



การเบลนด์แบบมีปฏิริยาของพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตา์ซ



โดย
นายกิตวรา โตคูเวียง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การเบลนด์แบบมีปฏิกิริยาของพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตา์ซ



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

REACTIVE BLENDING OF POLY(LACTIC ACID) AND THERMOPLASTIC STARCH



By

MR. Kitvara TOCUWEANG

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 2019

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ	การเบลนด์แบบมีปฏิกิริยาของพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติคสตาร์ช
โดย	กิตวรา โตคูเวียง
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

	คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)	
พิจารณาเห็นชอบโดย	
	ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุดศิริ เหมศรี)	
	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์)	
	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน)	
	ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(ดร.นที ศรีสวัสดิ์)	

59402201 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด เทอร์โมพลาสติกสตาเรช การเบลนด์แบบมีปฏิกิริยา

นาย กิตวรา โตคูเวียง: การเบลนด์แบบมีปฏิกิริยาของพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาเรช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (PLA) กับเทอร์โมพลาสติกสตาเรช (TPS) (PLA/TPS blends) มักประสบปัญหาในเรื่องของความเข้ากันจากความแตกต่างของความเป็นขี้และความหนืดระหว่าง PLA และ TPS ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการลดความหนืดของ TPS ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) โดยพบว่าปริมาณ MA ที่เพิ่มขึ้นจาก 0.1 จนถึง 1.0 phr ทำให้ความหนืดของ TPS ลดลงเนื่องจากมีค่า Intrinsic viscosity, ค่าแรงบิดการผสมในนาที่ที่ 12 และค่า Complex viscosity ลดลงประมาณ 4.5, 1.5 และ 5 เท่าตามลำดับ แต่จะไม่ลดลงอีกเมื่อปริมาณ MA เท่ากับ 1.5 phr ส่วนต่อไปเป็นการเตรียม PLA/TPS blends อัตราส่วน 70 ต่อ 30 %โดยน้ำหนัก ทำโดยการนำ PLA มาเบลนด์กับ Premix starch ที่มีองค์ประกอบเป็นแป้งมันสำล้งหมักร่วมกับกลีเซอรอล 30 phr, กรดซิตริก 1.0 phr ยางเอทีลิน ไวนิล อะซิเตด 5 phr และ MA (0.1, 0.5, 1.0 phr) โดยใช้ระบบการเบลนด์ 2 ระบบคือระบบ One-step reactive blend ที่ใช้สาร Multifunctional epoxide (1.0, 1.5, 2.0 phr) กับสารเปอร์ออกไซด์ (0.1 phr) เป็นสารเพิ่มความเข้ากัน (ระบบที่ 1) และระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ใช้ PLA-g-MA (2, 4, 6 phr) เป็นสารเพิ่มความเข้ากัน (ระบบที่ 2) เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองระหว่าง 2 ระบบพบว่าระบบที่ 1 ทำให้ PLA/TPS blends มีความหนืดสูงกว่าและยังมีความเข้ากันที่ดีกว่าระบบที่ 2 โดยวิเคราะห์จากผลการทดสอบ SEM และ Molau test ที่มีปริมาณตะกอนใน Precipitate phase ที่น้อยกว่าและมีความละเอียดของเฟส TPS ที่กระจายตัวอยู่ในเฟส PLA ดีกว่า จากการทดสอบ DSC พบว่าระบบที่ 1 ทำให้ PLA/TPS blends มีค่า T_{cc} ของ PLA สูงกว่าและมีปริมาณผลึกของ PLA น้อยกว่า อีกทั้งยังทำให้ PLA/TPS blends มีค่า Young's modulus และค่า Tensile strength มากกว่าระบบที่ 2 โดยปริมาณ MA ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ความหนืด และสมบัติเชิงกลของ PLA/TPS blends ลดลง ส่วนการเพิ่มปริมาณ Multifunctional epoxide จะทำให้ความหนืด, ค่า Young's modulus และค่า Tensile strength เพิ่มขึ้น แต่ปริมาณ MA และ Multifunctional epoxide ไม่ส่งผลต่อความเข้ากันและสมบัติทางความร้อน ในส่วนของระบบที่ 2 การเติม PLA-g-MA จะช่วยปรับปรุงความหนืดและความเข้ากันของ PLA/TPS blends แต่ไม่ได้ปรับปรุงสมบัติเชิงกล เมื่อพิจารณาค่า Complex viscosity พบว่า PLA/TPS blends ในระบบที่ 1 มีพฤติกรรมการไหลแบบ Newtonian และปริมาณ Multifunctional epoxide ที่มากขึ้นทำให้ค่า Complex viscosity เพิ่มขึ้น



59402201 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Poly(lactic acid) Thermoplastic starch Reactive blend

MR. KITVARA TOCUWEANG : REACTIVE BLENDING OF POLY(LACTIC ACID) AND THERMOPLASTIC STARCH THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR SUPAKIJ SUTRIRUENGWONG, Dr.Ing.

The polymer blend between Poly(lactic acid) (PLA) and Thermoplastic starch (TPS) is problematic due to their incompatibility resulted from the difference between polarity and viscosity. Therefore, in the work, the viscosity reduction was done using Maleic anhydride (MA). It was found that an increase in MA contents led to the reduction of viscosity of TPS as observed by the decrease in intrinsic viscosity, torque at 12 minute and complex viscosity by 4.5, 1.5 and 5 times respectively. However, MA at 1.5 phr did not affect these values. Then, PLA/TPS with 70: 30 weight ratios were blended. TPS was prepared by premixing 30 phr of glycerol, 1.0 phr of citric acid, 5 phr of EVA and 0.1, 0.5, 1.0 phr of MA. Two blending systems, first called one-step reactive blend using 1.0, 1.5, 2.0 phr of multifunctional epoxide compound and 0.1 phr of peroxide, second called two-step compatibilizer reactive blend using 2, 4, 6 phr of PLA-g-MA as a compatibilizer. When comparing two systems, it was found that using first system was more effective in term of higher viscosity and compatibility as demonstrated by SEM and Molau test, where the precipitate phase was less and very fine TPS phase was observed. Based on DSC results, T_{cc} of PLA shifted towards higher temperature and the crystallinity was lower when compared to the second system. The mechanical properties were also higher for the first system. The increasing in MA contents led to the decreasing of viscosity and mechanical properties. The addition of multifunctional epoxide compound provided the improved viscosity, Young's modulus and Tensile strength. However, adding both reactive compounds did not affect thermal properties and compatibility. Whereas in the second system, PLA-g-MA could improve the viscosity and compatibility of PLA/TPS blends, however, it did not improve the mechanical properties. In the first system, PLA/TPS blends showed the Newtonian behavior and the complex viscosity increased with increasing multifunctional epoxide compound contents.



กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยความช่วยเหลือจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ ผู้เป็นที่ปรึกษางานวิจัย และรองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน ผู้เป็นที่ปรึกษาร่วมงานวิจัย ในเรื่องของเครื่องมือ อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย ตลอดจนการให้คำปรึกษา การแก้ปัญหา และวิเคราะห์ผลการทดสอบในงานวิจัย รวมถึงตรวจสอบความเรียบร้อย เพื่อให้เล่มวิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุตศิรี เหมศรี และอาจารย์ ดร.นที ศรีสวัสดิ์ ที่สละเวลา มาเป็นประธานและกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ตลอดจนให้คำแนะนำในการแก้ไขข้อบกพร่อง เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี นอกจากนี้ขอขอบคุณคณาจารย์ และบุคลากรทุกท่านในภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่อำนวยความสะดวกด้านการทำเอกสาร การให้ความอนุเคราะห์ในเรื่องของทุน ค่าเล่าเรียน เครื่องมือทางวิทยาศาสตร์และสถานที่สำหรับทำงานวิจัย รวมถึงภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากรที่อนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่สำหรับทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ บริษัท Total Corbion PLA (Thailand) Ltd. ที่ให้ความอนุเคราะห์เม็ดพลาสติก พอลิแลคติก แอซิด (PLA) เกรด LX175 และบริษัท Siam Modified Starch Co.,Ltd. ที่ให้ความอนุเคราะห์แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ เพื่อใช้ในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ปริญญาโท สำหรับกำลังใจ มิตรภาพ รวมถึงคำปรึกษาต่าง ๆ เพื่อให้งานวิจัยดำเนินไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ คุณป้า และคุณยายผู้ล่วงลับของข้าพเจ้าที่คอยช่วยเหลือ สั่งสอน และเป็นกำลังใจในทุก ๆ ด้านเพื่อให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

กิตติวรา โตคูเวียง

สารบัญ

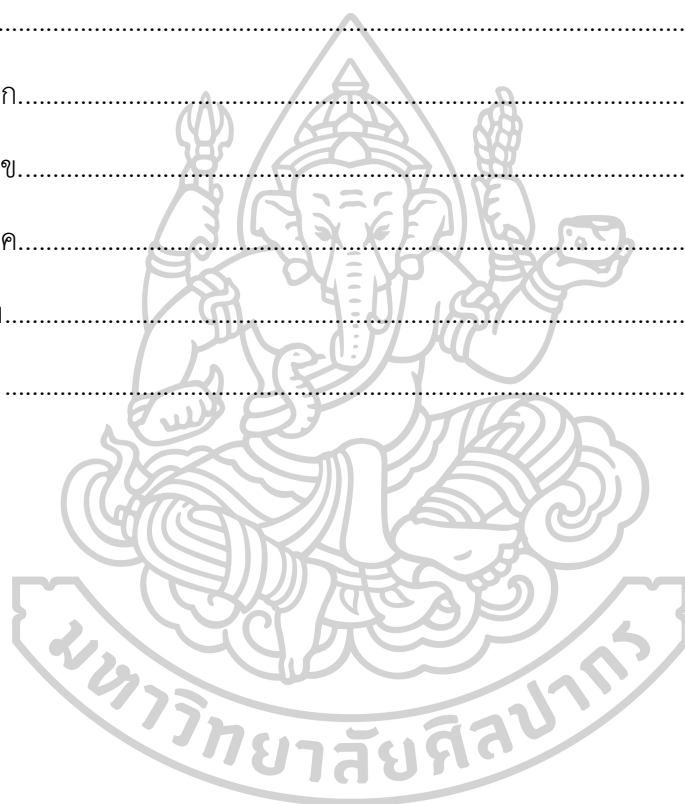
	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ฉ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ณ
สารบัญตาราง.....	จ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของเรื่อง.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 แนวคิดของการวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของการวิจัย.....	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป.....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	5
บทที่ 2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA).....	6
2.2 สตาร์ช (Starch).....	7
2.1.1 โครงสร้างของสตาร์ช.....	7
2.2.2 สมบัติของแป้ง.....	9
2.3 เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (Thermoplastic starch).....	12
2.4 รายงานผลงานวิจัยที่ผู้อื่นได้ทำมาแล้ว.....	12
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	31

3.1. วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	31
3.2. เครื่องมือที่ใช้ผสมและขึ้นรูป	34
3.3. เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์.....	34
3.4. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	35
3.4.1 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างมาเลอิกแอนไฮไดรต์กับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช และผลของ มาเลอิกแอนไฮไดรต์ต่อความหนืดของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช	35
3.4.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่มีการเติมมาเลอิกแอนไฮ ไดรต์ ด้วยเทคนิค Proton-nuclear magnetic resonance (¹ H-NMR).....	36
3.4.1.2 ศึกษาผลของมาเลอิกแอนไฮไดรต์ต่อค่า Intrinsic viscosity ของเทอร์โม พลาสติกสตาร์ชด้วยเครื่อง Ubbelohde viscometer.....	36
3.4.1.3 ศึกษาสมบัติทางรีโอโลยี (Rheological properties) ของเทอร์โมพลาสติก สตาร์ช	37
3.4.2 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรต์ (PLA-g-MA) เพื่อใช้เป็น สารเพิ่มความเข้ากันได้แก่ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend	37
3.4.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรต์ (PLA- g-MA) ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค Proton-nuclear magnetic resonance (¹ H-NMR).....	37
3.4.2.2 การหาเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรต์บนสายโซ่พอลิแลคติก แอซิดด้วยเทคนิคการไตเตรตแบบย้อนกลับ (back titration)	37
3.4.3 การเปรียบเทียบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โม พลาสติกสตาร์ช (PLA/TPS blends) ที่ถูกเบลนด์ด้วยระบบที่แตกต่างกัน	38
3.4.4 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (PLA/TPS blends) ในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่.....	40
3.4.5 การทดสอบและพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (PLA/TPS blends).....	41
3.4.5.1 การศึกษาค่าดัชนีการไหล (Melt flow index) ของ PLA/TPS blends	41

3.4.5.2 การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ใน PLA/TPS blends ด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC)	41
3.4.5.3 การศึกษาปฏิกิริยาทางเคมีระหว่าง PLA และ TPS ด้วยเทคนิค ¹ H-NMR.....	41
3.4.5.4 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends	41
3.4.5.5 การศึกษาลักษณะการละลายใน Dichloromethane ของ PLA/TPS blends ผ่านเทคนิค Molau test.....	42
3.4.5.6 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PLA/TPS blends ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)	42
3.4.5.7 การศึกษาสมบัติรีโอโลยี (Rheological property) ของ PLA/TPS blends	42
3.4.5.8 การศึกษาสมบัติการดึงยึด (Tensile property) ของ PLA/TPS blends	42
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	43
4.1 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างมาเลอิกแอนไฮไดรต์กับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช และผลของมาเลอิกแอนไฮไดรต์ต่อความหนืดของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช.....	44
4.1.1 การศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างมาเลอิกแอนไฮไดรต์ และเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช	44
4.1.2 ผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์ต่อน้ำหนักโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช....	46
4.1.3 ผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์ในเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ต่อค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการผสมจากเครื่องผสมภายในแบบปิด	48
4.1.4 ผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์ในเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชต่อค่า Complex modulus และค่า Complex viscosity ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช	49
4.2 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรต์ (PLA-g-MA) เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ใน PLA/TPS blends.....	54
4.3 การศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (PLA/TPS blends) จากกระบวนการเบลนด์ที่แตกต่างกัน.....	58
4.3.1 ค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend	61

4.3.2	ค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ในระบบ One-step reactive blend	62
4.3.2	ค่า Melt flow index ของ PLA/TPS blends จากกระบวนการเบลนด์ที่แตกต่างกัน ...	67
4.3.3	ผลของระบบที่ใช้ในการเบลนด์ต่อน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ใน PLA/TPS blends....	69
4.3.4	การศึกษาปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นระหว่าง PLA และ TPS ของ PLA/TPS blends จากกระบวนการที่แตกต่างกัน.....	73
4.3.4.1	วิเคราะห์ปฏิกิริยาการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend	77
4.3.4.2	วิเคราะห์ปฏิกิริยาการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ในระบบ One-step reactive blend.....	79
4.3.5	การศึกษาความเข้ากันได้ของ PLA/TPS blends จากกระบวนการที่แตกต่างกันด้วยเทคนิค Molau test.....	82
4.3.6	ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ในระบบต่าง ๆ.....	85
4.3.7	การศึกษาสมบัติการดึงยึด (Tensile properties) ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ในระบบต่าง ๆ	89
4.3.8	การศึกษาสมบัติทางความร้อน (Thermal properties) ของ PLA/TPS blends จากระบบต่าง ๆ	94
4.4	การเตรียมและศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตา์ซ (PLA/TPS blends) ในระบบ One-step reactive blend ด้วยเครื่อง Twin screw extruder.....	100
4.4.1	ผลของปริมาณ Joncryl ที่เติมลงไปต่อค่า Melt flow index ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ด้วยเครื่อง Twin screw extruder	101
4.4.2	การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและความเข้ากันได้ของ PLA/TPS blends จากเครื่อง Twin screw extruder ผ่านเทคนิค Scanning electron microscopy และ Molau test.....	102
4.4.3	การศึกษาค่า Complex viscosity ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ด้วยเครื่อง Twin screw extruder และมีการเติม Joncryl ในปริมาณที่แตกต่างกัน	104

4.4.4 การศึกษาสมบัติเชิงกลจากทดสอบการดึงยืด (Tensile testing) ของ PLA/TPS blends ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการฉีดขึ้นรูป (Injection molding).....	105
4.4.5 ผลของสภาวะที่ใช้ในการเก็บชิ้นงานต่อสมบัติเชิงกลของ PLA/TPS blends.....	109
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	114
5.1 สรุปผลการวิจัย	114
5.2 ข้อเสนอแนะ	116
ภาคผนวก	117
ภาคผนวก ก.....	118
ภาคผนวก ข.....	129
ภาคผนวก ค.....	133
รายการอ้างอิง.....	141
ประวัติผู้เขียน	148



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณของอะไมโลสในพืชชนิดต่าง ๆ [8]	8
ตารางที่ 2.2 แสดงค่า T_g ของแป้งที่มีการเติมกลีเซอรอลในปริมาณต่าง ๆ [17].....	14
ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติเชิงกล ค่า tan delta และความสามารถในการสกัด PLA ออกจากพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดซิตริกและน้ำ โดยมีการเติมกลีเซอรอลในสัดส่วน 75:25 (F25G25) [20]	19
ตารางที่ 2.4 แสดงเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดและน้ำหนักโมเลกุลของ PLA-g-MA ที่ใช้ปริมาณสาร initiator และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่แตกต่างกัน [21].....	22
ตารางที่ 2.5 แสดงเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของ PLA-g-MA ที่ใช้ปริมาณสาร initiator และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่แตกต่างกัน [22].....	22
ตารางที่ 2.6 Transition temperature ของพอลิเมอร์เบลนด์ [2].....	27
ตารางที่ 2.7 ข้อมูลสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ [2].....	28
ตารางที่ 2.8 แสดงค่า Tensile strength, Elongation at break และ Elastic modulus ของ PLA/TPS blends ในอัตราส่วน 70 ต่อ 30 %โดยน้ำหนัก ที่มีปริมาณ PLA-g-MA ต่างกัน [23]	30
ตารางที่ 3.1 แสดงสัดส่วนของสารเคมีในการทำเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช	35
ตารางที่ 3.2 แสดงสัดส่วนของสารเคมีใน PLA/TPS blends.....	39
ตารางที่ 3.3 แสดงสัดส่วนของสารเคมีในพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ถูกเบลนด์ด้วยเครื่อง Twin screw extruder.....	40
ตารางที่ 4.1 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการทำ Ubbelohde viscometer.....	47
ตารางที่ 4.2 แสดงค่า Storage modulus (G') และ Loss modulus (G'') ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชสูตรต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 190 °C.....	51
ตารางที่ 4.3 แสดงความหนืดเชิงซ้อนที่ขึ้นกับความถี่ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชสูตรต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 190 °C.....	52

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาตรของ HCl/EtOH ที่จุดยุติและเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์	54
ตารางที่ 4.5 แสดงค่า Intrinsic viscosity ของ Premix starch ที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์และอุณหภูมิการหมักที่แตกต่างกัน	59
ตารางที่ 4.6 แสดงค่า Melt flow index ของ PLA/TPS blends ในแต่ละระบบ.....	67
ตารางที่ 4.7 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA, PLA-g-MA และ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก PLA/TPS blends ในระบบที่แตกต่างกัน	69
ตารางที่ 4.8 แสดงอัตราส่วนระหว่างค่า integral ของ chemical shift ตำแหน่งที่ 5.16 และ 2.6 ppm ของ Neat PLA, 70P/30T ₁ , 70P/30T ₁ /PgM(4) และ 70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	76
ตารางที่ 4.9 แสดงภาพถ่ายจากการทดสอบ Molau test ของ Neat PLA, TPS และ PLA/TPS blends ในระบบต่าง ๆ.....	82
ตารางที่ 4.10 แสดงค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ของ Neat PLA, TPS และ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนดใน ระบบต่าง ๆ.....	91
ตารางที่ 4.11 แสดงค่า T _g , T _{cc} และ T _m ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (Second heat) ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนดใน ระบบต่าง ๆ	97
ตารางที่ 4.12 แสดงค่า ΔH_{cc} , ΔH_{m1} , ΔH_{m2} และปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (Second heat) ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนดใน ระบบต่าง ๆ	99
ตารางที่ 4.13 แสดงค่า Melt Flow Index ของ PLA/TPS blends ที่มีการเติม Joncryl ในปริมาณที่แตกต่างกัน.....	101
ตารางที่ 4.14 แสดงค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ของ PLA/TPS blends ที่มีปริมาณ Joncryl ที่แตกต่างกัน	107
ตารางที่ 4.15 แสดงค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ของ 70P/30T ₁ และ 70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ถูกควบคุม (no aging) และถูกควบคุม (aging) ที่ อุณหภูมิ 27 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 45% ในระยะเวลาต่าง ๆ	111
ตารางผนวก ก.1 แสดงผลการทดสอบด้วย Ubbelohde viscometer ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์แตกต่างกัน	119

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 กระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิด [5]	6
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของอะไมโลส [9]	8
ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของอะไมโลเพคติน [10]	9
ภาพที่ 2.4 การพองตัวของเม็ดแป้ง [8]	9
ภาพที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงความหนืดของแป้งเมื่อให้ความร้อน [8]	11
ภาพที่ 2.6 Maximum stress (เส้นประ) และ Yield at break (เส้นทึบ) ของฟิล์มแป้งที่มีปริมาณกลีเซอรอลแตกต่างกัน [16]	13
ภาพที่ 2.7 แสดงผลของชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซอร์ต่อค่า Tensile strength ของฟิล์มแป้ง Sugar palm [18]	15
ภาพที่ 2.8 แสดงผลของชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซอร์ต่อค่า Elongation at break ของฟิล์มแป้ง Sugar palm [18]	15
ภาพที่ 2.9 ปฏิกริยาระหว่างกรดซิตริกและสตาร์ช [19]	16
ภาพที่ 2.10 ค่า Storage modulus (a) และ ค่า tan delta (b) ของ TPS, CAPS/TPS composite (6 wt.% CAPS) และ CARS/TPS composite (6 wt.% CARS) [19]	16
ภาพที่ 2.11 ผลของ CAPS, CARS, และ Water contents ต่อค่า Tensile strength ของ (a) CAPS/TPS และ (b) CARS/TPS composites [19]	17
ภาพที่ 2.12 ผลของ CAPS, CARS, และ Water contents ต่อค่า Elongation at break ของ (a) CAPS/TPS และ (b) CARS/TPS composites [19]	17
ภาพที่ 2.13 ค่า tan delta ของ TPS/PLA ที่มีการเติมกรดซิตริกในปริมาณต่างกัน [20]	20
ภาพที่ 2.14 ค่า Storage modulus ของ TPS/PLA ที่มีการเติมกรดซิตริกในปริมาณต่างกัน [20]	20
ภาพที่ 2.15 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของสตาร์ชใน TPS/PLA ที่มีการเติมกรดซิตริกในปริมาณต่างกัน [20]	21

ภาพที่ 2.16 แสดงค่า Mn, Mw และ PI ของ PLA-g-MA ที่มีปริมาณ DCP (a) 0.1 phr และ (b) 0.2 phr [22].....	23
ภาพที่ 2.17 แสดงค่า Young's modulus, Tensile strength และค่า Elongation at break ของ PLA-g-MA ที่มีปริมาณ DCP (a) 0.1 phr และ (b) 0.2 phr [22].....	24
ภาพที่ 2.18 (a) FTIR spectra ของ compatibilizer ที่สังเคราะห์ได้ (b) DMTA ของ compatibilizer ที่สังเคราะห์ได้และ physical mixture ของ m-PEG และ starch [2].....	25
ภาพที่ 2.19 ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาของ compatibilizer ที่สังเคราะห์ได้: (a) ปฏิกิริยาระหว่าง PEG กับ MA; (b) hypothetical reaction ของ PEG และ starch [2].....	26
ภาพที่ 2.20 กราฟ $\tan \delta$ เทียบกับอุณหภูมิของ PLA, TPS และพอลิเมอร์เบลนด์ [2].....	27
ภาพที่ 2.21 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ในอัตราส่วน 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนัก โดยมี PLA-g-MA (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6 และ (e) 8 phr [23].....	29
ภาพที่ 2.22 แสดงกราฟ Tensile stress-strain ของ PLA/TPS blends ในอัตราส่วน 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณ PLA-g-MA ที่แตกต่างกัน [23].....	30
ภาพที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ.....	31
ภาพที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด.....	31
ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของกลีเซอรอล.....	31
ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของกรดซิตริก.....	32
ภาพที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของมาเลอิกแอนไฮไดรด์.....	32
ภาพที่ 3.6 โครงสร้างทางเคมีของเอทิลีน ไวนิล อะซิเตท.....	32
ภาพที่ 3.7 โครงสร้างทางเคมีของ Joncryl® ADR 4368 โดยที่ R ₁ ถึง R ₅ เป็น H, CH ₂ หรือหมู่ alkyl [24].....	33
ภาพที่ 3.8 โครงสร้างทางเคมีของ Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene.....	33
ภาพที่ 4.1 แสดง ¹ H-NMR spectra ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ไม่ได้เติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Nt100/Gly30).....	45
ภาพที่ 4.2 แสดง ¹ H-NMR spectra ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่มีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Nt100/Gly30/M1.0).....	45

ภาพที่ 4.3 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ [26, 27]46

ภาพที่ 4.4 แสดงปฏิกิริยา Hydrolysis ระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์กับน้ำ โดยมีมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่กับสายโซ่ TPS จากการเกิดปฏิกิริยา Maleation แล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [28, 29, 31]48

ภาพที่ 4.5 แสดงปฏิกิริยา Glucosidation ระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์กับกลีเซอรอล โดยมีมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่กับสายโซ่ TPS จากการเกิดปฏิกิริยา Maleation แล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [28, 29, 31]48

ภาพที่ 4.6 แสดงค่าแรงบิดระหว่างการผลิตของเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์ที่มีมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ปริมาณแตกต่างกันที่อุณหภูมิ 110 °C49

ภาพที่ 4.7 แสดงค่า Storage modulus (G') และ Loss modulus (G'') ของเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์สูตรต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 190 °C50

ภาพที่ 4.8 แสดงความเหนียวที่ขึ้นกับความถี่ของเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์สูตรต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 190 °C50

ภาพที่ 4.9 แสดง ¹H-NMR spectra ของ Neat PLA55

ภาพที่ 4.10 แสดง ¹H-NMR spectra ของ PLA-g-MA56

ภาพที่ 4.11 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง PLA และมาเลอิกแอนไฮไดรด์โดยมีสารเปอร์ออกไซด์ เป็นสารเริ่มต้นปฏิกิริยา [34, 35]57

ภาพที่ 4.12 แสดง FTIR spectrum ของแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ, Premix starch ที่หมักไว้ที่ อุณหภูมิห้องและ Premix starch ที่หมักไว้ที่อุณหภูมิ 60 °C59

ภาพที่ 4.13 แสดงแผนภาพที่เป็นไปได้ของการกระจายตัวของน้ำหนักรวมของแป้งมันสำปะหลัง ใน Premix starch เมื่อถูกหมักที่อุณหภูมิ 60 °C60

ภาพที่ 4.14 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่อุณหภูมิ 190 °C61

ภาพที่ 4.15 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการผสมเมื่อเติม Joncryl และ Perkadox ลงไปใน PLA ที่อุณหภูมิ 190 °C62

ภาพที่ 4.16 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการผสมเมื่อเติม Joncryl และ Perkadox ลงไปใน Premix starch a) ที่อุณหภูมิ 180 °C และ b) ที่อุณหภูมิ 110 °C63

ภาพที่ 4.17 ลักษณะทางกายภาพของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช a) T₁, b) T₁/J(1.0) และ c) T₁/Per(0.1) ที่เตรียมจากเครื่องผสมภายในแบบปิดที่อุณหภูมิ 180 °C และ d) T₁, e) T₁/J(1.0) และ f) T₁/Per(0.1) ที่เตรียมจากเครื่องผสมภายในแบบปิดที่อุณหภูมิ 110 °C63

ภาพที่ 4.18 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ที่อุณหภูมิ 190 °C ในระบบ One-step reactive blend โดยใช้ Joncryl 1.0 phr และ Perkadox 0.1 phr.....64

ภาพที่ 4.19 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ที่อุณหภูมิ 190 °C ในระบบ One-step reactive blend โดยใช้สูตร Premix starch ที่แตกต่างกัน65

ภาพที่ 4.20 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ที่อุณหภูมิ 190 °C ในระบบ One-step reactive blend โดยมีปริมาณ Joncryl แตกต่างกัน66

ภาพที่ 4.21 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA และ PLA-g-MA70

ภาพที่ 4.22 แสดงการเกิดปฏิกิริยา β -scission ของ PLA เมื่อมีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ [34]70

ภาพที่ 4.23 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA และของ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก 70P/30T₁/PgM(4) และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1).....71

ภาพที่ 4.24 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA และของ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1), 70P/30T₂/J(1.0)/Per(0.1) และ 70P/30T₃/J(1.0)/Per(0.1).....72

ภาพที่ 4.25 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA และของ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1), 70P/30T₁/J(1.5)/Per(0.1) และ 70P/30T₁/J(2.0)/Per(0.1).....72

ภาพที่ 4.26 แสดง ¹H-NMR spectra ของ Neat PLA.....74

ภาพที่ 4.27 แสดง ¹H-NMR spectra ของ 70P/30T₁.....74

ภาพที่ 4.28 แสดง ¹H-NMR spectra ของ 70P/30T₁/PgM(4).....75

ภาพที่ 4.29 แสดง ¹H-NMR spectra ของ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1)75

ภาพที่ 4.30 แสดงปฏิกิริยาการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ที่เป็นไปได้ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend [35].....78

ภาพที่ 4.31 แสดงปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นระหว่าง PLA-g-MA และ Glycerol [35].....78

ภาพที่ 4.32 แสดงปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ด้วยสาร Perkadox ในระบบ One-step reactive blend [26, 27, 35, 39]	79
ภาพที่ 4.33 แสดงปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ด้วยสาร Joncryl ในระบบ One-step reactive blend [36].....	81
ภาพที่ 4.34 แสดงแบบจำลองการมีอยู่ของ PLA/TPS grafted copolymer จากการทดสอบ molau test	84
ภาพที่ 4.35 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 2500 เท่าของ PLA/TPS blends ในระบบต่าง ๆ	87
ภาพที่ 4.36 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 10000 เท่าของ PLA/TPS blends ในระบบต่าง ๆ	88
ภาพที่ 4.37 แสดงกราฟ stress-strain ของ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend.....	89
ภาพที่ 4.38 แสดงกราฟ stress-strain ของ PLA/TPS blends ในระบบ One-step reactive blend.....	90
ภาพที่ 4.39 แสดงชิ้นงานที่แตกหักจากการทดสอบการดึงยืด a) Neat PLA, b) TPS, c) 70P/30T ₁ , d) 70P/30T ₁ /PgM(2), e) 70P/30T ₁ /PgM(4), f) 70P/30T ₁ /PgM(6), g) 70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1), h) 70P/30T ₂ /J(1.0)/Per(0.1), i) 70P/30T ₃ /J(1.0)/Per(0.1), j) 70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1) และ k) 70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1).....	90
ภาพที่ 4.40 แสดง DSC thermogram ของ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ใช้ PLA-g-MA (PgM) เป็น compatibilizer a) cooling และ b) second heating	95
ภาพที่ 4.41 แสดง DSC thermogram ของ PLA/TPS blends ในระบบ One-step reactive blend ที่ใช้ Joncryl (J) และ Perkadox (Per) เป็น compatibilizer a) cooling และ b) second heating.....	96
ภาพที่ 4.42 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ด้วยระบบ One-step reactive blend และมีปริมาณ Joncryl (J) แตกต่างกันที่กำลังขยาย 2500 เท่า.....	102

ภาพที่ 4.43 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ด้วยระบบ One-step reactive blend และมีปริมาณ Joncryl (J) แตกต่างกันที่กำลังขยาย 10000 เท่า.....	102
ภาพที่ 4.44 แสดงภาพถ่ายที่ได้จากการทดสอบ Molau test ของ PLA/TPS blends ที่มีปริมาณ Joncryl แตกต่างกัน.....	103
ภาพที่ 4.45 แสดงความเหนียวที่ขึ้นกับความถี่ของเทอร์โมพลาสติกสไตร์ซสุตรต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 190 °C ของ Neat PLA, 70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1), 70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1) และ 70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1) ที่ถูกเตรียมผ่านเครื่อง Twin screw extruder (EX) และเครื่องผสมภายในแบบปิด (IM).....	104
ภาพที่ 4.46 แสดงกราฟ stress-strain ของ PLA/TPS blends ที่มีปริมาณ Joncryl (J) แตกต่างกัน.....	106
ภาพที่ 4.47 แสดงลักษณะการแตกหักของชิ้นงานจากการถูกดึงยึดของ Neat PLA และ PLA/TPS blends ที่มีปริมาณ Joncryl (J) แตกต่างกัน.....	107
ภาพที่ 4.48 แสดงค่า Young's modulus ของ 70P/30T ₁ และ 70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ถูกควบคุม (no aging) และถูกควบคุม (aging) ที่อุณหภูมิ 27 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 45%.....	109
ภาพที่ 4.49 แสดงค่า Tensile strength ของ 70P/30T ₁ และ 70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ถูกควบคุม (no aging) และถูกควบคุม (aging) ที่อุณหภูมิ 27 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 45%.....	110
ภาพที่ 4.50 แสดงค่า Elongation at break ของ 70P/30T ₁ และ 70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ถูกควบคุม (no aging) และถูกควบคุม (aging) ที่อุณหภูมิ 27 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 45%.....	110
ภาพผนวก ก.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA.....	120
ภาพผนวก ก.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA-g-MA.....	120
ภาพผนวก ก.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออกจาก 70P/30T ₁ /PgM(4).....	121
ภาพผนวก ก.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออกจาก 70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1).....	121
ภาพผนวก ก.5 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออกจาก 70P/30T ₂ /J(1.0)/Per(0.1).....	122

ภาพผนวก ก.6	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออก จาก 70P/30T ₃ /J(1.0)/Per(0.1).....	122
ภาพผนวก ก.7	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออก จาก 70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1).....	123
ภาพผนวก ก.8	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออก จาก 70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1).....	123
ภาพผนวก ก.9	แสดง DSC thermogram ของ Neat PLA LX175	124
ภาพผนวก ก.10	แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T ₁	124
ภาพผนวก ก.11	แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T ₁ /PgM(2).....	125
ภาพผนวก ก.12	แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T ₁ /PgM(4).....	125
ภาพผนวก ก.13	แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T ₁ /PgM(6).....	126
ภาพผนวก ก.14	แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	126
ภาพผนวก ก.15	แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T ₂ /J(1.0)/Per(0.1)	127
ภาพผนวก ก.16	แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T ₃ /J(1.0)/Per(0.1)	127
ภาพผนวก ก.17	แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	128
ภาพผนวก ก.18	แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	128



บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของเรื่อง

ในปัจจุบันได้มีความกังวลในเรื่องของทรัพยากรทางธรรมชาติ มลพิษ และปัญหาสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ซึ่งอุตสาหกรรมเกี่ยวกับพลาสติกมีส่วนสำคัญที่ทำให้เกิดปัญหาเหล่านี้ เนื่องจากพลาสติกที่ใช้ในชีวิตประจำวันส่วนใหญ่เป็นพลาสติกที่มาจากแหล่งพลังงานปิโตรเลียม ซึ่งจัดเป็นพลังงานที่ไม่สามารถทดแทนได้ อีกทั้งพลาสติกที่มาจากแหล่งพลังงานเหล่านี้ยังใช้เวลาในการย่อยสลายที่นาน ก่อให้เกิดปัญหาขยะ ส่งผลให้เกิดมลพิษทางสิ่งแวดล้อม แต่พลาสติกก็ยังเป็นวัสดุสำคัญสำหรับอุตสาหกรรมในประเทศ ทั้งอุตสาหกรรมรถยนต์ อาหาร รวมถึงทางการแพทย์ ดังนั้นทางเลือกหนึ่งในการแก้ปัญหาดังกล่าวคือการใช้พลาสติกที่สังเคราะห์จากแหล่งทรัพยากรทางชีวภาพ ซึ่งพลาสติกเหล่านี้จะมีสมบัติที่โดดเด่นคือ สามารถย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradable) ได้อย่างรวดเร็ว จึงช่วยลดปัญหามลพิษ อีกทั้งแหล่งทรัพยากรทางชีวภาพ ยังจัดเป็นแหล่งทรัพยากรที่สามารถสร้างทดแทนได้ จึงทำให้ลดการใช้แหล่งทรัพยากรทางปิโตรเลียมลง ตัวอย่างพลาสติกเหล่านี้ เช่น พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate, PBS) พอลิบิวทิลีนอะดิเปตเทอเรพทาเลต (Polybutylene adipate terephthalate, PBAT) พอลิคาร์โพรแลคโตน (Polycaprolactone, PCL) รวมถึงพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) เป็นต้น

แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ (Native cassava starch) มีส่วนประกอบหลักเป็นอะไมโลส (Amylose) และอะไมโลเพคติน (Amylopectin) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากธรรมชาติ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่เป็นพิษ และมีความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพได้ดีมาก แต่ไม่สามารถนำมาขึ้นรูปได้เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวทั้งภายในและภายนอกโมเลกุลนั้นเป็นร่างแหของพันธะไฮโดรเจน [1] จึงทำให้มีอุณหภูมิหลอมเหลวสูงกว่าอุณหภูมิการสลายตัว ดังนั้นจึงมีการเติมสารพลาสติกไซเซอร์เพื่อทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลวของแป้งลดลง เช่น น้ำ, ยูเรีย, กรดซิตริก, ซอร์บิทอล และกลีเซอรอล [2] โดยพลาสติกไซเซอร์ที่เติมเข้าไปจะลดความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนของแป้ง ซึ่งกระบวนการดังกล่าวเป็นการทำเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (Thermoplastic starch, TPS)

พอลิเมอร์ blend ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (PLA/TPS blends) มักเกิดปัญหาในเรื่องของความเข้ากันได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์ เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีความเป็นขั้วที่แตกต่างกันมาก ทำให้มีแรงยึดติดระหว่างเฟสทั้งสอง (Interfacial adhesion) ที่อ่อน [2] อีกทั้งน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกันมาก ส่งผลให้ความหนืดของทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกันไปด้วย ซึ่งความหนืดที่สูงส่วนใหญ่ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชมาจากองค์ประกอบ Amylopectin ที่มีมากกว่า 80% ทำให้การขึ้นรูปด้วยวิธีการฉีดขึ้นรูป (Injection

molding) ทำได้ยาก วิธีการในการแก้ปัญหาดังกล่าวคือการเติมสารเพิ่มความเข้ากัน (compatibilizer) ซึ่งสามารถช่วยเพิ่มแรง Interfacial adhesion ระหว่าง PLA และ TPS ได้เรียกว่า การทำ Compatibilization โดยมีการทำหลัก ๆ อยู่สองประเภทคือ Non-reactive blending และ Reactive blending สำหรับสาร compatibilizer ที่ใช้ในพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ TPS ส่วนใหญ่จะเป็น มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) เนื่องจากสามารถทำปฏิกิริยาได้อย่างว่องไวกับหมู่ไฮดรอกซิลของทั้ง PLA และ TPS

ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การเตรียมการเบลนด์ระหว่าง PLA และ TPS ด้วยวิธี Reactive blending โดยมี PLA เป็นวัฏภาคหลัก หลังจากนั้นจะนำพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปด้วยวิธีการฉีดขึ้นรูป และทำการศึกษสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อลดความเหนียวของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

1.2.2 เพื่อศึกษาการเตรียมการเบลนด์ระหว่าง PLA และ TPS ด้วยวิธี Reactive blending ในสภาวะที่มี PLA เป็นวัฏภาคหลัก

1.2.3 เพื่อศึกษสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ TPS ที่ถูกเตรียมด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด, เครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่และเครื่องฉีดพลาสติก

1.3 แนวคิดของการวิจัย

พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชมักเกิดปัญหาในเรื่องของความเข้ากันได้ เนื่องจากความแตกต่างของความเป็นขี้ น้ำหนักโมเลกุล และความเหนียว ดังนั้นในงานวิจัยส่วนแรกจึงมุ่งเน้นไปที่การลดน้ำหนักโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชให้สามารถเบลนด์เข้ากับ PLA ในสภาวะที่มี PLA เป็นวัฏภาคหลักได้ โดยมีแนวคิดจากงานวิจัยของคุณกวิรินทร์ กิริติพิณิจ [3] ที่ทำการลดความเหนียวของแป้งมันสำปะหลังด้วยการเติมสารรีแอคทีฟ (Reactive agent) เข้าไป โดยสารรีแอคทีฟที่ใช้จัดอยู่ในกลุ่มของ small reactive agent คือกรดซิตริก (Citric acid) และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) โดยสารทั้งสองชนิดจะเข้าไปตัดสายโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช นอกจากนี้ยังมีการเติมยางเอทิลีน ไวนิล อะซิเตต (Ethylene vinyl acetate, EVA) เพื่อลดความเปราะของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชลง และยังช่วยให้ชิ้นงานไม่แตกหักในระหว่างการขึ้นรูป สำหรับสารพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ทำเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจะเป็นกลีเซอรอล (Glycerol) ในส่วนของการเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชนั้น จะทำด้วยกระบวนการเบลนด์แบบมีปฏิกิริยา และไม่มีการทำเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชก่อนแต่จะนำแป้งมันสำปะหลังมาหมักผสมกับสารพลาสติกไซเซอร์ และสารรีแอคทีฟเป็นเวลา 1 คืนแล้วจึงนำไปเบลนด์กับ

PLA โดยในงานวิจัยได้ทำการศึกษาระบบการเบลนด์ที่ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดเพื่อนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีดพลาสติก (Injection molding) ซึ่งระบบการเบลนด์ในงานวิจัยนี้ประกอบไปด้วยระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ใช้พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) จากการสังเคราะห์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) และระบบ One-step reactive blend โดยใช้สารประกอบ Multifunctional epoxide group ร่วมกับสารเปอร์ออกไซด์ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้

1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของการวิจัย

1.4.1 เม็ดพลาสติกพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) เกรด LX175 (Corbion (Thailand))

1.4.2 แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ (Native cassava starch) (Siam Modified Starch)

1.4.3 กลีเซอรอล ใช้เป็นสารพลาสติกไซเซอร์ปริมาณที่ใช้เท่ากับ 30 phr เทียบกับน้ำหนักของแป้ง

1.4.4 กรดซิตริก (Citric acid) และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) ใช้เป็นสารรีแอคทีฟ ปริมาณที่ใช้ไม่เกิน 2 phr เทียบกับน้ำหนักของแป้ง

1.4.5 ยาง Ethylene vinyl acetate (EVA) ปริมาณที่ใช้ไม่เกิน 5 phr เทียบกับน้ำหนักของแป้ง

1.4.6. ใช้สารเปอร์ออกไซด์ (Perkadox[®] 14S) และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ปริมาณ 0.5 และ 5 phr ตามลำดับ ในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้

1.4.7 ใช้ PLA-g-MA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ปริมาณไม่เกิน 10 phr เทียบกับน้ำหนักพอลิเมอร์เบลนด์

1.4.8 สารประกอบ Multifunctional epoxide group และสารเปอร์ออกไซด์ที่ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้คือ Joncryl[®] ADR-4368 และ Perkadox[®] 14S ตามลำดับ และใช้ในปริมาณไม่เกิน 2.0 phr และ 0.1 phr ตามลำดับ เทียบกับน้ำหนักพอลิเมอร์เบลนด์

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

1.5.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง

1.5.3 จัดหาอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1.5.4 ดำเนินงานวิจัยแบ่งออกเป็น 4 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 การลดความหนืดของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชด้วยการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์

ทำการลดความหนืดของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชด้วยการเติมกรดซิตริก และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ โดยมีกลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ และยาง EVA เป็นสารช่วยในการขึ้นรูป โดยการทำให้เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชทำด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 110 °C ความเร็วรอบการหมุนของใบกวน 80 rpm เป็นเวลา 12 นาที จากนั้นศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างมาเลอิกแอนไฮไดรด์และเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชด้วยการทำ Ubbelohde viscometer และศึกษาสมบัติทางรีโอโลยี

ส่วนที่ 2 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ใน PLA/TPS blends

การสังเคราะห์ PLA-g-MA ทำโดยกระบวนการหลอมผสมด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 °C ความเร็วรอบการหมุนของใบกวน 60 rpm เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้สารเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มต้นปฏิกิริยา จากนั้นหาปริมาณที่มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์ติดบนสายโซ่ PLA ด้วยเทคนิค Back titration และพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PLA-g-MA ด้วยเทคนิค Proton-Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$)

ส่วนที่ 3 การศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (PLA/TPS blends) ที่ถูกเบลนด์ด้วยระบบการเบลนด์ที่แตกต่างกัน

เตรียม PLA/TPS blends ที่อัตราส่วน PLA ต่อ TPS เท่ากับ 70 ต่อ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในเครื่องผสมภายในแบบปิดที่อุณหภูมิ 190 °C ความเร็วรอบการหมุนของใบกวน 60 rpm เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้วิธีการเบลนด์ 2 ระบบคือ ระบบ Two-step compatibilizer reactive blend (ระบบที่ 2) ที่ใช้พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) จากการสังเคราะห์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) และระบบ One-step reactive blend (ระบบที่ 1) โดยใช้สารประกอบ Multifunctional epoxide group ร่วมกับสารเปอร์ออกไซด์ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ จากนั้นศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง PLA กับ TPS, ผลของระบบการเบลนด์ต่อค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์ในเครื่องผสมภายในแบบปิด (Torque value), ค่าดัชนีการไหล, ลักษณะทางสัณฐานวิทยา, ลักษณะการละลายจากการทดสอบ Molau test, สมบัติการดึงยืด และสมบัติทางความร้อนของ PLA/TPS blends

ส่วนที่ 4 การเตรียมและศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาโรล (PLA/TPS blends) ด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่

เลือกสูตร PLA/TPS blends ที่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) เป็นสารประกอบ Multifunctional epoxide group (Joncryl[®] ADR-4368) ร่วมกับสารเปอร์ออกไซด์ (Perkadox[®] 14S) มาทำการเบลนด์ด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ อุณหภูมิที่ใช้ในการเบลนด์อยู่ในช่วง 110 ถึง 185 °C ความเร็วรอบการหมุนของสกรูเท่ากับ 500 rpm ศึกษาผลของปริมาณ Joncryl[®] ADR-4368 ต่อค่าดัชนีการไหล (Melt flow index), ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology), ลักษณะการละลายจากการทดสอบ Molau test, ค่า Complex viscosity ของ PLA/TPS blends จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงานรูปทรงดัมเบลล์ (dumbbell) type I ตามมาตรฐาน ASTM D638 ด้วยเครื่องฉีดพลาสติก โดยอุณหภูมิที่ใช้ตั้งแต่ส่วนป้อนเม็ดจนถึงส่วนฉีดเท่ากับ 180, 185 และ 190 °C ขนาดการฉีด (Shot size) เท่ากับ 85 มิลลิเมตร ใช้ความดันในการฉีด (Injection pressure) เท่ากับ 95 bar ความดันคงไว้ (Holding pressure) เท่ากับ 65 bar และฟลักซ์การฉีด 70-85% แล้วนำไปศึกษาสมบัติการดึงยึด (Tensile properties)

1.5.5 วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

1.5.6 นำเสนอส่วนหนึ่งของผลงานวิจัยในงานสัมมนาทางวิชาการ

1.5.7 ทำรายงานผลการวิจัย

1.5.8 การสอบงานวิจัย

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 ได้สูตรเทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่เหมาะสมเพื่อนำมาเบลนด์กับพอลิแลคติกแอซิด

1.6.2 สามารถเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาโรลด้วยเครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (twin screw extruder) ได้

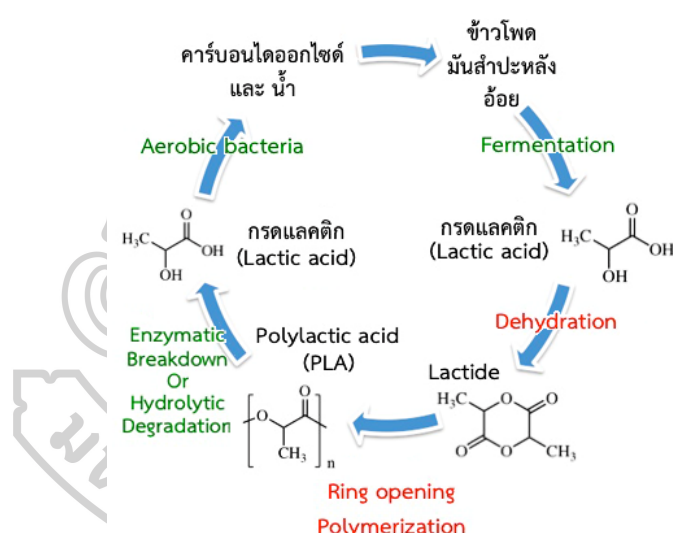
1.6.3 สามารถขึ้นรูปพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาโรลได้ด้วยวิธีการฉีดขึ้นรูป

1.6.4 ได้พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่มีสมบัติที่สามารถนำไปใช้งานได้ในชีวิตประจำวัน

บทที่ 2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA)

พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) เป็นพอลิเมอร์ทางชีวภาพที่ได้จากชีวมวล (Biomass) โดยกระบวนการผลิต PLA นั้นเริ่มจากการหมักของวัสดุทดแทน เช่น ข้าวโพด สตาร์ช และ อ้อย จนได้เป็นกรดแลคติกซึ่งเป็นมอนอเมอร์ จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันจนได้เป็นพอลิแลคติกแอซิด จะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้จากแหล่งวัสดุทดแทนจึงจัดเป็นพอลิเมอร์ทางชีวภาพ (Biopolymer) อีกทั้งยังถูกย่อยสลายได้โดยการนำไปฝังกลบดิน ซึ่งกระบวนการย่อยสลายเกิดจากกระบวนการไฮโดรไลซิสโดยความชื้นในดิน และการย่อยโดยจุลินทรีย์ในดิน จึงสามารถกล่าวได้ว่า PLA จัดเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable) [1, 4]



ภาพที่ 2.1 กระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิด [5]

สำหรับปัจจัยที่ส่งผลอย่างมากต่อสมบัติของพอลิแลคติกแอซิดคือ น้ำหนักโมเลกุล โดยจะส่งผลต่อทั้งสมบัติเชิงกล (Mechanical properties) ความหนืด (Viscosity) ความแข็งแรงขณะหลอม (Melt strength) การไหล (Rheological properties) และอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะ ซึ่งส่วนมากแล้ว หากน้ำหนักโมเลกุลมีค่ามาก สมบัติต่าง ๆ ข้างต้นก็จะสูงตามไปด้วย และเมื่อเทียบสมบัติเชิงกลกับพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพเมื่อไม่ผ่านการดึงยึดแล้ว พบว่ามีความเปราะมากแต่มีความคงรูป (Stiffness) และความแข็งแรง (Strength) สูง และเมื่อนำไปผ่านการดึงยึด (Oriented) จะมีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเรต (Polyethylene terephthalate, PET) แต่ดีกว่าพอลิสไตรีน (Polystyrene) ที่ผ่านการดึงยึด (Oriented PS) มอดูลัสแรงดึงและแรงดัด

(Tensile and Flexural modulus) ของพอลิแลคติกแอซิดมีค่าสูงกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) พอลิโพรพิลีน (PP) และพอลิสไตรีน (PS) แต่ความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และการยืดที่จุดแตกหัก (Elongation at break) มีค่าต่ำกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ [6]

พอลิแลคติกแอซิดนั้นมีข้อดีอยู่หลายประการเช่น สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ มีสมบัติเชิงกลที่สูง หรือมีอุณหภูมิหลอมผลึกที่สูง แต่ข้อเสียที่สำคัญของพอลิแลคติกแอซิดคือมีลักษณะที่แข็งและค่อนข้างเปราะ ทำให้เป็นข้อจำกัดในการใช้งานในด้านของฟิล์มที่ต้องการการยืดตัวที่สูง อีกทั้งพอลิแลคติกแอซิดยังมีความอ่อนไหวต่อความชื้นมาก ทำให้ก่อนนำไปใช้งาน หากอบไล่ความชื้นไม่เพียงพอทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในระหว่างขึ้นรูป สายโซ่โมเลกุลของ PLA เกิดการขาดออก และสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) ได้ง่าย [4]

ดังนั้นจึงมีวิธีการหลายอย่างเพื่อปรับปรุงสมบัติของ PLA หนึ่งในวิธีการที่ใช้อย่างแพร่หลายคือการนำไปเบลนด์กับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ (Native cassava starch) เนื่องจากหาได้ง่าย เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากชีวภาพ ไม่เป็นพิษ และยังมีความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพที่ดีอีกด้วย

2.2 สตาร์ช (Starch)

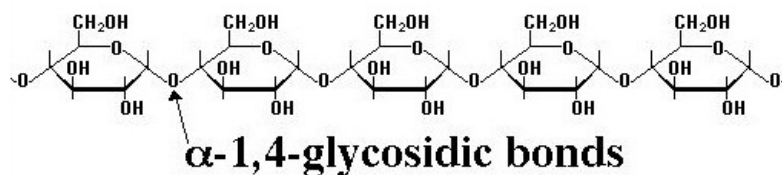
สตาร์ชหรือแป้งมีสูตรทางเคมีเป็น $(C_6H_{10}O_5)_n$ เป็นแหล่งสะสมสารอาหารของพืช ซึ่งจะพบในเมล็ด ราก และหัว แป้งโดยทั่วไปมีอยู่ 2 ประเภทได้แก่ ฟลาวัวร์ (Flour) แป้งประเภทนี้มีองค์ประกอบอื่นเจือปนอยู่ค่อนข้างมาก เช่นโปรตีน ไขมันหรือเกลือแร่ อีกประเภทหนึ่งคือสตาร์ช (Starch) ซึ่งเป็นแป้งที่มีการสกัดสิ่งเจือปนออกไปจนบริสุทธิ์

2.1.1 โครงสร้างของสตาร์ช

โดยธรรมชาติของเม็ดสตาร์ชแล้วจะมีโครงสร้างที่หลากหลายตามชนิดของพืชที่เป็นวัตถุดิบ แต่โดยส่วนมากจะมีขนาดมากกว่า $1 \mu m$ ส่วนที่เป็นอสัณฐานและผลึกที่เป็น Shell (Alternating amorphous and Semi-crystalline shells) มีขนาด 100-400 nm ชั้นของผลึกและอสัณฐาน (Crystalline and Amorphous lamellae) มีขนาด 9-10 nm เม็ดสตาร์ชมีโครงสร้างเป็น 3 มิติ มีปริมาณผลึกตั้งแต่ 15% จนถึง 45% ขึ้นอยู่กับชนิดของพืช สตาร์ชจัดเป็นคาร์โบไฮเดรตโมเลกุลขนาดใหญ่ (Polysaccharide) ประกอบไปด้วยหน่วยของ D-glucose ซึ่งหมายถึง Homoglucan หรือ Glucopyranose และยังมีอีก 2 องค์ประกอบหลักคือ อะไมโลส (Amylose) และอะไมโลเพคติน (Amylopectin) [7]

อะไมโลส (Amylose) มีลักษณะเป็นสายโซ่ตรง ประกอบไปด้วยหน่วยย่อยกลูโคสเชื่อมกันด้วยพันธะอัลฟา 1,4-ไกลโคซิดิก (α -1,4-glycosidic linkage) มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 10^5 จนถึง

10⁶ ดาลตัน ในแป้งมันสำปะหลังนั้นจะมีปริมาณอะไมโลสอยู่ที่ 18-24% และมีระดับการพอลิเมอไรเซชันในช่วง 1000 ถึง 6000 หน่วย [8]

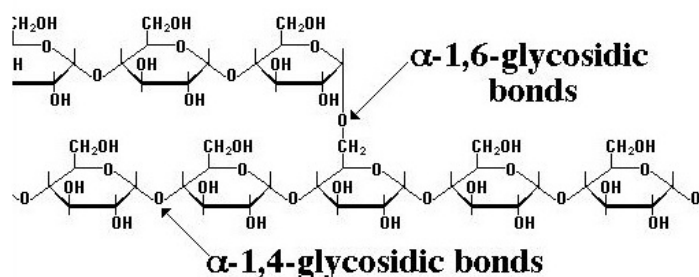


ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของอะไมโลส [9]

ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณของอะไมโลสในพืชชนิดต่าง ๆ [8]

แป้ง	ปริมาณอะไมโลส (% น.น. แห้ง)	
	Apparent	Absolute
ข้าวสาลี	28.8	25.8
ข้าวโพด	29.4	22.5
ข้าวเจ้า	25.0	20.5
ข้าวบาร์เลย์	25.5	23.6
มันฝรั่ง	36.0	16.9
มันสำปะหลัง	23.5	17.8
พุทธรักษา	43.2	22.7
ถั่วเขียว	37.9	30.7

อะไมโลเพคติน (Amylopectin) มีลักษณะเป็นทั้งสายโซ่ตรงและสายโซ่กิ่ง จึงเป็นส่วนที่มีความหนืดสูงของแป้ง ส่วนที่เป็นสายโซ่ตรง (มีปริมาณ 95%) จะเชื่อมต่อกันด้วยพันธะอัลฟา 1,4-ไกลโคซิดิก (α -1,4-glycosidic linkage) สำหรับส่วนที่เป็นกิ่ง (มีปริมาณ 5%) จะเชื่อมด้วยพันธะอัลฟา 1,6-ไกลโคซิดิก (α -1,6-glycosidic linkage) ส่วนที่เป็นกิ่งนี้มีระดับการพอลิเมอไรเซชันตั้งแต่ 15 จนถึง 60 มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 10⁷-10⁹ ดาลตัน อะไมโลเพคตินเป็นส่วนประกอบหลักในแป้ง และเป็นส่วนผลึกในโครงสร้างของแป้ง [8]

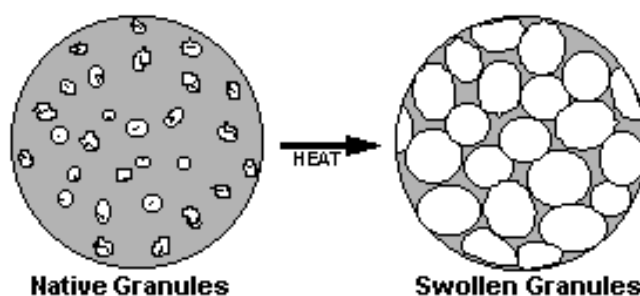


ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของอะไมโลเพคติน [10]

2.2.2 สมบัติของแป้ง

2.2.2.1 การพองตัวและการละลาย (Swelling and Solubility)

แป้งไม่สามารถพองตัวได้ในน้ำเย็นแต่จะดูดซึมน้ำไว้ได้ประมาณ 25-30% ไม่เกิดการละลาย และพองตัวน้อยมากจนไม่สามารถสังเกตเห็นได้ เนื่องจากภายในเม็ดแป้ง ส่วนที่เป็นผลึก (Crystallite) โมเลกุลจะอยู่กันอย่างหนาแน่นและเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจน ทำให้น้ำไม่สามารถแทรกตัวเข้ามาทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของแป้งได้ เมื่อให้ความร้อนกับน้ำแป้งจะมีอุณหภูมิประมาณ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ขึ้นไป อันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลในส่วนของผลึกเริ่มคลายความหนาแน่นลง โมเลกุลบางส่วนเริ่มคลายตัวออกจากกันจึงทำให้โมเลกุลของสตาร์ชสามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้มากขึ้น เม็ดแป้งจะเกิดการพองตัวเมื่อให้อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีก พันธะไฮโดรเจนเกิดการคลายตัวออกมากขึ้น ทำให้เม็ดแป้งพองและโมเลกุลแป้งอยู่ในสภาพละลายมากขึ้น [8]



ภาพที่ 2.4 การพองตัวของเม็ดแป้ง [8]

2.2.2.2 การเกิดเจลาตินไนเซชัน (Gelatinization)

เมื่อให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิประมาณ $60\text{-}75\text{ }^{\circ}\text{C}$ หรือใช้สารเคมีแก่แป้งจะมีผลทำให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของแป้งในส่วนของผลึกลดลง เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันและการพองตัวของเม็ดแป้ง ทำให้สารละลายแป้งมีความหนืดและความใสเพิ่มขึ้น กระบวนการนี้เรียกว่า เจลาตินไนเซชัน (Gelatinization) อุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงในลักษณะนี้จะเปลี่ยนแปลงไปตาม

ชนิดของแป้ง เนื่องจากแป้งแต่ละชนิดมีโครงสร้างส่วนที่เป็นผลึกและความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปเม็ดแป้งขนาดใหญ่จะเกิดเจลาติไนซ์ (Gelatinized) ได้ก่อนขนาดเล็ก แป้งอาจเกิด Gelatinized ได้ที่อุณหภูมิ 25 °C โดยการละลายในตัวทำละลาย (Solvent) เช่น alkali, liquid ammonia, DMSO, aq. CaCl₂

กลไกการเกิดเจลาติไนเซชัน (Gelatinization) เริ่มจากแป้งเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดการพองตัวของส่วนที่เป็นระเบียบน้อยที่สุดคือส่วนของ Amorphous ซึ่งจะทำให้เกิดความเครียด (Tension) ต่อส่วนที่เป็นผลึกที่อยู่ข้างเคียงทำให้โครงสร้างเสียหาย เมื่อให้ความร้อนต่อไปจะเกิด Uncoiling หรือการแตกตัวของ Double helical region ผลึกจะเกิดการแตกออก ส่วนของอะไมโลเพคตินที่แยกตัวออกมาจะเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันกับน้ำ (Hydration) และมีการพองตัวไปในแนวรอบ ๆ ส่งผลให้เกิดแรงเค้น (Stress) ต่อโครงสร้างผลึกที่ยังเหลืออยู่ การเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันครั้งต่อไป จะเพิ่มการเคลื่อนไหวของโมเลกุลทำให้เกิดการกระจายตัวของโมเลกุล โมเลกุลของอะไมโลสซึ่งมีขนาดเล็กจะแพร่ออกมาจากเม็ดแป้งที่บวมตัว และเม็ดแป้งจะแตกตัวออกในที่สุดเมื่อได้รับความร้อนต่อเนื่อง [8]

