



การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอไมด์11



โดย
นางสาวศิริประภา แทบทาม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอไมด์11



โดย
นางสาวศิริประภา แทบทาม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

PROPERTIES OF POLYMER BLENDS BETWEEN POLY(LACTIC ACID) AND
POLYAMIDE11



By
MISS Siraprapa THAPTHAM

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 2018

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

59402208 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด, ไนลอน 11, พอลิเมอร์เบลนด์

นางสาว ศิริประภา แพบทาม: การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและพอลิเอไมด์11 อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : รองศาสตราจารย์ ดร. ญัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์

พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เป็นไบโอพอลิเมอร์ที่กำลังเป็นที่นิยม แต่ด้วยข้อจำกัดในเรื่องของความเปราะจึงไม่สามารถใช้งานได้หลากหลาย จึงมีแนวคิดในการใช้ไนลอน 11 (PA11) ซึ่งเป็นไบโอพอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่ดีในเรื่องของความทนต่อแรงกระแทก มาช่วยปรับปรุงข้อด้อยของ PLA ซึ่งในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ และเพื่อเปรียบเทียบพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA ในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนดังต่อไปนี้ ขั้นแรกเป็นขั้นการเตรียม PLA-g-MA ด้วยวิธีการหลอมผสมแบบเกิดปฏิกิริยา จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์การกราฟต์ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR และหาปริมาณการกราฟต์ด้วยเทคนิคการไทเทรต ซึ่งจากผลการทดสอบยืนยันได้ว่าการกราฟต์ของ MA บนสายโซ่ของ PLA และมีปริมาณการกราฟต์ 1.17% ขั้นตอนที่ 2 เป็นขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ PA11 โดยเตรียมที่อัตราส่วน 100/0 70/30 60/40 50/50 40/60 30/70 และ 0/100 ส่วนในสูตรที่มีการเติม PLA-g-MA จะเติมลงไปปริมาณ 5 phr ขั้นตอนที่ 3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเทคนิค SEM Impact testing Tensile testing Rheometer DMA DSC และ POM จากผลของ SEM พบว่าเมื่อมีการเติม PLA-g-MA ทำให้ลดการเกิด Pull out ของพอลิเมอร์เบลนด์ได้ และพบว่าที่อัตราส่วนเดียวกันการเติม PLA-g-MA ส่งผลให้ค่า Impact strength และค่า %Elongation at break มีค่าสูงขึ้น อีกทั้งยังส่งผลให้ค่าความหนืด และค่า Storage modulus เพิ่มขึ้นด้วย ส่วนค่า Tan (δ) ของ PLA พบว่ามีการเลื่อนตำแหน่งไปใกล้กับค่าของไนลอน 11 ซึ่งแสดงให้เห็นความเข้ากันได้มากขึ้นเมื่อมีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ ส่วนผลจาก DSC แสดงให้เห็นว่าเมื่อมีการเติม PA11 ทำให้สามารถเห็นอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ของ PLA ได้ แสดงให้เห็นว่า PA11 ทำหน้าที่เสมือนสารก่อผลึกให้กับ PLA ซึ่งผลของ POM สอดคล้องกับผลของ DSC คือ โมเลกุลของ PLA สามารถตกผลึกได้เร็วขึ้น และมีขนาดของสเฟียรูไลต์ที่เล็กลงเมื่อเติม PA11

59402208 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Poly(lactic acid), Polyamide 11, Polymer blend

MISS SIRAPRAPA THAPTHAM : PROPERTIES OF POLYMER BLENDS BETWEEN POLY(LACTIC ACID) AND POLYAMIDE11 THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR NATTAKARN HONGSRIPHAN, D.Eng.

Poly(lactic acid) (PLA) is a biodegradable polymer but it is brittle polymer. This drawback could be resolved by blending PLA with tougher polymers. Polyamide 11 (PA11) is a bio-based polymer that has high toughness. The purpose of this research was to study the influence of polymer blend ratio and to compare the polymer blend with and without addition PLA-g-MA. The research consisted of 3 parts. The first part started with the preparation of PLA-g-MA by using the reactive blending process, and then the grafting was characterized by FTIR and NMR. The degree of grafting was also determined by titration. From characterization, it indicated that PLA-g-MA was successfully prepared via reactive extrusion having the degree of grafting of 1.17%. The second part was the preparation of polymer blend between PLA and PA11 with weight ratios of 100/0, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, and 0/100 wt%, which PLA-g-MA of 5 phr was added as the compatibilizer in the reactive blend formula. For the last part, the polymer blends with and without PLA-g-MA were characterized using SEM, impact testing, tensile testing, rheometer, DMA, DSC, and POM. SEM results indicated that the addition of PLA-g-MA could decrease the pull-out of the dispersed phases. At the same weight ratio, the addition of PLA-g-MA increased impact strength and elongation at break of the blends. Complex viscosity and storage modulus were also increased. Moreover, $\tan(\delta)$ was shifted indicating the improved compatibility when added compatibilizer into polymer blends. DSC results showed that the T_c of PLA was observed when adding PA11. This implied that PA11 phases acted as a nucleating agent for PLA crystallization. POM studies correlated well with the DSC results showing that PLA molecules could crystallize faster and had smaller spherulite sizes when added PA11.

กิตติกรรมประกาศ

การดำเนินงานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยความช่วยเหลือจาก รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ในการสละเวลาให้คำปรึกษา และคอยชี้แนะแนวทางการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนช่วยแก้ไขปัญหาต่างๆ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ อาจารย์เป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เข้มชะปะบุตร และรองศาสตราจารย์ ดร. จุฑารัตน์ ปรีชญาวารากร ที่สละเวลามาเป็นประธานและคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์นี้ ตลอดจนให้คำแนะนำในการนำไปปรับใช้และแก้ไขให้งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผ่านลุล่วงไปได้ ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. จันท์ฉาย ทองปิ่น ในการอนุเคราะห์ 2,5-bis(tertbutylperoxy)-2,5-dimethylhexane และขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านของภาควิชา วิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่อบรมสั่งสอนและให้วิชาความรู้ที่ตีเสมอมา

ขอขอบคุณบุคลากรทุกท่านของภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ทำงานวิจัยและเครื่องมือทดสอบ ขอขอบคุณคุณพินิจ เจียนระลึก ในการให้คำปรึกษาและอำนวยความสะดวกในการติดต่อ ขอยืมอุปกรณ์ ขอขอบคุณคุณไพโรจน์ ตั้งศุภราช ในการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ

ขอบคุณเพื่อนๆ นักศึกษาปริญญาโททุกคนที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และคอยเป็น กำลังใจให้กันเสมอ และขอบคุณพี่ๆ น้องๆ ทุกคนสำหรับมิตรภาพที่ดีที่มีให้กันมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ที่ส่งเสียเลี้ยงดู อบรม สั่งสอน และคอยเป็น กำลังใจที่สำคัญในเรื่องต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นด้านการเรียน การดำเนินชีวิต ตลอดจนการเขียนเล่ม วิทยานิพนธ์นี้ให้ผ่านลุล่วงไปได้ด้วยดี

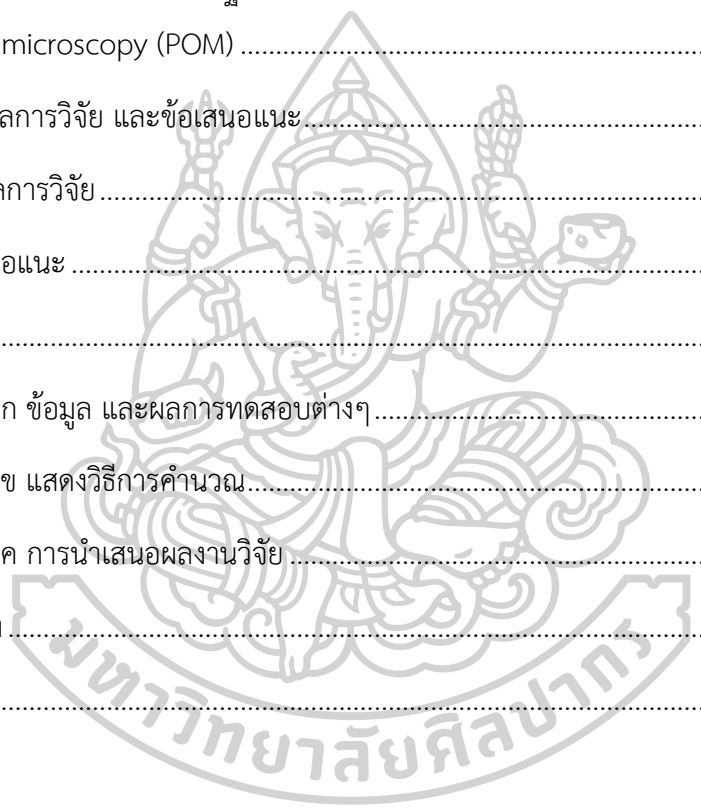
ศิริประภา เทพทาม

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของเรื่อง.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 กรอบแนวคิดของงานวิจัย.....	3
1.4 ขอบเขตการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย.....	4
1.5 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัยโดยสรุป.....	4
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	6
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) [2, 8].....	7
2.2 ไนลอน 11 (Polyamide11, PA11) [4, 10, 11].....	9
2.3 พอลิเมอร์เบลนด์ (Polymers blends) [5].....	12
2.4 สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) [5, 12].....	13
2.5 พฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ [14, 15].....	14
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	29

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	29
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	30
3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	31
3.3.1 การเตรียมสารเพิ่มความเข้ากันได้แบบการเกิดปฏิกิริยา (Reactive compatibilization) และการวิเคราะห์การหว่านล้อมการกราฟต์.....	31
3.3.2 การเตรียมและการขึ้นรูปเพื่อใช้สำหรับการทดสอบพอลิเมอร์เบลนด์.....	34
3.3.3 การทดสอบสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้.....	37
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	43
4.1 การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) อย่างพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA).....	44
4.1.1 ผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR).....	44
4.1.2 ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของ PLA-g-MA ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR).....	46
4.1.3 ผลจากการวิเคราะห์หาปริมาณของการกราฟต์ด้วยเทคนิคการไทเทรต (Titration)...	48
4.1.4 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ PLA-g-MA จากผลที่ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ FTIR และการไทเทรต.....	49
4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 ทั้งที่มีการเติมและไม่มีการเติม PLA-g-MA.....	51
4.2.1 ผลจากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM).....	51
4.2.2 ผลจากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Impact tester universal testing machine	56
4.2.3 ผลจากการทดสอบความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Universal testing machine.....	57

4.2.4 ผลจากการศึกษาสมบัติการไหลด้วยเครื่อง Rotational rheometer แบบใช้แผ่นคู่ขนาน (Parallel plate).....	60
4.2.5 ผลจากการศึกษาการวิเคราะห์ความร้อนเชิงกลแบบไดนามิกส์ด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA)	63
4.2.6 ผลจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)	68
4.2.7 ผลจากการศึกษาสัณฐานวิทยาการเกิดผลึกด้วยเทคนิค Polarized optical microscopy (POM)	75
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	81
5.1 สรุปผลการวิจัย	81
5.2 ข้อเสนอแนะ	83
ภาคผนวก.....	84
ภาคผนวก ก ข้อมูล และผลการทดสอบต่างๆ	85
ภาคผนวก ข แสดงวิธีการคำนวณ.....	95
ภาคผนวก ค การนำเสนอผลงานวิจัย	100
รายการอ้างอิง.....	109
ประวัติผู้เขียน.....	113



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติเชิงกลของ Neat PLA, Neat PA11 และ PLA/PA11 ที่อัตราส่วน 50/50 ทั้งสูตรที่เติมไม่เติม PEO และ PEG เป็น Plasticizer [17].....	20
ตารางที่ 2.2 แสดงตำแหน่งของ IR bands ของ PLA, MA, TPU และ TPE.....	24
ตารางที่ 2.3 ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จาก GPC และแสดงปริมาณแอนไฮโดรด์ที่มีอยู่ใน PLA-g-MA .	26
ตารางที่ 2.4 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ DSC.....	27
ตารางที่ 3.1 แสดงชื่อย่อ และสัดส่วนที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งที่มีการเติม และไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLA-g-MA.....	35
ตารางที่ 4.1 แสดง IR spectrum ของพอลิแลคติกแอซิด (Neat PLA).....	45
ตารางที่ 4.2 แสดง IR spectrum ของพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮโดรด์ (PLA-g-MA)	45
ตารางที่ 4.3 แสดงข้อมูลการไทเทรต PLA-g-MA ด้วย KOH.....	49
ตารางที่ 4.4 แสดงค่า Complex viscosity ที่ความถี่ 10 และ 100 rad/s ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11.....	62
ตารางที่ 4.5 แสดงค่า Storage modulus (E') ที่อุณหภูมิ 60 และ 90 °C และค่า $\tan(\delta)$ ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11.....	67
ตารางที่ 4.6 แสดงค่า T_g , T_c และ T_m ที่ได้จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA.....	72
ตารางที่ 4.7 แสดงค่า ΔH_c , ΔH_{cc} , ΔH_m และปริมาณผลึก (X_c) ของ PLA ที่ได้จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA.....	73
ตารางที่ 4.8 แสดงค่า ΔH_c , ΔH_m และปริมาณผลึก (X_c) ของไนลอน 11 ที่ได้จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA.....	74

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด [9].....	7
ภาพที่ 2.2 แสดงโครงสร้างไอโซเมอร์ชนิด L และ D [9]	8
ภาพที่ 2.3 แสดงแผนผังการผลิตพอลิแลคติกแอซิดด้วยกระบวนการต่างๆ [8]	8
ภาพที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของไนลอน 11 [11].....	10
ภาพที่ 2.5 แสดงแผนผังการผลิตพอลิเอไมด์ [4].....	10
ภาพที่ 2.6 แสดงแผนผังการผลิตไนลอน 11 จากน้ำมันละหุ่ง [10].....	11
ภาพที่ 2.7 แสดงค่าทนต่อแรงกระแทกของพอลิเอไมด์ชนิดต่างๆ [4].....	12
ภาพที่ 2.8 แสดงการเพิ่มความเข้ากันได้แบบการทำโคพอลิเมอร์ [13].....	14
ภาพที่ 2.9 แสดงภาพการศึกษาสัณฐานวิทยาการตกผลึกของ PLA.....	15
ภาพที่ 2.10 แสดง Complex viscosity ของ PLA และ PA11 ที่เป็นฟังก์ชันของความถี่ที่ 200 องศาเซลเซียส [16].....	16
ภาพที่ 2.11 แสดงกราฟที่ได้จากการทดสอบ WAXS ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 [16]	17
ภาพที่ 2.12 แสดงภาพที่ได้จากการทดสอบ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 [16]..	18
ภาพที่ 2.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Interfacial tension กับเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของ Plasticizer ด้วยวิธีการ Neumann triangle (NT) [17]	19
ภาพที่ 2.14 แสดงแผนผังการผสมในระบบที่มีการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ [18].....	21
ภาพที่ 2.15 แสดงภาพจากการทดสอบ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 ที่อัตราส่วน	21
ภาพที่ 2.16 การเสนอถึงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นระหว่าง PLLA กับ MA [19].....	22
ภาพที่ 2.17 แสดงสเปกตรัม ATR-FTIR ของ PLA และ PLA-g-MA.....	23

ภาพที่ 2.18 แสดงภาพจากการทดสอบ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ของ PLA กับ TPU และ BioPE ทั้งในกรณีที่มีการเติม และไม่มี การเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้	24
ภาพที่ 2.19 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของ PLA กับ MA โดยการใช้ Luperox [®] L101 เป็นสารริเริ่มในการเกิดปฏิกิริยา.....	25
ภาพที่ 2.20 แสดงค่า Tensile modulus ของคอมพอสิตในแต่ละสูตรการผสม	25
ภาพที่ 2.21 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ Tensile ที่การเติม PLA-g-MA คงที่ที่ 5 phr โดยมีการใช้อัตราส่วนระหว่าง MA และ Initiator ที่แตกต่างกัน	26
ภาพที่ 2.22 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ Tensile โดยมีการใช้อัตราส่วนระหว่าง MA และ Initiator ที่คงที่ที่ 20:2 และที่การเติม PLA-g-MA ปริมาณ 3 และ 5 phr	27
ภาพที่ 2.23 แสดงภาพที่ได้จากการทดสอบ SEM โดยมีการใช้อัตราส่วนระหว่าง MA และ Initiator ที่คงที่ที่ 20:2 และที่การเติม PLA-g-MA ปริมาณ 3 และ 5 phr	28
ภาพที่ 3.1 แสดงเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Co-rotating twin screw extruder)	32
ภาพที่ 3.2 แสดงเครื่อง Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR)	32
ภาพที่ 3.3 แสดงเครื่อง Nuclear magnetic resonance (¹ H-NMR).....	33
ภาพที่ 3.4 แสดงเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Co-rotating twin screw extruder)	36
ภาพที่ 3.5 แสดงเครื่องฉีดพลาสติก (Injection molding machine).....	36
ภาพที่ 3.6 แสดงเครื่องอัดขึ้นรูปพลาสติก (Compression molding).....	37
ภาพที่ 3.7 แสดงเครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM).....	38
ภาพที่ 3.8 แสดงเครื่องทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (Impact testing machine).....	38
ภาพที่ 3.9 แสดงเครื่องทดสอบแรงดึงและแรงกดอเนกประสงค์ (Universal testing machine) ...	39
ภาพที่ 3.10 แสดงเครื่อง Rotational rheometer.....	40
ภาพที่ 3.11 แสดงเครื่อง Rotational rheometer.....	41
ภาพที่ 3.12 แสดงเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)	41
ภาพที่ 3.13 แสดงเครื่อง Polarized optical microscope (POM).....	42
ภาพที่ 4.1 แสดง IR spectrum ของ Neat PLA และ PLA-g-MA ที่ได้จาก การทดสอบ FTIR	45

ภาพที่ 4.2 แสดง ^1H NMR spectrum ของ Neat PLA	47
ภาพที่ 4.3 แสดง ^1H NMR spectrum ของ PLA-g-MA.....	47
ภาพที่ 4.4 แสดงภาพขยาย ^1H NMR spectrum ของ PLA-g-MA.....	48
ภาพที่ 4.5 แสดงปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดการกราฟต์ของ MA บนสายโซ่ของ PLA โดยมี Luperox101 XL45 เป็นตัวริเริ่มการเกิดปฏิกิริยา	50
ภาพที่ 4.6 แสดงภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการหักชิ้นงานในไนโตรเจนเหลวของ PLA ทั้งที่เติมและไม่เติม PLA-g-MA โดยมีกำลังขยาย 1000 เท่า.....	52
ภาพที่ 4.7 แสดงภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการหักชิ้นงานในไนโตรเจนเหลวของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่เติมและไม่เติม PLA-g-MA ที่อัตราส่วนการผสม PLA70PA30 PLA70PA30G5 PLA60PA40 PLA60PA40G5 PLA50PA50 และ PLA50PA50G5 โดยมีกำลังขยาย 3000 เท่า.....	53
ภาพที่ 4.8 แสดงภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการหักชิ้นงานในไนโตรเจนเหลวของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่เติมและไม่เติม PLA-g-MA ที่อัตราส่วนการผสม PLA40PA60 PLA40PA60G5 PLA30PA70 PLA30PA70G5 PA100 และ PA100G5 โดยมีกำลังขยาย 3000 เท่า.....	54
ภาพที่ 4.9 แสดงแผนภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่อัตราส่วนต่างๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 (ไม่เติม PLA-g-MA) ด้วยการผสมที่อุณหภูมิ 210-235 °C.....	55
ภาพที่ 4.10 แสดงแผนภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่อัตราส่วนต่างๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 (เติม PLA-g-MA) ด้วยการผสมที่อุณหภูมิ 210-235 °C	55
ภาพที่ 4.11 แสดงความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA	57
ภาพที่ 4.12 แสดงความต้านต่อแรงดึงของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA.....	59
ภาพที่ 4.13 แสดงเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA	59
ภาพที่ 4.14 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Complex viscosity กับ Angular frequency..	61
ภาพที่ 4.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Complex viscosity กับ Angular frequency..	61

ภาพที่ 4.16 แสดงการตัดสายโซ่แบบ β -scission ของ PLA a) เมื่อ Free radical เกิดบริเวณสายโซ่หลักของ PLA b) เมื่อ Free radical เกิดบริเวณตำแหน่งโครงสร้างของ MA.....	63
ภาพที่ 4.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E') กับอุณหภูมิ.....	64
ภาพที่ 4.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E') กับอุณหภูมิ.....	65
ภาพที่ 4.19 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tan (δ) กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA.....	66
ภาพที่ 4.20 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tan (δ) กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติม PLA-g-MA.....	66
ภาพที่ 4.21 แสดง DSC thermogram ในขั้นตอนของการหล่อเย็น (Cooling).....	69
ภาพที่ 4.22 แสดง DSC thermogram ในขั้นตอนของการหล่อเย็น (Cooling).....	69
ภาพที่ 4.23 แสดง DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (Second heat)..	71
ภาพที่ 4.24 แสดง DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (Second heat)..	71
ภาพที่ 4.25 แสดงการเกิดผลึกของ PLA100 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM	76
ภาพที่ 4.26 แสดงการเกิดผลึกของ PLA70PA30 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM	76
ภาพที่ 4.27 แสดงการเกิดผลึกของ PLA60PA40 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM	77
ภาพที่ 4.28 แสดงการเกิดผลึกของ PLA50PA50 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM	77
ภาพที่ 4.29 แสดงการเกิดผลึกของ PLA40PA60 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM	77
ภาพที่ 4.30 แสดงการเกิดผลึกของ PLA30PA70 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM	78
ภาพที่ 4.31 แสดงการเกิดผลึกของ PA100 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM	78
ภาพที่ 4.32 แสดงการเกิดผลึกของ PLA100G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM	78
ภาพที่ 4.33 แสดงการเกิดผลึกของ PLA70PA30G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM.....	79
ภาพที่ 4.34 แสดงการเกิดผลึกของ PLA60PA40G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM.....	79
ภาพที่ 4.35 แสดงการเกิดผลึกของ PLA50PA50G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM.....	79
ภาพที่ 4.36 แสดงการเกิดผลึกของ PLA40PA60G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM.....	80

ภาพที่ 4.37 แสดงการเกิดผลึกของ PLA30PA70G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM..... 80

ภาพที่ 4.38 แสดงการเกิดผลึกของ PA100G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM..... 80



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของเรื่อง

ในปัจจุบันพบว่ามีการใช้งานไบโอพอลิเมอร์ (Biopolymer) ที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องในแต่ละปี อันเนื่องมาจากราคาน้ำมันในตลาดโลกค่อนข้างผันผวน และมีแนวโน้มที่สูงขึ้น จึงอาจทำให้พอลิเมอร์ที่ผลิตจากปิโตรเลียมมีต้นทุนที่สูงตามไปด้วย ดังนั้นไบโอพอลิเมอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบทางการเกษตรจึงได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากราคาต้นทุนไม่ผันผวนไปตามราคาน้ำมันในตลาดโลก และที่สำคัญคือยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย โดยไบโอพอลิเมอร์มีการปล่อยแก๊สเรือนกระจกน้อยกว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากปิโตรเลียมไม่ต่ำกว่าร้อยละ 20 [1] และนี่เองจึงเป็นเหตุผลที่มีการใช้งานไบโอพอลิเมอร์มากขึ้น ซึ่งไบโอพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรได้แก่ พอลิแลคติกแอซิด ไบโอพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลต ไบโอพอลิโพรพิลีน ไบโอพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลต และไนลอน 11 เป็นต้น

พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) เป็นไบโอพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตร โดยผ่านกระบวนการหมักวัตถุดิบจำพวกอ้อย ข้าวโพด จนเกิดเป็นน้ำตาลขึ้น จากนั้นเปลี่ยนน้ำตาลให้เป็นกรดแลคติก (Lactic acid) แล้วจึงนำกรดแลคติกที่ได้ไปผ่านกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Polymerization) จนกลายเป็นพอลิแลคติกแอซิดขึ้น [2] ซึ่งในปัจจุบันพบว่า PLA ได้ถูกนำมาใช้งานมากขึ้น ไม่ว่าจะเป็นทางด้านบรรจุภัณฑ์ ด้านการแพทย์ และด้านการเกษตร โดยในปี 2016 ประเทศไทยเองได้มีการจัดตั้งโรงงานผลิตพลาสติกชีวภาพ (Polylactic acid bioplastics plant) ซึ่งเป็นบริษัทในเครือกลุ่มคอร์เบีย (Corbion b v) ประเทศเนเธอร์แลนด์ [3] การลงทุนนี้เองที่ทำให้ประเทศไทยเป็นแหล่งการผลิตเม็ดพลาสติกพอลิแลคติกแอซิดที่สำคัญ และมีแนวโน้มที่มีการใช้งานมากขึ้นในอนาคต โดยไม่ต้องพึ่งพาการนำเข้าจากต่างประเทศ ดังนั้นเพื่อให้ PLA มีการใช้งานที่หลากหลายมากขึ้นในด้านของอุตสาหกรรมยานยนต์ และอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะนำไนลอน 11 (Polyamide11, PA11) มาทำการหลอมผสม โดย PA11 เป็นไบโอพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรอย่างน้ำมันละหุ่ง (Castor oil) ซึ่งมีสมบัติที่ดีทั้งในด้านการทนต่อแรงกระแทก ความแข็งแรงเชิงกล การทนต่อสารเคมีต่างๆ และยังเสถียรต่อแสง หรือรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) อีกด้วย [4] เห็นได้ว่าสมบัติที่ดีของ PA11 ที่ได้กล่าวมานี้ จึงสามารถปรับปรุงสมบัติต่างๆของ PLA ให้ดีขึ้นทั้งในด้านการทนต่อแรงกระแทก ความแข็งแรง

เชิงกลที่ดีขึ้น การทนต่อสารเคมีต่างๆ รวมไปถึงการทนต่อแสงหรือรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) ได้มากยิ่งขึ้น

อย่างไรก็ตาม พบว่าการหลอมผสมร่วมกันระหว่าง PLA และ PA11 เกิดความไม่เข้ากันหรือเกิดการแยกเฟสขึ้น ดังนั้นผู้วิจัยเองจึงมีแนวคิดที่จะเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ลงไปในการหลอมผสม ซึ่งโดยหลักการแล้วมีวิธีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้อยู่ 3 วิธี ได้แก่ 1) การเติมองค์ประกอบที่สามลงไปเป็นปริมาณเล็กน้อยเพื่อให้พอลิเมอร์ทั้งสองเฟสเข้ากันได้มากขึ้นซึ่งอาจเป็นการเติมตัวทำละลายร่วม หรืออาจเป็นการเติมสารพวก Plasticizer 2) การเติม Core-shell copolymer ปริมาณ ≤ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างโฮโมพอลิเมอร์ในระบบการผสม และ 3) กระบวนการเพิ่มความเข้ากันได้โดยการเกิดปฏิกิริยา (Reactive compatibilization) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เพิ่มอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์เบลนด์และทำให้สัณฐานวิทยามีความละเอียดมากขึ้นโดยการสร้างพันธะเคมีระหว่างโฮโมพอลิเมอร์ทั้งสอง ซึ่งอาจทำได้โดยนำโฮโมพอลิเมอร์ชนิดแรกมาทำการดัดแปรเพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยหมู่ฟังก์ชันนี้ต้องสามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับพอลิเมอร์ชนิดที่สองด้วย [5, 6] โดยผู้วิจัยเลือกเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้แบบที่สามที่เป็นกระบวนการเพิ่มความเข้ากันได้โดยการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งได้มีการเลือกใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride, MA) เป็นสารที่ใช้ในการเชื่อมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยที่โครงสร้างของ MA มีทั้งส่วนที่เป็นพันธะคู่และส่วนที่เป็นหมู่คาร์บอกซิลิกแอซิดที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ทั้งสองได้ ดังนั้นในขั้นตอนแรกทำการสังเคราะห์ตัวกราฟต์ขึ้น โดยนำ PLA มาทำปฏิกิริยากับ MA ก่อนซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ของ MA ได้เป็นพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) จากนั้นจึงนำไปหลอมผสมกับ PLA และ PA11 ซึ่งส่วนที่เป็นหมู่คาร์บอกซิลิกแอซิดสามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีได้กับหมู่อะมิโนของ PA11 [7] ซึ่งจากการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้นี้เองที่จะทำให้เฟสของพอลิเมอร์ทั้งสองมีความเข้ากันได้มากขึ้น

และจากเหตุผลที่ได้กล่าวมาข้างต้นจึงทำให้ผู้วิจัยมีแนวคิดที่จะปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) ที่มีสมบัติด้อยในเรื่องของความเหนียว และไม่ทนต่อแรงกระแทก ทั้งนี้เพื่อการใช้งานที่หลากหลายของ PLA ในด้านของอุตสาหกรรมยานยนต์ และอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ โดยนำ PLA มาหลอมผสมกับไนลอน 11 (Polyamide11, PA11) และใช้พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MAH) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ซึ่ง PA11 ช่วยให้ PLA มีสมบัติที่ดีขึ้นในเรื่องของสมบัติด้านความเหนียว แล้วจึงทำการศึกษาสมบัติเชิงกล

ลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติทางด้านการไหล สมบัติทางความร้อน รวมไปถึงการศึกษาสัณฐานวิทยาการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นด้วย ทั้งนี้เพื่อเป็นการศึกษาถึงความเป็นไปได้ในการประยุกต์นำพอลิเมอร์เบลนด์นี้ไปใช้ในอุตสาหกรรมที่ได้กล่าวไปข้างต้นได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกล ลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติทางด้านการไหล สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาการเกิดผลึกของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและไนลอน 11

1.2.2 เพื่อเปรียบเทียบพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและไนลอน 11 ทั้งที่มีการเติมและไม่เติมพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกล ลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติทางด้านการไหล สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น

1.3 กรอบแนวคิดของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะศึกษาพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ PA11 ซึ่งพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดนี้เป็นไบโอพอลิเมอร์ที่ผลิตมาจากชีวมวล (Bio-based) จึงทำให้สามารถผลิตพอลิเมอร์ได้โดยไม่ต้องอาศัยกระบวนการทางปิโตรเคมี อีกทั้งยังพบว่า PLA ยังสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพอีกด้วย (Biodegradable) แต่ทว่า PLA ยังมีข้อด้อยที่สำคัญคือ มีความเปราะมาก จึงทำให้มีข้อจำกัดในการใช้งานต่างๆ ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะนำพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงอย่าง PA11 มาทำการเบลนด์ร่วมด้วยเพื่อปรับปรุงสมบัติที่เป็นข้อด้อยดังกล่าว อย่างไรก็ตามพบว่า PLA และ PA11 เกิดความไม่เข้ากันหรือเกิดการแยกเฟสขึ้น จึงมีการสังเคราะห์สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) อย่างพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) เพื่อให้พอลิเมอร์ทั้งสองเฟสนี้สามารถเข้ากันได้มากขึ้น งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลักๆ ดังนี้

1. การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) อย่างพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA)

2. การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 ทั้งที่มีการเติมและไม่มีการเติม PLA-g-MA รวมทั้งการขึ้นรูปสำหรับการเตรียมตัวอย่างทดสอบ

3. การพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 ทั้งที่มีการเติมและไม่มีการเติม PLA-g-MA

1.4 ขอบเขตการศึกษาและข้อจำกัดของงานวิจัย

1.4.1 เม็ดพลาสติก Poly(lactic acid), PLA เกรด Ingeo biopolymer 3052D (NatureWorks LLC)

1.4.2 เม็ดพลาสติกไนลอน 11 (Polyamide11, PA11) เกรด BESNO TL (Arkema)

1.4.3 ทำการสังเคราะห์สารเพิ่มความเข้ากันได้แบบการเกิดปฏิกิริยา (Reactive Compatibilization) พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MAH) โดยการใส่ปริมาณ Luperox® 101 XL45 (2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane) ซึ่งเบลนด์กับแคลเซียมคาร์บอเนตและซิลิกาเป็นสารริเริ่มในการเกิดปฏิกิริยา ในอัตราส่วนคงที่ที่ปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (%wt) ร่วมกับการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้อย่าง Maleic anhydride (MA) ในอัตราส่วนคงที่ที่ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (%wt)

1.5 ขั้นตอนดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

1.5.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลอง วางแผนการทดลอง และจัดซื้อสารเคมีต่างๆ

1.5.3 ดำเนินงานวิจัย

1.5.3.1 การเตรียมสารเพิ่มความเข้ากันได้แบบการเกิดปฏิกิริยา (Reactive-Compatibilization) โดยการใส่ Luperox® 101 XL45 เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา และใช้ Maleic anhydride (MA) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้

- นำเม็ดพอลิแลคติกแอซิดเกรด 3052D ไปทำการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมงก่อนนำมาผสมร่วมกับ MA ปริมาณ 2%wt และ 2,5-bis(tertbutylperoxy)-2,5-dimethylhexane เกรด Luperox® 101 XL45, LU ปริมาณ 0.5 %wt ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหอนคู่ (Co-rotating twin screw extruder) โดยใช้

อุณหภูมิ 160-180 °C ความเร็วรอบสกรู 60 รอบต่อนาที และสารใช้เวลาอยู่ในเครื่องผสม ประมาณ 6 นาที

-ใช้เทคนิค Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR) และเทคนิค นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (Nuclear magnetic resonance, NMR) เพื่อยืนยันถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

-ใช้วิธีการไทเทรต (Titration) ในการหาปริมาณการกราฟต์

1.5.3.2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Co rotating twin-screw extruder) โดยใช้อุณหภูมิ 175-235 °C ความเร็วรอบสกรู 70 รอบต่อนาที และทำการฉีดขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีดพลาสติก (Injection molding) โดยใช้อุณหภูมิ 235 °C กำหนดอัตราส่วนต่างๆดังต่อไปนี้ (ทั้งหมด 14 สูตรการผสม)

-พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 (ไม่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้) (PLA-g-MAH) โดยมีอัตราส่วนเป็น PLA100, PLA70PA30, PLA60PA40, PLA50PA50, PLA40PA60, PLA30PA70 และ PA100

-พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 (มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้, PLA-g-MAH) โดยมีอัตราส่วนเป็น PLA100G5, PLA70PA30G5, PLA60PA40G5, PLA50PA50G5, PLA40PA60G5, PLA30PA70G5 และ PA100G5

1.5.3.3 การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์

-การศึกษาสมบัติเชิงกลโดยยึดมาตรฐานการทดสอบ ASTM D638 ด้วยเครื่อง Universal testing machine

-การทดสอบสมบัติการไหล (Dynamic melt rheology) ด้วยเครื่อง Rotational rheometer โดยการใช้แผ่นคู่ขนาน (Parallel plate) ที่อุณหภูมิ 235 °C

-การวิเคราะห์ความร้อนเชิงกลแบบไดนามิกส์ (Dynamic mechanical thermal analysis) ด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) ที่อุณหภูมิ 25-100 °C

-การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

-การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ในโหมด Heat-Cool-Heat ที่อุณหภูมิ 20 °C ไปจนถึง 230 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C /min

-การศึกษาสัณฐานวิทยาการเกิดผลึกของพอลิเมอร์เบลนด์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, POM) โดยศึกษาที่อุณหภูมิคงที่ที่ 130 °C

1.5.4 วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

1.5.5 นำเสนอส่วนหนึ่งของงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการ

1.5.6 จัดทำรายงานผลการวิจัย

1.5.7 การสอบโครงการวิจัย

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1.6.1 สามารถทราบถึงอัตราส่วนของพอลิเบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานได้

1.6.2 สามารถเตรียมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (PLA-g-MA) เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และไนลอน 11

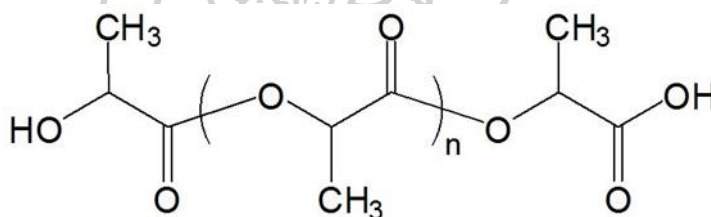
1.6.3 สามารถเพิ่มความเหนียว (Toughness) ให้กับ PLA ได้โดยการเติมไนลอน 11 และการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้อย่าง PLA-g-MA

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) [2, 8]

พอลิแลคติกแอซิด หรือ PLA บางครั้งถูกเรียกว่าพอลิแลคไทด์ (Poly(lactide)) ซึ่ง PLA เป็นไบโอพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตร โดยผ่านกระบวนการหมักวัตถุดิบจำพวกอ้อย ข้าวโพด จนเกิดเป็นน้ำตาลขึ้น จากนั้นเปลี่ยนน้ำตาลให้เป็นกรดแลคติก (Lactic acid) แล้วจึงนำกรดแลคติกที่ได้ไปผ่านกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Polymerization) จนกลายเป็นพอลิแลคติกแอซิดขึ้น ซึ่งนอกจากที่ PLA เป็น Bio-based polymer แล้วยังนับว่าเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพอีกด้วย (Biodegradable polymer) โดยโครงสร้างของ PLA แสดงดังภาพที่ 2.1

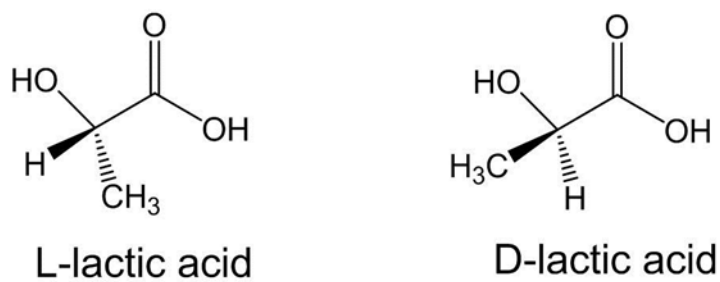


ภาพที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด [9]

โมเลกุลของ Lactic acid

แลคติกแอซิด หรือแลคไทด์ประกอบไปด้วย 2 ไอโซเมอร์คือ L และ D โดยลักษณะโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 2.2 จึงทำให้แลคติกแอซิดมีโมเลกุลทั้งหมด 3 ชนิดคือ

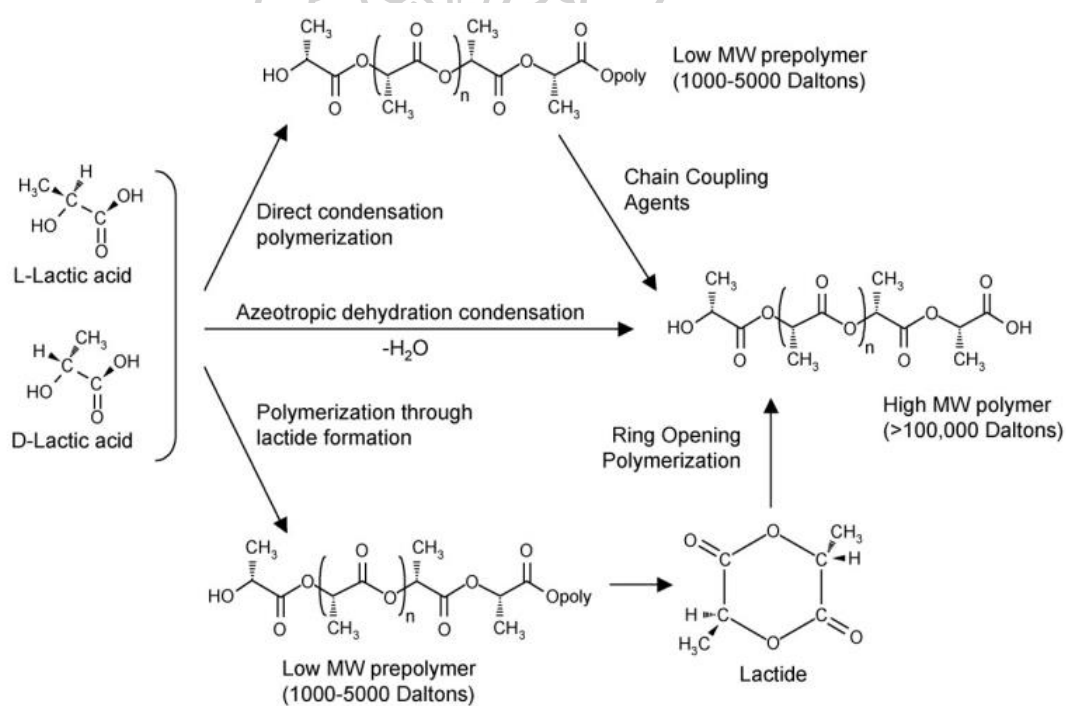
1. L-lactide (LL-lactide) ซึ่งโมเลกุลประกอบไปด้วยไอโซเมอร์ L เท่านั้น
2. D-lactide (DD-lactide) ซึ่งโมเลกุลประกอบไปด้วยไอโซเมอร์ D เท่านั้น
3. Meso-lactide (LD-lactide) ซึ่งโมเลกุลประกอบไปด้วยไอโซเมอร์ L และ D



