	6.45	0.82	4.27	0.31	6.37	0.87

ตารางผนวก ก.7 Impact strength ของ PLA/PID

Plasticizer content [wt.%]	Impact strength [kJ/m ²]					
	PLA/PID					
	PLA4043D		PLA2003D		PLA3052D	
	average	SD	average	SD	average	SD
0	3.60	0.48	2.96	0.29	2.71	0.46
2	3.59	0.33	3.52	0.43	3.26	0.42
4	3.55	0.54	3.48	0.53	2.89	0.40
6	3.47	0.88	3.80	0.63	3.15	0.55
8	3.08	0.48	3.54	0.85	3.11	0.52
10	3.07	0.67	3.03	0.40	3.16	0.68
12	4.20	0.79	3.68	0.43	2.91	0.82
14	3.09	0.42	3.76	0.50	3.06	0.40

ตารางผนวก ก.8 Young's modulus, Tensile strength และ %Elongation at break ของ plasticized PLA fill with Talc

PLA grade	Plasticizer content [% wt]	Talc [phr]	Young's Modulus [MPa]				Tensile strength [MPa]				Elongation at break [%]			
			Polysorb		DOA		Polysorb		DOA		Polysorb		DOA	
PLA4043D	12	0	982 ± 49.73	1404 ± 49.73	33.19 ± 2.75	34.4 ± 1.34	479.80 ± 19.01	20.63 ± 3.64	2034 ± 54.86	1978 ± 72.72	56.2 ± 1.8	23.5 ± 2.5	6.359 ± 0.565	207 ± 44
		5	1570 ± 100.9	1925 ± 60.71	36.5 ± 2.5	29.4 ± 1.8	543.6 ± 20.01	224 ± 18	1421 ± 149.1	1867 ± 72.71	31.1 ± 0.5	21.4 ± 2.2	485.7 ± 21.45	370 ± 50
		10	1421 ± 149.1	1867 ± 72.71	31.1 ± 0.5	21.4 ± 2.2	485.7 ± 21.45	370 ± 50	1473 ± 89.84	1897 ± 117.5	38.2 ± 1.5	22.6 ± 2.9	280.1 ± 19.19	254 ± 22
		15	1830 ± 140.6	1948 ± 68.99	41.7 ± 4.8	25.8 ± 2.1	300.3 ± 9.945	467 ± 52	1837 ± 57.07	2210 ± 90.06	30.3 ± 1.3	24.3 ± 1.8	547.6 ± 7.632	442 ± 58
	14	0	1358 ± 206.87	1439 ± 37.41	44.06 ± 1.87	30.76 ± 1.72	208.52 ± 15.00	38.42 ± 6.35	1358 ± 206.87	1439 ± 37.41	44.06 ± 1.87	30.76 ± 1.72	208.52 ± 15.00	38.42 ± 6.35
		5	1924 ± 70.59	1836 ± 119.7	48.8 ± 2.6	37.3 ± 1.5	11.81 ± 1.65	37.5 ± 10	1856 ± 52.91	1892 ± 99.92	28.9 ± 0.9	27.2 ± 2.1	504.1 ± 10.29	472 ± 74
		10	1796 ± 72.75	2470 ± 31.51	31.6 ± 1.9	25.7 ± 1.5	558.7 ± 11.69	448 ± 49	1796 ± 72.75	2470 ± 31.51	31.6 ± 1.9	25.7 ± 1.5	558.7 ± 11.69	448 ± 49
		15	1240 ± 19.04	1405 ± 55.17	34.02 ± 1.53	31.64 ± 2.70	515.55 ± 11.79	31.16 ± 9.71	1659 ± 131.6	1667 ± 71.19	35.85 ± 4.7	25 ± 4	270.1 ± 43.06	462 ± 61
PLA2003D	12	0	1240 ± 19.04	1405 ± 55.17	34.02 ± 1.53	31.64 ± 2.70	515.55 ± 11.79	31.16 ± 9.71	1644 ± 48.96	1925 ± 49.62	27 ± 1.3	30.2 ± 1.4	540.5 ± 13.51	593 ± 11
		5	1659 ± 131.6	1667 ± 71.19	35.85 ± 4.7	25 ± 4	270.1 ± 43.06	462 ± 61	1644 ± 48.96	1925 ± 49.62	27 ± 1.3	30.2 ± 1.4	540.5 ± 13.51	593 ± 11
		10	1644 ± 48.96	1925 ± 49.62	27 ± 1.3	30.2 ± 1.4	540.5 ± 13.51	593 ± 11	1534 ± 32.83	2241 ± 59.6	30.2 ± 1	29 ± 1.9	513.9 ± 10.95	569 ± 10
		15	1534 ± 32.83	2241 ± 59.6	30.2 ± 1	29 ± 1.9	513.9 ± 10.95	569 ± 10	1378 ± 87.82	1247 ± 72.21	54.01 ± 0.90	35.56 ± 1.85	7.15 ± 1.02	30.76 ± 1.69
	14	0	1378 ± 87.82	1247 ± 72.21	54.01 ± 0.90	35.56 ± 1.85	7.15 ± 1.02	30.76 ± 1.69	1944 ± 67.86	1797 ± 85.87	50.6 ± 4.4	31.2 ± 2.2	7.43 ± 1.603	33.7 ± 9.1
		5	1944 ± 67.86	1797 ± 85.87	50.6 ± 4.4	31.2 ± 2.2	7.43 ± 1.603	33.7 ± 9.1	1574 ± 26.41	1919 ± 15.57	26.9 ± 2.5	20.8 ± 0.8	520.1 ± 74.94	333 ± 32
		10	1574 ± 26.41	1919 ± 15.57	26.9 ± 2.5	20.8 ± 0.8	520.1 ± 74.94	333 ± 32	1583 ± 30.26	2132 ± 64.32	27.6 ± 1.3	27.8 ± 0.7	537.2 ± 9.111	626 ± 56
		15	1583 ± 30.26	2132 ± 64.32	27.6 ± 1.3	27.8 ± 0.7	537.2 ± 9.111	626 ± 56	1408 ± 96.68	1361 ± 78.55	50.42 ± 1.05	30.45 ± 2.17	22.29 ± 4.94	23.23 ± 3.87
PLA3052D	14	0	1408 ± 96.68	1361 ± 78.55	50.42 ± 1.05	30.45 ± 2.17	22.29 ± 4.94	23.23 ± 3.87	1482 ± 50.67	1786 ± 54.03	29.9 ± 1.6	27 ± 0.4	556.8 ± 16.4	421 ± 40
		5	1482 ± 50.67	1786 ± 54.03	29.9 ± 1.6	27 ± 0.4	556.8 ± 16.4	421 ± 40	1712 ± 72.72	2071 ± 51.38	32.5 ± 3	27.7 ± 0.9	567.3 ± 15.96	435 ± 41
		10	1712 ± 72.72	2071 ± 51.38	32.5 ± 3	27.7 ± 0.9	567.3 ± 15.96	435 ± 41	1909 ± 29.93	2217 ± 105.8	37 ± 2	27.8 ± 2.1	268.7 ± 30.93	580 ± 81
		15	1909 ± 29.93	2217 ± 105.8	37 ± 2	27.8 ± 2.1	268.7 ± 30.93	580 ± 81						

