การเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิตระหว่างพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพและกากกาแฟสำหรับใช้งานทางการเกษตร

โดย
นายกฤติน บ่อแก้ว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต
ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิตระหว่างพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพและกากกาแฟ
สำหรับใช้งานทางการเกษตร

โดย
นายกฤติน บ่อแก้ว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต
ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2560
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

PREPARATION OF POLYMER COMPOSITE FROM BIODEGRADABLE POLYMERS AND COFFEE BEAN WASTE FOR AGRICULTURE APPLICATION

By

MR. Kittin BORKAEW

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	การเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิตระหว่างพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพและกากกาแฟสำหรับใช้งานทางการเกษตร
โดย	กฤติน บ่อแก้ว
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)

พิจารณาเห็นชอบโดย

.... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เฆษะปะบุตร)

.... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

.... ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุดศิริ เหมศรี)

.... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก

(รองศาสตราจารย์ ดร. จุฑารัตน์ ปรัชญาวรากร)

58402201 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต
คำสำคัญ : พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต, พอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต, กากกาแฟ, การปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟต

นาย กฤติน บ่อแก้ว: การเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิตระหว่างพอลิเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพและกากกาแฟสำหรับใช้งานทางการเกษตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์

งานวิจัยนี้จัดทำขึ้นเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการปรับปรุงสมบัติของ PBS และนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุใช้สอยทางการเกษตร โดยแบ่งงานวิจัยออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกทำการปรับปรุงสมบัติของ PBS ด้วย PBAT ในปริมาณ 5 10 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมี Perkadox14S ปริมาณคงที่ 0.001 phr เป็นสารริเริ่มการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง ทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder ทำการทดสอบสมบัติด้านต่างๆ เพื่อให้หาอัตราส่วนที่เหมาะสม จากการทดสอบพบว่าสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติม PBAT ในปริมาณต่างๆมีค่าไม่แตกต่างจากฟิล์ม PBS แต่เมื่อทำการเติม Perkadox พบว่าฟิล์มที่อัตราส่วน 85/15p มีสมบัติเชิงกลและลักษณะทางกายภาพที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากที่อัตราส่วนผสมนี้จะมีสัดส่วนระหว่าง Perkadox ต่อ PBS ที่สูง ซึ่งอาจเกิดการตัดสายโซ่ (Chain scission) ได้มาก ส่งผลให้ความหนืดของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีความใกล้เคียงกัน ทำให้มีความเข้ากันได้มากขึ้น สำหรับสมบัติทางความร้อนพบว่าการเติม PBAT จะทำให้เกิดการขัดขวางการตกผลึกของ PBS แต่เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเทียบกับฟิล์ม PBS จากนั้นในส่วนที่สองทำการเตรียมฟิล์มคอมพอสิตที่มีการผสมกากกาแฟ (SCG) และกากกาแฟที่มีการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟตไว้ (SCGN) ในปริมาณ 3 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการทดสอบสมบัติต่างๆพบว่าการเติมกากกาแฟส่งผลให้สมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ลดลง เนื่องจากความเข้ากันไม่ได้ของแต่ละวัฏภาคซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM ผลการทดสอบความสามารถในการดูดซับความชื้นพบว่าแผ่นฟิล์มคอมพอสิตสามารถดูดซับความชื้นได้เพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PBS จากการศึกษาการปลดปล่อย $(NH_4)_2SO_4$ ในน้ำพบว่าการแพร่ออกของ $(NH_4)_2SO_4$ ที่ถูกดูดซับในกากกาแฟจากฟิล์มคอมพอสิต มีปริมาณน้อยกว่าฟิล์ม PBS ที่ทำการเติม $(NH_4)_2SO_4$ เข้าไปโดยตรงในช่วงแรก สำหรับการย่อยสลายในดินพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณกากกาแฟ ทำให้แผ่นฟิล์มมีแนวโน้มเกิดการย่อยสลายได้เร็วขึ้น น่าจะเป็นผลมาจากการเกิดไฮโดรไลซิสของ PBS เพิ่มขึ้นจากการดูดความชื้นได้ดีเมื่อผสมกากกาแฟ

58402201 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)
Keyword : Poly(butylene succinate), Poly(butylene adipate-co-terephthalate), Spent coffee ground, Ammonium sulfate release

MR. KITTIN BORKAEW : PREPARATION OF POLYMER COMPOSITE FROM BIODEGRADABLE POLYMERS AND COFFEE BEAN WASTE FOR AGRICULTURE APPLICATION THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR NATTAKARN HONGSRIPHAN, D.Eng.

This research was aimed to study feasibility to improve properties of PBS to be suitable for agriculture application. The study was divided into two parts. The first part was performed to improve properties of PBS by blending with PBAT in 5, 10, 15 and 20 wt%. Perkadox14S was incorporated 0.001 phr as initiator for crosslinking then prepared into films with a cast film extruder. The reactive blending using Perkadox in 85/15p film gave the best physical mechanical properties. This was due to this composition had high ratio of Perkadox to PBS that could induce high chain scission to occur. As the chain scission was occurred, the blending of PBS and PBAT had similar melt viscosity and more compatibility. DSC analysis indicated that polymer blend had lower crystallinity when PBAT was incorporated. From TGA investigated that thermal stability of polymer blend appeared no significantly difference from PBS. In the second part, the suitable ratio of PBS/PBAT was mixed with spent coffee ground (SCG) and ammonium sulfate adsorbed spent coffee ground (SCGN) in 3, 5 and 10 wt% then fabricated into composite films. The mechanical properties of composite films were decreased due to incompatibility between fillers and polymer that agreeable with SEM. Moisture absorption results indicated that the composite films absorbed higher moisture content than PBS film. From $(NH_4)_2SO_4$ release test, it showed that diffusion of $(NH_4)_2SO_4$ from SCGN composite films was lower than PBS film added $(NH_4)_2SO_4$ directly in initial of the test. Compared to PBS film, the biodegradability of composite films was improved due to higher hydrolysis of PBS from better moisture absorption when adding SCG.

กิตติกรรมประกาศ

การดำเนินงานวิจัยและปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ สามารถสำเร็จลุล่วงได้ ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่คอยให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะในการปรับปรุงแก้ไขเป็นอย่างดีตลอดการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เฆษะปะบุตร รองศาสตราจารย์ ดร. จุฑารัตน์ ปรัชญาวรากร และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุดศิริ เหมศรี ที่สละเวลาในการตรวจสอบและแนะนำแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ในการสอบวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จันทร์ฉาย ทองปิ่น สำหรับความอนุเคราะห์ Crucible pan สำหรับการทดสอบ TGA ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านของภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่อบรมสั่งสอนให้ความรู้ สนับสนุนทุนการศึกษาและทุนวิจัยในการดำเนินงานวิจัยครั้งนี้ รวมทั้งการสนับสนุนด้านห้องปฏิบัติการและอุปกรณ์เครื่องมือวิเคราะห์ทดสอบต่างๆ

ขอขอบคุณ คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ และคุณไพโรจน์ ตั้งศุภธวัช วิศวกรประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ ที่ให้ความช่วยเหลือในการจัดเตรียมอุปกรณ์ สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการทำงานวิจัยตลอดจนวิธีการใช้เครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ นายอารักษ์ พินผึ้ง ศิษย์เก่าผู้สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโทของภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่แนะนำและให้คำปรึกษาเกี่ยวกับงานวิจัยนี้ และขอขอบคุณรุ่นพี่ปริญญาโท ตลอดจนเพื่อนๆที่ให้ความช่วยเหลือจนกระทั่งงานวิจัยนี้สำเร็จตามที่วางแผนไว้

ขอขอบคุณบริษัท พีทีทีเอ็มซีซี ไบโอเคม จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์เม็ดพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) และบริษัท เขาช่องอุตสาหกรรม 1979 จำกัด สำหรับความอนุเคราะห์กากกาแฟ สำหรับใช้ในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณบิดา มารดา และคุณยาย ที่ให้การอุปการะ เป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนการศึกษาแก่ผู้ทำวิจัยมาโดยตลอด

กฤติน บ่อแก้ว

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .... จ

กิตติกรรมประกาศ .... ฉ

สารบัญ .... ช

สารบัญตาราง .... ญ

สารบัญรูปภาพ .... ฏ

บทที่ 1 บทนำ 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของเรื่อง 1

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 3

1.3 กรอบแนวความคิดงานวิจัย 3

1.4 ขอบเขตของการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย 4

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย 4

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย 7

บทที่ 2 ความรู้ทั่วไป บทความและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 8

2.1 พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ 8

2.2 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate); PBS) 9

2.3 พอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต (Poly(butylene adipate-co-terephthalate); PBAT) 12

2.4 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับกากกาแฟ 14

2.5 ความรู้เกี่ยวกับปุ๋ยและธาตุอาหารของพืช 16

2.6 บทความและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 21

บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย 39
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย 39
3.2 เครื่องมือที่ใช้ดำเนินการวิจัย 40
3.3 วิธีการวิจัย 41
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง 54
4.1 การศึกษาสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตกับพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต 54
4.1.1 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม 54
4.1.2 การศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม 57
4.1.3 การศึกษาสมบัติเชิงรีออโลยีของพอลิเมอร์ผสม 61
4.1.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงกลแบบไดนามิกส์ 64
4.1.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม 69
4.1.6 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม 73
4.2 การศึกษาสมบัติต่างๆของฟิล์มคอมพอสิต 75
4.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของกากกาแฟ 75
4.2.2 การศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มคอมพอสิต 78
4.2.3 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมพอสิต 83
4.2.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิต 84
4.2.5 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิต 87
4.2.6 การศึกษาความสามารถในการดูดซับความชื้นของฟิล์มคอมพอสิต 90
4.2.7 การศึกษาความสามารถในการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตในน้ำของฟิล์มคอมพอสิต 98
4.2.8 การศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในดินของฟิล์มคอมพอสิต 100
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ 103

5.1 สรุปผลการวิจัย 103
5.2 ข้อเสนอแนะ 105
ภาคผนวก 106
ภาคผนวก ก. ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่างๆ 107
ภาคผนวก ก.1 ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสมบัติการดึงยืด 108
ภาคผนวก ก.2 ข้อมูลจากการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC 110
ภาคผนวก ก.3 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA 115
ภาคผนวก ก.4 ข้อมูลจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR 126
ภาคผนวก ก.5 ข้อมูลจากการทดสอบความสามารถในการดูดซับความชื้น 127
ภาคผนวก ก.6 ข้อมูลจากการทดสอบความสามารถในการปลดปล่อย $(NH_4)_2SO_4$ ในน้ำ .. 128
ภาคผนวก ข. การคำนวณ 129
ภาคผนวก ข.1 วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณประจุแอมโมเนียในสารละลายตามวิธีการเปรียบเทียบความเข้มของสี 130
ภาคผนวก ข.2 วิธีการคำนวณปริมาณแอมโมเนียมซัลเฟตที่กากกาแฟดูดซับไว้ได้ 133
ภาคผนวก ข.3 วิธีการคำนวณปริมาณแอมโมเนียมซัลเฟตที่เตรียมฟิล์ม PBSN3 – PBSN10 134
ภาคผนวก ข.4 วิธีการคำนวณเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแผ่นฟิล์มที่เพิ่มขึ้นจากการดูดความชื้น ... 135
ภาคผนวก ข.5 วิธีการคำนวณปริมาณผลึกจากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC 135
ภาคผนวก ค. การนำเสนอผลงานวิจัย 136
ภาคผนวก ค.1 การประชุมวิชาการ The First Materials Research Society of Thailand International Conference 2017 137
รายการอ้างอิง 146
ประวัติผู้เขียน 151

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 สมบัติของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Bionolle) เกรดต่างๆ 11

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของกากกาแฟและซิลเวอร์สกิน 16

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (k) และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพัทธ์ (R^2) ของสมการ Pseudo-first order และ Pseudo-second order 37

ตารางที่ 3.1 สัดส่วนการผสมและชื่อย่อของพอลิเมอร์ผสม 41

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนการผสมและชื่อย่อของวัสดุคอมพอสิต 49

ตารางที่ 4.1 แสดงค่า Complex viscosity ของพอลิเมอร์ผสมที่ความถี่เชิงมุม 1, 10 และ 100 เรเดียน/วินาที 63

ตารางที่ 4.2 แสดงค่า Storage modulus ที่อุณหภูมิ -40 และ 30 องศาเซลเซียส อุณหภูมิที่พีค tanδ และค่า tanδ 68

ตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมจากการทดสอบ DSC............................ 70

ตารางที่ 4.4 แสดงข้อมูลต่างๆของพอลิเมอร์ผสมจากการทดสอบ TGA 73

ตารางที่ 4.5 แสดงการสั่นหมู่ฟังก์ชันของกากกาแฟ 77

ตารางที่ 4.6 แสดงสมบัติทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิตจากการทดสอบ DSC........................... 84

ตารางที่ 4.7 แสดงข้อมูลต่างๆจากการทดสอบ TGA... 88

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (k) และ ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพัทธ์ (R^2) ของสมการ 97

สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1 แผนภาพแสดงพอลิเอสเตอร์แต่ละประเภท 9

ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 9

ภาพที่ 2.3 แหล่งสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการผลิต พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 10

ภาพที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต 13

ภาพที่ 2.5 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จากกรดอะดิพิกและ1,4-บิวเทนไดออล 13

ภาพที่ 2.6 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ของไดเมทิลเทอเรพทาเลต 13

ภาพที่ 2.7 ปฏิกิริยาการทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่นของพอลิเอสเทอร์ของกรดอะดิพิกและ ไดเมทิลเทอเรพทาเลต 14

ภาพที่ 2.8 ภาพตัดขวางตามแนวยาวของเมล็ดกาแฟ 14

ภาพที่ 2.9 ลักษณะของซิลเวอร์สกิน (A, B) และกากกาแฟ (C, D) 15

ภาพที่ 2.10 ภาพกากกาแฟที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค SEM 22

ภาพที่ 2.11 FTIR สเปคตรัมของกากกาแฟก่อนและหลังทำการดูดซับโลหะหนัก 22

ภาพที่ 2.12 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับที่มีต่ออัตราเร็วในการดูดซับแคดเมียม 23

ภาพที่ 2.13 ผลของค่า pH ที่มีต่ออัตราเร็วในการดูดซับแคดเมียม 24

ภาพที่ 2.14 ผลของค่า pH ที่มีต่อการคายซับโลหะหนักของกากกาแฟทั้งสองชนิด 25

ภาพที่ 2.15 ไซเคิลของการดูด-คายซับโลหะหนักสำหรับการนำกากกาแฟกลับมาใช้ใหม่ 26

ภาพที่ 2.16 อัตราการดูดซับแอมโมเนียของ NC, NC-5A และ NC-5S 27

ภาพที่ 2.17 ปริมาณแอมโมเนียที่ถูกดูดซับของ NC, NC-5A และ NC-5S 27

ภาพที่ 2.18 FTIR สเปกตรัม ของ (a) PBS, (b) PBS_S20, (c) PBS_N20 and (d) PBS_SN20 28

ภาพที่ 2.19 ภาพ SEM ของ PBS_S5-20wt%, PBS_N5-20wt% และ PBS_SN5-20wt% 29

ภาพที่ 2.20 ผลของการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม PBS, PBS_S ตามลำดับ 30

ภาพที่ 2.21 แสดงพฤติกรรมการปลดปล่อยปุ๋ยประจุแอมโมเนียม (NH_4^+) ของ PBS_SN และ PBS_N ตามลำดับ 31

ภาพที่ 2.22 ค่าความแข็งแรงต้านทานการดึง (Tensile strength) ของแผ่นฟิล์ม PBS และพอลิเมอร์ผสม PBS_S, PBS_N, PBS_SN ตามลำดับ 32

ภาพที่ 2.23 แสดงภาพการย่อยสลายของแผ่นฟิล์ม PBS บริสุทธิ์ และพอลิเมอร์ผสม PBS_S, PBS_N และ PBS_SN 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่เวลา 0, 30, 60 และ 90 วัน 33

ภาพที่ 2.24 ความสามารถในการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม PBS กับ PBS_N 34

ภาพที่ 2.25 ความสามารถในการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม PBS_L ที่มีการเติมเม็ดแมงลัก 35

ภาพที่ 2.26 ความสามารถในการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม PBS_LN มีการเติม 36

ภาพที่ 2.27 ภาพ SEM ของแผ่นฟิล์มวัสดุผสม PBS_L20 และ PBS_LN20 ก่อนและหลังแช่น้ำเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 500 เท่า 36

ภาพที่ 2.28 พฤติกรรมการปลดปล่อยของแอมโมเนียมซัลเฟตในฟิล์มผสม PBS_LN ที่มีการเติมเม็ดแมงลัก 5 10 15 และ 20%wt และเติมแอมโมเนียมซัลเฟตคงที่ 10 phr 38

ภาพที่ 3.1 เครื่องอัดรีดแบบสองกรู (Twin screw extruder) 42

ภาพที่ 3.2 เครื่องหล่ออัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder) 42

ภาพที่ 3.3 เครื่องขึ้นรูปด้วยการกดอัด (Compression molding) 43

ภาพที่ 3.4 เครื่องทดสอบสมบัติการไหลแบบแผ่นคู่ขนาน 44

ภาพที่ 3.5 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลแบบทั่วไป (Universal testing machine) 45

ภาพที่ 3.6 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) 46

ภาพที่ 3.7 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) 47

ภาพที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) 47

ภาพที่ 3.9 เครื่องอินฟราเรด สเปกโตรสโครปี (FTIR) 50

ภาพที่ 3.10 ชิ้นงานและการทดสอบความสามารถในการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์มคอมพอสิต .. 51

ภาพที่ 3.11 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโครปี (UV-Visible spectrophotometer) 52

ภาพที่ 3.12 ลักษณะของน้ำทดสอบหลังจากเติมน้ำยาทำให้เกิดสีทั้ง 3 ชนิด 52

ภาพที่ 3.13 (a) ตัวอย่างดินที่ผสมกับจุลินทรีย์ผง (b) ชิ้นงานและการฝังแผ่นฟิล์มลงในดิน............ 53

ภาพที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM ในแนวตั้งฉากกับการไหลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่กำลังขยาย 2000 เท่า (a) PBS, (b) 95/5, (c) 90/10, (d) 85/15 และ (e) 80/20.. 56

ภาพที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ในแนวตั้งฉากกับการไหลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่กำลังขยาย 2000 เท่า (a) PBSp, (b) 95/5p, (c) 90/10p, (d) 85/15p และ (e) 80/20p... 56

ภาพที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นและความเครียดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ PBAT ที่ไม่มีการเติม Perkadox ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 30 รอบ/นาที 57

ภาพที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นและความเครียดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ PBAT ที่มีการเติม Perkadox ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 30 รอบ/นาที 58

ภาพที่ 4.5 ปฏิกิริยาที่คาดว่าเกิดขึ้นระหว่าง PBS และ Peroxide ในพอลิเมอร์ผสม ระหว่าง PBS และ PBAT 59

ภาพที่ 4.6 ค่าความต้านทานในการเปลี่ยนรูป (Young’s modulus) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 30 รอบ/นาที.. 59

ภาพที่ 4.7 ค่าความแข็งแรงต้านทานการดึง (Tensile strength) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 30 รอบ/นาที.. 60

ภาพที่ 4.8 ค่าความสามารถการยืดตัว (Elongation at break) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 30 รอบ/นาที 60

ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืด (Complex viscosity) และค่าความถี่เชิงมุมในการทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ PBAT ที่ไม่มีการเติม Perkadox............ 62

ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืด (Complex viscosity) และค่าความถี่เชิงมุมในการทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ PBAT ที่มีการเติม Perkadox 63

ภาพที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E′) กับอุณหภูมิ ของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox ที่ความถี่ 10 เฮิรตซ์ 65

ภาพที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E′) กับอุณหภูมิ 66

ภาพที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า tanδ กับอุณหภูมิ... 67

ภาพที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า tanδ กับอุณหภูมิ... 67

ภาพที่ 4.15 DSC thermogram จากขั้นตอนการหล่อเย็นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่ไม่มีการเติม Perkadox 70

ภาพที่ 4.16 DSC thermogram จากขั้นตอนการหล่อเย็นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่มีการเติม Perkadox 71

ภาพที่ 4.17 DSC thermogram จากขั้นตอนให้ความร้อนครั้งที่สองของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่มีการเติม Perkadox 71

ภาพที่ 4.18 DSC thermogram จากขั้นตอนให้ความร้อนครั้งที่สองของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่มีการเติม Perkadox 72

ภาพที่ 4.19 TGA thermogram ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox 74

ภาพที่ 4.20 TGA thermogram ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม Perkadox 74

ภาพที่ 4.21 ภาพ SEM ของโครงสร้างสัณฐานของกากกาแฟ ที่กำลังขยาย 1000, 2000, 5000 และ 8000 เท่า 75

ภาพที่ 4.22 สเปกตรัมที่ได้จากเทคนิค FTIR ของแอมโมเนียมซัลเฟตและกากกาแฟ 77

ภาพที่ 4.23 ลักษณะของฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟในปริมาณต่างๆ 78

ภาพที่ 4.24 ค่าความต้านทานในการเปลี่ยนรูป (Young’s modulus) ของแผ่นฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที 79

ภาพที่ 4.25 ค่าความต้านทานในการเปลี่ยนรูป (Young’s modulus) ของแผ่นฟิล์ม 3SCGb – 10SCGb และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที 79

ภาพที่ 4.26 ค่าความแข็งแรงต้านทานการดึง (Ultimate tensile strength) ของแผ่นฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที 80

ภาพที่ 4.27 ค่าความแข็งแรงต้านทานการดึง (Ultimate tensile strength) ของแผ่นฟิล์ม 3SCGb – 10SCGb และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที 81

ภาพที่ 4.28 ค่าความสามารถการยืดตัว (Elongation at break) ของแผ่นฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที 82

ภาพที่ 4.29 ค่าความสามารถการยืดตัว (Elongation at break) ของแผ่นฟิล์ม 3SCGb – 10SCGb และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที 82

ภาพที่ 4.30 ภาพถ่าย SEM ในแนวตั้งฉากกับการไหลของฟิล์มพอลิเมอร์ที่กำลังขยาย 2000 เท่า... 83

ภาพที่ 4.31 DSC thermogram ในขั้นตอนหล่อเย็นของแผ่นฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCGa-10SCGa 85

ภาพที่ 4.32 DSC thermogram ในขั้นตอนให้ความร้อนครั้งที่สองของแผ่นฟิล์ม PBS, 85/15p 85

ภาพที่ 4.33 DSC thermogram ในขั้นตอนหล่อเย็นของแผ่นฟิล์ม 3SCGb-10SCGb และ 3SCGN-10SCGN 86

ภาพที่ 4.34 DSC thermogram ในขั้นตอนให้ความร้อนครั้งที่สองของแผ่นฟิล์ม 3SCGb-10SCGb และ 3SCGN-10SCGN 86

ภาพที่ 4.35 TGA และ DTG thermogram ของกากกาแฟ 87

ภาพที่ 4.36 TGA thermogram ของฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCGa-10SCGa........ 89

ภาพที่ 4.37 TGA thermogram ของแผ่นฟิล์ม 3SCGb-10SCGb และ 3SCGN-10SCGN 89

ภาพที่ 4.38 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นกับระยะเวลาในการดูดซับ ของแผ่นฟิล์ม PBS PBSN3 PBSN5 PBSN10 และ 85/15p........ 90

ภาพที่ 4.39 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นกับระยะเวลาในการดูดซับ .. 91

ภาพที่ 4.40 โครงสร้างทางเคมีหน่วยซ้ำของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน 92

ภาพที่ 4.41 กราฟแสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับความชื้นตามสมการของ Pseudo-first order ของแผ่นฟิล์ม PBS PBSN3 PBSN5 PBSN10 และ 85/15p........ 94

ภาพที่ 4.42 กราฟแสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับความชื้นตามสมการของ Pseudo-first order.... 94

ภาพที่ 4.43 กราฟแสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับความชื้นตามสมการของ Pseudo-second order ของแผ่นฟิล์ม PBS PBSN3 PBSN5 PBSN10 และ 85/15p........ 95

ภาพที่ 4.44 กราฟแสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับความชื้นตามสมการของ Pseudo-second order 95

ภาพที่ 4.45 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแอมโมเนียมซัลเฟตในแผ่นฟิล์มกับระยะเวลา........ 98

ภาพที่ 4.46 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแอมโมเนียมซัลเฟตในแผ่นฟิล์มกับระยะเวลาในช่วง 3 ชั่วโมงแรก 99

ภาพที่ 4.47 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของ PBS 100

ภาพที่ 4.48 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของ PBAT... 100

ภาพที่ 4.49 การทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในดินของแผ่นฟิล์ม PBS 3SCGN 5SCGN และ 10SCGN 102

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของเรื่อง

พลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพเป็นทางเลือกใหม่เพื่อการรักษาสิ่งแวดล้อม ซึ่งมีความสำคัญและได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวาง ประเทศหรือกลุ่มประเทศที่เป็นผู้นำด้านเทคโนโลยีการผลิตพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพได้วิจัยและพัฒนาเทคโนโลยี เพื่อเร่งรัดให้เกิดการนำไปใช้ทดแทนพลาสติกทั่วไปได้อย่างรวดเร็ว โดยพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพโดยมากที่นิยมใช้ในปัจจุบันเป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิแลกติกแอซิด (PLA) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) และพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต (PBAT) เป็นต้น โดยถูกนำไปใช้งานในด้านบรรจุภัณฑ์มากที่สุดถึงร้อยละ 70 ผลิตเป็นเส้นใยและสิ่งทอร้อยละ 16 และใช้ในด้านการเกษตรเพื่อเป็นถุงเพาะชำและฟิล์มคลุมดินร้อยละ 7 ตามลำดับ [1] สำหรับพอลิแลคติกแอซิด มีกำลังการผลิตเม็ดพลาสติกชีวภาพทั่วโลกเพียง 200,000 เมตริกตันต่อปี ดังนั้น ปัจจุบันพลาสติกชีวภาพชนิดอื่นๆ จึงได้เข้ามามีส่วนแบ่งในตลาดผลิตภัณฑ์พลาสติกชีวภาพมากยิ่งขึ้น พลาสติกชีวภาพที่กำลังได้รับความนิยมในลำดับถัดมา ได้แก่ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) เนื่องจากเม็ดพลาสติกชีวภาพชนิดนี้สามารถนำไปขึ้นรูปได้ใกล้เคียงกับพลาสติกทั่วๆไป และมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าผลิตภัณฑ์พลาสติกชีวภาพชนิดพอลิแลคติกแอซิด โดยส่วนมากพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตจะถูกใช้เพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ฟิล์มในรูปแบบต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งเพื่อการใช้งานด้านการเกษตร [2] นอกจากนั้น บริษัท Mitsubishi Chemical แห่งประเทศญี่ปุ่น และบริษัท ปตท. แห่งประเทศไทย ได้ตกลงที่จะศึกษาการพัฒนา Bio-polybutylene succinate (พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตชีวภาพ) ที่ผลิตจากชีวมวลที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพอีกด้วย [3]

สำหรับประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีการเพาะปลูกพืชจำนวนมาก ส่งผลให้ประสบปัญหาจากปริมาณขยะพลาสติกด้านการเกษตรที่เพิ่มขึ้น ยังพบอีกว่าการให้ปุ๋ยกับพืชนั้นเกือบครึ่งหนึ่งของปริมาณปุ๋ยจะไม่ถูกนำมาใช้ประโยชน์ เนื่องจากปุ๋ยที่ใช้โดยทั่วไปเป็นปุ๋ยอนินทรีย์ที่สามารถละลายน้ำได้อย่างรวดเร็ว ทำให้มีระดับความเข้มข้นที่สูงเกินไปเมื่อละลายลงไปในดิน ซึ่งพืชไม่สามารถดูดซับได้อย่างมีประสิทธิภาพและเกิดการสะสมของสารเคมีในดิน จนเป็นผลเสียต่อระบบนิเวศน์ เพื่อแก้ไขปัญหาและเพิ่มคุณประโยชน์ให้กับถุงเพาะชำ จึงเกิดมีแนวคิดที่จะผลิตถุงเพาะชำจากพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพแทนพลาสติกทั่วไปที่ใช้ในท้องตลาด และผสมตัวดูดซับที่ได้จากวัสดุเหลือใช้ในชีวิตประจำวัน จากงานวิจัยของนายอารักษ์ พินผึ้ง [4] ซึ่งได้ศึกษาสมบัติ

การดูดซับความชื้นและการปลดปล่อยแร่ธาตุของฟิล์มพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมสารดูดความชื้นจากธรรมชาติ ได้แก่ เม็ดแมงลัก โดยขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มด้วยกระบวนการ Compression molding พบว่าฟิล์มที่ได้มีการดูดซับความชื้นมากขึ้นตามปริมาณการเติมเม็ดแมงลัก และการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตในน้ำจะลดลง เนื่องจากมีอนุภาคของแอมโมเนียมซัลเฟตบางส่วนเกาะอยู่บริเวณผิวของเจลที่เกิดจากการบวมน้ำ จากนั้นเจลของเม็ดแมงลักจะกักเก็บอนุภาคของแอมโมเนียมซัลเฟตไม่ให้หลุดออกไปได้ นอกจากนั้น การเติมเม็ดแมงลักยังมีส่วนช่วยให้ฟิล์มพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตสามารถเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้เร็วยิ่งขึ้น อย่างไรก็ดี ในงานวิจัยนั้นพบปัญหาอุปสรรคในการเตรียมพอลิเมอร์คอมพอสิตจากการลดขนาดเม็ดแมงลักทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากภายในเม็ดแมงลักมีน้ำมันหอมระเหย ทำให้เกิดการเกาะติดกันในระหว่างการบด จึงจำเป็นต้องขึ้นรูปตัวอย่างฟิล์มด้วยกระบวนการ Compression molding ซึ่งในการผลิตฟิล์มเชิงอุตสาหกรรมนั้นจะไม่ได้วิธีการขึ้นรูปแบบดังกล่าว

ในงานวิจัยนี้ จึงเป็นการศึกษาต่อยอดจากผลการวิจัยของนายอารักษ์ พินผึ้ง [4] โดยผู้วิจัยจะปรับปรุงสมบัติการดึงยืดของ PBS ด้วยการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS และ PBAT เพื่อให้มีความสามารถในการขึ้นรูปฟิล์มบางด้วยกระบวนการ Cast film extrusion ทำได้ดีขึ้น ซึ่งพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต เป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากแหล่งปิโตรเลียมซึ่งสามารถย่อยสลายทางชีวภาพ เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเหนียวสูง (Toughness) เหมาะสำหรับกระบวนการขึ้นรูปฟิล์มด้วยการอัดรีด (Film extrusion) จึงถูกเลือกใช้ในการปรับปรุงความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ผสมในระบบต่างๆ โดยในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจะเตรียมฟิล์มวัสดุคอมพอสิตที่ผสมกากกาแฟเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับแทนการใช้เม็ดแมงลักจากงานของนายอารักษ์ พินผึ้ง ซึ่งกากกาแฟเป็นของเสียที่เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมอาหาร หาได้ง่าย [5] มีองค์ประกอบเชิงเคมีที่สามารถดูดซับสารเคมีได้ดี [6] โดยจะศึกษาอิทธิพลของการผสมกากกาแฟที่มีต่ออัตราการปลดปล่อยปุ๋ยวิทยาศาสตร์ที่ใส่ผสมเข้าไปในฟิล์มเกษตร และผลของการผสมที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม เช่น ความเหนียวยืดหยุ่น และความสามารถในการดูดซับความชื้น ทั้งนี้ การผสมกากกาแฟลงในพอลิเมอร์ผสมในลักษณะของการเติมตัวเติมมูลค่าต่ำเช่นนี้ยังเป็นการลดปริมาณการใช้พอลิเมอร์ชีวภาพที่มีราคาค่อนข้างสูงในปัจจุบันได้อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์คอมพอสิตระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลตที่ผสมกากกาแฟเพื่อใช้เป็นสารดูดซับ

1.2.2 ศึกษาสมบัติวิสโคอิลาสติกของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิแนตและพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลตที่มีการปรับปรุงความเข้ากันได้ด้วย Perkadox14S

1.2.3 ศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และเปรียบเทียบสมบัติการดูด-คายซับความชื้นและปุ๋ยวิทยาศาสตร์ของฟิล์มคอมพอสิตระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิแนตและพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลตที่ผสมกากกาแฟเพื่อใช้เป็นสารดูดซับ

1.2.4 ศึกษาอิทธิพลของกากกาแฟที่มีต่อการย่อยสลายทางชีวภาพของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิแนตและพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต

1.3 กรอบแนวความคิดงานวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่การขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ซึ่งผสมตัวดูดซับจากวัสดุเหลือใช้ ได้แก่ กากกาแฟ ด้วยเครื่อง Cast film extruder โดยมีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนของพอลิเมอร์ผสม ปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมด้วยการใช้ Perkadox14S และปรับเปลี่ยนปริมาณกากกาแฟ เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตถุงเพาะชำจากฟิล์มวัสดุคอมพอสิตสำหรับนำไปใช้งานทางการเกษตร โดยงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 ทำการผสมพอลิบิวทิลีนซัคซิแนตและพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลตในอัตราส่วนต่างๆ โดยมี Perkadox14S เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา เพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสอง และขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder จากนั้นทดสอบสมบัติการไหล สมบัติวิสโคอิลาสติก สมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ส่วนที่ 2 ทำการผสมวัสดุคอมพอสิตระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิแนต พอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต และกากกาแฟในปริมาณต่างๆ แล้วขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder ทดสอบความสามารถในการปลดปล่อยปุ๋ยแอมโมเนียมซัลเฟตในน้ำของฟิล์มคอมพอสิต ความสามารถในการดูดซับความชื้น ความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพ และสมบัติเชิงกลของฟิล์มคอมพอสิต

1.4 ขอบเขตของการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย

1.4.1 ใช้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) ชื่อทางการค้า bioPBS เกรด FZ91PM จากบริษัท พีทีทีเอ็มซีซี ไบโอเคม จำกัด

1.4.2 ใช้พอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต (PBAT) ชื่อทางการค้า Ecoflex เกรด F Mulch C1201 จากบริษัท บีเอเอสเอฟ ประเทศเยอรมัน

1.4.3 ใช้กากกาแฟที่ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท เขาช่องอุตสาหกรรม 1979 จำกัด โดยลดและคัดขนาดให้เล็กกว่า 150 ไมโครเมตร (mesh size เบอร์100)

1.4.4 ใช้แอมโมเนียมซัลเฟต (Ammonium sulphate, $(NH_4)_2SO_4$)) ผลิตจากบริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd. เป็นตัวแทนปุ๋ยวิทยาศาสตร์ในการศึกษา

1.4.5 ใช้สาร Perkadox®14S จากบริษัท Akzonobel ประเทศไทย ในปริมาณคงที่ 0.001 phr เป็นสารปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัย

1.5.2 ออกแบบการทดลองและวางแผนการทดลอง

วางแผนและออกแบบการทดลอง

จัดซื้อสารเคมีและอุปกรณ์ต่างๆ

1.5.3 ดำเนินงานวิจัย

ส่วนที่ 1 เตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PBS/PBAT/Perkadox14S และศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

(1) เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตกับพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต ที่มี Perkadox14S เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสองสกรู (Twin screw extruder) ในสัดส่วนต่างๆระหว่าง PBS และ PBAT ดังนี้ 100/0, 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีการเติม Perkadox14S ในปริมาณคงที่ที่ 0.001 phr ที่อุณหภูมิหลอมผสม 180 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรู 80 รอบต่อนาที

(2) นำเส้นอัดรีดของพอลิเมอร์ผสมมาตัดเป็นเม็ด โดยใช้เครื่องตัดเม็ดพลาสติก จากนั้นนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

(3) ขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องหล่ออัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder) ที่อุณหภูมิหัวดาย 190 องศาเซลเซียส และใช้แรงดันหัวดายคงที่ โดยปรับแรงดึงยืดฟิล์มที่ทำให้ได้ฟิล์มมีความหนา 100-150 ไมครอน

(4) ศึกษาสมบัติวิสโคอิลาสติกของพอลิเมอร์ผสมในสภาวะของแข็ง

(4.1) ศึกษาสมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงกลแบบไดนามิกส์ (Dynamic mechanical analysis, DMA) โดยใช้สภาวะการทดสอบแบบปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ (Temperature sweep) ที่ความถี่ของการทดสอบและความเครียดคงที่ และให้แรงในโหมดแรงดึง (Tension mode)

(4.2) ศึกษาสมบัติการไหลด้วยเครื่องทดสอบสมบัติการไหลแบบแผ่นคู่ขนาน (Parallel plate rheometer) โดยใช้สภาวะการทดสอบแบบปรับเปลี่ยนความถี่เชิงมุม ที่อุณหภูมิการทดสอบ 190 องศาเซลเซียส

(5) ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมจากการทดสอบการดึงยืดด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลแบบทั่วไป (Universal testing machine) ตามมาตรฐานทดสอบ ASTM D882

(6) ศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม โดยใช้เทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ในโหมด Heat-Cool-Heat ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

(7) ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม โดยใช้เทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) ในโหมดการกวาดอุณหภูมิ (Temperature scan) ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

(8) ศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

ส่วนที่ 2 เตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PBS/PBAT/Perkadox14S ที่ผสมกากกาแฟและศึกษาสมบัติของฟิล์มวัสดุผสม

(1) ทำความสะอาดกากกาแฟ โดยการต้มล้างด้วยน้ำกลั่น กรองด้วยผ้าขาวบาง แล้วอบแห้ง 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

(2) ทำการลดขนาดของกากกาแฟด้วยเครื่องปั่นความเร็วสูง จากนั้นทำการคัดขนาดให้ต่ำกว่า 150 ไมครอน ด้วยเครื่อง Sieve shaker

(3) ทำการหาปริมาณของ $(NH_4)_2SO_4$ ที่กากกาแฟสามารถดูดซับได้ โดยใช้เทคนิค UV-Visible spectrophotometry จากนั้นแช่กากกาแฟที่ลดขนาดและอบแห้งแล้วในปริมาณหนึ่ง (ทราบน้ำหนักแห้ง) ลงในสารละลาย $(NH_4)_2SO_4$ ทำการกรองกากกาแฟด้วยกระดาษกรองโดยไม่ต้องล้างด้วยน้ำกลั่น ผึ่งให้แห้งหมาดแล้วนำไปอบแห้ง ชั่งน้ำหนักกากกาแฟหลังจากอบแห้งสนิท

(5) เตรียมพอลิเมอร์ผสมที่เติมกากกาแฟเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับ โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสองสกรู (Twin screw extruder) ในสัดส่วนต่างๆ โดยเลือกเม็ดพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS/PBAT/Perkadox14S ที่มีสมบัติเชิงกลเหมาะสม 1 สูตร และกากกาแฟ ดังนี้ 97/3, 95/5 และ 90/10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิหลอมผสม 180 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรู 80 รอบต่อนาที และนำเส้นอัดรีดของพอลิเมอร์ผสมมาตัดเป็นเม็ด โดยใช้เครื่องตัดเม็ดพลาสติก

(6) ขึ้นรูปฟิล์มคอมพอสิตด้วยเครื่องหล่ออัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder) ที่อุณหภูมิหัวดาย 190 องศาเซลเซียส และใช้แรงดันหัวดายคงที่ โดยปรับแรงดึงยืดฟิล์มที่ทำให้ได้ฟิล์มที่มีความหนา 150-200 ไมครอน

(7) ศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมพอสิตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

(8) ศึกษาความสามารถในการปลดปล่อยปุ๋ยในน้ำของฟิล์มคอมพอสิต โดยการวิเคราะห์ปริมาณแอมโมเนียมไอออนด้วยเทคนิค UV-Visible spectrophotometry

(9) ศึกษาความสามารถในการดูดซับความชื้นของฟิล์มคอมพอสิต

(10) ศึกษาความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของฟิล์มคอมพอสิตในดิน โดยการนำแผ่นฟิล์มที่ได้ตัดให้มีขนาดเหมาะสม ทำการฝังดิน และเก็บตัวอย่างฟิล์มถ่ายภาพตามระยะเวลา 15, 30 และ 60 วัน

(11) ศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มคอมพอสิตจากการทดสอบการดึงยืดด้วยเครื่องเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลแบบทั่วไป (Universal testing machine) ตามมาตรฐานทดสอบ ASTM D882

(12) ศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มคอมพอสิตจากการทดสอบความต้านทานในการฉีกขาดด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลแบบทั่วไป (Universal testing machine) ตามมาตรฐาน ASTM D1938

(13) ศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิต โดยใช้เทคนิค DSC ในโหมด Heat-Cool-Heat ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

(14) ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิต โดยใช้เทคนิค TGA ในโหมดการกวาดอุณหภูมิ (Temperature scan) ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.6.1 สามารถปรับปรุงสมบัติของ PBS ให้เหมาะสมต่อการขึ้นรูปเป็นฟิล์มสำหรับการนำไปใช้ประโยชน์ทางการเกษตร โดยสามารถควบคุมการปลดปล่อยปุ๋ย เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์

1.6.2 สามารถลดปริมาณของการใช้เนื้อพลาสติกโดยนำกากกาแฟ ซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้มาเป็นสารตัวเติม (Filler)

1.6.3 สามารถเลือกใช้วัสดุพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพมาใช้งานทางการเกษตร เพื่อลดปัญหาทางสิ่งแวดล้อม

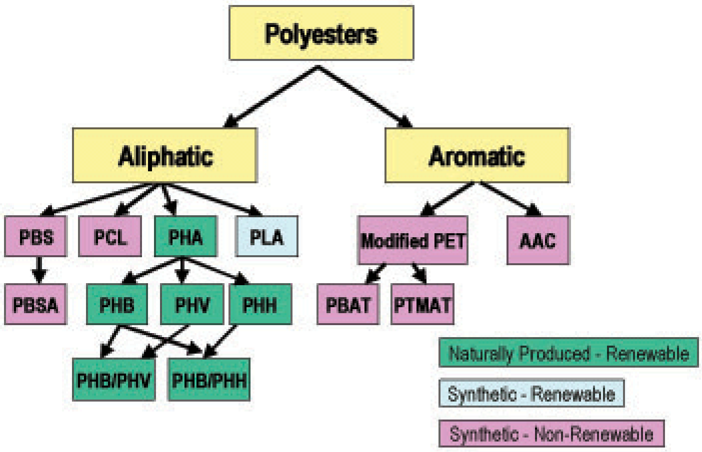
มหาวิทยาลัยศิลปากร

บทที่ 2
ความรู้ทั่วไป บทความและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

ปัจจุบันมีพลาสติกชีวภาพ 2 ประเภทหลักที่มีการศึกษาวิจัย และนำมาผลิตใช้ประโยชน์ คือ พอลิเมอร์ประเภทที่มีส่วนผสมของแป้ง (Polysaccharide) และพอลิเอสเตอร์ (Polyesters) โดยพอลิเมอร์ ประเภทแรกเกิดจากการผสมพอลิเมอร์บางชนิดเข้ากับสายโซ่พอลิเมอร์ของแป้งที่เกิดจากการเรียงต่อกันของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว เช่น กลูโคส เชื่อมกันด้วยพันธะกลูโคซิดิก (Glucosidic) โดยใช้อัตราส่วนผสมได้ตั้งแต่ 10-90 % ขึ้นอยู่กับจุดประสงค์ในการใช้งาน ซึ่งหากส่วนผสมของแป้งมากกว่า 60% จะทำให้พลาสติกผสมสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ หากส่วนผสมต่ำกว่า 60% ส่วนผสมที่เป็นแป้งจะทำหน้าที่เป็นจุดที่ทำให้เกิดการแตกตัวของชิ้นส่วนพอลิเมอร์ผสมให้มีขนาดเล็กลง ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกับแป้ง ประกอบด้วย พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พอลิเอสเตอร์ เป็นต้น โดยก่อนกระบวนการผสมอาจมีการปรับปรุงคุณภาพของแป้งที่ใช้โดยกระบวนการทางเคมีก่อนเพื่อให้มีคุณสมบัติทางเคมีที่เหมาะสมก่อนก็ได้

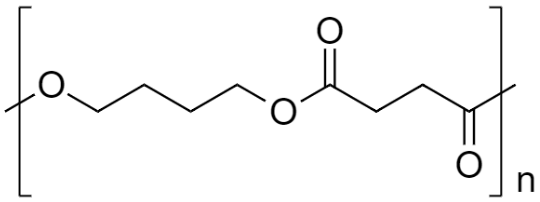
พอลิเอสเตอร์จัดเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้เนื่องจากประกอบด้วยพันธะเอสเตอร์อยู่ในสายโซ่เป็นจำนวนมาก ซึ่งพันธะนี้มีความแข็งแรงน้อย สามารถแตกตัวได้ง่าย โดยเกิดปฏิกิริยากับน้ำ (Hydrolysis) ดังนั้นจึงสามารถย่อยสลายเป็นสารโมเลกุลเล็กลงได้ ซึ่งพอลิเอสเตอร์ยังสามารถจำแนกตามส่วนประกอบของสายโซ่เป็น 2 ประเภท คือ Aliphatic และ Aromatic polyester (ภาพที่ 2.1 [7]) ในปัจจุบันมีการผลิตพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ในกลุ่มนี้หลายชนิด ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์ประเภท Aliphatic polyester เพราะสายโซ่มีความเหมาะสมต่อการสลายพันธะดีกว่า ส่วน Aromatic polyester จะมีข้อดีคือ มีคุณสมบัติทางกายภาพและทางกลที่ดี ดังนั้น ในบางครั้งจะต้องปรับปรุงโครงสร้างให้เหมาะสมขึ้น โดยอาจต่อสายโซ่ ให้เป็นโคพอลิเมอร์ (Aliphatic-aromatic copolyester) ทำให้สามารถย่อยสลายได้และยังมีคุณสมบัติดีด้วย [7, 8]



ภาพที่ 2.1 แผนภาพแสดงพอลิเอสเตอร์แต่ละประเภท

2.2 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate); PBS)

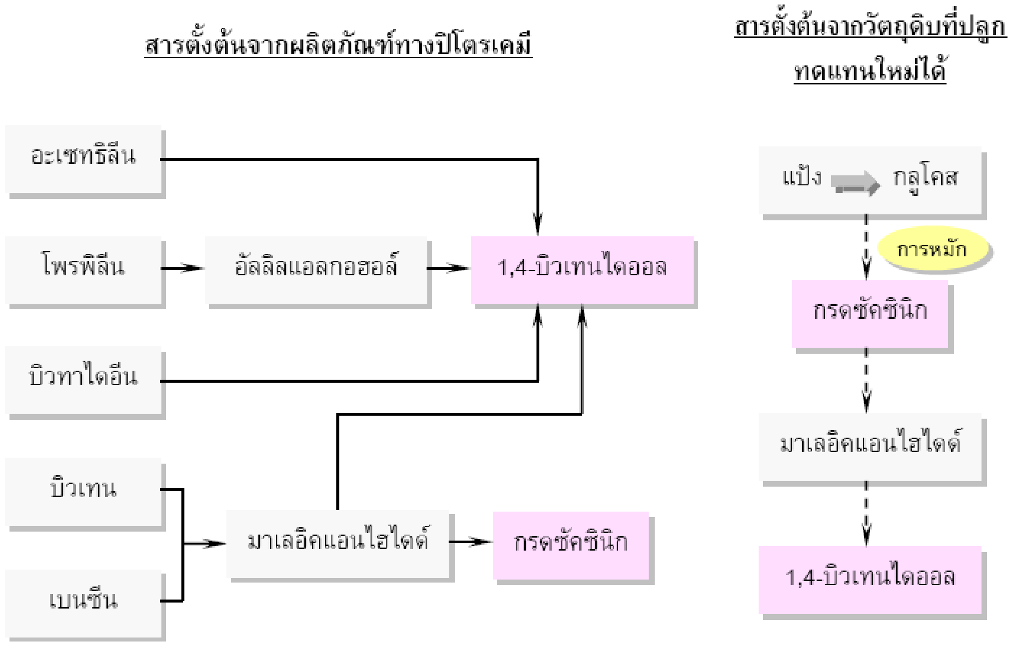
พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต หรือ PBS เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่อยู่ในประเภทพอลิเอสเตอร์สายโซ่ตรง (Aliphatic polyester) ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ โดย PBS นั้นมีสมบัติเชิงกลที่ค่อนข้างดี ส่วนใหญ่จะนำไปประยุกต์ทำเป็น ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ด้านต่างๆ หรือฟิล์มคลุมดิน [9, 10]



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

กระบวนการผลิตพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นของมอนอเมอร์สองชนิด ได้แก่ กรดซัคซินิคและ 1,4-บิวเทนไดออล ซึ่งในปัจจุบันมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดนี้เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี โดยเริ่มจากการเปลี่ยนก๊าซบิวเทนไปเป็นมาเลอิคแอนไฮไดรด์ จากนั้นจะถูกเปลี่ยนไปเป็นกรดซัคซินิคและ 1,4-บิวเทนไดออลต่อไป อย่างไรก็ตาม กรดซัคซินิคยังสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ด้วยกระบวนการหมักแบบชีวภาพ และเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิต 1,4-บิวเทนไดออล โดยผ่านการเตรียมเป็นมาเลอิคแอนไฮไดรด์ก่อน ดังแสดงในภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 แหล่งสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการผลิต พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

สมบัติของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) เป็นเทอร์โมพลาสติกกึ่งผลึกสีขาว มีความหนาแน่น 1.23 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับพอลิแลคติกแอซิด (PLA) เมื่อเทียบอุณหภูมิหลอมเหลวกับ PLA แล้วมันมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า PLA และ P(3HB-co-3V) และมีอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ต่ำมาก โดยทั่วไปแล้ว PBS มีสมบัติเชิงกลและสมบัติทางด้านกระบวนการผลิตที่ดีมาก และทนความร้อนได้ถึง 100 องศาเซลเซียส โดยไม่เสียเสถียรภาพ มีคุณสมบัติระเหยน้ำได้ดี ย่อยสลายได้ อีกทั้งยังสามารถย้อมติดสีได้ดี และสามารถขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ง่ายโดยใช้เครื่องมือที่ใช้กับกระบวนการผลิตพอลิโอเลฟินในช่วงอุณหภูมิ 160-200 องศาเซลเซียส ทั้งในกระบวนการฉีดเข้าแม่พิมพ์ กระบวนการอัดรีด โดย PBS copolymer มีคุณสมบัติที่มีอัตราการเกิดผลึกใหม่ได้สูง และมี Melt strength ที่มาก ซึ่งเหมาะสำหรับการทำฟิล์มที่ต้องการการยืดตัวสูง และโฟมที่ขยายได้มากขึ้น สมบัติของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ผลิตจากบริษัท Showa ภายใต้ชื่อทางการค้า Bionolle แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Bionolle) เกรดต่างๆ

สมบัติ	PBSU #1000	PBSU #2000	PBSU #3000	PBSU #6000	LDPE F082	HDPE 5110	PP 210
ดัชนีการไหล $^{190^{\circ}C}$ (กรัม/10 นาที)	1.5	4.0	28	3.5	0.8	11	3.0[1]
ความหนาแน่น (กรัม/ซ.ม.^{3})	1.26	1.25	1.23	1.32	0.92	0.95	1.90
อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)	114	104	96	104	110	129	163
อุณหภูมิคล้ายแก้ว (°C)	-32	-39	-45	-10	-120	-120	-5
ความแข็งแรงที่จุดคราก (กก./ซ.ม.^{2})	336	270	192	209	100	285	330
การยืดตัว (%)	560	710	807	200	700	300	415
ความแข็งเกร็ง 10^3 (กก./ซ.ม.^{3})	5.6	4.2	3.3	5.9	1.8	12.0	13.5
ความต้านทานการกระแทก[2] (กก-ซ.ม./ซ.ม.) 20 องศาเซลเซียส	30	36	>40	10	>40	4	2
ความร้อนที่ใช้ในการเผาไหม้ (แคล/กรัม)	5550	5640	5720	4490	>11000	>11000	>11000

[1] ดัชนีการไหลวัดที่ 230 องศาเซลเซียส

[2] ทดสอบโดย Notched Izod impact

การย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

การย่อยสลายของ PBS เกิดขึ้นโดยผ่านกระบวนการ Hydro-biodegradable โดยเริ่มจากกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งเกิดบริเวณตำแหน่งของพันธะเอสเตอร์ ส่งผลให้เกิดการตัดสายโซ่ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PBS ลดลงจนจุลินทรีย์สามารถย่อยได้ต่อไป มีงานวิจัยระบุว่าแผ่นฟิล์ม PBS ที่มีความหนา 40 ไมโครเมตร สามารถถูกย่อยสลายได้ถึงร้อยละ 50 ของน้ำหนักเริ่มต้นภายใน 1 เดือน ในดินเพาะปลูกทั่วไป

การนำไปใช้ประโยชน์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต สามารถนำไปใช้แทนที่ PET , PP และพอลิโอเลฟินส์ได้ โดยเฉพาะ Low-density polyethylene (LDPE), High-density polyethylene (HDPE) , Polystyrene (PS) และพอลิแลคติกแอซิด นอกจากนี้ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่น หลอดฉีดยา ผลิตภัณฑ์ใช้ครั้งเดียวทิ้ง ฟิล์มบรรจุภัณฑ์อาหาร ขวดน้ำ ผลิตภัณฑ์อนามัย เบาะโฟม สารเสริมสร้างพลาสติก แบบ Non-migrating สำหรับ Poly(vinyl chloride) (PVC) และพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพประเภทอื่นๆ ฟิล์มคลุมดินสำหรับการเกษตรกระถางต้นไม้ วัสดุห่อหุ้มและ

ปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ย รวมไปถึงวัสดุที่ใช้ในงานทางด้านวิศวกรรมต่างๆ เช่น ส่วนประกอบและชิ้นส่วนตกแต่งภายในยานยนต์

แนวโน้มในการผลิตพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตในอนาคต

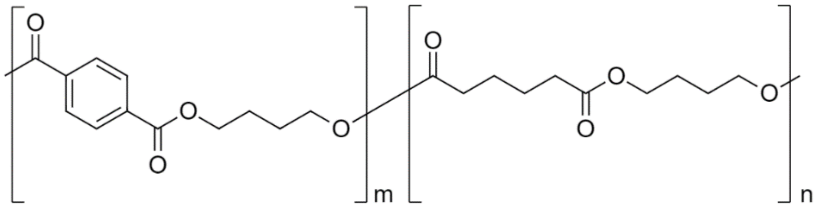
ดังได้กล่าวไปแล้วข้างต้นว่า มอนอเมอร์ตั้งต้นชนิดหนึ่งที่สำคัญในการผลิตพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ได้แก่ กรดซัคซินิค ที่จัดเป็นกรดที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิลสองหมู่ในโมเลกุล ซึ่งก่อนหน้านี้ยังไม่ได้รับความสนใจในการศึกษาและพัฒนามากนัก จนกระทั่งเมื่อไม่นานมานี้การศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมกรดซัคซินิคมีมากขึ้น โดยเฉพาะในประเทศญี่ปุ่น เนื่องจากมีความน่าสนใจในการนำไปผลิตพอลิเอสเตอร์ชนิดใหม่ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดี รวมทั้งสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และมีศักยภาพในการเตรียมจากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ แต่อย่างไรก็ตามบริษัท Showa High polymer ซึ่งเป็นที่รู้จักกันดีในฐานะผู้ผลิตพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตรายใหญ่ยังคงผลิตมอนอเมอร์ดังกล่าวจากผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเคมี ในขณะที่บริษัท Mitsubishi Chemical และ Ajinimoto ได้รายงานการพัฒนาการผลิตกรดซัคซินิคที่มาจากวัตถุดิบทางธรรมชาติ โดยที่บริษัท Mitsubishi มีนโยบายที่จะผลิตพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโดยใช้กรดซัคซินิคที่เตรียมได้จากวัตถุดิบทางธรรมชาติ ซึ่งคาดว่าจะมีต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่าการผลิตพอลิแลคติกแอซิด และสามารถนำมาใช้งานแทนพอลิแลคติกแอซิดในการผลิตผลิตภัณฑ์ทั่วไปได้ นอกจากนี้ Mitsubishi กล่าวว่า พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมีศักยภาพในการนำไปใช้งานแทนพอลิโอเลฟิน และพอลิสไตรีน ในการผลิตผลิตภัณฑ์บางประเภทได้

การผลิตพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตจากวัตถุดิบทางชีวภาพเป็นครั้งแรกเกิดขึ้นโดยบริษัท Mitsubishi Chemical ซึ่งมีการผลิตพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต 3,000 ตันต่อปี สำหรับใช้ในการผลิตถุงขยะและฟิล์มที่ใช้ทางการเกษตร ต่อมา Mitsubishi ได้พัฒนากระบวนการผลิตร่วมกับ Ajinomoto ทำให้ต้องขยายโรงงานการผลิตในตอนแรกที่มีขีดความสามารถในการผลิต 30,000 ตันต่อปี (ในปี 2006) ไปในแถบชานเมืองของประเทศญี่ปุ่นซึ่งเป็นบริเวณที่เหมาะสมในการจัดหาข้าวโพดที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต

2.3 พอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต (Poly(butylene adipate-co-terephthalate); PBAT)

พอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต หรือ PBAT เป็นพลาสติกชีวภาพที่สังเคราะห์จาก 1,4-บิวเทนไดออล, กรดอะดิพิก, และ กรดเทอเรพทาลิก โดยมีอุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) อยู่ที่ประมาณ 110-130 องศาเซลเซียส อุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) -30 องศาเซลเซียส สามารถย่อยสลายได้