ภาพที่ 2.2 แสดงโครงสร้างไอโซเมอร์ชนิด L และ D [9]

กระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิดหลักๆมีด้วยกัน 3 วิธีดังต่อไปนี้ (แสดงดังภาพที่ 2.3)

1. Direct condensation polymerization
2. Azeotropic dehydrative condensation
3. Polymerization through lactide formation



ภาพที่ 2.3 แสดงแผนผังการผลิตพอลิแลคติกแอซิดด้วยกระบวนการต่างๆ [8]

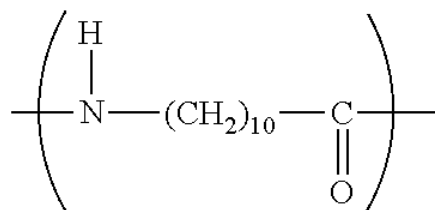
ในกระบวนการ Direct condensation polymerization เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบขั้น (Step polymerization) ซึ่งทำให้ได้ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แล้วจึงนำไปเชื่อมให้โมเลกุลต่อกันเป็นสายโซ่ยาวขึ้นด้วย Chain coupling agent ทำให้ได้ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

ส่วนในกระบวนการ Azeotropic dehydrative condensation เป็นกระบวนการที่มีการเติมตัวทำละลายลงไปเพื่อเป็นการลดความหนืดให้กับระบบ จากนั้นถูกนำไปกลั่นแบบ Azeotrope เพื่อดึงเอาน้ำในระบบออก จะได้ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยกระบวนการนี้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เร็วขึ้น จึงอาจทำให้เกิดการปนเปื้อนเนื่องจากตัวเร่งได้

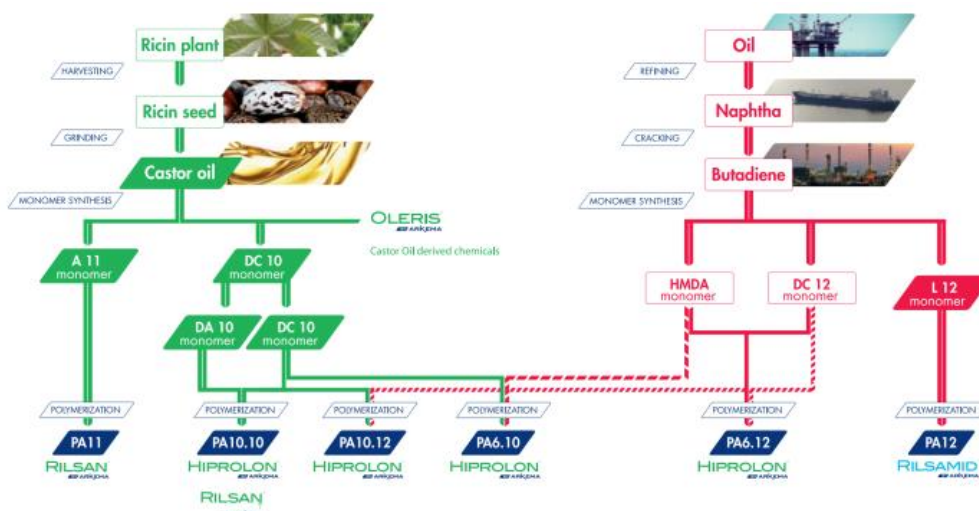
และในกระบวนการ Polymerization through lactide formation เป็นกระบวนการที่มีความคล้ายกับกระบวนการแรก แต่มีการเพิ่มขั้นตอนในการทำให้เกิดเป็นแลคไทด์ก่อนเพื่อเป็นการลดความหนืดให้กับระบบ จากนั้นค่อยทำการสังเคราะห์จากการเปิดวงของแลคไทด์ (Ring opening) ทำให้ได้ PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งข้อดีของกระบวนการนี้ไม่ต้องใช้ตัวทำละลายทำให้มีความบริสุทธิ์สูง

2.2 ไนลอน 11 (Polyamide11, PA11) [4, 10, 11]

พอลิเอไมด์ 11 หรือที่เรียกว่าไนลอน 11 เป็นอนุพันธ์ของหมู่พอลิเอไมด์ ซึ่งอนุพันธ์ของหมู่พอลิเอไมด์ ประกอบไปด้วยพันธะไฮโดรเจนที่มีความแข็งแรงสูง โดยพอลิเอไมด์มีด้วยกันหลากหลายชนิดเช่น PA11, PA12, PA6,10 และ PA10,10 เป็นต้น แสดงดังภาพที่ 2.5 ซึ่งไนลอน 11 เป็นพอลิเอไมด์ที่มีประสิทธิภาพสูง (High-performance polymer) ที่สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตร 100% อย่างน้ำมันละหุ่ง (Castor oil) โดยละหุ่งเป็นพืชที่เจริญเติบโตได้ดีในบริเวณที่แห้งแล้งที่ไม่เหมาะกับการเพาะปลูกพืชชนิดอื่นๆ ทำให้การนำละหุ่งมาใช้ผลิตเป็นเม็ดพลาสติกไนลอน 11 นี้จึงไม่ส่งผลกระทบต่อห่วงโซ่อาหารในระบบนิเวศน์ แม้ว่าไนลอน 11 นี้ผลิตจากวัตถุดิบทางการเกษตร (Bio-based) แต่ไม่ได้เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Non-biodegradable polymer) ซึ่งในปัจจุบันมีบริษัทที่ทำการผลิตไนลอน 11 อย่างบริษัท Arkema โดยใช้ชื่อทางการค้าว่า Rilsan ซึ่งโครงสร้างของไนลอน 11 แสดงดังภาพที่ 2.4

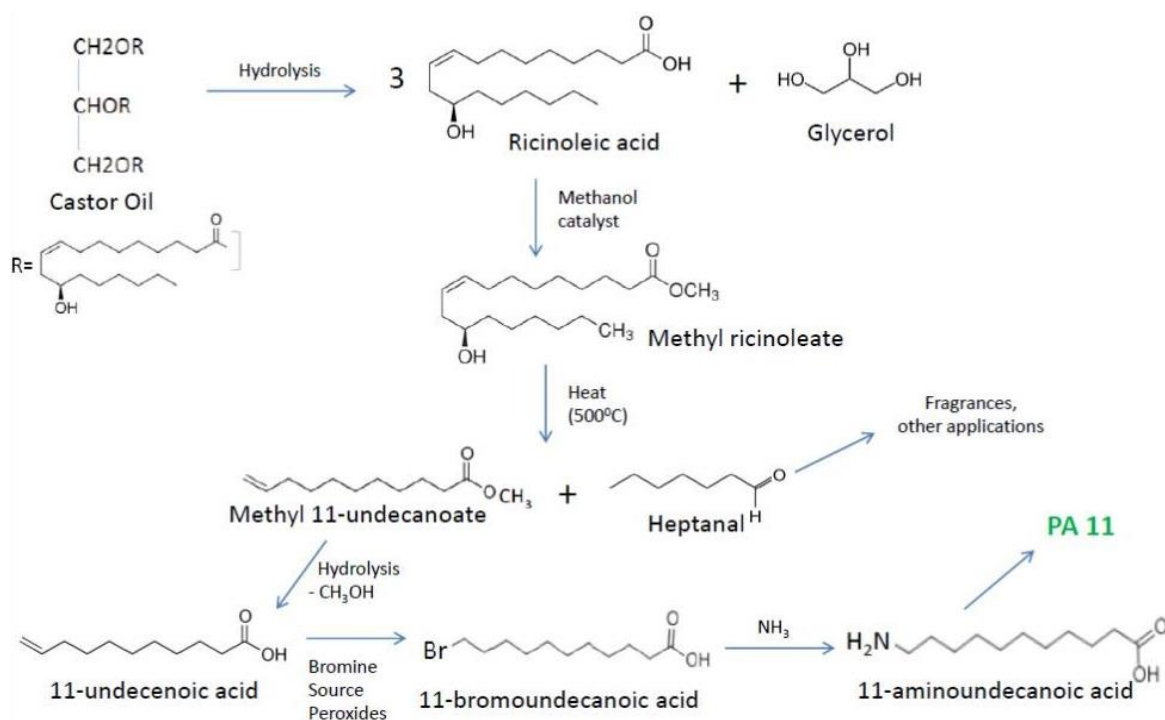


ภาพที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของไนลอน 11 [11]



ภาพที่ 2.5 แสดงแผนผังการผลิตพอลิเอไมด์ [4]

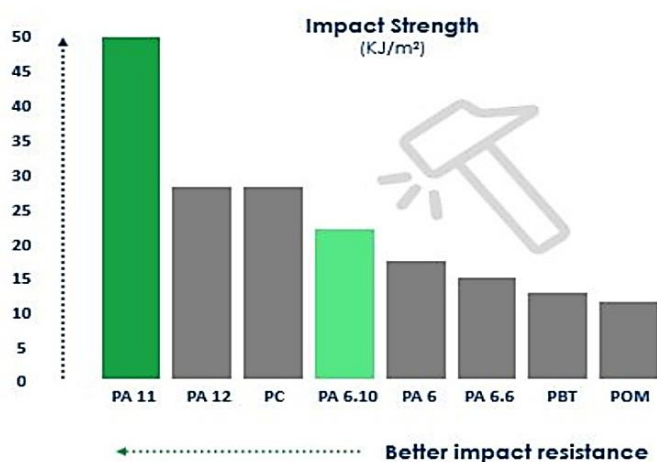
ไนลอน 11 สามารถผลิตได้จากน้ำมันละหุ่งโดยแสดงแผนผังการผลิตดังภาพที่ 2.6 โดยในขั้นแรกน้ำมันละหุ่งถูกไฮโดรไลซ์ (Hydrolyzed) ได้เป็น Ricinoleic acid และ Glycerol จากนั้นทำการเติม Methanol ลงไปเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดเป็นอนุพันธ์ของหมู่เอสเทอร์ขึ้นคือ Methyl ricinoleate แล้วจึงให้ความร้อนสูงที่ประมาณ 500 °C ได้เป็น Methyl 11-undecanoate กับ Heptanal ซึ่งทำการไฮโดรไลซิสจนเกิดเป็น 11-undecanoic acid จากนั้นเกิดปฏิกิริยา Bromination กับโบรมีนที่ตำแหน่งพันธะคู่ของ 11-undecanoic acid ได้เป็น 11-bromoundecanoic acid แล้วจึงให้ทำปฏิกิริยาต่อกับแอมโมเนียจนเกิด 11-Aminoundecanoic acid ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ของไนลอน 11 และสุดท้ายทำการพอลิเมอร์ไรเซชันต่อจนเกิดเป็นไนลอน 11



ภาพที่ 2.6 แสดงแผนผังการผลิตไนลอน 11 จากน้ำมันละหุ่ง [10]

สมบัติที่สำคัญของไนลอน 11

1. สามารถทนต่อแรงกระแทกได้ดีมาก (High impact resistance) เมื่อเทียบกับพอลิเอไมด์ชนิดอื่น ดังแสดงในภาพที่ 2.7
2. มีความเสถียรต่อแสง และรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดี
3. มีค่าการยืดตัวที่จุดขาดที่สูง (High elongation at break)
4. สามารถทนต่อสารเคมีได้ดี เช่น พริกแกงแอลกอฮอล์, ไฮโดรคาร์บอน, แอลดีไฮด์, น้ำมัน และเกลือต่างๆ เป็นต้น
5. มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าไนลอน 12



ภาพที่ 2.7 แสดงค่าทนต่อแรงกระแทกของพอลิเอไมด์ชนิดต่างๆ [4]

2.3 พอลิเมอร์เบลนด์ (Polymers blends) [5]

พอลิเมอร์เบลนด์คือการผสมกันของพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปโดยผ่านกระบวนการผสมในรูปแบบต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นการหลอมผสม หรือการทำผสมด้วยตัวทำละลายเป็นต้น โดยพอลิเมอร์เบลนด์จะสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลักๆตามความเข้ากันของการผสมนั้นคือ 1) Miscible polymer blend คือพอลิเมอร์เบลนด์ที่สามารถเข้ากันได้ทั้งหมดในระดับโมเลกุลและมีความเนื้อเดียวกัน 2) Partial polymer blend คือพอลิเมอร์เบลนด์ที่สามารถเข้ากันได้บางส่วน 3) Immiscible polymer blend คือพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่สามารถเข้ากันได้ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วพบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ส่วนใหญ่จัดเป็น Immiscible polymer blends โดยมีการใช้หลักการทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic) มาใช้ในการอธิบาย โดยสมการที่ใช้ในการอธิบายตามสมการที่ 1

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

เมื่อ ΔG_m คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการผสม (Energy of mixing)

ΔH_m คือ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการผสม (Enthalpy of mixing)

ΔS_m คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของการผสม (Entropy of mixing)

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature)

ซึ่งถ้าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการผสม (Energy of mixing) มีค่าเป็นบวก หมายความว่าพอลิเมอร์เบลนด์เป็นแบบ Immiscible polymer blend และถ้าหากว่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการผสม (Energy of mixing) มีค่าเป็นลบหมายความว่าพอลิเมอร์เบลนด์เป็นแบบ Miscible polymer blend ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วพบว่าพอลิเมอร์เบลนด์มีการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระเป็นบวกเนื่องจากว่าสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์มีความยาวมาก จึงจำกัดการเคลื่อนที่ของสายโซ่มากเลยส่งผลให้เอนโทรปีมีค่าติดลบ เมื่อเอนโทรปีมีค่าติดลบจึงทำให้สมการทางเทอร์โมไดนามิกส์นี้มีค่าเป็นบวก จึงเป็นสมการสำคัญที่แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์เบลนด์ส่วนใหญ่มีการผสมแบบ Immiscible polymer blend ซึ่งพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เข้ากันได้นี้ มีวิธีการที่สามารถให้เข้ากันได้มากขึ้นดังที่จะอธิบายในหัวข้อถัดไป

2.4 สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) [5, 12]

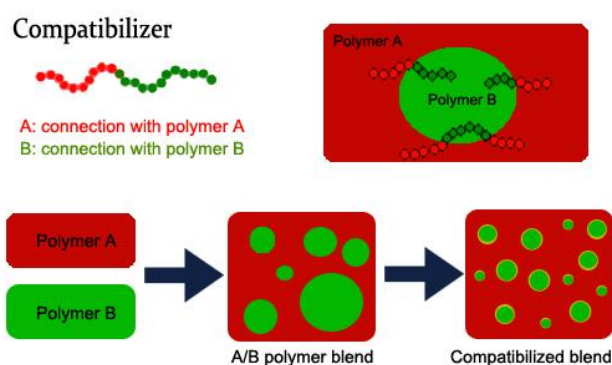
สารเพิ่มความเข้ากันได้หรือ Compatibilizer คือสารที่ช่วยทำให้พอลิเมอร์เบลนด์สามารถเข้ากันได้มากขึ้น นั่นคือทำให้เฟสกระจายตัว (Dispersed phase) มีขนาดที่เล็กลงและกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์หลักได้ดีขึ้น และช่วยทำให้มีสมบัติเชิงกลต่างๆที่ดีขึ้นตามไปด้วย ซึ่งหลักๆ แล้วมีวิธีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้อยู่ 3 วิธีได้แก่

1. Addition of a separate compatibilizing agent คือการเติมองค์ประกอบที่สามลงไป ในปริมาณเล็กน้อยเพื่อให้พอลิเมอร์ทั้งสองเฟสเข้ากันได้มากขึ้นซึ่งอาจเป็นการเติมตัวทำละลายร่วม หรืออาจเป็นการเติมสารพวก plasticizer, filler หรือแม้กระทั่งการเติมพอลิเมอร์ที่นอกเหนือจากที่มีในระบบการผสม

2. Addition of a copolymer of a two immiscible polymers การเติม Core-shell copolymers ปริมาณ ≤ 35 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างโฮโมพอลิเมอร์ในระบบการผสมขึ้นมาก่อนแล้วจึงนำไปผสมร่วมกันในระบบดังแสดงดังภาพที่ 2.8 ซึ่งข้อเสียของวิธีการนี้คือการสังเคราะห์ยากและมีราคาสูง อีกทั้งกระบวนการผสมนี้ต้องทำให้เกิดการแพร่จึงทำให้เกิดการเพิ่มความเข้ากันได้ที่ขึ้น

3. กระบวนการเพิ่มความเข้ากันได้โดยการเกิดปฏิกิริยา (Reactive compatibilization) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เพิ่มอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์เบลนด์และทำให้สัณฐานวิทยาที่มีความละเอียด

มากขึ้นโดยการสร้างพันธะเคมีระหว่างโฮโมพอลิเมอร์ทั้งสอง ซึ่งอาจทำได้โดยนำโฮโมพอลิเมอร์ชนิดแรกมาทำการตัดแปรเพื่อให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยหมู่ฟังก์ชันนี้ต้องสามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับพอลิเมอร์ชนิดที่สองด้วย ซึ่งอาจมีการเติมสารจำพวกเปอร์ออกไซด์ต่างๆ เพื่อช่วยในเรื่องของการเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้นได้



ภาพที่ 2.8 แสดงการเพิ่มความเข้ากันได้แบบการทำโคพอลิเมอร์ [13]

2.5 พฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ [14, 15]

การศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของพอลิเมอร์นิยมใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ เพื่อติดตามการตกผลึกของพอลิเมอร์ (Polarized optical microscope) ซึ่งโดยปกติแล้วการตกผลึกของพอลิเมอร์มี 2 ขั้นตอนดังต่อไปนี้

2.5.1. การเริ่มก่อผลึก (Initial crystal nucleation) ในขั้นตอนของการก่อผลึกของพอลิเมอร์สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทคือ

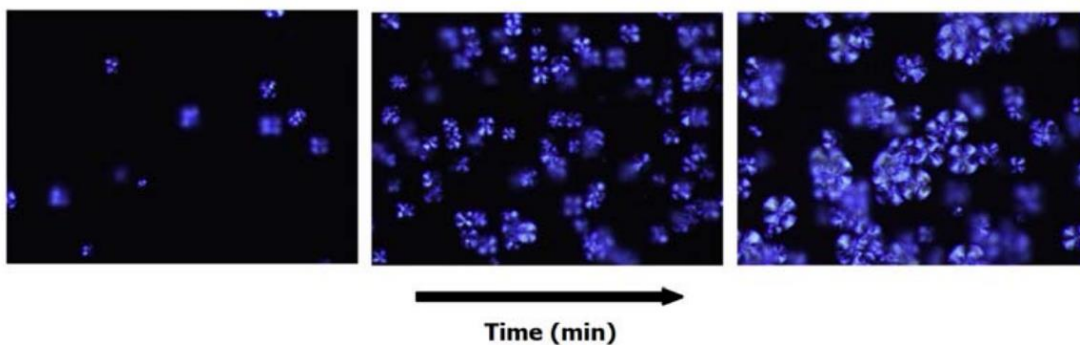
2.5.1.1 การเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) ซึ่งปกติแล้วเป็นการเกิดนิวเคลียสที่มาจากการหลอมเหลวของสายโซ่พอลิเมอร์เอง ซึ่งทำให้มีนิวเคลียสเกิดใหม่ตลอดเวลา ดังนั้นพบว่าผลึกบางส่วนเติบโตไปมากแล้ว ในขณะที่ผลึกบางส่วนเพิ่งเริ่มก่อตัวขึ้น จึงทำให้พบทั้งผลึกที่มีขนาดใหญ่ และผลึกที่มีขนาดเล็กรวมกันอยู่ อีกทั้งยังพบว่า การเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์สามารถเกิดได้ยาก และต้องใช้เวลาในการเกิด เนื่องจากสายโซ่โม่เลกุลเป็นตัวก่อนิวเคลียสเอง ดังนั้นสายโซ่พอลิเมอร์ต้องได้รับพลังงาน

ที่เหมาะสมในการจัดเรียงตัวจนเกิดเป็นนิวเคลียสที่มีขนาดที่เหมาะสม และมีความเสถียรขึ้น (Critical size)

2.5.1.2 การเกิดนิวเคลียสเป็นแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous nucleation) ซึ่งนิวเคลียสเกิดจากสิ่งอื่นที่ไม่ใช่สายโซ่ของพอลิเมอร์ โดยการเกิดนิวเคลียสในที่นี้เกิดมาจากสิ่งแปลกปลอมอื่นๆ เช่น สารก่อผลึก สารเติมแต่ง เป็นต้น ซึ่งการเกิดนิวเคลียสเป็นแบบวิวิธพันธุ์นี้สามารถเกิดนิวเคลียสได้เฉพาะช่วงเวลาเริ่มต้นเท่านั้น จึงทำให้ผลึกสามารถเติบโตได้พร้อมกัน ผลึกที่ได้จึงมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน

2.5.2. ผลึกเกิดการเติบโต (Crystal growth) เมื่อผลึกเกิดนิวเคลียสขึ้นแล้วในขั้นแรกขั้นตอนถัดไปคือผลึกจะมีการเติบโตจากนิวเคลียสที่เกิดขึ้น และเติบโตไปจนกระทั่งผลึกเกิดการชนกันกับผลึกใกล้เคียง

กระบวนการศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกศึกษาได้โดยการให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์เพื่อให้พอลิเมอร์หลอมจนหมด จากนั้นลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วไปที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษา (Isothermal condition) แล้วจึงทำการศึกษาขนาดและปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิดังกล่าว โดยภาพที่ 2.9 จะแสดงการศึกษาการเติบโตของผลึก PLA ที่อุณหภูมิ 120 °C โดยใช้เครื่อง POM

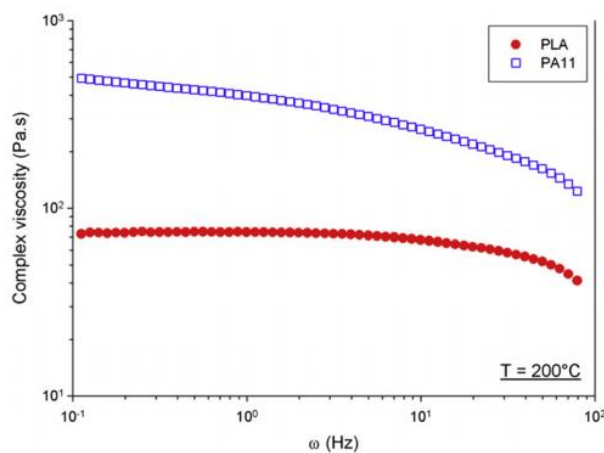


ภาพที่ 2.9 แสดงภาพการศึกษาสัณฐานวิทยาการตกผลึกของ PLA ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 60 นาที [14]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

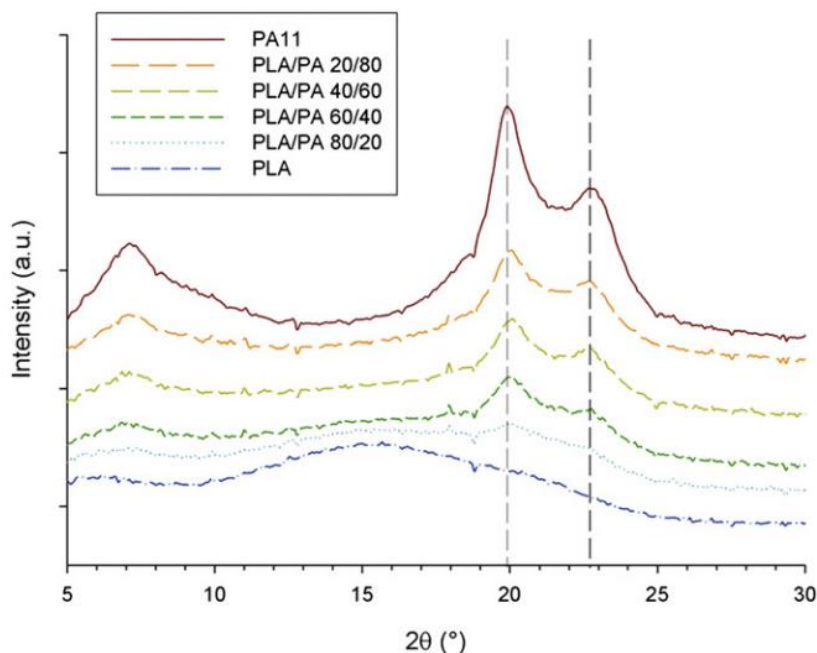
G. Stoclet และคณะ [16] ได้ศึกษาพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง Polylactide กับ Polyamide 11 โดยไม่มีการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยผลจากการทดสอบสมบัติทางด้านการไหลโดยแสดงดังภาพที่ 2.10 พบว่าที่อุณหภูมิการทดสอบที่ 200 °C พบว่า PA11 มีค่า complex viscosity ที่สูงกว่าของ PLA ซึ่งอาจเป็นผลมาจาก

1. “Dynamic” hydrogen bonding บริเวณหมู่เอไมด์ของ PA11 ที่ยังคงมีอยู่ในระหว่างการหลอม
2. น้ำหนักโมเลกุลระหว่าง Entanglements ของ PA11 ($M_e=2$ kDa) ที่มีค่าน้อยกว่าของ PLA ($M_e=10$ kDa)



ภาพที่ 2.10 แสดง Complex viscosity ของ PLA และ PA11 ที่เป็นฟังก์ชันของความถี่ที่ 200 องศาเซลเซียส [16]

ผลจากการทดสอบ WAXS พบว่า Pure PA11 จะแสดง Stable alpha triclinic crystal ซึ่งในทุกสูตรการผสมแสดงผลึกที่คล้ายคลึงกับผลึกของ PA11 ซึ่ง PLA แสดงให้เห็นถึงรูปแบบ Amorphous ในการผสมนี้ ซึ่งผลจากการทดสอบแสดงดังภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 แสดงกราฟที่ได้จากการทดสอบ WAXS ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 [16]

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบว่าที่การผสม PLA/PA11 ในอัตราส่วน 40/60 พบว่า PA11 ปรากฏอยู่บริเวณข้างใต้ตรงที่มีการสกัดเฟสของ PLA ออกไปแล้ว ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นถึง Physical adhesion ที่อาจมีอยู่ระหว่างสองเฟสนี้ และในช่วงอัตราส่วนที่มี PLA ประมาณ 50-60% พบโครงสร้างแบบเฟสต่อเนื่อง (Co-continuous phase) และที่อัตราส่วนที่มี PLA มากกว่า 80% พบว่า PA11 กลายเป็นเฟสเล็กกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ของ PLA ซึ่งอนุภาคของ PA11 มีขนาดที่เล็กลงตามปริมาณของ PLA ที่มากขึ้น ซึ่งเป็นการยืนยันได้ถึงความเข้ากันได้ที่ดีขึ้นของพอลิเมอร์ทั้งสอง ดังแสดงในภาพที่ 2.12

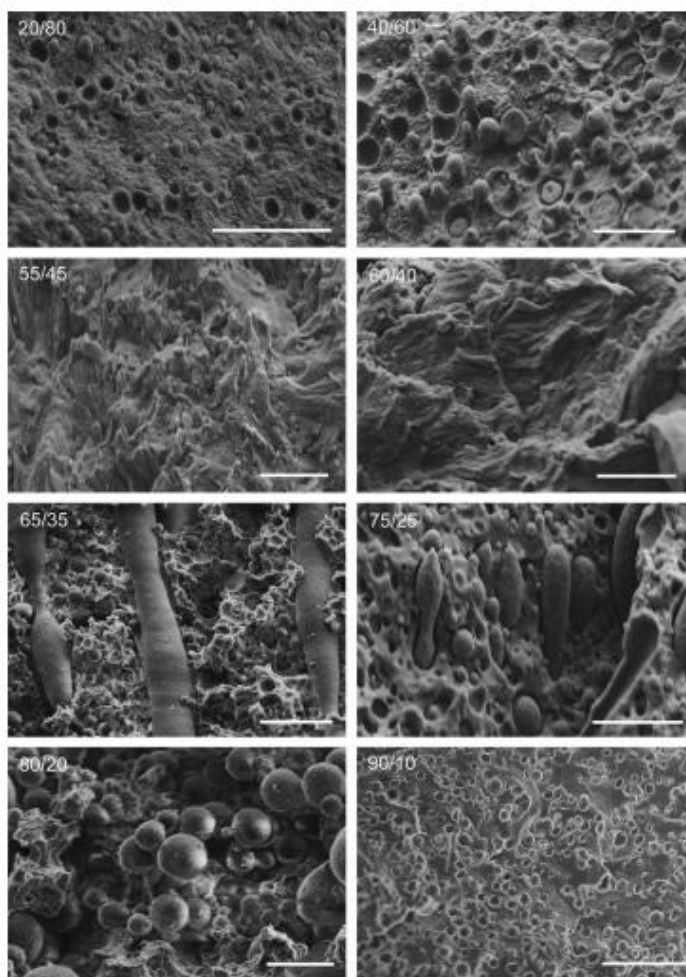
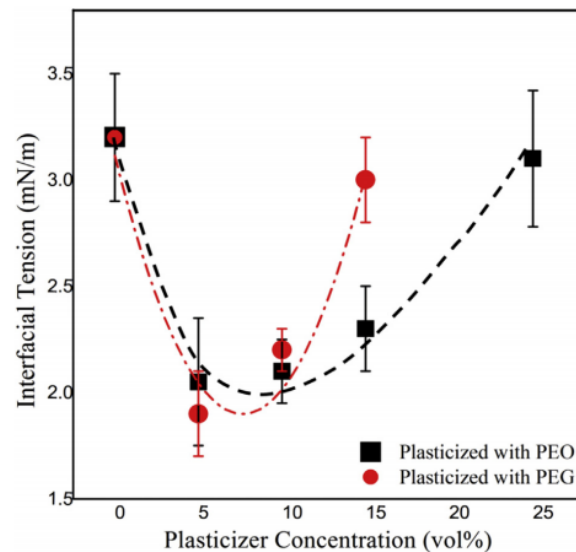


Fig. 3. SEM images of the PLA/PA11 blends (scale bar = 5 μ m).

ภาพที่ 2.12 แสดงภาพที่ได้จากการทดสอบ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 [16]

Vahid Heshmati และคณะ [17] ได้ทำการศึกษาพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง Poly(lactic acid) กับ Polyamide 11 โดยมีการใช้ Polyethylene oxide (PEO) หรือ Polyethylene glycol (PEG) เป็น Plasticizer เพื่อลด Interfacial tension และเพื่อเพิ่ม Interfacial interaction ให้กับ PLA และ PA11 ซึ่งจากภาพที่ 2.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Interfacial tension กับเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของ Plasticizer ด้วยวิธีการ Neumann triangle (NT) ซึ่งพบว่า Plasticizer ชนิด PEO มีการลดของ Interfacial tension อย่างมากในช่วงปริมาณการเติม PEO ที่ 5-15% อย่างไรก็ตามพบว่าที่การเติม PEO ปริมาณ 25% ทำให้ค่า Interfacial tension ของ PLA/PA11 ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ส่วนการเติม Plasticizer ชนิด PEG พบว่าค่า Interfacial tension มีการลดลงที่ปริมาณการเติม PEG ที่น้อยกว่า 15%



ภาพที่ 2.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Interfacial tension กับเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของ Plasticizer ด้วยวิธีการ Neumann triangle (NT) [17]

และจากสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์แสดงดังตารางที่ 2.1 ซึ่งเมื่อพิจารณาการเติม PEO พบว่าค่า Tensile strength มีค่าลดลงตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของ PEO เมื่อเทียบกับในสูตรการผสมที่ไม่มีการเติม Plasticizer ซึ่งในกรณีของการเติม PEG พบลักษณะเช่นเดียวกัน และเมื่อทำการเทียบระหว่างการเติม Plasticizer ทั้งสองชนิดแล้ว พบว่าผลจากการเติม PEG ทำให้ค่า Tensile strength มีค่าที่ลดลงมากเมื่อเทียบที่ปริมาณความเข้มข้นที่เติมเท่ากัน ส่วนค่า Elongation at break พบว่าในทุกสูตรการผสมทำให้ค่า Elongation at break ของ PLA มีค่าสูงมากขึ้นโดยเฉพาะในสูตรที่มีการเติม PEO ปริมาณ 15% ทำให้ค่า Elongation at break เพิ่มขึ้นเป็น 275% เมื่อเทียบกับ Neat PLA ที่มีค่าอยู่ที่ 5% เท่านั้น และในส่วนของ Impact strength ในทุกสูตรการผสมที่มีการเติม Plasticizer ทั้ง PEO และ PEG ทำให้ค่า Impact strength สูงขึ้นเมื่อเทียบกับ Neat PLA โดยเฉพาะในสูตรที่มีการเติม PEO ปริมาณ 15% ทำให้ค่า Impact strength สูงที่สุดคือ 212 J/m

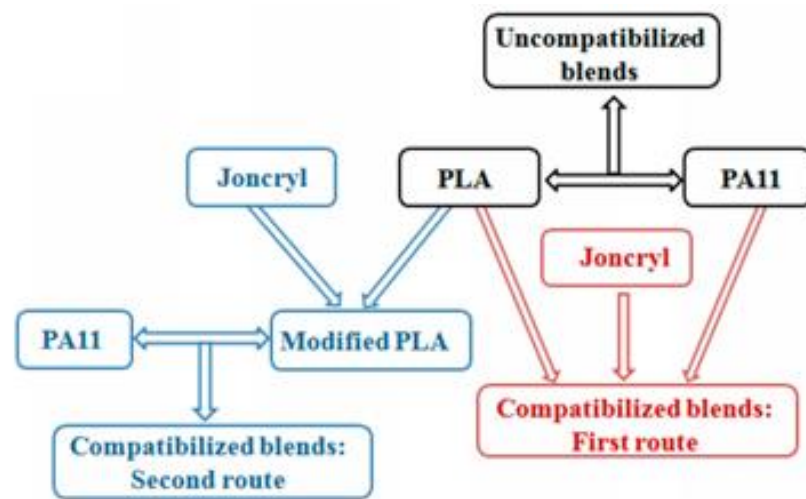
ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติเชิงกลของ Neat PLA, Neat PA11 และ PLA/PA11 ที่อัตราส่วน 50/50 ทั้งสูตรที่เติมไม่เติม PEO และ PEG เป็น Plasticizer [17]

Sample	Izod Impact (J/m)	ϵ^a (%)	σ^a (MPa)	E^a (GPa)
PLA	12.1 ± 3	5 ± 3	65 ± 1	4.3 ± 0.2
PA11	69.4 ± 4.6	235 ± 40	41 ± 2	1.4 ± 0.1
PLA/PA11 50/50	11 ± 2	6 ± 1	50 ± 2	2.7 ± 0.2
PLA-15PEO	14 ± 3	300 ± 40	27 ± 1	2.0 ± 0.1
(PLA-10PEO)/PA11 50/50	40 ± 8	100 ± 20	34 ± 3	1.8 ± 0.1
(PLA-15PEO)/PA11 50/50	212 ± 20	275 ± 32	31 ± 1	1.6 ± 0.2
(PLA-20PEO)/PA11 50/50	62 ± 10	25 ± 10	20 ± 3	1.3 ± 0.2
(PLA-10PEG)/PA11 50/50	15 ± 2	8 ± 2	28 ± 2	1.7 ± 0.3
(PLA-15PEG)/PA11 50/50	18 ± 1	12 ± 3	23 ± 3	1.4 ± 0.1
(PLA-20PEG)/PA11 50/50	16 ± 4	10 ± 5	18 ± 1	1.1 ± 0.1

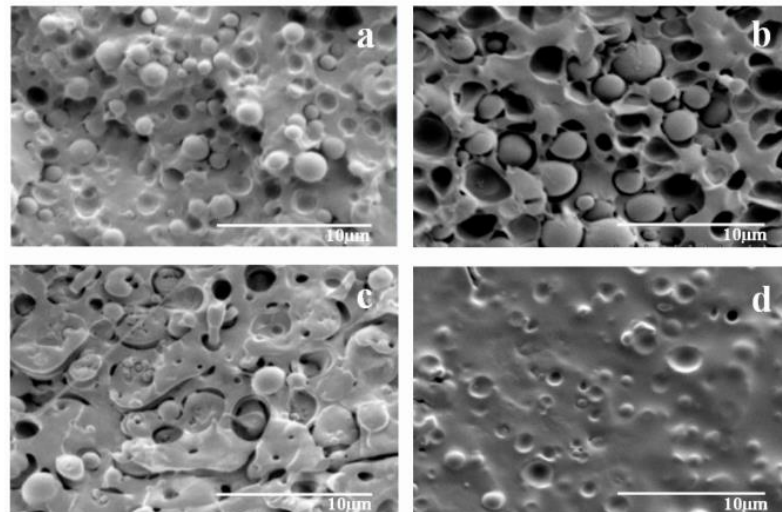
^a ϵ : Elongation at break, σ : Tensile Strength and E : Young's Modulus.