ตารางผนวก ก.9 Impact strength ของ PLA/DOA/Talc

Plasticizer content [wt.%]	Talcum content [phr]	Impact strength [kJ/m ²]					
		PLA/DOA/Talc					
		PLA4043D		PLA2003D		PLA3052D	
		average	SD	average	SD	average	SD
12	0	4.31	0.54	4.11	0.32	3.47	0.58
	5	4.44	0.58	3.86	0.32	4.18	0.51
	10	4.46	0.52	5.61	0.69	5.01	0.80
	15	6.97	0.58	5.73	0.63	6.25	0.76
14	0	6.45	0.82	4.27	0.31	6.37	0.87
	5	7.98	0.75	6.20	0.50	5.24	0.58
	10	6.55	0.51	6.03	0.68	5.62	0.64
	15	6.37	0.84	5.82	0.37	5.50	0.37

ตารางผนวก ก.10 Impact strength ของ PLA/PID/Talc

Plasticizer content [wt.%]	Talcum content [phr]	Impact strength [kJ/m ²]					
		PLA/PID/Talc					
		PLA4043D		PLA2003D		PLA3052D	
		average	SD	average	SD	average	SD
12	0	4.20	0.79	3.68	0.43	2.91	0.82
	5	3.80	0.48	3.46	0.60	3.62	0.56
	10	4.29	0.67	3.75	0.37	3.53	0.42
	15	4.51	0.50	4.14	0.61	3.92	0.50
14	0	3.09	0.42	3.76	0.50	3.06	0.40
	5	3.82	0.57	3.48	0.78	3.67	0.44
	10	3.72	0.62	3.81	0.49	3.98	0.57
	15	3.57	0.40	3.79	0.46	4.06	0.90