2.2.2.3 การคืนตัวของแป้งสุก (Retrogradation)

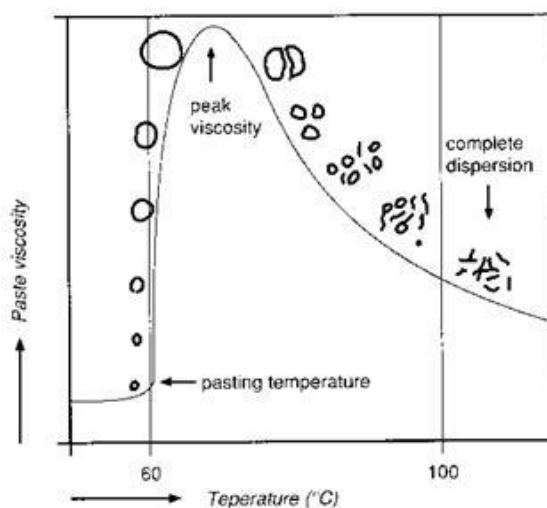
การคืนตัวของแป้งสุก (Retrogradation) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิของน้ำแป้งสุกที่ร้อนซึ่งขณะที่อุณหภูมิลดลง โมเลกุลอิสระของอะไมโลสซึ่งอยู่ใกล้กันจะเคลื่อนที่เข้ามาและจับตัวกันด้วยพันธะไฮโดรเจน ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโมเลกุลขึ้นใหม่ โดยเปลี่ยนจากลักษณะการกระจายตัวของโมเลกุลมาเป็นส่วนที่เป็นผลึกอีกครั้ง ถ้าน้ำแป้งสุกมีความเข้มข้นต่ำ การจัดเรียงตัวของโมเลกุลเหล่านี้จะทำให้เกิดลักษณะตะกอนขุ่นขาว แต่ถ้าน้ำแป้งสุกมีความเข้มข้นสูง จำนวนโมเลกุลที่มาจัดเรียงตัวกันใหม่มีมากและระหว่างเคลื่อนที่เข้ามาจับกันจะสามารถเก็บกักน้ำไว้ได้ ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น และในที่สุดเกิดลักษณะเจลที่อ่อนนุ่ม

การคืนตัวของน้ำแป้งโดยทั่วไปจะเกิดได้ดีเมื่อน้ำแป้งมีความเข้มข้นสูง และทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิต่ำ แป้งแต่ละชนิดมีอัตราการคืนตัวของน้ำแป้งสุกแตกต่างกัน การมีอะไมโลเพคตินอยู่ด้วยทำให้อัตราการคืนตัวของน้ำแป้งสุกช้าลง เนื่องจากโมเลกุลของอะไมโลเพคตินมีกิ่งก้านสาขาทำให้มีความเกะกะ ยากที่โมเลกุลจะเคลื่อนที่เข้ามาจับกันใหม่ได้ ปริมาณของอะไมโลสในแป้งแต่ละชนิดก็มีผลในการคืนตัวของน้ำแป้งสุกด้วยเช่นกัน ซึ่งถ้าหากมีปริมาณมากเกินไปจะทำให้การเคลื่อนที่เข้ามาจัดเรียงตัวใหม่ทำได้ยาก และถ้าหากโมเลกุลสั้นเกินไป โมเลกุลของแป้งจะเคลื่อนไหวอยู่ตลอดเวลา (Brownian movement) ทำให้จัดเรียงตัวใหม่ได้ยากเช่นกัน [8]

2.2.2.4 ความหนืด (Viscosity)

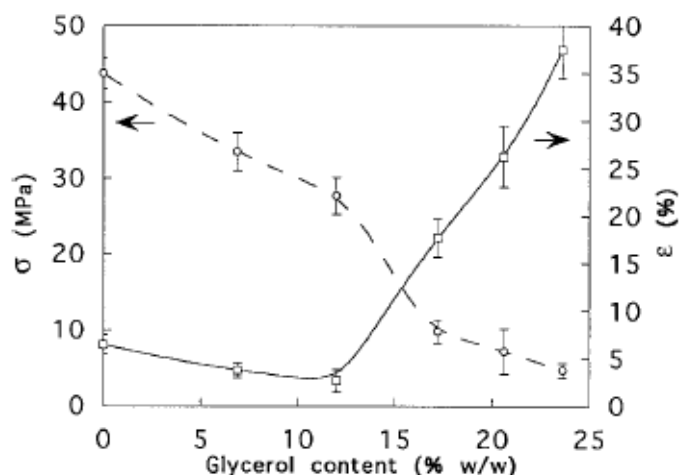
เมื่อให้ความร้อนกับน้ำแป้งจะทำให้เม็ดแป้งเกิดการพองตัวและมีความหนืดมากขึ้น จนถึงระดับหนึ่งจะพองตัวได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นเร็วมาก อุณหภูมิที่ความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วนี้เรียกว่า Pasting temperature ความหนืดจะเพิ่มขึ้นจนถึงความหนืดสูงสุด (Peak viscosity) จากนั้นอาจลดลงหรือคงที่ขึ้นกับชนิดของแป้ง ความหนืดสูงสุดดังกล่าวเกิดเมื่อเม็ดแป้งมีการพองตัวมากขึ้น และมีขึ้นส่วนของเม็ดแป้ง และหรือมีโมเลกุลของอะไมโลสและอะไมโลเพคติน บางส่วนที่แตกสลายออกมาอยู่ในสารละลาย เมื่อส่วนที่แตกสลายและละลายออกมามีมากกว่าการพองตัว ความหนืดจะเริ่มลดลง ดังนั้นค่าความหนืดของน้ำแป้งสุกจะเป็นผลมาจากการพองตัวของเม็ดแป้ง และการแตกหักของเม็ดแป้งร่วมกับการละลายออกมาของโมเลกุลอะไมโลสหรืออะไมโลเพคติน

เมื่อลดอุณหภูมิลง โมเลกุลอิสระที่กระจัดกระจายออกมา (โดยเฉพาะส่วนของอะไมโลส) ถ้ามีขนาดโมเลกุลที่เหมาะสมคือ ไม่สั้นและยาวเกินไปก็จะสามารถเคลื่อนที่เข้ามาจับกัน และกักน้ำไว้ได้ ทำให้ความหนืดสูงขึ้นอีก ความหนืดที่กลับสูงขึ้นนี้อีกนี้เรียกว่า Setback และปรากฏการณ์นี้ก็คือ การคืนตัวของแป้ง (retrogradation) ปัจจัยที่มีผลต่อความหนืดได้แก่ ชนิดของแป้ง ขนาดอนุภาค สัดส่วนของอะไมโลสต่ออะไมโลเพคติน อุณหภูมิ shear rate เป็นต้น แต่ที่มีผลมากที่สุดก็คือชนิดของแป้ง [8]



ภาพที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงความหนืดของแป้งเมื่อให้ความร้อน [8]

ที่ลดลง แต่หากเติมกลีเซอรอลลงไปมากขึ้นจะทำให้ฟิล์มแข็งมีลักษณะยืดหยุ่น (Ductile) มากขึ้น แสดงว่าแข็งเกิดการไหลแล้วจากการเกิด Plasticizing effect



ภาพที่ 2.6 Maximum stress (เส้นประ) และ Yield at break (เส้นทึบ) ของฟิล์มแข็งที่มีปริมาณกลีเซอรอลแตกต่างกัน [16]

S. Mali และคณะ [17] ได้ทำการศึกษา Plasticizing-Antiplasticizing effect เมื่อมีการเติมกลีเซอรอลที่ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ลงไปเป็นน้ำมันสำหรับปริมาณ 0, 5, 10, 15, 30 และ 40 % โดยน้ำหนัก จากตารางที่ 2.2 พบว่าเมื่อเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไปเป็นปริมาณที่น้อย (5 % โดยน้ำหนัก) จะมีค่า Glass transition temperature (T_g) สูงกว่าแข็งที่ไม่ได้เติมพลาสติกไซเซอร์ แต่เมื่อเติมกลีเซอรอลลงไปเป็นปริมาณมากขึ้น ค่า T_g กลับมีค่าลดลง ปรากฏการณ์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า หากเติมสารพลาสติกไซเซอร์ลงไปเป็นปริมาณที่น้อยจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ Antiplasticization ขึ้น เนื่องจากการเติมพลาสติกไซเซอร์ที่น้อยจะทำให้อันตรกิริยา (interaction) ของพันธะไฮโดรเจนระหว่างพลาสติกไซเซอร์และแข็งมีความแข็งแรง ส่งผลให้แข็งมีลักษณะคล้ายพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรง จึงมีสถานะเป็นของแข็ง (glassy) ที่อุณหภูมิห้อง แต่หากเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไปเป็นปริมาณมากขึ้น จะทำให้เกิด Plasticization effect เนื่องจากพลาสติกไซเซอร์จะไปลด interaction ในสายโซ่โมเลกุลของแข็ง ทำให้โมเลกุลของแข็งไหลได้ง่ายขึ้น ค่า T_g จึงลดลง โดยสอดคล้องกับผลการทดลองในส่วนของการสมบัติเชิงกลที่ว่า การเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไปเป็นปริมาณ 5% โดยน้ำหนัก จะมีค่า Tensile strength สูงที่สุด และมีค่า Strain at break ต่ำที่สุด

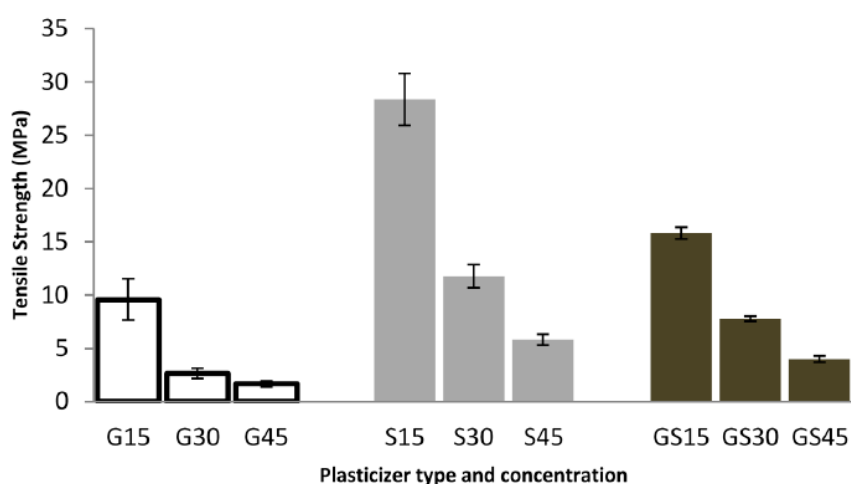
ตารางที่ 2.2 แสดงค่า T_g ของแป้งที่มีการเติมกลีเซอรอลในปริมาณต่าง ๆ [17]

Plasticizer	Concentration (g.100 g ⁻¹ starch)	Glass transition temperature (T_g) (°C)
Glycerol	0	52.77 ± 0.45 ^b
	5	76.36 ± 4.95 ^a
	10	54.64 ± 1.80 ^b
	15	45.04 ± 3.71 ^c
	30	32.59 ± 1.34 ^c
	40	20.95 ± 2.50 ^s

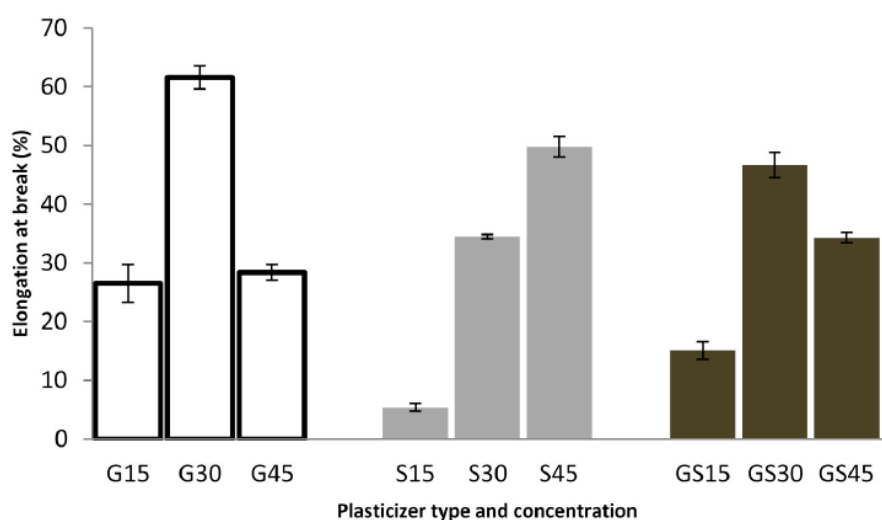
M. Sanyang และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาผลของชนิดและความเข้มข้นของสารพลาสติกไซเซอร์ที่มีต่อสมบัติการดึงยึด (Tensile properties) ของแป้ง Sugar palm โดยใช้กลีเซอรอล ซอร์บิทอล และของผสมระหว่างกลีเซอรอลกับซอร์บิทอล เป็นสารพลาสติกไซเซอร์ ซึ่งจะเติมในปริมาณ 0%, 15%, 30% และ 45% โดยน้ำหนัก ในส่วนของสมบัติเชิงกลที่แสดงในภาพที่ 2.7 และ 2.8 พบว่าแป้งที่มีการเติมพลาสติกไซเซอร์ (กลีเซอรอล) ลงไปน้อยกว่า 15 % โดยน้ำหนัก จะมีค่า Tensile strength สูงที่สุดที่ 9.59 MPa เมื่อเทียบกับการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไปปริมาณที่มากกว่า เนื่องจากการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไปปริมาณน้อย จะไม่ทำให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของแป้งอ่อนลง อย่างไรก็ตามเมื่อเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไปมากขึ้น ค่า Tensile strength นั้นมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากบทบาทของพลาสติกไซเซอร์จะลดทอนแรงยึดติดระหว่างโมเลกุลของสายโซ่แป้งและเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่างพลาสติกไซเซอร์และแป้ง ทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่ของแป้งอ่อนลง จึงทำให้ค่า Tensile strength ลดลง และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างชนิดของพลาสติกไซเซอร์ จะเห็นว่ากลีเซอรอลทำให้ค่า Tensile strength ลดลงมากที่สุดเมื่อเทียบกับซอร์บิทอล และของผสมระหว่างกลีเซอรอลกับซอร์บิทอล เนื่องจากกลีเซอรอลมีโมเลกุลขนาดเล็กกว่า ทำให้ง่ายต่อการสร้างพันธะไฮโดรเจนกับแป้ง

ในส่วนของค่า Elongation at break ในภาพที่ 2.8 พบว่าเมื่อเติมกลีเซอรอลลงไปปริมาณมากขึ้นจนถึง 30 % โดยน้ำหนัก ค่า Elongation at break จะเพิ่มขึ้นจาก 26.52% เป็น 61.63% สำหรับการเติมซอร์บิทอล และของผสมระหว่างกลีเซอรอลและซอร์บิทอลจะมีค่า Elongation at break เพิ่มขึ้นน้อยกว่าเป็น 34.5% และ 46.7% ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเมื่อเติมพลาสติกไซเซอร์แต่ละชนิดในปริมาณมากขึ้นจนถึง 30 % โดยน้ำหนัก ค่า Elongation at break ก็เพิ่มขึ้นเนื่องจากโมเลกุลของพลาสติกไซเซอร์นั้นจะไปลดความแข็งแรงของพันธะระหว่างโมเลกุลของ

Amylose, Amylopectin และ Amylose-Amylopectin ในแป้ง ทำให้ลดความแข็งแรงและเหนียวทำให้สายโซ่ในแป้งเกิดความยืดหยุ่นและเคลื่อนที่ได้ แต่เมื่อเติมพลาสติกไซเซอรลงไปมากขึ้นจนถึง 45 % โดยน้ำหนัก ค่า Elongation at break กลับลดลงเนื่องจากเกิดการแยกเฟสของพลาสติกไซเซอรในฟิล์มแป้งหรือเกิด Antiplasticization effect เกิดเป็น Glycerol rich และ Starch rich แต่ไม่เกิดขึ้นกับพลาสติกไซเซอรชนิดซอร์บิทอล

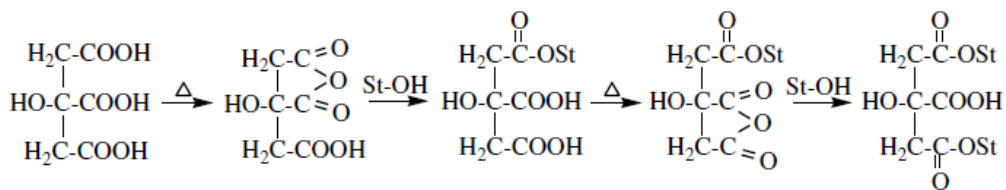


ภาพที่ 2.7 แสดงผลของชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซอรต่อค่า Tensile strength ของฟิล์มแป้ง Sugar palm [18]



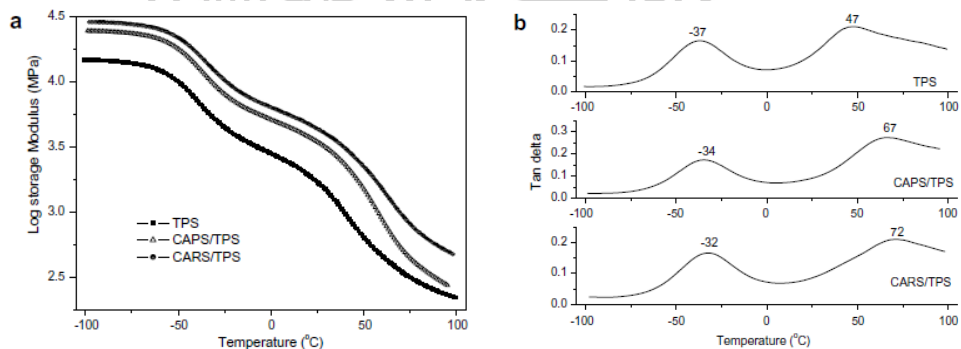
ภาพที่ 2.8 แสดงผลของชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซอรต่อค่า Elongation at break ของฟิล์มแป้ง Sugar palm [18]

Xiaofei Ma และคณะ [19] ได้ศึกษาการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของคอมพอสิตระหว่าง Pea starch ที่ถูกดัดแปรด้วยกรดซิตริกกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (CAPS/TPS) และ Rice starch ที่ถูกดัดแปรด้วยกรดซิตริกกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (CARS/TPS) โดยใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ปริมาณ 0, 3, 6, 9 และ 12 % โดยน้ำหนัก และเตรียมผ่าน Single screw extruder ผล FTIR พบพีคเอกลักษณ์ที่ 1740 cm^{-1} ที่แสดงถึงหมู่เอสเตอร์ แสดงให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยา Esterification ขึ้นในการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดซิตริกและแป้ง โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงในภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 ปฏิกิริยาระหว่างกรดซิตริกและสตาร์ช [19]

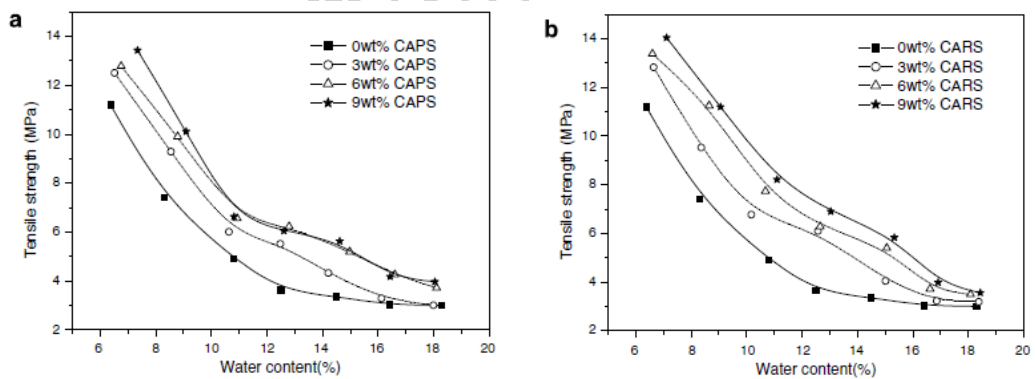
จากภาพที่ 2.9 จะเห็นได้ว่าเมื่อให้ความร้อนแก่กรดซิตริกแล้ว โมเลกุลของน้ำจะถูกกำจัดออกไป (Dehydration) กลายเป็นวงแอนไฮไดรด์ (Anhydride ring) และเมื่อทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของแป้งแล้วจะกลายเป็นอนุพันธ์ Starch-citrate และเมื่อได้รับความร้อนต่อไปอีกก็จะเกิดปฏิกิริยาข้างต้นต่อไปเรื่อย ๆ



ภาพที่ 2.10 ค่า Storage modulus (a) และ ค่า tan delta (b) ของ TPS, CAPS/TPS composite (6 wt.% CAPS) และ CARS/TPS composite (6 wt.% CARS) [19]

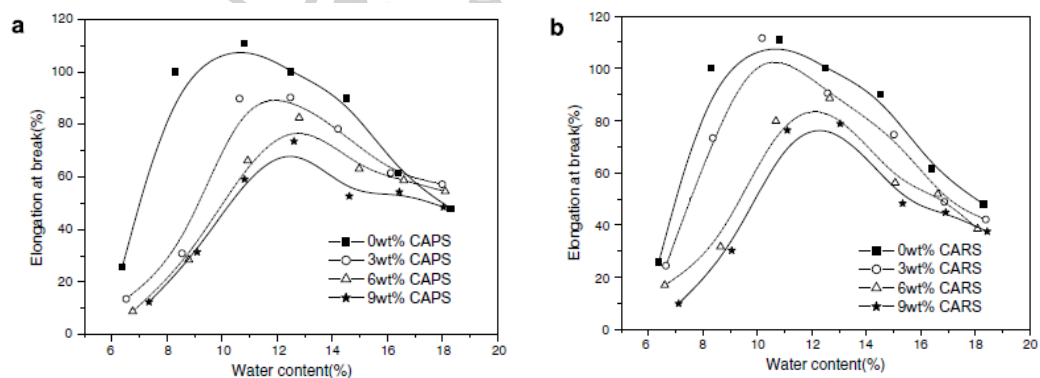
ภาพที่ 2.10a แสดงค่า Storage modulus ของคอมพอสิต CAPS/TPS และ CARS/TPS และ TPS พบว่าค่า Storage modulus ของคอมพอสิตทั้งสองชนิดมีค่ามากกว่าค่า Storage modulus ของ TPS แสดงให้เห็นว่าคอมพอสิตมีความเป็น Stiffness และการเติมกรดซิตริกลงไป แป้งนั้น ยังทำให้อันตรกิริยาระหว่าง TPS และ CAPS หรือระหว่าง TPS กับ CARS ถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น

โดยทั่วไปแล้วค่า Storage modulus จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และการลดลงสูงสุดจะสอดคล้องกับค่า $\tan \delta$ โดยค่า $\tan \delta$ จะสอดคล้องกับตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการทำให้สายโซ่เกิดการเคลื่อนไหวที่เรียกว่า Glass transition temperature (T_g) สำหรับ TPS นั้นจะมีค่า T_g อยู่ 2 ค่า โดยที่อุณหภูมิ 47 °C สอดคล้องกับค่า T_g ของ Starch rich phase ขณะที่อุณหภูมิ -37 °C สอดคล้องกับค่า T_g ของ Starch poor phase ในส่วนของคอมพอสิต CAPS/TPS และ CARS/TPS จะเห็นว่าอุณหภูมิ T_g ทั้งของ Starch rich phase และ Starch poor phase จะเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจาก CAPS และ CARS จะไปเพิ่มอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของ TPS ใน Starch rich phase ทำให้สายโซ่ของแป้งเกิดการชิดกัน ปริมาตรอิสระ (free volume) ลดลง การเคลื่อนไหวของสายโซ่ทำได้ยากขึ้น ค่า T_g จึงเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 2.11 ผลของ CAPS, CARS, และ Water contents ต่อค่า Tensile strength ของ

(a) CAPS/TPS และ (b) CARS/TPS composites [19]



ภาพที่ 2.12 ผลของ CAPS, CARS, และ Water contents ต่อค่า Elongation at break ของ

(a) CAPS/TPS และ (b) CARS/TPS composites [19]

ปริมาณของน้ำในชิ้นงานมีผลอย่างมากต่อสมบัติเชิงกล โดยชิ้นงาน TPS ที่มีปริมาณของ CAPS และ CARS แตกต่างกัน จะถูกเก็บไว้ที่ความชื้นสัมพัทธ์และเวลาที่แตกต่างกัน ซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณน้ำในชิ้นงาน ภาพที่ 2.11 และภาพที่ 2.12 แสดงผลของปริมาณ CAPS และ CARS ที่แตกต่างกันต่อสมบัติเชิงกลของ TPS ที่มีการเพิ่มขึ้นของปริมาณน้ำ โดยที่ค่า Elongation at break ของทุก ๆ ตัวอย่างที่ทดสอบจะลดลงในช่วงที่มีปริมาณน้ำ 10-12% ขณะที่ค่า Tensile strength จะลดลงเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น

เมื่อปริมาณ CAPS หรือ CARS สูงขึ้น ค่า Tensile strength จะเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า CAPS และ CARS เป็นเมทริกซ์ที่เหมาะสมสำหรับ TPS เพราะทำให้แรงยึดติดระหว่างโมเลกุลของสตาร์ชและ CA-modified starch มีมากขึ้น อย่างไรก็ตาม CAPS ที่มีปริมาณน้ำ 12% จะทำให้เกิดการรวมกลุ่มกัน ประสิทธิภาพของการยึดติดระหว่างเฟสจะลดลง ค่า Tensile strength จึงไม่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำใน CAPS มีมากกว่า 10%

เมื่อปริมาณน้ำใน TPS เพิ่มขึ้น ประสิทธิภาพการเสริมแรงของ CAPS และ CARS จะลดลง เพราะโมเลกุลของสตาร์ชจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับน้ำแทนที่โมเลกุลของ CA-modified starch ซึ่งที่ปริมาณน้ำสูงถึง 16% ปริมาณของ filler จะไม่ส่งผลต่อค่า Tensile strength

E. Chabrat และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงสมบัติของ Thermoplastic wheat flour โดยการนำผสมกับ PLA ด้วยเครื่อง Twin screw extruder และเติมสารเติมแต่ง 3 ชนิดคือ น้ำ กลีเซอรอล และกรดซิตริก โดยน้ำและกลีเซอรอล มีหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ทำให้ Wheat flour กลายเป็น Thermoplastic starch ส่วนกรดซิตริกจะช่วยในการปรับปรุงการ Plasticization และความเข้ากันได้ระหว่าง TPS และ PLA โดยสัดส่วนระหว่าง Wheat flour, PLA และกลีเซอรอลเป็น 75:25:15 ตามลำดับ โดยในงานวิจัยจะทำการเปลี่ยนแปลงกรดซิตริกแล้วศึกษาสมบัติต่าง ๆ

จากตารางที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่า F25G25 เป็นวัสดุที่มีความเหนียว มีค่า Young's modulus และค่า Elongation at break อยู่ที่ 15 MPa และ 58% ตามลำดับ ขณะที่ PLA เป็นวัสดุที่มีความแข็งเปราะจึงมีค่า Young's modulus และค่า Elongation at break อยู่ที่ 1806 MPa และ 4% ตามลำดับ เมื่อทำการเติม PLA ลงไปใน TPS 20 ส่วน (CA0) (TPS ประกอบไปด้วย Wheat flour และกลีเซอรอล 83.3 และ 16.7 % โดยน้ำหนัก) ค่า Young's modulus เมื่อเทียบกับ F25G25 จะเพิ่มขึ้นเป็น 709 MPa แต่ค่า Elongation at break จะลดลงเป็น 7% สำหรับ TPS/PLA blends ที่ไม่ได้เติมกรดซิตริก (ทั้งที่มีน้ำ (WCA0) และไม่มีน้ำ (CA0)) จะมีสมบัติเชิงกลใกล้เคียงกัน คือมีค่า Young's modulus ประมาณ 700 MPa ค่า Ultimate Tensile strength ประมาณ 10 MPa และค่า Elongation at break 6-7% ซึ่งการที่ค่า Elongation at break มีค่านี้นั้น เนื่องจากมีปริมาณของกลีเซอรอลใน TPS ที่ต่ำ เมื่อเติมกรดซิตริกลงไป ค่า Young's modulus

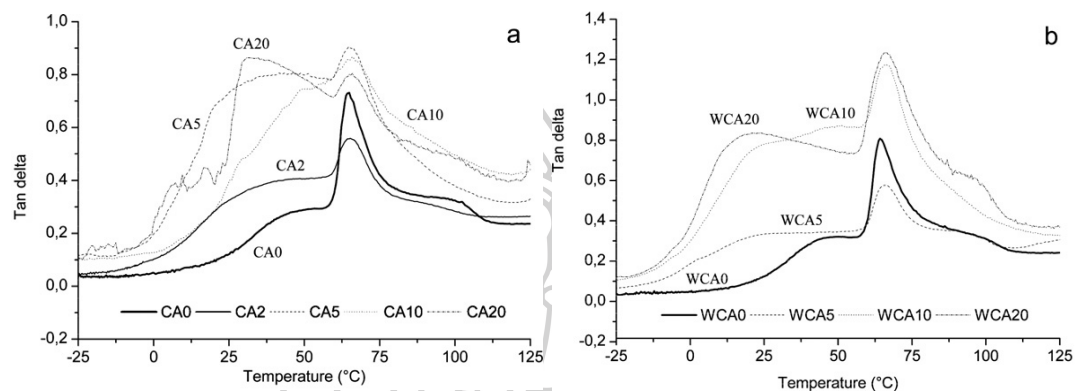
และค่า Ultimate Tensile strength จะลดลงเป็นอย่างมาก โดยค่าทั้งสองจะลดลงมากขึ้นเมื่อปริมาณกรดซิตริกที่เติมลงไปมีมากขึ้น ในส่วนของค่า Elongation at break จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณกรดซิตริกเพิ่มขึ้น เนื่องจากกรดซิตริกที่เติมลงไป TPS/PLA นั้นทำหน้าที่ตัดสายโซ่ TPS โดยการทำให้ปฏิกิริยา Esterification อีกทั้งยังทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ใน TPS และยังทำให้เกิดปฏิกิริยา Depolymerization ใน Starch และ PLA อีกด้วย

ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติเชิงกล ค่า tan delta และความสามารถในการสกัด PLA ออกจากพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดซิตริกและน้ำ โดยมีการเติมกลีเซอรอลในสัดส่วน 75:25 (F25G25) [20]

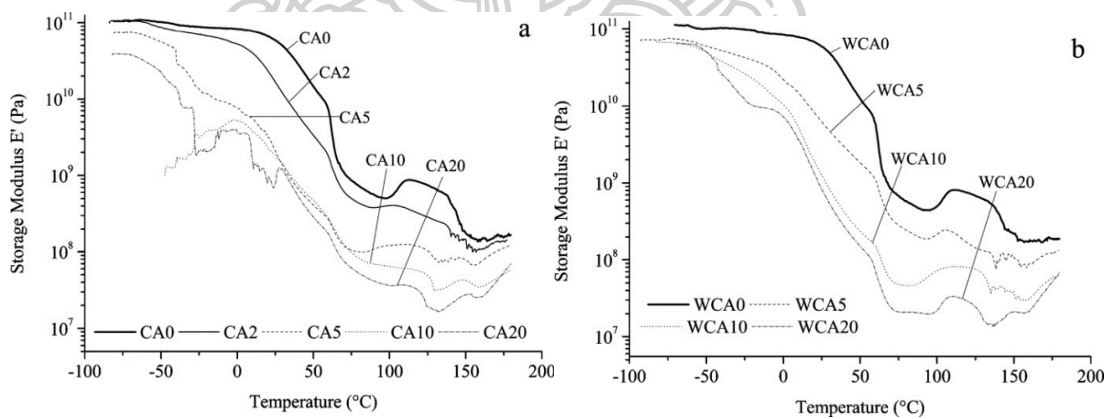
Blends	Young's modulus (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Tan delta shoulder	Tan delta peak	%Extracted PLA
CA0	709 (33)	9.6 (0.3)	7 (1)	45	65	111
CA2	189 (26)	3.1 (0.2)	34 (6)	33	66	84
CA5	46 (9)	1.0 (0.1)	69 (17)	32	65	88
CA10	29 (5)	0.4 (0.1)	109 (20)	33	66	63
CA20	3 (1)	0.2 (0.1)	57 (11)	32	67	53
WCA0	715 (20)	10.0 (0.2)	6 (1)	43	65	101
WCA2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	112112
WCA5	66 (18)	1.4 (0.1)	41 (8)	22	66	60
WCA10	69 (18)	1.6 (0.2)	58 (4)	25	67	61
WCA20	24 (7)	1.3 (0.1)	64 (12)	20	67	46
PLA	1806 (74)	52.4 (10.3)	4 (1)	n.d.	n.d.	95
F75G25	15 (3)	1.8 (0.1)	58 (10)	n.d.	n.d.	n.d.

จากภาพที่ 2.13 และตารางที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่าการ Relaxation ของ PLA เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 65 °C ส่วนการ Relaxation ที่อุณหภูมิช่วง 20-45 °C เป็นค่า T_g ของสายโซ่หลักของสตาร์ชหรือเรียกว่า Starch-rich phase เมื่อเติมกรดซิตริกลงไป (ทั้งกรณีที่เติมและไม่เติมน้ำในระหว่างกระบวนการ Extrusion) ค่า T_g ของ PLA ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่ค่า T_g ของ starch-rich

phase จะน้อยลงเนื่องจากสายโซ่หลักของสตาร์ชมีความสามารถในการเคลื่อนไหวมากขึ้น สำหรับการเพิ่มขึ้นของกรดซิตริกจะไม่ทำให้ค่า T_g ของ Starch-rich phase เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก โดยที่กรณีที่ไม่เติมน้ำค่า T_g อยู่ในช่วง 32-33 °C กรณีที่เติมน้ำ ค่า T_g อยู่ในช่วง 20-25 °C ซึ่งสาเหตุการลดลงของค่า T_g ก็เนื่องมาจากการเกิดปรากฏการณ์ plasticizing ของกรดซิตริกต่อสายโซ่หลักของสตาร์ช จากค่า T_g ที่ได้จากการทดสอบ พบว่าไม่มีการเลื่อนเข้าหากัน (ระหว่างค่า T_g ของ TPS และ PLA) จึงไม่สามารถบอกได้ว่า TPS และ PLA มีความเข้ากันมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณกรดซิตริก

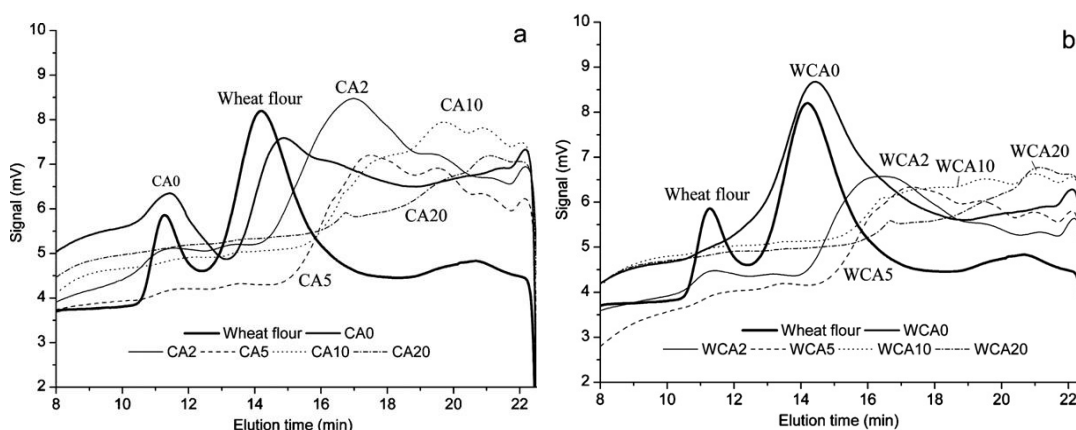


ภาพที่ 2.13 ค่า tan delta ของ TPS/PLA ที่มีการเติมกรดซิตริกในปริมาณต่างกัน [20]



ภาพที่ 2.14 ค่า Storage modulus ของ TPS/PLA ที่มีการเติมกรดซิตริกในปริมาณต่างกัน [20]

ภาพที่ 2.14 แสดงค่า Storage modulus ของ TPS/PLA blends ที่มีการเติมกรดซิตริกในสัดส่วนต่าง ๆ พบว่า TPS/PLA blends ที่ไม่ได้เติมกรดซิตริก (CA0 และ WCA0) มีค่า Storage modulus สูงที่สุดและเมื่อเติมกรดซิตริกลงไป ค่า Storage modulus จะน้อยลง โดยจะน้อยลงมากขึ้นเมื่อปริมาณกรดซิตริกเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกิด Depolymerization ของโมเลกุลสตาร์ช จนทำให้มีขนาดโมเลกุลเล็กลง โดยยืนยันได้จากการทดสอบด้วยเครื่อง Size Exclusion Chromatography (SEC) ซึ่งแสดงในภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของสตาร์ชใน TPS/PLA ที่มีการเติมกรดซิตริก ในปริมาณต่างกัน [20]

ภาพที่ 2.15 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของสตาร์ชใน TPS/PLA blends ที่ละลายด้วย DMSO สำหรับ Wheat flour จะพบพีคที่ 11.28 และ 14.20 นาที ซึ่งแสดงถึง Amylopectin และ Amylose ตามลำดับ พีคของ Amylopectin มีขนาดเล็ก ทำให้ทราบได้ว่า Amylopectin มีความสามารถในการละลายที่ต่ำ สำหรับ TPS/PLA ที่ไม่ได้เติมกรดซิตริกลงไปนั้น ยังคงเห็นพีคที่แสดงถึง Amylopectin และ Amylose อยู่ แต่เมื่อเติมกรดซิตริกลงไปแล้ว พบว่า น้ำหนักโมเลกุลของสตาร์ชลดลงอย่างมากและยิ่งลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณกรดซิตริก เนื่องจากค่า Elution time มีค่ามากขึ้น จากผลการทดสอบด้วยเครื่อง SEC สามารถยืนยันได้ว่า กรดซิตริกทำให้ สตาร์ชเกิดการ Depolymerization ขึ้น

A. Teamsinsungvon และคณะ [21] ได้สังเคราะห์ PLA-g-MA เพื่อใช้เป็น compatibilizer ให้กับพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ PBAT โดยใช้เครื่อง Internal mixer ที่อุณหภูมิ 170 °C ความเร็วรอบการหมุนของใบกวน 50 rpm เป็นเวลา 10 นาที สำหรับสารเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiator) ใช้เป็น Luperox101 ปริมาณ 0.1, 0.5 และ 1.0 % โดยน้ำหนัก ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ใช้เท่ากับ 1.0, 2.5, 5.0 และ 7.5 % โดยน้ำหนัก จากผลการทำ Titration ที่แสดงในตารางที่ 2.4 พบว่าปริมาณ Luperox101 และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ทำให้เกิดการกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ PLA มากที่สุดคือ 1.0 และ 5.0 % โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยมีปริมาณการกราฟต์ติดอยู่ที่ 0.41% และเมื่อทำการทดสอบการหาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC) พบว่าน้ำหนักโมเลกุลมีค่าลดลงเมื่อมีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงไป แสดงให้เห็นว่า PLA ถูกตัดสายโซ่ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์

ตารางที่ 2.4 แสดงเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดและน้ำหนักโมเลกุลของ PLA-g-MA ที่ใช้ปริมาณสาร initiator และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่แตกต่างกัน [21]

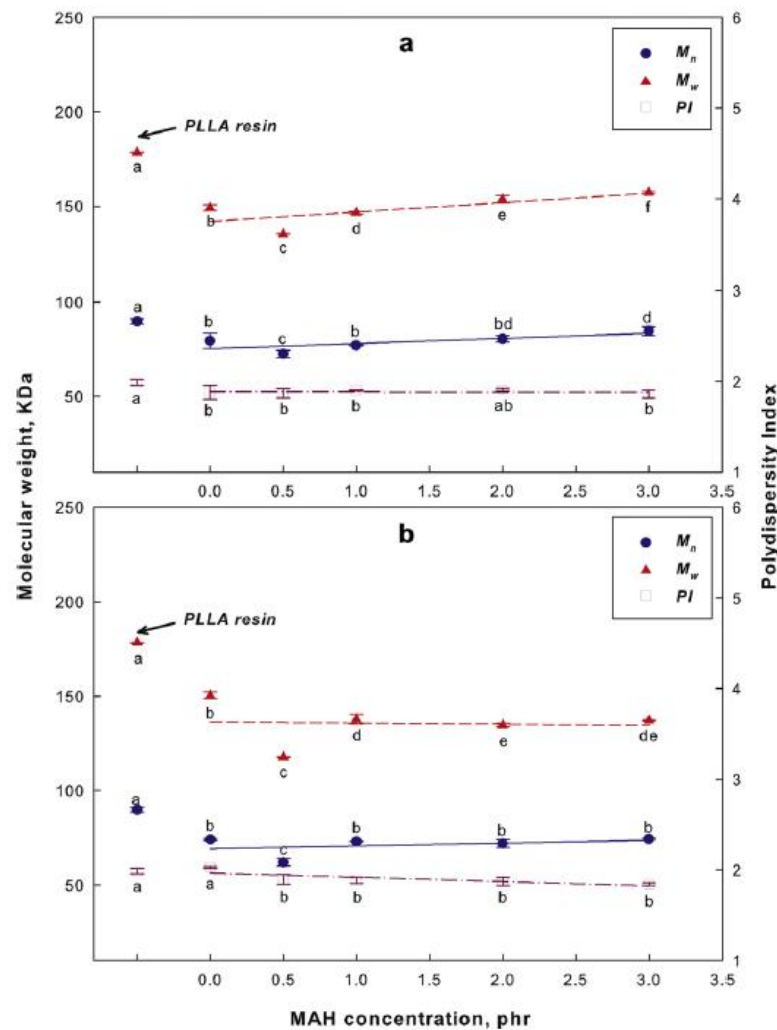
Compatibilizer	Graft content (%)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
PLA	-	53916	24463
L _{0.5} MA _{1.0}	0.13	18175	10217
L _{0.5} MA _{2.5}	0.15	43695	17564
L _{0.5} MA _{7.5}	0.24	53194	21600
L _{0.1} MA _{5.0}	0.14	49390	23262
L _{0.5} MA _{5.0}	0.26	55868	25431
L _{1.0} MA _{5.0}	0.41	57410	27777

Sung Wook Hwang และคณะ [22] ได้ศึกษาผลของการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงบนสายโซ่ของ PLA ต่อสมบัติเชิงกลของ PLA โดยใช้ Dicumyl peroxide (DCP) เป็นสาร initiator ปริมาณ 0.1 และ 0.2 phr เทียบกับน้ำหนักของ PLA และใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 0.5, 1.0, 2.0 และ 3.0 phr เทียบกับน้ำหนักของ PLA การสังเคราะห์ PLA-g-MA ทำผ่านเครื่อง Internal mixer ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นหาเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ของ PLA ด้วยเทคนิค Titration ซึ่งผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 2.5 โดยพบว่าเมื่อปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์และปริมาณ DCP เพิ่มขึ้นค่า Grafting yield จะมีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 2.5 แสดงเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของ PLA-g-MA ที่ใช้ปริมาณสาร initiator และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่แตกต่างกัน [22]

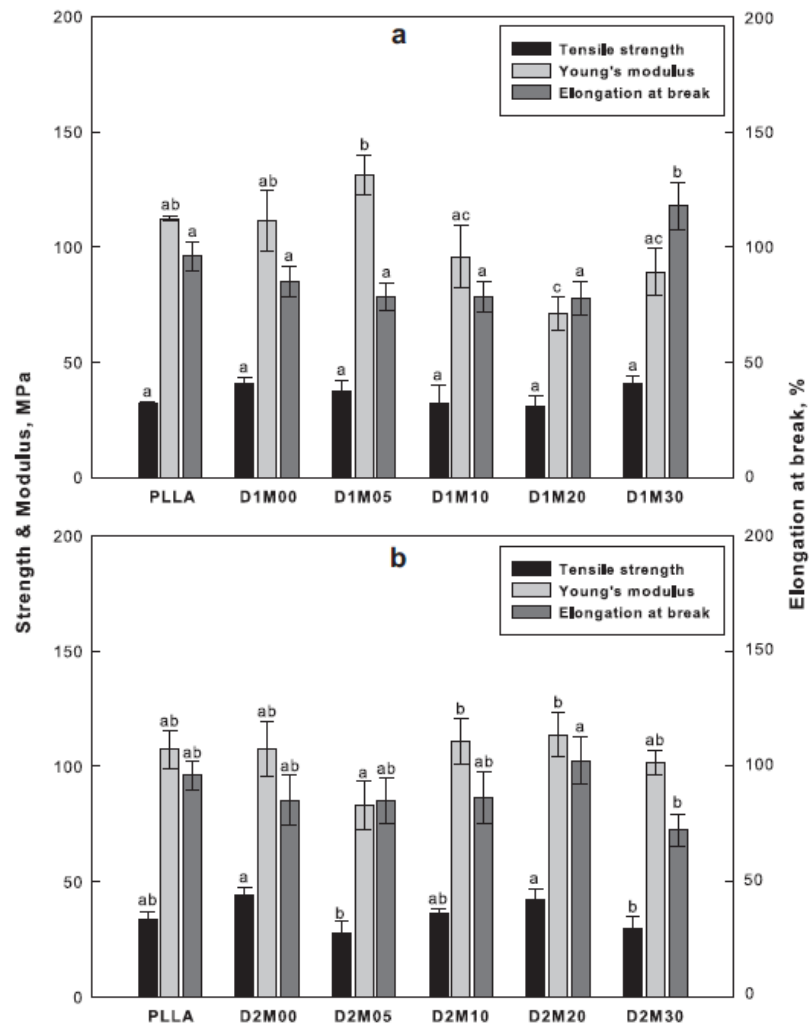
Samples	Grafting yield (%)	Samples	Grafting yield (%)
D1M00	n/a	D2M00	n/a
D1M05	0.08	D2M05	0.13
D1M10	0.12	D2M10	0.18
D1M20	0.34	D2M20	0.39
D1M30	0.38	D2M30	0.43

เมื่อทำการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของ PLA-g-MA พบว่ามีค่าน้อยกว่า PLA แต่เมื่อมีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยเนื่องจากการมีอยู่ของ DCP ทำให้เกิดปฏิกิริยา Crosslink กันระหว่าง PLA และมาเลอิกแอนไฮไดรด์จนทำให้เกิดการเกี่ยวพันกันของสายโซ่โมเลกุล (Chain entanglement) โดยผลการทดสอบแสดงในภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 แสดงค่า M_n , M_w และ PI ของ PLA-g-MA ที่มีปริมาณ DCP (a) 0.1 phr และ (b) 0.2 phr [22]

เมื่อทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของ PLA-g-MA พบว่าปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์และ DCP ไม่ส่งผลต่อค่า Young's modulus, Tensile strength และค่า Elongation at break อย่างมีนัยสำคัญโดยผลการทดสอบแสดงในภาพที่ 2.17

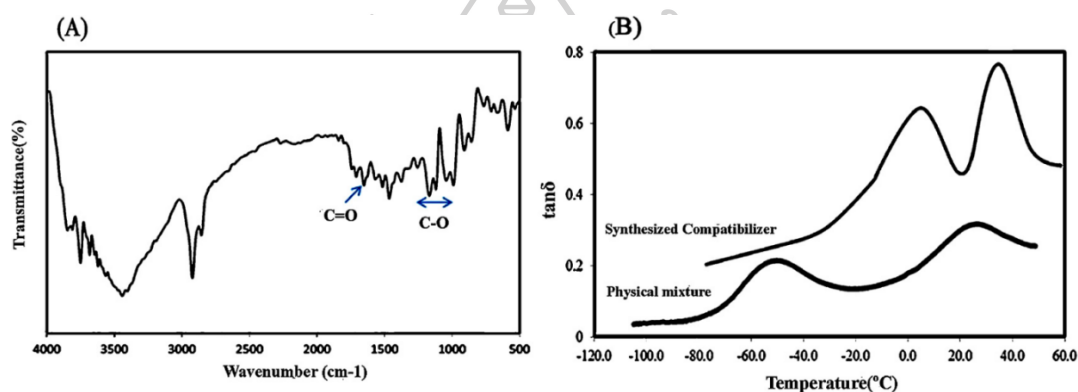


ภาพที่ 2.17 แสดงค่า Young's modulus, Tensile strength และค่า Elongation at break ของ PLA-g-MA ที่มีปริมาณ DCP (a) 0.1 phr และ (b) 0.2 phr [22]

Marzieh Akrami และคณะ [2] ได้สังเคราะห์ compatibilizer เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibility) ระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และเทอร์โมพลาสติกสตาเรช โดย compatibilizer ที่คณะผู้วิจัยได้สังเคราะห์ขึ้นมานั้นเป็นการกราฟต์ Maleated PEG ลงบนผิวของอนุภาคสตาเรช และใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ในการทำ TPS การเบลนด์ TPS กับ PLA จะใช้เครื่อง Internal mixer ใช้ความเร็วรอบ 60 rpm อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 8 นาที ซึ่งปริมาณ TPS ที่ใช้ในการผสมนั้นคงที่ที่ 30 % โดยน้ำหนัก สำหรับปริมาณของ mPEG-MA ที่ใช้คือ 0-15 % โดยน้ำหนัก จากนั้นนำพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ไปขึ้นรูปด้วยวิธีการ Compression molding

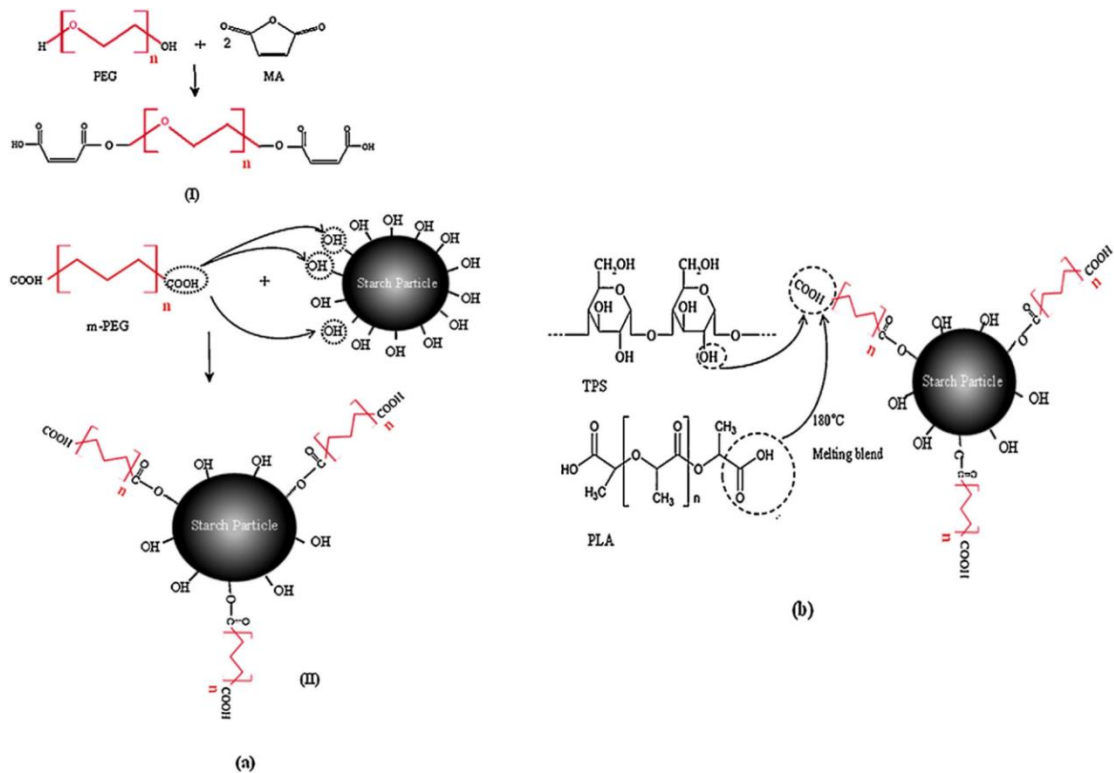
การสังเคราะห์ compatibilizer จะทำใน 2 ขั้นตอน คือการสังเคราะห์ m-PEG แล้วนำไปทำปฏิกิริยากับสตาเรช เพื่อให้ได้ mPEG-g-St ภาพที่ 2.18a แสดง FTIR spectrum ของ

compatibilizer ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งพบพีกที่ 1743 cm^{-1} ที่แสดงถึงการยืดออกของพันธะ C=O ของ หมูเอสเตอร์ และ $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ที่แสดงถึงการยืดออกของพันธะ C-O การมีอยู่ของพีกทั้งสองนั้น ยืนยันการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง m-PEG และสตาร์ช เพื่อยืนยันการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว จึงมีการ วิเคราะห์ด้วย DMTA ซึ่งผลการทดสอบแสดงในภาพที่ 2.18b โดย m-PEG และสตาร์ชจะมีพีก Tan δ เกิดขึ้นที่ -53 และ $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ และเมื่อทำการสังเคราะห์ compatibilizer แล้ว พีกดังกล่าว จะเลื่อนไปที่ 4 และ $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากเกิดพันธะเคมีระหว่าง m-PEG และหมูไฮดรอกซิลของสตาร์ช ทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่ m-PEG ถูกจำกัดมากขึ้น ใช้พลังงานเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่มากขึ้น พีก ดังกล่าวจึงเลื่อนไปในทางที่อุณหภูมิสูงขึ้น



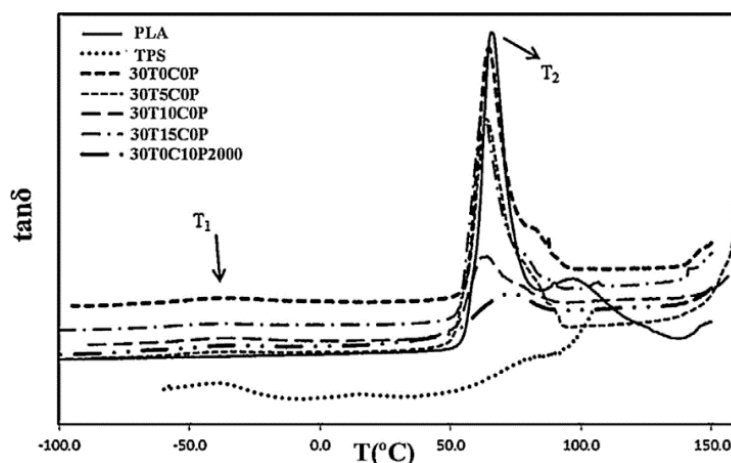
ภาพที่ 2.18 (a) FTIR spectra ของ compatibilizer ที่สังเคราะห์ได้ (b) DMTA ของ compatibilizer ที่สังเคราะห์ได้และ physical mixture ของ m-PEG และ starch [2]

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โครงสร้างของ compatibilizer ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็น โมเลกุลของสตาร์ชถูกหุ้มด้วยสายโซ่ m-PEG ดังแสดงในภาพที่ 2.19a ซึ่งปลายสายโซ่จะมีหมู่คาร์ บอกซิลที่มีความว่องไว (Active group) และสามารถทำปฏิกิริยากับ TPS และ PLA ได้อีกด้วย ทำให้ Interfacial adhesion และความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ TPS ดีขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2.19b



ภาพที่ 2.19 ลักษณะการเกิดปฏิกิริยาของ compatibilizer ที่สังเคราะห์ได้: (a) ปฏิกิริยาระหว่าง PEG กับ MA; (b) hypothetical reaction ของ PEG และ starch [2]

การวิเคราะห์สมบัติทาง dynamic-mechanical เป็นวิธีโดยทั่วไปที่ใช้ในการประเมินความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยสังเกตจากค่า ΔT ซึ่งหากมีค่าลดลง จะมีความเข้ากันได้ที่ดีขึ้นจากภาพที่ 2.20 และตารางที่ 2.6 พบว่าการลดลงของค่า ΔT ที่มากที่สุดเกิดขึ้นในตัวอย่างที่มีการเติม compatibilizer ลงไป 10 phr (30T10COP) เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา esterification ระหว่าง compatibilizer กับโมเลกุลของ TPS และ PLA เมื่อทำการเปรียบเทียบค่า T_1 ของพอลิเมอร์เบลนด์กับ Neat TPS พบว่า binary blend (30T0COP) นั้นมีค่า T_1 น้อยกว่า Neat TPS อย่างมาก ซึ่งเกิดจากการแยกเฟสของกลีเซอรอลออกจากสตาร์ช ทำให้มีการลดลงของอุณหภูมิที่พีค $\tan \delta$ อย่างมาก การแพร่ของกลีเซอรอลมาที่ interface นั้นจะเพิ่มความอ่อนนุ่มของสายโซ่ PLA จึงทำให้ค่า T_2 นั้นลดลงด้วย



ภาพที่ 2.20 กราฟ $\tan \delta$ เทียบกับอุณหภูมิของ PLA, TPS และพอลิเมอร์เบลนด์ [2]

ตารางที่ 2.6 Transition temperature ของพอลิเมอร์เบลนด์ [2]

Samples	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔT
PLA	Not seen	65.5	-
TPS	-38.6	Not seen	-
30T0C0P	-42.6	63.9	106.5
30T5C0P	-39.1	63.4	102.5
30T10C0P	-34.4	61.2	95.6
30T15C0P	-39.1	62.2	101.3
30T0C10P2000	-32.9	71.8	104.7

ผลการทดสอบสมบัติการดึงยึดของพอลิเมอร์เบลนด์แสดงไว้ในตารางที่ 2.7 เนื่องจากค่า Tensile strength ของ TPS นั้นต่ำกว่า PLA มาก ทำให้เมื่อผสมลงไปใน PLA พอลิเมอร์เบลนด์จึงมีค่า Tensile strength ต่ำกว่า pure PLA ด้วย อย่างไรก็ตามตัวอย่าง 30T0C0P มีค่า Tensile strength ลดลงอย่างมีนัยสำคัญเนื่องจากความไม่เข้ากันระหว่างเมทริกซ์และเฟสที่กระจายตัว แต่ค่า Tensile strength จะถูกปรับปรุงขึ้นเมื่อเติม compatibilizer ลงไปเนื่องจากมี interfacial adhesion ดีขึ้น รวมทั้งยังทำให้หน่วงการเกิด craze และรอยแตกเล็ก ๆ (Micro-crack) ด้วย แต่เมื่อเติม compatibilizer ลงไป 15 phr จะมีค่า Tensile strength ที่ต่ำลงเพราะเกิดการแยกเฟส

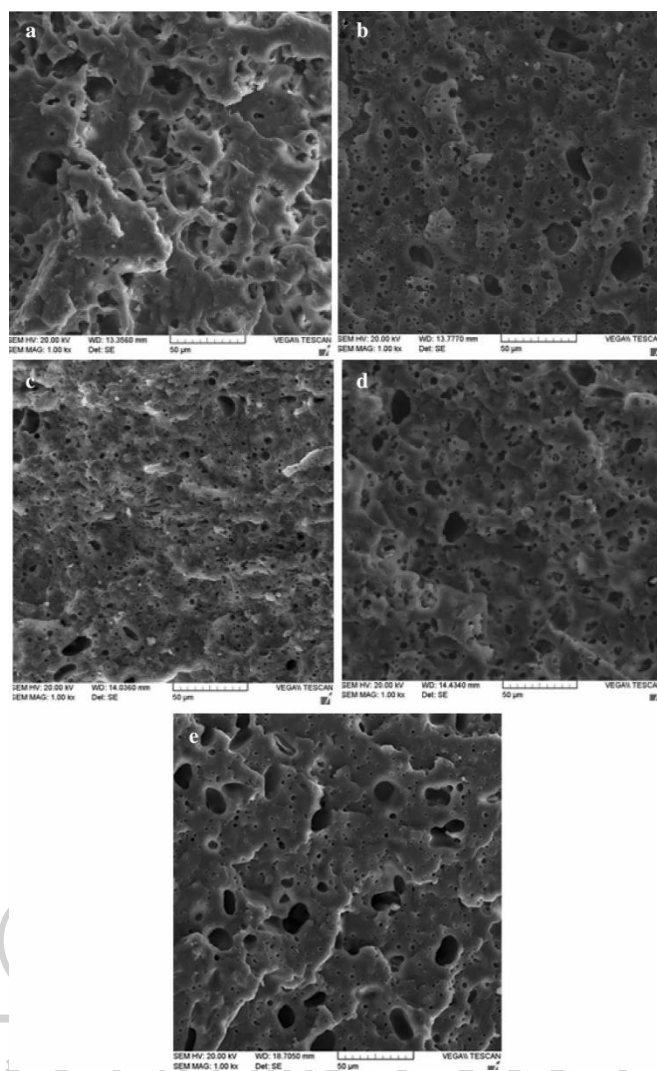
ค่า modulus ของ TPS จะต่ำกว่า neat PLA เพราะว่า TPS นั้นมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไป จึงทำให้เมื่อผสม TPS ลงไปใน PLA ค่า elastic modulus จึงมีค่าน้อยลง และการเติม compatibilizer ลงไปค่า elastic modulus ก็จะมีน้อยกว่า PLA ด้วย เนื่องจากเม็ดสตาร์ชเกิด gelatinization ความแข็งของชิ้นงานจึงลดลง