Fatma Walha และคณะ [18] ทำการศึกษาพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง Poly(lactic acid) กับ Polyamide 11 โดยมีการใช้ Multifunctionalized epoxy เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) โดยทำการศึกษาทั้งหมด 3 รูปแบบดังแสดงดังภาพที่ 2.14 คือ 1) แบบที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ 2) การเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ลงไปผสมพร้อมกับ PLA และ PA11 และ 3) การนำสารเพิ่มความเข้ากันได้มาทำการปรับปรุงกับ PLA ก่อนแล้วจึงนำไปผสมกับ PA11 แสดงดังภาพที่ 2.15 ซึ่งผลจากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบว่าในสูตรที่ไม่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้พบว่าที่อัตราส่วนการเติม PLA/PA11 ที่ 40/60 พบโครงสร้างแบบเฟสต่อเนื่อง (Co-continuous phase) ส่วนในอัตราส่วนอื่นๆ พบว่าไมเนอร์เฟสมีการกระจายตัวอยู่ในเมเจอร์เฟส โดยลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่พบนี้สามารถบ่งบอกถึงความไม่เข้ากันของ PLA และ PA11 ส่วนในสูตรการผสมที่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้แบบที่ 2 คือการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ลงไปผสมพร้อมกับ PLA และ PA11 พบว่าสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่เติมลงไปนั้นช่วยทำให้ไมเนอร์เฟสมีขนาดที่เล็กลงได้เนื่องจากสามารถไปลด Interfacial tension ระหว่างเฟสของ PLA และ PA11 ได้ อีกทั้งยังพบว่าที่อัตราส่วน 40/60 ไม่พบโครงสร้างแบบเฟสต่อเนื่อง (Co-continuous phase) และในสูตรการผสมที่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้แบบที่ 3 คือการนำสารเพิ่มความเข้ากันได้มาทำการปรับปรุงกับ PLA ก่อนแล้วจึงนำไปผสมกับ PA11 พบว่ามี Adhesion ที่ดีขึ้นระหว่าง PLA และ PA11 เนื่องจากพบการหายไปของช่องว่างบริเวณผิวหน้าระหว่างเฟส (Interface) ซึ่งเป็นการแสดงถึงการลดลงของ Interfacial tension ระหว่างเฟสของ PLA และ PA11 ได้ จึงสามารถสรุปได้ว่าการ

ปรับปรุงสายโซ่ PLA ด้วยสารเพิ่มความเข้ากันได้ก่อนสามารถช่วยให้พอลิเมอร์เบลนด์มีการเข้ากันได้มากกว่าการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ไปพร้อมกับพอลิเมอร์เบลนด์



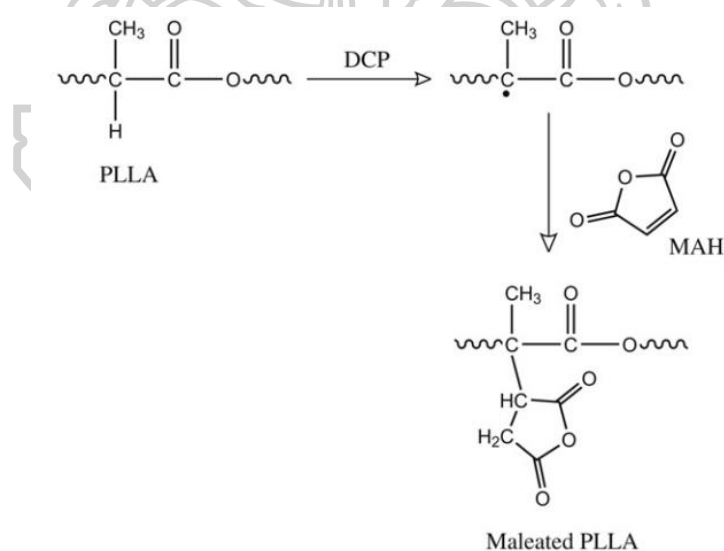
ภาพที่ 2.14 แสดงแผนผังการผสมในระบบที่มีการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ [18]



ภาพที่ 2.15 แสดงภาพจากการทดสอบ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 ที่อัตราส่วน

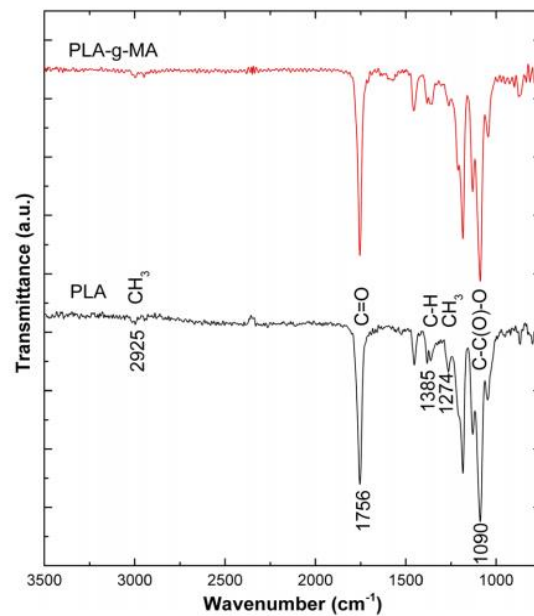
(a) 80/20, (b) 60/40, (c) 40/60, (d) 20/80

Sung Wook Hwang และคณะ [19] ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของการใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride, MA) ไปทำการกราฟต์ลงบนพอลิแลคติกแอซิดเพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในอนาคต ซึ่งการที่เลือก MA มาใช้ในการเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้เนื่องจากเป็น Reactive compatibilizer ที่มี Chemical reactivity ที่ดี และยังไม่เป็นพิษด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้มีการใช้ Dicumyl peroxide (DCP) เป็นสารริเริ่มในการทำปฏิกิริยา (Initiator) ซึ่งทำการเตรียมตัวอย่างด้วยเครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) ซึ่งจากการหาปริมาณการกราฟต์ด้วยวิธีการไทเทรตพบว่าในสูตรที่มีการใช้ DCP ปริมาณ 0.2 phr ร่วมกับการใช้ MA ปริมาณ 3 phr ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่สูงที่สุดคือ 0.43% โดยได้มีการเสนอถึงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นระหว่าง PLLA กับ MA ดังแสดงในภาพที่ 2.16 ซึ่งจากผลการทดลองยืนยันได้ว่า MA สามารถเกิดการกราฟต์ได้กับ PLLA โดยยืนยันได้จากผลของ FTIR และ $^1\text{H-NMR}$ อีกทั้งยังพบว่าเมื่อมีการเติม MA ส่งผลให้อุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) และค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก ($\%X_c$) มีค่าลดลงเนื่องจากผลของการมีกิ่งที่เกิดจากการกราฟต์ของ MA ซึ่งส่งผลให้สายโซ่ของ PLLA มีการเคลื่อนไหวที่ตื้อขึ้น ส่วนสมบัติเชิงกลพบว่าการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นน้อยมาก



ภาพที่ 2.16 การเสนอถึงปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นระหว่าง PLLA กับ MA [19]

Cevdet Kaynak และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และเทอร์โมพลาสติกสตาร์ซอิลาสโตเมอร์โดยมีการสังเคราะห์สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) อย่างพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) ซึ่งจากการที่สังเคราะห์สารเพิ่มความเข้ากันได้ขึ้นเองจึงทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยการใช้ ATR-FTIR ซึ่งจากภาพที่ 2.17 และตารางที่ 2.2 พบว่ามาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) สามารถกราฟต์ติดลงบนสายโซ่ของ PLA ได้โดยยืนยันจากตำแหน่งที่ได้จากกราฟ FTIR ซึ่งมีการเพิ่มขึ้นของตำแหน่งพิกที่สำคัญคือที่ตำแหน่ง 1774 cm^{-1} ซึ่งเป็นพิกที่สำคัญของ Asymmetric C=O stretching และที่ตำแหน่ง 1850 cm^{-1} ซึ่งเป็นพิกที่สำคัญของ Symmetric C=O stretching โดยทั้งสองพิกดังกล่าวนี้เป็นพิกเอกลักษณ์ที่สำคัญของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่ามาเลอิกแอนไฮไดรด์นั้นสามารถกราฟต์ติดลงบนสายโซ่ของ PLA ได้

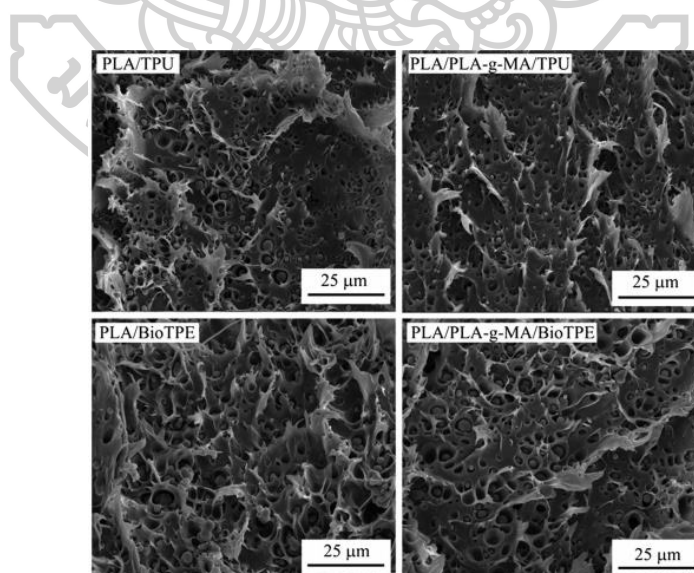


ภาพที่ 2.17 แสดงสเปกตรัม ATR-FTIR ของ PLA และ PLA-g-MA

ตารางที่ 2.2 แสดงตำแหน่งของ IR bands ของ PLA, MA, TPU และ TPE

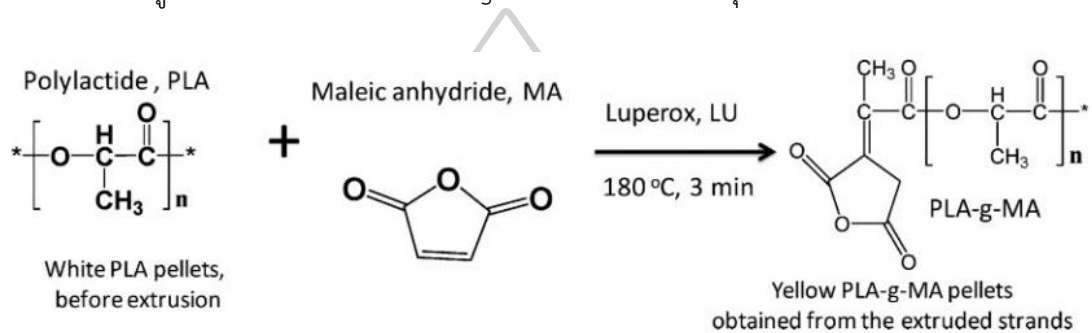
Materials	Position (cm ⁻¹)	Assignments
PLA	1190–1090	C—C(O)—O stretching
	1300	CH ₃ bending
	1385	C—H deformation
	1760	Symmetric C=O stretching
	3000–2940	CH ₃ stretching
MA	1590	C=C stretching
	1774	Asymmetric C=O stretching
	1850	Symmetric C=O stretching
TPU	1220, 1530	—C—N— (amide in urethane)
	1528–1504	—NH (amine in urethane)
	1475–1600	—C=C aromatic rings
	2340	—N=C=O isocyanate group
TPE	900	C=O bending
	1220	C—O stretching
	1455	CH ₂ bending
	1720	C=O stretching

และจากภาพที่ 2.18 แสดงภาพจากการทดสอบ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ของ PLA กับ TPU และ BioPE ทั้งในกรณีที่มีการเติม และไม่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยจากภาพพบว่า ในกรณีที่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้อย่างพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) ทำให้เฟสกระจายตัว (Dispersed phase) มีขนาดที่เล็กลงได้ ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของ Interfacial interaction ระหว่างเฟสกระจายตัวกับเมทริกซ์หลัก

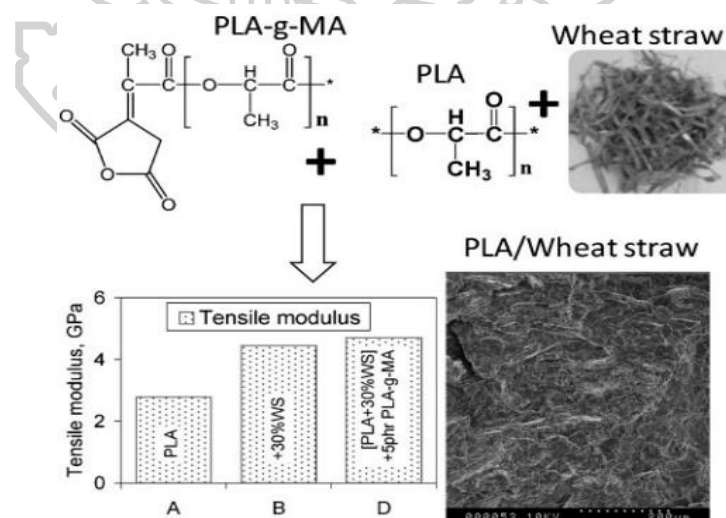


ภาพที่ 2.18 แสดงภาพจากการทดสอบ SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ของ PLA กับ TPU และ BioPE ทั้งในกรณีที่มีการเติม และไม่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้

Calistor Nyambo และคณะ [21] ได้ทำการศึกษาพอลิเมอร์คอมพอสิตระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและฟางข้าวสาลี โดยมีการสังเคราะห์สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) อย่างพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) เพื่อปรับปรุง Interfacial adhesion ระหว่าง PLA และของเหลือที่ได้จากการเกษตร โดยภาพที่ 2.19 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง PLA กับ MA โดยการใช้ Luperox® L101 เป็นสารริเริ่มในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 3 นาที และทำให้ได้ PLA-g-MA ดังภาพที่แสดง ซึ่งจากผลการทดสอบพบว่าค่า Tensile modulus ในสูตรการผสมที่มีการเติม PLA-g-MA ทำให้มีค่ามากที่สุดซึ่งแสดงดังภาพที่ 2.20



ภาพที่ 2.19 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของ PLA กับ MA โดยการใช้ Luperox® L101 เป็นสารริเริ่มในการเกิดปฏิกิริยา

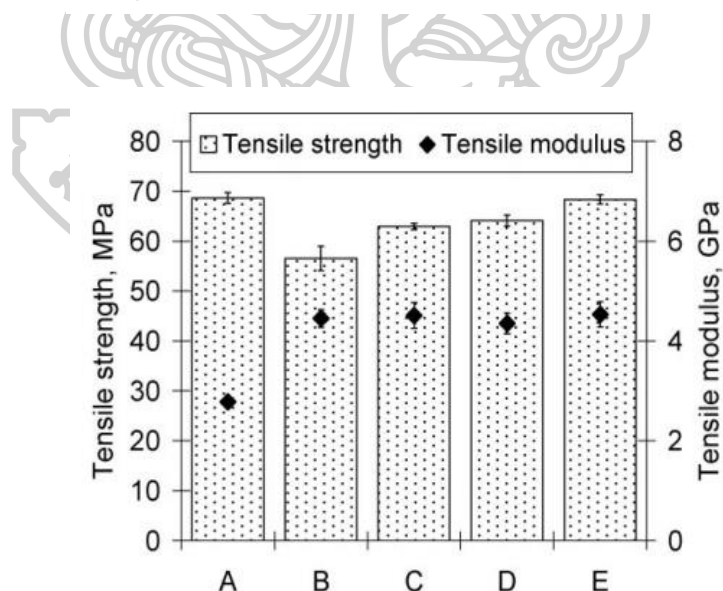


ภาพที่ 2.20 แสดงค่า Tensile modulus ของคอมพอสิตในแต่ละสูตรการผสม

จากตารางที่ 2.3 ซึ่งแสดงข้อมูลที่ได้จาก GPC และแสดงปริมาณแอนไฮไดรด์ที่มีอยู่ใน PLA-g-MA โดยมีการทดสอบที่อัตราส่วนระหว่าง MA ต่อ initiator ที่แตกต่างกันโดยพบว่าที่อัตราส่วนที่สูงที่สุดคือที่ 20:2 มีค่าเปอร์เซ็นต์แอนไฮไดรด์ที่สูงที่สุดคือ 3.8% และจากภาพที่ 2.21 ยังพบว่าที่อัตราส่วนระหว่าง MA ต่อ Initiator ที่มากขึ้นยิ่งทำให้ค่า Tensile strength สูงขึ้นตามไปด้วย โดยที่อัตราส่วน 20:2 มีค่า Tensile strength ที่สูงที่สุดอีกด้วย

ตารางที่ 2.3 ตารางแสดงข้อมูลที่ได้จาก GPC และแสดงปริมาณแอนไฮไดรด์ที่มีอยู่ใน PLA-g-MA

Formulation	\bar{M}_w	PDI	Anhydride content [%]
PLA unprocessed	218 167	1.9	N/A
PLA extruded	186 834	1.6	N/A
PLA-g-MA (2:1)	157 567	1.9	0.5
PLA-g-MA (8:2)	142 633	2.5	1.6
PLA-g-MA (10:5)	129 773	2.0	1.7
PLA-g-MA (20:2)	131 416	2.6	3.8

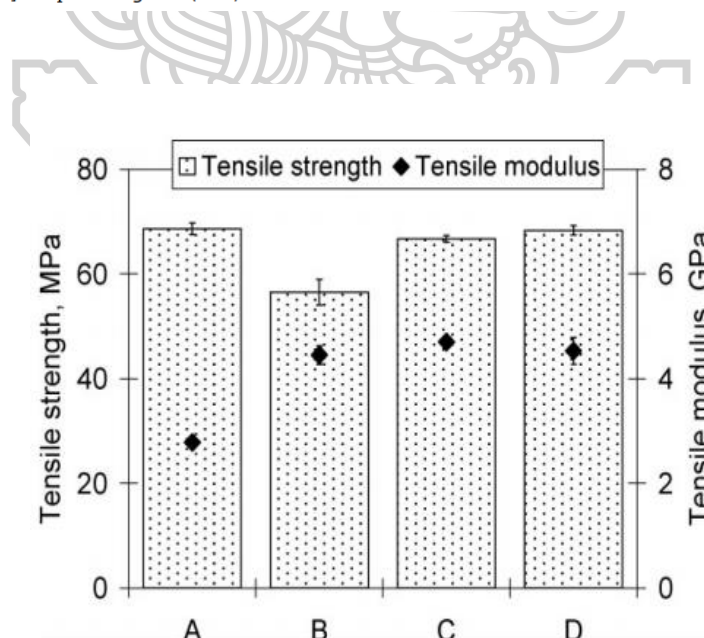


ภาพที่ 2.21 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ Tensile ที่การเติม PLA-g-MA คงที่ที่ 5 phr โดยมีการใช้อัตราส่วนระหว่าง MA และ Initiator ที่แตกต่างกัน

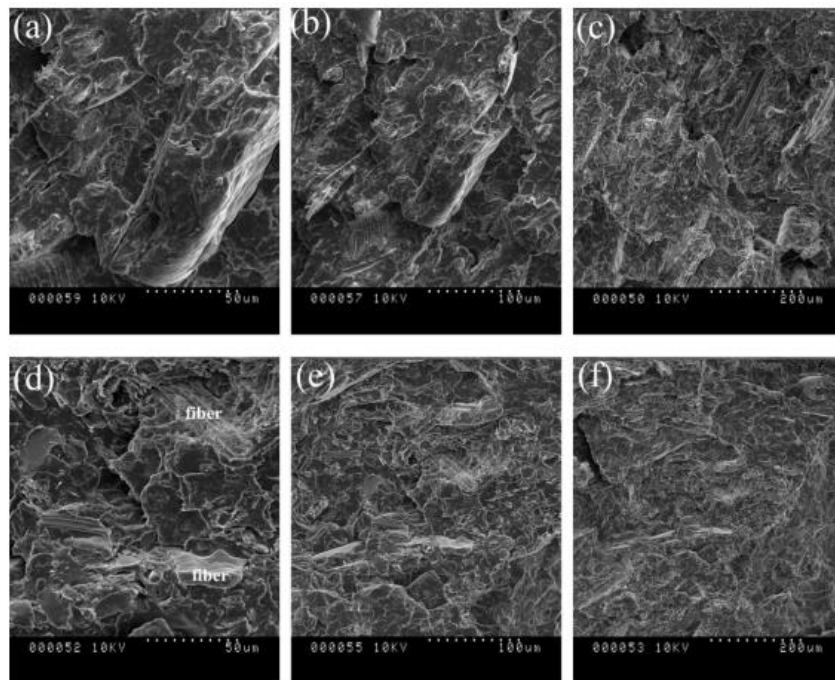
และจากตารางที่ 2.4 ซึ่งแสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ DSC โดยพบว่าที่ปริมาณการเติม PLA-g-MA เป็นปริมาณ 5 phr สามารถทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเพิ่มสูงมากขึ้นเมื่อเทียบกับที่สูตรการผสมอื่นๆ รวมทั้งสูตรที่มีการเติม PLA-g-MA เป็นปริมาณ 3 phr ซึ่งจากการที่เติม PLA-g-MA เป็นปริมาณ 5 phr นอกจากส่งผลให้มีค่าความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้นแล้ว ยังส่งผลถึงสมบัติเชิงกลที่ได้อีกด้วย โดยภาพที่ 2.22 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ Tensile โดยพบว่าที่การเติม PLA-g-MA เป็นปริมาณ 5 phr ทำให้ค่า Tensile strength สูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับการเติม PLA-g-MA ที่ปริมาณ 3 phr และจากภาพที่ 2.21 ซึ่งแสดงภาพที่ได้จากการทดสอบ SEM โดยพบว่าที่การเติม PLA-g-MA เป็นปริมาณ 5 phr พบลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ค่อนข้างเรียบ (Smooth) มากกว่าการเติม PLA-g-MA ที่ปริมาณ 3 phr

ตารางที่ 2.4 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ DSC

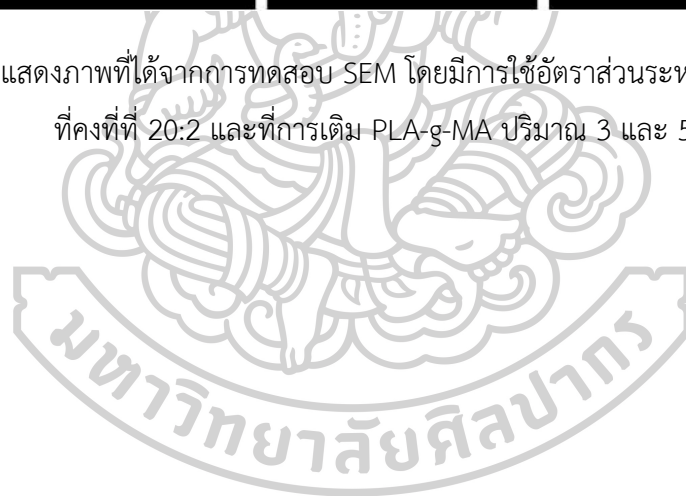
Formulation	T_g	T_c	ΔH_c	ΔH_m	T_m	χ
	[°C]	[°C]	[J · g ⁻¹]	[J · g ⁻¹]	[°C]	[%]
PLA extruded/injection	61 ± 1	110 ± 0	28 ± 1	46 ± 2	171 ± 0	49
PLA + 30% WS	60 ± 0	97 ± 1	17 ± 1	34 ± 1	170 ± 0	51
[PLA + 30% WS] + 3 phr PLA-g-MA (20:2)	58 ± 1	99 ± 1	22 ± 1	36 ± 0	170 ± 0	55
[PLA + 30% WS] + 5 phr PLA-g-MA (20:2)	58 ± 1	98 ± 0	20 ± 1	38 ± 1	170 ± 1	58



ภาพที่ 2.22 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบ Tensile โดยมีการใช้อัตราส่วนระหว่าง MA และ Initiator ที่คงที่ที่ 20:2 และที่การเติม PLA-g-MA ปริมาณ 3 และ 5 phr



ภาพที่ 2.23 แสดงภาพที่ได้จากการทดสอบ SEM โดยมีการใช้อัตราส่วนระหว่าง MA และ Initiator ที่คงที่ที่ 20:2 และที่การเติม PLA-g-MA ปริมาณ 3 และ 5 phr



บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เกรด Ingeo biopolymer 3052D (NatureWorks LLC), ค่าความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity) เท่ากับ 1.24, ค่าอัตราการไหล (MFR: g/10 min, 210 °C, 2.16 kg) เท่ากับ 14, อุณหภูมิการหลอมผลึก (Crystalline melt temperature) เท่ากับ 145-160 °C และอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature) 55-60 °C

3.1.2 พอลิเอไมด์ 11 (Polyamide11, PA11) เกรด BESNO TL (Arkema), ค่าความหนาแน่น (Density) เท่ากับ 1.02 g/ml, ค่าอัตราการไหล (MFR: g/10 min, 235 °C, 2.16 kg) เท่ากับ 1.0, และอุณหภูมิการหลอมผลึก (Crystalline melt temperature) เท่ากับ 186 °C

3.1.3 ใช้ 2,5-bis(tertbutylperoxy)-2,5-dimethylhexane ที่เบลนด์ร่วมกับแคลเซียมคาร์บอเนตและซิลิกา เกรด Luperox® 101 XL45, LU จาก Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)

3.1.4 ใช้ Maleic anhydride (MA) เกรด 63210 puriss; ≥98.0% จาก Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)

3.1.5 คลอโรฟอร์ม (Chloroform)

3.1.6 เมทานอล (Methanol)

3.1.7 น้ำกลั่น (Distilled water)

3.1.8 ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein)

3.1.9 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, (KOH))

3.1.10 โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (Potassium hydrogen phthalate; $C_8H_5O_4K$, (KHP))

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 เครื่องมือสำหรับการผสมสารเพิ่มความเข้ากันได้ และพอลิเมอร์เบลนด์

- เครื่องอัดรีดแบบเกลียวทวนคู่ (Co-rotating twin screw extruder) จากบริษัท Haake ประเทศเยอรมัน

- เครื่องอัดรีดแบบเกลียวทวนคู่ (Co-rotating twin screw extruder) รุ่น SHJ-25 จากบริษัท Yongteng ประเทศจีน ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางสกรู 25 มิลลิเมตร ยาว 360 เซนติเมตร และมีค่า L/D เป็น 14.4

3.2.2 เครื่องมือสำหรับฉีดขึ้นรูปชิ้นงาน

- เครื่องฉีดพลาสติก (Injection molding machine) จากบริษัท NISSEI ประเทศญี่ปุ่น

- เครื่องอัดขึ้นรูปพลาสติก (Compression molding) จากบริษัท Labtech Engineering Company ประเทศไทย

3.2.3 เครื่องมือทดสอบสมบัติต่างๆ

3.2.3.1 เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางเคมี

- Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR) รุ่นเครื่อง VERTEX70 จากบริษัท BRUKER ประเทศเยอรมัน

3.2.3.2 เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี

- เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (Nuclear magnetic resonance, $^1\text{H-NMR}$) รุ่นเครื่อง ADVANCE III HD จากบริษัท BRUKER ประเทศเยอรมัน

3.2.3.3 เครื่องมือทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น TM3030 จากบริษัท Hitachi High-Technologies Corporation ประเทศญี่ปุ่น

3.2.3.4 เครื่องมือทดสอบสมบัติความทนต่อแรงกระแทก

- เครื่องทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (Impact testing machine) จากบริษัท INSTRON Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.3.5 เครื่องมือทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

- เครื่องทดสอบแรงดึงและแรงกดอเนกประสงค์ (Universal testing machine) รุ่นเครื่อง 5969 จากบริษัท INSTRON Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.3.6 เครื่องมือสำหรับทดสอบสมบัติการไหล

- เครื่องทดสอบสมบัติการไหลแบบใช้แผ่นคู่ขนาน (Parallel plate rheometer) รุ่น ARES G2 จากบริษัท TA Instrument ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.3.7 เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์ความร้อนเชิงกลแบบไดนามิกส์

- Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) รุ่น EPLEXOR 100 N จากบริษัท GABO ประเทศเยอรมัน

3.2.3.8 เครื่องมือสำหรับการศึกษาสมบัติทางความร้อน

- Differential Scanning Calorimeter (DSC) รุ่น DSC 1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศประเทศสวิตเซอร์แลนด์

3.2.3.9 เครื่องมือสำหรับการศึกษาสัณฐานวิทยาการเกิดผลึก

- กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized optical microscope, POM) รุ่น B-600 MET จากบริษัท OPTIKA ประเทศอิตาลี

3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การเตรียมสารเพิ่มความเข้ากันได้แบบการเกิดปฏิกิริยา (Reactive compatibilization) และการวิเคราะห์การหาร้อยละการกราฟต์

ในขั้นตอนที่ 1 คือการเตรียมสารเพิ่มความเข้ากันได้แบบการเกิดปฏิกิริยา (Reactive compatibilization) ตามวิธีการเตรียมและศึกษาของ Denise Carlson และคณะ [22] และการวิเคราะห์การหาร้อยละการกราฟต์ โดยมีรายละเอียดการเตรียมดังต่อไปนี้

3.3.1.1 นำ PLA ไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ก่อนนำไปหลอมในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวทวนคู่ (Co-rotating twin screw extruder) ร่วมกับการเติม Luperox® 101 XL45 ปริมาณ 0.5 %wt และ MA ปริมาณ 2 %wt โดยมีอุณหภูมิตั้งแต่ส่วนป้อนเม็ดจนถึงหัวตายเป็น 160, 170, 175, 180 และ 175 °C และความเร็วรอบสกรูเท่ากับ 60 รอบต่อนาที

3.3.1.2 นำพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลือกแอนไฮไดรต์ (PLA-g-MA) ที่ได้จากเครื่องอัดรีดแบบเกลียวทวนคู่มาทำการตัด (Pelletizer) ให้มีขนาดที่เล็กลง ซึ่งหลังจากการตัดแล้วนำเม็ดพลาสติกที่ได้ไปอบไล่ความชื้นในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบในขั้นต่อไป



ภาพที่ 3.1 แสดงเครื่องอัดรีดแบบเกลียวทวนคู่ (Co-rotating twin screw extruder) จากบริษัท Haake ประเทศเยอรมัน

3.3.1.3 ศึกษาการกราฟต์ติดของ MA บนสายโซ่ของ PLA โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR)

นำตัวอย่าง PLA-g-MA มาบดรวมกับ KBr ที่อบไล่ความชื้นแล้วในอัตราส่วนประมาณ 1:9 จากนั้นอัดด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิกจนได้แผ่นกลมบางที่แสงสามารถส่องผ่านได้ โดยทดสอบในช่วงความยาวคลื่น $2200-400\text{ cm}^{-1}$ จำนวนสแกนทั้งหมด 32 ครั้ง



ภาพที่ 3.2 แสดงเครื่อง Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR)

3.3.1.4 ศึกษาการกราฟต์ติดของ MA บนสายโซ่ของ PLA โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR)

นำตัวอย่าง PLA-g-MA ประมาณ 7-10 มิลลิกรัมใส่ลงในหลอดทดสอบ NMR จากนั้นใส่ตัวทำละลาย d-Chloroform ปริมาณ 1 มิลลิลิตรลงไปรอจนกระทั่ง PLA-g-MA ละลายจนหมด จากนั้นทำการทดสอบแบบ $^1\text{H-NMR}$



ภาพที่ 3.3 แสดงเครื่อง Nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$)

3.3.1.5 การหาลอยละการกราฟต์ที่ได้โดยใช้การไทเทรต (Titration)

นำตัวอย่าง PLA-g-MA ปริมาณ 2 กรัม มาละลายใน Chloroform ปริมาณ 80 มิลลิลิตร จากนั้นหยดน้ำกลั่น 3-4 หยดลงไป เพื่อให้หมู่ฟังก์ชันแอนไฮไดรด์ (Anhydride group) ถูกไฮโดรไลซ์ (Hydrolyzed) ให้เป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกแอซิด (Carboxylic acid) จากนั้นทำการกวนด้วย Magnetic stirrer เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาทำการแบ่งสารละลายออกมา 20 มิลลิลิตรด้วยปิเปต แล้วจึงนำไปไทเทรตด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในเมทานอลที่เข้มข้นประมาณ 0.01 โมลาร์ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งก่อนใช้ KOH ที่เป็นสารละลายมาตรฐานอันดับที่สองต้องนำไปเทียบกับสารละลายมาตรฐานอันดับ 1 อย่างโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ทาลิต (KHP) ก่อนเพื่อให้ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนของ KOH ก่อนใช้ โดยคำนวณตามสมการ (1) [23]

$$\%G = \frac{98.0 \times N_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} \times 0.001 \times 100}{2W_{\text{PLA-g-MA}}} \quad (1)$$

3.3.2 การเตรียมและการขึ้นรูปเพื่อใช้สำหรับการทดสอบพอลิเมอร์เบลนด์

ในขั้นตอนที่ 2 ของการศึกษาเป็นการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหมุนคู่ (Co-rotating twin screw extruder) พร้อมทั้งการเตรียมตัวอย่างทดสอบด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูป (Injection molding) และการอัดขึ้นรูป (Compression) จากนั้นเป็นขั้นตอนที่ 3 คือการทดสอบสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ โดยมีรายละเอียดการเตรียมดังต่อไปนี้

3.3.2.1 นำ PLA และ PLA-g-MA ไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และอบไล่ความชื้น PA11 อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนนำมาผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหมุนคู่ (Co-rotating twin screw extruder) โดยมีอุณหภูมิตั้งแต่ส่วนป้อนเม็ดจนถึงหัวตาย เป็น 175, 185, 175, 195, 210, 235, 230, 220, และ 210 °C ด้วยความเร็วรอบสกรูเท่ากับ 70 รอบต่อนาที ซึ่งสัดส่วนของการผสมแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงชื่อย่อ และสัดส่วนที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งที่มีการเติม และไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLA-g-MA

ชื่อย่อ	PLA (%wt)	PA11 (%wt)	PLA-g-MA phr
PLA100	100	-	-
PLA70PA30	70	30	-
PLA60PA40	60	40	-
PLA50PA50	50	50	-
PLA40PA60	40	60	-
PLA30PA70	30	70	-
PA100	-	100	-
PLA100G5	100	-	5
PLA70PA30G5	70	30	5
PLA60PA40G5	60	40	5
PLA50PA50G5	50	50	5
PLA40PA60G5	40	60	5
PLA30PA70G5	30	70	5
PA100G5	-	100	5



ภาพที่ 3.4 แสดงเครื่องอัดรีดแบบเกลียวทวนอนคู่ (Co-rotating twin screw extruder)
จากบริษัท Yongteng ประเทศจีน

3.3.2.2 ขึ้นรูปพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่องฉีดพลาสติก (Injection molding machine) สำหรับการเตรียมชิ้นงานแบบดัมเบลล์ (Dumbbell) และแบบ Flexural โดยมีอุณหภูมิตั้งแต่ส่วนป้อนเม็ดไปจนถึงส่วนฉีดเป็น 225, 230, 235, และ 235 °C และใช้ความดันในการฉีดเป็น 85 bar



ภาพที่ 3.5 แสดงเครื่องฉีดพลาสติก (Injection molding machine)

3.3.2.3 ขึ้นรูปพอลิเมอร์เบลนด์เป็นแผ่นฟิล์มบางเพื่อใช้สำหรับการศึกษาชั้นฐานวิทยาการเกิดผลึก โดยทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปพลาสติก (Compression molding) โดยใช้อุณหภูมิ 200 °C ระยะเวลาในการหลอม 4 นาที เวลาในการไล่อากาศออก 20 วินาที เวลาในการกดอัด 4 นาที และเวลาในการหล่อเย็น 4 นาที โดยใช้แผ่น PET ประเภททนความร้อนสูงมาเป็นโมลประกบ (Mold) เพื่อได้แผ่นฟิล์มที่มีความบาง สำหรับใช้ในการทดสอบ POM

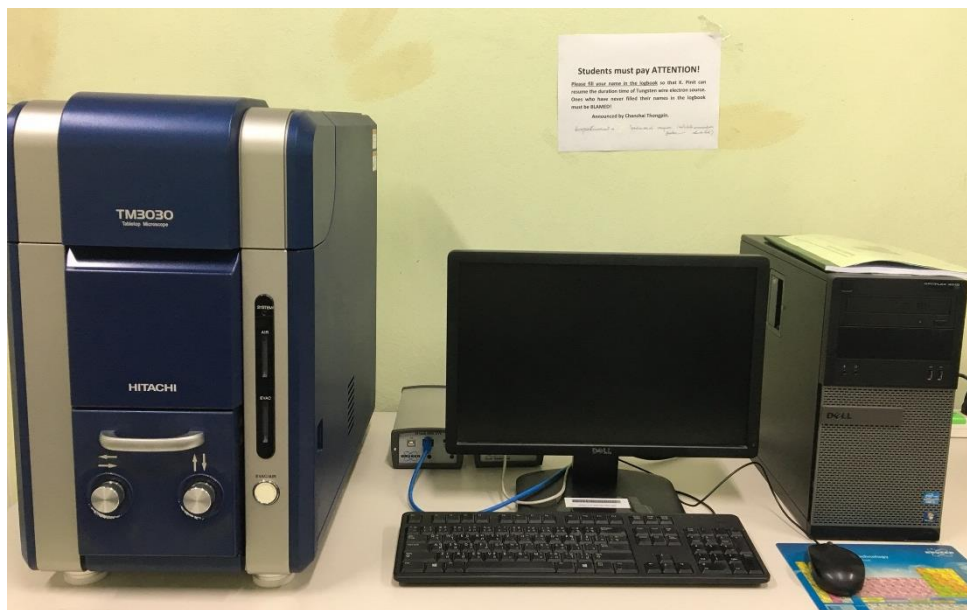


ภาพที่ 3.6 แสดงเครื่องอัดขึ้นรูปพลาสติก (Compression molding)

3.3.3 การทดสอบสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้

3.3.3.1 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา

ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) โดยนำชิ้นงานที่ทดสอบไปแช่ในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 60 นาที เพื่อให้ชิ้นงานแข็งตัว จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้มาทุบจนเกิดการแตกหัก อีกทั้งนำตัวอย่างที่แตกหักภายหลังการทดสอบ Impact ไปทดสอบด้วย โดยชิ้นงานที่เกิดจากการแตกหักทั้งสองแบบนี้ถูกนำไปเคลือบด้วยแพลตตินัมผ่านกระบวนการ Sputtering และทำการศึกษาชั้นฐานวิทยาภายใต้การให้ศักย์ไฟฟ้า (Voltage) ที่ 15 kV



ภาพที่ 3.7 แสดงเครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

3.3.3.2 การทดสอบสมบัติความทนต่อแรงกระแทก

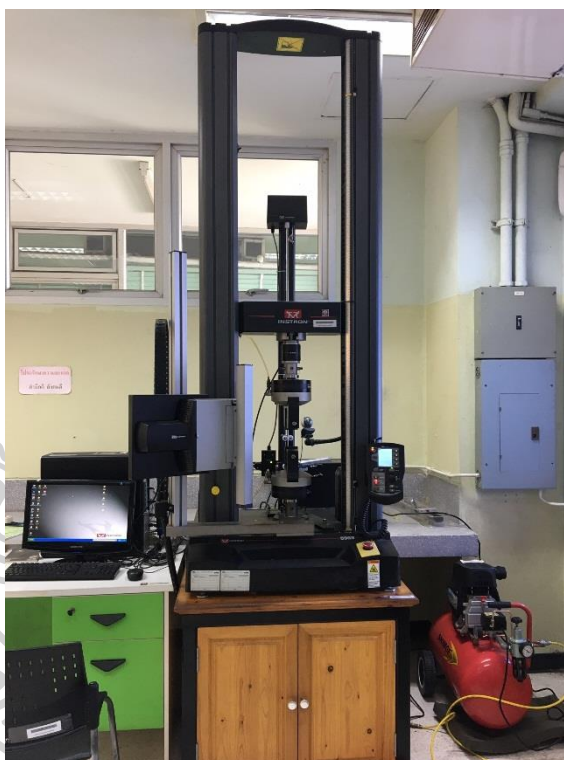
ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (Impact testing machine) โดยทดสอบแบบ Notched Izod Impact Test ตามมาตรฐาน ASTM D256 โดยทำการบากชิ้นงาน จากนั้นวัดความกว้าง และความหนาของชิ้นงาน โดยทำการทดสอบทั้งหมด 10 ตัวอย่าง และเลือกที่นำมาคำนวณทั้งหมด 5 ตัวอย่าง โดยใช้ค้อนขนาด 1 จูล์ในการทดสอบ



ภาพที่ 3.8 แสดงเครื่องทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (Impact testing machine)

3.3.3.2 การทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

ทำการทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแรงดึงและแรงกดอเนกประสงค์ (Universal testing machine) ตามมาตรฐาน ASTM D638 โดยชิ้นงานที่ใช้คือชิ้นงานรูปดัมเบลล์ (Dumbbell) หรือรูป Tensile bar มีความยาวเกจ (Gauge length) 50 มิลลิเมตร ความเร็วในการดึง 50 มิลลิเมตรต่อนาที และทำการทดสอบสูตรการผสมละ 10 ตัวอย่าง และเลือกตัวอย่างเพื่อนำมาคำนวณทั้งหมด 5 ตัวอย่าง

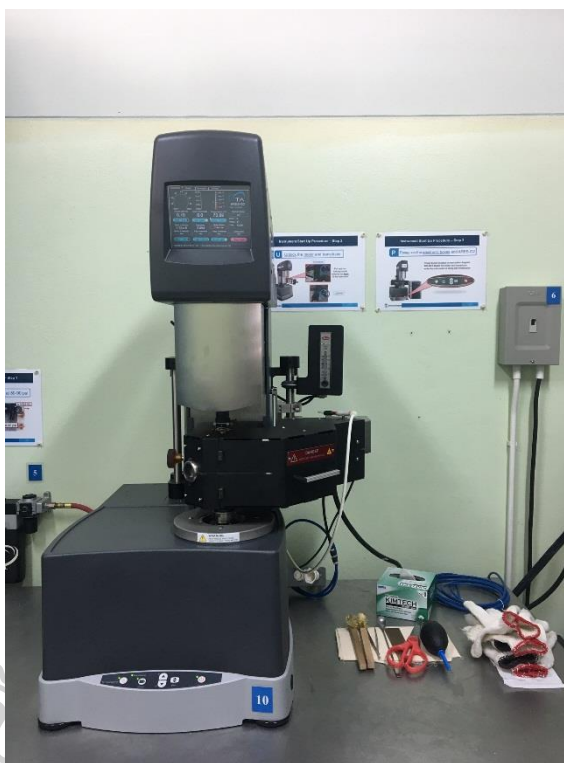


ภาพที่ 3.9 แสดงเครื่องทดสอบแรงดึงและแรงกดอเนกประสงค์ (Universal testing machine)