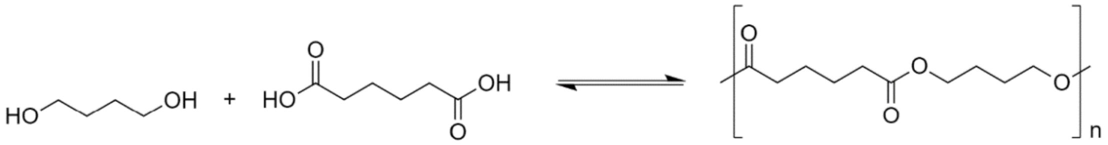
ทางชีวภาพ จากโครงสร้างทางเคมีจะประกอบไปด้วยส่วนที่เป็น บิวทิลีนเทอเรพทาเลต ซึ่งเกิดจาก 1,4-บิวเทนไดออล และกรดเทอเรพทาลิก ซึ่งให้ความแข็งแรง ส่วนความยืดหยุ่นได้จากส่วนของบิวทิลีนอะดิเปต ซึ่งเกิดจาก 1,4-บิวเทนไดออล และกรดอะดิปิก ซึ่งจะส่งผลให้โคพอลิเมอนั้นมีการยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) ที่สูง แต่มีคุณสมบัติในการย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต

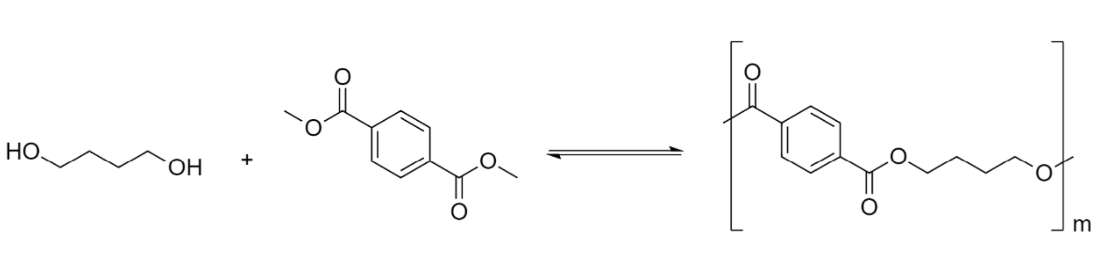
การสังเคราะห์พอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต [11]

ในกระบวนการสังเคราะห์ขั้นที่ 1 เป็นการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จากกรดอะดิพิกและ 1,4-บิวเทนไดออล โดยความยาวของสายโซ่จะถูกควบคุมให้สั้น โดยการเติม 1,4-บิวเทนไดออลที่มากเกินพอลงในปฏิกิริยาดังภาพที่ 2.5



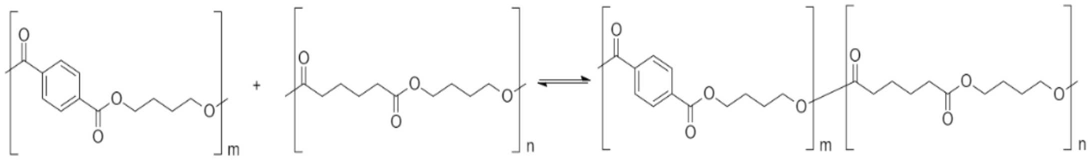
ภาพที่ 2.5 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์จากกรดอะดิพิกและ1,4-บิวเทนไดออล

ในขั้นที่ 2 พอลิเอสเทอร์ของไดเมทิลเทอเรพทาเลต ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยใช้ 1,4-บิวเทนไดออล ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ตัวที่ 2 ที่จะถูกใช้กับผลิตภัณฑ์ของการสังเคราะห์ขั้นที่ 1 ในการสังเคราะห์เป็นโคพอลิเมอร์ PBAT ดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ของไดเมทิลเทอเรพทาเลต

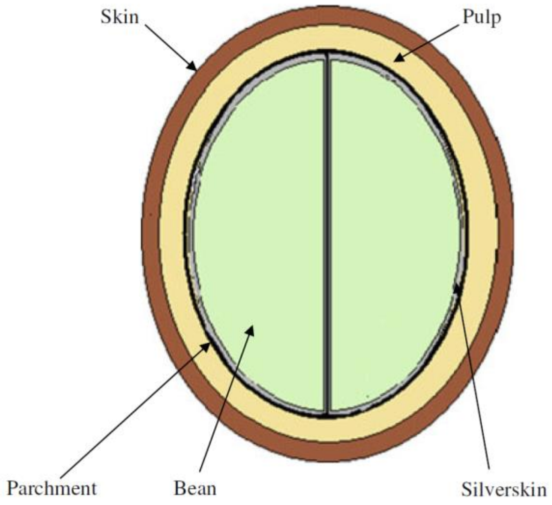
ขั้นที่ 3 เป็นการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ PBAT แบบสุ่ม ด้วยปฏิกิริยาการทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่น (transesterification) ของพอลิเอสเทอร์ของกรดอะดิพิกและไดเมทิลเทอเรพทาเลต โดยมี Tetrabutoxytitanium (TBOT) ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 ปฏิกิริยาการทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่นของพอลิเอสเทอร์ของกรดอะดิพิกและไดเมทิลเทอเรพทาเลต

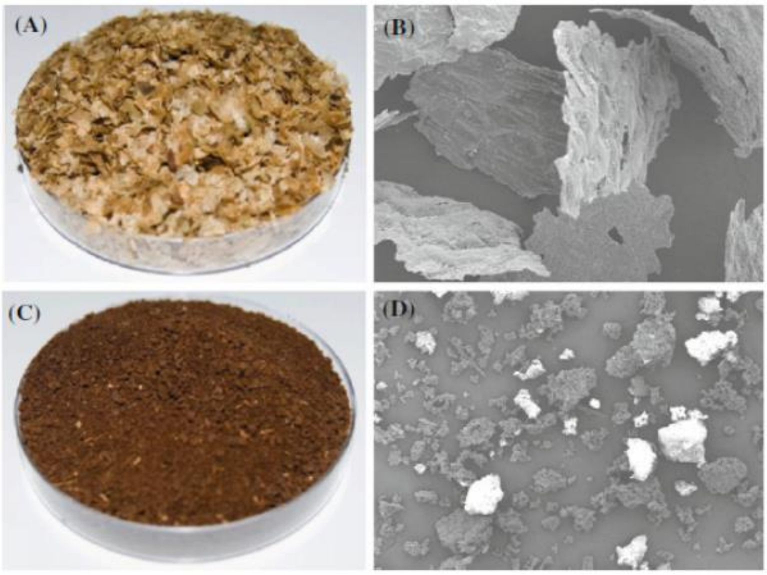
2.4 ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับกากกาแฟ

เมล็ดกาแฟเป็นผลที่ได้จากต้นกาแฟ ซึ่งประกอบไปด้วยเปลือกสองชั้น ได้แก่ เยื่อหุ้ม (Pulp) และเปลือกที่มีลักษณะเป็นไข (Parchment like hull) ดังภาพที่ 2.8 [5] หลังจากผ่านกระบวนการต่างๆ จะได้เป็นกากกาแฟ (Spent coffee grounds; SCG) และซิลเวอร์สกิน (Coffee silver skin; CS) โดยที่ซิลเวอร์สกินจะเป็นเปลือกของเมล็ดกาแฟที่ได้จากกระบวนการคั่ว (Roasting process) ซึ่งมีปริมาณของเส้นใยอาหารที่สามารถละลายได้ถึง 86 เปอร์เซ็นต์ โดยองค์ประกอบหลักของเส้นใยเหล่านี้ ได้แก่ เซลลูโลส และเฮมิเซลลูโลส



ภาพที่ 2.8 ภาพตัดขวางตามแนวยาวของเมล็ดกาแฟ

ส่วนกากกาแฟจะเป็นวัสดุเหลือทิ้งที่มีอนุภาคละเอียด (ภาพที่ 2.9 [6]) มีความชื้นสูง (ในช่วง 80 ถึง 85 เปอร์เซ็นต์) ประกอบด้วยสารอินทรีย์และกรด จากงานวิจัยของ Lina F. Ballesteros และคณะ [6] ได้ทำการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของกากกาแฟและซิลเวอร์สกิน พบว่าในซิลเวอร์สกินจะมีปริมาณของเซลลูโลสมากกว่า ในขณะที่กากกาแฟจะพบเฮมิเซลลูโลสมากกว่าดังตารางที่ 2.2 นอกจากนั้นยังมีองค์ประกอบของลิกนินที่มากกว่าวัสดุเหลือใช้ทางชีวภาพอื่นๆ เช่น กากมอลท์ (19.40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) กากอ้อย (18.93 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ฟางข้าว (17.20 เปอร์เซ็นต์) เป็นต้น



ภาพที่ 2.9 ลักษณะของซิลเวอร์สกิน (A, B) และกากกาแฟ (C, D)

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของกากกาแฟและซิลเวอร์สกิน

Chemical components	Composition (g/100 g dry material)	
	Spent coffee grounds	Coffee silverskin
Cellulose (Glucose)	12.40 ± 0.79	23.77 ± 0.09
Hemicellulose	39.10 ± 1.94	16.68 ± 1.30
Arabinose	3.60 ± 0.52	3.54 ± 0.29
Mannose	19.07 ± 0.85	1.77 ± 0.06
Galactose	16.43 ± 1.66	3.76 ± 1.27
Xylose	nd	7.61 ± 0.02
Lignin	23.90 ± 1.70	28.58 ± 0.46
Insoluble	17.59 ± 1.56	20.97 ± 0.43
Soluble	6.31 ± 0.37	7.61 ± 0.16
Fat	2.29 ± 0.30	3.78 ± 0.40
Ashes	1.30 ± 0.10	5.36 ± 0.20
Protein	17.44 ± 0.10	18.69 ± 0.10
Nitrogen	2.79 ± 0.10	2.99 ± 0.10
Carbon/nitrogen (C/N ratio)	16.91 ± 0.10	14.41 ± 0.10
Total dietary fiber	60.46 ± 2.19	54.11 ± 0.10
Insoluble	50.78 ± 1.58	45.98 ± 0.18
Soluble	9.68 ± 2.70	8.16 ± 0.90

หมายเหตุ nd คือ ไม่พบ

2.5 ความรู้เกี่ยวกับปุ๋ยและธาตุอาหารของพืช

ปุ๋ย หมายถึง วัตถุหรือสารที่ใส่ลงไปในดินหรือให้แก่พืชโดยตรง โดยมีวัตถุประสงค์ในการให้ธาตุอาหารแก่พืช ส่งผลให้พืชเจริญเติบโต ขยายพันธุ์ ให้ผลผลิตและมีคุณภาพดีขึ้น [12]

ปุ๋ยแบ่งออกได้ 2 ชนิด ได้แก่

1. ปุ๋ยอินทรีย์ คือ ปุ๋ยที่ได้จากสิ่งมีชีวิต ได้แก่ ปุ๋ยคอก ปุ๋ยหมัก ปุ๋ยอินทรีย์น้ำ ปุ๋ยอินทรีย์ชีวภาพ ปุ๋ยพืชสด และปุ๋ยอินทรีย์ที่ได้จากการไถกลบเศษพืชหรือตอซังหลังเก็บเกี่ยวผลผลิตพืช

2. ปุ๋ยเคมี, ปุ๋ยวิทยาศาสตร์ คือ ปุ๋ยที่ได้จากสิ่งไม่มีชีวิต ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นมาใหม่ ได้แก่ ปุ๋ยสูตรต่างๆ ที่วางขายตามท้องตลาด ทั้งที่เป็นชนิด เม็ด ผง เกล็ดและชนิดน้ำ อาจเป็นปุ๋ยเดี่ยวและปุ๋ยผสมต่างๆมากมาย

ปุ๋ยอินทรีย์

1. ปุ๋ยคอก คือ ปุ๋ยอินทรีย์สำเร็จรูปที่เป็นวัสดุเหลือหรือผลพลอยได้จากการเลี้ยงสัตว์ อาจเป็นของเสียที่ต้องกำจัดทิ้งหากไม่นำมาปรับปรุงบำรุงดิน โดยมีปริมาณธาตุอาหารค่อนข้างสูง (ขึ้นอยู่กับอาหารที่สัตว์กิน) ข้อควรระวังก็คือความเค็มจากกรดยูริกและความร้อนที่เกิดขึ้นขณะจุลินทรีย์ทำกิจกรรมย่อยสลาย อีกทั้งเมล็ดวัชพืช เชื้อโรคหรือไข่แมลงที่ปะปนมา แก้ไขโดยนำมากองหรือหมักสัก

ระยะหนึ่งก่อนนำไปใช้ หรือใช้ในปริมาณไม่มากเกินไป นิยมใช้รองก้นหลุมก่อนปลูกพืช โดยเฉพาะไม้ผลยืนต้น พืชผัก ไม้ดอกไม้ประดับ หากมีมากก็อาจนำไปใส่ในแปลงพืชไร่หรือนาข้าว

2. ปุ๋ยหมัก คือ ปุ๋ยอินทรีย์ที่ได้จากการนำวัสดุเหลือใช้ ประเภทเศษพืช ปุ๋ยหมักได้มาจากการนำเศษซากพืชมากอง หมักร่วมกัน รดน้ำย้ำให้แน่น ให้ความชื้นสม่ำเสมอ มีการกลับกองคลุกเคล้าเป็นครั้งคราว อาจมีมูลสัตว์ ปุ๋ยเคมีและสารเร่งร่วมด้วย เพื่อให้ได้ปุ๋ยหมักคุณภาพดีและนำมาใช้ได้รวดเร็วขึ้น เมื่อปุ๋ยหมักสลายตัวโดยสมบูรณ์แล้ว จึงนำไปใช้ในการปลูกพืช ซึ่งปุ๋ยหมักเป็นปุ๋ยอินทรีย์ที่มีความปลอดภัยสูง เหมาะสำหรับการปรับปรุงดินทุกชนิด นิยมใช้รองก้นหลุมก่อนปลูกพืช โดยเฉพาะไม้ผลยืนต้น พืชผัก ไม้ดอกไม้ประดับ และไม้กระถาง ไม่แนะนำให้นำไปใส่ในแปลงพืชไร่หรือนาข้าวเพราะต้องใช้ปริมาณมาก ลงทุนสูงเกินไป มีวิธีอื่นที่สะดวกและประหยัดกว่า

3. ปุ๋ยอินทรีย์น้ำ, ปุ๋ยน้ำชีวภาพ, น้ำสกัดชีวภาพ คือ ปุ๋ยที่ได้จากการสกัดน้ำเลี้ยงจากเซลล์พืชและหรือเซลล์สัตว์ โดยใช้น้ำตาลจนได้กรดอินทรีย์ (pH.ประมาณ 3.5) และด้วยกระบวนการหมักแบบไม่ต้องการอากาศโดยจุลินทรีย์จะได้น้ำสกัดสีน้ำตาล มีสารพวกคาร์โบไฮเดรท กรดอะมิโน ฮอร์โมน โปรตีน และธาตุอาหารอยู่มาก (ขึ้นอยู่กับวัสดุที่นำมาหมัก) ที่สำคัญคือได้จุลินทรีย์ที่มีประโยชน์ มาช่วยกำจัดควบคุมจุลินทรีย์ที่เป็นโทษไม่ให้แสดงบทบาท ทำให้สภาพแวดล้อมในดินและบริเวณต้นพืชดีขึ้น กระบวนการต่างๆในต้นพืชทำงานอย่างมีประสิทธิภาพ พืชจึงเจริญเติบโตมีความแข็งแรงและให้ผลผลิตคุณภาพดี ที่สำคัญเป็นการลดการใช้สารเคมี จึงปลอดภัยทั้งผู้ผลิตและผู้บริโภค นิยมนำมาผสมน้ำฉีดพ่นให้พืชทางใบ หรือราดลงดินแล้วใช้เศษพืชคลุมเพื่อหมักดินก่อนการปลูกพืช พวกพืชผัก ไม้ประดับรวมทั้งในแปลงพืชไร่และนาข้าว แต่เมื่อมันละลายน้ำแล้วความเข้มข้นของธาตุอาหารจะน้อยมาก (หากผสมเข้มข้นฉีดโดนใบหรือต้นพืชอาจจะไหม้และตายได้) จึงควรใช้ครั้งละน้อยๆแต่บ่อยครั้ง และควรใช้ร่วมกับการปรับปรุงบำรุงดิน หรือใส่ปุ๋ยทางดินร่วมด้วย

4. ปุ๋ยพืชสด คือ ปุ๋ยที่ได้จากการไถกลบเศษหรือต้นพืช ในขณะที่ยังสดลงไปในดิน โดยจะทำการปล่อยให้เกิดการย่อยสลายเป็นระยะเวลาหนึ่ง จากนั้นจึงปลูกพืชหลักตาม ซึ่งทั่วไปใช้พืชตระกูลถั่วเป็นพืชปุ๋ยสด เช่น ถั่วพุ่ม ถั่วพร้า ปอเทือง โสนต่างๆ ถั่วมะแฮะ ฯลฯ เนื่องจากปลูกง่าย เป็นพืชที่สามารถตรึงธาตุอาหารไนโตรเจนจากอากาศได้ ไม่ระบาดเป็นวัชพืชในภายหลัง โดยตัดสับหรือไถกลบพืชดังกล่าวในช่วงที่พืชกำลังออกดอก 50 % เพราะจะได้ปุ๋ยพืชสดคุณภาพดี น้ำหนักสดต่อไร่สูงและย่อยสลายง่าย จึงปลูกพืชหลักตามได้ไวขึ้น

5. ปุ๋ยอินทรีย์ชีวภาพอัดเม็ด/ปุ๋ยหมักอัดเม็ด เป็นการนำสิ่งที่ดีที่มีในปุ๋ยคอก ปุ๋ยหมัก ปุ๋ยอินทรีย์น้ำ เชื้อจุลินทรีย์ที่มีประโยชน์ มาปรุงแต่งร่วมกับสารปรับปรุงดิน / สารเสริมประสิทธิภาพการ

ใช้ปุ๋ยเคมี จากนั้นจึงนำมาอัดเม็ดหรือปั้นเม็ด เพื่อความสะดวกในการหว่าน แล้วนำไปผสม/คลุกเคล้าหรือใช้ร่วมกับปุ๋ยเคมี (เป็นการประยุกต์ใช้ส่วนที่ดีของปุ๋ยอินทรีย์ร่วมกับปุ๋ยเคมีให้ใช้ได้ในพื้นที่กว้างขวาง) ทำให้ลดปริมาณและต้นทุนจากการใช้

6.ปุ๋ยที่ได้จากการไถกลบตอซัง (ปุ๋ยหมัก) เป็นวิธีที่สะดวกและง่ายที่สุด โดยทำการไถกลบเศษพืชหรือตอซังหลังเก็บเกี่ยวผลผลิตแล้ว (ทันที) เพราะคุณภาพและปริมาณของตอซังจะยังดีที่สุด หากปล่อยตากแดดตากฝนนานวัน ทั้งคุณภาพและปริมาณจะลดลงเรื่อยๆ นอกจากนั้นอาจถูกไฟเผาได้ง่ายทั้งที่ตั้งใจหรือไม่ก็ตาม การไถกลบตอซังลงไปในดินนอกจากจะป้องกันการถูกไฟไหม้แล้ว ยังเป็นการคลุกเคล้าเศษพืชลงไปในดินความชื้นและจุลินทรีย์ดินจะเริ่มทำงาน (ย่อยสลาย) ได้ทันที แม้การไถกลบในขณะที่มีตอซังจะดูยุ่งยากและไม่เรียบร้อย แต่ผลที่ได้จะคุ้มค่ามาก เพราะหลังจากไถกลบ 1-2 เดือน เศษพืชจะย่อยสลายและปลดปล่อยธาตุอาหารออกมา โครงสร้างของดินจะดีขึ้น การไถพรวนก่อนปลูกพืชหลักจะทำได้ง่ายและเรียบร้อยขึ้น ที่สำคัญเป็นวัสดุที่มีอยู่ตรงนั้นแล้ว ไม่ต้องขนย้ายมาผ่านกระบวนการ แล้วขนกลับไปใส่และก็ต้องไถกลบลงไปในดินเหมือนกัน

ปุ๋ยเคมี

ปุ๋ยเคมี คือ ปุ๋ยที่ได้จากสิ่งไม่มีชีวิต ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นมาใหม่ ได้แก่ ปุ๋ยสูตรต่างๆ ที่วางขายตามท้องตลาด ทั้งที่เป็นปุ๋ยเดี่ยวและปุ๋ยผสมต่าง ๆ เช่น

แม่ปุ๋ยหรือปุ๋ยเดี่ยว มีธาตุอาหารพืชหลักเพียงธาตุเดียว เช่น

สูตร 46-0-0 (ยูเรีย)	สูตร 0-46-0 (ทริปเปิลซูเปอร์ฟอสเฟต)
สูตร 0-0-60(โปตัสเซี่ยมคลอไรด์)	สูตร 21-0-0 (แอมโมเนี่ยมซัลเฟต)
สูตร 0-3-0 (ร๊อกฟอสเฟต)	

ปุ๋ยสูตรรวม มีธาตุอาหารพืชตั้งแต่ 2 ธาตุขึ้นไป เช่น

สูตร 16-20-0	สูตร 20-20-0	สูตร 16-16-8
สูตร 25-7-7	สูตร 21-10-10	สูตร 15-15-15
สูตร 12-24-12	สูตร 9-24-24	สูตร 13-13-21

ธาตุอาหารที่จำเป็นสำหรับพืช

ธาตุอาหารพืช คือ ธาตุที่พืชดูดไปใช้เพื่อการเจริญเติบโต ดำรงชีพ ให้ผลผลิตและขยายพันธุ์ ที่จำเป็นมีทั้งหมด 16 ธาตุ คือ ธาตุอาหารที่ได้จากน้ำและอากาศ มี 3 ธาตุ ได้แก่ ไฮโดรเจน คาร์บอน

และออกซิเจน คิดเป็น 95-99% ของความต้องการธาตุอาหารของพืชทั้งหมด นอกนั้นพืชจะได้รับส่วนใหญ่จากดิน มี 13 ธาตุ แบ่งเป็น

ธาตุอาหารหลัก มี 3 ธาตุคือ ไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโปตัสเซี่ยม พืชต้องการในปริมาณมาก

ธาตุอาหารรอง มี 3 ธาตุ คือ แคลเซี่ยม แมกนีเซี่ยม และกำมะถัน พืชต้องการปริมาณน้อยกว่าธาตุอาหารหลัก

ธาตุอาหารเสริม มี 7 ธาตุ คือ เหล็ก แมงกานีส ทองแดง สังกะสี โบรอน โมลิดีนั่มและคลอรีน พืชต้องการในปริมาณเล็กน้อย แต่จะขาดตัวใดตัวหนึ่งไม่ได้

ปุ๋ยไนโตรเจน [12]

ปุ๋ยไนโตรเจนแบ่งตามสถานะได้เป็น 3 แบบ คือของแข็ง ของเหลวและแก็ส ซึ่งในบรรดาปุ๋ยที่เป็นของแข็งยังแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่ม คือ 1) ปุ๋ยที่มีไนโตรเจนเป็นธาตุหลักเพียงธาตุเดียว เช่น ยูเรีย แอมโมเนียมซัลเฟต แอมโมเนียมไนเตรตและแอมโมเนียมคลอไรด์ และ 2) ปุ๋ยที่มีไนโตรเจนกับธาตุหลักอีกธาตุหนึ่งเป็นองค์ประกอบ เช่น ไดแอมโมเนียมฟอสเฟต โมโนแอมโมเนียมฟอสเฟตและโพแทสเซียมไนเตรต สำหรับปุ๋ยเหลวนั้นสามารถผลิตได้จากปุ๋ยแข็งบางชนิด ส่วนแอมโมเนียมปราศจากน้ำ หรือแอนไฮดรัสแอมโมเนียมซึ่งมีสถานะเป็นแก็สนั้น นอกจากจะเป็นปุ๋ยโดยตรงแล้วยังเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตปุ๋ยไนโตรเจนส่วนมาก

แอมโมเนียมซัลเฟต มีสมบัติเหมาะสมที่จะใช้เป็นปุ๋ยหลายประการ เช่น มีเสถียรภาพหรือไม่เปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีโดยง่าย สมบัติทางฟิสิกส์ดี ราคาถูก มีทั้งธาตุไนโตรเจน และกำมะถัน (24%S) แต่ปุ๋ยนี้มีไนโตรเจนเพียง 21% ซึ่งน้อยกว่ายูเรียครึ่งหนึ่ง (46%N)

คุณสมบัติของธาตุไนโตรเจนและกำมะถันที่ส่งผลต่อพืช

ไนโตรเจน (Nitrogen : N) ธาตุไนโตรเจน เป็นธาตุที่พืชต้องการในปริมาณที่มาก และมีบทบาทมากที่สุดต่อการเจริญเติบโตของพืช และการผลิตอาหารของพืช เพราะธาตุไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบของสารประกอบหลายอย่าง เช่น กรดอะมิโน (Amino acid) เอนไซม์ (Enzyme)

นิวคลีโอโปรตีน (Nucleoprotein) คลอโรฟิลล์ (Chlorophyll) วิตามิน (Vitamin) และอะดิโนซีนไตรฟอสเฟท (APT) เป็นต้น

หน้าที่ของธาตุไนโตรเจน คือ ช่วยเร่งการเจริญเติบโตของพืช ทำให้พืชตั้งตัวได้เร็วในระยะแรกของการเจริญเติบโต โดยธาตุไนโตรเจนช่วยกระตุ้นให้พืชแบ่งเซลล์มากขึ้น กระตุ้นการเจริญเติบโตของพืช ช่วยเสริมสร้างส่วนต่างๆ ของพืช สร้างสีเขียวของคลอโรฟิล ทำให้ใบใหญ่ มีสีเขียวเข้ม แตก

พุ่มมีกิ่งมาก ควบคุมการออกดอกออกผล เร่งการขยายขนาดผลและเพิ่มผลผลิต เพิ่มปริมาณโปรตีนในพืช เพิ่มคุณภาพของผลผลิตโดยเฉพาะพืชที่ใช้ใบผลเมล็ด

ถ้าพืชขาดธาตุไนโตรเจน จะทำให้พืชเกิดการชะงักการเจริญเติบโต หรือโตช้ามาก ลำต้นผอมสูง กิ่งก้านลีบเล็ก และมีจำนวนน้อย การแตกยอดและกิ่งก้านช้ามาก ใบมีสีเหลือง โดยเริ่มจากปลายไปโคนใบ และเกิดกับใบแก่อ่อน ได้ผลผลิตต่ำ ปริมาณและคุณภาพไม่ดี แต่ถ้าพืชได้รับธาตุไนโตรเจนมากเกินไป จะทำให้พืชมุ่งสร้างแต่ ยอด กิ่ง และลำต้นอยู่ตลอดเวลา ทำให้แก่ช้า ลำต้นอ่อน เปราะอวบน้ำ ล้มง่าย ความต้านทานโรคลดลง ออกผลน้อยลง คุณภาพของเมล็ด ผล และใบ ลดลง

กำมะถัน (Sulphur : S) ธาตุกำมะถัน หรือธาตุซัลเฟอร์ เป็นองค์ประกอบที่สำคัญของกรดอะมิโนและโคเอนไซม์ ที่ช่วยในการสร้างคลอโรฟิลล์และสังเคราะห์โปรตีน ช่วยในกระบวนการหายใจของพืชเพื่อการสร้างพลังงาน ช่วยให้พืชปรุงอาหารและผลิตน้ำมัน โดยเฉพาะพืชที่มีน้ำมันไม่ควรขาดธาตุกำมะถัน ช่วยการเจริญเติบโตของราก ควบคุมการทำงานของแคลเซียม ช่วยสร้างคลอโรฟิลล์และช่วยในกระบวนการสังเคราะห์แสง

ถ้าพืชขาดธาตุกำมะถัน หรือธาตุซัลเฟอร์ โดยธาตุกำมะถันไม่ค่อยเคลื่อนย้ายในพืช ทำให้อาการขาดเกิดกับใบอ่อนก่อนคือ มีขนาดเล็กและสีเหลืองซีด พืชที่ขาดธาตุกำมะถันจะมีอาการคล้ายกับการขาดไนโตรเจน ต่างกันตรงที่การขาดไนโตรเจนจะเกิดที่ใบแก่ก่อน แต่การขาดกำมะถันจะเกิดที่ใบอ่อนก่อนแล้วตามด้วยใบแก่ โดยเริ่มแรกที่กาบใบจะมีสีเหลืองแล้วลุกลามสู่ใบ

ดังนั้นเป็นปุ๋ยแอมโมเนียมซัลเฟตจึงเหมาะแก่การให้ธาตุอาหารแก่พืชในช่วงที่เริ่มต้นการเพาะปลูกพืช เนื่องจากธาตุอาหารรองอย่างกำมะถันนั้นที่ช่วยในการสร้างคลอโรฟิลล์และสังเคราะห์โปรตีนของใบอ่อน และช่วยการเจริญเติบโตของราก ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญต่อการเจริญเติบโตของพืชในช่วงต้น

ความเปลี่ยนแปลงของปุ๋ยแอมโมเนียมซัลเฟตในดิน เมื่อแอมโมเนียมซัลเฟตอยู่ในดินที่มีความชื้นเพียงพอจะละลายน้ำแล้วจะแตกตัวให้แอมโมเนียมไอออนและซัลเฟตไอออนดังนี้

$$(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

โดยการดูดซับและการตรึงแอมโมเนียมไอออนส่วนมากจะถูกดูดซับอยู่กับผิวของคอลลอยด์ดินมีเพียงส่วนน้อยคงอยู่ในสารละลายของดิน โดยทั้งสองรูปแบบนี้มีประโยชน์ต่อพืชแต่มีแอมโมเนียมไอออนส่วนหนึ่งถูกตรึงอยู่ในซอกของแร่ดินเหนียวอิลไรต์และเวอร์มิคิวไลต์ ซึ่งไม่เป็นประโยชน์ต่อพืชและเมื่อพิจารณาการไนตริฟิเคชัน (Nitrification) ของแอมโมเนียมไอออน ในดินที่มีการถ่ายเท

อากาศดี แอมโมเนียมไอออนจากการแตกตัวจะถูกแบคทีเรียในดินออกซิไดซ์ให้กลายเป็นไนไตรต์และไนเตรตโดยกระบวนการมีดังนี้

1) แบคทีเรีย Nitrosomonas spp.ออกซิไดซ์ได้: $2NH^{4+} + 3O_2 \longrightarrow 2NO_2^- + H_2O + 4H^+$

2) แบคทีเรีย Nitrobacter spp.ออกซิไดซ์ได้: $2NO_2^- + 3O_2 \longrightarrow 2NO_3^-$

จากปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดไฮโดรเจนไอออน 4 โมล จากการออกซิไดซ์แอมโมเนียม 2 โมล ดังนั้นปุ๋ยแอมโมเนียมและยูเรียมีผลตกค้างเป็นกรด หรือเป็นปุ๋ยก่อกรด

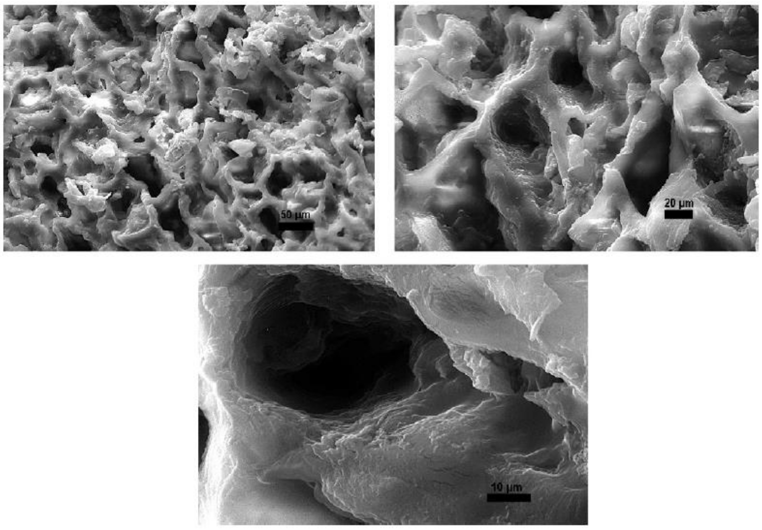
อย่างไรก็ตามดินนั้นมีความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยน pH หรือความจุบัฟเฟอร์ (Buffering capacity) ปุ๋ยเหล่านั้นจึงไม่ทำให้ pH ลดลงอย่างรวดเร็ว หากการใช้ปุ๋ยแอมโมเนียมและยูเรียในอัตราค่อนข้างสูงและต่อเนื่องกัน จะทำให้ดินมีความต้านทานการเปลี่ยน pH ลดลง ดังนั้นถ้ามีการใช้ปุ๋ยประเภทนี้ของดินปีละครั้ง หรือทุกๆสองปีเพื่อทราบการเปลี่ยนแปลง pH

2.6 บทความและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

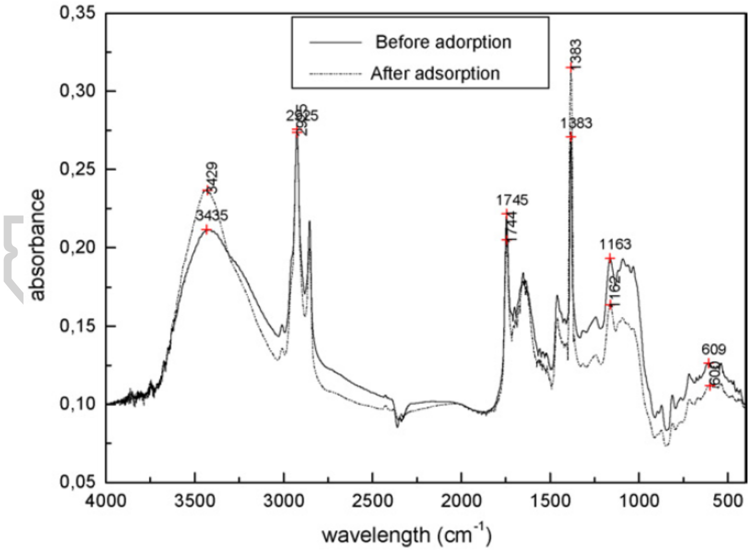
จากงานวิจัยของ N. Azouaou, Z. Sadaoui และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาการดูดซับโลหะหนัก จากการเตรียมสารละลายแคมเมียม โดยใช้กากกาแฟที่ใช้แล้วที่ไม่ได้ทำการปรับปรุงใดๆ เป็นตัวดูดซับ โดยศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาในการสัมผัส (Contact time) ปริมาณของตัวดูดซับ ค่า pH เริ่มต้น ขนาดของอนุภาค ความเข้มข้นของสารละลายแคดเมียม และอุณหภูมิ ที่มีต่อจลนศาสตร์และสมดุลของการดูดซับแบบกะ จากการทดสอบเอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีของกากกาแฟ พบว่า มีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 389.18 ไมโครเมตร ความชื้น 1.89% ปริมาณของสารประกอบอินทรีย์ 96.15% และแร่ธาตุอื่นๆ 1.96% ส่วนลักษณะโครงสร้างสัณฐานของกากกาแฟจากการศึกษาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy ได้แสดงไว้ในภาพที่ 2.10 [13] แสดงให้เห็นว่ากากกาแฟมีรูพรุน และมีความเป็นเนื้อเดียวกันโดยมีรูที่ลึก

จากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR เพื่อระบุหาหมู่ฟังก์ชันที่สามารถทำการดูดซับโลหะหนักได้ โดยทดสอบกับกากกาแฟทั้งก่อนและหลังทำการดูดซับกับสารละลายของโลหะหนัก พบว่าช่วงการดูกลืนที่ IR 3435 และ 3429 cm^{-1} เป็นพีคของ O-H stretching ที่เกิดจากพันธะไฮโดรเจนระหว่างและภายในโมเลกุลของสารประกอบพอลิเมอร์ (สารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่) เช่น เพกติน เซลลูโลส และลิกนิน โดยการสั่นแบบ Stretching ที่เกิดขึ้นนี้แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิลอิสระ และหมู่ไฮดรอกซิลของกรดคาร์บอกซิลิก ส่วนช่วงการดูดกลืนที่ IR 1744 และ 1745 cm^{-1} เป็นพีคของพันธะคาร์บอกซิลที่มาจากอนุพันธ์ของแซนทีน (Xanthine derivatives) เช่น คาเฟอีน การดูดกลืนที่ IR 1383 cm^{-1} เป็นพีคการสั่นแบบ Stretching ของ COO- โดยการเลื่อนของพีคเหล่านี้อาจแสดงถึงการ

เปลี่ยนแปลงของประจุลบของหมู่คาร์บอกซิเลต และไฮดรอกซิลเลต ซึ่งคาดว่าหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้สามารถดูดซับประจุของโลหะหนักไว้ได้ตามภาพที่ 2.11 [13]



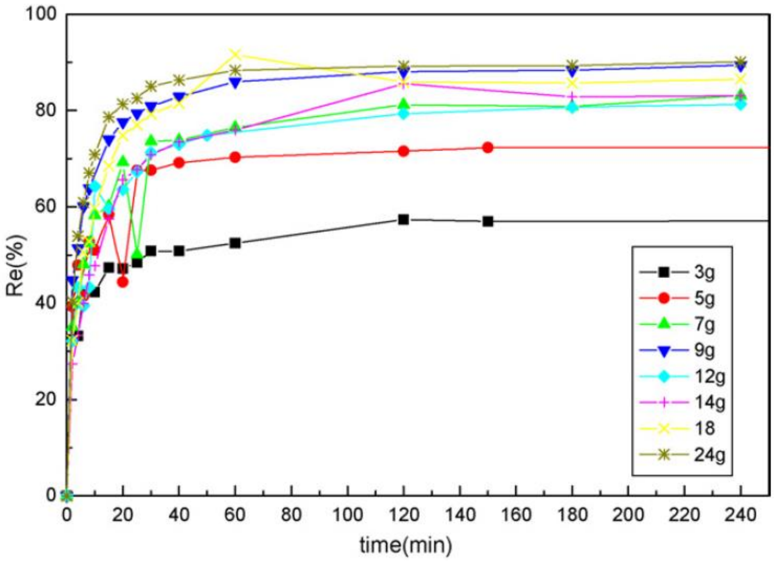
ภาพที่ 2.10 ภาพกากกาแฟที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค SEM



ภาพที่ 2.11 FTIR สเปคตรัมของกากกาแฟก่อนและหลังทำการดูดซับโลหะหนัก

การทดสอบผลของระยะเวลาในการดูดซับที่ความเข้มข้นของแคดเมียม 100 มิลลิกรัม/ลิตร อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ค่า pH เท่ากับ 7 และเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคกากกาแฟอยู่ที่ 0.63 ถึง 0.85 มิลลิเมตร โดยทำการปรับเปลี่ยนน้ำหนักของกากกาแฟ พบว่ามีการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของอัตราการดูดซับในช่วงแรกจนถึง 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นอัตราการดูดซับจะเข้าสู่ค่าคงที่ เนื่องจากใน

ช่วงแรกที่พื้นผิวของตัวดูดซับมีตำแหน่งที่ว่าง (Vacant sites) จำนวนมากและเกรเดียนต์ของความเข้มข้นของตัวถูกละลายมีค่าสูง เมื่อระยะเวลานานขึ้นความเข้มข้นของตัวถูกละลายลดลง และมีการลดลงของ Vacant sites บริเวณพื้นผิวของกากกาแฟ โดยระยะเวลาที่เกิดสมดุลในการดูดซับคือ 120 นาที ดังแสดงในภาพที่ 2.12 [13]

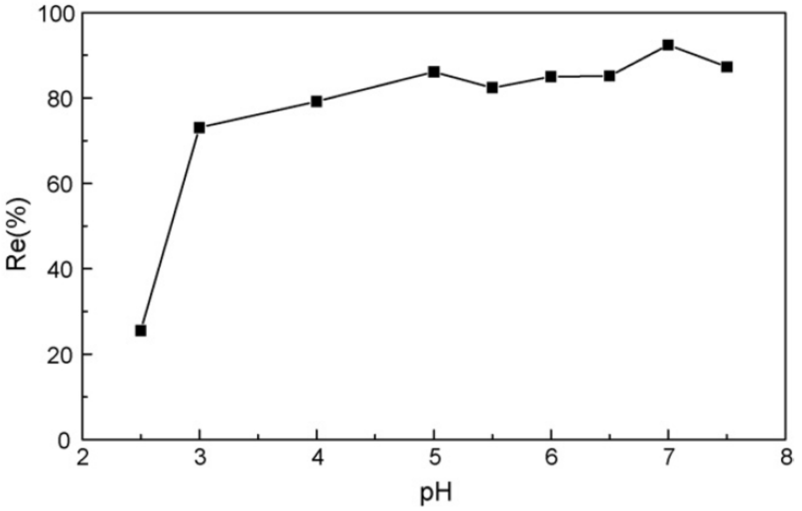


ภาพที่ 2.12 ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการดูดซับที่มีต่ออัตราเร็วในการดูดซับแคดเมียม สำหรับกากกาแฟในปริมาณต่างๆ [13]

ส่วนปริมาณของตัวดูดซับก็เป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ พบว่าหากมีการเพิ่มปริมาณของกากกาแฟจะสามารถเกิดการดูดซับได้เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากจำนวนของ Vacant site ที่สามารถทำให้เกิดการดูดซับได้มีมากขึ้น ส่งผลให้แคดเมียมไอออนถูกดูดซับและเกาะอยู่บนพื้นผิวของกากกาแฟได้ง่ายขึ้น หากเพิ่มปริมาณของกากกาแฟให้มากกว่า 9 กรัม พบว่าความสามารถในการดูดซับจะมีแนวโน้มที่ค่อนข้างคงที่

ภาพที่ 2.13 [13] แสดงผลของค่า pH ที่มีต่อค่าการดูดจับ (RE) โดยทำการปรับเปลี่ยนค่า pH จาก 2.5 ถึง 7.5 ด้วยการใช้ HNO_3 และ NaOH พบว่าหากทำการปรับเปลี่ยนค่า pH จาก 2.5 ถึง 3 ส่งผลให้อัตราการดูดซับแคดเมียมบนพื้นผิวของกากกาแฟเพิ่มขึ้นอย่างมาก (จาก 25 ถึง 73 %) เมื่อค่า pH มากกว่า 3 ถึง 7.5 อัตราการดูดซับมีการลดลง ซึ่งพบว่าสภาวะที่ดีที่สุดคือ pH เท่ากับ 7 โดยปกติแล้วตัวดูดซับชีวภาพ จะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นกรดที่อ่อนหรือมีความเป็นเบส ซึ่งหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) มีความสำคัญต่อการดูดซับโลหะหนัก โดยที่ค่า pH เท่ากับ 7 จะมีจำนวนไฮโดรเจนไอออนที่ต่ำ และมีลิแกนที่มีประจุลบ ทำให้มีความสามารถในการดูดซับโลหะหนักที่ดี แต่

ในกรณีที่ค่า pH มากกว่า 7 ความสามารถในการดูดซับจะลดลง เนื่องจากแคดเมียมไอออนมีความเป็นขั้วที่ต่ำในสภาวะที่มีค่า pH สูง นอกจากนั้นยังพบว่าขนาดของกากกาแฟและอุณหภูมิไม่มีผลต่อความสามารถในการดูดซับโลหะหนัก



ภาพที่ 2.13 ผลของค่า pH ที่มีต่ออัตราเร็วในการดูดซับแคดเมียม

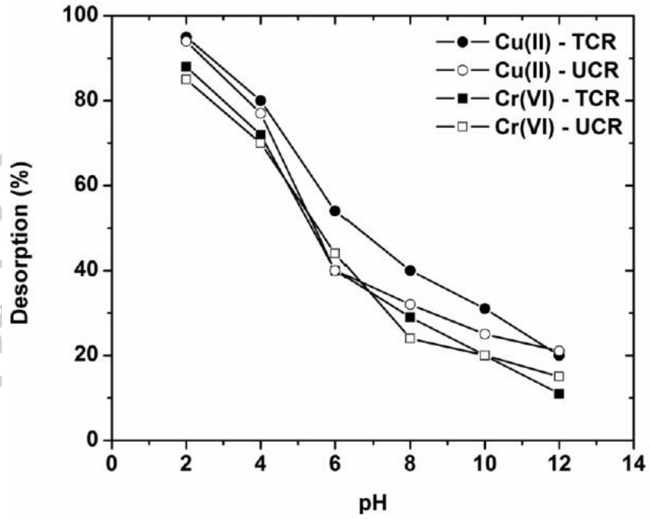
การศึกษา Adsorption isotherms ที่ค่า pH ต่างๆพบว่าที่ค่า pH เท่ากับ 7 กากกาแฟมี Adsorption isotherm เป็นไปตาม Langmuir’s isotherm โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.996 ซึ่งอธิบายได้ว่าเป็นการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) บนพื้นผิวของกากกาแฟ และปริมาณตัวถูกดูดซับสูงสุดต่อตัวดูดซับหนึ่งกรัม (q_{max}) เท่ากับ 15.65 มิลลิกรัม/กรัม ส่วนการศึกษา Adsorption kinetic จะทำการปรับเปลี่ยนเวลาสัมผัสจาก 2 ถึง 240 นาที ในอุณหภูมิที่แตกต่างกัน (20, 30, 40 และ 50 องศาเซลเซียส) โดยติดตามปริมาณโลหะที่ถูกกำจัดออก (%RE) เทียบกับเวลา ซึ่งผลที่ได้พบว่าปริมาณตัวถูกดูดซับต่อตัวดูดซับหนึ่งกรัม ที่ได้จากการทดลอง ณ สมดุล (Q_e) มีค่าใกล้เคียงกับค่า Q_e ของ Pseudo-second order model

จากงานวิจัยของ George Z. Kyzas [14] ได้ทำการศึกษาการดูดซับโลหะหนักชนิด คอปเปอร์ (II) และโครเมียม (IV) ในรูปของสารละลายด้วยกากกาแฟที่ไม่ได้ทำการปรับปรุง (UCR) และทำการปรับปรุงด้วยการล้างด้วยน้ำกลั่นจากนั้นทำการปรับปรุงทางเคมีด้วย 2% ของสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ (TCR) ในการศึกษาได้ทำการปรับเปลี่ยนค่า pH ระยะเวลาสัมผัส อัตราการสั่น และความเข้มข้นเริ่มต้นของไอออน และกระบวนการดูด-คายซับของกากกาแฟ

การหาค่า pH ที่เหมาะสม ทำการทดสอบที่สภาวะความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก 50 มิลลิกรัม/ลิตร ปริมาณตัวดูดซับ 1 กรัม/ลิตร อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของ

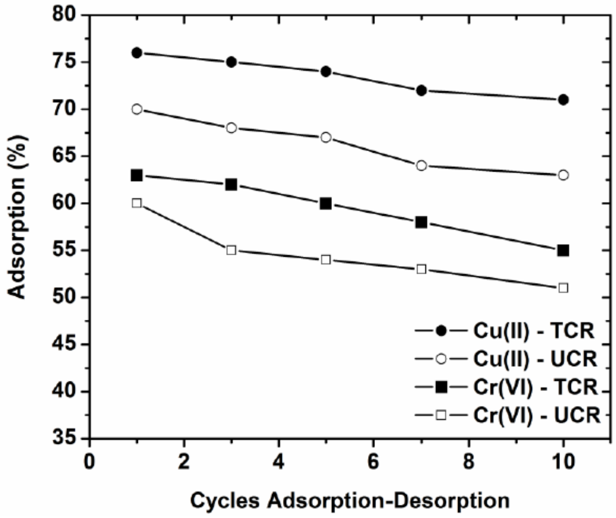
การสั่น 140 รอบ/นาที และระยะเวลาสัมผัส 24 ชั่วโมง พบว่าสภาวะที่มีการดูดซับที่ดีที่สุด คือ pH เท่ากับ 5 เนื่องจากหากค่า pH สูงกว่า 5 จะทำให้คอปเปอร์ (II) เกิดการตกตะกอนในรูปของไฮดรอกไซด์ ส่วนในสภาวะที่มีค่า pH ต่ำ โครเมียม (VI) จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซึ่งจะรบกวนการเกิดประจุบวก นอกจากนั้นสภาวะดังกล่าวยังมีความใกล้เคียงกับสารละลายโลหะหนักทั้งสองชนิด การหาไอโซเทิร์มของการดูดซับมีความใกล้เคียงกับไอโซเทิร์มแบบแลงเมียร์โดยมีค่า R^2 เท่ากับ 0.998

การศึกษาการคายซับโลหะหนักเพื่อนำกากกาแฟกลับมาใช้ใหม่ ศึกษาจากการหาค่า pH ที่เหมาะสมในการทำให้เกิดการคายซับ ภาพที่ 2.14 [14] แสดงผลของค่า pH ที่มีต่อการคายซับของกากกาแฟทั้งสองชนิด โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวดูดซับ 1 กรัม/ลิตร อัตราการสั่น 140 รอบ/นาที และระยะเวลาสัมผัส 24 ชั่วโมง พบว่าโลหะหนักทั้งสองชนิดสามารถเกิดการคายซับออกมาได้ดีในสภาวะที่เป็นกรดแก่ ส่วนในสภาวะด่าง การคายซับเกิดได้น้อยกว่า ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำให้เกิดการคายซับโลหะหนักออกจากกากกาแฟ คือ pH เท่ากับ 2



ภาพที่ 2.14 ผลของค่า pH ที่มีต่อการคายซับโลหะหนักของกากกาแฟทั้งสองชนิด

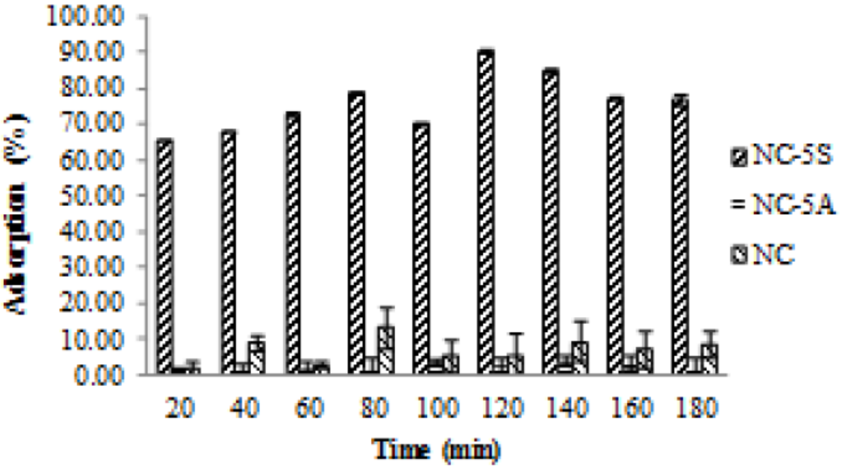
การหาประสิทธิภาพของการนำกากกาแฟกลับมาใช้เพื่อทำการดูดซับใหม่ ศึกษาจากการทดสอบการดูด-คายซับแบบกะ โดยทำการทดสอบซ้ำจำนวน 10 ไซเคิล ดังภาพที่ 2.15 [14] พบว่าความสามารถในการดูดซับมีค่าลดลงตามจำนวนไซเคิลที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดความอิ่มตัวจากโลหะหนักของ Active site บนพื้นผิวของตัวดูดซับ หรืออาจเกิดจากการสลายตัวของตัวดูดซับจากสภาวะที่รุนแรง นอกจากนั้นมีความเป็นไปได้ที่ Active site ของตัวดูดซับถูกบดบังจากสิ่งเจือปน โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับกากกาแฟที่ไม่ได้ทำการปรับปรุง (UCR)



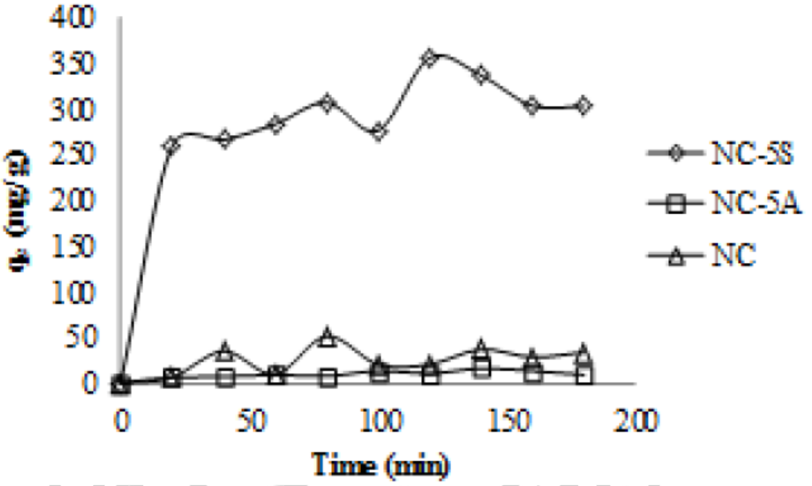
ภาพที่ 2.15 ไซเคิลของการดูด-คายซับโลหะหนักสำหรับการนำกากกาแฟกลับมาใช้ใหม่

นอกจากนั้นขนาดอนุภาคของตัวดูดซับยังมีผลต่อการดูดซับเช่นกัน ดังงานวิจัยของ Jurgita Seniunaite และคณะ [15] ที่ได้ศึกษาผลของขนาดกากกาแฟที่มีต่อความสามารถในการดูดซับสารละลายคอปเปอร์และตะกั่ว โดยทำการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายโลหะหนัก และแบ่งขนาดของกากกาแฟออกเป็น 2 ขนาด ได้แก่ ขนาดใหญ่กว่าและเล็กกว่า 200 ไมโครเมตร จากการศึกษาพบว่าขนาดของกากกาแฟที่เล็กกว่าจะช่วยให้ประสิทธิภาพในการดูดซับเพิ่มขึ้น 6 ถึง 11 เปอร์เซ็นต์

จากงานวิจัยของ Kanchalar Keeratirawee [16] ได้ทำการทดสอบการดูดซับแอมโมเนียมไอออน จากสารละลายของแอมโมเนียมคลอไรด์ (NH_4Cl) ด้วยกากกาแฟที่ผ่านและไม่ผ่านการกระบวนการคาร์บอไนเซชัน (Carbonization) ที่อุณหภูมิ 250 และ 500 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการปรับปรุงและไม่ปรับปรุงทางเคมีด้วยกรดซัลฟิวริกและกรดอะซิติก ความเข้มข้น 5 โมลาร์ ในการทดลองได้ใช้ปริมาณตัวดูดซับ 50 มิลลิกรัม ในสารละลายแอมโมเนียมคลอไรด์ 10 มิลลิลิตร เมื่อพิจารณากากกาแฟที่ไม่ผ่านกระบวนการคาร์บอไนเซชั่น พบว่า อัตราการดูดซับเป็นไปตามภาพที่ 2.16 [16] โดยที่กากกาแฟที่ทำการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก (NC-5S) มีอัตราการดูดซับที่สูงกว่ากากกาแฟที่ทำการปรุงด้วยกรดอะซิติก (NC-5A) และไม่ได้ทำการปรับปรุง (NC) ตามลำดับ ส่วนการทดสอบหาปริมาณของตัวถูกดูดซับต่อตัวดูดซับ 1 กรัม (q_e) พบว่ากากกาแฟที่ทำการปรับปรุงด้วยกรดซัลฟิวริก (NC-5S) มีค่าสูงที่สุด ส่วนกากกาแฟที่ไม่ได้ทำการปรับปรุง (NC) มีค่าต่ำที่สุด ดังภาพที่ 2.17 [16]

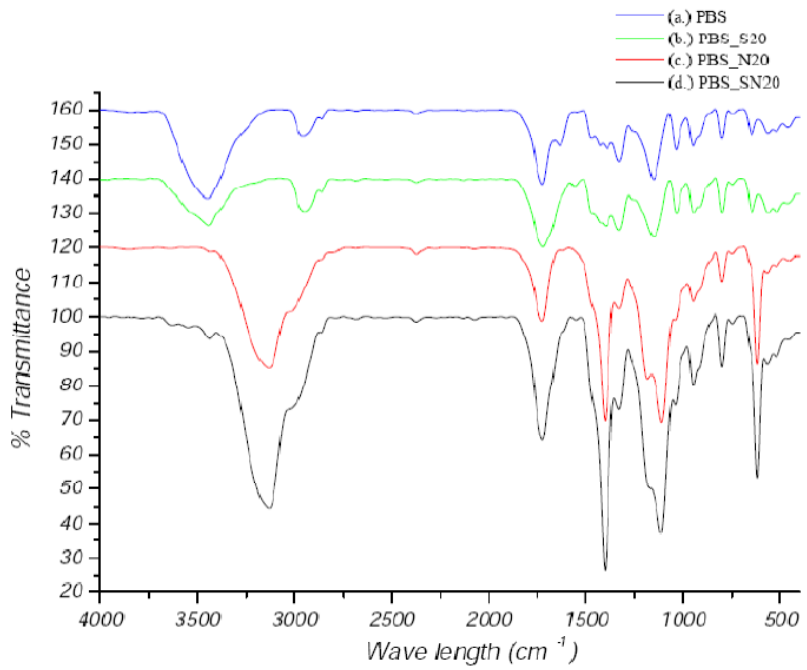


ภาพที่ 2.16 อัตราการดูดซับแอมโมเนียของ NC, NC-5A และ NC-5S



ภาพที่ 2.17 ปริมาณแอมโมเนียที่ถูกดูดซับของ NC, NC-5A และ NC-5S

จากงานวิจัยของ นางสาวเมธิณี ศรีอักขรกุล และคณะ [17] ได้ศึกษาสมบัติด้านการดูดและคายซับของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมสารดูดความชื้นสำหรับการใช้งานทางการเกษตร โดยใช้สารดูดความชื้น คือ Super absorbent polymer (SAP) โดยนำพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมกับพอลิเมอร์ดูดซับความชื้น (PBS_S) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมกับพอลิเมอร์ดูดซับความชื้นที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเข้าไปในโครงสร้าง (PBS_SN) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมกับแอมโมเนียมซัลเฟต (PBS_N) ในอัตราส่วนต่างๆแล้วขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม



ภาพที่ 2.18 FTIR สเปกตรัม ของ (a) PBS, (b) PBS_S20, (c) PBS_N20 and (d) PBS_SN20

ภาพที่ 2.18 แสดง FTIR สเปกตรัมของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate): PBS) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมสารดูดซับความชื้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (PBS_S20) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมแอมโมเนียซัลเฟต 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (PBS_N20) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมสารดูดซับความชื้นที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเข้าไปในโครงสร้าง 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (PBS_SN20) เมื่อพิจารณาช่วงการดูดกลืน IR 3400 ถึง 3600 cm^{-1} เป็นพีค O-H stretching (**U** O-H) ของ –COOH ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันตรงบริเวณปลายสายโซ่ของ PBS; ที่ตำแหน่ง 1044 cm^{-1} คือการสั่นของ O-C-C stretching ที่เกิดจากสายโซ่หลักของ PBS ; ที่ตำแหน่ง 1712 cm^{-1} คือการสั่นของ C=O stretching ของหมู่เอสเตอร์ใน PBS

จากผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของแอมโมเนียมซัลเฟต พบว่า แอมโมเนียมซัลเฟตมีการสลายตัวทางความร้อน 2 ขั้นตอน โดยขั้นที่ 1 เป็นช่วงการสลายตัวที่อุณหภูมิ 290-330 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่แอมโมเนียมซัลเฟตสลายตัวเป็น แอมโมเนียมไบซัลเฟต (Ammonium bisulfate; NH_4HSO_4) และระเหยก๊าซแอมโมเนีย (Ammonia; NH_3) ตามสมการที่ 1.1 หลังจากนั้นแอมโมเนียมไบซัลเฟตเกิดปฏิกิริยาการสูญเสียน้ำ (Dehydration) ได้กรดซัลฟามิก (Sulfamic acid; NH_2SO_3H) และน้ำ ตามสมการที่ 1.2 แต่กรดซัลฟามิกเป็นสารที่ไม่เสถียรจึงเกิดการรวมตัวกับแอมโมเนียมไบซัลเฟตกลายเป็นแอมโมเนียมไพโรซัลเฟต (Ammonium pyrosulfate; $(NH_4)_2S_2O_7$)

ตามสมการที่ 1.3 ดังนั้น สมการรวมของการสลายตัวของแอมโมเนียมซัลเฟตในขั้นที่ 1 นั้นเกิดจากการหายไปของน้ำหนักที่เกิดจากการปลดปล่อยสารโมเลกุลเล็ก ได้แก่ น้ำ และก๊าซแอมโมเนียออกจากโมเลกุล ตามสมการที่ 1.4 โดยจะมีสารผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการสลายตัว 82% ซึ่งได้แก่ แอมโมเนียมไพโรซัลเฟต เมื่อให้ความร้อนต่อมาขั้นที่ 2 เป็นช่วงการสลายตัวของแอมโมเนียม-ไพโรซัลเฟต จะเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 425-465 องศาเซลเซียส โดยในขั้นนี้มีการปล่อยสารโมเลกุลเล็ก คือ แอมโมเนีย ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไนโตรเจนและน้ำตามสมการที่ 1.5

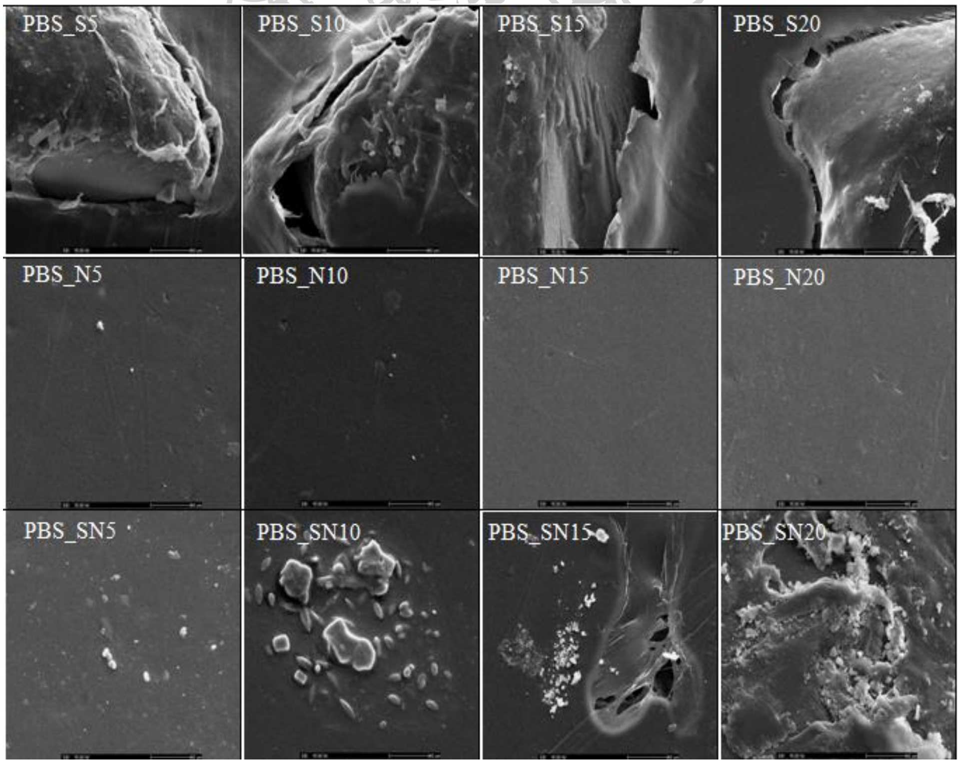
$(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow NH_4HSO_4 + NH_3$ สมการที่ 1.1

$NH_4HSO_4 \longrightarrow NH_2SO_3H + H_2O$ สมการที่ 1.2

$NH_2SO_3H + NH_4HSO_4 \longrightarrow (NH_4)_2S_2O_7$ สมการที่ 1.3

$2(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2S_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$ สมการที่ 1.4

$3(NH_4)_2S_2O_7 \longrightarrow 2NH_3 + 6SO_2 + 2N_2 + 9H_2O$ สมการที่ 1.5

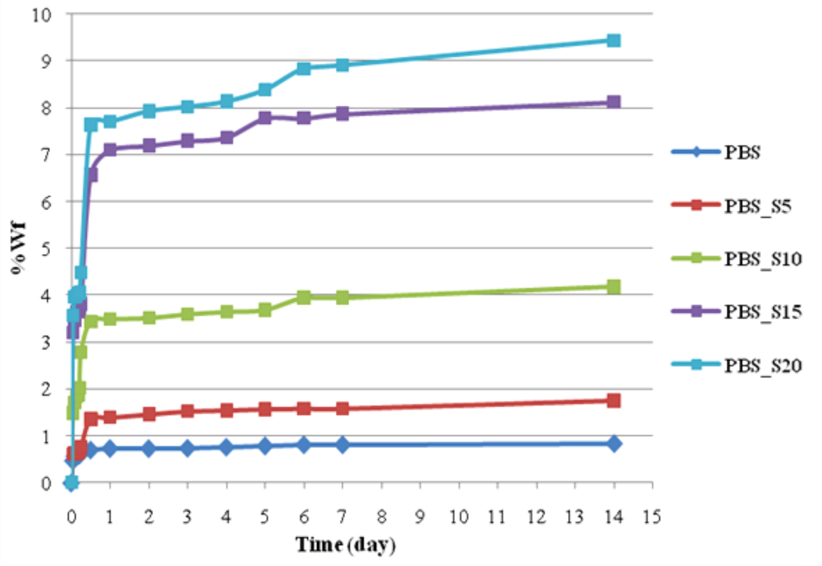


ภาพที่ 2.19 ภาพ SEM ของ PBS_S5-20wt%, PBS_N5-20wt% และ PBS_SN5-20wt% ที่กำลังการขยาย 500X ; Scale bars: 40 μm

ภาพที่ 2.19 แสดงภาพ SEM ของพื้นผิวของ PBS ที่ผสมกับ SAP 5-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (PBS_S), PBS ที่ผสมกับ $(NH_4)_2SO_4$ 5-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (PBS_N), และ PBS ที่ผสมกับ

SAP/ $(NH_4)_2SO_4$ 5-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (PBS_SN) ตามลำดับ ซึ่งการผสมระหว่าง PBS ที่มีความเป็น Hydrophobic กับ SAP ที่มีความเป็น Hydrophilic ทำให้เกิดความไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดอย่างเด่นชัด จากภาพ SEM จะเห็นช่องว่างระหว่างพื้นผิวของ PBS กับ SAP เพราะ SAP สามารถดูดซับความชื้นได้รวดเร็ว จึงทำให้ SAP เกิดการจับกลุ่มรวมตัวกันเป็นก้อนที่ใหญ่ขึ้น (Agglomeration)

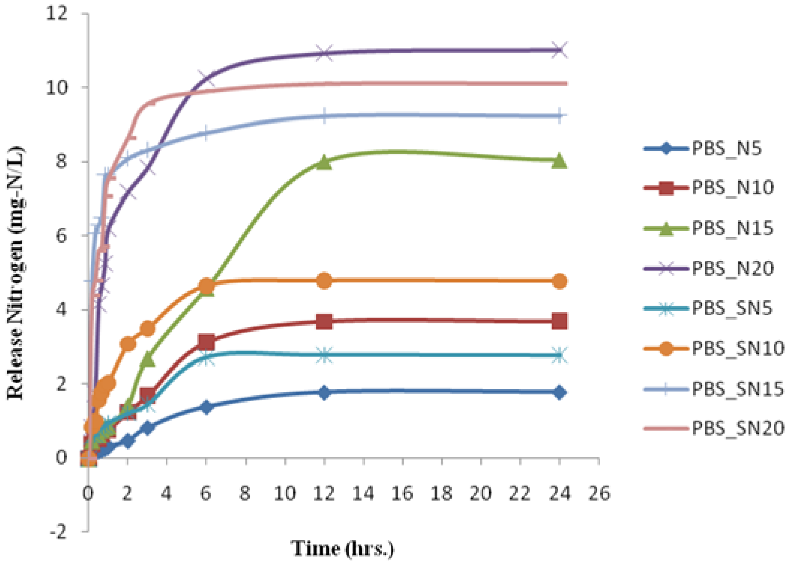
ภาพที่ 2.20 แสดงการดูดซับความชื้นของพอลิเมอร์ผสม จากการทดลองพบว่า เมื่อเติม SAP ลงไปใน PBS ปริมาณ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (PBS_S20) จะเพิ่มการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม PBS_S20 ที่สภาวะ 75 เปอร์เซ็นต์ความชื้นสัมพัทธ์ จาก 0.91 เป็น 9.53 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นการเพิ่มขึ้นของการดูดซับความชื้นมากถึง 950 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเปรียบเทียบ PBS_S20 กับ PBS บริสุทธิ์ และจากการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักอย่างมากนี้เป็นสิ่งที่ยืนยันได้ถึงการมีบทบาทที่สำคัญของหมู่ Hydrophilic (Carboxyl และ Amide group) ของ SAP ในพอลิเมอร์ผสมสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลน้ำจากความชื้น ดังนั้นโมเลกุลน้ำสามารถแพร่เข้าไปตรงบริเวณช่องว่างระหว่างพื้นผิวของ PBS กับ SAP



ภาพที่ 2.20 ผลของการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม PBS, PBS_S ตามลำดับ

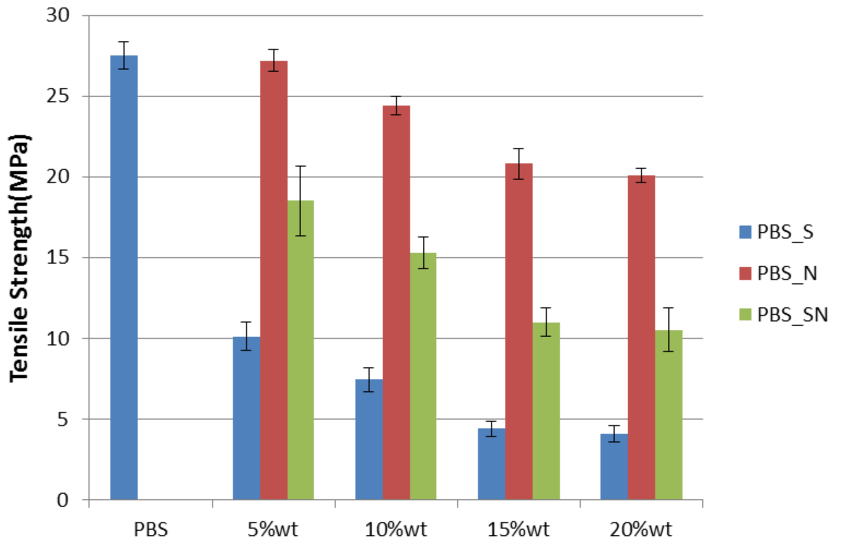
จากภาพที่ 2.21 แสดงพฤติกรรมการปลดปล่อยปุ๋ยประจุแอมโมเนียม (NH_4^+) ของ PBS ที่ผสมกับ SAP/$(NH_4)_2SO_4$ (PBS_SN) และ PBS ที่ผสมกับ $(NH_4)_2SO_4$ (PBS_N) ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้วอัตราเร็วในการปลดปล่อยประจุแอมโมเนียม (NH_4^+) จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของแอมโมเนียมซัลเฟตในชิ้นงานตัวอย่าง ถ้าภายในชิ้นงานตัวอย่างมีความเข้มข้นของแอมโมเนียมซัลเฟตที่สูง ก็ยิ่งทำ

ให้อัตราการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตจากชิ้นงานตัวอย่างยิ่งรวดเร็วมากยิ่งขึ้น และปลดปล่อยได้ปริมาณมากยิ่งขึ้น เมื่อแอมโมเนียมซัลเฟตถูกเติมเข้าไปในวัฏภาคที่มีความเป็น Hydrophobic ของ PBS ก็จะทำให้อัตราการปลดปล่อย NH_4^+ ขึ้นอยู่กับการที่โมเลกุลน้ำสามารถแพร่เข้าไปในวัฏภาคเพื่อละลายสารเคมีออกมา



ภาพที่ 2.21 แสดงพฤติกรรมการปลดปล่อยปุ๋ยประจุแอมโมเนียม (NH_4^+)
ของ PBS_SN และ PBS_N ตามลำดับ

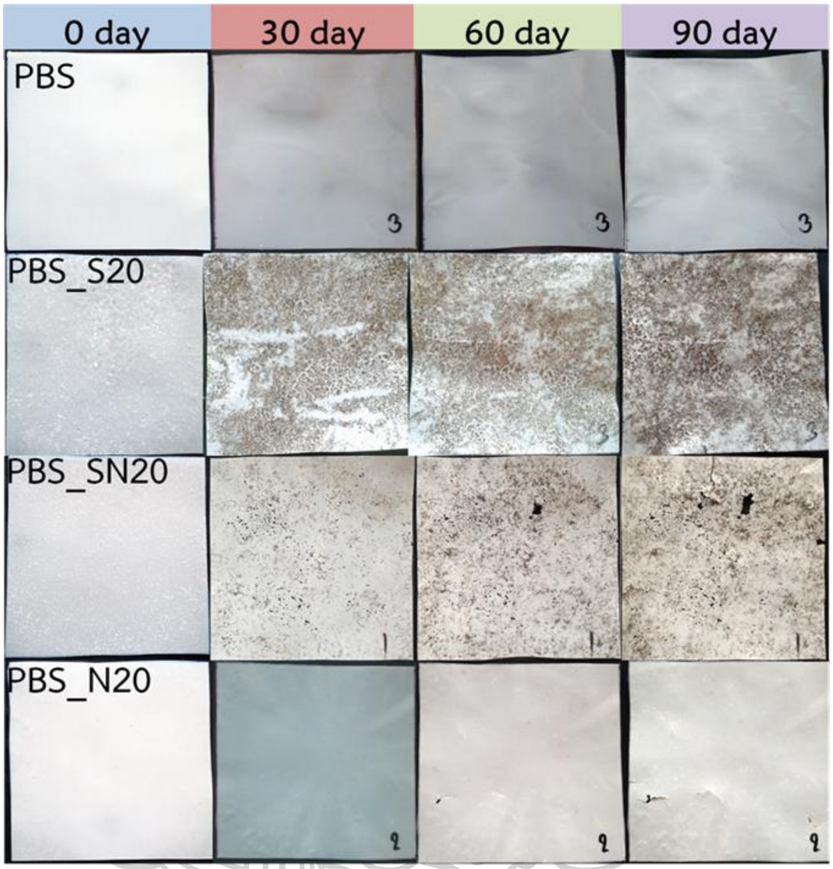
สำหรับการศึกษาความแข็งแรงต้านทานการดึงของแผ่นฟิล์ม PBS และพอลิเมอร์ผสม ได้แสดงไว้ในภาพที่ 2.22 จากผลการทดสอบสามารถอธิบายได้จากภาพ SEM ดังแสดงในภาพที่ 2.19 ซึ่งจะเห็นว่าพอลิเมอร์ผสม PBS_S 5-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีอนุภาค SAP ที่กระจายอยู่ใน PBS มีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ประกอบกับการมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างวัฏภาคที่ไม่แข็งแรง อีกทั้งยังพบเห็นช่องว่างระหว่างวัฏภาคทั้งสอง จึงทำให้ SAP ทำหน้าที่เป็นศูนย์รวมแรงเค้นก่อให้เกิดการฉีกขาดขึ้นในแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ทำให้พอลิเมอร์ผสมดังกล่าวสามารถรับแรงกระทำได้น้อยลง ความแข็งแรงต้านทานการดึงจึงลดลง



ภาพที่ 2.22 ค่าความแข็งแรงต้านทานการดึง (Tensile strength)
ของแผ่นฟิล์ม PBS และพอลิเมอร์ผสม PBS_S, PBS_N, PBS_SN ตามลำดับ

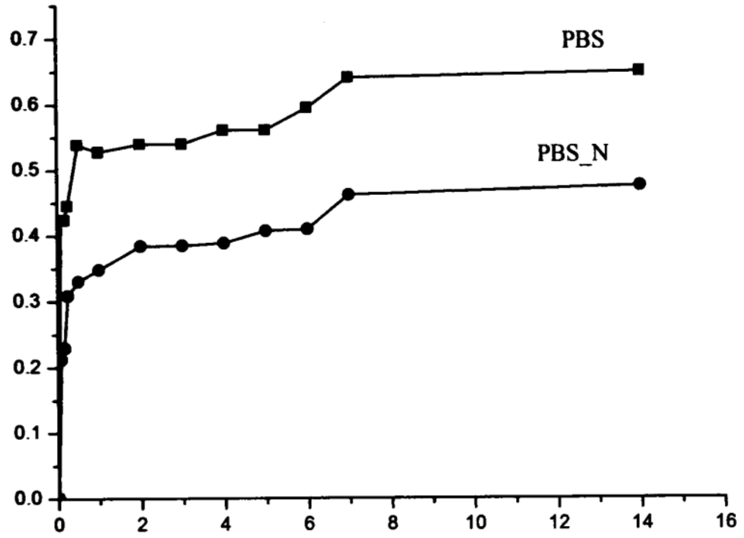
ภาพที่ 2.23 แสดงภาพการย่อยสลายของแผ่นฟิล์ม PBS บริสุทธิ์ และพอลิเมอร์ผสม PBS_S, PBS_Nและ PBS_SN 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่เวลา 0, 30, 60 และ 90 วัน เมื่อพิจารณาลักษณะของแผ่นฟิล์ม PBS บริสุทธิ์ และพอลิเมอร์ผสม PBS_S, PBS_N และ PBS_SN 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่เวลา 90 วัน หลังผ่านการทดสอบการย่อยสลายที่เวลา 90 วัน พบว่าแผ่นฟิล์ม PBS บริสุทธิ์มีการเปลี่ยนสีของฟิล์มเป็นจุดสีเหลืองในบางบริเวณ และมีการโค้งงอของฟิล์ม สำหรับแผ่นฟิล์ม PBS_S พบว่าดินได้ไปยึดเกาะตรงตำแหน่ง SAP บนแผ่นฟิล์มได้ จะสังเกตเห็นการรวมกลุ่มของดินและ SAP บนแผ่นฟิล์ม สำหรับแผ่นฟิล์ม PBS_N จะเห็นการเปลี่ยนสีของฟิล์มที่บางบริเวณโดยแผ่นฟิล์มจะมีสีขาวขุ่นมากยิ่งขึ้น และมีการหายไปของแผ่นฟิล์ม สำหรับแผ่นฟิล์ม PBS_SN จะพบการรวมกลุ่มของดินและ SAP บนแผ่นฟิล์ม และมีการหายไปของแผ่นฟิล์ม และเมื่อพิจารณาน้ำหนักที่หายไปของแผ่นฟิล์มของ PBS บริสุทธิ์ พบว่ามีค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปและอัตราการย่อยสลายของแผ่นฟิล์มต่ำกว่าแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PBS_S, PBS_Nและ PBS_SN ตามลำดับ เนื่องจาก PBS เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ที่มีความเป็นขั้วต่ำ ถึงแม้ว่าจะมีหมู่เอสเตอร์ในสายโซ่หลักของ PBS แต่จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำน้อย จึงทำให้ความสามารถของ PBS ในการให้น้ำซึมผ่านหรือความสามารถในการเปียกผิวของน้ำต่ำ เพราะฉะนั้น ความสามารถในการดูดซับเอมไซม์ที่ได้จากแบคทีเรียในดินเพื่อช่วยในการย่อยสลายจึงต่ำ และทำให้ PBS บริสุทธิ์มีค่าเปอร์เซ็นต์

น้ำหนักที่หายไปและอัตราการย่อยสลายของแผ่นฟิล์มต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมตัวอื่น



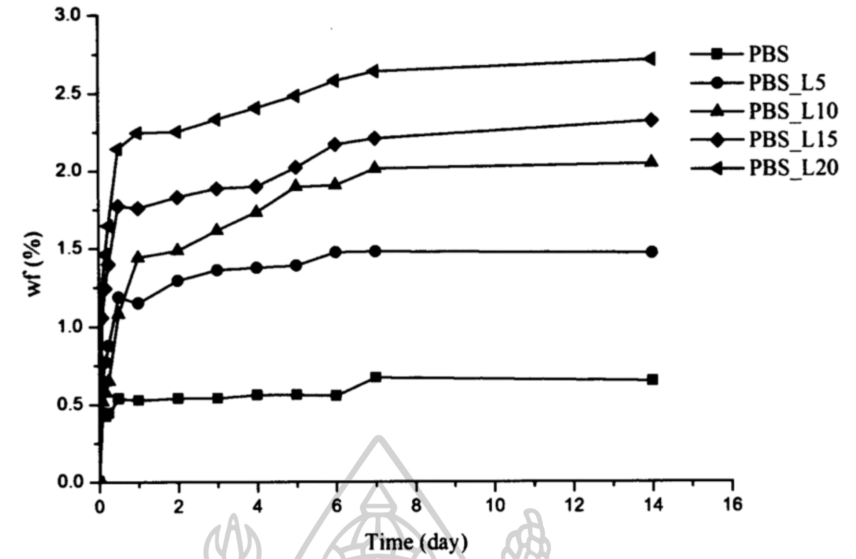
ภาพที่ 2.23 แสดงภาพการย่อยสลายของแผ่นฟิล์ม PBS บริสุทธิ์ และพอลิเมอร์ผสม PBS_S, PBS_N และ PBS_SN 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่เวลา 0, 30, 60 และ 90 วัน

งานวิจัยของนายอารักษ์ พินผึ้ง [4] เป็นการศึกษาสมบัติด้านการดูด-คายซับของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมเม็ดแมงลักซึ่งสารดูดความชื้นที่มาจากธรรมชาติสำหรับการใช้งานทางการเกษตร โดยทำการหลอมผสม PBS เม็ดแมงลัก และแอมโมเนียมซัลเฟต (แทนปุ๋ยวิทยาศาสตร์) ในอัตราส่วนต่างๆ ด้วยเครื่อง Twin screw extruder และขึ้นรูปตัวอย่างฟิล์มด้วยกระบวนการ Compression molding โดยการศึกษาการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์มวัสดุผสมแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการดูดซับ (wf%) กับ เวลา (day) และการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม



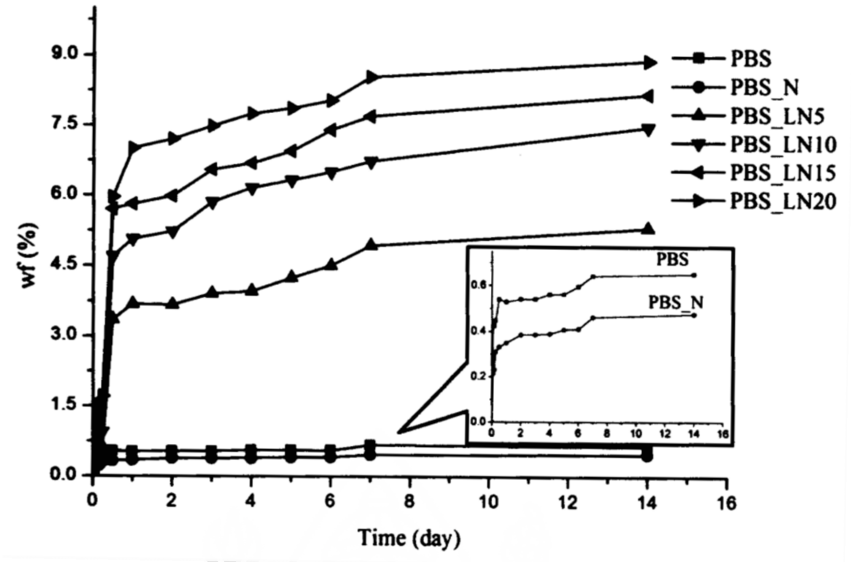
ภาพที่ 2.24 ความสามารถในการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม PBS กับ PBS_N

จากภาพที่ 2.24 แสดงความสามารถในการดูดซับน้ำของแผ่นฟิล์ม PBS กับ PBS_N โดยแกนตั้งแสดงค่าเปอร์เซ็นต์การดูดซับความชื้น และแกนนอนแสดงค่าระยะเวลาในการดูดซับแสดงค่าเวลา จากกราฟจะเห็นว่าแผ่นฟิล์ม PBS มีค่าการดูดซับความชื้นที่ระยะเวลาเข้าสู่สมดุล มีค่าเท่ากับ 0.58% ซึ่งมีค่ามากกว่า PBS_N ที่มีการดูดซับความชื้น 0.38% เนื่องจากว่าแอมโมเนียมซัลเฟตที่ใส่เข้าไปใน PBS จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นที่หมู่ปลายสายโซ่ของ PBS ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับน้ำลดลง หากทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของเม็ดแมงลัก 5 10 15 และ 20 %wt พบว่าจะสามารถดูดซับความชื้นที่ระยะเวลาสมดุลได้ถึง 1.47, 2.04, 2.31 และ 2.71 %wf ตามลำดับ ดังภาพที่ 2.25 โดยปกติแล้วเม็ดแมงลักสามารถดูดซับได้ถึง 30 – 45 เท่าของน้ำหนักตัวของมันเอง ดังนั้นปริมาณของเม็ดแมงลักที่มากขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการดูดซับน้ำของแผ่นฟิล์ม PBS_L มีค่าการดูดซับน้ำเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากเม็ดแมงลักมีองค์ประกอบของเซลลูโลสที่มีหมู่ Hydrophilic จึงทำให้เกิดการดูดซับน้ำได้ดี ทั้งยังมีเจลรอบๆเมล็ดที่จะช่วยในการดูดซับน้ำได้อีก

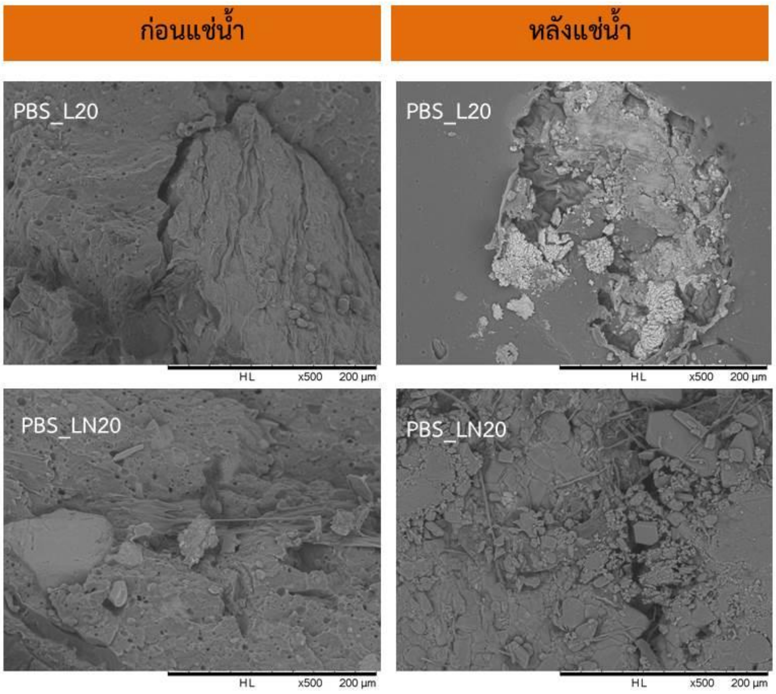


ภาพที่ 2.25 ความสามารถในการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม PBS_L ที่มีการเติมเม็ดแมงลัก 5 10 15 และ 20%wt

เมื่อทำการทดสอบแผ่นฟิล์ม PBS ผสมกับเม็ดแมงลัก 5-20 %wt และเติมแอมโมเนียมซัลเฟตคงที่ 10 phr (PBS_LN) พบว่าที่ 5 10 15 และ20 %wt สามารถดูดซับความชื้นที่ระยะเวลาสมดุลได้มากขึ้นอย่างมากประมาณ 5.31, 7.07, 8.17 และ 8.89 %wf ตามลำดับ (ภาพที่ 2.26) เนื่องจากอนุภาคของแอมโมเนียมซัลเฟตที่อยู่บริเวณของเจลเม็ดแมงลักมีส่วนช่วยให้การดูดซับความชื้นเกิดได้มากขึ้น สอดคล้องกับภาพจาก SEM ในภาพที่ 2.27 จะเห็นว่าก่อนการดูดซับความชื้น แอมโมเนียมซัลเฟตจะเกาะอยู่บริเวณผิวของเม็ดแมงลัก หลังจากดูดซับความชื้นเข้าไปแล้วแอมโมเนียมซัลเฟตก็ยังคงเกาะอยู่บริเวณเจลของเม็ดแมงลักอยู่



ภาพที่ 2.26 ความสามารถในการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม PBS_LN มีการเติม เม็ดแมงลัก 5 10 15 และ 20%wt และเติมแอมโมเนียมซัลเฟตคงที่ 10 phr



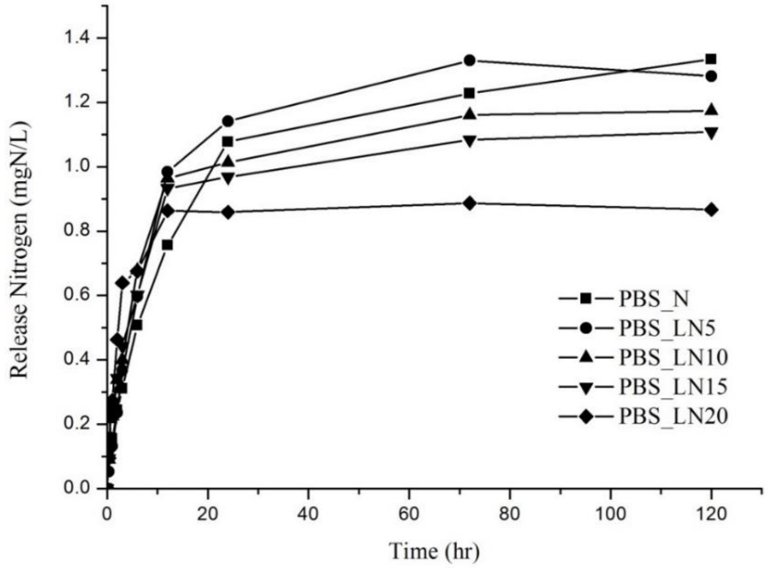
ภาพที่ 2.27 ภาพ SEM ของแผ่นฟิล์มวัสดุผสม PBS_L20 และ PBS_LN20 ก่อนและหลังแช่น้ำเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 500 เท่า

ส่วนการศึกษาจลนศาสตร์การดูดซับความชื้นได้ใช้แบบจำลอง Pseudo-first order และ Psuedo-second order โดยหาค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-first order (k_1) และค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-second order (k_2) จากนั้นหาค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพัทธ์ (R^2) เพื่อทำการเปรียบเทียบว่าจลนศาสตร์ของการดูดซับใกล้เคียงกับแบบจำลองใด ซึ่งค่าคงที่ต่างๆได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.3 โดยพบว่าในสมการของ Pseudo-second order มีค่า R^2 ใกล้เคียงหนึ่งมากกว่า เนื่องจากในสมการ Pseudo-first order ใช้อธิบายการเกิดปฏิกิริยาที่สามารถย้อนกลับได้ (Reversible reaction) ที่จุดสมดุลระหว่างวัฏภาคของเหลว (ความชื้น) และของแข็ง (เจลของเม็ดแมงลัก) แต่เนื่องจากเจลของเม็ดแมงลักเป็นสารเมือกที่มาจากธรรมชาติ อีกทั้งยังมีโครงสร้างและแงค์ประกอบทางเคมีที่เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ ในขณะที่สมการ Pseudo-second order ได้อธิบายการดูดซับความชื้นจากแรงเคมี (Chemical adsorption) ระหว่างความชื้นกับเจลของเม็ดแมงลัก ซึ่งโครงสร้างของเม็ดแมงลักเป็นเซลลูโลส และมีองค์ประกอบของสารจำพวกเพกติน อราบิโนไซเลน กลูโคมานแนน และเฮมิเซลลูโลส ที่มีโครงสร้างกิ่งแขนง จึงทำให้โมเลกุลของน้ำแพร่เข้าไปในช่องว่างแล้วเกิดปฏิกิริยาทางเคมีกับเจลของเม็ดแมงลักได้

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (k) และค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพัทธ์ (R^2) ของสมการ Pseudo-first order และ Pseudo-second order

สูตร	Pseudo-first order		Pseudo-second order			
	k_1	R^2	K_2	R^2	h	$t_{1/2}$
PBS	0.385	R^2=0.9375	2.433	R^2=0.9766	0.996	0.6423
PBS_N	0.510	R^2=0.9023	2.797	R^2=0.9928	0.620	0.7591
PBS_L5	0.286	R^2=0.9726	1.572	R^2=0.9916	7.463	0.2920
PBS_L10	0.378	R^2=0.9199	5.380	R^2=0.9988	11.672	0.1262
PBS_L15	0.071	R^2=0.1299	2.726	R^2=0.9934	14.401	0.1596
PBS_L20	0.414	R^2=0.9479	3.169	R^2=0.9946	23.334	0.1163
PBS_LN5	0.216	R^2=0.8900	0.973	R^2=0.9802	29.883	0.1855
PBS_LN10	0.217	R^2=0.8839	1.073	R^2=0.9864	65.275	0.1195
PBS_LN15	0.257	R^2=0.9114	1.377	R^2=0.9907	96.136	0.0869
PBS_LN20	0.252	R^2=0.8618	1.566	R^2=0.9926	130.344	0.0700

จากการศึกษาความสามารถในการปลดปล่อยปุ๋ยแอมโมเนียมซัลเฟตในน้ำของแผ่นฟิล์มวัสดุผสม โดยการแช่ฟิล์มวัสดุผสมที่มีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในน้ำปราศจากไอออน และทำการจับเวลาแล้วเก็บตัวอย่างน้ำมาเติม Phenol solution, Sodium nitroprusside solution และ Oxidizing agent จากนั้นนำสารละลายตัวอย่างมาทดสอบด้วยเครื่อง UV-visible ที่ความยาวคลื่น 640 นาโนเมตร ดังแสดงไว้ในภาพที่ 2.28



ภาพที่ 2.28 พฤติกรรมการปลดปล่อยของแอมโมเนียมซัลเฟตในฟิล์มผสม PBS_LN ที่มีการเติมเม็ดแมงลัก 5 10 15 และ 20%wt และเติมแอมโมเนียมซัลเฟตคงที่ 10 phr

จากกราฟจะเห็นว่าในช่วงแรกอัตราในการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตจะมีค่อนข้างสูง หลังจากนั้นจะเริ่มเข้าสู่สมดุลในช่วงระยะเวลาประมาณ 30 ชั่วโมง เนื่องจากช่วงแรกความเข้มข้นของน้ำกับชิ้นงานตัวอย่างที่มีปริมาณแอมโมเนียมซัลเฟตแตกต่างกันมากจึงทำให้เกิดการแพร่ออกมาได้อย่างรวดเร็ว หลังจากเวลาผ่านไปประมาณ 24 ชั่วโมง ความเข้มข้นของแอมโมเนียมซัลเฟตที่อยู่ในชิ้นงานตัวอย่างกับน้ำเริ่มมีค่าใกล้เคียงกัน จึงทำให้อัตราการปลดปล่อยมีค่าค่อนข้างคงที่ แต่เมื่อพิจารณาถึงปริมาณของเม็ดแมงลัก พบว่าหากมีปริมาณมากจะมีความสามารถในการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตได้น้อยกว่าการเติมเม็ดแมงลักในปริมาณที่น้อย เนื่องจากเมื่อทำการแช่แผ่นฟิล์มผสมลงในน้ำ แอมโมเนียมซัลเฟตจะเริ่มแพร่ออกจากแผ่นฟิล์ม แต่ในขณะเดียวกันเม็ดแมงลักที่อยู่ในแผ่นฟิล์มก็จะเกิดการบวมน้ำขึ้นด้วย ด้วยเหตุนี้เจลที่เกิดการบวมน้ำจึงอาจไปกีดขวางการแพร่ออกของแอมโมเนียมซัลเฟตออกจากแผ่นฟิล์ม

บทที่ 3
การดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) ชื่อทางการค้า bioPBS เกรด FZ91PM จากบริษัท พีทีทีเอ็มซีซี ไบโอเคม จำกัด ประเทศไทย (ได้รับความอนุเคราะห์)

3.1.2 พอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต (PBAT) ชื่อทางการค้า Ecoflex เกรด F Mulch C1201 จากบริษัท บีเอเอสเอฟ ประเทศเยอรมัน

3.1.3 สารริเริ่มปฏิกิริยาชื่อทางการค้า Perkadox®14S ชื่อทางเคมี Di (tert-butylperoxyisopropyl) benzene จากบริษัท Akzonobel ประเทศไทย ประกอบด้วยเปอร์ออกไซด์ 40% ส่วนที่เหลือคือแคลเซียมคาร์บอเนตและซิลิกา มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว

3.1.4 กากกาแฟจากบริษัท เขาช่องอุตสาหกรรม 1979 จำกัด ประเทศไทย (ได้รับความอนุเคราะห์)

3.1.5 แอมโมเนียมซัลเฟต (Ammonium sulfate, $(NH_4)_2SO_4$) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Ajax Finechem Pty. จำกัด ประเทศออสเตรเลีย ซึ่งมีลักษณะเป็นผงของแข็งละเอียดสีขาว

3.1.6 โซเดียมไนโตรปรัสไซด์ ไดไฮเดรต (Sodium nitroprusside dehydrate, ($Na_2[Fe(CN)_5NO]\ 2H_2O$)) เกรดวิเคราะห์ โดยบริษัท Fluka จำกัด ประเทศอินเดีย มีลักษณะเป็นของแข็งใส สีแดงอิฐ

3.1.7 ผลึกฟีนอล (Phenol crystallized, (C_6H_5OH)) เกรดวิเคราะห์ ผลิตโดยบริษัท QRëC จำกัด ประเทศนิวซีแลนด์ มีลักษณะเป็นผลึกสีขาวใส

3.1.8 โซเดียมซิเตรต (Sodium citrate, ($HOC(COONa)\ (CH_2COONa)_2{\bullet}H_2O$)) ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem Pty. จำกัด ประเทศออสเตรเลีย มีลักษณะเป็นผงของแข็งละเอียดสีขาว

3.1.9 โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, ($NaCl$)) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท RCL Labscan จำกัด ประเทศไทย

3.1.10 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, ($NaOH$)) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 99% ผลิตโดยบริษัท RCL Labscan จำกัด ประเทศไทย

3.1.11 เอทานอล ความบริสุทธิ์ 95%, น้ำปราศจากไอออน

3.2 เครื่องมือที่ใช้ดำเนินการวิจัย

3.2.1 เครื่องอัดรีดแบบสองสกรู (Co-rotating twin screw extruder) รุ่น SHJ-25 ผลิตโดยบริษัท Yongteng จากประเทศจีน

3.2.2 เครื่องอัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder) รุ่น Compact Cast Film Line LBCR-150 ผลิตโดยบริษัท Labtech Engineering Company จำกัด ประเทศไทย

3.2.3 เครื่องขึ้นรูปด้วยการกดอัด (Compression molding) ผลิตโดยบริษัท Labtech Engineering Company จำกัด ประเทศไทย

3.2.4 เครื่องอินฟราเรด สเปกโตรสโครปี (Fourier transforms infrared spectrometer, FTIR) รุ่น Vertex 70 ผลิตโดยบริษัท BRUKER ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.5 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโครปี (UV-Visible spectrometer) รุ่น V530 ผลิตโดยบริษัท Jasco ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.6 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลแบบทั่วไป (Universal testing machine) รุ่น 5969 ผลิตโดยบริษัท Instron Engineering Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.7 เครื่องดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter, DSC) รุ่น DSC 1 ผลิตโดยบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.8 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer, TGA) รุ่น TGA/DSC1 ผลิตโดยบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.9 ศึกษาสมบัติการไหลด้วยเครื่องทดสอบสมบัติการไหลแบบแผ่นคู่ขนาน (Parallel plate rheometer) รุ่น ARES G2 ผลิตโดยบริษัท TA Instrument ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.10 เครื่อง DMA รุ่น EPLEXOR QC 100 ผลิตโดยบริษัท GABO Instrument ประเทศเยอรมนี

3.2.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รุ่น TM3030 ผลิตโดยบริษัท Hitachi High-Technologies Corporation ประเทศญี่ปุ่น

3.3 วิธีการวิจัย

ส่วนที่ 1

3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์ผสม

3.3.1.1 ก่อนทำเตรียมพอลิเมอร์ผสมได้มีการนำเม็ดพอลิเมอร์ PBS และ PBAT อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำเม็ดพอลิเมอร์และ Perkadox14S มาทำการผสมทางกายภาพ โดยสัดส่วนของการผสมได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สัดส่วนการผสมและชื่อย่อของพอลิเมอร์ผสม

ชื่อย่อ	PBS (wt%)	PBAT (wt%)	Perkadox14S (phr)
PBS	100	0	-
95/5	95	5	-
90/10	90	10	-
85/15	85	15	-
80/20	80	20	-
PBSp	100	0	0.001
95/5p	95	5	0.001
90/10p	90	10	0.001
85/15p	85	15	0.001
80/20p	80	20	0.001

3.3.1.2 เมื่อได้ทำการผสมทางกายภาพแล้ว พอลิเมอร์ผสมในสัดส่วนต่างๆจะถูกหลอมผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสองกรู (Twin screw extruder) โดยเส้นอัดรีดของพอลิเมอร์ผสมที่ไหลผ่านหน้าดายมีการหล่อเย็นด้วยน้ำที่อุณหภูมิห้อง ความเร็วรอบของสกรูที่ใช้ในการผสมคือ 80 รอบ/นาที อุณหภูมิของกระบอกหลอมในโซนต่างๆตั้งแต่โซน

ป้อนเม็ด (Feed zone) จนถึงหัวดาย มีดังนี้ 140/150/160/160/170/180/180/170 องศาเซลเซียส หลังจากเส้นอัดรีดของพอลิเมอร์ผสมถูกหล่อเย็นจะถูกตัดด้วยเครื่องตัดเม็ดพลาสติก และนำไปอบทันทีที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ภาพที่ 3.1 เครื่องอัดรีดแบบสองกรู (Twin screw extruder)

3.3.2 ขั้นตอนการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

3.3.2.1 ขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องหล่ออัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder) โดยกำหนดอุณหภูมิในโซนต่างๆตั้งแต่โซนป้อนเม็ดจนถึงหัวดายดังนี้ 150/160/170/180/190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 30 รอบ/นาที อุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็น 60 องศาเซลเซียส และใช้แรงดันหัวดายคงที่ โดยปรับแรงดึงยืดฟิล์มที่ทำให้ได้ฟิล์มมีความหนา 100-150 ไมครอน

ภาพที่ 3.2 เครื่องหล่ออัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder)

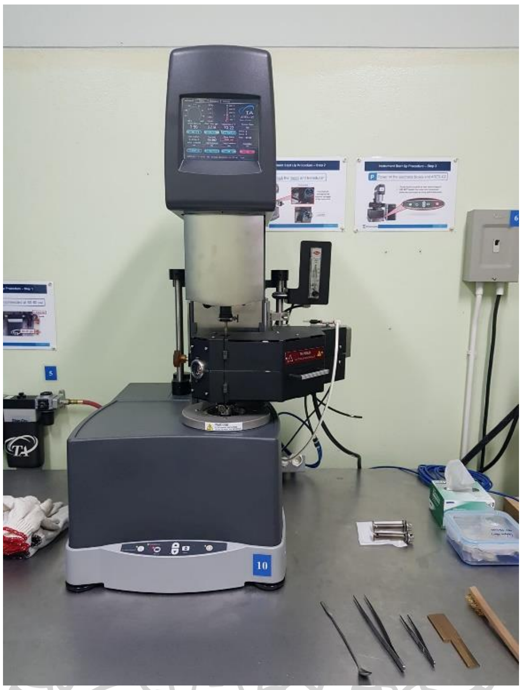
3.3.2.2 ขึ้นรูปแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสำหรับทดสอบสมบัติการไหลทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยการกดอัด (Compression molding) โดยใช้อุณหภูมิการขึ้นรูป 190 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการกดอัด 2.5 นาที ระยะเวลาในการหล่อเย็น 4 นาที ความดันที่ใช้ในการกดอัด 1500 ปอนด์/ตารางนิ้ว เพื่อขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มสี่เหลี่ยมจัตุรัสที่มีความหนา 0.95 ± 5 มิลลิเมตร

ภาพที่ 3.3 เครื่องขึ้นรูปด้วยการกดอัด (Compression molding)

มหาวิทยาลัยศิลปากร

3.3.3 การทดสอบสมบัติเชิงรีออโลยี

การทดสอบสมบัติเชิงรีออโลยีทดสอบด้วยเครื่องทดสอบสมบัติการไหล Rotational rheometer รุ่น ARES G2 ผลิตโดยบริษัท TA Instrument แผ่นคู่ขนานที่ใช้ทำจากเหล็กกล้าปลอดสนิม (Stainless steel) ใช้ระบบ Forced convection oven (FCO) ในการให้ความร้อน ทดสอบในสภาวะอุณหภูมิคงที่ที่ 190 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนความถี่เชิงมุม (Angular frequency sweep) จาก 0.1 ถึง 100 เรเดียน/วินาที ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบได้จากแผ่นฟิล์มที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยวิธีการกดอัดที่มีความหนา 0.95 ± 5 มิลลิเมตร จากนั้นตัดด้วยเครื่องตัดเลเซอร์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร



ภาพที่ 3.4 เครื่องทดสอบสมบัติการไหลแบบแผ่นคู่ขนาน

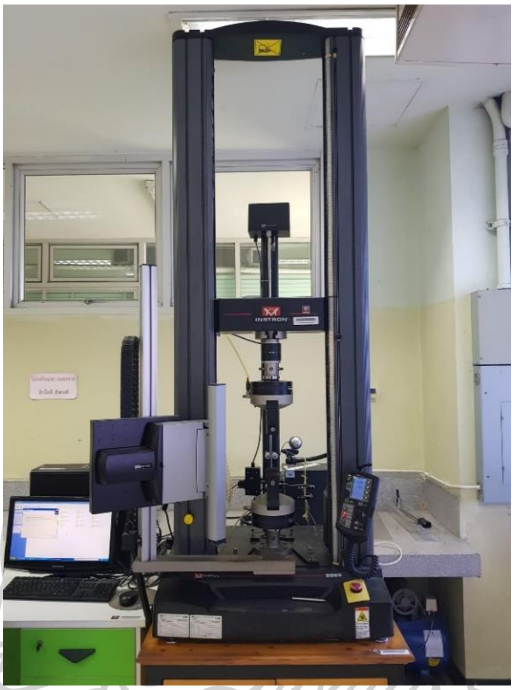
3.3.4 การทดสอบสมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงกลแบบไดนามิกส์

ทดสอบด้วยเครื่องสมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงกลแบบไดนามิกส์ (DMA) รุ่น EPLEXOR QC 100 ผลิตโดยบริษัท GABO Instrument ทดสอบภายใต้สภาวะให้แรงในโหมดแรงดึง (Tension mode) ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิจาก (-60) ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียส/นาที ที่ความถี่ของการทดสอบ 10 เฮิรตซ์ และความเครียดคงที่ (Static strain) 0.1 เปอร์เซ็นต์ ชิ้นงานสำหรับการทดสอบเตรียมได้จากแผ่นฟิล์มที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยวิธีการกดอัดที่มีความหนา 0.95 ± 5 มิลลิเมตร จากนั้นตัดด้วยเครื่องตัดเลเซอร์ให้มีลักษณะเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีขนาดกว้าง×ยาว เท่ากับ 4×1 เซนติเมตร

3.3.5 การทดสอบสมบัติเชิงกลโดยการทดสอบสมบัติการดึงยืด

ทดสอบโดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลแบบทั่วไป (Universal testing machine) ภายใต้มาตรฐาน ASTM D 882 ขนาดของ Load cell เท่ากับ 5 กิโลนิวตัน ความเร็วในการดึงชิ้นงานเท่ากับ 12.5 มิลลิเมตร/นาที อุณหภูมิในห้องทดสอบ 25 องศาเซลเซียส ชิ้นงานสำหรับการทดสอบได้จากการตัดแผ่นฟิล์มที่ได้จากเครื่องอัดรีดแผ่นฟิล์มให้มีขนาดกว้าง×ยาว เท่ากับ 1×6 นิ้ว โดยแบ่งเป็นความยาวเกจ (Gauge length) 4 นิ้ว และระยะสำหรับยึดติดชิ้นงานฝั่ง

ละ 1 นิ้ว ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่า Young’s modulus, Ultimate tensile strength และ Elongation at break ได้จากการเลือกชิ้นงานที่ข้อมูลมีความใกล้เคียงกันมากที่สุด 10 ตัวอย่าง



ภาพที่ 3.5 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลแบบทั่วไป (Universal testing machine)

3.3.6 ทดสอบสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบดำเนินการโดยใช้เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ในโหมด Heat-Cool-Heat ในการทดสอบตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 5-10 มิลลิกรัมจะถูกวางบน Alumina pan ที่อยู่ภายในเตาเผาที่ควบคุมอุณหภูมิได้ โดยใช้สารอ้างอิงเป็น Alumina pan เปล่า เพื่อใช้เป็นตัวเปรียบเทียบกับตัวอย่างภายใต้สภาวะเดียวกัน โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบอยู่ในช่วง -60 ถึง 150 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจน สามารถแบ่งขั้นตอนการทดสอบออกเป็น 7 ขั้น ดังต่อไปนี้

ขั้นที่ 1 hold อุณหภูมิไว้ที่ -60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที

ขั้นที่ 2 heat จากอุณหภูมิ -20 ไปที่ 150 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที

ขั้นที่ 3 hold อุณหภูมิไว้ที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที

ขั้นที่ 4 cool จากอุณหภูมิ 150 ไปที่ -60 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา -10 องศาเซลเซียส/นาที

ขั้นที่ 5 hold อุณหภูมิไว้ที่ -60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที
ขั้นที่ 6 heat จากอุณหภูมิ -20 ไปที่ 150 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที
ขั้นที่ 7 hold อุณหภูมิไว้ที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที

จากนั้นวิเคราะห์ผลการทดลองจากกราฟที่ได้ พิจารณาลักษณะและตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้น ซึ่งสามารถบ่งบอกพฤติกรรมทางความร้อนของสารนั้นๆและความเข้ากันได้ และคำนวณปริมาณผลึกจากพื้นที่ใต้กราฟ ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณผลึก แสดงไว้ในหน้า 135

ภาพที่ 3.6 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

3.3.7 ทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

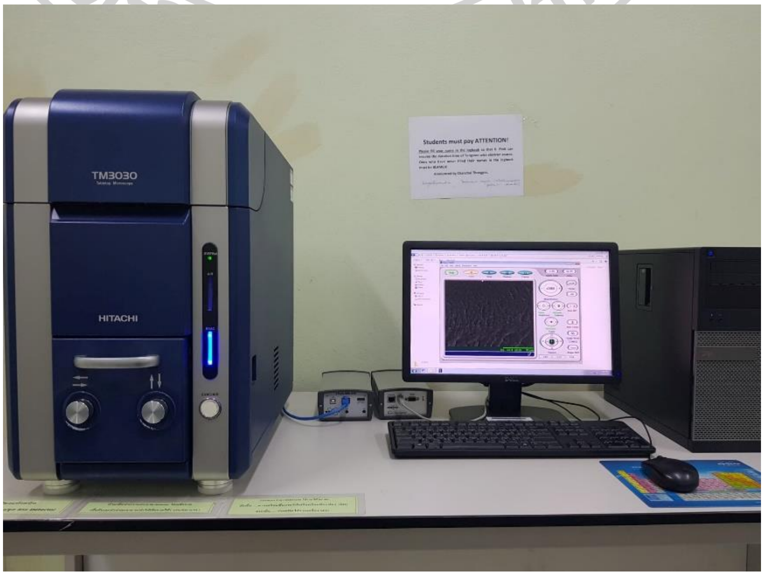
เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมทดสอบด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) ในช่วงอุณหภูมิ 50 – 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที ตัวอย่างทดสอบได้จากฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ตัดให้มีขนาดเล็กพอที่จะบรรจุลงถ้วยเซรามิก (Crucible) โดยที่ความสูงของตัวอย่างไม่เกินครึ่งหนึ่งของความสูงของถ้วยเซรามิก ซึ่งควรมีน้ำหนักประมาณ 5-10 มิลลิกรัม ดำเนินการทดสอบภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจน ขั้นตอนการทดสอบออกเป็น 3 ขั้น ดังต่อไปนี้
ขั้นที่ 1 hold อุณหภูมิไว้ที่ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที
ขั้นที่ 2 heat จากอุณหภูมิ 50 ไปที่ 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที
ขั้นที่ 3 hold อุณหภูมิไว้ที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที

จากนั้นวิเคราะห์ผลการทดลองจากกราฟที่ได้ พิจารณาอุณหภูมิที่เริ่มทำให้น้ำหนักของตัวอย่างทดสอบลดลง และหาอุณหภูมิการสลายตัวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ภาพที่ 3.7 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA)

3.3.8 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ชิ้นงานทดสอบได้จากการหักฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่แช่ในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการเคลือบด้วยทองและแพลตทินัมโดยเทคนิค Sputtering แล้วนำไปศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและความเข้ากันได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)



ภาพที่ 3.8 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ส่วนที่ 2

3.3.9 ขั้นตอนการเตรียมกากกาแฟ

3.3.9.1 ในการเตรียมกากกาแฟ (SCG) ได้ใช้วิธีการต้มล้างด้วยน้ำกลั่น 4 ครั้ง และมีการกรองด้วยผ้าขาวบาง เพื่อกำจัดสีและสิ่งสกปรก จากนั้นอบแห้ง 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ทำการลดขนาดของกากกาแฟด้วยเครื่องปั่นความเร็วสูง และทำการร่อนด้วยเครื่อง Sieve shaker โดยใช้ Mesh number ที่ให้ขนาดต่ำกว่า 150 ไมโครเมตร ทำการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนทำการผสม

3.3.9.2 ทำการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟต ($(NH_4)_2SO_4$) ไว้ในกากกาแฟ ด้วยเทคนิคการดูดซับแบบกะ (Batch adsorption) โดยใช้ปริมาณกากกาแฟ 200 กรัม แบ่งการตั้งการทดสอบออกเป็น 2 ชุด ชุดละ 100 กรัม ความเข้มข้นเริ่มต้นของแอมโมเนียมซัลเฟต 0.6 กรัม/ลิตร ปริมาตร 1.5 ลิตร ค่า pH เริ่มต้นเท่ากับ 5.59 ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วตรวจสอบปริมาณของการดูดซับด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโครปี (UV-Visible spectrometer) จากนั้นทำการกรองกากกาแฟด้วยกระดาษกรองโดยไม่ต้องล้างด้วยน้ำกลั่น ผึ่งให้แห้งหมาดแล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3.10 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุคอมพอสิต

3.3.10.1 หลังจากเลือกสัดส่วนที่เหมาะสมจากงานวิจัยส่วนที่ 1 จากนั้นนำเม็ดพอลิเมอร์ PBS และ PBAT ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง มาทำการผสมทางกายภาพกับ Perkadox14S และ กากกาแฟ โดยสัดส่วนของการผสมได้แสดงไว้ในตารางที่ 3.2

3.3.10.2 ทำการหลอมผสมวัสดุคอมพอสิตด้วยเครื่องอัดรีดแบบสองกรู (Twin screw extruder) ความเร็วรอบของสกรูที่ใช้ในการผสมคือ 80 รอบ/นาที อุณหภูมิของกระบอกหลอมในโซนต่างๆตั้งแต่โซนป้อนเม็ด (Feed zone) จนถึงหัวดาย มีดังนี้ 140/150/160/160/170/180/180/160 องศาเซลเซียส โดยเส้นอัดรีดที่ไหลผ่านหน้าดายใช้การหล่อเย็นด้วยอากาศที่อุณหภูมิห้อง เพื่อป้องกันความชื้นที่จะสะสมในเส้นอัดรีด ซึ่ง

อาจส่งผลต่อสมบัติของวัสดุคอมพอสิต หลังจากนั้นเส้นอัดรีดจะถูกตัดด้วยเครื่องตัดเม็ดพลาสติก และนำไปอบทันทีที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนการผสมและชื่อย่อของวัสดุคอมพอสิต

ชื่อย่อ	พอลิเมอร์ผสม (wt% 85/15p)	กากกาแฟ (wt%)	คำอธิบาย
3SCG[a,b]	97	3	ฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟ 3 wt%
5SCG[a,b]	95	5	ฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟ 5 wt%
10SCG[a,b]	90	10	ฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟ 10 wt%
3SCGN	97	3	ฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟที่ผ่านการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟต 3 wt%
5SCGN	95	5	ฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟที่ผ่านการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟต 5 wt%
10SCGN	90	10	ฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟที่ผ่านการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟต 10 wt%
PBSN3	-	-	ฟิล์ม PBS ที่มีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเทียบเท่ากับฟิล์มคอมพอสิตที่มีกากกาแฟ 3 wt%
PBSN5	-	-	ฟิล์ม PBS ที่มีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเทียบเท่ากับฟิล์มคอมพอสิตที่มีกากกาแฟ 5 wt%
PBSN10	-	-	ฟิล์ม PBS ที่มีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเทียบเท่ากับฟิล์มคอมพอสิตที่มีกากกาแฟ 10 wt%

หมายเหตุ a ทำการผสมและขึ้นรูปด้วยพอลิเมอร์ PBS Grade FZ91PM Lot.TN6P06B No.0966

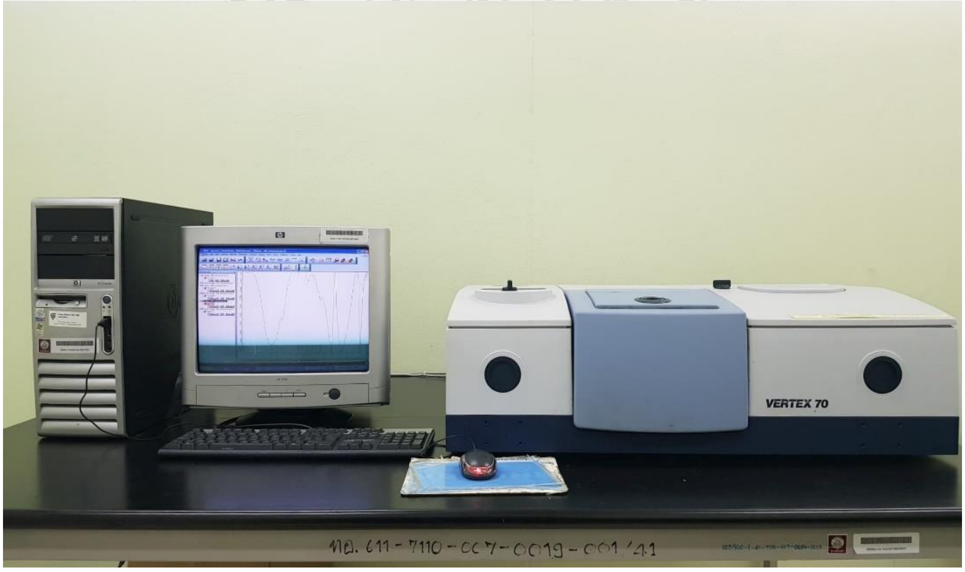
b ทำการผสมและขึ้นรูปด้วยพอลิเมอร์ PBS Grade FZ91PM Lot.TN6T14B No.0738

3.3.11 ขั้นตอนการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องหล่ออัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder) โดยกำหนดอุณหภูมิในโซนต่างๆตั้งแต่โซนป้อนเม็ดจนถึงหัวดายดังนี้ 150/160/170/180/190 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 60 รอบ/นาที อุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็น 60 องศาเซลเซียส และใช้แรงดันหัวดายคงที่ โดยปรับแรงดึงยืดฟิล์มที่ทำให้ได้ฟิล์มมีความหนา 150-200 ไมครอน

3.3.12 พิสูจน์เอกลักษณ์ของกากกาแฟด้วยเทคนิคอินฟราเรด สเปกโตรสโครปี (FTIR)

นำตัวอย่างที่ต้องการทดสอบและ KBr อบไล่ความชื้นเป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นทำการอัดตัวอย่างทดสอบกับ KBr ด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิกจนได้แผ่นบาง ทำการทดสอบในช่วง 4000-400 cm^{-1} จำนวนการแสกน 32 ครั้ง และ Resolution เท่ากับ 4 cm^{-1}



ภาพที่ 3.9 เครื่องอินฟราเรด สเปกโตรสโครปี (FTIR)

3.3.13 การทดสอบความสามารถในการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์มคอมพอสิต

ชิ้นงานสำหรับการทดสอบได้จากการตัดแผ่นฟิล์มที่ได้จากเครื่องหล่ออัดรีดแผ่นฟิล์มให้มีขนาด กว้าง×ยาว เท่ากับ 4×7 เซนติเมตร ทำการอบไล่ความชื้นด้วยตู้อบแห้งแบบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วเก็บในกล่องที่บรรจุด้วยซิลิกาเจล เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ทำการชั่งน้ำหนักของแผ่นฟิล์ม (น้ำหนักแห้ง W_c) จากนั้น

ทำการทดสอบโดยใส่ฟิล์มลงใน Dessiccator ที่มีการควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ ที่ 75±5 เปอร์เซ็นต์ (%RH) ด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) อิ่มตัว และมีการควบคุมอุณหภูมิตลอดการทดสอบที่ 25±5 องศาเซลเซียส สำหรับการชั่งน้ำหนักของชิ้นงานจะชั่งบนเครื่องชั่ง (มีความละเอียดทศนิยมสี่ตำแหน่ง) จนกว่าน้ำหนักของชิ้นงานคงที่ (น้ำหนักของชิ้นงานที่ผ่านการดูดความชื้นตามช่วงเวลา W_w) โดยค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักของชิ้นงานที่เพิ่มขึ้นจากการดูดความชื้น (%W_f) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1

$$\%W_f = \frac{W_w - W_c}{W_c} \times 100$$ สมการที่ 3.1

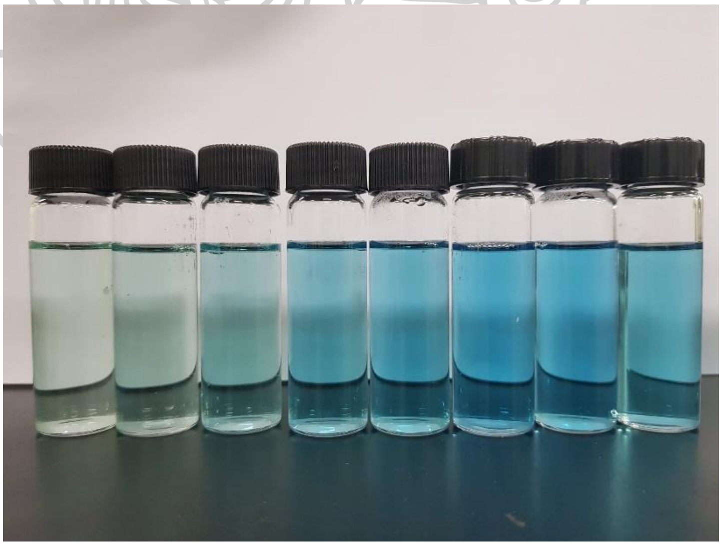
ภาพที่ 3.10 ชิ้นงานและการทดสอบความสามารถในการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์มคอมพอสิต

3.3.14 การทดสอบความสามารถในการปลดปล่อยปุ๋ยแอมโมเนียมซัลเฟตในน้ำของแผ่นฟิล์มคอมพอสิต

การทดสอบความสามารถในการปลดปล่อยปุ๋ยวิทยาศาสตร์ในน้ำของฟิล์ม ใช้การวิเคราะห์เทียบความเข้มของสีตามวิธีการของ Parsons et al.1972 โดยนำฟิล์มคอมพอสิตที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยเครื่องหล่ออัดรีดแผ่นฟิล์มขนาด 10 เซนติเมตร ตัดแบ่งเป็น 4 ส่วนเท่าๆกัน แช่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ที่บรรจุน้ำปราศจากไอออน 250 มิลลิลิตร ทำการเก็บตัวอย่างของน้ำในบีกเกอร์

10 มิลลิลิตร ตามช่วงเวลาจนครบ 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างน้ำมาเติมน้ำยาที่ทำให้เกิดสีทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สารละลายฟีนอล สารละลายโซเดียมไนโตรปรัสไซด์ และน้ำยาออกซิไดซ์ (ทำการเขย่าให้เข้ากันทุกครั้งก่อนที่จะเติมน้ำยาชนิดถัดไป) ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง จะเกิดสีที่สมบูรณ์ ทดสอบหาความเข้มด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโครปี (UV-Visible spectrophotometer) ที่ความยาวคลื่น 634 นาโนเมตร

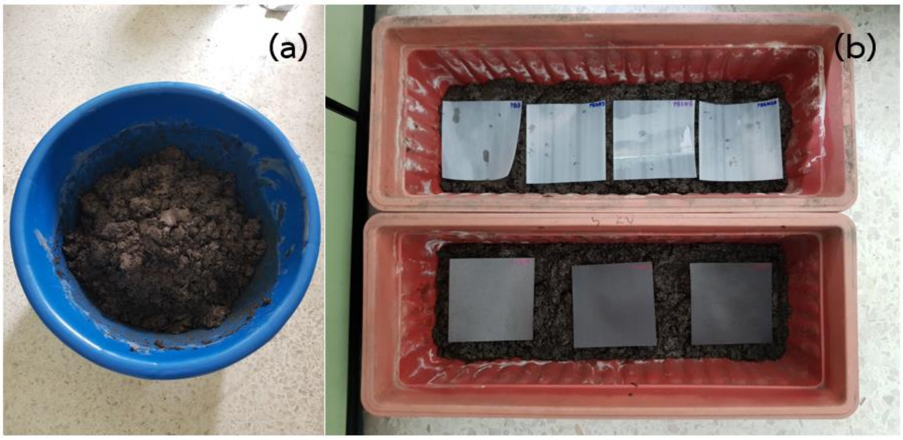
ภาพที่ 3.11 เครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโครปี (UV-Visible spectrophotometer)



ภาพที่ 3.12 ลักษณะของน้ำทดสอบหลังจากเติมน้ำยาทำให้เกิดสีทั้ง 3 ชนิด

3.3.15 การทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในดินของแผ่นฟิล์มคอมพอสิต

เริ่มจากการเตรียมดินเพาะปลูกยี่ห้อ “The Queen Bee” จำนวน 10 กิโลกรัม ผสมจุลินทรีย์ผงยี่ห้อ “BioBact” โดยจะทำการเตรียมจุลินทรีย์ปริมาณ 40 กรัม ละลายในน้ำสะอาด 10 ลิตร จากนั้นนำไปคลุกผสมกับดินที่เตรียมไว้ นำดินเก็บโดยคลุมด้วยถุงดำเพื่อป้องกันการระเหยของน้ำ เป็นระยะเวลา 7 วัน จะทำให้เพื่อจุลินทรีย์สร้างกรดแลคติกในดินแบ่งตัวและเพิ่มปริมาณ เพื่อเร่งการย่อยสลายตัวของฟิล์มคอมพอสิต ชิ้นงานทดสอบเตรียมได้โดยตัดแผ่นฟิล์มคอมพอสิตที่ขึ้นรูปจากเครื่องหล่ออัดรีดแผ่นฟิล์มให้มีขนาด 10x10 เซนติเมตร นำชิ้นงานทดสอบไปอบไล่ความชื้นด้วยตู้อบแห้งแบบสุญญากาศเป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปฝังดินลึก 10 เซนติเมตร ซึ่งในตลอดการทดลองจะมีการควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ (%RH) ประมาณ 90±5% สังเกตการเปลี่ยนแปลงลักษณะของชิ้นงานเมื่อระยะเวลาเปลี่ยนไป โดยการถ่ายภาพของชิ้นงานตามช่วงระยะเวลาต่างๆ ดังนี้ 15, 30, และ 60 วัน



ภาพที่ 3.13 (a) ตัวอย่างดินที่ผสมกับจุลินทรีย์ผง (b) ชิ้นงานและการฝังแผ่นฟิล์มลงในดิน

3.3.16 การทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน เสถียรภาพทางความร้อน และโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมพอสิต

ดำเนินการในลักษณะเดียวกันกับส่วนที่ 1

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

เนื่องจากพอลิบิวทีนซัคซิเนต (PBS) เป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยสารตั้งต้นที่มาจากธรรมชาติและสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ จึงเป็นพอลิเมอร์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ประกอบกับในปัจจุบันประเทศไทยสามารถที่จะผลิตพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้เอง จึงคาดว่าราคาของพอลิเมอร์ชนิดนี้จะลดลงจนสามารถนำมาใช้งานทางด้านการเกษตรได้ งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะปรับปรุงสมบัติของ PBS และนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุใช้สอยทางการเกษตร โดยทำการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมโดยกำหนดให้ PBS เป็นวัฏภาคหลัก จากนั้นปรับปรุงสมบัติด้วยพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต (PBAT) เมื่อได้อัตราส่วนที่เหมาะสมจะทำการเตรียมฟิล์มคอมพอสิตที่มีการผสมกากกาแฟที่มีการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟตไว้ในปริมาณ 3, 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และทดสอบสมบัติต่างๆของฟิล์มคอมพอสิต โดยงานวิจัยนี้สามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วน

4.1 การศึกษาสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตกับพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต

4.1.1 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

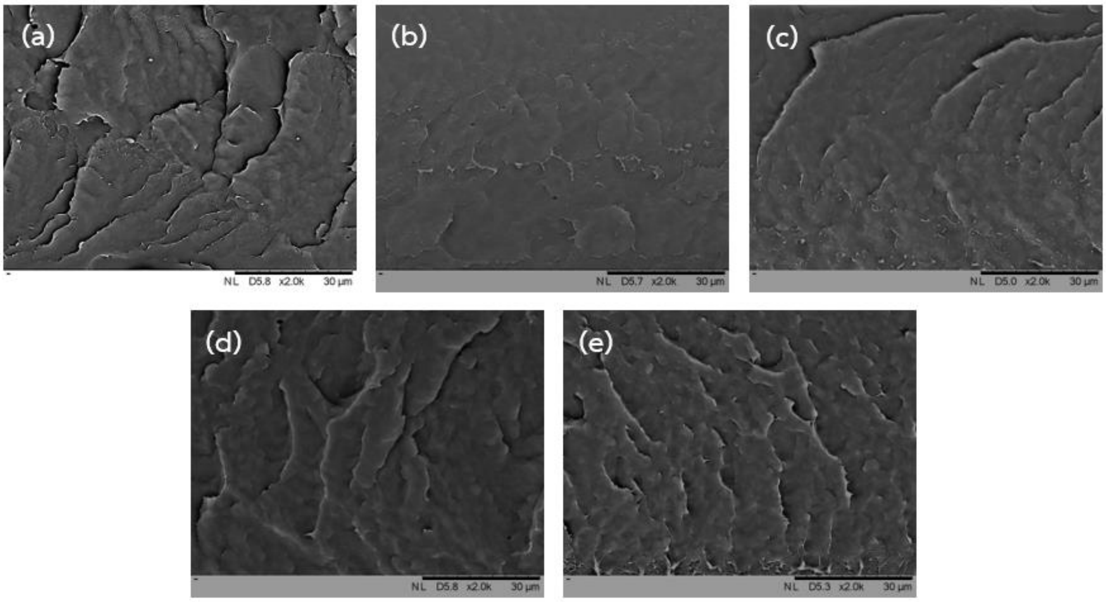
การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) เป็นเทคนิคที่สามารถบ่งบอกลักษณะของการกระจายตัวของวัฏภาคและความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมได้ ชิ้นงานในการศึกษาได้จากการหักแผ่นฟิล์มในไนโตรเจนเหลวในแนวตั้งฉากกับการไหล และมีการใช้กำลังขยาย 2000 เท่า

โดยทั่วไปลักษณะโครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับวัฏภาคที่สองพารามิเตอร์ในกระบวนการขึ้นรูป น้ำหนักโมเลกุล และความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ หากวัฏภาคทั้งสองมีความหนืดขณะหลอม (Melt viscosity) ใกล้เคียงกัน ลักษณะสัณฐานที่เกิดขึ้นของวัฏภาคทั้งสองจะมีความละเอียดและกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ หากวัฏภาครอง (Minor phase) มีความหนืดที่สูงหรือต่ำกว่าวัฏภาคหลัก (Major phase) จะเกิดการเหนี่ยวนำให้เกิดการแยกวัฏภาคออกเป็นอนุภาคทรงกลม [18, 19]

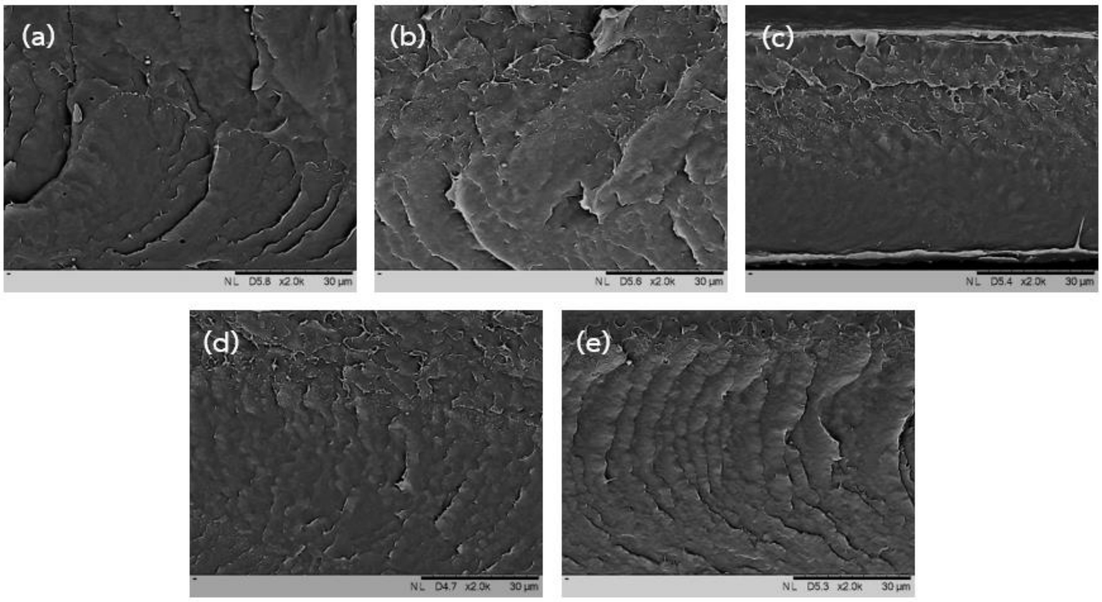
ในภาพที่ 4.1 และ ภาพที่ 4.2 แสดงภาพสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมในสัดส่วนต่างๆที่ไม่มีและมีการเติม Perkadox ตามลำดับ ที่กำลังขยาย 2000 เท่า พบว่าพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมจะเกิดการผสมเข้ากันโดยไม่สามารถที่สังเกตเห็นอีกวัฏภาคหนึ่งได้อย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับ PBS เนื่องจาก PBS และ PBAT เป็นพอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเตอร์สายโซ่ตรง (Aliphatic polyester) เช่นเดียวกัน จึงทำให้สภาพความเป็นขั้วทางเคมีใกล้เคียงกัน ทำให้ไม่เกิดการแยกวัฏภาคอย่างเด่นชัด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Rajendran Muthuraj และคณะ [20] ซึ่งทำการศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค SEM แล้วไม่สามารถแยกวัฏภาคของ PBS และ PBAT ออกได้อย่างชัดเจน จึงได้ทำการชะ (Etching) PBAT ด้วย THF พบว่าพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมมีการกระจายตัวของอนุภาค PBAT อย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งเมทริกซ์ ในพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม PBAT ในปริมาณน้อยปรากฏวัฏภาคที่กระจายตัวมีลักษณะที่ละเอียด แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของ PBAT จะพบว่าวัฏภาคกระจายตัวค่อยๆมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเนื่องจากเกิดการรวมตัว (Coalescence phenomenon)

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะสัณฐานวิทยาระหว่างฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีกับไม่มีการเติม Perkadox พบว่าลักษณะพื้นผิวของระบบผสมที่มีการเติม Perkadox มีความเรียบมากกว่าเนื่องมาจาก Perkadox เมื่อแตกตัวแล้ว จะทำให้สามารถเกิดการเชื่อมขวาง (Crosslink) และตัดสายโซ่ (Chain scission) ได้เช่นกัน ซึ่งอาจทำให้ความหนืดของ PBS ลดลง ทำให้มีความหนืดที่ใกล้เคียงกัน ลักษณะสัณฐานที่เกิดขึ้นจึงมีลักษณะที่เรียบเรียบมากกว่าระบบผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox ซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในส่วนของการทดสอบสมบัติเชิงกล

มหาวิทยาลัยศิลปากร



ภาพที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM ในแนวตั้งฉากกับการไหลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่กำลังขยาย 2000 เท่า (a) PBS, (b) 95/5, (c) 90/10, (d) 85/15 และ (e) 80/20

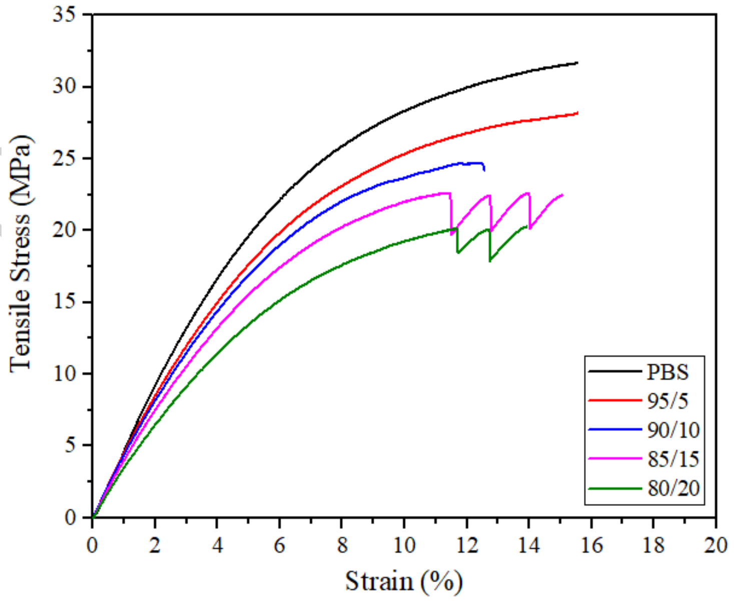


ภาพที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ในแนวตั้งฉากกับการไหลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่กำลังขยาย 2000 เท่า (a) PBSp, (b) 95/5p, (c) 90/10p, (d) 85/15p และ (e) 80/20p

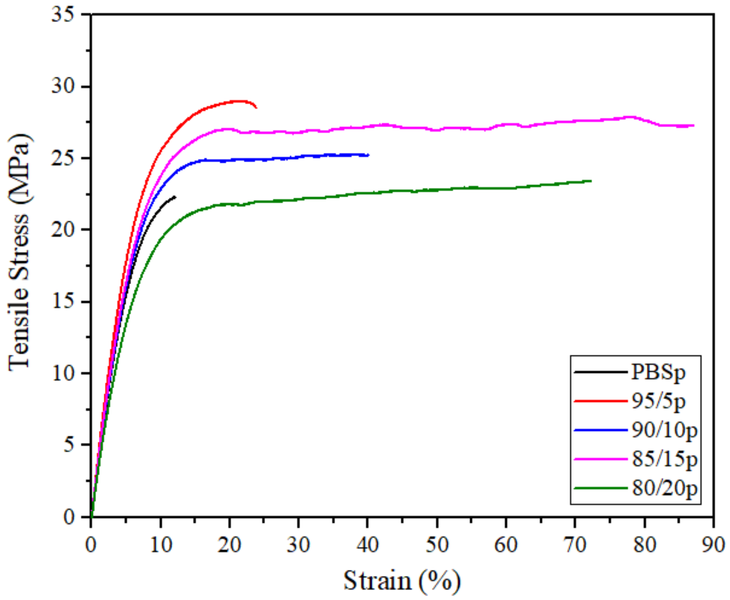
4.1.2 การศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การทดสอบความสามารถในการทนต่อแรงดึงยืดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS และ PBAT ที่มีและไม่มีการเติม Perkadox ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลแบบทั่วไป (Universal testing machine) ตามมาตรฐาน ASTM D882 ด้วยอัตราดึงคงที่ที่ 12.5 มิลลิเมตร/นาที โดยการทดสอบสามารถบ่งบอกข้อมูลและพฤติกรรมการแตกหักของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) นอกจากนั้นค่า Young’s modulus ค่า Ultimate tensile strength และ Elongation at break ได้ถูกนำมาวิเคราะห์ผลด้วย

จากภาพที่ 4.3 และ ภาพที่ 4.4 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Stress และ Strain ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีและมีการเติม Perkadox ตามลำดับ ซึ่งสามารถบอกพฤติกรรมการแตกหักได้พบว่าฟิล์ม PBS มีพฤติกรรมการแตกหักที่ไม่ปรากฏจุด yield และมีความสามารถในการยืดตัวที่ไม่สูงมากนัก เมื่อทำการผสม PBAT พบว่าพฤติกรรมการแตกหักยังคงมีลักษณะเช่นเดิม แต่ในกรณีที่ทำการเติม Perkadox สามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับพลังงานในระหว่างการดึงยืดได้ดีขึ้น สังเกตได้จากความสามารถในการยืดตัวที่สูงขึ้น



ภาพที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นและความเครียดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ PBAT ที่ไม่มีการเติม Perkadox ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 30 รอบ/นาที

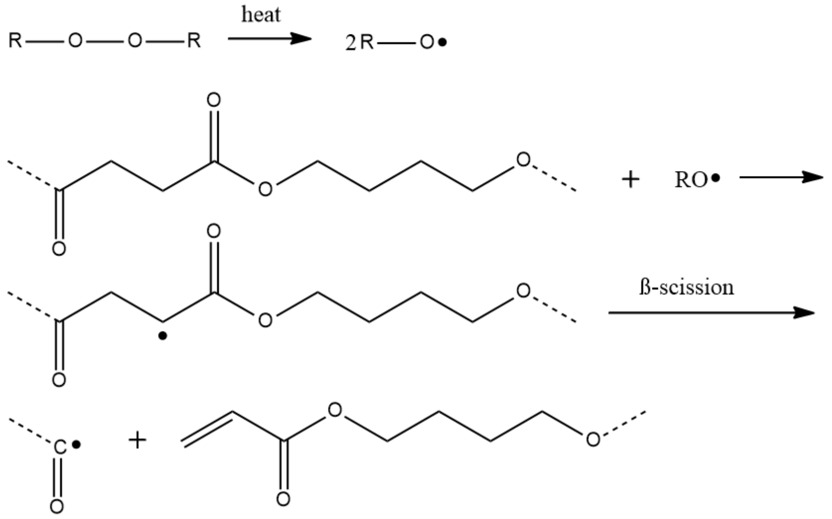


ภาพที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้นและความเครียดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ PBAT ที่มีการเติม Perkadox ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 30 รอบ/นาที

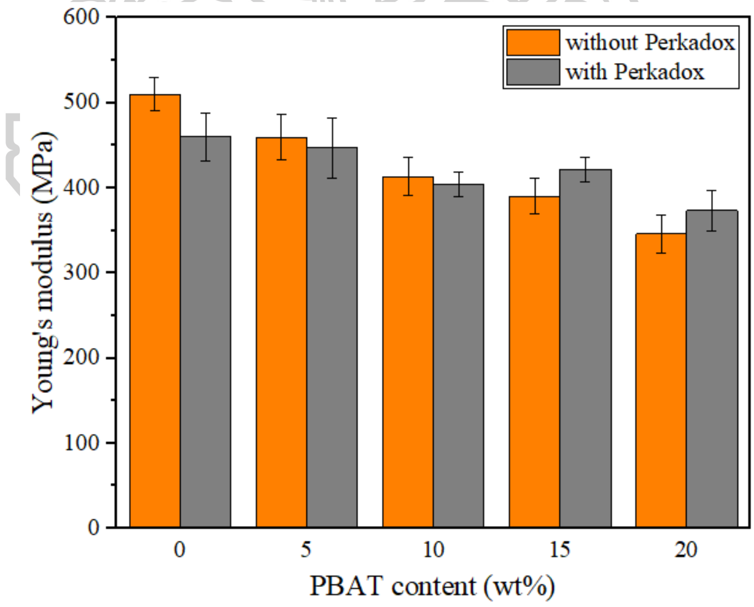
เมื่อพิจารณาค่า Young’s modulus และ Ultimate tensile strength ของฟิล์ม PBS และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS และ PBAT ในสัดส่วนการผสมต่างๆที่มีและไม่มีการเติม Perkadox พบว่าฟิล์ม PBS มีค่า Young’s modulus และ Ultimate tensile strength สูงที่สุด เมื่อมีการเติม PBAT ในปริมาณที่มากขึ้น พบว่าค่า Young’s modulus และ Ultimate tensile strength มีแนวโน้มลดลงตามลำดับ เนื่องจาก PBAT เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่น (Flexible) และเหนียว (Ductile) มากกว่า ส่งผลทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีความยืดหยุ่นมากขึ้น แต่การเติม PBAT ยังไม่สามารถปรับปรุงความสามารถในการยืดตัวให้เห็นได้อย่างชัดเจน ซึ่งสังเกตจากค่า Elongation at break ที่มีความใกล้เคียงกัน

ส่วนในกรณีที่มีการเติม Perkadox พบว่าค่า Young’s modulus ของ PBSp มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์ม PBS เนื่องจากการเติม Perkadox เมื่อแตกตัวจากความร้อนแล้ว จะทำให้เกิดการเหนี่ยวนำให้สายโซ่เกิด Free radicals ขึ้น ซึ่งอาจทำให้เกิดการเชื่อมขวาง (Crosslink) และสามารถเกิดการตัดสายโซ่ (Chain scission) ได้เช่นกัน [21-23] ดังภาพที่ 4.5 เมื่อมีการเติม PBAT พบว่าค่า Young’s modulus ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน แต่ค่า Ultimate tensile strength และ Elongation at break มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นจนสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนในปริมาณการเติม PBAT ที่ 15 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจาก PBS มีความหนืดที่สูงกว่า PBAT การเพิ่มปริมาณ PBAT สำหรับระบบการผสมที่เติม Perkadox ในปริมาณที่คงที่ที่ 0.001 phr จึงทำให้อัตราส่วน

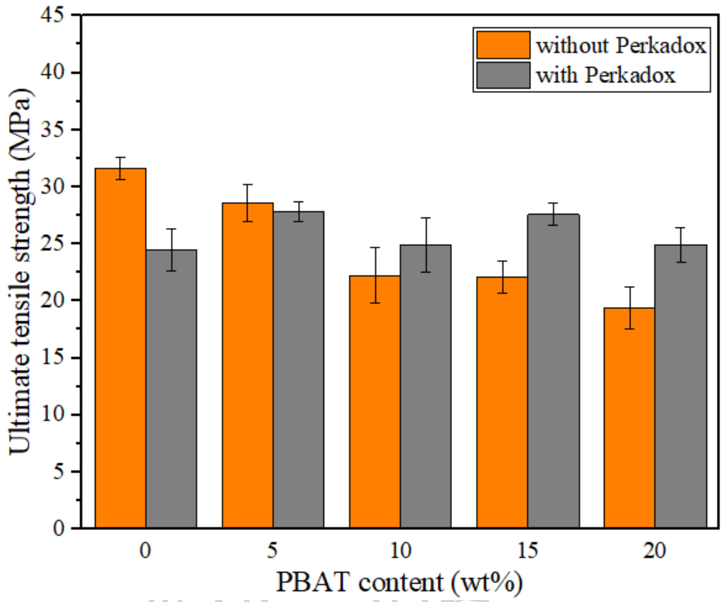
ระหว่าง PBS และ Perkadox เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเพิ่มโอกาสในการเกิดการตัดสายโซ่ของ PBS ทำให้มีความหนืดที่ลดลง และอาจส่งผลให้ในขั้นตอนการผสมและขึ้นรูปฟิล์ม PBS และ PBAT มีความเข้ากันได้มากขึ้น ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น



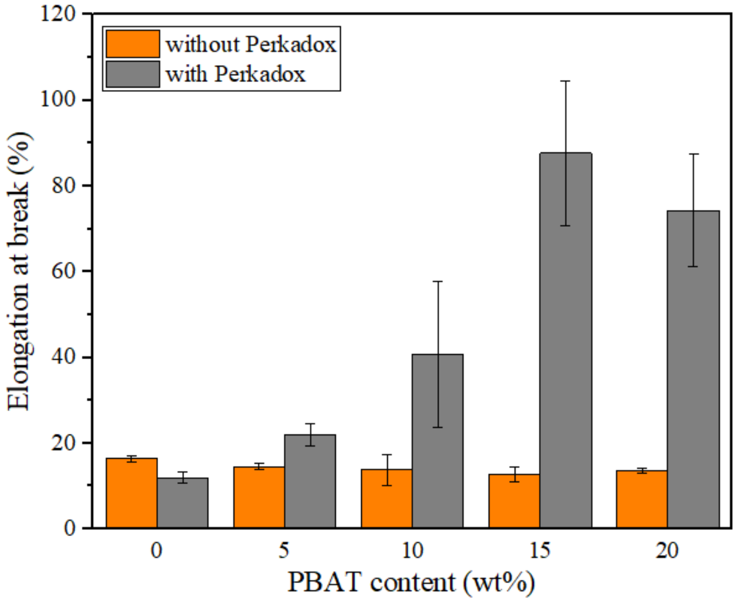
ภาพที่ 4.5 ปฏิกิริยาที่คาดว่าเกิดขึ้นระหว่าง PBS และ Peroxide ในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS และ PBAT



ภาพที่ 4.6 ค่าความต้านทานในการเปลี่ยนรูป (Young’s modulus) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 30 รอบ/นาที



ภาพที่ 4.7 ค่าความแข็งแรงต้านทานการดึง (Tensile strength) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 30 รอบ/นาที



ภาพที่ 4.8 ค่าความสามารถการยืดตัว (Elongation at break) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 30 รอบ/นาที

4.1.3 การศึกษาสมบัติเชิงรีออโลยีของพอลิเมอร์ผสม

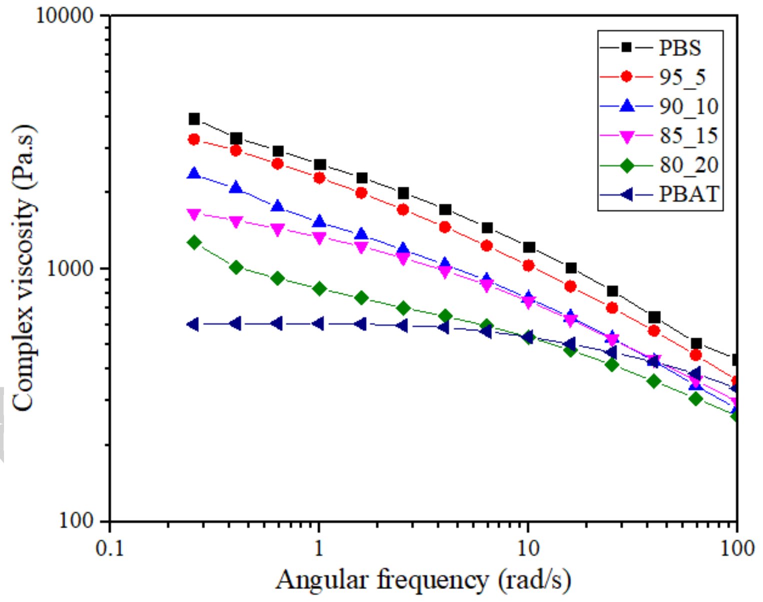
โดยทั่วไปพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์หลอมเหลวจะเป็นแบบ Non-Newtonian กล่าวคือ ความหนืดของพอลิเมอร์จะมีการลดลงเมื่อมีการเพิ่มอัตราการเฉือน (Shear rate) ซึ่งในงานวิจัยนี้มีการทดสอบสมบัติเชิงรีออโลยีด้วยเครื่องทดสอบสมบัติการไหล Rotational rheometer ด้วยแผ่นคู่ขนานในสภาวะอุณหภูมิคงที่ที่ 190 องศาเซลเซียส โดยปรับเปลี่ยนความถี่เชิงมุม (Angular frequency sweep) จาก 0.1 ถึง 100 เรเดียน/วินาที จากความสัมพันธ์ Cox-Merz Rule [24] กล่าวไว้ว่าการศึกษาสมบัติการไหลของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะมีการใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืด (Viscosity) กับอัตราการเฉือน (Shear rate) และความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดเชิงซ้อน (Complex viscosity) กับความถี่เชิงมุม (Angular frequency) ซึ่งการเปลี่ยนแปลงค่าอัตราการเฉือน และความถี่เชิงมุม จะส่งผลให้ความหนืดและความหนืดเชิงซ้อนมีการเปลี่ยนแปลงไปในแนวโน้มเดียวกัน

ในภาพที่ 4.9 และ ภาพที่ 4.10 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืดและความถี่เชิงมุมจากการทดสอบสมบัติการไหล Rotational rheometer ด้วยแผ่นคู่ขนานของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ PBAT ที่ไม่มีและมีการเติม Perkadox ตามลำดับ พบว่าพอลิเมอร์มีความหนืดที่สูงในช่วงความถี่เชิงมุมต่ำ และลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อเพิ่มความถี่เชิงมุม โดย PBS แสดงถึงพฤติกรรมแบบ Non newtonian fluid ในลักษณะ Shear thinning (ความหนืดลดลงเมื่อมีการเพิ่มอัตราการเฉือน) กล่าวคือเมื่อมีการเพิ่มความถี่ในการทดสอบ (เพิ่มอัตราการเฉือน) ให้กับสายโซ่ของพอลิเมอร์ทำให้เกิดการคลายตัวของสายโซ่ (Disentanglement) และสามารถไหลได้ตามแนวแรง ส่งผลให้ความหนืดลดลง ส่วน PBAT มีความหนืดเริ่มต้นที่ต่ำกว่า PBS และมีพฤติกรรมการไหลแบบ Newtonian ในช่วงความถี่ต่ำ จากนั้นเริ่มแสดงพฤติกรรมแบบ Shear thinning ในช่วงความถี่เชิงมุมที่สูงกว่า 10 เรเดียน/วินาที

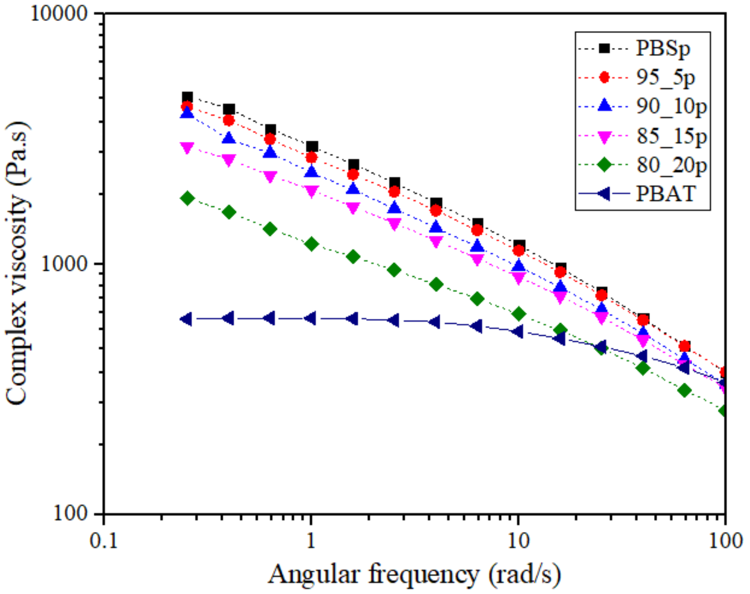
หากพิจารณาพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox จะพบว่ามีพฤติกรรมแบบ Shear thinning คล้ายคลึงกับ PBS โดยความหนืดของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงตามสัดส่วนของ PBAT ที่เพิ่มขึ้น ในทุกๆช่วงของความถี่เชิงมุม เนื่องจากในระบบการผสมได้ใช้ PBS เป็นวัฏภาคหลัก สำหรับระบบผสมที่มีการเติม Perkadox จะปรากฏแนวโน้มเช่นเดียวกัน แต่พบว่าความหนืดในแต่ละช่วงความถี่เชิงมุมไม่เท่ากัน เมื่อเปรียบเทียบความหนืดระหว่าง PBS และ PBSp ที่ความถี่เชิงมุม 1 เรเดียน/วินาที พบว่า PBSp มีค่าความหนืดที่สูงกว่า PBS ยืนยันการเกิดการเชื่อมขวางใน PBSp ทำให้ที่ความถี่เชิงมุมต่ำๆ สายโซ่มีความสามารถในการต้านทานการจัดเรียงตัวตามแนวแรงที่สูงกว่า PBS

แต่เมื่อพิจารณาความถี่เชิงมุม 100 เรเดียน/วินาที พบว่าความหนืดของ PBSp ลดลงต่ำกว่า PBS ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติม Perkadox สามารถทำให้เกิดการตัดสายโซ่ได้เช่นเดียวกัน เนื่องจากสายโซ่ที่สั้นลงสามารถเคลื่อนไหวและจัดเรียงตัวตามแนวแรงได้ง่ายกว่า [25]

เมื่อเปรียบเทียบพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมกับไม่เติม Perkadox พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม Perkadox มีความหนืดที่สูงกว่าในระบบที่ไม่มีการเติม Perkadox ที่ความถี่เชิงมุมต่ำ เนื่องจากเกิดการเชื่อมขวางขึ้นในสายโซ่ของ PBS ทำให้เกิดการต้านการจัดเรียงตัวตามแนวแรง และเมื่อเพิ่มความถี่เชิงมุม พบว่าในระบบผสมที่มีการเติม Perkadox มีพฤติกรรมแบบ Shear thinning แต่ยังมีค่าความหนืดที่สูงกว่าระบบผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox อาจเนื่องมาจากผลของการเชื่อมขวางและการเติม PBAT ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงของความหนืดน้อยกว่า PBS ที่ความถี่เชิงมุมสูง ซึ่งมีอิทธิพลสูงกว่าผลจากการตัดสายโซ่ ส่งผลให้ความหนืดของพอลิเมอร์ผสมมีการลดลงที่น้อยกว่า



ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืด (Complex viscosity) และค่าความถี่เชิงมุมในการทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ PBAT ที่ไม่มีการเติม Perkadox



ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืด (Complex viscosity) และค่าความถี่เชิงมุมในการทดสอบของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ PBAT ที่มีการเติม Perkadox

ตารางที่ 4.1 แสดงค่า Complex viscosity ของพอลิเมอร์ผสมที่ความถี่เชิงมุม 1, 10 และ 100 เรเดียน/วินาที

พอลิเมอร์	ค่า Complex viscosity (Pa.s) ที่ 1 rad/s	ค่า Complex viscosity (Pa.s) ที่ 10 rad/s	ค่า Complex viscosity (Pa.s) ที่ 100 rad/s
PBS	2597.65	1227.30	438.96
95/5	2293.80	1031.77	360.95
90/10	1528.84	764.67	278.66
85/15	1337.36	745.00	297.77
80/20	834.44	537.91	261.80
PBSp	2959.15	1190.20	369.77
95/5p	2669.54	1132.67	371.18
90/10p	2322.45	976.53	331.66
85/15p	1979.89	890.91	318.59
80/20p	1199.65	630.47	259.37
PBAT	608.55	537.83	336.34

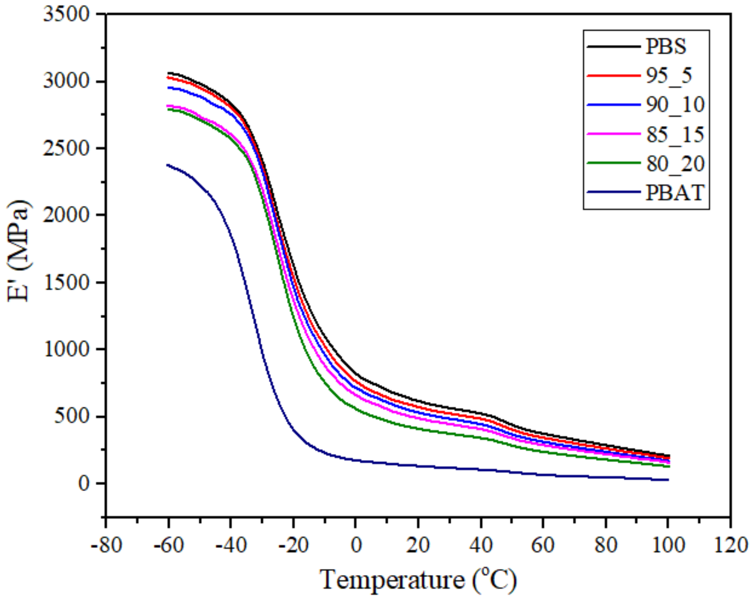
4.1.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงกลแบบไดนามิกส์

การศึกษาสมบัติเชิงกลแบบไดนามิกส์ สามารถแสดงให้เห็นถึงแนวโน้มของสมบัติเชิงกลที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิต่างๆโดยการใช้เทคนิค DMA ในโหมดการดึงยืดที่ความถี่ในการทดสอบ 10 เฮิรตซ์ และทดสอบในช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 100 องศาเซลเซียส

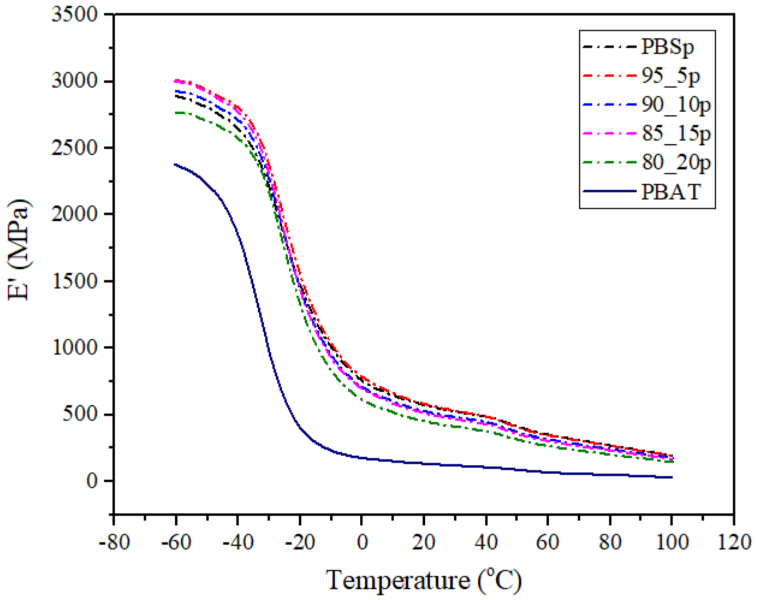
ในภาพที่ 4.11 และภาพที่ 4.12 ได้แสดงค่า Storage modulus (E′) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS และ PBAT ในอัตราส่วนต่างๆที่ไม่มีและมีการเติม Perkadox โดยค่า E′ เป็นค่าที่แสดงถึงความเป็นอิลาสติก (ความสามารถในการเก็บรักษาพลังงานเอาไว้ และคืนพลังงานกลับมาอย่างสมบูรณ์เมื่อเอาแรงกระทำออกจากระบบ) หรือความแข็งเกร็ง (Stiffness) ของวัสดุ เมื่อพิจารณาที่ช่วงแรกของการทดสอบ (อุณหภูมิ -40 องศาเซลเซียส) พบว่าค่า E′ ของ PBS มีค่าสูงกว่า PBAT อาจมีสาเหตุเนื่องมาจากโครงสร้างสายโซ่โมเลกุลของ PBS จะมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบ ณ อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว) ทำให้ Free volume ภายในโมเลกุลมีค่าต่ำ ระยะห่างระหว่างโมเลกุลจึงน้อย ทำให้ PBS สามารถที่จะเก็บสะสมพลังงานไว้ได้มากกว่า ส่งผลให้มีค่า E′ ที่สูง ในขณะที่ PBAT ซึ่งมีส่วนที่เป็น Hard segment ในโครงสร้าง ทำให้ระยะห่างระหว่างโมเลกุลเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีค่า Free volume ที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับ PBS ดังนั้นจึงเป็นผลทำให้ความสามารถในการเก็บพลังงานในขณะที่มีการให้แรง (ความเป็นอิลาสติก) ของ PBAT มีค่าน้อยกว่า ซึ่งสอดคล้องกับค่า E′ ที่ต่ำกว่า เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น จะพบว่าค่า E′ ของ PBS และ PBAT มีการลดลงอย่างมากที่อุณหภูมิประมาณ -20 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเปรียบเสมือนเป็นการให้พลังงานจลน์กับสายโซ่พอลิเมอร์มากขึ้น ทำให้สายโซ่มีการสั่นและเคลื่อนไหว ทำให้ค่า free volume เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ของ PBS และ PBAT [20] แสดงให้เห็นว่า PBS และ PBAT มีความแข็งแรงเชิงกลลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น

เมื่อพิจารณาพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS และ PBAT ทั้งที่มีและไม่มีการเติม Perkadox พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีค่า E′ เริ่มต้นอยู่ระหว่าง PBS และ PBAT บริสุทธิ์ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นพบว่าค่า E′ มีการลดลงอย่างมากในช่วงอุณหภูมิ -20 องศาเซลเซียสเช่นเดียวกันกับ PBS และ PBAT เนื่องจากอุณหภูมิในช่วงนี้มีพลังงานจลน์เพียงพอที่จะทำให้ส่วนอสัณฐาน (Amorphous) ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดสั่นและเคลื่อนไหวได้ หากพิจารณาที่อุณหภูมิใช้งาน (30 องศาเซลเซียส) พบว่าค่า E′ มีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ PBAT เนื่องจากการผสม PBAT จะทำให้ระยะห่างระหว่างสายโซ่ของ PBS เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ Free volume มากขึ้น ความเป็นอิลาสติกของพอลิเมอร์ผสมจึงลดลง ดังแสดงในตารางที่ 4.2

เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างพอลิเมอร์ผสมที่มีกับไม่มีการเติม Perkadox ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส พบว่าค่า E′ สูงกว่าพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox เล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบสมบัติเชิงกล เนื่องจาก Perkadox จะเหนี่ยวนำให้สายโซ่เกิด Free radicals ขึ้น จากนั้นจะเกิดการแข่งขันระหว่างการเชื่อมขวาง (Crosslink) และสามารถเกิดการตัดสายโซ่ (Chain scission) ได้เช่นกัน แต่อย่างไรก็ตามตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกลแบบไดนามิกส์ได้มาจากกระบวนการขึ้นรูปที่แตกต่างกัน จึงไม่สามารถทำการเปรียบเทียบค่า Storage modulus และ Young’s modulus ได้โดยตรง



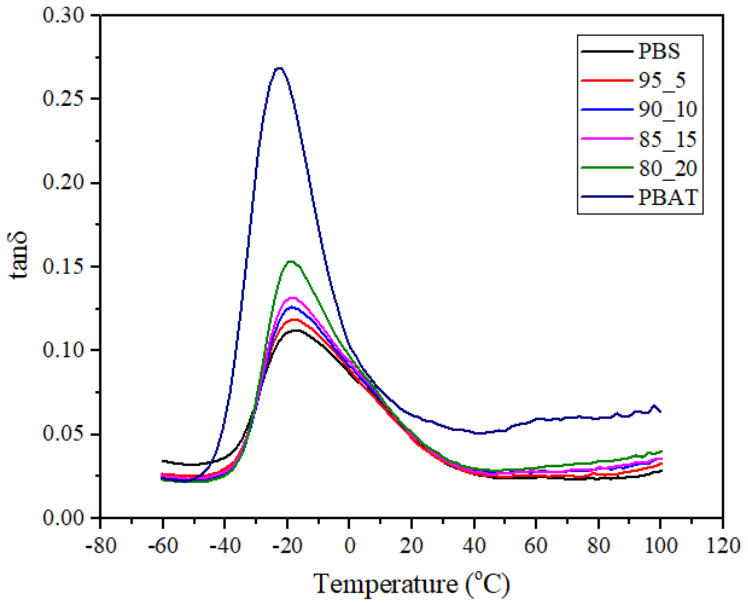
ภาพที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E′) กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox ที่ความถี่ 10 เฮิรตซ์



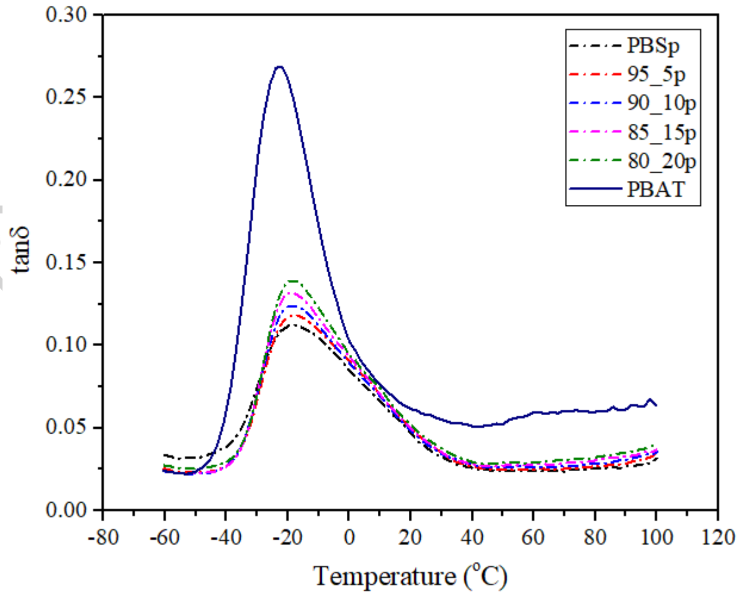
ภาพที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E′) กับอุณหภูมิ ของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม Perkadox ที่ความถี่ 10 เฮิรตซ์

นอกจากนั้นการทดสอบด้วยเทคนิค DMA ยังสามารถวิเคราะห์ค่า T_g ได้จากอุณหภูมิ ณ ที่มีการเกิดพีค tanδ ได้ และยังแสดงค่า T_g ของพอลิเมอร์ได้ค่อนข้างแม่นยำ เนื่องจากการศึกษาด้วยเทคนิค DMA จะใช้ตัวอย่างที่มีขนาดที่ใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิค DSC ทำให้มีองค์ประกอบของสารผสมในพอลิเมอร์ผสมที่ครบมากกว่า โดยในระบบพอลิเมอร์ผสมสามารถทราบว่าการผสมมีลักษณะเป็นแบบผสมเข้ากัน (Miscible blends) ผสมเข้ากันบางส่วน (Partially miscible blends) หรือผสมไม่เข้ากัน (Immiscible blends) ได้จากการเลื่อนของค่า T_g

จากการทดสอบพบว่าค่า tanδ ของตัวอย่างทดสอบทุกตัวมีค่าอยู่ในช่วง -22 ถึง -15 องศาเซลเซียส แสดงถึงค่า T_g ของ PBS เนื่องจากตัวอย่างทดสอบมี PBS เป็นวัฏภาคหลัก โดยค่า T_g ของ PBS อยู่ที่อุณหภูมิ -16.41 องศาเซลเซียส โดยผลที่ได้สอดคล้องกับอุณหภูมิ T_g ของ PBS ทั่วไป [26, 27] เมื่อพิจารณาค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีและมีการเติม Perkadox พบว่า T_g มีค่าลดต่ำลงหรือกล่าวได้ว่ามีการเลื่อนไปใกล้กับ T_g ของ PBAT (-21.95 องศาเซลเซียส) มากขึ้น ซึ่งเป็นการบ่งบอกว่าในระบบผสมระหว่าง PBS และ PBAT มีความเข้ากันได้แบบบางส่วน (Partially miscible blends)



ภาพที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า tanδ กับอุณหภูมิ
ของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox ที่ความถี่ 10 เฮิรตซ์



ภาพที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า tanδ กับอุณหภูมิ
ของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม Perkadox ที่ความถี่ 10 เฮิรตซ์

ตารางที่ 4.2 แสดงค่า Storage modulus ที่อุณหภูมิ -40 และ 30 องศาเซลเซียส อุณหภูมิที่พีค tanδ และค่า tanδ

พอลิเมอร์	ค่า Storage modulus (MPa) ที่อุณหภูมิ -40 °C	ค่า Storage modulus (MPa) ที่อุณหภูมิ 30 °C	peak tanδ (°C)	ค่า tanδ
PBS	2839	575	-16.41	0.11211
95/5	2806	524	-18.46	0.11879
90/10	2751	486	-18.76	0.12615
85/15	2611	447	-19.49	0.13151
80/20	2580	376	-20.04	0.15302
PBSp	2648	525	-18.60	0.11247
95/5p	2804	530	-18.26	0.11855
90/10p	2713	483	-18.70	0.12420
85/15p	2779	468	-19.13	0.13225
80/20p	2575	411	-19.01	0.13992
PBAT	1894	120	-21.95	0.26898