ค่า Elongation at break ของตัวอย่างมีค่าน้อยมาก โดยมีค่ามากที่สุดที่ 1.49% เป็นเพราะว่าความเปราะโดยธรรมชาติของ PLA และสตาร์ช การลดลงของค่า Elongation at break เมื่อผสม compatibilizer ลงไปมีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่า Tensile strength

ตารางที่ 2.7 ข้อมูลสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ [2]

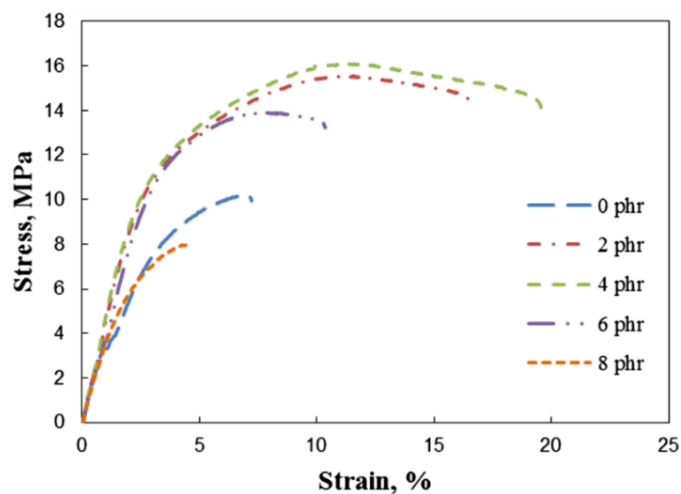
Samples	Tensile strength (MPa)	Elastic modulus (MPa)	Elongation at break (%)
PLA	55 ± 1.5	2500 ± 50.47	-
30T0C0P	18 ± 1.02	1701 ± 86.56	1.34 ± 0.062
30T5C0P	19 ± 2.38	1815 ± 106.02	1.42 ± 0.1
30T10C0P	21 ± 2.96	1631 ± 73.57	1.49 ± 0.21
30T15C0P	18 ± 1.37	1563 ± 44.91	1.42 ± 0.14
30T0C10P2000	14 ± 2.12	1595 ± 76.55	1.15 ± 0.13

Moghaddam และคณะ [23] ได้ทำการสังเคราะห์ PLA-g-MA เพื่อใช้เป็นสาร compatibilizer ระหว่าง PLA และ TPS ที่อัตราส่วน PLA ต่อ TPS เท่ากับ 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนัก โดย TPS มีองค์ประกอบเป็น แป้งข้าวสาลี กลีเซอรอล และน้ำในสัดส่วน 66.5, 28.5 และ 5 % โดยน้ำหนัก สำหรับการสังเคราะห์ PLA-g-MA จะใช้ Luperox101 และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 0.6 และ 5 % โดยน้ำหนักตามลำดับ (จากการทำการทดสอบด้วยวิธีการ Titration แล้วมีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดอยู่ที่ 1.2%) และปริมาณที่ใช้ในการเป็นสาร compatibilizer 2, 4, 6 และ 8 phr ซึ่งทั้ง TPS, PLA-g-MA และ PLA/TPS blends ถูกเตรียมโดยการใช้เครื่อง Twin screw extruder



ภาพที่ 2.21 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ในอัตราส่วน 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนัก โดยมี PLA-g-MA (a) 0, (b) 2, (c) 4, (d) 6 และ (e) 8 phr [23]

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา ชิ้นงานจะถูกทำ Cryo-fractured จากนั้นนำไปสกัดเอาเฟส TPS ออกด้วยกรดไฮโดรคลอริก จากภาพที่ 2.22 (a) พบว่าอนุภาคของ TPS กระจายตัวอย่างไม่สม่ำเสมอและมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่แสดงให้เห็นถึงการรวมกลุ่มกันของ TPS แต่เมื่อทำการเติม PLA-g-MA ลงไป พบว่าขนาดอนุภาคของ TPS มีขนาดที่เล็กลงและมีการกระจายตัวที่ละเอียดมากขึ้น โดยจะเห็นได้ว่าปริมาณ PLA-g-MA ที่ 4 phr จะทำให้ขนาดอนุภาค TPS เล็กที่สุดและมีการกระจายตัวของอนุภาคละเอียดที่สุด เมื่อเทียบกับการเติม PLA-g-MA ในปริมาณอื่นแสดงให้เห็นว่ามี Interfacial adhesion และความเข้ากันได้ดีที่สุด



ภาพที่ 2.22 แสดงกราฟ Tensile stress-strain ของ PLA/TPS blends ในอัตราส่วน 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนัก โดยมีปริมาณ PLA-g-MA ที่แตกต่างกัน [23]

ตารางที่ 2.8 แสดงค่า Tensile strength, Elongation at break และ Elastic modulus ของ PLA/TPS blends ในอัตราส่วน 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนัก ที่มีปริมาณ PLA-g-MA แตกต่างกัน [23]

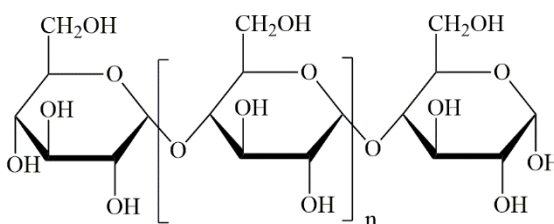
Sample code	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Elastic modulus (MPa)
P-PLA	26.6 ± 1.9	43.2 ± 3.2	814.4 ± 26.8
TPS	1.4 ± 0.2	91.5 ± 7.5	1.9 ± 0.2
0 phr	10.2 ± 0.9^b	7.2 ± 0.8^d	331.2 ± 17.2^e
2 phr	15.6 ± 1.2^a	16.5 ± 1.1^b	624.3 ± 21.3^a
4 phr	16.1 ± 0.6^a	19.9 ± 0.9^a	469.0 ± 18.8^c
6 phr	13.9 ± 1.1^a	10.7 ± 1.3^c	539.6 ± 23.7^b
8 phr	8.0 ± 0.9^b	4.5 ± 0.8^e	390.5 ± 19.4^d

จากตารางที่ 2.8 พบว่า PLA/TPS blends ที่ไม่ได้เติม PLA-g-MA มีค่า Tensile strength และ Elongation at break ที่น้อยที่สุดเนื่องจากมีแรงยึดติดระหว่างเฟสที่น้อย จากความแตกต่างของความเป็นขั้วระหว่าง PLA และ TPS เมื่อเติม PLA-g-MA ลงไปพบว่าค่า Tensile strength และ Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นโดยที่ PLA-g-MA ปริมาณ 4 phr มีค่าทั้งสองมากที่สุด เนื่องจากมีความแข็งแรงของการยึดติดระหว่างเฟส PLA และ TPS ที่มากที่สุดเมื่อเทียบกับการเติม PLA-g-MA ในปริมาณอื่น อย่างไรก็ตามการเติม PLA-g-MA ลงไปจนถึง 8 phr ทำให้สมบัติเชิงกลมีค่าน้อยที่สุด ซึ่งอาจเกิดจากการรวมกลุ่มกันของ TPS จากการถูกเหนี่ยวนำของ PLA-g-MA

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

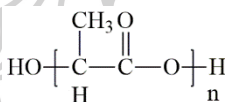
3.1. วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1. แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ (Native cassava starch, Nt) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทสยาม มอติฟายด์ สตาร์ช จำกัด ประเทศไทย มีปริมาณอะไมโลสประมาณ 17% และมีความชื้นตั้งต้นอยู่ที่ 12 %MC



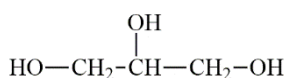
ภาพที่ 3.1 โครงสร้างทางเคมีของแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ

3.1.2. พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) เกรด LX175 ได้รับการสนับสนุนจากบริษัท corbion purac Thailand มีค่าดัชนีการไหลตามมาตรฐาน ASTM D1238 เท่ากับ 10 กรัมต่อ 10 นาที อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ 60 °C อุณหภูมิหลอมเหลวที่ 155 °C และมีปริมาณ L-isomer 96%



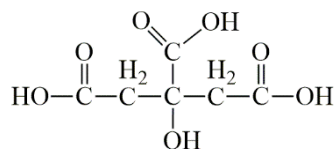
ภาพที่ 3.2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด

3.1.3. กลีเซอรอล (Glycerol) จากบริษัทสยาม มอติฟายด์ สตาร์ช จำกัด ประเทศไทย ใช้เป็นสารพลาสติไซเซอร์ (Plasticizer) ให้แก่แป้งมันสำปะหลัง มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.25 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดเดือดเท่ากับ 290 °C



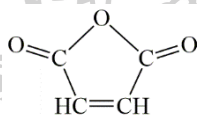
ภาพที่ 3.3 โครงสร้างทางเคมีของกลีเซอรอล

3.1.4. กรดซิตริก (Citric acid) จากบริษัทเคมีภัณฑ์ คอร์ปอเรชั่น จำกัด ใช้เป็นตัวเร่งในการตัดสายโซ่ของแป้งมันสำปะหลัง มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.542 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 70-75 °C



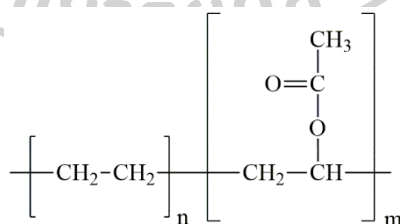
ภาพที่ 3.4 โครงสร้างทางเคมีของกรดซิตริก

3.1.5. มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) เกรด AR จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้เป็นตัวเร่งในการตัดสายโซ่ของแป้งมันสำปะหลัง และสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.48 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 52.8 °C



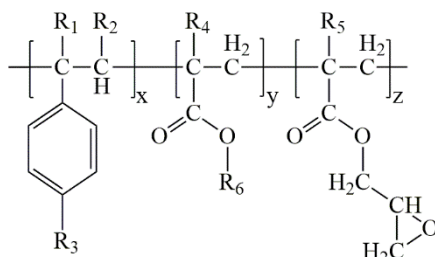
ภาพที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของมาเลอิกแอนไฮไดรด์

3.1.6. เอทิลีน ไวนิล อะซิเตท โคพอลิเมอร์ (Ethylene vinyl acetate copolymer; EVA) เกรด Escorene™ Ultra UL04533EH2 มีปริมาณ vinyl acetate อยู่ที่ 33 % โดยน้ำหนัก ผลิตจากบริษัท ExxonMobil Chemical Company ประเทศสหรัฐอเมริกา ความหนาแน่นเท่ากับ 0.956 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



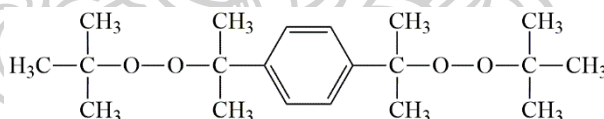
ภาพที่ 3.6 โครงสร้างทางเคมีของเอทิลีน ไวนิล อะซิเตท

3.1.7. Joncryl® ADR 4368 เป็นสารเคมีประเภท Multifunctional epoxide ทำหน้าที่เป็นตัวขยายสายโซ่ (Chain extender) และสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ผลิตจากบริษัท BASF Chemical Co., Ltd. มีลักษณะเป็นผลึกใส มีน้ำหนักโมเลกุล 6800 กรัมต่อโมล มีค่า Epoxy equivalent weight เท่ากับ 285 กรัมต่อโมล หลอมที่อุณหภูมิ 100-110 °C (จากการหาจุดหลอมเหลวด้วยหลอด capillary)



ภาพที่ 3.7 โครงสร้างทางเคมีของ Joncryl® ADR 4368 โดยที่ R₁ ถึง R₅ เป็น H, CH₂ หรือหมู่ alkyl [24]

3.1.8. Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene (Perkadox® 14S) มีลักษณะเป็นผงสีขาว มีปริมาณเปอร์ออกไซด์ 40% โดยน้ำหนัก ส่วนองค์ประกอบอื่นเป็น CaCO₃ และ SiO₂ ผลิตจากบริษัท Akzo Nobel ประเทศไทย ใช้เป็นสารที่ทำให้เกิด free radical บนสายโซ่ PLA ให้มีความรีแอกทีฟมากขึ้น



ภาพที่ 3.8 โครงสร้างทางเคมีของ Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene

3.1.9. คลอโรฟอร์ม (Chloroform) ใช้เป็นตัวทำละลาย PLA

3.1.10. ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane) ใช้เป็นตัวทำละลาย PLA

3.1.11. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) ใช้เป็นตัวทำละลาย PLA ในการทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography

3.1.12. เอทานอล (Ethanol) ใช้ในการตกตะกอน PLA และ TPS

3.1.13. ไดเมทิล ซัลฟอกไซด์ (Dimethyl Sulfoxide, DMSO) ใช้เป็นตัวทำละลาย TPS

3.1.14. ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein) ใช้เป็นอินดิเคเตอร์ (indicator) ในการไตเตรต

3.1.15. โพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) ใช้เป็นสาร titrand ในการไตเตรต และทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่บนสายโซ่โมเลกุล PLA

3.1.16. กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) ใช้เป็นสาร titrant ในการไตเตรตกับ KOH ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่บนสายโซ่โมเลกุล PLA

3.2. เครื่องมือที่ใช้ผสมและขึ้นรูป

3.2.1 เครื่องผสมภายในแบบปิด (Internal mixer) รุ่น MX 105-D40L50 จากบริษัทเจริญทัศน์ ประเทศไทย

3.2.2 เครื่องอัดรีดเกลียวทวนแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) รุ่น HRJ-25 มีค่า L/D เท่ากับ 40 จากบริษัท Enmach Co., Ltd. ประเทศจีน

3.2.3 เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding) รุ่น PR10-W300L350 จากบริษัทเจริญทัศน์ ประเทศไทย

3.2.4 เครื่องฉีดพลาสติก (Injection molding machine) รุ่น HYF-350 จากบริษัท Ningbo Jiangdong Xiazhou Plastic Industry Co., Ltd. ประเทศจีน

3.3. เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์

3.3.1 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR) รุ่น ADVANCE III HD จากบริษัท Bruker Optic ประเทศเยอรมัน

3.3.2 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) รุ่น Vertex 70 จากบริษัท Bruker Optic ประเทศเยอรมัน

3.3.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) รุ่น MIRA3 จากบริษัท TESCAN ประเทศสาธารณรัฐเช็ก

3.3.4 เครื่องทดสอบดัชนีการไหล (Melt Flow Indexer) รุ่น Plastometer: MFR1 จากบริษัทเจริญทัศน์ ประเทศไทย

3.3.5 เครื่องมือศึกษาสมบัติเชิงกลแบบไดนามิก (Dynamic mechanical analyzer, DMA) รุ่น MCR 302 จากบริษัท Anton Paar ประเทศไทย

3.3.6 เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC) รุ่น Breeze 2 HPLC system จากบริษัท Waters ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3.7 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) รุ่น Pyris I จากบริษัท Perkin Elmer ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3.8 เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยืด (Universal Testing Machine) รุ่น 5659 จากบริษัท Instron Engineering Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.4. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.4.1 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างมาเลอิกแอนไฮไดรต์กับเทอร์โมพลาสติกสตา์ช และผลของมาเลอิกแอนไฮไดรต์ต่อความหนืดของเทอร์โมพลาสติกสตา์ช

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตา์ชเริ่มจาก นำแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านการอบมาผสมกับกลีเซอรอล พร้อมกับกรดซิตริก มาเลอิกแอนไฮไดรต์และ EVA โดยปริมาณของสารเคมีแสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ผสมจนสารทั้งหมดมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) จะได้ Premix starch จากนั้นตั้งทิ้งไว้ในถุงซิปลเป็นเวลา 1 คืนที่อุณหภูมิห้อง นำ Premix starch แต่ละสูตรมาผสมด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิดที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 12 นาที โดยใช้ความเร็วรอบการหมุนของใบกวนเท่ากับ 80 rpm บันทึกและศึกษาค่าแรงบิดระหว่างการผสมของเทอร์โมพลาสติกสตา์ช จากนั้นนำเทอร์โมพลาสติกสตา์ชที่ได้มาบดด้วยเครื่องบด (grinder) แล้วนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C

ตารางที่ 3.1 แสดงสัดส่วนของสารเคมีในการทำเทอร์โมพลาสติกสตา์ช

สูตรของ TPS	แป้งมัน สำปะหลัง ธรรมชาติ (g)	กลีเซอรอล (phr)	กรดซิตริก (phr)	มาเลอิก แอนไฮไดรต์ (phr)	EVA (phr)
Nt100/Gly30	100	30	-	-	-
Nt100/Gly30/M0.1	100	30	-	0.1	-
Nt100/Gly30/M0.5	100	30	-	0.5	-
Nt100/Gly30/M1.0	100	30	-	1.0	-
Nt100/Gly30/M1.5	100	30	-	1.5	-
Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5	100	30	1.0	0.1	5
Nt100/Gly30/C1.0/M0.5/E5	100	30	1.0	0.5	5
Nt100/Gly30/C1.0/M1.0/E5	100	30	1.0	1.0	5
Nt100/Gly30/C1.0/M1.5/E5	100	30	1.0	1.5	5

หมายเหตุ Nt หมายถึงแป้งมันสำปะหลัง, Gly หมายถึงกลีเซอรอล, C หมายถึงกรดซิตริก, M หมายถึงมาเลอิกแอนไฮไดรต์ และ E หมายถึง EVA

3.4.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ซที่มีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ด้วยเทคนิค Proton-nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$)

เทอร์โมพลาสติกสตาร์ซที่นำมาทดสอบประกอบไปด้วย 2 สูตรคือ Nt100/Gly30 และ Nt100/Gly30/M1.0 ซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติกสตาร์ซที่มีองค์ประกอบแค่แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ กลีเซอรอลและมาเลอิกแอนไฮไดรด์เท่านั้น โดยก่อนวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จะนำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ซมาทำให้บริสุทธิ์ก่อนเพื่อกำจัดมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ซออกไป ด้วยการนำไปละลายในตัวทำละลาย DMSO จนหมด จากนั้นนำสารละลายไปตกตะกอนในเอทานอล ล้างตะกอนที่ได้ และนำตะกอนไปอบไล่เอทานอลที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลาข้ามคืน นำตะกอนที่ผ่านการอบแล้วปริมาณ 3-5 มิลลิกรัมมาละลายในตัวทำละลาย DMSO- d_6 จนหมดแล้วจึงนำไปทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

3.4.1.2 ศึกษาผลของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อค่า Intrinsic viscosity ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ซด้วยเครื่อง Ubbelohde viscometer

เทอร์โมพลาสติกสตาร์ซที่ทดสอบประกอบไปด้วย Nt100/Gly30, Nt100/Gly30/M0.1, Nt100/Gly30/M0.5, Nt100/Gly30/M1.0 และ Nt100/Gly30/M1.5 ซึ่งมีองค์ประกอบแค่แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ กลีเซอรอลและมาเลอิกแอนไฮไดรด์ โดยวิธีการวิเคราะห์เป็นไปตามงานวิจัยของ R. Shi และคณะ [15] การทดสอบเริ่มจากนำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ซมาละลายในตัวทำละลาย DMSO ให้มีความเข้มข้น 4 g/dL แล้วจึงนำไปทดสอบด้วยเครื่อง Ubbelohde viscometer ที่อุณหภูมิ 40 °C จับเวลาที่ตัวทำละลาย DMSO และสารละลายใช้ในการไหลออกจากกระเปาะของ Ubbelohde viscometer ค่า Intrinsic viscosity ($[\eta]$) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1 [15]

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)}}{c} \quad (\text{สมการที่ 3.1})$$

โดยที่	$[\eta]$	คือค่า Intrinsic viscosity (dL/g)
	η_r	คือค่า Relative viscosity สามารถคำนวณได้จากสมการ $\eta_r = \eta_t/\eta_0$
	η_{sp}	คือค่า Specific viscosity สามารถคำนวณได้จากสมการ $\eta_{sp} = \eta_r - 1$
	η_t	คือค่าความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ (s)
	η_0	คือค่าความหนืดของตัวทำละลาย DMSO (มีค่าเท่ากับ 485 s)
	C	คือค่าความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ (g/dL)

3.4.1.3 ศึกษาสมบัติทางรีโอโลยี (Rheological properties) ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ทดสอบประกอบไปด้วย Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5, Nt100/Gly30/C1.0/M0.5/E5, Nt100/Gly30/C1.0/M1.0/E5 และ Nt100/Gly30/C1.0/M1.5/E5 โดยชิ้นงานที่นำมาทดสอบได้จากการนำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ผ่านการอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C แล้วไปทำการขึ้นรูปเป็นรูปทรงเหรียญด้วยเครื่องอัดขึ้นรูป โดยใช้อุณหภูมิ 150 °C เวลา pre-heat 6 นาที เวลาที่ใช้กดอัด 1 นาที โดยสมบัติทางรีโอโลยี จะทำการศึกษาด้วยเครื่อง DMA ในโหมดการทดสอบ Frequency sweep ที่อุณหภูมิ 190 °C ช่วงความถี่ (angular frequency) 0.1 ถึง 100 rad/s

3.4.2 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้แก่ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend

การสังเคราะห์ PLA-g-MA ในงานวิจัยนี้ ทำผ่านกระบวนการหลอมผสม (melt mixing) ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิดที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 10 นาที ใช้ความเร็วรอบการหมุนของใบกวน 60 rpm โดยใช้สาร Perkadox[®] 14S ปริมาณ 0.5 phr เทียบกับน้ำหนัก PLA เป็นสารเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiator) และใช้ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 5 phr เทียบกับน้ำหนัก PLA นำ PLA-g-MA ที่สังเคราะห์ได้มาทำให้บริสุทธิ์ก่อนเพื่อกำจัดมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากับ PLA ด้วยการนำไปละลายในตัวทำละลาย Chloroform จนหมด จากนั้นนำสารละลายไปตกตะกอนในเอทานอลล้างตะกอนที่ได้ และนำตะกอนไปอบไล่เอทานอลที่เหลืออยู่ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลาข้ามคืน

3.4.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) ที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค Proton-nuclear magnetic resonance (¹H-NMR)

นำเม็ด PLA-g-MA ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้วปริมาณ 8-10 มิลลิกรัมมาละลายในตัวทำละลายละลาย d-Chloroform (CDCl₃) จนหมดแล้วจึงนำไปทดสอบด้วยเทคนิค ¹H-NMR

3.4.2.2 การหาเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดด้วยเทคนิคการไตเตรตแบบย้อนกลับ (back titration)

นำตะกอน PLA-g-MA ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้วปริมาณ 0.5 กรัม มาละลายในตัวทำละลาย Chloroform ปริมาตร 100 มิลลิลิตรจนหมด หยดฟีนอล์ฟทาเลอีนที่ใช้เป็นสารอินดิเคเตอร์ลงไป จากนั้นเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอล (KOH/EtOH) ที่มีความเข้มข้น 0.02 N ลงไปในสารละลาย PLA ใน Chloroform ให้มีปริมาณมากเกินไป (excess) จะได้สารละลายสี

ชมพูอมม่วง เขย่าให้ KOH ทำปฏิกิริยากับหมู่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่บนสายโซ่ของ PLA จากนั้นนำไปไตเตรตกับกรดไฮโดรคลอริกในเอทานอล (HCl/EtOH) ที่มีความเข้มข้น 0.02 N จนถึงจุดยุติ จะได้สารละลายที่ไม่มีสี ซึ่งเปอร์เซ็นต์การติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่พอลิแลคติกแอซิด (Degree of grafting) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2 [25]

$$G = \frac{(V_{\text{KOH}}N_{\text{KOH}} - V_{\text{HCl}}N_{\text{HCl}}) - M_0}{2W} \times 98.06 \times 100\% \quad (\text{สมการที่ 3.2})$$

โดยที่	G	หมายถึง Degree of grafting (%)
	V	หมายถึงปริมาตรของ KOH/EtOH ที่เติมลงไปในการไตเตรตในคลอโรฟอร์ม และ ปริมาตรของ HCl/EtOH ที่ใช้จนถึงจุดยุติ (L)
	N	หมายถึงความเข้มข้นของ KOH/EtOH และ HCl/EtOH (mol/L)
	M ₀	หมายถึง V _{KOH} N _{KOH} -V _{HCl} N _{HCl} ของ PLA (blank test) (mol)
	W	หมายถึงน้ำหนักของสารตัวอย่างที่นำมาไตเตรต (g)

3.4.3 การเปรียบเทียบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาเรช (PLA/TPS blends) ที่ถูกเบลนด์ด้วยระบบที่แตกต่างกัน

การเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกสตาเรชในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาวิธีการเตรียม 2 ระบบที่มีการใช้ชนิดของสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) แตกต่างกันคือ ระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ใช้ PLA-g-MA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ และระบบ One-step reactive blend ที่ใช้ Joncryl® ADR4368 และสาร Perkadox® 14S เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยการเบลนด์ทั้ง 2 ระบบจะไม่มีเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาเรชก่อน แต่จะใช้แป้งที่ผ่านการหมักกับกลีเซอรอล กรดซิตริก มาเลอิกแอนไฮไดรด์และ EVA พร้อมกับอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลาหนึ่งคืนแล้ว มาเบลนด์กับ PLA เลย

การเตรียม PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend จะนำ Premix starch และ PLA ที่ผ่านการอบแล้วมา Premix กันในถุงซิปก่อน จากนั้นนำไปป้อนลงเครื่องผสมภายในแบบปิดที่อุณหภูมิ 190 °C ความเร็วรอบการหมุนของใบกวน 60 rpm เป็นเวลา 10 นาที โดยระหว่างการป้อน PLA และ Premix starch นั้น จะเติม PLA-g-MA ที่กำจัดสิ่งเจือปนและผ่านการอบแล้วลงไป โดยการป้อน PLA, Premix starch และ PLA-g-MA ใช้เวลาไม่เกิน 4 นาที และสัดส่วนของสารเคมีที่ใช้แสดงในตารางที่ 3.2

การเตรียม PLA/TPS blends ในระบบ One-step reactive blend จะนำ Premix starch และ PLA ที่ผ่านการอบแล้วมา Premix กันในถุงซิปปพร้อม กับ Joncryl[®]ADR4368 และ Perkadox[®]14S ด้วย จากนั้นนำไปป้อนลงในเครื่องผสมภายในแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 °C ความเร็วรอบการหมุนของใบกวน 60 rpm เป็นเวลา 10 นาที โดยสัดส่วนของสารเคมีใช้แสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงสัดส่วนของสารเคมีใน PLA/TPS blends

ระบบการเบลนด์	Sample	PLA (wt.%)	Premix starch (wt.%)	PLA-g-MA (phr)	Joncryl [®] ADR4368 (phr)	Perkadox [®] 14S (phr)
	Neat PLA	100	-	-	-	-
ไม่ได้เติมสาร compatibilizer	70P/30T ₁	70	30	-	-	-
Two-step compatibilizer reactive blend	70P/30T ₁ /PgM(2)	70	30	2	-	-
	70P/30T ₁ /PgM(4)	70	30	4	-	-
	70P/30T ₁ /PgM(6)	70	30	6	-	-
One-step reactive blend	70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	70	30	-	1.0	0.1
	70P/30T ₂ /J(1.0)/Per(0.1)	70	30	-	1.0	0.1
	70P/30T ₃ /J(1.0)/Per(0.1)	70	30	-	1.0	0.1
	70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	70	30	-	1.5	0.1
	70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	70	30	-	2.0	0.1

หมายเหตุ P หมายถึง PLA, PgM หมายถึง PLA-g-MA, J หมายถึง Joncryl[®] ADR4368, Per หมายถึง Perkadox[®]14S, T₁ หมายถึงสูตรของ Premix starch ที่มีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5, T₂ หมายถึงสูตรของ Premix starch ที่มีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.5/E5 และ T₃ หมายถึงสูตรของ Premix starch ที่มีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M1.0/E5

3.4.4 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (PLA/TPS blends) ในเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่

จากการเปรียบเทียบความหนืด สมบัติความเข้ากันได้และสมบัติเชิงกลของ PLA/TPS blends จากตอนที่ 3.4.3 จึงได้เลือกสูตรของ PLA/TPS blends ในระบบ One-step reactive blend และใช้สูตรของ Premix starch เป็น T₁ มาทำการเบลนด์ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ โดยการเตรียม PLA/TPS blends เริ่มจากการนำ Premix starch สูตร T₁ กับ PLA ที่ผ่านการอบที่ 60 °C เป็นเวลา 1 คืนแล้วมาทำการ Premix กันในถุงซิปล พร้อมกันกับ Joncryl[®] ADR4368 และ Perkadox[®]14S ตามสัดส่วนที่แสดงในตารางที่ 3.3 จากนั้นนำไปเบลนด์ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนแบบสกรูคู่ โดยอุณหภูมิตั้งแต่ส่วนป้อนเม็ดจนถึงส่วนของหัวตายมีค่า 110, 130, 150, 160, 170, 175, 180, 180, 175 และ 175 °C ใช้ความเร็วรอบการหมุนของสกรู 500 rpm เส้น extrudate ที่ออกมาจากหัวตายจะถูกหล่อเย็นด้วยน้ำแล้วเข้าสู่เครื่องตัดจนได้เป็นเม็ด (Pellet) นำ Pellet ไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงานรูปทรงดัมเบลล์ (dumbbell) ตามมาตรฐาน ASTM D638 type I ด้วยเครื่องฉีดพลาสติก โดยอุณหภูมิที่ใช้ตั้งแต่ส่วนป้อนเม็ดจนถึงส่วนฉีดเท่ากับ 180, 185 และ 190 °C ขนาดการฉีด (Shot size) เท่ากับ 85 มิลลิเมตรใช้ความดันในการฉีด (Injection pressure) เท่ากับ 95 bar ความดันคงไว้ (Holding pressure) เท่ากับ 65 bar และฟลักซ์การฉีด 70-85%

ตารางที่ 3.3 แสดงสัดส่วนของสารเคมีในพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ถูกเบลนด์ด้วยเครื่อง Twin screw extruder

Sample	PLA (wt.%)	Premix starch (wt.%)	Joncryl [®] ADR4368 (phr)	Perkadox [®] 14S (phr)
Neat PLA	100	-	-	-
70P/30T ₁	70	30	-	-
70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	70	30	1.0	0.1
70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	70	30	1.5	0.1
70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	70	30	2.0	0.1

หมายเหตุ P หมายถึง PLA, J หมายถึง Joncryl[®] ADR4368, Per หมายถึง Perkadox[®]14S และ T₁ หมายถึงสูตรของ Premix starch ที่มีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5

3.4.5 การทดสอบและพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์เบลนดระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาเรช (PLA/TPS blends)

3.4.5.1 การศึกษาค่าดัชนีการไหล (Melt flow index) ของ PLA/TPS blends

นำเม็ดคอมพาวด์ของ PLA/TPS blends มาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C จากนั้นหาค่าดัชนีการไหลด้วยเครื่อง Melt flow indexer ตามมาตรฐาน ASTM D1238 ที่อุณหภูมิ 190 °C น้ำหนักที่ใช้กด 2.16 กิโลกรัม และใช้เวลาในการ Pre-heat 5 นาที

3.4.5.2 การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ใน PLA/TPS blends ด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC)

นำเม็ดคอมพาวด์ของ PLA/TPS blends มาสกัดเพื่อเอาเฟสของ TPS ออกด้วยการทำ Soxhlet extraction เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย จะได้เฟสของสารละลาย PLA ในคลอโรฟอร์ม และเฟสของตะกอน TPS กรองสารละลายที่ได้จากนั้นนำส่วนของสารละลายไปทำการตกตะกอน (Precipitation) ในเอทานอล นำตะกอน PLA ที่ได้ไปอบไล่ความชื้น จากนั้นนำตะกอน PLA ปริมาณ 10 มิลลิกรัม ไปละลายในตัวทำละลาย Tetrahydrofuran (THF) ปริมาตร 3 มิลลิลิตร แล้วจึงนำไปทดสอบด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC) โดยใช้คอลัมน์ THF เป็นเวลา 30 นาที

3.4.5.3 การศึกษาปฏิกิริยาทางเคมีระหว่าง PLA และ TPS ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

นำเม็ดคอมพาวด์ของ PLA/TPS blends มาสกัดเพื่อเอาเฟสของ TPS ออกด้วยการทำ Soxhlet extraction โดยใช้วิธีเดียวกับข้อ 3.4.5.2 นำตะกอน PLA ที่ได้ไปล้างด้วยตัวทำละลาย Dimethyl sulfoxide (DMSO) เพื่อล้างส่วนของสตาเรชที่ติดกับ PLA ออก ทำการอบไล่ความชื้นและนำตะกอน PLA 5-8 มิลลิกรัมไปละลายในตัวทำละลาย d-Chloroform จนหมด แล้วจึงนำไปทดสอบ $^1\text{H-NMR}$

3.4.5.4 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends

ชิ้นงานที่นำมาศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา จะถูกแช่ในไนโตรเจนเหลวจนแข็งตัว จากนั้นนำไปทุบให้เกิดการแตกหัก (Cryo-fracture) นำชิ้นงานที่แตกหักไปเคลือบด้วยแพลตินัม แล้วจึงนำไปศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) โดยใช้กำลังขยายสูงสุด 10000 เท่า ความต่างศักย์ (Acceleration voltage) 5.0 kV

3.4.5.5 การศึกษาลักษณะการละลายใน Dichloromethane ของ PLA/TPS blends ผ่านเทคนิค Molau test

นำเม็ดคอมพาวด์ของ PLA/TPS blends ปริมาณ 0.5 กรัมไปละลายในตัวทำละลาย Dichloromethane ที่ไว้เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นบันทึกภาพด้วยกล้องถ่ายภาพแล้วศึกษาลักษณะการละลายของ PLA/TPS blends ใน Dichloromethane

3.4.5.6 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PLA/TPS blends ด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)

นำเม็ดคอมพาวด์ของ PLA/TPS blends ปริมาณ 8-12 มิลลิกรัม มาศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ในโหมดการทดสอบแบบ Non-isothermal แบบ Heat-Cool-Heat โดยขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 จะเพิ่มอุณหภูมิจาก 30 °C ไปจนถึง 180 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C ต่อนาที ส่วนขั้นตอนการหล่อเย็นจะลดอุณหภูมิจาก 180 °C ถึง 30 °C ด้วยอัตราการหล่อเย็น 5 °C ต่อนาที

3.4.5.7 การศึกษาสมบัติรีโอโลยี (Rheological property) ของ PLA/TPS blends

นำเม็ดคอมพาวด์ของ PLA/TPS blends ไปขึ้นรูปเป็นรูปทรงเหรียญขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร ความหนา 1 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูป ที่อุณหภูมิ 190 °C เวลา pre-heat 6 นาที เวลาที่ใช้กดอัด 1 นาที จากนั้นนำไปศึกษาสมบัติทางการไหลด้วยเครื่อง DMA ในโหมดการทดสอบ Frequency sweep ที่อุณหภูมิ 190 °C ช่วงความถี่ (angular frequency) 0.1 ถึง 100 rad/s

3.4.5.8 การศึกษาสมบัติการดึงยึด (Tensile property) ของ PLA/TPS blends

การศึกษสมบัติการดึงยึดของ PLA/TPS blends ที่ถูกขึ้นรูปจากเครื่องอัดขึ้นรูปและเครื่องฉีดพลาสติก จะศึกษาผ่านการทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine โดยชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปจากเครื่องอัดขึ้นรูปจะมีลักษณะเป็นดัมเบลล์ (Dumbbell) ตามมาตรฐาน ASTM D638 type V ที่มีความยาวเกจ (gauge length) 17 มิลลิเมตร และชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปจากเครื่องฉีดพลาสติกจะมีลักษณะเป็นดัมเบลล์ (Dumbbell) ตามมาตรฐาน ASTM D638 type I ที่มีความยาวเกจ (gauge length) 57 มิลลิเมตร โดยการทดสอบสมบัติการดึงยึดจะทดสอบภายใต้อัตราการดึง 1 มิลลิเมตรต่อนาที ใช้ขนาด Load cell 5 kN

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

โดยทั่วไปแล้ว พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (PLA) และเทอร์โมพลาสติกสตาเรช (TPS) มีความไม่เข้ากัน เนื่องจาก PLA มีความเป็นไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) และ TPS มีความเป็นไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic) จึงทำให้เกิดความแตกต่างของความเป็นขั้วที่มาก ประกอบกับ TPS มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง จึงทำให้มีความแตกต่างของความหนืดระหว่าง PLA และ TPS ด้วย ในงานวิจัยนี้จึงมีการลดน้ำหนักโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาเรชด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ และการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) ในการเบลนด์ระหว่าง PLA และ TPS โดยขั้นตอนงานวิจัยแบ่งออกเป็น 4 ตอนดังนี้

ตอนที่ 1 การลดน้ำหนักโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาเรช โดยองค์ประกอบของ TPS ประกอบไปด้วยกลีเซอรอลปริมาณ 30 phr, กรดซิตริกปริมาณ 1.0 phr, Ethylene vinyl acetate (EVA) ปริมาณ 5 phr และมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 phr จากนั้นศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างมาเลอิกแอนไฮไดรด์และ TPS จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดของ TPS ด้วยการทำ Ubbelohde viscometer และศึกษาสมบัติทางรีโอโลยี

ตอนที่ 2 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ใน PLA/TPS blends โดยใช้สารเริ่มต้นปฏิกิริยา (Initiator) เป็นสารเปอร์ออกไซด์ (Perkadox 14S) ปริมาณ 0.5 phr และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ปริมาณ 5.0 phr เทียบกับน้ำหนัก PLA 100 กรัม การสังเคราะห์ทำผ่านกระบวนการหลอมผสม (melt mixing) จากนั้นทำการหาปริมาณที่มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์ติดบน PLA (Degree of grafting) ด้วยเทคนิค Back titration และพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PLA-g-MA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

ตอนที่ 3 การเปรียบเทียบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ TPS (PLA/TPS blends) ที่ถูกเบลนด์ในระบบที่แตกต่างกัน 2 ระบบ คือระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ใช้ PLA-g-MA ที่สังเคราะห์จากตอนที่ 2 เป็น compatibilizer และระบบ One-step reactive blend ที่ใช้ Joncryn และสารเปอร์ออกไซด์ (Perkadox) เป็น compatibilizer โดยการเตรียม PLA/TPS blends จะไม่มีการทำ TPS ก่อนแต่จะนำแบ่งที่หมักกับกลีเซอรอล, กรดซิตริก, มาเลอิกแอนไฮไดรด์ และ EVA ที่อุณหภูมิ 60 °C (Premix starch) เป็นเวลา 1 คืน มาเบลนด์กับ PLA เลย จากนั้นทำการศึกษาค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ (Torque value) จากเครื่องผสมภายในแบบปิด, ศึกษาค่าดัชนีการไหล, ศึกษาผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ด้วยเทคนิค GPC, ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง PLA และ TPS, ลักษณะทางสัญญาณ

วิทยา, ลักษณะการละลายของ PLA/TPS blends (Molau test), สมบัติการดึงยืดและสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

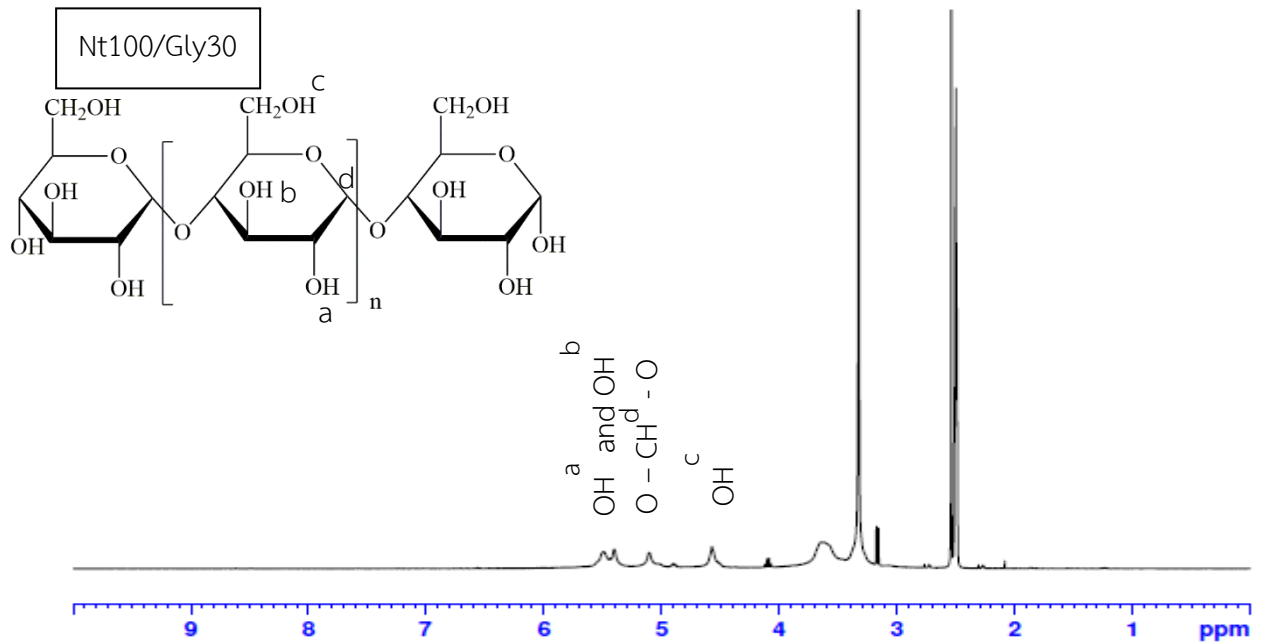
ตอนที่ 4 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ TPS ด้วยเครื่อง Twin screw extruder ศึกษาค่าดัชนีการไหล, ลักษณะทางสัณฐานวิทยา, ลักษณะการละลายของ PLA/TPS blends (Molau test), และสมบัติทางรีโอโลยี จากนั้นขึ้นรูปเป็นรูปทรง dumbbell ตามมาตรฐาน ASTM D638 type I ด้วยเครื่อง Injection molding ทำการศึกษาสมบัติการดึงยืด ซึ่งชิ้นงานที่นำมาทดสอบสมบัติการดึงยืดจะถูกควบคุมสถานะ (Aging) ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 45% อุณหภูมิ 27 °C เป็นเวลา 1 คืนก่อนนำมาทดสอบ

4.1 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างมาเลอิกแอนไฮไดรต์กับเทอร์โมพลาสติกสตาโรล และผลของมาเลอิกแอนไฮไดรต์ต่อความเหนียวของเทอร์โมพลาสติกสตาโรล

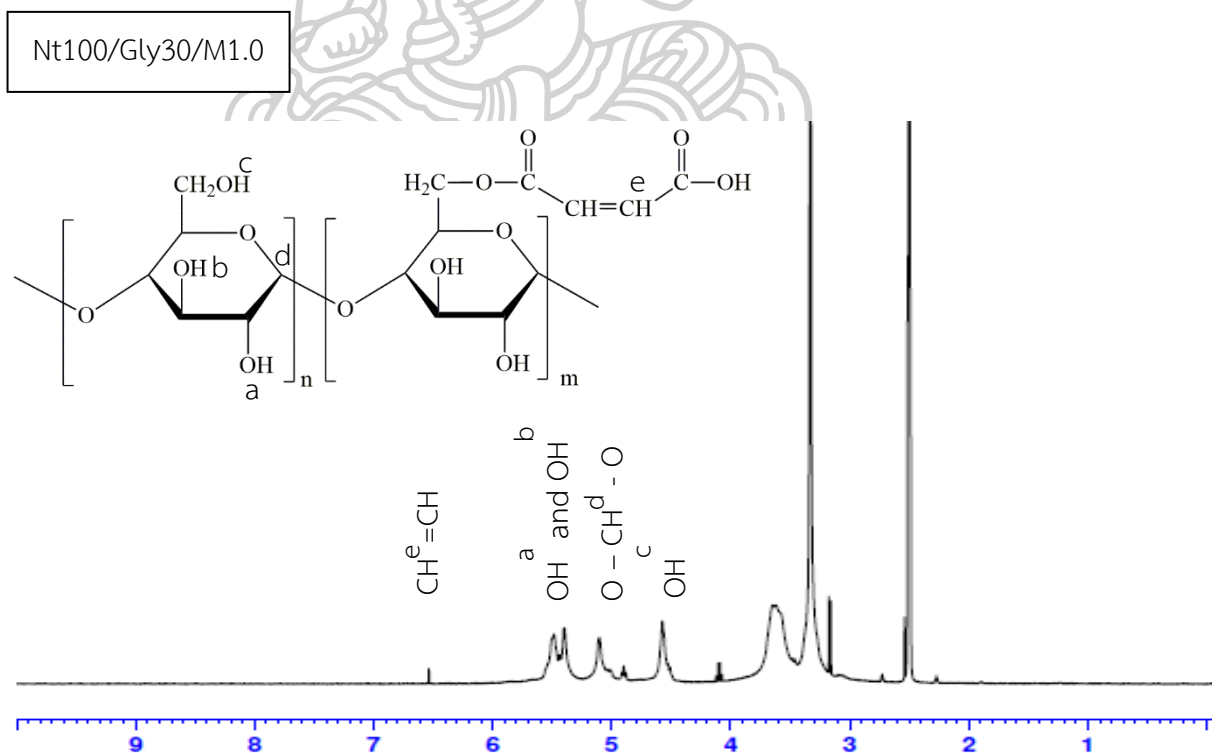
เทอร์โมพลาสติกสตาโรลในงานวิจัยนี้ถูกเตรียมผ่านกระบวนการหลอมผสม (melt mixing) ด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 110 °C ความเร็วรอบการหมุนของใบกวน (blade) 80 รอบต่อนาที โดยใช้กลีเซอรอลเป็นสารพลาสติกไซเซอร์ .ใช้กรดซิติริกและมาเลอิกแอนไฮไดรต์ในการลดน้ำหนักโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาโรล และใช้ Ethylene vinyl acetate เป็นสารช่วยในการขึ้นรูป (Processing aid)

4.1.1 การศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างมาเลอิกแอนไฮไดรต์ และเทอร์โมพลาสติกสตาโรล

เทอร์โมพลาสติกสตาโรล Nt100/Gly30 และ Nt100/Gly30/M1.0 ซึ่งมีองค์ประกอบเป็นแป้งมันสำปะหลัง กลีเซอรอล และมาเลอิกแอนไฮไดรต์ โดยการติดตามผลของการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรต์ ต่อโครงสร้างทางเคมีของ TPS ทำด้วยเทคนิค Proton-Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) และให้ผลการทดสอบดังนี้

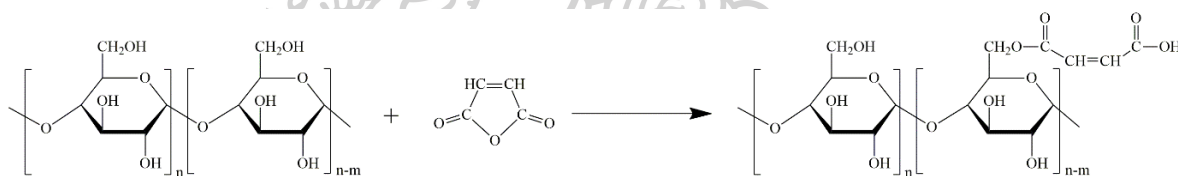


ภาพที่ 4.1 แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectra ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ซที่ไม่ได้เติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Nt100/Gly30)



ภาพที่ 4.2 แสดง $^1\text{H-NMR}$ spectra ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ซที่มีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Nt100/Gly30/M1.0)

จากภาพที่ 4.1 และ 4.2 ที่แสดงผลการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ ของ Nt100/Gly30 และ Nt100/Gly30/M1.0 ตามลำดับ พบว่าทั้ง 2 ตัวอย่างพบพีค Chemical shift ที่ตำแหน่งเดียวกัน 4 ตำแหน่ง คือตำแหน่งที่ 4.6, 5.4 และ 5.5 ppm ซึ่งเป็นพีค Chemical shift ที่สอดคล้องกับโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตำแหน่ง c, a และ b ตามลำดับ และตำแหน่งที่ 5.1 ppm เป็นพีค Chemical shift ที่สอดคล้องกับ Methine proton ของหมู่ CH (ตำแหน่ง d) [26, 27] แต่จะมีพีค Chemical shift แตกต่างกันที่ตำแหน่ง 6.5 ppm ซึ่งจะพบเมื่อเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงไป โดยเป็นค่า Chemical shift ที่สอดคล้องกับโปรตอนของหมู่ $-\text{CH}=\text{CH}-$ (ตำแหน่ง e) ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ตำแหน่งที่ 6 ของ TPS ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Raquez, J.M และคณะ [28] ที่ทำการศึกษา $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ maleated TPS และพบพีค Chemical shift ตำแหน่งที่ 6.5 ppm ที่แสดงถึง $-\text{CH}=\text{CH}-$ ซึ่งการมีพันธะคู่อยู่บนโมเลกุลของ TPS นั้นทำให้ TPS สามารถทำปฏิกิริยาต่อได้ สำหรับปฏิกิริยาระหว่าง TPS และมาเลอิกแอนไฮไดรด์จะเป็นการเปิดวงของมาเลอิกแอนไฮไดรด์แล้วเกิดพันธะเอสเทอร์กับคาร์บอนตำแหน่งที่ 6 ของ TPS ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวเรียกว่า Maleation reaction ซึ่งงานวิจัยหลายฉบับ [28-31] ได้แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง TPS และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ไว้ดังนี้



ภาพที่ 4.3 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ [26, 27]

4.1.2 ผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อน้ำหนักโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อน้ำหนักโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์ ผ่านการทำ Ubbelohde viscometer ที่อุณหภูมิ 40 °C ซึ่งผลจากการทำ Ubbelohde viscometer จะได้ค่า Intrinsic viscosity $[\eta]$ ซึ่งแปรผันตรงกับน้ำหนักโมเลกุลตามสมการ $[\eta] = KM^\alpha$ ของ Mark-Houwink equation โดยตัวอย่างที่ทดสอบได้แก่ Nt100/Gly30, Nt100/Gly30/M0.1, Nt100/Gly30/M0.5, Nt100/Gly30/M1.0 และ Nt100/Gly30/M1.5 ซึ่งค่า

Intrinsic viscosity ของ TPS สามารถคำนวณได้จากสมการ $[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{C}$ [15] และแสดงใน

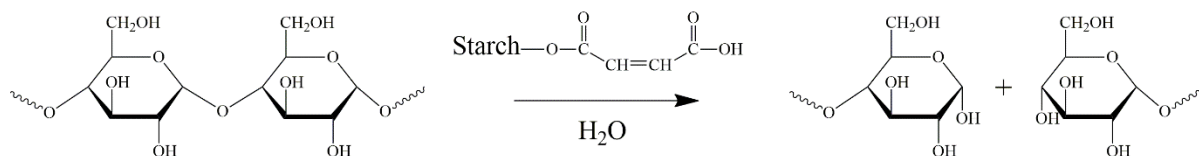
ตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการทดลองที่ได้จากการทำ Ubbelohde viscometer

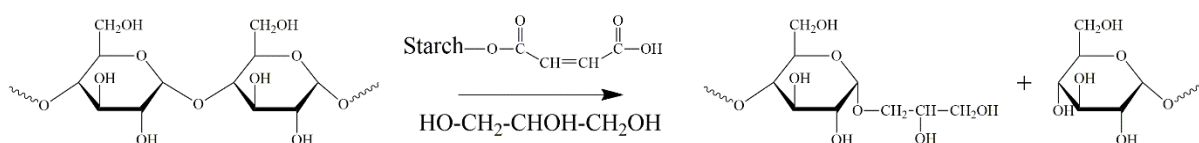
ตัวอย่างที่ทดสอบ	Intrinsic viscosity ที่อุณหภูมิ 40 °C (dL/g)
Nt100/Gly30	0.1260 ± 0.0016
Nt100/Gly30/M0.1	0.1030 ± 0.0015
Nt100/Gly30/M0.5	0.0453 ± 0.0011
Nt100/Gly30/M1.0	0.0280 ± 0.0017
Nt100/Gly30/M1.5	0.0264 ± 0.0015

ตารางที่ 4.1 แสดงค่า Intrinsic viscosity ที่อุณหภูมิ 40 °C ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่มีความเข้มข้น 4 g/dL โดยใช้ DMSO เป็นตัวทำละลาย จากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่อทำการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงไป 0.1 phr ค่า Intrinsic viscosity มีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ และเมื่อเพิ่มปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็น 0.5 และ 1.0 phr ค่า Intrinsic viscosity ก็มีค่าลดลงมากถึง 2.3 และ 4.5 เท่าตามลำดับ เมื่อเทียบกับ TPS ที่ไม่ได้เติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ แสดงให้เห็นว่าปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่เพิ่มมากขึ้นจนถึง 1.0 phr ส่งผลต่อค่า Intrinsic viscosity เป็นอย่างมาก แต่เมื่อเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ จนถึง 1.5 phr ค่า Intrinsic viscosity กลับมีค่าลดลงเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jean-Marie Raquez และคณะ [28] ที่เมื่อเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์จนถึงค่าหนึ่งแล้วค่า Intrinsic viscosity จะมีการลดลงเล็กน้อย

การลดลงของค่า Intrinsic viscosity ของ TPS เมื่อเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์เกิดขึ้นเนื่องจาก TPS ถูกตัดสายโซ่จนมีน้ำหนักโมเลกุลที่น้อยลง งานวิจัยหลายฉบับ [28, 29, 31] ได้กล่าวว่าการตัดสายโซ่ของ TPS นั้นเกิดผ่านปฏิกิริยา Hydrolysis และ Glucosidation โดยมีหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกเปิดวง จากการเกิดปฏิกิริยา Maleation แล้วติดอยู่กับสายโซ่ TPS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid-catalyzed) โดยปฏิกิริยาจะเกิดที่ Glucosidic bond ของ TPS จนทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ TPS ลดลง ดังแสดงในภาพที่ 4.4 และ 4.5 และยิ่งพบอีกว่าการเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์จาก 1.0 เป็น 1.5 phr นั้นมีการลดลงของค่า Intrinsic viscosity เพียงแค่เล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่มากเกินไปจะไม่ช่วยให้สายโซ่ของ TPS ถูกตัดมากขึ้น



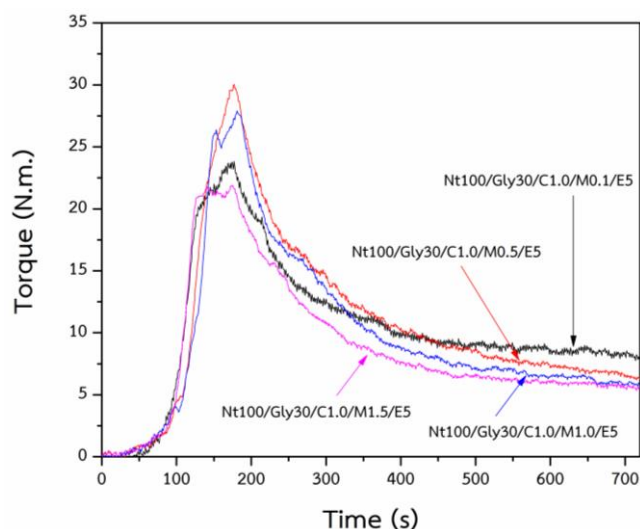
ภาพที่ 4.4 แสดงปฏิกิริยา Hydrolysis ระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับน้ำ โดยมีมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่กับสายโซ่ TPS จากการเกิดปฏิกิริยา Maleation แล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [28, 29, 31]



ภาพที่ 4.5 แสดงปฏิกิริยา Glucosidation ระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับกลีเซอรอล โดยมีมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่กับสายโซ่ TPS จากการเกิดปฏิกิริยา Maleation แล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [28, 29, 31]

4.1.3 ผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ในเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ต่อค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการผสมจากเครื่องผสมภายในแบบปิด

จากงานวิจัยของคุณกวิินทร์ กิรติพินิจ [3] ที่ทำการศึกษาผลของการเติมกรดซิตริก (0.5 ถึง 1.0 phr) และ EVA (5 ถึง 15 % โดยน้ำหนัก) ต่อค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการผสมของ TPS พบว่าปริมาณของกรดซิตริกและ EVA ที่แตกต่างกันไม่ส่งผลต่อค่าแรงบิดระหว่างการผสมของ TPS หรือแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (0.1 ถึง 1.0 phr) ค่าแรงบิดระหว่างการผสมของ TPS มีค่าลดลง และการเติมซิตริกและ EVA ยังช่วยให้ขึ้นรูปเป็นชิ้นงานเพื่อนำไปทดสอบสมบัติการดึงยึดได้ อีกทั้งกรดซิตริกและ EVA ยังทำหน้าที่เป็นสารพลาสติกไซเซอร์ร่วมอีกด้วย เนื่องจากมีค่า Young's modulus และ Tensile strength ลดลงแต่มีค่า Elongation at break เพิ่มขึ้น [15] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเติมกรดซิตริกและ EVA ลงไป โดยกำหนดปริมาณของกรดซิตริกและ EVA ไว้ที่ 1 และ 5 phr ตามลำดับ ร่วมกับกลีเซอรอลปริมาณ 30 phr และมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 phr จากนั้นนำไปผสมด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด ค่าแรงบิดระหว่างการผสมแสดงไว้ในภาพที่ 4.6

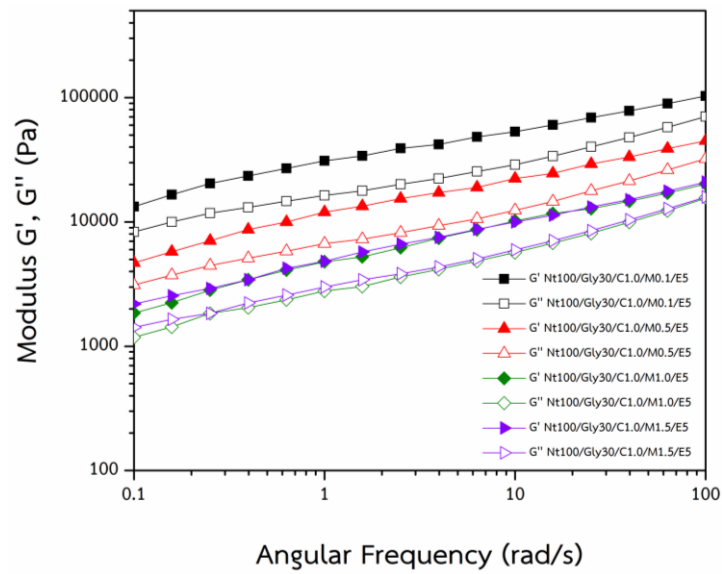


ภาพที่ 4.6 แสดงค่าแรงบิดระหว่างการผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่มีมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ปริมาณแตกต่างกันที่อุณหภูมิ 110 °C

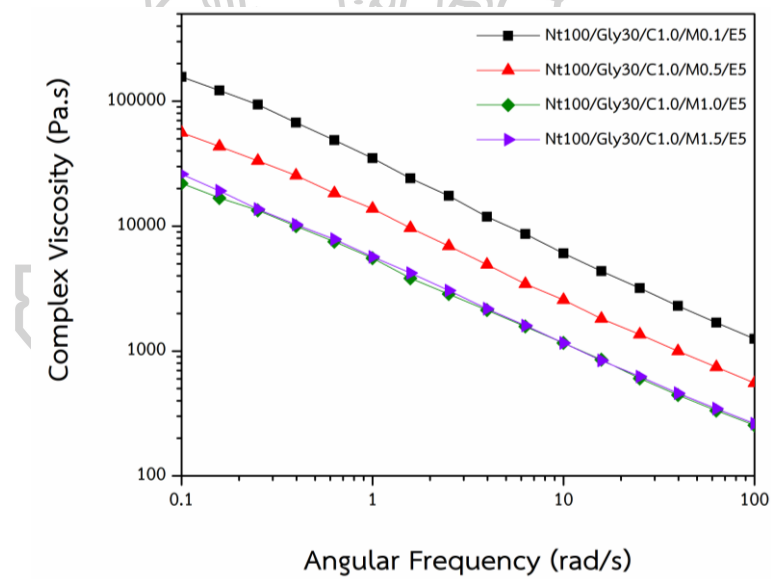
จากภาพที่ 4.6 ที่แสดงถึงค่าแรงบิดระหว่างการผสมในเครื่องผสมภายในแบบปิดของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่อุณหภูมิ 110 °C ระยะเวลาการผสมเท่ากับ 12 นาที โดยมีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงไปปริมาณ 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 phr ตามลำดับ พบว่า TPS ที่มีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 0.1 phr มีค่าแรงบิดในนาทีที่ 12 มากที่สุด และเมื่อเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็น 0.5 และ 1.0 phr ค่าแรงบิดในนาทีที่ 12 จะมีค่าลดลงตามลำดับ เนื่องจากมาเลอิกแอนไฮไดรด์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งให้เกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของ TPS (ภาพที่ 4.4) ทำให้ความหนืดระหว่างกระบวนการผสมลดลง ค่าแรงบิดที่ใช้จึงลดลงตามไปด้วย แต่เมื่อเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงไปจนถึง 1.5 phr ค่าแรงบิดในนาทีที่ 12 กลับมีค่าใกล้เคียงกับ TPS ที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 1.0 phr แสดงให้เห็นว่าการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ในปริมาณที่มากกว่า 1.0 phr ไม่มีอิทธิพลต่อการตัดสายโซ่โมเลกุลของ TPS ค่าแรงบิดระหว่างการผสมของ TPS ที่มีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงไป 1.0 และ 1.5 phr จึงมีค่าใกล้เคียงกัน

4.1.4 ผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ในเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชต่อค่า Complex modulus และค่า Complex viscosity ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

การศึกษาค่า Complex modulus และค่า Complex viscosity ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจะใช้เครื่อง DMA ในโหมดการทดสอบ Frequency sweep ที่อุณหภูมิ 190 °C ช่วงความถี่ (angular frequency) 0.1 ถึง 100 rad/s ผลการทดสอบแสดงในภาพที่ 4.7 และ 4.8 และตารางที่ 4.2 และ 4.3