3.3.3.3 การทดสอบสมบัติการไหล

ทำการศึกษา Rheological property ด้วยเครื่อง Rotational rheometer แบบใช้แผ่นคู่ขนาน (Parallel plate) ซึ่งชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบตัดจากบริเวณ Grip ของชิ้นงาน Tensile bar ด้วยเครื่องตัดแบบเลเซอร์ ซึ่งตัดให้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 19 มิลลิเมตร ใช้อุณหภูมิในการทดสอบที่ 235 °C ในช่วงความถี่ (Frequency) $10 < \omega < 10^2$ Hz และทำการศึกษาในช่วงของ Linear viscoelasticity ที่มีค่า %strain เท่ากับ 8 ใช้ระยะของการตัดขอบ (Trim gap) ที่ความสูง 1.45

มิลลิเมตร ซึ่งความสูงดังกล่าวนี้สามารถทำให้ชิ้นงานไหลได้เต็มแผ่นคู่ขนานที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร แล้วจึงทำการทดสอบที่ระยะ Gap ที่ความสูง 1.35 มิลลิเมตร



ภาพที่ 3.10 แสดงเครื่อง Rotational rheometer

3.3.3.4 การวิเคราะห์ความร้อนเชิงกลแบบไดนามิกส์

ศึกษา Dynamic mechanical thermal property ด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบตัดจากชิ้นงานที่ได้จากการฉีดขึ้นรูปแบบ Flexural โดยใช้เครื่องตัดแบบเลเซอร์ ซึ่งตัดให้มีขนาดกว้างประมาณ 1 เซนติเมตร ความยาวประมาณ 4-5 เซนติเมตร โดยทดสอบที่อุณหภูมิ 25-100 °C ที่ความถี่ (Frequency) 1 Hz และศึกษาในช่วงของ Linear viscoelasticity โดยมีอัตราการให้ความร้อนคงที่ที่ 2 °C/min ทดสอบภายใต้สภาวะให้แรงโน้มถ่วงคดงอแบบ 3 จุด (3-Point bending)



ภาพที่ 3.11 แสดงเครื่อง Rotational rheometer

3.3.3.5 ศึกษาสมบัติทางความร้อน

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) โดยตัวอย่างที่ใช้ทดสอบตัดจากชิ้นงาน Tensile bar ให้ชิ้นงานมีน้ำหนักอยู่ในช่วง 7-10 มิลลิกรัม และศึกษาในโหมด Heat-Cool-Heat โดยขั้นแรกให้อุณหภูมิจาก 20 °C ไปจนถึง 230 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C/min ขั้นที่สองเป็นการลดอุณหภูมิจาก 230 °C ไปจนถึง 20 °C ด้วยอัตราการให้หล่อเย็นที่ 5 °C/min และขั้นที่สามมีสถานะเดียวกับสถานะแรกคือให้อุณหภูมิจาก 20 °C ไปจนถึง 230 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C/min



ภาพที่ 3.12 แสดงเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

3.3.3.6 การศึกษาสัณฐานวิทยาการเกิดผลึก

การศึกษาสัณฐานวิทยาการเกิดผลึกใช้เครื่อง Polarized optical microscope (POM) ซึ่งเตรียมตัวอย่างจากเครื่องอัดขึ้นรูปพลาสติก (Compression molding) และใช้แผ่น PET ประเภททนความร้อนสูงมาเป็นโมลประกบ (Mold) เพื่อให้ได้เป็นแผ่นฟิล์มที่มีความบาง แล้วจึงใช้กำลังขยาย 20 เท่าในการศึกษา และใช้สภาวะการทดสอบดังต่อไปนี้ ขั้นแรกให้ความร้อนแก่ตัวอย่างที่ทดสอบด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ จนถึงอุณหภูมิ $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ จากนั้นทำการคงอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 10 นาที เมื่อครบกำหนดทำการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วไปยังอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบที่ $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ด้วยอัตราการหล่อเย็นที่ $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และทำการศึกษาที่อุณหภูมิดังกล่าวจนกระทั่งเกิดผลึกได้อย่างสมบูรณ์ (ศึกษาแบบ Isothermal ที่อุณหภูมิ $130\text{ }^{\circ}\text{C}$)



ภาพที่ 3.13 แสดงเครื่อง Polarized optical microscope (POM)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ปกติแล้วการผสม PLA และ PA11 นั้นเกิดความไม่เข้ากันหรือเกิดการแยกเฟสขึ้น ดังนั้นจึงมีการเติมสารเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) อย่างพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) ลงไปเพื่อที่ทำให้ PLA และ PA11 มีความเข้ากันได้มากขึ้น อีกทั้งเพื่อเปรียบเทียบผลของการเติมและไม่เติม PLA-g-MA ที่ส่งผลถึงสมบัติเชิงกล ลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติทางด้านการไหล และการเติบโตของผลึก ซึ่งในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนหลักๆ ดังนี้

1. การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) อย่างพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) ใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็น Luperox[®] 101 XL45 ปริมาณ 0.5 %wt และใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้เป็น MA ปริมาณ 2 %wt โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ แล้วจึงพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR NMR และการไทเทรต

2. การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 ทั้งที่มีการเติมและไม่มีการเติม PLA-g-MA โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ รวมทั้งการขึ้นรูปสำหรับการเตรียมตัวอย่างทดสอบด้วยเครื่องฉีดขึ้นรูป และเครื่องอัดขึ้นรูป

3. การพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 ทั้งที่มีการเติมและไม่มีการเติม PLA-g-MA โดยศึกษาด้วยเทคนิค SEM Impact testing Tensile testing Rheometer DMA DSC และ POM

4.1 การสังเคราะห์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) อย่างพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA)

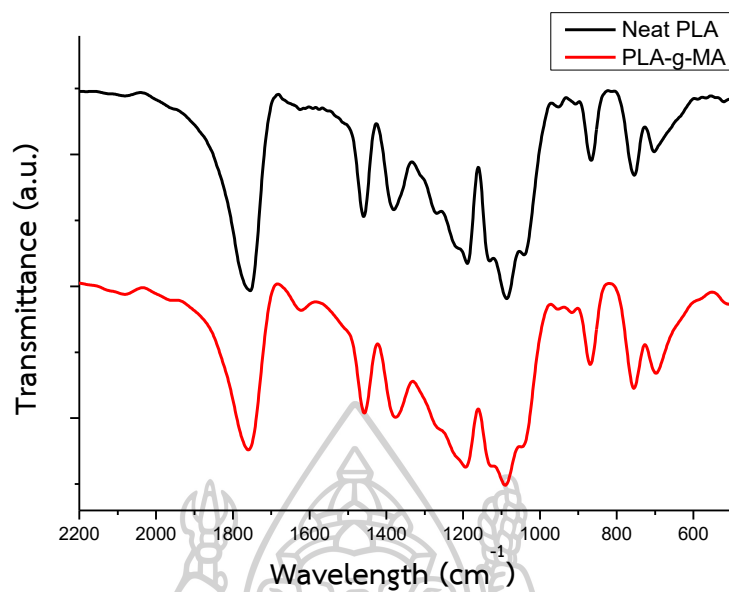
สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) มีการใช้อัตราส่วนระหว่าง Luperox 101 XL45 ต่อ Maleic anhydride เป็น 0.5:2 %wt ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ โดยพบว่า Extrudate ที่ออกมานั้นจะมีความหนืดต่ำ และมีสีค่อนข้างเหลืองเมื่อเทียบกับ Neat PLA โดย PLA-g-MA ที่เตรียมได้นั้นจะนำไปทำการวิเคราะห์การกราฟต์ติดของ MA ด้วย FTIR และ NMR ส่วนการวิเคราะห์หาปริมาณการกราฟต์จะใช้เทคนิคการไทเทรต ดังผลการทดลองต่อไปนี้

4.1.1 ผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR)

จากภาพที่ 4.1 แสดงกราฟ IR spectrum เปรียบเทียบกันระหว่าง Neat PLA และ PLA-g-MA โดยตารางที่ 4.1 แสดง IR spectrum ของพอลิแลคติกแอซิด (Neat PLA) และตารางที่ 4.2 แสดง IR spectrum ของพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA)

จากตารางที่ 4.1 แสดง IR spectrum ของ Neat PLA พบพิกเอกลักษณ์ที่สำคัญดังตำแหน่งเลขคลื่นต่อไปนี้ ที่เลขคลื่น 2999 cm^{-1} เป็นพิกเอกลักษณ์ของ symmetric และ asymmetric C-H stretching ที่หมายเลขคลื่น 1754 cm^{-1} เป็นพิกเอกลักษณ์ของหมู่คาร์บอนิล C=O stretching ที่เลขคลื่น 1459 cm^{-1} เป็นพิกเอกลักษณ์ของ C-H bending (methyl group) และที่เลขคลื่น 1189 เป็นพิกเอกลักษณ์ของ C-O stretching ที่อยู่ในหมู่ฟังก์ชัน ester

และจากตารางที่ 4.2 ที่แสดง IR spectrum ของ PLA-g-MA พบพิกเอกลักษณ์ที่สำคัญดังตำแหน่งเลขคลื่น 1759 cm^{-1} เป็นพิกเอกลักษณ์ของหมู่คาร์บอนิล C=O stretching และที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1193 เป็นพิกเอกลักษณ์ของ C-O stretching ซึ่งจากงานวิจัยของ Arpaporn Teamsinsungvon และคณะ [24] พบว่าหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ต้องขึ้นที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1780 และ 1850 cm^{-1} ซึ่งเป็นพิกเอกลักษณ์ของ symmetric และ asymmetric ของหมู่คาร์บอนิลที่อยู่บน Cyclic MA แต่เนื่องจากที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1780 และ 1850 cm^{-1} เป็นตำแหน่งที่มีการซ้อนทับกันกับหมู่คาร์บอนิล C=O stretching ของ PLA จึงทำให้ไม่สามารถบอกได้อย่างชัดเจนว่ามีการกราฟต์ติดของ MA หรือไม่ ดังนั้นจึงต้องพิสูจน์เอกลักษณ์เพิ่มเติมด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR) ดังจะกล่าวในหัวข้อถัดไป



ภาพที่ 4.1 แสดง IR spectrum ของ Neat PLA และ PLA-g-MA ที่ได้จากการทดสอบ FTIR

ตารางที่ 4.1 แสดง IR spectrum ของพอลิแลคติกแอซิด (Neat PLA)

Functional group	Wavenumber (cm ⁻¹)
C-H stretching	2999
C=O stretching	1754
C-H bending (methyl group)	1459
C-O stretching	1189

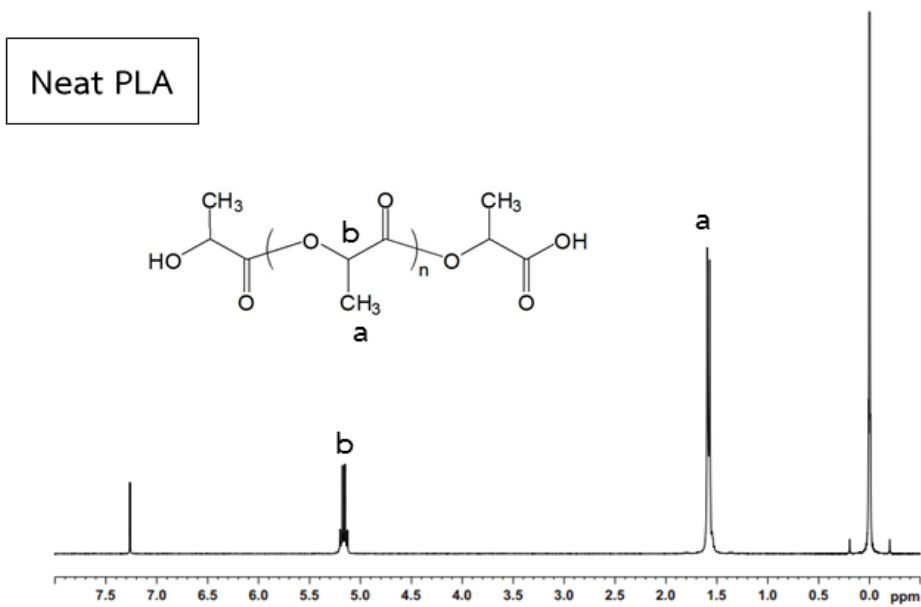
ตารางที่ 4.2 แสดง IR spectrum ของพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA)

Functional group	Wavenumber (cm ⁻¹)
C=O stretching	1759
C-O stretching	1193

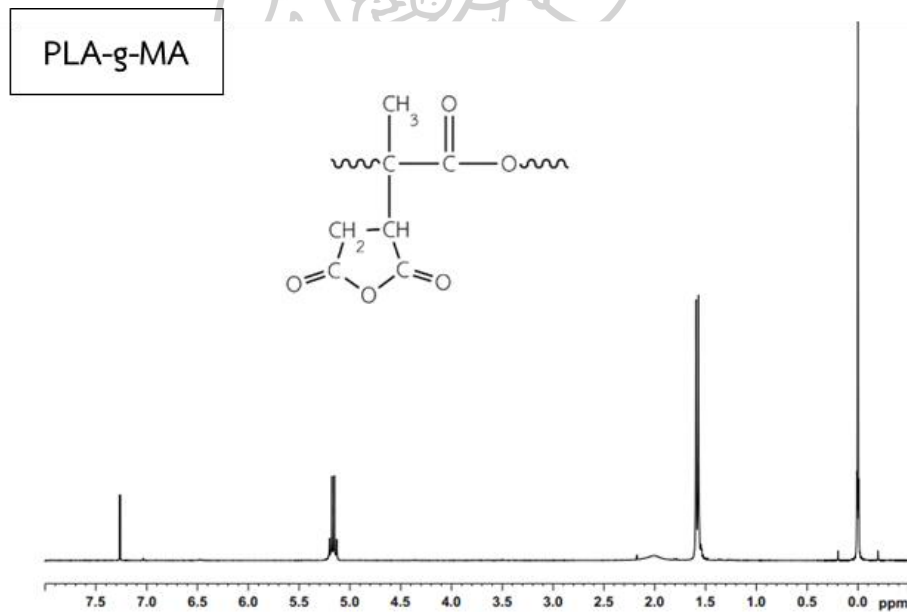
4.1.2 ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของ PLA-g-MA ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR)

เนื่องจากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR ไม่สามารถยืนยันการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PLA และ MA ได้อย่างชัดเจน ดังนั้นจึงต้องศึกษาถึงโครงสร้างทางเคมีของสารที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR จากภาพที่ 4.2 และ 4.3 มีค่า Chemical shift ที่ตำแหน่งประมาณ 7.2 เช่นเดียวกัน โดยเป็นพีคเอกลักษณ์ของ CDCl_3 (Deuterium chloroform) ที่ใช้เป็นตัวทำละลายในการทดสอบ จากภาพที่ 4.2 แสดงกราฟ NMR ของ Neat PLA โดยมีตำแหน่งที่สำคัญดังแสดงด้วยสัญลักษณ์ (a) ซึ่งมีค่า Chemical shift เป็น 1.57 ppm ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของ Methyl proton และที่ตำแหน่ง (b) ซึ่งมีค่า Chemical shift เป็น 5.16 ppm ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของ Methine proton บนสายโซ่ของ PLA

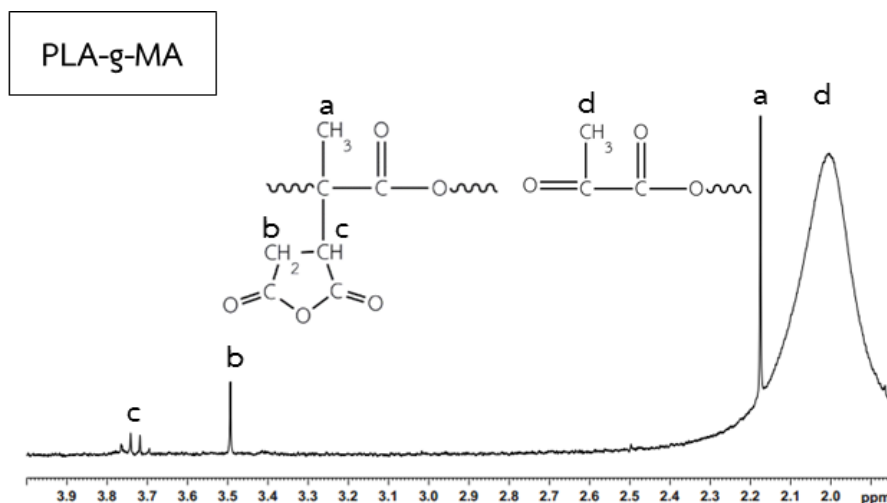
และจากภาพที่ 4.3 แสดงกราฟ NMR ของ PLA-g-MA โดยมีค่า Chemical shift ที่สำคัญ เช่นเดียวกับกับ Neat PLA ที่ตำแหน่ง 1.57 ppm ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของ Methyl proton และที่ตำแหน่ง 5.1638 ppm ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของ Methine proton บนสายโซ่ของ PLA และจากภาพที่ 4.4 เป็นภาพที่ทำการขยายกราฟของ PLA-g-MA โดยพบพีคเพิ่มเติมที่ตำแหน่ง (a) มีค่า Chemical shift เป็น 2.1-2.2 ppm ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของ methyl proton ที่ติดกับ quaternary carbon ที่ตำแหน่ง (b) และ (c) มีค่า Chemical shift เป็น 3.5 ppm และ 3.7-3.8 ppm ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของ Methylene proton และ Methine proton ตามลำดับ ที่มีการเรโซแนนซ์ภายในวงของ Succinic anhydride และที่ตำแหน่ง (d) มีค่า Chemical shift เป็น 1.8-2.1 ppm ซึ่งเป็นพีคเอกลักษณ์ของ methyl proton ที่ติดกับหมู่คาร์บอนิลบนสายโซ่หลักของ PLA อันเนื่องมาจากบางส่วนเกิดการตัดสายโซ่ในระหว่างการหลอมผสม ทำให้มีการตัดสายโซ่บริเวณตำแหน่งเบต้าขึ้นจนเกิดเป็นโครงสร้างดังที่ได้แสดง [25, 26] ซึ่งจากพีคที่พบเพิ่มเติมนี้เป็นการยืนยันได้ถึงปฏิกิริยาการกราฟต์ที่เกิดขึ้นของ MA บนสายโซ่ของ PLA [24, 27]



ภาพที่ 4.2 แสดง ^1H NMR spectrum ของ Neat PLA



ภาพที่ 4.3 แสดง ^1H NMR spectrum ของ PLA-g-MA



ภาพที่ 4.4 แสดงภาพขยาย ^1H NMR spectrum ของ PLA-g-MA

4.1.3 ผลจากการวิเคราะห์หาปริมาณของการกราฟต์ด้วยเทคนิคการไทเทรต (Titration)

เนื่องจากทราบถึงการกราฟต์ติดของ MA บนสายโซ่ของ PLA ในเชิงคุณภาพแล้ว จึงต้องคำนวณหาในเชิงปริมาณว่า MA สามารถกราฟต์ติดบนสายโซ่ของ PLA เป็นปริมาณเท่าไรจากการหาปริมาณการกราฟต์ของ MA ด้วยวิธีการไทเทรต โดยทำการเทียบความเข้มข้นของสารละลาย KOH ที่เป็นสารมาตรฐานอันดับที่สองด้วยการไทเทรตเทียบกับ KHP ซึ่งเป็นสารมาตรฐานอันดับที่ 1 ซึ่งได้ความเข้มข้นเฉลี่ยของ KOH อยู่ที่ประมาณ 0.01047 mol/L ซึ่ง KOH ที่เตรียมได้นี้นำไปไทเทรตเพื่อหาปริมาณการกราฟต์ โดยแสดงข้อมูลดังตารางที่ 4.3

จากตารางที่ 4.3 พบว่าปริมาณการกราฟต์ของ MA บนสายโซ่ PLA เฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 1.17% ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้ [23]

$$\%G = \frac{98.0 \times N_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} \times 0.001 \times 100}{2W_{\text{PLA-g-MA}}} \quad (1)$$

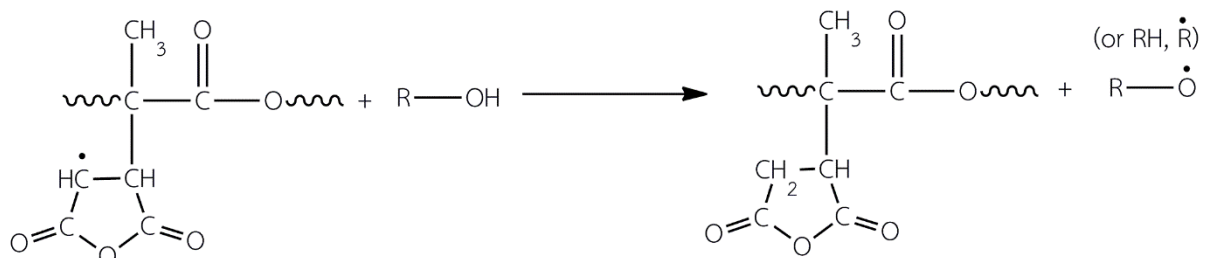
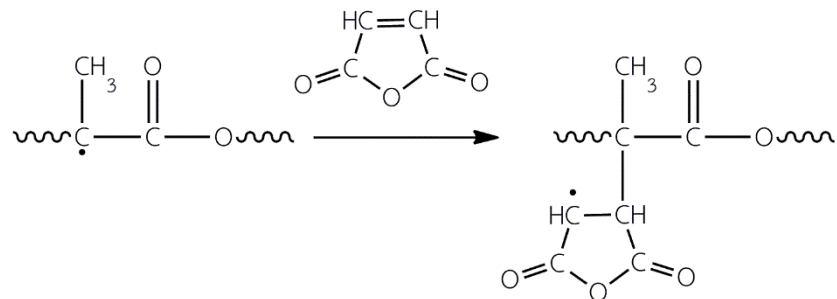
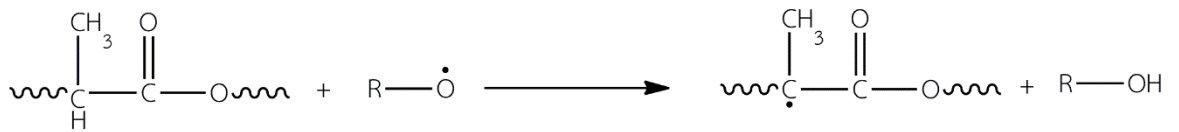
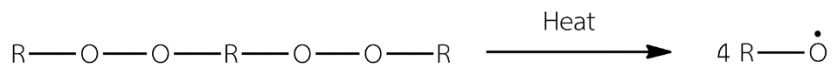
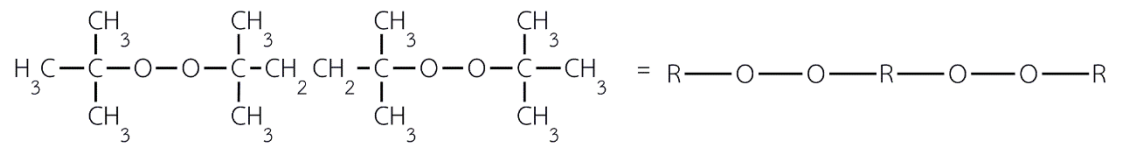
ตารางที่ 4.3 แสดงข้อมูลการไทเทรต PLA-g-MA ด้วย KOH

ครั้งที่	PLA-g-MA (ml)	KOH (ml)	%G
1	2.00	11.9	1.1750
2	2.00	12.1	1.1947
3	2.00	11.5	1.1355
AVG	-	-	1.1684

4.1.4 การวิเคราะห์ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ PLA-g-MA จากผลที่ได้จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ FTIR และการไทเทรต

จากการสังเคราะห์ PLA-g-MA โดยการใช้ Luperox101 XL45 เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภท Peroxide และใช้ MA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่จะกราฟต์ติดลงบนสายโซ่ของ PLA ซึ่งมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามภาพที่ 4.5 โดยพบว่า Peroxide ที่อุณหภูมิ 180 °C มีครึ่งชีวิต (Half-life time) เท่ากับ 2 นาที และได้แตกตัวเป็น Tertiary alkoxy radical (RO•) จากนั้น RO• ไปโปรโตเนต (Protonate) ไฮโดรเจนที่ตำแหน่ง 2° Carbon ของ PLA เกิดเป็น Free radical บนสายโซ่ของ PLA จากนั้น MA เข้าไปเกิดพันธะ (Trap) กับ Free radical ที่ตำแหน่งดังกล่าวบนสายโซ่ของ PLA ดังนั้นเหลือ Free radical บนโครงสร้างของ MA ซึ่ง Free radical ดังกล่าวไปโปรโตเนต (Protonate) ไฮโดรเจนของ Peroxide ทำให้เกิดการ Terminate ในตำแหน่งดังกล่าว และจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ทำให้เกิดเป็น Tertiary alkoxy radical (RO•) หรือเกิดเป็น Alkyl radical (R•) ขึ้น โดย Radical เหล่านี้ไปเข้าทำปฏิกิริยากับ 2° Carbon ของ PLA ที่ตำแหน่งอื่นต่อไป [28]

Luperox101 XL45



ภาพที่ 4.5 แสดงปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดการกราฟต์ของ MA บนสายโซ่ของ PLA โดยมี

Luperox101 XL45 เป็นตัวริเริ่มการเกิดปฏิกิริยา

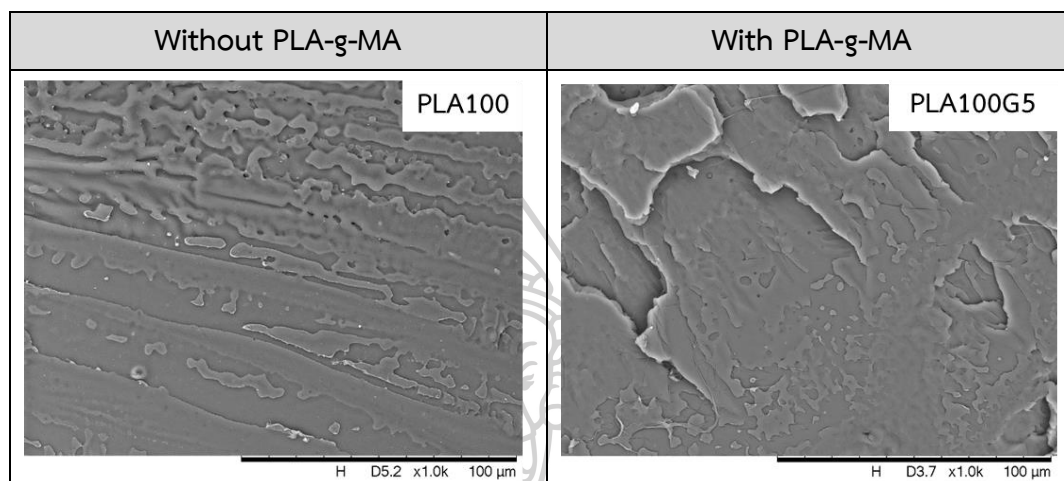
4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PA11 ทั้งที่มีการเติมและไม่มีการเติม PLA-g-MA

4.2.1 ผลจากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

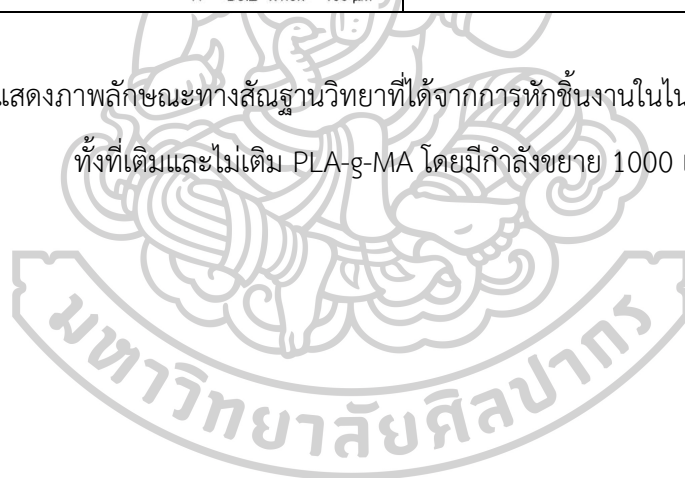
จากภาพที่ 4.6 แสดงภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ Neat PLA ทั้งที่เติมและไม่เติม PLA-g-MA กำลังขยาย 1000 เท่า มีลักษณะพื้นผิวที่มีความเรียบ ส่วนพอลิเมอร์เบลนด์ทำการศึกษาที่กำลังขยาย 3000 เท่า แสดงดังภาพที่ 4.7 - 4.8 จากการพิจารณาผลของอัตราส่วนระหว่าง PLA และไนลอน 11 พบว่าที่การเติมไนลอน 11 ปริมาณ 30% เห็นเฟสกระจายตัว (Dispersed phase) ของไนลอน 11 เป็นลักษณะทรงกลมกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์หลัก (Matrix phase) ของ PLA อีกทั้งยังพบลักษณะของการ Pull out ของเฟสกระจายตัวด้วย และเมื่อพิจารณาการเติมไนลอน 11 ที่ปริมาณมากขึ้นเป็น 40% และ 50% พบว่าการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 40% มีขนาดเฟสกระจายตัวที่ใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 30% แต่ที่ปริมาณการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 50% กลับพบว่าเฟสการกระจายตัวมีขนาดเล็กกว่าที่การเติม 40% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมไนลอน 11 ตั้งแต่ปริมาณ 40% ขึ้นไปเกิดการกลับเฟสขึ้นโดย PLA เปลี่ยนเป็นเฟสกระจายตัว และไนลอน 11 เปลี่ยนเป็นเมทริกซ์หลัก จึงเห็นเฟสกระจายตัวของ PLA ที่เล็กลงตามปริมาณ PLA ที่น้อยลง ซึ่งการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 60% และ 70% พบเฟสกระจายตัวของ PLA ที่มีขนาดเล็กมากกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์หลักของไนลอน 11 ตามลำดับ และพบว่าสัณฐานวิทยาของ Neat PA11 พบลักษณะพื้นผิวที่มีความเรียบเช่นเดียวกันกับ Neat PLA โดยจากงานวิจัยของ Gregory Stoclet และคณะ [16] พบการกลับเฟส หรือโครงสร้างแบบเฟสต่อเนื่อง (Co-continuous phase) ที่อัตราส่วนการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 40% และ PLA 60% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่การเติมไนลอน 11 ปริมาณ 40% จะเกิดกลับเฟสขึ้นโดยมีไนลอน 11 เป็นเมทริกซ์หลัก และมี PLA เป็นเฟสกระจายตัว ซึ่งจากภาพ SEM ที่ได้ก็นำมาสรุปเขียนเป็นแผนภาพดังภาพที่ 4.9

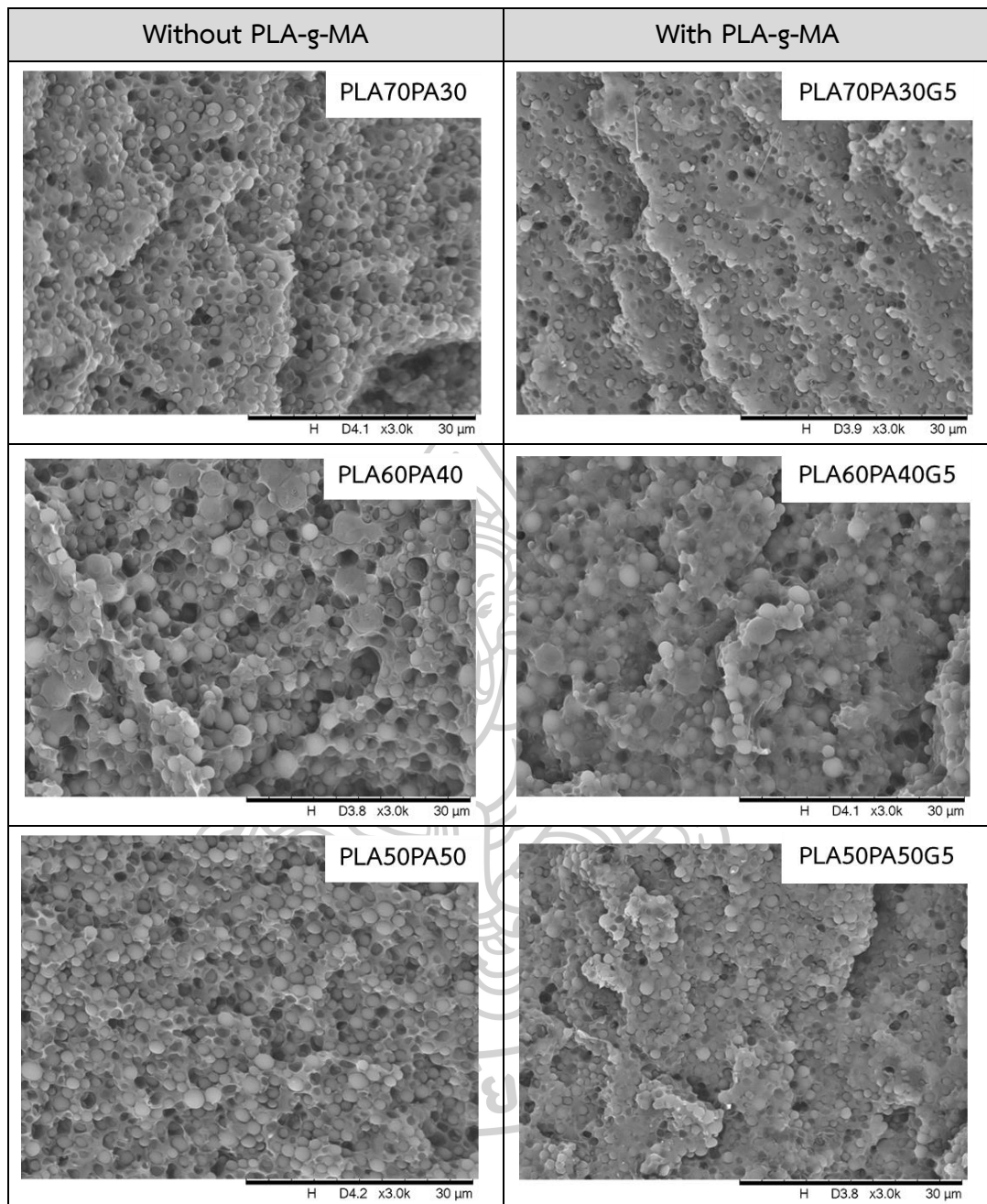
และเมื่อทำการผสมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (PLA-g-MA) พบว่าลักษณะของสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ที่พบก็ยังคงมีลักษณะที่คล้ายกันกับกรณีที่ไม่เติม PLA-g-MA คือที่ อัตราส่วนการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 30% ก็ยังคงเห็นเฟสกระจายตัวของไนลอน 11 ส่วนการเติมไนลอน 11 ที่ปริมาณมากขึ้นเป็น 40% 50% 60% และ 70% ก็เห็นเฟสกระจายตัวของ PLA เช่นเดิม แต่พบว่ามีลักษณะสัณฐานวิทยาของกรณีที่มีการเติม PLA-g-MA จะมีการ Pull out ของเฟสกระจายตัวที่ลดลง

อย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้มากขึ้นของ PLA และไนลอน 11 ส่วนที่สูตร PA100G5 จะพบพื้นผิวที่มีลักษณะเป็นริ้วๆ และยังมีเฟสกระจายตัวของ PLA ที่เป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในเฟสหลักของไนลอน 11 ซึ่งจากภาพ SEM ที่ได้ในกรณีที่มีการเติม PLA-g-MA นี้ก็นำมาสรุปเขียนเป็นแผนภาพดังภาพที่ 4.10

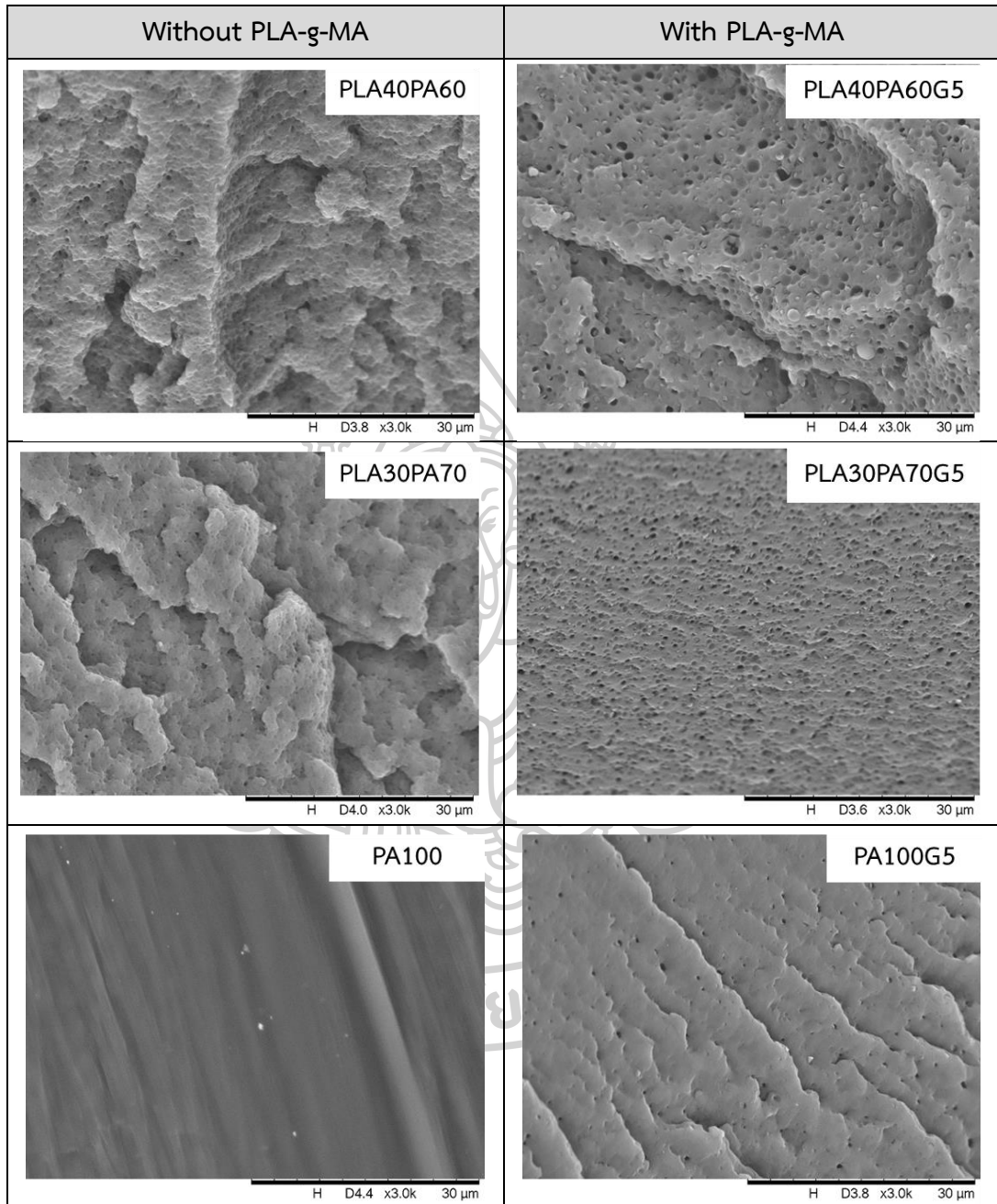


ภาพที่ 4.6 แสดงภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการหักชิ้นงานไนไนโตรเจนเหลวของ PLA ทั้งที่เติมและไม่เติม PLA-g-MA โดยมีกำลังขยาย 1000 เท่า