การประชุมวิชาการระดับชาติ "มศว วิจัย" ครั้งที่ 11
วันที่ 29-30 มีนาคม 2561 มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

SWURES11-052: สมบัติของพอลิแลกติกแอซิดต่างชนิดกันที่มีการเติม

พลาสติกไซเซอร์และทัลคัม

PROPERTIES OF DIFFERENT POLY (LACTIC ACID) GRADES FILLED WITH PLASTICIZER AND TALCUM

ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์^{1*}, จันจิรา สีสอน¹, มนัส แซ่दान², ยัง กิกวี³

Supakij Suttirueangwong^{1}, Janjira Seesom¹, Manus Seadan², Yong Kok Wee³*

¹ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology,
Silpakorn University.

²คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร

²Faculty of Science, Silpakorn University.

³บริษัท ล็อดเก็ค สิงคโปร์ จำกัด ประเทศสิงคโปร์

³Roquette Singapore Pte Ltd. Singapore.

*Corresponding author, E-mail: suttirueangwong_s@su.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของปริมาณการเติมพลาสติกไซเซอร์และสารเติมเต็มลงในพอลิแลกติกแอซิดต่างชนิดกัน ประกอบไปด้วย พอลิแลกติกแอซิดเกรดเป่า (PLA 4043D) เกรดอัดรีด (PLA 2003D) และเกรดฉีด (PLA 3052D) เป็นต้น พลาสติกไซเซอร์ที่ใช้คือพอลิซอร์บ (Polysorb®ID46) ในปริมาณการเติมตั้งแต่ 0 ถึง 14 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก โดยทำการผสมในเครื่องผสมแบบปิด ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลไหล ด้วยเครื่องทดสอบการไหลของพลาสติก พบว่าค่าดัชนีการไหล มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณพลาสติกไซเซอร์เพิ่มขึ้น ผลการทดลองเชิงกลพบว่า เมื่อปริมาณพลาสติกไซเซอร์เพิ่มขึ้น ส่งผลให้มอดูลัสของยัง (Young's modulus) และแรงต้านทานการดึง (tensile strength) ลดลง ในขณะที่ร้อยละการยืดของชิ้นทดสอบที่จุดขาด (%elongation at break) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเติมพลาสติกไซเซอร์ในปริมาณมากกว่า 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิแลกติกแอซิดทุกชนิด ผลการทดสอบ สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analysis, DMA) พบว่าพิกัดสัมประสิทธิ์การดูดซับแรง (Damping Coefficient, Tan Delta) เลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำลง เมื่อเติมพลาสติกไซเซอร์เพิ่มมากขึ้น ในส่วนของการเติมสารเติมเต็มหรือทลนั้น ปริมาณการเติมอยู่ในช่วง 3 ถึง 15 phr โดยเติมลงในพอลิแลกติกแอซิดที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ในปริมาณ 12 และ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ผลการทดสอบเชิงกลพลวัตแสดงค่ามอดูลัสสะสม (storage modulus, G') และค่าความหนืดเชิงซ้อนหรือ (Complex viscosity) ที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณทลเพิ่มมากขึ้น พอลิแลกติกแอซิดที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแสดงสมบัติเชิงกลที่เด่นชัดกว่าพอลิแลกติกแอซิดที่เติมพลาสติกไซเซอร์ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากการเติมพลาสติกไซเซอร์ 14 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแสดงอัตราการลดลงของมอดูลัสของยังและความต้านทานแรงดึงที่น้อยกว่าพอลิแลกติกแอซิดที่เติมพลาสติกไซเซอร์ 12 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในขณะที่ร้อยละการยืดของชิ้นทดสอบที่จุดขาดยังคงมีค่าสูงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิแลกติกแอซิดบริสุทธิ์ที่ผ่านกระบวนการความร้อนเช่นเดียวกัน เมื่อพิจารณาความแตกต่างของชนิดของพอลิแลกติกแอซิดพบว่า พอลิแลกติกแอซิดเกรดเป่า การเติมทลในปริมาณมากส่งผลให้มอดูลัสของยังมีค่าเพิ่มขึ้นและยังคงแสดงค่าร้อยละการยืดของชิ้นทดสอบที่จุดขาดที่สูง

สำคัญ: พอลิแลกติกแอซิด พลาสติกไซเซอร์ สารเติมเต็ม

การประชุมวิชาการระดับชาติ "มศว วิจัย" ครั้งที่ 11
วันที่ 29-30 มีนาคม 2561 มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