มหาวิทยาลัยศิลปากร

4.1.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทำการทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC) โดยทดสอบในช่วงอุณหภูมิ -60 ถึง 150 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาที โดยการให้ความร้อนครั้งแรกทำเพื่อลบประวัติทางความร้อนที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการขึ้นรูปด้วยเครื่อง Cast film extruder

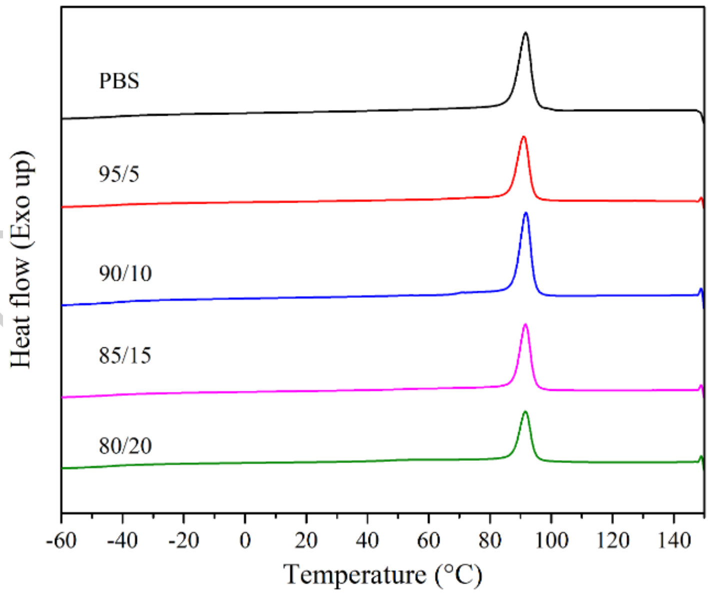
ตารางที่ 4.3 แสดงข้อมูลในส่วนของขั้นตอนการให้ความร้อนประกอบด้วย อุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) อุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) และปริมาณผลึก จากการทดสอบพบว่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ที่ปรากฏในพอลิเมอร์ผสมทั้งที่ไม่มีและมีการเติม Perkadox มีเพียงค่าเดียวเท่านั้น เนื่องจากค่า T_g ของ PBS และ PBAT มีความใกล้เคียงกันมากซึ่งอาจเกิดการซ้อนทับกันจนสังเกตได้เพียงค่าเดียว โดยที่ค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากเทคนิค DSC มีการลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณ PBAT แสดงให้เห็นว่าระบบการผสมเป็นแบบเข้ากันได้บางส่วน (Partially miscible blends)

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ของพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ในระบบการผสมที่มีการเติม Perkadox พบว่าค่า T_c มีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าการเติม Perkadox ทำให้เกิดการแข่งขันระหว่างปฏิกิริยาการเชื่อมขวางและการตัดสายโซ่ ซึ่งในขั้นตอนการเย็นตัวของ PBS จากสภาพหลอมเหลว สายโซ่โมเลกุลที่สั้นของ PBS สามารถเคลื่อนไหวได้ง่าย ทำให้เคลื่อนตัวมาตกผลึกได้เร็วขึ้น

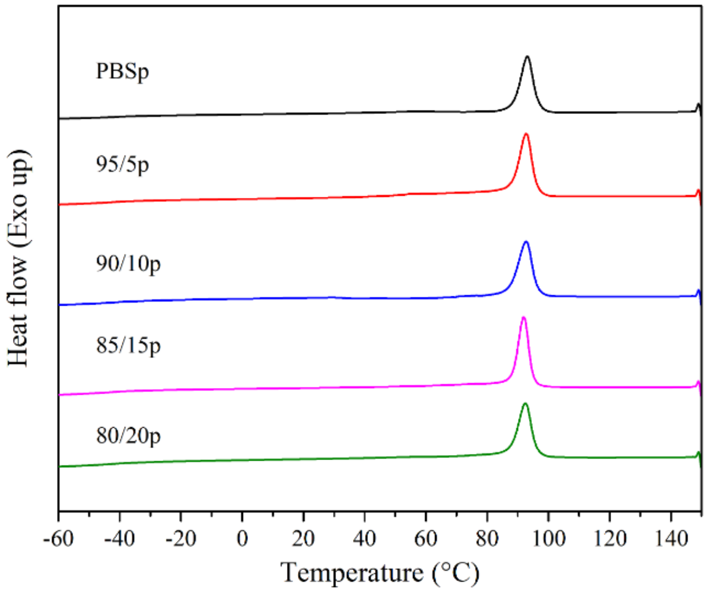
หากพิจารณาอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ของ PBS และพอลิเมอร์ผสมแทบไม่มีการเปลี่ยนแปลง แม้มีการเพิ่มสัดส่วนของ PBAT ส่วนปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง เป็นผลมาจาก PBAT อาจขัดขวางการจัดเรียงตัวของสายโซ่ของ PBS ทำให้เกิดการโตของผลึกและความสามารถในการจัดเรียงตัวของ PBS ลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์ม PBS ส่วนพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม Perkadox พบว่าปริมาณของผลึกมีแนวโน้มที่ลดลงเช่นกัน เนื่องจากบางส่วนของสายโซ่ PBS ที่เกิดการเชื่อมขวางจะสามารถเคลื่อนไหวได้ยากและขัดขวางการเกิดผลึกของ PBS [22] โดยกราฟ DSC thermogram ของขั้นตอนหล่อเย็นและให้ความร้อนครั้งที่สองได้แสดงไว้ในภาพที่ 4.15 ถึง ภาพที่ 4.18

ตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมจากการทดสอบ DSC

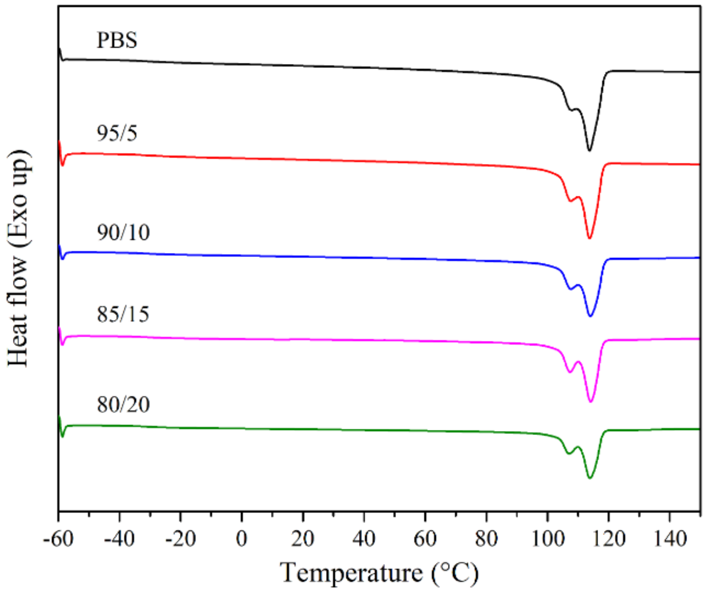
พอลิเมอร์	T_g (°C)	Tc (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	%Crystallinity
PBS	-31.43	92.13	107.79	113.31	63.17
95/5	-32.33	92.17	107.46	113.49	62.40
90/10	-32.77	91.38	107.51	113.74	57.00
85/15	-32.33	92.06	107.18	113.90	54.83
80/20	-32.60	91.82	107.03	113.61	51.09
PBSp	-31.75	93.50	108.19	113.39	58.64
95/5p	-31.54	93.06	107.98	113.36	60.27
90/10p	-31.42	93.18	107.83	113.38	56.74
85/15p	-30.67	92.42	107.49	113.70	56.63
80/20p	-30.74	92.85	108.68	113.39	56.02



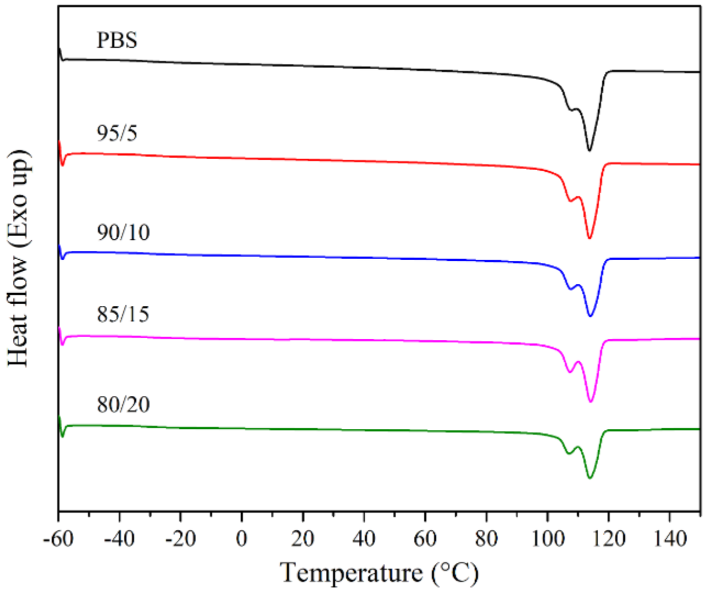
ภาพที่ 4.15 DSC thermogram จากขั้นตอนการหล่อเย็นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม
ที่ไม่มีการเติม Perkadox



ภาพที่ 4.16 DSC thermogram จากขั้นตอนการหล่อเย็นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม
ที่มีการเติม Perkadox



ภาพที่ 4.17 DSC thermogram จากขั้นตอนให้ความร้อนครั้งที่สองของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม
ที่มีการเติม Perkadox



ภาพที่ 4.18 DSC thermogram จากขั้นตอนให้ความร้อนครั้งที่สองของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม Perkadox

4.1.6 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

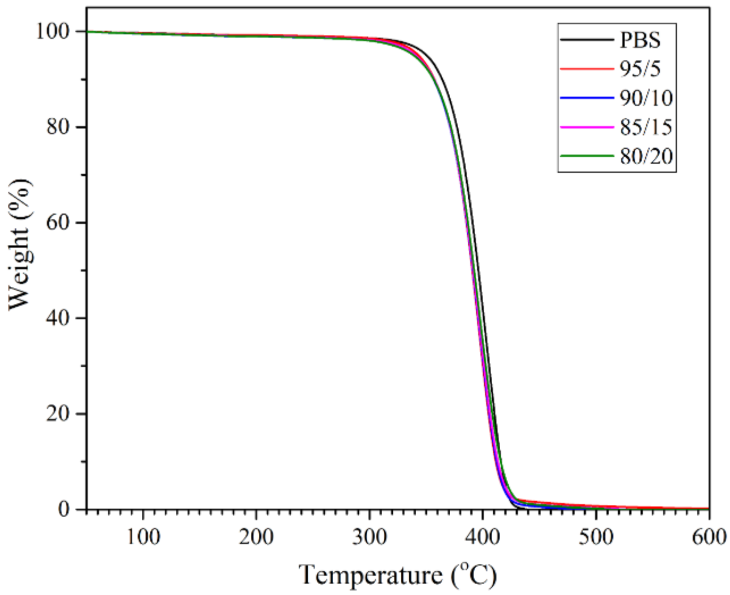
การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้ทำการทดสอบด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) โดยทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน

จากการทดสอบ TGA พบว่าทั้ง PBS และพอลิเมอร์ผสมที่มีและไม่มีการเติม Perkadox มีการสลายตัวทางความร้อนเพียงขั้นเดียว โดยในการทดสอบได้มีการเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและเม็ดของ PBS (Pure PBS) โดยพบว่า Onset temperature และ T_d ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ Pure PBS เนื่องจากในระหว่างกระบวนการผสมและขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อน ทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง

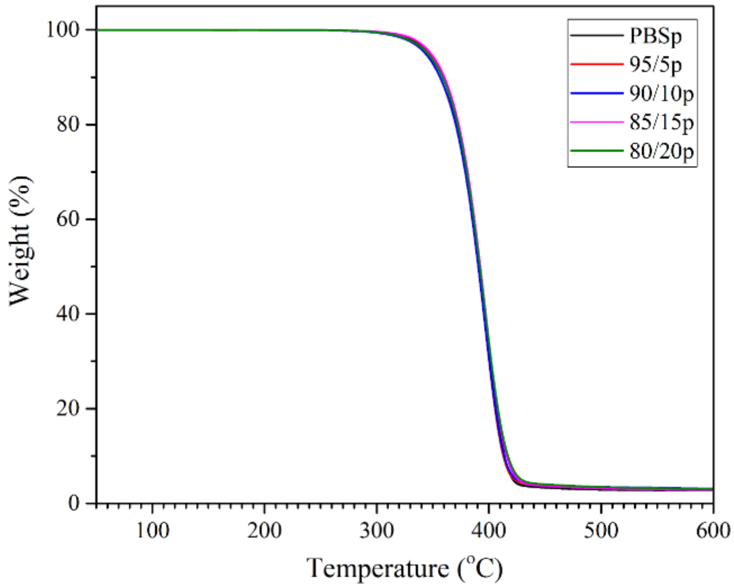
เมื่อพิจารณาค่า Onset temperature และ T_d ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม Perkadox พบว่ามีค่าลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อน เนื่องจากในระบบผสมที่มี Perkadox สามารถทำให้เกิดการตัดสายโซ่ของ PBS ขึ้นได้

ตารางที่ 4.4 แสดงข้อมูลต่างๆของพอลิเมอร์ผสมจากการทดสอบ TGA

พอลิเมอร์	Onset temperature (°C)	Td (°C)
Pure PBS	375.37	403.56
PBS	373.29	400.77
95/5	372.11	400.33
90/10	372.02	399.25
85/15	371.84	398.85
80/20	371.29	399.55
PBSp	372.13	399.76
95/5p	370.94	397.9
90/10p	369.97	397.81
85/15p	371.79	398.69
80/20p	370.43	397.91



ภาพที่ 4.19 TGA thermogram ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox



ภาพที่ 4.20 TGA thermogram ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม Perkadox

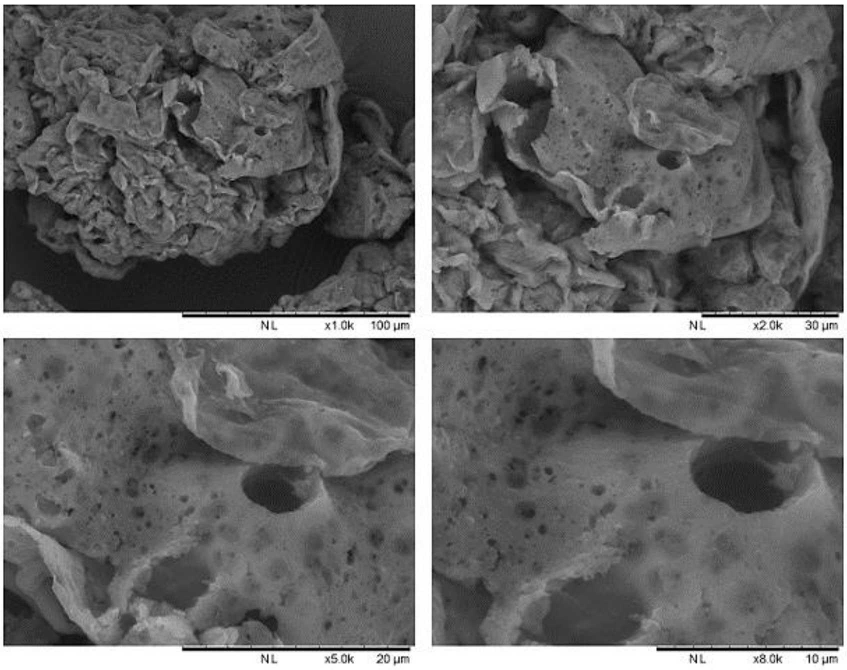
เนื่องจากงานวิจัยต้องการปรับปรุงสมบัติของ PBS เพื่อที่จะสามารถนำไปทำการเตรียมฟิล์มคอมพอสิตที่มีการผสมกากกาแฟได้ในส่วนถัดไป สมบัติเชิงกลจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการเลือกอัตราส่วนระหว่าง PBS และ PBAT โดยพบว่าอัตราส่วน 85/15p และ 80/20p มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าอัตราส่วนอื่นๆ แต่ผู้วิจัยต้องคำนึงถึงลักษณะทางกายภาพของแผ่นฟิล์มประกอบด้วย จึงเลือกอัตราส่วน 85/15p ในการทำงานวิจัยในส่วนที่สองต่อไป เพราะมีลักษณะทางกายภาพที่ดี สามารถขึ้นรูปให้ฟิล์มมีความหนาที่สม่ำเสมอได้ง่ายกว่า

4.2 การศึกษาสมบัติต่างๆของฟิล์มคอมพอสิต

เนื่องจากพอลิบิวทีนซัคซิเนต (PBS) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ ซึ่งสมบัติต่างๆของเม็ดพอลิเมอร์จะลดลงตามระยะเวลาหลังจากเปิดกระสอบ ในงานวิจัยส่วนที่สองนี้มีการขึ้นรูปฟิล์มคอมพอสิตจากพอลิเมอร์ PBS ที่มีล็อตการผลิตต่างกัน โดยฟิล์มคอมพอสิตที่เติมกากกาแฟขึ้นรูปด้วยเม็ด PBS ล็อต TN6P06B No.0966 ส่วนฟิล์มคอมพอสิตที่เติมกากกาแฟโดยมีการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟตไว้ขึ้นรูปด้วยเม็ด PBS ล็อต TN6T14B No.0738 นอกจากนั้นยังมีช่วงเวลาในการขึ้นรูปที่แตกต่างกันด้วย เพื่อให้สามารถเปรียบเทียบสมบัติต่างๆระหว่างฟิล์มคอมพอสิตที่เติมกากกาแฟและฟิล์มคอมพอสิตที่เติมกากกาแฟโดยมีการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟต จึงมีการขึ้นรูปฟิล์มคอมพอสิตที่เติมกากกาแฟซ้ำจากเม็ด PBS ล็อต TN6T14B No.0738 ในช่วงเวลาที่ใกล้เคียงกัน

4.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของกากกาแฟ

ภาพที่ 4.21 แสดงภาพ SEM ของโครงสร้างของกากกาแฟหลังจากการต้มล้างและลดขนาดเล็กกว่า 150 ไมโครเมตร พบว่าโครงสร้างของกากกาแฟมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน มีความเป็นรูพรุน ซึ่งคาดว่าน่าจะสามารถดูดซับสารต่างๆและความชื้นไว้ได้ดี

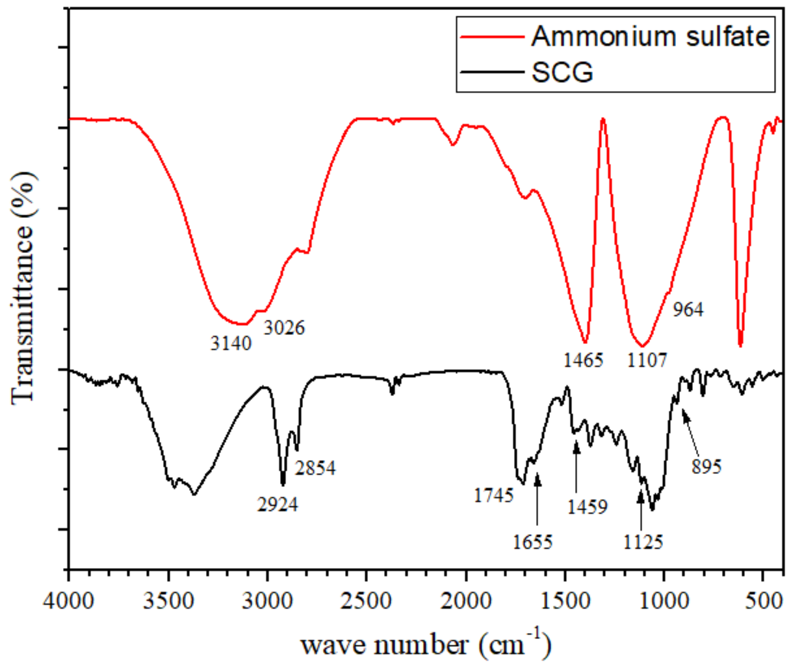


ภาพที่ 4.21 ภาพ SEM ของโครงสร้างสัณฐานของกากกาแฟ
ที่กำลังขยาย 1000, 2000, 5000 และ 8000 เท่า

นอกจากนั้นได้มีการพิสูจน์เอกลักษณ์ของกากกาแฟและแอมโมเนียมซัลเฟต ด้วยเทคนิค FTIR ด้วยคลื่น IR ในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1} โดยชิ้นงานจะถูกส่องด้วยคลื่น 32 ครั้ง พบว่ากากกาแฟมีเซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) เป็นองค์ประกอบหลัก [5, 6] โดยตำแหน่งของพีคและหมู่ฟังก์ชันได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.5 ส่วนแอมโมเนียมซัลเฟต ($(NH_4)_2SO_4$) มีพีคที่แสดงเอกลักษณ์ปรากฏที่ 1107 และ 964 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งที่แสดงถึงการสั่นแบบไม่สมมาตร (asymmetric stretch) และสั่นแบบสมมาตร (symmetric stretch) ของประจุซัลเฟต (SO_4^{2-}) ตามลำดับ ส่วนพีคที่ 1465 และ 3140 cm^{-1} เป็นตำแหน่งการสั่นแบบไม่สมมาตรของประจุแอมโมเนีย (NH_4^+)

ตารางที่ 4.5 แสดงการสั่นหมู่ฟังก์ชันของกากกาแฟ

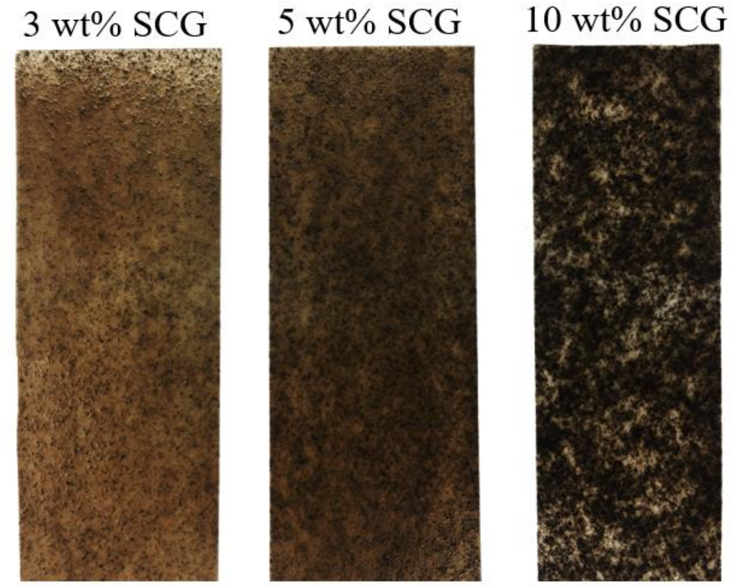
Wave number (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชันและลักษณะการสั่น
3600–3000	พันธะไฮโดรเจนของ OH stretching ในเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส
2922	CH stretching ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส
2855	CH_2 stretching ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส
1745	C=O stretching ของหมู่เอสเทอร์ในเฮมิเซลลูโลส
1655	OH bending การดูดซับน้ำ
1542	วงแหวน Aromatic ในลิกนิน
1459	วงแหวน Aromatic ในลิกนิน
1396	CH bending ของเซลลูโลสและเฮมิเซลลูโลส
1275	พีคเอกลักษณ์ของลิกนิน
1238	C-O ของอะซิติว (acetyl) ในเปกตินและเฮมิเซลลูโลส
1162	การสั่นแบบไม่สมมาตร (anti-symmetrica) ของ C-O-C
895	พีคเอกลักษณ์ของ β-link ในเซลลูโลส (cellulose)



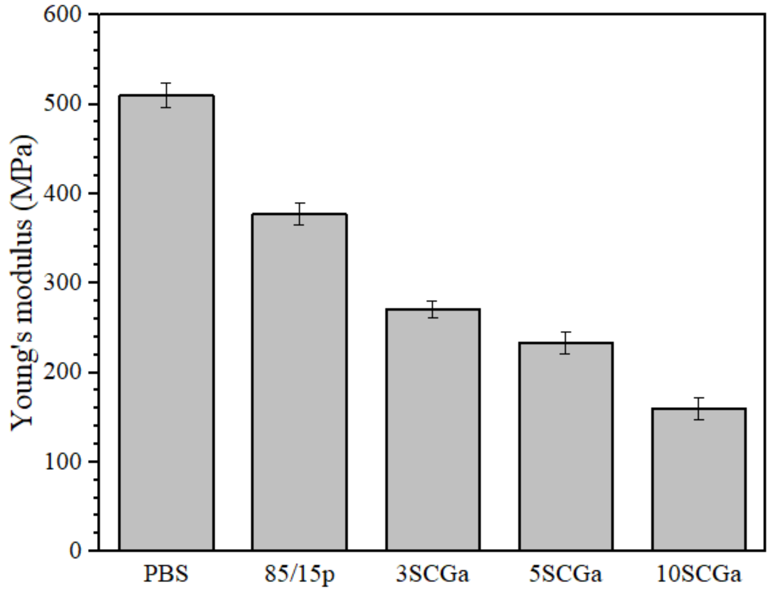
ภาพที่ 4.22 สเปกตรัมที่ได้จากเทคนิค FTIR ของแอมโมเนียมซัลเฟตและกากกาแฟ

4.2.2 การศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มคอมพอสิต

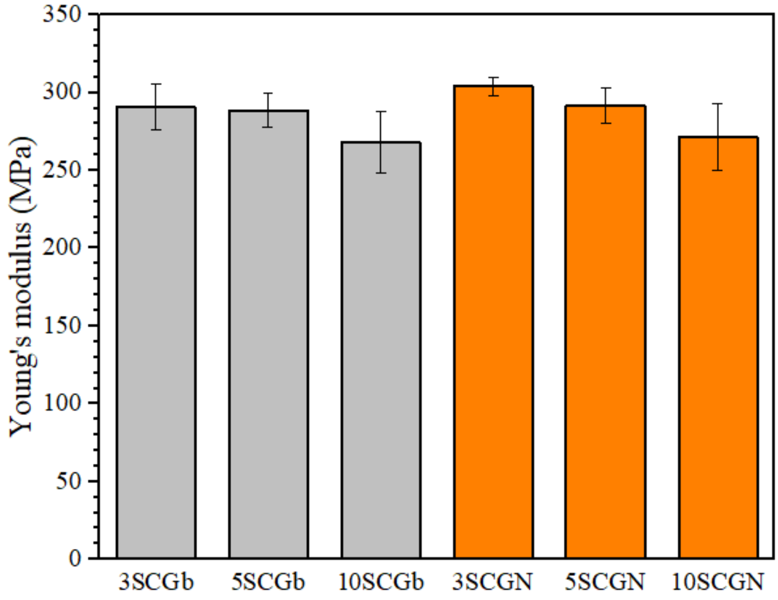
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์และฟิล์มคอมพอสิตด้วยการทดสอบความสามารถในการดึงยืด โดยรายงานค่า Young’s modulus, Ultimate tensile strength และ Elongation at break ตามลำดับ โดยในการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีดแผ่นฟิล์มได้ทำการปรับเปลี่ยนค่าความเร็วรอบของสกรู เนื่องจากที่ความเร็วรอบของสกรูที่ 30 รอบ/นาที ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้เต็มหน้าดาย จึงปรับเปลี่ยนความเร็วรอบของสกรูเป็น 60 รอบ/นาที เพื่อเพิ่มความสามารถในการไหลให้กับเม็ดพอลิเมอร์ที่มีการผสมกากกาแฟ โดยลักษณะของฟิล์มคอมพอสิตที่ได้แสดงไว้ในภาพที่ 4.23



ภาพที่ 4.23 ลักษณะของฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟในปริมาณต่างๆ

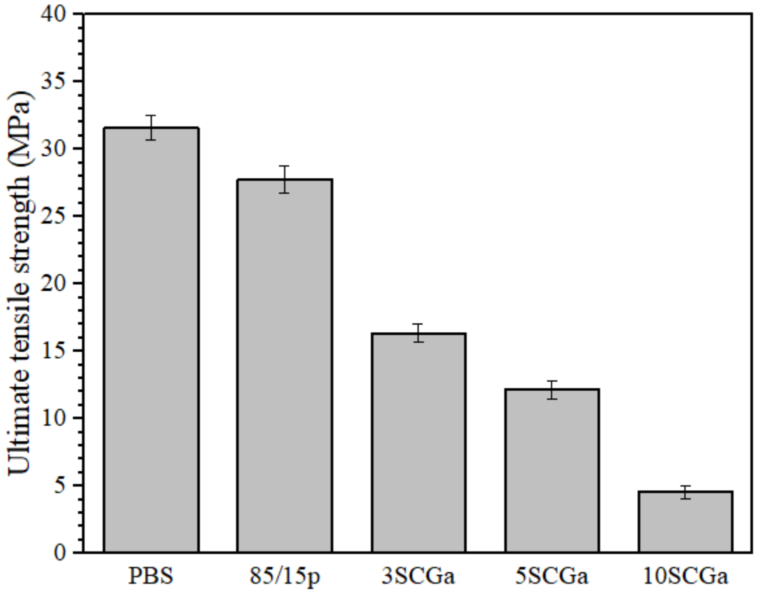


ภาพที่ 4.24 ค่าความต้านทานในการเปลี่ยนรูป (Young’s modulus) ของแผ่นฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที

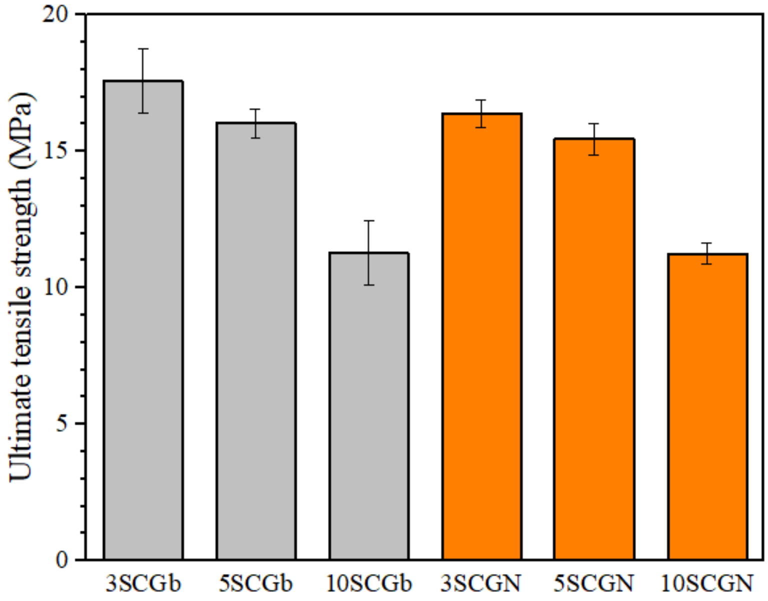


ภาพที่ 4.25 ค่าความต้านทานในการเปลี่ยนรูป (Young’s modulus) ของแผ่นฟิล์ม 3SCGb – 10SCGb และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที

จากภาพที่ 4.24 และ ภาพที่ 4.25 แสดงค่า Young's modulus ของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์และฟิล์มคอมพอสิต พบว่าค่า Young's modulus มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมกากกาแฟ ซึ่งโดยทั่วไปการเติมสารตัวเติมในลักษณะของแข็งจะมีส่วนช่วยในการเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ ทำให้วัสดุมีความแข็งเกร็ง (Rigidity) มากขึ้น เนื่องจากสารตัวเติมเหล่านั้นจะช่วยดูดซับพลังงานในขณะที่เนื้อพอลิเมอร์ยังแนบชิดติดกันหรือมีระยะในการดึงยืดที่ไม่มากนัก ส่งผลให้ค่า Young's modulus เพิ่มสูงขึ้น แต่ในงานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปชิ้นงานเป็นแผ่นฟิล์มบาง เมื่อพอลิเมอร์หลอมเหลวไหลผ่านหน้าดาย จะทำการหล่อเย็นด้วยลูกกลิ้งหล่อเย็นด้านล่างของฟิล์ม โดยปล่อยให้เนื้อฟิล์มด้านบนเย็นตัวในอากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้เนื้อฟิล์มติดลูกกลิ้งด้านบน ดังนั้นการผสมกากกาแฟที่เป็นสารตัวเติมที่มีน้ำหนักเบาในปริมาณมากๆ จะทำให้กากกาแฟเคลื่อนที่มาบริเวณผิวหน้าของฟิล์ม ส่งผลให้บริเวณดังกล่าวสามารถรับแรงได้ลดลงในขณะที่แผ่นฟิล์มเริ่มยืดออกจากกัน นอกจากนั้นพบว่าฟิล์มคอมพอสิตที่เติมกากกาแฟและแผ่นฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟที่ดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟตมีสมบัติเชิงกลที่ได้จากการทดสอบการดึงยืดไม่แตกต่างกัน

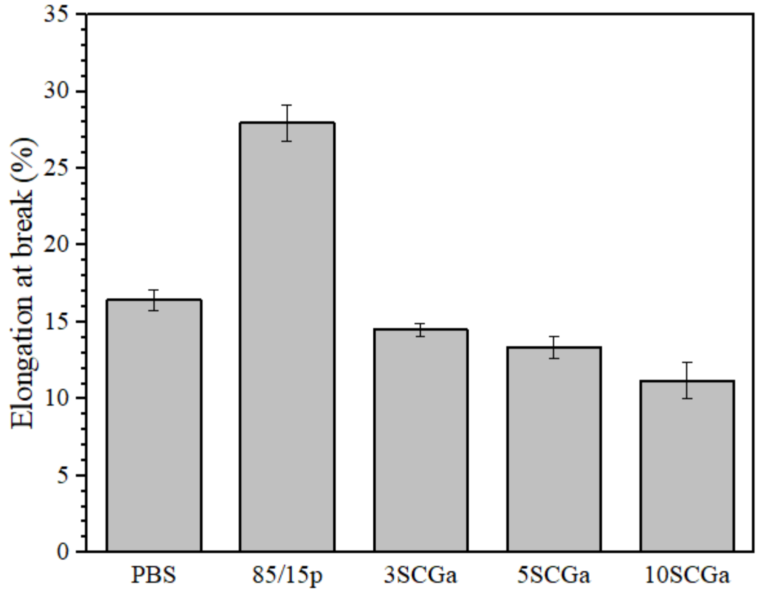


ภาพที่ 4.26 ค่าความแข็งแรงต้านทานการดึง (Ultimate tensile strength) ของแผ่นฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที

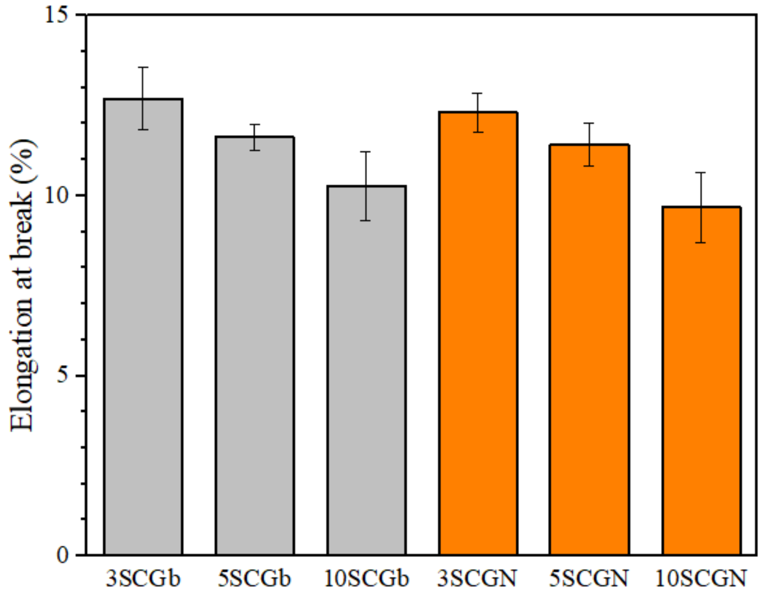


ภาพที่ 4.27 ค่าความแข็งแรงต้านทานการดึง (Ultimate tensile strength) ของแผ่นฟิล์ม 3SCGb – 10SCGb และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที

จากภาพที่ 4.26 และ ภาพที่ 4.27 แสดงค่า Ultimate tensile strength ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มคอมพอสิต พบว่าค่า Ultimate tensile strength มีแนวโน้มที่ลดลงตามปริมาณของกากกาแฟที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณของกากกาแฟจะทำให้เกิดการรวมกลุ่ม (Agglomerate) นอกจากนั้นพบว่ากากกาแฟและพอลิเมอร์เมทริกซ์มีความสามารถในการยึดเกาะระหว่างวัฏภาคที่ไม่ดี (Poor interfacial adhesion) สอดคล้องกับการทดสอบโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมพอสิต ส่งผลให้เกิดการแยกวัฏภาคกลายเป็นบริเวณที่การยึดเกาะไม่แข็งแรง ส่งผลให้ความสามารถในการรับแรงลดลง



ภาพที่ 4.28 ค่าความสามารถการยืดตัว (Elongation at break) ของแผ่นฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที

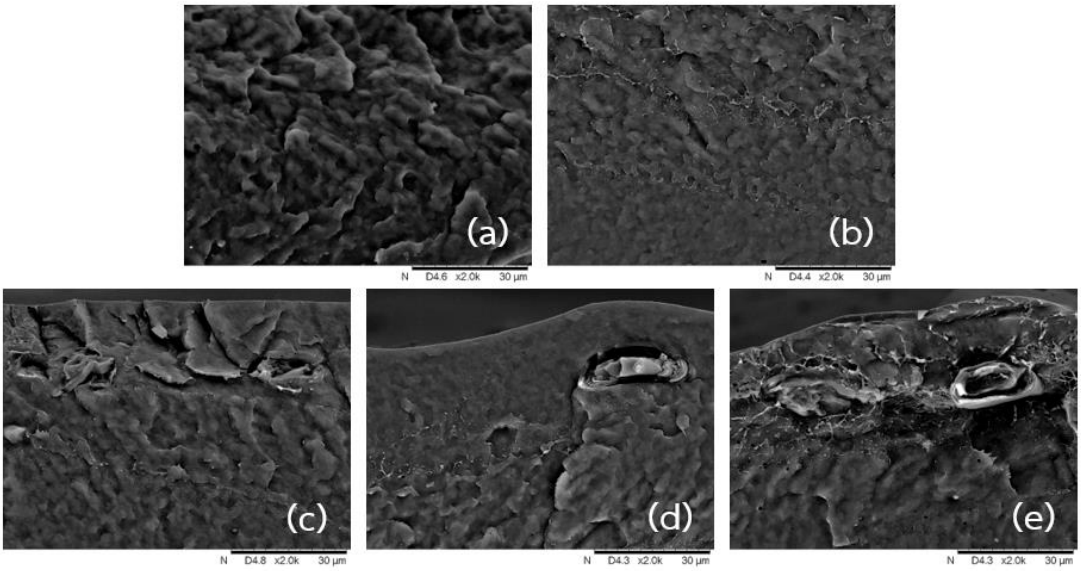


ภาพที่ 4.29 ค่าความสามารถการยืดตัว (Elongation at break) ของแผ่นฟิล์ม 3SCGb – 10SCGb และ 3SCG – 10SCG ที่ความเร็วรอบสกรูในการขึ้นรูป 60 รอบ/นาที

ในภาพที่ 4.28 และ ภาพที่ 4.29 แสดงค่า Elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มคอมพอสิต พบว่าแผ่นฟิล์ม 85/15p มีค่า Elongation at break สูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มคอมพอสิต ในกรณีที่เพิ่มปริมาณของกากกาแฟจะทำให้ค่า Elongation at break มีแนวโน้มที่ลดลง เนื่องจากกากกาแฟและพอลิเมอร์เมทริกซ์มีความสามารถในการยึดเกาะระหว่างวัฏภาคที่ไม่แข็งแรง ทำให้บริเวณเหล่านั้นเป็นจุดศูนย์รวมแรงเค้นระหว่างพื้นผิวของวัฏภาค ส่งผลให้แผ่นฟิล์มคอมพอสิตขาดออกจากกันเร็วกว่าฟิล์ม PBS และ 85/15p

4.2.3 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์มคอมพอสิต

จากภาพที่ 4.30 แสดงลักษณะพื้นผิวที่หักในไนโตรเจนเหลวในแนวตั้งฉากกับการไหลของแผ่นฟิล์มที่กำลังขยาย 2000 เท่า พบว่าพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมจะเกิดการผสมเข้ากันจนไม่สามารถสังเกตอีกวัฏภาคหนึ่งได้อย่างชัดเจน โดยสามารถเปรียบเทียบระหว่างภาพที่ 4.30a และภาพที่ 4.30b ในกรณีที่มีการเติมกากกาแฟลงไปในพอลิเมอร์ผสมจะสามารถสังเกตเห็นช่องว่าง (Gap) ที่เกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวของกากกาแฟและพอลิเมอร์เมทริกซ์ ซึ่งการปรากฏช่องว่างดังกล่าวเป็นการบ่งบอกถึงความแข็งแรงของแรงยึดเกาะระหว่างวัฏภาคได้ หากแรงยึดเกาะระหว่างวัฏภาคแข็งแรงจะไม่พบช่องว่าง ซึ่งทำให้มีความสามารถในการถ่ายโอนแรงทำได้ดี แต่กรณีที่พบช่องว่างจะทำให้บริเวณนั้นเป็นจุดศูนย์รวมแรงเค้น เมื่อให้แรงดึงจะเริ่มเกิดการฉีกขาดขึ้นระหว่างพื้นผิวของวัฏภาค และทำให้ฟิล์มฉีกขาดได้เร็วขึ้น ส่งผลให้สมบัติเชิงกลลดต่ำลง



ภาพที่ 4.30 ภาพถ่าย SEM ในแนวตั้งฉากกับการไหลของฟิล์มพอลิเมอร์ที่กำลังขยาย 2000 เท่า
(a) PBS, (b) 85/15p, (c) 3SCGa, (d) 5SCGa และ (e) 10SCGa

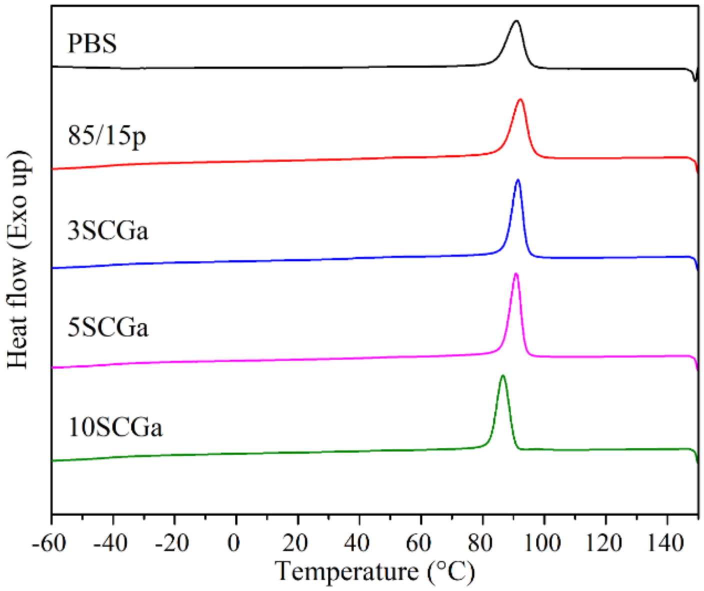
4.2.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิต

การทดสอบสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มคอมพอสิตด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeter (DSC) ในช่วง -60 ถึง 150 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาที โดยการนำเสนอขั้นตอนการให้ความร้อนในครั้งที่สอง และขั้นตอนการหล่อเย็น จากตารางที่ 4.6 แสดงข้อมูลต่างๆที่ได้จากการทดสอบ DSC ประกอบด้วย อุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) อุณหภูมิเริ่มการหลอมเหลว (T_m) และปริมาณผลึก

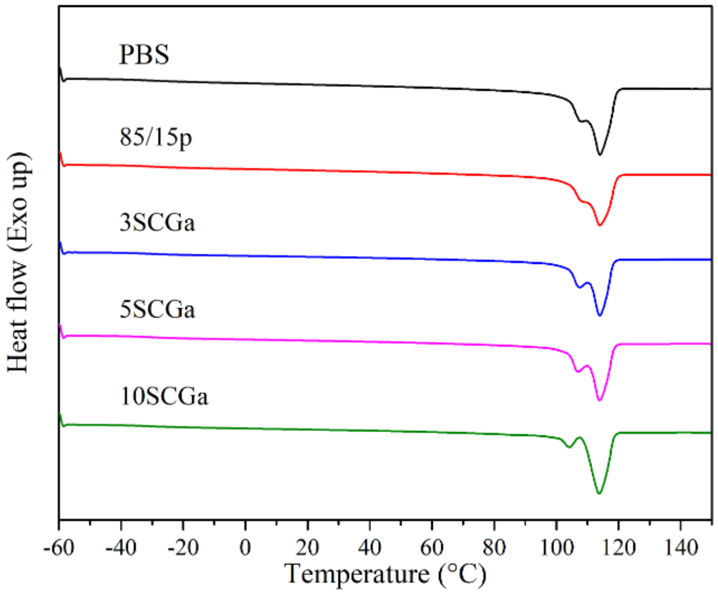
จากการทดสอบพบว่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ที่ปรากฏในฟิล์มคอมพอสิตที่เติมกากกาแฟทั้งที่ไม่มีและมีการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟตไม่มีการเปลี่ยนแปลงที่สังเกตได้ชัดเจน เมื่อพิจารณาอุณหภูมิตกผลึก (T_c) พบว่ามีแนวโน้มลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณกากกาแฟ แสดงให้เห็นว่าการเติมกากกาแฟในปริมาณมากจะขัดขวางการตกผลึกของ PBS ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณผลึกที่ลดลง นอกจากนั้นการเติมกากกาแฟที่มีการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟต ไม่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิต

ตารางที่ 4.6 แสดงสมบัติทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิตจากการทดสอบ DSC

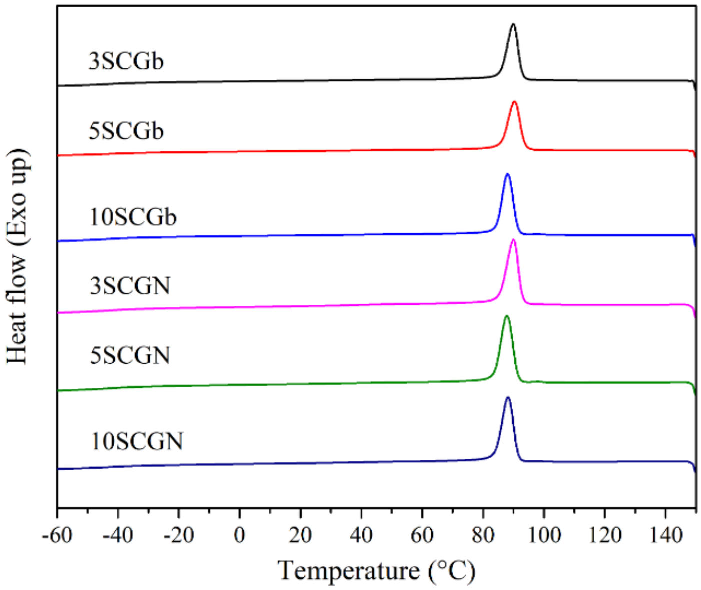
พอลิเมอร์	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	% Crystallinity
PBS	-32.30	91.25	107.9	113.56	65.87
85/15p	-30.76	92.60	107.67	113.64	62.08
3SCGa	-31.50	92.04	107.28	113.63	65.21
5SCGa	-31.48	91.41	106.77	113.45	66.48
10SCGa	-31.59	87.02	104.01	113.43	62.67
3SCGb	-31.72	90.49	106.00	113.37	63.94
5SCGb	-31.08	88.33	106.69	113.59	62.11
10SCGb	-31.88	88.65	104.83	113.14	62.04
3SCGN	-31.15	90.42	106.29	113.32	65.34
5SCGN	-31.26	90.70	104.98	113.28	63.28
10SCGN	-31.14	88.46	104.83	113.15	62.84



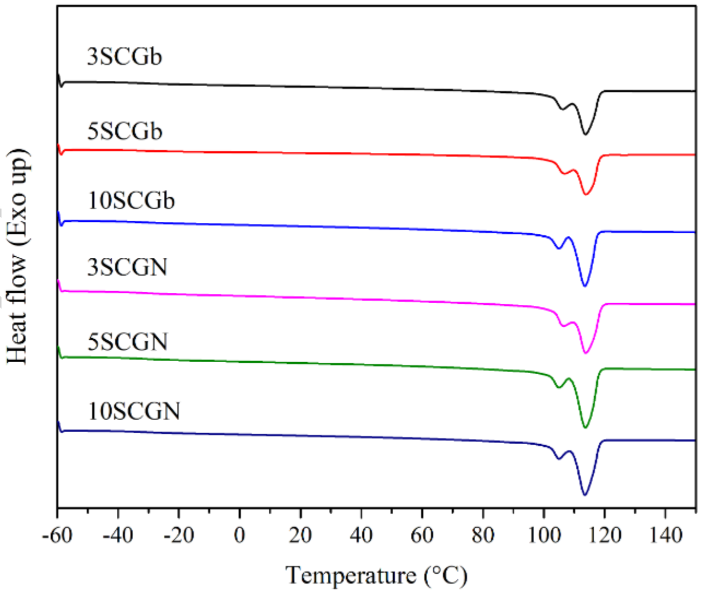
ภาพที่ 4.31 DSC thermogram ในขั้นตอนหล่อเย็นของแผ่นฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCGa-10SCGa



ภาพที่ 4.32 DSC thermogram ในขั้นตอนให้ความร้อนครั้งที่สองของแผ่นฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCGa-10SCGa



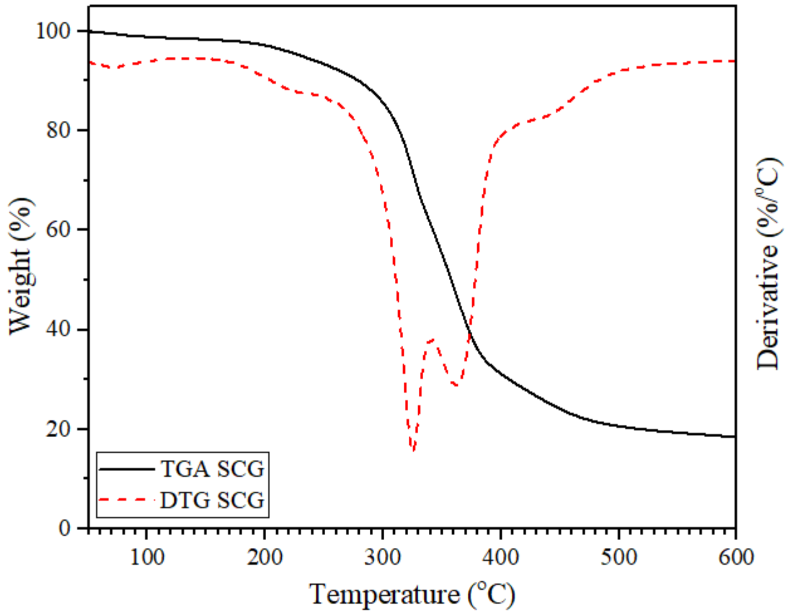
ภาพที่ 4.33 DSC thermogram ในขั้นตอนหล่อเย็นของแผ่นฟิล์ม 3SCGb-10SCGb และ 3SCGN-10SCGN



ภาพที่ 4.34 DSC thermogram ในขั้นตอนให้ความร้อนครั้งที่สองของแผ่นฟิล์ม 3SCGb-10SCGb และ 3SCGN-10SCGN

4.2.5 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิต

เสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิตต่างๆ ได้ศึกษาด้วยเทคนิค TGA ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน จากภาพที่ 4.35 แสดงข้อมูลการสลายตัวทางความร้อนของกากกาแฟ (SCG) พบว่ากากกาแฟเริ่มมีการสลายตัวทางความร้อนในช่วงแรกที่อุณหภูมิ 79.8 องศาเซลเซียส โดยพบลักษณะ DTG ที่ค่อนข้างกว้างแสดงถึงความชื้นคงค้างที่มีอยู่ในกากกาแฟหลังการอบไล่ความชื้น หลังจากนั้นจะพบอุณหภูมิสลายตัวในขั้นที่สองในช่วง 260 – 300 องศาเซลเซียส โดยเป็นช่วงการสลายตัวทางความร้อนของเฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และพันธะไกลโคซิดิกของเซลลูโลส (Glycosidic linkage) จากนั้นในช่วงอุณหภูมิ 320 - 400 องศาเซลเซียส เป็นช่วงการสลายตัวทางความร้อนของเซลลูโลส (Cellulose) และช่วงอุณหภูมิ 400 – 600 องศาเซลเซียส เป็นช่วงการสลายตัวทางความร้อนของลิกนิน (Lignin) [6, 28]

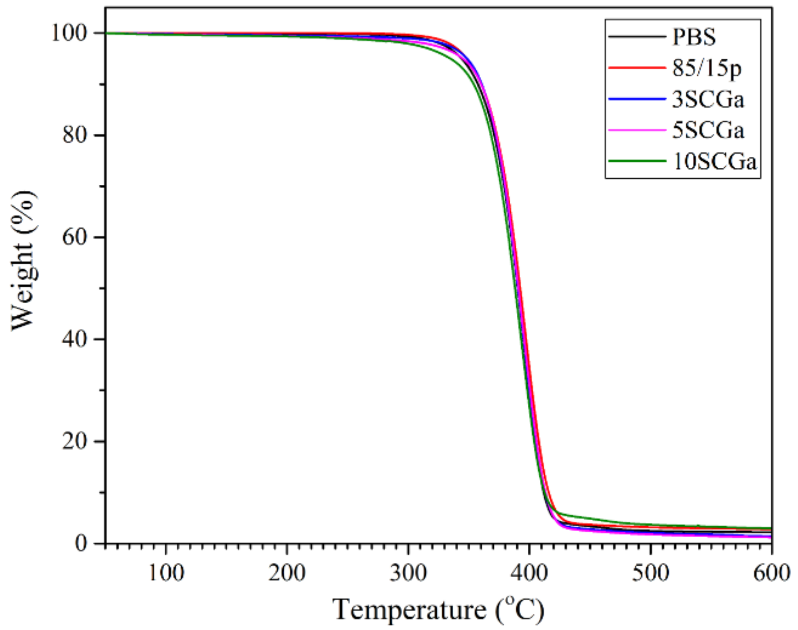


ภาพที่ 4.35 TGA และ DTG thermogram ของกากกาแฟ

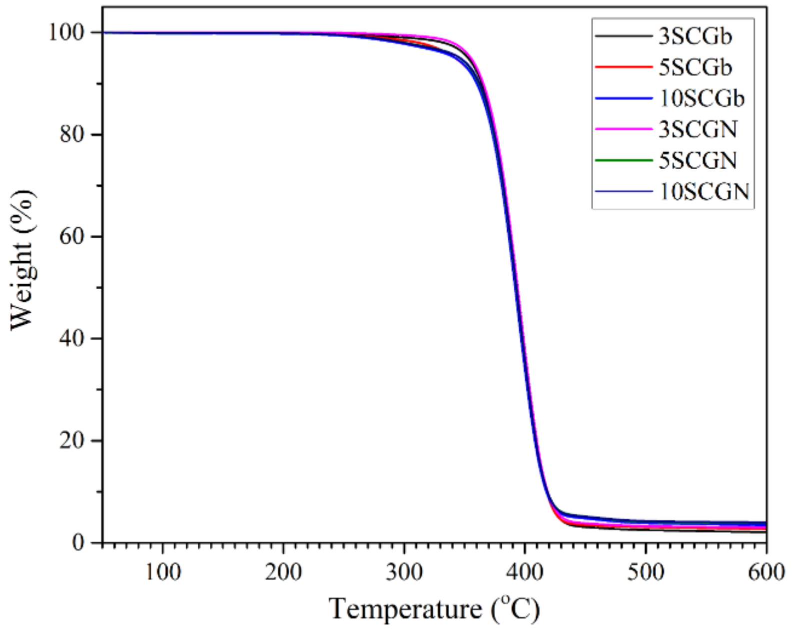
ตารางที่ 4.7 แสดงข้อมูลต่างๆจากการทดสอบ TGA

พอลิเมอร์	T_{onset} (°C)	T_d (°C)	Residue (%)
PBS	373.29	400.77	0.66
85/15p	371.74	398.86	2.93
3SCGa	371.69	398.44	1.79
5SCGa	371.95	398.16	1.95
10SCGa	368.86	396.58	3.32
3SCGb	372.16	398.28	2.41
5SCGb	372.03	398.86	2.96
10SCGb	370.43	396.21	3.45
3SCGN	372.11	397.79	3.05
5SCGN	371.75	397.31	3.85
10SCGN	370.90	396.97	3.98

ตารางที่ 4.7 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนจากการทดสอบด้วยเทคนิค TGA ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มคอมพอสิต พบว่าช่วงอุณหภูมิเริ่มต้นของการสลายตัวทางความร้อนของฟิล์ม PBS และพอลิเมอร์ผสมเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิประมาณ 370 - 373 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการแตกออกของสายโซ่หลักแบบ Free radical degradation [22] เมื่อพิจารณาการเติมกากกาแฟลงในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าการสลายตัวทางความร้อนที่เกิดขึ้นยังเป็นแบบขั้นเดียว แต่อุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิตมีแนวโน้มที่ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณกากกาแฟ เนื่องจากกากกาแฟมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำกว่า โดยเฮมิเซลลูโลสเริ่มมีการสลายตัวทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ดังนั้นการเติมกากกาแฟในปริมาณสูงจะทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมต่ำลง ส่วนการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเข้าไปในโครงสร้างของกากกาแฟนั้นไม่มีผลต่อเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มคอมพอสิต