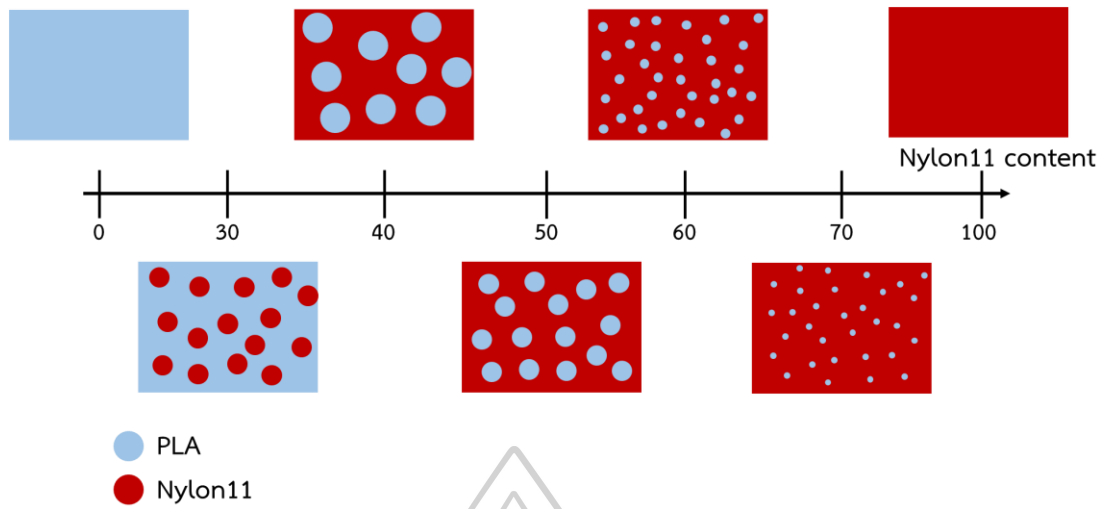




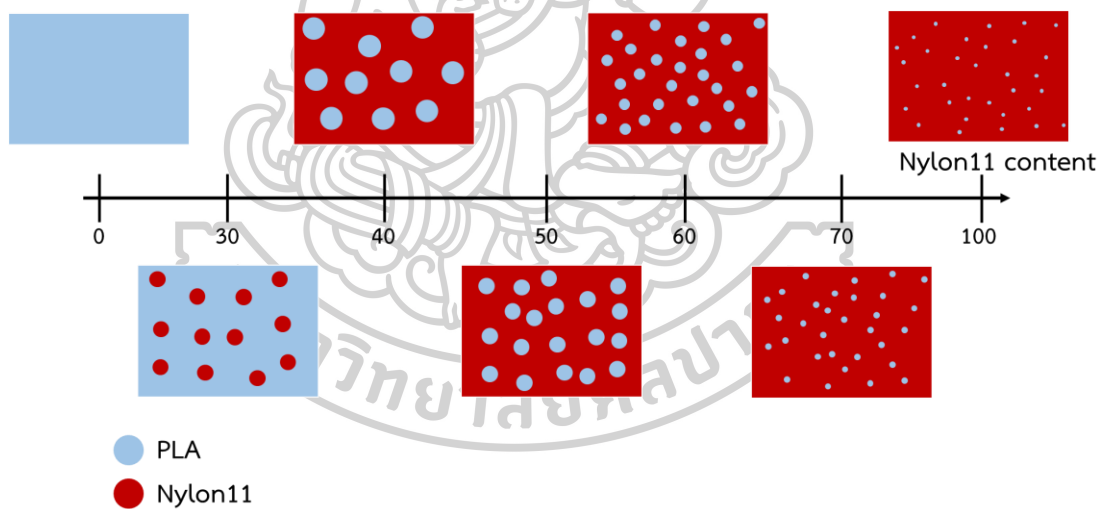
ภาพที่ 4.7 แสดงภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการหักชิ้นงานไนไนโตรเจนเหลวของพอลิเมอร์เบลอนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่เติมและไม่เติม PLA-g-MA ที่อัตราส่วนการผสม PLA70PA30 PLA70PA30G5 PLA60PA40 PLA60PA40G5 PLA50PA50 และ PLA50PA50G5 โดยมีกำลังขยาย 3000 เท่า



ภาพที่ 4.8 แสดงภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการหักชิ้นงานไนไนโตรเจนเหลวของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่เติมและไม่เติม PLA-g-MA ที่อัตราส่วนการผสม PLA40PA60 PLA40PA60G5 PLA30PA70 PLA30PA70G5 PA100 และ PA100G5 โดยมีกำลังขยาย 3000 เท่า



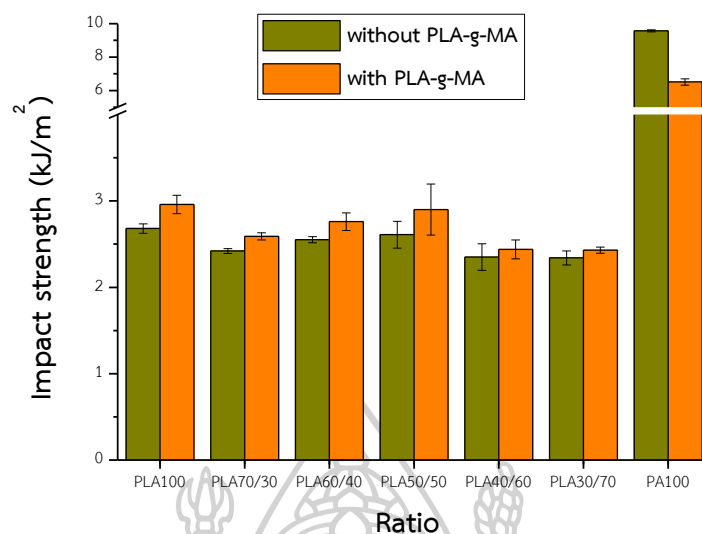
ภาพที่ 4.9 แสดงแผนภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่อัตราส่วนต่างๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 (ไม่เติม PLA-g-MA) ด้วยการผสมที่อุณหภูมิ 210-235 °C



ภาพที่ 4.10 แสดงแผนภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่อัตราส่วนต่างๆ ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 (เติม PLA-g-MA) ด้วยการผสมที่อุณหภูมิ 210-235 °C

4.2.2 ผลจากการสอบความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Impact tester universal testing machine

การศึกษาสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA ด้วยเครื่อง Impact tester โดยทดสอบแบบ Notched Izod impact test ตามมาตรฐาน ASTM D256 ด้วยค้อนขนาด 1 จูล พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ทั้ง 14 สูตรการผสมมีการแตกหักแบบสมบูรณ์ (Complete break) นั่นคือชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบสามารถแตกหักออกเป็น 2 ชิ้นหรือมากกว่าได้อย่างสมบูรณ์ โดยจากการทดสอบได้ผลเป็นค่าความทนต่อแรงกระแทก (Impact strength) จากภาพที่ 4.11 แสดงถึงค่าที่ได้จากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก โดยพบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA มีค่า Impact strength ที่ต่ำกว่า Neat PLA และ Neat PA11 ทั้งนี้เนื่องจากความไม่เข้ากันของพอลิเมอร์ทั้งสองเฟสนี้ ดังที่สังเกตได้จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่พบเป็นลักษณะทรงกลมกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์หลัก และพบว่าอัตราส่วนการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 40% และ 50% มีค่า Impact strength ที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับที่อัตราส่วนอื่นๆ เนื่องจากที่อัตราส่วนดังกล่าวมีเฟสหลักเป็นไนลอน 11 และมีเฟสกระจายตัวเป็น PLA จึงทำให้สามารถทนต่อแรงกระแทกได้ดี อีกทั้งจากผลของ SEM พบพื้นผิวของการแตกหักที่มีลักษณะหยาบแสดงให้เห็นถึงพื้นผิวของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการยึดออกก่อนการแตกหัก จึงมีการดูดซับพลังงานได้ดี และเมื่อเปรียบเทียบที่อัตราส่วนเดียวกันพบว่าการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLA-g-MA ทำให้ค่า Impact strength สูงขึ้น โดยจากผลของ SEM ก็ยืนยันได้ว่าเมื่อมีการเติม PLA-g-MA ส่งผลให้การ Pull out ลดลง ทำให้ช่องว่างระหว่างเฟสลดลงตามไปด้วย ดังนั้นเมื่อได้รับแรงกระแทกจึงสามารถส่งผ่านแรงจากเฟสหนึ่งไปยังเฟสหนึ่งได้ดีขึ้น จึงทำให้ค่า Impact strength ที่มีการเติม PLA-g-MA มีค่ามากขึ้นเมื่อเทียบกับที่ไม่มีการเติม และการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLA-g-MA ส่งผลให้ PA100G5 พบว่าไปทำให้ PA100 มีค่า Impact strength ที่ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลของ SEM ที่มีการเห็นเป็นเฟสกระจายตัวขนาดเล็กของ PLA บนพื้นผิวของไนลอน 11 ซึ่งเฟสกระจายตัวที่ไม่เข้ากันกับเมทริกซ์หลักนี้เองที่ส่งผลให้มีค่า Impact strength ลดลง



ภาพที่ 4.11 แสดงความทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA

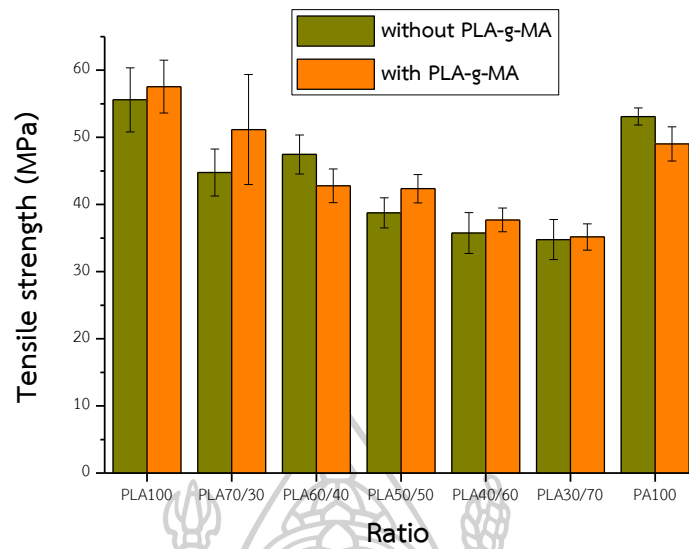
4.2.3 ผลจากการสอบความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Universal testing machine

การศึกษาความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal testing machine) ตามมาตรฐาน ASTM D638 โดยชิ้นงานที่ใช้คือชิ้นงานรูปดัมเบลล์ (Dumbbell) หรือรูป Tensile bar มีความยาวเกจ (Gauge length) 50 มิลลิเมตร ความเร็วในการดึง 50 มิลลิเมตร ต่อนาที ซึ่งจากการทดสอบแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมของพอลิเมอร์เบลนด์ในระหว่างการให้แรงดึง โดยได้ค่าที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนต่างๆต่อค่าของความต้านต่อแรงดึง (Tensile strength) และค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break)

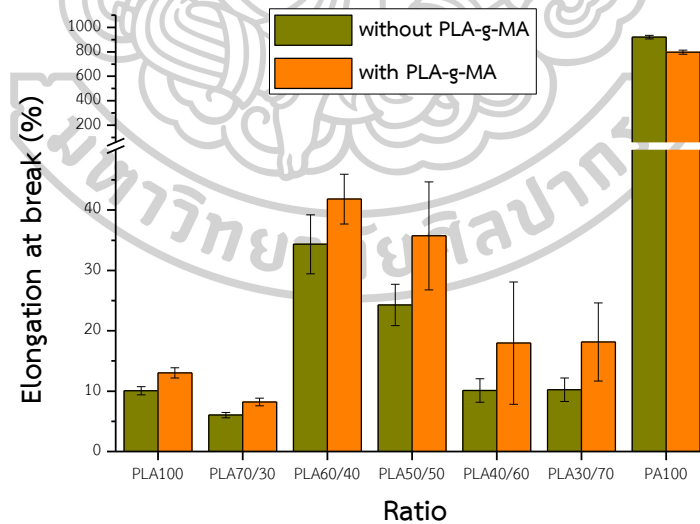
จากภาพที่ 4.12 แสดงค่าความต้านต่อแรงดึง (Tensile strength) ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA มีแนวโน้มของค่า Tensile strength ที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของไนลอน 11 ทั้งนี้เนื่องมาจากความไม่เข้ากันของทั้ง PLA และไนลอน 11 โดยยืนยันได้จากผลของ SEM ที่มีการเห็นการแยกเฟสอย่างชัดเจนของเฟสกระจายตัวที่มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กกระจายอยู่บนเฟสของเมทริกซ์หลัก และเมื่อพิจารณาสูตรของการเบลนด์ที่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ลงไป พบว่ามีแนวโน้มเช่นเดียวกันกับที่ไม่ได้เติมสารเพิ่ม

ความเข้ากันได้ นั้นคือค่า Tensile strength ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของไนลอน 11 และเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนเดียวกัน พบว่าการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้อย่าง PLA-g-MA ทำให้ค่า Tensile strength เพิ่มขึ้น เนื่องจากสารเพิ่มความเข้ากันได้สามารถไปปรับปรุงความเข้ากันได้ให้กับทั้งเฟสของพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งสอง

จากภาพที่ 4.13 แสดงค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด (%Elongation at break) ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ ไนลอน 11 พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA ที่อัตราส่วนการผสม PLA70PA30 มีค่า %Elongation at break ที่ต่ำกว่า Neat PLA แต่พบว่าที่สูตรการผสมที่อัตราส่วนการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 40% และ 50% จะแสดงค่า %Elongation at break ที่สูงที่สุด ซึ่งเป็นไปตามแนวโน้มเดียวกันกับค่า Impact strength ทั้งนี้เนื่องจากผลของ SEM แสดงการกลับเฟสที่อัตราส่วนการผสมดังกล่าวจึงทำให้มีเฟสหลักเป็นไนลอน 11 ทำให้เมื่อมีการให้แรงดึงจึงสามารถยืดออกได้ดี และเมื่อมีการเพิ่มปริมาณไนลอน 11 เป็น 60% และ 70% กลับพบว่าค่า %Elongation at break มีค่าต่ำลง ทั้งนี้เนื่องจากเฟสการกระจายตัวของ PLA ที่มีขนาดเล็กลง จึงเข้าไปแทรกกระจายอยู่ในเฟสของไนลอน 11 ส่งผลให้การยืดออกของเฟสไนลอน 11 แย่ลง และเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนเดียวกันพบว่าการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้อย่าง PLA-g-MA ทำให้ค่า %Elongation at break สูงขึ้น เนื่องจากสารเพิ่มความเข้ากันได้สามารถไปปรับปรุงความเข้ากันได้ให้กับทั้งสองเฟส ซึ่งจากเทคนิค SEM ยืนยันได้ถึงความเข้ากันได้ที่เกิดขึ้น คือการเติม PLA-g-MA ช่วยลดการเกิด Pull out ลง จึงทำให้พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้สามารถยืดตัวออกได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับที่ไม่เติม



ภาพที่ 4.12 แสดงความต้านต่อแรงดึงของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA



ภาพที่ 4.13 แสดงเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA

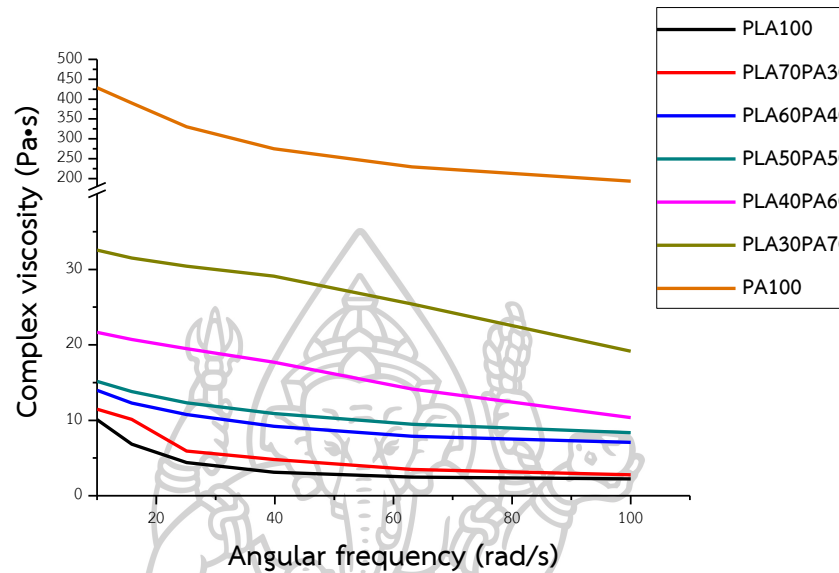
4.2.4 ผลจากการศึกษาสมบัติการไหลด้วยเครื่อง Rotational rheometer แบบใช้แผ่นคู่ขนาน (Parallel plate)

ทำการศึกษา Rheological property ด้วยเครื่อง Rotational rheometer แบบใช้แผ่นคู่ขนาน (Parallel plate) โดยใช้อุณหภูมิในการทดสอบที่ 235 °C ในช่วงความถี่ (Frequency) $10 < \omega < 10^2$ Hz และทำการศึกษาในช่วงของ Linear viscoelasticity ที่มีค่า %strain เท่ากับ 8

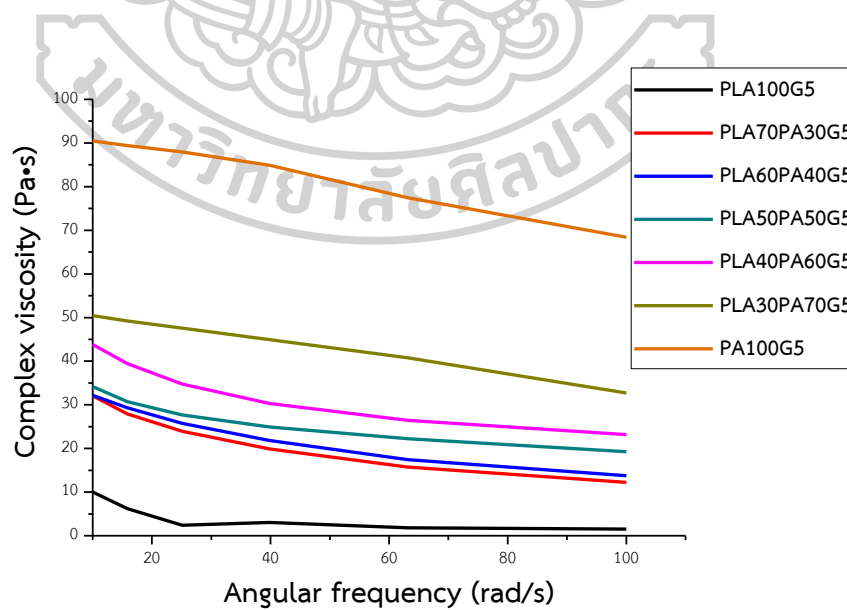
จากภาพที่ 4.14 และ 4.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Complex viscosity กับ Angular frequency ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งกรณีที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA จากภาพที่ 4.14 พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งหมดแสดงพฤติกรรมแบบ Shear-thinning คือเมื่อให้ความถี่สูง (อัตราการเฉือนสูง) ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการคลายเกลียว (Disentanglement) แล้วสามารถไหลไปตามแนวแรงได้ดีขึ้นจึงทำให้ความหนืดมีค่าลดลงตามอัตราการเฉือนที่มากขึ้น โดย Neat PA11 มีความหนืดที่สูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากว่าไนลอน 11 มีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (Intermolecular interactions) เป็นแบบพันธะไฮโดรเจน ซึ่งพันธะนี้เกิดขึ้นระหว่างหมู่เอไมด์ของสายโซ่ไนลอน 11 ที่ยังคงมีอยู่ในระหว่างกระบวนการหลอมเหลว [16, 18] จากนั้นความหนืดของพอลิเมอร์เบลนด์ลดลงตามปริมาณ PLA ที่มากขึ้น และจากภาพที่ 4.15 ในกรณีที่มีการเติม PLA-g-MA พบพฤติกรรมแบบ Shear-thinning เช่นเดียวกับกับกรณีที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA ซึ่งพบว่าไนลอน 11 ยังคงมีความหนืดที่สูงที่สุด และความหนืดมีค่าลดลงตามปริมาณ PLA ที่มากขึ้น

จากตารางที่ 4.4 ซึ่งแสดง ค่า Complex viscosity เปรียบเทียบกรณีที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA ที่ความถี่ 10 rad/s และ 100 rad/s พบว่าในกรณีของ Neat PLA มีค่าความหนืดที่ต่ำลงเล็กน้อยเมื่อมีการเติม PLA-g-MA ซึ่งจากงานวิจัยของ Denise Carlson และคณะ [22] พบลักษณะของความหนืดที่ลดลงเมื่อมีการใช้ MA เช่นเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องจากในขั้นตอนของการหลอมผสมโมเลกุลของ MA ที่กราฟต์ติดบนสายโซ่ของ PLA เกิดการถ่ายเทฟรีแรดิคอล (Free radical) ไปยังตำแหน่งไครอล ทำให้บริเวณตำแหน่งเบต้า (β) ของ PLA เกิดการตัดสายโซ่ นอกจากนี้ยังพบว่า PLA เองสามารถเกิดการตัดสายโซ่ที่บริเวณสายโซ่หลักได้ [28] ดังแสดงในภาพที่ 4.16 และพบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วนเดียวกันในกรณีที่มีการเติม PLA-g-MA มีค่าความหนืดที่สูงกว่ากรณีที่ไม่เติม

สารเพิ่มความเข้ากันได้ ทั้งนี้เนื่องจากว่า PLA-g-MA ทำให้เกิดอันตรกิริยา (Chemical reaction) ระหว่าง PLA และไนลอน 11 จึงส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลจัดเรียงตัวตามแนวแรงได้ยากขึ้นเมื่อมีการให้แรงเฉือนจึงส่งผลให้มีความหนืดที่สูงกว่า



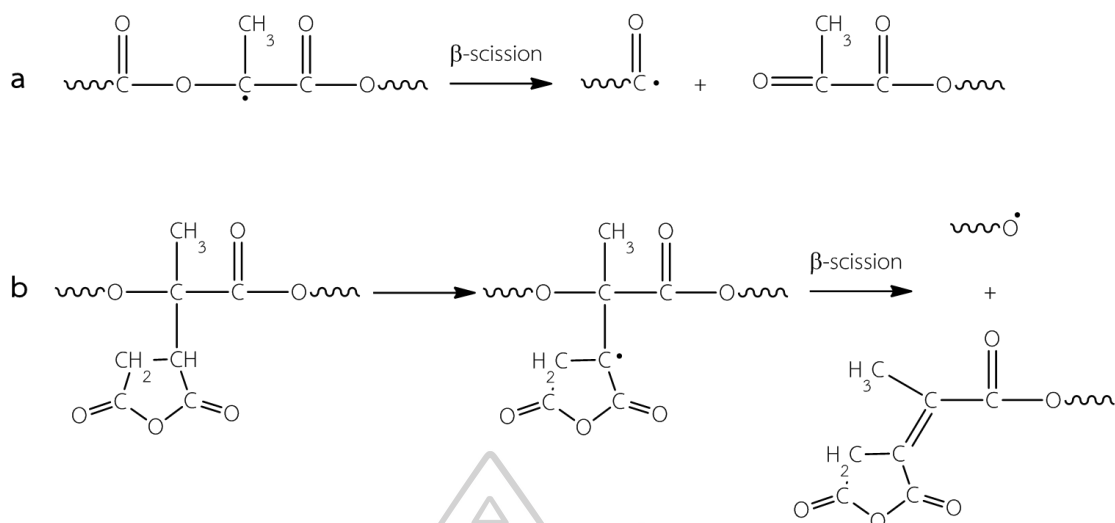
ภาพที่ 4.14 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Complex viscosity กับ Angular frequency ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA ที่อุณหภูมิ 235 °C



ภาพที่ 4.15 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Complex viscosity กับ Angular frequency ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติม PLA-g-MA ที่อุณหภูมิ 235 °C

ตารางที่ 4.4 แสดงค่า Complex viscosity ที่ความถี่ 10 และ 100 rad/s ของพอลิเมอร์เบลนด์ ระหว่าง PLA และไนลอน 11

สูตรการผสม	Complex viscosity (Pa.s)	
	Frequency 10 (rad/sec)	Frequency 100 (rad/sec)
PLA100	10.09	2.22
PLA70PA30	11.49	2.79
PLA60PA40	13.96	7.07
PLA50PA50	15.18	8.37
PLA40PA60	21.67	10.37
PLA30PA70	32.57	19.15
PA100	428.96	193.77
PLA100G5	10.00	1.52
PLA70PA30G5	32.07	12.24
PLA60PA40G5	32.19	13.74
PLA50PA50G5	34.16	19.25
PLA40PA60G5	43.82	23.14
PLA30PA70G5	50.43	32.71
PA100G5	90.43	68.41



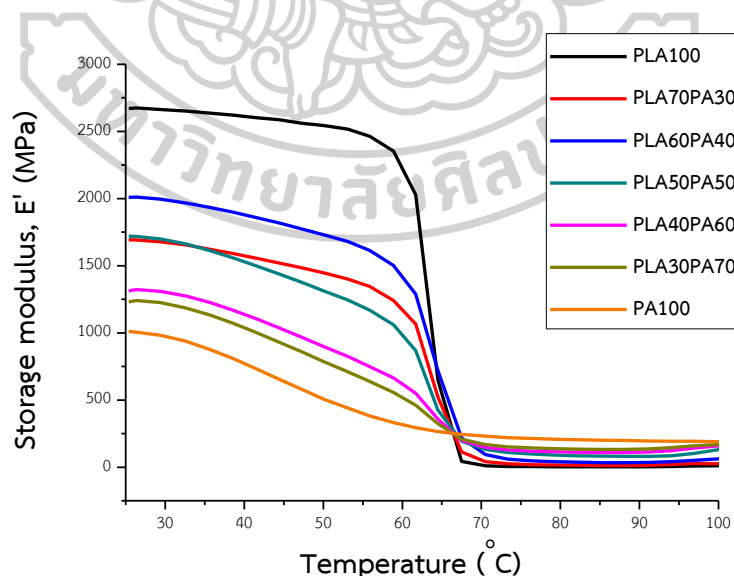
ภาพที่ 4.16 แสดงการตัดสายโซ่แบบ β -scission ของ PLA a) เมื่อ Free radical เกิดบริเวณสายโซ่หลักของ PLA b) เมื่อ Free radical เกิดบริเวณตำแหน่งโครงสร้างของ MA

4.2.5 ผลจากการศึกษาการวิเคราะห์ความร้อนเชิงกลแบบไดนามิกส์ด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA)

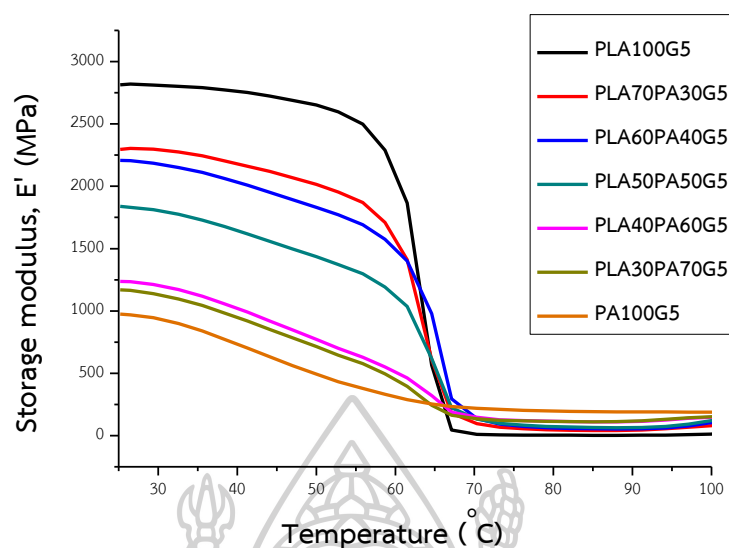
ทำการศึกษาคความร้อนเชิงกลแบบไดนามิกส์ด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) โดยทดสอบที่อุณหภูมิ 25-100 °C ที่ความถี่ (Frequency) 1 Hz และทำการศึกษาในช่วงของ Linear viscoelasticity โดยมีอัตราการให้ความร้อนคงที่ที่ 2 °C/min ซึ่งจากการทดสอบได้ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่า Storage modulus (E') และค่า Tan (δ)

จากภาพที่ 4.17 และ 4.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E') กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่มีและไม่มี การเติม PLA-g-MA พบว่าในช่วงอุณหภูมิเริ่มแรก (ประมาณ 50-60 °C) พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งสองกรณีมีแนวโน้มที่คล้ายคลึงกันคือ Neat PLA มีค่า Storage modulus สูงที่สุด จากนั้นค่า Storage modulus มีค่าลดลงตามปริมาณการเติมไนลอน 11 ที่มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากว่าโครงสร้างเคมีของไนลอน 11 มีความยืดหยุ่นมากกว่าของ PLA อันเนื่องมาจากไนลอน 11 มีโครงสร้าง Backbone เป็นหมู่ Methylene (-CH₂) จึงทำให้เมื่อมีการเติมไนลอน 11 ลงไป ทำให้ค่า Storage modulus มีค่าลดลง และในช่วงเริ่มแรกที่อุณหภูมิประมาณ 50-60 °C พบว่ายังไม่ถึงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของ

PLA จึงทำให้สายโซ่ของ PLA ยังไม่เกิดการสั่นไหว (Free volume ต่ำ) จึงทำให้ช่วงแรกเห็นว่า PLA จะมีค่า Storage modulus ที่สูงที่สุด และหลังจากอุณหภูมิช่วงประมาณ 70-100 °C เป็นต้นไป พบพฤติกรรมที่เปลี่ยนแปลงไป โดยพบว่าไนลอน 11 มีค่า Storage modulus สูงที่สุดจากนั้นค่า Storage modulus มีค่าลดลงตามปริมาณ PLA ที่มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากว่าอุณหภูมิในช่วง 70 °C เป็นต้นไปมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของทั้ง PLA และไนลอน 11 ซึ่งทำให้สายโซ่ของ PLA เกิดการเคลื่อนไหวได้มากขึ้น หรือเพิ่ม Free volume สูงขึ้น จึงส่งผลให้ค่า Storage modulus ของ PLA มีค่าลดลง อีกทั้งยังพบว่าไนลอน 11 ยังคงมีเฟสของผลึกอยู่ (Crystalline phase) ดังนั้นผลึกที่ยังคงสภาพอยู่นี้ ทำหน้าที่ช่วยเสริมแรงให้กับไนลอน 11 (Reinforcement) จึงส่งผลให้ค่า Storage modulus ของไนลอน 11 สูงกว่าของ PLA และเมื่อเปรียบเทียบผลของการเติมและไม่เติม PLA-g-MA ดังแสดงในตารางที่ 4.5 จะพบว่าที่อุณหภูมิช่วงเริ่มต้น (ประมาณ 60 °C) พอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติม PLA-g-MA มีค่า Storage modulus สูงกว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA ซึ่งจากค่า Storage modulus ที่สูงกว่านี้แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการทนต่อความร้อนเมื่อมีการให้แรงของ PLA ที่มากขึ้นเมื่อมีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ ทั้งนี้เนื่องจากว่า PLA-g-MA ไปทำให้เกิดอันตรกิริยา (Chemical reaction) ระหว่างสายโซ่โมเลกุลของ PLA และไนลอน 11

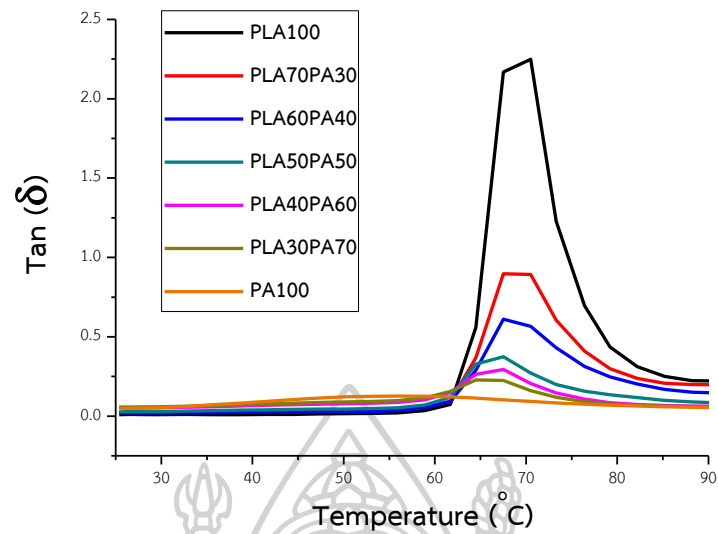


ภาพที่ 4.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E') กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA

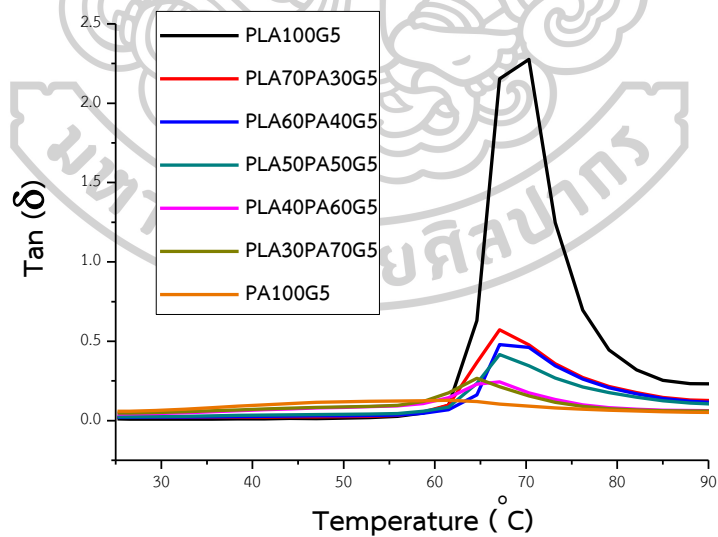


ภาพที่ 4.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E') กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบเลนตร์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติม PLA-g-MA

จากตารางที่ 4.5 ภาพที่ 4.19 และ 4.20 แสดงค่าและกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $Tan(\delta)$ กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบเลนตร์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่มีและไม่มีการเติม PLA-g-MA ซึ่งพบว่าค่า $Tan(\delta)$ สามารถบอกค่า T_g ของพอลิเมอร์ได้ อีกทั้งยังสามารถบอกถึงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบเลนตร์อีกด้วย ซึ่งจากทั้งกรณีทั้งที่มีและไม่มีการเติม PLA-g-MA แสดงลักษณะแนวโน้มที่คล้ายคลึงกันคือมีค่า T_g อยู่ในช่วง 55-70 °C โดย Neat PLA มีค่า T_g ที่สูงที่สุดซึ่งมีค่าเท่ากับ 70.5 °C และพบว่าค่า T_g เลื่อนไปตำแหน่งที่อุณหภูมิลดลงเมื่อมีการเติมไนลอน 11 มากขึ้น ซึ่งปกติแล้วไนลอน 11 มีค่า T_g อยู่ที่ประมาณ 45 °C [18] ดังนั้นการที่ค่า T_g มีการเลื่อนไปยังตำแหน่งที่ต่ำลงแสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้บางส่วน (Partially miscible blends) ของ PLA และไนลอน 11 และเมื่อเปรียบเทียบผลของการเติมและไม่เติม PLA-g-MA พบว่าที่อัตราส่วนเดียวกัน พอลิเมอร์เบเลนตร์ที่มีการเติม PLA-g-MA มีค่า T_g ที่ลดลงมากกว่าในกรณีที่ไม่เติม PLA-g-MA ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PLA-g-MA สามารถปรับปรุงความเข้ากันได้ของ PLA และไนลอน 11 จึงทำให้ค่า T_g มีการเลื่อนไปยังตำแหน่งที่ต่ำลงที่ใกล้กับค่า T_g ของไนลอน 11 นั่นเอง



ภาพที่ 4.19 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tan (δ) กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ blend ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA



ภาพที่ 4.20 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tan (δ) กับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ blend ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ที่มีการเติม PLA-g-MA

ตารางที่ 4.5 แสดงค่า Storage modulus (E') ที่อุณหภูมิ 60 และ 90 °C และค่า $\text{Tan}(\delta)$ ของพอลิเมอร์เบลดระหว่าง PLA และไนลอน 11

สูตรการผสม	Storage modulus, E' At T= 60 °C (MPa)	Storage modulus, E' At T= 90 °C (MPa)	$\text{Tan}(\delta)_{\text{PLA}}$ (°C)
PLA100	2353.68	2.78	70.50
PLA70PA30	1241.04	14.72	68.50
PLA60PA40	1502.30	34.69	68.25
PLA50PA50	1060.79	80.99	67.50
PLA40PA60	663.90	112.29	67.50
PLA30PA70	555.78	136.44	66.00
PA100	332.79	195.87	55.90
PLA100G5	2290.38	2.98	70.50
PLA70PA30G5	1710.16	44.98	68.00
PLA60PA40G5	1575.46	54.65	68.00
PLA50PA50G5	1191.97	66.28	67.50
PLA40PA60G5	551.40	114.86	67.00
PLA30PA70G5	495.86	118.01	64.50
PA100G5	331.41	190.34	55.90

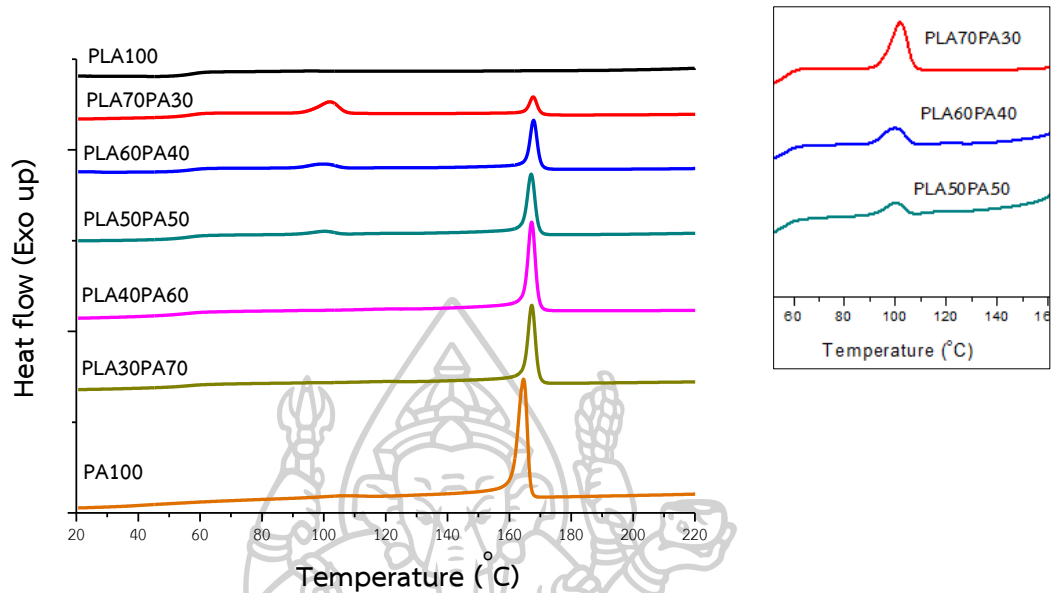
4.2.6 ผลจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ในโหมด Heat-Cool-Heat โดยขั้นแรกให้อุณหภูมิจาก 20 °C ไปจนถึง 230 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C/min ขั้นที่สองเป็นการหล่อเย็นอุณหภูมิจาก 230 °C ไปจนถึง 20 °C ด้วยอัตราการหล่อเย็นที่ 5 °C/min และขั้นที่สามมีสภาวะเดียวกับสภาวะแรกคือให้อุณหภูมิจาก 20 °C ไปจนถึง 230 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C/min