Abstract

The aim of this research was to study the effect of plasticizer content and filler on the mechanical properties of poly (lactic acid). The different poly (lactic acid) grades, PLA 4043D, PLA 2003D and PLA 3052D, were selected and melt-mixed with 2 to 14 wt% of Polysorb®ID46 as a plasticizer via an internal mixer. The melt flow index increased with the amounts of plasticizers added. The tensile results demonstrated that upon increasing concentrations of plasticizers, it resulted in a decreased Young's modulus and tensile strength whereas elongation at break increased drastically when adding of the plasticizer above 12 wt% (~330%) for all PLA grades. $Tan\delta$ peaks of plasticized PLA were shifted to the lower temperature with increasing plasticizer concentrations. 3-15 phr of Talcum was then added to 12 wt% and 14 wt% of the plasticizer in PLA. The DMA results showed that when Talcum contents were increased for both plasticized PLA ratios, the storage modulus and the complex viscosity tended to increase. The effect on mechanical properties was less pronounced for 12 wt% plasticized PLA compared to 14 wt% plasticized PLA because it showed the slow decreasing rate of Young's modulus and tensile strength whereas the elongation at break was still very high compared with neat PLA. For PLA 4043D, the addition of even higher amounts of Talcum could increase Young's modulus and tensile strength while maintaining the elongation property.

Keywords: polylactide(PLA), plasticizer, filler

Introduction

Poly(lactide (PLA) is a biodegradable aliphatic polyester with a good transparency and high tensile strength. It has been recently used in a wide spectrum of applications; from single-used items to durable products. However, its brittleness and cost become the major drawback. Balancing between the mechanical properties and cost with being biodegradable are important factors for PLA to be more competitive to existing commercial plastics. To improve its brittleness, many methods such as copolymerization, blending with other flexible polymers and plasticization have been extensively applied. A number of plasticizers have been reported for PLA. These included glycerol [1], sorbitol [1], lactic acid oligomers [2], citrate esters [3], and poly(ethylene glycol) [4].

C.Courgneau. et al. [5] studied Acetyl tributyl citrate (ATBC) and poly(ethylene glycol) 300 (PEG) as plasticizers for PLA. The results showed the decrease in T_g due to ATBC addition. When modeled with Fox's law, it showed the absence of phase separation in spite of adding up to 17 wt% of plasticizer. This confirmed the miscibility of PLA and ATBC. The contents of equal or higher than 13 wt% of ATBC yielded a substantial improvement of the elongation at break, becoming higher than 300%. The choice of plasticizers employed should also take into account its biodegradability, non-toxicity, low migration rates and good miscibility and solubility with PLA matrix by producing a homogeneous blend and most preferable from renewable resources. In the recent years, Roquette Company has introduced biobased plasticizers Polysorb®, which is a composition of isosorbide diesters made from renewable raw materials. It was first recommended for plasticizing poly(vinyl chloride). Adding the plasticizer alone could to some extent improve the brittleness whereas the cost of compound is higher. The addition of fillers is one of the simple ways to reduce the cost of the compound without any expense of desired properties. As reported in the literature, T. F. Cipriano. et al. [6] studied the

rheological and morphological properties of PLA and Talcum composites. The results showed that the addition of the Talcum to the PLA matrix decreased system viscosity, thus highlighting the filler's lubricant effect. As Talcum content increased, system's viscosity also increased, providing material with higher elastic behavior. F. Yu. et al. [7] studied the effects of Talcum on the Mechanical Properties of PLA. The results of tensile test showed that the elongation at break increased with Talcum content up to 18.1 wt% with obvious changes in fracture behavior, changing from brittle to ductile, when Talcum content increased to 24.3%. The addition of both PEG and nano-Talcum in PLA was reported by X. Shi. et al. [8]. The results showed that the addition of Talcum increased Young's modulus. PEG had the plasticization effect of increasing the break deformation while sharply decreasing the stiffness and the strength of PLA. The synergistic effect of nanofillers and plasticizer achieved the balance between the stiffness and the toughness of PLA.

Amounts these reported, there have not yet been any investigations for comparing different grades of PLA. The addition of both Polysorb® and Talcum has not yet been reported elsewhere. Therefore, this work was aimed to study the effect of Polysorb® contents with and without Talcum on different grades of polylactic acid. The mechanical and rheological properties of Talcum-filled plasticized PLA was investigated.

Objectives

- Study the effect of plasticizer (Polysorb®) contents on PLA properties.
- The mechanical and rheological properties of Talcum-filled in plasticized PLA was investigated.
- Study the effect of difference grade of PLA on plasticized PLA.