ภาพที่ 4.7 แสดงค่า Storage modulus (G') และ Loss modulus (G'') ของเทอร์โมพลาสติก
สตาร์ซัสตรต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 190 °C



ภาพที่ 4.8 แสดงความหนืดเชิงซ้อนที่ขึ้นกับความถี่ของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ซัสตรต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ
190 °C

ตารางที่ 4.2 แสดงค่า Storage modulus (G') และ Loss modulus (G'') ของเทอร์โมพลาสติกโอสไตรต่างๆ ที่อุณหภูมิ 190 °C

อัตรา TPS ความถี่ เชิงมุม (rad/s)	Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5		Nt100/Gly30/C1.0/M0.5/E5		Nt100/Gly30/C1.0/M1.0/E5		Nt100/Gly30/C1.0/M1.5/E5	
	G' (Pa)	G'' (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)
100	103000	70500	45000	32200	20200	15600	20900	15900
63.1	89700	57800	38900	26200	17100	12300	17700	12800
39.8	78200	47900	33400	21400	14700	9940	15100	10400
25.1	69200	40200	29300	17800	12800	8120	13200	8510
15.8	60300	33900	24600	14600	11700	6770	11300	7070
10	53200	28900	22400	12400	10200	5680	10000	5960
6.31	48400	25400	19000	10600	8650	4840	8750	5050
3.98	42000	22300	17200	9340	7400	4150	7520	4350
2.51	39100	20100	15400	8210	6210	3610	6640	3830
1.58	34000	17800	13400	7280	5240	3030	5730	3420
1	31000	16300	12000	6690	4790	2780	4820	3000
0.631	27000	14700	9980	5830	4100	2370	4240	2580
0.398	23400	13100	8710	5110	3430	2050	3430	2230
0.251	20400	11800	7060	4470	2830	1840	2920	1840
0.158	16600	10000	5770	3740	2240	1430	2550	1650
0.1	13300	8310	4680	3110	1850	1180	2190	1420

ตารางที่ 4.3 แสดงความหนืดเชิงซ้อนที่ขึ้นกับความถี่ของเทอร์โมพลาสติกสไตร์ซสูตรต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 190 °C

สูตร TPS ความถี่ เชิงมุม (rad/s)	Nt100/Gly30/ C1.0/M0.1/E5	Nt100/Gly30/ C1.0/M0.5/E5	Nt100/Gly30/ C1.0/M1.0/E5	Nt100/Gly30/ C1.0/M1.5/E5
100	1250	554	255	262
63.1	1690	743	334	346
39.8	2300	996	445	460
25.1	3190	1360	604	625
15.8	4360	1810	852	840
10	6050	2570	1160	1160
6.31	8650	3450	1570	1600
3.98	11900	4910	2130	2180
2.51	17500	6940	2860	3050
1.58	24200	9650	3820	4210
1	35000	13800	5540	5680
0.631	48700	18300	7510	7870
0.398	67400	25400	10000	10300
0.251	20400	7060	2830	2920
0.158	16600	5770	2240	2550
0.1	13300	4680	1850	2190

จากภาพที่ 4.7 และตารางที่ 4.2 ที่แสดงค่า Storage modulus (G') และ Loss modulus (G'') ของ TPS ที่มีปริมาณของกลีเซอรอล, กรดซิตริก และ EVA ปริมาณ 30, 1 และ 5 phr ตามลำดับ แต่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 phr ผลการทดสอบพบว่าทุกสูตรของ TPS ที่นำมาทดสอบนั้นมีค่า G' สูงกว่า G'' ในทุกช่วงของความถี่ที่ทดสอบ แสดงให้เห็นว่า TPS ในสภาวะการทดสอบนี้ยังมีสมบัติอยู่ใน Rubbery zone ซึ่งมีลักษณะเป็นของไหลหนืดที่มีความยืดหยุ่นสูง เนื่องจาก TPS อาจยังคงมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงอยู่ และลักษณะ

โครงสร้างทางเคมีเป็นกึ่งก้าน มีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่และมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง ทำให้เกิดการเกี่ยวพันกันของสายโซ่ (entanglement) TPS จึงแสดงพฤติกรรมแบบ Elasticity [23, 32] เมื่อพิจารณาค่า Complex viscosity ในภาพที่ 4.8 และตารางที่ 4.3 ของ TPS ที่อุณหภูมิ 190 °C ในช่วงความถี่ตั้งแต่ 0.1 ถึง 100 rad/s พบว่า TPS ทุกสูตรที่ถูกนำมาทดสอบแสดงพฤติกรรมแบบ Shear thinning โดยจะมีความหนืดลดลง เมื่อมีการให้ความถี่หรือ Shear rate ที่มากขึ้น และเป็นของไหลแบบ Non-newtonian ซึ่งมีความสอดคล้องกับค่า G' ที่มีค่ามากกว่า G'' ที่แสดงในภาพที่ 4.7 และตารางที่ 4.2

เมื่อเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์จาก 0.1 เป็น 0.5 และ 1.0 phr พบว่า TPS ยังคงแสดงพฤติกรรมแบบ Elasticity ในช่วงความถี่ที่ทำการทดสอบ แต่จะมีค่า G' , G'' และค่า Complex viscosity ที่ลดลงทุกช่วงความถี่ที่ทดสอบ เนื่องจากหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกเปิดวงออก แล้วติดกับโมเลกุล TPS เป็นตัวเร่งให้เกิดการตัดสายโซ่ของ TPS ทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์จนถึง 1.5 phr พบว่าค่า G' , G'' และค่า Complex viscosity มีค่าใกล้เคียงกับ TPS ที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 1.0 phr แสดงให้เห็นว่ามาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ปริมาณมากเกินไปไม่ได้ทำให้การตัดสายโซ่ของ TPS มากขึ้น อย่างไรก็ตามค่า Complex modulus (G' และ G'') และค่า Complex viscosity อาจไม่ตรงกับความเป็นจริง งานวิจัยของ Hongbo Li และคณะ [33] ที่ทดสอบสมบัติทางรีโอโลยีของ TPS ที่อุณหภูมิ 180 °C ได้กล่าวว่กลีเซอรอลที่ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์นั้นอาจมีการระเหยระหว่างการทดสอบสมบัติทางรีโอโลยี ทำให้ค่า Complex viscosity อาจมีค่าสูงขึ้นเนื่องจากการหายไปของพลาสติกไซเซอร์

เมื่อพิจารณาค่า Intrinsic viscosity (ตารางที่ 4.1), ค่าแรงบิดระหว่างการผสมในนาที่ที่ 12 (ภาพที่ 4.6), ค่า Complex modulus (G' และ G'') (ตารางที่ 4.2) และค่า Complex viscosity (ตารางที่ 4.3) ของ TPS ที่มีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ปริมาณแตกต่างกัน 0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 phr พบว่า TPS จะมีค่า Intrinsic viscosity, ค่าแรงบิดระหว่างการผสม, ค่า Complex modulus และค่า Complex viscosity ลดลงเมื่อปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.5 และ 1.0 phr ตามลำดับเนื่องจาก TPS ถูกตัดสายโซ่โดยมีหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกเปิดวงออกแล้วติดกับโมเลกุล TPS เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อเพิ่มมาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็น 1.5 phr ค่า Intrinsic viscosity, ค่าแรงบิดระหว่างการผสม, ค่า Complex modulus และค่า Complex viscosity มีค่าใกล้เคียงกับ TPS ที่มีมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 1.0 phr จึงกล่าวได้ว่าการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงไปมากกว่า 1.0 phr ในงานวิจัยนี้ไม่ได้ทำให้เกิดการตัดสายโซ่ภายใน TPS ได้มากขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยส่วนต่อไป จึงกำหนดปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่เติมลงไปไม่เกิน 1.0 phr

4.2 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PLA-g-MA) เพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ใน PLA/TPS blends

PLA-g-MA ที่ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในงานวิจัยนี้ ถูกสังเคราะห์ผ่านกระบวนการหลอมผสมด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิดที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 10 นาที ด้วยความเร็วรอบการหมุนของใบกวน 60 รอบต่อนาที โดยใช้สารเปอร์ออกไซด์ (Perkadox 14S) ปริมาณ 0.5 phr เป็นสารเริ่มต้นปฏิกิริยา และใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ปริมาณ 5 phr เทียบกับน้ำหนัก PLA 100 กรัม การติดตามปริมาณที่มาเลอิกแอนไฮไดรด์กราฟต์ติดบนสายโซ่ของพอลิแลคติกแอซิด (Degree of grafting) และการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PLA-g-MA จะใช้เทคนิค Back titration และ Proton-Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR)

ปริมาณที่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ถูกกราฟต์ลงบนสายโซ่พอลิแลคติกแอซิด

การหาปริมาณที่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ถูกกราฟต์ลงบนสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดเป็นการวิเคราะห์เชิงปริมาณ ซึ่งวิธีการวิเคราะห์นั้นจะใช้วิธีการไตเตรตย้อนกลับ โดยใช้สาร titrand คือ สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอล (KOH/EtOH) ความเข้มข้น 0.02 N ในปริมาณมากเกินพอผสมกับสารละลาย PLA ในคลอโรฟอร์มที่มีฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ ส่วน titrant จะเป็นสารละลายไฮโดรคลอริกในเอทานอล (HCl/EtOH) ที่มีความเข้มข้น 0.02 N ซึ่งปริมาณที่มาเลอิกแอนไฮไดรด์ถูกกราฟต์ลงบนสายโซ่พอลิแลคติกแอซิด (Degree of grafting) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2 [25] และผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาตรของ HCl/EtOH ที่จุดยุติและเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์

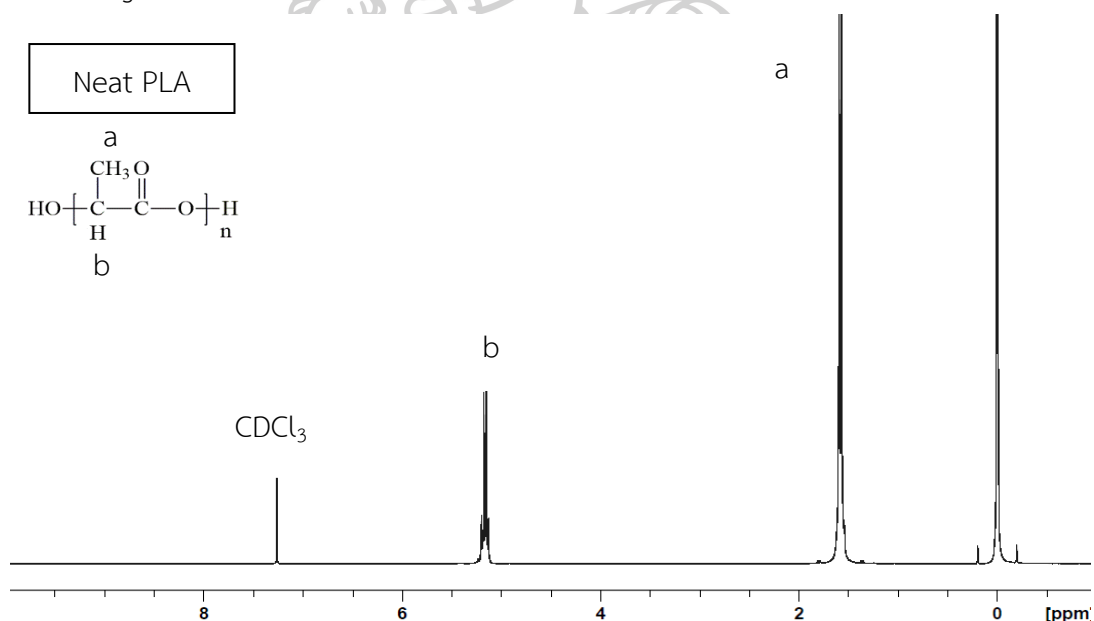
ครั้งที่	ปริมาตร HCl/EtOH ที่จุดยุติ (ml)	G (% g.MA/g.PLA)
1	9.6	0.34
2	9.4	0.38
3	9.0	0.46
เฉลี่ย		0.40

จากตารางที่ 4.4 พบว่าในงานวิจัยนี้มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ PLA เท่ากับ 0.40 g.MA/100 g.PLA (0.40%) โดยใช้สารเปอร์ออกไซด์ (Perkadox 14S) 0.5 phr และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 5 phr เทียบน้ำหนัก PLA 100 กรัม ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Moghaddam และคณะ [23] ที่สังเคราะห์ PLA-g-MA ผ่านกระบวนการหลอมผสมด้วยเครื่อง twin

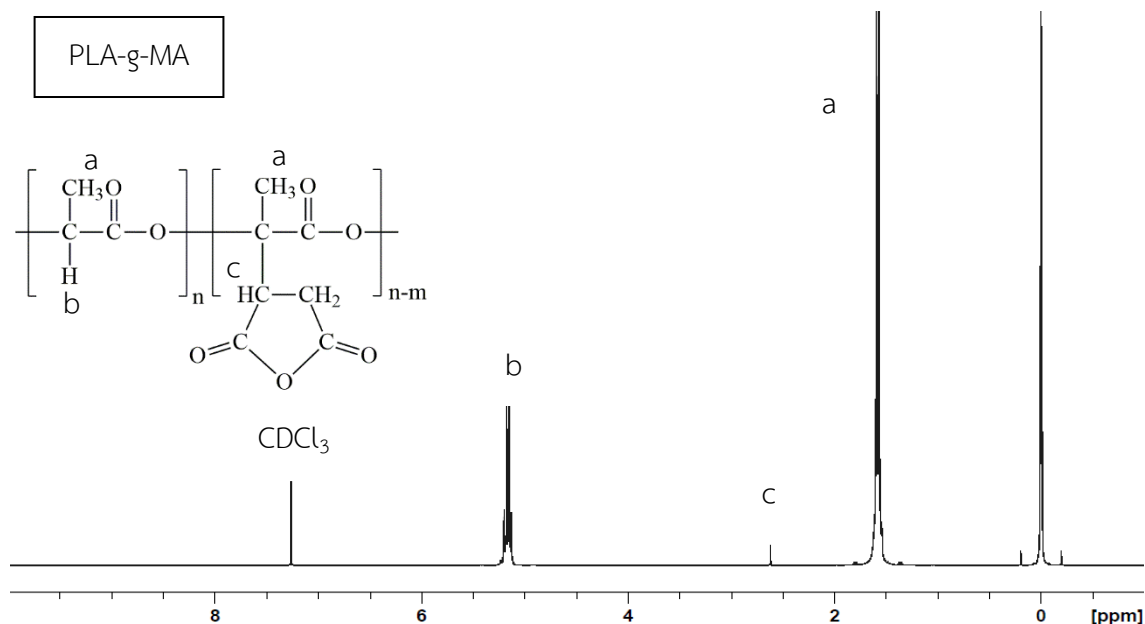
screw extruder โดยใช้ช่วงอุณหภูมิ 170-185 °C ความเร็วรอบการหมุนของสกรู 45 rpm โดยใช้สารเปอร์ออกไซด์ (Luperox101) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาปริมาณ 0.6 %โดยน้ำหนัก และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ปริมาณ 5 %โดยน้ำหนัก และมีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ PLA เท่ากับ 0.41% อีกทั้งงานวิจัยของ Teamsinsungvon และคณะ [21] ที่สังเคราะห์ PLA-g-MA ผ่านเครื่องผสมภายในแบบปิดที่อุณหภูมิ 170 °C ความเร็วรอบการหมุนของใบกวน 50 rpm โดยมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ (Luperox101) ที่ใช้เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา 0.5 และ 1.0 % โดยน้ำหนัก และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 1.0, 2.5, 5.0 และ 7.5 %โดยน้ำหนัก และพบว่าปริมาณสารเปอร์ออกไซด์และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 1.0 และ 5 %โดยน้ำหนัก ทำให้มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ PLA มากที่สุดคือ 0.41%

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PLA-g-MA ด้วยเทคนิค Proton-Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR)

ก่อนการทดสอบ ¹H-NMR จะนำตัวอย่าง PLA-g-MA ไปทำให้บริสุทธิ์ก่อนเพื่อกำจัดมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ไม่ได้ถูกกราฟต์ลงบนสายโซ่ PLA ออกไป ซึ่งผลการทดสอบ ¹H-NMR ของ Neat PLA และ PLA-g-MA แสดงในภาพที่ 4.9 และ 4.10

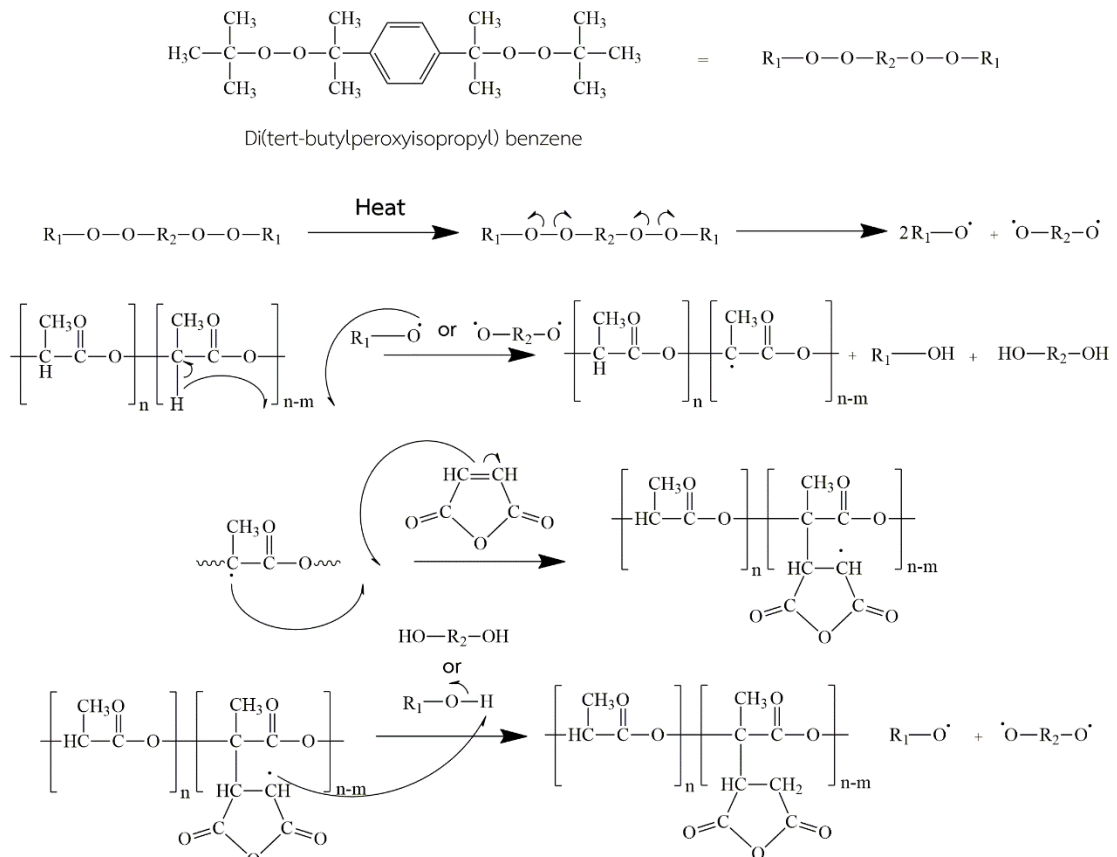


ภาพที่ 4.9 แสดง ¹H-NMR spectra ของ Neat PLA



ภาพที่ 4.10 แสดง ¹H-NMR spectra ของ PLA-g-MA

จากภาพที่ 4.9 และ 4.10 ที่แสดงผลการทดสอบด้วยเทคนิค ¹H-NMR ของ Neat PLA และ PLA-g-MA พบว่าทั้ง 2 ตัวอย่างพบพีค Chemical shift ที่ตำแหน่งเดียวกัน 2 ตำแหน่งคือตำแหน่งที่ 1.6 ppm (ตำแหน่ง a) และ 5.2 ppm (ตำแหน่ง b) ซึ่งเป็นพีค Chemical shift ที่สอดคล้องกับ Methyl proton (CH₃) และ Methine proton (CH) บนโครงสร้างของ PLA แต่จะมีพีค Chemical shift แตกต่างกันที่ตำแหน่ง 2.6 ppm (ตำแหน่ง c) ซึ่งเป็นพีค Chemical shift ที่สอดคล้องกับโปรตอนบน succinyl group ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่กราฟต์ลงบนสายโซ่ของ PLA ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ ¹H-NMR ของ PLA-g-MA ในงานวิจัยของ Sung Wook Hwang และคณะ [22] ที่กล่าวว่าหมู่ฟังก์ชัน succinyl ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์จะปรากฏพีค Chemical shift ในช่วง 2-3 ppm จากผลการทดสอบ ¹H-NMR ทำให้สามารถยืนยันการกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ PLA ได้ โดยปฏิกิริยาการเกิด PLA-g-MA แสดงในภาพที่ 4.11



ภาพที่ 4.11 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง PLA และมาเลอิกแอนไฮไดรด์โดยมีสารเปอร์ออกไซด์เป็นสารเริ่มต้นปฏิกิริยา [34, 35]

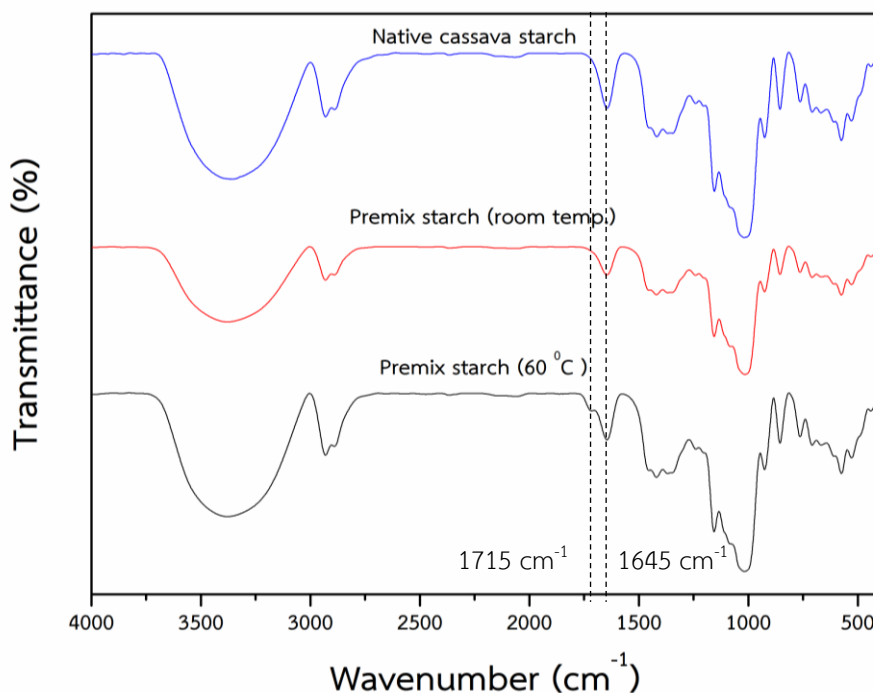
ภาพที่ 4.11 แสดงปฏิกิริยาการเกิด PLA-g-MA โดยมี Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา งานวิจัยของ Detyothin และคณะ [34] ได้อธิบายถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาว่าสารเปอร์ออกไซด์จะเกิดการแตกตัวเป็น tertiary alkoxy radical (RO[•]) ได้เมื่อถูกให้ความร้อน จากนั้น RO[•] จะเข้าไปดึงอะตอมไฮโดรเจน (hydrogen abstraction) ของหมู่ Methine (CH) ซึ่งเป็น secondary carbon atom บนโครงสร้างของ PLA ออกจนทำให้เกิด free radical บนอะตอม C (C[•]) และสารเปอร์ออกไซด์จะรับอะตอม H ที่หลุดออกมาจากหมู่ Methine เกิดเป็น ROH จากนั้นพันธะคู่ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์จะแตกตัวออกเกิดเป็น free radical บนหมู่ Methine (CH) แล้วเข้าไปเกิดพันธะกับ C[•] ของ PLA สำหรับ free radical ที่เหลือในมาเลอิกแอนไฮไดรด์จะไป abstract กับอะตอม H ที่อยู่ในสารเปอร์ออกไซด์ (ROH) กลายเป็นหมู่ CH₂ ในวงมาเลอิกแอนไฮไดรด์ และ ROH ก็จะเป็น tertiary alkoxy radical (RO[•]) ที่สามารถเข้าไปดึงอะตอมไฮโดรเจนอื่นบน secondary carbon atom ของสายโซ่ PLA ต่อไป

4.3 การศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติคสตาร์ช (PLA/TPS blends) จากระบบการเบลนด์ที่แตกต่างกัน

การเตรียม PLA/TPS blends ทำโดยนำแป้งมันสำปะหลังที่ผ่านการหมักกับกลีเซอรอล, กรดซิตริก มาเลอิกแอนไฮไดรด์และ EVA ที่ 60 °C เป็นเวลาข้ามคืน (Premix starch) เพื่อให้แป้งมันสำปะหลังและมาเลอิกแอนไฮไดรด์เกิดปฏิกิริยากันก่อน จากนั้นนำ Premix starch มาผสมกับ PLA ในถุงซิปลาสติค แล้วจึงนำมาเบลนด์ผ่านกระบวนการผสมแบบหลอม (melt mixing) โดยใช้ อุณหภูมิการเบลนด์ที่ 190 °C ความเร็วรอบการหมุนของใบกวน 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที โดยองค์ประกอบใน Premix starch นั้นประกอบไปด้วยกลีเซอรอล 30 phr, กรดซิตริก 1.0 phr, มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (0.1, 0.5 และ 1.0 phr) และ EVA 5 phr และพอลิเมอร์เบลนด์มีอัตราส่วนระหว่าง PLA ต่อ Premix starch เท่ากับ 70 ต่อ 30 โดยน้ำหนัก สำหรับระบบการเบลนด์ที่ใช้ในงานวิจัยจะมีด้วยกัน 2 ระบบ คือระบบ Two-step compatibilizer reactive blend โดยใช้ PLA-g-MA ที่สังเคราะห์จากตอนที่ 2 เป็น compatibilizer และระบบ One-step reactive blend ที่ใช้ Joncryl และ Perkadox เป็น compatibilizer โดยปริมาณของสารทั้งหมดที่ใช้แสดงในตารางที่ 3.2

เพื่อยืนยันว่าแป้งมันสำปะหลังทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์เมื่อผ่านการอบที่อุณหภูมิ 60 °C จึงได้นำแป้งมันสำปะหลังหมักผสมกับกลีเซอรอลและมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลาข้ามคืน แล้วนำไปทดสอบด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

จากผลการทดสอบ FTIR ที่แสดงในรูปที่ 4.12 พบว่าแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ, Premix starch ที่หมักไว้ที่อุณหภูมิห้องและ Premix starch ที่หมักทิ้งไว้ที่ 60 °C นั้นมีพีคเอกลักษณ์ที่สำคัญคือช่วงพีคระหว่าง 3000 ถึง 3600 cm^{-1} ที่แสดงถึง O-H stretching ของแป้งมันสำปะหลัง, พีคที่ประมาณ 2800 และ 2900 cm^{-1} ที่แสดงถึง C-H stretching ของแป้งมันสำปะหลัง และพีคที่ประมาณ 1645 cm^{-1} ที่แสดงถึง O-H bending ของแป้งมันสำปะหลัง แต่ Premix starch ที่หมักทิ้งไว้ที่ 60 °C นั้นจะมีพีคที่แตกต่างกับ Premix starch ที่หมักไว้ที่อุณหภูมิห้องตรงพีคที่ประมาณ 1715 cm^{-1} ที่แสดงถึง C=O stretching ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Hablot และคณะ [31] ที่ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Maleated TPS ด้วยเทคนิค FTIR แล้วพบว่าพีคที่ 1715 cm^{-1} นั้นแสดงถึง C=O stretching ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่บนสายโซ่ของ TPS แสดงให้เห็นว่าในงานวิจัยนี้มาเลอิกแอนไฮไดรด์สามารถเกิดปฏิกิริยา Maleation กับแป้งมันสำปะหลังได้ (ภาพที่ 4.3) เมื่อถูกหมักไว้ที่อุณหภูมิ 60 °C ซึ่งการเกิดปฏิกิริยา Maleation ระหว่างการหมักที่อุณหภูมิ 60 °C ทำให้ Premix starch ที่เตรียมได้มีความริแอดที่มากขึ้นจากการที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกและพันธะคู่ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกเปิดวงออกแล้วติดกับสายโซ่ของแป้งมันสำปะหลัง



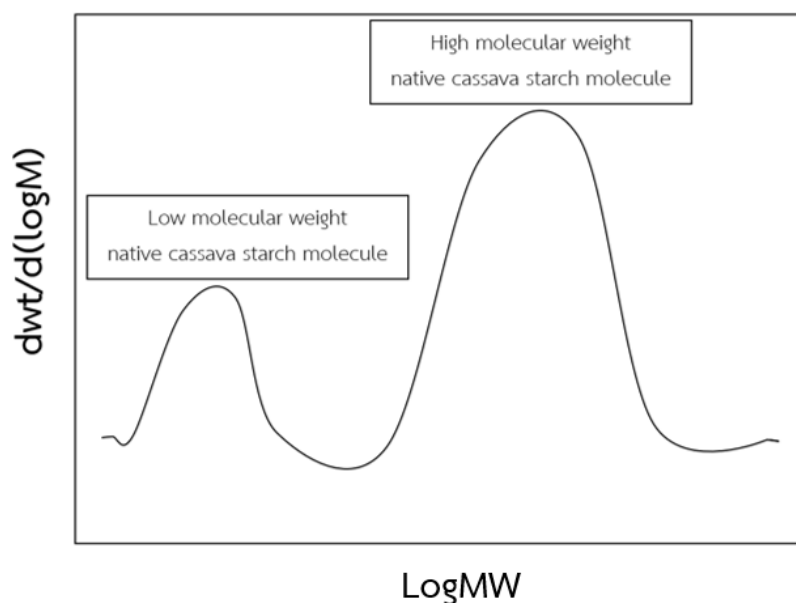
ภาพที่ 4.12 แสดง FTIR spectrum ของแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ, Premix starch ที่หมักไว้ที่อุณหภูมิห้องและ Premix starch ที่หมักไว้ที่อุณหภูมิ 60 °C

จากนั้นได้มีการทดสอบวาระหว่างการหมัก Premix starch ที่อุณหภูมิ 60 °C นั้น แป้งมันสำปะหลังเกิดการตัดสายโซ่ตามภาพที่ 4.4 และ 4.5 หรือไม่ ด้วยการทำให้ Ubbelohde viscometer โดยการนำ Premix starch ที่มีองค์ประกอบเป็นผงแป้งมันสำปะหลัง กลีเซอรอลและมาเลอิกแอนไฮไดรด์ มาละลายใน DMSO แล้วจึงนำมาทำ Ubbelohde viscometer ที่อุณหภูมิ 40 °C ซึ่งค่า intrinsic viscosity ของ Premix starch ที่หมักที่อุณหภูมิห้องกับที่อุณหภูมิ 60 °C แสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงค่า Intrinsic viscosity ของ Premix starch ที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์และอุณหภูมิการหมักที่แตกต่างกัน

สูตร Premix starch	Intrinsic viscosity ที่อุณหภูมิ 40 °C (dL/g)	
	หมักที่อุณหภูมิห้อง	หมักที่อุณหภูมิ 60 °C
Nt100/Gly30/M0.1	0.2054 ± 0.0003	0.2061 ± 0.0008
Nt100/Gly30/M0.5	0.2031 ± 0.0009	0.1730 ± 0.0006
Nt100/Gly30/M1.0	0.1988 ± 0.0004	0.1502 ± 0.0008

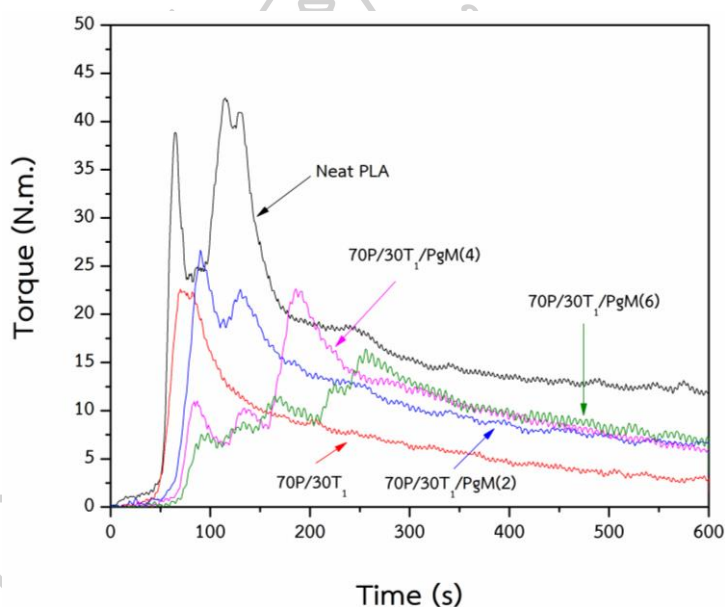
จากตารางที่ 4.5 พบว่าค่า Intrinsic viscosity ของ Premix starch ที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์แตกต่างกันแล้วถูกหมักที่อุณหภูมิห้องนั้นมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าการหมัก Premix starch ที่อุณหภูมิห้อง ไม่ทำให้เกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งมันสำปะหลัง เนื่องจากผลการทดสอบ FTIR นั้นไม่พบพีคที่แสดงถึงหมู่คาร์บอนิลของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่กับแป้งมันสำปะหลัง แสดงว่าที่อุณหภูมิห้อง มาเลอิกแอนไฮไดรด์ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยา Maleation กับแป้งมันสำปะหลังได้ จึงไม่มีสารที่เป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ของแป้งมันสำปะหลังตามปฏิกิริยาในภาพที่ 4.4 และ 4.5 ได้ แต่เมื่อทำการหมัก Premix starch ที่อุณหภูมิ 60 °C พบว่า Premix starch ที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์มากขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.5 และ 1.0 phr จะมีค่า Intrinsic viscosity ลดลงประมาณ 16% และ 27% ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่แป้งมันสำปะหลังธรรมชาติ จากการที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ทำปฏิกิริยา Maleation กับแป้งมันสำปะหลังธรรมชาติเมื่อหมักที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ของ Premix starch นั้น จะเกิดเฉพาะจุดที่มีมาเลอิกแอนไฮไดรด์อยู่ เนื่องจากยังไม่ได้ผ่านการให้แรงเฉือน จึงอาจทำให้มีโมเลกุลของแป้งมันสำปะหลังที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกระจายอยู่ในโมเลกุลของแป้งมันสำปะหลังที่ยังไม่ถูกตัดสายโซ่ ซึ่งอาจมีลักษณะการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Premix starch เมื่อผ่านการหมักที่ 60 °C ตามแผนภาพที่วาดไว้ในภาพที่ 4.13



ภาพที่ 4.13 แสดงแผนภาพที่เป็นไปได้ของการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของแป้งมันสำปะหลัง ใน Premix starch เมื่อถูกหมักที่อุณหภูมิ 60 °C

4.3.1 ค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend

PLA-g-MA ที่สังเคราะห์ได้ ก่อนนำมาใช้จะถูกนำไปทำให้บริสุทธิ์ก่อนเพื่อกำจัดมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ไม่ได้ถูกกราฟต์บนสายโซ่ PLA ออกไป โดยปริมาณ PLA-g-MA ที่นำมาใช้อยู่ที่ 2, 4 และ 6 phr เทียบกับน้ำหนักพอลิเมอร์เบลนด์ 100 กรัม สำหรับสูตรของ Premix starch จะเป็นสูตร T₁ ซึ่งมีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5 ค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ใช้ PLA-g-MA (PgM) เป็นสาร compatibilizer แสดงในภาพที่ 4.14



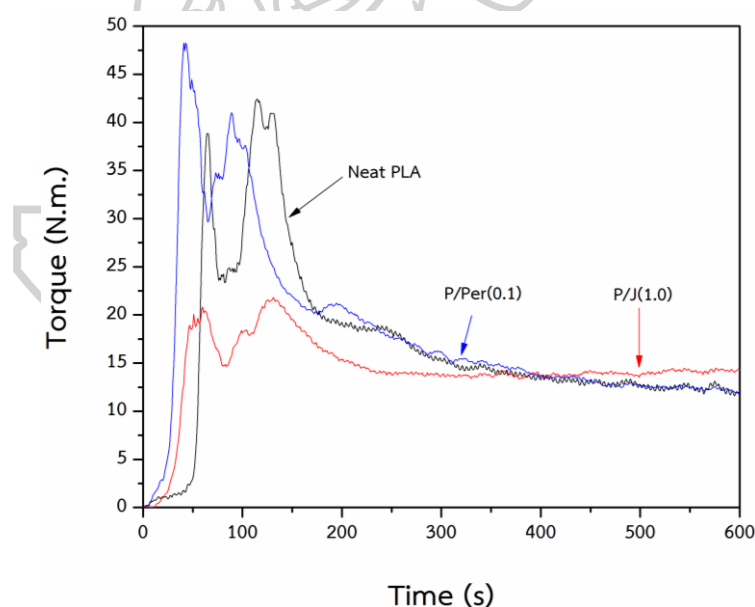
ภาพที่ 4.14 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่อุณหภูมิ 190 °C

จากภาพที่ 4.14 พบว่าค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์ของ 70P/30T₁ ซึ่งเป็น PLA/TPS blends ที่ไม่ได้มีการเติมสาร compatibilizer มีค่าต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับ Neat PLA เนื่องจากพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์กันทั้ง 2 ชนิดนั้นมีความเป็นขั้วที่แตกต่างกันอย่างมาก จึงมีความเข้ากันได้ที่ไม่ดี ทำให้มีความแข็งแรงของการยึดติดระหว่างเฟส PLA และ TPS น้อย ความเหนียวระหว่างการเบลนด์จึงมีค่าน้อยตามไปด้วย เมื่อทำการเติม PLA-g-MA ที่ทำหน้าที่เป็น compatibilizer ลงไป 2, 4 และ 6 phr พบว่าค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ 70P/30T₁ ที่ไม่ได้มีการเติม compatibilizer ซึ่งอาจเป็นเพราะ PLA-g-MA ที่เติมลงไปเกิดปฏิกิริยากับ TPS ทำให้การยึดติดระหว่างเฟส PLA และ TPS มีความแข็งแรงมากขึ้น จึงส่งผลให้มีความเหนียวระหว่างการเบลนด์มากขึ้น

เมื่อพิจารณาถึงปริมาณของ PLA-g-MA ที่เติมลงไป 2, 4 และ 6 phr พบว่าค่าแรงบิดระหว่างการเบลนดิ่งในนาที่ 10 (final torque) มีความแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ เนื่องจากเปอร์เซ็นต์การกราฟิติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ PLA นั้นมีค่าน้อยมาก ทำให้ไม่ส่งผลต่อความแข็งแรงของการยึดติดระหว่างเฟส PLA และ TPS ความหนืดระหว่างการเบลนดิ่งจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลง

4.3.2 ค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนดิ่งของ PLA/TPS blends ในระบบ One-step reactive blend

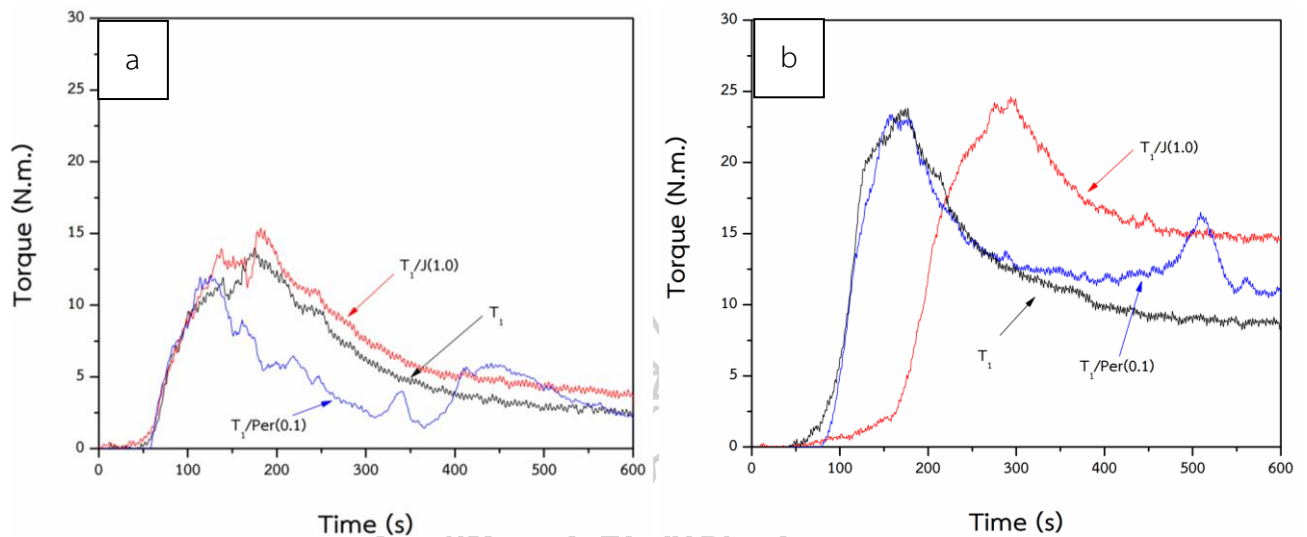
การเบลนดิ่งในระบบ One-step reactive blend นั้นจะใช้ Joncryl (J) และ Perkadox (Per) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยในขั้นตอนแรกจะทำการศึกษามลของ Joncryl และ Perkadox ปริมาณ 1.0 และ 0.1 phr ตามลำดับ ต่อค่าแรงบิดระหว่างการเบลนดิ่งของ PLA และศึกษาลักษณะทางกายภาพของ TPS เมื่อทำการเตรียมที่อุณหภูมิ 180 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิใกล้เคียงกับที่ใช้ในการเตรียม PLA/TPS blends โดยสูตรของ Premix starch ที่นำมาศึกษาคือ T₁ โดยมีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5



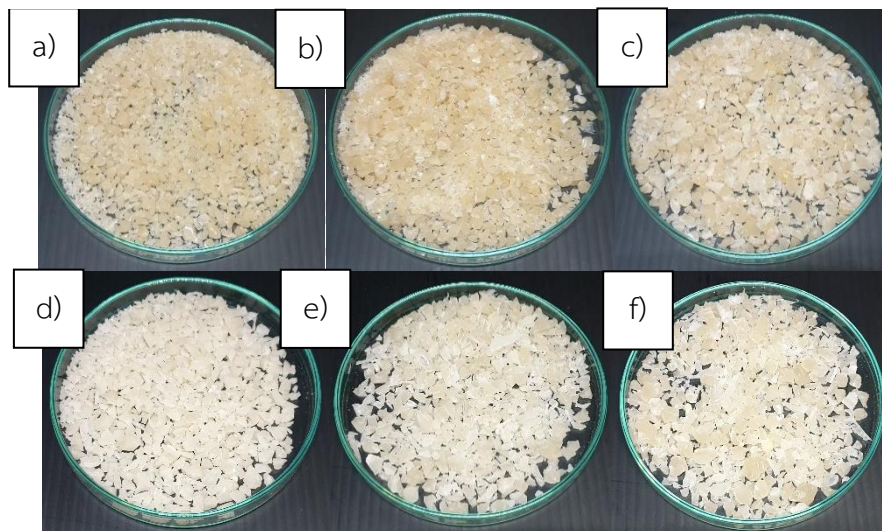
ภาพที่ 4.15 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการผสมเมื่อเติม Joncryl และ Perkadox ลงไปใน PLA ที่อุณหภูมิ 190 °C

จากผลการทดสอบในภาพที่ 4.15 พบว่า Perkadox ปริมาณ 0.1 phr ไม่ส่งผลต่อค่าแรงบิดระหว่างการผสมของ PLA แต่เมื่อทำการเติม Joncryl ลงไป 1.0 phr ค่าแรงบิดระหว่างการผสมที่นาที่ที่ 10 (final torque) มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจาก Joncryl มีคุณสมบัติเป็นตัวขยาย

สายโซ่ (Chain extender) จากการสร้างพันธะกันระหว่างหมู่ไฮดรอกไซด์ของ Joncryl กับหมู่คาร์บอกซิลิกที่ปลายสายโซ่ของ PLA [36] จนทำให้สายโซ่โมเลกุลยาวขึ้น ความหนืดระหว่างการผสมจึงมีค่ามากขึ้น



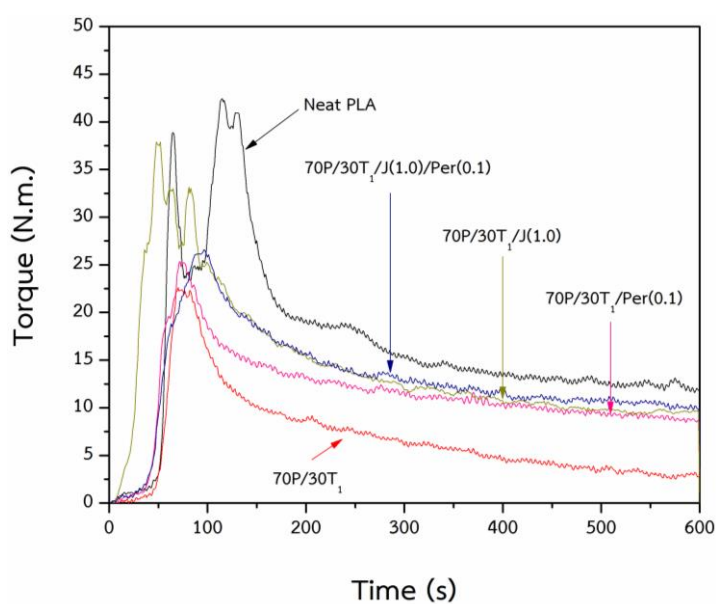
ภาพที่ 4.16 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการผสมเมื่อเติม Joncryl และ Perkadox ลงไปใน Premix starch a) ที่อุณหภูมิ 180 °C และ b) ที่อุณหภูมิ 110 °C



ภาพที่ 4.17 ลักษณะทางกายภาพของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช a) T_1 , b) $T_1/J(1.0)$ และ c) $T_1/Per(0.1)$ ที่เตรียมจากเครื่องผสมภายในแบบปิดที่อุณหภูมิ 180 °C และ d) T_1 , e) $T_1/J(1.0)$ และ f) $T_1/Per(0.1)$ ที่เตรียมจากเครื่องผสมภายในแบบปิดที่อุณหภูมิ 110 °C

จากค่าแรงบิดระหว่างการผสมพบว่า TPS ที่ถูกเตรียมด้วยอุณหภูมิ 180 °C นั้นมีค่าแรงบิดระหว่างการผสมน้อยกว่า TPS ที่ถูกเตรียมด้วยอุณหภูมิ 110 °C ซึ่งอาจเป็นเพราะที่อุณหภูมิ 180 °C

พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของ TPS มีความแข็งแรงน้อยลง จึงมีความหนืดระหว่างการผสมน้อยลง อย่างไรก็ตามลักษณะทางกายภาพของ TPS ที่ถูกเตรียมที่อุณหภูมิ 180 °C ยังคงไม่เกิดการสลายตัวทางความร้อน (Thermal degradation) อย่างสมบูรณ์เนื่องจากยังมีสปีซีที่ใกล้เคียงกับ TPS ที่ถูกเตรียมที่อุณหภูมิ 110 °C แสดงให้เห็นว่า TPS ที่เป็นองค์ประกอบในการเตรียม PLA/TPS blends ในการศึกษาขั้นต่อไป นั้นไม่เกิดการสลายตัวทางความร้อนอย่างสมบูรณ์ระหว่างการเบลนด์

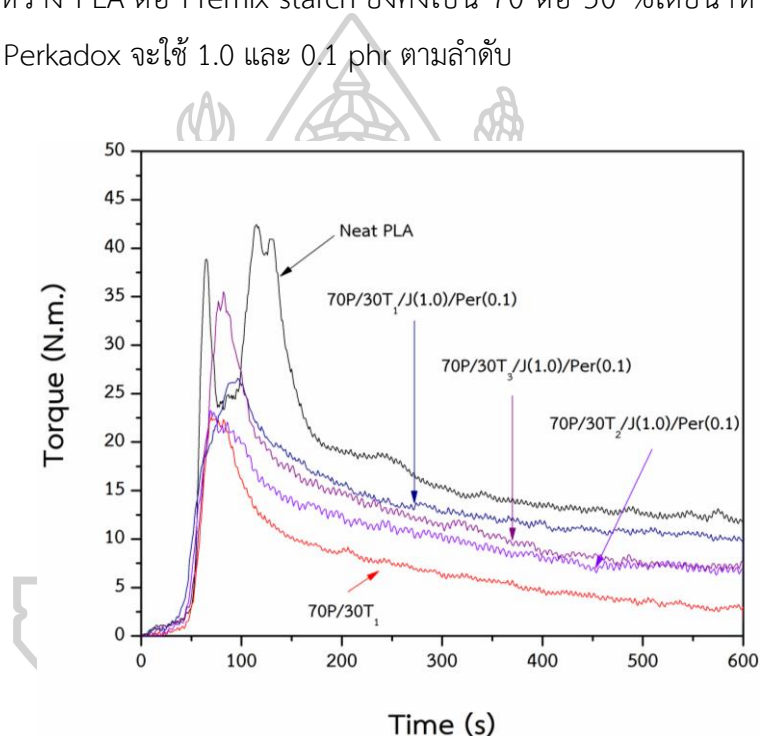


ภาพที่ 4.18 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ที่อุณหภูมิ 190 °C ในระบบ One-step reactive blend โดยใช้ Joncryl 1.0 phr และ Perkadox 0.1 phr

จากภาพที่ 4.18 พบว่าการเติมสาร Perkadox และ Joncryl ลงไปทำให้ค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ 70P/30T₁ ซึ่งเป็น PLA/TPS blends ที่ไม่ได้มีการเติมสาร compatibilizer แสดงให้เห็นว่ามีความหนืดระหว่างการเบลนด์มากขึ้น ซึ่งอาจเป็นเพราะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่าง PLA และ TPS จึงมีความเข้ากันได้มากขึ้น และมีการยึดติดระหว่างเฟส PLA และ TPS ที่แข็งแรงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบ PLA/TPS blends ที่มีการเติม Joncryl (70P/30T₁/J(1.0)) กับ PLA/TPS blends ที่มีการเติม Perkadox (70P/30T₁/Per(0.1)) พบว่าค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ในนาที่ที่ 10 ของ 70P/30T₁/J(1.0) นั้นมีค่าสูงกว่าเล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นเพราะว่า Joncryl เป็นสาร Chain extender ให้แก่ PLA ทำให้ PLA มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นและอาจมี interaction ระหว่าง PLA และ TPS ที่ดีกว่า จึงทำให้มีความหนืดระหว่างการเบลนด์สูงกว่า ในส่วนของ PLA/TPS blends ที่มีการใช้ Joncryl และ Perkadox เป็นสาร compatibilizer ร่วมกันพบว่ามีค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์สูงกว่าทั้ง 70P/30T₁/J(1.0) และ 70P/30T₁/Per(0.1) ซึ่ง

อาจเป็นเพราะมีความเข้ากันได้ที่มากกว่า จากการที่ Joncryl สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิกที่หมู่ปลายสายโซ่ของ PLA อีกทั้ง Perkadox ยังสามารถทำให้ PLA เกิด free radical ได้ (ปฏิกิริยาในภาพที่ 4.11) จึงทำให้ PLA มีความริแอดที่พมากขึ้น และอาจทำให้ interaction ระหว่าง PLA และ TPS มากขึ้น

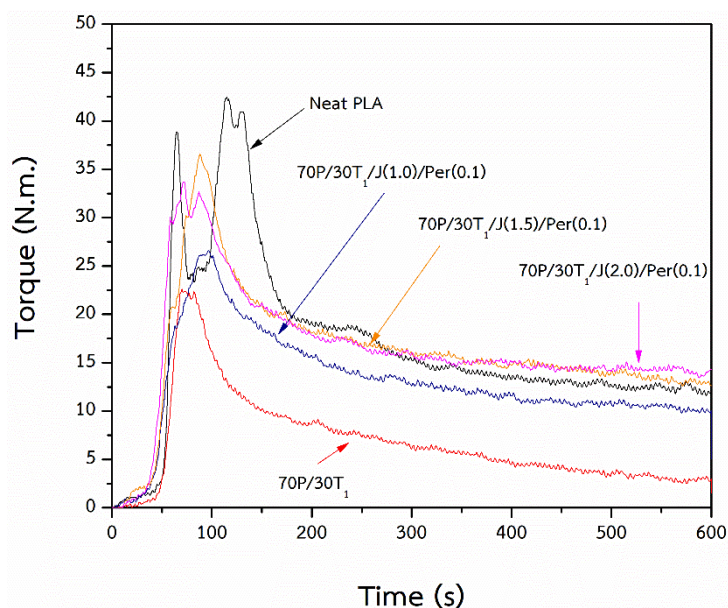
จากนั้นได้มีการเปลี่ยนแปลงสูตรของ Premix starch ที่ใช้เบลนดกับ PLA จาก T_1 ที่มีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5 เป็น T_2 ที่มีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.5/E5 และ T_3 ที่มีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M1.0/E5 โดยที่อัตราส่วนระหว่าง PLA ต่อ Premix starch ยังคงเป็น 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนัก ส่วนปริมาณ Joncryl และ Perkadox จะใช้ 1.0 และ 0.1 phr ตามลำดับ



ภาพที่ 4.19 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนดของ PLA/TPS blends ที่อุณหภูมิ 190 °C ในระบบ One-step reactive blend โดยใช้สูตร Premix starch ที่แตกต่างกัน

จากภาพที่ 4.19 พบว่าเมื่อปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ใน Premix starch มากขึ้นจาก 0.1 phr เป็น 0.5 และ 1.0 phr ค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนดมีค่าลดลงเนื่องจากมาเลอิกแอนไฮไดรด์อาจจะทำให้ PLA เกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ จนทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PLA มีค่าลดลง และนอกจากนั้นมาเลอิกแอนไฮไดรด์ยังเป็นตัวเร่งให้เกิดการตัดสายโซ่ของ TPS อีกด้วย (ภาพที่ 4.4 และ 4.5) ดังนั้นการที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ในระบบมากขึ้น อาจจะทำให้มีโอกาสในการตัดสายโซ่ของ PLA และ TPS มากขึ้นตามไปด้วย จึงทำให้มีความหนืดระหว่างการเบลนดลดลง

นอกจากนี้ยังได้มีการเพิ่มปริมาณ Joncryl จาก 1.0 เป็น 1.5 และ 2.0 phr และใช้ Premix starch สูตร T₁ ที่มีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5 และใช้ปริมาณ Perkadox เท่ากับ 0.1 phr จากค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ที่แสดงในภาพที่ 4.20 พบว่าปริมาณ Joncryl ที่มากขึ้น ทำให้ค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์มีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เนื่องจาก Joncryl เป็นสาร Chain extender ให้แก่ PLA ดังนั้นการที่เติม Joncryl ลงไปในปริมาณที่มากขึ้น ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PLA มากขึ้น ความหนืดระหว่างการเบลนด์จึงเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.20 แสดงค่าแรงบิดระหว่างกระบวนการเบลนด์ของ PLA/TPS blends ที่อุณหภูมิ 190 °C ในระบบ One-step reactive blend โดยมีปริมาณ Joncryl แตกต่างกัน

จากภาพที่ 4.14, ภาพที่ 4.18, ภาพที่ 4.19 และภาพที่ 4.20 เมื่อเปรียบเทียบค่าแรงบิดของ PLA/TPS blends ในแต่ละระบบพบว่าทั้งระบบ Two-step compatibilizer reactive blend และระบบ One-step reactive blend มีค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์สูงกว่า 70P/30T₁ แสดงให้เห็นถึงการเกิด interaction และความแข็งแรงระหว่างเฟส PLA และ TPS ที่มากกว่า จึงมีความหนืดระหว่างการเบลนด์ที่สูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์ของระบบ Two-step compatibilizer reactive blend กับระบบ One-step reactive blend ที่ใช้ Premix starch สูตรเดียวกันและปริมาณ Joncryl เท่ากับ 1.0 phr พบว่า PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend มีค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์มากกว่า เนื่องจาก Joncryl ที่เติมลงไปมีคุณสมบัติเป็นตัวขยายสายโซ่ให้แก่ PLA ประกอบกับการที่ Joncryl มีหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิกของ PLA และหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกเปิดวง

ออกแล้วติดกับสายโซ่ของ TPS และการมี Perkadox ที่ทำให้เกิด free radical บนโครงสร้างของ PLA อีกทั้งยังมีโอกาสทำให้พันธะคู่ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่บนสายโซ่ของ TPS เกิด free radical ได้ จึงมีโอกาที่ PLA จะเกิดปฏิกิริยากับ TPS ได้มากกว่า interaction และความหนืดระหว่างการเบลนด์จึงมากกว่า

4.3.2 ค่า Melt flow index ของ PLA/TPS blends จากระบบการเบลนด์ที่แตกต่างกัน

PLA/TPS blends ที่นำมาทดสอบมีอัตราส่วนระหว่าง PLA ต่อ TPS เท่ากับ 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนัก และองค์ประกอบของ T_1 , T_2 , และ T_3 เป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5, Nt100/Gly30/C1.0/M0.5/E5 และ Nt100/Gly30/C1.0/M1.0/E5 ตามลำดับ การหาค่า Melt flow index (MFI) ของ PLA/TPS blends ทำในสถานะที่อุณหภูมิ 190 °C น้ำหนักที่ใช้กดเท่ากับ 2.16 kg เวลา pre-heat 5 นาที โดยผลการทดสอบเป็นดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงค่า Melt flow index ของ PLA/TPS blends ในแต่ละระบบ

ระบบการเบลนด์	ตัวอย่างที่ทดสอบ	ค่าดัชนีการไหล (g/10 min)
-	Neat PLA	13.2 ± 0.5
-	P/Per(0.1)	13.0 ± 0.3
-	P/J(1.0)	11.8 ± 0.3
ไม่มีการเติมสาร compatibilizer	70P/30T ₁	58.7 ± 1.5
Two-step compatibilizer reactive blend	70P/30T ₁ /PgM(2)	45.9 ± 0.7
	70P/30T ₁ /PgM(4)	46.9 ± 0.6
	70P/30T ₁ /PgM(6)	44.7 ± 0.5
One-step reactive blend	70P/30T ₁ /Per(0.1)	30.6 ± 1.0
	70P/30T ₁ /J(1.0)	28.5 ± 0.3
	70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	27.8 ± 0.4
	70P/30T ₂ /J(1.0)/Per(0.1)	36.0 ± 0.4
	70P/30T ₃ /J(1.0)/Per(0.1)	40.9 ± 0.5
	70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	14.0 ± 0.3
	70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	8.8 ± 0.1

จากค่า Melt flow index ของ PLA/TPS blends ที่แสดงในตารางที่ 4.6 พบว่ามีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่าแรงบิดระหว่างการผลิต คือ 70P/30T₁ ซึ่งเป็น PLA/TPS blends ที่ไม่ได้มีการเติม compatibilizer มีค่าดัชนีการไหลสูงที่สุด แสดงว่ามีความหนืดน้อยที่สุด แต่เมื่อทำการเบลนดีในระบบที่ใช้ PLA-g-MA (PgM) และระบบที่ใช้ Joncryl (J) และ Perkadox (Per) เป็น compatibilizer แล้วจะเห็นได้ว่าค่าดัชนีการไหลมีค่าลดลง แสดงว่ามีความหนืดมากขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากการมี interaction ระหว่าง PLA และ TPS ที่ดีขึ้น

เมื่อพิจารณา ค่า Melt flow index ของ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend พบว่าการเพิ่มปริมาณ PLA-g-MA จาก 2 เป็น 4 และ 6 phr ทำให้ค่าดัชนีการไหลมีค่าแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย เนื่องจากเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ PLA มีค่าน้อย จึงไม่ส่งผลต่อความหนืด ซึ่งสอดคล้องกับค่าแรงบิดระหว่างการผลิตในภาพที่ 4.14 ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มปริมาณของ PLA-g-MA

สำหรับค่า Melt flow index ของ PLA/TPS blends ในระบบ One-step reactive blend พบว่าการเติม Joncryl ลงไป 1.0 phr ทำให้ค่า Melt flow index มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ PLA/TPS blends ที่ไม่ได้เติมสาร compatibilizer และระบบ Two-step compatibilizer reactive blend เนื่องจาก Joncryl เป็นสารที่ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PLA เพิ่มขึ้น อีกทั้งยังมีหมู่ไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นหมู่ที่อาจเกิดปฏิกิริยาได้กับหมู่คาร์บอกซิลิกของทั้ง PLA และ TPS ที่เกิดปฏิกิริยา Maleation แล้ว จึงมี interaction ระหว่าง PLA และ TPS ดีขึ้น ในส่วนของการเติม Perkadox 0.1 phr พบว่าค่า Melt flow index มีค่ามากกว่า PLA/TPS blends ที่เติม Joncryl ลงไป 1.0 phr เล็กน้อยแต่ก็ยังมีค่าน้อยกว่า PLA/TPS blends ในระบบที่ใช้ PLA-g-MA เป็นสาร compatibilizer ซึ่งอาจเป็นเพราะ Perkadox ซึ่งเป็นสารเปอร์ออกไซด์สามารถทำให้เกิด free radical บนสายโซ่ PLA ได้ทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จึงอาจมีความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ TPS ที่มากกว่า

จากค่า Melt flow index ของ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1), 70P/30T₂/J(1.0)/Per(0.1) และ 70P/30T₃/J(1.0)/Per(0.1) ที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ใน premix starch แตกต่างกันว่า 0.1, 0.5 และ 1.0 phr ตามลำดับ พบว่าค่า Melt flow index มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ใน Premix starch แสดงให้เห็นว่ามีความหนืดที่น้อยลง ซึ่งอาจเกิดจากการที่มีโอกาสเกิดการตัดสายโซ่ของ PLA และ TPS มากขึ้น จึงทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PLA และ TPS ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับค่าแรงบิดระหว่างการผลิตในภาพที่ 4.19 ที่จะมีค่าลดลงเมื่อมีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ใน Premix starch มากขึ้น