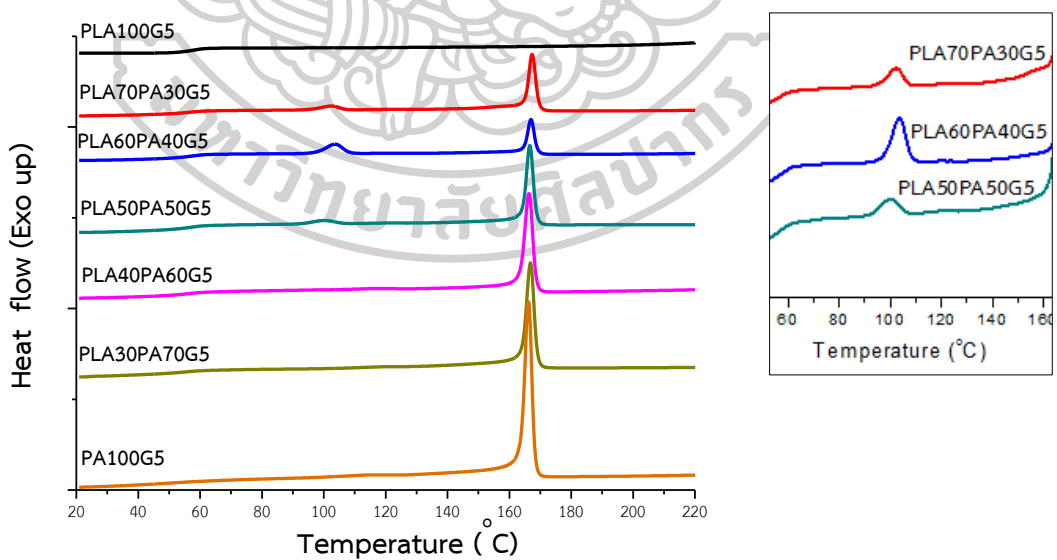
จากตารางที่ 4.6 และภาพที่ 4.21 และ 4.22 แสดง DSC thermogram ขั้นของการหล่อเย็นจากอุณหภูมิ 230 °C ไปจนถึง 20 °C ด้วยอัตราการหล่อเย็นที่ 5 °C/min ซึ่งจากภาพ 4.21 ซึ่งแสดงการหล่อเย็นของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA พบว่ากราฟของ Neat PLA ไม่พบพีคของอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ของ PLA เนื่องจาก PLA มีอัตราการตกผลึกที่ต่ำ [29] จึงไม่สามารถหาค่าได้ในสภาวะที่ใช้ในการทดสอบนี้ และพบว่าที่อัตราส่วนการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 30% 40% และ 50% สามารถพบอุณหภูมิการตกผลึกของ PLA ได้ (ที่อุณหภูมิประมาณ 100-102 °C) ซึ่งจากงานวิจัยของ Gregory Stoclet และคณะ [16] พบ T_c ของ PLA ที่อัตราส่วนการเติมไนลอน 11 น้อยกว่า 60% ทั้งนี้เนื่องจากว่าไนลอน 11 นั้นมีอุณหภูมิการตกผลึกที่สูงกว่าของ PLA ดังนั้นเมื่อถึงอุณหภูมิการตกผลึกของไนลอน 11 (ประมาณที่ 164-168 °C) ทำให้ไนลอน 11 สามารถเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ได้ (Homogeneous nucleation) โดยเกิดเป็นลักษณะของ Droplet ขนาดเล็กๆ ซึ่งเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “Droplet crystallization” และ Droplet ที่เกิดขึ้นเสมือนเป็นสิ่งแปลกปลอม (Impurity) ของระบบแล้วไปเหนี่ยวนำให้ PLA มีการตกผลึกขึ้น ดังนั้นจึงสามารถเห็น T_c ของ PLA ได้ โดยลักษณะของการเกิดผลึกนี้เรียกว่าการเกิดนิวเคลียสเป็นแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous nucleation) โดยไนลอน 11 ทำหน้าที่เสมือนกับเป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) ให้กับ PLA แต่พบว่าที่ปริมาณการเติมไนลอน 60 %wt ขึ้นไป กลับไม่พบ T_c ของ PLA ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้กล่าวไป ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณไนลอน 11 มากเกิน 60% จะไม่เกิดปรากฏการณ์ Droplet crystallization

และจากภาพที่ 4.22 ซึ่งแสดงการหล่อเย็นของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติม PLA-g-MA โดยพบว่ามีลักษณะของการเกิดผลึกเช่นเดียวกันกับพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA นั่นคือ Neat PLA ไม่พบพีคของอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) และพบว่าที่อัตราส่วนการเติมไนลอน 11 ปริมาณ

30% 40% และ 50% (ซึ่งเป็นที่อัตราส่วนการผสมเดียวกันกับที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA) สามารถพบอุณหภูมิการตกผลึกของ PLA ได้เช่นเดียวกัน (ที่อุณหภูมิประมาณ 99-104 °C)



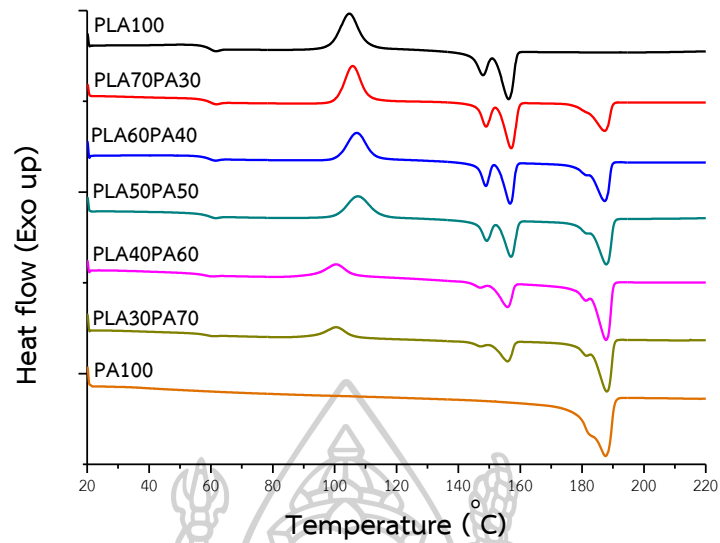
ภาพที่ 4.21 แสดง DSC thermogram ในขั้นตอนของการหล่อเย็น (Cooling) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA



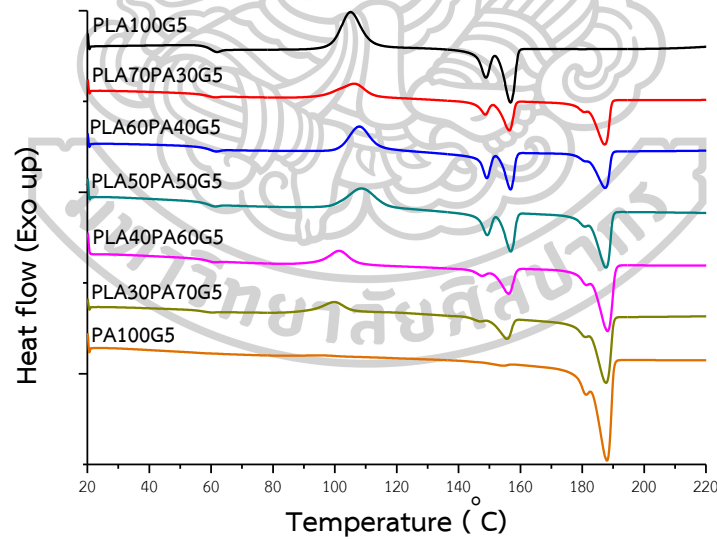
ภาพที่ 4.22 แสดง DSC thermogram ในขั้นตอนของการหล่อเย็น (Cooling) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติม PLA-g-MA

จากตารางที่ 4.6 และภาพที่ 4.23 และ 4.24 แสดง DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (Second heat) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีและไม่มีการเติม PLA-g-MA ที่อุณหภูมิจาก 20 °C ไปจนถึง 230 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 5 °C/min ซึ่งจากภาพที่ 4.23 ซึ่งแสดงการการให้ความร้อนครั้งที่ 2 พอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA พบว่า PLA มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ที่ประมาณ 60-62 °C อีกทั้งยังพบว่า PLA มีอุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) ที่ประมาณ 147-158 °C โดยปรากฏให้เห็นเป็นสองพีค (Double peak) ที่อุณหภูมิดังกล่าว ทั้งนี้เนื่องจาก PLA สามารถจัดเรียงตัวจนเกิดเป็นผลึกได้ 2 รูปแบบ โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า (ประมาณ 147 °C) เกิดผลึกแบบ α' ซึ่งเป็นผลึกที่มีการจัดเรียงตัวที่หนาแน่นน้อยภายในหน่วยเซลล์ ทำให้เกิดเป็นผลึกที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นเมื่อถึงอุณหภูมิดังกล่าวนี้อผลึกแบบ α' เกิดการหลอมผลึกขึ้นก่อนมีการจัดเรียงตัวใหม่ (Melting-recrystallization) แล้วจึงเกิดเป็นผลึกแบบ α ที่มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง โดยพบพีคของผลึกนี้ที่อุณหภูมิประมาณ 156 °C [30] และเมื่อพิจารณาที่ไนลอน 11 พบอุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) ที่ประมาณ 181-183 °C ซึ่งปรากฏให้เห็นเป็นพีคสองตำแหน่ง (Bimodal shape) เช่นเดียวกันกับ PLA แต่ไม่ได้เป็นพีคที่ชัดเจนเหมือนกับ PLA โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า (ประมาณ 181 °C) เกิดผลึกแบบไม่สมบูรณ์ขึ้นอันเนื่องมาจากการกระบวนการขึ้นรูปต่างๆ โดยผลึกที่ไม่สมบูรณ์นี้อาจเกิดจากการตกผลึกในขั้นทุติยภูมิ (Secondary crystallization) จากนั้นผลึกที่ไม่สมบูรณ์นี้มีการจัดเรียงตัวใหม่ (Melting-recrystallization) แล้วทำให้เกิดผลึกแบบไตรคลินิก (Stable triclinic form) ที่มีความเสถียรมากกว่า โดยผลึกที่สมบูรณ์นี้อาจเกิดจากการตกผลึกในขั้นปฐมภูมิ (Primary crystallization) โดยพบพีคของผลึกนี้ที่อุณหภูมิประมาณ 187 °C [16, 31]

และที่อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA ที่อัตราส่วน PLA40PA60 PLA30PA70 PLA40PA60G5 และ PLA30PA70G5 พบว่าค่า T_g มีการเลื่อนไปยังตำแหน่งที่อุณหภูมิต่ำลงแสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้บางส่วน (Partial miscibility) ระหว่าง PLA และไนลอน 11



ภาพที่ 4.23 แสดง DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (Second heat) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติม PLA-g-MA



ภาพที่ 4.24 แสดง DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (Second heat) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติม PLA-g-MA

ตารางที่ 4.6 แสดงค่า T_g , T_c และ T_m ที่ได้จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA

Sample	$T_g(\text{PLA})$ (°C)	$T_c(\text{PLA})$ (°C)	$T_c(\text{PA11})$ (°C)	$T_{m1}(\text{PLA})$ (°C)	$T_{m2}(\text{PLA})$ (°C)	$T_{m1}(\text{PA11})$ (°C)	$T_{m2}(\text{PA11})$ (°C)
PLA100	61.41	-	-	147.99	156.26	-	-
PLA70PA30	61.53	101.99	167.77	148.99	157.10	181.08	187.30
PLA60PA40	61.25	100.14	168.01	148.90	156.77	181.59	187.27
PLA50PA50	61.32	100.64	167.55	149.15	157.03	181.83	187.75
PLA40PA60	60.14	-	167.61	147.11	155.89	181.24	187.72
PLA30PA70	60.61	-	167.41	147.34	155.97	181.48	187.89
PA100	-	-	164.86	-	-	183.70	187.53
PLA100G5	61.66	-	-	148.90	156.84	-	-
PLA70PA30G5	61.03	102.38	167.53	148.67	156.47	180.67	187.17
PLA60PA40G5	61.51	103.65	167.06	149.15	156.87	181.73	187.37
PLA50PA50G5	61.05	99.90	166.85	149.29	156.91	180.80	187.44
PLA40PA60G5	60.87	-	166.64	147.65	156.19	181.37	187.92
PLA30PA70G5	59.90	-	167.07	146.95	155.75	181.08	187.46
PA100G5	-	-	166.68	-	-	181.19	187.68

จากตารางที่ 4.7 แสดงค่า Enthalpy ของ T_c , T_{cc} และ T_m ของ PLA พบว่าที่การเติมไนลอน 11 ปริมาณ 30% 40% และ 50% สามารถพบพีคการคายความร้อน (Exothermic peak) ของ PLA ในขั้นตอนของการหล่อเย็นได้ดังที่ได้กล่าวไปแล้ว และมีแนวโน้มของค่า ΔH_c ลดลงตามปริมาณการเติมไนลอน 11 ที่เพิ่มขึ้นตามลำดับ ส่วนในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ปรากฏค่า ΔH_{cc} และ ΔH_m ของ PLA ที่มีแนวโน้มเช่นเดียวกัน คือมีค่าลดลงตามปริมาณการเติมไนลอน 11 ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งการที่ PLA พบค่า T_c ในขั้นตอนของการหล่อเย็น แสดงให้เห็นว่าไนลอน 11 ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุล PLA จึงทำให้สามารถตกผลึกได้ง่ายขึ้น และจากตารางที่ 4.8 แสดงค่า Enthalpy

ของ T_c และ T_m ของไนลอน 11 พบว่าแนวโน้มของค่า Enthalpy ของ T_c และ T_m มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณไนลอน 11 ที่เพิ่มขึ้นตามลำดับ และพบว่าไนลอน 11 ไม่ปรากฏพีคการคายความร้อนในขั้นของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (T_{cc}) ซึ่งเป็นไปได้ว่าในขั้นของการหล่อเย็น ไนลอน 11 มีการตกผลึกได้อย่างสมบูรณ์แล้วทำให้ไม่พบพีคการคายความร้อนนั่นเอง

ตารางที่ 4.7 แสดงค่า ΔH_c ΔH_{cc} ΔH_m และปริมาณผลึก (X_c) ของ PLA ที่ได้จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA

Sample	$\Delta H_c(PLA)$ (J/g)	$\Delta H_{cc}(PLA)$ (J/g)	$\Delta H_{m1}(PLA)$ (J/g)	$\Delta H_{m2}(PLA)$ (J/g)	$\Delta H_{m1+m2}(PLA)$ (J/g)	$X_c(PLA)$ (%)
PLA100	-	26.88	10.86	31.47	42.33	16.49
PLA70PA30	6.88	18.16	7.33	21.31	28.64	15.98
PLA60PA40	3.24	16.92	6.54	19.11	25.65	15.53
PLA50PA50	1.90	14.92	6.28	17.43	23.71	18.76
PLA40PA60	-	8.65	1.94	11.31	13.25	12.27
PLA30PA70	-	6.51	1.94	10.81	12.75	22.20
PA100	-	-	-	-	-	-
PLA100G5	-	25.87	11.29	31.52	42.81	18.08
PLA70PA30G5	2.20	12.34	4.61	15.36	19.97	11.63
PLA60PA40G5	5.59	16.55	8.23	19.45	27.68	19.80
PLA50PA50G5	2.13	14.65	6.45	17.01	23.46	18.80
PLA40PA60G5	-	7.68	2.25	10.88	13.13	14.54
PLA30PA70G5	-	4.94	1.38	8.94	10.32	19.14
PA100G5	-	-	-	-	-	-

ตารางที่ 4.8 แสดงค่า ΔH_c , ΔH_m และปริมาณผลึก (X_c) ของไนลอน 11 ที่ได้จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA

Sample	$\Delta H_c(\text{PA11})$ (J/g)	$\Delta H_{m1}(\text{PA11})$ (J/g)	$\Delta H_{m2}(\text{PA11})$ (J/g)	$\Delta H_{m1+m2}(\text{PA11})$ (J/g)	$X_c(\text{PA11})$ (%)
PLA100	-	-	-	-	-
PLA70PA30	4.24	1.71	13.50	15.21	23.81
PLA60PA40	12.74	3.89	19.59	23.48	25.91
PLA50PA50	17.00	3.22	20.24	23.46	21.42
PLA40PA60	25.24	6.57	28.82	35.39	31.21
PLA30PA70	24.58	5.95	28.30	34.25	25.89
PA100	34.85	16.31	38.05	54.36	28.76
PLA100G5	-	-	-	-	-
PLA70PA30G5	15.31	3.80	22.61	26.41	46.58
PLA60PA40G5	8.57	2.57	18.10	20.67	27.34
PLA50PA50G5	17.02	3.98	22.78	26.76	28.32
PLA40PA60G5	24.49	5.74	28.52	34.26	30.21
PLA30PA70G5	26.15	6.52	30.94	37.46	28.31
PA100G5	37.77	10.57	43.60	54.17	28.66

4.2.7 ผลจากการศึกษาสัณฐานวิทยาการเกิดผลึกด้วยเทคนิค Polarized optical microscopy (POM)

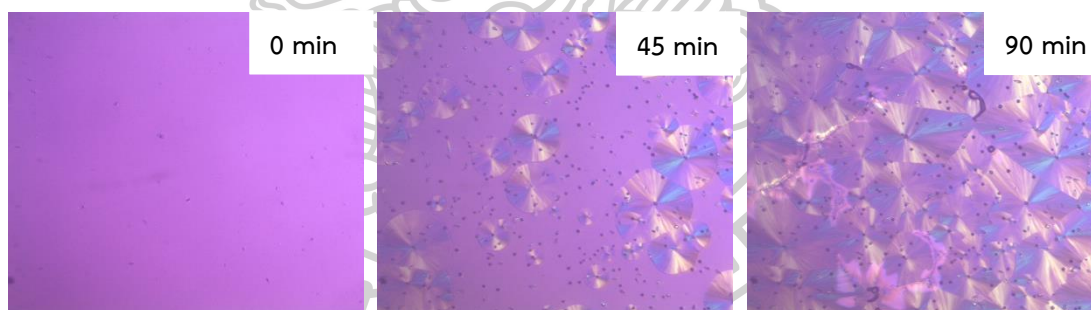
การศึกษาสัณฐานวิทยาการเกิดผลึกด้วยเทคนิค Polarized optical microscopy (POM) โดยใช้กำลังขยาย 20 เท่า และใช้สภาวะการทดสอบดังต่อไปนี้ ชั้นแรกให้ความร้อนแก่ตัวอย่างที่ทดสอบด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 20 °C/min จนถึงอุณหภูมิ 235 °C จากนั้นทำการคงอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 10 นาที เมื่อครบกำหนดทำการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วไปยังอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบที่ 130 °C ด้วยอัตราการหล่อเย็นที่ 20 °C/min และทำการศึกษาที่อุณหภูมิดังกล่าวจนกระทั่งเกิดผลึกได้อย่างสมบูรณ์ ผลการทดสอบแสดงดังภาพที่ 4.25-4.38

ภาพที่ 4.25 และภาพที่ 4.32 แสดงภาพการเกิดผลึกของ Neat PLA ทั้งที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLA-g-MA ซึ่งพบผลึกแบบสเฟียรูไลต์ (Spherulites) โดยผลึกของ Neat PLA ที่ได้มีขนาดที่ค่อนข้างแตกต่างกันเนื่องจากว่า Neat PLA มีลักษณะการเกิดนิวเคลียสเป็นแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) ซึ่งนิวเคลียสที่เกิดขึ้นนี้มาจากการหลอมเหลวของตัวพอลิเมอร์เอง ดังนั้นจึงมีการเกิดใหม่ของนิวเคลียสตลอดเวลา แม้ว่าผลึกบางส่วนเติบโตไปมากแล้วก็ตาม ที่สังเกตได้จากภาพที่ 4.25 และภาพที่ 4.32 ที่เวลา 45 นาที โดยพบทั้งผลึกที่มีขนาดใหญ่ และผลึกที่มีขนาดเล็กรวมกันอยู่ อีกทั้งยังพบว่า การเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์สามารถเกิดได้ยาก และต้องใช้เวลาในการเกิด เนื่องจากสายโซ่โพลิเมอร์เป็นตัวย่อยนิวเคลียสเอง ดังนั้นสายโซ่พอลิเมอร์ต้องได้รับพลังงานที่พอเหมาะในการจัดเรียงตัวจนเกิดเป็นนิวเคลียสที่มีขนาดที่เหมาะสม และมีความเสถียรขึ้น (Critical size) จึงทำให้ผลึกของ Neat PLA มีการเติบโตที่ช้า โดยใช้เวลาทั้งหมด 90 นาทีในการเติบโตเป็นผลึกที่สมบูรณ์ดังแสดงในภาพที่ 4.25 และภาพที่ 4.32 ที่เวลา 90 นาที

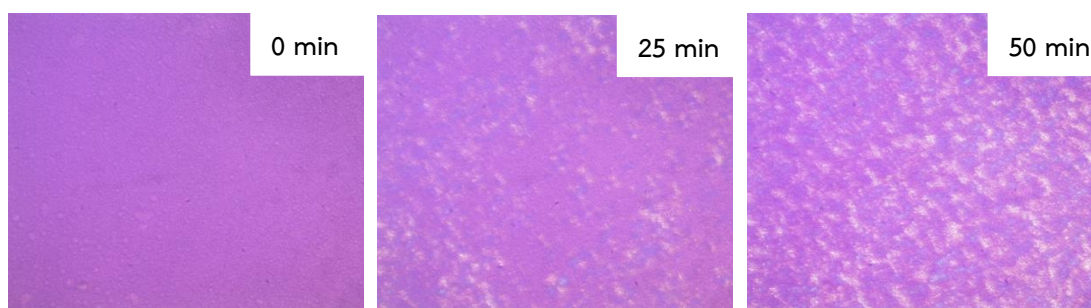
ภาพที่ 4.26-4.28 และภาพที่ 4.33-4.35 แสดงภาพการเกิดผลึกของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ PA11 ทั้งที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLA-g-MA ที่อัตราส่วนการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 30% 40% และ 50% พบผลึกแบบสเฟียรูไลต์ (Spherulites) เช่นเดียวกับกับของ Neat PLA แต่พบว่าขนาดของผลึกที่ได้มีขนาดที่ใกล้เคียงกันซึ่งสังเกตได้จากภาพการเกิดผลึกที่เวลาครึ่งหนึ่งของการใช้เวลาการตกผลึกทั้งหมดดังภาพที่ 4.26-4.28 และภาพที่ 4.33-4.35 ทั้งนี้เนื่องจากว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วนดังกล่าวมีลักษณะการเกิดนิวเคลียสเป็นแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous nucleation) ซึ่งนิวเคลียสเกิดจากสิ่งอื่นที่ไม่ใช่สายโซ่ของพอลิเมอร์ (Neat PLA) โดยการเกิดนิวเคลียสในที่นี้เกิดมาจากการจัดเรียงตัวของ Neat PA11 ซึ่งจากผลของ DSC พบว่า

Neat PA11 มีอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) อยู่ที่ 164.86 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิการตกผลึกของ Neat PLA ซึ่งทำให้สายโซ่โพลีเมอร์ของ Neat PA11 สามารถจัดเรียงตัวและเกิดเป็นนิวเคลียสเล็กๆ ขึ้นก่อน ซึ่งไปเหนี่ยวนำให้ผลึกของ PLA สามารถตกได้ง่ายและรวดเร็วขึ้นนั่นเอง โดยใช้เวลาในการเติบโตเป็นผลึกที่สมบูรณ์น้อยกว่า 60 นาที ซึ่งจากผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกันกับผลที่ได้จากการทดสอบ DSC โดยพบว่าที่อัตราส่วนการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 30% 40% และ 50% ทั้งที่เติมและไม่เติม PLA-g-MA พบสามารถพบอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ของ PLA ได้

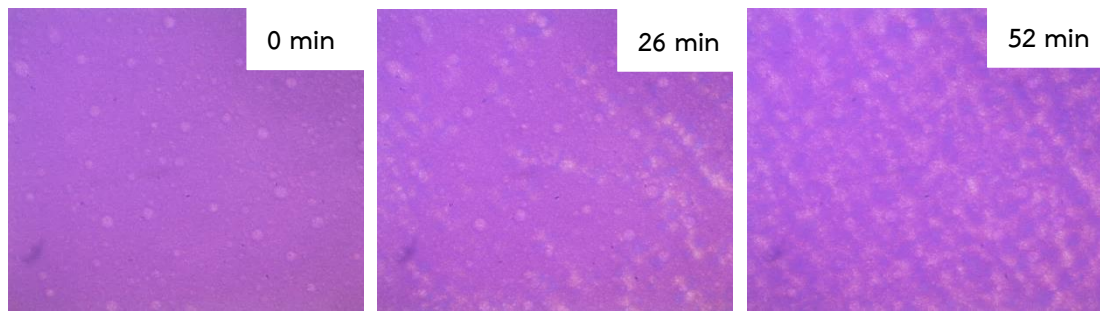
ภาพที่ 4.29-4.31 และภาพที่ 4.36-4.38 แสดงภาพการเกิดผลึกของพอลิเมอร์เบสระหว่าง PLA และ PA11 ทั้งที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้อย่าง PLA-g-MA ที่อัตราส่วนการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 60% 70% และ 100% ซึ่งสอดคล้องกันกับผลที่ได้จากการทดสอบ DSC โดยพบว่าจะไม่ปรากฏอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ของ PLA ขึ้น และจากผลการทดสอบ POM ไม่พบการก่อตัวของนิวเคลียสขึ้นเลย ซึ่งเห็นได้แม้เวลาผ่านไป 30 นาทีแล้วยังคงไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ เกิดขึ้น ซึ่งเนื่องมาจากการที่ไนลอน 11 ไม่สามารถเกิดเป็น Droplet แล้วไปเหนี่ยวนำให้ PLA ตกผลึกได้ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในผลของ DSC



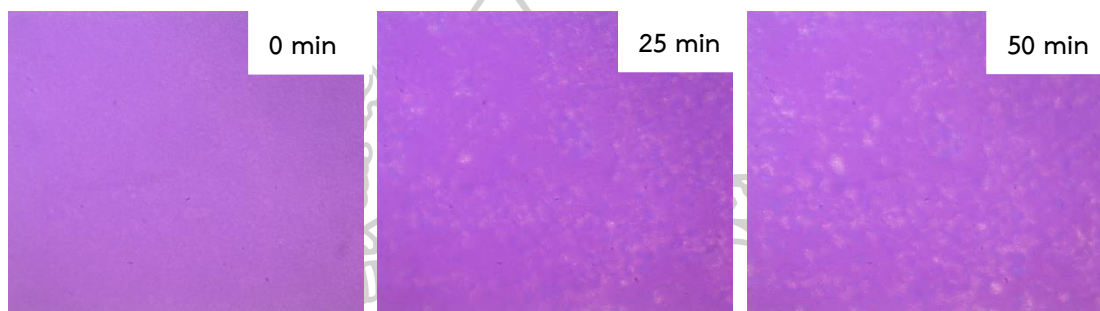
ภาพที่ 4.25 แสดงการเกิดผลึกของ PLA100 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



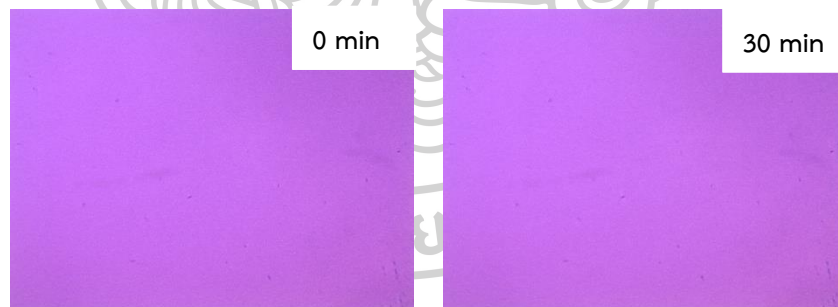
ภาพที่ 4.26 แสดงการเกิดผลึกของ PLA70PA30 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



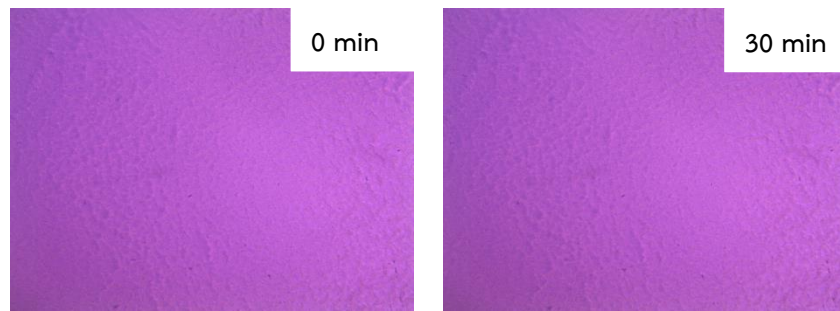
ภาพที่ 4.27 แสดงการเกิดผลึกของ PLA60PA40 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



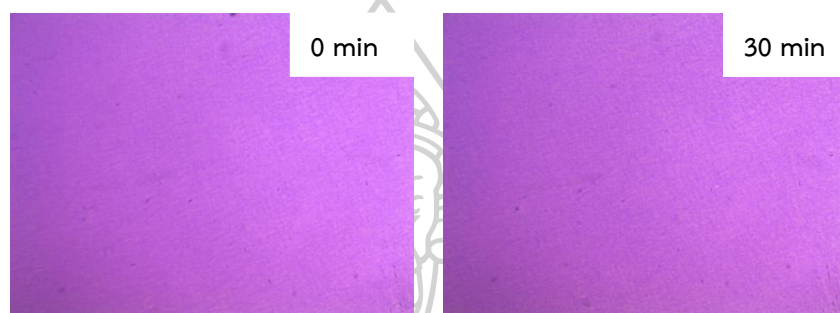
ภาพที่ 4.28 แสดงการเกิดผลึกของ PLA50PA50 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



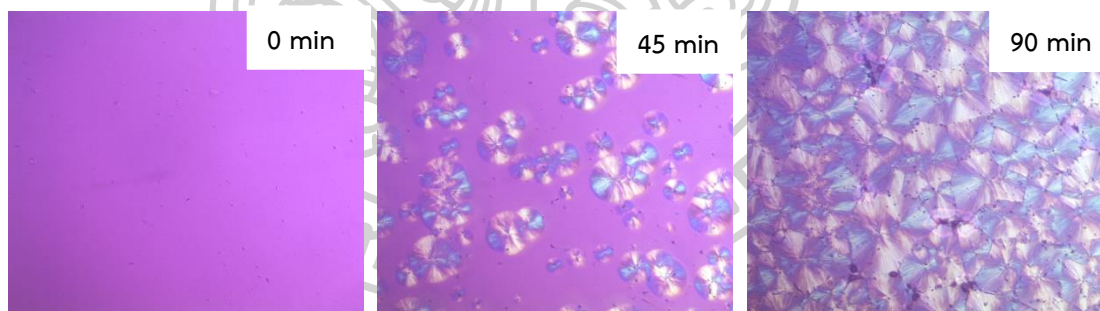
ภาพที่ 4.29 แสดงการเกิดผลึกของ PLA40PA60 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



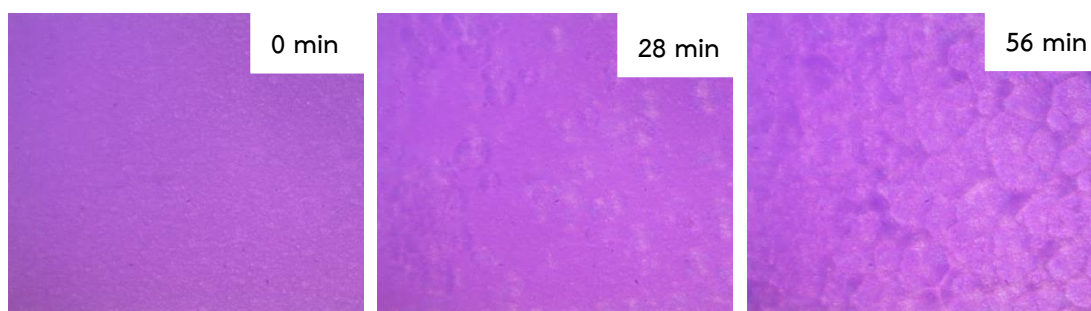
ภาพที่ 4.30 แสดงการเกิดผลึกของ PLA30PA70 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



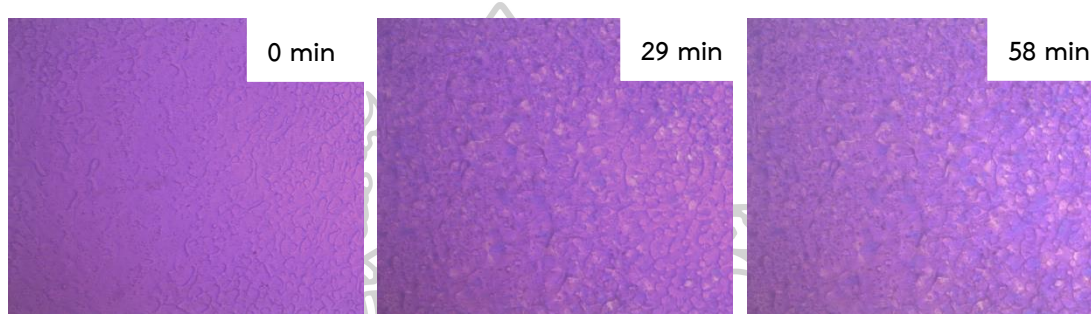
ภาพที่ 4.31 แสดงการเกิดผลึกของ PA100 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



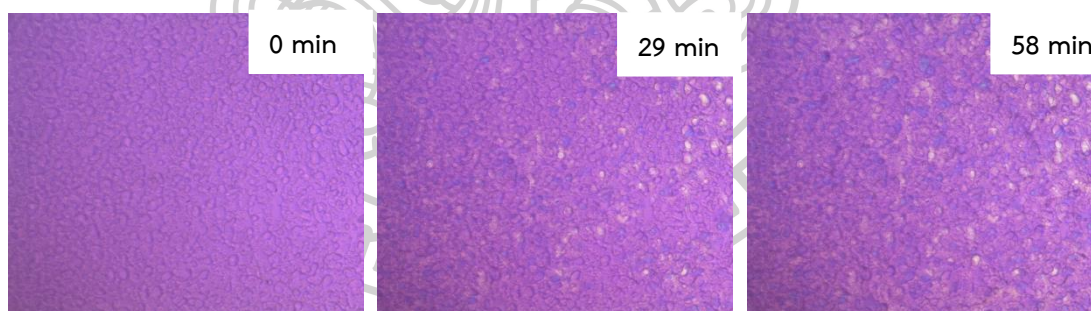
ภาพที่ 4.32 แสดงการเกิดผลึกของ PLA100G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



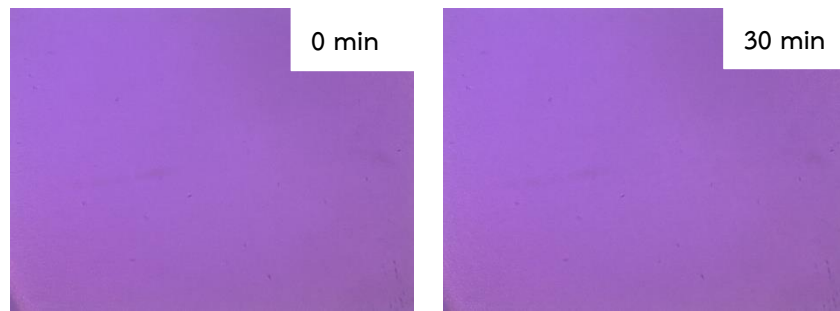
ภาพที่ 4.33 แสดงการเกิดผลึกของ PLA70PA30G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



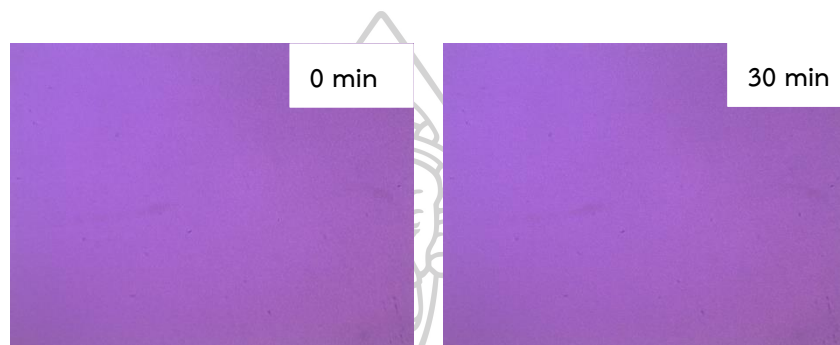
ภาพที่ 4.34 แสดงการเกิดผลึกของ PLA60PA40G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



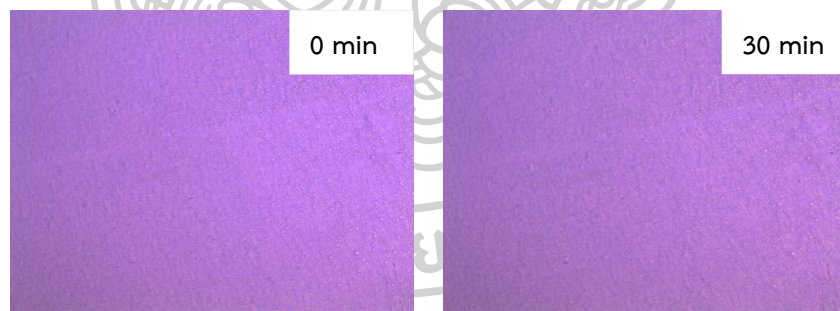
ภาพที่ 4.35 แสดงการเกิดผลึกของ PLA50PA50G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



ภาพที่ 4.36 แสดงการเกิดผลึกของ PLA40PA60G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



ภาพที่ 4.37 แสดงการเกิดผลึกของ PLA30PA70G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM



ภาพที่ 4.38 แสดงการเกิดผลึกของ PA100G5 ที่อุณหภูมิ 130 °C ด้วยเทคนิค POM

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติของสัดส่วนการผสมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 ทั้งที่เติมและไม่เติมสารเพิ่มความเข้ากันได้อย่าง PLA-g-MA ที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกล ลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติทางด้านการไหล สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาการเกิดผลึก ซึ่งจากการศึกษาสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

ลักษณะทางกายภาพของ PLA เมื่อผ่านการขึ้นรูปแล้วจะมีความโปร่งใส แสงสามารถส่องผ่านได้หมด แสดงลักษณะทางกายภาพแบบพอลิเมอร์อสัณฐาน ในขณะที่ไนลอน 11 มีความโปร่งแสง โดยแสงสามารถส่องผ่านได้บ้าง แสดงลักษณะทางกายภาพของพอลิเมอร์กึ่งผลึก เมื่อนำมาผสมกันพบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และไนลอน 11 มีความทึบแสง มีสีขาวขุ่นในทุกสัดส่วนการผสม

5.1.1 การสังเคราะห์สารเพิ่มความเข้ากันได้อย่าง PLA-g-MA โดยการใช้ Luperox® 101 XL45 เป็นตัวริเริ่มการเกิดปฏิกิริยา และใช้ MA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ จากการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR และ NMR สามารถยืนยันได้ว่า MA สามารถเกิดปฏิกิริยาโดยการกราฟต์ติดบนสายโซ่ของ PLA ได้ และจากการไทเทรตพบว่า MA มีร้อยละการกราฟต์ติดบนสายโซ่ PLA เท่ากับ 1.17

5.1.2 จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบว่าเมื่อเติม PLA-g-MA ส่งผลให้มีการ Pull out ของเฟสกระจายตัวที่ลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PLA-g-MA สามารถปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ PLA และไนลอน 11 ให้ดีขึ้น