Methods

Materials

PLA NatureWorks® Ingeo™ 4043D, 2003D and 3052D having MFI 6, 6 and 14 g/10 min (210 °C, 2.16 kg) from specification data sheet of NatureWorks, respectively were purchased from NatureWorks LLC, USA. Liquid Polysorb® ID4 6 (isosorbide diesters, PID) was kindly supplied by Roquette Singapore Pte Ltd. Talcum with particle size <45 microns was purchased from Haichen Minchem Co., Ltd, Thailand.

Melt-mixed of plasticized PLA and plasticized PLA filled with Talcum

PLA and Talcum were dried at 60 °C for 6 hours and 80 °C for 4 hours, respectively prior to use. PLA/Polysorb® and PLA/ Polysorb®/Talcum prepared by melt-mixed in an internal mixer with screw speed 60 rpm, at 190 °C for 15 min. The contents of Polysorb® were 2, 4, 6, 8, 10, 12 and 14 wt% of PLA, which were then referred as PID2, PID4, PID6, PID8, PID10, PID12 and PID14, respectively. Talcum-filled plasticized PLA was prepared with 3, 6, 9, 12 and 15 phr of Talcum in 12 wt% and 14 wt% plasticized PLA. These were referred to PID12+3T, PID12+6T, PID12+9T, PID12+12T, PID12+15T.

การประชุมวิชาการระดับชาติ "มศว วิจัย" ครั้งที่ 11
วันที่ 29-30 มีนาคม 2561 มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

Table 1 Formulation of plasticized PLA and plasticized PLA filled with Talcum.

Formulation	Ingredient		
	PLA(g)	Plasticizers (wt%)	Filler (phr)
		PID	Talcum
neat PLA	100	0	-
PID2	98	2	-
PID4	96	4	-
PID6	94	6	-
PID8	92	8	-
PID10	90	10	-
PID12	88	12	-
PID14	86	14	-
PID12+3T	88	12	3
PID12+6T	88	12	6
PID12+9T	88	12	9
PID12+12T	88	12	12
PID12+15T	88	12	15
PID14+3T	86	14	3
PID14+6T	86	14	6
PID14+9T	86	14	9
PID14+12T	86	14	12
PID14+15T	86	14	15

Characterization and testing

Melt flow index (MFI) was measured 190 °C and 2.16 kg according to ASTM D1238.

The tensile specimens were prepared by compression molding at 190 °C. Tensile testing was carried out by universal testing machine (Instron, Model 5969, USA) equipped with a 5 kN load cell at a crosshead speed of 10 mm/min, according to ASTM D638 (type V).

Dynamic mechanical analysis of plasticized PLA and plasticized PLA filled with Talcum was performed by using a Modular Compact Rheometer (MCR302), Anton Paar GmbH. Plasticized PLA samples were analyzed from

30-90 °C temperature range at a heating rate of 3 °C/min and 1 Hz frequency. Rectangular samples of size 40 x 10 x 1.16 mm³ in temperature scan mode. Plasticized PLA filled with Talcum were analyzed from 0.1-1000 Hz frequency range at 190 °C and using a gap size 1 mm in frequency sweep test.

Results

Plasticized PLA

Mechanical properties

It should be noted that three PLA grades investigated in this work differ in terms of D-isomer contents and molecular weights. PLA 4043D, 2003D and 3052D have comparable D-isomer contents. The molecular weight of PLA 4043D is similar to PLA 2003D whereas the lowest molecular weight is PLA 3052D, as reported elsewhere [8-9]. These differences may influence the plasticization. The effect of plasticizer contents on mechanical properties of three investigated PLA grades was represented in Figure 1. Young's modulus, tensile strength and elongation at break of all neat PLA grades were around 1,600 MPa, 100 MPa and 8%, respectively. It was found that upon increasing concentrations of plasticizers (Polysorb®ID46), it resulted in the decrease in Young's modulus and tensile strength whereas the elongation at break increased when compared to neat PLA. It was also observed that the mechanical behavior of plasticized PLA abruptly changed from brittle to ductile when adding 12 wt% (PID12) and 14 wt% (PID14) of plasticizers. This was due to the fact that the plasticizer reduced the intermolecular forces and caused the increased mobility of polymer chains, thus enhancing the flexibility of the plasticized PLA. M. Baiardo, et al. [10] investigated PLA/PEG 1.5K and PLA/ATBC systems and found that when increasing plasticizer content, the tensile modulus and tensile strength decreased, while the elongation at break increased. Inspection of the elongation at break values showed that a very significant change of elongation (5% to 194% of PEG 1.5K and 7% to 218% of ATBC) occurred at 12.5 wt% plasticizer content, depending on the types of plasticizer employed. In this work, for all PLA grades, the elongation at break was dramatically improved above 330% when the contents of the plasticizer were above 12%wt. However, Young's modulus and tensile strength were slightly decreased when compared to neat PLA, as shown in Figure 1.

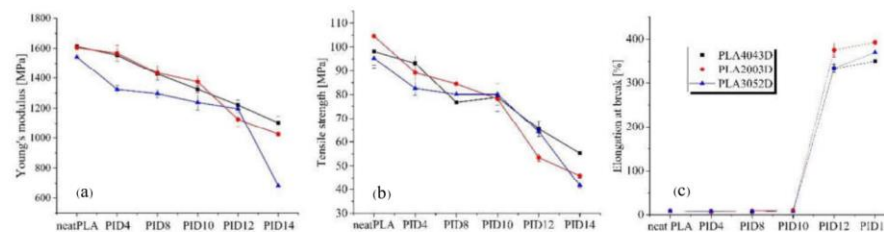


Figure 1. Young's modulus (a), tensile strength (b) and Elongation at break (c) of neat PLA and plasticized PLA for PLA 4043D, 2003D and 3052D.

Melt Flow Index (MFI)

Figure 2a illustrated the melt flow index (MFI) of neat PLA; PLA 3052D, PLA 2003D and PLA 4043D, and plasticized PLA 4043D. MFI values tended to increase with the increase of plasticizer contents. This result could be observed for all PLA grades (data not shown). The addition of plasticizers increased the polymer chain mobility which implied a reduction in viscosity, hence increasing MFI of plasticized PLA 4043D.

การประชุมวิชาการระดับชาติ "มศว วิจัย" ครั้งที่ 11
วันที่ 29-30 มีนาคม 2561 มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

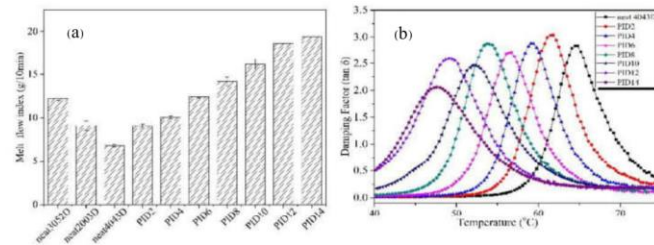


Figure 2. (a) Melt Flow Index (MFI) of neat PLA 3052D, 2003D and 4043D, and plasticized PLA 4043D and (b) damping factor ($\tan \delta$) with temperature of the neat PLA and plasticized PLA 4043D.

Dynamic Mechanical properties

The damping peaks occurred in the region of T_g is associated with the movement of small groups and chains of molecules within the polymer structure. Figure 2b also showed that damping factor ($\tan \delta$) of the samples as a function of temperature. T_g could be determined from the $\tan \delta$ peaks. Thus, T_g decreased with increasing plasticizer content added. $\tan \delta$ peaks of plasticized PLA 4043D were shifted from 65 °C to 47 °C with increasing plasticizer concentrations. The width of the $\tan \delta$ peaks also became broader than that of the neat PLA with increasing plasticizer contents, suggesting that there were higher molecular relaxations in plasticized PLA compared to that of neat PLA. In addition, the width of the $\tan \delta$ peaks was indicative of the increased volume of the interface with further addition of plasticizer. Similar results were also reported by V.S.Giita Silverajah, et al. [4]. These results are in good agreement with the elongation at break from mechanical properties and melt flow index.

Plasticized PLA filled with talcum

Mechanical properties

Figure 3 showed the mechanical properties of all PLA grades plasticized with 12 wt% and 14 wt% and filled with and without Talcum. For Young's modulus and tensile strength of Talcum-filled plasticized were presented Figure 3a and 3b, respectively. It was found that Young's modulus and tensile strength tended to increase with increasing Talcum loading for all PLA grades. The elongation at break as shown in Figure 3c, it resulted that changed depended on PLA grade. Based on this finding, it could be concluded that different PLA grades also exhibited different balances of these properties. In the case of PLA 4043D showed increased Young's modulus and tensile strength when increasing Talcum content while elongation at break was high value. For the mechanical properties of Talcum-filled plasticized PLA 2003D. Young's modulus and tensile strength were similar to that of PLA 4043D, but the elongation at break dropped when adding up to 15 phr of Talcum compared to plasticized PLA. The effect of Talcum on the elongation at break of Talcum-filled plasticized PLA 3052D was most pronounced. It was drastically dropped after adding 6 phr of Talcum (dropped by 85.17% and 78.34% from 12%wt and 14%wt plasticized PLA, respectively). The results suggested that Talcum acted as the reinforcement fillers while the plasticizer was effective at enhancing the PLA chain mobility. The balance of the stiffness and toughness of PLA was achieved by the combination of both Talcum and plasticizer [8]. However, this balance was lost only after adding small amount of Talcum for PLA 3052D. This effect was less pronounced for PLA 4043D and 2003D, probably due to their higher molecular weights.

การประชุมวิชาการระดับชาติ "มศว วิจัย" ครั้งที่ 11
วันที่ 29-30 มีนาคม 2561 มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

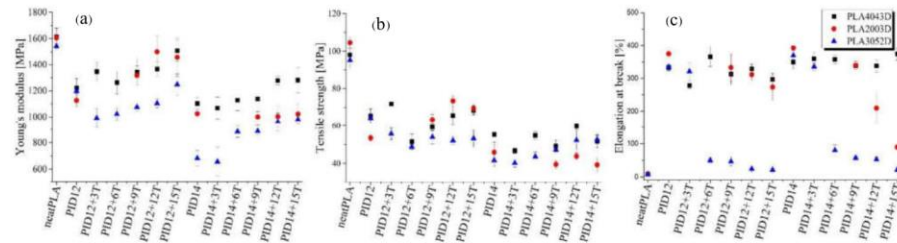


Figure 3. Young's modulus (a), tensile strength (b) and Elongation at break (c) of neat PLA, plasticized PLA and Talcum-filled plasticized PLA for PLA 4043D, 2003D and 3052D.

Dynamic Mechanical properties

Figure 4 showed the complex viscosity, storage modulus and loss modulus on the investigated frequencies of plasticized PLA and plasticized PLA filled with Talcum compared with those of different neat PLA grades. Neat PLA exhibited the complex viscosity value around 2,500 Pa.s. The complex viscosity (Figure 4a) of all samples exhibited the Newtonian behavior at angular frequencies lower than 7 rad/s. After such values, the complex viscosity decreased showing shear thinning behavior. Upon increasing amount of plasticizer it resulted in the decreased complex viscosity. This was the effect of more disentanglement of PLA chain due to increased segmental mobility. On the other hand, the addition of the higher amount of Talcum could cause an increase in the complex viscosity, where this such an increase generally depended on the concentration, particle size, particle size distribution and shape of the fillers. The presence of Talcum particles could disrupt the polymer flow and hinder the mobility of polymer chain segment [11]. The corresponding storage and loss moduli were shown Figure 4b and 4c, respectively. The moduli of neat PLA was higher than that of the other samples in the all frequency range and showed more shear thinning behavior. As expected, the moduli of plasticized PLA decreased with increasing plasticizer loading at all frequency. Whereas the increasing Talcum loading resulted in the increased moduli. It might be due to the fact that the use of plasticizer reduced the intermolecular force and increased the mobility of polymer chain, at the same time Talcum hindered the mobility of polymer chain. All samples exhibited the rheological of typical terminal behavior of polymer melt as characterized by lower the storage modulus compared to the loss modulus. In addition, the storage modulus and loss modulus showed an increased difference with decreasing frequency.

การประชุมวิชาการระดับชาติ "มศว วิจัย" ครั้งที่ 11
วันที่ 29-30 มีนาคม 2561 มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

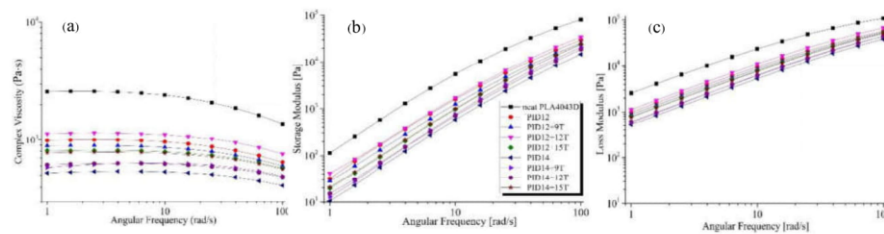


Figure 4. Complex viscosity (a), storage modulus (G') (b) and loss modulus (G'') of neat PLA, plasticized PLA and plasticized PLA filled with Talcum for PLA 4043D.

Conclusions and Discussion

The tensile results demonstrated that upon increasing concentrations of plasticizers, it resulted in a decreased Young's modulus and tensile strength whereas the elongation at break increased drastically when adding of the plasticizer above 12 wt% (330%) for all PLA grades. PLA 4043D and PLA 2003D were showed slightly decreased Young's modulus when increasing plasticizer content, whereas elongation at break was still high. $\tan \delta$ peaks of plasticized PLA were shifted to the lower temperature with increasing plasticizer concentrations. Dynamic mechanical and mechanical properties of Talcum filled plasticized PLA samples were recorded. The results showed that when increasing Talcum contents in plasticized PLA of both ratios, the complex viscosity, storage modulus and loss modulus tended to increase. The effect on mechanical properties was less pronounced for 12 wt% plasticized PLA, compared to 14 wt% plasticized PLA because it showed the slow decreasing rate of Young's modulus and tensile strength whereas the elongation at break was still very high compared with neat PLA. For PLA 4043D, the addition of even higher amounts of Talcum could increase Young's modulus and tensile strength while maintaining the elongation property.

Acknowledgements

The authors would like to gratefully thank Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Thailand for financial supports and Roquette Singapore Pte Ltd for kindly supplying Polysorb®.

References

- [1] H.Li, M. A. and Huneault. (2010). Comparison Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends. *Appl. Phys.* 119: 2439–2448.
- [2] Burgos, Nuria, Martino, V. P., Jiménez, and Alfonso. (2013). Characterization and ageing study of poly(lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polymer Degradation and Stability.* 98(2): 651-658.
- [3] L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Dave, R. A. Gross and S.P. Mccarthy. (1997). Citrate Esters as Plasticizers for Poly (lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science.* 66: 1507–1513.

การประชุมวิชาการระดับชาติ "มศว วิจัย" ครั้งที่ 11
วันที่ 29-30 มีนาคม 2561 มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

- [4] V. S. Giita Silverajah, Nor Azowa Ibrahim and N. Zainuddin. (2012). Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Poly(lactic acid)/Epoxidized Palm Olein Blend. *Molecules*. 17: 11729-11747.
- [5] C. Courgneau, S. Domenek, A. Guinault, L. Avérous and V. Ducret. (2011). Analysis of the Structure-Properties Relationships of Different Multiphase Systems Based on Plasticized Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 19(2): 362-371.
- [6] T. F. Cipriano and A.L.N.d. Silva. (2014). Thermal, Rheological and Morphological Properties of Poly (Lactic Acid) (PLA) and Talc Composites. *Polimeros*. 24: 276-282.
- [7] F. Yu, T. Liu, X. Zhao, X. Yu, A. Lu, and J. Wang. (2012). Effects of talcum on the mechanical and thermal properties of polylactide. *Journal of Applied Polymer Science*. 125(S2): 99-109.
- [8] X. Shi, Z. Guangcheng, V. P. Thanh and L. Andrea. (2015). Synergistic Effects of Nucleating Agents and Plasticizers on the Crystallization Behavior of Poly(lactic acid). *Molecules*. 20: 1579-1593.
- [9] B. Mallet, L. Khalid and M. Abderrahim. (2013). Improvement of Blown Film Extrusion of Poly(Lactic Acid): Structure–Processing–Properties Relationships. *Polymer engineering and science*. 1-18.
- [10] M. Baiardo, F. Giovanna, S. Mariastella, R. Michel, L. David, R. Kurt, and W. Erich. (2003). Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid). *Appl. Phys*. 90: 1731–1738.
- [11] D. Shumigin, Elvira Tarasova, Andres Krumme and P. Meier. (2011). Rheological and Mechanical Properties of Poly(lactic) Acid/Cellulose and LDPE/Cellulose Composites. *Materials science*. 17(1): 32-37.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาว จันจิรา สีสอน
วัน เดือน ปี เกิด	27 สิงหาคม 2534
สถานที่เกิด	จังหวัดชลบุรี
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2547 สำเร็จการศึกษาระดับประถมศึกษาจากโรงเรียนวัดบ้านจิว จังหวัดชลบุรี พ.ศ. 2550 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้นจากโรงเรียนพานทอง จังหวัดชลบุรี พ.ศ. 2553 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนพนัส พิทยาคาร จังหวัดชลบุรี พ.ศ. 2557 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปี โตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ จากคณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรมมหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ ภาควิชา วิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรมมหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม
ที่อยู่ปัจจุบัน	29/1 หมู่ที่ 9. ตำบลมาบโป่ง อำเภอพานทอง จังหวัดชลบุรี 20160