ภาพที่ 4.36 TGA thermogram ของฟิล์ม PBS, 85/15p และ 3SCGa-10SCGa

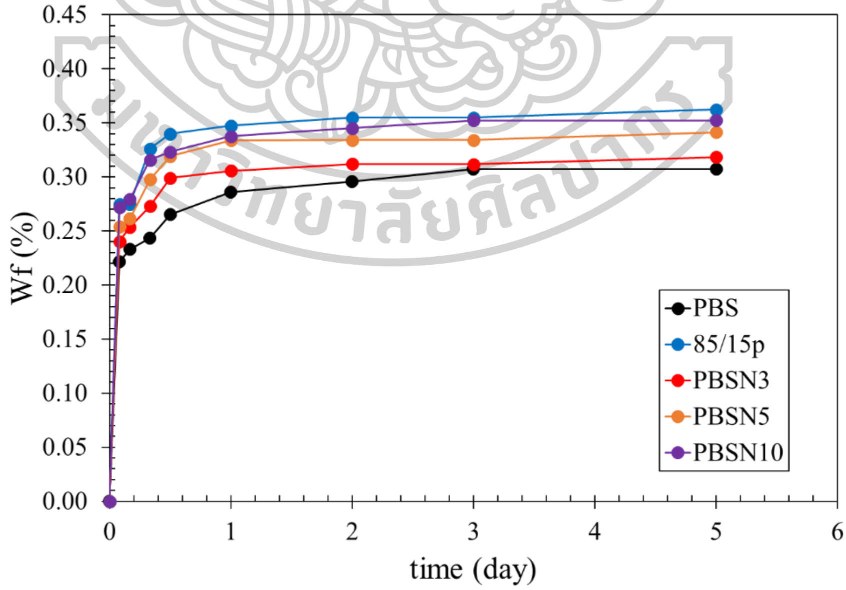


ภาพที่ 4.37 TGA thermogram ของแผ่นฟิล์ม 3SCGb-10SCGb และ 3SCGN-10SCGN

4.2.6 การศึกษาความสามารถในการดูดซับความชื้นของฟิล์มคอมพอสิต

โดยทั่วไปพอลิเมอร์ทุกชนิดมีแนวโน้มที่สามารถจะดูดซับความชื้นได้ แต่พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นขั้วที่สูง เช่น หมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) และหมู่เอมีน (Amine) สามารถดูดซับความชื้นด้วยพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) ดังนั้นพอลิเมอร์จำพวกพอลิเอสเทอร์จะมีความสามารถในการดูดซับความชื้นที่มากกว่าพอลิเมอร์ประเภทโอเลฟิน (Olefins polymer)

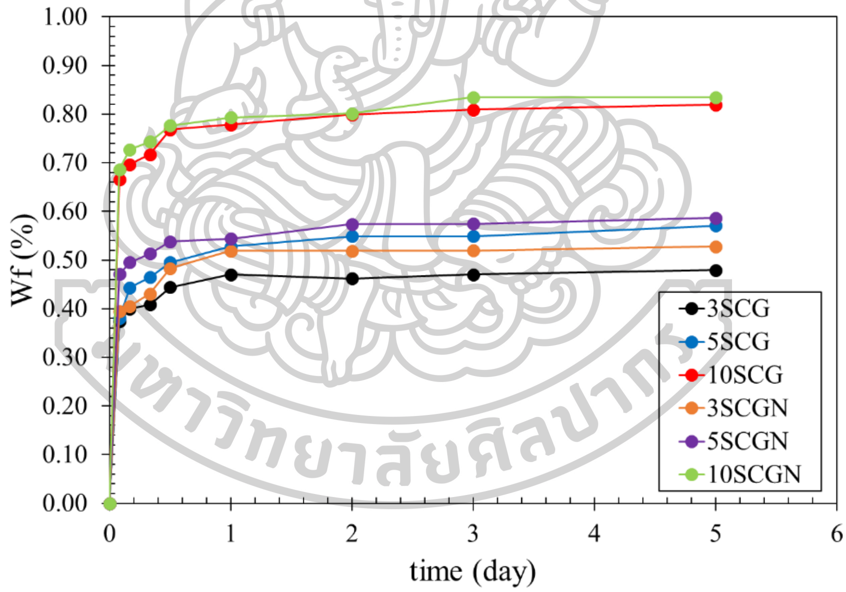
จากภาพที่ 4.38 แสดงความสามารถในการดูดซับน้ำของแผ่นฟิล์ม PBS PBSN3 PBSN5 PBSN10 และ 85/15p โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นจากการดูดซับความชื้นกับระยะเวลาในการดูดซับ จากกราฟจะพบว่าแผ่นฟิล์ม PBS มีค่าการดูดซับความชื้นที่ระยะเวลาเข้าสู่สมดุล มีค่าเท่ากับ 0.31% ซึ่งมีค่าน้อยกว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสม 85/15p เนื่องจากฟิล์ม 85/15p มีปริมาณผลึกน้อยกว่าฟิล์ม PBS (จากผลการทดสอบ DSC) อีกทั้ง PBAT เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วที่สูงกว่า PBS เล็กน้อย ทำให้เมื่อเตรียมเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมความสามารถในการดูดซับความชื้นจึงเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Rajendran Muthuraj [20] ที่พบว่าค่า Solubility ของ PBAT มีความใกล้เคียงกับน้ำมากกว่า PBS สำหรับความสามารถในการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์มที่มีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงไป พบว่าความสามารถในการดูดซับความชื้นเพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคของแอมโมเนียมซัลเฟตมีความว่องไวต่อการดูดซับความชื้นในบรรยากาศ



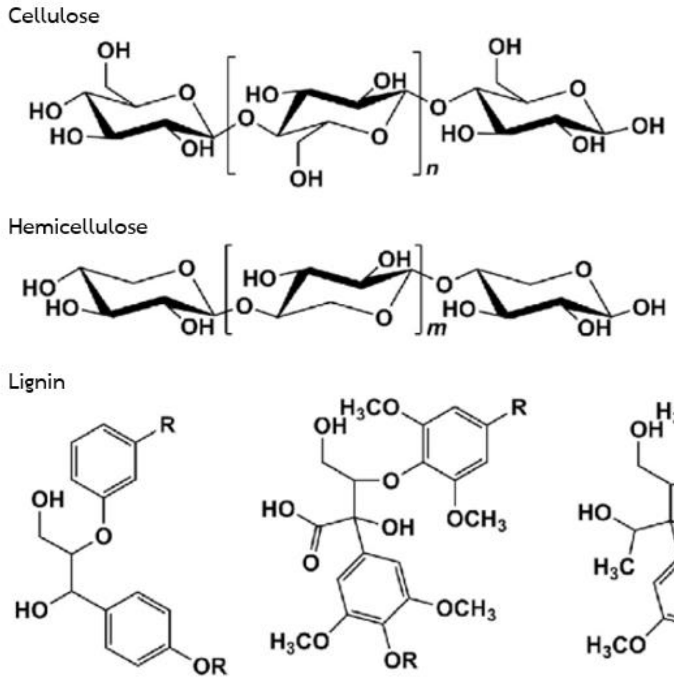
ภาพที่ 4.38 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นกับระยะเวลาในการดูดซับของแผ่นฟิล์ม PBS PBSN3 PBSN5 PBSN10 และ 85/15p

จากภาพที่ 4.39 พบว่าฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟ 3 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะสามารถดูดซับความชื้นได้มากขึ้นที่ระยะเวลาสมดุลเป็น 0.48, 0.57 และ 0.82 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ เนื่องจากกากกาแฟมีองค์ประกอบหลัก ได้แก่ เซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicellulose) และลิกนิน (Lignin) ซึ่งองค์ประกอบเหล่านี้มีโครงสร้างทางเคมีที่มีลักษณะเป็นกิ่งและมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH group) ภายในโครงสร้าง [6] (ภาพที่ 4.40) ทำให้สามารถดูดซับความชื้นได้ถึง 85 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักแห้ง ดังนั้นการเติมกากกาแฟสามารถช่วยเพิ่มสมบัติในการดูดซับน้ำของแผ่นฟิล์มได้ โดยความสามารถในการดูดซับน้ำมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของกากกาแฟ

สำหรับฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟที่มีการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟตไว้ พบว่าความสามารถในการดูดซับน้ำนั้นสูงขึ้นเล็กน้อยจากฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟ เนื่องจากโดยปกติแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นสารที่ว่องไวต่อความชื้น การที่กากกาแฟมีการดูดซับอนุภาคของแอมโมเนียมซัลเฟตไว้ที่ผิวนั้นอาจช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับน้ำให้ฟิล์มคอมพอสิตได้เล็กน้อย



ภาพที่ 4.39 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เพิ่มขึ้นกับระยะเวลาในการดูดซับของแผ่นฟิล์ม 3SCG, 5SCG, 10SCG, 3SCGN, 5SCGN และ 10SCGN



ภาพที่ 4.40 โครงสร้างทางเคมีหน่วยซ้ำของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน

ในงานวิจัยนี้ยังได้ทำการศึกษาอัตราเร็วของการดูดซับของแผ่นฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟและแอมโมเนียมซัลเฟต โดยใช้แบบจำลอง Pseudo-first order และ Pseudo-second order [29, 30] ซึ่งเป็นการอธิบายการแพร่ผ่านชั้นของไหลรอบสารดูดซับ การแพร่ในโพรงของสารดูดซับไปยังพื้นผิวของสารดูดซับตามลำดับ ขั้นตอนการแพร่ขั้นตอนใดที่เกิดขึ้นช้าที่สุดจะเป็นขั้นตอนที่กำหนดอัตราการดูดซับของระบบการดูดซับนั้นๆ (Rate determining step) ซึ่งความถูกต้องของผลการทดลอง ตรวจสอบได้จากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพัทธ์ (R^2) โดยในแบบจำลอง Pseudo-first order แสดงดังสมการที่ 4.1 ดังนี้

$$\frac{dW}{dt} = k_1 W_\infty - W \quad \text{สมการที่ 4.1}$$

จากสมการ Pseudo-first order ทำการอินทิเกรตโดยกำหนดขอบเขตจาก t=0 ถึง t=t และทำการจัดรูปสมการให้อยู่ในรูปแบบของสมการเส้นตรงจะได้สมการที่ 4.2

$$\log(W_\infty - W) = \log(W_\infty) - \frac{k_1 t}{2.303} \qquad \text{สมการที่ 4.2}$$

เมื่อ W คือ น้ำหนักหรือปริมาณที่การดูดซับที่เวลาใดๆ (กรัม)

W_∞ คือ น้ำหนักหรือปริมาณการดูดซับ ณ สภาวะสมดุล (กรัม)

t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (วัน)

k_1 คือ ค่าคงที่ของอัตราเร็วปฏิกิริยา Pseudo-first order (ต่อนาที)

โดยที่ค่า k_1 สามารถหาได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์เส้นตรงระหว่าง $\log(W_\infty - W)$ และ t

ขณะที่สมการ Pseudo-second order ได้แสดงไว้ในสมการที่ 4.3

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(W_\infty - W)^2 \qquad \text{สมการที่ 4.3}$$

จากสมการ Pseudo-second order ทำการอินทิเกรตโดยกำหนดขอบเขตจาก t=0 ถึง t=t และ qt=0 ถึง qt=qt จะได้สมการที่ 4.4

$$\frac{t}{W} = \frac{1}{k_2 W_\infty^2} + \left(\frac{1}{W_\infty}\right)t \qquad \text{สมการที่ 4.4}$$

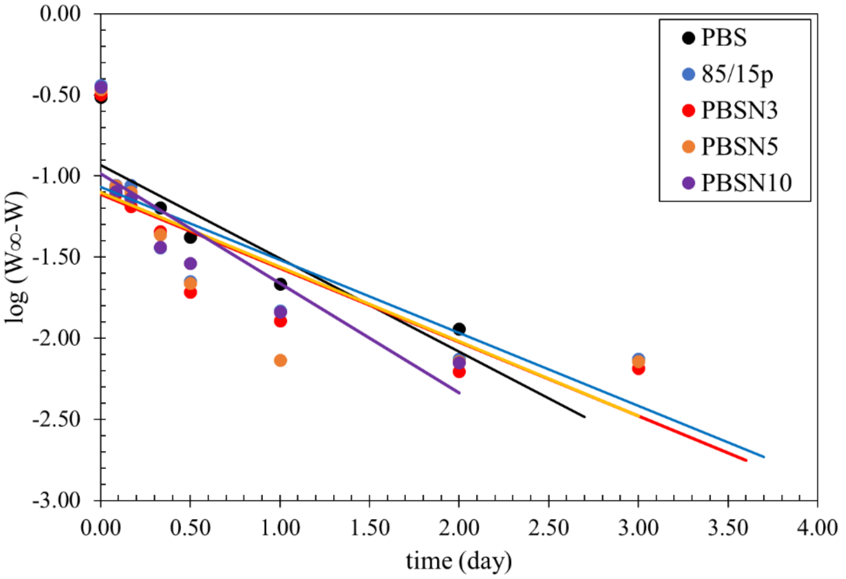
เมื่อ W คือ น้ำหนักหรือปริมาณที่การดูดซับที่เวลาใดๆ (กรัม)

W_∞ คือ น้ำหนักหรือปริมาณการดูดซับ ณ สภาวะสมดุล (กรัม)

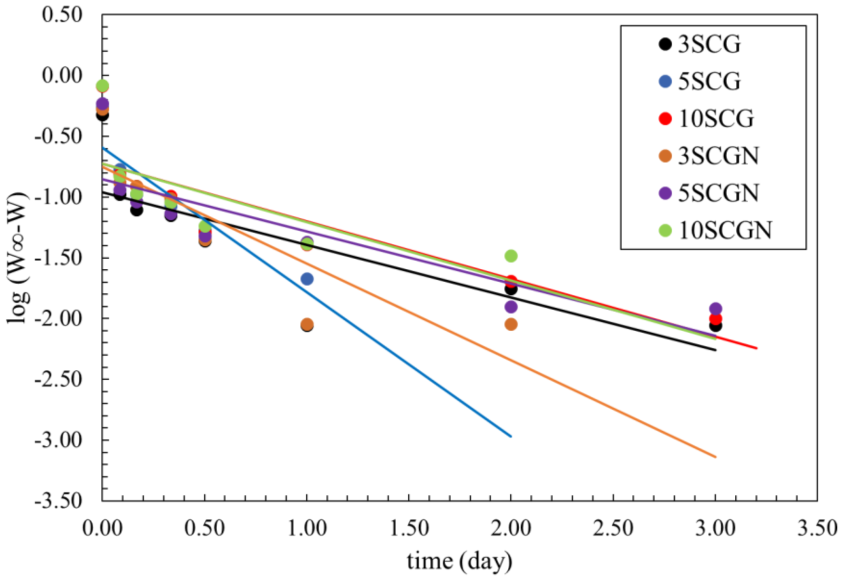
t คือ เวลาที่ใช้ในการดูดซับ (วัน)

k_2 คือ ค่าคงที่ของอัตราเร็วปฏิกิริยา Pseudo-second order (ต่อกรัม-วัน)

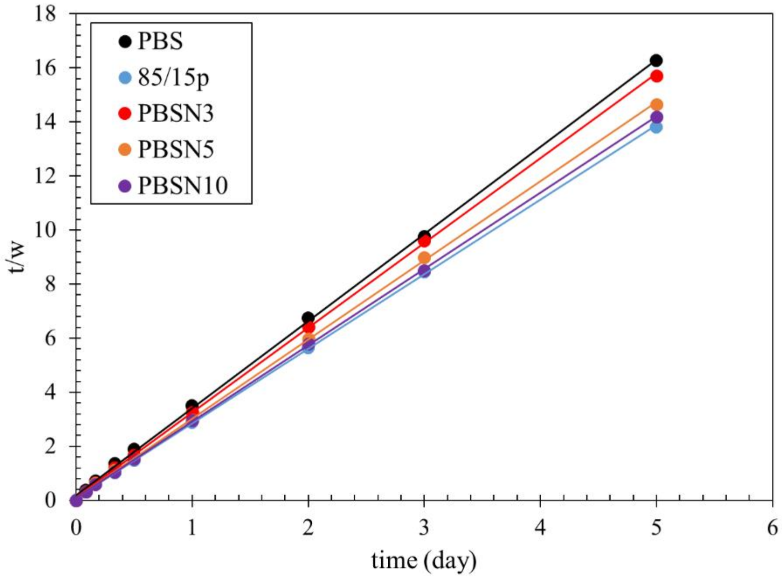
เมื่อนำข้อมูลที่ได้มาเขียนสมการความสัมพันธ์ระหว่าง $\frac{t}{W}$ และ t โดยที่ค่า k_2 สามารถหาได้จากจุดตัดแกน y



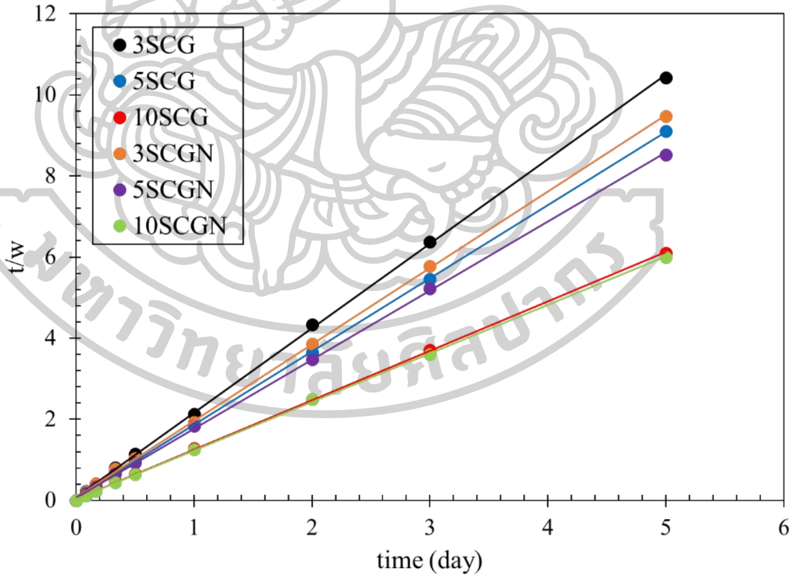
ภาพที่ 4.41 กราฟแสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับความชื้นตามสมการของ Pseudo-first order ของแผ่นฟิล์ม PBS PBSN3 PBSN5 PBSN10 และ 85/15p



ภาพที่ 4.42 กราฟแสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับความชื้นตามสมการของ Pseudo-first order ของแผ่นฟิล์ม 3SCG - 10SCG และ 3SCGN – 10SCGN



ภาพที่ 4.43 กราฟแสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับความชื้นตามสมการของ Pseudo-second order ของแผ่นฟิล์ม PBS PBSN3 PBSN5 PBSN10 และ 85/15p



ภาพที่ 4.44 กราฟแสดงจลนพลศาสตร์การดูดซับความชื้นตามสมการของ Pseudo-second order ของแผ่นฟิล์ม 3SCG - 10SCG และ 3SCGN – 10SCGN

ภาพที่ 4.41 ถึง ภาพที่ 4.44 เป็นการนำข้อมูลมาเขียนกราฟเส้นตรงเพื่อทำการศึกษาจลนพลศาสตร์การดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม จากนั้นทำการหาค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-first order (k_1) และค่าคงที่อัตราเร็วของ Pseudo-second Order (k_2) ตามขั้นตอนข้างต้น ดังแสดงในตารางที่ 4.8 ซึ่งพิจารณาความถูกต้องของสมการจลนพลศาสตร์ได้จากค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพัทธ์ (R^2) โดยการทดลองพบว่าสมการ Pseudo-second Order มีค่า R^2 เข้าใกล้หนึ่งมากกว่า พฤติกรรมการดูดซับความชื้นจึงสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ Pseudo-second order ซึ่งอธิบายว่าการดูดซับความชื้นที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากแรงเคมี (Chemical adsorption) ระหว่างความชื้นกับพื้นผิวของกากกาแฟ ซึ่งกากกาแฟเป็นวัสดุที่ได้จากธรรมชาติที่มีองค์ประกอบทางเคมีส่วนใหญ่เป็นเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส และลิกนิน ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความชอบน้ำ (Hydrophilic) จึงทำให้โมเลกุลของน้ำสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับกากกาแฟได้

เพื่อศึกษาการดูดซับความชื้นในช่วงแรกก่อนที่แผ่นฟิล์มจะดูดซับความชื้นจนน้ำหนักเข้าสู่สภาวะสมดุล ได้ใช้สมการที่ 4.5 โดยอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (h) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$h = k_2 \left(W_\infty\right)^2 \qquad \text{สมการที่ 4.5}$$

เมื่อ h คือ อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (กรัม/วัน)

จากอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับ (h) ในตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อมีการเติมกากกาแฟลงในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทำให้อัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ PBS และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 5.249 เป็น 13.569, 14.368 และ 24.510 กรัม/วัน ตามปริมาณของกากกาแฟ เมื่อพิจารณาฟิล์มที่มีการเติมกากกาแฟที่มีการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟตไว้จะทำให้ค่าอัตราเร็วในช่วงเริ่มต้นของการดูดซับมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

ในการอธิบายอัตราเร็วของการดูดซับยังสามารถอธิบายได้ด้วยค่าครึ่งเวลาของการดูดซับ (Half time) ซึ่งหมายถึง เวลาที่ต้องการครึ่งหนึ่งของเวลาที่ใช้ในการดูดซับความชื้นจนกระทั่งเข้าสู่สภาวะสมดุล โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.6

$$t_{1/2} = \frac{1}{\left(k_2 W_\infty\right)} \qquad \text{สมการที่ 4.6}$$

เมื่อ $t_{1/2}$ คือ ครึ่งเวลาของการดูดซับความชื้น (วัน)

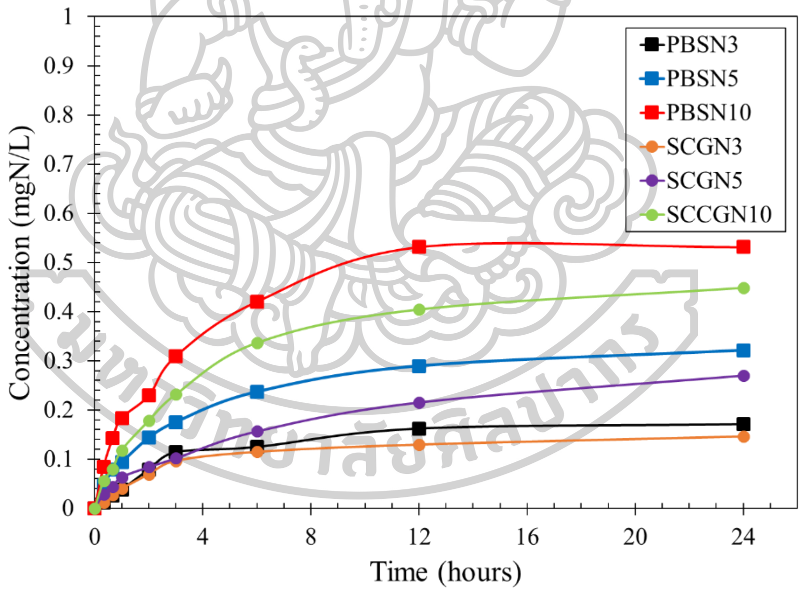
เมื่อพิจารณาค่าครึ่งเวลาของการดูดซับความชื้นของแผ่นฟิล์ม PBS มีค่าอยู่ที่ 0.0592 วัน หากมีการเติมกากกาแฟทั้งที่มีและไม่มีอนุภาคของแอมโมเนียมซัลเฟตดูดซับไว้ที่ผิว พบว่าค่าครึ่งเวลาของการดูดซับความชื้นมีแนวโน้มที่ลดลง ตามปริมาณการเติมกากกาแฟ

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (k) และ ค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพัทธ์ (R^2) ของสมการ Pseudo-first order และ Pseudo-second order

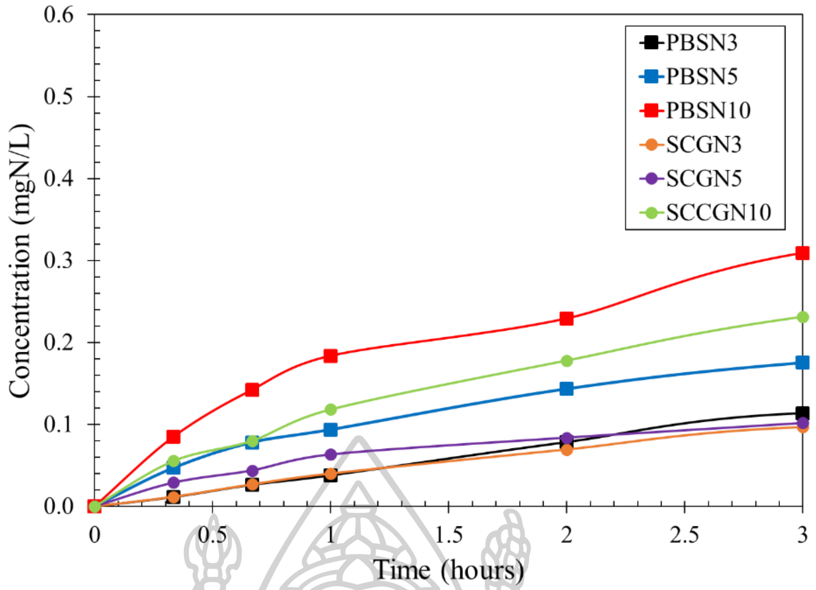
พอลิเมอร์	Pseudo-first order		Pseudo-second order			
	k_1 (s^{-1})	R^2	k_2 ((g.day)$^{-1}$)	R^2	h (g/day)	$t_{1/2}$ (day)
PBS	1.32	0.7882	54.45	0.9996	5.2493	0.0592
85/15p	1.03	0.6754	77.27	0.9998	10.1833	0.0356
PBSN3	1.05	0.6928	85.46	0.9999	8.7032	0.0367
PBSN5	1.06	0.6331	82.96	0.9999	9.6993	0.0353
PBSN10	1.56	0.7538	80.86	0.9998	10.1626	0.0349
3SCG	1.00	0.6192	56.20	0.9998	12.9534	0.0371
5SCG	2.74	0.8430	46.76	0.9999	14.3678	0.0386
10SCG	1.09	0.7525	36.33	0.9999	24.5098	0.0335
3SCGN	1.19	0.6914	47.05	0.9998	13.2275	0.0401
5SCGN	0.99	0.7222	43.72	0.9998	15.0830	0.0389
10SCGN	1.11	0.5282	35.72	0.9997	25.0627	0.0334

4.2.7 การศึกษาความสามารถในการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตในน้ำของฟิล์มคอมพอสิต

การทดสอบความสามารถในการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตในน้ำของฟิล์ม ใช้การวิเคราะห์เทียบความเข้มของสีตามวิธีการของ Parsons et al.1972 ซึ่งเป็นวิธีที่ทำให้สารละลายแอมโมเนียมซัลเฟตเกิดโครงสร้างเชิงซ้อนที่สามารถให้สีน้ำเงินได้ โดยทำการเก็บตัวอย่างของน้ำในบีกเกอร์ 10 มิลลิลิตร ตามช่วงเวลาจนครบ 24 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างน้ำมาเติมน้ำยาที่ทำให้เกิดสีทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สารละลายฟีนอล สารละลายโซเดียมไนโตรปรัสไซด์ และน้ำยาออกซิไดซ์ (ทำการเขย่าให้เข้ากันทุกครั้งก่อนที่จะเติมน้ำยาชนิดถัดไป) ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง จะเกิดสีที่สมบูรณ์ ทดสอบหาความเข้มด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโครปี (UV-Visible spectrophotometer) ที่ความยาวคลื่น 634 นาโนเมตร ในการทดสอบความสามารถในการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตในน้ำ โดยทั่วไปหากในแผ่นฟิล์มมีความเข้มข้นของแอมโมเนียมซัลเฟตที่สูงจะสามารถแพร่ความเข้มข้นของแอมโมเนียมซัลเฟตออกมาด้วยอัตราเร็วที่สูงกว่าในแผ่นฟิล์มที่มีความเข้มข้นต่ำ



ภาพที่ 4.45 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแอมโมเนียมซัลเฟตในแผ่นฟิล์มกับระยะเวลา

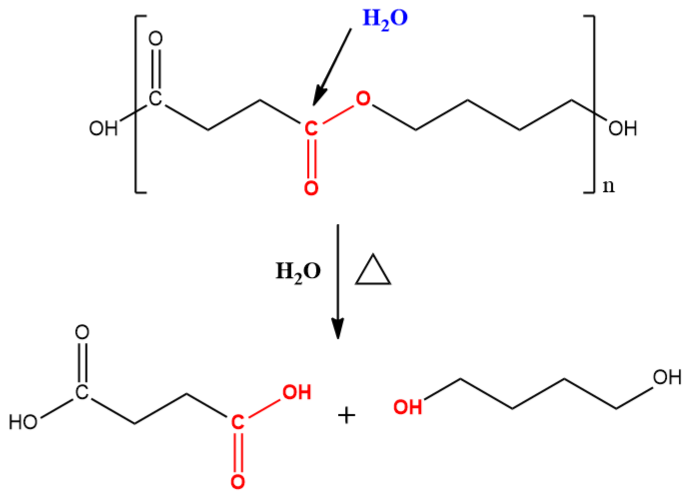


ภาพที่ 4.46 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแอมโมเนียมซัลเฟตในแผ่นฟิล์มกับระยะเวลาในช่วง 3 ชั่วโมงแรก

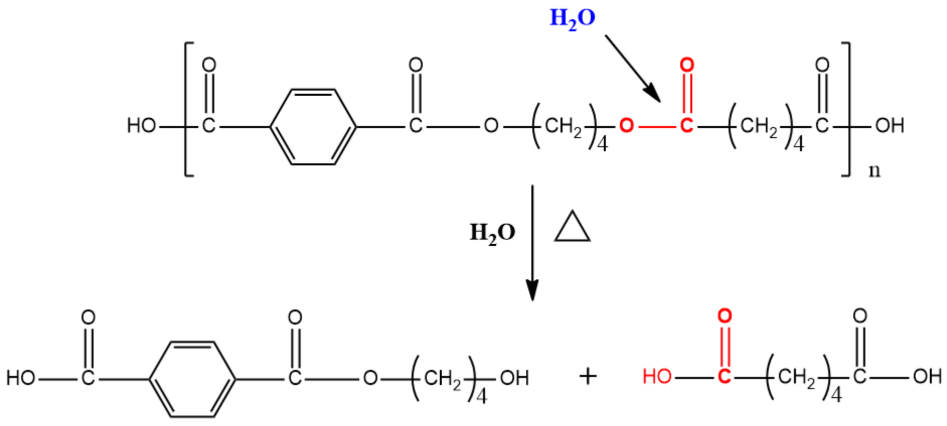
จากภาพที่ 4.45 และภาพที่ 4.46 ได้แสดงความสามารถในการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตในฟิล์มคอมพอสิตที่มีการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟตไว้ที่กากกาแฟเทียบกับฟิล์ม PBS ที่มีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตในปริมาณที่เทียบเท่ากัน พบว่าในช่วงแรกอัตราในการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตนั้นค่อนข้างสูง หลังจากนั้นจะเริ่มเข้าสู่สมดุลที่ 12 ชั่วโมง เนื่องจากความเข้มข้นของน้ำปราศจากไอออนและแผ่นฟิล์มในช่วงแรกมีปริมาณของแอมโมเนียมซัลเฟตที่แตกต่างกันมาก จึงทำให้เกิดกลไกของการแพร่จากความเข้มข้นสูง (แผ่นฟิล์ม) ไปยังความเข้มข้นต่ำ (น้ำปราศจากไอออน) จากนั้นเมื่อความเข้มข้นของแอมโมเนียมซัลเฟตในน้ำปราศจากไอออนและแผ่นฟิล์มมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ทำให้อัตราการปลดปล่อยมีแนวโน้มลดลงหรือคงที่ โดยในงานวิจัยนี้พบว่าในกรณีที่มีการเติมกากกาแฟจะสามารถช่วยลดอัตราการแพร่ออกของแอมโมเนียมซัลเฟตในช่วงแรกของการทดสอบ เนื่องจากการแพร่ออกของแอมโมเนียมซัลเฟตต้องผ่านพื้นที่ผิวกากกาแฟที่มีรูพรุน ทำให้การแพร่ออกของแอมโมเนียมซัลเฟตที่ถูกดูดซับไว้ที่พื้นผิวของกากกาแฟจะต้องใช้เวลามากกว่าฟิล์ม PBS ที่ทำการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเข้าไปโดยตรง

4.2.8 การศึกษาความสามารถในการย่อยสลายในดินของฟิล์มคอมพอสิต

เนื่องจากในงานวิจัยนี้มีแนวทางที่จะนำฟิล์มคอมพอสิตที่ได้มาประยุกต์ใช้งานทางด้านการเกษตร ความสามารถในการย่อยสลายในดินจึงเป็นสมบัติที่สำคัญในการนำไปใช้งานในด้านดังกล่าว โดยฟิล์มคอมพอสิตในงานวิจัยนี้ได้ใช้ PBS และ PBAT เป็นเมทริกซ์หลัก ซึ่งพอลิเมอร์ทั้งสองสามารถที่จะย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ (Biodegradable polymer) โดย PBS และ PBAT สามารถที่จะเกิดการสลายตัวทางชีวภาพผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ส่งผลให้พันธะเอสเตอร์ (Ester linkage) ในสายโซ่หลักแตกออก นอกจากนั้นปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสอาจทำให้เกิดการ Depolymerization และปฏิกิริยาตัดสายโซ่ (Chain scission) ดังที่แสดงไว้ใน ภาพที่ 4.47 และภาพที่ 4.48 ตามลำดับ การตัดสายโซ่มักทำให้เกิดหมู่คาร์บอกซิลิคและไฮดรอกซิลขึ้นที่ปลายสายโซ่ [31]



ภาพที่ 4.47 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของ PBS

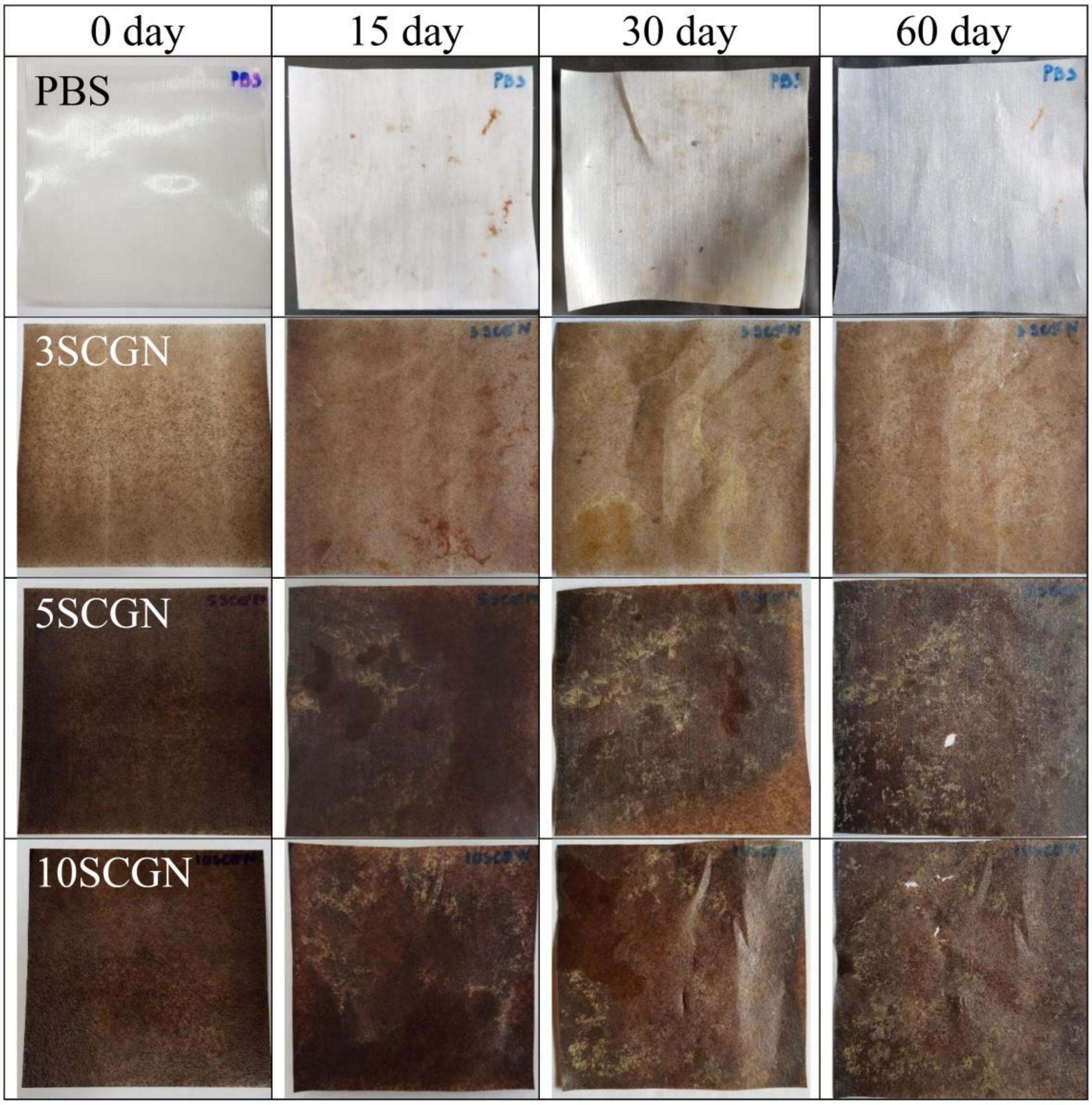


ภาพที่ 4.48 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของ PBAT

จากภาพที่ 4.49 แสดงลักษณะของฟิล์มที่ทำการทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในดิน เมื่อพิจารณาที่แผ่นฟิล์ม PBS พบว่าการฝังดินในช่วงเวลา 30 วัน แผ่นฟิล์มเริ่มมีจุดสีดำเล็กๆเกิดขึ้นที่บางบริเวณของแผ่นฟิล์ม และแผ่นฟิล์มมีลักษณะที่งอมากขึ้น โดยลักษณะทางกายภาพของแผ่นฟิล์มไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก เนื่องจาก PBS มีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) จึงทำให้น้ำสามารถที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยาไฮโดรไลสิสได้ค่อนข้างยาก ส่วนแผ่นฟิล์ม 3SCGN พบว่าแผ่นฟิล์มไม่มีมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพที่ชัดเจนเช่นเดียวกับแผ่นฟิล์ม PBS แต่สำหรับแผ่นฟิล์ม 5SCGN และ 10SCGN เมื่อสัมผัสด้วยมือพบว่าแผ่นฟิล์มมีลักษณะที่อ่อนนิ่มลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์ม PBS และ 3SCGN ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาผลของการฝังดินที่ระยะเวลา 60 วัน พบว่าแผ่นฟิล์มที่มีการเติมกากกาแฟเริ่มเกิดการย่อยสลายได้มากขึ้นจนทำให้แผ่นฟิล์มปรากฏลักษณะที่เป็นรู นอกจากนั้นยังพบว่าแผ่นฟิล์มเริ่มมีความหนาที่ลดลง หากทำการเปรียบเทียบความสามารถในการย่อยสลายในดินของแผ่นฟิล์มที่มีการเติมกากกาแฟในปริมาณต่างๆ พบว่าแผ่นฟิล์ม 10SCGN เกิดการย่อยสลายมากที่สุด เนื่องจากการเติมกากกาแฟปริมาณมากจะช่วยให้แผ่นฟิล์มสามารถดูดความชื้นได้ดี ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบความสามารถในการดูดซับความชื้น ส่งผลให้แผ่นฟิล์มมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลสิสได้เร็วขึ้น

มหาวิทยาลัยศิลปากร



ภาพที่ 4.49 การทดสอบความสามารถในการย่อยสลายในดินของแผ่นฟิล์ม PBS 3SCGN 5SCGN และ 10SCGN

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะปรับปรุงสมบัติของ PBS และนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านการเกษตร โดยแบ่งงานวิจัยออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกทำการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ปรับปรุงสมบัติด้วยพอลิบิวทีลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต (PBAT) และมี Perkadox เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาในปริมาณคงที่ที่ 0.001 phr เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสม จากการศึกษาพบว่า

5.1.1 การเติม Perkadox เข้าไปในพอลิเมอร์ผสมจะทำให้เกิดการแข่งขันของปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง (Crosslink) และการตัดสายโซ่ (Chain scission) โดยเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ PBAT ทำให้สัดส่วนของ Perkadox ต่อ PBS เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถเพิ่มโอกาสในการตัดสายโซ่ของ PBS ส่งผลให้ PBS มีค่าความหนืดลดลง (ใกล้เคียงกับ PBAT ที่มีความหนืดต่ำกว่า) ทำให้เพิ่มความเข้ากันได้ในขณะหลอมผสม ส่งผลให้ฟิล์ม 85/15p และ 80/20p มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

5.1.2 จากการศึกษาด้วยเทคนิค DMA พบว่าระบบผสมระหว่าง PBS และ PBAT เป็นแบบเข้ากันได้บางส่วน ยืนยันจากค่า T_g ที่มีการเลื่อนต่ำลง ซึ่งสอดคล้องกับเทคนิค DSC นอกจากนั้นพบว่าในระบบการผสมที่มีการเติม Perkadox พบว่ามีค่า T_c ที่สูงขึ้น ซึ่งยืนยันการเกิดการตัดสายโซ่ของ PBS

5.1.3 พฤติกรรมการไหลของ PBS และ พอลิเมอร์ผสมมีลักษณะเป็นแบบ Shear thinning โดยค่าความหนืดจะลดลงตามการเพิ่มปริมาณ PBAT ส่วนระบบการผสมที่มีการเติม Perkadox พบว่าค่าความหนืดที่ความถี่เชิงมุมสูง มีค่ามากกว่าระบบผสมที่ไม่มีการเติม PBAT เล็กน้อย

5.1.4 ระบบผสมที่มีการเติม Perkadox มีเถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าระบบการผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox เล็กน้อย ซึ่งยืนการการเกิดการตัดสายโซ่ของพอลิเมอร์

จากงานวิจัยส่วนแรกผู้วิจัยได้ทำการเลือกฟิล์มที่มีสมบัติเชิงกลและลักษณะทางกายภาพที่ดีที่สุด ซึ่งได้แก่ 85/15p เพื่อดำเนินงานวิจัยในส่วนที่สอง โดยทำการเตรียมเป็นฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟที่มีและไม่มีการดูดซับแอมโมเนียมซัลเฟต ($(NH_4)_2SO_4$) ไว้ที่ผิวในปริมาณ 3 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการศึกษาสมบัติต่างๆพบว่า

5.1.5 สมบัติเชิงกลของฟิล์มคอมพอสิตลดลงเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของกากกาแฟ เนื่องจากแรงยึดเกาะระหว่างวัฏภาคที่ไม่ดีระหว่างพอลิเมอร์เมทริกซ์และอนุภาคของกากกาแฟ

5.1.6 จากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC พบว่าฟิล์มคอมพอสิตมีค่า T_c และปริมาณผลึกที่ลดลง เนื่องจากกากกาแฟขัดขวางการเกิดผลึกของ PBS

5.1.7 จากการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนพบว่าการเติมกากกาแฟในปริมาณสูง จะทำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวทางความร้อนลดลง เนื่องจากกากกาแฟมีองค์ประกอบของเฮมิเซลลูโลสที่เสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำกว่าพอลิเมอร์

5.1.8 ความสามารถในการดูดซับความชื้นเพิ่มขึ้นตามปริมาณของกากกาแฟ เนื่องจากโครงสร้างของกากกาแฟมีองค์ประกอบของเซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ที่มีความสามารถในการดูดซับความชื้นได้ดี โดยจลนพลศาสตร์ของการดูดซับเป็นแบบ Pseudo-second order

5.1.9 ฟิล์มคอมพอสิตที่มีการดูดซับ $(NH_4)_2SO_4$ ไว้ที่ผิวของกากกาแฟ สามารถหน่วงการแพร่ออกของ $(NH_4)_2SO_4$ ได้เมื่อเทียบกับฟิล์มที่มีการเติม $(NH_4)_2SO_4$ โดยตรง เนื่องจากการแพร่ออกของ $(NH_4)_2SO_4$ ต้องผ่านพื้นที่ผิวกากกาแฟที่มีรูพรุน ทำให้ต้องใช้เวลามากขึ้น

5.1.10 ฟิล์มคอมพอสิตที่มีการเติมกากกาแฟมีแนวโน้มที่จะใช้เวลาในการย่อยสลายในดินได้เร็วกว่าฟิล์ม PBS เนื่องจากการเติมกากกาแฟจะเพิ่มความสามารถในการดูดความชื้นได้ดีขึ้น

มหาวิทยาลัยศิลปากร

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ในการลดและคัดขนาดของกากกาแฟในงานวิจัยนี้จะทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากกากกาแฟสามารถดูดความชื้นได้ค่อนข้างไว จึงทำให้การคัดขนาดด้วยเครื่อง Sieve จะเกิดการเกาะติดกัน ดังนั้นควรดำเนินการในห้องปฏิบัติการที่สามารถควบคุมความชื้นให้อยู่ในระดับที่เหมาะสมได้

5.2.2 เนื่องจากกากกาแฟสามารถที่จะดูดซับปุ๋ยวิทยาศาสตร์หรือแอมโมเนียมซัลเฟตได้ในปริมาณน้อย หากต้องการต่อยอดงานวิจัยควรเลือกใช้สารดูดความชื้นที่มาจากธรรมชาติที่มีลักษณะแห้ง ไม่เกาะติดกัน ชนิดอื่น เช่น ผงบุก เม็ดสาคู เป็นต้น

5.2.3 ในขั้นการตอนผสมด้วย Twin screw extruder หากต้องการหล่อเย็นด้วยอากาศไม่ควรใช้แผ่น Stainless steel ในการรองรับเส้นอัดรีด เนื่องจาก PBS สามารถยึดติดกับแผ่น Stainless steel ได้ดี ทำให้การดำเนินงานไม่สะดวก

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่างๆ

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาคผนวก ก.1 ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสมบัติการดึงยืด

ตารางผนวก ก-1 แสดงค่าต่างๆที่ได้จากการทดสอบสมบัติการดึงยืดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ความเร็วรอบของสกรู 30 รอบ/นาที

พอลิเมอร์	Young's modulus (MPa)	SD	Ultimate tensile strength (MPa)	SD	Elongation at break (%)	SD
PBS	509.78	19.75	31.62	0.94	16.44	0.68
95/5	459.70	26.83	28.60	1.65	14.54	0.78
90/10	413.28	22.37	22.25	2.46	13.74	3.48
85/15	390.13	20.77	22.11	1.41	12.68	1.65
80/20	345.87	22.93	19.38	1.88	13.56	0.58
PBSp	460.12	28.30	24.50	1.84	11.97	1.20
95/5p	446.98	35.45	27.82	0.86	22.07	2.60
90/10p	404.28	14.71	24.88	2.38	40.78	17.04
85/15p	421.59	14.25	27.58	0.98	87.67	16.93
80/20p	373.30	23.80	24.91	1.48	74.24	13.10

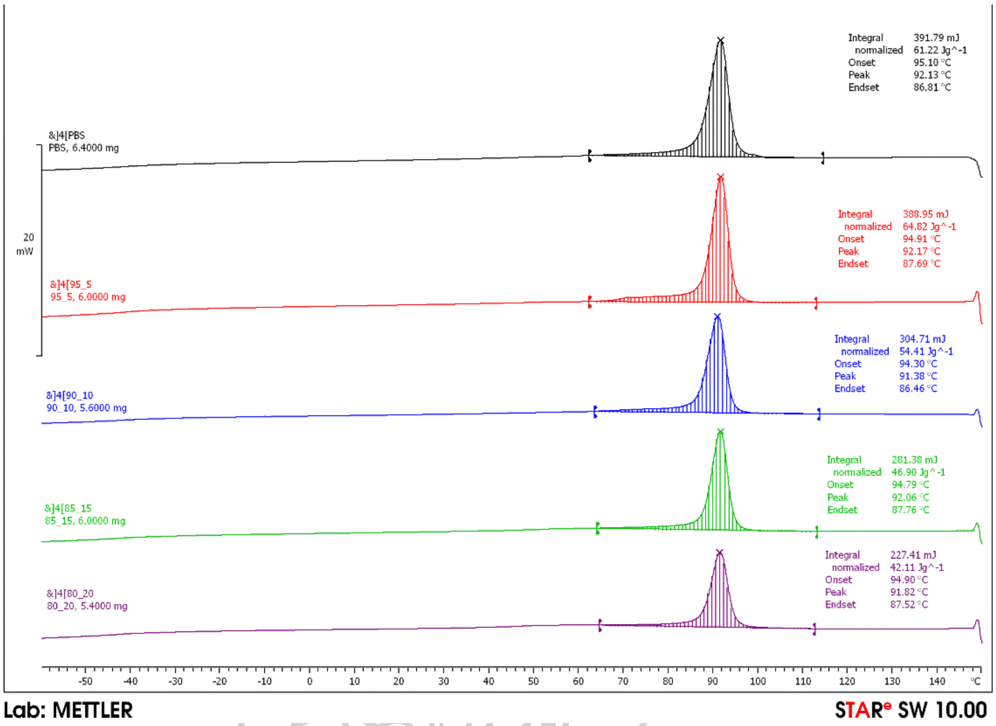
มหาวิทยาลัยศิลปากร

ตารางผนวก ก-2 แสดงค่าต่างๆที่ได้จากการทดสอบสมบัติการดึงยืดของฟิล์มคอมพอสิตที่ความเร็วรอบของสกรู 60 รอบ/นาที

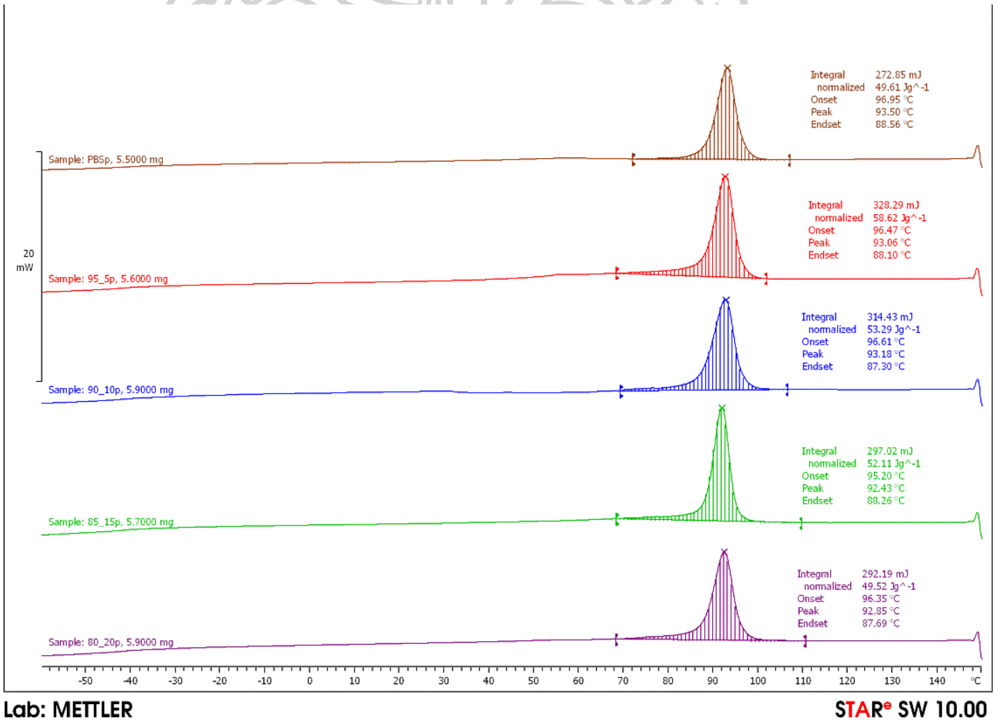
พอลิเมอร์	Young's modulus (MPa)	SD	Ultimate tensile strength (MPa)	SD	Elongation at break (%)	SD
PBS	509.87	14.03	31.62	0.94	16.44	0.68
3SCGa	270.44	9.70	16.34	0.69	14.49	0.40
5SCGa	233.45	12.46	12.17	0.67	13.36	0.75
10SCGa	159.61	12.55	4.54	0.48	11.19	1.21
3SCGb	290.64	14.90	17.57	1.17	12.70	0.88
5SCGb	288.71	10.88	16.02	0.52	11.62	0.35
10SCGb	267.80	19.78	11.26	1.18	10.27	0.95
3SCGN	304.19	5.89	16.38	0.51	12.32	0.54
5SCGN	291.75	11.77	15.45	0.58	11.42	0.60
10SCGN	271.75	21.41	11.26	0.37	9.68	0.97

มหาวิทยาลัยศิลปากร

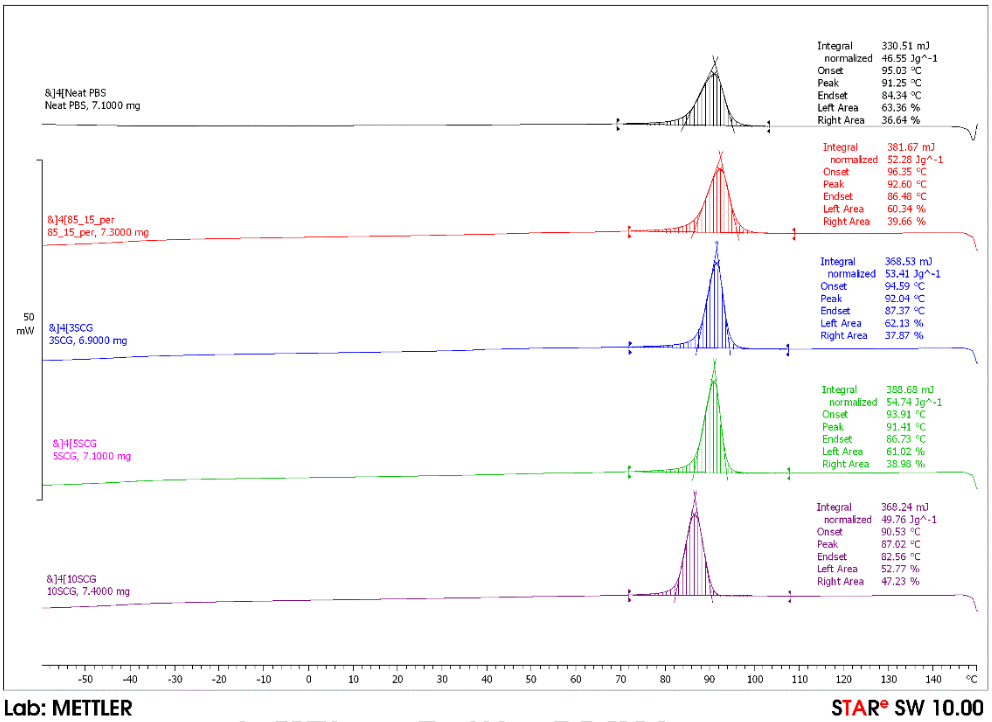
ภาคผนวก ก.2 ข้อมูลจากการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC



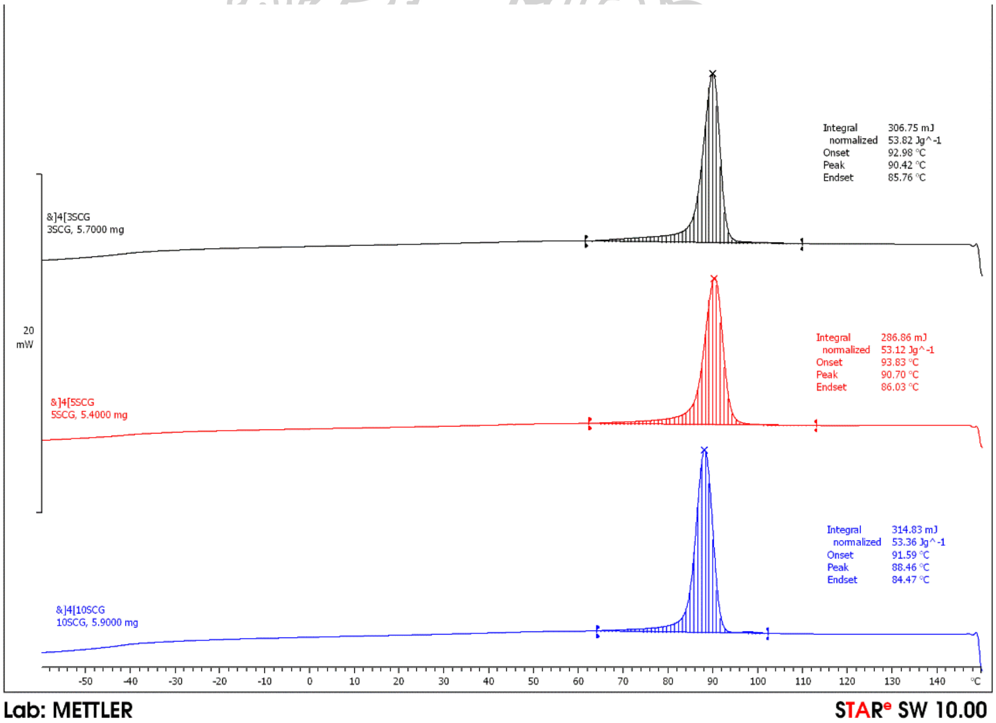
ภาพผนวก ก-1 ข้อมูลจากการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการหล่อเย็นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่ไม่มีการเติม Perkadox