จากค่า Melt flow index ของ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1), 70P/30T₁/J(1.5)/Per(0.1) และ 70P/30T₁/J(2.0)/Per(0.1) ที่มีปริมาณ Joncryl แตกต่างกันว่า 1.0, 1.5 และ 2.0 phr โดยใช้

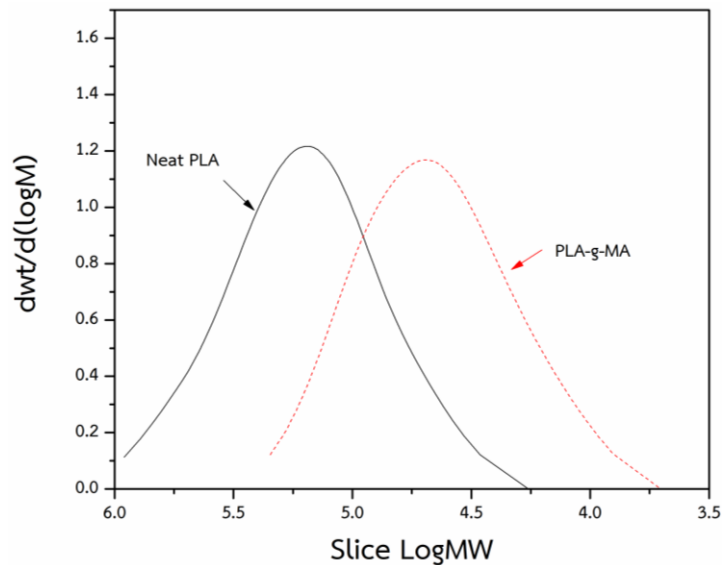
Premix starch สูตร T₁ พบว่าค่าดัชนีการไหลมีค่าลดลงอย่างมากเมื่อเพิ่มปริมาณของ Joncryl เนื่องจาก Joncryl เป็นสารที่ทำให้ PLA เกิดการขยายสายโซ่ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลมีค่ามากขึ้น ความหนืดจึงเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์ในภาพที่ 4.20 ที่จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณ Joncryl มากขึ้น

4.3.3 ผลของระบบที่ใช้ในการเบลนด์ต่อน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ใน PLA/TPS blends

การหาน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ใน PLA/TPS blends ทำได้โดยการนำเม็ดคอมพาวด์ของ PLA/TPS blends มาสกัดเอาเฟส PLA ออกด้วยการทำ Soxhlet extraction เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำไปกรอง และนำสารละลายไปตกตะกอน ล้างตะกอน ด้วยเอทานอล นำตะกอน PLA ที่ได้ไปละลายในตัวทำละลาย Tetrahydrofuran (THF) ด้วยความเข้มข้น 10 mg.PLA/3 ml.THF แล้วจึงนำไปทดสอบ Gel Permeation Chromatography (GPC)

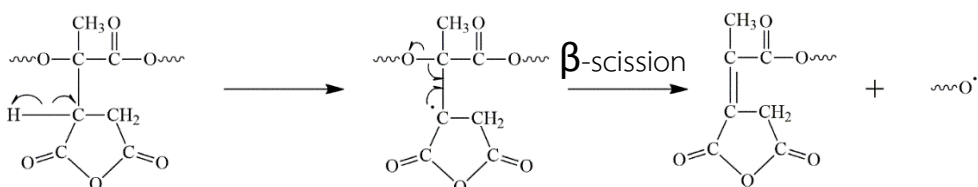
ตารางที่ 4.7 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA, PLA-g-MA และ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก PLA/TPS blends ในระบบที่แตกต่างกัน

ระบบการเบลนด์	PLA ที่ถูกสกัดออกจาก PLA/TPS blends	Number-average molecular weight (M_n) (Da)	Weight average molecular weight (M_w) (Da)	Polydispersity index (M_w/M_n)
-	Neat PLA	119681	213126	1.78
-	PLA-g-MA	33801	59356	1.76
Two-step compatibilizer reactive blend	70P/30T ₁ /PgM(4)	69222	108661	1.57
One-step reactive blend	70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	90201	161049	1.78
	70P/30T ₂ /J(1.0)/Per(0.1)	81591	140673	1.58
	70P/30T ₃ /J(1.0)/Per(0.1)	92468	141230	1.53
	70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	113793	161908	1.42
	70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	114110	175668	1.54

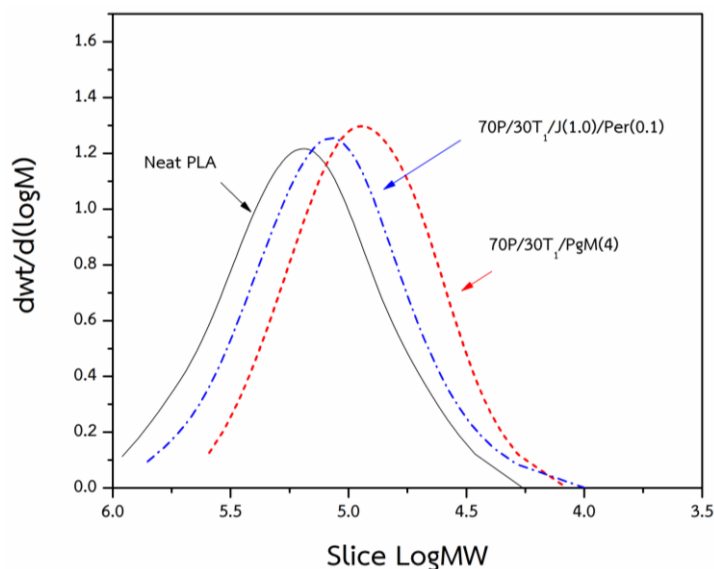


ภาพที่ 4.21 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA และ PLA-g-MA

จากตารางที่ 4.7 และภาพที่ 4.21 พบว่า Neat PLA และ PLA-g-MA มีลักษณะการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเป็นแบบ monomodal distribution และค่า M_w ของ Neat PLA อยู่ที่ 213126 Da แต่เมื่อทำการสังเคราะห์ PLA-g-MA (ใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 5 phr) แล้ว ค่า M_w ของ PLA มีค่าลดลงจนเหลือ 59356 Da ซึ่งเป็นการยืนยันว่ามาเลอิกแอนไฮไดรด์ นอกจากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ของ PLA (ภาพที่ 4.11) แล้ว ยังสามารถตัดสายโซ่ของ PLA ได้อีกด้วย โดยจากงานวิจัยของ Detyothin และคณะ [34] ได้กล่าวถึงการตัดสายโซ่ PLA ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ว่า มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกกราฟต์ลงบนสายโซ่ของ PLA นั้นเกิด β -scission ซึ่งจะทำให้เกิด by product เป็น Oligomer ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลหรือคาร์บอกซิลิก เป็นผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PLA ลดลง ดังปฏิกิริยาในภาพที่ 4.22

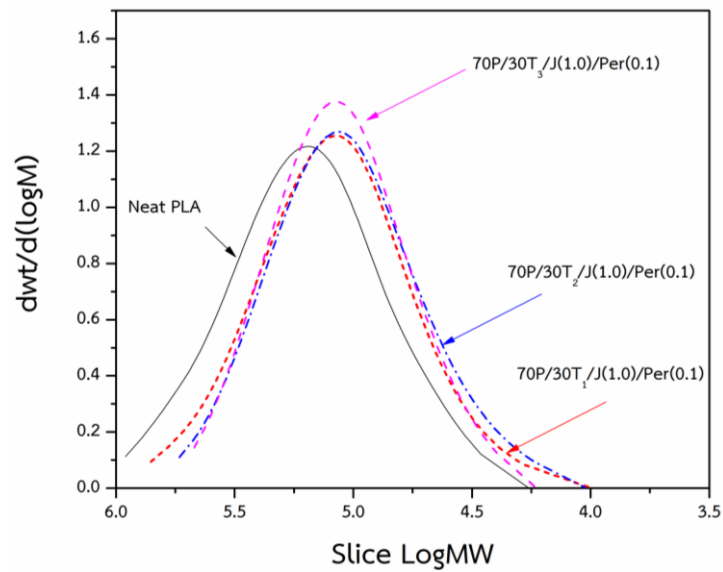


ภาพที่ 4.22 แสดงการเกิดปฏิกิริยา β -scission ของ PLA เมื่อมีการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ [34]

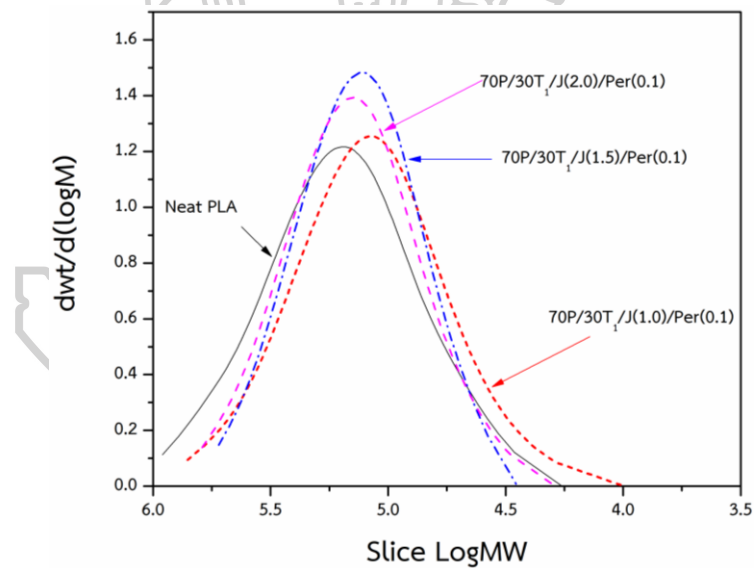


ภาพที่ 4.23 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA และของ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก 70P/30T₁/PgM(4) และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1)

จากภาพที่ 4.23 และตารางที่ 4.7 จะเห็นได้ว่า PLA ที่ถูกสกัดออกจาก PLA/TPS blends นั้นมีค่า M_w น้อยกว่า Neat PLA เนื่องจากใน premix starch มีมาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็นองค์ประกอบ ซึ่งทำให้โมเลกุล PLA ถูกตัดสายโซ่ตามปฏิกิริยาในภาพที่ 4.22 เมื่อเปรียบเทียบลักษณะการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลพบว่า PLA ที่ถูกสกัดออกจาก 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) มีลักษณะการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแบบ bimodal distribution และ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก 70P/30T₁/PgM(4) มีลักษณะการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแบบ monomodal distribution เมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออกจาก PLA/TPS blends (ใช้ premix starch สูตรเดียวกัน) จากระบบที่แตกต่างกันพบว่า PLA ที่ถูกสกัดออกจาก 70P/30T₁/PgM(4) มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า PLA ที่ถูกสกัดออกจาก 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ประมาณ 50000 Da ซึ่งอาจเป็นเพราะ PLA-g-MA ที่เติมลงไปนั้นเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก (small molecule) เมื่อเทียบกับ PLA ในเฟสเมทริกซ์ทำให้เมื่อได้รับความร้อนขณะทำการเบลนด์ ส่วนที่เป็นโมเลกุลขนาดเล็กมีโอกาสเกิดการสลายตัวทางความร้อนก่อน และไปเหนี่ยวนำให้ PLA ในเฟสเมทริกซ์ (matrix) เกิดการสลายตัวตามไปด้วย จนทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PLA ใน PLA/TPS blends ลดลง แต่ในระบบ One-step reactive blend นั้นได้มีการเติม Joncryl ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวขยายสายโซ่ลงไป จึงทำให้ PLA ใน PLA/TPS blends มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่า เนื่องจาก Joncryl เป็นตัวขยายสายโซ่ให้แก่ PLA



ภาพที่ 4.24 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA และของ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1), 70P/30T₂/J(1.0)/Per(0.1) และ 70P/30T₃/J(1.0)/Per(0.1)



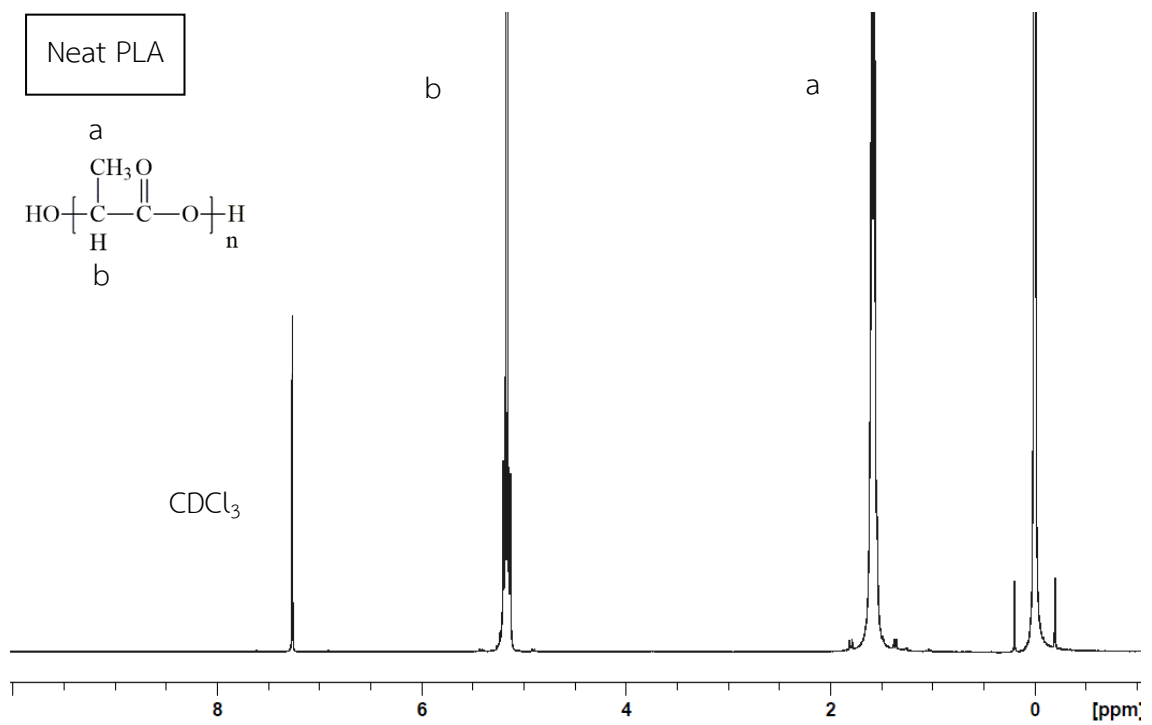
ภาพที่ 4.25 แสดงการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA และของ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1), 70P/30T₁/J(1.5)/Per(0.1) และ 70P/30T₁/J(2.0)/Per(0.1)

เมื่อพิจารณา ค่า M_w ของ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก PLA/TPS blends ของ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1), 70P/30T₂/J(1.0)/Per(0.1) และ 70P/30T₃/J(1.0)/Per(0.1) ที่มีการเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์ใน premix starch จาก 0.1 เป็น 0.5 และ 1.0 phr ตามลำดับ พบว่าค่า M_w ของ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก PLA/TPS blends ลดลงประมาณ 20000 Da เมื่อ

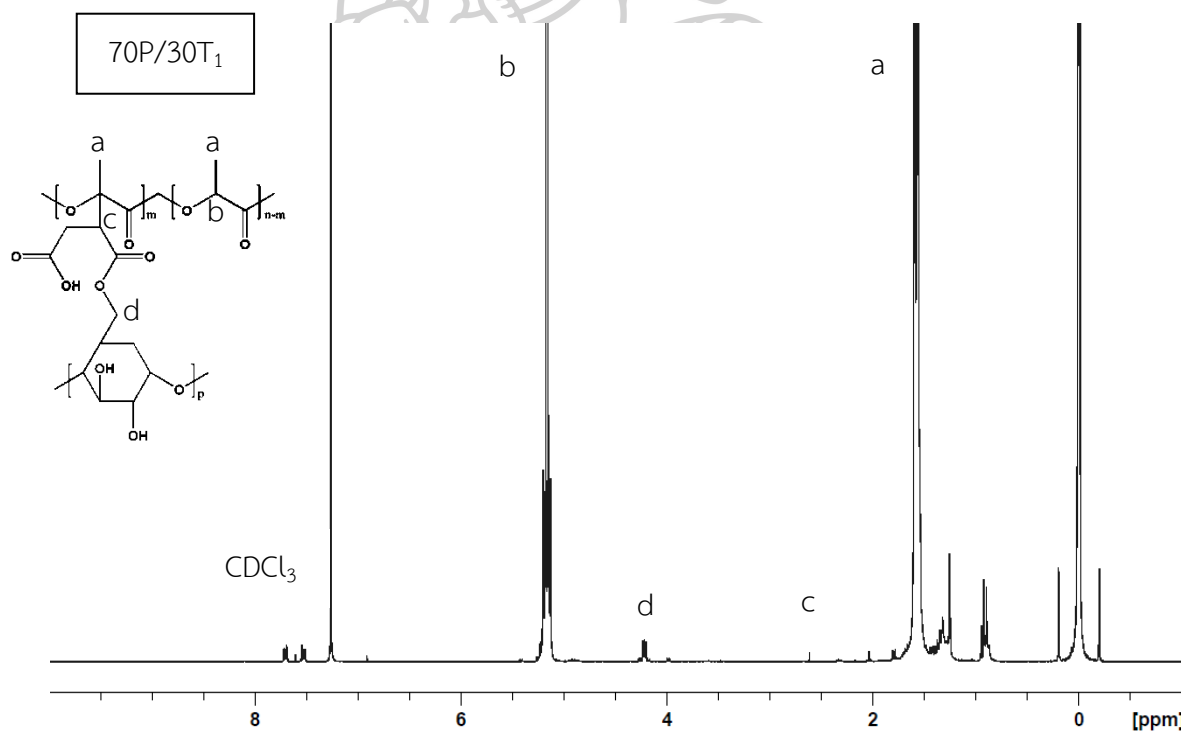
ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ใน Premix starch เพิ่มขึ้น เนื่องจากการมีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ในระบบมากขึ้น ส่งผลให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ของ PLA ที่แสดงในภาพที่ 4.22 มีมากขึ้นนั่นเอง ซึ่งผลของการที่ PLA มีน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลง อาจทำให้ PLA/TPS blends มีค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์ที่ลดลงและมีค่าดัชนีการไหลเพิ่มขึ้น (ภาพที่ 4.19 และตารางที่ 4.6) สำหรับการเปลี่ยนแปลงปริมาณ Joncryl จาก 1.0 เป็น 1.5 และ 2.0 phr และมีปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ใน premix starch เท่ากันที่ 0.1 phr พบว่าค่า M_w มีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 10000 Da เนื่องจาก Joncryl ทำหน้าที่เป็นตัวขยายสายโซ่ (Chain extender) ให้แก่ PLA จึงทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PLA มีค่ามากขึ้น เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Al-Itry และคณะ [36] ที่พบว่าการเติม Joncryl ลงไป 0.25, 0.5 และ 1.0 % โดยน้ำหนัก ทำให้ PLA มีค่า intrinsic viscosity และ M_w มากขึ้น และงานวิจัยของ R. Khankrua และคณะ [37] ที่พบว่าการเติม Joncryl ลงไปใน PLA ปริมาณ 0.5 phr ทำให้ค่า M_w ของ PLA มีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 100000 Da ซึ่งการที่ PLA มีน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นจากการเพิ่มปริมาณ Joncryl ทำให้ PLA/TPS blends มีค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์ที่เพิ่มขึ้นและมีค่าดัชนีการไหลลดลง (ภาพที่ 4.20 และตารางที่ 4.6)

4.3.4 การศึกษาปฏิกิริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นระหว่าง PLA และ TPS ของ PLA/TPS blends จากระบบที่แตกต่างกัน

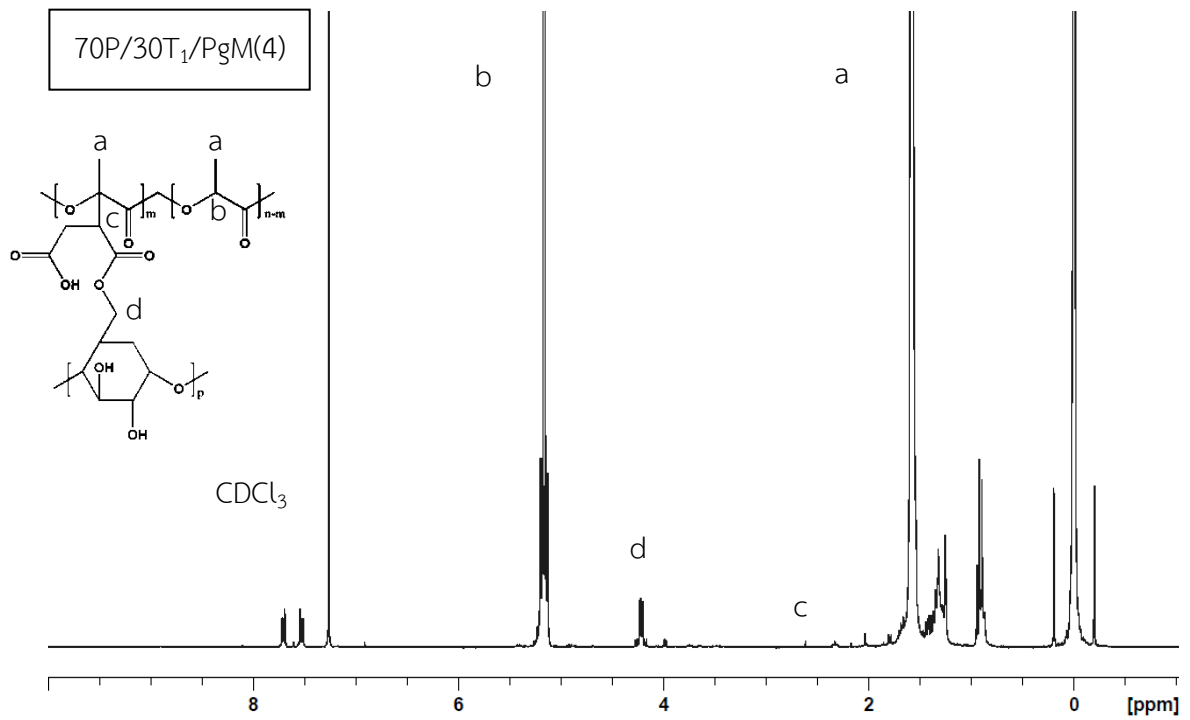
การศึกษาปฏิกิริยาและโครงสร้างทางเคมีของ PLA/TPS blends ในงานวิจัยนี้ ทำโดยใช้เทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แต่เนื่องจาก PLA และ TPS ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายชนิดเดียวกันจึงได้แยกองค์ประกอบทั้งสอง ด้วยวิธีการ Soxhlet extraction เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำส่วนของสารละลายไปตกตะกอนในเอทานอล กรองตะกอนที่ได้แล้วนำไปล้างด้วยสารละลาย Dimethyl sulfoxide (DMSO) เพื่อล้างส่วนของสตาร์ชที่ติดกับ PLA ออก แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ต่อด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ โดยตัวอย่างที่นำไปวิเคราะห์ได้แก่ Neat PLA, 70P/30T₁, 70P/30T₁/PgM(4) และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ซึ่งผลการทดสอบ $^1\text{H-NMR}$ ของทั้ง 4 ตัวอย่าง แสดงในภาพที่ 4.26, 4.27, 4.28 และ 4.29



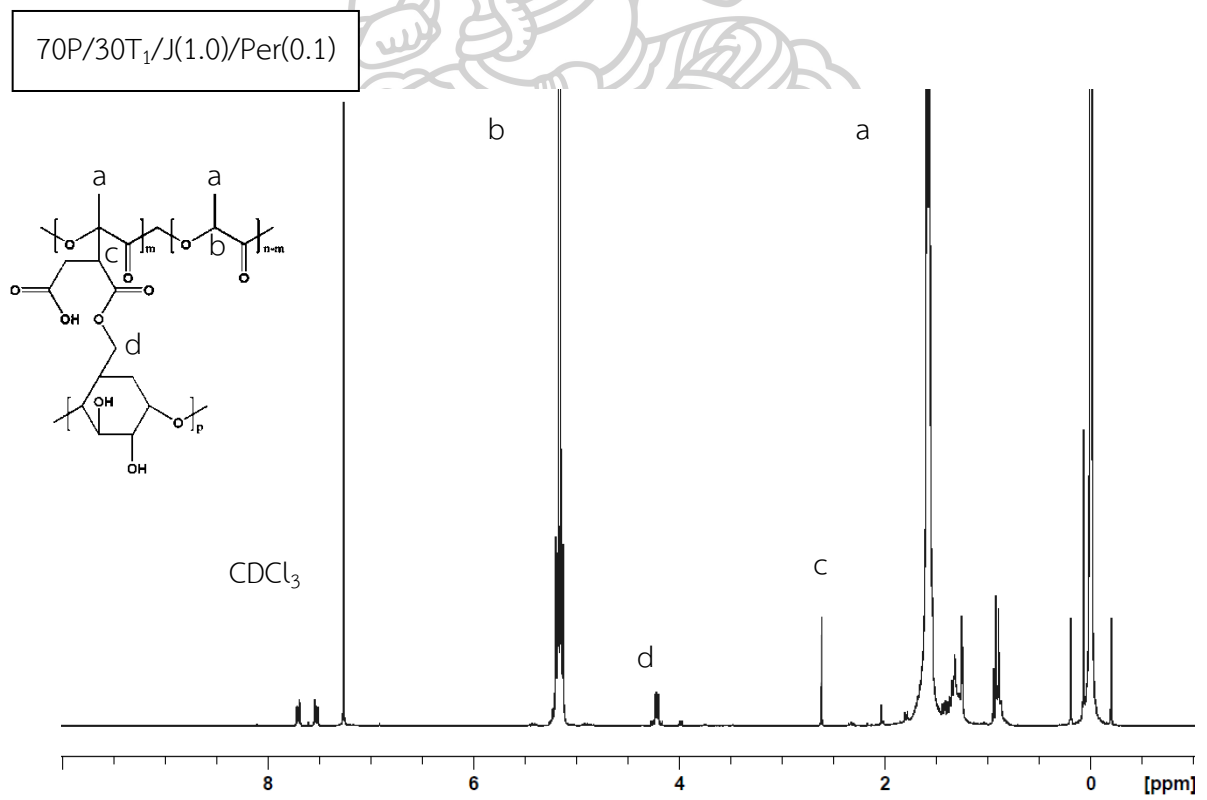
ภาพที่ 4.26 แสดง ¹H-NMR spectra ของ Neat PLA



ภาพที่ 4.27 แสดง ¹H-NMR spectra ของ 70P/30T₁



ภาพที่ 4.28 แสดง ¹H-NMR spectra ของ 70P/30T₁/PgM(4)



ภาพที่ 4.29 แสดง ¹H-NMR spectra ของ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1)

จากภาพที่ 4.26 ถึง 4.29 ที่แสดงผลการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ของ Neat PLA, 70P/30T₁, 70P/30T₁/PgM(4) และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ซึ่งทั้ง 4 ตัวอย่างพบพีค Chemical shift เดียวกันที่ตำแหน่ง 1.6 ppm (ตำแหน่ง a) และ 5.2 ppm (ตำแหน่ง b) ซึ่งเป็นพีค Chemical shift ที่สอดคล้องกับ Methyl proton (CH₃) และ Methine proton (CH) บนโครงสร้างของ PLA แต่เมื่อทำการเบลนด์กับ Premix starch แล้วตัวอย่าง 70P/30T₁, 70P/30T₁/PgM(4) และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) จะพบพีค Chemical shift ที่แตกต่างกับ Neat PLA คือที่ตำแหน่ง 2.6 และ 4.2 ppm (ตำแหน่ง c และ d) จากงานวิจัยของ Sung Wook Hwang และคณะ [22] ที่ได้ศึกษา $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ PLA-g-MA กล่าวว่าพีค Chemical shift ตำแหน่ง 2.6 ppm นั้นสอดคล้องกับโปรตอนบน succinyl group ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่กราฟต์ลงบนสายโซ่ของ PLA และงานวิจัยของ Wootthikanokkhan และคณะ [38] ที่ศึกษา $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ PLA-g-MTPS copolymer ได้กล่าวว่าพีค Chemical shift ตำแหน่ง 4.2 ppm นั้นสอดคล้องกับ Methylene proton (CH₂) ของ TPS ดังนั้นจากการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จึงทำให้ทราบถึงการมีอยู่ของ PLA/TPS grafted copolymer

ตารางที่ 4.8 แสดงอัตราส่วนระหว่างค่า integral ของ chemical shift ตำแหน่งที่ 5.16 และ 2.6 ppm ของ Neat PLA, 70P/30T₁, 70P/30T₁/PgM(4) และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1)

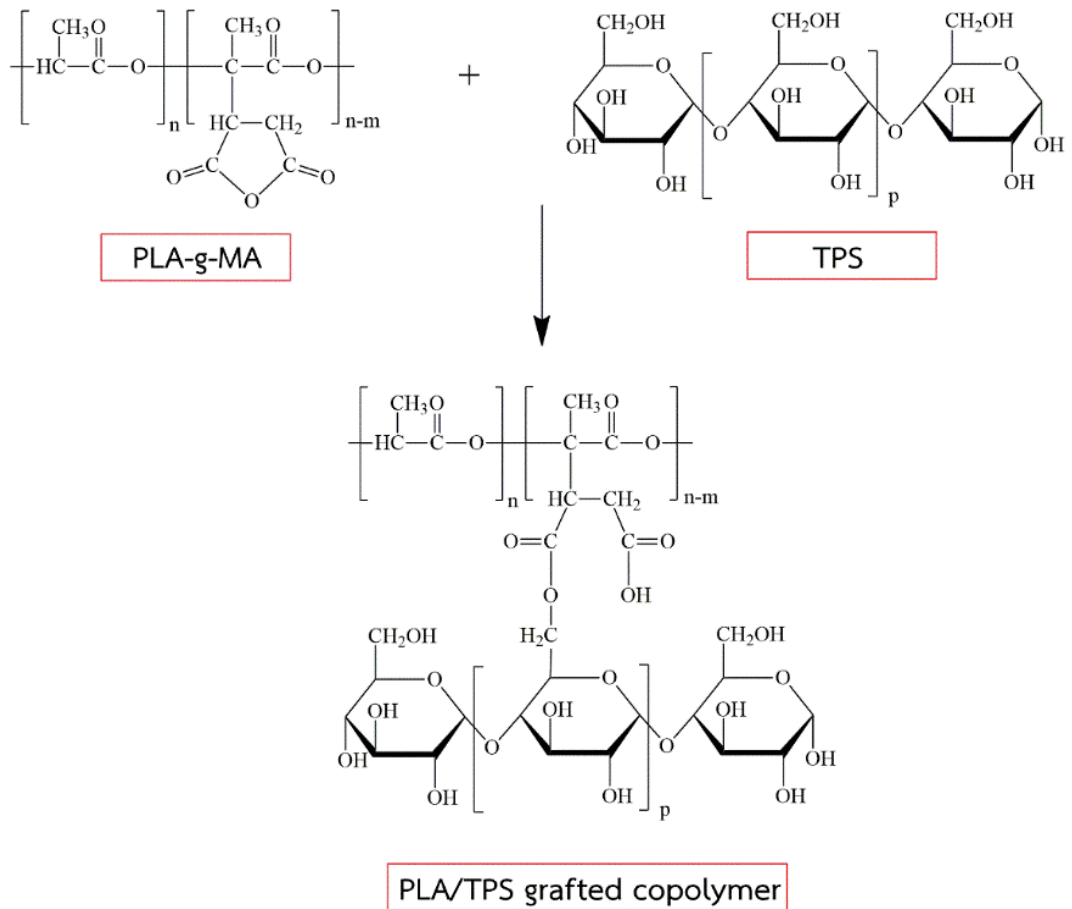
ระบบการเบลนด์	ตัวอย่างที่ทดสอบ	อัตราส่วนระหว่างค่า integral ของพีค chemical shift ตำแหน่งที่ 5.16 และ 2.6 ppm
-	Neat PLA	-
-	70P/30T ₁	0.0020
Two-step compatibilizer reactive blend	70P/30T ₁ /PgM(4)	0.0016
One-step reactive blend	70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	0.0313

อัตราส่วนระหว่างค่า integral ของพีค Chemical shift ตำแหน่งที่ 5.16 และ 2.6 ppm เป็นการวิเคราะห์เบื้องต้นถึงปริมาณการเกิดปฏิกิริยา โดยหากมีค่ามากก็จะสามารถบอกได้ว่าเกิดปฏิกิริยามาก เมื่อพิจารณาถึงอัตราส่วนดังกล่าวในตารางที่ 4.8 จะสังเกตได้ว่า PLA/TPS blends ที่ใช้ PLA-g-MA เป็น compatibilizer นั้นเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA/TPS blends ที่ไม่ได้ใช้

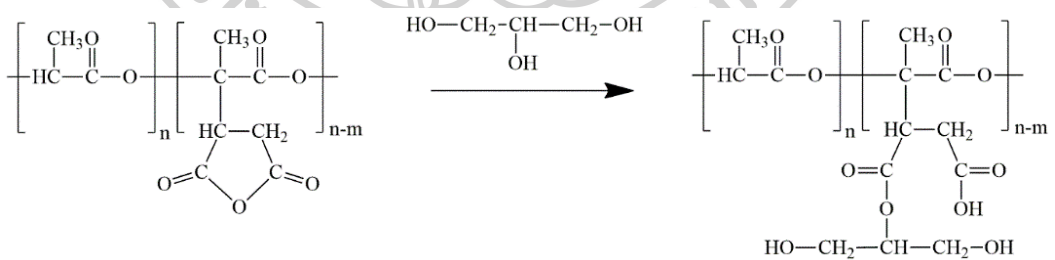
compatibilizer แล้วพบว่ามีความแตกต่างกันมากนัก แสดงให้เห็นว่า PLA/TPS grafted copolymer ที่เกิดขึ้นมีปริมาณใกล้เคียงกันซึ่งอาจเป็นเพราะว่า PLA-g-MA มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ PLA น้อย จึงอาจกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด PLA/TPS grafted copolymer เกิดได้ยาก แต่เมื่อใช้ Joncryl และ Perkadox เป็น compatibilizer แล้วจะเห็นได้ว่ามีค่าอัตราส่วนระหว่างค่า integral ของพีค Chemical shift ตำแหน่งที่ 5.16 และ 2.6 ppm สูงกว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่ได้ใช้ compatibilizer หรือใช้ PLA-g-MA เป็น compatibilizer อย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่า PLA/TPS blends ที่ใช้ Joncryl และ Perkadox สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด PLA/TPS grafted copolymer ได้มากกว่า โดย Perkadox จะทำให้เกิด free radical บนสายโซ่ PLA (ภาพที่ 4.11) และบนหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกเปิดวงออกแล้วติดกับโมเลกุล TPS จากการเกิดปฏิกิริยา Maleation (ภาพที่ 4.3) จากนั้น free radical ที่เกิดขึ้น จะทำปฏิกิริยากันจนได้เป็น PLA/TPS grafted copolymer สำหรับ Joncryl นั้น จะทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิกที่ปลายสายโซ่ของ PLA และหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกเปิดวงออกแล้วติดกับโมเลกุล TPS จนได้เป็น PLA/TPS grafted copolymer โดยมี Joncryl เป็น compatibilizer ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะกล่าวถึงในส่วนต่อไป

4.3.4.1 วิเคราะห์ปฏิกิริยาการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend

กลไกการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend แสดงในภาพที่ 4.30 โดยงานวิจัยของ Koh และคณะ [35] ได้อธิบายการเกิดปฏิกิริยาไว้ว่า หมู่แอนไฮไดรด์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกกราฟต์ลงบนสายโซ่ PLA เปิดวงออกแล้วสร้างพันธะกับหมู่ไฮดรอกซิลที่ติดกับคาร์บอนตำแหน่งที่ 6 ของ TPS ได้เป็น PLA/TPS grafted copolymer อย่างไรก็ตามกลีเซอรอลที่ใช้เป็นสารพลาสติไซเซอร์ก็สามารถทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกกราฟต์ลงบนสายโซ่ PLA ได้เช่นเดียวกัน เนื่องจากมีหมู่ไฮดรอกซิลเช่นเดียวกับ TPS ซึ่งไม่ทำให้เกิดการ compatibilization ระหว่าง PLA และ TPS ปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงในภาพที่ 4.31



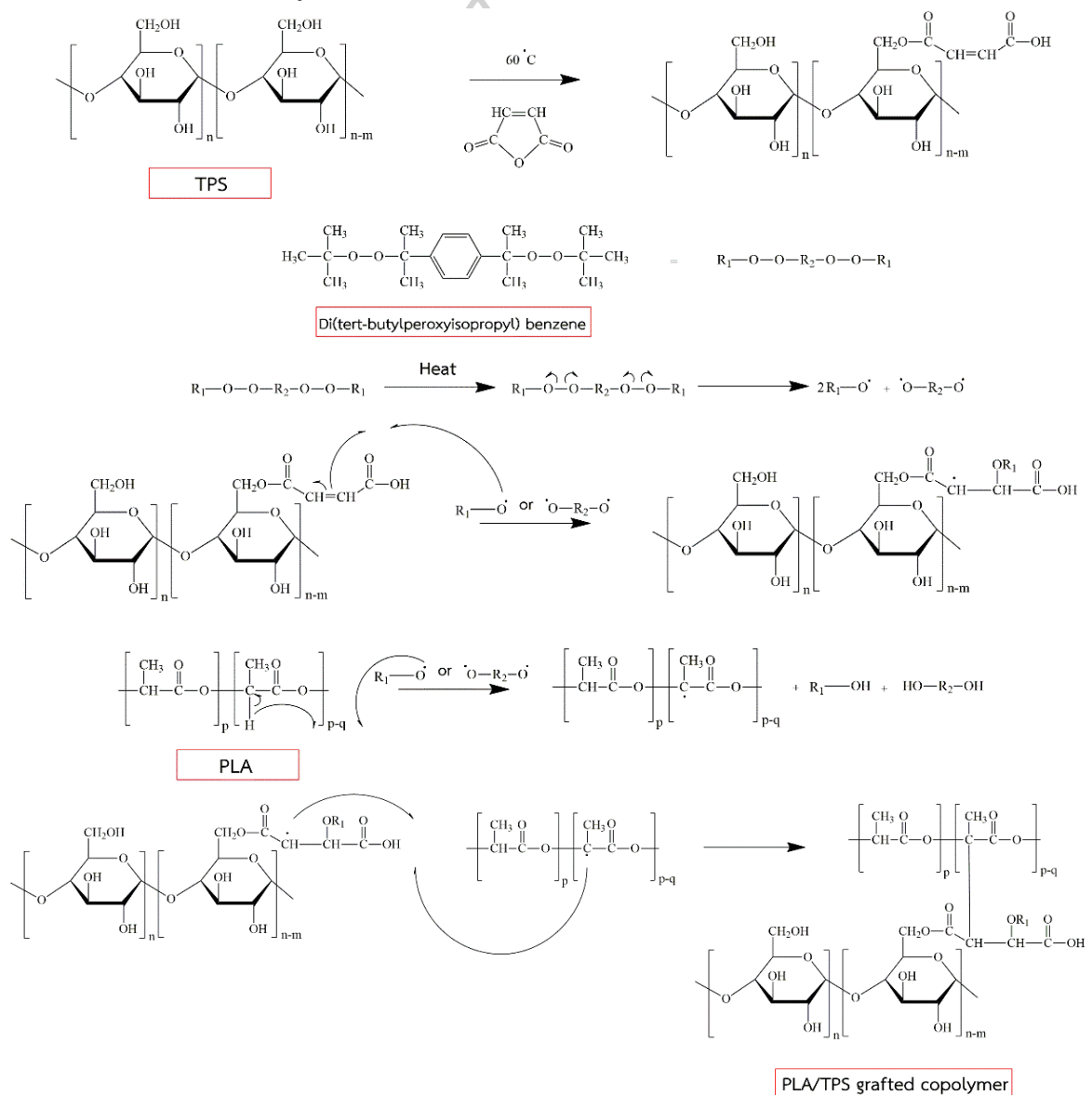
ภาพที่ 4.30 แสดงปฏิกิริยาการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ที่เป็นไปได้ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend [35]



ภาพที่ 4.31 แสดงปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นระหว่าง PLA-g-MA และ Glycerol [35]

4.3.4.2 วิเคราะห์ปฏิกิริยาการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ในระบบ One-step reactive blend

ปฏิกิริยาการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ในระบบ One-step reactive blend คาดว่าสามารถเกิดได้ 3 รูปแบบคือปฏิกิริยาที่แสดงในภาพที่ 4.30 เนื่องจากมีการเติมสาร Perkadox ซึ่งเป็นสารเปอร์ออกไซด์ลงไปประกอบกับใน Premix starch มีมาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็นองค์ประกอบอยู่ จึงทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ลงบนสายโซ่ของ PLA (PLA-g-MA) (ภาพที่ 4.11) ได้และ PLA-g-MA ที่เกิดขึ้นก็สามารถทำปฏิกิริยากับ TPS ได้ตามปฏิกิริยาในภาพที่ 4.30 สำหรับปฏิกิริยาอีก 2 รูปแบบนั้นเกิดได้จากการใช้สาร Perkadox และ Joncryl



ภาพที่ 4.32 แสดงปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ด้วยสาร Perkadox ในระบบ One-step reactive blend [26, 27, 35, 39]

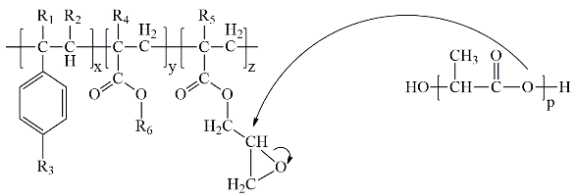
ภาพที่ 4.32 เป็นการทำนายปฏิกิริยาที่คาดว่าจะทำให้เกิด PLA/TPS grafted copolymer ด้วยสาร Di(tert-butylperoxyisopropyl)benzene ซึ่งเป็นสารเปอร์ออกไซด์ที่ทำให้เกิด free radical เมื่อถูกให้ความร้อน งานวิจัยของ Wootthikanokkhan และคณะ [38] ได้กล่าวถึงการเกิดปฏิกิริยาว่า TPS จะเกิดปฏิกิริยา Maleation กับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (ภาพที่ 4.3) จนเกิดเป็นพันธะคู่ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกเปิดวงออกแล้วติดกับสายโซ่ TPS จากนั้นสารเปอร์ออกไซด์นอกจากจะทำให้เกิด free radical บน secondary carbon atom ของ PLA ได้แล้ว (ภาพที่ 4.11) สารเปอร์ออกไซด์ยังสามารถทำให้พันธะคู่ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (-CH=CH-) แตกออกแล้วเกิดเป็น free radical บนอะตอมคาร์บอน (-C[•]H-CH-) โดยคาดว่า free radical ที่เกิดขึ้นบนโมเลกุลของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดกับสายโซ่ TPS และ PLA จะทำปฏิกิริยากัน จนเกิดเป็น PLA/TPS grafted copolymer

นอกจากสาร Perkadox แล้ว Joncryl ที่เติมลงไปเพื่อทำหน้าที่เป็น compatibilizer ร่วมกับสาร Perkadox ก็สามารถทำปฏิกิริยาได้กับทั้ง PLA และ TPS ที่เกิดปฏิกิริยา Maleation กับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ได้เช่นกัน โดยปฏิกิริยาจะเกิดผ่านหมู่ฟังก์ชันของ Joncryl กับหมู่คาร์บอกซิลิกของทั้งมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกเปิดวงออกแล้วติดอยู่กับโมเลกุลของ TPS กับหมู่คาร์บอกซิลิกที่ปลายสายโซ่ของ PLA งานวิจัยของ Al-Itry และคณะ [36] และ Pavan Harshit Manepalli [40] ได้กล่าวว่า Joncryl จะทำปฏิกิริยาผ่านหมู่คาร์บอกซิลิกที่ปลายสายโซ่ของ PLA ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยอะตอมออกซิเจนของหมู่คาร์บอกซิลิกที่ปลายสายโซ่ของ PLA เข้าไปทำปฏิกิริยากับอะตอมคาร์บอนตำแหน่งเบต้า (CH) ของหมู่ฟังก์ชัน จนทำให้เกิดประจุบวกที่อะตอมออกซิเจนตัวที่เข้าทำปฏิกิริยา (O⁺) จากนั้นวงแหวนอีพอกไซด์จะเปิดออก และเกิดประจุลบที่อะตอม O (O⁻) ของหมู่ฟังก์ชัน จากนั้น O⁻ จะไปดึงอะตอมไฮโดรเจนที่ติดอยู่กับ O⁺ เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลขึ้น สำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Joncryl กับ TPS ในงานวิจัยนี้จะเกิดผ่านหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ถูกเปิดวงออกแล้วติดกับสายโซ่ของ TPS จากการเกิดปฏิกิริยา Maleation กับ TPS ซึ่งการที่ Joncryl สามารถทำปฏิกิริยาได้กับทั้ง PLA และ TPS ที่เกิดปฏิกิริยา Maleation กับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ได้นั้น เมื่อทำปฏิกิริยาต่อไปเรื่อย ๆ ก็จะทำให้เกิด PLA/TPS grafted copolymer โดยปฏิกิริยาแสดงในภาพที่ 4.33

เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาการเกิด PLA/TPS grafted copolymer จากระบบ Two-step compatibilizer reactive blend และ One-step reactive blend จะเห็นได้ว่าระบบ One-step reactive blend มีรูปแบบปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด PLA/TPS grafted copolymer ได้มากกว่า จึงทำให้ PLA/TPS grafted copolymer มีโอกาสเกิดในปริมาณที่มากกว่า

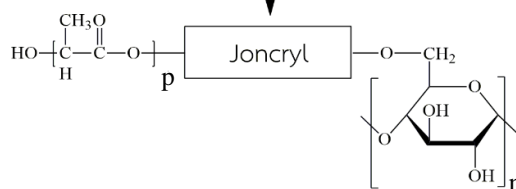
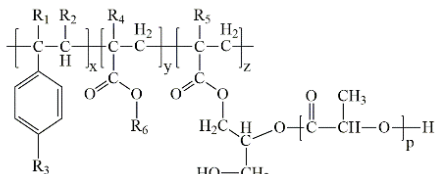
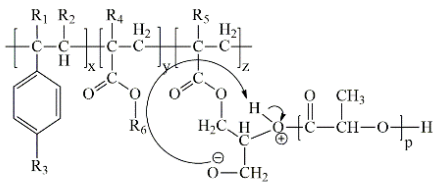
Pathway 1

ปฏิกิริยาระหว่าง PLA กับ Joncryl



Joncryl ADR 4368

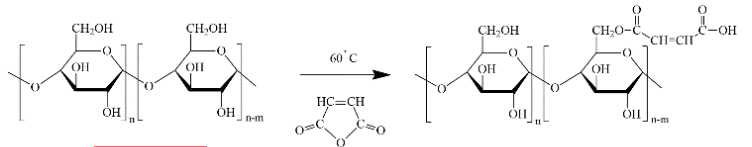
PLA



PLA/TPS grafted copolymer

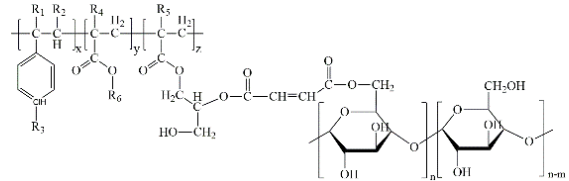
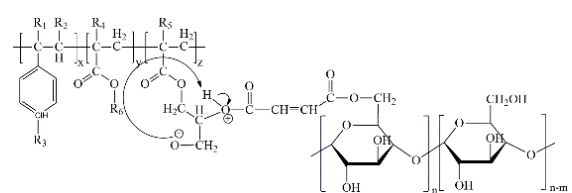
Pathway 2

ปฏิกิริยาระหว่าง TPS กับ Joncryl



TPS

Joncryl ADR 4368



ภาพที่ 4.33 แสดงปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ด้วยสาร Joncryl ในระบบ One-step reactive blend [36]




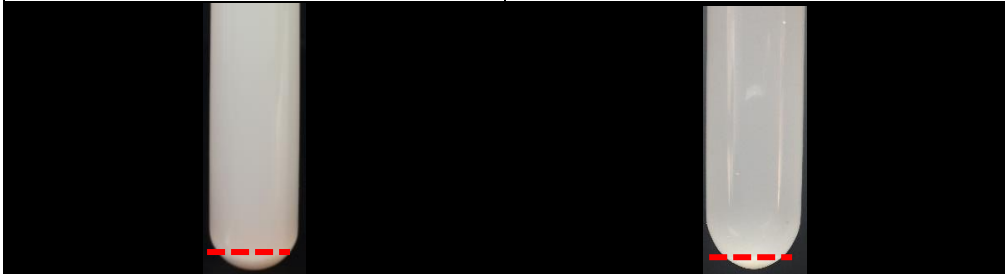
4.3.5 การศึกษาความเข้ากันได้ของ PLA/TPS blends จากระบบที่แตกต่างกันด้วยเทคนิค Molau test

เทคนิค Molau test เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ผ่านการละลาย โดยตัวทำละลายที่นำมาใช้นั้นต้องสามารถละลายเฟสหนึ่งได้โดยสมบูรณ์และไม่ละลายอีกเฟสหนึ่ง โดยในงานวิจัยนี้เป็นพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ TPS ดังนั้นจึงเลือกตัวทำละลาย Dichloromethane มาใช้เนื่องจากสามารถละลาย PLA ได้โดยสมบูรณ์ ในขณะที่ TPS ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายชนิดนี้ โดย PLA/TPS blends ที่นำมาทดสอบมีอัตราส่วนระหว่าง PLA ต่อ TPS เท่ากับ 70 ต่อ 30% โดยน้ำหนัก และองค์ประกอบของ T_1 , T_2 , และ T_3 เป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5, Nt100/Gly30/C1.0/M0.5/E5 และ Nt100/Gly30/C1.0/M1.0/E5

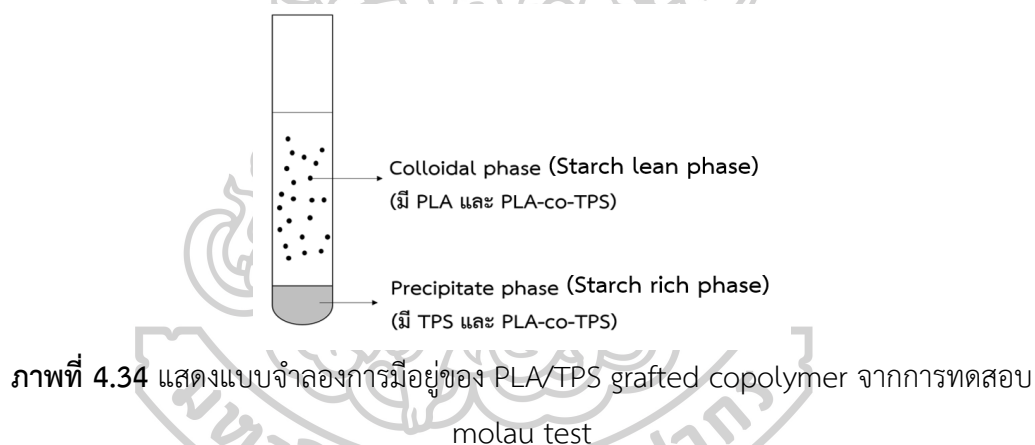
ตารางที่ 4.9 แสดงภาพถ่ายจากการทดสอบ Molau test ของ Neat PLA, TPS และ PLA/TPS blends ในระบบต่าง ๆ

ระบบการเบลนด์	ภาพถ่ายจากการทดสอบ Molau test	
-	Neat PLA	TPS
ระบบที่ไม่ได้เติม compatibilizer	70P/30T ₁	

ตารางที่ 4.9 (ต่อ) แสดงภาพถ่ายจากการทดสอบ Molau test ของ Neat PLA, TPS และ PLA/TPS blends ในระบบต่าง ๆ

ระบบการเบลนด์	ภาพถ่ายจากการทดสอบ Molau test		
Two-step compatibilizer reactive blend	70P/30T ₁ /PgM(2)	70P/30T ₁ /PgM(4)	70P/30T ₁ /PgM(6)
			
	70P/30T ₁ /J(1.0)	70P/30T ₁ /Per(0.1)	
One-step reactive blend			
	70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	70P/30T ₂ /J(1.0)/Per(0.1)	70P/30T ₃ /J(1.0)/Per(0.1)
			
	70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	
			

จากตารางที่ 4.9 พบว่า Neat PLA สามารถละลายในตัวทำละลาย Dichloromethane ได้อย่างสมบูรณ์ แต่ TPS ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายชนิดนี้ เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากการทดสอบ Molau test ของ PLA/TPS blends จะเห็นการแยกออกของ 2 เฟส โดยเฟสด้านบนจะมีลักษณะเป็นคอลลอยด์ (Colloid phase) ส่วนเฟสด้านล่างจะมีลักษณะเป็นตะกอน (Precipitate phase) ซึ่งใน Colloid phase จะมีสีขาวขุ่น และคาดว่ามีส่วนของ PLA และ PLA/TPS grafted copolymer อยู่เพราะเมื่อเติมตัวทำละลาย Dichloromethane ลงไปใน PLA/TPS blends แล้วเฟสที่เป็น PLA จะถูกชะออกมาโดย Dichloromethane และเนื่องจาก PLA มีการสร้างพันธะกับ TPS จนกลายเป็น copolymer ดังนั้น copolymer ดังกล่าวจึงถูกชะออกมาโดย Dichloromethane ด้วย แต่เพราะว่า TPS นั้นไม่ละลายใน Dichloromethane จึงทำให้ PLA/TPS grafted copolymer มีสีขาวขุ่น สำหรับใน Precipitate phase จะเป็นส่วนของ TPS ที่ไม่ละลายใน Dichloromethane และอาจมี PLA/TPS grafted copolymer ที่ไม่ถูกชะขึ้นไปอยู่ด้วย ดังภาพที่ 4.34



ภาพที่ 4.34 แสดงแบบจำลองการมีอยู่ของ PLA/TPS grafted copolymer จากการทดสอบ molau test

เมื่อเปรียบเทียบความขุ่นใน Colloid phase และปริมาณตะกอนพบว่า PLA/TPS blends ที่ไม่ได้เติม compatibilizer มีความขุ่นของ Colloid phase น้อยที่สุดและมีปริมาณตะกอนมากที่สุด เมื่อเทียบกับระบบ Two-step compatibilizer reactive blend และระบบ One-step reactive blend แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันที่ไม่ดี เมื่อทำการเติมสาร compatibilizer ลงไปพบว่าตะกอนที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่น้อยลง โดย PLA/TPS blends ที่เบลนดีในระบบ One-step reactive blend มีปริมาณตะกอนใน Precipitate phase น้อยกว่า PLA/TPS blends จากระบบ Two-step compatibilizer reactive blend แสดงให้เห็นว่ามีการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ที่มากกว่าด้วย เนื่องจากการมีปริมาณตะกอนน้อยกว่า แสดงว่า PLA/TPS grafted copolymer ที่ถูกชะโดย Dichloromethane มีปริมาณที่มากกว่าด้วย จึงอาจกล่าวได้ว่า PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend มีความเข้ากันได้มากกว่า

เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากการทดสอบ Molau test ของ PLA/TPS blends ในระบบที่ใช้ PLA-g-MA เป็น compatibilizer ที่ปริมาณ 2, 4 และ 6 phr พบว่ามีปริมาณตะกอนใน Precipitate phase ที่ใกล้เคียงกันแสดงให้เห็นว่าปริมาณ PLA-g-MA ที่เติมลงไป ไม่ส่งผลต่อปริมาณการเกิด PLA/TPS grafted copolymer เนื่องจากมีเปอร์เซ็นต์การกราฟติคของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ PLA ที่น้อย จึงไม่ส่งผลต่อ interaction และปริมาณการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง PLA และ TPS

เมื่อพิจารณาภาพถ่ายจากการทดสอบ Molau test ของ PLA/TPS blends พบว่า การใช้ Joncryl และ Perkadox เป็น compatibilizer ร่วมกัน ทำให้มีความชุ่มของ Colloid phase มากกว่า และมีปริมาณตะกอนใน Precipitate phase น้อยกว่า การใช้ Joncryl หรือ Perkadox เป็น compatibilizer เพียงชนิดเดียว แสดงให้เห็นถึงการมีปริมาณ PLA/TPS grafted copolymer ที่มากกว่า เนื่องจากมีรูปแบบปฏิกิริยาที่ทำให้เกิด PLA/TPS grafted copolymer ที่มากกว่า (ภาพที่ 4.30, 4.32 และ 4.33) ในส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ใน Premix starch และ Joncryl ในการเบลนด์ระบบ One-step reactive blend พบว่าปริมาณ ตะกอนใน Precipitate phase ที่ใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นถึงการเกิด PLA/TPS grafted copolymer ในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน

4.3.6 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ในระบบต่าง ๆ

PLA/TPS blends ที่นำมาทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา จะถูกนำมาแช่ในไนโตรเจนเหลว แล้วทุบให้เกิดการแตกหักในขณะที่ยังแข็งตัว (Cryo-fracture) จากนั้นนำบริเวณที่เกิดการแตกหักไปศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

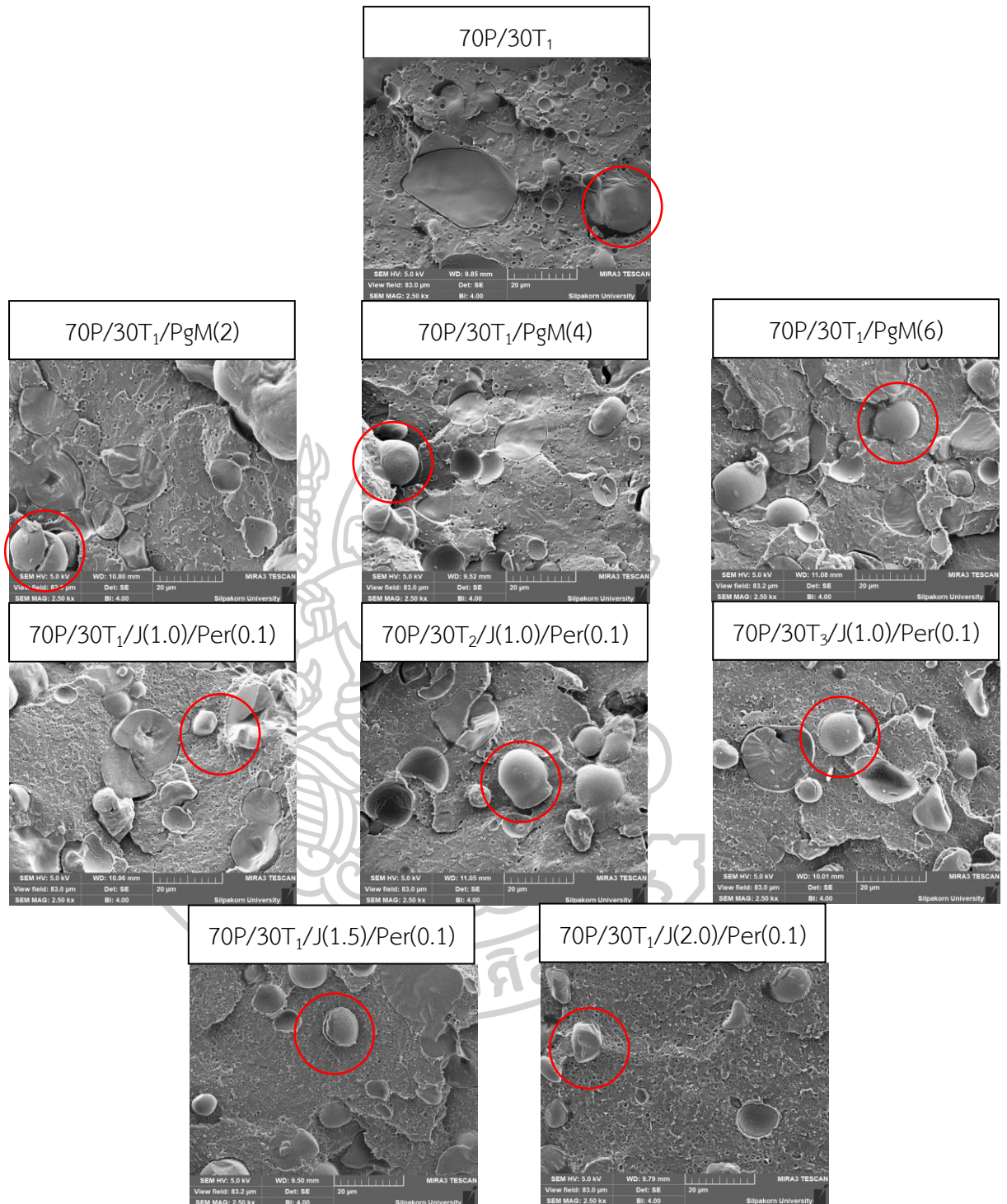
จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ที่กำลังขยาย 2500 เท่าในภาพที่ 4.35 พบว่า PLA/TPS blends ทุกระบบ ยังคงปรากฏอนุภาคของเม็ดสตาร์ชหลายขนาดกระจายอยู่ทั่วชิ้นงาน (ในวงกลมสีแดง) เนื่องจาก PLA/TPS blends ถูกเตรียมผ่านเครื่องผสมภายในแบบปิด จึงไม่มีแรงเฉือนมากพอที่จะทำให้เม็ดสตาร์ชถูกพลาสติกไซซ์ได้โดยสมบูรณ์

เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ที่กำลังขยาย 10000 เท่าในภาพที่ 4.36 จะสังเกตเห็นอนุภาคของ TPS มีลักษณะกลมกระจาย (วงกลมสีแดง) อยู่ในเฟสของ PLA (ลูกศรสีแดง) ที่มีลักษณะเป็นผิวเรียบ และเมื่อเปรียบเทียบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ในแต่ละระบบ พบว่า PLA/TPS blends ที่ไม่ได้เติม compatibilizer มีขนาดอนุภาคของ TPS ที่ใหญ่และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอ อีกทั้งยังสังเกตเห็นการแยกเฟสระหว่าง PLA และ TPS แสดงให้เห็นความเข้ากันได้ที่ไม่ดี แต่เมื่อทำการเบลนด์ PLA และ TPS ในระบบที่ใช้ PLA-g-MA (PgM) เป็นสาร compatibilizer และระบบที่ใช้

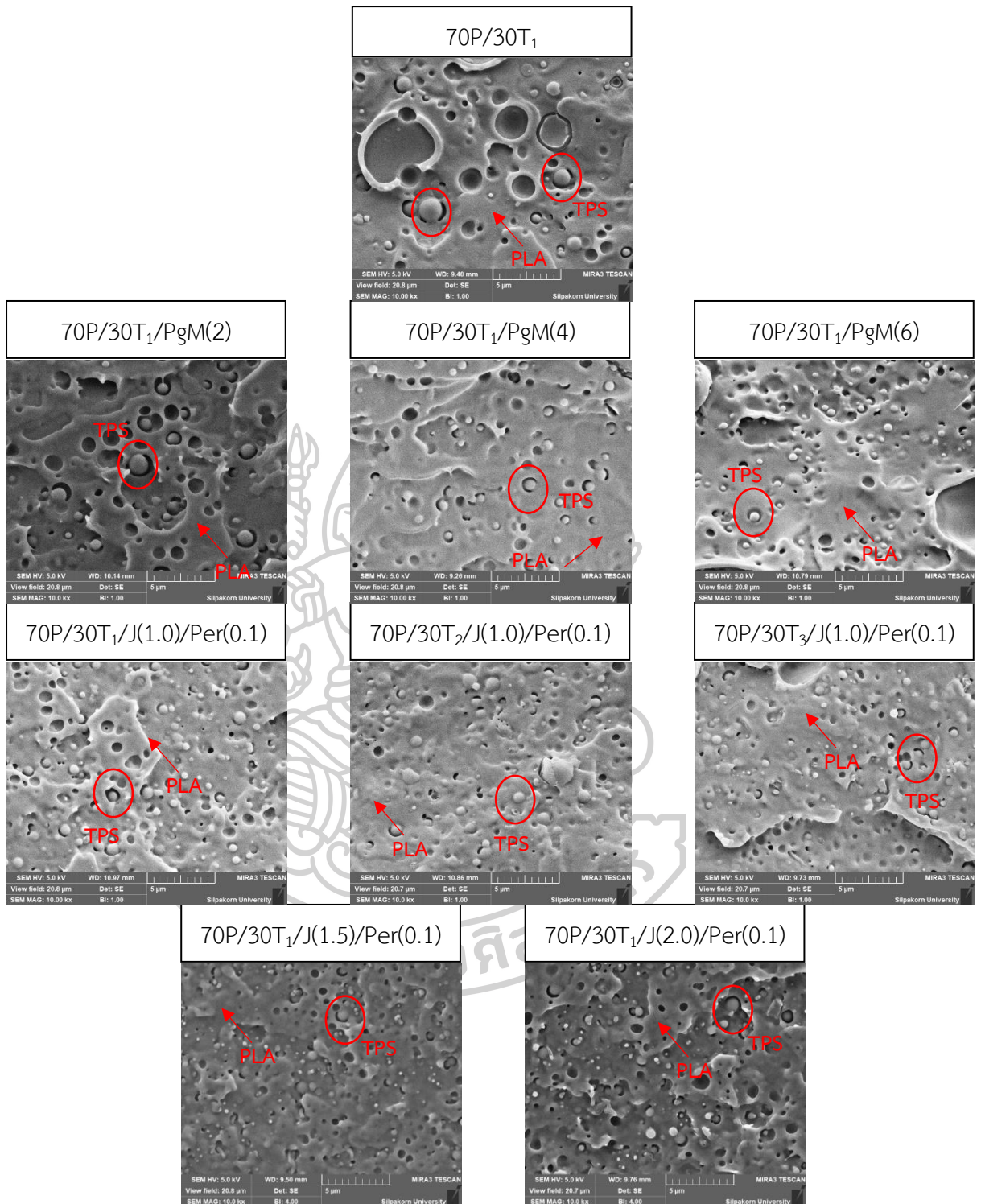
Joncryl (J) และ Perkadox (Per) เป็นสาร compatibilizer จะสังเกตได้อย่างชัดเจนว่าอนุภาคของ TPS มีขนาดเล็กลง และมีการกระจายตัวสม่ำเสมอมากขึ้น แสดงถึงความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ TPS ที่มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Moghaddam และคณะ [23] และ Detyothin และคณะ [41] ที่ใช้ PLA-g-MA ที่มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนสายโซ่ของ PLA 0.41% เป็นสาร compatibilizer ให้กับ PLA/TPS blends แล้วพบว่า การเติม PLA-g-MA ลงไปทำให้อนุภาค TPS มีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวดีขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA/TPS blends ที่ไม่ได้เติม PLA-g-MA และเมื่อเปรียบเทียบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ระหว่าง 2 ระบบ พบว่าการเบลนด์ในระบบ One-step reactive blend นั้นมีการกระจายตัวของเฟส TPS ที่สม่ำเสมอมากกว่า และมีการยึดติดระหว่างเฟส (interfacial adhesion) ที่ดีกว่าระบบ Two-step compatibilizer reactive blend แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้ที่มากกว่า ซึ่งสอดคล้องคล่องผลการทดสอบ Molau test ที่ PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend นั้นมีความขุ่นของ Colloid phase ที่มากกว่าและมีปริมาณตะกอนที่น้อยกว่า แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้ และมีปริมาณ PLA/TPS grafted copolymer เกิดขึ้นมากกว่า

เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend เมื่อเปลี่ยนสูตรของ premix starch จาก T₁ ที่มีมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 0.1 phr เป็น T₂ และ T₃ ที่มีมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 0.5 และ 1.0 phr ตามลำดับพบว่า PLA/TPS blends ที่ใช้ premix starch สูตร T₁ มีการกระจายตัวของเฟส TPS ที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับ PLA/TPS blends ที่ใช้สูตร premix starch เป็น T₂ และ T₃ อย่างไรก็ตามการกระจายตัวของเฟส TPS ยังคงดีกว่า PLA/TPS blends จากระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ซึ่งอาจเป็นเพราะการเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ทำให้ความหนืดของ PLA/TPS blends ลดลง (ตารางที่ 4.6) เฟสของ TPS ยังสามารถไหลได้ดี ส่งผลให้การกระจายตัวในเมทริกซ์ PLA ยังคงทำได้ดี อีกทั้งมาเลอิกแอนไฮไดรด์ก็สามารถทำหน้าที่เป็น compatibilizer ได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Nezamzadeh และคณะ [42] ที่ทำการเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ซึ่งทำหน้าที่เป็นสาร compatibilizer ให้แก่ PLA/TPS blends จาก 1 เป็น 2 % โดยน้ำหนักแล้ว ลักษณะทางสัณฐานวิทยามีความคล้ายคลึงกัน และมีลักษณะกระจายตัวของเฟส TPS ดีกว่า PLA/TPS blends ที่ไม่ได้เติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์

และเมื่อพิจารณาลักษณะสัณฐานวิทยาร่วมกับผลการทดสอบ Molau test ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ในแต่ละระบบจะเห็นได้ว่าระบบ One-step reactive blend ทำให้ PLA และ TPS มีความเข้ากันได้มากกว่า เนื่องจากมีปริมาณตะกอนใน Precipitate phase ที่น้อยกว่าและยังมีการกระจายตัวของเฟส TPS ที่ดีกว่า อีกทั้งการมีความเข้ากันที่ดีขึ้นทำให้ interaction ระหว่าง PLA และ TPS แข็งแรงขึ้น จึงส่งผลให้ค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์ซึ่งเป็นความหนืดระหว่างการเบลนด์ของ PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend มีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับระบบอื่น



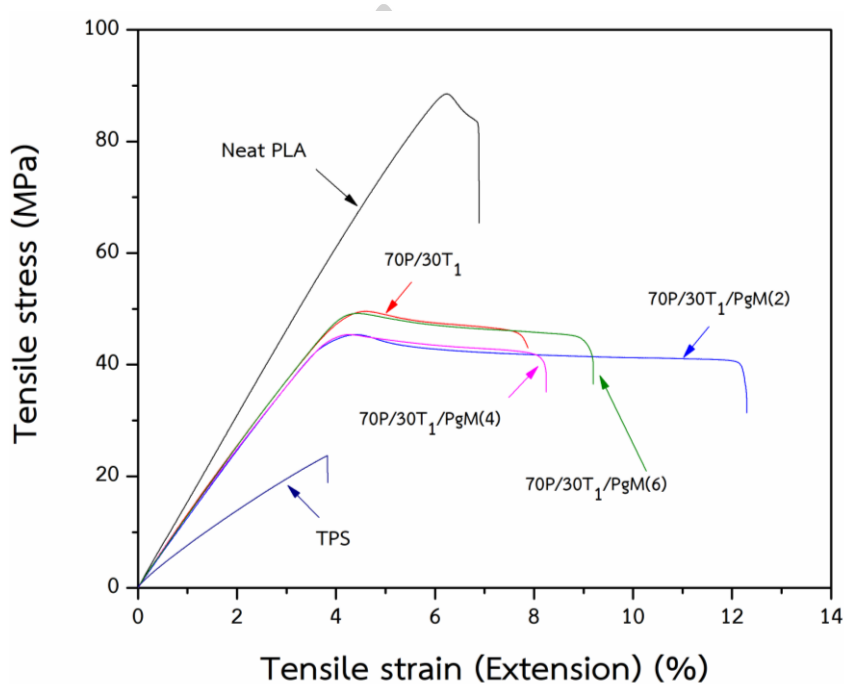
ภาพที่ 4.35 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 2500 เท่าของ PLA/TPS blends ในระบบต่าง ๆ



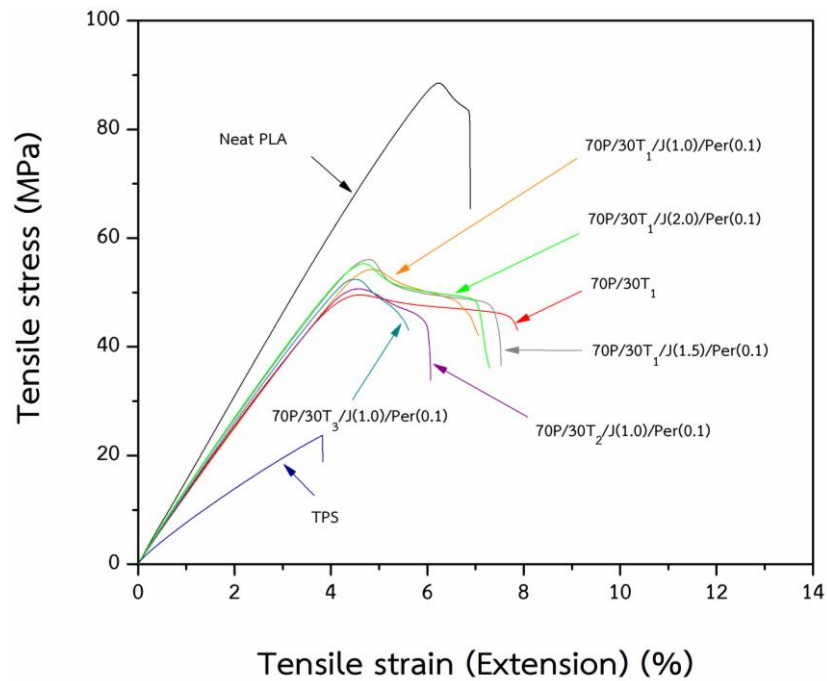
ภาพที่ 4.36 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 10000 เท่าของ PLA/TPS blends ในระบบต่าง ๆ

4.3.7 การศึกษาสมบัติการดึงยืด (Tensile properties) ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนตีในระบบต่าง ๆ

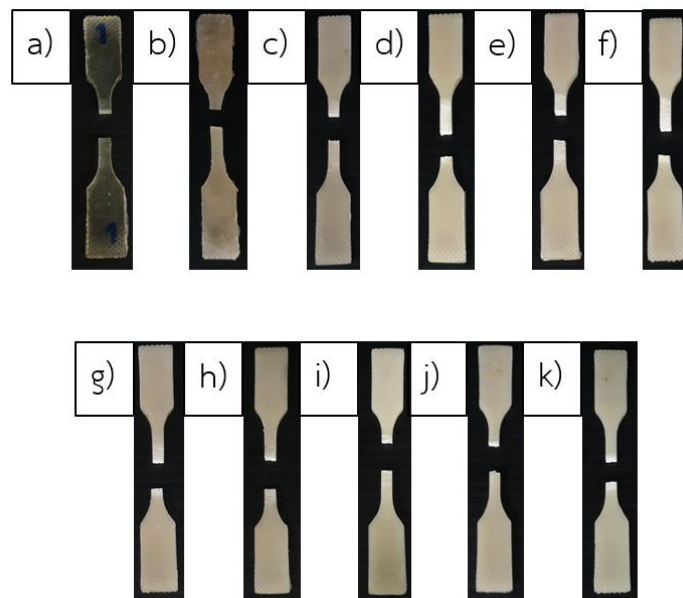
ชิ้นงานที่นำมาทดสอบถูกขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดขึ้นรูป (Compression molding) เป็นรูปดัมเบลล์ (dumbbell) ตามมาตรฐาน ASTM D638 type V ซึ่งมีความยาวเกจ (Gauge length) เท่ากับ 17.7 มิลลิเมตร จากนั้นชิ้นงานจะถูกนำไปบ่ม (Aging) ที่อุณหภูมิ 27 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 45% เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยการทดสอบการดึงยืด ชิ้นงานจะถูกดึงด้วยอัตราการดึง 1 มิลลิเมตรต่อ นาที



ภาพที่ 4.37 แสดงกราฟ stress-strain ของ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend



ภาพที่ 4.38 แสดงกราฟ stress-strain ของ PLA/TPS blends ในระบบ One-step reactive blend



ภาพที่ 4.39 แสดงชิ้นงานที่แตกหักจากการทดสอบการดึงยืด a) Neat PLA, b) TPS, c) 70P/30T₁, d) 70P/30T₁/PgM(2), e) 70P/30T₁/PgM(4), f) 70P/30T₁/PgM(6), g) 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1), h) 70P/30T₂/J(1.0)/Per(0.1), i) 70P/30T₃/J(1.0)/Per(0.1), j) 70P/30T₁/J(1.5)/Per(0.1) และ k) 70P/30T₁/J(2.0)/Per(0.1)

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile stress และ Tensile strain ในภาพที่ 4.37 และ 4.38 และชิ้นงานที่แตกหักจากการทดสอบการดึงยึดในภาพที่ 4.39 ของ Neat PLA, TPS และ PLA/TPS blends ที่ได้จากการขึ้นรูปวิธี Compression molding พบว่า Neat PLA และ TPS มีลักษณะการแตกหักแบบเปราะ แต่เมื่อทำการเบลนด์ TPS ปริมาณ 30% โดยน้ำหนัก ที่มีกลีเซอรอล มาเลอิกแอนไฮไดรด์ กรดซิตริก และ EVA เป็นองค์ประกอบทั้งระบบ Two-step compatibilizer reactive blend และระบบ One-step reactive blend พบว่าชิ้นงานเกิด Cold drawing ระหว่างการถูกดึงยึด ทำให้เห็นส่วนที่เป็น Plastic deformation ขึ้น แสดงให้เห็นว่า PLA/TPS blends ที่ได้มีการแตกหักแบบเหนียว ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติการดึงยึดของ PLA/acetylated TPS blends ในงานวิจัยของ ZHANG Kun-yu และคณะ [43] ที่เมื่อมีการเติม acetylated TPS ลงไป 10, 20 และ 40 % โดยน้ำหนัก แล้วมีค่า modulus และ elongation at break ที่มากขึ้น อีกทั้งยังปรากฏส่วนของ cold drawing บนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile stress และ Tensile strain เมื่อเปรียบเทียบกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile stress และ Tensile strain ของ PLA/TPS blends จาก 2 ระบบพบว่า PLA/TPS blends จากระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ใช้ PLA-g-MA เป็น compatibilizer จะมีช่วง Plastic deformation ที่กว้างกว่า PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blends ซึ่งอาจเป็นเพราะว่า PLA-g-MA ทำหน้าที่เปรียบเสมือนพลาสติกไฮเซออร์จากการที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่น้อยเมื่อเทียบกับ PLA (ตารางที่ 4.7) จึงทำให้การเคลื่อนผ่านกันของสายโซ่ขณะรับแรงดึงทำได้ง่ายกว่า เมื่อเทียบกับ PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blends ในส่วนของค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ที่ได้จากการทดสอบ แสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ของ Neat PLA, TPS และ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ในระบบต่าง ๆ

ระบบการเบลนด์	ตัวอย่างที่ทดสอบ	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
-	Neat PLA	1577.09 ± 40.22	84.47 ± 2.70	6.76 ± 0.63
ระบบที่ไม่ได้เติม compatibilizer	70P/30T ₁	1338.49 ± 29.04	49.55 ± 2.35	7.77 ± 0.60
Two-step compatibilizer reactive blend	70P/30T ₁ /PgM(2)	1237.00 ± 51.23	47.82 ± 2.58	11.61 ± 0.78
	70P/30T ₁ /PgM(4)	1281.29 ± 48.96	46.97 ± 1.49	7.71 ± 0.85
	70P/30T ₁ /PgM(6)	1253.37 ± 21.02	49.50 ± 2.55	9.06 ± 1.90

ตารางที่ 4.10 (ต่อ) แสดงค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ของ Neat PLA, TPS และ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนดในระบอบต่าง ๆ

ระบบการเบลนด	ตัวอย่างที่ทดสอบ	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
One-step reactive blend	70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	1379.09 ± 26.87	54.02 ± 3.07	9.68 ± 1.95
	70P/30T ₂ /J(1.0)/Per(0.1)	1330.83 ± 36.26	51.69 ± 2.20	6.42 ± 0.55
	70P/30T ₃ /J(1.0)/Per(0.1)	1336.02 ± 27.47	53.62 ± 2.67	6.33 ± 1.46
	70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	1385.48 ± 20.20	56.56 ± 2.68	7.41 ± 0.36
	70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	1418.67 ± 15.83	59.13 ± 3.46	7.38 ± 1.29
-	TPS	781.06 ± 41.44	22.67 ± 3.36	3.98 ± 0.74

จากค่า Young's modulus, Tensile strength และค่า Elongation at break ของ Neat PLA, TPS และ PLA/TPS blends ในตารางที่ 4.10 พบว่า Neat PLA มีค่า Young's modulus และค่า Tensile strength สูงที่สุดอยู่ที่ 1577.09 และ 84.47 MPa ตามลำดับ แต่เมื่อทำการเบลนด TPS ปริมาณ 30% โดยน้ำหนัก (70P/30T₁) แล้วพบว่าค่า Young's modulus และค่า Tensile strength มีค่าลดลง เนื่องจาก TPS มีความเปราะสูงและมีค่า Young's modulus และ Tensile strength น้อยกว่า PLA เป็นอย่างมาก อีกทั้งจากลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่พบว่ามีความเข้ากันได้ที่ไม่ดี เนื่องจากการที่มีอนุภาคของ TPS ที่ใหญ่ และพบเห็นการแยกเฟสระหว่าง PLA และ TPS ทำให้เมื่อเบลนดกับ PLA แล้วจึงมีสมบัติเชิงกลที่ลดลง ดังนั้นจึงได้มีการปรับปรุงสมบัติเชิงกลโดยการเติม compatibilizer ทั้ง PLA-g-MA และ compatibilizer ร่วมระหว่าง Joncryl และ Perkadox ลงไปเพื่อปรับปรุงให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น โดยเทียบกับสมบัติเชิงกลของ PLA งานวิจัยของ Moghaddam และคณะ [23] ได้ทำการเติม PLA-g-MA ปริมาณ 2, 4, 6 และ 8 phr เพื่อใช้เป็นสาร compatibilizer ให้แก่ PLA/TPS blends พบว่า PLA-g-MA ช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้แก่ PLA/TPS blends โดยปริมาณ PLA-g-MA ที่ 4 phr ทำให้ค่า Tensile strength และ Elongation at break มีค่าสูงที่สุด

โดยทั่วไปแล้วความเข้ากันได้มักส่งผลต่อค่า Tensile strength มากกว่า Young's modulus เนื่องจากความเข้ากันได้ที่ดี ทำให้เฟสเมทริกซ์สามารถส่งแรงผ่านไปยังเฟสกระจายตัวได้ดีกว่าเมื่อได้รับแรงดึง แต่เมื่อทำการศึกษาค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ของ PLA/TPS blends ในระบอบต่าง ๆ พบว่า PLA/TPS blends จากระบบ Two-step compatibilizer reactive blend มีค่า Young's modulus และค่า Tensile strength น้อยกว่าเมื่อเทียบกับระบบที่

ไม่ได้เติม compatibilizer ถึงแม้ว่าจะมีความเข้ากันที่ดีกว่าก็ตาม เนื่องจาก PLA-g-MA ที่ใช้เป็นสาร compatibilizer ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend นั้นมีน้ำหนักโมเลกุลที่น้อย ทำให้เกิด Plasticizing effect ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลมีความสามารถในการเคลื่อนผ่านกันได้ดีเมื่อได้รับแรงดึง จึงใช้แรงน้อยในการทำให้ชิ้นงานเกิดการเสียรูป ประกอบกับ PLA-g-MA นั้นมีส่วนเหนียวทำให้เกิดการตัดสายโซ่ของ PLA ดังปฏิกิริยาในภาพที่ 4.22 ส่งผลให้มีสมบัติการต้านทานต่อแรงดึงที่ด้อยลง จากงานวิจัยของ Detyothin และคณะ [41] พบว่าเมื่อเติม PLA-g-MA ลงไปในปริมาณมากขึ้น ทำให้ค่า Young's modulus และ Tensile strength ของ PLA/TPS blends ลดลงเล็กน้อย แต่มีค่า Elongation at break มากขึ้น เนื่องจาก PLA-g-MA มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย เมื่อเทียบกับ PLA และเหนียวทำให้เกิดการตัดสายโซ่ของ PLA ได้อีกด้วย จึงทำให้มีสมบัติเชิงกลที่น้อยลง

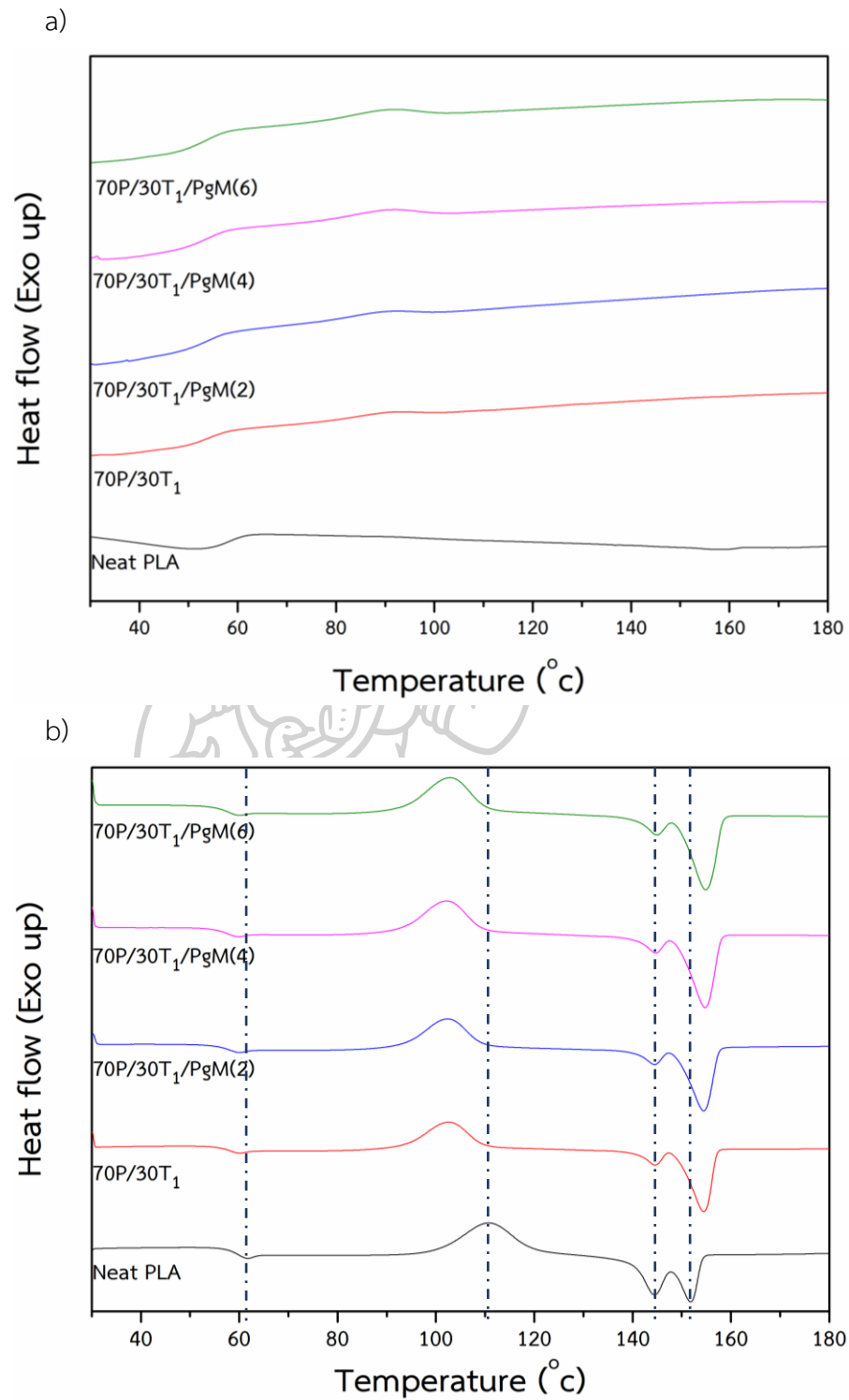
เมื่อพิจารณาค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ของ PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend ที่มีการเปลี่ยนแปลงสูตร Premix starch จาก T_1 เป็น T_2 และ T_3 (มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.5 และ 1.0 phr ตามลำดับ) พบว่าค่า Young's modulus และค่า Tensile strength มีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยถึงแม้ว่าจะเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์จนถึง 1.0 phr ก็ตามเนื่องจากยังคงมีการกระจายตัวของเฟส TPS ที่ดี (จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาในภาพที่ 4.36) และความเข้ากันระหว่าง PLA และ TPS ยังคงดีอยู่ ทำให้การกระจายแรงจากเฟส PLA ไปยัง TPS ยังคงทำได้ดี แต่ในงานวิจัยของ Nezamzadeh และคณะ [42] ที่ใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็น compatibilizer ให้กับ PLA/TPS blends และพบว่าการเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์จาก 1 เป็น 2 %โดยน้ำหนัก ทำให้ค่า Modulus และ Tensile strength ลดลงถึง 400 และ 4.5 MPa ตามลำดับซึ่งอาจเป็นเพราะว่า ในงานวิจัยนี้ได้มีการเติม Joncryl ซึ่งเป็นตัวขยายสายโซ่ให้แก่ PLA และทำให้ PLA มีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้น ดังนั้นชิ้นงาน PLA/TPS blends ในงานวิจัยนี้จึงยังทนต่อแรงดึงได้มาก ถึงแม้ว่าจะเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์จนถึง 1.0 phr ก็ตาม และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ Joncryl ในการเบลนด์ระหว่าง PLA และ TPS พบว่าค่า Young's modulus และค่า Tensile strength มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเป็นเพราะ Joncryl นั้นเกิดการสร้างพันธะกับ PLA หรือ TPS ทำให้มีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น จึงสามารถรับแรงขณะถูกดึงยึดได้มากขึ้น และมีการเสียรูปที่ยากขึ้น อีกทั้งจากลักษณะทางสัณฐานวิทยาในภาพที่ 4.36 ยังพบว่ามีการกระจายตัวของเฟส TPS ในเฟส PLA ที่ดี ทำให้สามารถส่งผ่านแรงดึงจากเฟส PLA ไปยังเฟส TPS ได้มาก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Liliane Cardoso Arruda และคณะ [44] ที่ทำการเติม Joncryl ลงไปใน PLA และทำให้ค่า Modulus และ Tensile stress at break มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA ที่ไม่ได้เติม Joncryl เนื่องจาก Joncryl ที่เติมลงไปทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรงให้แก่ PLA

เมื่อเปรียบเทียบค่า Young's modulus, ค่า Tensile strength และ Elongation at break ของ PLA/TPS blends จากระบบ Two-step reactive blend และระบบ One-step reactive blend พบว่า PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend นั้นมีค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ที่สูงกว่าเนื่องจาก เมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานวิทยาในภาพที่ 4.36 แล้วพบว่า PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend นั้นมีการยึดติดระหว่างเฟส PLA กับ TPS ที่ดีกว่า จึงมีความเข้ากันได้ที่ดีกว่า อีกทั้งยังมีการกระจายตัวของเฟส TPS ในเฟส PLA ที่ดีกว่า ทำให้เมื่อได้รับแรงดึงจึงสามารถกระจายแรงจากเฟส PLA ไปยังเฟส TPS ได้มากกว่า ชิ้นงานจึงสามารถทนต่อแรงดึงได้มาก ในส่วนของค่า Elongation at break พบว่า PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend มีค่า Elongation at break มากกว่าระบบ One-step reactive blends ซึ่งอาจเป็นเพราะมีความสามารถในการเคลื่อนผ่านกันของสายโซ่โมเลกุลขณะถูกดึงยึดได้ดีกว่าจากการเกิด Plasticizing effect โดยมี PLA-g-MA เปรียบเสมือนเป็นพลาสติกไซเซอร์เนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลที่น้อย

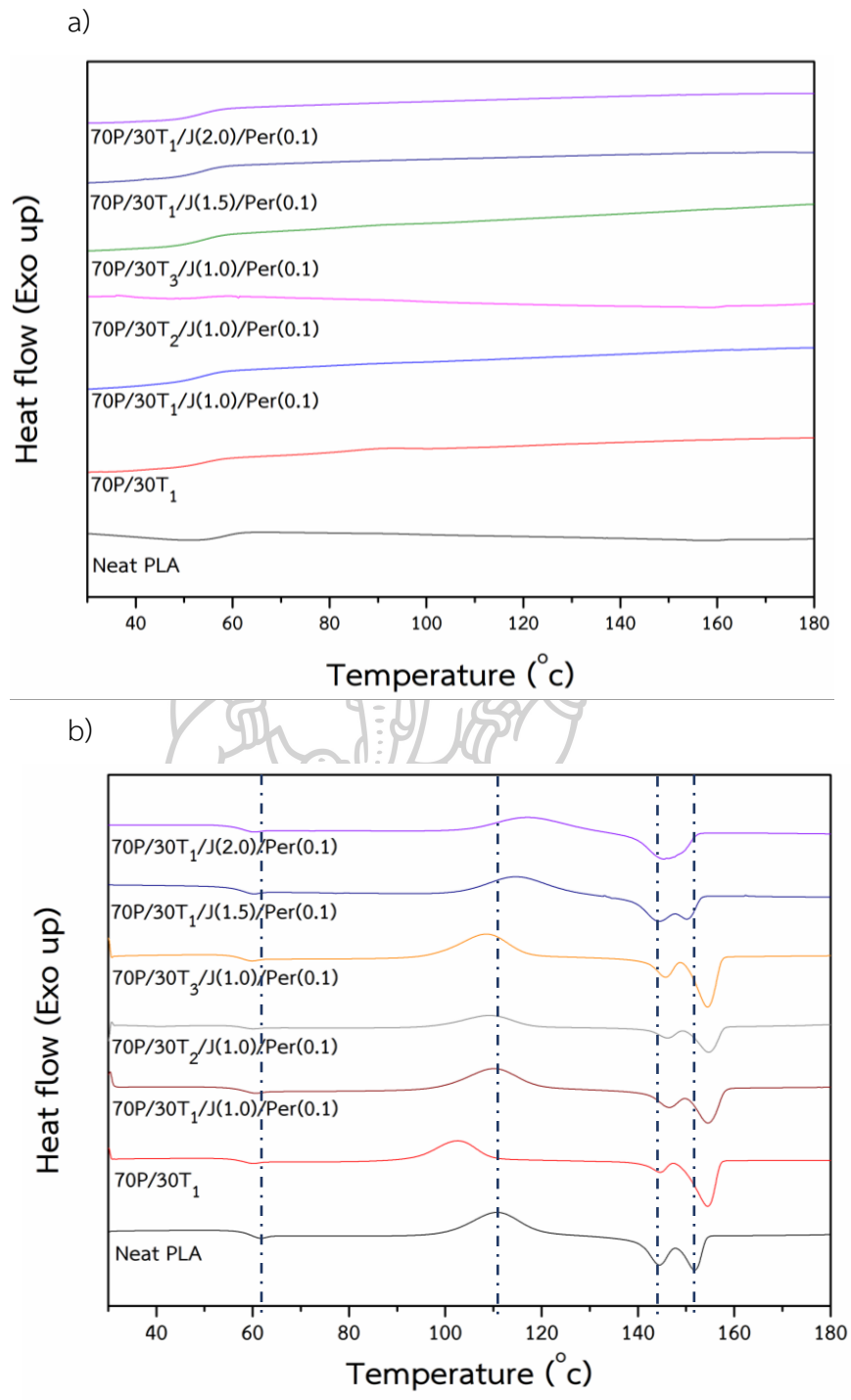
4.3.8 การศึกษาสมบัติทางความร้อน (Thermal properties) ของ PLA/TPS blends จากระบบต่าง ๆ

สมบัติทางความร้อนของ PLA/TPS blends ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาผ่านการทดสอบด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC) ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 180 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C ต่อนาที โดยใช้โหมดการทดสอบแบบ Heat-Cool-Heat

จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ที่แสดงในภาพที่ 4.40 และ 4.41 ไม่พบค่าอุณหภูมิการตกผลึก (Crystallization temperature, T_c) ในขั้นตอนของการลดอุณหภูมิ แต่จะพบค่า Cold crystallization temperature (T_{cc}) ของ PLA ทั้ง Neat PLA และ PLA/TPS blends แสดงให้เห็นว่า PLA มีการเกิดผลึกขณะเพิ่มอุณหภูมิเนื่องจาก PLA มีความสามารถในการตกผลึกได้ยาก ทำให้ไม่สามารถตกผลึกได้ในขณะลดอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังพบพีคอุณหภูมิการหลอมผลึก (Melting temperature, T_m) ของ PLA 2 พีค ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PLA มีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ 2 รูปแบบที่แตกต่างกันคือ α' ซึ่งเป็นรูปแบบผลึกที่หลอมที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจากมีความหนาแน่นของการจัดเรียงตัวของผลึกที่น้อย จึงใช้พลังงานในการหลอมต่ำกว่า อีกทั้งรูปแบบผลึก α' มีความไม่เสถียร ดังนั้นผลึกจึงเกิดการหลอมอีกครั้ง (recrystallization) เป็นรูปแบบ α ซึ่งเป็นรูปแบบผลึกที่มีการจัดเรียงตัวที่หนาแน่นกว่า มีความเสถียรมากกว่าจึงใช้พลังงานในการหลอมที่สูงขึ้น ทำให้ใช้อุณหภูมิการหลอมผลึกสูงกว่าผลึกรูปแบบ α' [21, 42, 45]



ภาพที่ 4.40 แสดง DSC thermogram ของ PLA/TPS blends ในระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ใช้ PLA-g-MA (PgM) เป็น compatibilizer a) cooling และ b) second heating



ภาพที่ 4.41 แสดง DSC thermogram ของ PLA/TPS blends ในระบบ One-step reactive blend ที่ใช้ Joncryl (J) และ Perkadox (Per) เป็น compatibilizer a) cooling และ b) second heating

ตารางที่ 4.11 แสดงค่า T_g , T_{cc} และ T_m ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (Second heat) ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนตีในระบบต่าง ๆ

ระบบการเบลนด์	ตัวอย่างที่ทดสอบ	T_g (PLA) (°C)	T_{cc} (PLA) (°C)	T_{m1} (PLA) (°C)	T_{m2} (PLA) (°C)
-	Neat PLA	62.1	111.3	145.0	152.3
ไม่ได้เติม compatibilizer	70P/30T ₁	60.0	102.6	144.6	154.5
Two-step compatibilizer reactive blend	70P/30T ₁ /PgM(2)	59.9	102.4	144.5	154.5
	70P/30T ₁ /PgM(4)	59.5	102.2	144.8	154.8
	70P/30T ₁ /PgM(6)	59.7	102.8	144.9	154.8
One-step reactive blend	70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	60.4	110.1	146.6	154.6
	70P/30T ₂ /J(1.0)/Per(0.1)	59.9	109.3	146.2	154.8
	70P/30T ₃ /J(1.0)/Per(0.1)	59.7	108.4	145.7	154.4
	70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	60.0	114.6	144.4	150.1
	70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	60.0	117.2	145.4	-

จากตารางที่ 4.11 ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g), ค่า Cold crystallization temperature (T_{cc}) ของ Neat PLA มีค่าเท่ากับ 62.1 และ 111.3 °C ตามลำดับ สำหรับค่าอุณหภูมิการหลอมผลึก (Melting temperature, T_m) ของ Neat PLA มีด้วยกัน 2 ค่าคือ 145.0 และ 152.3 °C เมื่อพิจารณาค่า T_g ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนตีในระบบต่าง ๆ พบว่า T_g มีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ Neat PLA แสดงให้เห็นว่าสายโซ่โมเลกุลของ PLA สามารถเคลื่อนไหวได้ดีมากขึ้นเมื่อมีการเบลนตีกับ TPS เนื่องจากกลีเซอรอลซึ่งทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ใน TPS เกิดการ Migration เข้าไปในสายโซ่โมเลกุลของ PLA จนทำให้เกิด Plasticizing effect ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zuo และคณะ [46] และ Jang, W. และคณะ [47] ที่ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PLA/TPS blends แล้วพบว่าอัตราส่วนของ PLA ต่อ TPS 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนัก มีค่า T_g ลดลงเมื่อเทียบกับ Pure PLA ประมาณ 2 °C

เนื่องจากการทดสอบสมบัติทางความร้อนนั้นพบว่า PLA/TPS blends ทุกระบบไม่มีค่า T_c แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ไม่เกิดการตกผลึกเมื่อทำการลดอุณหภูมิ แต่จะพบค่า T_{cc} ของ PLA แสดงให้เห็นว่า PLA ใน PLA/TPS blends มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบจนมีลักษณะเป็นผลึกเมื่อให้ความร้อน เมื่อพิจารณาค่า T_{cc} พบว่า PLA/TPS blends ที่ไม่มีการเติม compatibilizer และระบบ

Two-step compatibilizer reactive blend ที่มีการเติม PLA-g-MA ลงไปในนั้นมีค่า T_{cc} น้อยกว่า Neat PLA เนื่องจากสายโซ่ของ PLA มีความสามารถในการเคลื่อนไหวที่มากขึ้นจากการเกิด Plasticizing effect ประกอบกับ PLA-g-MA มีน้ำหนักโมเลกุลที่น้อย (ในตารางที่ 4.7) ซึ่งสายโซ่โมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่น้อยนั้นจะเปรียบเสมือนเป็นพลาสติกไซเซอร์ และทำให้สายโซ่โมเลกุลมีความสามารถในการเคลื่อนไหวได้ดีมากขึ้น พลังงานที่ใช้ในการทำให้สายโซ่โมเลกุลจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบระหว่างการเพิ่มอุณหภูมิจึงใช้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับ Neat PLA ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Detyothin และคณะ [41] ที่ใช้ PLA-g-MA น้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันเป็นสาร compatibilizer ให้กับ PLA/TPS blends และพบว่าค่า T_{cc} มีค่าลดลงเทียบกับ PLA โดย PLA/TPS blends ที่ใช้ PLA-g-MA น้ำหนักโมเลกุลน้อยที่สุด จะมีค่า T_{cc} ต่ำที่สุด เนื่องจากมีความสามารถในการเคลื่อนไหวและจัดเรียงเป็นระเบียบได้ง่ายที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมสารที่มีสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทำให้ค่า T_{cc} ลดลงได้

ในส่วนของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ระบบ One-step reactive blend โดยใช้ Joncryl และ Perkadox เป็น compatibilizer นั้นจะมีค่า T_{cc} ที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับค่า T_{cc} ของ Neat PLA ซึ่งอาจเป็นเพราะ Joncryl นั้นเป็นสารที่ทำหน้าที่เป็น Chain extender ซึ่งจากการทดสอบน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ใน PLA/TPS blends ที่แสดงในตารางที่ 4.7 จะเห็นได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ใน PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ด้วยระบบ One-step reactive blend นั้นมีค่าสูงกว่า PLA/TPS blends ในระบบที่มีการเติม PLA-g-MA ซึ่งการที่ PLA มีน้ำหนักโมเลกุลที่มากกว่าทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลทำได้ยาก และใช้พลังงานมากกว่าในการจัดเรียงตัวให้เป็นระเบียบ ส่งผลให้ค่า T_{cc} มีค่าสูงกว่า และเมื่อยิ่งเพิ่มปริมาณของ Joncryl ในการเบลนด์แล้ว ขนาดของสายโซ่โมเลกุลก็มีขนาดใหญ่ขึ้นการจัดเรียงตัวของสายโซ่ก็ทำได้ยากขึ้น ค่า T_{cc} จึงมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Liliane Cardoso Arruda และคณะ [44] ที่ทำการเพิ่มปริมาณ Joncryl ลงไปใน PLA/PBAT blends ซึ่งพบว่าปริมาณ Joncryl มากขึ้นจาก 0.3 เป็น 0.6 %โดยน้ำหนัก ทำให้ค่า T_{cc} ของ PLA/PBAT blends มีค่ามากขึ้นจาก 95.7 เป็น 98.6 °C อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮโดรด์ลงใน premix starch ทำให้ค่า T_{cc} มีค่าลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jang และคณะ [47] ที่ใช้มาเลอิกแอนไฮโดรด์เป็นสาร compatibilizer แล้วพบว่าค่า T_{cc} มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ PLA/TPS blends ที่ไม่ได้เติมมาเลอิกแอนไฮโดรด์ โดยลดลงจาก 128 เป็น 115 °C

สำหรับอุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) จะเห็นได้ว่า T_m ของ PLA/TPS blends จากทุกระบบมีค่าใกล้เคียงอย่างมากแสดงให้เห็นว่า PLA-g-MA, Joncryl และ Perkadox ไม่ส่งผลต่อค่า T_m ของ PLA/TPS blends แต่จะเห็นได้ว่าค่า T_m ของ PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend ที่ใช้ Joncryl ปริมาณ 2.0 phr มี T_m เพียงค่าเดียว ซึ่งอาจเป็นเพราะ Joncryl ทำปฏิกิริยา

กับ PLA จนทำให้มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้นมากจนไม่สามารถจัดเรียงตัวเป็นผลึกรูปแบบ α ได้ ในส่วนของปริมาณผลึก (Degree of crystallinity, %X_c) ของ PLA ใน PLA/TPS blends ที่ได้จากการทดสอบ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1 และผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 4.12

$$X_c = \frac{(\Delta H_{m1(PLA)} + \Delta H_{m2(PLA)}) - \Delta H_{cc(PLA)}}{\omega_{PLA} \cdot \Delta H_m^0} \times 100\% \quad \text{สมการที่ 4.1}$$

โดยที่ X_c คือปริมาณผลึกที่เกิดขึ้น (%)

ΔH_m คือค่า Enthalpy of melting (J/g)

ΔH_{cc} คือค่า Enthalpy of Cold crystallization (J/g)

ω คือสัดส่วนโดยน้ำหนักของ PLA ใน PLA/TPS blends

ΔH_m^0 คือค่า Enthalpy of melting ของ PLA ที่มีปริมาณผลึก 100% (93 J/g [41])

ตารางที่ 4.12 แสดงค่า ΔH_{cc} , ΔH_{m1} , ΔH_{m2} และปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (Second heat) ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ในระบบต่าง ๆ

ระบบการเบลนด์	ตัวอย่างที่ทดสอบ	ΔH_{cc} (PLA) (J/g)	ΔH_{m1} (PLA) (J/g)	ΔH_{m2} (PLA) (J/g)	X _c (%)
-	Neat PLA	23.2	13.1	10.7	0.9
ไม่ได้เติม compatibilizer	70P/30T ₁	16.1	4.0	16.7	7.0
Two-step compatibilizer reactive blend	70P/30T ₁ /PgM(2)	14.1	3.8	14.9	7.1
	70P/30T ₁ /PgM(4)	16.3	4.2	17.6	8.4
	70P/30T ₁ /PgM(6)	16.4	4.3	17.7	8.6
One-step reactive blend	70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	16.6	7.6	10.9	2.9
	70P/30T ₂ /J(1.0)/Per(0.1)	10.5	4.1	8.1	2.5
	70P/30T ₃ /J(1.0)/Per(0.1)	21.2	7.1	15.3	1.9
	70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	16.0	11.0	6.3	2.0
	70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	14.3	15.2	-	1.5

จากผลการคำนวณปริมาณผลึกที่แสดงในตารางที่ 4.12 พบว่าปริมาณผลึกของ Neat PLA มีค่าเท่ากับ 0.9% แสดงให้เห็นว่า PLA มีอัตราการตกผลึกที่ต่ำ แต่เมื่อทำการเบลนด์กับ TPS ปริมาณ 30% โดยน้ำหนัก โดยที่ยังไม่ได้เติม compatibilizer ปริมาณผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นถึง 7.0% ซึ่งอาจเป็นเพราะอนุภาคของ TPS ทำหน้าที่เป็นเสมือนสาร Nucleating agent [47] และเมื่อทำการเติม PLA-

g-MA ลงไป 2, 4 และ 6 phr พบว่าปริมาณผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 7.1%, 8.4% และ 8.6% ตามลำดับ เนื่องจาก PLA-g-MA มีขนาดโมเลกุลที่เล็กกว่าจึงทำหน้าที่เสมือน Nucleating agent ได้เช่นกัน [21] และเนื่องจาก PLA-g-MA มีขนาดโมเลกุลที่เล็กจึงทำให้เกิด Plasticizing effect ในสายโซ่ PLA เป็นผลให้สายโซ่สามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้นและเกิดการจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบได้ง่าย ผลึกจึงเกิดได้มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Detyothin และคณะ [41] ที่ใช้ PLA-g-MA น้ำหนักโมเลกุล 70, 51 และ 32 kDa เป็นสาร compatibilizer แก่ PLA/TPS blends แล้วทำให้มีผลึกเกิดขึ้น 0.3, 3.0 และ 5.8 % ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการมีสารโมเลกุลขนาดเล็ก ทำให้มีปริมาณผลึกมากขึ้น แต่เมื่อทำการเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS ในระบบที่ใช้ Joncryl และ Perkadox เป็น compatibilizer กลับพบว่าปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ในระบบที่ใช้ PLA-g-MA เป็นสาร compatibilizer แสดงให้เห็นว่า Joncryl ที่เติมลงไปนั้น เกิดปฏิกิริยากับ PLA จนทำให้ PLA มีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ การเคลื่อนไหวยของสายโซ่โมเลกุลตลอดจนการจัดเรียงตัวเป็นผลึกนั้นทำได้ยาก โดยจะเห็นได้ว่าปริมาณผลึกของ PLA/TPS blends ที่ใช้ Joncryl 2.0 phr นั้นมีปริมาณผลึกเกิดขึ้นน้อยที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ R. Khankrua และคณะ [37] ที่ทำการเติมสาร multifunctional epoxide chain extender ลงไป 0.5 phr และพบว่าค่า ΔH_m มีค่าลดลงจาก 21.05 (J/g) เป็น 12.4 (J/g) และค่า ΔH_{cc} ลดลงจาก 17.01 J/g เป็น 12.29 J/g แสดงให้เห็นว่ามีผลึกของ PLA เกิดขึ้นน้อยลงเมื่อทำการเติมสาร chain extender เข้าไป

4.4 การเตรียมและศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (PLA/TPS blends) ในระบบ One-step reactive blend ด้วยเครื่อง Twin screw extruder

งานวิจัยในขั้นตอนนี้ได้ทำการเลือกระบบการเบลนด์แบบ One-step reactive blend โดยพิจารณาจากขั้นตอนการเตรียม PLA/TPS blends ที่น้อยกว่าระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ต้องทำการสังเคราะห์และกำจัดสิ่งเจือปนใน PLA-g-MA ก่อนนำมาใช้เป็นสาร compatibilizer, มีความเข้ากันได้ (Compatibility) ระหว่าง PLA และ TPS ที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับระบบ Two-step compatibilizer reactive blend โดยพิจารณาจากการมีปริมาณตะกอนใน Precipitate phase เกิดขึ้นน้อยกว่า และลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่มีการกระจายของเฟส TPS ที่ดีกว่า อีกทั้ง PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend ยังมีสมบัติความต้านทานต่อการดึงยึดที่ดีอีกด้วย โดยใช้วิธีการเบลนด์เดียวกับการเตรียม PLA/TPS blends ในเครื่องผสมภายในแบบปิด มีอัตราส่วนของ PLA ต่อ TPS เท่ากับ 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนักและสูตรของ Premix starch เป็น T_1 ที่มีองค์ประกอบเป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5 (มีมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 0.1

phr) เนื่องจาก PLA/TPS blends ที่ใช้ T_2 และ T_3 เป็นองค์ประกอบนั้นมีมาเลอิกแอนไฮไดรด์เป็นองค์ประกอบมากกว่า (0.5 และ 1.0 phr) ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่ถูกสกัดออกจาก PLA/TPS blends น้อยกว่า (ตารางที่ 4.7) อีกทั้งยังมีค่า Young's modulus, Tensile strength และค่า Elongation ที่น้อยกว่า PLA/TPS blends ที่ใช้ T_1 เป็นองค์ประกอบ (ตารางที่ 4.10) และ PLA/TPS blends ที่ใช้ T_1 เป็นองค์ประกอบนั้นมีความเข้ากันได้ที่ใกล้เคียงกับ PLA/TPS blends ที่ใช้ T_2 และ T_3 เป็นองค์ประกอบ (ภาพที่ 4.36)

4.4.1 ผลของปริมาณ Joncryl ที่เติมลงไปต่อค่า Melt flow index ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ด้วยเครื่อง Twin screw extruder

การหาค่า Melt flow index (MFI) ของ PLA/TPS blends ทำในสถานะที่อุณหภูมิ 190 °C น้ำหนักที่ใช้กดเท่ากับ 2.16 kg เวลา pre-heat 5 นาที ซึ่งผลการทดสอบเป็นดังตารางที่ 4.13

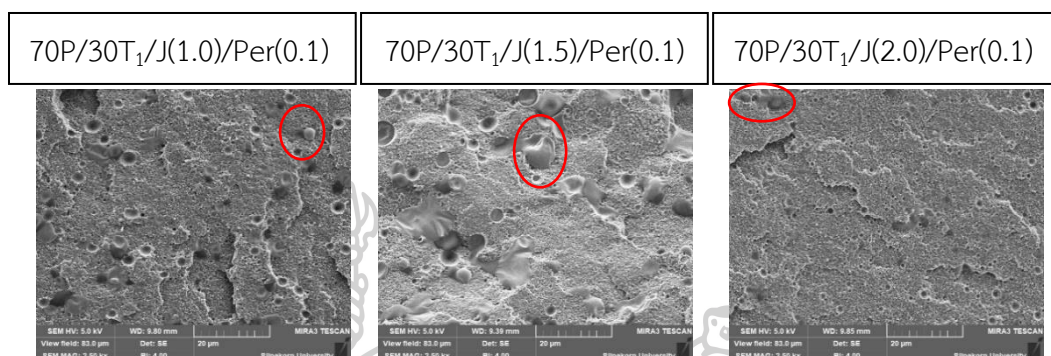
ตารางที่ 4.13 แสดงค่า Melt Flow Index ของ PLA/TPS blends ที่มีการเติม Joncryl ในปริมาณที่แตกต่างกัน

ตัวอย่างที่ทดสอบ	ค่าดัชนีการไหล (g/10 นาที)
Neat PLA	13.6 ± 0.2
70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	15.7 ± 0.3
70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	7.9 ± 0.2
70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	4.4 ± 0.2

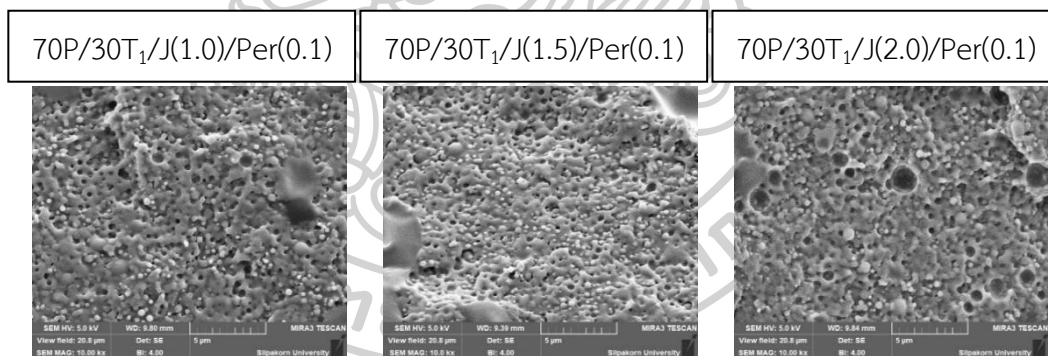
จากค่า MFI ของ PLA/TPS blends ที่แสดงในตารางที่ 4.13 จะเห็นได้ว่าค่า MFI นั้นมีค่าลดลงเมื่อมีการเติม Joncryl ซึ่งเป็นสาร Chain extender ในปริมาณที่มากขึ้น เนื่องจาก Joncryl เกิดการสร้างพันธะกับหมู่คาร์บอกซิลิกที่ปลายสายโซ่ PLA ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยาในภาพที่ 4.33 และยังเห็นได้ว่า Joncryl สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลิกที่ติดอยู่บนสายโซ่ TPS ที่เกิดจากปฏิกิริยา Maleation ได้อีกด้วย ดังนั้นนอกจาก Joncryl จะทำหน้าที่เป็นสาร Chain extender ให้แก่ PLA แล้วยังทำหน้าที่เป็น compatibilizer ได้อีกด้วย จึงทำให้ interaction ระหว่าง PLA และ TPS ดีขึ้น ความเหนียวจึงมีค่ามากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบค่า Melt flow index ของ PLA/TPS blends ที่ได้จากเครื่องผสมภายในแบบปิดกับเครื่อง Twin screw extruder พบว่า PLA/TPS blends จากเครื่อง Twin screw extruder มีค่าน้อยกว่า แสดงว่ามีความเหนียวมากกว่า ซึ่งอาจเป็นเพราะมีความเข้ากันที่ดีกว่าจากการที่เครื่อง Twin screw extruder มีการให้แรงเฉือนที่มากกว่า

4.4.2 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและความเข้ากันได้ของ PLA/TPS blends จากเครื่อง Twin screw extruder ผ่านเทคนิค Scanning electron microscopy และ Molau test

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ที่ถูกเตรียมผ่านเครื่อง Twin screw extruder จะนำเส้น extrudate ที่ได้มาแช่ในไนโตรเจนเหลว แล้วทำการหักขณะที่ยังแข็งตัวอยู่ (Cryo-fractured) โดยลักษณะทางสัณฐานวิทยาแสดงในภาพที่ 4.42 และ 4.43



ภาพที่ 4.42 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ด้วยระบบ One-step reactive blend และมีปริมาณ Joncryl (J) แตกต่างกันที่กำลังขยาย 2500 เท่า



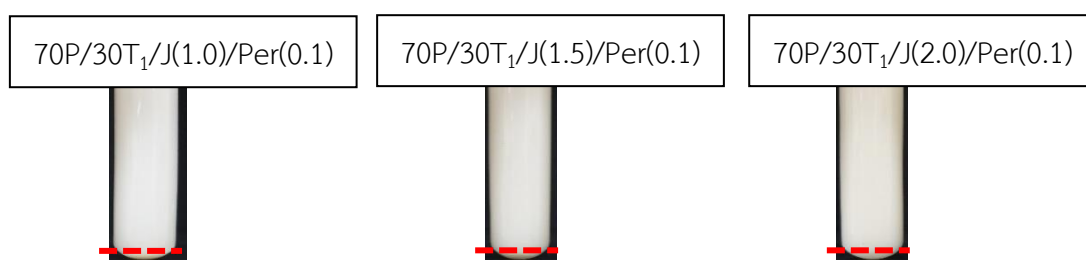
ภาพที่ 4.43 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ด้วยระบบ One-step reactive blend และมีปริมาณ Joncryl (J) แตกต่างกันที่กำลังขยาย 10000 เท่า

ภาพที่ 4.42 และ 4.43 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ที่มีการเติมปริมาณ Joncryl 1.0, 1.5 และ 2.0 phr จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่กำลังขยาย 2500 เท่า ยังคงพบอนุภาคของสตาร์ชที่ยังไม่ถูกพลาสติกไซซ์เช่นเดียวกับ PLA/TPS blends ที่ถูกเตรียมด้วยเครื่องผสมภายในแบบปิด (ภาพที่ 4.35) แต่เมื่อนำมาเปรียบเทียบกันแล้วจะเห็นได้ว่า PLA/TPS blends ที่ถูกเตรียมผ่านเครื่อง Twin screw extruder มีปริมาณอนุภาคสตาร์ชที่ยังไม่ถูกพลาสติกไซซ์ที่น้อยกว่า

และมีขนาดเล็กกว่า PLA/TPS blends ที่เตรียมผ่านเครื่องผสมภายในแบบปิด เนื่องจากเครื่อง Twin screw extruder มีแรงเฉือนที่มากกว่าจึงทำให้อนุภาคของสตาร์ชแตกตัวออกได้มากกว่า

และเมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA/TPS blends ที่กำลังขยาย 10000 เท่า พบว่า PLA/TPS blends ที่เตรียมจากเครื่อง Twin screw extruder นั้นมีการกระจายตัวของเฟส TPS ในเฟส PLA อย่างละเอียด และมีการกระจายตัวของเฟส TPS ใน PLA ที่ดีกว่า PLA/TPS blends จากเครื่องผสมภายในแบบปิด (ภาพที่ 4.36) เมื่อเทียบจากสูตรเดียวกัน ซึ่งอาจเป็นเพราะเครื่อง Twin screw extruder มีการให้แรงเฉือนที่มากกว่า ทำให้อนุภาคสตาร์ชถูกพลาสติกไซซ์ได้มาก โอกาสที่สาร compatibilizer ทั้งมาเลอิกแอนไฮไดรด์, Joncryl และ Perkadox จะเข้าไปเกิดปฏิกิริยากับทั้ง PLA และ TPS จึงมีมากกว่า ทำให้ PLA และ TPS มีความเข้ากันได้ที่มากขึ้น สำหรับการเพิ่มปริมาณ Joncryl จาก 1.0 เป็น 1.5 และ 2.0 phr พบว่าเฟส TPS ซึ่งเป็นเฟสกระจายตัวนั้นมีความคล้ายคลึงกันถึงแม้ว่าจะมีการเพิ่มปริมาณของ Joncryl แล้วก็ตาม แสดงให้เห็นว่า Joncryl ไม่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของเฟส TPS โดยขนาดของเฟส TPS มีขนาดประมาณ 1 ไมโครเมตร ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yachuan Zhang และคณะ [48] ที่ศึกษาผลของสาร Multifunctional epoxide ต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนดระหว่าง PLA และ TPS โดยพบว่า Multifunctional epoxide ไม่ส่งผลต่อค่า Surface tension ระหว่าง PLA และ TPS อย่างมีนัยสำคัญ

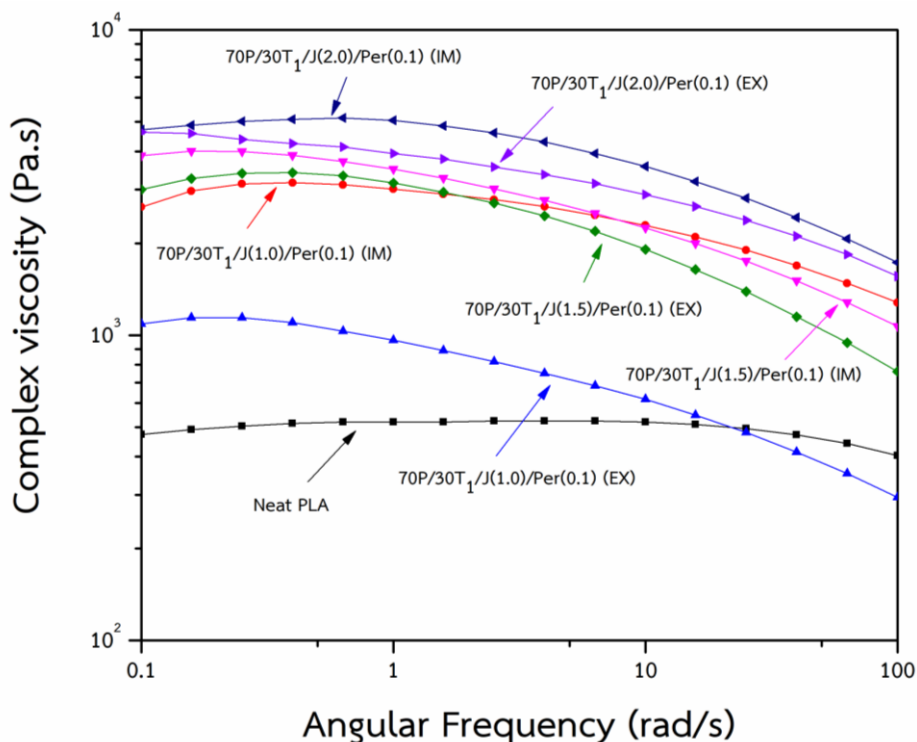
จากการศึกษาลักษณะการละลายของ PLA/TPS blends ด้วยเทคนิค Molau test โดยใช้ตัวทำละลายเป็น Dichloromethane ที่แสดงในภาพที่ 4.44 พบว่าเฟสคอลลอยด์มีสีขาวขุ่นคล้ายน้ำมัน และมีความขุ่นของเฟสคอลลอยด์ และปริมาณของตะกอนที่ใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าปริมาณของ Joncryl ที่เติมลงไป ไม่ส่งผลต่อความเข้ากันได้ของ PLA และ TPS และเมื่อเทียบกับภาพถ่ายจากการทำ Molau test ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเตรียมจากเครื่องผสมภายในแบบปิดแล้ว พบว่ามีความขุ่นของเฟสคอลลอยด์ที่มากกว่า และปริมาณตะกอนที่เกิดขึ้นยังคงมีปริมาณที่น้อยอยู่ ซึ่งอาจเป็นเพราะมีความเข้ากันได้ที่มากกว่าจึงมี PLA/TPS grafted copolymer ที่มากกว่า



ภาพที่ 4.44 แสดงภาพถ่ายที่ได้จากการทดสอบ Molau test ของ PLA/TPS blends ที่มีปริมาณ Joncryl ต่างกัน

4.4.3 การศึกษาค่า Complex viscosity ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเบลนด์ด้วยเครื่อง Twin screw extruder และมีการเติม Joncryl ในปริมาณที่ต่างกััน

การศึกษาค่า Complex viscosity ทำด้วยเครื่อง DMA ในโหมดการทดสอบ Frequency sweep ที่อุณหภูมิ 190 °C ช่วงความถี่ 0.1 ถึง 100 rad/s ซึ่งค่า Complex viscosity ของ Neat PLA, 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1), 70P/30T₁/J(1.5)/Per(0.1) และ 70P/30T₁/J(2.0)/Per(0.1) แสดงในภาพที่ 4.45



ภาพที่ 4.45 แสดงความหนืดเชิงซ้อนที่ขึ้นกับความถี่ของเทอร์โมพลาสติกสไตร์ชสูตรต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 190 °C ของ Neat PLA, 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1), 70P/30T₁/J(1.5)/Per(0.1) และ 70P/30T₁/J(2.0)/Per(0.1) ที่ถูกเตรียมผ่านเครื่อง Twin screw extruder (EX) และเครื่องผสมภายในแบบปิด (IM)

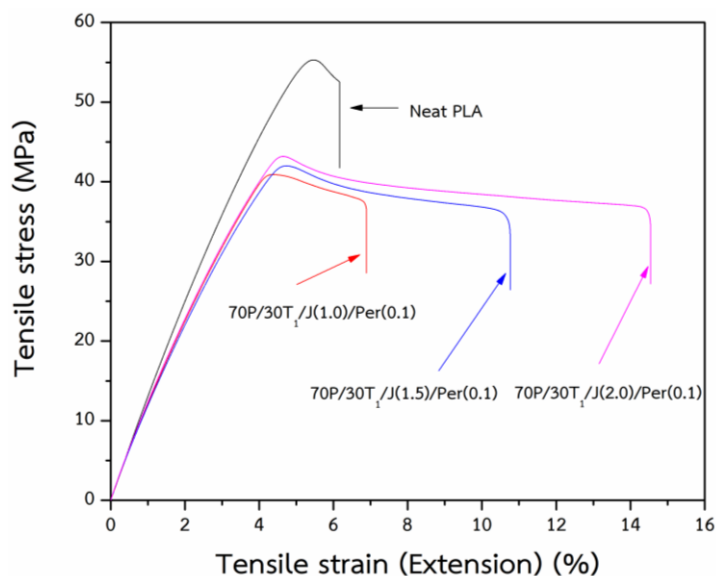
จากภาพที่ 4.45 พบว่า PLA/TPS blends ทุกสูตรแสดงพฤติกรรมแบบ Shear thinning โดยจะมีความหนืดลดลง เมื่อมีการให้ความถี่มากขึ้น และที่ช่วงความถี่ต่ำจะแสดงพฤติกรรมเป็นของไหลแบบ Newtonian เมื่อพิจารณาถึงค่า Complex viscosity ระหว่าง Neat PLA และ PLA/TPS blends พบว่าค่า Complex viscosity ของ PLA/TPS blends นั้นสูงกว่าค่า Complex viscosity ของ Neat PLA เนื่องจาก TPS เป็นพอลิเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ และมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง ทำให้มีความหนืดขณะได้รับแรงเฉือนจึงมีค่าสูงมาก ประกอบกับมีการเติมสาร compatibilizer ทั้ง

Joncryl และ Perkadox เข้าไป ทำให้มีการสร้างพันธะกันระหว่าง PLA และ TPS จนเกิดเป็น PLA/TPS grafted copolymer ค่า Complex viscosity จึงมีค่าที่สูงขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบค่า Complex viscosity ของ PLA/TPS blends สูตรเดียวกันที่ถูกเตรียมผ่านเครื่องผสมภายในแบบปิด (IM) และเครื่อง Twin screw extruder (EX) พบว่าค่า Complex viscosity ของ PLA/TPS blends ที่ถูกเตรียมผ่านเครื่อง Twin screw extruder มีค่าต่ำกว่า ซึ่งอาจเป็นเพราะมีการกระจายตัวของเฟส TPS ที่ดีกว่า ทำให้มีความเข้ากันได้ที่ดีกว่า จึงทำให้ค่า Complex viscosity มีค่าเข้าใกล้ Neat PLA ซึ่งเป็นเฟสเมทริกซ์มากกว่า เมื่อทำการเปรียบเทียบค่า Complex viscosity ของ PLA/TPS blends จากเครื่องผสมภายในแบบปิดและ Twin screw extruder ที่มีการเติม Joncryl ที่หน้าที่เป็นสาร chain extender และ compatibilizer เข้าไปในปริมาณที่แตกต่างกัน 1.0, 1.5 และ 2.0 phr พบว่ามีความแตกต่างกันทุกความถี่ โดยค่า Complex viscosity จะสูงขึ้นเมื่อปริมาณของ Joncryl ที่เติมลงไปมีค่ามากขึ้น เนื่องจาก Joncryl นั้นสามารถสร้างพันธะกับหมู่คาร์บอกซิลิกที่ปลายสายโซ่ของ PLA และหมู่คาร์บอกซิลิกของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ติดอยู่บนสายโซ่ TPS ได้ผ่านหมู่ epoxide ของ Joncryl ตามที่แสดงในปฏิกิริยาภาพที่ 4.33 อีกทั้ง Joncryl ยังเป็นตัวขยายสายโซ่ให้กับ PLA ได้ จึงทำให้มีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้น การเคลื่อนไหวของสายโซ่เมื่อได้รับแรงเฉือนจึงทำได้ยากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับกับงานวิจัยของ Liliane Cardoso Arruda และคณะ [44] ที่ได้ทำการเติมปริมาณ Joncryl ลงไปใน PLA ปริมาณ 0.3 และ 0.6 %โดยน้ำหนัก แล้วพบว่าค่า Complex viscosity มีค่าสูงขึ้นทุกช่วงความถี่เนื่องจาก PLA มีน้ำหนักโมเลกุลที่มากขึ้น

4.4.4 การศึกษาสมบัติเชิงกลจากทดสอบการดึงยึด (Tensile testing) ของ PLA/TPS blends ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการฉีดขึ้นรูป (Injection molding)

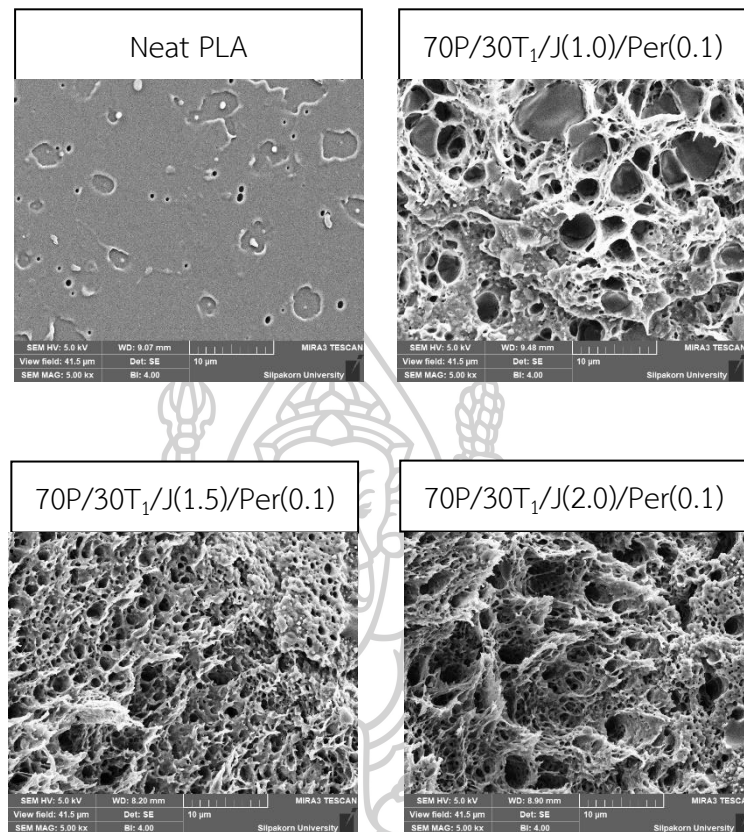
การทดสอบการดึงยึดของ PLA/TPS blends ทำภายใต้มาตรฐาน ASTM D638 โดยใช้อัตราการดึงยึด 1 มิลลิเมตรต่อนาที โดยชิ้นงานที่นำมาทดสอบถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการฉีดขึ้นรูป (Injection molding) มีลักษณะเป็นดัมเบลล์ (dumbbell) ตามมาตรฐาน ASTM D638 type I มีความยาวของ Gauge length เท่ากับ 57 มิลลิเมตร จากนั้นวิเคราะห์ค่า Young's modulus, Tensile strength และค่า Elongation at break ผลจากการทดสอบแสดงในภาพที่ 4.46 และตารางที่ 4.14 สำหรับชิ้นงานที่แตกหักแล้วจะถูกนำไปศึกษาลักษณะการแตกหักของพื้นผิวด้วยเทคนิค SEM



ภาพที่ 4.46 แสดงกราฟ stress-strain ของ PLA/TPS blends ที่มีปริมาณ Joncryl (J) ต่างกัน

ภาพที่ 4.46 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tensile stress และ Tensile strain ซึ่งพบว่า Neat PLA มีพฤติกรรมการแตกหักเป็นแบบเปราะ โดยยืนยันทันงานที่มีพื้นผิวการแตกหักหลังจากถูกดึงยึดเป็นแบบเรียบจากการทดสอบด้วยเทคนิค SEM ที่แสดงในภาพที่ 4.47 เมื่อทำการเบลนด์กับ TPS ในอัตราส่วน PLA ต่อ TPS เท่ากับ 70 ต่อ 30 โดยน้ำหนัก และมีปริมาณ Joncryl 1.0, 1.5 และ 2.0 phr พบว่าเกิดจุด Yield (Yield point) และยังปรากฏส่วนของ Plastic deformation ซึ่งแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียว และจะมีช่วง Plastic deformation ที่กว้างขึ้นเมื่อปริมาณ Joncryl มากขึ้นซึ่งอาจเป็นเพราะมีการเกี่ยวพันกันของสายโซ่จากการสร้างพันธะกันระหว่าง Joncryl กับ PLA หรือ Joncryl กับ TPS หรือเกิด PLA/TPS copolymer โดยมี Joncryl ทำหน้าที่เป็น Compatibilizer [48] โดยลักษณะพื้นผิวการแตกหักที่ได้จากการทดสอบ SEM ในภาพที่ 4.47 จะเห็นถึงส่วนที่มีการยึดตัว และหลุมที่เกิดจากการหลุดออกของอนุภาค TPS หลังถูกดึงยึด เมื่อเปรียบเทียบกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Tensile stress และ Tensile strain ของ PLA/TPS blends ที่ได้จากการอัดขึ้นรูปกับการฉีดขึ้นรูป พบว่ามีช่วง Plastic deformation เหมือนกันแต่ PLA/TPS blends จากการฉีดขึ้นรูป นั้นมีช่วง Plastic deformation ที่กว้างกว่าซึ่งอาจเป็นเพราะการฉีดขึ้นรูปทำให้สายโซ่โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวตามแนวแรงดึงได้ดีกว่า จึงมีการส่งผ่านแรงตามแนวแรงดึงได้มากกว่า อย่างไรก็ตาม PLA/TPS blends จากการฉีดขึ้นรูปนั้นมีค่า Young's modulus และ Tensile strength ที่น้อยกว่า PLA/TPS blends จากอัดขึ้นรูป ประมาณ 150 และ 15 MPa ตามลำดับ ซึ่งอาจเป็นเพราะชิ้นงานจากการฉีดขึ้นรูป (ASTM D638

type I) มีพื้นที่ในการรับแรงที่มากกว่า ซึ่งงานจากการอัดขึ้นรูป (ASTM D638 type V) จึงทำให้ผลการคำนวณค่า Tensile strength ที่มีพื้นที่รับแรงเป็นตัวแปรในการคำนวณมีค่าน้อยกว่า



ภาพที่ 4.47 แสดงลักษณะการแตกหักของชิ้นงานจากการถูกดึงยึดของ Neat PLA และ PLA/TPS blends ที่มีปริมาณ Joncryl (J) แตกต่างกัน

ตารางที่ 4.14 แสดงค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ของ PLA/TPS blends ที่มีปริมาณ Joncryl ที่แตกต่างกัน

Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Neat PLA	1348.11 ± 23.77	55.63 ± 0.40	6.50 ± 0.41
70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	1259.41 ± 56.79	40.89 ± 1.12	6.32 ± 0.76
70P/30T ₁ /J(1.5)/Per(0.1)	1211.42 ± 14.18	41.83 ± 0.96	10.85 ± 0.73
70P/30T ₁ /J(2.0)/Per(0.1)	1236.75 ± 17.56	42.84 ± 0.45	13.48 ± 2.27

ค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ของ Neat PLA และ PLA/TPS blends ที่ได้จากกระบวนการฉีดขึ้นรูป แสดงในตารางที่ 4.14 จากผลการทดสอบพบว่า Neat PLA มีค่า Young's modulus และค่า Tensile strength เท่ากับ 1348.11 MPa และ 55.63 MPa ตามลำดับ แต่เมื่อเบลนด์กับ TPS ซึ่งมีค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ที่ต่ำ (จากตารางที่ 4.10) จึงทำให้ PLA/TPS blends มีค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ที่ลดลง และถึงแม้จะมีการเติมสาร Joncryl 1.0, 1.5 และ 2.0 phr แล้วพบว่าค่าทั้งสองก็ยังต่ำกว่าเมื่อเทียบกับ Neat PLA เนื่องจาก PLA และ TPS นั้นมีความเป็นขั้วที่แตกต่างกันอย่างมาก ทำให้มีการยึดติดระหว่างเฟส (Interfacial adhesion) ยังไม่ดีมากนัก ทำให้การส่งผ่านแรงดึงจากเฟส PLA ซึ่งเป็นเมทริกซ์ไปยังเฟส TPS ซึ่งเป็นเฟสกระจายตัวทำได้ไม่ดี ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Nezamzadeh และคณะ [42] และ ZUO Yingfeng และคณะ [46] ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ TPS ในการเบลนด์กับ PLA โดยพบว่าเมื่อปริมาณของ TPS มากขึ้นจะทำให้ค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ลดลงเนื่องจากการเพิ่มปริมาณ TPS ทำให้ TPS มีการแยกเฟสระหว่าง PLA และ TPS มากขึ้นจากความไม่เข้ากันโดยธรรมชาติของทั้งสององค์ประกอบ อีกทั้งงานวิจัยของ Nezamzadeh และคณะพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ TPS จาก 30% เป็น 40% โดยน้ำหนัก ทำให้ Modulus และ Tensile strength มีค่าลดลงประมาณ 150 และ 8 MPa ตามลำดับ และงานวิจัยของ ZUO Yingfeng และคณะ เมื่อเพิ่มปริมาณ TPS จาก 30% เป็น 50% โดยน้ำหนักแล้ว ค่า Tensile strength มีค่าลดลงประมาณ 15 MPa

เมื่อพิจารณาค่า Young's modulus ของ PLA/TPS blends ที่มีปริมาณ Joncryl ที่แตกต่างกันพบว่า การเพิ่มปริมาณ Joncryl ใน PLA/TPS blends ค่า Young's modulus มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก

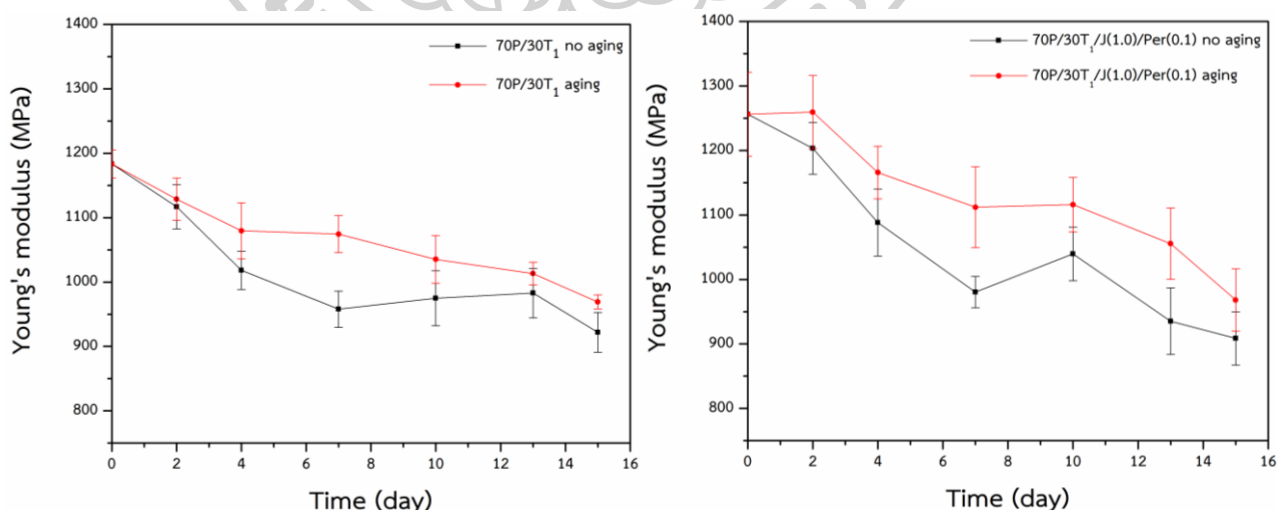
เมื่อพิจารณาค่า Tensile strength ของ PLA/TPS blends ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณสาร Joncryl พบว่าการเพิ่มปริมาณ Joncryl จาก 1.0 เป็น 1.5 และ 2.0 phr ค่า Tensile strength มีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นผลจากการที่เฟส PLA สามารถยึดติดกับเฟส TPS ได้ดีขึ้นทำให้สามารถส่งผ่านแรงระหว่างเฟสได้ดีมากขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณ Joncryl ส่งผลเพียงเพียงเล็กน้อยต่อการเพิ่มขึ้นของค่า Tensile strength ซึ่งอาจเป็นเพราะความไม่เข้ากันโดยธรรมชาติของ PLA และ TPS โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ Liliane Cardoso Arruda และคณะ [44] ที่ได้ทำการเติมสาร Joncryl 0.3 และ 0.6 % โดยน้ำหนักลงไปใน Pure PLA ซึ่งพบว่าค่า Tensile modulus มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 2220 MPa เป็น 2487 MPa และ 2584 MPa ตามลำดับ

ในส่วน of ค่า Elongation at break พบว่าค่า Elongation at break ของ Neat PLA 6.50% แต่เมื่อเบลนด์กับ TPS และมีการเติม Joncryl ปริมาณ 1.0, 1.5 และ 2.0 phr แล้ว ค่า Elongation at break มีค่าเพิ่มมากขึ้นเป็น 7.51%, 10.85% และ 13.48% เนื่องจากในการเบลนด์

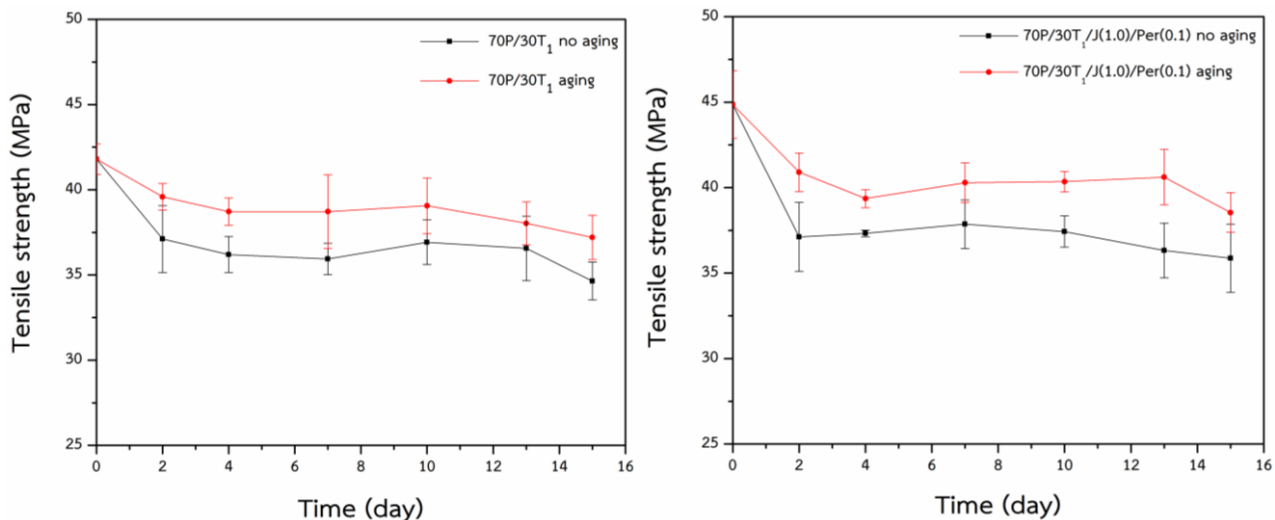
ระหว่าง PLA กับ TPS มีการเติมกลีเซอรอลเพื่อใช้เป็นสารพลาสติกไซเซอร์ให้แก่ TPS จึงทำให้การเคลื่อนไหวยืดของสายโซ่ของ PLA/TPS blends สามารถเคลื่อนไหวยืดได้ง่ายขึ้น เมื่อพิจารณาค่า Elongation at break ของ PLA/TPS blends ที่มีการเติม Joncryl ในปริมาณ 1.0, 1.5 และ 2.0 phr พบว่าการเพิ่มปริมาณ Joncryl จะทำให้ค่า Elongation at break เพิ่มมากขึ้น เนื่องจาก Joncryl ที่เติมลงไปทำให้การยึดติดระหว่างเฟส (Interfacial adhesion) ของ PLA และ TPS ดีขึ้นจากการสร้างพันธะกับ PLA หรือ TPS ส่งผลให้ความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ TPS มีมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yachuan Zhang และคณะ [48] ที่ได้ทำการเติม Joncryl ลงไปใน PLA/TPS blends และทำให้ค่า Elongation at break ของ PLA/TPS blends ในอัตราส่วน PLA ต่อ TPS เท่ากับ 70 ต่อ 30 มีค่ามากขึ้น

4.4.5 ผลของสภาวะที่ใช้ในการเก็บชิ้นงานต่อสมบัติเชิงกลของ PLA/TPS blends

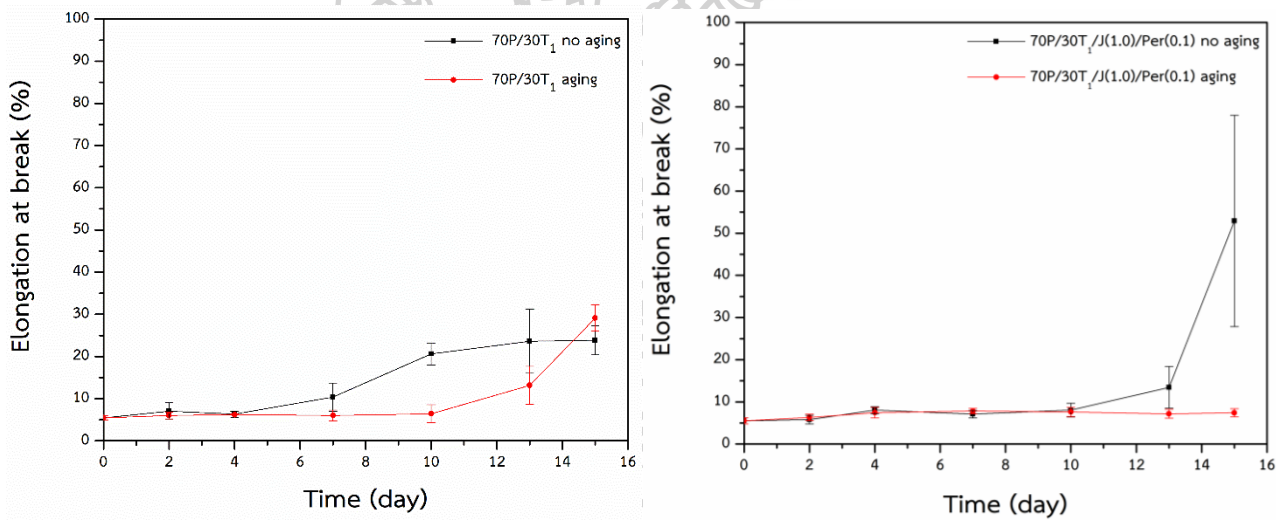
สูตรของ PLA/TPS blends ที่นำมาศึกษาคือ 70P/30T₁ และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ได้จากการฉีดขึ้นรูป และลักษณะชิ้นงานเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D638 type I โดยอัตราส่วนระหว่าง PLA ต่อ TPS เท่ากับ 70 ต่อ 30 % โดยน้ำหนัก และองค์ประกอบของ T₁ เป็น Nt100/Gly30/C1.0/M0.1/E5 ซึ่งสภาวะที่ใช้ในการเก็บชิ้นงานมี 2 สภาวะคือสภาวะที่ไม่ได้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ และสภาวะที่มีการควบคุมอุณหภูมิที่ 27 °C และความชื้นสัมพัทธ์ที่ 45% หลังจากนั้นจะสุ่มนำชิ้นงานออกมาทดสอบสมบัติการดึงยึด ด้วยอัตรา 1 มิลลิเมตรต่อนาที ผลการทดสอบแสดงในภาพที่ 4.48, 4.49, 4.50 และตารางที่ 4.15



ภาพที่ 4.48 แสดงค่า Young's modulus ของ 70P/30T₁ และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ถูกควบคุม (no aging) และถูกควบคุม (aging) ที่อุณหภูมิ 27 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 45%



ภาพที่ 4.49 แสดงค่า Tensile strength ของ 70P/30T₁ และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ถูกควบคุม (no aging) และถูกควบคุม (aging) ที่อุณหภูมิ 27 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 45%



ภาพที่ 4.50 แสดงค่า Elongation at break ของ 70P/30T₁ และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ถูกควบคุม (no aging) และถูกควบคุม (aging) ที่อุณหภูมิ 27 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 45%

ตารางที่ 4.15 แสดงค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break ของ 70P/30T₁ และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ถูกควบคุม (no aging) และถูกควบคุม (aging) ที่อุณหภูมิ 27 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 45% ในระยะเวลาต่าง ๆ

ตัวอย่างที่ทดสอบ	วันที่ทดสอบ (day)	Young's modulus (MPa)		Tensile strength (MPa)		Elongation at break (%)	
		No aging	Aging	No aging	Aging	No aging	Aging
70P/30T ₁	0	1183.28±21.69		41.8±0.89		5.46±0.52	
	2	1116.92±34.28	1128.71±32.68	37.11±1.96	39.59±0.78	7.02±1.98	6.03±0.82
	4	1018.08±29.73	1079.58±43.43	36.20±1.05	38.72±0.80	6.33±0.69	6.23±0.12
	7	957.77±28.04	1074.52±28.71	35.94±0.92	38.72±2.16	10.39±3.34	6.04±1.29
	10	974.79±42.64	1035.21±37.17	36.92±1.31	39.06±1.64	20.59±2.61	6.42±0.15
	13	982.81±38.42	1013.25±17.49	36.56±1.89	38.03±1.27	23.60±7.58	13.15±4.51
70P/30T ₁ /J(1.0)/Per(0.1)	15	922.01±30.91	969.08±10.85	34.64±1.11	37.20±1.30	23.86±3.49	29.11±3.11
	0	1256.09±65.27		44.86±1.97		5.52±0.74	
	2	1203.18±40.1	1259.41±56.79	37.12±2.02	40.9±1.12	5.77±1.01	6.32±0.76
	4	1088.06±51.82	1165.89±40.81	37.32±0.19	39.36±0.53	8.03±0.84	7.43±1.22
	7	980.45±24.18	1111.90±62.52	37.86±1.42	40.29±1.16	7.07±0.89	7.82±0.61
	10	1039.64±41.57	1116.07±42.13	37.43±0.91	40.35±0.60	8.06±1.65	7.61±1.07
	13	935.21±51.63	1055.50±55.31	36.32±1.60	40.61±1.62	13.43±4.95	7.16±1.05
	15	908.46±41.47	968.08±48.22	35.87±2.00	38.54±1.16	52.91±25.08	7.42±0.95

จากการทดสอบผลของสภาวะที่ใช้ในการเก็บชิ้นงานต่อสมบัติเชิงกลของ PLA/TPS blends พบว่าทั้ง 70P/30T₁ และ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ถูกควบคุม (no aging) และถูกควบคุม (aging) นั้นมีค่า Young's modulus และ Tensile strength ลดลงเมื่อเทียบกับวันที่ 0 และเมื่อเทียบกับวันที่ทดสอบเดียวกันแล้วพบว่าชิ้นงาน 70P/30T₁ มีค่า Young's modulus และ Tensile strength น้อยกว่าชิ้นงาน 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) เนื่องจากเมื่อพิจารณาลักษณะทางสัณฐานวิทยาในภาพที่ 4.36 แล้วพบว่า PLA/TPS blends ที่มีการเติม Joncryl และ Perkadox ลงไปนั้นมีการยึดติดระหว่างเฟส PLA กับ TPS ที่ดีกว่า จึงมีความเข้ากันได้ที่ดีกว่า อีกทั้งยังมีการกระจายตัวของเฟส TPS ในเฟส PLA ที่ดีกว่า ทำให้ความชื้นระหว่างทดสอบแทรกตัวเข้าไปได้น้อยกว่า ค่า Young's modulus และ Tensile strength จึงมากกว่า

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่ถูกเก็บในวันต่าง ๆ พบว่าการเก็บชิ้นงานไว้เป็นเวลานานขึ้นค่า Young's modulus และ Tensile strength จะมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับวันที่ 0 โดยที่ค่า Tensile strength มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก แต่ค่า Young's modulus มีค่าลดลงเนื่องจากเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่อยู่ภายใน PLA/TPS blends มีหมู่ไฮดรอกซิลที่มีความสามารถในการดูดความชื้นได้ดีจึงทำให้เมื่อทิ้งชิ้นงานในระยะเวลาที่นานขึ้น ชิ้นงานก็สามารถดูดความชื้นได้มากขึ้น ซึ่งความชื้นที่อยู่ในชิ้นงานสามารถทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ได้ จึงทำให้เกิดปรากฏการณ์ Plasticizing effect ขึ้น PLA/TPS blends จึงมีความแข็งเกร็งที่น้อยลง ในส่วนของค่า Elongation at break พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการเก็บชิ้นงานผ่านไปนานขึ้น เนื่องจากมีความชื้นในชิ้นงานมากขึ้นจากความสามารถในการดูดความชื้นของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชใน PLA/TPS blends ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang Ning และคณะ [49] ที่ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของ PLA/TPS blends โดยที่มีปริมาณความชื้นใน TPS ไม่เท่ากันคือ 0 และ 10% ซึ่งพบว่า PLA ที่เบลนด์กับ TPS ที่มีความชื้น 10% นั้นจะมีค่า Tensile strength ที่น้อยกว่าประมาณ 20 MPa และมีค่า Elongation at break ที่สูงกว่าประมาณ 2% เนื่องจากการมีความชื้นอยู่ภายในชิ้นงาน ทำให้เกิด Plasticizing effect และอนุภาคของ TPS สร้างพันธะกับโมเลกุลของน้ำแทนที่จะสร้างพันธะกับ PLA จึงทำให้ interaction ระหว่าง PLA และ TPS นั้นมีความแข็งแรงที่น้อยลง การส่งผ่านแรงดึงจากเฟส PLA ไปยังเฟส TPS จึงทำได้ไม่ดี

เมื่อเปรียบเทียบสภาวะที่ใช้ในการเก็บชิ้นงานพบว่า ชิ้นงานที่ไม่ได้ผ่านการควบคุม (no aging) จะมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลที่มากกว่าชิ้นงานที่ผ่านการควบคุม (aging) ทั้งค่า Young's modulus, Tensile strength และ Elongation at break เนื่องจากในสภาวะที่ไม่ได้ผ่านการควบคุมนั้นไม่ได้มีการควบคุมความชื้นหรืออุณหภูมิ ความชื้นสามารถแพร่เข้าและออกจากชิ้นงานได้อย่างอิสระ ทำให้ชิ้นงานได้รับความชื้นมากกว่าชิ้นงานที่ผ่านการควบคุมสภาวะ จากการทดสอบจึงเห็นได้ว่าความชื้นมีอิทธิพลต่อสมบัติเชิงกลของ PLA/TPS blends เป็นอย่างมาก เนื่องจากความชื้น

สามารถทำให้เกิด Plasticizing effect ภายในชิ้นงานได้ โดยการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของ PLA/TPS blends ระหว่างวันที่ 0 และวันที่ 15 ของการทดสอบพบว่า 70P/30T₁ ที่ไม่ได้ผ่านการควบคุมอุณหภูมิและความชื้นมีค่า Young's modulus และ Tensile strength ลดลงประมาณ 260 MPa และ 7.5 MPa ตามลำดับ และมีค่า Elongation at break เพิ่มขึ้นประมาณ 18.5% ขณะที่ 70P/30T₁ ที่ผ่านการควบคุมอุณหภูมิและความชื้นมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติค่า Young's modulus และ Tensile strength ที่น้อยกว่าคือเปลี่ยนแปลงไปประมาณ 210 MPa และ 5 MPa ตามลำดับ แต่มีการเปลี่ยนแปลงค่า Elongation at break มากกว่าคือเปลี่ยนแปลงไปประมาณ 23.5% สำหรับตัวอย่าง 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ได้ผ่านการควบคุมอุณหภูมิและความชื้นมีค่า Young's modulus และ Tensile strength ลดลงประมาณ 300 MPa และ 9 MPa ตามลำดับ และมีค่า Elongation at break เพิ่มขึ้นประมาณ 47.5% ขณะที่ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ที่ผ่านการควบคุมอุณหภูมิและความชื้นมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติค่า Young's modulus และ Tensile strength ที่น้อยกว่าคือเปลี่ยนแปลงไปประมาณ 250 MPa และ 6.5 MPa ตามลำดับ และมีค่า Elongation at break เพิ่มขึ้นประมาณ 2% แสดงให้เห็นว่าวัสดุที่สามารถดูดความชื้นได้จะมีสมบัติเชิงกลที่ด้อยลงเมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้น และการควบคุมสภาวะที่ใช้ในการเก็บชิ้นงานจะทำให้สมบัติเชิงกลตกลงไม่มากเมื่อเทียบกับวันแรกที่ทำกรทดสอบ



บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเบลนด์แบบมีปฏิกิริยา (Reactive blend) ระหว่าง PLA กับ TPS (PLA/TPS blends) ใช้ระบบการเบลนด์ 2 ระบบคือระบบ Two-step compatibilizer reactive blend และระบบ One-step reactive blend ทำการเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของ PLA/TPS blends จากนั้นเลือกระบบการเบลนด์ที่ทำให้ PLA/TPS มีความเข้ากันได้และสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดเพื่อเตรียม PLA/TPS blends ในเครื่อง Twin screw extruder แล้วนำไปฉีดขึ้นรูปเป็นรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D638 type I

5.1.1 จากการศึกษาการลดความหนืดของ TPS ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรต์ โดย TPS ของแป้งมันสำปะหลังมีองค์ประกอบเป็นกลีเซอรอล 30 phr, กรดซิตริก 1.0 phr, ยางเอทิล ไวนิล อะซิเตด 5 phr และมาเลอิกแอนไฮไดรต์ (0.1, 0.5, 1.0 และ 1.5 phr) พบว่า TPS มีความหนืดลดลง จากการที่มีค่า Intrinsic viscosity, ค่าแรงบิดระหว่างการผสม และค่า Complex viscosity ลดลงเมื่อปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์เพิ่มขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.5 และ 1.0 phr อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มมาเลอิกแอนไฮไดรต์จนถึง 1.5 phr ค่า Intrinsic viscosity, ค่าแรงบิดระหว่างการผสมและค่า Complex viscosity กลับมีค่าใกล้เคียงกับ TPS ที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์เท่ากับ 1.0 phr แสดงให้เห็นว่าปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์ที่มากเกินไป จะไม่ทำให้ความหนืดของ TPS ลดลงมากขึ้น ในงานวิจัยขั้นต่อไป จึงใช้มาเลอิกแอนไฮไดรต์ในปริมาณไม่เกิน 1.0 phr

5.1.2 จากการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ของ PLA/TPS blends จากระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ใช้ PLA-g-MA เป็น compatibilizer (มีเปอร์เซ็นต์การกราฟิตของมาเลอิกแอนไฮไดรต์บน PLA เท่ากับ 0.40%g.MA/g.PLA) และ One-step reactive blend ที่ใช้ Joncryl และ Perkadox เป็น compatibilizer พบว่า PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blends มีความเข้ากันได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค Molau test ที่มีปริมาณตะกอนใน Precipitate phase น้อยกว่า และจากลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบว่ามีกรกระจายตัวของเฟส TPS ที่ดีกว่า สำหรับสมบัติเชิงกล PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend มีค่า Young's modulus สูงกว่าประมาณ 120 MPa (12%) และ Tensile strength สูงกว่าประมาณ 8 MPa (22%) ส่วนค่า Elongation at break มีค่าน้อยกว่าประมาณ 3% เมื่อเทียบกับ PLA/TPS blends จากระบบ Two-step compatibilizer reactive blend ที่ใช้ premix starch สูตรเดียวกัน และใช้ปริมาณ Joncryl 1.0 phr กับ Perkadox 0.1 phr ขณะที่สมบัติทางความร้อนพบว่า PLA/TPS blends จากทั้งสองระบบมีค่า T_g และ T_m ของ PLA ใกล้เคียงกัน แต่ระบบ PLA/TPS blends จากระบบ Two-step compatibilizer reactive blend จะมีค่า T_{cc} ที่สูงกว่าประมาณ 10

°C และมีเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกมากกว่าประมาณ 5% เมื่อเทียบกับสูตรที่ใช้ premix starch สูตรเดียวกันและใช้ปริมาณ Joncryl 1.0 phr กับ Perkadox 0.1 phr

สำหรับ PLA/TPS blends จากระบบ One-step reactive blend ที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณมาเลอิกแอนไฮโดรดีน premix starch พบว่าปริมาณมาเลอิกแอนไฮโดรดีนที่มากขึ้น จะทำให้ค่าแรงบิดระหว่างการเบลนด์, น้ำหนักโมเลกุลลดลง ขณะที่สมบัติเชิงกลค่า Young's modulus ค่า Tensile strength และค่า Elongation at break จะลดลงประมาณ 20 MPa, 2 MPa และ 2% ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณมาเลอิกแอนไฮโดรดีนจาก 0.1 เป็น 1.0 phr อีกทั้งยังทำให้ค่า T_{cc} ลดลงประมาณ 2 °C และเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกลดลงประมาณ 1%

5.1.3 งานวิจัยขั้นสุดท้ายได้เลือกระบบการเบลนด์แบบ One-step reactive blend และใช้ปริมาณมาเลอิกแอนไฮโดรดีน premix starch เท่ากับ 0.1 phr ในการเตรียม PLA/TPS blends ด้วยเครื่อง Twin screw extruder จากการศึกษาพบว่าปริมาณ Joncryl ที่มากขึ้นจาก 1.0 เป็น 1.5 และ 2.0 phr ไม่ทำให้ลักษณะทางสัณฐานวิทยา ความขุ่นของ Colloid phase และปริมาณตะกอนเปลี่ยนแปลง แต่จะส่งผลต่อค่า Melt flow index และ Complex viscosity โดยปริมาณ Joncryl ที่มากขึ้นจะทำให้ PLA/TPS blends มีค่า Melt flow index ลดลง และมีค่า Complex viscosity มากขึ้นเนื่องจาก PLA มีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้นจากการที่ Joncryl เป็นสาร Chain extender ให้แก่ PLA หลังจากนั้นได้ทำการฉีดขึ้นรูปด้วยเครื่อง Injection molding จากสมบัติเชิงกลพบว่าปริมาณ Joncryl ที่มากขึ้นจะทำให้ค่า Tensile strength เพิ่มขึ้นประมาณ 1 MPa และ 2 MPa และค่า Elongation at break เพิ่มขึ้นประมาณ 4% และ 7% เมื่อปริมาณ Joncryl ที่มากขึ้นจาก 1.0 เป็น 1.5 และ 2.0 phr ตามลำดับ แต่มีค่า Young's modulus ใกล้เคียงกัน และเมื่อศึกษาผลของสภาวะและเวลาที่ใช้ในการเก็บชิ้นงานต่อสมบัติเชิงกลของ PLA/TPS blends พบว่าเมื่อเวลาในการเก็บชิ้นงานมากขึ้นค่า Young's modulus และ Tensile strength จะลดลงและมีค่า Elongation at break มากขึ้นเมื่อเทียบกับวันที่ยังไม่ได้ควบคุมสภาวะชิ้นงาน (วันที่ 0) และการควบคุมความชื้นและอุณหภูมิในการเก็บชิ้นงานจะทำให้สมบัติเชิงกลลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่ไม่ได้ถูกควบคุมความชื้นและอุณหภูมิ โดยชิ้นงาน 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ที่ผ่านการควบคุมความชื้นและอุณหภูมิจะมีการเปลี่ยนแปลงค่า Young's modulus, Tensile strength และค่า Elongation at break น้อยที่สุดเมื่อเทียบกับ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) ที่ไม่ได้ผ่านการควบคุมความชื้นและอุณหภูมิ และชิ้นงาน 70P/30T₁ ที่ผ่านและไม่ได้ผ่านการควบคุมความชื้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรทำการศึกษการสลายตัวทางชีวภาพ (Biodegradation test) ของ PLA/TPS blends เพื่อเป็นแนวทางในการกำหนดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์

5.2.2 ศึกษาและพัฒนาสูตรของ PLA/TPS blends เพื่อให้สามารถขึ้นรูปด้วยวิธีการอื่นนอกเหนือจาก Injection molding เพื่อให้มีรูปแบบผลิตภัณฑ์ที่หลากหลายยิ่งขึ้นยังเป็นการเพิ่มมูลค่าของแป้งมันสำปะหลัง





ภาคผนวก

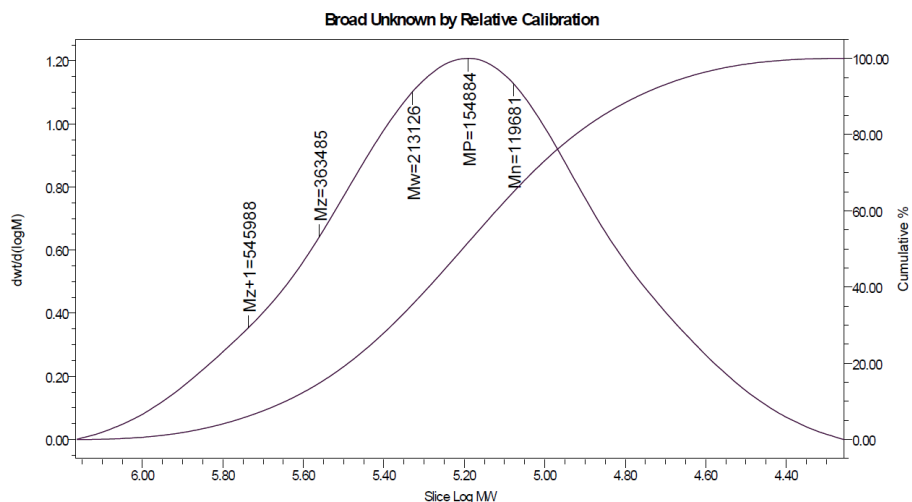


ภาคผนวก ก.1 แสดงผลการทดสอบเทอร์โมพลาสติกสตา์ชด้วย Ubbelohde viscometer

ตารางผนวก ก.1 แสดงผลการทดสอบด้วย Ubbelohde viscometer ของเทอร์โมพลาสติกสตา์ช ที่มีปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์แตกต่างกัน

Sample	ครั้งที่	Conc. (g/dL)	Time (s)	intrinsic viscosity (dL/g)
Nt100/Gly30	1	4.0375	779.61	0.1274
	2	4.0375	776.82	0.1264
	3	4.0375	771.16	0.1243
	average ± S.D.			0.1260 ± 0.0016
Nt100/Gly30/M0.1	1	4.0240	717.72	0.1040
	2	4.0240	710.76	0.1012
	3	4.0240	717.16	0.1038
	average ± S.D.			0.1030 ± 0.0015
Nt100/Gly30/M0.5	1	4.0184	581.85	0.0465
	2	4.0184	577.47	0.0445
	3	4.0184	578.22	0.0449
	average ± S.D.			0.0453 ± 0.0011
Nt100/Gly30/M1.0	1	4.0208	545.05	0.0294
	2	4.0208	538.00	0.0261
	3	4.0208	543.25	0.0286
	average ± S.D.			0.0280 ± 0.0017
Nt100/Gly30/M1.5	1	4.0472	541.12	0.0274
	2	4.0472	535.42	0.0247
	3	4.0472	540.61	0.0271
	average ± S.D.			0.0264 ± 0.0015

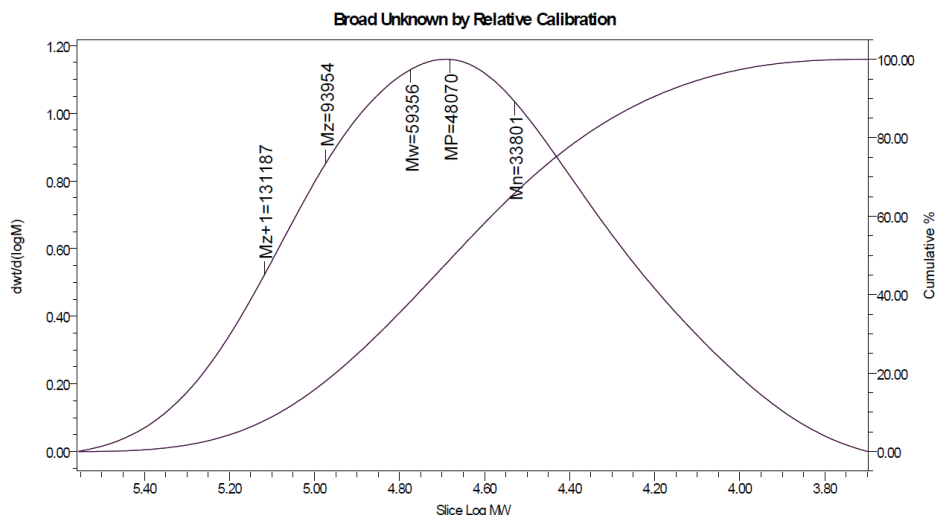
ภาคผนวก ก.2 แสดงผลการทดสอบการหาน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA, PLA-g-MA และ PLA ที่สกัดออกจาก PLA/TPS blends ด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mh (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	119681	213126	154884	363485	545988	1.780777	1.705494	2.561810

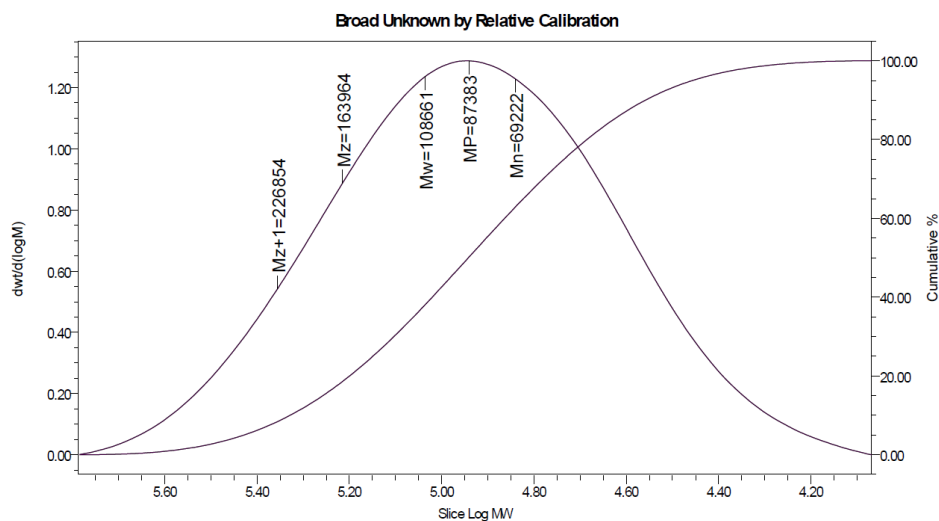
ภาพผนวก ก.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ Neat PLA



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mh (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	33801	59356	48070	93954	131187	1.756057	1.582882	2.210156

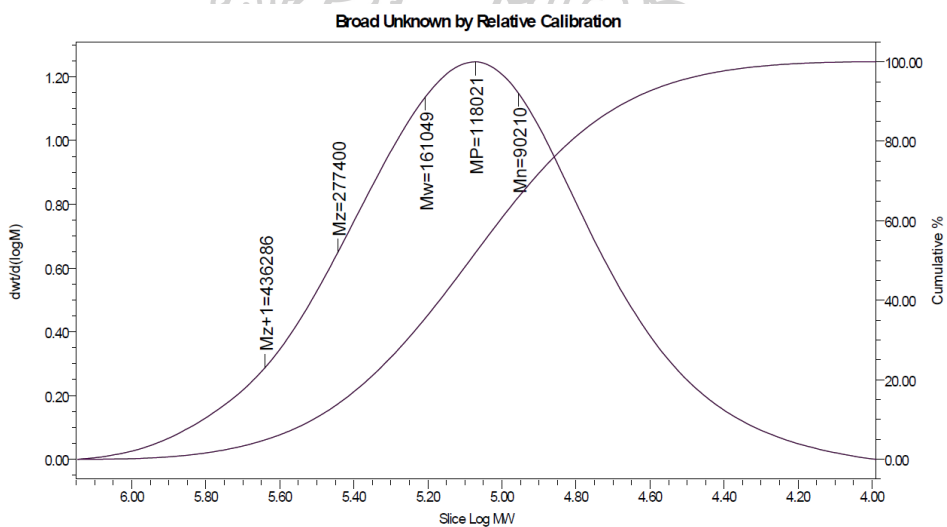
ภาพผนวก ก.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA-g-MA



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mh (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	69222	108661	87383	163964	226854	1.569747	1.508946	2.087719

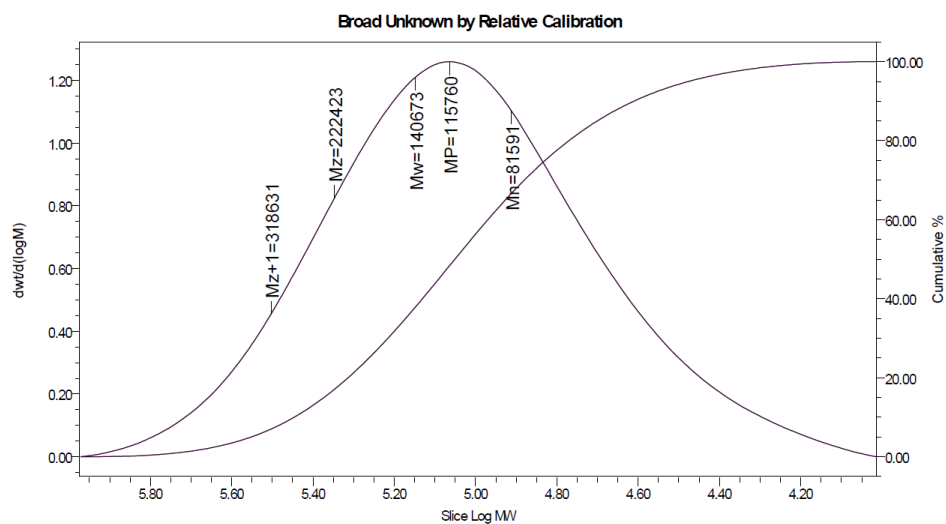
ภาพผนวก ก.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออกจาก 70P/30T₁/PgM(4)



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mh (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	90210	161049	118021	277400	436286	1.785260	1.722458	2.709032

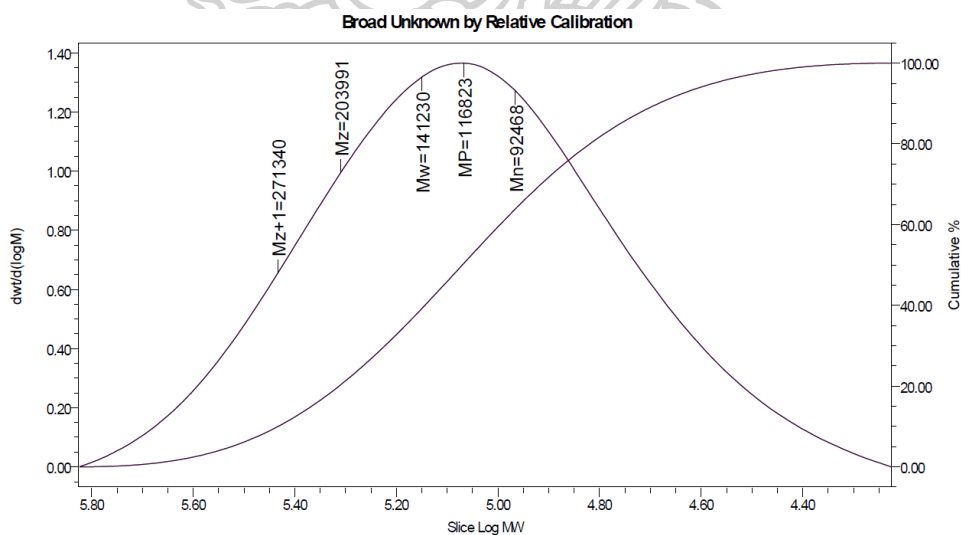
ภาพผนวก ก.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออกจาก 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1)



Broad Unknown Relative Peak Table

	Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1		81591	140673	115760	222423	318631	1.724130	1.581131	2.265046

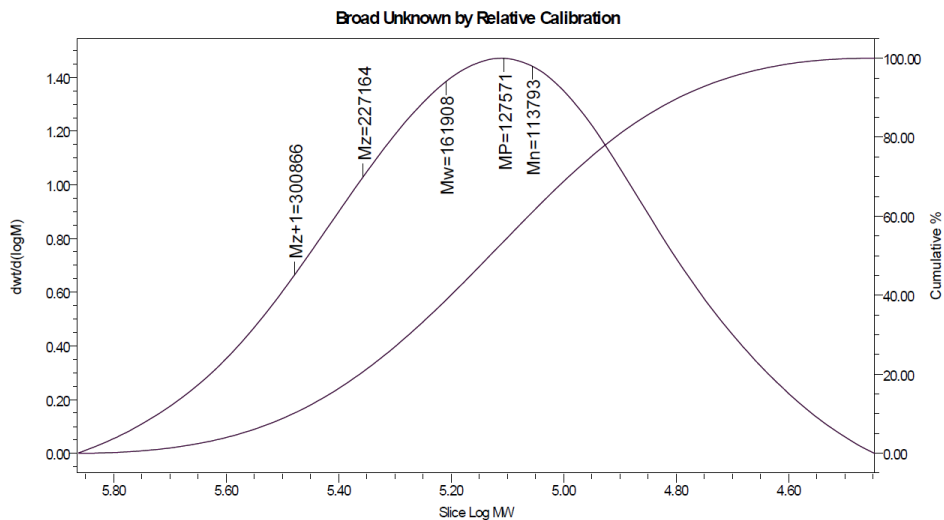
ภาพผนวก ก.5 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออกจาก 70P/30T₂/J(1.0)/Per(0.1)



Broad Unknown Relative Peak Table

	Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1		92468	141230	116823	203991	271340	1.527340	1.444392	1.921268

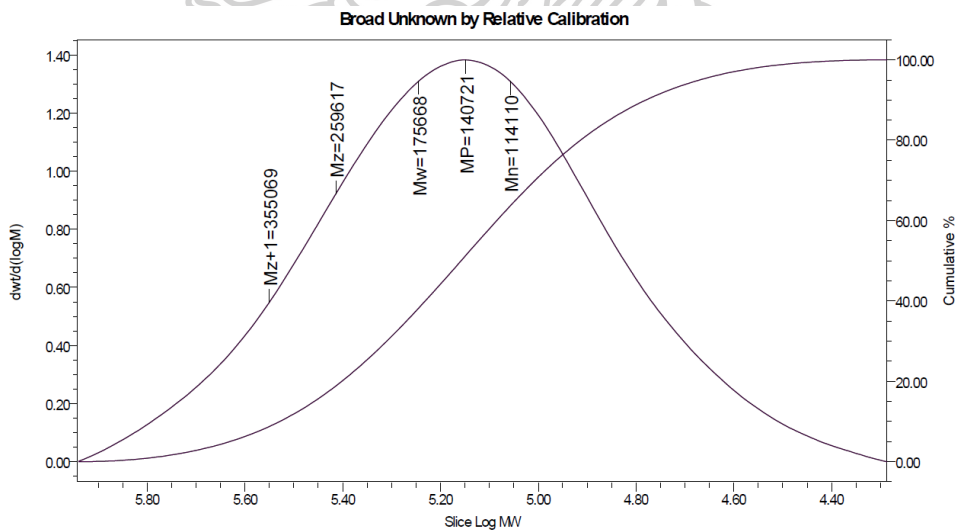
ภาพผนวก ก.6 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออกจาก 70P/30T₃/J(1.0)/Per(0.1)



Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mh (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	113793	161908	127571	227164	300866	1.422821	1.403047	1.858256

ภาพผนวก ก.7 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออกจาก 70P/30T₁/J(1.5)/Per(0.1)

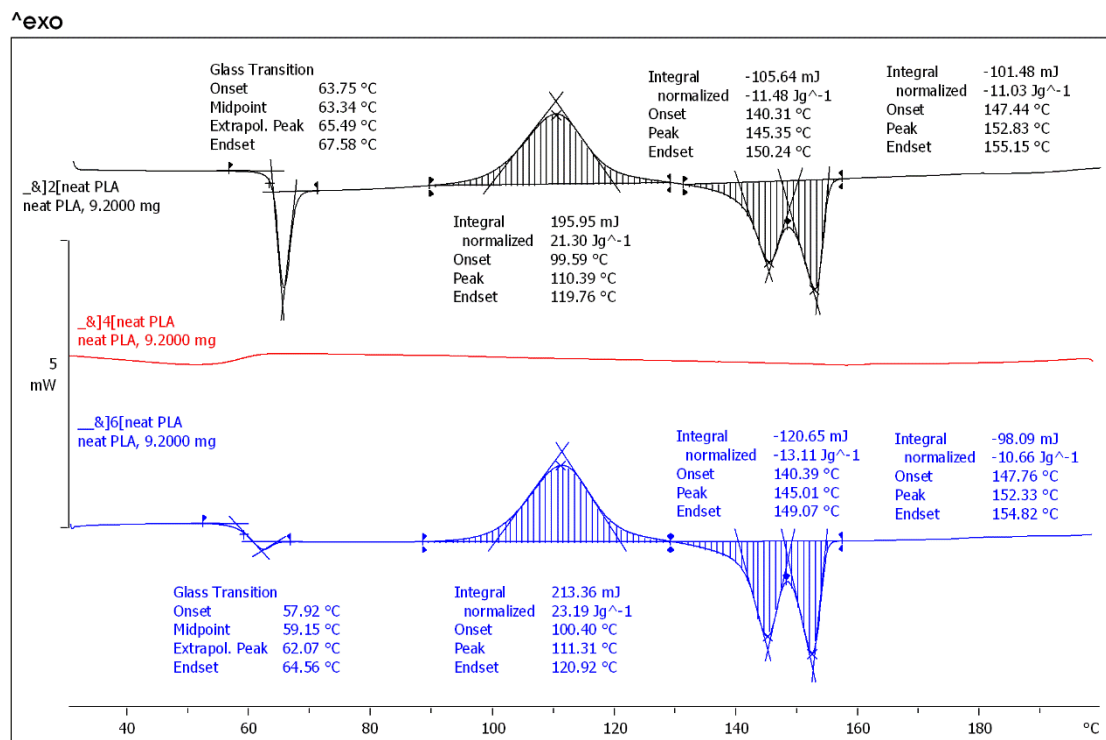


Broad Unknown Relative Peak Table

Distribution Name	Mh (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	114110	175668	140721	259617	355069	1.539457	1.477882	2.021253

ภาพผนวก ก.8 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ PLA ที่สกัดออกจาก 70P/30T₁/J(2.0)/Per(0.1)

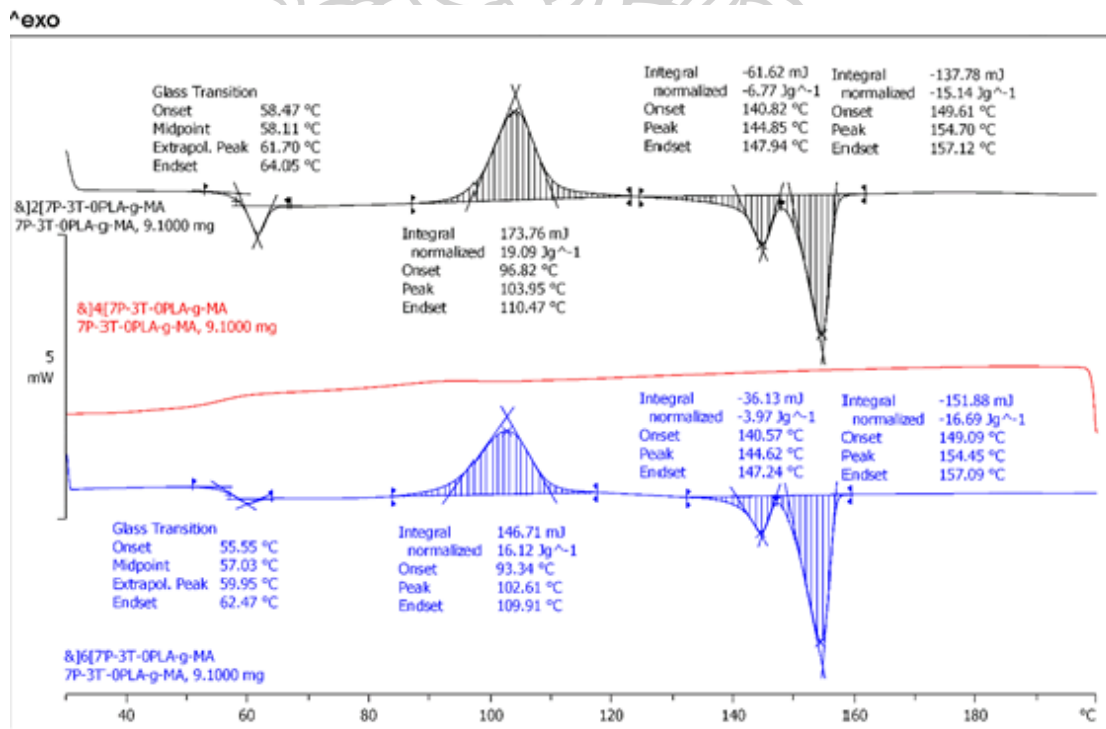
ภาคผนวก ก.3 แสดงข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC



Lab: METTLER

STAR® SW 10.00

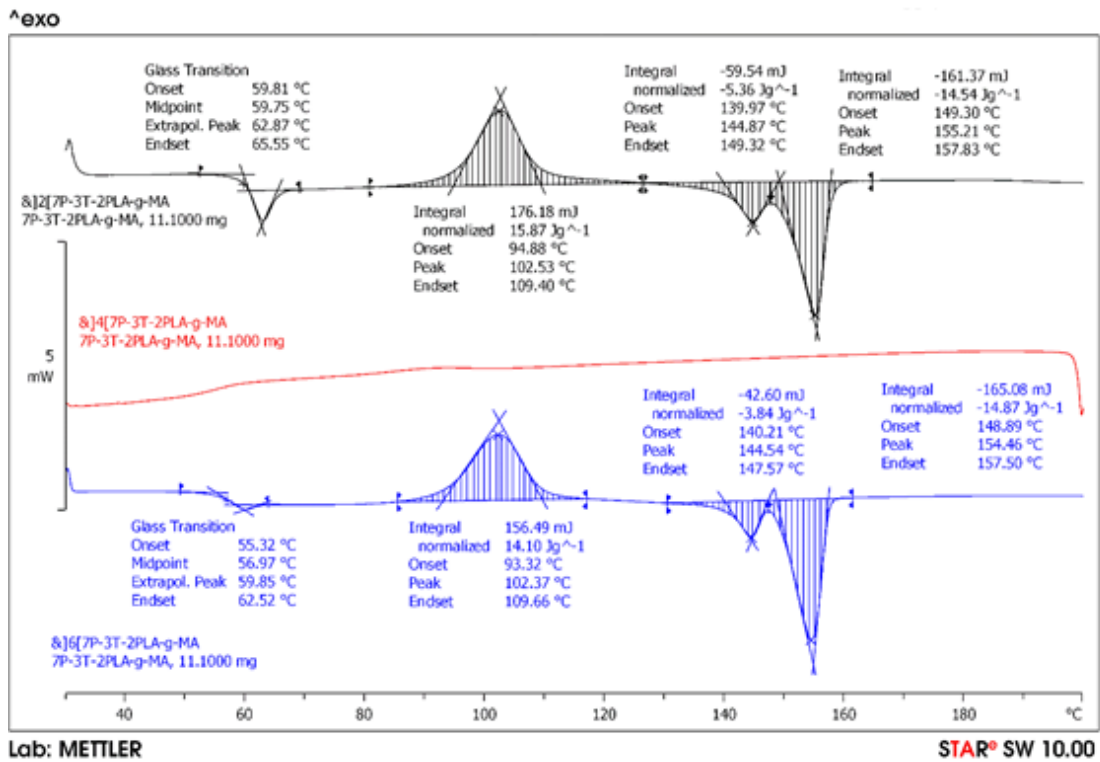
ภาพผนวก ก.9 แสดง DSC thermogram ของ Neat PLA LX175



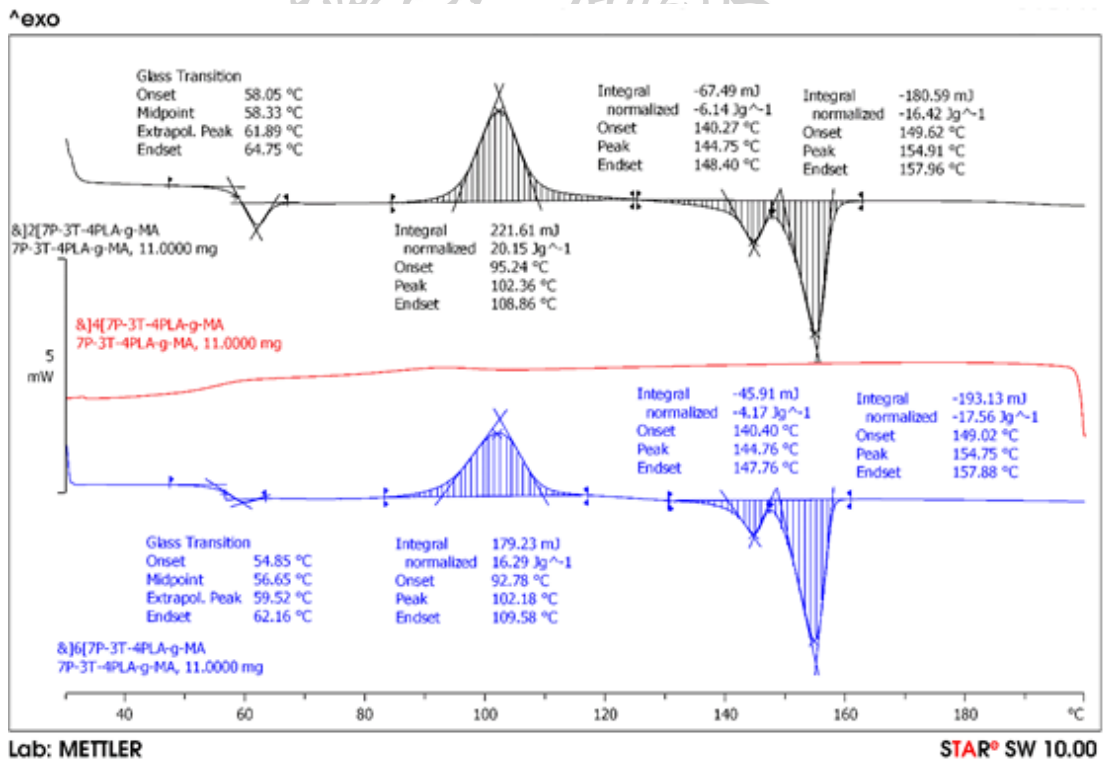
Lab: METTLER

STAR® SW 10.00

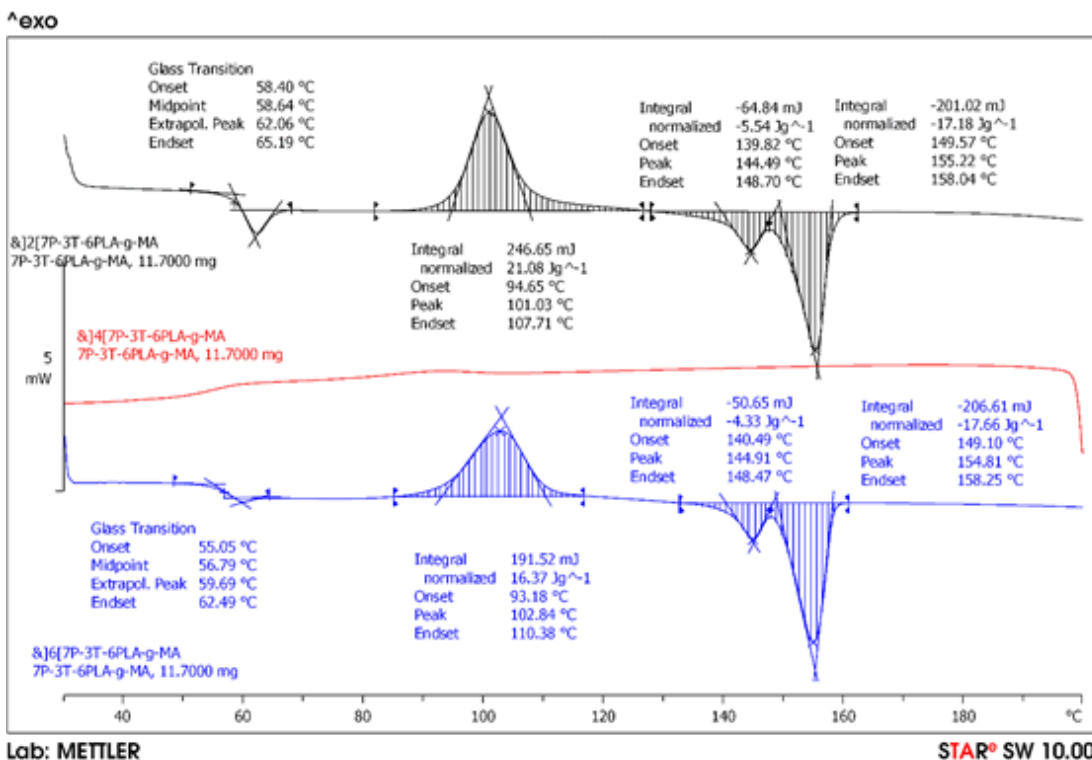
ภาพผนวก ก.10 แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T₁



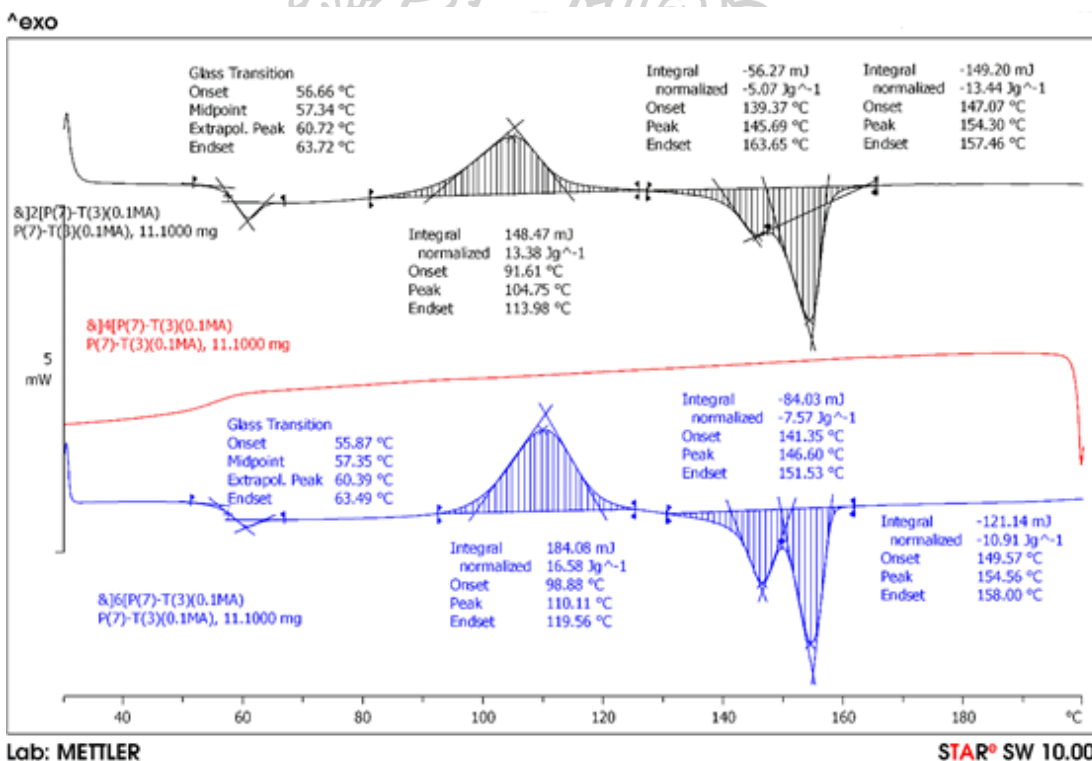
ภาพผนวก ก.11 แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T₁/PgM(2)



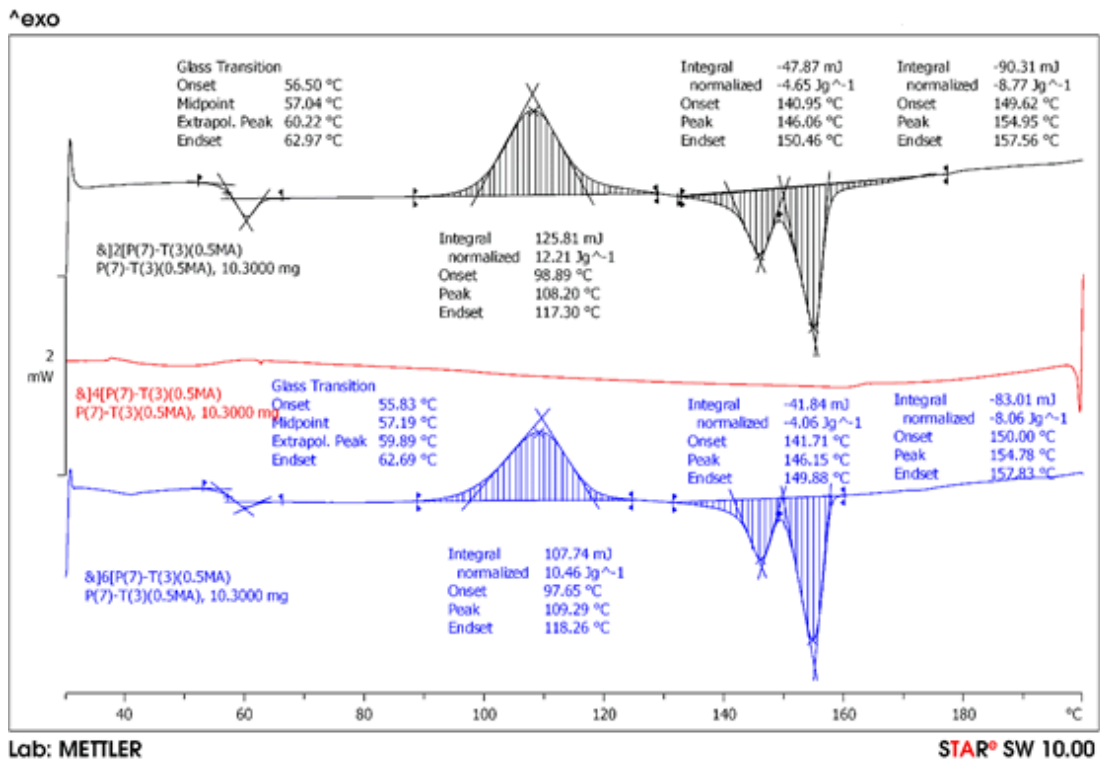
ภาพผนวก ก.12 แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T₁/PgM(4)



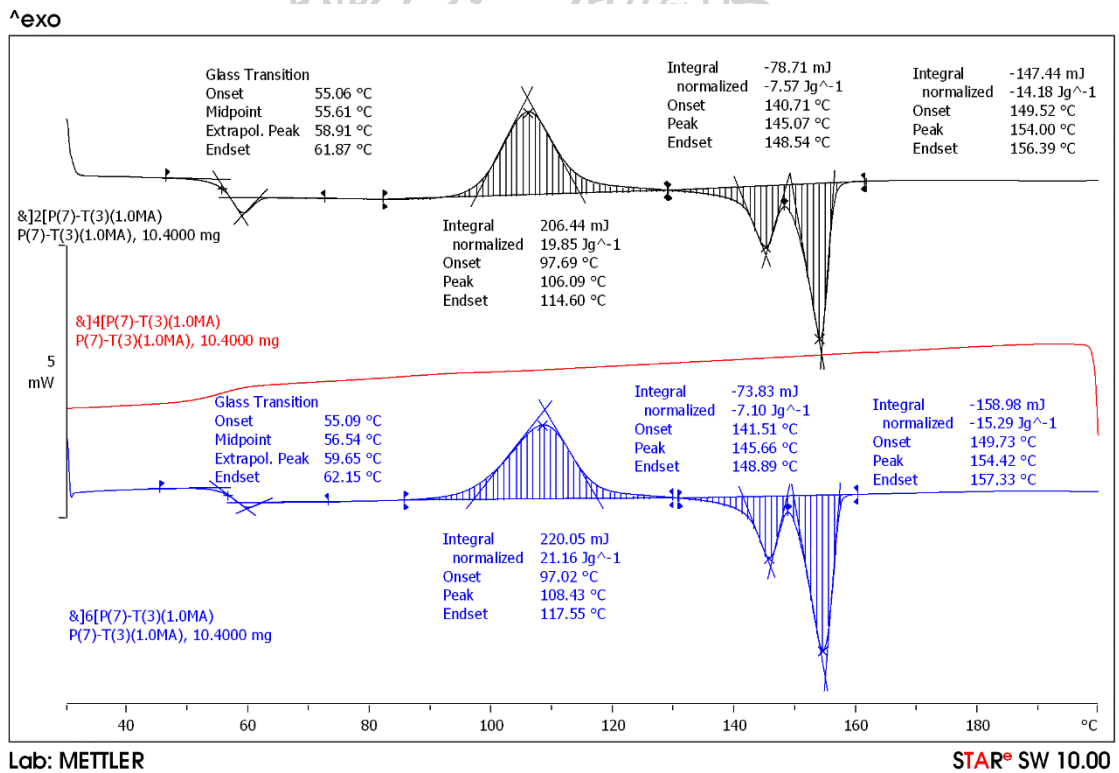
ภาพผนวก ก.13 แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T₁/PgM(6)



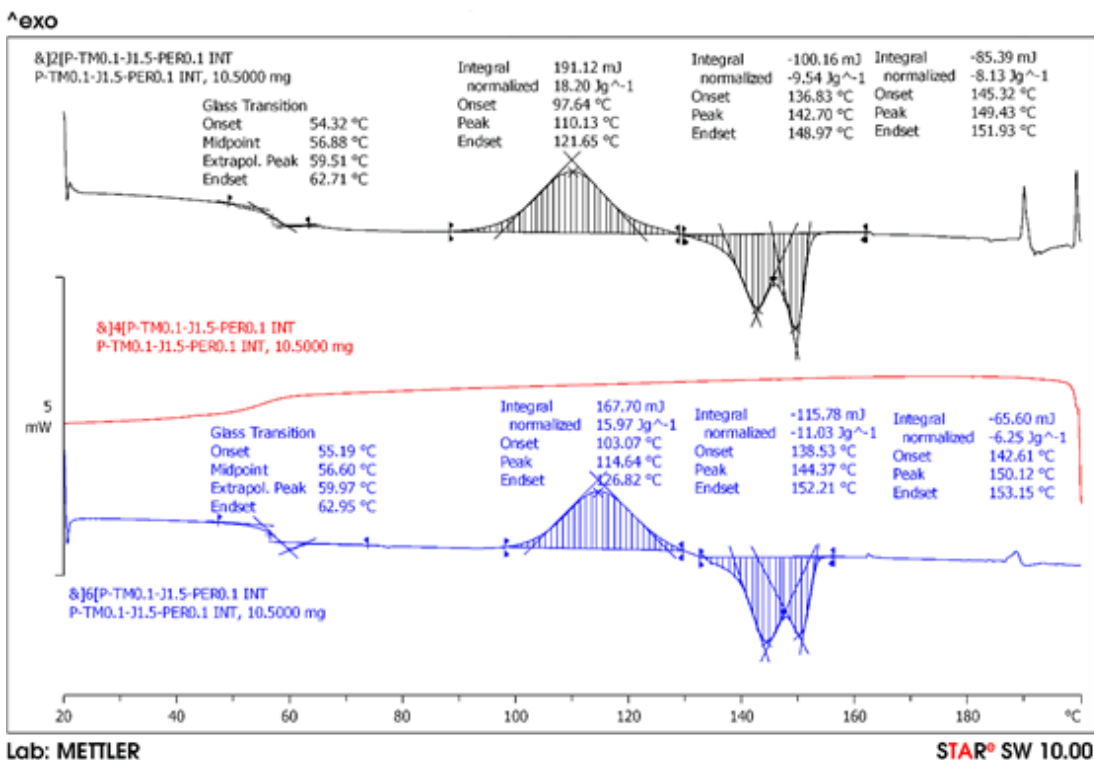
ภาพผนวก ก.14 แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1)



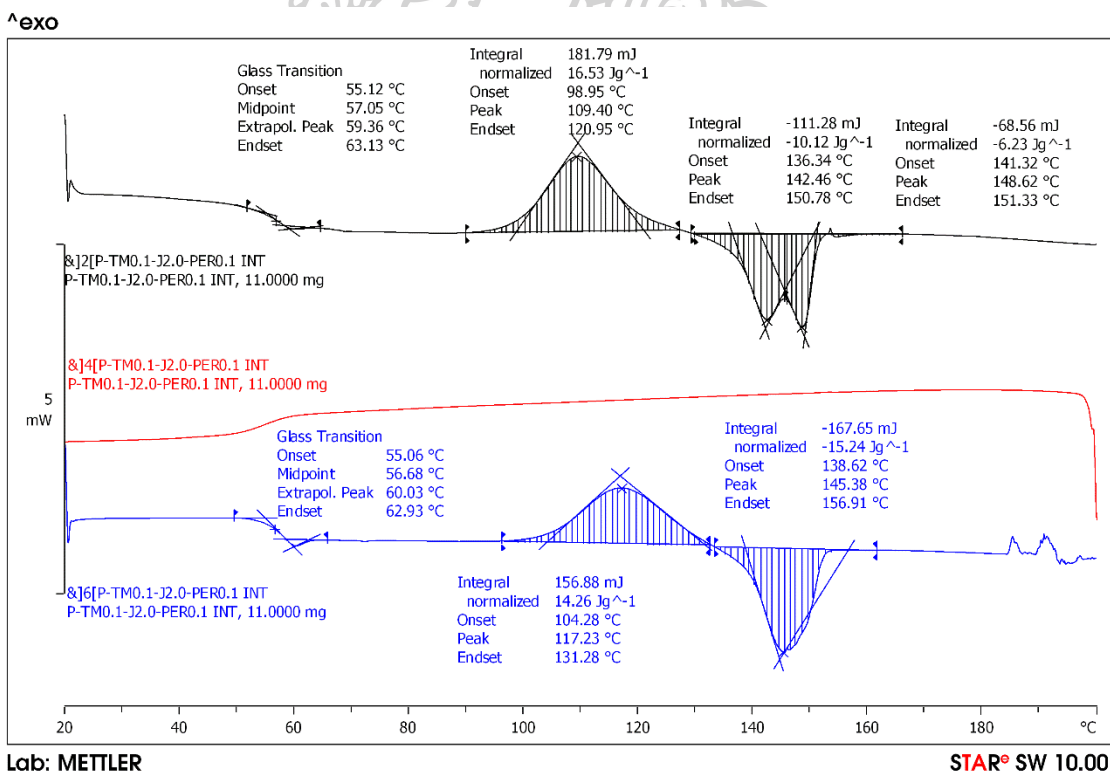
ภาพผนวก ก.15 แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T₂/J(1.0)/Per(0.1)



ภาพผนวก ก.16 แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T₃/J(1.0)/Per(0.1)



ภาพผนวก ก.17 แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T₁/J(1.5)/Per(0.1)



ภาพผนวก ก.18 แสดง DSC thermogram ของ 70P/30T₁/J(2.0)/Per(0.1)



ภาคผนวก ข.1 แสดงวิธีการคำนวณค่า Intrinsic viscosity จากการทำ Ubbelohde viscometer

ค่า Intrinsic viscosity สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.1

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c} \quad (\text{สมการที่ 3.1})$$

โดยที่	$[\eta]$	คือค่า Intrinsic viscosity (dL/g)
	η_r	คือค่า Relative viscosity สามารถคำนวณได้จากสมการ $\eta_r = \eta_t / \eta_0$
	η_{sp}	คือค่า Specific viscosity สามารถคำนวณได้จากสมการ $\eta_{sp} = \eta_r - 1$
	η_t	คือค่าความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ (s)
	η_0	คือค่าความหนืดของตัวทำละลาย DMSO (มีค่าเท่ากับ 485 s)
	C	คือค่าความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ (g/dL)

ตัวอย่าง จากตารางผนวก ก.1 จะแสดงวิธีการคำนวณค่า Intrinsic viscosity ของ Nt100/Gly30 จากการทำ Ubbelohde viscometer ครั้งที่ 1

โดยที่ Nt100/Gly30 มีความเข้มข้น (C) เท่ากับ 4.0375 g/dL และใช้เวลาในการผ่านกระเปาะ (η_t) (ของ Ubbelohde viscometer 779.61 s

วิธีทำ หาค่า Relative viscosity (η_r)

$$\eta_r = \eta_t / \eta_0 = 779.61 \text{ s} / 485 \text{ s} = 1.61$$

หาค่า Specific viscosity (η_{sp})

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = 1.61 - 1 = 0.61$$

แทนค่า $\eta_r = 1.61$ และ $\eta_{sp} = 0.61$ ลงในสมการที่ 3.1

$$\text{จะได้ } [\eta] = \frac{\sqrt{2(0.61 - \ln 1.61)}}{4.0375} \text{ dL/g} = 0.128 \text{ dL/g}$$

ภาคผนวก ข.2 แสดงวิธีคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ที่มาเลิกแอนไฮไดรต์กราฟต์ติดบนสายโซ่ PLA ด้วยเทคนิค Back titration

เปอร์เซ็นต์ที่มาเลิกแอนไฮไดรต์กราฟต์ติดบนสายโซ่ PLA (Degree of grafting) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2

$$G = \frac{(V_{\text{KOH}}N_{\text{KOH}} - V_{\text{HCl}}N_{\text{HCl}}) - M_0}{2W} \times 98.06 \times 100\% \quad (\text{สมการที่ 3.2})$$

โดยที่	G	หมายถึง Degree of grafting (%)
	V	หมายถึงปริมาตรของ KOH และ HCl (L)
	N	หมายถึงความเข้มข้น (Normality) (mol/L)
	M ₀	หมายถึง V _{KOH} N _{KOH} - V _{HCl} N _{HCl} ของ PLA (blank test) (mol)
	W	หมายถึงน้ำหนักของสารตัวอย่างที่นำมาไตเตรต (g)

ตัวอย่าง จากตารางที่ 4.5 จะแสดงวิธีการคำนวณค่า Degree of grafting ของมาเลิกแอนไฮไดรต์บนสายโซ่ PLA จากการทำ Back titration ครั้งที่ 2

โดยที่ ตัวอย่างมีน้ำหนัก (W) 0.5 g., ปริมาตร HCl/EtOH ที่จุดยุติของการทำ Back titration ครั้งที่ 1 (V_{HCl}) เท่ากับ 9.4 ml, ความเข้มข้นของ KOH/EtOH (N_{KOH}) และความเข้มข้นของ HCl/EtOH (N_{HCl}) มีค่าเท่ากับ 0.02 N และปริมาตรมากเกินพอของ KOH/EtOH (V_{KOH}) เท่ากับ 100 ml สำหรับค่า M₀ หาได้จากการทำ blank test 3 ครั้ง โดยใช้ PLA ปริมาณ 0.5 g. เป็นตัวอย่าง ซึ่งแต่ละครั้งใช้ HCl/EtOH เท่ากับ 11.9, 10.8 และ 11.4 ml ดังนั้น M₀ มีค่าเท่ากับ

$$M_0 = \frac{[(0.02 \times 100) - (0.02 \times 11.9)] + [(0.02 \times 100) - (0.02 \times 10.8)] + [(0.02 \times 100) - (0.02 \times 11.4)]}{3} \times 10^{-3}$$

$$= 1.773 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

แทนค่า W = 0.5 g, V_{HCl} = 9.4 ml, N_{KOH} = 0.02 N, N_{HCl} = 0.02 N, V_{KOH} = 100 ml และ M₀ เท่ากับ 1.773 × 10⁻³ mol ลงในสมการที่ 3.2 จะได้

$$G = \frac{((0.02 \times 100 \times 10^{-3}) - (0.02 \times 9.4 \times 10^{-3})) - 1.773 \times 10^{-3}}{2(0.5)} \times 98.06 \times 100\% = 0.38\%$$

ภาคผนวก ข.3 แสดงวิธีคำนวณปริมาณผลึกของ PLA ที่เกิดขึ้นจากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC

ผลึกของ PLA ที่เกิดขึ้นจากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.1

$$X_c = \frac{(\Delta H_{m1(PLA)} + \Delta H_{m2(PLA)}) - \Delta H_{cc(PLA)}}{\omega_{PLA} \cdot \Delta H_m^0} \times 100\%$$

โดยที่ X_c คือปริมาณผลึกที่เกิดขึ้น (%)

ΔH_m คือค่า Enthalpy of melting (J/g)

ΔH_{cc} คือค่า Enthalpy of Cold crystallization (J/g)

ω คือสัดส่วนโดยน้ำหนักของ PLA ใน PLA/TPS blends

ΔH_m^0 คือค่า Enthalpy of melting ของ PLA ที่มีปริมาณผลึก 100% (93 J/g [41])

ตัวอย่าง จากตารางที่ 4.12 จะแสดงวิธีการคำนวณปริมาณผลึกของ PLA ที่เกิดขึ้นจากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ของตัวอย่าง 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1)

โดยที่ 70P/30T₁/J(1.0)/Per(0.1) มีค่า

$\Delta H_{cc(PLA)}$ เท่ากับ 16.6 J/g, $\Delta H_{m1(PLA)}$ เท่ากับ 7.6 J/g, $\Delta H_{m2(PLA)}$ เท่ากับ 10.9 J/g,

$\omega_{PLA} = 0.7$ และ $\Delta H_{m(PLA)}^0$ เท่ากับ 93 J/g

แทนค่าต่าง ๆ ลงในสมการ 4.1

$$\text{จะได้ } X_c = \frac{(7.6 + 10.9) - 16.6}{0.7 \cdot 93} \times 100\% = 2.9\%$$





Proceeding Book

**The 14th Eco-Energy and Materials Science and
Engineering Symposium 2018**

Session Topics:

Environment,
Energy Technology,
Materials,
Social Impact and Development and
New Energy and Fusion

Facile Preparation of Polylactic acid/Thermoplastic Starch Blend: Improved Compatibilization

Kitvara Tocuweang

Department of Materials Science and Engineering
Faculty of Engineering and Industrial Technology, SU
Nakorn Pathom, Thailand
tocuweang_k@su.ac.th

Supakij Suttiruengwong

Department of Materials Science and Engineering
Faculty of Engineering and Industrial Technology, SU
Nakorn Pathom, Thailand
suttiruengwong_s@su.ac.th

Manus Seadan

Department of Physics
Faculty of Science, SU
Nakorn Pathom, Thailand
seadan_m@su.ac.th

Werawat Lertwanawatana

Innovation Center
Siam Modified Starch Co., Ltd.
Pathum Thani, Thailand

Abstract— The combination of Polylactic acid/Thermoplastic starch (PLA/TPS) to create fully biobased and completely biodegradable blends with a broad spectrum of properties is very challenging, but PLA/TPS blends are generally brittle. The hydrophilic and hydrophobic natures of starch and PLA is a major complication. In this work, PLA was blended with native tapioca starch together with the reactive agents (citric acid, and maleic anhydride), EVA and plasticizers to investigate the mechanical and dynamic mechanical properties, molau test for interfacial adhesion and morphology of the blends. Native starch, glycerol, glycerol monostearate, EVA, 1 phr citric acid, and 0.1 phr maleic anhydride were premixed together and left to stand for overnight. The content of starch and additives was varied to 30, 40, 50 and 60 wt%. PLA and premixed starch were prepared by incorporating 1 phr reactive epoxy-based chain extender and 0.1 phr peroxide. PLA/TPS reactive blends were melt-blended using an internal mixer at 190 °C and 60 rpm. The results showed an improved compatibility for all ratios of reactive PLA/TPS blends as observed by SEM. The molau test confirmed the interfacial adhesion improvement. The mechanical results of reactive PLA/TPS blends were increased compared to the blends without the chain extender and peroxide. The modulus and tensile strength of reactive PLA/TPS blends were decreased when TPS content was increased. The complex viscosity of the blends was increased when TPS content was increased.

Keywords—Polylactic acid; Thermoplastic starch; Glycerol monostearate; reactive blending.

I. INTRODUCTION

Biodegradable polymers have established themselves as they are environmentally-friendly and renewable. Starch is one of biodegradable material, low cost, nontoxic and generally found in nature. Starch can

directly be used as a filler in thermoplastic. However, starch granules are large and agglomerate in nature, thus plastic filled starch has poor mechanical properties. Starch has a high melting point and degrades before it is melted. This problem can be solved by adding the solvent together with applying heat and transforming starch to thermoplastic starch (TPS). The major problem of TPS is poor processibility due to its high viscosity and poor thermal stability. The addition of plasticizer can reduce intermolecular forced and increase chain mobility whereas the viscosity is reduced together with the decreased glass transition temperature of TPS [1]. Glycerol is generally known as a common plasticizer for thermoplastic starch. D. LOURDIN et al. studied the influence of glycerol contents on the glass transition temperature (T_g) [2]. At a low glycerol content, T_g and viscosity were high, making it was hard to process. For a high glycerol content, T_g was reduced but poor mechanical strength was a consequent due to the weakened intermolecular bond of starch structure.

The blend between Poly (lactic acid) (PLA) and TPS (PLA/TPS blends) was very challenging because the great difference of polarity between PLA and TPS led to poor interfacial adhesion and mechanical properties. Several solutions have been used to attack the problem. These included the modification of starch or PLA, the use of various plasticizers and the reactive blending. Maleic anhydride [3, 4] or citric acid [5] have been reported as plasticizers to reduce hydrogen bonding between starch structure and improve the compatibilization of PLA/TPS blends.

Generally, PLA/TPS blends can be prepared by two-step. Firstly TPS is prepared and then blended with PLA. The disadvantages of this processing are time-consuming, high energy consumption and difficult to handle. Therefore, in this work, PLA/TPS blends with one step process with and without reactive agents were studied. The glycerol content was limited to less than 30 wt.%. The effect of TPS contents and reactive agents such as multifunctional epoxide compound and peroxide on the properties of PLA/TPS blends were investigated. The crystal structure, morphology, mechanical

properties and complex viscosity were studied.

II. MATERIALS AND EXPERIMENTAL

A. Materials

Poly (lactic acid) (PLA) (LX175 grade) was kindly supplied by Corbion (Thailand) Co., Ltd. Native tapioca starch (NT) with 17% amylose and 83% amylopectin and glycerol were provided by Siam Modified Starch Co., Ltd (Thailand). The moisture content of tapioca starch was 12%. Glycerol monostearate (GMS) and citric acid (CA) was purchased from Chemipan Corporation Co. Ltd (Thailand), and Maleic anhydride (MA) was purchased from Sigma-Aldrich Co. LLC. Ethylene vinyl acetate (EVA) (EscoreneTM Ultra UL 04533EH2) was purchased from Exxon Mobil Corporation. Multifunctional epoxide compound (Joncryl[®] ADR-4368) and peroxide agent (PERKADOX[®] 14s) were purchased by BASF and AkzoNobel, respectively.

B. Preparation of PLA/TPS blends

PLA and tapioca starch were dried at 60 °C overnight. After that, glycerol, GMS, EVA and reactive agents were added into starch in zip-bag and left to stand overnight, called premixed starch. Premixed starch at different contents was mixed with PLA and incorporating multifunctional epoxide compound and peroxide. PLA and premixed starch were melt-blended using an internal mixer at 190 °C and 60 rpm. For non-reactive blending, multifunctional epoxide compound and peroxide were not added to the mixture. The compositions of blends were shown in table 1.

C. Characterization

1) X-ray diffraction

The XRD patterns of native tapioca starch, TPS, and its blends were obtained by X-ray diffractometer (XRD-6100, Shimadzu) at 40 kV and 15 mA. The range of scattering angle (2θ) was 5-40°.

2) Scanning electron microscopy

To investigate the morphology of PLA/TPS blends, all of samples were cryo-fractured in liquid nitrogen and sputter-coated with Au/Pd. Subsequently, the fractured surface was investigated by field emission scanning electron microscopy (FESEM) (MIRA3 TESCAN).

3) Molau test

0.1 g of sample was dissolved in 10 cm³ of dichloromethane for 48 h in a test tube. The physical appearance was taken by the digital camera.

4) Tensile characterization

The type V specimens were molded using compression molding machine at 190 °C. The tensile testing was measured by the universal testing machine (Instron UTM Model 5969) at a rate of 1 mm/min according to ASTM D-638.

5) Complex viscosity

The complex viscosity of PLA/TPS blends were measured by rotational rheometer (MCR 302 Anton Paar) in dynamic mode at 190 °C. The geometry of specimens was a disk with 25 mm diameter and 1 mm thickness. The angular frequency was carried out from 0.1 to 100 rad/s at 0.1% strain.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. The crystalline structure of starch and TPS of PLA/TPS blends

The XRD patterns of native tapioca starch, TPS, PLA/TPS, PLA/TPS R and neat PLA were illustrated in Fig.1. The 2θ peak position of native tapioca starch was 15°, 17°, 18° and 23°, which corresponding to the A-type crystal structure [6]. The 2θ peak position of the A-type crystal structure at 15°, 17°, 18° and 23° of starch was transformed to the V-type crystal structure at peak 14° and 21° [3] when TPS appeared. However, the 2θ peak at 18° of TPS was presented in Fig. 1(b). This indicated that some granule of starch was unplasticized. According to Rui Shi et al. observation, the 2θ peak at 18° was disappeared when the glycerol content was added more than 30 wt.% [7]. For non-reactive PLA/TPS, the intensity of the 2θ characteristic peak of the A-type and V-type structure was decreased while it was disappeared for the reactive blending system. This might be explained that the V-type crystal structure was damaged because the interaction between PLA and TPS was produced by reactive agents. The hydrogen bonding between starch molecules was also weakened.

TABLE I. COMPOSITION AND LABELLING OF PLA/TPS BLENDS.

Sample	Composition			
	PLA (wt.%)	TPS (wt.%)	Joncryl (phr)	Perkadox (phr)
neat PLA	100	-	-	-
7P/3T	70	30	-	-
6P/4T	60	40	-	-
5P/5T	50	50	-	-
4P/6T	40	60	-	-
7P/3T R ^a	70	30	1	0.1
6P/4T R	60	40	1	0.1
5P/5T R	50	50	1	0.1
4P/6T R	40	60	1	0.1
TPS	-	100	-	-

P, T and R were referred to PLA, TPS, and reactive blending system, respectively.

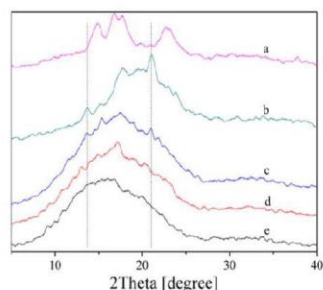


Fig. 6. XRD patterns of (a) native tapioca starch, (b) TPS, (c) 7P/3T, (d) 7P/3T R, and (e) neat PLA.

B. The morphology of PLA/TPS blends

The morphology of PLA/TPS blends with TPS contents 30 and 60 wt.% as shown in Fig.2. For non-

reactive blending system (Fig.2 (a) and 2(b)), fine TPS particles and good distribution in PLA matrix were observed. However, the voids were presented. The compatibilization between TPS and PLA was however sufficient due to the presence of CA and MA. The morphology of PLA/TPS reactive blends was shown in Fig.2(c) and 2(d). The finer morphology and improved interfacial adhesion could be observed compared to non-reactive blending system. This suggested that peroxide and multifunctional epoxide compound served as compatibilizers in the blends [8]. The TPS dispersed phase domain size was reduced compared with non-reactive blending system. The interfacial tension was decreased leading to the interfacial adhesion was enhanced [9]. The SEM micrographs confirmed that the fine morphology was obtained and the compatibility of PLA/TPS blends was improved when peroxide and multifunctional epoxide compound were incorporated. However, when TPS content increased to 60 wt.%, the phase separation was clearly observed (Fig.2d)

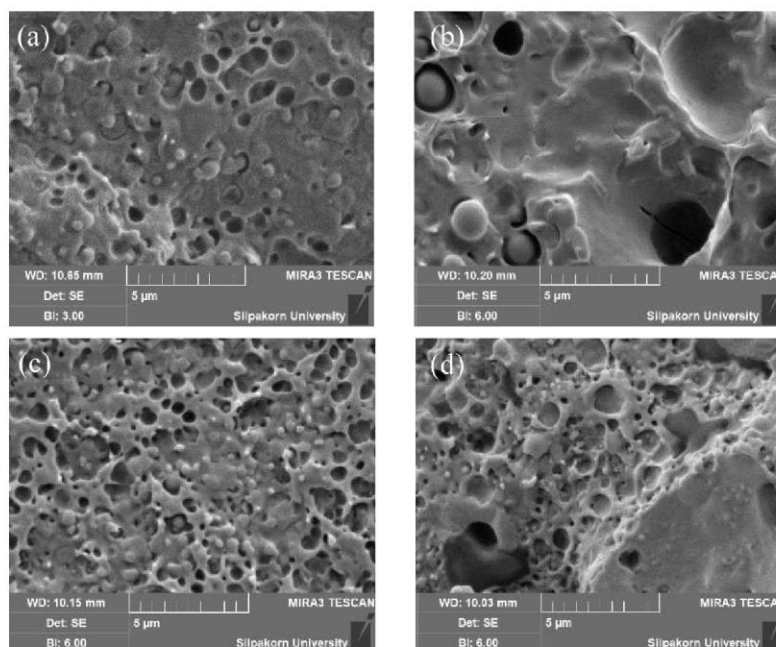


Fig. 27. SEM micrographs of (a) 7P/3T, (b) 4P/6T, (c) 7P/3T R and (d) 4P/6T R

C. Molau test

The molau test was a simple and indirect method for determining the compatibilization of polymer blend.

PLA/TPS blends with and without reactive peroxide and multifunctional epoxide compound was tested. The digital photographs from molau test were illustrated in

Fig.3. From Fig.3 (a) and 3(b) showed that PLA was completely dissolved in dichloromethane while TPS was insoluble. This confirmed that dichloromethane was a good solvent for PLA but a poor solvent for TPS. When 7P/3T, 7P/3T R, 4P/6T and 4P/6T R was added into dichloromethane solvent, colloids and precipitates were observed in upper and lower phase as seen in Fig.3(c)-(f). Colloidal phase was PLA and possible PLA/TPS grafted copolymer whereas the precipitated phase should be TPS. Molau test obtained from PLA/TPS with reactive agents exhibited more turbidity and less

precipitated at the bottom of the test tube (Fig. 3(e) and (f)) compared with non-reactive blending system (Fig. 3(c) and (d)). This suggested that the reactive blending system could create grafted co-PLA-TPS and form colloidal suspension. When TPS content increased, the precipitated TPS was also increased, probably due to the insufficient amount of used reactive agents.

According to the SEM micrographs and molau test results, it could be concluded that the interfacial adhesion and compatibility between PLA and TPS were improved when reactive agents were added.

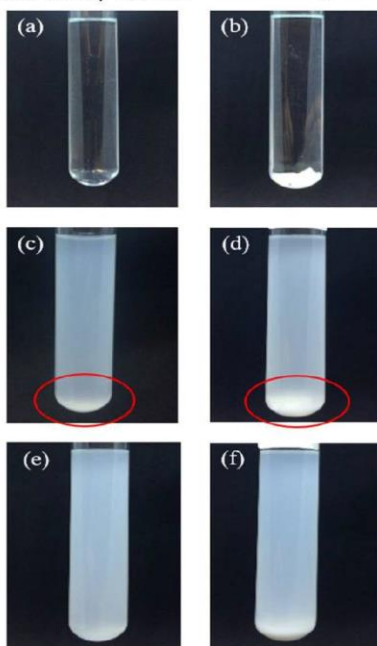


Fig. 3 Digital photographs from molau test (a) neat PLA, (b) TPS, (c) 7P/3T, (d) 4P/6T, (e) 7P/3T R and (f) 4P/6T R.

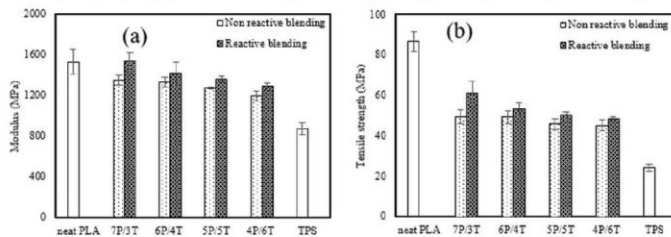


Fig. 48 Mechanical properties of PLA/TPS blends with different TPS contents.

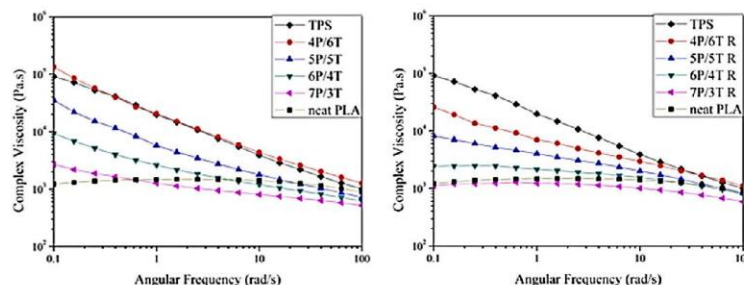


Fig. 9 Complex viscosity of PLA/TPS blends from (a) non-reactive blending and (b) reactive blending

D. Mechanical properties

Modulus and tensile strength of reactive and non-reactive PLA/TPS blends with difference TPS contents were shown in Fig.4. PLA was a stiff material and possessed a very high modulus (1530 MPa). The modulus of TPS was more than 850 MPa. High modulus TPS indicated very stiff material. The modulus of PLA/TPS blends at all TPS contents was higher than 1200 MPa. However, PLA/TPS blend at 30 wt.% TPS content had the highest modulus and tensile strength compared with other ratios because of more PLA-rich phase. The modulus and tensile strength were decreased upon increasing TPS contents. Considering the same ratios of PLA/TPS, the modulus and tensile strength of PLA/TPS blends were significantly increased when reactive agents were added. According to SEM and molau test results, the interaction and interfacial adhesion between PLA and TPS of the blend with reactive agents were responsible for the improved mechanical properties. It could also be noted that the secondary force between PLA phase and TPS phase was enhanced and consequently caused the increased modulus and tensile strength.

E. Complex viscosity

The complex viscosity of PLA/TPS with different TPS contents was illustrated in Fig.5 (a) for non-reactive blend and Fig.5(b) for reactive blend. TPS showed the highest complex viscosity. PLA/TPS blends showed shear thinning and non-Newtonian behavior when TPS contents were increased. The addition of TPS showed more effect on complex viscosity at low frequency. Complex viscosity of PLA/TPS blends was increased when TPS content was increased. For the reactive PLA/TPS blending system, its complex viscosity at the low frequency was decreased compared with non-reactive blending system due to the improved interaction between PLA and TPS. Newtonian behavior was observed for adding 30 and 40 wt.% TPS contents. However, when TPS contents reached to 50 and 60 wt.%,

it showed non-Newtonian behavior and shear thinning effect.

IV. CONCLUSIONS

In this work, PLA/TPS blends were processed in one step process. The TPS contents greatly affected the morphology, mechanical properties and complex viscosity of PLA/TPS blends. At 30 wt.% TPS content, the morphology was finer than 60 wt.% TPS contents. The molau test revealed that milky colloid suspension behavior upon adding reactive agents. SEM micrographs and molau test results confirmed that the interfacial adhesion and compatibility of PLA/TPS blends were enhanced by reactive blending. The increase in TPS contents resulted in the decreased modulus and tensile strength of PLA/TPS reactive and non-reactive blends. The complex viscosity of the blends at low frequency was increased when TPS content was increased.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology and Department Physics, Faculty of Science, Silpakorn University. And the authors gratefully acknowledge the Corbion (Thailand) Co., Ltd for supplied PLA resin and Siam Modified Starch Co., Ltd (Thailand) for providing tapioca starch and chemicals.

REFERENCES

- [1] Edhirej, A., S.M. Sapuan, M. Jawaid, and N.I. Zahari, "Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films," *Starke*, vol. 69, pp. 1500366-n/a, 2017.
- [2] Lourdin, D., H. Bizot, and P. Colonna, "Antiplasticization" in starch-glycerol films?," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 63, pp. 1047-1053, 1997.
- [3] Yang, Y., Z.B. Tang, Z. Xiong, and J. Zhu, "Preparation and characterization of thermoplastic starches and their blends with poly(lactic acid)," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 77, pp. 273-279, 2015.

- [4] Wootthikanokkhan, J.,N. Wongta,N. Sombatsompop,A. Kositchaiyong,J. Wong-On,S.I.N. Ayuthaya, and N. Kaabbuathong, "Effect of blending conditions on mechanical, thermal, and rheological properties of plasticized poly(lactic acid)/maleated thermoplastic starch blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, pp. 1012-1019, 2012.
- [5] Ma, X.,P.R. Chang,J. Yu, and M. Stumborg, "Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites," *Carbohydr. Polym.*, vol. 75, pp. 1-8, 2009.
- [6] Zuo, Y.F.,J.Y. Gu,L. Yang,Z.B. Qiao,H.Y. Tan, and Y.H. Zhang, "Preparation and characterization of dry method esterified starch/poly(lactic acid) composite materials," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 64, pp. 174-180, 2014.
- [7] Shi, R.,Q. Liu,T. Ding,Y. Han,L. Zhang,D. Chen, and W. Tian, "Ageing of soft thermoplastic starch with high glycerol content," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, pp. 574-586, 2007.
- [8] Zuo, Y.F.,J.Y. Gu,J. Cao,S.Y. Wei,H.Y. Tan, and Y.H. Zhang, "Effect of Starch/Poly(lactic acid) Ratio on the Interdependence of Two-Phase and the Properties of Composites," *J. Wuhan Univ. Technol.*, vol. 30, pp. 1108-1114, 2015.
- [9] Moghaddam, M.R.A.,S.M.A. Razavi, and Y. Jahani, "Effects of Compatibilizer and Thermoplastic Starch (TPS) Concentration on Morphological, Rheological, Tensile, Thermal and Moisture Sorption Properties of Plasticized Poly(lactic acid)/TPS Blends," *J. Polym. Environ.*, vol. pp. 2018.

รายการอ้างอิง

1. Lv, S., J. Gu, H. Tan, and Y. Zhang, *The morphology, rheological, and mechanical properties of wood flour/starch/poly(lactic acid) blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2017. 134(16): p. n/a-n/a.
2. Akrami, M., I. Ghasemi, H. Azizi, M. Karrabi, and M. Seyedabadi, *A new approach in compatibilization of the poly(lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends*. Carbohydrate Polymers, 2016. 144: p. 254-262.
3. KEERATIPINIT, K., *A STUDY OF THERMOPLASTIC STARCH PREPARATION IN TWIN SCREW EXTRUDER USING NATIVE AND MODIFIED TAPIOCA STARCH*. 2018.
4. วุฒิกนกกาญจน์, จ. and และคณะ, งานวิจัยและสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาบรรจุภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพชนิด PLA. 2556: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
5. พลาสติก PLA (Polylactic acid). Available from: <https://enchemcom1po.wordpress.com/bioplastics>.
6. เลิศวรสิริกุล, อ., พอลิแลกติกแอซิด : พอลิเอสเทอร์จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้. 2011. 77: p. 99-110.
7. Xie, F., P.J. Halley, and L. Avérous, *Rheology to understand and optimize processibility, structures and properties of starch polymeric materials*. Progress in Polymer Science, 2012. 37(4): p. 595-623.
8. อุตภาพ, ต. เคมี่และสมบัติของแป้ง. 2554; Available from: http://eu.lib.kmutt.ac.th/elearning/Courseware/BCT611/Chap2/chapter2_5.html.
9. Amylose. Available from: <https://www.smartkitchen.com/resources/cooking-terms/a/amylose>.
10. amylopectin. Available from: <https://www.smartkitchen.com/resources/amylopectin>.
11. Teixeira, E.M., A.L. Da Róz, A.J.F. Carvalho, and A.A.S. Curvelo, *The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch*. Carbohydrate Polymers, 2007. 69(4): p. 619-624.
12. Ma, X.F., J.G. Yu, and J.J. Wan, *Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch*. Carbohydrate Polymers, 2006. 64(2): p. 267-273.

13. Ma, X.F., J.G. Yu, and Y.B. Ma, *Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic wheat flour*. Carbohydrate Polymers, 2005. 60(1): p. 111-116.
14. Krogars, K., J. Heinämäki, M. Karjalainen, A. Niskanen, M. Leskelä, and J. Yliruusi, *Enhanced stability of rubbery amylose-rich maize starch films plasticized with a combination of sorbitol and glycerol*. International Journal of Pharmaceutics, 2003. 251(1): p. 205-208.
15. Shi, R., Z. Zhang, Q. Liu, Y. Han, L. Zhang, D. Chen, and W. Tian, *Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending*. Carbohydrate Polymers, 2007. 69(4): p. 748-755.
16. Lourdin, D., H. Bizot, and P. Colonna, *Antiplasticization" in starch-glycerol films?* . J. Appl. Polym. Sci., 1997. 63(8): p. 1047-1053.
17. MALI, S., M.V.E. GROSSMANN, M.A. GARCÍA, M.N. MARTINO, and N.E. ZARITZKY, *Antiplasticizing effect of glycerol and sorbitol on the properties of cassava starch films*. Braz. J. Food Technol, 2008. 11(3): p. 194-200.
18. Sanyang, M., S. Sapuan, M. Jawaid, M. Ishak, and J. Sahari, *Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (Arenga pinnata) Starch*. Polymers, 2015. 7(6): p. 1106-1124.
19. Ma, X., P.R. Chang, J. Yu, and M. Stumborg, *Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites*. Carbohydr. Polym., 2009. 75(1): p. 1-8.
20. Chabrat, E., H. Abdillahi, A. Rouilly, and L. Rigal, *Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties*. Industrial Crops and Products, 2012. 37(1): p. 238-246.
21. Teamsinsungvon, A., 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.
22. Hwang, S.W., 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*, 2012. 31(2): p. 333-344.
23. Moghaddam, M.R.A., S.M.A. Razavi, and Y. Jahani, *Effects of Compatibilizer and Thermoplastic Starch (TPS) Concentration on Morphological, Rheological, Tensile, Thermal and Moisture Sorption Properties of Plasticized Polylactic Acid/TPS Blends*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018. 26(8): p. 3202-3215.
24. FatmaWalha, 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*, 2016. 8: p. 1-23.
25. Chen, C., S. Peng, B. Fei, Y. Zhuang, L. Dong, Z. Feng, S. Chen, and H. Xia, *Synthesis and characterization of maleated poly(3-hydroxybutyrate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. 88(3): p. 659-668.
26. Hong, L.-F., L.-H. Cheng, C.Y. Lee, and K.K. Peh, *Characterisation of Physicochemical Properties of Propionylated Corn Starch and Its Application as Stabiliser*. *Food technology and biotechnology*, 2015. 53(3): p. 278-285.
27. Ye, L., Y. Zhang, Q. Wang, X. Zhou, B. Yang, F. Ji, D. Dong, L. Gao, Y. Cui, and F. Yao, *Physical Cross-Linking Starch-Based Zwitterionic Hydrogel Exhibiting Excellent Biocompatibility, Protein Resistance, and Biodegradability*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. 8(24): p. 15710-15723.
28. Raquez, J.M., Y. Nabar, M. Srinivasan, B.Y. Shin, R. Narayan, and P. Dubois, *Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion*. *Carbohydrate Polymers*, 2008. 74(2): p. 159-169.
29. Raquez, J.M., Y. Nabar, R. Narayan, and P. Dubois, *In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion*. *Polymer Engineering and Science*, 2008. 48(9): p. 1747-1754.
30. Zuo, Y., J. Gu, L. Yang, Z. Qiao, and Y. Zhang, *Study on the preparation of maleated thermoplastic starch by reactive extrusion*. 2016. 29(3): p. 397-409.
31. Hablot, E., S. Dewasthale, Y. Zhao, Y. Zhiguan, X. Shi, D. Graiver, and R. Narayan, *Reactive extrusion of glycerylated starch and starch-polyester graft*

- copolymers. *European Polymer Journal*, 2013. 49(4): p. 873-881.
32. Rodriguez-Gonzalez, F.J., B.A. Ramsay, and B.D. Favis, *Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content*. *Carbohydrate Polymers*, 2004. 58(2): p. 139-147.
 33. Li, H. and M.A. Huneault, *Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends*. 2011. 119(4): p. 2439-2448.
 34. Detyothin, S., S.E.M. Selke, R. Narayan, M. Rubino, and R. 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.
 35. Koh, J.J., X. Zhang, and C. He, *Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018. 109: p. 99-113.
 36. Al-Itry, R., *Blends based on poly(lactic acid) : structure/rheology/processing relationship*. 2012.
 37. Khankrua, R., S. Pivsa-Art, H. Hiroyuki, and S. Suttiruengwong, *Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend*. *Polymer Degradation and Stability*, 2014. 108: p. 232-240.
 38. Wootthikanokkhan, J., P. Kasemwananimit, N. Sombatsompop, A. Kositchaiyong, S.I.N. Ayutthaya, and N. Kaabbuathong, *Preparation of modified starch-grafted poly(lactic acid) and a study on compatibilizing efficacy of the copolymers in poly(lactic acid)/thermoplastic starch blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. 126: p. E388-E395.
 39. Ge, M., M. Du, L. Zheng, B. Wang, X. Zhou, Z. Jia, G. Hu, and S.M. Jahangir Alam, *A maleic anhydride grafted sugarcane bagasse adsorbent and its performance on the removal of methylene blue from related wastewater*. *Materials Chemistry and Physics*, 2017. 192: p. 147-155.
 40. Manepalli, P.H., *Use of thermoplastic starch in poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) based nanocomposites for bio-based food*

packaging. 2019.

41. Detyothin, S., S.E.M. Selke, R. Narayan, M. Rubino, and R.A. Auras, *Effects of molecular weight and grafted maleic anhydride of functionalized polylactic acid used in reactive compatibilized binary and ternary blends of polylactic acid and thermoplastic cassava starch*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. 132(28).
42. Nezamzadeh, S.A., Z. Ahmadi, and F.A. Taromi, *From microstructure to mechanical properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2017. 134(16).
43. Zhang, K.Y., X.H. Ran, Y.G. Zhuang, B. Yao, and L.S. Dong, *Blends of Poly(lactic acid) with Thermoplastic Acetylated Starch*. Chemical Research in Chinese Universities, 2009. 25(5): p. 748-753.
44. Arruda, L.C., M. Magaton, R.E.S. Bretas, and M.M. Ueki, *Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends*. Polymer Testing, 2015. 43: p. 27-37.
45. Pluta, M., 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, 2008. 93(5): p. 925-931.
46. Zuo, Y.F., J.Y. Gu, J. Cao, S.Y. Wei, H.Y. Tan, and Y.H. Zhang, *Effect of Starch/Poly lactic Acid Ratio on the Interdependence of Two-Phase and the Properties of Composites*. J. Wuhan. Univ. Technol., 2015. 30(5): p. 1108-1114.
47. Jang, W., B. Shin, T.J. Lee, and R. Narayan, *Thermal properties and morphology of biodegradable PLA/starch compatibilized blends*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2007. 13: p. 457-464.
48. Zhang, Y., X. Yuan, Q. Liu, and A. Hrymak, *The Effect of Polymeric Chain Extenders on Physical Properties of Thermoplastic Starch and Polylactic Acid Blends*. Journal of Polymers and the Environment, 2012. 20(2): p. 315-325.
49. Ning, W., Z. Xingxiang, H. Na, and F. Jianming, *Effects of Water on the Properties of Thermoplastic Starch Poly(lactic acid) Blend Containing Citric Acid*. Journal of

Thermoplastic Composite Materials - J THERMOPLAST COMPOS MATER, 2009. 22.





ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	กิตวรา โตคูเวียง
วัน เดือน ปี เกิด	30 ตุลาคม 2536
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2554 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนมัธยมสาธิต มหาวิทยาลัยราชภัฏบ้านสมเด็จเจ้าพระยา จังหวัดกรุงเทพมหานคร พ.ศ. 2558 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตร เคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม พ.ศ. 2559 ศึกษาต่อระดับปริญญาโทบัณฑิต สาขาวิทยาการและ วิศวกรรมพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม
ที่อยู่ปัจจุบัน	95/98 ถนนพระราม 2 ตำบลพันท้ายนรสิงห์ อำเภอมะเมือง จังหวัด สมุทรสาคร 74000
ผลงานตีพิมพ์	Kitvara Tocuweang, Manus Seadan, Supakij Suttiruengwong and Werawat Lertwanawatana, "Facile Preparation of Polylactic acid/Thermoplastic Starch Blend : Improved Compatibilization", The 14th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES2018), April 03-06, 2018, Kyoto, Japan.