5.1.3 จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์พบว่าเมื่อมีการเบลนด์ไนลอน 11 ใน PLA ส่งผลให้ค่าทนต่อแรงกระแทกมีค่าลดลงเนื่องจากความไม่เข้ากันของทั้งสองเฟส แต่จะพบว่าที่อัตราส่วนเดียวกันพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติม PLA-g-MA ส่งผลให้มีค่าทนต่อแรงกระแทกเพิ่มมากขึ้น และจากการศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบแบบการให้แรงดึง พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดมีค่าลดลงเมื่อมีการเติมไนลอน 11 ปริมาณต่ำ (ที่การเติมไนลอน 30%) แต่พบว่าเมื่อมีการเติมไนลอน 11 ที่ปริมาณ 40% และ 50% ทำให้มีค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับ Neat PLA อีกทั้งเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนเดียวกันพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติม PLA-g-MA ส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาดมีค่าสูงขึ้น ส่วนค่าความต้านทานต่อแรงดึงพบว่าเมื่อมีการเติมไนลอน 11 เพิ่มมากขึ้นทำให้พอลิเมอร์เบลนด์มีแนวโน้มค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลง

5.1.4 จากการศึกษาสมบัติการไหลพบว่า PLA ไนลอน 11 และพอลิเมอร์เบลนด์ แสดงพฤติกรรมแบบ Shear thinning ทั้งหมด โดยพบว่าไนลอน 11 มีค่าความหนืดที่สูงที่สุด จากนั้นค่าความหนืดลดลงตามปริมาณ PLA ที่มากขึ้น อีกทั้งยังพบว่าที่อัตราส่วนเดียวกันพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติม PLA-g-MA มีค่าความหนืดที่สูงขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Chemical reaction) ที่เกิดขึ้นระหว่างสายโซ่ของ PLA และไนลอน 11

5.1.5 จากการศึกษาการวิเคราะห์ความร้อนเชิงกลแบบไดนามิกส์ (DMTA) พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์จะมีค่า Storage modulus ลดลงตามปริมาณการเติมไนลอน 11 ที่มากขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า 60 °C และหลังจากอุณหภูมิ 70 °C ขึ้นไปพบว่าไนลอน 11 มีค่า Storage modulus สูงที่สุด จากนั้นค่า Storage modulus มีค่าลดลงตามปริมาณ PLA ที่มากขึ้น เนื่องจากว่าอุณหภูมิในช่วง 70 °C เป็นต้นไป มีค่าสูงกว่า T_g ของ PLA และจากค่า $\tan(\delta)$ ของ PLA พบว่าค่ามีการเลื่อนไปยังตำแหน่งที่ต่ำลงเมื่อมีปริมาณไนลอน 11 มากขึ้น แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้บางส่วน ของ PLA และไนลอน 11 อีกทั้งยังพบว่าในกรณีที่มีการเติม PLA-g-MA ทำให้ค่า $\tan(\delta)$ ของ PLA ลดลงมากกว่าในกรณีที่ไม่เติม PLA-g-MA

5.1.6 จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนพบว่าที่อัตราส่วนการผสมไนลอน 11 ที่ปริมาณ 30% 40% และ 50% ทั้งที่เติมและไม่เติม PLA-g-MA สามารถพบอุณหภูมิการตกผลึกของ PLA ได้ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไนลอน 11 จะทำหน้าที่เสมือนกับเป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) ให้กับ PLA และที่อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งที่มีการเติมและไม่เติม PLA-g-MA ที่ปริมาณการเติมไนลอน 11 ปริมาณ 60% ขึ้นไป พบว่าค่า T_g มีการเลื่อนไปยังตำแหน่งที่อุณหภูมิต่ำลงซึ่งสอดคล้องกันกับผลที่ได้จากการทดสอบ DMTA ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้บางส่วนของพอลิเมอร์ทั้งสองนั่นเอง

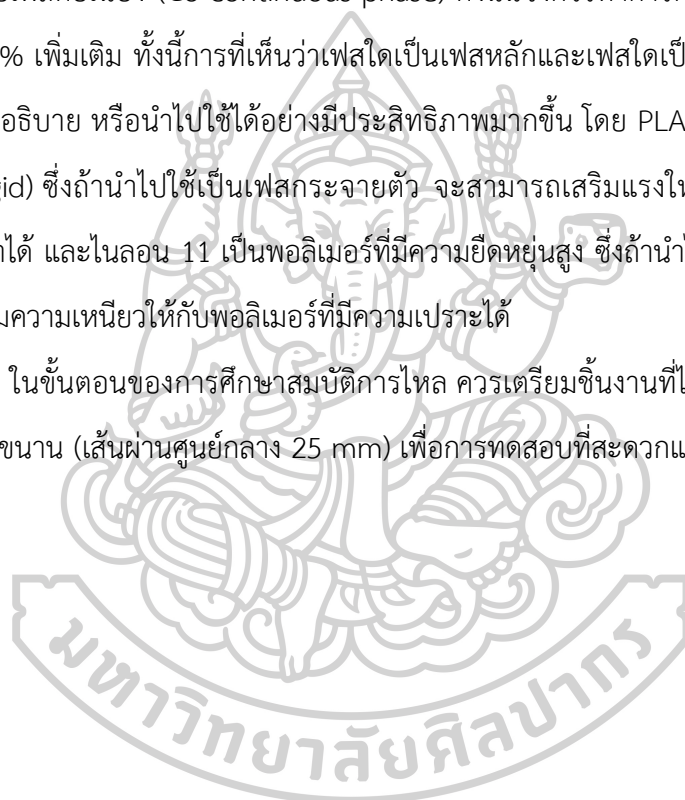
5.1.7 จากการศึกษาสัณฐานวิทยาการเกิดผลึกพบว่าผลที่ได้จะสอดคล้องกันกับการศึกษาสมบัติทางความร้อน โดยพบว่าที่อัตราส่วนการเติมไนลอน 11 ที่ปริมาณ 30% 40% และ 50% ทั้งที่เติมและไม่เติม PLA-g-MA ส่งผลให้ PLA มีการตกผลึกที่เร็วขึ้น และขนาดของผลึกที่ได้มีขนาดที่ใกล้เคียงกัน

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 เนื่องจากในงานวิจัยนี้ศึกษาไนลอน 11 ที่มีพันธะไฮโดรเจนอยู่มาก ทำให้สามารถดูความชื้นได้ง่าย ดังนั้นก่อนการทดสอบจึงควรทำการอบเพื่อไล่ความชื้นก่อนทุกครั้ง และควรมีการตรวจวัดความชื้นภายในเม็ดพลาสติกด้วยเครื่องวัดความชื้นที่เหมาะสม

5.2.2 เนื่องจากในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่าง PLA และไนลอน 11 เพียงบางอัตราส่วนเท่านั้น จึงทำให้ยังไม่ครอบคลุมการศึกษาทั้งหมด โดยเห็นได้จากเทคนิค SEM ที่ยังไม่พบโครงสร้างแบบเฟสต่อเนื่อง (Co-continuous phase) ดังนั้นจึงควรทำการศึกษาที่ปริมาณของ PLA ในช่วง 60-70% เพิ่มเติม ทั้งนี้การที่เห็นว่าเฟสใดเป็นเฟสหลักและเฟสใดเป็นเฟสกระจายตัว เพื่อที่สามารถนำไปอธิบาย หรือนำไปใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดย PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความแข็งเกร็ง (Rigid) ซึ่งถ้านำไปใช้เป็นเฟสกระจายตัว จะสามารถเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงต่ำกว่าได้ และไนลอน 11 เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง ซึ่งถ้านำไปใช้เป็นเฟสกระจายตัว จะสามารถเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ที่มีความเปราะได้

5.2.3 ในขั้นตอนของการศึกษาสมบัติการไหล ควรเตรียมชิ้นงานที่ได้จากการฉีดที่มีขนาดที่พอดีกับแผ่นคูล์ขนาน (เส้นผ่านศูนย์กลาง 25 mm) เพื่อการทดสอบที่สะดวกและรวดเร็วขึ้น







ภาคผนวก ก

ข้อมูล และผลการทดสอบต่างๆ

ภาคผนวก ก.1 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก

ตารางผนวก ก.1 ตารางแสดงค่า Impact strength และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการทดสอบความทนต่อแรงกระแทก

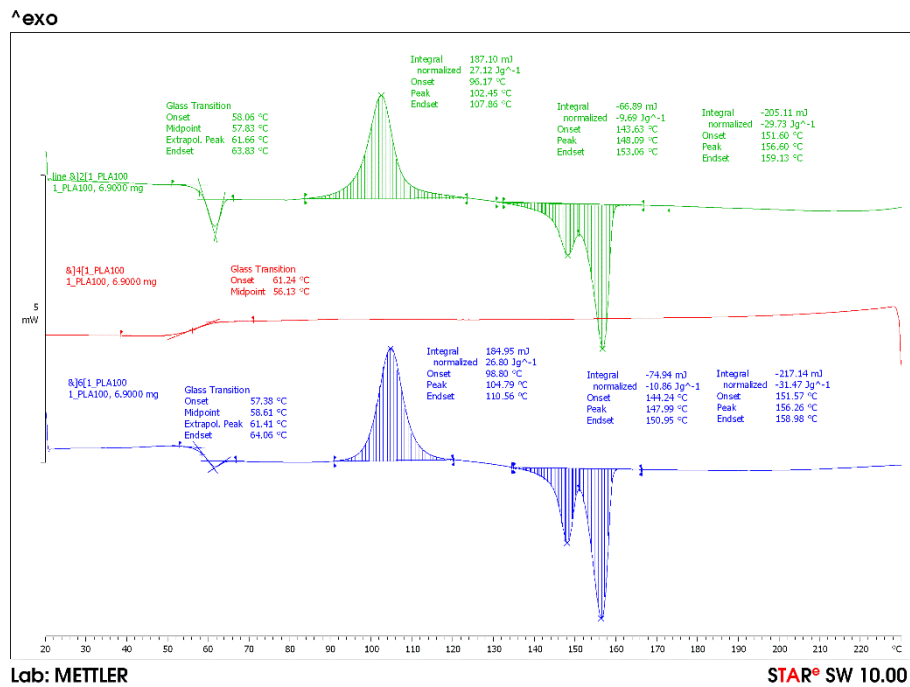
สูตรการผสม	Impact strength (kJ/m ²)	S.D.
PLA100	2.68	0.06
PLA70PA30	2.42	0.03
PLA60PA40	2.55	0.04
PLA50PA50	2.61	0.15
PLA40PA60	2.35	0.15
PLA30PA70	2.34	0.08
PA100	9.57	0.06
PLA100G5	2.96	0.11
PLA70PA30G5	2.59	0.04
PLA60PA40G5	2.76	0.10
PLA50PA50G5	2.9	0.29
PLA40PA60G5	2.44	0.11
PLA30PA70G5	2.43	0.04
PA100G5	6.51	0.19

ภาคผนวก ก.2 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบความทนต่อแรงดึง

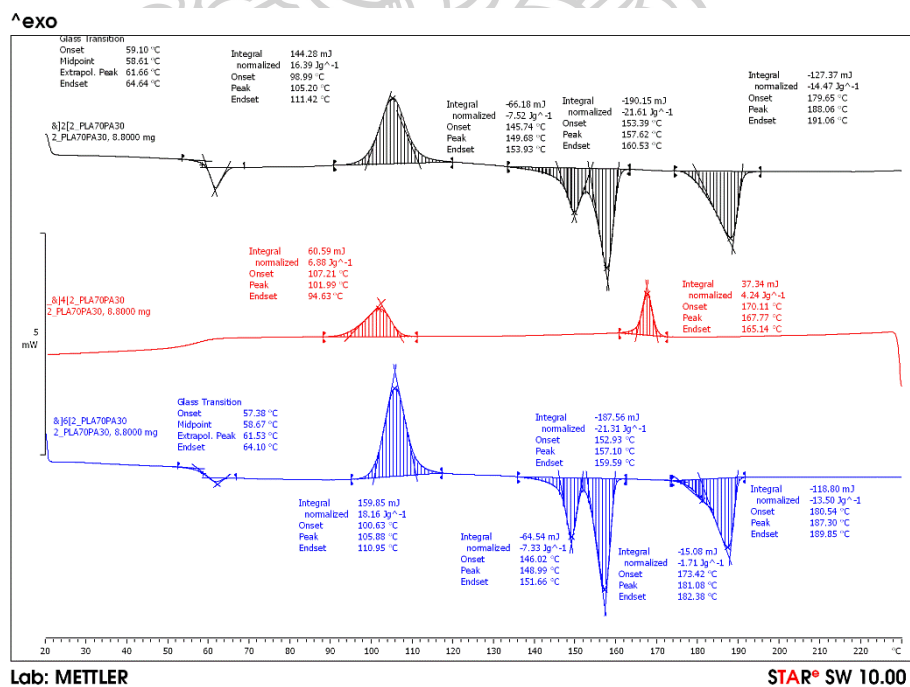
ตารางผนวก ก.2 ตารางแสดงค่า Tensile strength และค่า Elongation at break รวมทั้งค่า เบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการทดสอบความทนต่อแรงดึง

สูตรการผสม	Tensile strength (Mpa)	S.D.	Elongation at break (%)	S.D.
PLA100	55.60	4.78	10.08	0.68
PLA70PA30	44.76	3.49	6.03	0.44
PLA60PA40	47.45	2.90	34.33	4.91
PLA50PA50	38.75	2.24	24.28	3.42
PLA40PA60	35.77	3.04	10.10	1.96
PLA30PA70	34.77	2.99	10.25	1.95
PA100	53.11	1.28	919.63	14.45
PLA100G5	57.56	3.94	13.03	0.86
PLA70PA30G5	51.17	8.21	8.20	0.65
PLA60PA40G5	42.80	2.51	41.82	4.12
PLA50PA50G5	42.36	2.11	35.72	8.96
PLA40PA60G5	37.71	1.76	17.96	10.13
PLA30PA70G5	35.17	1.96	18.15	6.47
PA100G5	49.02	2.55	797.15	17.33

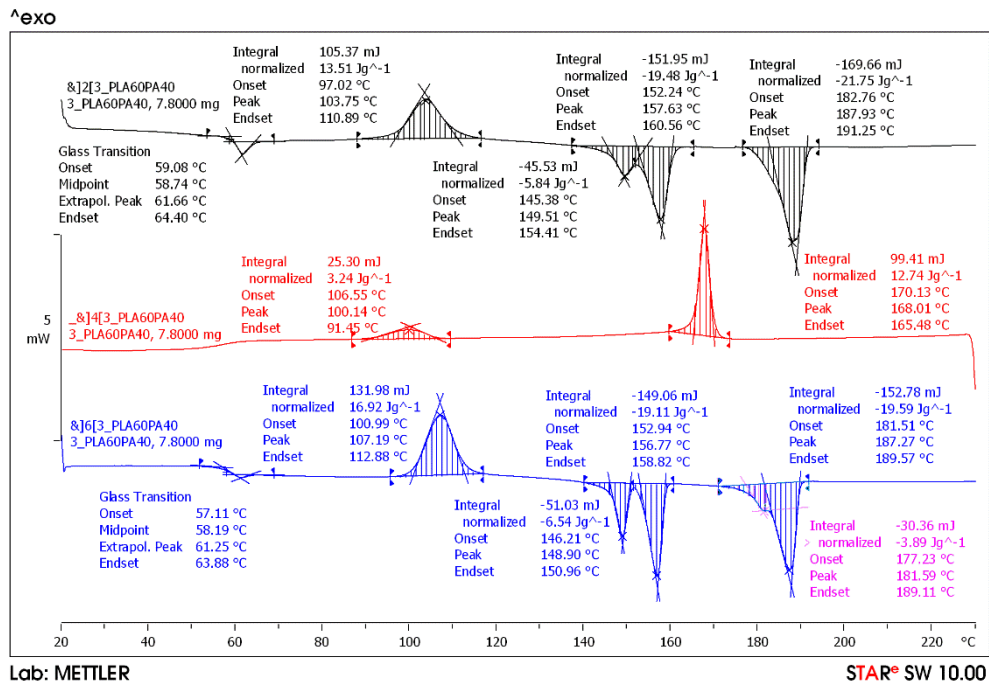
ภาคผนวก ก.3 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC



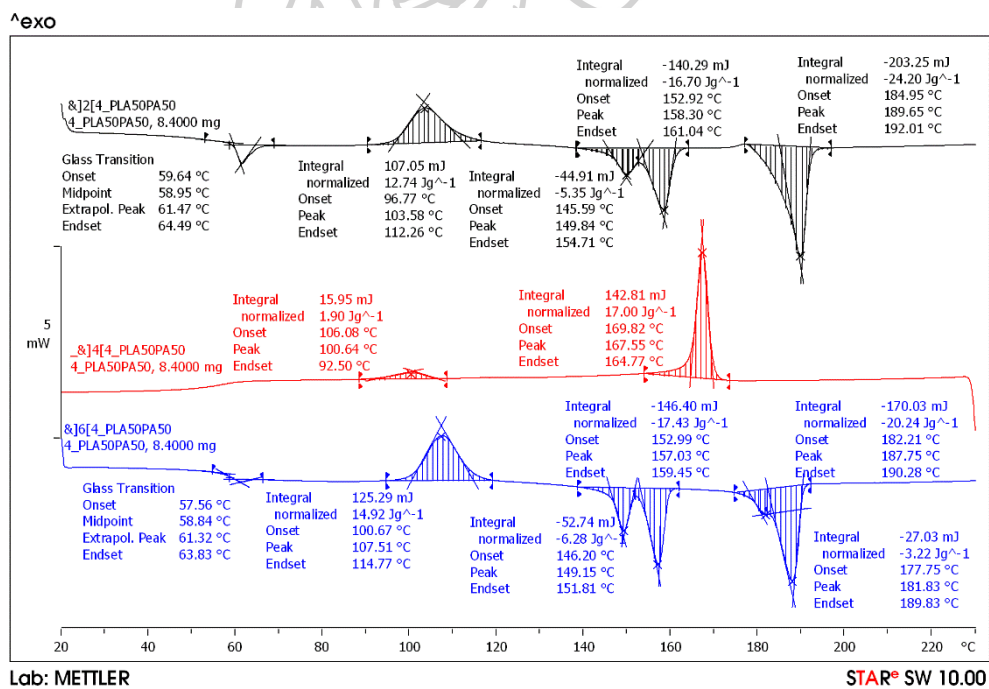
ภาพผนวก ก.1 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA100



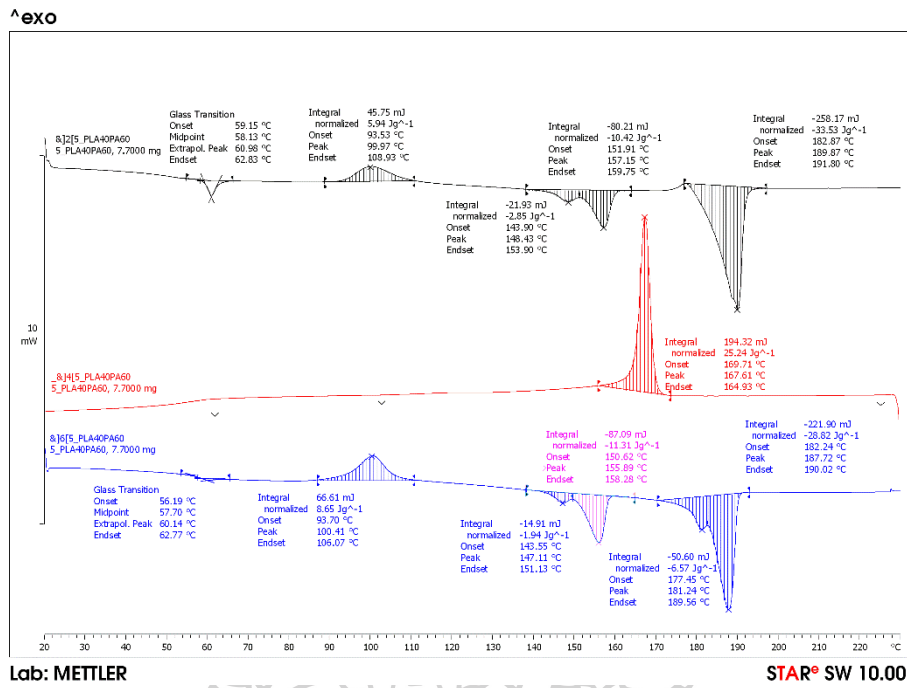
ภาพผนวก ก.2 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA70PA30



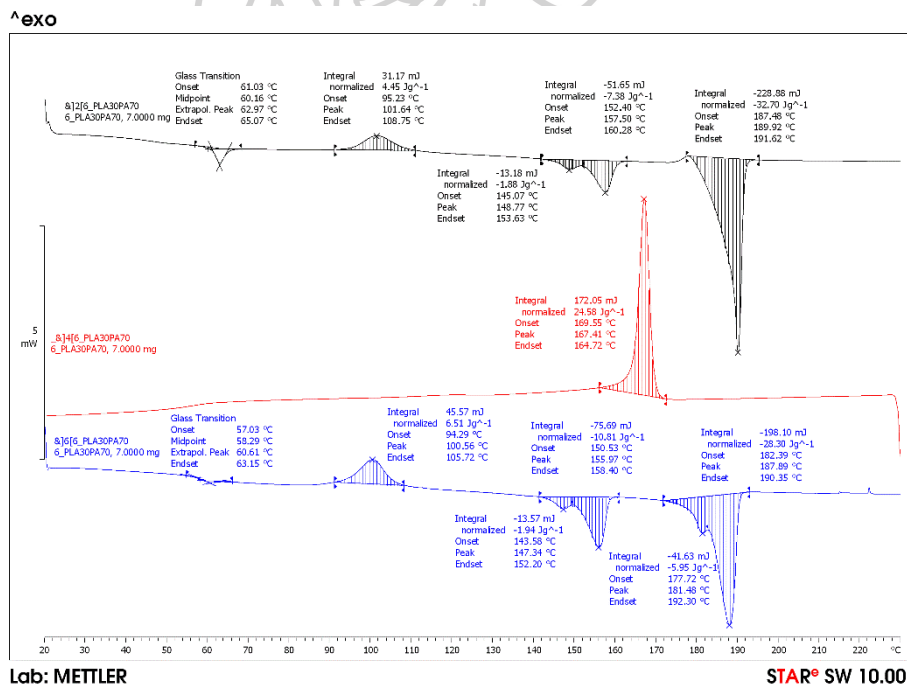
ภาพผนวก ก.3 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA60PA40



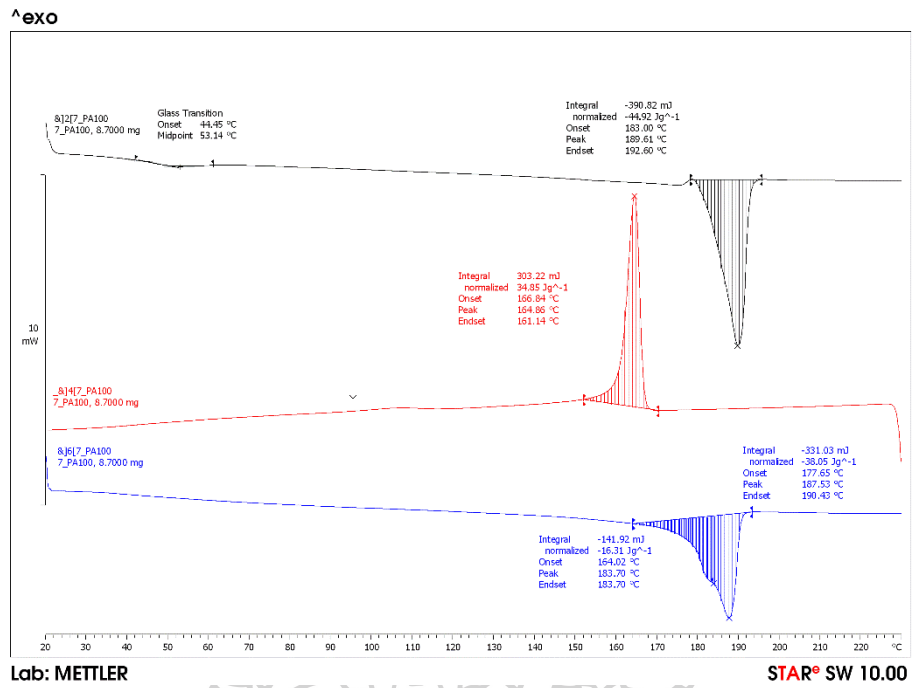
ภาพผนวก ก.4 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA50PA50



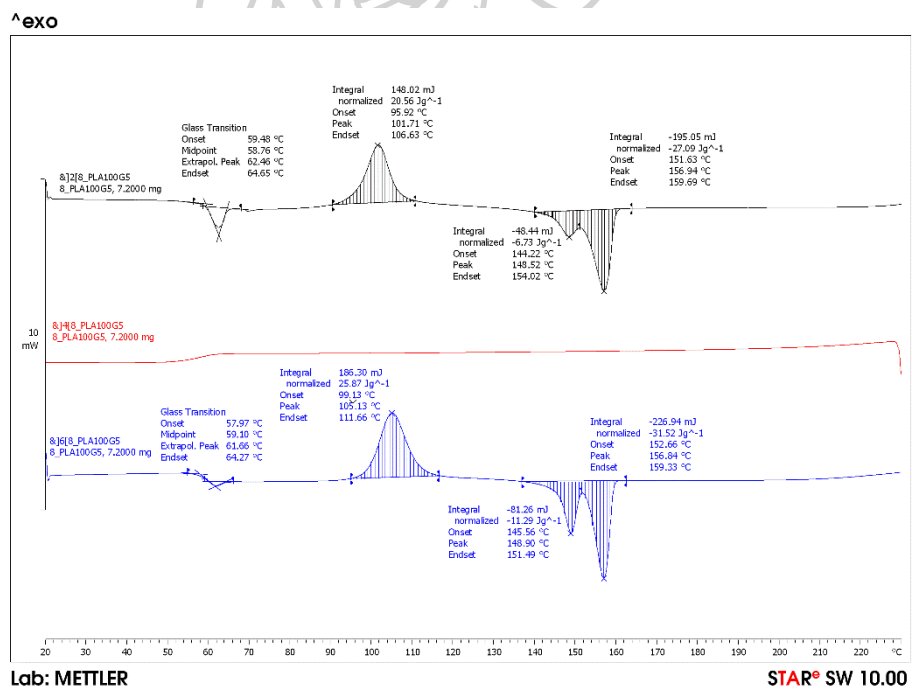
ภาพผนวก ก.5 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA40PA60



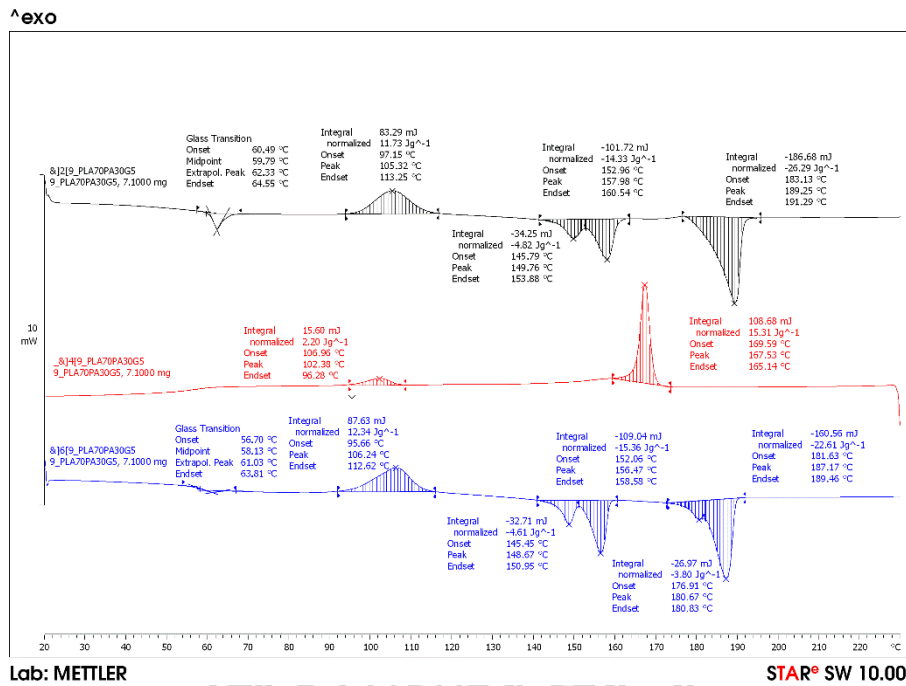
ภาพผนวก ก.6 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA30PA70



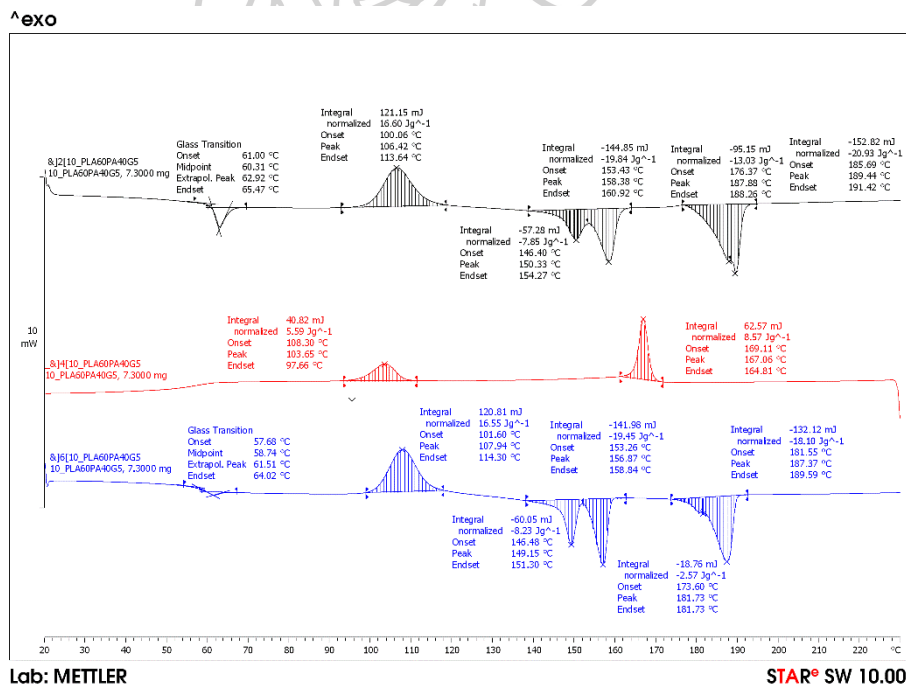
ภาพผนวก ก.7 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PA100



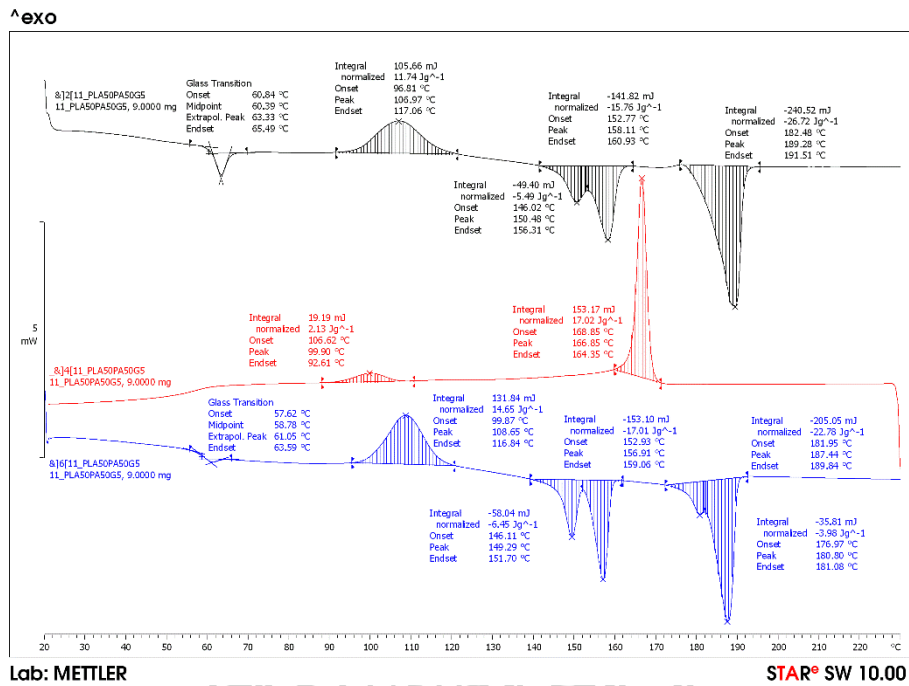
ภาพผนวก ก.8 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA100G5



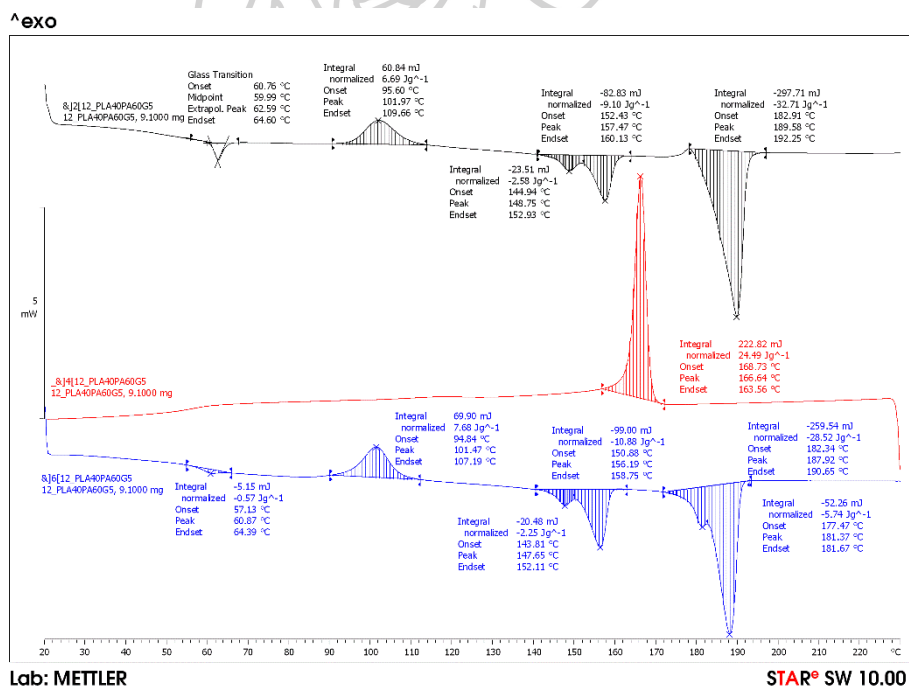
ภาพผนวก ก.9 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA70PA30G5



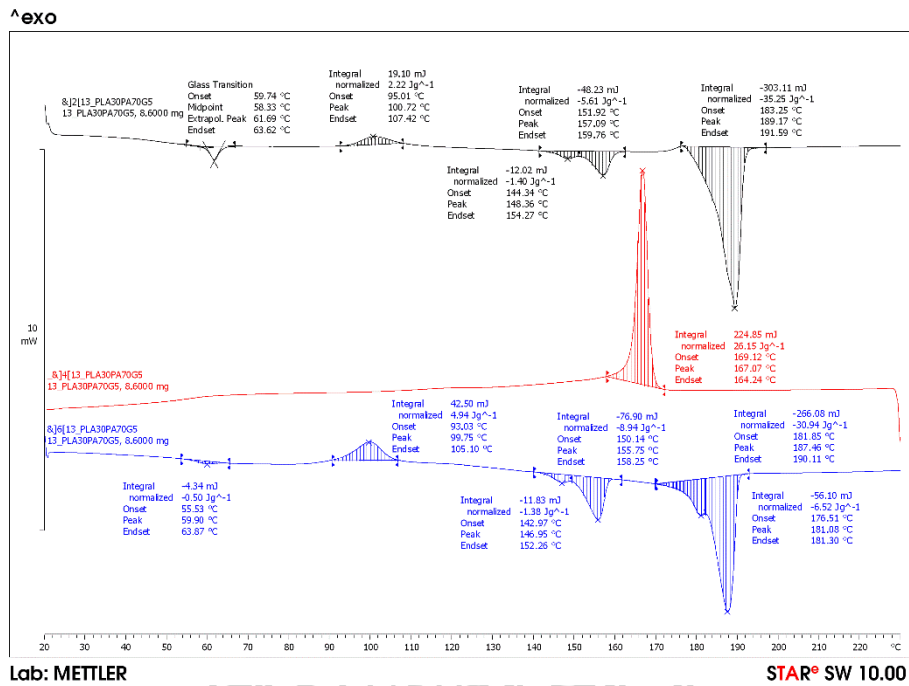
ภาพผนวก ก.10 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA60PA40G5



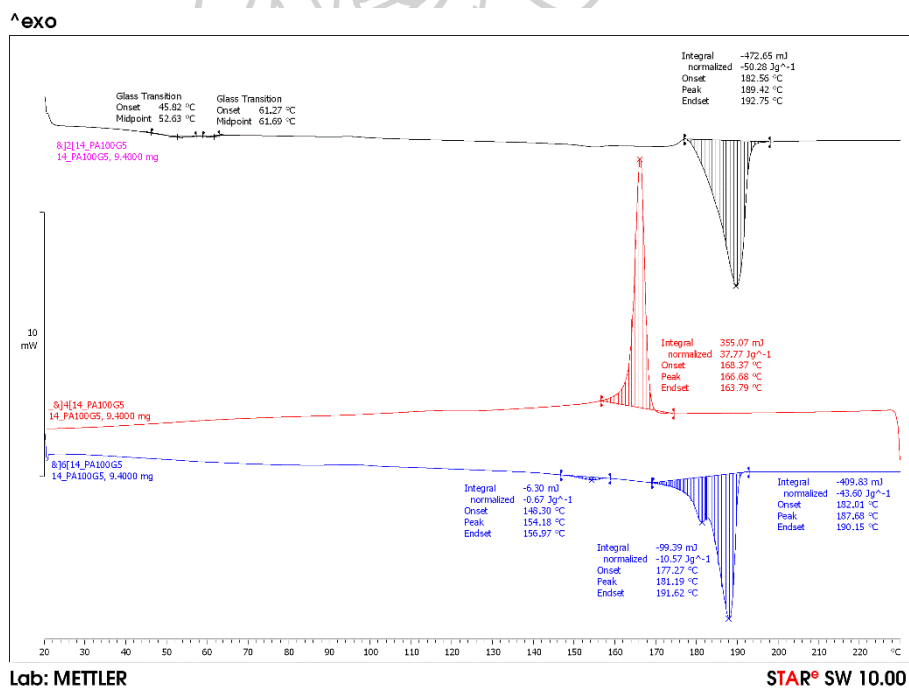
ภาพผนวก ก.11 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA50PA50G5



ภาพผนวก ก.12 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA40PA60G5



ภาพผนวก ก.13 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PLA30PA70G5



ภาพผนวก ก.14 แสดง DSC thermogram ของพอลิเมอร์ PA100G5



ภาคผนวก ข
แสดงวิธีการคำนวณ

ภาคผนวก ข.1 แสดงวิธีการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ PLA-g-MA

ตารางผนวก ข.1 แสดงข้อมูลการเทียบมาตรฐานของ KOH ด้วย KHP

ครั้งที่	ปริมาณ KHP (g)	ปริมาณการใช้ KOH (ml)	ความเข้มข้น KOH (mol/L)
1	0.0581	27.4	0.01038
2	0.0617	28.9	0.01045
3	0.0488	22.6	0.01057
AVG	-	-	0.01047

ตารางผนวก ข.2 แสดงข้อมูลการไทเทรต PLA-g-MA ด้วย KOH

ครั้งที่	ปริมาตร PLA-g-MA (ml)	ปริมาณการใช้ KOH (ml)	ปริมาณการกราฟต์ของ MA บนสายโซ่ PLA (%G)
1	20	11.9	1.1750
2	20	12.1	1.1947
3	20	11.5	1.1355
AVG	-	-	1.1684

จากสมการ

$$\frac{g_{\text{KHP}}}{\text{MW}_{\text{KHP}}} = \frac{N_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}}}{1000}$$

คำอธิบายตัวแปรในสมการ

g_{KHP} = น้ำหนักของ KHP (g)

MW_{KHP} = มวลโมเลกุลของ KHP (204.22 g/mol)

N_{KOH} = ความเข้มข้นของ KOH (mol/L)

V_{KOH} = ปริมาตรของ KOH (ml)

จากสมการสามารถหาความเข้มข้นที่แน่นอนของ KOH ได้จากการเทียบกับสารมาตรฐาน
อันดับ 1 อย่าง KHP โดยแสดงวิธีการคำนวณโดยการเลือกคำนวณจากการไทเทรตครั้งที่ 1 (ตารางที่
ข-1) ซึ่งมีค่า $g_{\text{KHP}} = 0.0581$ g, $\text{MW}_{\text{KHP}} = 204.22$ g/mol และ $V_{\text{KOH}} = 27.4$ ml

แทนค่าสมการ

$$\frac{0.0581}{204.22} = \frac{N_{\text{KOH}} \times 27.4}{1000}$$

$$N_{\text{KOH}} = 0.01038 \text{ mol/L}$$

ซึ่งทำการไทเทรตทั้งหมด 3 ครั้ง จากนั้นได้ค่าเฉลี่ยความเข้มข้นที่แน่นอนของ KOH ซึ่งมีค่าเฉลี่ย
เท่ากับ 0.01047 mol/L

และจากสมการ

$$\%G = \frac{98.0 \times N_{\text{KOH}} \times V_{\text{KOH}} \times 0.001 \times 100}{2W_{\text{PLA-g-MA}}}$$

คำอธิบายตัวแปรในสมการ

98.0 = มวลโมเลกุลของ MA (g/mol)

N_{KOH} = ความเข้มข้นของ KOH (mol/L)

V_{KOH} = ปริมาตรของ KOH (ml)

W = น้ำหนักของ PLA-g-MA (g)

จากสมการสามารถหาความเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ PLA-g-MA (%G) ได้จากการไทเทรตด้วย KOH โดยแสดงวิธีการคำนวณโดยการเลือกคำนวณจากการไทเทรตครั้งที่ 1 (ตารางที่ ข-2) ซึ่งมีค่า $N_{\text{KOH}} = 0.01047 \text{ mol/L}$, $V_{\text{KOH}} = 11.9 \text{ ml}$ และ $M = 0.5196 \text{ g}$ ($2.0784 \text{ g}/80 \text{ ml} \gg 0.5196 \text{ g}/20 \text{ ml}$)

แทนค่าสมการ

$$\%G = \frac{98.0 \times 0.01047 \times 11.9 \times 0.001 \times 100}{2 \times 0.5196}$$

$$\%G = 1.1750 \%$$

ซึ่งทำการไทเทรตทั้งหมด 3 ครั้ง จากนั้นได้ค่าเฉลี่ยเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของ PLA-g-MA มีค่าเฉลี่ยเป็น 1.1684 %

ภาคผนวก ข.2 แสดงวิธีการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกที่ได้จากการทดสอบ DSC

$$\%Crystallinity = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{H_m^0 \times F_c} \times 100$$

คำอธิบายตัวแปรในสมการ

ΔH_m = delta H ที่ melting temperature (J/g)

ΔH_{cc} = delta H ที่ cold crystallization temperature (J/g)

H_m^0 = Heat of fusion of 100% crystalline polymer ของ PLA มีค่าเท่ากับ 93.7 J/g และของไนลอน 11 มีค่าเท่ากับ 189.0 J/g

F_c = Weight fraction ของ PLA หรือของไนลอน 11 ในพอลิเมอร์เบลนด์

ที่อัตราส่วนการผสม PLA70PA30 มีค่าตามตัวแปรต่างๆ ดังต่อไปนี้

ΔH_{m1} ของ PLA = 7.33 J/g

ΔH_{m2} ของ PLA = 21.31 J/g

ΔH_{cc} ของ PLA = 18.16 J/g

H_m^0 ของ PLA = 93.7 J/g

F_c ของ PLA = 0.7

แทนค่าสมการ

$$\%Crystallinity \text{ of PLA} = \frac{(7.33+21.31) - 18.16}{93.7 \times 0.7} \times 100$$

$$\%Crystallinity \text{ of PLA} = 15.98 \%$$

ดังนั้นที่อัตราส่วน PLA70PA30 มีเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ PLA เท่ากับ 15.98 %



ภาคผนวก ค.1 การประชุมวิชาการ At the 17th Asian Workshop on Polymer Processing
2018 (AWPP2018)

บันทึกงานประชุม (Proceeding)

Asian Workshop on Polymer Processing

MTEC
a member of NSTDA

สมาคมโพลีเมอร์แห่งประเทศไทย
Polymer Society of Thailand

AWPP 2018
Asian Workshop on Polymer Processing
10-13 DECEMBER 2018
Chiang Mai, Thailand

AWPP 2018

CONFERENCE PROCEEDING
December 10-13, 2018
**Chiangmai Grandview Hotel
& Convention Center, Chiang Mai, Thailand**

Jointly organized by
Rajamangala University of Technology Thanyaburi (Thailand)
National Metal and Materials Technology Center (Thailand)
POLYMER SOCIETY OF THAILAND (Thailand)

TPAC TPCC KISTLER
measure. analyze. innovate.