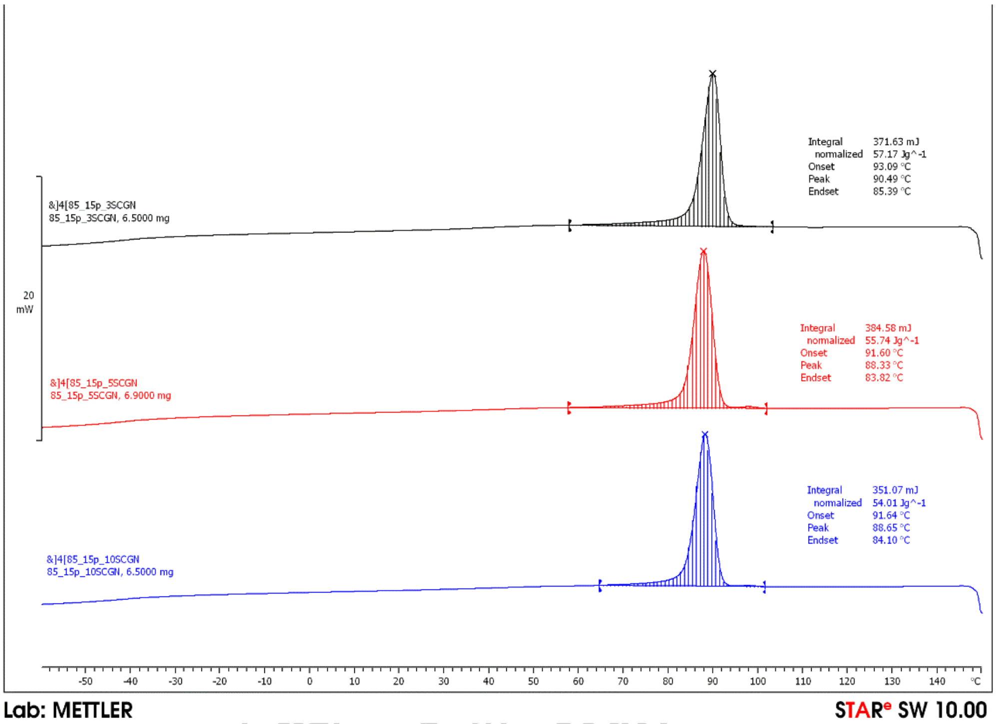
ภาพผนวก ก-2 ข้อมูลจากการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการหล่อเย็นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่มีการเติม Perkadox



ภาพผนวก ก-3 ข้อมูลจากการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการหล่อเย็นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มคอมพอสิต (3SCGa-10SCGa)

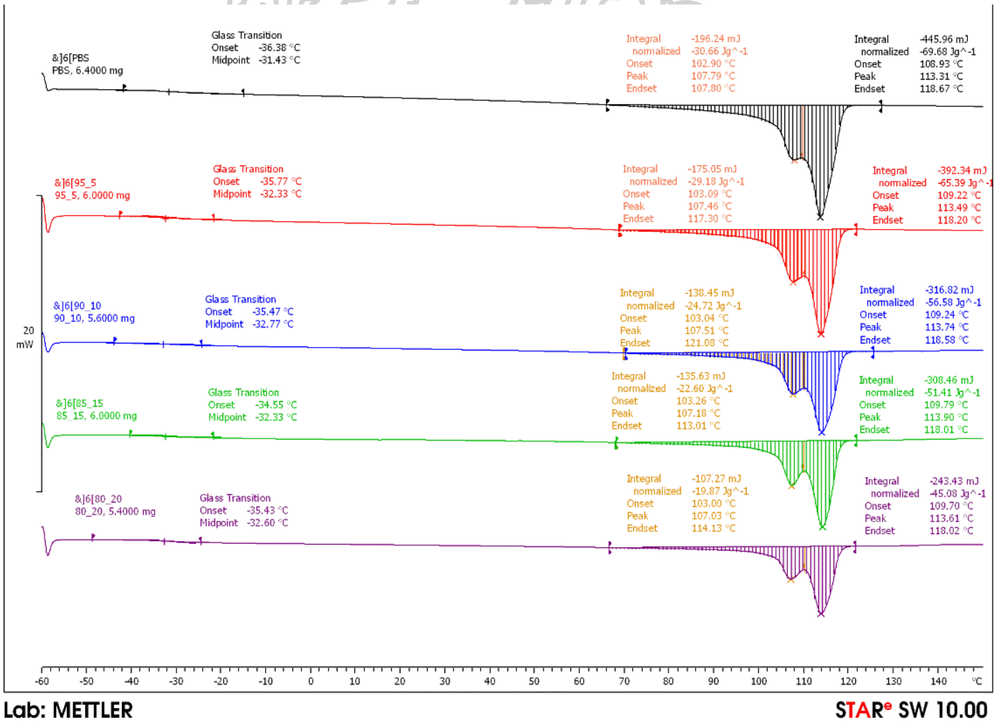


ภาพผนวก ก-4 ข้อมูลจากการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการหล่อเย็นของฟิล์มคอมพอสิต (3SCGb-10SCGb)



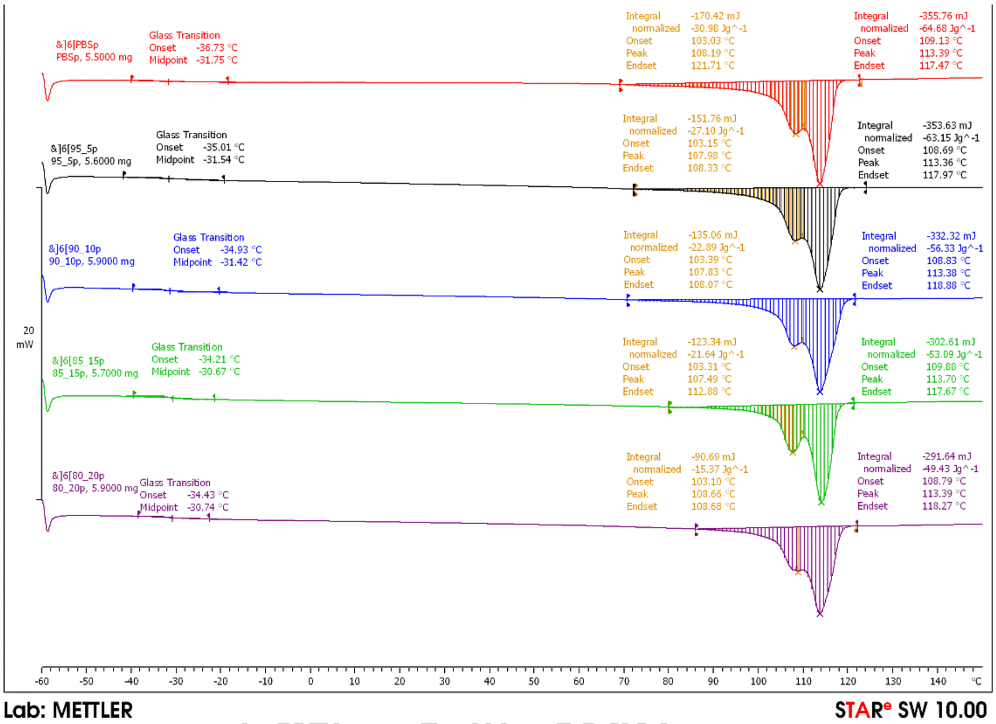
ภาพผนวก ก-5 ข้อมูลจากการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการหล่อเย็นของ

ฟิล์มคอมพอสิต (3SCGN-10SCGN)

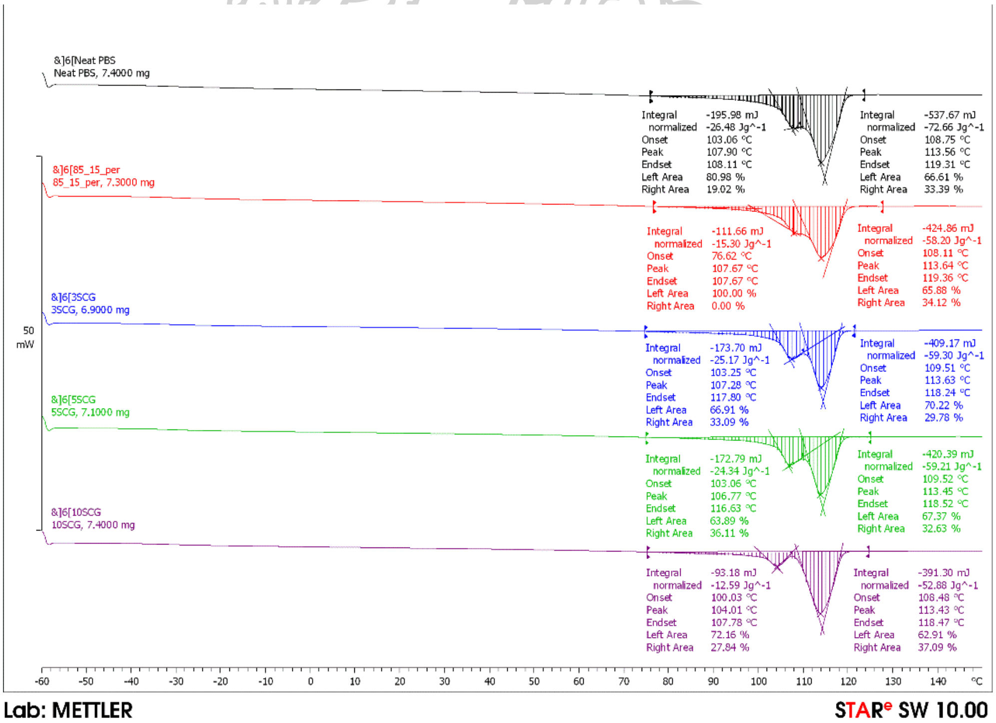


ภาพผนวก ก-6 ข้อมูลจากการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ

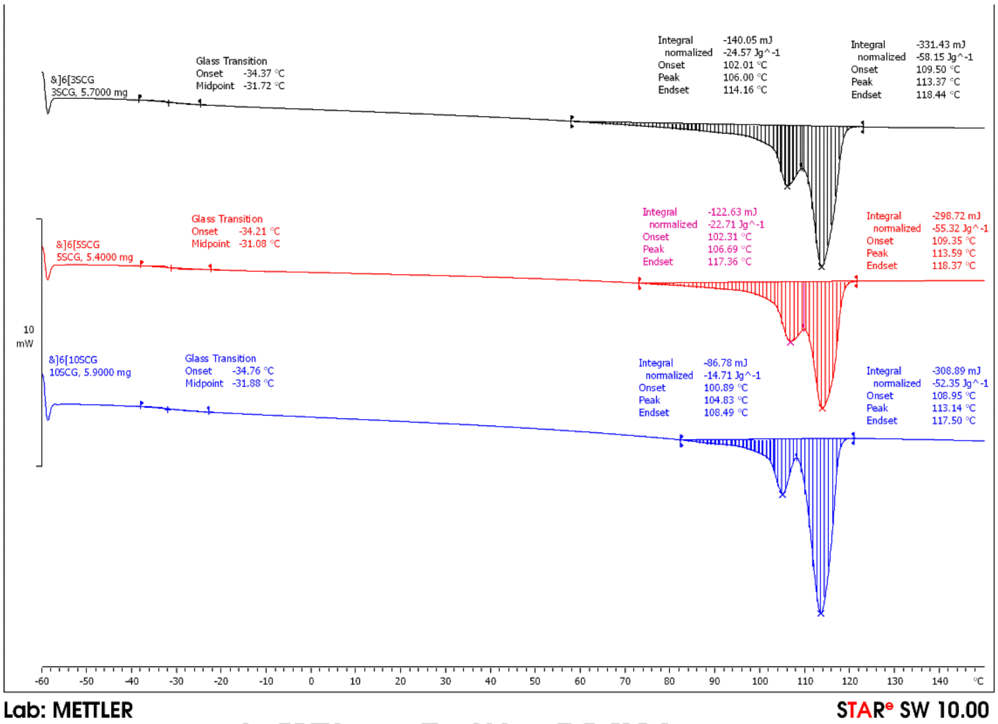
ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีการเติม Perkadox



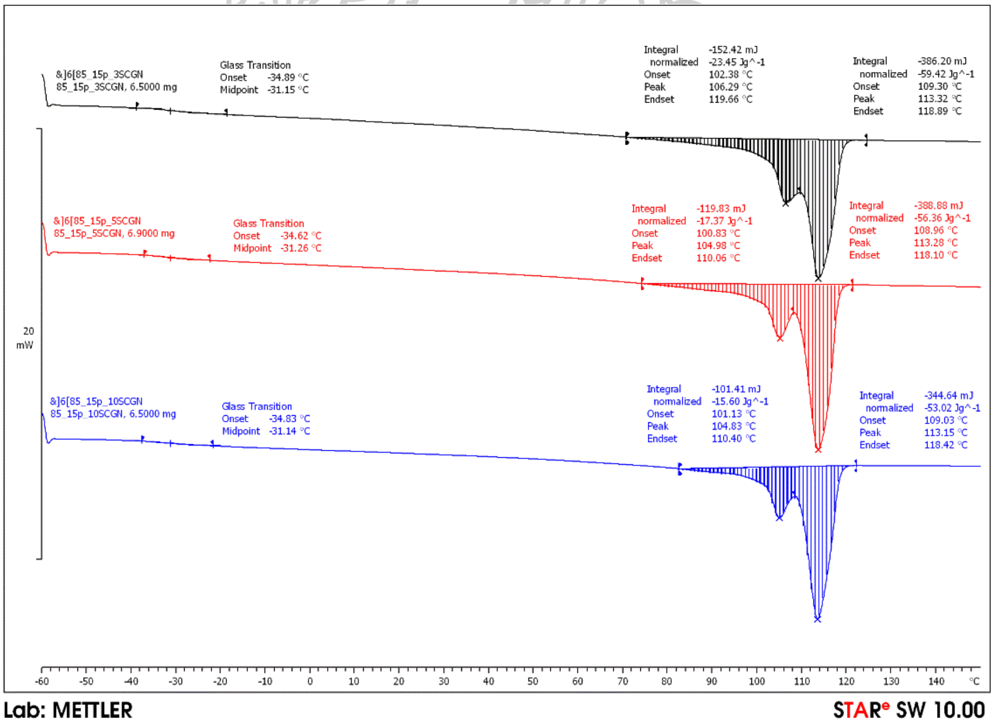
ภาพผนวก ก-7 ข้อมูลจากการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติม Perkadox



ภาพผนวก ก-8 ข้อมูลจากการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มคอมพอสิต (3SCGa-10SCGa)

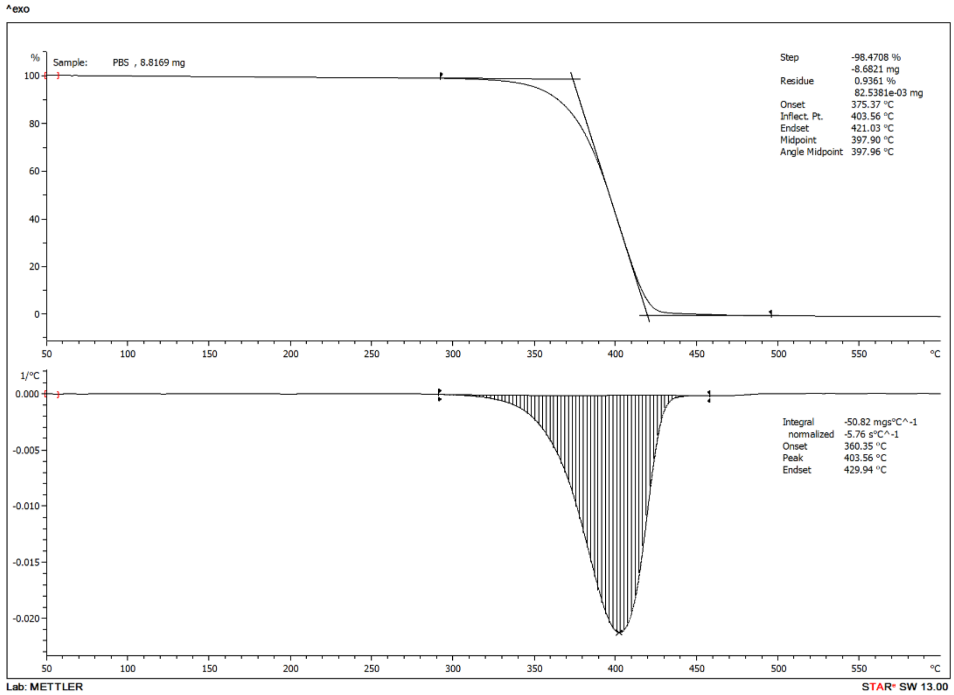


ภาพผนวก ก-9 ข้อมูลจากการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มคอมพอสิต (3SCGb-10SCGb)

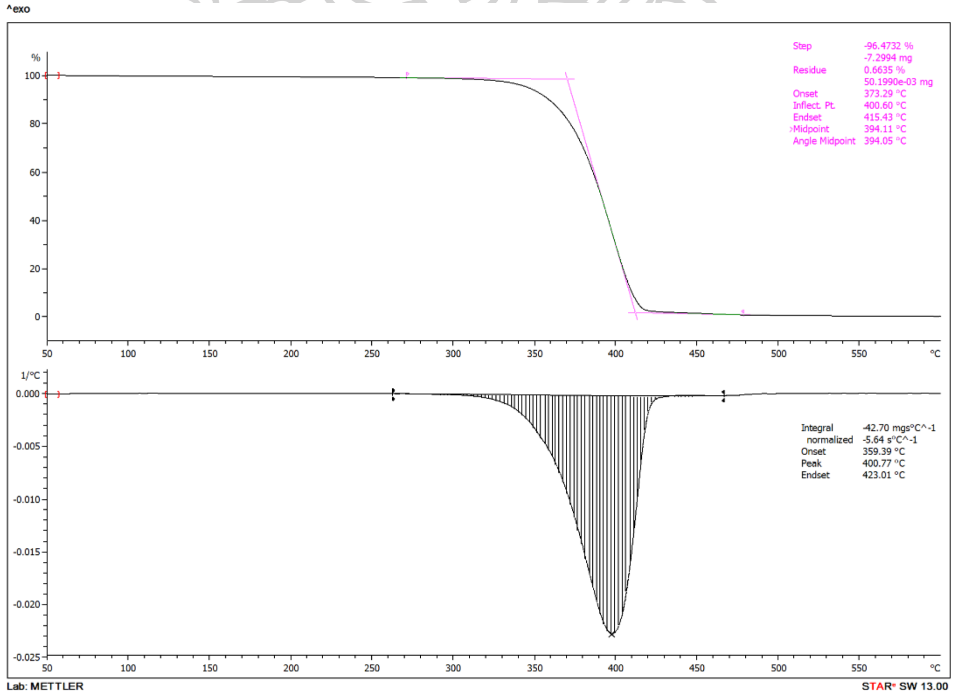


ภาพผนวก ก-10 ข้อมูลจากการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มคอมพอสิต (3SCGN-10SCGN)

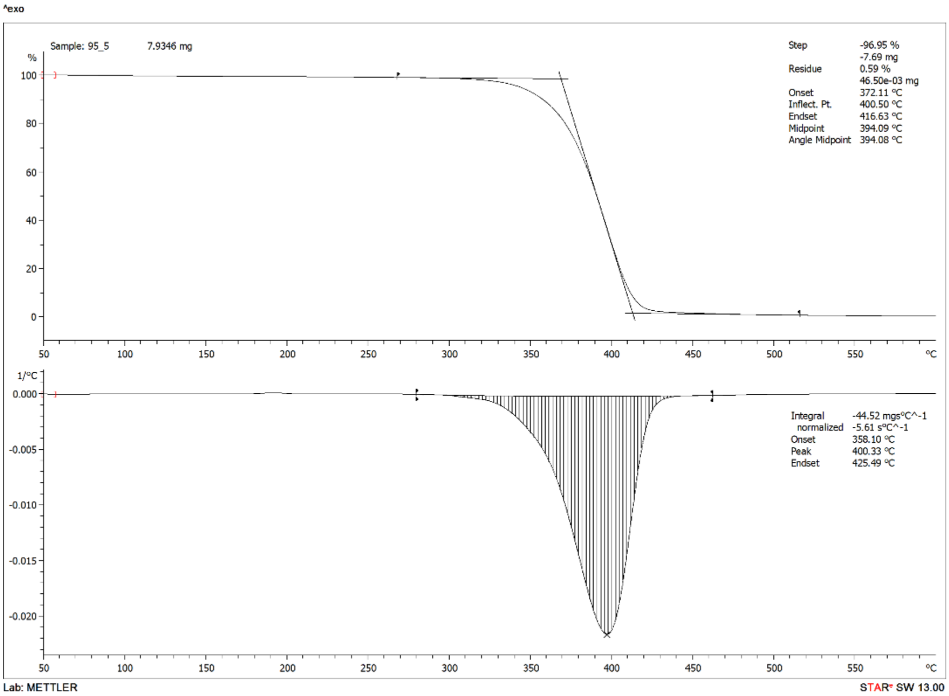
ภาคผนวก ก.3 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA



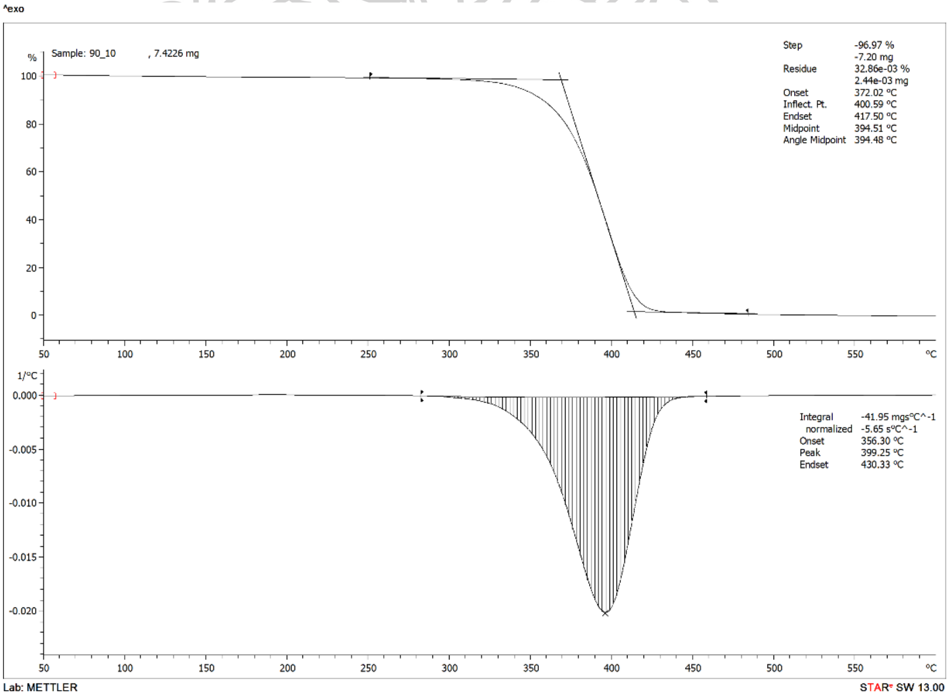
ภาพผนวก ก-11 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง Pure PBS



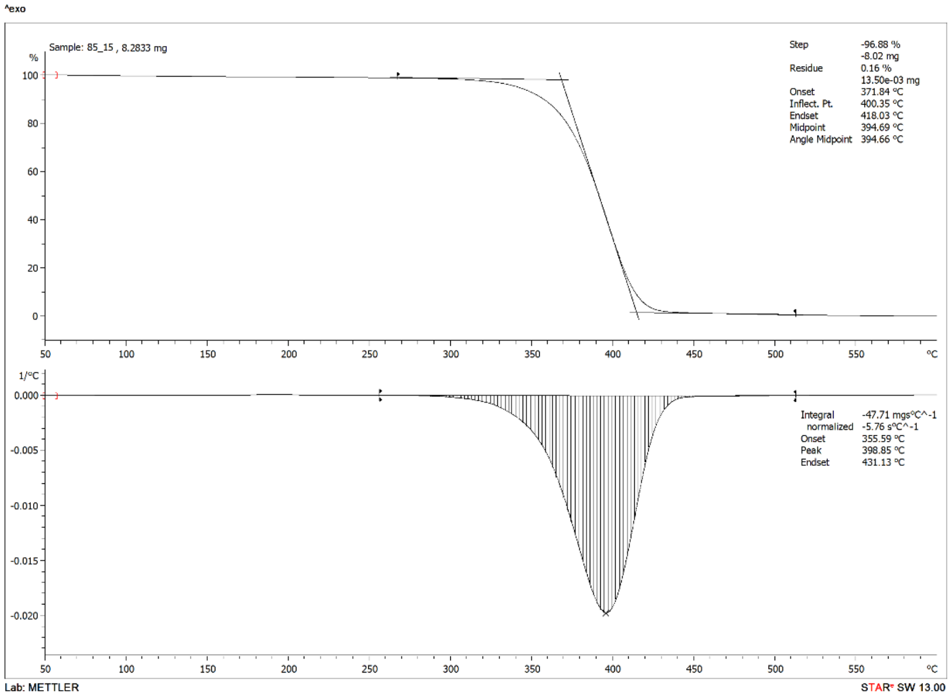
ภาพผนวก ก-12 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง PBS



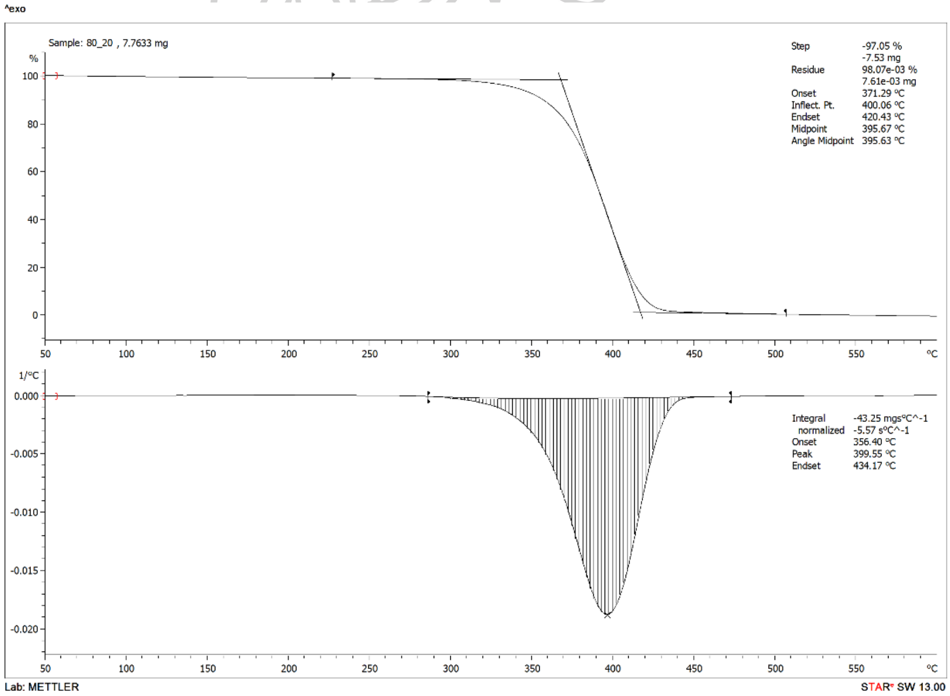
ภาพผนวก ก-13 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 95/5



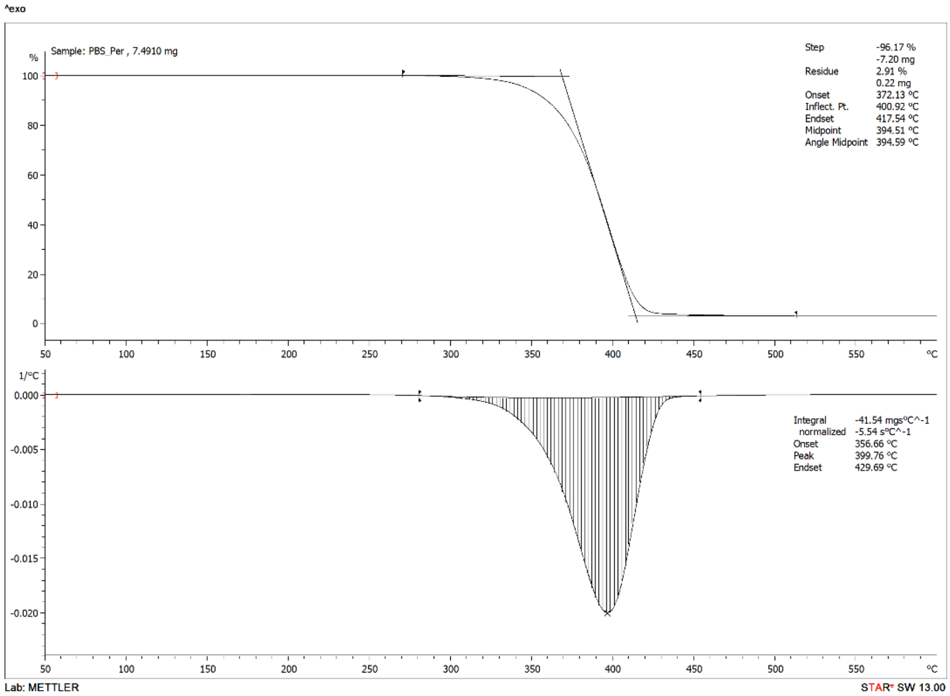
ภาพผนวก ก-14 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 90/10



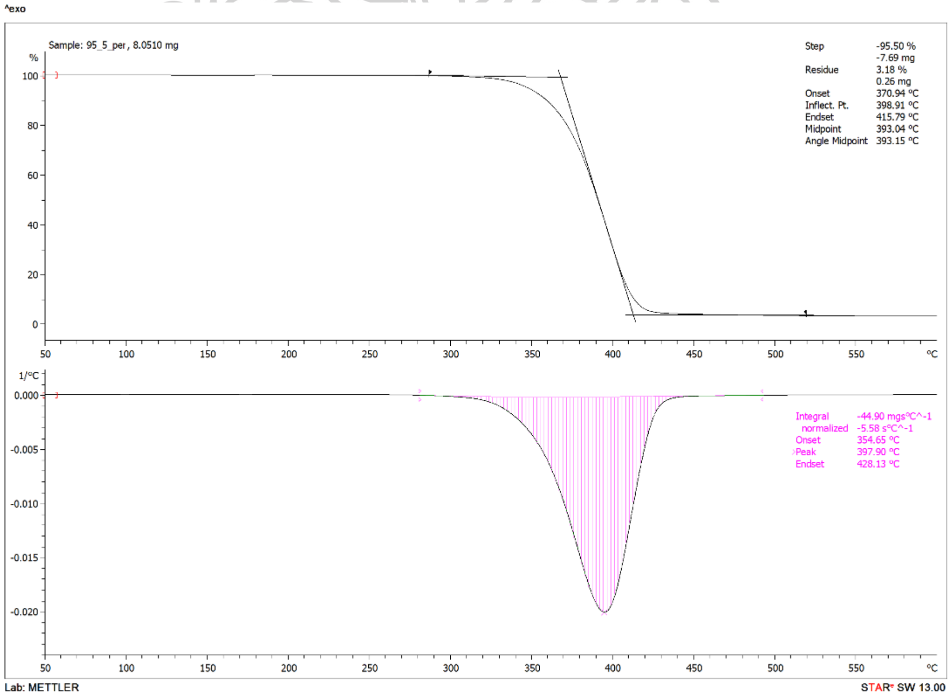
ภาพผนวก ก-15 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 85/15



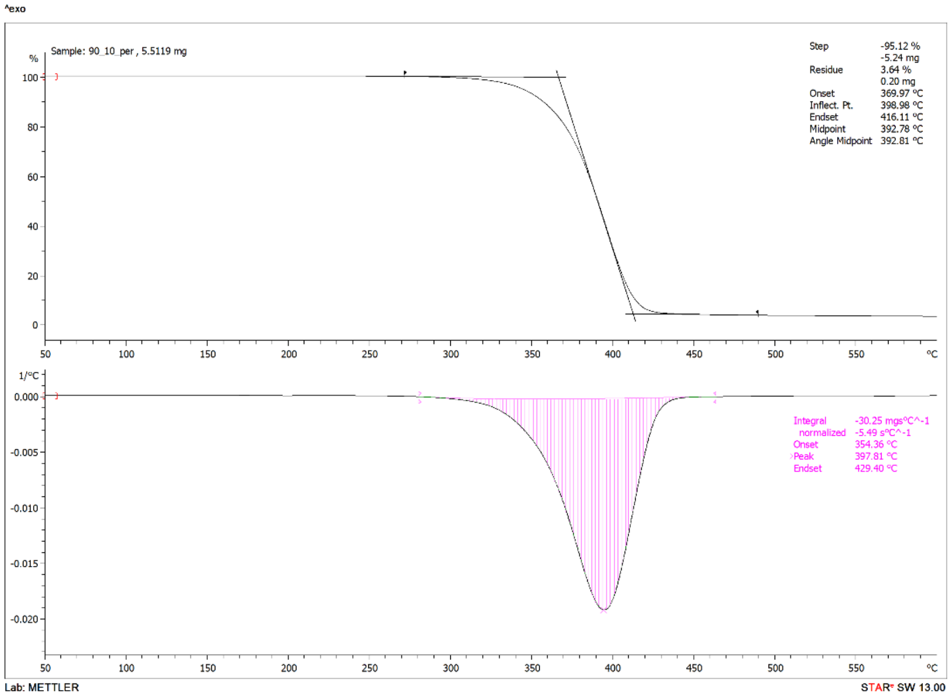
ภาพผนวก ก-16 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 80/20



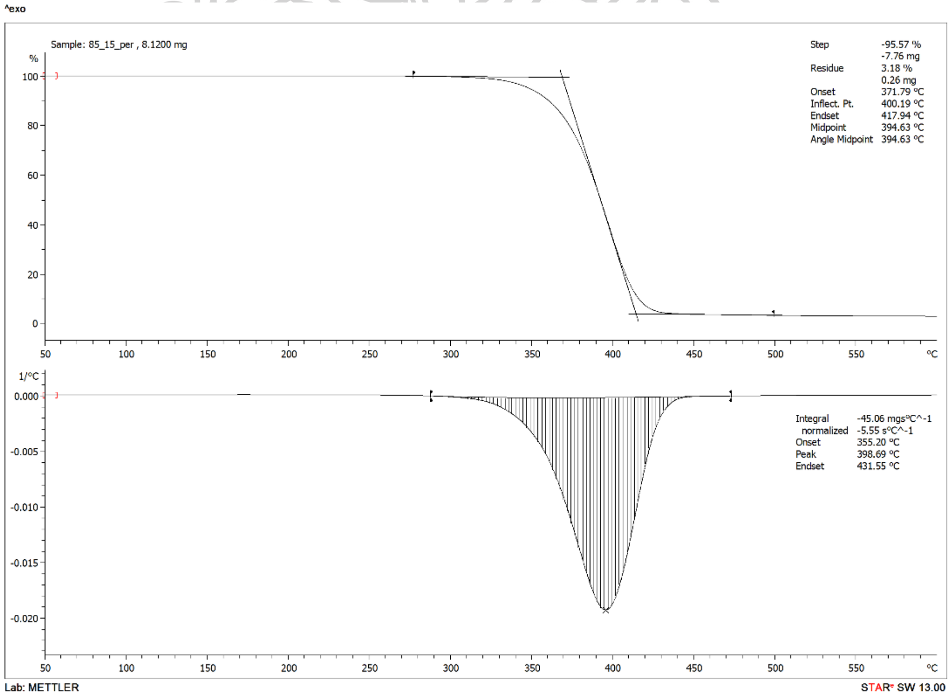
ภาพผนวก ก-17 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง PBSp



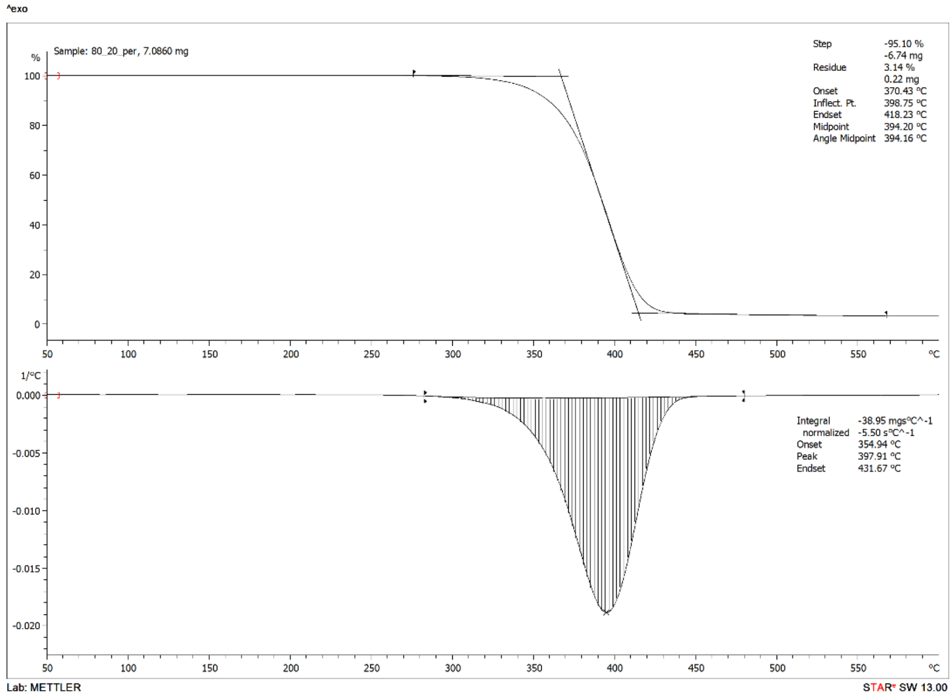
ภาพผนวก ก-18 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 95/5p



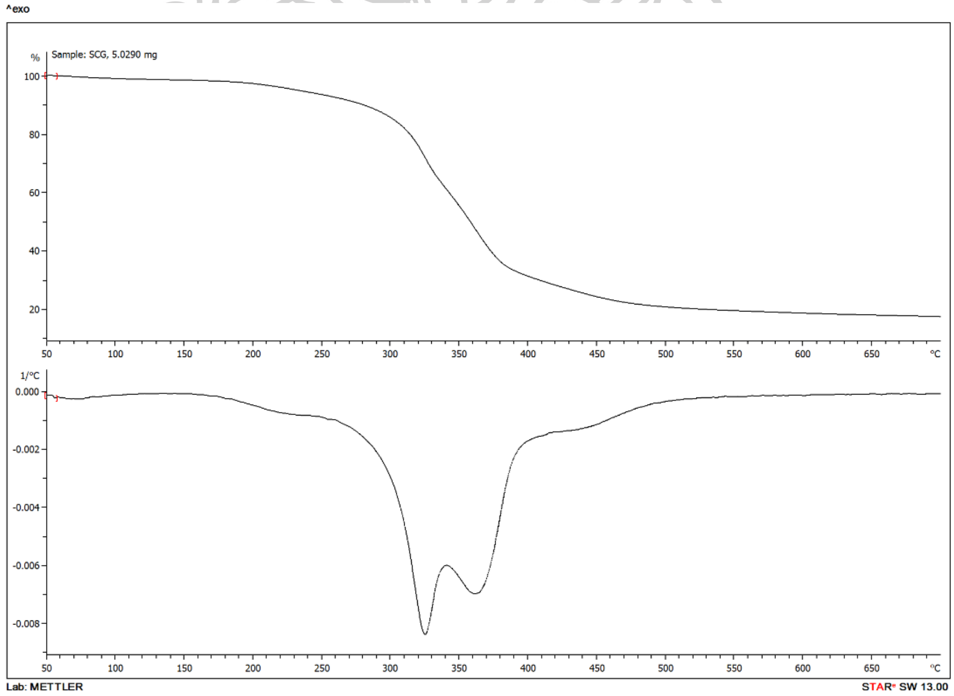
ภาพผนวก ก-19 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 90/10p



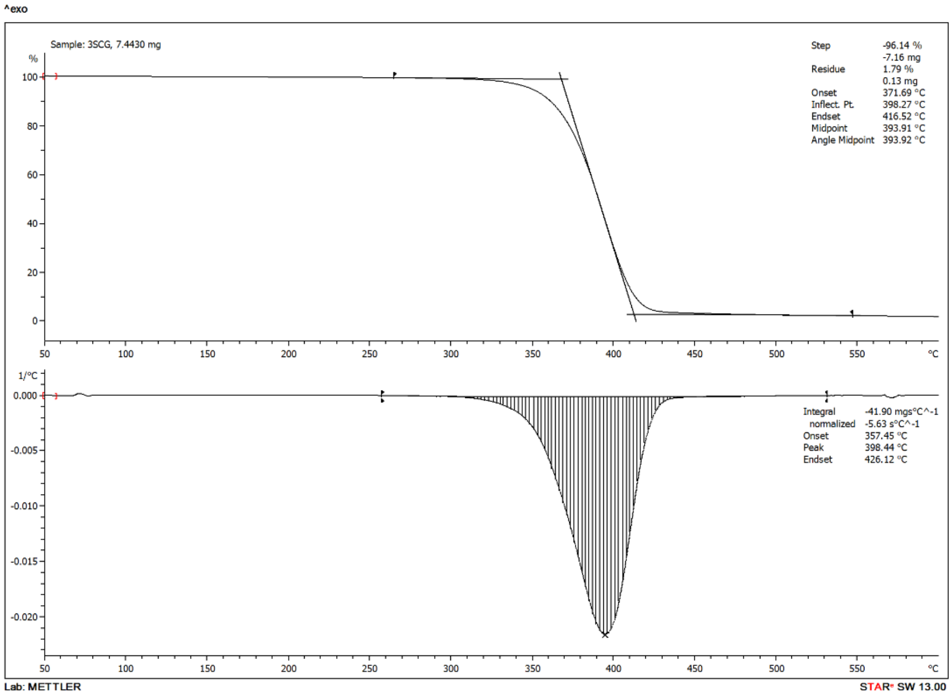
ภาพผนวก ก-20 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 85/15p



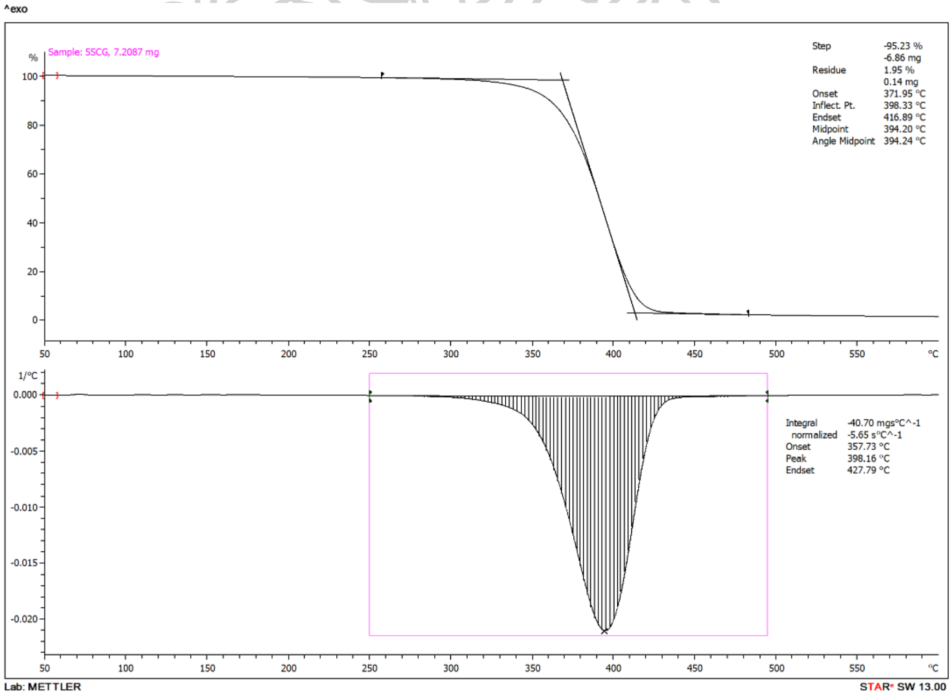
ภาพผนวก ก-21 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 80/20p



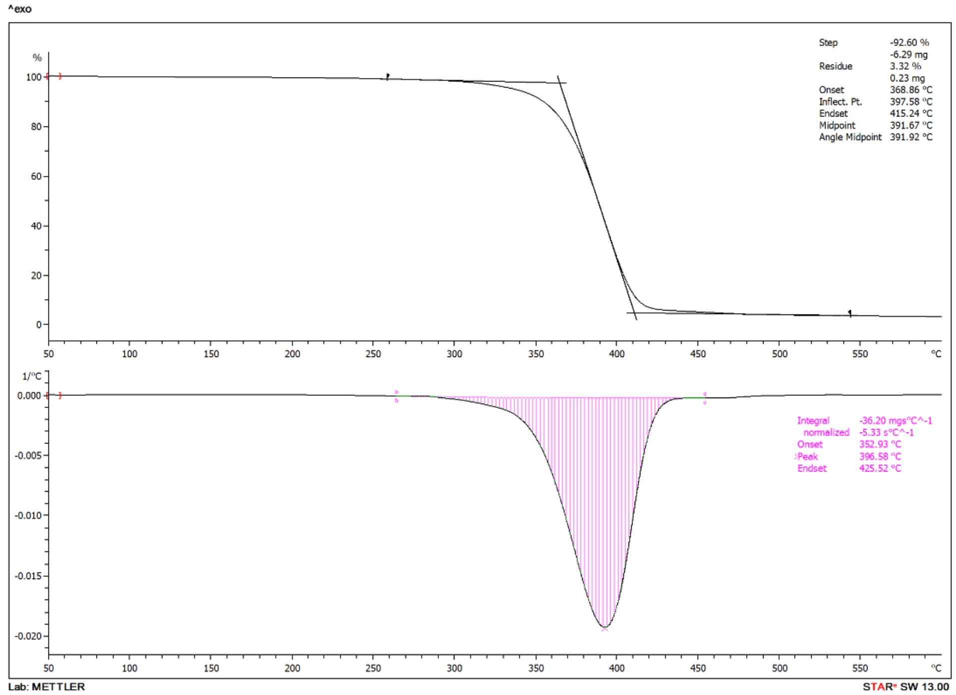
ภาพผนวก ก-22 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของกากกาแฟ



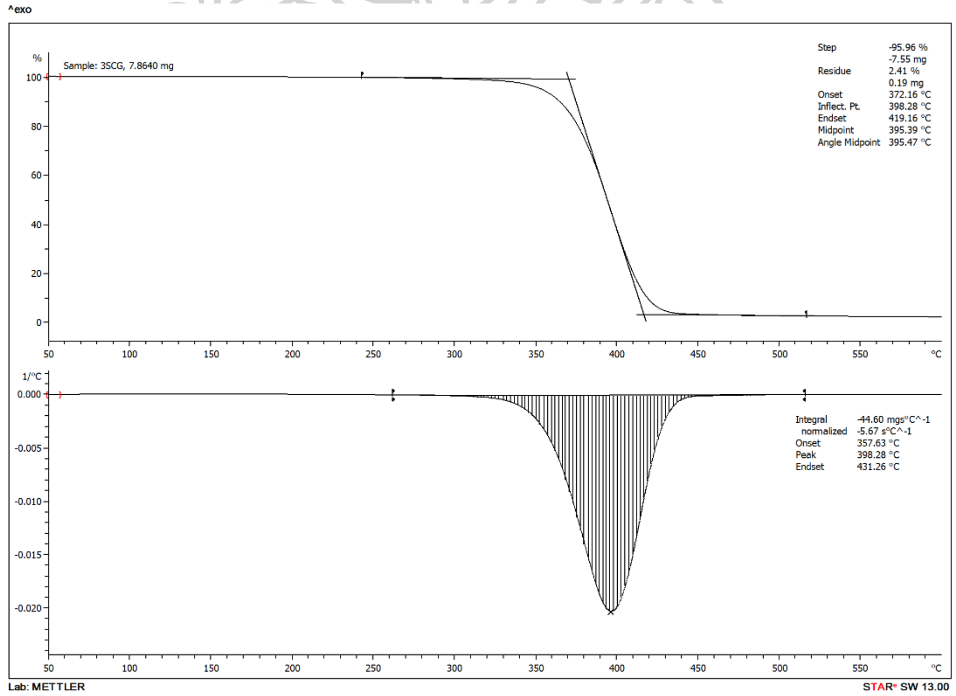
ภาพผนวก ก-23 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 3SCGa



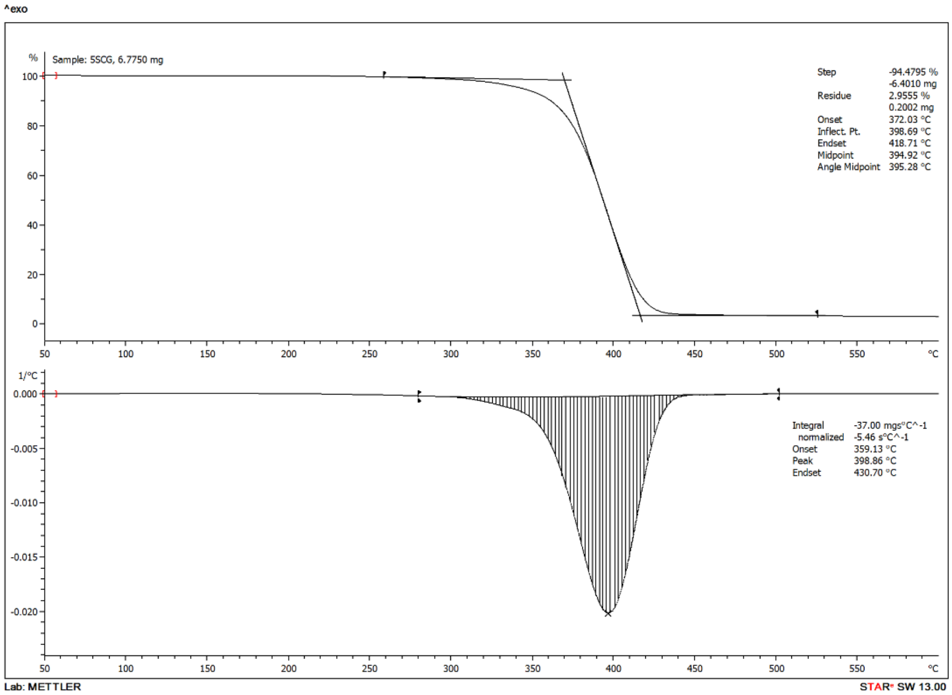
ภาพผนวก ก-24 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 5SCGa



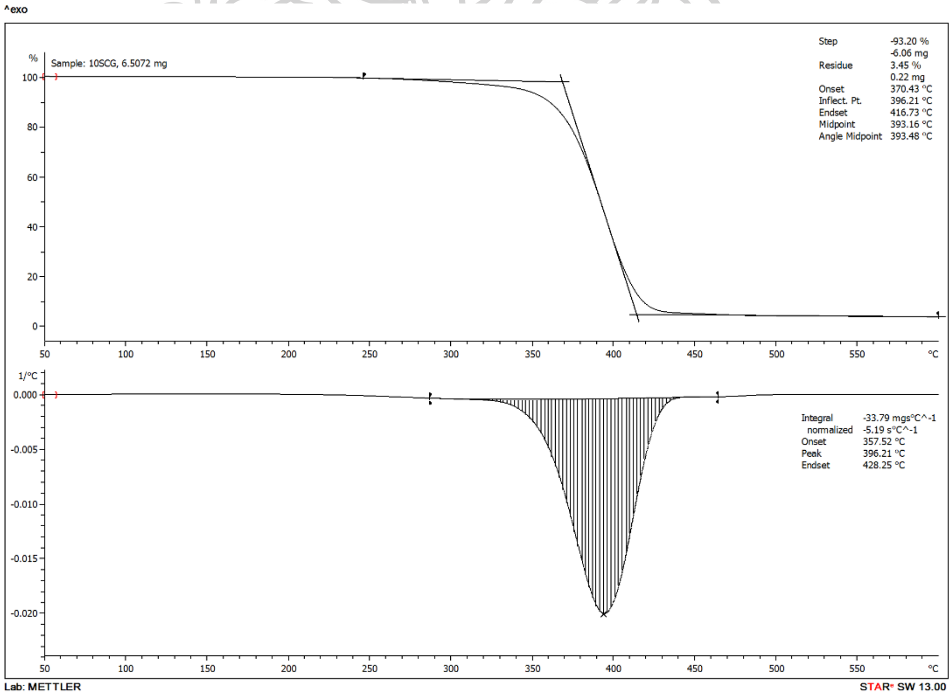
ภาพผนวก ก-25 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 10SCGa



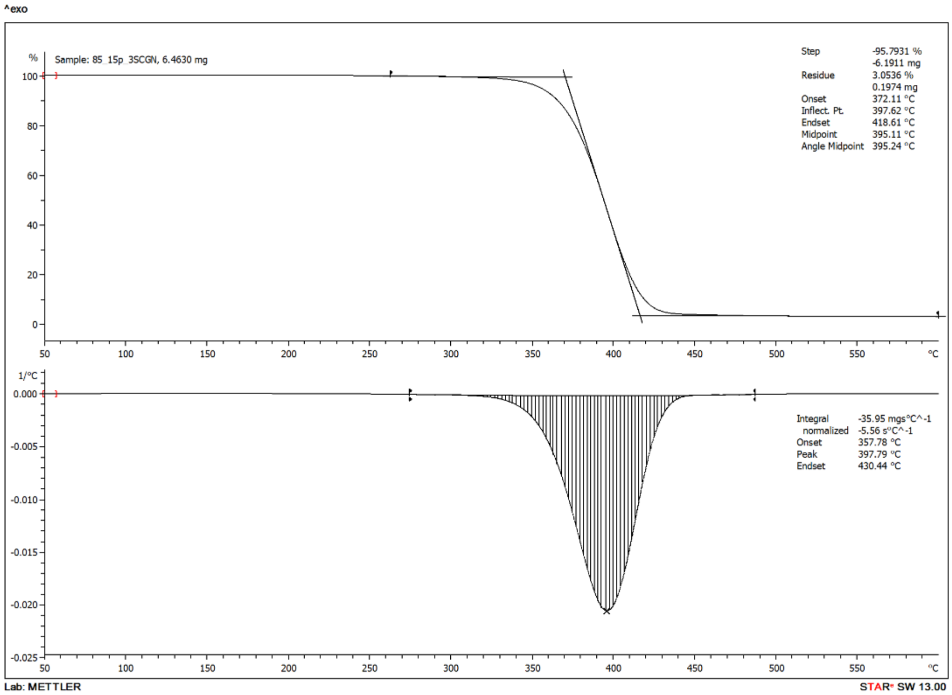
ภาพผนวก ก-26 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 3SCGb



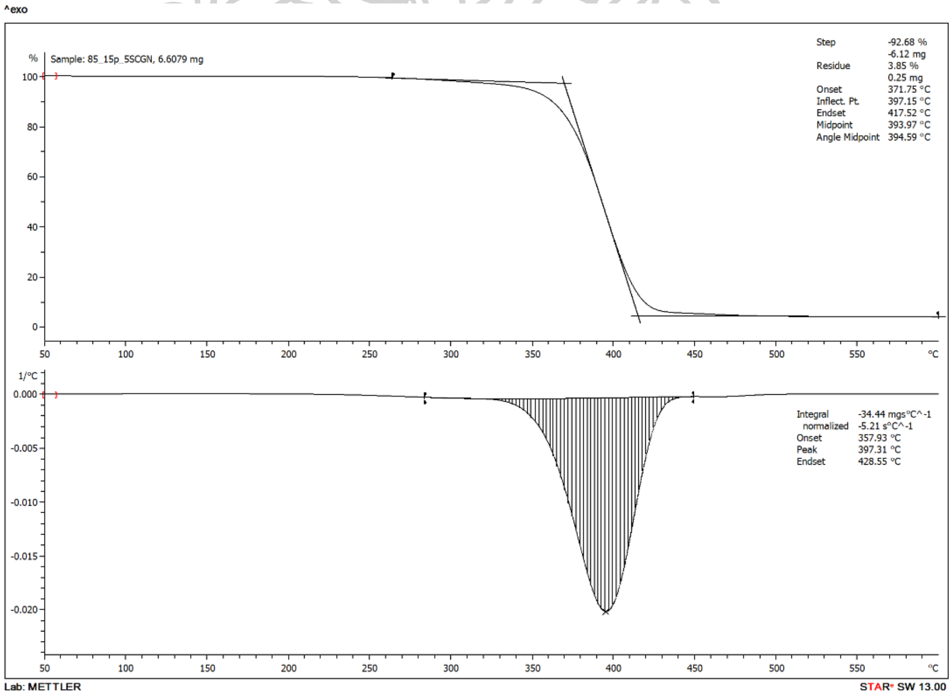
ภาพผนวก ก-27 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 5SCGb



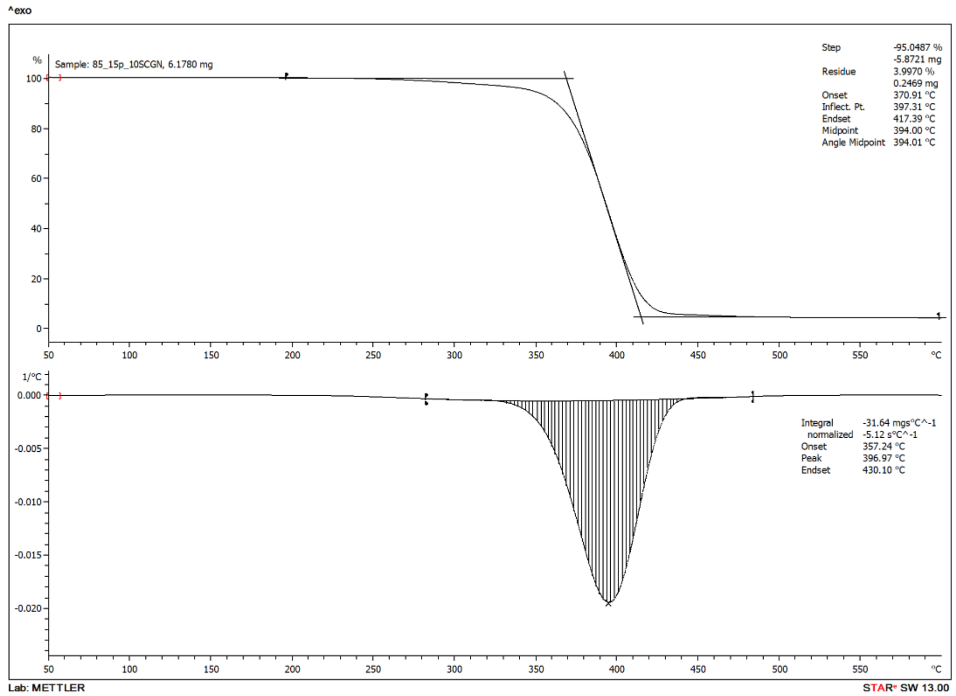
ภาพผนวก ก-28 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 10SCGb



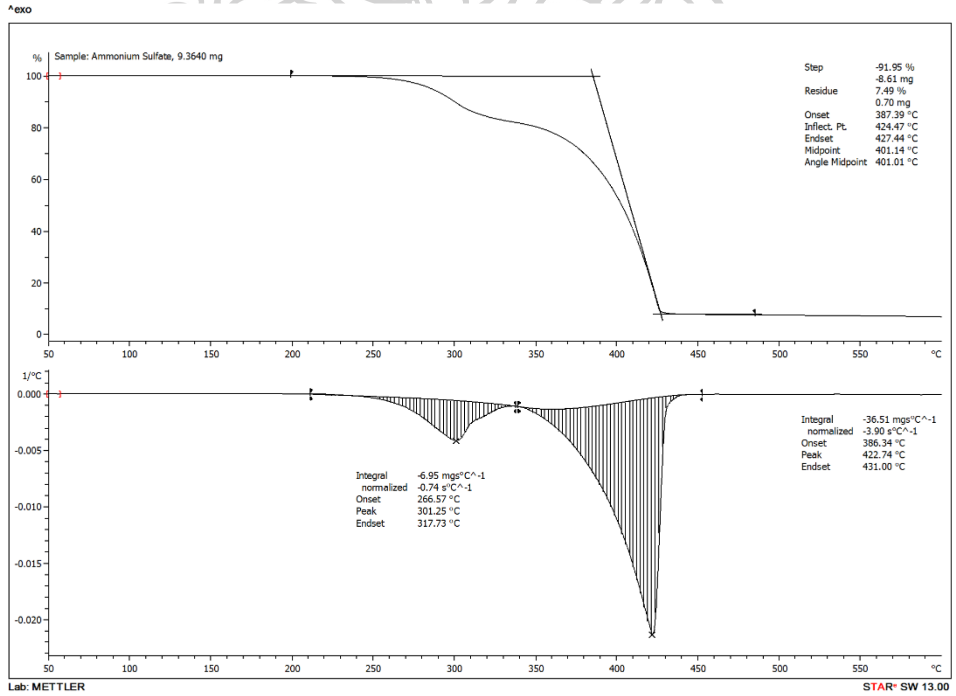
ภาพผนวก ก-29 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 3SCGN



ภาพผนวก ก-30 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 5SCGN

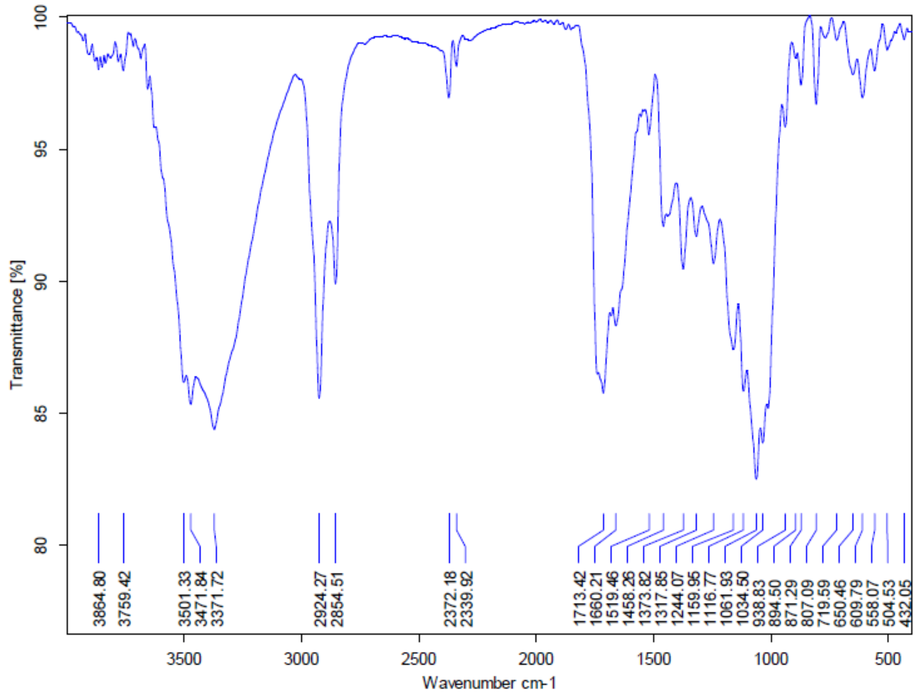


ภาพผนวก ก-31 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของตัวอย่าง 10SCGN

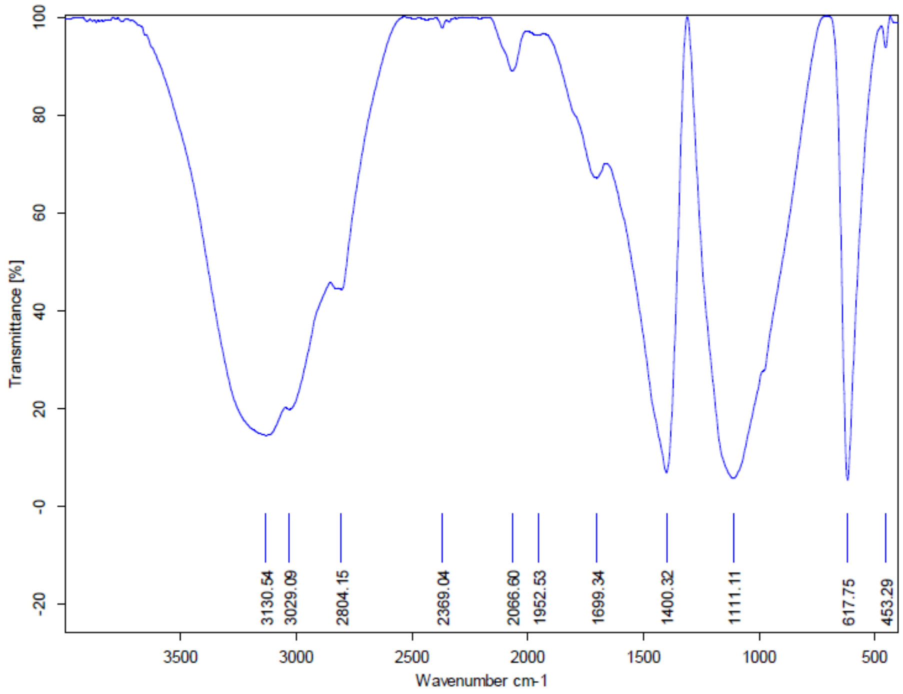


ภาพผนวก ก-32 ข้อมูลจากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของแอมโมเนียมซัลเฟต

ภาคผนวก ก.4 ข้อมูลจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR



ภาพผนวก ก-33 ข้อมูลจากการทดสอบ FTIR ของกากกาแฟ



ภาพผนวก ก-34 ข้อมูลจากการทดสอบ FTIR ของแอมโมเนียมซัลเฟต

ภาคผนวก ก.5 ข้อมูลจากการทดสอบความสามารถในการดูดซับความชื้น

ตารางผนวก ก-3 แสดงเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เพิ่มจากการทดสอบความสามารถในการดูดซับความชื้น

พอลิเมอร์	เปอร์เซ็นต์ที่เพิ่มขึ้นของน้ำหนักแผ่นฟิล์ม ที่เวลาต่างๆ (วัน)								
	0	0.083	0.167	0.333	0.5	1	2	3	5
PBS	0	0.2217	0.2331	0.2434	0.2652	0.2858	0.2960	0.3074	0.3074
85/15p	0	0.2747	0.2748	0.3262	0.3399	0.3475	0.3549	0.3549	0.3624
PBSN3	0	0.2405	0.2536	0.2729	0.2991	0.3056	0.3122	0.3119	0.3184
PBSN5	0	0.2540	0.2614	0.2976	0.3193	0.3339	0.3341	0.3341	0.3412
PBSN10	0	0.2718	0.2793	0.3158	0.3303	0.3378	0.3452	0.3523	0.3523
3SCG	0	0.3741	0.4002	0.4085	0.4356	0.4706	0.4617	0.4706	0.4794
5SCG	0	0.3801	0.4432	0.4643	0.4956	0.5278	0.5492	0.5492	0.5492
10SCG	0	0.6653	0.6963	0.7168	0.7681	0.7785	0.7991	0.8093	0.8194
3SCGN	0	0.3951	0.4048	0.4308	0.4830	0.5186	0.5186	0.5193	0.5277
5SCGN	0	0.4710	0.4950	0.5132	0.5382	0.5438	0.5738	0.5742	0.5863
10SCGN	0	0.6864	0.7275	0.7435	0.7768	0.7934	0.8016	0.8345	0.8345

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาคผนวก ก.6 ข้อมูลจากการทดสอบความสามารถในการปลดปล่อย $(NH_4)_2SO_4$ ในน้ำ

ตารางผนวก ก-4 แสดงค่าการดูดกลืนที่ได้จากเครื่อง UV-VIS spectrophotometer ในช่วงเวลาต่างๆของฟิล์มคอมพอสิต

พอลิเมอร์	เวลา (ชั่วโมง)								
	0	0.33	0.67	1	2	3	6	12	24
PBSN3_1	0	0.04509	0.06794	0.06477	0.12014	0.1627	0.16797	0.18753	0.20149
PBSN3_2	0	0.03465	0.05099	0.06161	0.09382	0.12469	0.14997	0.18244	0.20523
PBSN3_3	0	0.04637	0.05361	0.08168	0.11942	0.15508	0.15783	0.22054	0.21148
PBSN5_1	0	0.07374	0.1023	0.10856	0.11671	0.14895	0.21466	0.22338	0.30591
PBSN5_2	0	0.0639	0.10221	0.10861	0.11677	0.14895	0.21437	0.30579	0.30579
PBSN5_3	0	0.09811	0.12766	0.16309	0.30053	0.33476	0.39324	0.45546	0.47158
PBSN10_1	0	0.10859	0.17052	0.19926	0.26708	0.30579	0.42746	0.57357	0.57363
PBSN10_2	0	0.11193	0.17712	0.22884	0.24331	0.33662	0.47252	0.58598	0.5859
PBSN10_3	0	0.13223	0.18269	0.23033	0.28887	0.40394	0.4893	0.57363	0.57363
SCGN3_1	0	0.0303	0.05105	0.063	0.09261	0.16307	0.18791	0.18455	0.21318
SCGN3_2	0	0.04568	0.05816	0.0719	0.0962	0.1393	0.14366	0.14841	0.15322
SCGN3_3	0	0.05105	0.06472	0.07979	0.11662	0.08762	0.11434	0.15879	0.17659
SCGN5_1	0	0.05543	0.06794	0.10357	0.15249	0.13653	0.17468	0.23024	0.26547
SCGN5_2	0	0.06033	0.08729	0.10892	0.11472	0.1196	0.18469	0.24036	0.30704
SCGN5_3	0	0.0646	0.07106	0.07419	0.08263	0.14906	0.21487	0.28579	0.35333
SCGN10_1	0	0.0924	0.10383	0.15896	0.24334	0.29326	0.36947	0.37812	0.31631
SCGN10_2	0	0.07647	0.10508	0.13277	0.17981	0.24571	0.36433	0.47244	0.57363
SCGN10_3	0	0.09278	0.12872	0.1646	0.21766	0.26709	0.39654	0.48939	0.58613

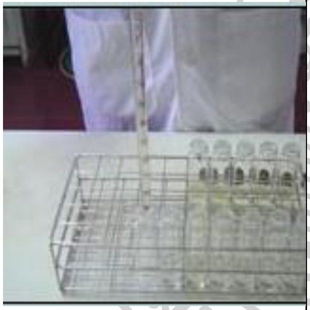
ภาคผนวก ข.

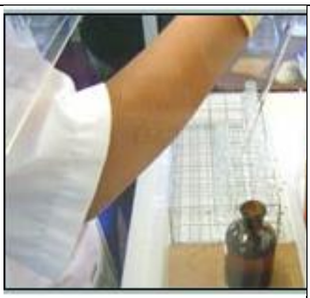
การคำนวณ

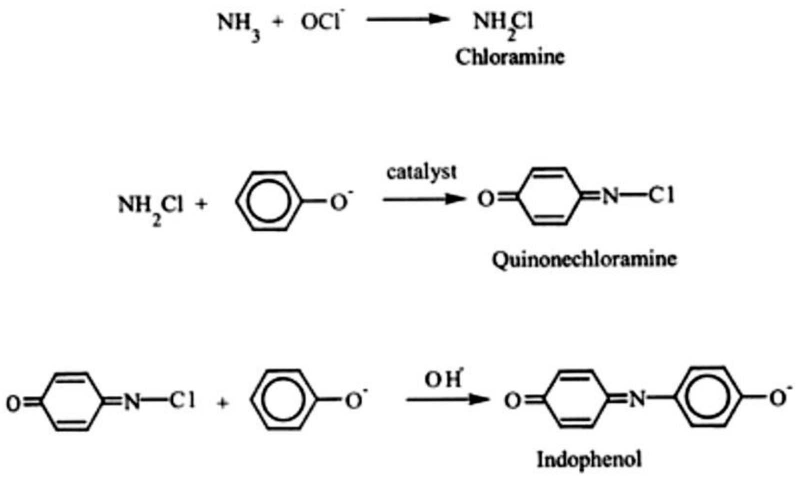
ภาคผนวก ข.1 วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณประจุแอมโมเนียในสารละลายตามวิธีการเปรียบเทียบความเข้มของสี

การทดสอบความสามารถในการปลดปล่อยแอมโมเนียมซัลเฟตในน้ำของฟิล์ม โดยใช้การวิเคราะห์เทียบความเข้มของสีตามวิธีการของ Parsons et al.1972 ซึ่งเป็นวิธีที่ทำให้สารละลายแอมโมเนียมซัลเฟตเกิดโครงสร้างเชิงซ้อนที่สามารถให้สีน้ำเงินได้ โดยในการทดลองจะนำแผ่นฟิล์มไปแช่ในน้ำปราศจากไอออนตามระยะเวลาที่กำหนด ทำการเก็บตัวอย่างของน้ำในบีกเกอร์ 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำตัวอย่างน้ำมาเติมน้ำยาที่ทำให้เกิดสีทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ สารละลายฟีนอล 0.5 มิลลิลิตร สารละลายโซเดียมไนโตรปรัสไซด์ 0.5 มิลลิลิตร และน้ำยาออกซิไดซ์ 1.0 มิลลิลิตร (ทำการเขย่าให้เข้ากันทุกครั้งก่อนที่จะเติมน้ำยาชนิดถัดไป) ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง จะเกิดสีที่สมบูรณ์ จากนั้นจะนำไปทำการทดสอบการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 634 นาโนเมตร เพื่อวัดความเข้มข้นของสารละลายที่ได้

ตารางผนวก ข-1 ขั้นตอนการเติมสารเคมีและการวิเคราะห์ปริมาณประจุแอมโมเนียม [32]

	การวัดแอมโมเนียใช้น้ำยาเคมี 3 ตัวคือ • น้ำยา Phenol solution (ฟีนอล) • น้ำยา Sodium nitroprusside solution(โซเดียมไนโตรปรัสไซด์) • น้ำยา Oxidizing Reagent (ออกซิไดซ์ซิ่ง) เริ่มวิเคราะห์โดยใช้ปิเปตดูดน้ำตัวอย่างมา 10 มิลลิเมตร หรือ 10 ซีซี ใส่ในหลอดแก้ว
	เติมน้ำยาตัวที่ 1 น้ำยา Phenol solution (ฟีนอล) 0.5 มิลลิลิตร **วิธีเตรียมน้ำยาเคมี :** ละลาย Phenol 10 กรัมใน 95%เอทานอล 100 มิลลิลิตร **หมายเหตุ :** เติมน้ำยาเคมีต้องทำในตู้ดูดกลิ่น เพราะกลิ่นสารเคมีเหม็นและอันตราย
	ปิดฝาแล้วเขย่าให้เข้ากัน

	เติมน้ำยาตัวที่ 2 Sodium nitroprusside solution (โซเดียมไนโตรปรัสไซด์) 0.5 มิลลิลิตร **วิธีเตรียมน้ำยาเคมี** : ละลาย Sodium nitroprusside หนัก 0.5 กรัม ในน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร (เก็บในขวดแก้วสีน้ำตาล สารละลายนี้มีอายุใช้งาน 1 เดือน)
	ปิดฝาแล้วเขย่าให้เข้ากัน
	เติมน้ำยาตัวที่ 3 Oxidizing Reagent 1 มิลลิลิตร **วิธีเตรียมน้ำยาเคมี :** ผสมน้ำยาเคมี Alkaline citrate 4 ส่วน กับ น้ำยาไฮโปคลอไรท์ (น้ำยาซักผ้าขาวไฮเตอร์) 1 ส่วน (หลังผสมแล้วต้องใช้ให้หมดหมดภายใน 1 วัน) Alkaline citrate เตรียมโดยละลาย Sodium citrate 20 กรัม และ NaOH 1 กรัม ในน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตร
	ปิดฝาแล้วเขย่าให้เข้ากัน หมายเหตุ : เน้นเรื่องการเขย่าให้เข้ากันหลังเติมน้ำยาเคมีแต่ละตัว เพราะจะทำให้การเกิดสีสมบูรณ์
	สีจะเริ่มเกิดในภาพประมาณ 3 นาทีหลังเติมน้ำยาตัวสุดท้าย



ภาพผนวก ข-1 ปฏิกิริยาที่เกิดในระหว่างการเติมสารเคมีทั้ง 3 ชนิด

ขั้นตอนการเตรียมสารละลายมาตรฐานของประจุแอมโมเนียเพื่อทำ Calibration curve

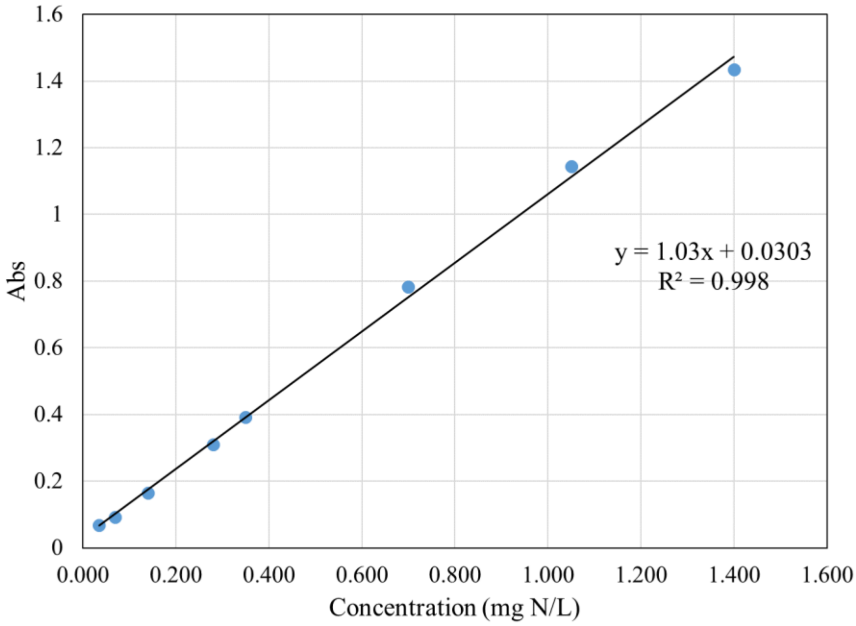
(1) ละลายแอมโมเนียมซัลเฟต ($(NH_4)_2SO_4$) (analytical reagent grade) ที่อบแห้ง 105-110 องศาเซลเซียส นาน 1-24 ชั่วโมง 0.165 กรัม ด้วยน้ำกลั่น de-ionized แล้วปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร ด้วยขวดวัดปริมาตร สารละลายนี้มีความเข้มข้น 35 mg-N/L และเรียกสารละลายนี้ว่า stock standard solution เก็บสารละลายนี้ไว้ในขวดสีชา สารละลายนี้มีอายุการใช้งาน 6 เดือน

(2) ดูดสารละลายจาก stock standard solution มา 5 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่นให้ได้ 500 มิลลิลิตร สารละลายนี้มีความเข้มข้น 0.35 mg-N/L

(3) ดูดสารละลายจากข้อ (1) มา 5, 10, 20 และ 40 มิลลิลิตร ใส่ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรให้ได้ 50 มิลลิลิตร ด้วยน้ำกลั่น สารละลายนี้มีความเข้มข้น 0.035, 0.070, 0.140 และ 0.280 mg-N/L ตามลำดับ สำหรับแบลงค์ใช้น้ำกลั่นให้สอดคล้องกับสารละลายมาตรฐาน

(4) ดูดสารละลายจากข้อ (3) 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในหลอดทดลอง (test tube) จากนั้นเติมสารละลายฟีนอล 5 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน แล้วเติมสารละลายโซเดียมไนโตรปรัสไซด์และสารละลายออกซิไดซิ่ง 5 และ 1 มิลลิลิตร ตามลำดับ หลังจากเติมน้ำยาเคมีแต่ละชนิดเขย่าให้เข้ากัน

(5) ทิ้งไว้อย่างน้อย 1 ชั่วโมง แต่ไม่เกิน 24 ชั่วโมง นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 634 นาโนเมตร จดบันทึกค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ หาความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงที่วัดได้กับความเข้มข้นด้วยวิธี Linear regression



ภาพผนวก ข-2 Calibration curve เพื่อใช้ในการหาความเข้มข้นสารละลายแอมโมเนียมซัลเฟต

ภาคผนวก ข.2 วิธีการคำนวณปริมาณแอมโมเนียมซัลเฟตที่กากกาแฟดูดซับไว้ได้

เริ่มจากการจำลอง Batch absorption โดยใช้ปริมาณของกากกาแฟ 1 g ความเข้มข้นเริ่มต้นของ $(NH_4)_2SO_4$ เท่ากับ 37.3 mgN/L (0.176 g$(NH_4)_2SO_4$/L) ค่า pH เท่า 5.59 เวลาในการดูดซับ 1 วัน จากนั้นทำการดูดสารละลายจากการทดสอบมา 10 mL ทำการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่อง Centrifuge ที่ 6000 รอบ/นาที เพื่อให้กากกาแฟเกิดการตกตะกอน ทำการดูดสารละลายที่ได้ 1 mL และทำการปรับปริมาตรเป็น 10 mL เติมน้ำยา 3 ชนิด ดังที่ได้กล่าวไว้ในภาคผนวก ข.1 จากนั้นทดสอบด้วยเครื่อง UV-Visible spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 634 นาโนเมตร บันทึกค่าการดูดกลืนที่ได้ ทำการคำนวณผ่านสมการที่ได้จาก Calibration curve ในภาพผนวก ข-2 พบว่าความเข้มข้นสุดท้ายเท่ากับ 31.1 mgN/L (0.147 g$(NH_4)_2SO_4$/L) ทำการคำนวณค่าความสามารถดูดซับสูงสุดจาก

$$q_{max} = \frac{C_0-C_e}{m} \times v$$

เมื่อ q_{max} คือ ปริมาณสูงสุดที่สารดูดซับสามารถดูดซับไว้ได้ (g/1g ของสารดูดซับ)

C_0 คือ ความเข้มข้นเริ่มต้น (g$(NH_4)_2SO_4$/L)

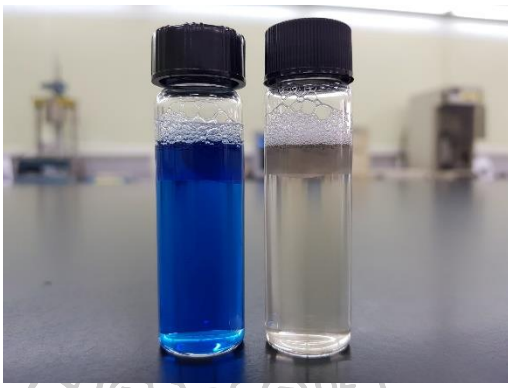
C_e คือ ความเข้มข้นที่สมดุล (g$(NH_4)_2SO_4$/L)

V คือ ปริมาตรของสารละลาย (L)

m คือ น้ำหนักของสารดูดซับ

หลังจากแทนค่า พบว่าคำนวณค่า q_{max} ได้ประมาณ 6 mg $(NH_4)_2SO_4$/1g SCG

ทำการทดสอบซ้ำด้วยการตั้ง Batch absorption ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย $(NH_4)_2SO_4$ เท่ากับ 6 mg/L ปริมาณของกากกาแฟ 1 กรัม ค่า pH เท่า 5.59 เวลาในการดูดซับ 1 วัน พบว่ากากกาแฟสามารถดูดซับ $(NH_4)_2SO_4$ ได้ทั้งหมด ดังภาพผนวก ข-3



ภาพผนวก ข-3 ตัวอย่างสารละลายแอมโมเนียมซัลเฟตก่อนและหลังการดูดซับด้วยกากกาแฟ

ภาคผนวก ข.3 วิธีการคำนวณปริมาณแอมโมเนียมซัลเฟตที่เตรียมฟิล์ม PBSN3 – PBSN10

การคำนวณปริมาณแอมโมเนียมซัลเฟตที่ต้องเตรียมสำหรับแผ่นฟิล์ม PBSN3, PBSN5 และ PBSN10 คำนวณได้จากค่า q_{max} ในภาคผนวก ข.2 โดยเทียบจากสัดส่วนของกากกาแฟในระบบผสม

ตารางผนวก ข-1 ตัวอย่างแสดงสัดส่วนการผสมหากต้องการของผสมปริมาณ 100 กรัม

สูตรการผสม	ปริมาณกากกาแฟที่ต้องการเปรียบเทียบ	ค่า q_{max}	ปริมาณ $(NH_4)_2SO_4$
PBSN3	3 wt%	6 mg/1gSCG	18 mg
PBSN5	5 wt%	6 mg/1gSCG	30 mg
PBSN10	10 wt%	6 mg/1gSCG	60 mg

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ภาคผนวก ข.4 วิธีการคำนวณเปอร์เซ็นต์น้ำหนักแผ่นฟิล์มที่เพิ่มขึ้นจากการดูดความชื้น

ในการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความสามารถในการดูดความชื้นของแผ่นฟิล์มสามารถทำได้ดังสูตร

$$\%W_f = \frac{W_w - W_c}{W_c} \times 100\%$$

โดย %Wf คือ เปอร์เซ็นต์น้ำหนักแผ่นฟิล์มที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการดูดความชื้น

Ww คือ น้ำหนักแผ่นฟิล์มที่ผ่านการดูดความชื้น

Wc คือ น้ำหนักแผ่นฟิล์มที่แห้ง

ตัวอย่างการคำนวณ

คำนวณแผ่นฟิล์มในสูตร 10SCG ที่ระยะเวลา 5 วัน

$$\%W_f = \frac{0.3300-0.3272}{0.3272} \times 100 = 0.86\ \%$$

ภาคผนวก ข.5 วิธีการคำนวณปริมาณผลึกจากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC

สำหรับการทดสอบ DSC ในกระบวนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 กราฟที่ได้จะแสดงผลการเกิดพีคการหลอมผลึก ซึ่งในส่วนนี้จะนำมาคำนวณ โดยใช้สูตรการคำนวณดังนี้

$$\%X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\Delta H_f^{\circ}} \times \frac{100}{W}$$

โดย ΔH_m คือ พลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวผลึก (J/g)

ΔH_{cc} คือ พลังงานความร้อนที่ใช้ในการตกผลึก (J/g) ของการตกผลึกเพิ่มในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สอง

ΔH°_f คือ พลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลวผลึก (J/g) สำหรับพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก 100% ซึ่งมีค่าเท่ากับ 110.3 J/g สำหรับ PBS

W คือ สัดส่วนของพอลิเมอร์ที่สนใจในวัสดุผสม

ภาคผนวก ค.

การนำเสนอผลงานวิจัย

ภาคผนวก ค.1 การประชุมวิชาการ The First Materials Research Society of Thailand International Conference 2017

MRS Thailand 2017

The First Materials Research Society of Thailand International Conference

Certificate of Poster Presentation

presented to

Kittin Borkaew

Biodegradable composite films from Bio-PBS and spent coffee grounds

31st October – 3rd November 2017, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand

(Prof.Dr.Santi Maensiri)
President
Materials Research Society of Thailand

The First Materials Research Society of Thailand International Conference
(1st MRS Thailand International Conference)
October 31 – November 3, 2017
The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

Biodegradable composite films from Bio-PBS and spent coffee grounds

Kittin Borkaew[1] and Nattakarn Hongsriphan[1, a*]

[1] *Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanam Chan Palace Campus, Nakhon Pathom, Thailand*

Corresponding Author's E-mail: [a] Hongsriphan_N@su.ac.th

Keywords: *Composites film; Poly(butylene succinate); Spent coffee ground.*

Abstract

Plastic seedling bags (nursery bags) are the most commonly used seedling containers for seed growing, which it is widely used because of high water retention, low-cost, and availability in the market. However, these LDPE-based bags have drawbacks including difficulty for transition from the nursery to the farm and environmental hazard after use due to non-biodegradability. Bio-polybutylene succinate (Bio-PBS) is an interesting biodegradable polymer that could be used for agricultural application. In Thailand, it is produced from sugar based succinic acid and can be 100% biodegradable in soil. In this work, biodegradable composite films were prepared by blending Bio-PBS and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (or PBAT) in a weight ratio of 85/15 wt% and Spent coffee grounds (SCG) of 3, 5 and 10 wt% were used as fillers. Perkadox14S of 0.001 phr was incorporated as compatibilizer for the blends. SCG (100 mesh size) was added into PBS/PBAT blend in order to improve mechanical properties and water absorption for the composite films. Samples were compounded in a twin-screw extruder and fabricated into films using a cast film extruder. Mechanical properties of composite films were determined in accordance to ASTM-D882. Thermal properties, thermal stability and morphology of composites film were investigated by DSC, TGA and SEM, respectively. Moisture absorption was also measured. It was found that SCG particles were distributed well in polymer matrix. Composite films with higher SCG content had lower ultimate tensile strength and elongation at break. DSC results indicated that SCG decreased T_c and degree of crystallinity of the composite films. From TGA results, there was single-step thermal degradation which the onset degradation temperature decreased significantly for the composites film with 10 wt% SCG. Having higher SCG content increased moisture absorption for the composite films, since hydroxyl groups in SCG could provide active sites for hydrogen bonding with water molecules.

Introduction

Plastic seedling bag or nursery bag have been used commercial for many years, and now these fiber containers have also become popular with home gardeners because of high water retention, low-cost, light weight and availability in the market. These plastic bag are produced from petroleum base polymer, especially low density polyethylene (LDPE). However, LDPE-based bag has disadvantage for instance generating environmental problem due to non-biodegradability. Instead of LDPE-base bag, using biodegradable polymer is interesting choice for agriculture applications.

Poly(butylene succinate) (PBS) is biodegradable polymer synthesized from succinic acid and 1,4-butanediol (BDO) which exhibits balanced performance in thermal and mechanical properties as well as thermoplastic processability compared with other common plastics.[1] Nowadays, polybutylene succinate or Bio-PBS can be produced in Thailand which is an important biopolymer that synthesizes from sugar based succinic acid. Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is commercially synthesized from petroleum based adipic acid, 1,4- butane diol, and terephthalic acid, which is a good biodegradable polymer in the presence of naturally occurring microorganisms. PBAT has excellent toughness and mostly used in film extrusion application.[2]

Spent coffee grounds (SCG) is the residual material obtained during the treatment of coffee powder with hot water or steam for the instant coffee preparation. The coffee residue consists of protein, lipid and cellulose which the main insoluble structures are fiber composed of cellulose and hemicellulose.[3, 4] In this work, biodegradable composite films were prepared by melt mixing PBS with SCG as low cost fillers. Perkadox14S of 0.001 phr was incorporated as compatibilizer for the blends. In addition, mechanical properties, thermal properties, thermal stability, phase morphology and water absorption were investigated.

The First Materials Research Society of Thailand International Conference
(1st MRS Thailand International Conference)
October 31 – November 3, 2017
The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

Materials and Methods

Materials Bio-poly(butylene succinate) (Bio PBS) pellets with density of 1.26 g/cm^3 were kindly provided by PTT MCC Biochem Co., Ltd, Thailand. The commercially available biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) (Ecoflex F Mulch C1201) with density of 1.25-1.27 g/cm^3 was purchased from Polymats Co. Ltd., Thailand. Perkadox 14S (Per14S) 96% assay was purchased from Akzo Nobel Coatings Ltd. Spent coffee ground (SCG) was kindly provided by Khaoshong Industry 1979 Co., Ltd, Thailand.

Composite film preparation PBS and PBAT pellets were dried at 60°C for 6 hours in an air-circulating oven. Spent coffee grounds was first washed and rinsed with distilled water 4 times to remove dirt and color, and dried at 100°C for 12 hours. Then dried SCG was grounded and sieved into 150 µm (100 mesh size) and kept in the sealed polyethylene bag before use. Dried PBS and PBAT pellet and spent coffee grounds were compounded in a twin-screw extruder (En Mach Co., Ltd). The screw speed was set up at 80 rpm with barrel temperature of 140/150/160/160/170/ 180/180 and die temperature of 160°C. The composition of composites is presented in Table 1.

Table 1 : Composition and sample code of the composite film.

Sample code	PBS (wt%)	PBAT (wt%)	SCG (wt%)	Perkadox14S (phr)
PBS	100	0	0	0
85/15p	85	15	0	0.001
85/15p/3SCG	82.45	14.55	3	0.001
85/15p/5SCG	80.75	14.25	5	0.001
85/15p/10SCG	76.50	13.50	10	0.001

The composite pellets were dried in vacuum oven at 60 °C for 4 hours. Then samples were fabricated in a cast film extruder (Labtech Engineering Company Ltd., Thailand) at 60 rpm of screw speed and barrel temperature of 150/160/170/180 and die temperature of 190°C. All of samples were controlled thickness in the range of 150 to 200 µm.

Mechanical properties Ultimate tensile strength and elongation at break were determined by Universal Testing Machine (Instron, Model 5969, Instron Engineering Corporation, USA). Prior testing, the specimens were kept at room temperature for 24 hours. The test was performed according to ASTM-D882 at a constant strain rate of 12.5 mm/min. All of average values and standard deviations were calculated by at least ten specimens.

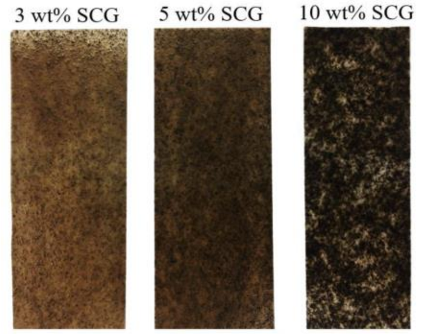


Fig.1 Sample composite films with various SCG content.

The First Materials Research Society of Thailand International Conference
(1st MRS Thailand International Conference)
October 31 – November 3, 2017
The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

Differential Scanning Calorimetry (DSC) DSC analysis was performed by Mettler Toledo DSC1 in nitrogen atmosphere. Each sample was weighted about 5-10 mg. The sample was first heated from -60 to 150°C at rate 10°C/min and subsequently cooled from 150 to -60°C at the same rate. The second heat was carried out from -60 to 150°C at rate 10°C/min. The first heat performed to delete thermal history. The percentage of crystallinity (χ_c) for each sample was calculated by following equation.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \times f} \times 100$$

(1)

where ΔH_m (J/g) is the heat of fusion of the sample, ΔH_{cc} (J/g) is the cold crystallization enthalpy, f is the PBS weight fraction in the sample, and ΔH_m^0 is the theoretical heat of fusion of 100% crystallinity PBS (110.3 J/g) and PBAT (114 J/g)

Morphological study Morphology of composite films were performed by a scanning electron microscope (SEM) (Tabletop Microscope TM3030, Hitachi, Japan). The cryo-fractured surface of specimens was used to observe phase morphology. Before study the surface of specimens were coated with platinum prior to imaging and avoid electrostatic charging.

Thermal Gravimetric Analysis (TGA) Thermal stability of composite film was measured by Mettler Toledo TGA/DSC-1. Analysis was performed in nitrogen atmosphere at flow rate 50 ml/min from 50 to 600°C with heating rate of 10°C/min. The weight of sample was about 5-10 mg.

Moisture absorption The specimens were prepared by cutting the composite films into 70 × 40 mm^2 with thickness of 0.15 mm (± 0.05 mm). Prior test the specimens were dried in vacuum oven at 50°C for 6 hours and kept in a desiccator until the weight constant. This mass was given by m_c Water absorption measured by keeping the specimens in a desiccator and maintaining at 25±5°C with 75±5% RH for 7 days. Each composition was measured by three specimens. The specimens were immediately weighed to the nearest 0.001 g three times, and then returned to the desiccator. The average of this mass was given by m_w. The percentage mass increase due to water absorption, m_f, was calculated by following equation

$$\%m_f = \frac{m_w - m_c}{m_c} \times 100 \quad (2)$$

Results and Discussion

Mechanical properties Tensile test was used to determine mechanical properties of polymer and composite films. Fig. 2a and 2b represents ultimate tensile strength and elongation at break of samples, respectively. Blending of 15 wt% of PBAT with 0.001 phr of perkadox14S showed significantly decrease in ultimate tensile strength compared to neat PBS. This might result from competition between crosslinked and chain scission.[2] If the molecular weight decreased, the reduction of tensile strength could be observed. Elongation at break was increased when incorporating PBAT into PBS. The ultimate tensile strength decreased significantly with increasing SCG content that could be attributed to poor dispersion of SCG in the polymer blend matrix. Decreasing in elongation at break was mainly due to the structural integrity of PBS matrix being destroyed by adding of SCG, When increasing SCG content that had poor adhesion between phases which generated microcracks formation at the interface, resulting in faster fracture than PBS and blend film.[5]

The First Materials Research Society of Thailand International Conference
(1st MRS Thailand International Conference)
October 31 – November 3, 2017
The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

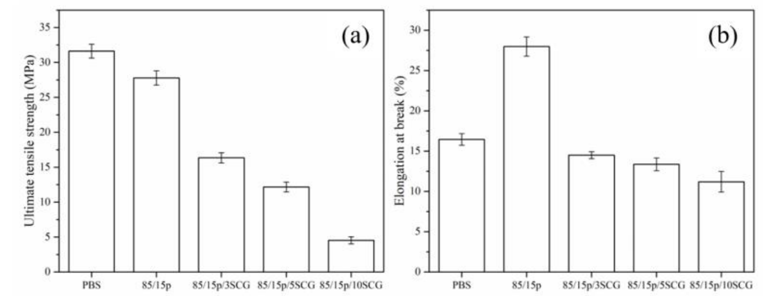


Fig.2 Mechanical properties of PBS and composite films (a) ultimate tensile strength and (b) elongation at break.

Differential Scanning Calorimetry (DSC) Thermal properties of neat PBS and composite films were investigated by DSC. The DSC curve and summary data of cooling and second heating of samples is shown in Fig.3 and Table 2, respectively. There was a single glass transition temperature (T_g) can be observed because the T_g values of PBS and PBAT are very closed to each other. Therefore, the values may be overlapping. The T_g value of the composites shifted to higher temperatures compared with neat PBS suggesting that partial miscible blend has been occurred. The crystallization temperature (T_c) of PBS slightly increased when incorporating of PBAT and perkadox. Shorter molecules from chain scission allowed easier mobility to crystallize, while crosslinked-branched structures or PBAT dispersed phases may play a role as nucleating agent for PBS and blend.[6] The second heating of all samples showed a double melting peak from recrystallization. Adding PBAT and SCG had no effect on melting temperature (T_m) of PBS, which implied that crystal structure of PBS was not influenced. However, percentage of crystallinity decreased at high amount of SCG due to SCG particles might act as impurities that obstructed crystalline growth of PBS.

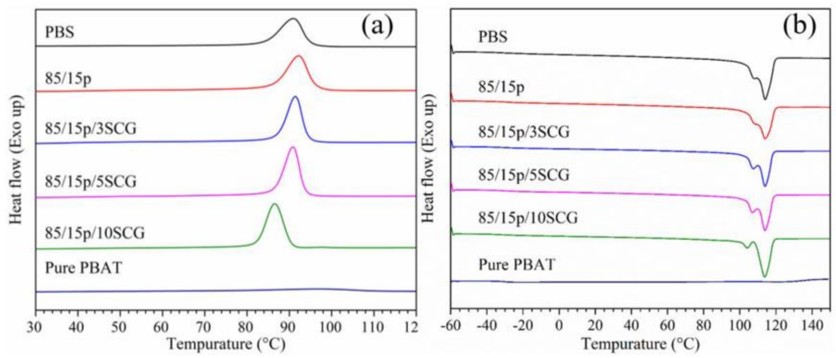


Fig.3 DSC thermogram of PBS, blend and composite films (a) cooling step and (b) second heating step

Table 2 : Thermal properties from DSC of PBS, blend and composite films.

Samples	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	% Crystallinity
PBS	-32.30	91.25	107.9	113.56	65.87
85/15p	-30.76	92.60	107.67	113.64	62.08
85/15p/3SCG	-31.50	92.04	107.28	113.63	65.21
85/15p/5SCG	-31.48	91.41	106.77	113.45	66.48
85/15p/10SCG	-31.59	87.02	104.01	113.43	62.67
Pure PBAT	-28.50	97.27	125.72	-	7.79

Morphological study The fracture surface of PBS, blend and composites films were examined by SEM to study the morphology of the surface. Fig.4 shows SEM images of cryo-fractured surface of PBS, blend and its composite films at magnification of 2000 times. Surface morphology of the blends depends on the second component, processing parameters, composition, and compatibility between the polymers. If the melt viscosity of blending components is closed to each other, the morphology of both polymer will be very fine and uniformly distributed throughout the blend whether it is the minor or major phase. On the other hand, the minor phase has a lower or higher viscosity compared to the major phase, it leads to the spherical domains of finely or coarsely dispersed morphology in the matrix.[7] From According to Muthuraj, R. *et al* [2] the blend showed that the PBS might form the continuous phase while PBAT spherical particles were uniformly distributed in the matrix. This uniform dispersion of the PBAT phase was attributed to the enhancement of compatibility in the blends. Adding SCG indicated that the SCG and polymer had poor interfacial adhesion attributed to fine gaps and voids around SCG particles which was agreeable with decreasing in mechanical properties.

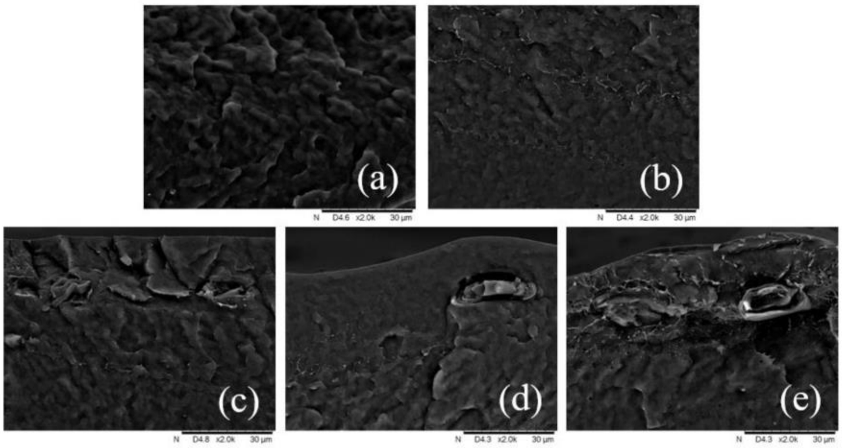


Fig.4 SEM images at magnification 2000 times of (a)PBS, (b)85/15p, (c)85/15p/3SCG, (d)85/15p/5SCG, and (e)85/15p/10SCG

Thermal Gravimetric Analysis (TGA) Thermal stability of composite film was measured by TGA. The TGA and DTA curve are shown in Fig 5. and data from TGA is summarized in Table 3. It is found that PBS and pure PBAT degraded in a single-step that the degradation temperatures was in the closed range. Degradation of PBS takes place by a cyclic degradation mechanism and some of the predominant byproducts are anhydrides, olefins, carbon dioxide, and esters.[8] For PBAT degradation undergoes by breaking down of the ester groups and chain scission of C–O and C–C bonds on the backbone.[2] The PBS/PBAT weight ratio of 85/15 wt%

The First Materials Research Society of Thailand International Conference
(1st MRS Thailand International Conference)
October 31 – November 3, 2017
The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand

showed the little increase of the onset and degradation temperature of the blend. SCG had the greatest transformation and mass losses occurred during the second stage at approximately 300ºC which was lower than PBS and PBAT.[3] Therefore, at high amount of SCG, thermal stability of polymer blend tended to decrease.

Table 3 : Thermal properties from TGA of PBS and composite films.

Samples	T_{onset} (°C)	T_d (°C)	Residue (%)
PBS	370.74	397.67	2.23
85/15p	371.74	398.86	2.93
85/15p/3SCG	371.69	398.44	1.79
85/15p/5SCG	371.95	398.16	1.95
85/15p/10SCG	368.86	396.58	3.32

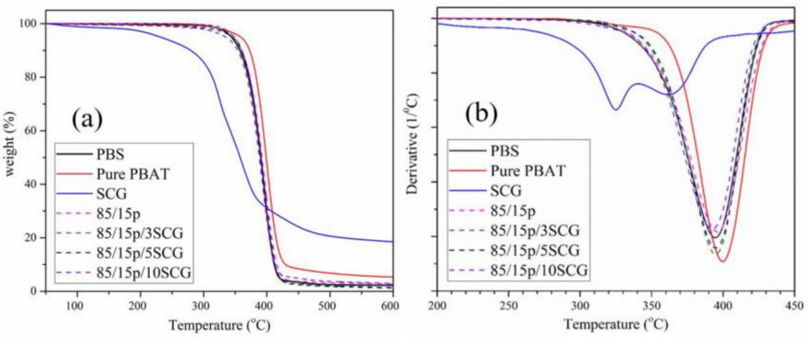


Fig 5. (a) TGA curve of samples and (b) DTA curve of samples.

Moisture absorption Fig. 6 and Table 4 shows the water adsorption of samples and percent increasing of water absorption compare with PBS film respectively. Normally, all polymers tend to absorb moisture in a humid atmosphere whatever more or less. In general, polymers with strong polar functionality such as carbonyl groups and amine groups are able to absorb moisture by hydrogen bonds.[9] The result was observed that the percentage of mass increase over the 5 days increased with SCG content due to hydrophilicity of SCG particles. In addition, blending or composite could cause voids between phases that let water molecules diffuse easier than neat polymer. Mass increase of all samples was constant within 1 day of the test because tested specimens were thin films. Moreover, while fabricating film, SCG located to the surface of the films provided shorter time for moisture absorption. In addition, incorporating SCG could increase percentage of water absorption by 73.43, 98.61 and 196.40%, respectively according to SCG content. From the moisture absorption, it can be expected that the composite films can cause hydrolytic degradation at elevated temperature and humidity.

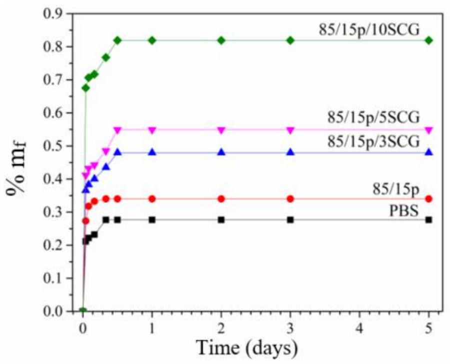


Fig 6. Percentage of mass increase due to the absorption of water for PBS, blend and composite films.

Table 4 : Increasing percentage of water absorption compared with PBS film.

Sample	% Mass increasing	% Increasing of water absorption compared with PBS film
PBS	0.276	-
85/15p	0.340	22.97
85/15p/3SCG	0.479	73.43
85/15p/5SCG	0.549	98.61
85/15p/10SCG	0.819	196.40

Summary

In this research, biodegradable composite films were fabricated by compounding PBS with SCG particles, which was added as low cost fillers. It found that blending PBS with PBAT 15 wt% increased elongation at break of the blend, but the ultimate tensile strength was slightly reduced. Adding SCG particles reduced the ultimate tensile strength with respect to the SCG content. The elongation at break were also reduced with the SCG content, but the elongation at break of the blend adding SCG of 3 wt% had the elongation at break that was comparable with the neat PBS film. DSC and TGA results indicated that high SCG content could decrease T_c, degree of crystallinity and thermal stability of the composite films. It was found that adding SCG particles helped to improve moisture absorption of the blend film significantly, which the value was increased with SCG content.

References

[1] J. Xu and B.-H. Guo, Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization. Biotechnology Journal, 2010. 5(11): p. 1149-1163.

[2] R. Muthuraj, M. Misra, and A.K. Mohanty, Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation. Journal of Polymers and the Environment, 2014. 22(3): p. 336-349.

[3] L.F. Ballesteros, J.A. Teixeira, and S.I. Mussatto, Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. Food and Bioprocess Technology, 2014. 7(12): p. 3493-3503.

[4] S.I. Mussatto, et al., Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. Food and Bioprocess Technology, 2011. 4(5): p. 661-672.

[5] L. Liu, et al., Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2009. 40(5): p. 669-674.

[6] D.J. Kim, et al., Modification of poly(butylene succinate) with peroxide: Crosslinking, physical and thermal properties, and biodegradation. Journal of Applied Polymer Science, 2001. 81(5): p. 1115-1124.

[7] B.W. Chieng, Effect of organo-modified montmorillonite on poly(butylene succinate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites. Vol. 4. 2010. 404-414.

[8] S.-F. Lu, M. Chen, and C.H. Chen, Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(butylene succinate-co-propylene succinate)s. Journal of Applied Polymer Science, 2012. 123(6): p. 3610-3619.

[9] R. Muthuraj, M. Misra, and A.K. Mohanty, Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. Journal of Applied Polymer Science, 2015. 132(27).

รายการอ้างอิง

[1] สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ. **ถุงเพาะชำย่อยสลายได้ทางชีวภาพ BIOpro.** เข้าถึงเมื่อ 5 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก https://www.nstda.or.th/investorsday/2011/

[2] สำนักงานนวัตรกรรมแห่งชาติ. **อุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ**. เข้าถึงเมื่อ 5 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก http://www.nia.or.th/innolinks/page.php?issue=200903&section=6.

[3] บริษัท พีทีทีเอ็มซีซี ไบโอเคม จำกัด. **BioPBS**. เข้าถึงเมื่อ 5 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก http://www.pttmcc.com/new/content.php?mid=W053

[4] อารักษ์ พินผึ้ง, ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์. (2558). **การศึกษาสมบัติด้านการดูดซับความชื้นและการปลดปล่อยปุ๋ยของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมสารดูดความชื้นที่มาจากธรรมชาติสำหรับใช้งานทางการเกษตร**. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

[5] Solange I. Mussatto, Ercília M. S. Machado, Silvia Martins and José A. Teixeira. (2011). "Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues." **Food and Bioprocess Technology** 4, 5: 661-672.

[6] Lina F. Ballesteros, José A. Teixeira and Solange I. Mussatto. (2014). "Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin." **Food and Bioprocess Technology** 7, 12: 3493-3503.

[7] Ltd Redpod(CHINA)CO. **Biodegradable polyester**. เข้าถึงเมื่อ 5 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก http://www.redpod.com.cn/manufacturing/biodegradable_plastics.htm

[8] Ewa Rudnik. (2008). Compostable Polymer Materials Chapter 3 - Properties and applications. Amsterdam: Elsevier

[9] สำนักหอสมุดและศูนย์สารสนเทศวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. **พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ**. เข้าถึงเมื่อ 5 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก http://siweb.dss.go.th/repack/fulltext/IR12.pdf

[10] กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. สำนักงานนวัตกรราแห่งชาติ. **แผนที่นำทางแห่งชาติ การพัฒนาอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ (พ.ศ. 2551-2555)**. เข้าถึงเมื่อ 5 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก http://www.nia.or.th/bioplastics/download/ROADMAP.pdf

[11] PACKAGING INTELLIGENCE UNIT. **Polybutyrate adipate terephthalate (PBAT)**.

เข้าถึงเมื่อ 5 กรกฎาคม 2559. เข้าถึงได้จาก http://packaging.oie.go.th/new/admin_control/file_technology/1207635894.pdf

[12] โอสถสภา. **ปุ๋ยเพื่อการเกษตรยั่งยืน**. Editor 2551. สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

[13] N. Azouaou, Z. Sadaoui, A. Djaafri and H. Mokaddem. (2010). "Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: equilibrium, kinetics and thermodynamics." **J Hazard Mater** 184, 1-3: 126-34.

[14] George Z. Kyzas. (2012). "Commercial Coffee Wastes as Materials for Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions." **Materials** 5, 10: 1826-1840.

[15] Jurgita Seniūnaitė, Rasa Vaiškūnaitė and Violeta Bolutienė. (2014). "Coffee grounds as an adsorbent for copper and lead removal form aqueous solutions." **The 9th International Conference "Environmental Engineering 2014**"

[16] Kanchalar Keeratirawee. (2015). "Coffee Residue-Based Adsorbent for Ammonia Removal from Aqueous Solution." **International Conference on Advances in Agricultural, Biological & Environmental Sciences (AABES-2015) July 22-23, 2015 London(UK)**

[17] เมธิณี ศรีอักขรกุล, ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์. (2550). **การศึกษาสมบัติด้านการดูดและคายซับของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผสมสารดูดความชื้นสำหรับการใช้งานทางการเกษตร**. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

[18] Aekartit Boonprasertpoh, Duanghathai Pentrakoon and J. Junkasem. (2017). **Investigating rheological, morphological and mechanical properties of PBS/PBAT blends**.

[19] B. W. Chieng, N. A. Ibrahim and W. M. Z. Wan Yunus. (2010). "Effect of organo-modified montmorillonite on poly(butylene succinate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites." **Express Polymer Letters** 4, 7: 404-414.

[20] Rajendran Muthuraj, Manjusri Misra and Amar Kumar Mohanty. (2014). "Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation." **Journal of Polymers and the Environment** 22, 3: 336-349.

[21] Piming Ma, Denka G. Hristova-Bogaerds, Pieter Jan Lemstra, Yong Zhang and

Shifeng Wang. (2012). "Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS Blends via In situ Compatibilization Using Dicumyl Peroxide as a Free-Radical Grafting Initiator." **Macromolecular Materials and Engineering** 297, 5: 402-410.

[22] D. J. Kim, W. S. Kim, Dong-ho Lee, K. E. Min, L. S. Park, I. K. Kang, I. R. Jeon and K. H. Seo. (2001). "Modification of poly(butylene succinate) with peroxide: Crosslinking, physical and thermal properties, and biodegradation." **Journal of Applied Polymer Science** 81, 1115-1124.

[23] Deyun Ji, Zhengying Liu, Xiaorong Lan, Feng Wu, Banghu Xie and Mingbo Yang. (2014). "Morphology, rheology, crystallization behavior, and mechanical properties of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate)/dicumyl peroxide reactive blends." **Journal of Applied Polymer Science** 131, 3:

[24] Cox W. P., Merz E. H. (1958). "Correlation of dynamic and steady flow viscosities." **Journal of Polymer Science** 28, 118: 619-622.

[25] TA instrument. **Understanding Rheology of Thermoplastic polymers** เข้าถึงเมื่อ 20 กรกฎาคม 2561. เข้าถึงได้จาก http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN013_V_1_U_Thermoplast.pdf

[26] Takashi Fujimaki. (1998). "Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction." **Polymer Degradation and Stability** 59, 1: 209-214.

[27] K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos and D. N. Bikiaris. (2006). "Effect of molecular weight on thermal degradation mechanism of the biodegradable polyester poly(ethylene succinate)." **Thermochimica Acta** 440, 2: 166-175.

[28] Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo and W. Karunasena. (2013). "A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres." **Materials & Design** 47, 424-442.

[29] S. Rengaraj, Cheol Kyun Joo, Younghun Kim and Jongheop Yi. (2003). "Kinetics of removal of chromium from water and electronic process wastewater by ion exchange resins: 1200H, 1500H and IRN97H." **Journal of Hazardous Materials** 102, 2: 257-275.

[30] Cheung WH, Ng JCY and Mckay G. (2003). "Kinetic analysis of the sorption of copper(II) ions on chitosan." **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**

78, 5: 562-571.

[31] Rajendran Muthuraj, Manjusri Misra and A. K. Mohanty. (2015). "Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions." **Journal of Applied Polymer Science** 132, 27:

[32] ศูนย์วิจัยและพัฒนาประมงชายฝั่งจันทบุรี. **การวิเคราะห์แอมโมเนีย**. เข้าถึงเมื่อ 7 สิงหาคม 2561. เข้าถึงได้จาก https://www.fisheries.go.th/cf-chan/visit-water-room/ammonia/ammonia-page.htm

มหาวิทยาลัยศิลปากร

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	กฤติน บ่อแก้ว
วัน เดือน ปี เกิด	10 กรกฎาคม 2535
สถานที่เกิด	กาญจนบุรี
วุฒิการศึกษา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) ปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	11/7 ซ.สันติสุข ถ.แสงชูโต ต.บ้านใต้ อ.เมือง จ.กาญจนบุรี
ผลงานตีพิมพ์	Kittin Borkaew and Nattakarn Hongsriphan “Biodegradable composite films from Bio-PBS and spent coffee grounds.” Proceeding in the 1st Materials Research Society of Thailand International Conference, Chiang Mai, Thailand, October 31-November 3, 2017
รางวัลที่ได้รับ	ทุนการศึกษาและทุนนักศึกษาผู้ช่วยสอน จากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีพ.ศ. 2558-2560

มหาวิทยาลัยศิลปากร