Bio-based Blends of Poly(lactic acid) and Polyamide 11 with the Addition of Poly(lactic acid) Grafted with Maleic Anhydride

Siraprapa Thaptham and Nattakarn Hongsriphan*

Department of Materials Science and Engineering,
Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University,
Sanam Chan Palace Campus, Nakhon Pathom, Thailand 73000

*Corresponding Author: Hongsriphan_N@su.ac.th

Abstract— One of interesting biodegradable polymers is poly(lactic acid) (PLA). However, PLA is brittle that leads it to be used in limited applications. This drawback could be resolved by blending PLA with tougher polymers. Polyamide 11 (PA11) is a bio-based polymer that has excellent toughness. Thus, PLA was melt blended with PA11 in this study with weight ratios of 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, and 0/100 wt% using a twin-screw extruder. The in-house poly(lactic acid) grafted with maleic anhydride (PLA-g-MA) was added to be a compatibilizer for improving interfacial adhesion. From characterization analysis, it indicated that PLA-g-MA was successfully prepared via reactive extrusion having the degree of grafting of 1.17%. The blends were characterized by SEM, tensile testing, impact testing, and DSC. It was found that the PLA/PA11 blends were immiscible showing spherical dispersed phases of lesser polymer content in the other polymer matrix. Adding PLA-g-MA improved compatibility between phases as evident from the change in fracture surface. For every blends ratios, the elongation at break and impact strength of the blends without compatibilizer were lower than the blend with compatibilizer. The PLA50PA50 blend had the highest elongation at break compared to PLA100. Furthermore, the addition of PLA-g-MA improved elongation at break compared with the PLA50PA50 blend without PLA-g-MA. The addition of PA11 induced crystallization of PLA because crystallization temperature was observed at cooling step on DSC result.

Keywords—poly(lactic acid); polyamide 11; and compatibilization

I. INTRODUCTION

Nowadays, the applications of the biopolymer has been increasing each year due to the environmental concern and instability of worldwide oil price. When the oil price is subjected to increase, it leads to higher cost of the petroleum-based polymers and products. Therefore, the biopolymer production from agriculture material has been an attractive alternative, because it can be the sustainable route and is considered the green environment that reduces greenhouse gas emissions [1]. The examples of biopolymer produced from agriculture material are poly(lactic acid), poly(butylene succinate), thermoplastic starch, bio-polyethylene, and polyamide 11.

Poly(lactic acid) (PLA) is a biopolymer produced from the fermentation process of sugarcane and corn. At the present, PLA is widely used in packaging, medical, and agriculture. However, the brittleness of PLA causes it to be limited applied just for some applications, such as disposable packaging and small appliances. Blending PLA with a tougher biopolymer increases the possibility to be used in durable applications such as automotive and electronics. Polyamide 11 (PA11) is produced from castor oil, which it provides good properties for the engineering application, such as impact resistance, mechanical property, chemicals resistance, and light or UV stabilization. The melt blending of PA11 into PLA could improve impact and mechanical properties of PLA [2]. Nevertheless, the melt-blending between PLA and PA11 is immiscible mixing or separated phase [3].

The compatibility between phases in the polymer blend can be improved by the addition of compatibilizer through a reactive melt blending process. This process increases finely morphology and increases interaction of polymer blends by creation bonding between homopolymers. Apart from that, maleic anhydride (MA) is widely used as a compatibilizer to improve interaction with several polymers such as PLA [4], poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS) [5], natural rubber [6], polystyrene (PS) [7], and polypropylene (PP) [8]. The MA structure consists of a double bond part and a carboxylic acid group that can react with suitable functional groups in the polymers [9].

The objective of this research was to characterize and evaluate mechanical and thermal properties of the PLA/PA11 melt blending with the presence of the in-house compatibilizer. We prepared a compatibilizer via a reactive reaction between PLA and MA (PLA-g-MA), which it would improve compatibility between PLA and PA11 phases where carboxylic acid parts could react with amino groups of PA11. The prepared PLA-g-MA was characterized by FTIR and titration analysis. The properties of the PLA/PA11 blends with or without the PLA-g-MA compatibilizer, such as tensile, impact, morphological, and thermal properties were evaluated and compared.

II. EXPERIMENTAL

A. Materials

Poly(lactic acid) (PLA), grade 3052D, was purchased from NatureWorks, LLC, USA. According to the supplier, this grade of PLA had a relative density of 1.24 and a melting temperature between 145-160 °C. Polyamide 11 (PA11), grade BESNO TL Rilsan[®], was purchased from Arkema Innovation Chemistry, France. According to the supplier, this grade of PA11 had a relative density of 1.02 and a melting temperature of 186 °C. An initiator (Luperox[®] 101 XL45) and maleic anhydride (MA, assay \geq 98%) were obtained from Sigma-Aldrich. Luperox was the blend between 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5 dimethyl hexane, calcium carbonate, and silica.

B. Preparation of PLA-g-MA

The in-house compatibilizer (PLA-g-MA) was prepared by grafting PLA with maleic anhydride in a co-rotating twin-screw extruder (Haake, Germany). PLA, MA, and Luperox 101 XL45 were mixed in the weight ratio 97.5:2:0.5 wt%. The temperature profile was set at 160, 170, 175, 185, and 170 °C from feed zone to die with a screw speed of 60 rpm. The extrudates was cooled down in air and pelletized.

C. Preparation of Polymer Blend

PLA and PA 11 were melt blended in the weight ratio of 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, and 0/100 wt%. For the reactive blends, the in-house PLA-g-MA was added at a fixed loading of 5 phr in every blend compositions. The melt blending was carried out in a twin-screw extruder (SHJ-25, S/D 40, Yongteng, China). The temperature profile was set at 175, 185, 175, 195, 210, 235, 230, 220, and 210 °C from feed zone to die with a screw speed of 70 rpm. The extrudate was cooled down in water bath and pelletized. Specimens were fabricated by injection molding (NISSEI, Japan). The assigned abbreviation of the blends, such as PLA70PA30G5, indicated the blend of PLA 70 wt%, PA11 30 wt%, and PLA-g-MA 5 phr.

D. Characterizations

1) Fourier transform infrared (FTIR)

Fourier transform infrared (FTIR) spectra were tested using a FTIR spectrometer (Vertex 70, Bruker, Germany). Spectra were recorded from 4800 to 400 cm⁻¹, which 32 scans were recorded on each sample.

2) Titration analysis

Grafting yield was determined by titration analysis. PLA-g-MA was dried at 80 °C to remove unreacted maleic anhydride (MA). PLA-g-MA (2.0 g) was dissolved in chloroform (80.0 ml), and then distilled water (3-4 drops) was added to hydrolyze the anhydride groups into carboxylic acid groups. The solution was stirred with a magnetic bar for 12 hours. The solution of 20 ml was titrated with KOH in methanol (0.01 M) containing phenolphthalein indicator. The grafting percentage was calculated according to the following equation (1).

$$\% \text{ Grafting} = \frac{98 \times N \times V \times 100}{2w} \quad (1)$$

where 98 was the molecular weight of MA (g/mol), N was concentration of KOH (mol/l), V was a volume of KOH (l), and w was the sample weight (g) [10].

3) Scanning electron microscopy (SEM)

The morphology of blends was investigated by a scanning electron microscope (SEM, Mitsubishi TM 3030, Japan). The samples were fractured in liquid nitrogen and were coated with gold/platinum.

4) Tensile testing

Tensile properties were performed in accordance to ASTM D638 using a universal testing machine (Instron model 5969, Instron Engineering Corporation, USA), at a crosshead speed of 50 mm/min. Five specimens were tested, which the averages and standard deviations of tensile strength and elongation at break were calculated and reported.

5) Impact testing

Notched Izod impact test was performed using an impact tester (CEAST 9050 Impact Pendulum, Instron, USA) in accordance to ASTM D256, using a hammer loading of 1 J. Ten specimens were tested, which the averages and standard deviations of impact strength were calculated and reported.

6) Differential scanning calorimetry (DSC)

Thermal properties of the blends were investigated by a differential scanning calorimeter (Mettler DSC 1, Mettler Toledo, USA). The samples were ramp heated from 20 to 230 °C with a heating rate of 5 °C/min under nitrogen gas.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Characterization of PLA-g-MA

TABLE I. FTIR SPECTRUM OF NEAT PLA

Functional group	Wavenumber (cm ⁻¹)
C-H stretching	2999
C=O stretching	1754
C-H bending (methyl group)	1380
C-O stretching	1189

TABLE II. FTIR SPECTRUM OF PLA-G-MA

Functional group	Wavenumber (cm ⁻¹)
Cyclic C=C stretching	1621
C=O stretching anhydride	1759 and 1900
C-O stretching	1193

FTIR spectra of neat PLA and PLA-g-MA are summarized in Tables I and Table II, respectively. The result reveals that PLA-g-MA has two essential peaks at 1759 and 1900 cm^{-1} , which are attributed to the C=O stretching anhydride. Compared to neat PLA, the peak at 1759 cm^{-1} of PLA-g-MA cannot be significantly distinguished, because neat PLA also shows a peak of C=O stretching at 1754 cm^{-1} . Therefore, the absorption peak at 1900 cm^{-1} of PLA-g-MA confirms the grafting-reaction of MA onto PLA molecules. Moreover, PLA-g-MA presents the new peak at 1621 cm^{-1} which is attributed to the cyclic C=C stretching. This peak implies that there is some amount of MA that is not reacted on PLA molecules. The titration result of PLA-g-MA with KOH indicated that MA was grafted on PLA molecules around 1.17%.

B. Tensile Properties

Fig. 1a shows tensile strength of the PLA/PA11 with and without the PLA-g-MA compatibilizer. The results revealed that tensile strength of PLA and PA11 blends without the compatibilizer decreased with the increase of PA11 content due to the incompatibility between PLA and PA11. This correlated with the SEM micrographs that spherical particles of dispersed phase clearly formed within the matrix phase. For the same blending ratio, the PLA/PA11 blends with PLA-g-MA had higher tensile strength indicating that adding PLA-g-MA improved the interfacial adhesion between PLA and PA11 phases. In addition, the blends with PLA-g-MA in all weight ratios had tensile strength in the same trend similarly to the blends without PLA-g-MA. However, the PA100G5 sample had lower tensile strength than PA100. It was probably due to the phase separation of PLA-g-MA from the PA11 matrix.

Furthermore, elongation at break of the PLA/PA11 blends with and without the PLA-g-MA compatibilizer is presented in Fig. 1b. The results showed that the PLA/PA11 blends without PLA-g-MA had the highest %elongation at break at the weight ratio of 50% PLA and 50% PA11, which had the increase of 140.87% compared to neat PLA. Similarly, the PLA/PA11 50/50 wt% blends with the compatibilizer also had the highest elongation at break, which increased around 47.12% compared to neat PLA. Besides, the PLA/PA11 blends with compatibilizer had slightly higher elongation at break than the blends without compatibilizer. Therefore, the PLA50PA50G5 had the highest %elongation at the break.

C. Morphologies

Fig. 2 shows that neat PLA (PLA100) and neat PA11 (PA100) had mostly smooth surface with localized ductility. The PLA70PA30 and PLA50PA50 blends showed spherical dispersed phases of PA11 in the PLA matrix, and the pull-out of PA11 dispersed phase was observed. This was due to the incompatibility of PLA and PA11. For PLA30PA70, the co-continuous phase was evident that indicated the phase conversion between PLA

and PA11. However, the co-continuous phase was not observed in the PLA50PA50 blend due to the difference of melt viscosities between PLA and PA11 melts. Furthermore, the morphology of polymer blend with PLA-g-MA (Fig. 3) indicated that PLA100G5 had smooth surface and presented wave feature in some area as same as PLA 100. The PLA70PA30G5 and PLA50PA50G5 blends also showed spherical dispersed phases of PA11 similar to the PLA/PA11 blends without compatibilizer. For PLA30PA70G5, there were fine spherical particles of PA11 dispersing in the PLA matrix, which indicated the influence of adding the compatibilizer. The PLA-g-MA could effect on the melt viscosities of PLA and PA11 resulting to the transformation of dispersed phase ratio. In addition, the PA100G5 presented the strip feature and showed small spherical particles of PLA dispersing in the PA11 matrix.

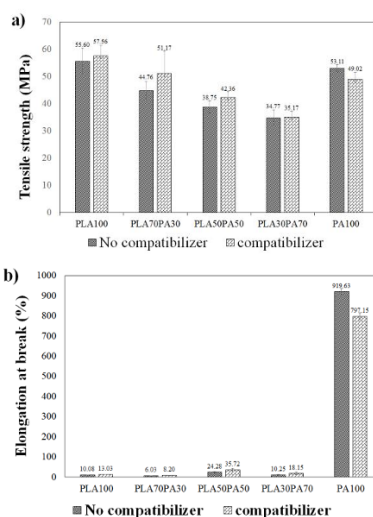


Fig. 1. Tensile properties of PLA, PA11, and PLA-g-MA blends
a) Tensile strength b) Elongation at break.

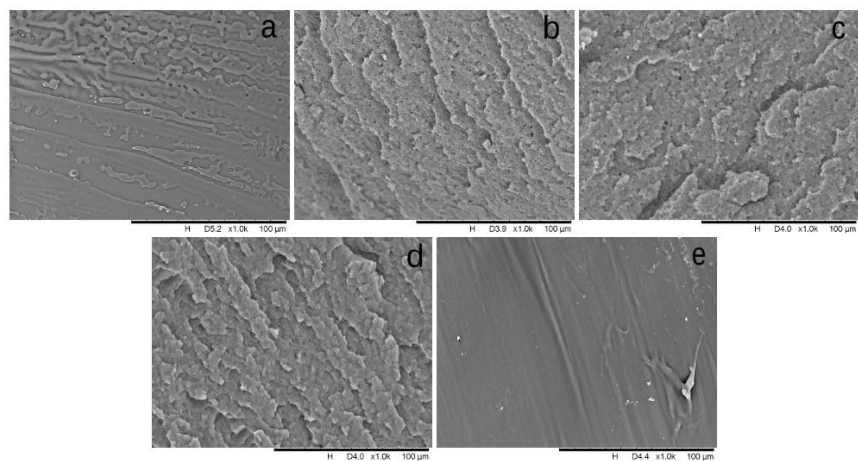


Fig. 2. SEM micrographs (magnification of 1000X) of cryo-fracture from blends a) PLA100, b) PLA70PA30, c) PLA50PA50, d) PLA30PA70, and e) PA100.

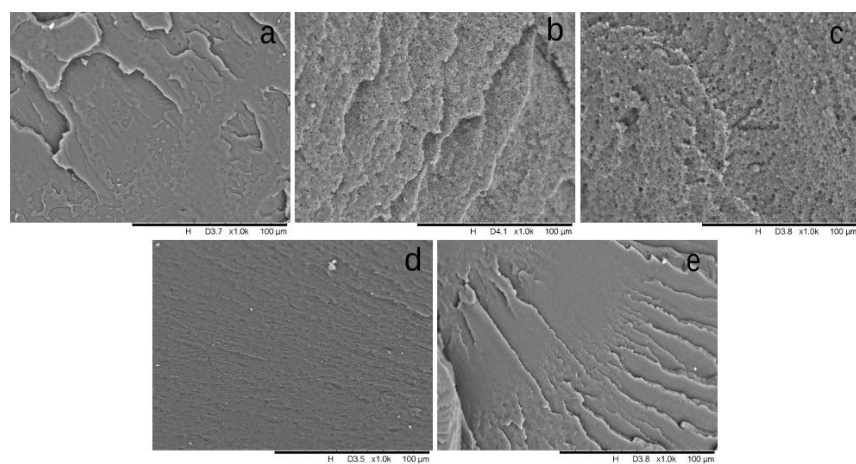


Fig. 3. SEM micrographs (magnification of 1000X) of cryo-fracture from blends a) PLA100G5, b) PLA70PA30G5, c) PLA50PA50G5, d) PLA30PA70G5, and e) PA100G5.

TABLE III. DATA FROM DSC ANALYSIS OF PLA, PA11, AND PLA-G-MA BLENDS

Sample	$T_g(\text{PLA})$ (°C)	$T_c(\text{PLA})$ (°C)	$T_c(\text{PA11})$ (°C)	$T_{m1}(\text{PLA})$ (°C)	$T_{m2}(\text{PLA})$ (°C)	$T_{m1}(\text{PA11})$ (°C)	$T_{m2}(\text{PA11})$ (°C)	$X_c(\text{PLA})$ (%)	$X_c(\text{PA11})$ (%)
PLA100	61.41	-	-	147.99	156.26	-	-	16.49	-
PLA70PA30	61.53	101.99	167.77	148.99	157.10	181.07	187.22	16.05	24.34
PLA50PA50	61.32	100.64	167.55	149.15	157.03	181.20	187.75	19.00	21.96
PLA30PA70	60.61	-	167.41	147.34	155.97	181.48	187.89	22.20	25.89
PA100	-	-	164.86	-	-	183.70	187.53	-	28.76
PLA100G5	61.66	-	-	148.90	156.84	-	-	18.08	-
PLA70PA30G5	61.03	102.38	167.53	148.67	156.47	180.67	187.17	11.63	46.58
PLA50PA50G5	61.05	99.90	166.85	149.29	156.91	180.80	187.44	18.80	28.32
PLA30PA70G5	59.90	-	167.07	146.95	155.75	181.08	187.46	19.14	28.31
PA100G5	-	-	166.68	-	-	181.19	187.68	-	28.66

D. Impact properties

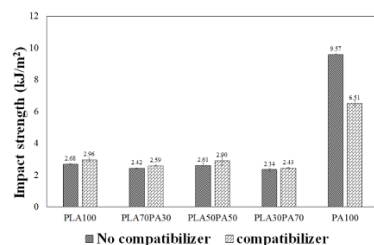


Fig. 4. Impact strength of PLA, PA11, and PLA-g-MA blends.

Fig. 4 shows impact strength of the PLA/PA11 blends with and without the PLA-g-MA compatibilizer. It was seen that neat PA11 had a significantly higher impact strength than that of neat PLA. Incorporating the PLA-g-MA into PLA increased impact strength slightly which correlated with the localized ductility as seen in SEM micrograph. On the other hand, PA11 adding PLA-g-MA (PA100G5) had lower impact strength than that of neat PA11. This was in agreement with the SEM micrograph that small PLA dispersed phases were embedded in the PA11 matrix. These small and rigid PLA domains became stress concentrators inside the PA11 matrix. Due to incompatibility of PLA and PA 11, all PLA/PA11 blends had lower impact strength than neat PLA and neat PA11. Comparison at the same blending ratio, the PLA/PA11 blends with compatibilizer had slightly higher impact strength due to the improvement of load transfer from the improvement of interfacial adhesion between phases. Unfortunately, the interfacial adhesion was not strong enough to overcome the influence of these rigid PLA domains acted as the stress concentration in the polymer blend.

E. Thermal properties

The DSC results of polymer blends between PLA, PA11, and PLA-g-MA are shown in Table III. Neat PLA showed the glass transition temperature (T_g) at 61.41 °C.

However, it could not report T_g of PA11 under this test condition. Otherwise, other research reported the T_g of PA11 around 45 °C [2]. Moreover, the polymer blends with and without PLA-g-MA at PLA30PA70 had the T_g of PLA phase shifted to lower temperature, which the blend adding PLA-g-MA had lower T_g . This could be attributed to the partial miscibility between PLA and PA11, and the better miscibility could be achieved when blending with the presence of PLA-g-MA.

The results revealed that crystallization temperature (T_c) of neat PLA could not be detected in the condition because PLA had a low rate of crystallization [11], while PA11 had a crystallization temperature (T_c) at 164.86 °C. The T_c of PLA70PA30, PLA50PA50, PLA70PA30G5, and PLA50PA50G5 appeared at 101.99, 100.64, 102.38, and 99.90 °C, respectively. Since PA11 had a higher T_c than PLA, PA11 could crystallize first and then may induce crystallization of PLA. In the other words, PA11 acted as a nucleating agent for PLA crystallization. It was seen that the T_c of PA11 in both cases (with and without PLA-g-MA) was shifted to higher temperature than that of neat PA11. The degree of crystallinity ($\%X_c$) of PLA increased in the PLA50PA50, PLA30PA70, PLA50PA50G5, and PLA30PA70G5 blends compared with neat PLA. However, the addition of PLA-g-MA did not affect the $\%X_c$ of the blends.

PLA showed a double peak of T_m since it could arrange as the crystalline into 2 types which were α' type (unstable crystalline) and α type (stable crystalline). The α' type would be occurred at lower temperature and then it type would be melted and re-arranged to α type at higher temperature [12]. In addition, PA 11 revealed that it had bimodal shape crystalline as same as PLA, which was unstable crystalline that would fuse and rearranged to be triclinic form that was more stable crystalline [3, 13].

IV. CONCLUSION

The results of FTIR and titration confirmed the reactive reaction for the preparation of the in-house PLA-g-MA. PLA-g-MA enhanced the interfacial adhesion between PLA and PA11 as shown in SEM micrographs. At the same blending ratio, the tensile strength and elongation at break were increased with the addition of compatibilizer. Impact strength of the blends revealed the same results as

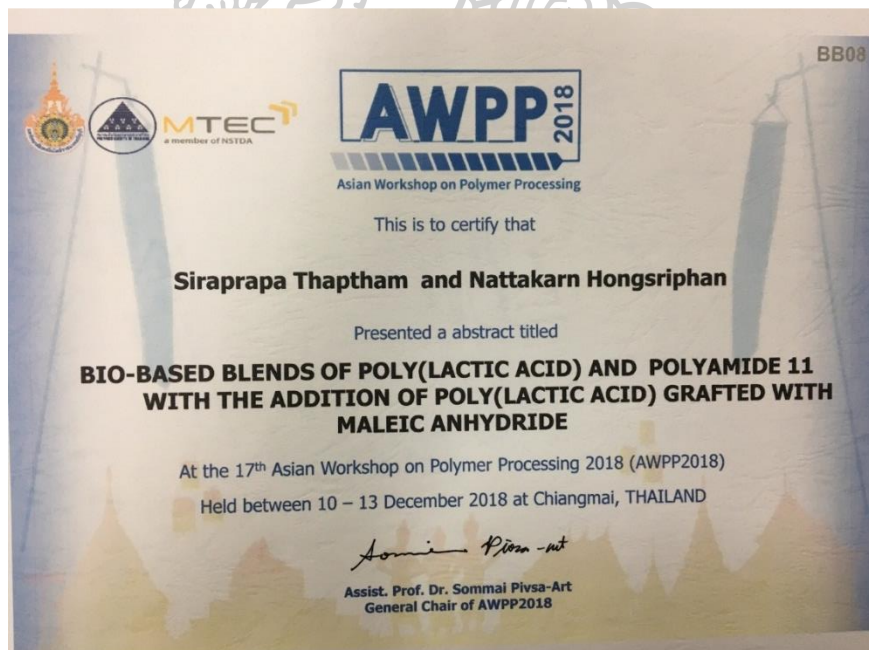
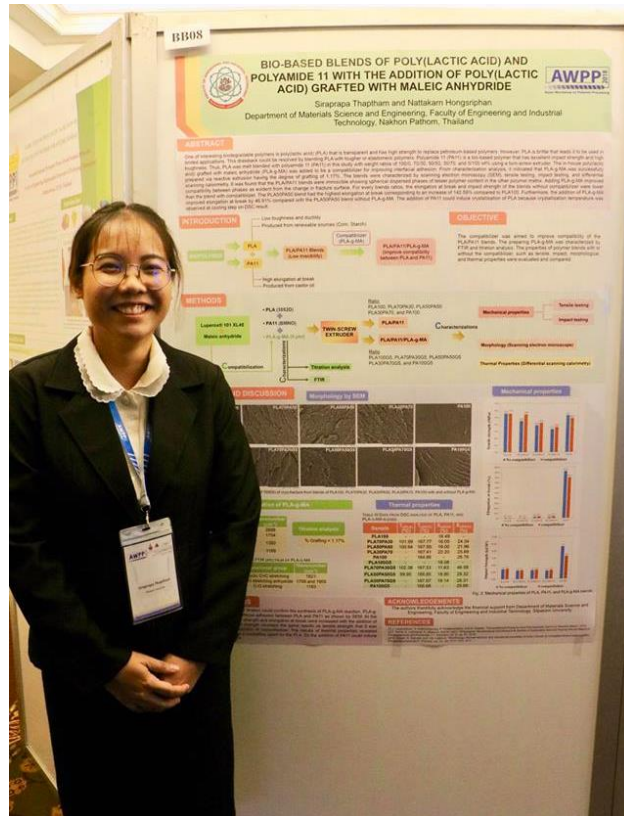
tensile properties that they increased with the addition of compatibilizer. The DSC results revealed that PA11 acted as nucleating agent for the PLA crystallization.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thankfully acknowledge the financial and instrument support from the Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University.

REFERENCES

- [1] J. Leadprathom, S. Suttirungwong, P. Threepopnatkul, and M. Seadan, "Compatibilized Poly(lactic Acid)/Thermoplastic Starch by Reactive Blend", 2018.
- [2] F. Walha, K. Lamnawar, A. Maazouz, and M. Jaziri, "Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(Lactic Acid) and Polyamide 11", *Polymers*, vol. 8, pp. 61, 2016.
- [3] G. Stoclet, R. Seguela, and J.-M. Lefebvre, "Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: Poly(lactide)/polyamide11", *Polymer*, vol. 52, pp. 1417-1425, 2011.
- [4] C. Kaynak, and Y. Meyva, "Use of maleic anhydride compatibilization to improve toughness and other properties of poly(lactide) blended with thermoplastic elastomers", *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 25, pp. 1622-1632, 2014.
- [5] F. Elmaghor, L. Zhang, R. Fan, and H. Li, "Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS", *Polymer*, vol. 45, pp. 6719-6724, 2004.
- [6] E. Carone, U. Kopcak, M.C. Gonçalves, and S.P. Nunes, "In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride", *Polymer*, vol. 41, pp. 5929-5935, 2000.
- [7] K.H. Yoon, H.W. Lee, and O.O. Park, "Reaction effect on the properties of poly(ethylene terephthalate) and poly(styrene-co-maleic anhydride) blends", *Polymer*, vol. 41, pp. 4445-4449, 2000.
- [8] X. Liu, Q. Wu, L.A. Berglund, J. Fan, and Z. Qi, "Polyamide 6-clay nanocomposites/polypropylene-grafted-maleic anhydride alloys", *Polymer*, vol. 42, pp. 8235-8239, 2001.
- [9] S.W. Hwang, S.B. Lee, C.K. Lee, J.Y. Lee, J.K. Shim, S.E.M. Selke, H. Soto-Valdez, L. Matuana, M. Rubino, and R. Auras, "Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties", *Polymer Testing*, vol. 31, pp. 333-344, 2012.
- [10] S. Sunthontem, and N. Chaityut, "Silver nano/poly (lactic acid) / poly (butylene succinate) nanocomposite : preparation, compatibility and properties ", Master's Degree, Materials Science and Engineering, Silpakorn University, 2012.
- [11] D. Battezzore, S. Bocchini, and A. Frache, "Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites", *Express Polymer Letters*, vol. 5, pp. 849-858, 2011.
- [12] M. Pluta, M. Murariu, M. Alexandre, A. Galeski, and P. Dubois, "Poly(lactide) compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 93, pp. 925-931, 2008.
- [13] Y.-I. Ma, G.-s. Hu, X.-I. Ren, and B.-b. Wang, "Non-isothermal crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 11/tetrapod-shaped ZnO whisker (T-ZnOw) composites", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 460-461, pp. 611-618, 2007.



รายการอ้างอิง

1. สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ(องค์การมหาชน)กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, รายงานผลงานวิจัยและพัฒนาพลาสติกชีวภาพ. 2555.
2. จุฑากานต์ บุญมี, พลาสติกชีวภาพ ทางเลือกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม. สิ่งแวดล้อม. 2: p. 15-19.
3. หนังสือพิมพ์ฐานเศรษฐกิจ. คอร์ปยื่นไปโอพลาสติกแห่งแรกเอเชีย. 2016; July 1 2017. Available from: <http://www.thansettakij.com/content/118113>.
4. Arkema innovative chemistry. Polyamide11. July 1 2017. Available from: <http://www.extremematerials-arkema.com/en/product-families/rilsan-polyamide-family/rilsan-polyamide-resins-alloys/>.
5. L. A. Utracki, Polymer blends handbook. Vol. 1. 2002, P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers.
6. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร, เอกสารประกอบการสอนวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ 1. 1998, ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
7. สุวดี ก้องพารากุล, เทคโนโลยีการตัดแปรรายธรรมชาติและการประยุกต์ใช้. KKU Science, 2013. 41.
8. L. T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid). Progress in Polymer Science, 2008. 33(8): p. 820-852.
9. Biodegradable Fibres based on Poly(lactic acid) PLA. July 10 2017. Available from: <http://nptel.ac.in/courses/116102006/module6/chapter%206.1.html>.
10. Jeffrey Gotro. Bio-Polyamides. 2013; July 4 2017. Available from: <https://polymerinnovationblog.com/bio-polyamides-where-do-they-come-from/>.
11. Hubert Grange, Moisture sensor including, as a moisture-absorbing layer, a polymer layer including a mixture of polyamides 2013.
12. B. Imre and B. Pukánszky, Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. European Polymer Journal, 2013. 49(6): p. 1215-1233.

13. DOBROVSZKY Károly. Upcycling of Polymer Waste. 2015; July 10 2017. Available from:
http://doktori.bme.hu/bme_palyazat/2015/Honlap/Dobrovsky_Karoly_en.htm
14. วรศักดิ์ เพชรวโรทัย และ นีรนุช ภู่อันติ, พฤติกรรมและจลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ผ่านกระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อผสมและการเสริมสภาพพลาสติก. วิทยาศาสตร์ มช., 2016: p. 458-474.
15. Kasawan Sirichan, Chonnikarn Saetang, and Tanudkid Butweangphant, A Study of crystallization of Polylactic acid using bisamide compounds, 2015, Silpakorn University.
16. Gregory Stoclet, Rolland Seguela, and Jean-Marc Lefebvre, Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: Polylactide/polyamide11. Polymer, 2011. 52(6): p. 1417-1425.
17. Vahid Heshmati and Basil D. Favis, High performance poly (lactic acid)/bio-polyamide11 through controlled chain mobility. Polymer, 2017. 123: p. 184-193.
18. Fatma Walha, Khalid Lamnawar, Abderrahim Maazouz, and Mohamed Jaziri, Rheological, Morphological and Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(Lactic Acid) and Polyamide 11. Polymers, 2016. 8(3): p. 61.
19. Sung Wook Hwang, Sang Bong Lee, Chang Kee Lee, Jun Young Lee, Jin Kie Shim, Susan E. M. Selke, Herlinda Soto-Valdez, Laurent Matuana, Maria Rubino, and Rafael Auras, Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties. Polymer Testing, 2012. 31(2): p. 333-344.
20. Cevdet Kaynak and Yelda Meyva, Use of maleic anhydride compatibilization to improve toughness and other properties of polylactide blended with thermoplastic elastomers. Polymers for Advanced Technologies, 2014. 25(12): p. 1622-1632.

21. Calistor Nyambo, Amar K. Mohanty, and Manjusri Misra, Effect of Maleated Compatibilizer on Performance of PLA/Wheat Straw-Based Green Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011. 296(8): p. 710-718.
22. Denise Carlson, Li Nie, Ramani Narayan, and Philippe Dubois, Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. 72(4): p. 477-485.
23. Sasipong Sunthontem and Nattawut Chaiyut, Silver nano/poly (lactic acid) / poly (butylene succinate) nanocomposite : preparation, compatibility and properties 2012: Master's Degree, Materials Science and Engineering, Silpakorn University.
24. A. Teamsinsungvon, R. Jarapanyacheep, Y. Ruksakulpiwat, and K. Jarukumjorn, Melt processing of maleic anhydride grafted poly(lactic acid) and its compatibilizing effect on poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend and their composite. *Polymer Science, Series A*, 2017. 59(3): p. 384-396.
25. Gregory R. Fulmer, Alexander J. M. Miller, Nathaniel H. Sherden, Hugo E. Gottlieb, Abraham Nudelman, Brian M. Stoltz, John E. Bercaw, and Karen I. Goldberg, NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics*, 2010. 29(9): p. 2176-2179.
26. David W. Clarke, Acetone and Ethyl Acetate in Commercial Nail Polish Removers: A Quantitative NMR Experiment Using an Internal Standard. *Journal of Chemical Education*, 1997. 74(12): p. 1464.
27. ดร.วรศักดิ์ เพชรวโรทัย และ รศ.ดร.วราภรณ์ ตันรัตน์กุล, การพัฒนาความสามารถในการยึดตัวและความเหนียวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพของพลาสติกชีวภาพโพลีแล็กไทด์และพอลิปี วทีลีนอะดิเพตโคเทรฟแพเลต, in ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ 2013, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

28. Sukeewan Detyothin, Susan E. M. Selke, Ramani Narayan, Maria Rubino, and Rafael Auras, Reactive functionalization of poly(lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. 98(12): p. 2697-2708.
29. Daniele Battezzore, Sergio Bocchini, and Alberto Frache, Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. *Express Polymer Letters*, 2011. 5: p. 849-858.
30. Mirosław Pluta, Marius Murariu, Michaël Alexandre, Andrzej Galeski, and Philippe Dubois, Polylactide composites. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. 93(5): p. 925-931.
31. Ya-lin Ma, Guo-sheng Hu, Xing-lin Ren, and Biao-bing Wang, Non-isothermal crystallization kinetics and melting behaviors of nylon 11/tetrapod-shaped ZnO whisker (T-ZnOw) composites. *Materials Science and Engineering: A*, 2007. 460-461: p. 611-618.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ศิริประภา แทบทาม
วัน เดือน ปี เกิด	17 กันยายน 2536
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2548 สำเร็จการศึกษาระดับประถมศึกษาจากโรงเรียนเซนต์โยเซฟ บางนา จังหวัดสมุทรปราการ พ.ศ. 2551 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้นจากโรงเรียนเซนต์ ราฟาแอล จังหวัดสมุทรปราการ พ.ศ. 2554 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน สมุทรปราการ จังหวัดสมุทรปราการ พ.ศ. 2558 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (ปิโตรเคมีและ วัสดุพอลิเมอร์) มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม พ.ศ. 2559 ศึกษาต่อระดับปริญญาโทบัณฑิต สาขาวิทยาการและ วิศวกรรมพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัย ศิลปากร จังหวัดนครปฐม
ที่อยู่ปัจจุบัน	18/199 หมู่ 9 ตำบลบางเมืองใหม่ อำเภอเมือง จังหวัดสมุทรปราการ
ผลงานตีพิมพ์	Siraprapa Thaptham and Nattakarn Hongsriphan "Bio-based Blends of Poly(lactic acid) and Polyamide 11 with the Addition of Poly(lactic acid) Grafted with Maleic Anhydride" Proceeding in the 17th Asian Workshop on Polymer Processing 2018 (AWPP2018), Chiangmai Grandview Hotel & Convention Center, Chiang Mai, Thailand, December 10-13, 2018.
รางวัลที่ได้รับ	พ.ศ. 2559-2561 (5 ภาคการศึกษา) ได้รับทุนการศึกษาและทุนนักศึกษา ผู้ช่วยสอน จากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม