



ประสิทธิภาพการก่อผลึกของสารอนุพันธ์ของซิลโฟเนตสำหรับการนำไปใช้กับพอลิแลคติกแอซิด



โดย

นายพศวัต จงปัญญางาม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

ประสิทธิภาพการก่อผลึกของสารอนุพันธ์ของซิลโฟเนตสำหรับการนำไปใช้กับพอลิแลคติก  
แอซิด



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

NUCLEATION EFFICIENCY OF SULFONATE DERIVATIVES COMPOUNDS FOR  
POLYLACTIC ACID



By  
MR. Pasawat JONGPANYA-NGAM

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 2021

Copyright of Silpakorn University





620920008 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทบัณฑิต  
คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด, การตกผลึก, สารก่อผลึก, อะโรมาติก ซัลโฟเนต, ความโปร่งใส

นาย พศวัต จงปัญญางาม: ประสิทธิภาพการก่อผลึกของสารอนุพันธ์ของซัลโฟเนตสำหรับการนำไปใช้กับพอลิแลคติกแอซิด อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาและปรับปรุงอัตราการตกผลึกของ PLA โดยการเติมสารก่อผลึกประเภทเกลือซัลโฟเนต โดยจะทำการเปรียบเทียบระหว่างสารก่อผลึกที่สังเคราะห์ คือ Sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate หรือ SSIPA ซึ่งสังเคราะห์ตามวิธีการของ Timothy Oster และสารก่อผลึกในเชิงพาณิชย์สำหรับ PLA คือ Potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate หรือ LAK-301 และสารก่อผลึกในเชิงพาณิชย์สำหรับ PP คือ Bicyclic[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid disodium salt หรือ HPN-68L โดยในงานวิจัยนี้ จะทำการผสมสารก่อผลึกลงใน PLA สองเกรด ในอัตราส่วน 0.5wt% และ 1.0wt% จากการศึกษาด้วยเทคนิค DSC พบว่าการเติม SSIPA ที่ปริมาณ 0.5wt% ทำให้ปริมาณผลึกของ PLA L105 และ PLA 3251D เพิ่มขึ้นจาก 16.68% และ 20.78% เป็น 55.94% และ 48.87% ตามลำดับ จากผลการทดสอบ DSC ในโหมดอุณหภูมิคงที่ แสดงให้เห็นว่าอัตราการตกผลึกของ PLA เมื่อผสม SSIPA นั้นเพิ่มสูงขึ้น โดยมีค่า  $t_{1/2}$  ของ PLA L105 ที่อุณหภูมิ 140°C และ PLA 3251D ที่อุณหภูมิ 130°C ลดลงจาก 60.7 และ 65.2 นาที เหลือ 2.3 และ 2.3 นาที อีกทั้ง SSIPA ยังมีประสิทธิภาพในการทำหน้าที่เป็น nucleator ได้ดีเทียบเท่ากับ LAK-301 โดยมีประสิทธิภาพการก่อผลึกใน PLA L105 อยู่ที่ 32.83% และใน PLA 3251D อยู่ที่ 25.51% จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงโพลาไรซ์ พบว่าการผสม SSIPA ทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของผลึกลดลงและมีความหนาแน่นของ nucleus เพิ่มขึ้นอย่างมาก จากการศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าการผสม SSIPA ไม่มีผลต่อโครงสร้างของผลึก และเมื่อศึกษาผลของการเติมสารก่อผลึกต่อสมบัติเชิงกล พบว่า การเติม SSIPA ทำให้ PLA มีค่า Young's modulus สูงขึ้น แต่มีค่า elongation at break, tensile strength และ impact strength ลดลง จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่า SSIPA สามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกที่มีประสิทธิภาพสำหรับ PLA ได้

620920008 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Crystallization, Nucleating agent, Aromatic Sulfonate, Transparency, Polylactic acid

MR. PASAWAT JONGPANYA-NGAM : NUCLEATION EFFICIENCY OF SULFONATE DERIVATIVES COMPOUNDS FOR POLYLACTIC ACID THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR SUPAKIJ SUTTIRUENGWONG, Dr.-Ing.

The objective of this research is to study and improve the crystallization rate of PLA using sulfonate salt nucleating agents. In this work, the sulfonate derivatives which is sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA), synthesized followed the method of Timothy Oster, have been used as nucleating agent compared to the commercial sulfonate nucleating agent for PLA, potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate (LAK-301), and commercial sodium salt nucleating agent for PP, Bicyclic[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid disodium salt (HPN-68L). with the nucleating agent content of 0.5wt% and 1.0wt%. The DSC results showed the increase of crystallinity after mixed 0.5wt% of SSIPA with PLA from 16.68 to 55.94% for PLA L105 and from 20.78 to 48.87% for PLA 3251D. The isothermal DSC results indicated the significant improvement of rate of crystallization of PLA after introducing SSIPA. The half-time crystallization ( $t_{1/2}$ ) of PLA reduced from 60.7 to 2.3 min for PLA L105 at 140°C and from 65.2 to 2.3 min for PLA 3251D at 130°C. The nucleating efficiency of SSIPA on PLA was as good as LAK-301 with the %NE of 32.83 and 25.51% for PLA L105 and PLA 3251D, respectively. The XRD patterns revealed no difference between neat PLA and PLA with SSIPA indicated that SSIPA have no effect on crystal structure of PLA. Tensile modulus of PLA increase with the addition of SSIPA into PLA while elongation at break, tensile strength and impact strength of PLA drop. From the discussed results, it can be concluded that SSIPA was the effective nucleating agent for PLA.

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัย และวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลือจากหลายท่าน ผู้ทำการวิจัยจึงขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ทั้งการสนับสนุน ทางด้านวัสดุ อุปกรณ์ในการวิจัย และคำชี้แนะสำหรับวิธีการแก้ปัญหาและการวิเคราะห์ผลการทดสอบ ในงานวิจัย ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นอย่างดี

ขอขอบคุณ คณาจารย์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากรทุกท่าน ที่อบรมสั่งสอนและชี้แนะทั้งทางด้านวิชาการและการใช้ชีวิต ตลอดถึงขั้นตอนในการทำงานวิจัยที่ถูกต้อง ขอขอบคุณพี่ๆ บุคลากรภายในภาควิชา วิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่านที่คอยช่วยเหลือและแนะนำสำหรับการติดต่อประสานงานกับ หน่วยงานอื่นๆ ขอขอบคุณคุณคุณพินิจ เจียรระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาที่คอยชี้แนะทางด้าน เทคนิคการใช้เครื่องมือ ตลอดทั้งอำนวยความสะดวกในการจัดหาอุปกรณ์สำหรับดำเนินการวิจัยเป็น อย่างดี

ท้ายที่สุดนี้ ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกท่านที่คอยให้กำลังใจ และช่วยเหลือในการ ดำเนินงานวิจัยของข้าพเจ้าให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีตลอดมา



นาย พศวัต จงปัญญางาม

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญภาพ .....	ญ
สารบัญตาราง.....	ฒ
บทที่ 1 .....	1
บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	1
1.3 แนวคิดงานวิจัย .....	2
1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย.....	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานโดยสรุป.....	2
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 .....	5
วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 Poly(lactic acid), PLA .....	5
2.1.1 ข้อมูลทั่วไปของพอลิแลคติกแอซิด [16].....	5
2.1.2 โครงสร้าง องค์ประกอบและการสังเคราะห์ [16].....	6
2.1.3 สมบัติของพอลิแลคติกแอซิด .....	8
2.2 แบบจำลองจลศาสตร์ของกระบวนการตกผลึก [21].....	10

2.3 การตกผลึกของพอลิเมอร์ [24].....	13
2.4 สารก่อผลึก .....	15
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	21
3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย .....	21
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูป, วิเคราะห์และทดสอบ .....	22
3.3 ขั้นตอนการทำงานวิจัย.....	23
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	30
4.1 ผลการสังเคราะห์สารก่อผลึกประเภทเกลือซิลิโไฟเนตสำหรับใช้ในงานวิจัย .....	30
4.1.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบเกลือซิลิโไฟเนตด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	31
4.1.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเกลือซิลิโไฟเนตด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance (NMR) .....	31
4.2 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC .....	33
4.3 ผลการศึกษาจลศาสตร์การตกผลึกด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal DSC)...	36
4.4 ผลของการเติมสารก่อผลึกต่อสัณฐานและพฤติกรรมการตกผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง โพลาริซ์ (POM) .....	44
4.5 การศึกษาประสิทธิภาพการทำหน้าที่เป็น nucleator ของสารก่อผลึก.....	49
4.6 การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) ....	51
4.7 การศึกษาผลของการเติมสารก่อผลึกต่อสมบัติเชิงกลของ PLA.....	54
4.7.1 การศึกษาการต้านทานการดึงยึดของ PLA ผสมสารก่อผลึก .....	54
4.7.2 การศึกษาสมบัติการต้านทานแรงกระแทกของ PLA ผสมสารก่อผลึก.....	57
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....	59
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	59
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	60

ภาคผนวก..... 61

    ภาคผนวก ก: ข้อมูลที่เกี่ยวข้อง ..... 62

    ภาคผนวก ข : แสดงตัวอย่างการคำนวณ..... 71

    ภาคผนวก ค : การนำเสนอผลงาน..... 73

รายการอ้างอิง ..... 88

ประวัติผู้เขียน..... 92



## สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1	วัฏจักรการสังเคราะห์และการสลายตัวของ PLA.....	5
ภาพที่ 2.2	โครงสร้างของ D-lactic acid และ L-lactic acid.....	6
ภาพที่ 2.3	การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดจาก L-lactic acid และ D-Lactic acid.....	7
ภาพที่ 2.4	แสดงโครงสร้างผลึกแบบแอลฟาของพอลิแลคติกแอซิด.....	8
ภาพที่ 2.5	ภาพจากเทคนิค POM ของพอลิแลคไทด์ที่อุณหภูมิ 120°C เวลา 60 นาที.....	11
ภาพที่ 2.6	กราฟ DSC การเกิดผลึกแบบอุณหภูมิคงที่ของพอลิแลคไทด์ในช่วงอุณหภูมิตกผลึก 108-123°C.....	12
ภาพที่ 2.7	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $X_t$ กับเวลา (a) และ $\log[-\ln(1-X_t)]$ กับเวลา (b) ในการเกิดผลึกแบบอุณหภูมิคงที่ของพอลิแลคไทด์.....	12
ภาพที่ 2.8	การจัดเรียงโมเลกุลในการเกิดผลึกตาม (ซ้าย) ทฤษฎี fringed micelle และ (ขวา) ทฤษฎี lamellae.....	14
ภาพที่ 2.9	แสดงโครงสร้างของ sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA).....	17
ภาพที่ 2.10	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการตกผลึกและอุณหภูมิการตกผลึกของ PLA ที่มีการเติม LAK.....	17
ภาพที่ 2.11	กราฟการให้ความร้อนครั้งที่สองจากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA ที่เติม LAK.....	18
ภาพที่ 2.12	กราฟ DSC ของ PLA molded composite.....	19
ภาพที่ 2.13	แสดงการสังเคราะห์ methyl 3,5-Disulfo benzoate Dipotassium salt.....	20
ภาพที่ 3.1	สูตรโครงสร้างของ potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate (LAK-301).....	21
ภาพที่ 3.2	สูตรโครงสร้างของ 5-sulfoisophthalic acid (HSIPA).....	22
ภาพที่ 3.3	สูตรโครงสร้างของ Bicyclic[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid disodium salt (HPN-68L).....	22



ภาพที่ 4.1	แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารก่อผลึก SSIPA ตามวิธีการของ Timothy Oster.....	30
ภาพที่ 4.2	แสดงผลการทดสอบ FTIR ของสารสังเคราะห์ SSIPA.....	31
ภาพที่ 4.3	แสดงผลการทดสอบ <sup>1</sup> H-NMR ของ SSIPA.....	32
ภาพที่ 4.4	แสดงผลการทดสอบ <sup>1</sup> H-NMR ของ HSIPA.....	32
ภาพที่ 4.5	แสดง DSC thermograms ในขั้นการเย็นตัวของ a) PLA L105 และ b) PLA 3251D ผสมสารก่อผลึก.....	35
ภาพที่ 4.6	แสดง DSC thermograms ในขั้นการให้อุณหภูมิครั้งที่ 2 a) PLA L105 และ b) PLA 3251D ผสมสารก่อผลึก.....	35
ภาพที่ 4.7	กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ neat PLA.....	37
ภาพที่ 4.8	กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ neat PLA ที่ปริมาณผลึกสัมพันธ์ 2%.....	38
ภาพที่ 4.9	กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ.....	39
ภาพที่ 4.10	กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ ที่ปริมาณผลึกสัมพันธ์ 2%.....	39
ภาพที่ 4.11	กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA L105 ผสมสารก่อผลึกที่ปริมาณต่างกัน.....	40
ภาพที่ 4.12	กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึกที่ปริมาณต่างกัน.....	40
ภาพที่ 4.13	กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA L105 ผสมสารก่อผลึกที่ปริมาณต่างกัน ที่ปริมาณผลึกสัมพันธ์ 2%.....	41
ภาพที่ 4.14	กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึกที่ปริมาณต่างกัน ที่ปริมาณผลึกสัมพันธ์ 2%.....	41
ภาพที่ 4.15	แสดงเวลาครึ่งหนึ่งที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ neat PLA.....	42



ภาพที่ 4.16	แสดงเวลาครึ่งหนึ่งที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA.....	43
ภาพที่ 4.17	แสดงเวลาครึ่งหนึ่งที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA.....	43
ภาพที่ 4.18	แสดงเวลาครึ่งหนึ่งที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA ผสมสารก่อผลึก HPN-68L.....	44
ภาพที่ 4.19	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C.....	45
ภาพที่ 4.20	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C.....	45
ภาพที่ 4.21	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม LAK-301 0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C.....	46
ภาพที่ 4.22	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม LAK-301 1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C.....	46
ภาพที่ 4.23	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม LAK-301 0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C.....	46
ภาพที่ 4.24	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม LAK-301 1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C.....	46
ภาพที่ 4.25	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม SSIPA 0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C.....	47
ภาพที่ 4.26	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม SSIPA 1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C.....	47
ภาพที่ 4.27	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม SSIPA 0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C.....	47
ภาพที่ 4.28	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม SSIPA 1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C.....	47

ภาพที่ 4.29	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม HPN-68L 0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C.....	48
ภาพที่ 4.30	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม HPN-68L 1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C.....	48
ภาพที่ 4.31	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม HPN-68L 0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C.....	48
ภาพที่ 4.32	แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม HPN-68L 1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C.....	48
ภาพที่ 4.33	แสดงตัวอย่างชิ้นงานการทดสอบ XRD โดยตัวอย่างคือ neat PLA L105, crystallized PLA L105, L105/LAK0.5, L105/LAK1.0, L105/SSIPAO.5 และ L105/SSIPAO.5 โดยเรียงจากซ้ายไปขวาตามลำดับ.....	52
ภาพที่ 4.34	แสดงตัวอย่างชิ้นงานการทดสอบ XRD โดยตัวอย่างคือ neat PLA 3251D, crystallized PLA 3251D, 3251D /LAK0.5, 3251D /LAK1.0, 3251D /SSIPAO.5 และ 3251D /SSIPAO.5 โดยเรียงจากซ้ายไปขวาตามลำดับ.....	52
ภาพที่ 4.35	แสดงผลการทดสอบ XRD ของ neat PLA.....	53
ภาพที่ 4.36	แสดงผลการทดสอบ XRD ของ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ.....	54
ภาพที่ 4.37	กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง stress และ strain ของ PLA ผสมสารก่อผลึก.....	55
ภาพที่ 4.38	แสดงค่า young's modulus ของ PLA ผสมสารก่อผลึก.....	55
ภาพที่ 4.39	แสดงค่า elongation at break ของ PLA ผสมสารก่อผลึก.....	56
ภาพที่ 4.40	แสดงค่า tensile strength ของ PLA ผสมสารก่อผลึก.....	56
ภาพที่ 4.41	แสดงค่า impact strength ของ PLA ผสมสารก่อผลึก.....	57
ภาพที่ ก.1	DSC thermogram ของ PLA L105.....	62
ภาพที่ ก.2	DSC thermogram ของ PLA L105/LAK0.5.....	62
ภาพที่ ก.3	DSC thermogram ของ PLA L105/LAK1.0.....	63
ภาพที่ ก.4	DSC thermogram ของ PLA L105/SSIPAO.5.....	63
ภาพที่ ก.5	DSC thermogram ของ PLA L105/SSIPAO.5.....	64

ภาพที่ ก.6	DSC thermogram ของ PLA L105/HPN0.5.....	64
ภาพที่ ก.7	DSC thermogram ของ PLA L105/HPN1.0.....	65
ภาพที่ ก.8	DSC thermogram ของ PLA 3251D.....	65
ภาพที่ ก.9	DSC thermogram ของ PLA 3251D/LAK0.5.....	66
ภาพที่ ก.10	DSC thermogram ของ PLA 3251D/LAK1.0.....	66
ภาพที่ ก.11	DSC thermogram ของ PLA 3251D/SSIP0.5.....	67
ภาพที่ ก.12	DSC thermogram ของ PLA 3251D/SSIP1.0.....	67
ภาพที่ ก.13	DSC thermogram ของ PLA 3251D/HPN0.5.....	68
ภาพที่ ก.14	DSC thermogram ของ PLA 3251D/HPN1.0.....	68



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง.....	10
ตารางที่ 2.2	เปรียบเทียบตัวแปรต่างๆ จากการตกผลึกที่อุณหภูมิคงที่โดยการผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ.....	19
ตารางที่ 3.1	แสดงสัดส่วนการผสมของ PLA L105 และสารก่อผลึกชนิดต่างๆ.....	25
ตารางที่ 3.2	แสดงสัดส่วนการผสมของ PLA 3251D และสารก่อผลึกชนิดต่างๆ.....	25
ตารางที่ 4.1	แสดงธาตุในองค์ประกอบของ SSIPA.....	33
ตารางที่ 4.2	แสดงผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC แบบ non-isothermal ของ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ.....	36
ตารางที่ 4.3	แสดงอุณหภูมิการตกผลึกแบบ self-nucleation ของ PLA L105.....	50
ตารางที่ 4.4	แสดงอุณหภูมิการตกผลึกแบบ self-nucleation ของ PLA 3251D.....	50
ตารางที่ 4.5	แสดงอุณหภูมิการตกผลึกและประสิทธิภาพการตกผลึกของ PLA ผสมสารก่อผลึก.....	51
ตารางที่ 4.6	แสดงปริมาณผลึกของชิ้นงาน tensile ของ PLA ผสมสารก่อผลึก โดยคำนวณจากการทดสอบ DSC ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1.....	56
ตารางที่ 4.7	แสดงปริมาณผลึกของชิ้นงาน impact ของ PLA ผสมสารก่อผลึก โดยคำนวณจากการทดสอบ DSC ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1.....	58
ตารางที่ ก.1	แสดงค่าพารามิเตอร์ทางจุลศาสตร์การตกผลึกของ PLA L105 ผสมสารก่อผลึกชนิด.....	69
ตารางที่ ก.2	แสดงค่าพารามิเตอร์ทางจุลศาสตร์การตกผลึกของ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึก.....	70

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เป็นพอลิเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากวัตถุดิบชีวภาพที่ผลิตทดแทนขึ้นใหม่ได้และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ซึ่งเป็นจุดสำคัญที่ทำให้พอลิแลคติกแอซิดได้รับความสนใจในการนำมาใช้งานและมีเป้าหมายที่จะแทนที่พอลิเมอร์ในปัจจุบันที่ผลิตจากปิโตรเคมีและไม่สามารถย่อยสลายได้ พอลิแลคติกแอซิดมีสมบัติเชิงกลที่แข็งแรงและมีความใส แต่มีข้อด้อยที่เป็นปัญหาคืออัตราการตกผลึกที่ช้า ทำให้หลังกระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิดมีลักษณะเป็นพอลิเมอร์อสัณฐานหรือมีปริมาณผลึกที่ต่ำ จึงเป็นข้อจำกัดการใช้งานให้ไม่สามารถใช้งานในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการการต้านทานความร้อนได้ ซึ่งการแก้ไขปัญหาดังกล่าวของพอลิแลคติกแอซิดมีหลายวิธี ที่นิยมใช้กันอย่างมากคือการใช้สารก่อผลึก ซึ่งช่วยให้อัตราการตกผลึกของพอลิแลคติกแอซิดเร็วขึ้นและทำให้สมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนดีขึ้น ซึ่งได้มีการศึกษาและมีการใช้งานสารก่อผลึกหลากหลายชนิด [1-14] หนึ่งในนั้นคือ LAK-301 [3, 7, 14] สารก่อผลึกซึ่งเป็นสารอนุพันธ์ของอะโรมาติกซัลโฟเนต ได้มีการศึกษาและรายงานผลของการใช้สารตัวนี้กับพอลิแลคติกแอซิดเกรดต่างๆ ซึ่งมีผลแตกต่างกันตามชนิดของพอลิแลคติกแอซิด LAK-301 นั้นเป็นสารอินทรีย์ที่มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าพอลิแลคติกแอซิด ดังนั้นในขั้นของการเย็นตัวจากสถานะหลอมเหลวของพอลิแลคติกแอซิด LAK-301 จะมีลักษณะเป็นจุดหยดหนึ่งในพอลิเมอร์หลอมเหลวและทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสให้พอลิแลคติกแอซิดเกิดการตกผลึกและเกิดการเติบโต spherulites จึงทำให้การตกผลึกของพอลิแลคติกแอซิดเร็วขึ้น

งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาค่าการใช้สารก่อผลึกประเภทอนุพันธ์ของอะโรมาติกซัลโฟเนตที่สังเคราะห์ขึ้นและในเชิงพาณิชย์ เป็นสารก่อผลึกของพอลิแลคติกแอซิด และศึกษาผลของสารก่อผลึกที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติการตกผลึกของพอลิแลคติกแอซิด และสัณฐานของโครงสร้างผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

#### 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อสังเคราะห์สารก่อผลึกประเภทเกลือโซเดียมของซัลโฟเนตตามวิธีการของ Timothy Oster [15] เพื่อใช้เป็นสารก่อผลึกในงานวิจัย
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลของสารก่อผลึกต่อสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและจลศาสตร์การตกผลึกของ PLA

### 1.3 แนวคิดงานวิจัย

- 1.3.1 การเติมสารประกอบเกลือโซเดียมของซัลเฟตจะช่วยทำให้ PLA มีอัตราการตกผลึกที่เร็วขึ้น และสามารถปรับปรุงสมบัติทางความร้อนและอุณหภูมิเสถียรรูปทางความร้อนได้
- 1.3.2 สารประกอบเกลือโซเดียมของซัลเฟตที่สังเคราะห์ได้สามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกได้เทียบเท่ากับสารก่อผลึกในเชิงพาณิชย์ทั่วไป

### 1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

- 1.4.1 PLA เกรด L105 ทำหน้าที่เป็นวัสดุภาคหลัก
- 1.4.2 PLA เกรด 3251D ทำหน้าที่เป็นวัสดุภาคหลัก
- 1.4.3 Potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate (LAK-301) ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก ปริมาณที่ใช้ไม่เกิน 1%
- 1.4.4 สารสังเคราะห์ Sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA) ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก ปริมาณที่ใช้ไม่เกิน 1%
- 1.4.5 Bicyclic[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid disodium salt (HPN-68L) ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก ปริมาณที่ใช้ไม่เกิน 1%

### 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานโดยสรุป

#### 1.5.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

- ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัย

#### 1.5.2 ออกแบบและวางแผนการทดลอง

- ออกแบบและวางแผนพร้อมทั้งจัดซื้อสารเคมีและอุปกรณ์ต่างๆ ในการทดลอง

#### 1.5.3 ดำเนินงานวิจัย

##### ส่วนที่ 1 สังเคราะห์สารก่อผลึก Sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA)

- 1.1 เตรียมสาร 5-sulfoisophthalic acid (HSIPA) 27.6 g และ Methanol 50 g ในขวดก้นกลมสามคอขวดที่ 1 คนสารผสมด้วย magnetic stirrer bar ให้อุณหภูมิที่ 65°C และต่อกับ reflux condenser เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 20-30°C
- 1.2 เตรียมสาร Sodium hydroxide (50% aqueous) 8.4 g, Glacial acetic acid 6.6 g และ DI water 60 g ในขวดก้นกลมขวดที่ 2 คนสารผสมด้วย magnetic stirrer bar และให้อุณหภูมิที่ 60-70°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



1.3 ทำการหยดสารละลายในขวดที่ 1 ลงในขวดที่ 2 ในช่วงระยะเวลา 10 นาที และให้อุณหภูมิสารผสมที่ 75°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิสารผสมลงมาที่ประมาณ 25°C จะได้สารผลิตภัณฑ์ลักษณะเหมือนครีม

1.4 กรองสารผสมด้วย DI water เย็น (อุณหภูมิประมาณ 0-5°C) จากนั้นทำการอบในตู้อบแห้งสุญญากาศที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น SSIPA ในลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว

1.5 ทำการทดสอบเอกลักษณ์ของ SSIPA ที่ได้ด้วยเทคนิค FTIR และ NMR

## ส่วนที่ 2 เตรียม PLA ที่ปรับปรุงด้วยสารก่อผลึกชนิดต่างๆ

2.1 นำเม็ด PLA, LAK-301, SSIPA และ HPN-68L มาอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

2.2 ทำการผสม PLA และสารก่อผลึกชนิดต่างๆ ในปริมาณสารก่อผลึก 0.5 และ 1.0% โดยน้ำหนัก โดยเครื่องผสม internal mixer ที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นบดด้วยเครื่องบดและนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปอบเพื่อทำการทดสอบสมบัติต่อไป

## ส่วนที่ 3 ศึกษาสมบัติของ PLA ที่ผ่านการผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ และทำการเปรียบเทียบผลที่ได้

- ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนและจลศาสตร์การตกผลึกด้วยเทคนิค DSC
- ศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบโพลาไรซ์ (POM)
- ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)
- ศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบการดึงยืด (tensile test) และสมบัติการต้านทานแรงกระแทก (impact test)

### 1.5.4 วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

### 1.5.5 นำเสนอส่วนหนึ่งของงานวิจัยในงานประชุมวิชาการ

### 1.5.6 จัดทำรายงานผลการวิจัย

### 1.5.7 การสอบโครงการวิจัย

## 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.6.1 สามารถสังเคราะห์สารก่อผลึก sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate เพื่อนำไปใช้เป็นสารก่อผลึกของ PLA ได้

- 1.6.2 เพื่อทราบประสิทธิภาพการก่อผลึกของสารก่อผลึกที่สังเคราะห์ได้ในเชิงพาณิชย์ต่อพฤติกรรมการตกผลึกของ PLA



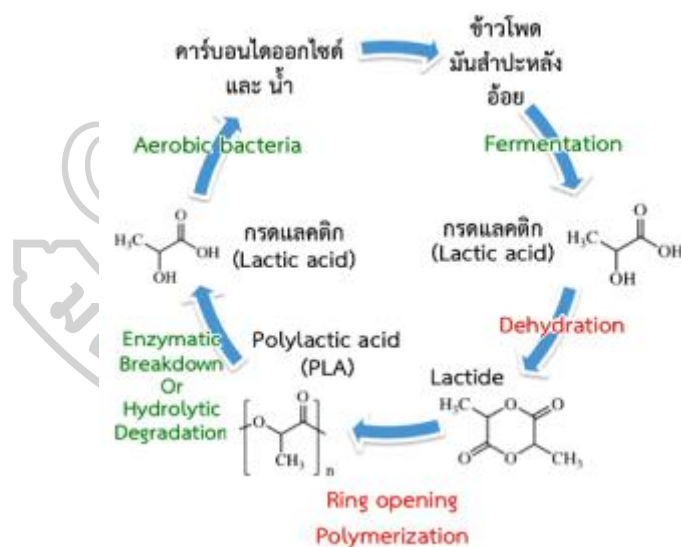


## บทที่ 2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 Poly(lactic acid), PLA

#### 2.1.1 ข้อมูลทั่วไปของพอลิแลคติกแอซิด [16]

Poly(lactic acid) (PLA) เป็นพลาสติกชีวภาพ (Bioplastic) สามารถย่อยสลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำได้ด้วยจุลินทรีย์ในธรรมชาติภายหลังจากการใช้งาน ผลิตมาจากวัตถุดิบที่สามารถทดแทนขึ้นใหม่ได้ในธรรมชาติ (renewable resource) เช่น ผลิตมาจากพืช เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง และอ้อย เป็นต้น โดยการบดหรือโม่พืชนั้นให้ละเอียดเป็นแป้งแล้วใช้เอนไซม์ย่อยแป้งให้เป็นน้ำตาลกลูโคส ผ่านกระบวนการหมัก (fermentation) โดยใช้แบคทีเรีย *Lactobacillus brevis* ได้ผลผลิตเป็น กรดแลคติก (Lactic acid) ผ่านกระบวนการทางเคมีได้ lactide มีโครงสร้างทางเคมีเป็นวงแหวน แล้วจึงนำไปผ่าน กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) กลั่นในระบบสุญญากาศเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างได้เป็นพอลิเมอร์

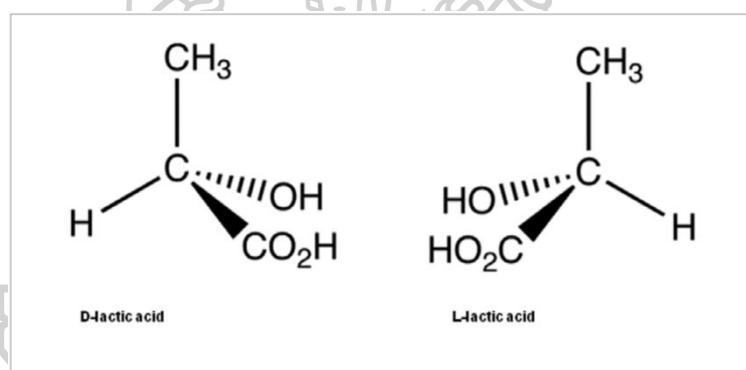


ภาพที่ 2.1 วัฏจักรการสังเคราะห์และการสลายตัวของ PLA [16]

- ชื่อทางเคมี (Chemical Name) : Polylactic acid
- ชื่อพ้อง (Synonyms) : พอลิแลคติก, Polylactide, PLA
- หมายเลข CAS (CAS Number) : 124-38-9
- สูตรเคมีอย่างง่าย (Chemical Formula) :  $(C_3H_4O_2)_n$

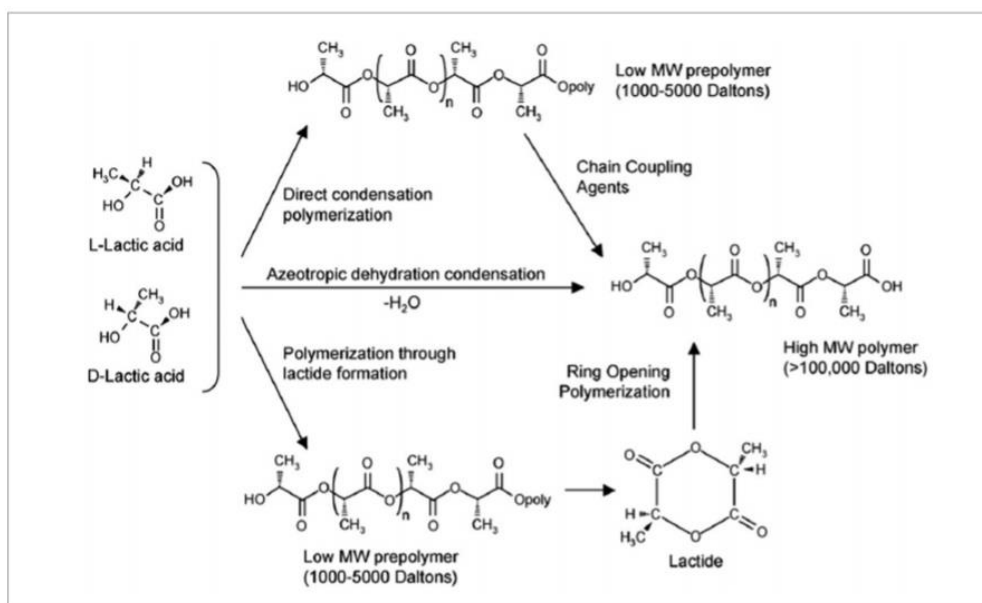
### 2.1.2 โครงสร้าง องค์ประกอบและการสังเคราะห์ [16]

พอลิแลคติกแอซิดสังเคราะห์ขึ้นจาก กรดอัลฟาไฮดรอกซี ( $\alpha$ -Hydroxy acids) หน่วยย่อยหรือมอนอเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิด คือ กรดแลคติก หรือมีชื่อทางเคมีคือ 2-ไฮดรอกซี โพรพิโอนิก แอซิด (2-Hydroxy propionic acid) กรดแลคติกมีไอโซเมอร์สองรูปแบบ คือ แบบดี และแอล ซึ่งเป็นอแนนซีโอเมอร์ (Enantiomer) ที่มีความว่องไวต่อแสง (Optical active) ต่างกัน กล่าวคือ มีสูตรเคมี เหมือนกันแต่จัดเรียงตัวในสามมิติไม่เหมือนกัน และบิตระนาบแสงโพลาไรซ์ในทิศทางต่างกัน ในธรรมชาติส่วนใหญ่พบในรูปแบบแอล-ไอโซเมอร์ หรือพบในรูปแบบของผสมระหว่างแอล-และดี- ไอโซเมอร์ เรียกว่าของผสมราซิเมก (Racemic mixture, อัตราส่วน = 1:1 เขียนแทนด้วย DL) หรือสารประกอบมีโซ (meso-compound) ซึ่งไม่มีสมบัติบิตระนาบแสงโพลาไรซ์ (Optically inactive) ปัจจุบันการผลิตกรดแลคติกอาศัยการหมักเป็นหลัก ซึ่งสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสง (Optical purity) ที่ดี



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของ D-lactic acid และ L-lactic acid

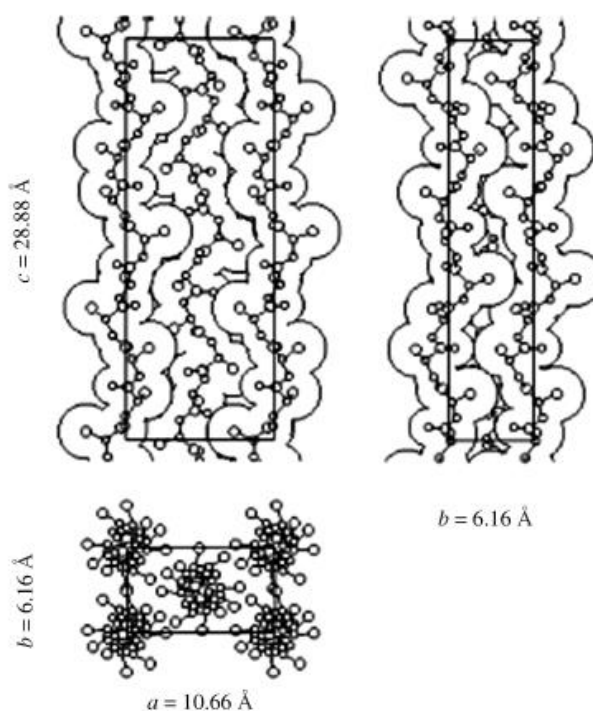
การผลิตพอลิแลคติกแอซิดอาจกระทำโดยสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นแบบอะซีโอโทรปิก (Azeotropic dehydrative condensation) ปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรง (Direct condensation polymerization) และ/หรือการสังเคราะห์ผ่านการเกิดแลคไทด์ (Lactide formation) พอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง (มากกว่า 100,000 ดาลตัน)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



ภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดจาก L-lactic acid และ D-Lactic acid [17]

เนื่องจากกรดแลคติกมีสองไอโซเมอร์ สายโซ่หลักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ส่วนใหญ่อาจประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ชนิดแอลไอโซเมอร์เกือบทั้งหมด (พอลิแอล-แลคติกแอซิด (PLLA)) หรือประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ที่เป็น ของผสมราซิมิก (พอลิติแอล-แลคติกแอซิด (PDLLA)) ในปัจจุบัน การผลิตดี-ไอโซเมอร์ของกรดแลคติกที่บริสุทธิ์นั้นทำได้ยาก การผลิตพอลิเมอร์ที่สายโซ่หลักประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ ชนิด ดี หรือพอลิติ-แลคติกแอซิด (PDLA) ในเชิงพาณิชย์จึงยังไม่มี

พอลิแลคติกแอซิดมีโครงสร้างผลึกสามรูปแบบ ได้แก่ แอลฟา ( $\alpha$ ) เบตา ( $\beta$ ) และแกมมา ( $\gamma$ ) ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของอีแนนซีโอเมอร์แอล หรือดี, แอล โครงสร้างแบบอัลฟาเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุด หลอมเหลวที่อุณหภูมิ 185 องศาเซลเซียส มีลักษณะการจัดตัวแบบเป็นเกลียวจัดเรียงตัวกันอยู่ใน unit cell แบบ orthorhombic โดยมีค่า unit cell  $a = 10.683 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.170 \text{ \AA}$  และ  $c = 28.860 \text{ \AA}$  รูปโครงสร้างผลึกแบบแอลฟาแสดงในภาพที่ 2.4 พอลิแลคติกแอซิดยังมีโครงสร้างผลึกที่เรียกว่ารูปแบบ แอลฟาลาม ( $\alpha'$ ) ซึ่งจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำเมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 120 องศาเซลเซียส ลักษณะผลึกมีการจัดตัวเป็นเกลียวเช่นเดียวกับรูปแบบแอลฟาแต่มีลักษณะที่เป็นระเบียบน้อยกว่าและจัดเรียงตัวหลวมกว่ารูปแบบแอลฟา จึงทำให้มีขนาด lattice ใหญ่กว่าแอลฟา เล็กน้อย โดยมีอยู่ค่า unit cell  $a = 10.80 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.20 \text{ \AA}$  และ  $c = 28.80 \text{ \AA}$  [18]



ภาพที่ 2.4 แสดงโครงสร้างผลึกแบบแอลฟาของพอลิเอทิลีน [19]

โครงสร้างผลึกแบบเบต้าจะเกิดจากการดึงยืดผลึกแบบแอลฟาที่อุณหภูมิและ draw ratio สูง มีลักษณะการจัดสายโซ่แบบเป็นเกลียวจัดเรียงตัวใน unit cell แบบ trigonal โดยจะมีเสถียรภาพต่ำกว่ารูปแบบแอลฟาและมีอุณหภูมิหลอมเหลวอยู่ที่ 175 องศาเซลเซียส

โครงสร้างผลึกแบบแกมมาจะเกิดจากการตกผลึกแบบ epitaxial โดยมี hexamethyl benzene เป็น substrate โดยมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่เกลียวสองสายแบบ antiparallel จัดเรียงใน orthorhombic unit cell โดยมีค่า unit cell  $a = 0.995 \text{ nm}$ ,  $b = 0.625 \text{ nm}$  และ  $c = 0.880 \text{ nm}$

### 2.1.3 สมบัติของพอลิเอทิลีน

ความบริสุทธิ์เชิงแสง (Optical purity) ของพอลิเอทิลีนส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการซึมผ่านของก๊าซและของเหลว (Barrier properties) พอลิเอทิลีนที่มีสัดส่วนของแอล-ไอโซเมอร์สูงกว่าร้อยละ 90 มีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semicrystalline polymer) ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีดี-ไอโซเมอร์ในองค์ประกอบเพิ่มขึ้นมีความบริสุทธิ์เชิงแสงต่ำลงและมีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous) นอกจากนี้อุณหภูมิการ

หลอมเหลว อุณหภูมิกลาสทรานสิชันและระดับความเป็นผลึกมีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนของแอล-ไอโซเมอร์ที่ลดลงด้วย

สัดส่วนของไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันในสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้พอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีสมบัติได้หลากหลาย จึงสามารถปรับให้รองรับความต้องการการใช้งานได้กว้างขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET) และ พอลิสไตรีน (PS) พอลิแลคติกแอซิดมีความใสและมีสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติด้านการซึมผ่านของก๊าซใกล้เคียงกัน

#### 2.1.3.1 สมบัติการละลาย

การละลายของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับสัดส่วนของหน่วยที่เป็นองค์ประกอบในสายโซ่พอลิเมอร์และระดับความเป็นผลึก (Degree of crystallinity) พอลิแลคติกแอซิดไม่ละลายน้ำ แอลกอฮอล์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่แทนที่ เช่น เฮกเซน (Hexane) และเฮปเทน (Heptane) ตัวทำละลายที่ดีสำหรับพอลิแลคติกแอซิดที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสงสูง (Poly(L-lactic acid), PLLA) ได้แก่ตัวทำละลายอินทรีย์กลุ่มคลอรีเนตและฟลูออรีเนต (Chlorinated or fluorinated organic solvents) ไดออกเซน (Dioxane) ไดออกโซเลน (Dioxolane) และฟูเรน (Furane) ราซิมีคพอลิแลคติกแอซิด (Poly(ractlactic acid) นอกจากละลายได้ในตัวทำละลายสำหรับพอลิแลคติกแอซิดที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสงสูงที่ได้กล่าวแล้วข้างต้น ยังละลายได้ในอะซิโตน (Acetone) ไพริดีน (Pyridine) เอทิลแลกเตต (Ethyl lactate) เอทิลอะซิเตต (Ethyl acetate) เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) ไชลีน (Xylene) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethylsulfoxide) เอ็น,เอ็น-ไดเมทิลฟอร์มามาไมด์ (N,Ndimethylformamide) และเมทิลเอทิลคีโตน (Methyl ethyl ketone)

#### 2.1.3.2 สมบัติทางกายภาพและทางกล

พอลิแลคติกแอซิดมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.25 พอลิเมอร์ที่ไม่ผ่านการดึงยึด (Unoriented PLA) มีความเปราะมากแต่มีความคงรูป (Stiffness) และความแข็งแรง (Strength) สูง เมื่อนำไปผ่านการดึงยึด (Oriented) จะมีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรต (Polyethylene terephthalate, PET) แต่ดีกว่าพอลิสไตรีนที่ผ่านการดึงยึด (Oriented PS) มอดูลัสแรงดึงและแรงดัด (Tensile and flexural moduli) ของพอลิแล

คติกแอซิดมีค่าสูงกว่าพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) พอลิโพรพิลีน (PP) และพอลิสไตรีน (PS) แต่ความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และการยืดที่จุดแตกหัก (Elongation at break) มีค่าต่ำกว่า พอลิเมออร์ชนิดอื่นๆ สมบัติทางกายภาพของพอลิแลคติก แอซิดที่ผ่านการดึงยืดและไม่ผ่านการดึงยืด แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง [20]

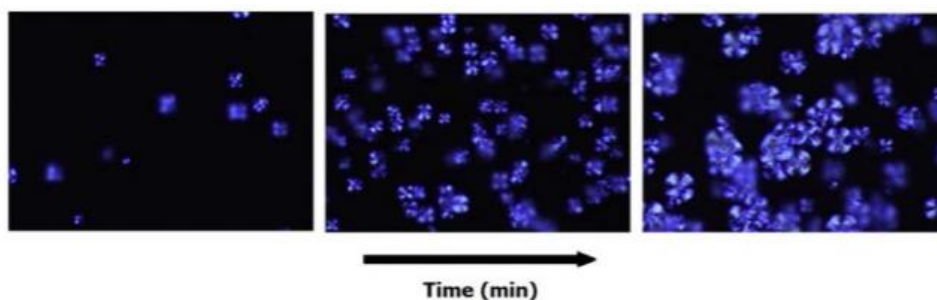
สมบัติ	ไม่ผ่านการดึงยืด (Unoriented)	ผ่านการดึงยืด (Oriented)*
ความต้านทานแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile strength, psi)	6,900-7,700	6,900-24,000
ความต้านทานแรงดึงที่จุดคราก (Tensile yield strength, psi)	6,600-8,900	N/A
มอดูลัสแรงดึง (Tensile modulus, psi)	500,000-580,000	564,000-600,000
ความต้านทานแรงกระแทก (Notched Izod impact, ft lb in <sup>-1</sup> )	0.3-0.4	N/A
ร้อยละการยืดตัวที่จุดแตกหัก Elongation at break (%)	3.1-5.8	15-160
ความแข็ง (Rockwell hardness)	82-88	82-88

\* ผลการทดสอบขึ้นอยู่กับระดับการจัดเรียงตัว (Degree of orientation) และสัดส่วนของไอโซเมอร์

## 2.2 แบบจำลองจลศาสตร์ของกระบวนการตกผลึก [21]

ในทางปฏิบัตินิยมใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized optical microscope; POM) ติดตามความหนาแน่นของการก่อผลึก (nucleation density) และอัตราการเติบโตของผลึก (spherulite growth rate) ของฟิล์มพอลิเมอร์แบบบาง โดยฟิล์มพอลิเมอร์จะถูกทำให้หลอมด้วยความร้อนและให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วไปยังอุณหภูมิที่ต้องการจะศึกษาและรักษาไว้ ณ อุณหภูมิคงที่ (isothermal condition) เพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไป





ภาพที่ 2.5 ภาพจากเทคนิค POM ของพอลิเอทไธด์ที่อุณหภูมิ 120°C เวลา 60 นาที [22]

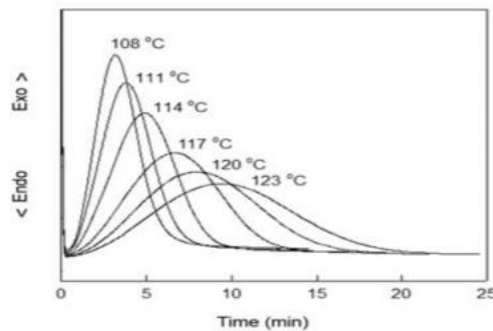
นอกจากนี้ยังอาจศึกษาลักษณะและขนาดของผลึกที่เกิดขึ้นโดยให้เวลาในการเกิดผลึกเท่ากัน เปรียบเทียบกับอุณหภูมิในการเกิดผลึกที่คงที่หลาย ๆ อุณหภูมิ ผลที่ได้จากการทดลองทั้งสองแนวทางคือ ขนาดและจำนวนของผลึกที่เปลี่ยนแปลงเปรียบเทียบกับเวลาโดยประเมินได้จากความหนาแน่นของผลึกที่เกิดขึ้น รวมทั้งรัศมีของผลึกที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเวลาทำให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับพฤติกรรมการก่อผลึกและอัตราเร็วในการเกิดผลึกของวัสดุ

นอกจากนี้จลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิเมอร์ยังสามารถติดตามได้จากการใช้เทคนิคแคลอริเมทรี (calorimetry) ซึ่งเป็นเทคนิคทางความร้อนที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พลังงานและเอนทัลปีของสารตัวอย่างทั้งแบบอุณหภูมิคงที่ (isothermal mode) และอุณหภูมิไม่คงที่ (non-isothermal mode) ในที่นี้จะขอกล่าวถึงเฉพาะจลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิเอทไธด์แบบอุณหภูมิคงที่ซึ่งทำความเข้าใจได้ง่ายและเป็นพื้นฐานเบื้องต้น การศึกษาจลนศาสตร์การเกิดผลึกแบบอุณหภูมิคงที่ เป็นการให้ความร้อนกับสารตัวอย่างจนได้เป็นพอลิเมอร์หลอมเหลว หลังจากนั้นลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว (quenching) ไปยังอุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature;  $T_c$ ) ที่ต้องการ ค่าการไหลทางความร้อน (Heat flow) จะถูกบันทึกข้อมูลเทียบกับเวลาจนกระทั่งการเกิดผลึกเกิดได้สมบูรณ์ หลังจากนั้นข้อมูลที่ได้จากการทดลองถูกเปลี่ยนไปเป็นค่าปริมาณผลึกที่สัมพันธ์กับเวลา (time dependent relative crystallization;  $X_t$ ) ตัวอย่าง กราฟการเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกเปรียบเทียบกับเวลา แสดงในภาพที่ 2.7a ภาพที่ 2.7b เป็นการศึกษากฎการเกิดผลึกแบบอุณหภูมิคงที่ของพอลิเอทไธด์ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกแตกต่างกันตั้งแต่ 108-123 องศาเซลเซียสโดยเป็น กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $X_t$  เทียบกับเวลา (a) และกราฟ  $\log[-\ln(1-X_t)]$  เทียบกับเวลา (b) ข้อมูลที่ได้จากกราฟนี้ถูกนำไปใช้กับสมการของอราฟราไม (Avrami's equation) ในการประเมินจลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิเอทไธด์ดังแสดงในสมการที่ 2.1

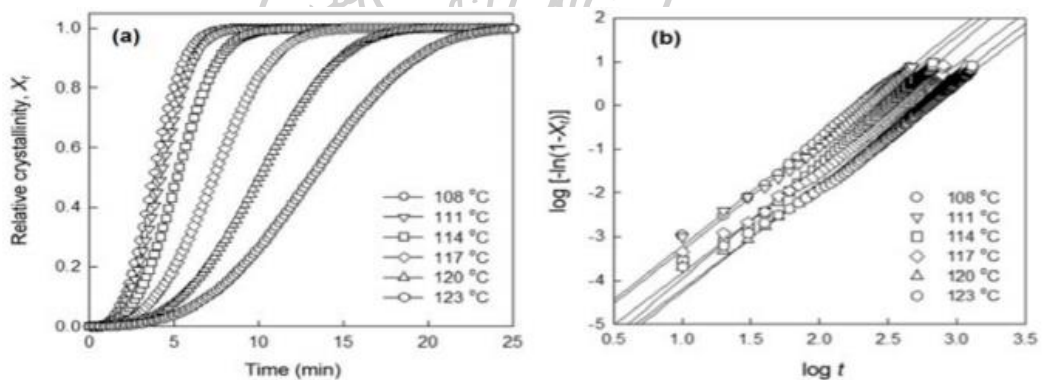
$$1 - X_t = \exp(kt^n)$$

สมการที่ 2.1

ที่ซึ่ง  $k$  คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดผลึก  $t$  คือ เวลาที่ใช้ใน การเกิดผลึก  $n$  คือ ค่าคงที่ของอาฟรามี (Avrami exponent) และ  $X_t$  คือ อัตราส่วนปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลา



ภาพที่ 2.6 กราฟ DSC การเกิดผลึกแบบอูณหภูมิกึ่งที่ของพอลิเอทไธตในช่วงอุณหภูมิตกผลึก 108-123°C [23]



ภาพที่ 2.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $X_t$  กับเวลา (a) และ  $\log[-\ln(1-X_t)]$  กับเวลา (b) ในการเกิดผลึกแบบอูณหภูมิกึ่งที่ของพอลิเอทไธต [23]

จากข้อมูลในภาพที่ 2.6 และ 2.7 ทำให้ทราบค่า  $X_t$  และ  $t$  ได้เมื่อจัดรูปสมการที่ 1 ใหม่ เปลี่ยนเป็นสมการที่ 2.2 ดังแสดง

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = n \ln t + \ln k$$

สมการที่ 2.2

นำข้อมูลที่ได้จากสมการที่ 2 ไปสร้างกราฟสมการเส้นตรงโดยกำหนดให้แกน Y คือ  $\log[-\ln(1-X_t)]$  และแกน X คือ  $\log t$  ทำให้สามารถทราบค่า  $n$  และค่า  $k$  ได้จากความชันของกราฟและจุดตัดแกน Y



ของสมการเส้นตรง (ภาพที่ 2.7b) ข้อมูลทางจลนศาสตร์การเกิดผลึกทำให้ทราบว่าค่า  $k$  ยิ่งมาก แสดงถึงอัตราการเกิดผลึกที่เร็วขึ้น ส่วนค่า  $n$  นั้นสัมพันธ์กับกลไกการเริ่มการก่อผลึก (nucleation mechanism) ว่าเป็นกระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อเดียว (Homogeneous nucleation) หรือแบบเนื้อผสม (Heterogeneous nucleation) ซึ่งโดยทั่วไปค่า  $n$  มีค่าระหว่าง 2 ถึง 4 สามารถใช้ค่านี้ในการบอกลักษณะทางสัณฐานวิทยาหรือรูปร่างของผลึกได้ว่าผลึกมีลักษณะการเติบโตเป็นแบบแท่ง (rod) แบบแผ่น (disc) หรือแบบทรงกลม (sphere) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเติบโตแบบ 1 มิติ 2 มิติ และ 3 มิติตามลำดับ

ในบางครั้งเพื่อให้เข้าใจอัตราการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ได้ชัดเจนขึ้น จึงมีการรายงานข้อมูลเป็นครึ่งเวลาในการเกิดผลึก (crystallization half-time;  $t_{1/2}$ ) ซึ่งหมายถึงเวลาที่เกิดผลึกไปแล้วร้อยละ 50 ของ ปริมาณผลึกทั้งหมดที่เกิดขึ้น ( $X_c = 0.5$ ) โดยทั่วไปแล้ว ค่า  $t_{1/2}$  นี้มักรายงานพร้อมกับค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดผลึก ( $T_c$ ) กล่าวในอีกทางหนึ่งคือ ค่า  $t_{1/2}$  แปรผกผันกับอัตราการเกิดผลึก นั่นคือ ถ้าอัตราการเกิดผลึกเกิดได้เร็ว (มีค่ามาก) ค่า  $t_{1/2}$  จะมีค่าน้อย ในทางกลับกัน ถ้าอัตราการเกิดผลึกเกิดได้ช้า (มีค่าน้อย) ค่า  $t_{1/2}$  จะมีค่ามาก ดังนั้นการเติมสารเติมแต่งประเภทต่างๆ ที่อาจส่งผลให้ช่วยในการก่อผลึก เพิ่มหรือลดการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลและสิ่งใดที่มีผลกระทบต่อ การเกิดผลึกจึงสามารถติดตามได้จากการศึกษาจลนศาสตร์การเกิดผลึกผ่านการใช้นิยามของจลนศาสตร์แบบใช้แสงและเทคนิคแคลอริเมทรีเพื่อตรวจสอบอัตราการเติบโตของผลึก ความหนาแน่นของการก่อผลึก ค่าคงที่อัตราเร็วในการเกิดผลึก รูปร่างลักษณะ สัณฐานวิทยาของผลึก รวมทั้งครึ่งเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกได้

### 2.3 การตกผลึกของพอลิเมอร์ [24]

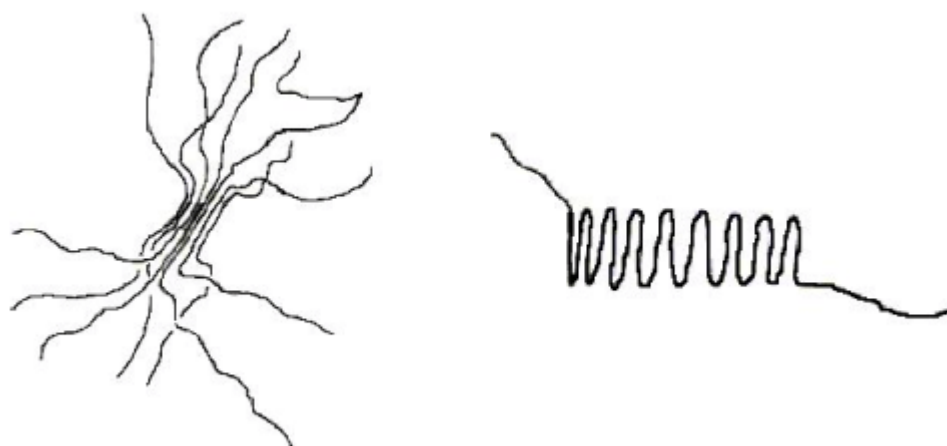
โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกบางชนิดสามารถจัดเรียงใหม่ให้ชิดกันอย่างเป็นระเบียบหรือเกิดเป็นผลึกได้เมื่อถูกทำให้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง เช่น พอลิเอทิลีน และ PTFE จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD พบว่าพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง มีทั้งส่วนที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) และ ส่วนที่เป็นผลึก (crystalline) ปนอยู่ด้วยกัน โดยส่วนที่เป็นผลึกมีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร

ทฤษฎี fringed micelle ได้อธิบายกระบวนการเกิดผลึก (crystallization) ไว้ว่าเกิดจาก ส่วนของโมเลกุลหลาย ๆ โมเลกุลมาจัดเรียงตัวชิดกันอย่างเป็นระเบียบ ดังภาพที่ 2.8 (ซ้าย) แต่ในภายหลังมีทฤษฎี lamella ซึ่งเกิดจากงานวิจัยเกี่ยวกับผลึกของพอลิเมอร์อธิบายว่า ผลึกในพอลิเมอร์ เกิดจากการพับตัวของหนึ่งสายโซ่โมเลกุล ด้วยระยะประมาณ 10 nm เกิดเป็น lamellae ซึ่งเป็น

โครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก ดังภาพที่ 2.8 (ขวา) และพบวาระหว่าง lamellae ของพอลิเมอร์ยังคงมีส่วนของโมเลกุลที่มีการจัดเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ หรือสัณฐานปนอยู่ด้วย ซึ่งเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของส่วนที่เป็นผลึก สามารถคำนวณได้จากความหนาแน่นของพอลิเมอร์ ตามสมการที่ 3.3

$$\% \text{Crystalline} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad \text{สมการที่ 3.3}$$

เมื่อ  $\rho$  คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ที่วัดได้,  $\rho_a$  คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ในลักษณะอสัณฐาน และ  $\rho_c$  คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์



ภาพที่ 2.8 การจัดเรียงโมเลกุลในการเกิดผลึกตาม (ซ้าย) ทฤษฎี fringed micelle และ (ขวา) ทฤษฎี lamellae

การพิสูจน์เพื่ออธิบายว่าการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ในทฤษฎีใดถูกต้องนั้นทำได้ยาก เนื่องจากผลการศึกษเกี่ยวกับผลึกของพอลิเมอร์สอดคล้องกับทั้งสองทฤษฎี เช่น การเกิดผลึกในพอลิเมอร์ทำให้ค่าความหนาแน่นและความแข็งสูงขึ้น ทนต่อความร้อนได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามความเห็นที่สนับสนุนทฤษฎี lamellae นั้นมีมากกว่า

สารอินทรีย์ทั่วไปโมเลกุลมีขนาดเล็ก น้ำหนักโมเลกุลต่ำ สามารถตกผลึกหรืออยู่ในรูปของผลึกได้ แต่สำหรับพอลิเมอร์ขนาดของโมเลกุลยาว น้ำหนักโมเลกุลสูง จึงมีโอกาสที่จะอยู่ในรูปผลึกน้อยกว่า ส่วนของพอลิเมอร์ซึ่งโมเลกุลจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ (unordered polymer)

หรือไม่เป็นผลึกเรียกว่า “พอลิเมอร์อสัณฐาน” (amorphous polymer) และ ส่วนของพอลิเมอร์ซึ่งโมเลกุลจัดเรียงตัวอย่างซิดกันอย่างเป็นระเบียบ (ordered polymer) เรียกว่า “พอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก” (crystalline polymer)

ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ มีดังต่อไปนี้

- ความซับซ้อนของโครงสร้างโมเลกุล (Complexity)  
ความเป็นผลึกจะเกิดขึ้นได้ง่ายสำหรับพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อน เช่น พอลิเอธิลีน ซึ่งไม่มีหมู่แทนที่ที่เกะกะหรือกลุ่มของอะตอม ซึ่งอาจจะกีดขวางการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของสายโซ่
- อัตราการเย็นตัว (Cooling rate)  
เมื่อถูกทำให้เย็นตัวอย่างช้าๆ จะทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์มีเวลาในการจัดเรียงตัวมากขึ้น โอกาสที่จะเกิดเป็นผลึก จึงมีมากกว่า
- การให้ความร้อน (Annealing)  
การให้ความร้อนกับพอลิเมอร์โครงสร้างอสัณฐานที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวเพียงเล็กน้อย สามารถกระตุ้นให้โมเลกุลจัดเรียงตัวใหม่ อย่างเป็นระเบียบและเกิดเป็นผลึกได้ง่ายขึ้น
- องศาของพอลิเมอร์ไรเซชัน (Degree of Polymerization)  
พอลิเมอร์ที่มีสายโซ่โมเลกุลยาวมากจะมีโอกาสเกิดเป็นผลึกได้ยากกว่า
- การเสีรูรูป (Deformation)  
การทำให้พอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิอยู่ระหว่างกลาสทรานสิชันและอุณหภูมิหลอมเหลว เกิดการเสีรูรูปอย่างช้า ๆ เช่น การดึง จะทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์ยืดออก และจัดเรียงได้ซิดกันมากขึ้น เกิดความเป็นผลึกได้ดีขึ้น

## 2.4 สารก่อผลึก

คือสารที่มีคุณสมบัติพิเศษในการเหนี่ยวนำให้พอลิเมอร์ตกผลึกได้เร็วขึ้น ซึ่งผลึกที่ได้ก็จะมีขนาดเล็กกว่าปกติและจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความทรงรูปและทนความร้อนดีขึ้นด้วย

สารก่อผลึก โดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่

1. สารก่อผลึกทางเคมี (Chemical Nucleating Agents) ใช้กระบวนการก่อผลึกผ่านกระบวนการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี เช่นการใช้เกลือโซเดียมในการช่วยเร่งการเกิดผลึกของ Polyesters ต่างๆ

2. สารก่อผลึกทางกายภาพ (Physical Nucleating Agents) โดยสามารถแบ่งย่อยได้อีกดังนี้

2.1 สารก่อผลึกอินทรีย์ นิยมใช้มากที่สุด คือ ทัลค์ (Talc) ซึ่งนิยมนำมาใช้เพื่อเป็นตัวอ้างอิง หรือเปรียบเทียบความสามารถในการก่อผลึกกับสารเติมแต่งชนิดอื่น ๆ

2.2 สารก่อผลึกอินทรีย์ สารประเภทนี้ควรเป็นพวกที่มีโมเลกุลต่ำ เพราะทำให้ก่อผลึกได้ดี และก่อผลึกได้ที่อุณหภูมิสูง เช่น Calcium Lactate

### กลไกการทำงานของสารก่อผลึก

สารก่อผลึกเป็นสารอนุภาคที่เป็นของแข็งที่มีคุณลักษณะเป็นตัว "ล่อ" หรือ "ดึงดูด" ให้พลาสติกตระกูล Semi-Crystalline Polymer เกิดการเริ่มต้นตกผลึก โดยใช้อนุภาคนั้นๆ เป็น "ศูนย์กลาง" ในการเริ่มก่อผลึก จึงส่งผลถึงขนาดและรูปร่างของผลึก

เมื่อเทียบ Semi-Crystalline Polymer ที่ตกผลึกเองโดยธรรมชาติกับที่ตกผลึกโดยมีสารที่ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกอย่างเหมาะสม จะพบว่าการตกผลึกโดยมีสารก่อผลึกนั้นเกิดได้เร็วกว่าและขนาดของผลึกก็จะมีขนาดเล็กกว่า มีจำนวนผลึกที่มากกว่าอีกด้วย

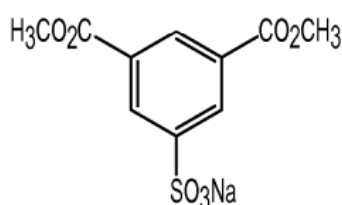
### ข้อดีของสารก่อผลึก

1. จะทำให้เกิดผลึกที่มีขนาดเล็กและมีขนาดใกล้เคียงกัน ทั้งยังมีปริมาณหนาแน่นมากขึ้น
2. ทำให้พลาสติกมีผลึกมีความคงขนาดของรูปร่าง (Dimension Stability) ที่ดีขึ้น
3. ชิ้นงานพลาสติกมีการหดตัวในแต่ละจุดที่ใกล้เคียงกัน ทำให้ปัญหาด้านการบิดงอของชิ้นงานพลาสติก หลังจากปลดออกจากแม่พิมพ์ลดลง
4. ลดรอบเวลาในการผลิต
5. เพิ่มคุณสมบัติเชิงกลและความทนทานต่อตัวทำละลายให้กับพลาสติก

### 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

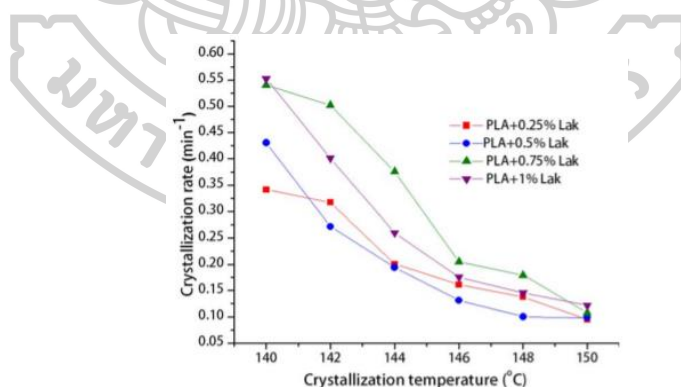
จากสิทธิบัตรของ Timothy Oster [15] ได้เขียนถึงการสังเคราะห์สารประเภท metal salt ของ dialkyl ester ของ 5-sulfoisophthalic acid หนึ่งในนั้นคือ sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA) โดยใช้สารตั้งต้นเป็น 5-sulfoisophthalic acid ปริมาณ 123 g ทำปฏิกิริยากับ methanol จากนั้นนำไปหยดในสารละลายผสมของ sodium hydroxide และ glacial

acetic acid ใน DI water นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำให้เย็นลงจะได้สารลักษณะคล้ายครีม ทำการกรองด้วย Di water เย็น จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น SSIPA ซึ่งพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ออกมา 130.3 g หรือคิดเป็น 86.6% และมีโครงสร้างดังภาพที่ 2.9



ภาพที่ 2.9 แสดงโครงสร้างของ sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA)

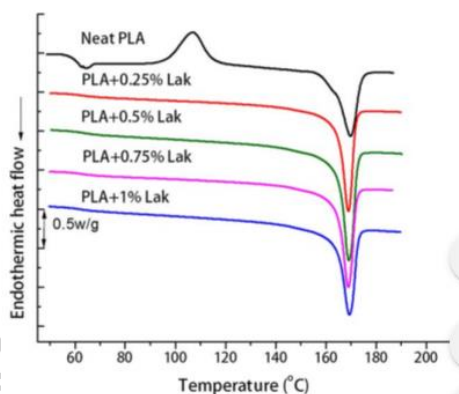
งานวิจัยของ Vidhya Nagarajan และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกและสัณฐานวิทยาของพอลิแลคติกแอซิดโดยใช้สารประกอบอะโรมาติกซัลโฟเนตเป็นสารก่อผลึก ซึ่งสารที่ใช้คือ potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate (LAK-301) โดยทำการเติม Lak ที่สัดส่วน 0.25-1 wt% ทำการศึกษากการตกผลึกแบบ isothermal ในช่วง 140-150°C พบว่าอัตราการตกผลึกของ PLA ที่มีการเติม Lak สูงขึ้นนั้นเร็วขึ้นเช่นกัน แต่ในอุณหภูมิในการตกผลึกยิ่งต่ำยิ่งมีการตกผลึกเร็วกว่าอุณหภูมิสูง



ภาพที่ 2.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการตกผลึกและอุณหภูมิการตกผลึกของ PLA ที่มี การเติม LAK

และเมื่อนำผลมาทำการพล็อตตามวิธีของ Avrami เพื่อดูค่าตัวแปรต่างๆ พบว่าค่า k ของสมการ avrami ซึ่งสัมพันธ์กับอัตราการตกผลึก นั้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติม LAK ลงไปใน PLA และเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ LAK เพิ่มขึ้น และค่า n ซึ่งสามารถบอกลักษณะการเติบโตของผลึกได้ พบว่า neat PLA มีค่า

ในช่วง 2 ซึ่งบ่งบอกว่าเป็นการเติบโตแบบสองมิติ แต่เมื่อมีการเติม LAK ค่า  $n$  เพิ่มขึ้นมาอยู่ในช่วง 3 ซึ่งเป็นการเติบโตแบบสามมิติ แต่เมื่อเติม LAK ถึง 1% ค่า  $n$  กลับมาอยู่ในช่วง 2 อีกครั้ง และผลการทดสอบ DSC พบว่า neat PLA มีปริมาณผลึกอยู่ที่ประมาณ 10.6% แต่เมื่อ LAK เข้าไป ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเป็น 44.8-50.8%



ภาพที่ 2.11 กราฟการให้ความร้อนครั้งที่สองจากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA ที่เติม Lak

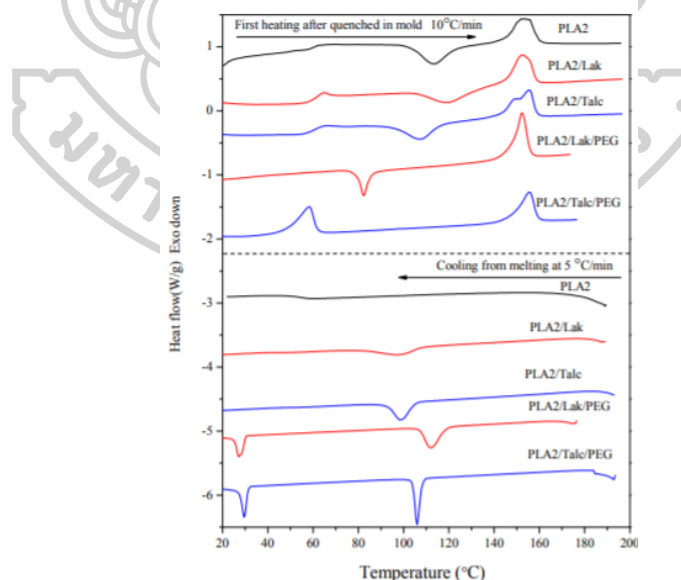
จากงานวิจัยของ Yongqi Feng และคณะ [3] ทำการทดลองการตกผลึกของ PLA โดยใช้สารก่อผลึก 6 ชนิด พบว่า  $N^{1,1},N^{6,6}$ -dibenzoyladipohydrazide (TMC-306) และ  $N^{1,1}$ -(ethane-1,2-diy)bis( $N^2$ -phenyloxalamide) (OXA) มี nucleation efficiency (NE) สูงที่สุดประมาณ 50% ซึ่งสูงกว่า Talc ถึงเกือบ 2 เท่า และในกรณีที่ดีที่สุด ตัวอย่าง PLA/TMC-0.5% มีครึ่งเวลาในการตกผลึกลดลงจาก 8.1 นาทีเหลือ 0.5 นาที และลดอุณหภูมิในการตกผลึกจาก 120°C เหลือ 100°C ซึ่งด้วยการที่มี NE ที่สูงทำให้สามารถเร่งอัตราการตกผลึกของ PLA แม้จะเร่งการอัตราการเย็นตัวให้เร็วถึง 50°C/นาที โดยไม่ทำให้รูปแบบผลึกของ PLA เปลี่ยนไป ซึ่งพิสูจน์ได้จากการทดสอบ WAXD

งานวิจัยของ Xuetao Shi และคณะ [10] ได้ทำการศึกษาผลการทำงานร่วมกันของสารก่อผลึกและพลาสติกไซเซอร์ต่อพฤติกรรมตกผลึกของ PLA ซึ่งทำการศึกษาผลของสารก่อผลึกหลายชนิด ซึ่งมีผลที่ใกล้เคียงกันในเรื่องของปริมาณผลึก ในการปล่อยให้ตกผลึกเองในอุณหภูมิคงที่ 120°C ปริมาณผลึกของ PLA ที่มีการเติมสารก่อผลึกทั้งสิ้นขึ้นอยู่กับที่ประมาณ 30.7-31.7% แต่มี LAK ที่มีเปอร์เซ็นต์ผลึกที่ 27.3% แต่มีค่าครึ่งเวลาการตกผลึกที่เร็วกว่าสารก่อผลึกตัวอื่น

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบตัวแปรต่างๆ จากการตกผลึกที่อุณหภูมิคงที่โดยการผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ

Sample Code	$\Delta H_c$ (J/g)	Xc (%)	n	log(k)	$t_{0.5}$ (min)
PLA2002D	/	/	2.45	-4.03	38
PLA2/PCC	29.14	31.3	2.56	-4.23	40
PLA2/HNT	28.58	30.7	2.44	-3.79	31
PLA2/talc	29.50	31.7	2.05	-0.81	2.1
PLA2/LAK	25.43	27.3	2.04	-0.89	2.2

ซึ่งจากนั้นได้ทำการศึกษา DSC ของคอมพอลิเมอร์กับสารก่อผลึกที่ผลการทดสอบก่อนหน้าดีที่สุดสองตัวคือ LAK และ talc พบพิกัด  $T_g$ ,  $T_{cc}$  และพิกัด  $T_m$  สองพิกัดที่ทับกันอยู่ ซึ่งเกิดจากอัตราการตกผลึกที่ช้าของ PLA และการจัดเรียงผลึกใหม่ของ PLA แต่พบว่าเมื่อทำการเติมพลาสติกไซเซออร์ลงไปในคอมพอลิเมอร์ ทำให้พิกัด  $T_{cc}$  นั้นเล็กลงหรือเกือบจะหายไปในกรณีของคอมพอลิเมอร์ที่ใช้ talc ซึ่งบ่งบอกได้ว่า PLA นั้นเกิดการตกผลึกได้ในระดับหนึ่งแล้วในระหว่างกระบวนการเย็นตัวแบบฉับพลันจากสถานะหลอมเหลวในแม่พิมพ์ (60°C เป็นเวลา 2 นาที)

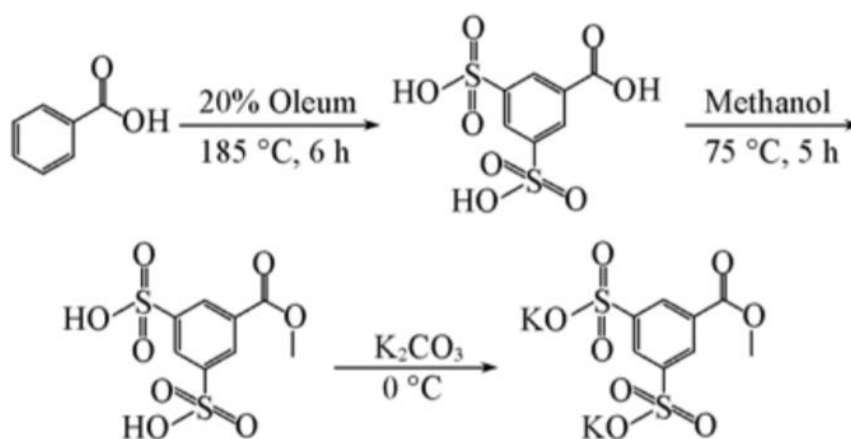


ภาพที่ 2.12 กราฟ DSC ของ PLA molded composite

งานวิจัยของ Sun Zhiqiang และคณะ [25] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบอะโรมาติกซัลโฟเนต คือ methyl 3,5-Disulfobenzoate Dipotassium salt เพื่อใช้เป็นสารก่อผลึกของ PLA



ซึ่งทำให้เวลา half-time ในการตกผลึกของ PLA ลดลง และเปรียบเทียบผลการทดลองกับสารก่อผลึกอีกชนิดคือ talc ซึ่งผลการใส่ talc ทำให้เวลา half-time ในการตกผลึกของ PLA ลดลงเหลือ 8.47 นาที ในขณะที่เติม methyl 3,5-Disulfobenzoate Dipotassium salt ทำให้เวลา half-time ในการตกผลึกลดลงเหลือ 3.96 นาที ในขณะที่ปริมาณผลึกเมื่อทำการเติม talc อยู่ที่ 32.3% ส่วนการเติม methyl 3,5-Disulfobenzoate Dipotassium salt มีปริมาณผลึกอยู่ที่ 32.7%



ภาพที่ 2.13 แสดงการสังเคราะห์ methyl 3,5-Disulfobenzoate Dipotassium salt





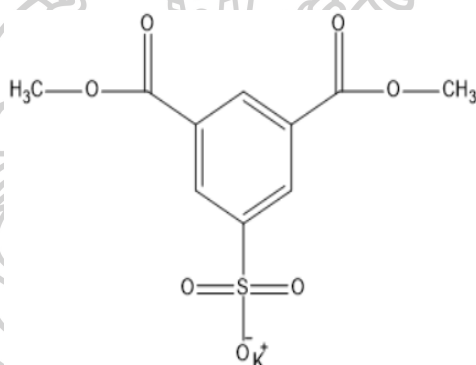
### บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย

#### 3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เกรด Luminy L105 สำหรับการขึ้นรูปด้วยการฉีด ผลิตโดยบริษัท Total Corbion Thailand มีปริมาณ L-isomer สูงกว่า 99% ดัชนีการไหลขณะหลอมเหลว 22 g/10 min ที่อุณหภูมิ 190°C น้ำหนัก 2.16 kg

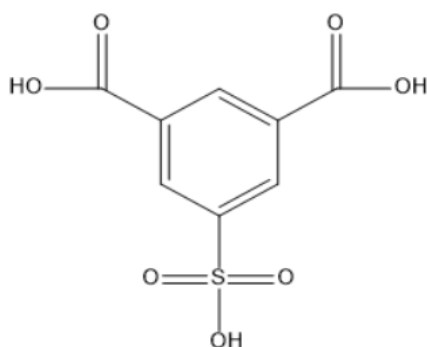
3.1.2 พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เกรด Ingeo 3251D สำหรับการขึ้นรูปด้วยการฉีด ผลิตโดยบริษัท NatureWorks LLC สหรัฐอเมริกา มีปริมาณ L-isomer สูงกว่า 98.6% ดัชนีการไหลขณะหลอมเหลว 35 g/10 min ที่อุณหภูมิ 190°C น้ำหนัก 2.16 kg

3.1.3 สารประกอบ potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate (LAK-301) ผลิตโดยบริษัท Takemoto Oil & Fat Co. ประเทศญี่ปุ่น มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว



ภาพที่ 3.1 สูตรโครงสร้างของ potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate (LAK-301)

3.1.4 สารประกอบ 5-sulfoisophthalic acid (HSIPA) เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ความบริสุทธิ์ 89% จากบริษัท Wako Pure Chemical Industries Ltd. มีลักษณะเป็นเกล็ดสีขาว



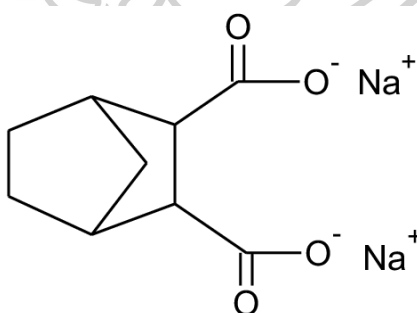
ภาพที่ 3.2 สูตรโครงสร้างของ 5-sulfoisophthalic acid (HSIPA)

3.1.5 สาร methanol เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ เกรด analytical ความบริสุทธิ์ 99.7% จากบริษัท RCI labscan ประเทศไทย มีลักษณะเป็นของเหลวใส

3.1.6 สาร sodium hydroxide เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ เกรด analytical ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัท RCI labscan ประเทศไทย มีลักษณะเป็นเม็ดสีขาวขุ่น

3.1.7 สาร glacial acetic acid เกรด analytical ความบริสุทธิ์ 99.8% จากบริษัท RCI labscan ประเทศไทย มีลักษณะเป็นของเหลวใส มีกลิ่นฉุน

3.1.8 สารประกอบ bicyclic[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid disodium salt (HPN-68L) ผลิตโดยบริษัท Milliken & Company ประเทศสหรัฐอเมริกา มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว



ภาพที่ 3.3 สูตรโครงสร้างของ Bicyclic[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid disodium salt (HPN-68L)

### 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการขึ้นรูป, วิเคราะห์และทดสอบ

3.2.1 เครื่องทดสอบ Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) รุ่น Vertex 70 ผลิตโดยบริษัท Bruker ประเทศเยอรมัน

3.2.2 เครื่องทดสอบ Nuclear Magnetic Resonance (NMR) รุ่น ADVANCE III HD ผลิตโดยบริษัท Bruker ประเทศเยอรมัน

3.2.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission – Scanning Electron Microscope (FE-SEM)) รุ่น Mira3 ผลิตโดยบริษัท Tescan ประเทศสาธารณรัฐเช็ก พร้อมอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDS)

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

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

3.2.6 เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding) รุ่น LP20-B จากบริษัท Labtech Engineering ประเทศไทย

3.2.7 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนโดยใช้ความแตกต่างทางความร้อน รุ่น DSC I บริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.8 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized Optical Microscope; POM) รุ่น OPTIKA B-600 MET พร้อมด้วยกล้องดิจิทัลและแท่นให้ความร้อน รุ่น Linkam THMS-600

3.2.9 เครื่องศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น XRD-6100 ผลิตโดยบริษัท Shimadzu ประเทศไทย

3.2.10 เครื่องทดสอบ Universal Testing Machine รุ่น 5969 ผลิตโดยบริษัท Instron ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2.11 เครื่องทดสอบการต้านทานแรงกระแทก (Impact test) รุ่น 7614 ผลิตโดยบริษัท Instron ประเทศสหรัฐอเมริกา

### 3.3 ขั้นตอนการทำงานวิจัย

การทดลองแบ่งเป็น 3 ส่วน

#### 3.3.1 การสังเคราะห์สารก่อผลึก sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA) ตามวิธีของ Timothy Oster [15]

3.3.1.1 เตรียมสาร 5-sulfoisophthalic acid (HSIPA) 27.6 กรัม และ Methanol 50 กรัม ในขวดก้นกลมสามคอขวดที่ 1 คนสารผสมด้วย magnetic stirrer bar ให้อุณหภูมิที่ 65°C และต่อกับ reflux condenser เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 20-30°C

3.3.1.2 เตรียมสาร Sodium hydroxide (50% aqueous) 8.4 กรัม, Glacial acetic acid 6.6 กรัม และ DI water 60 กรัม ในขวดก้นกลมขวดที่ 2 คนสารผสมด้วย magnetic stirrer bar และให้อุณหภูมิที่ 60-70°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.3.1.3 ทำการหยดสารละลายในขวดที่ 1 ลงในขวดที่ 2 ในช่วงระยะเวลา 10 นาที และให้อุณหภูมิสารผสมที่ 75°C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิสารผสมลงมาที่ประมาณ 25°C จะได้สารผลิตภัณฑ์ลักษณะเหมือนครีม

3.3.1.4 กรองสารผสมด้วย DI water เย็น (อุณหภูมิประมาณ 0-5°C) จากนั้นทำการอบในตู้อบแห้งสุญญากาศที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์ ในลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว

3.3.1.5 นำผงสีขาวที่ได้ไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR โดยนำไปบดรวมกับ KBr และนำมาอัดเป็นแผ่นบางและทำการทดสอบ FTIR ในช่วงเลขคลื่น 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค NMR โดยใช้ตัวทำละลายเป็น deuterated water ( $\text{D}_2\text{O}$ ) และทำการวิเคราะห์ปริมาณธาตุในสารประกอบด้วยเทคนิค FE-SEM/EDS

### 3.3.2 การเตรียม PLA ที่ปรับปรุงด้วยสารก่อผลึกชนิดต่างๆ

3.3.2.1 ทำการผสม PLA กับสารก่อผลึก LAK-301, SSIPA และ HPN-68L ด้วยเครื่องผสมระบบปิด (internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190°C และมีความเร็วรอบของใบกวนผสม 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้ปริมาณสารก่อผลึก 0.5 และ 1.0% โดยน้ำหนัก เนื่องจากในงานวิจัยของ Vidhya Nagarajan และคณะ [7] ได้ยืนยันว่าการเติมสารก่อผลึกประเภทเกลือซัลโฟเนตในปริมาณดังกล่าว สามารถช่วยเพิ่มอัตราการตกผลึกของ PLA ได้ โดยสัดส่วนการผสมของ PLA กับสารก่อผลึกชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 3.1 และ 3.2

ตารางที่ 3.1 แสดงสัดส่วนการผสมของ PLA L105 และสารก่อผลึกชนิดต่างๆ

Sample	PLA L105 (wt%)	LAK-301 (wt%)	SSIPA (wt%)	HPN-68L (wt%)
L105	100	-	-	-
L105/LAK0.5	99.5	0.5	-	-
L105/LAK1.0	99	1	-	-
L105/SSIPAO.5	99.5	-	0.5	-
L105/SSIPAA1.0	99	-	1	-
L105/HPNO.5	99.5	-	-	0.5
L105/HPN1.0	99	-	-	1

ตารางที่ 3.2 แสดงสัดส่วนการผสมของ PLA 3251D และสารก่อผลึกชนิดต่างๆ

Sample	PLA 3251D (wt%)	LAK-301 (wt%)	SSIPA (wt%)	HPN-68L (wt%)
3251D	100	-	-	-
3251D/LAK0.5	99.5	0.5	-	-
3251D/LAK1.0	99	1	-	-
3251D/SSIPAO.5	99.5	-	0.5	-
3251D/SSIPAA1.0	99	-	1	-
3251D/HPNO.5	99.5	-	-	0.5
3251D/HPN1.0	99	-	-	1

3.3.2.2 ทำการเตรียมชิ้นงานทดสอบด้วยพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากข้อ 3.3.2.1 ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปสำหรับการทดสอบต่างๆ

3.3.2.2.1 สำหรับการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ ทำการให้อุณหภูมิไปที่ 190°C เป็นเวลา 3 นาที และทำการกดอัดเป็นเวลา 1 นาที เป็นชิ้นงานลักษณะเป็นฟิล์ม

3.3.2.2.2 สำหรับการทดสอบด้วยเครื่อง universal testing machine และ เครื่องทดสอบการต้านทานแรงกระแทก ทำการขึ้นรูปด้วยการกดอัด โดยให้ความร้อนไปที่ 190°C เป็นเวลา 3 นาที และกดอัดเป็นเวลา 1 นาที ชิ้นงานมีลักษณะเป็น dog bone และชิ้นงานสีเหลือง โดยมีการควบคุมอุณหภูมิแผ่นหล่อเย็นที่ 30°C โดยอัตราการเย็นตัวเฉลี่ยของชิ้นงานอยู่ที่ 60°C/นาที

3.3.2.2.3 สำหรับการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ทำการขึ้นรูปด้วยการกดอัด โดยให้ความร้อนไปที่ 190°C เป็นเวลา 3 นาที และกดอัดเป็นเวลา 1 นาที ชิ้นงานมีลักษณะเป็นดิสก์

### 3.3.3 การทดสอบสมบัติต่างๆ ของ PLA ที่ผสมสารก่อผลึก

3.3.3.1 ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC โดยมีขั้นตอนในการทดสอบดังนี้

- คงอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิเริ่มต้น 30°C เป็นเวลา 1 นาที
- เพิ่มอุณหภูมิจาก 30 ไปที่ 200°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5°C/min
- คงอุณหภูมิไว้ที่ 200°C เป็นเวลา 1 นาที
- ลดอุณหภูมิจาก 200 ไปที่ 30°C ด้วยอัตราการลดอุณหภูมิ 5°C/min
- คงอุณหภูมิไว้ที่ 30°C เป็นเวลา 1 นาที
- เพิ่มอุณหภูมิจาก 30 ไปที่ 200°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5°C/min
- คงอุณหภูมิไว้ที่ 200°C เป็นเวลา 1 นาที

การให้อุณหภูมิครั้งแรกเป็นการกำจัดประวัติทางความร้อนจากการขึ้นรูป ข้อมูลเกี่ยวกับอุณหภูมิหลอมเหลว ( $T_m$ ) และปริมาณผลึก ( $\%X_c$ ) จะคำนวณจากการให้อุณหภูมิในครั้งที่สอง ซึ่งการคำนวณปริมาณผลึกคำนวณได้จากสมการที่ 3.1

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{w_{PLA} \times \Delta H_m^0}$$

สมการที่ 3.1

โดยค่า  $\Delta H_{cc}$  คือเอนทาลปีที่ใช้ในการตกผลึกขณะให้ความร้อน,  $\Delta H_m$  คือเอนทาลปีที่ใช้ในการหลอมผลึก,  $w_{PLA}$  คือสัดส่วนของ PLA และ  $\Delta H_m^0$  คือเอนทาลปีที่ใช้ในการหลอมผลึกของ PLA ที่มีปริมาณผลึก 100% ซึ่งมีค่าเท่ากับ 93.7 จูลต่อกรัม [7]

3.3.3.2 ศึกษาจลศาสตร์การตกผลึกของ PLA ด้วยเทคนิค DSC ในโหมดอุณหภูมิคงที่ (Isothermal DSC) โดยให้อุณหภูมิจาก 30 ไปจนถึง 200°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน

10°C/min จากนั้นทำการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วด้วยอัตราการลดอุณหภูมิ 40°C/min และคงไว้ที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษาเป็นเวลา 150 นาที ในงานวิจัยนี้ อุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษานั้นพิจารณาจากอุณหภูมิตกผลึกในการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ขั้นการลดอุณหภูมิ ส่วนในกรณีของ PLA ที่ไม่มีการเติมสารก่อผลึกจะใช้อุณหภูมิการตกผลึกในขณะให้ความร้อน นั่นคือ อุณหภูมิ 110 และ 105 °C สำหรับ PLA L105 และ PLA 3251D ที่ไม่เติมสารก่อผลึก ในกรณีของ PLA L105 ที่มีการเติม LAK และ SSIPA จะทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 135, 140, 145 และ 150 °C ส่วนในกรณีของ PLA 3251D ที่มีการเติม LAK และ SSIPA จะทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 125, 130, 135 และ 140 °C ส่วนในกรณี PLA ที่มีการเติม HPN จะทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 100, 105, 110 และ 115 °C ใน PLA ทั้งสองชนิด ในการวิเคราะห์ข้อมูลจะใช้สมการของ avrami เพื่อวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ทางจลศาสตร์ในการเปรียบเทียบผลของการเติมสารก่อผลึก โดยสมการของ avrami แสดงในสมการที่ 3.2

$$X_t = 1 - \exp(-kt^n)$$

สมการที่ 3.2

เมื่อ  $X_t$  คือปริมาณผลึกสัมพัทธ์,  $k$  คือค่าคงที่ของการตกผลึก และ  $n$  คือเลขยกกำลังของ avrami ซึ่งสามารถบ่งบอกถึงลักษณะการเติบโตของผลึก ซึ่งสมการที่ 3.2 สามารถจัดรูปใหม่เพื่อให้สามารถเข้าใจได้ง่ายดังสมการที่ 3.3 ซึ่งจะทำให้สามารถ fitting ด้วยสมการเส้นตรงเพื่อหาค่าพารามิเตอร์ทางจลศาสตร์ โดยสามารถหาค่า  $n$  จากความชันของเส้นกราฟ และค่า  $k$  จากจุดตัดแกน  $y$  และสามารถคำนวณหาค่า  $t_{1/2}$  หรือ half-time crystallization ซึ่งคือครึ่งหนึ่งของเวลาที่ใช้ในการตกผลึกอย่างสมบูรณ์ ได้จากสมการที่ 3.4

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = n \ln t + \ln k$$

สมการที่ 3.3

$$t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n}$$

สมการที่ 3.4

เมื่อพิจารณาค่า  $k$  หรือค่าคงที่ของการตกผลึกนั้น จะเห็นว่ามีหน่วยเป็น  $\text{min}^{-n}$  ซึ่งแสดงว่า  $k$  เป็นพารามิเตอร์ที่ขึ้นกับค่า  $n$  และขึ้นกับอุณหภูมิ จึงไม่นิยมเปรียบเทียบค่า  $k$  โดยตรง โดยจะใช้การเปรียบเทียบเป็นอัตราการตกผลึกแทน ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 3.5



$$\text{rate of crystallization} = 1/t_{1/2}$$

สมการที่ 3.5

3.3.3.3 ศึกษาประสิทธิภาพของสารก่อผลึกในการทำหน้าที่เป็น nucleator โดยจะแบ่งการทดลองเป็นสองส่วน

- ศึกษาการตกผลึกในระบบ self-nucleation ของ neat PLA เพื่อหาอุณหภูมิสูงสุดและต่ำสุดในการตกผลึกของ neat PLA ในการหาอุณหภูมิการตกผลึกต่ำสุด จะทำการให้อุณหภูมิจาก 30 ไปถึง 200°C แล้วทำการลดอุณหภูมิลงมาที่ 80°C ด้วยอัตราการลดอุณหภูมิ 1°C/min เพื่อให้ได้ค่าอุณหภูมิในการตกผลึกต่ำที่สุดของ neat PLA ในการหาอุณหภูมิการตกผลึกที่สูงที่สุด จะทำการให้อุณหภูมิไปในช่วงอุณหภูมิที่เกิดการหลอมผลึกบางส่วน ซึ่งในงานวิจัยนี้ ช่วงอุณหภูมิที่เกิดการหลอมผลึกบางส่วนของ PLA L105 อยู่ในช่วง 170-180°C และ PLA 3251D อยู่ในช่วง 165-175°C ซึ่งข้อมูลดังกล่าวได้จากผลการทดลองจากข้อ 3.3.3.1 เมื่อให้อุณหภูมิถึงช่วงที่ต้องการแล้ว ทำการลดอุณหภูมิลงมาที่ 80°C ด้วยอัตราการลดอุณหภูมิ 1°C/min เพื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิตกผลึก

- คำนวณประสิทธิภาพในการทำหน้าที่เป็น nucleator ของสารก่อผลึกชนิดต่างๆ ด้วยสามารถคำนวณได้ด้วยวิธีของ fillon ตามสมการที่ 3.6 [13]

$$\%NE = \frac{T_c - T_c^{\min}}{T_c^{\max} - T_c^{\min}} \times 100$$

สมการที่ 3.6

โดย  $T_c$  คืออุณหภูมิตกผลึกของ PLA ผสมสารก่อผลึก,  $T_c^{\min}$  และ  $T_c^{\max}$  คืออุณหภูมิตกผลึกต่ำสุดและสูงสุดของ neat PLA โดยอุณหภูมิการตกผลึกที่ใช้ในการศึกษาจะใช้อุณหภูมิที่เกิดการตกผลึก 10% ซึ่งเป็นช่วงแรกของการเกิดผลึก

3.3.3.4 ศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (POM) โดยใช้ชิ้นงานที่เป็นแผ่นฟิล์มบาง วางบน cover slip ทรงกลมและให้อุณหภูมิด้วยแท่นให้ความร้อน (hot stage) โดยให้อุณหภูมิไปที่ 200°C และคงไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าว 5 นาที จากนั้นลดอุณหภูมಿಯ่างรวดเร็วมาที่อุณหภูมิที่ทำการศึกษา ในงานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิ 140°C สำหรับ PLA L105 และ 130°C สำหรับ PLA 3251D ซึ่งดูจากอุณหภูมิตกผลึกของ PLA ผสมสารก่อผลึกที่ได้จากผลการทดลองข้อ 3.3.3.1 เมื่อลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการแล้ว ทำการคงอุณหภูมิไว้และทำการบันทึกภาพการเติบโตของผลึกจนกว่าผลึกจะเกิดการเติบโต

3.3.3.5 ศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction โดยเตรียมชิ้นงานในลักษณะเป็นแผ่นดิสก์ ใช้แหล่งกำเนิดรังสี Cu K $\alpha$  (30 kV, 20 mA) ทำการทดสอบในช่วง  $2\theta$  2-50° ด้วยอัตราการกวาดมุม 12°/min

3.3.3.6 ทดสอบสมบัติการดึงยืดด้วยเครื่องทดสอบ Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM-D638 type V โดยใช้โหลด 5 kN ดึงด้วยอัตราการดึงยืด 1 mm/min

3.3.3.7 ทดสอบสมบัติการต้านทานแรงกระแทก โดยการทดสอบการกระแทกแบบ notched izod impact test ตามมาตรฐาน ASTM-D256 เป็นการทดสอบโดยใช้ค้อนเหวี่ยงขนาด 1 จูล



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

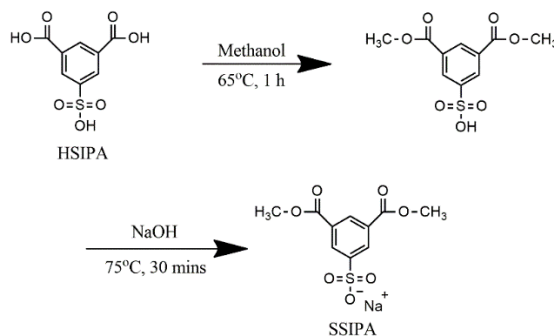
งานวิจัยนี้เริ่มจากการสังเคราะห์สาร sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate หรือ SSIPA เพื่อใช้เป็นสารก่อผลึกสำหรับ PLA และศึกษาผลของการเติม SSIPA ต่อพฤติกรรมการตกผลึกของ PLA เปรียบเทียบกับสารก่อผลึก potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate หรือ LAK-301 ซึ่งเป็นสารก่อผลึกในเชิงพาณิชย์ที่มีลักษณะโครงสร้างคล้ายคลึงกัน และนอกจากนั้นยังศึกษาเปรียบเทียบกับการใช้สารก่อผลึกในเชิงพาณิชย์สำหรับ PP นั่นคือ bicyclic[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylic acid disodium salt หรือ HPN-68L อีกด้วย โดยผลการทดลองสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 การสังเคราะห์สารก่อผลึกประเภทเกลือซัลโฟเนต sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate หรือ SSIPA ตามวิธีการของ Timothy Oster และทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารก่อผลึกที่สังเคราะห์ได้

ส่วนที่ 2 ผลของการเติมสารก่อผลึก 3 ประเภท ลงใน PLA สองชนิด โดยศึกษาสมบัติทางความร้อน, จลศาสตร์การตกผลึก, พฤติกรรมการตกผลึก และสมบัติเชิงกลของ PLA ที่เติมสารก่อผลึก

#### 4.1 ผลการสังเคราะห์สารก่อผลึกประเภทเกลือซัลโฟเนตสำหรับใช้ในงานวิจัย

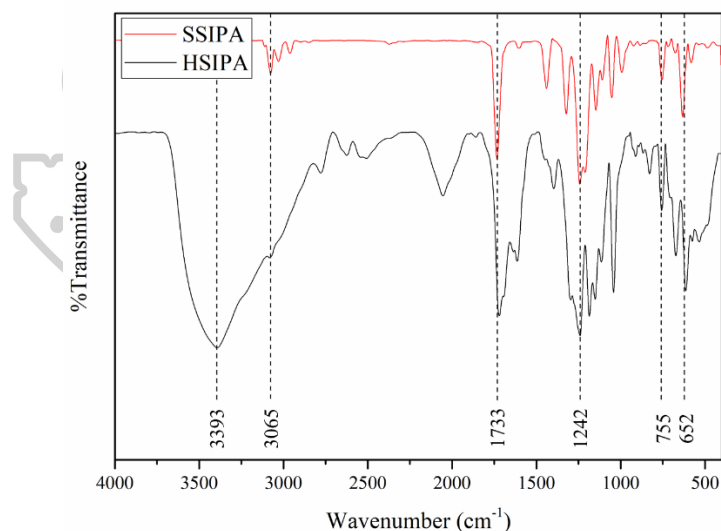
ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์สารก่อผลึก sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate หรือ SSIPA ตามวิธีของ Timothy Oster [15] เพื่อใช้เป็นสารก่อผลึกสำหรับ PLA โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงในภาพที่ 4.1 โดยการสังเคราะห์ SSIPA ตามวิธีการของ Timothy Oster ดังกระบวนการที่แสดงในข้อ 3.3.1 นั้น พบว่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%yield) ของ SSIPA มีค่า 66.7%



ภาพที่ 4.1 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารก่อผลึก SSIPA ตามวิธีการของ Timothy Oster

#### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบเกลือซัลโฟเนตด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

จากการทดสอบ FTIR เส้นสเปกตรัมของ sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate หรือ SSIPA เปรียบเทียบกับสารตั้งต้น 5-sulfoisophthalic acid หรือ HSIPA แสดงในภาพที่ 4.2 ซึ่งพบว่า พีคของสารทั้งสองชนิดมีความสอดคล้องกัน สเปกตรัมของสารทั้งสองชนิดจะพบพีคปรากฏที่เลขคลื่นประมาณ  $1733\text{ cm}^{-1}$ ,  $1242\text{ cm}^{-1}$ ,  $755\text{ cm}^{-1}$  และ  $652\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงเอกลักษณ์ของหมู่  $\text{C}=\text{O}$  [26],  $\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{H}$  aromatic และ  $\text{S}-\text{O}$  [27] ตามลำดับ ส่วนที่แตกต่างคือในสเปกตรัมของ HSIPA นั้นพบพีคที่  $3393\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของ  $\text{O}-\text{H}$  ในโครงสร้างของ HSIPA แต่เมื่อทำปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้ว ในสเปกตรัมของ SSIPA พบว่า พีคที่  $3393\text{ cm}^{-1}$  หายไปและปรากฏพีคที่  $3065\text{ cm}^{-1}$  ขึ้นมาแทนซึ่งเป็นพีคของ  $\text{C}-\text{H}$  ในโครงสร้างของ SSIPA ซึ่งทำให้สามารถบอกได้ว่า สารก่อผลึก SSIPA ที่สังเคราะห์ได้นั้น มีหมู่ฟังก์ชันตรงกับภาพโครงสร้างที่แสดงไปก่อนหน้านี้จริง ซึ่งจะยืนยันอีกครั้งในผลการทดลองด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance (NMR) และ Field-Emission Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometer (FE-SEM/EDS)

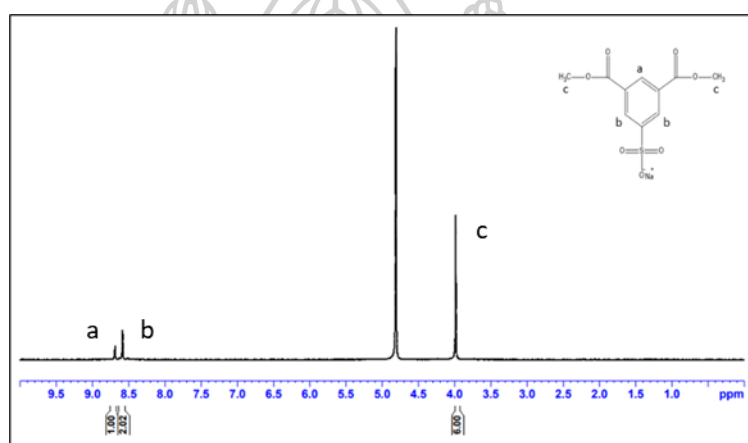


ภาพที่ 4.2 แสดงผลการทดสอบ FTIR ของสารสังเคราะห์ SSIPA

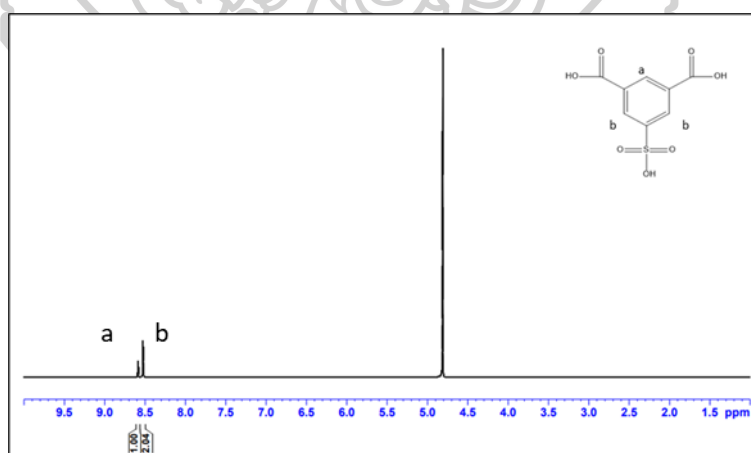
#### 4.1.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเกลือซัลโฟเนตด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ SSIPA ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้  $^1\text{H-NMR}$  และใช้ deuterated water ( $\text{D}_2\text{O}$ ) เป็นตัวทำละลายสารตัวอย่าง ซึ่งจากภาพที่ 4.3 และ 4.4 แสดงสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$

ของ SSIPA และ HSIPA ตามลำดับ สเปกตรัมของ SSIPA เมื่อเทียบกับ HSIPA พบว่าสเปกตรัมของ SSIPA ปรากฏพีคสามตำแหน่งซึ่งต่างจาก HSIPA ที่ปรากฏพีคสองตำแหน่ง สเปกตรัมของสารทั้งสอง มีพีคที่ปรากฏในตำแหน่งคล้ายกันสองตำแหน่งที่ประมาณ 8.69 และ 8.59 ppm ซึ่งแสดงถึงโปรตอนในตำแหน่ง H<sub>a</sub> และ H<sub>b</sub> ในวงเบนซินของโครงสร้างสารทั้งสอง สำหรับ SSIPA ปรากฏพีคที่ 3.98 ppm ซึ่งแสดงถึงโปรตอนที่หมู่ปลายของเอสเทอร์ ซึ่งเป็นการยืนยันว่าหลังจากการทำปฏิกิริยา หมู่คาร์บอกซิลิกในโครงสร้างของ HSIPA ถูกเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ อัตราส่วนพื้นที่ใต้พีคของพีคที่ตำแหน่ง 8.69, 8.59 และ 3.98 ppm ของ SSIPA มีอัตราส่วนประมาณ 1 : 2 : 6 ซึ่งตรงกับอัตราส่วนของจำนวนโปรตอนตำแหน่ง H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> และ H<sub>c</sub> ในโครงสร้างของ SSIPA



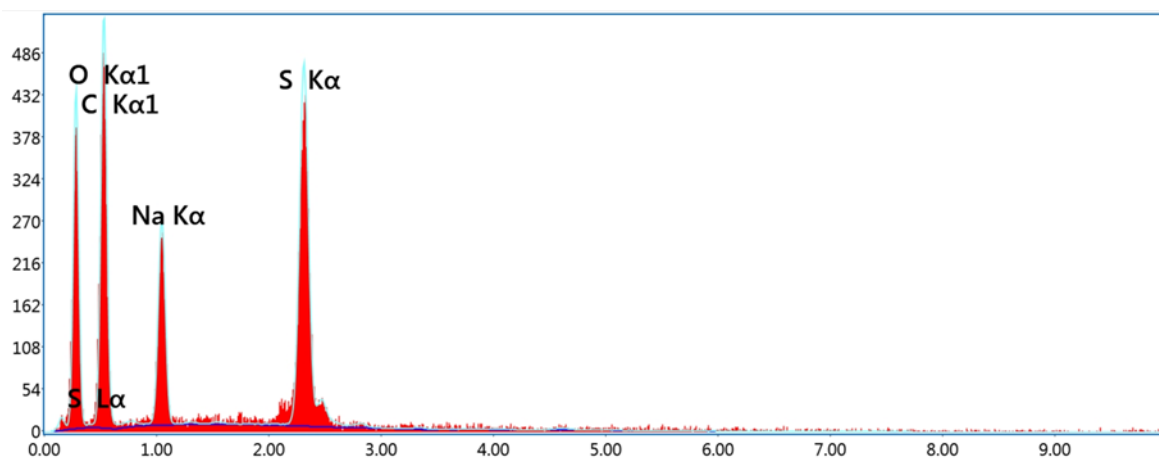
ภาพที่ 4.3 แสดงผลการทดสอบ <sup>1</sup>H-NMR ของ SSIPA



ภาพที่ 4.4 แสดงผลการทดสอบ <sup>1</sup>H-NMR ของ HSIPA

เมื่อพิจารณาประกอบกับผลการทดสอบการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-ray Spectrometer; EDS) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งแสดงปริมาณของธาตุในองค์ประกอบของ

สารที่สังเคราะห์ได้ พบว่าอัตราส่วนอะตอมภายในโครงสร้างมีอัตราส่วนของ C : O : Na : S ประมาณ 10 : 7 : 1 : 1 ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณธาตุในองค์ประกอบของโครงสร้างของ SSIPA ดังแสดงในภาพที่ 4.1 เป็นการยืนยันว่าสามารถสังเคราะห์ SSIPA ได้สำเร็จ



ภาพที่ 4.5 EDS spectrum ของ SSIPA

ตารางที่ 4.1 แสดงธาตุในองค์ประกอบของ SSIPA

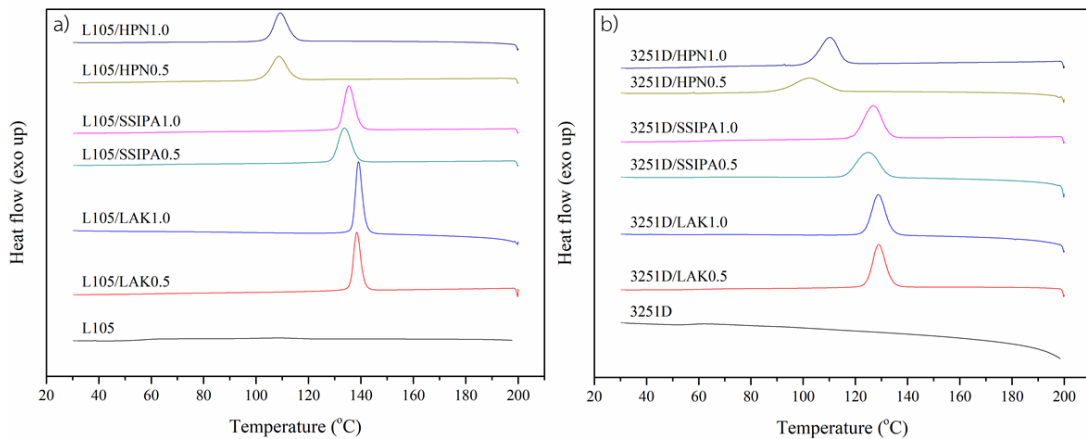
Element	Atomic (%)
C	52.80
O	35.08
Na	5.80
S	6.32

#### 4.2 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

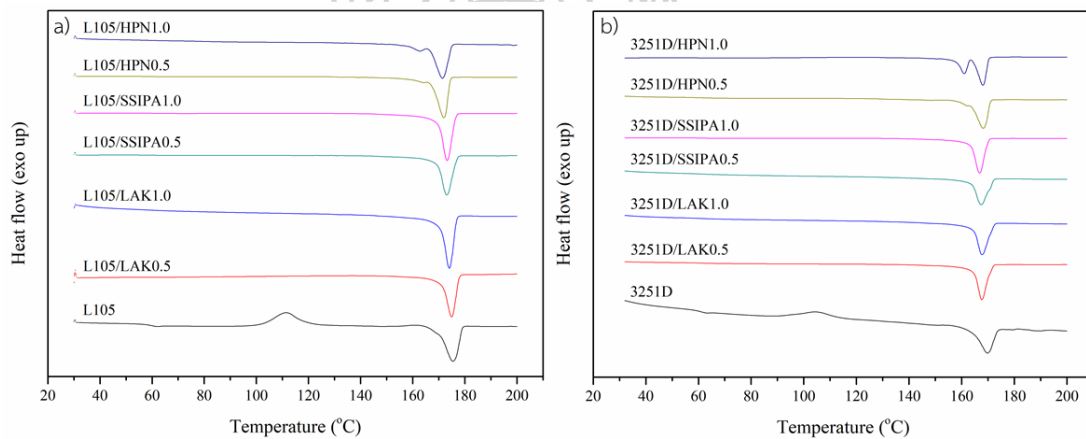
จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ในช่วงอุณหภูมิ 30-200°C ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ 5°C ต่อนาที จากภาพที่ 4.6 ซึ่งแสดง DSC thermograms ในขั้นการเย็นตัว พบว่า เส้นกราฟของ neat PLA ทั้งสองชนิดไม่ปรากฏพีคการตกผลึกในขั้นการเย็นตัว และจากภาพที่ 4.7 ซึ่งแสดง DSC thermograms ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 2 จะพบพีค cold crystallization ในเส้นกราฟของ neat PLA ทั้งสองชนิด ซึ่งบ่งบอกว่า neat PLA ทั้งสองชนิด มีอัตราการตกผลึกที่ต่ำทำให้ไม่สามารถเกิดผลึกได้ทันด้วยอัตราการเย็นตัว 5°C ต่อนาที เมื่อทำการเติมสารก่อผลึกทั้งสามชนิด พบว่าพีค cold crystallization ของ PLA หายไป พร้อมทั้งปรากฏพีคการตกผลึกในขั้นเย็นตัว บ่งบอกว่าสารก่อผลึกทั้งสามชนิดช่วยเพิ่มอัตราการตกผลึกของ PLA ทั้งสอง

ชนิดได้ ซึ่งมีผลการทดลองคล้ายกับผลการทดลองของ Vidhya Nagarajan และคณะ [7] ที่ทำการเติม LAK-301 ลงใน PLA ในอัตราส่วน 0.25-1.0wt% แล้วทำให้พืด cold crystallization หายไป และปรากฏพีคการตกผลึกในชั้นการเย็นตัวแทน ในงานวิจัยนี้ กรณีของ PLA L105 เมื่อทำการเติม LAK-301, SSIPA และ HPN-68L จะเกิดพีคการตกผลึกที่อุณหภูมิประมาณ 140°C, 135°C และ 110°C ตามลำดับ ส่วนในกรณีของ PLA 3251D เมื่อทำการเติม LAK-301, SSIPA และ HPN-68L จะเกิดพีคการตกผลึกที่อุณหภูมิประมาณ 130°C, 125°C และ 105°C ตามลำดับ สารก่อผลึกทั้งสามชนิดนั้น มีอุณหภูมิหลอมเหลวสูงกว่า 300°C ซึ่งทำให้สารก่อผลึกทั้งสามไม่เกิดการหลอมในระหว่างการขึ้นรูปและการทดสอบ จึงเป็นเหมือนอนุภาคแข็งและทำหน้าที่เป็น nucleus ในกระบวนการตกผลึกให้ PLA เกิดการเติบโตของผลึกต่อ ส่งผลให้อัตราการตกผลึกของ PLA เร็วขึ้นและทำให้พีคการตกผลึกปรากฏขึ้น เมื่อพิจารณาจากเส้นกราฟในการตกผลึก สามารถถึงอัตราการตกผลึกคร่าวๆ โดยจะสังเกตได้ว่าพีคการตกผลึกของ PLA ที่เติม LAK-301 มีความแหลมของพีคที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับสารก่อผลึกชนิดอื่น ตามด้วย SSIPA และ HPN-68L ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า PLA ที่เติม LAK-301 มีอัตราการตกผลึกที่สูงกว่า ซึ่งสามารถยืนยันด้วยผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ในโหมดอุณหภูมิคงที่ต่อไป ในบางกรณีของ PLA ที่เติม HPN-68L พบว่าปรากฏพีคการหลอมผลึกขึ้นสองตำแหน่ง ซึ่งอาจเกิดจากการตกผลึกนั้นมีสองรูปแบบคือ  $\alpha$  และ  $\alpha'$  ซึ่งรูปแบบผลึกแบบ  $\alpha'$  นั้น การจัดเรียงตัวจะมีความหนาแน่นน้อยกว่าและใช้พลังงานน้อยกว่าในการหลอมผลึก ส่งผลให้อุณหภูมิหลอมผลึกมีค่าต่ำกว่าผลึกรูปแบบ  $\alpha$  [28]





ภาพที่ 4.6 แสดง DSC thermograms ในขั้นตอนการเป็นตัวของ a) PLA L105 และ b) PLA 3251D ผสมสารก่อผลึก



ภาพที่ 4.7 แสดง DSC thermograms ในขั้นตอนการให้อุ่นทฤษฎีครั้งที่ 2 a) PLA L105 และ b) PLA 3251D ผสมสารก่อผลึก

ตารางที่ 4.2 แสดงสมบัติทางความร้อนจากการทดสอบ DSC ของ PLA ผสมสารก่อผลึก พบว่าปริมาณผลึกหรือ  $\%X_c$  ของ PLA L105 เมื่อผสม LAK-301, SSIPA และ HPN-68L 0.5wt% เพิ่มขึ้นจาก 16.68% เป็น 57.79%, 55.94% และ 51.88% ตามลำดับ และเมื่อผสมที่ 1.0wt% เพิ่มขึ้นเป็น 62.89%, 58.06% และ 55.13% ตามลำดับ ปริมาณผลึกหรือ  $\%X_c$  ของ PLA 3251D เมื่อผสม LAK-301, SSIPA และ HPN-68L 0.5wt% เพิ่มขึ้นจาก 20.78% เป็น 50.32%, 48.87% และ 43.87% ตามลำดับ และเมื่อผสมที่ 1.0wt% เพิ่มขึ้นเป็น 53.64%, 53.87% และ 49.99% ตามลำดับ ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับการทดลองของ Vidhya Nagarajan และคณะ [7] เมื่อทำการผสม PLA กับ LAK-301 ที่อัตราส่วน 0.5wt% และ 1.0wt% ทำให้ปริมาณผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นจาก 10.6% เป็น 45.1% และ 50.8% ตามลำดับ

**ตารางที่ 4.2** แสดงผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC แบบ non-isothermal ของ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ

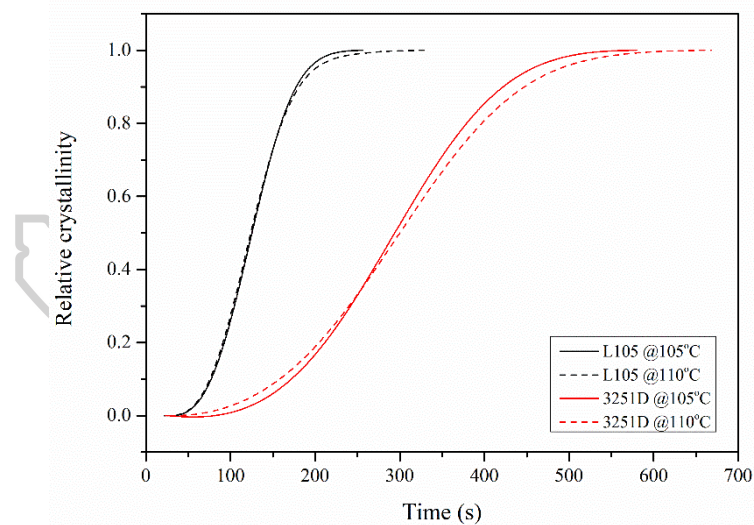
Sample	Cooling		2nd Heating						
	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>cc</sub> (°C)	ΔH <sub>cc</sub> (J/g)	T <sub>m1</sub> (°C)	ΔH <sub>m1</sub> (J/g)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>m2</sub> (J/g)	%X <sub>c</sub>
PLA L105	-	0.0	111.5	33.2	175.2	48.8	-	0.0	16.7
PLA L105/LAK0.5%	138.8	46.9	-	0.0	177.0	51.1	-	0.0	54.8
PLA L105/LAK1.0%	139.4	55.1	-	0.0	173.8	58.3	-	0.0	62.9
PLA L105/SSIPAA0.5%	134.0	47.2	-	0.0	172.8	52.2	-	0.0	55.9
PLA L105/SSIPAA1.0%	135.8	51.0	-	0.0	172.8	53.9	-	0.0	58.1
PLA L105/HPN0.5%	108.9	41.0	-	0.0	171.6	48.4	-	0.0	51.9
PLA L105/HPN1.0%	109.4	41.8	-	0.0	171.2	51.1	-	0.0	55.1
PLA 3251D	-	0.0	104.5	23.8	169.5	43.2	-	0.0	20.8
PLA 3251D/LAK0.5%	129.1	44.0	-	0.0	167.3	46.9	-	0.0	50.3
PLA 3251D/LAK1.0%	129.0	44.7	-	0.0	167.4	49.8	-	0.0	53.6
PLA 3251D/SSIPAA0.5%	126.1	42.0	-	0.0	167.1	45.6	-	0.0	48.9
PLA 3251D/SSIPAA1.0%	127.0	45.9	-	0.0	166.7	50.0	-	0.0	53.9
PLA 3251D/HPN0.5%	102.5	32.3	-	0.0	168.1	40.9	-	0.0	43.9
PLA 3251D/HPN1.0%*	110.4	38.9	-	0.0	167.9	46.4*	160.9	0.0*	50.0

\*ในกรณีของ PLA 3251D/HPN1.0 ΔH<sub>m1</sub> แสดงค่า ΔH<sub>m</sub> รวมของพีคทั้งสอง

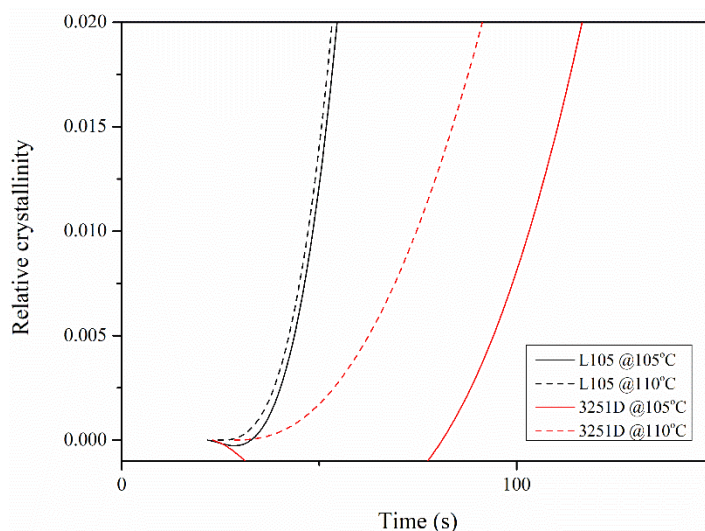
#### 4.3 ผลการศึกษาจลศาสตร์การตกผลึกด้วยเทคนิค DSC แบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal DSC)

จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยใช้เทคนิค DSC ในโหมดอุณหภูมิคงที่ เพื่อศึกษาจลศาสตร์การตกผลึก โดยการลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วจากสภาวะหลอมเหลวมายังอุณหภูมิตกผลึกที่ต้องการ ซึ่ง Scott C. Schmidt และคณะ [29] ได้แนะนำว่าช่วงอุณหภูมิที่ควรใช้ในการศึกษาสำหรับ neat PLA อยู่ในช่วง 105-120°C ในงานวิจัยนี้จึงเลือกศึกษาที่อุณหภูมิ cold crystallization ของ neat PLA ทั้งสองชนิด และอุณหภูมิศึกษาสำหรับ PLA ผสมสารก่อผลึกจะเลือกอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิตกผลึกของสารก่อผลึกแต่ละชนิด คือ 135-150°C สำหรับ PLA L105 ผสม LAK-301 และ SSIPA และ 125-140° สำหรับ PLA 3251D ผสม LAK-301 และ SSIPA และสำหรับ PLA ผสม HPN-68L จะใช้อุณหภูมิในช่วง 100-115°C โดยการเปรียบเทียบผลการทดลองดังกล่าวโดยง่ายและสามารถเข้าใจได้ง่ายนั้น สามารถทำได้โดยการพล็อตกราฟระหว่าง X<sub>t</sub> หรือปริมาณผลึกสัมพัทธ์เทียบกับเวลา จากกราฟที่ได้ ในช่วงแรกของกราฟ หรือที่ปริมาณผลึกสัมพัทธ์ที่ประมาณ 1-2% เป็นช่วง

กราฟในช่วงเริ่มการเกิดผลึกหรือขั้นการเกิดนิวเคลียส (nucleation step) และเราสามารถสังเกตอัตราในขั้นการเติบโตของผลึก (growth step) ได้จากความชันของกราฟ โดยจากภาพที่ 4.8 แสดงการเปรียบเทียบกราฟ  $X_t$  เทียบกับเวลาของ neat PLA สองชนิดที่อุณหภูมิการตกผลึก 105 และ 110°C จากภาพแสดงให้เห็นว่าอัตราการตกผลึกโดยรวมของ neat PLA ทั้งสองชนิดที่อุณหภูมิ 105°C นั้นเร็วกว่าที่อุณหภูมิ 110°C แต่เมื่อสังเกตภาพที่ 4.9 ซึ่งแสดงการเปรียบเทียบกราฟ  $X_t$  เทียบกับเวลาของ neat PLA สองชนิดที่ปริมาณผลึกสัมพัทธ์ 2% แสดงให้เห็นว่าอัตราการตกผลึกในขั้น nucleation step ของ PLA 3251D ที่อุณหภูมิ 110°C นั้นสูงกว่า ที่อุณหภูมิ 105°C ในขณะที่ PLA L105 ที่อุณหภูมิ 110°C มีอัตราการตกผลึกของขั้น nucleation step สูงกว่าที่อุณหภูมิ 105°C เพียงเล็กน้อย และเมื่อพิจารณาที่ความชันของกราฟในภาพที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่า neat PLA ทั้งสองชนิดที่ตกผลึกที่อุณหภูมิ 105°C มีอัตราการตกผลึกในขั้น growth step ที่สูงกว่าอุณหภูมิ 110°C และเมื่อเปรียบเทียบชนิดของ PLA จะพบว่า ที่อุณหภูมิตกผลึกเดียวกัน PLA L105 จะมีอัตราการตกผลึกทั้งในขั้น nucleation step และ growth step ที่สูงกว่าอย่างชัดเจน

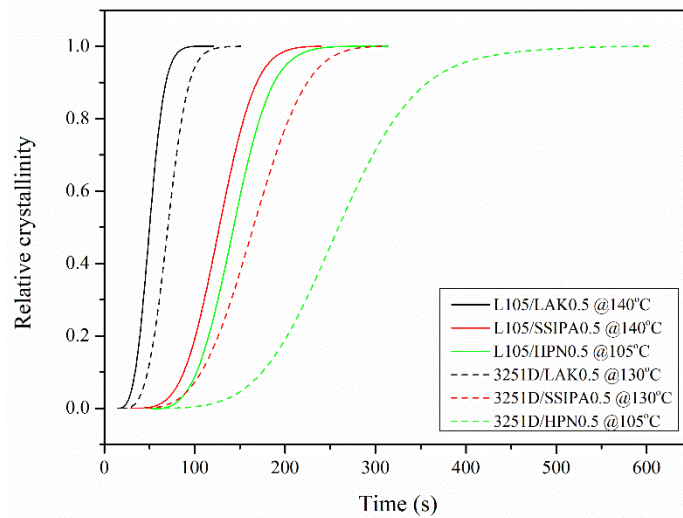


ภาพที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพัทธ์กับเวลาของ neat PLA

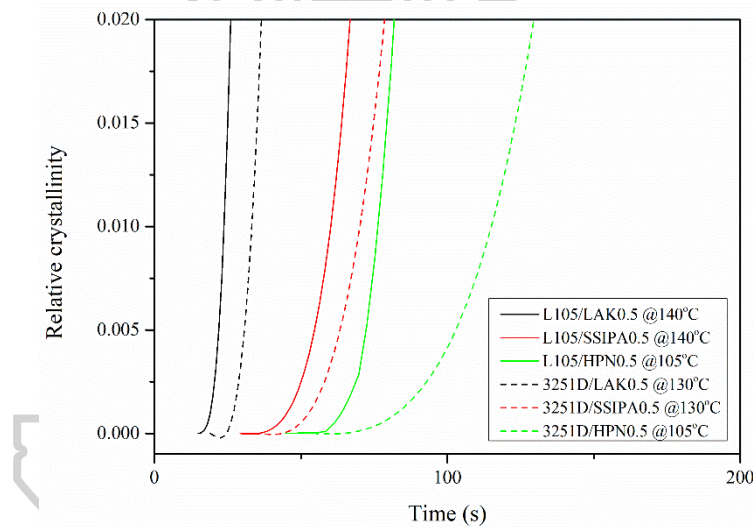


ภาพที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ neat PLA ที่ปริมาณผลึกสัมพันธ์ 2%

กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่าง  $X_t$  กับเวลาของ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ แสดงในภาพที่ 4.10 และกราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่าง  $X_t$  กับเวลาของ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ ที่ปริมาณผลึกสัมพันธ์ 2% แสดงในภาพที่ 4.11 จากภาพพบว่า เมื่อเปรียบเทียบชนิดของสารก่อผลึกแล้ว PLA ที่ผสมสารก่อผลึก LAK-301 จะมีอัตราการตกผลึกทั้งในขั้น nucleation step และ growth step ที่สูงที่สุด ใน PLA ทั้งสองชนิด รองลงมาคือ SSIPA และ HPN-68L ตามลำดับ และเมื่อเปรียบเทียบสารก่อผลึกชนิดเดียวกันกับ PLA ทั้งสองชนิด จะพบว่า PLA L105 จะมีอัตราการตกผลึกที่สูงกว่า PLA 3251D ทั้งในขั้น nucleation step และ growth step



ภาพที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ

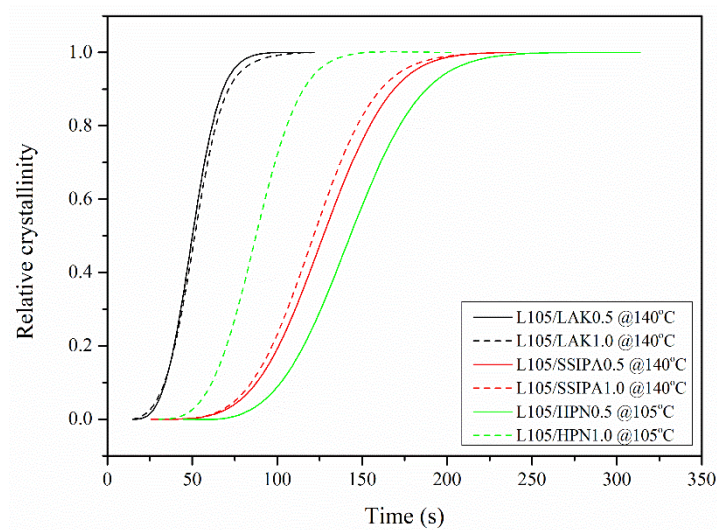


ภาพที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ ที่ปริมาณผลึกสัมพันธ์ 2%

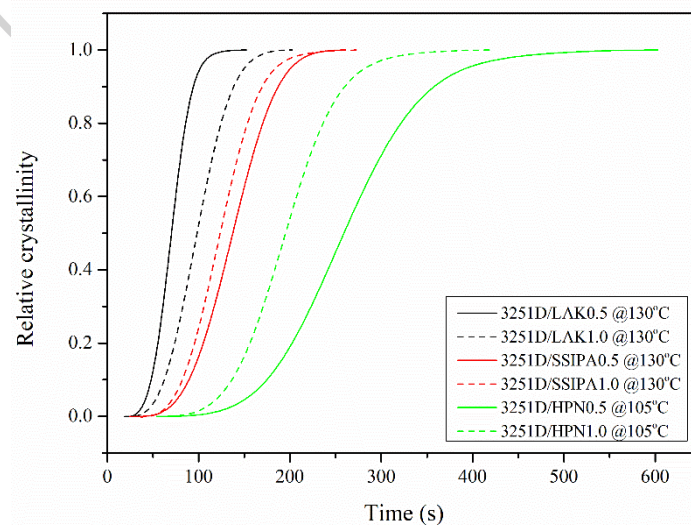
กราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่าง  $X_t$  กับเวลาของ PLA L105 และ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึกที่ปริมาณต่างกัน แสดงในภาพที่ 4.12 และ 4.13 และกราฟเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่าง  $X_t$  กับเวลาของ PLA L105 และ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ ที่ปริมาณผลึกสัมพันธ์ 2% แสดงในภาพที่ 4.14 และ 4.15 โดยพบว่า ในกรณีของ PLA L105 ผสม LAK-301 ที่ 1.0wt% นั้นมีอัตราการเกิดผลึกในขั้น nucleation step สูงกว่า แต่การผสมในปริมาณ 0.5wt% นั้นมีอัตราการเกิดผลึกในขั้น growth step และอัตราการตกผลึกโดยรวมที่สูงกว่า ในขณะที่ PLA 3251D ที่ผสม LAK-301 0.5wt% จะมีอัตราการตกผลึกทั้งขั้น nucleation step และ growth step ที่สูงกว่า PLA



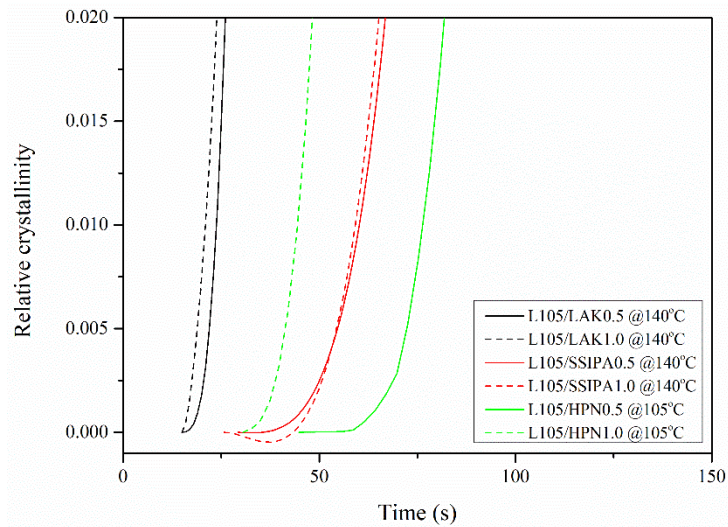
L105 ผสม SSIPA ผสมที่ 0.5wt% มีอัตราการเกิดผลึกในขั้น nucleation step สูงกว่า แต่การผสมในปริมาณ 1.0wt% นั้นมีอัตราการเกิดผลึกในขั้น growth step และอัตราการตกผลึกโดยรวมที่สูงกว่า ในขณะที่ PLA 3251D ที่ผสม SSIPA 1.0wt% จะมีอัตราการตกผลึกทั้งขั้น nucleation step และ growth step ที่สูงกว่า ในกรณีของ PLA ผสมสารก่อผลึก HPN-68L พบว่า การเติม HPN-68L ที่ปริมาณ 1.0wt% ใน PLA ทั้งสองชนิด จะมีอัตราการตกผลึกทั้งขั้น nucleation step และ growth step ที่สูงกว่าปริมาณ 0.5wt%



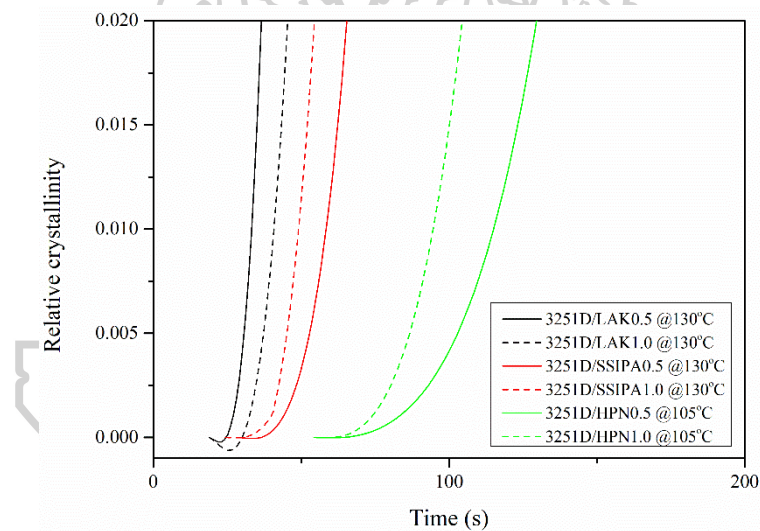
ภาพที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA L105 ผสมสารก่อผลึกที่ปริมาณต่างกัน



ภาพที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึกที่ปริมาณต่างกัน



ภาพที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA L105 ผสมสารก่อผลึกที่ปริมาณต่างกัน ที่ปริมาณผลึกสัมพันธ์ 2%

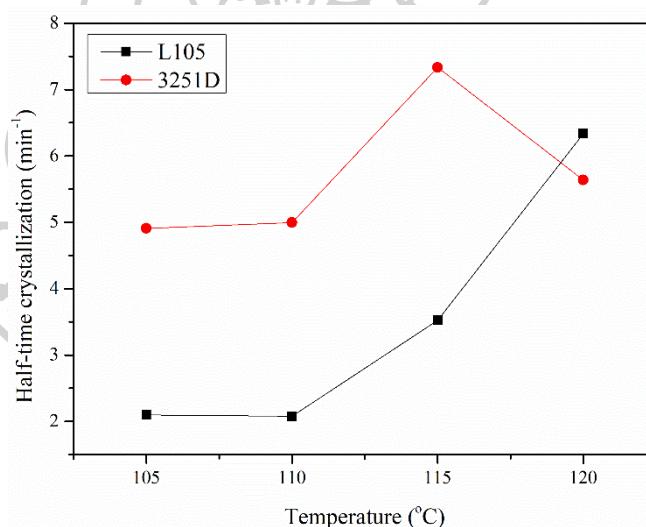


ภาพที่ 4.15 กราฟความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกสัมพันธ์กับเวลาของ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึกที่ปริมาณต่างกัน ที่ปริมาณผลึกสัมพันธ์ 2%

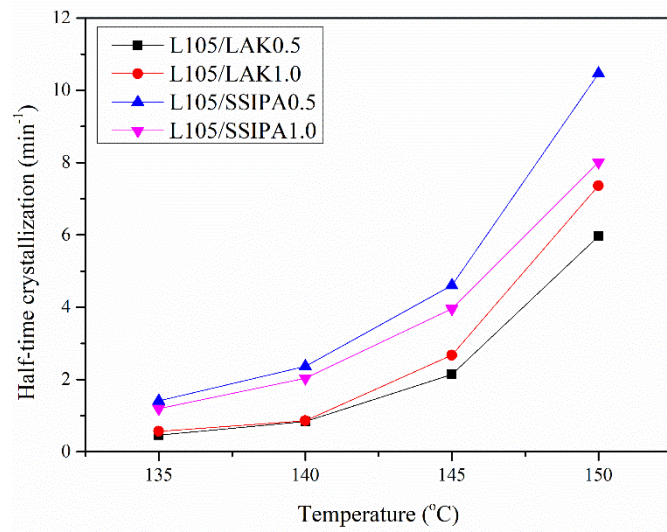
จากนั้นนำผลที่ได้มาทำการวิเคราะห์ร่วมกับสมการของ avrami เพื่อเปรียบเทียบพารามิเตอร์ทางจลศาสตร์ของการตกผลึก จากผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ ก.1 และ ก.2 ทำให้ได้ค่าพารามิเตอร์ทางจลศาสตร์ของการตกผลึก พบว่าค่า  $n$  ซึ่งอธิบายถึงลักษณะการเติบโตของผลึก สำหรับ PLA L105 และ PLA L105 ที่มีการผสมสารก่อผลึก จะมีค่าอยู่ในช่วง 3-4 ซึ่งบ่งบอกถึงการเติบโตของผลึกในลักษณะสามมิติและมีลักษณะเป็นทรงกลม ยกเว้นในกรณีของ PLA L105 ที่อุณหภูมิ 140°C ที่มีค่า 1.4 แสดงถึงการเติบโตของผลึกในลักษณะเป็นดิสก์ เช่นเดียวกันในกรณีของ PLA 3251D และ PLA



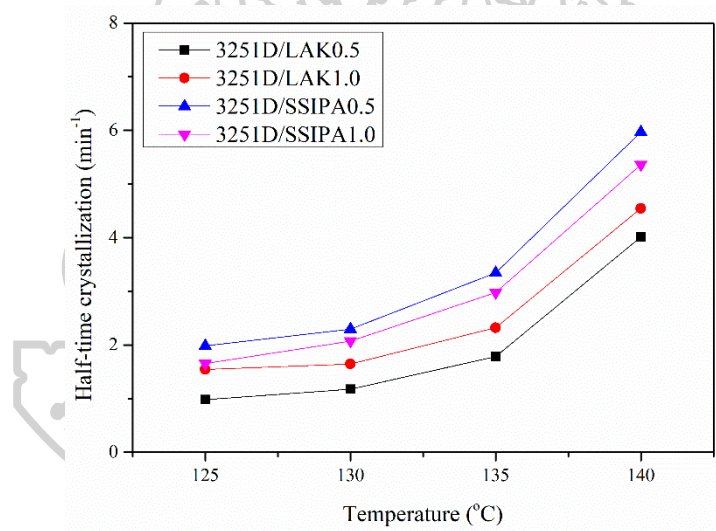
3251D ที่เติมสารก่อผลึก จะมีค่าอยู่ในช่วง 3-4 ยกเว้นในกรณีของ PLA 3251D ที่อุณหภูมิ 120 และ 130°C เมื่อพิจารณาค่า  $t_{1/2}$  หรือเวลาครึ่งหนึ่งที่ใช้ในการตกผลึกอย่างสมบูรณ์ พบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะมีค่า  $t_{1/2}$  จะมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากสายโซ่มีพลังงานในการเคลื่อนไหวสูงขึ้น ทำให้การเกิด nucleus เกิดได้ช้าและทำให้เวลาที่ใช้ในการตกผลึกสูงกว่า ในกรณีของ PLA ที่ผสม HPN-68L จะพบว่า เมื่ออุณหภูมิลดลงจะมีค่า  $t_{1/2}$  ที่ลดลงจนถึงอุณหภูมิหนึ่ง ค่า  $t_{1/2}$  จะมีค่าเพิ่มขึ้นอีกครั้ง เนื่องจากสายโซ่ไม่เลกุลถูกลดพลังงานในการเคลื่อนที่ลง จึงส่งผลให้ใช้เวลาในการตกผลึกนานกว่า โดยค่า  $t_{1/2}$  ที่ต่ำที่สุดสำหรับ PLA L105 ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ จะมีค่า 0.46 และ 1.19 นาที ที่ 135°C สำหรับ LAK-301 0.5wt% และ SSIPA 1.0wt% ตามลำดับ และ 1.40 นาที ที่ 105°C สำหรับ HPN-68L 1.0wt% สำหรับ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ จะมีค่า 0.98 และ 1.65 นาที ที่ 125°C สำหรับ LAK-301 0.5wt% และ SSIPA 1.0wt% ตามลำดับ และ 4.49 นาที ที่ 105°C สำหรับ HPN-68L 1.0wt% กราฟเปรียบเทียบค่า  $t_{1/2}$  กับอุณหภูมิของ neat PLA และ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ แสดงในภาพที่ 4.16-4.19



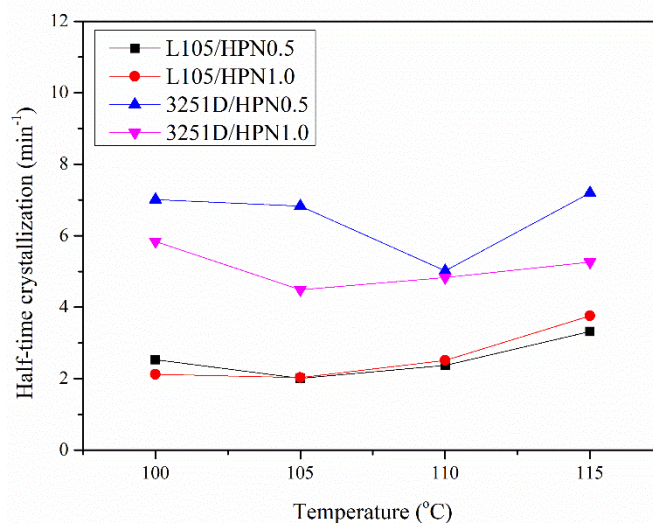
ภาพที่ 4.16 แสดงเวลาครึ่งหนึ่งที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ neat PLA



ภาพที่ 4.17 แสดงเวลาครึ่งหนึ่งที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA L105 ผสมสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA



ภาพที่ 4.18 แสดงเวลาครึ่งหนึ่งที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA



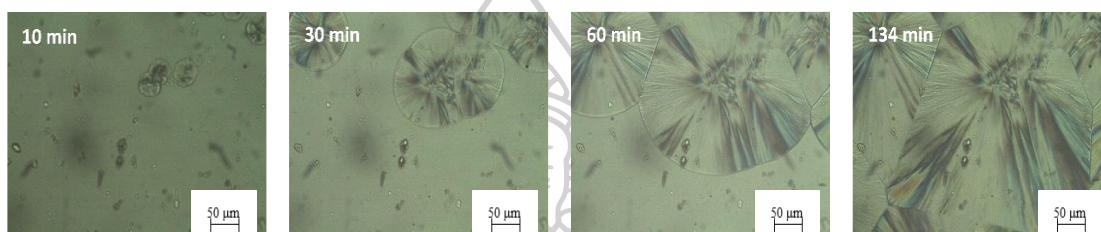
ภาพที่ 4.19 แสดงเวลาครึ่งหนึ่งที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA ผสมสารก่อผลึก HPN-68L

ในกรณีของค่า  $k$  หรือค่าคงที่ของการตกผลึก ซึ่งมีหน่วยเป็น  $\text{min}^{-1}$  นั้น เนื่องจากเป็น พารามิเตอร์ที่ขึ้นกับค่า  $n$  ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิด้วย การเปรียบเทียบค่า  $k$  จึงไม่สามารถเปรียบเทียบได้ โดยตรง จึงเปรียบเทียบในรูป  $1/t_{1/2}$  หรืออัตราการตกผลึก ค่าอัตราการตกผลึกแสดงไว้ในตารางที่ ก. 1 และ ก.2 ซึ่งพบว่าอัตราการตกผลึกของ PLA L105 จะมีค่าที่สูงกว่าที่อุณหภูมิเดียวกัน ซึ่งเป็น เพราะปริมาณของ D-isomer ที่เจือปนน้อยกว่า PLA 3251D เมื่อพิจารณาการเติม LAK-301 พบว่า ที่อุณหภูมิเดียวกัน PLA ที่ผสม LAK-301 0.5wt% จะมีอัตราการตกผลึกที่สูงกว่า 1.0wt% ซึ่งอาจ เพราะปริมาณ 1.0wt% อาจเกินปริมาณสูงสุดสำหรับการปรับปรุงอัตราการตกผลึกของ PLA งานวิจัยของ Vidhya Nagarajan และคณะ [7] พบผลการทดลองเช่นเดียวกัน เมื่อผสม PLA กับ LAK-301 ที่ปริมาณ 0.75wt% จะมีอัตราการตกผลึกที่สูงกว่าที่ปริมาณ 1.0wt% เมื่อเปรียบเทียบที่ อุณหภูมิต่างๆ จะพบว่า ที่อุณหภูมิต่ำลงจะมีอัตราการตกผลึกที่สูงกว่า ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่า  $t_{1/2}$  ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิต่ำลงและปริมาณสารก่อผลึกเท่ากัน PLA ผสม LAK-301 จะมีอัตราการตก ผลึกที่เร็วกว่า SSIPA ใน PLA ทั้งสองชนิด ส่วน HPN-68L มีอัตราการตกผลึกที่ต่ำกว่า LAK-301 และ SSIPA

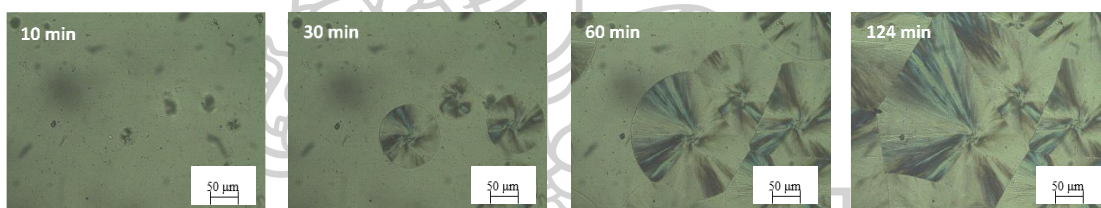
#### 4.4 ผลของการเติมสารก่อผลึกต่อสัณฐานและพฤติกรรมการตกผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์แสง โพลาริซ (POM)

จากการทดสอบสัณฐานวิทยาของผลึกของ PLA ผสมสารก่อผลึกโดยการให้อุณหภูมิไปที่  $200^{\circ}\text{C}$  และลดอุณหภูมิต่ำลงอย่างรวดเร็วด้วยอัตราการลดอุณหภูมิ  $30^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที ลงมาที่อุณหภูมิตกผลึก

ที่ต้องการศึกษา ในงานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิ 140°C สำหรับ PLA L105 และ 130°C สำหรับ PLA 3251D และคงไว้จนตกผลึกสำเร็จ ซึ่งอุณหภูมิดังกล่าวเป็นอุณหภูมิตกผลึกของ PLA ที่ผสมกับสารก่อผลึก และเป็นอุณหภูมิที่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของผลึกได้ชัดเจน โดยทำการเก็บภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์แสงโพลาไรซ์ (POM) และกล้องเก็บภาพดิจิทัล โดยจากการทดสอบของ neat PLA พบว่า ผลึกเติบโตในลักษณะเป็น spherulite ที่สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจน และใช้เวลาในการเติบโตผลึกจนสมบูรณ์เป็นเวลา 134 และ 124 นาที สำหรับ PLA L105 และ PLA 3251D ตามลำดับ แสดงในภาพที่ 4.20 และ 4.21



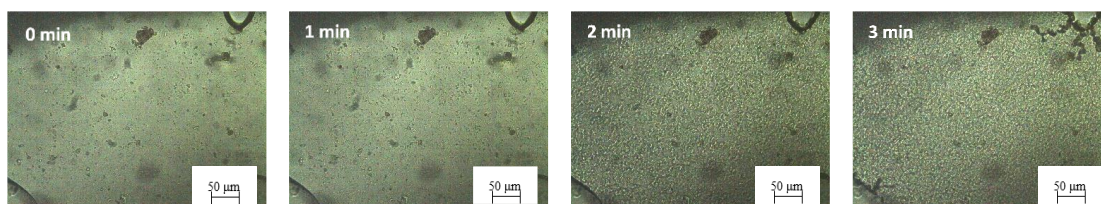
ภาพที่ 4.20 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C



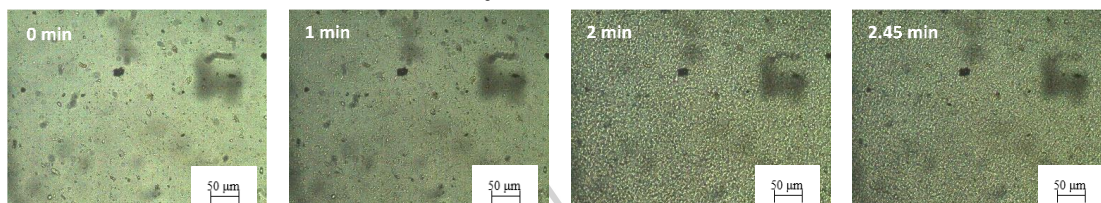
ภาพที่ 4.21 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C

เมื่อทำการผสมสารก่อผลึกจะพบว่า มีจำนวน nucleus หนาแน่นขึ้นมาก และขนาดของผลึกมีขนาดเล็กลงมากจนไม่สามารถสังเกตเห็นลักษณะการเติบโตได้ชัดเจน แต่เวลาที่ใช้ในการตกผลึกจนสมบูรณ์ลดลงอย่างมาก ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง isothermal DSC ในหัวข้อ 4.3 โดย PLA L105 ผสม LAK-301 0.5wt% และ 1.0wt% ใช้เวลาในการตกผลึกสมบูรณ์เป็นเวลา 3 และ 2.45 นาทีตามลำดับ ส่วน PLA 3251D ใช้เวลาในการตกผลึกสมบูรณ์เป็นเวลา 6.15 และ 6 นาที เมื่อผสม LAK-301 0.5wt% และ 1.0wt% ตามลำดับ แสดงดังภาพที่ 4.22-4.25

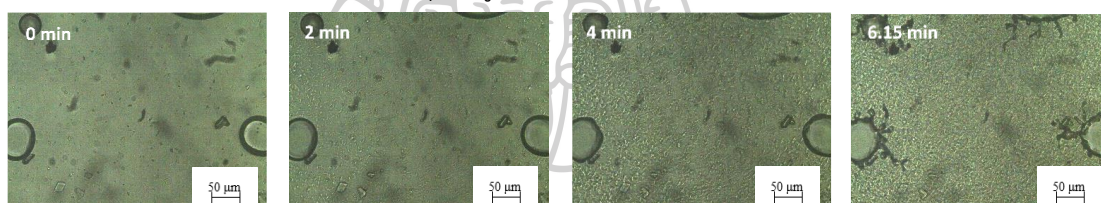




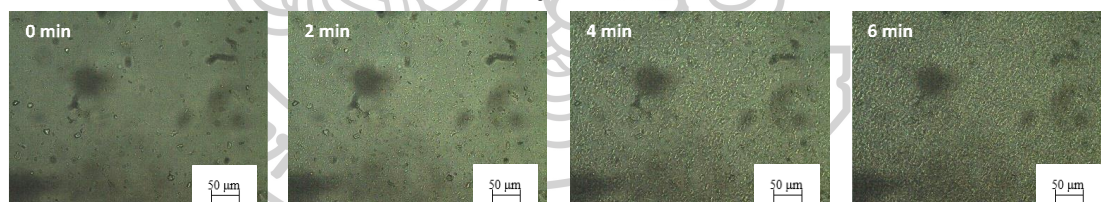
ภาพที่ 4.22 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม LAK-301 0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C



ภาพที่ 4.23 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม LAK-301 1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C



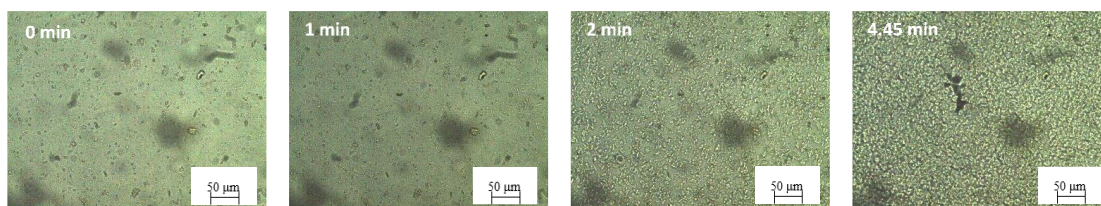
ภาพที่ 4.24 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม LAK-301 0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C



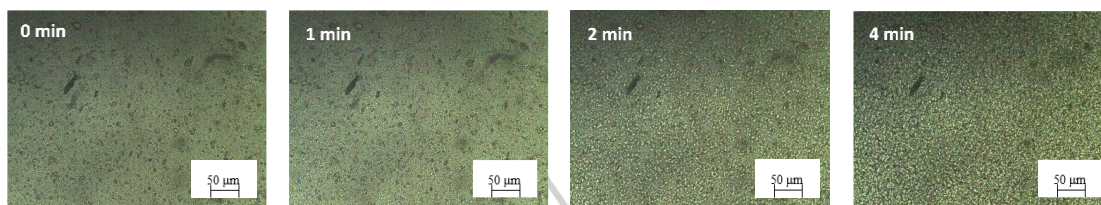
ภาพที่ 4.25 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม LAK-301 1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C

เมื่อเติม SSIPA 0.5wt% และ 1.0wt% ทำให้เวลาในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA L105 ลดลงเป็น 4.45 และ 4 นาที ตามลำดับ ในขณะที่ PLA 3251D ใช้เวลาในการตกผลึกสมบูรณ์ 7.45 และ 6.15 นาที ตามลำดับ โดยพบว่าเวลาที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์สูงกว่า PLA ผสม LAK-301 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ isothermal DSC ภาพการเติบโตของผลึกเมื่อผสม SSIPA แสดงดังภาพที่ 4.26-4.29

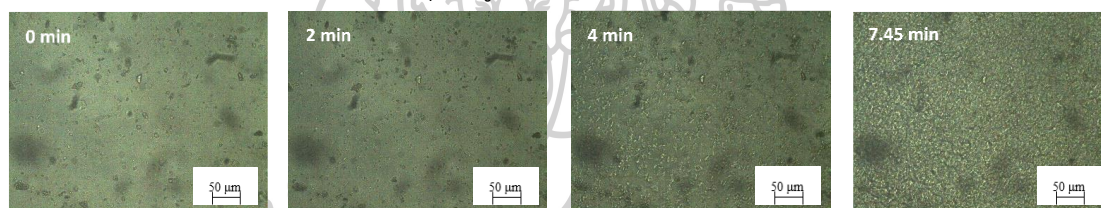




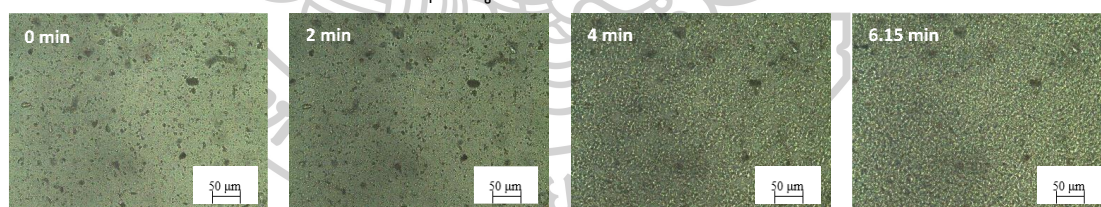
ภาพที่ 4.26 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม SSIPA 0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C



ภาพที่ 4.27 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม SSIPA 1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C



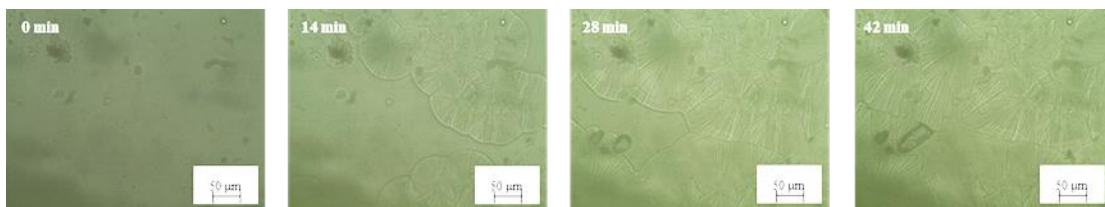
ภาพที่ 4.28 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม SSIPA 0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C



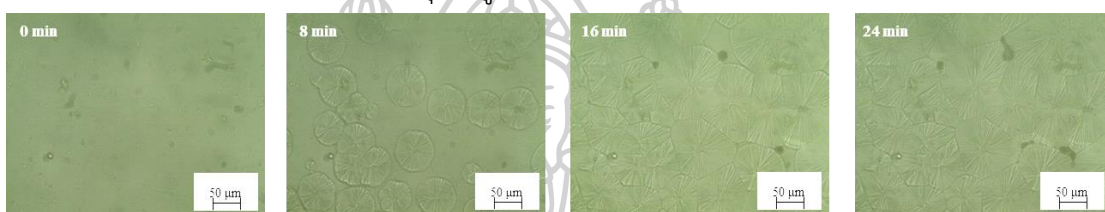
ภาพที่ 4.29 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม SSIPA 1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C

เมื่อทำการผสม PLA กับสารก่อผลึก HPN-68L พบว่า ขนาดของผลึกมีขนาดเล็กลงแต่ยังสามารถสังเกตได้โดยจะเห็นว่าลักษณะการเติบโตของผลึกเป็นลักษณะ spherulite โดยเมื่อผสม PLA กับ HPN-68L 0.5wt% และ 1.0wt% เวลาที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์อยู่ที่ 42 และ 24 นาที ตามลำดับ และเมื่อผสม PLA 3251D กับ HPN-68L 0.5wt% และ 1.0wt% เวลาที่ใช้ในการตกผลึก

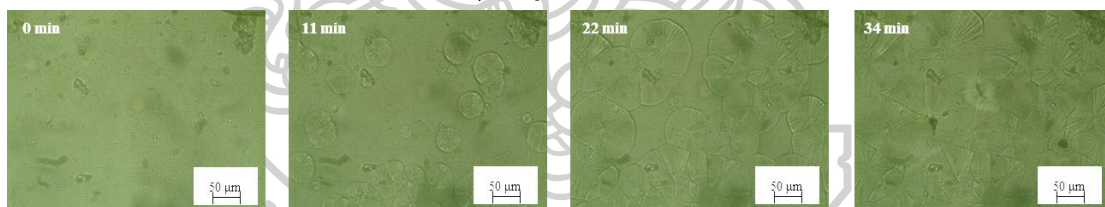
สมบูรณ์อยู่ที่ 34 และ 28 นาที ตามลำดับ ภาพการเติบโตของผลึกเมื่อผสม PLA กับ HPN-68L แสดง  
ดังภาพที่ 4.30-4.33



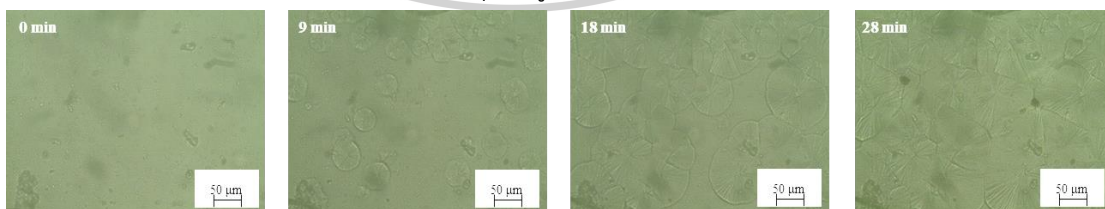
ภาพที่ 4.30 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม HPN-68L 0.5wt%  
ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C



ภาพที่ 4.31 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA L105 ผสม HPN-68L  
1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 140°C



ภาพที่ 4.32 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม HPN-68L  
0.5wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C



ภาพที่ 4.33 แสดงภาพการเติบโตของผลึกจากเทคนิค POM ของ PLA 3251D ผสม HPN-68L  
1.0wt% ที่อุณหภูมิการตกผลึก 130°C

จากภาพการทดสอบด้วยเทคนิค POM พบว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของผลึก  
(average spherulite diameter) และความหนาแน่นของนิวเคลียส (nucleus density) เมื่อทำการ



ผสม PLA กับสารก่อผลึก มีขนาดของผลึกเล็กลงอย่างชัดเจน ซึ่งจากผลการทดสอบของ neat PLA พบว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ PLA L105 และ PLA 3251D มีค่า 222.6 และ 210.7  $\mu\text{m}$  ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับผลการทดสอบของ Amirjalal jalali และคณะ [30] ซึ่งได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของ neat PLA ประมาณ 220  $\mu\text{m}$  ที่อุณหภูมิทดสอบ 130°C ในขณะที่ PLA ผสมสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA นั้น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของผลึกมีค่าลดลงจนไม่สามารถสังเกตได้ชัดเจน เมื่อพิจารณาความหนาแน่นของ nucleus พบว่า ความหนาแน่นของผลึกของ PLA เมื่อผสมสารก่อผลึกนั้นเพิ่มขึ้นอย่างมากในกรณีของสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA ซึ่งเป็นการบ่งบอกว่าสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA สามารถทำหน้าที่เป็น nucleator ให้กับ PLA ได้ดี แต่ในกรณีผสมกับสารก่อผลึก HPN-68L นั้น ความหนาแน่นของผลึกเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งเมื่อประกอบรวมกับผลการทดสอบก่อนหน้านี้ แสดงให้เห็นว่า HPN-68L ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกได้ไม่ดีเท่า LAK-301 และ SSIPA

#### 4.5 การศึกษาประสิทธิภาพการทำหน้าที่เป็น nucleator ของสารก่อผลึก

การศึกษาประสิทธิภาพการทำหน้าที่เป็น nucleator ของสารก่อผลึก เป็นอีกหนึ่งวิธีที่ได้รับความนิยมในการเปรียบเทียบสารก่อผลึก นอกเหนือจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนและจลศาสตร์การตกผลึก โดยการทดสอบจะเริ่มจากการศึกษาการเกิด nucleus ด้วยตัวเอง (self-nucleation) ของ neat PLA เพื่อหาอุณหภูมิตกผลึกสูงสุดและต่ำสุดของ neat PLA ในการหาอุณหภูมิตกผลึกต่ำที่สุด ( $T_c^{\text{min}}$ ) จะทำการให้อุณหภูมิจนหลอมเหลวผลึกสมบูรณ์ ในงานวิจัยนี้จะให้อุณหภูมิไปที่ 200°C และทำการลดอุณหภูมิมาที่ 80°C ด้วยอัตราการลดอุณหภูมิ 1°C ต่อนาที ซึ่งผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 4.5 และ 4.6 พบว่าอุณหภูมิตกผลึกต่ำสุดอยู่ที่ 123.38 และ 118.20°C สำหรับ PLA L105 และ PLA 3251D ตามลำดับ ในการหาอุณหภูมิการตกผลึกสูงสุด ( $T_c^{\text{max}}$ ) จะทำการให้อุณหภูมิจนเกิดการหลอมผลึกบางส่วน ซึ่งช่วงอุณหภูมิสังเกตได้จากผลการทดลอง DSC ในหัวข้อที่ 4.2 ในงานวิจัยนี้จะใช้อุณหภูมิในช่วง 170-180°C สำหรับ PLA L105 และ 165-175°C สำหรับ PLA 3251D ซึ่งจากตารางที่ 4.3 และ 4.4 พบว่าอุณหภูมิตกผลึกสูงที่สุดของ PLA L105 อยู่ที่ 171.20°C และ PLA 3251D อยู่ที่ 165.75°C โดยอุณหภูมิที่รายงานเป็นอุณหภูมิที่มีการเกิดผลึก 10% ซึ่งเป็นช่วงเริ่มต้นของการตกผลึก

ตารางที่ 4.3 แสดงอุณหภูมิการตกผลึกแบบ self-nucleation ของ PLA L105

Partial melting temperature (°C)	Crystallization temperature (°C)
170.0	169.71
172.5	171.20
175.0	160.55
177.5	150.83
180.0	143.76
200.0	123.38

ตารางที่ 4.4 แสดงอุณหภูมิการตกผลึกแบบ self-nucleation ของ PLA 3251D

Partial melting temperature (°C)	Crystallization temperature (°C)
165.0	164.21
167.5	165.75
170.0	142.55
172.5	147.33
175.0	119.83
200.0	118.20

ในการคำนวณประสิทธิภาพการก่อผลึกของสารก่อผลึก จะคำนวณจากค่า  $T_c$  จากการเย็นตัว ซึ่งผลจากการคำนวณแสดงดังตารางที่ 4.5 พบว่า ในกรณีของ neat PLA จะมี %nucleating efficiency (%NE) จะมีค่าเป็น 0 เนื่องจากในระบบไม่มี nucleus ของสารก่อผลึกอยู่ เมื่อมีการเติมสารก่อผลึก LAK-301 0.5wt% และ 1.0wt% ใน PLA L105 พบว่า %NE มีค่า 36.14% และ 36.85% ตามลำดับ และเมื่อเติมใน PLA 3251D พบว่า %NE มีค่า 33.92% และ 30.07% ตามลำดับ เมื่อมีการเติมสารก่อผลึก SSIPA 0.5wt% และ 1.0wt% ใน PLA L105 พบว่า %NE มีค่า 32.38% และ 34.23% ตามลำดับ และเมื่อเติมใน PLA 3251D พบว่า %NE มีค่า 25.51% และ 30.41% ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติมสารก่อผลึกสองชนิดนี้ที่ปริมาณดังกล่าว สามารถทำ

หน้าที่เป็น nucleus ให้ PLA ได้ โดยมีประสิทธิภาพการทำหน้าที่เป็น nucleator ที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่การเติม HPN-68L ทำให้มีค่า %NE อยู่ที่ -19.35 – -6.56% ซึ่งบ่งบอกว่า HPN เป็นสารก่อผลึกที่มีประสิทธิภาพต่ำกว่า LAK-301 และ SSIPA

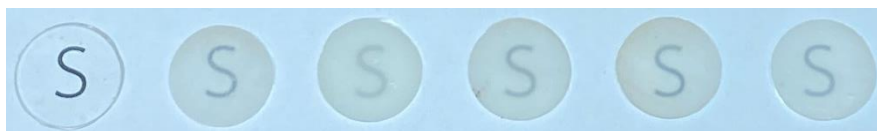
**ตารางที่ 4.5** แสดงอุณหภูมิการตกผลึกและประสิทธิภาพการตกผลึกของ PLA ผสมสารก่อผลึก

Grade	Nucleating agent	$T_c$ (°C)	%NE
L105	-	123.38	0.00
	LAK 0.5 wt%	140.66	36.14
	LAK 1.0 wt%	141.00	36.85
	SSIPA 0.5 wt%	139.08	32.83
	SSIPA 1.0 wt%	139.75	34.23
	HPN 0.5 wt%	117.66	-11.96
	HPN 1.0 wt%	115.83	-15.79
3251D	-	118.20	0.00
	LAK 0.5 wt%	134.33	33.92
	LAK 1.0 wt%	132.50	30.07
	SSIPA 0.5 wt%	130.33	25.51
	SSIPA 1.0 wt%	132.66	30.41
	HPN 0.5 wt%	109.00	-19.35
	HPN 1.0 wt%	115.08	-6.56

#### 4.6 การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction)

ในการทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) จะทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปเป็นชิ้นงานลักษณะเป็นดิสก์ โดย neat PLA จะทำการทดสอบชิ้นงานที่ทำการขึ้นรูปโดยปล่อยให้เย็นตัวตามปกติ และแบบปล่อยให้ตกผลึกที่อุณหภูมิตกผลึก โดย PLA L105 ตกผลึกที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 2.30 ชั่วโมง และ PLA 3251D ตกผลึกที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 2.30 ชั่วโมง ภาพตัวอย่างชิ้นงานแสดงในภาพที่ 4.34 และ 4.35 สังเกตได้ว่า ชิ้นงาน neat PLA ไม่ได้ทำการตกผลึกจะมีลักษณะโปร่งใส ในขณะที่ชิ้นงานที่ปล่อยให้ตกผลึกจะมีความโปร่งแสง เมื่อเทียบชิ้นงานที่ปล่อยให้ตก

ผลึกกับชิ้นงานที่เติมสารก่อนผลึกจะพบว่าชิ้นงานทั้งสองมีลักษณะโปร่งแสง แต่ชิ้นงานที่มีการเติมสารก่อนผลึกจะมีความขุ่นที่มากกว่า

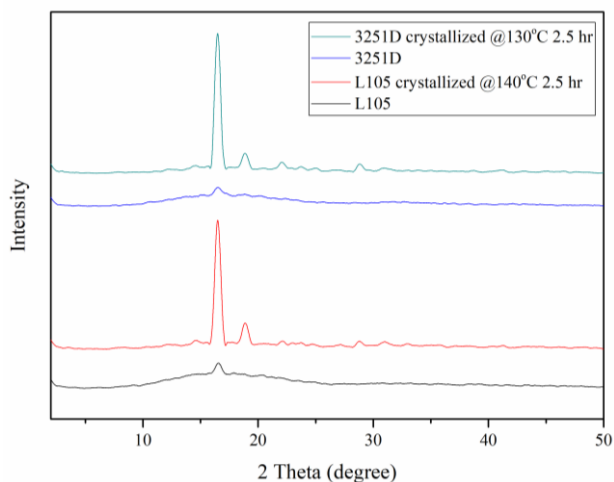


ภาพที่ 4.34 แสดงตัวอย่างชิ้นงานการทดสอบ XRD โดยตัวอย่างคือ neat PLA L105, crystallized PLA L105, L105/LAK0.5, L105/LAK1.0, L105/SSIPAO.5 และ L105/SSIPAO.1.0 โดยเรียงจากซ้ายไปขวาตามลำดับ



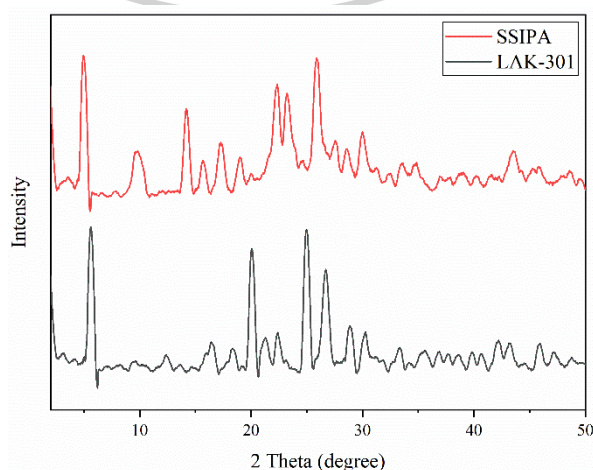
ภาพที่ 4.35 แสดงตัวอย่างชิ้นงานการทดสอบ XRD โดยตัวอย่างคือ neat PLA 3251D, crystallized PLA 3251D, 3251D /LAK0.5, 3251D /LAK1.0, 3251D /SSIPAO.5 และ 3251D /SSIPAO.1.0 โดยเรียงจากซ้ายไปขวาตามลำดับ

ผลการทดสอบ XRD แสดงในภาพที่ 4.36 และ 4.37 จากผลการทดสอบพบว่า เส้นกราฟ neat PLA แสดงในภาพที่ 4.35 จะมีลักษณะเป็นพีกกว้างในช่วง  $2\theta = 10-25^\circ$  โดยมีพีกแหลมปรากฏขึ้นมาเล็กน้อยที่  $2\theta = 16.4^\circ$  ซึ่งเป็นลักษณะเส้นกราฟของพอลิเมอร์ semi-crystalline แสดงให้เห็นว่าชิ้นงานของ neat PLA มีปริมาณผลึกต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงาน neat PLA ที่ปล่อยให้ตกผลึกในระหว่างทำการขึ้นรูป พบว่า เส้นกราฟที่มีลักษณะเป็นพีกกว้างหายไป และเกิดเป็นพีกแหลมที่ชัดเจนขึ้นมาที่  $2\theta = 16.5^\circ$  และ  $19.0^\circ$  ซึ่งเป็นพีกเอกลักษณ์ของผลึกในรูปแบบ  $\alpha$  ในระนาบ (200/110) และในระนาบ (203) ตามลำดับ ซึ่งผลการทดสอบมีผลคล้ายกับงานวิจัยของ Xu Ting และคณะ [12] ที่ทดสอบ PLA ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งเกิดพีกที่  $2\theta = 16.6^\circ$  และ  $19.1^\circ$

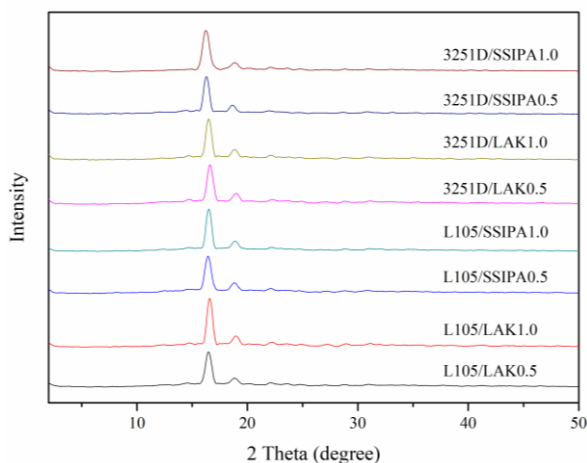


ภาพที่ 4.36 แสดงผลการทดสอบ XRD ของ neat PLA

จากผลการทดสอบ XRD ของสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA และ PLA ที่ผสมสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA แสดงในภาพที่ 4.37 และ 4.38 เมื่อพิจารณาสารก่อผลึก พบว่า สารก่อผลึกมีโครงสร้างผลึกของตัวเอง ซึ่ง LAK-301 พบพิกที่สูงที่  $2\theta = 5.7^\circ, 20.1^\circ, 25.0^\circ$  และ  $26.7^\circ$  ส่วน SSIPA พบพิกที่สูงที่  $2\theta = 5.1^\circ, 17.4^\circ, 22.4^\circ, 23.1^\circ$  และ  $25.8^\circ$  เมื่อผสม PLA กับสารก่อผลึกจะปรากฏพิกแหลมสูงที่  $2\theta$  ในช่วง  $16.3-16.5^\circ$  และพิกแหลมในช่วง  $2\theta$  ประมาณ  $18.9-19.1^\circ$  ซึ่งเป็นพิกเอกลักษณ์ของผลึกในรูปแบบ  $\alpha$  ในระนาบ (200/110) และในระนาบ (203) ตามลำดับ [12] ซึ่งมีตำแหน่งและลักษณะกราฟใกล้เคียงกับการทดสอบ neat PLA ที่ปล่อยให้ตกผลึก และยังพบว่าพิกแสดงผลึกของสารก่อผลึกนั้นไม่ปรากฏในชิ้นงาน PLA ผสมสารก่อผลึก แสดงให้เห็นว่า การเติมสารก่อผลึกทั้งสองชนิดไม่ส่งผลต่อโครงสร้างผลึกของ PLA



ภาพที่ 4.37 แสดงผลการทดสอบ XRD ของสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA



ภาพที่ 4.38 แสดงผลการทดสอบ XRD ของ PLA ผสมสารก่อผลึกชนิดต่างๆ

#### 4.7 การศึกษาผลของการเติมสารก่อผลึกต่อสมบัติเชิงกลของ PLA

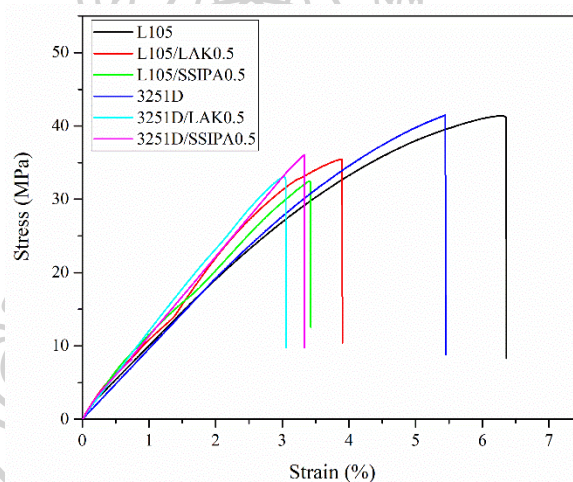
จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนและจุลศาสตร์การตกผลึก พบว่า สารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA สามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกที่มีประสิทธิภาพสำหรับ PLA ในหัวข้อนี้จะทำการศึกษาผลของการเติมสารก่อผลึกต่อสมบัติเชิงกลของ PLA โดยจะแบ่งเป็นสองการทดสอบ ดังนี้

##### 4.7.1 การศึกษาการต้านทานการดึงยืดของ PLA ผสมสารก่อผลึก

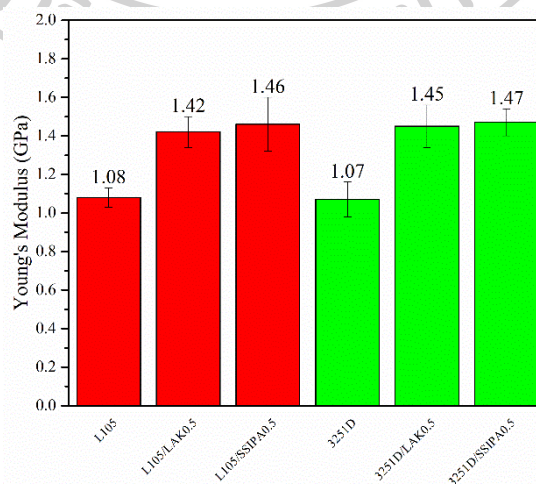
การทดสอบสมบัติการต้านทานการดึงยืด ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM-D638 type-V ดึงยืดด้วยอัตราการดึงยืด 1 mm/min และใช้โหลด 5 kN โดยจะทำการทดสอบ PLA ผสมสารก่อผลึก LAK-301 และ SSIPA ที่ปริมาณ 0.5wt% โดยกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง stress และ strain ของ PLA ผสมสารก่อผลึกแสดงในภาพที่ 4.39 พบว่าลักษณะกราฟของ PLA ทั้งที่ผสมและไม่ผสมสารก่อผลึก มีลักษณะเป็นชิ้นงานแบบแข็งเปราะ เมื่อผสม PLA กับสารก่อผลึก พบว่าลักษณะของเส้นกราฟจะมีความชันที่สูงขึ้น แสดงถึง Young's modulus ที่สูงขึ้น โดยกราฟแสดงค่า Young's modulus ของ PLA ผสมสารก่อผลึกแสดงในภาพที่ 4.40 พบว่า เมื่อผสมสารก่อผลึกแล้ว modulus มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.08 เป็น 1.42 และ 1.46 GPa ในกรณีของ PLA L105 ผสม LAK-301 และ SSIPA ตามลำดับ และเพิ่มจาก 1.07 เป็น 1.45 และ 1.47 GPa ในกรณีของ PLA 3251D ผสม LAK-301 และ SSIPA ตามลำดับ โดยพบว่าชนิดของสารก่อผลึกที่ต่างกันส่งผลกับค่า modulus ของ PLA ไม่ต่างกัน การเพิ่มขึ้นของ modulus เกิดจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึก ซึ่งผลึกจะประพฤติตัวเหมือนเป็น physical crosslink ช่วยเพิ่ม stiffness ของชิ้นงาน [31] และโดยธรรมชาติของส่วนที่เป็นผลึกจะมี modulus สูงกว่าส่วนที่เป็น amorphous ซึ่งเมื่อปริมาณผลึกสูงขึ้น จึงทำให้ modulus



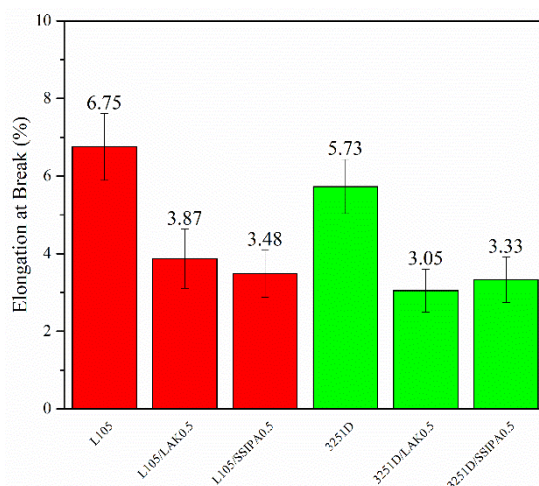
โดยรวมของชิ้นงานสูงชิ้น [32] ปริมาณผลึกของชิ้นงาน tensile แสดงในตารางที่ 4.6 โดยคำนวณปริมาณผลึกจากการทดสอบ DSC ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของชิ้นงานที่ทำการทดสอบ tensile ซึ่งพบว่าชิ้นงานที่มีการผสมสารก่อผลึกมีปริมาณผลึกกว่าชิ้นงาน neat PLA elongation at break ของ PLA ที่ผสมสารก่อผลึก แสดงในภาพที่ 4.41 พบว่าเมื่อผสมสารก่อผลึก elongation at break ของ PLA มีค่าลดลงโดยลดลงจาก 6.75% ลงมาเหลือ 3.87% และ 34.8% สำหรับ PLA L105 ผสม LAK-301 และ SSIPA ตามลำดับ และลดลงจาก 5.73% เหลือ 3.05% และ 3.33% สำหรับ PLA 3251D ผสม LAK-301 และ SSIPA ตามลำดับ โดยทั่วไปแล้ว การตกผลึกของพอลิเมอร์ประเภท semi-crystalline ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลถึงความเปราะของพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้ elongation at break ของพอลิเมอร์ลดลง [33]



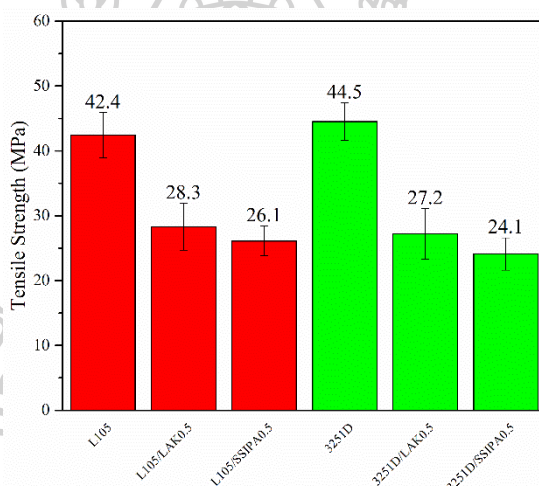
ภาพที่ 4.39 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง stress และ strain ของ PLA ผสมสารก่อผลึก



ภาพที่ 4.40 แสดงค่า young's modulus ของ PLA ผสมสารก่อผลึก



ภาพที่ 4.41 แสดงค่า elongation at break ของ PLA ผสมสารก่อผลึก



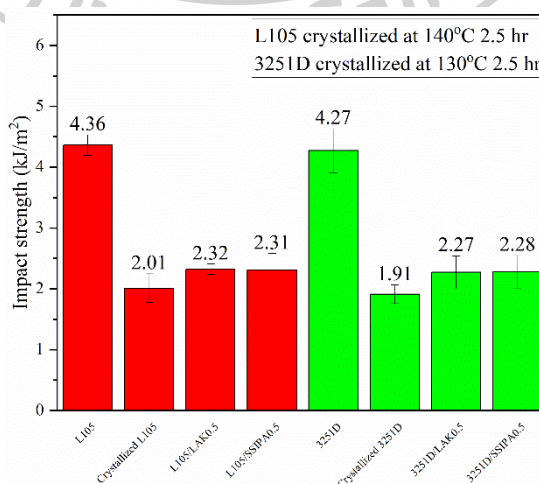
ภาพที่ 4.42 แสดงค่า tensile strength ของ PLA ผสมสารก่อผลึก

ตารางที่ 4.6 แสดงปริมาณผลึกของชิ้นงาน tensile ของ PLA ผสมสารก่อผลึก โดยคำนวณจากการทดสอบ DSC ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1

Sample	%X <sub>c</sub>
L105	4.32
L105/LAK0.5	47.63
L105/SSIPAO.5	44.94
3251D	6.63
3251D/LAK0.5	42.96
3251D/SSIPAO.5	41.24

#### 4.7.2 การศึกษาสมบัติการต้านทานแรงกระแทกของ PLA ผสมสารก่อผลึก

การทดสอบการต้านทานแรงกระแทกตามมาตรฐาน ASTM-D256 เป็นการทดสอบแบบ notched izod impact test โดยใช้ค้อนเหวี่ยงขนาด 1 จูล ผลการทดสอบแสดงดังภาพที่ 4.43 ซึ่งแสดงค่า impact strength ของ PLA ผสมสารก่อผลึก และตารางที่ 4.7 แสดงปริมาณผลึกของชิ้นงาน impact ของ PLA ผสมสารก่อผลึก โดยคำนวณปริมาณผลึกจากการทดสอบ DSC ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของชิ้นงานที่ทำการทดสอบ impact ซึ่งพบว่าชิ้นงานที่มีการผสมสารก่อผลึกมีปริมาณผลึกกว่าชิ้นงาน neat PLA เมื่อทำการผสมสารก่อผลึก impact strength ของ PLA มีค่าลดลง โดยลดลงจาก 4.36 kJ/m<sup>2</sup> ลดลงเหลือ 2.01, 2.32 และ 2.31 kJ/m<sup>2</sup> สำหรับ PLA L105 ที่ทำการตกผลึก, ผสม LAK-301 และ SSIPA ตามลำดับ และลดลงจาก 4.27 kJ/m<sup>2</sup> ลดลงเหลือ 1.91, 2.27 และ 2.28 kJ/m<sup>2</sup> สำหรับ PLA 3251D ที่ทำการตกผลึก, ผสม LAK-301 และ SSIPA ตามลำดับ ซึ่ง toughness ของพอลิเมอร์นั้นขึ้นกับ mobility ของสายโซ่และ chain entanglement พอลิเมอร์ที่เป็น amorphous จึงมีความ ductile มากกว่า เมื่อปริมาณผลึกสูงขึ้นทำให้ mobility ของสายโซ่ลดลงและทำให้ chain entanglement ลดลง พอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกจึงมี toughness ต่ำกว่า มากกว่านั้น ส่วนที่เป็นผลึกยังสามารถทำหน้าที่เป็นจุดรวมแรงได้อีกด้วย [34] เมื่อพิจารณา PLA ที่ผสมสารก่อผลึกเปรียบกับ PLA ที่ปล่อยให้ตกผลึกด้วยตัวเอง จะพบว่า PLA ที่ผสมสารก่อผลึกจะมีค่า impact strength สูงกว่า ซึ่งเมื่อพิจารณาร่วมกับผลการทดสอบ POM ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขนาดผลึกของ PLA ที่ผสมสารก่อผลึกจะมีขนาดผลึกที่เล็กกว่ามาก ซึ่งส่งผลให้ชิ้นงานมี toughness ที่สูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Fazlay Rabbi และคณะ [34]



ภาพที่ 4.43 แสดงค่า impact strength ของ PLA ผสมสารก่อผลึก

ตารางที่ 4.7 แสดงปริมาณผลึกของชิ้นงาน impact ของ PLA ผสมสารก่อผลึก โดยคำนวณจากการทดสอบ DSC ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1

Sample	%X <sub>c</sub>
L105	5.59
L105/LAK0.5	48.70
L105/SSIPAO.5	47.23
3251D	6.58
3251D/LAK0.5	42.82
3251D/SSIPAO.5	40.21



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยทำการสังเคราะห์สารก่อผลึก sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA) เพื่อใช้เป็นสารก่อผลึกสำหรับ PLA เพื่อปรับปรุงการตกผลึกของ PLA และศึกษาผลของการเติมสารก่อผลึกที่มีต่อสมบัติทางความร้อน, จลศาสตร์การตกผลึก และสมบัติเชิงกล โดยจากผลการทดสอบ FTIR, <sup>1</sup>H-NMR และ EDS สามารถยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์ SSIPA ได้สำเร็จโดยได้ร้อยละผลได้ (%yield) เท่ากับ 60.3%

จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของ PLA ผสม SSIPA 0.5wt% ทำให้เกิด cold crystallization ของ PLA หายไปและปรากฏพิกัดผลึกในชั้นเย็นตัว ปริมาณผลึกของ PLA L105 เพิ่มขึ้นจาก 16.68% เป็น 55.94% และปริมาณผลึกของ PLA 3251D เพิ่มขึ้นจาก 20.78% เพิ่มขึ้นจาก 48.87% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการใช้สารก่อผลึก LAK-301 แสดงให้เห็นว่า SSIPA สามารถช่วยเพิ่มอัตราการตกผลึกของ PLA ได้ จากการศึกษาจลศาสตร์การตกผลึก พบว่า PLA ที่ผสม SSIPA 0.5wt% มีอัตราการตกผลึกที่เร็วกว่า neat PLA ที่อุณหภูมิตกผลึกเดียวกัน โดยครึ่งหนึ่งเวลาที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA L105 ที่ 140°C ลดลงจาก 60.70 นาที เหลือ 1.41 นาที และครึ่งหนึ่งเวลาที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA 3251D ที่ 130°C ลดลงจาก 65.21 นาที เหลือ 1.99 นาที ภาพจากการทดสอบ POM แสดงให้เห็นว่า PLA ผสม SSIPA สามารถช่วยเพิ่มอัตราการตกผลึกของ PLA ได้ โดยเวลาที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA L105 ลดลงจาก 134 นาที เหลือ 4.45 นาที และเวลาที่ใช้ในการตกผลึกสมบูรณ์ของ PLA 3251D ลดลงจาก 124 นาที และ 7.45 นาที ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบจลศาสตร์การตกผลึก อีกทั้งยังสังเกตได้ว่า เมื่อทำการผสมสารก่อผลึก ผลึกที่เกิดขึ้นจะมีขนาดเล็กลงอย่างมากและมีความหนาแน่นของ nucleus สูงขึ้นอย่างมาก จากการศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่าปรากฏพิกัด 2θ ที่ 16.5° และ 18.9° ซึ่งเป็นพิกัดเอกลักษณ์ของรูปแบบผลึกแบบแอลฟา ทั้ง neat PLA ที่ทำการตกผลึกและ PLA ผสมสารก่อผลึก SSIPA แสดงให้เห็นว่าสารก่อผลึกไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก เมื่อศึกษาผลของการเติมสารก่อผลึกต่อสมบัติเชิงกลของ PLA พบว่า เมื่อทำการผสมสารก่อผลึก SSIPA 0.5wt% Young's modulus ของ PLA L105 เพิ่มขึ้นจาก 1.08 GPa เป็น 1.46 GPa และ Young's modulus ของ PLA 3251D เพิ่มขึ้นจาก 1.07 GPa เป็น 1.47 GPa แต่มี impact strength ที่ลดลง

โดย PLA L105 มีค่า Impact strength ลดลงจาก 4.36 kJ/m<sup>2</sup> เหลือ 2.36 kJ/m<sup>2</sup> และ PLA 3251D มีค่า Impact strength ลดลงจาก 4.27 kJ/m<sup>2</sup> เหลือ 2.28 kJ/m<sup>2</sup>

จากผลการทดสอบดังกล่าว สามารถสรุปได้ว่าสารก่อผลึก SSIPA สามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกได้ดี และมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับสารก่อผลึกชนิดเกลือซัลโฟเนตที่ใช้ในเชิงพาณิชย์อย่าง potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate (LAK-301)

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

เพื่ออธิบายความแตกต่างของสารก่อผลึกทั้งสองชนิด ควรมีการศึกษาเกี่ยวกับกลไกในการก่อผลึกของสารก่อผลึกเพิ่มเติม



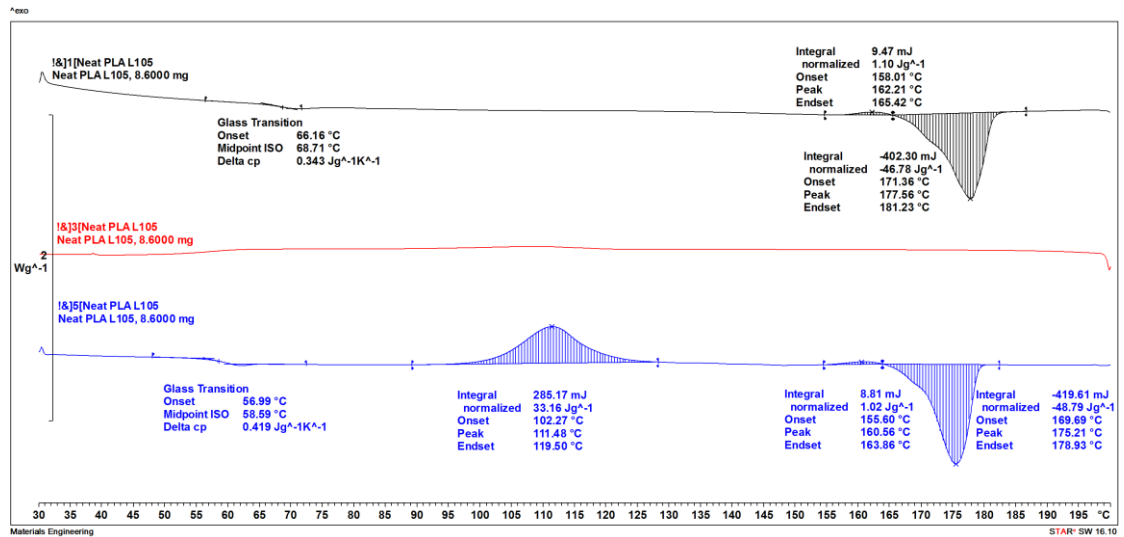




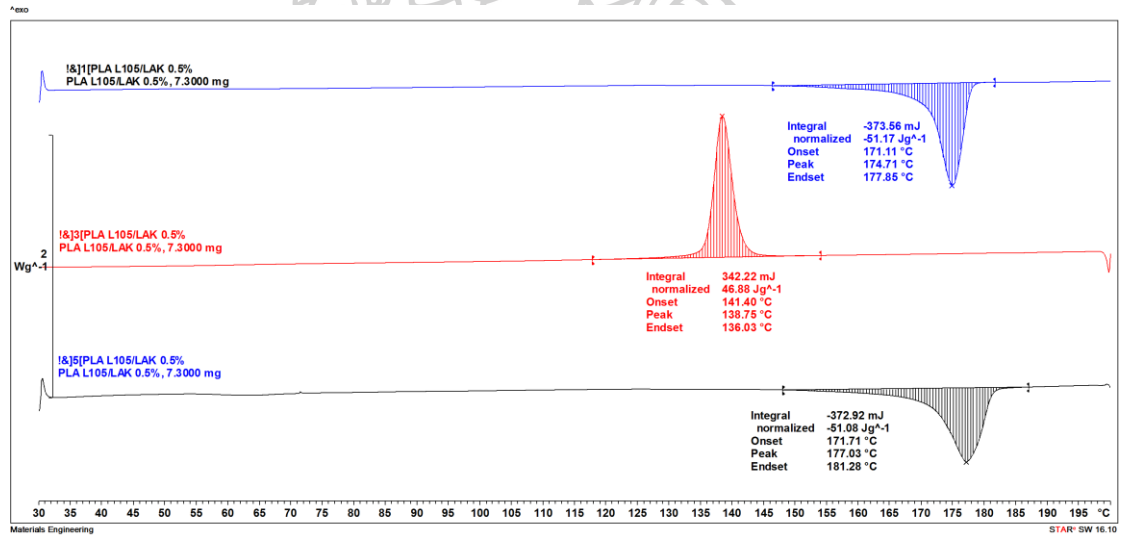
ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก: ข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

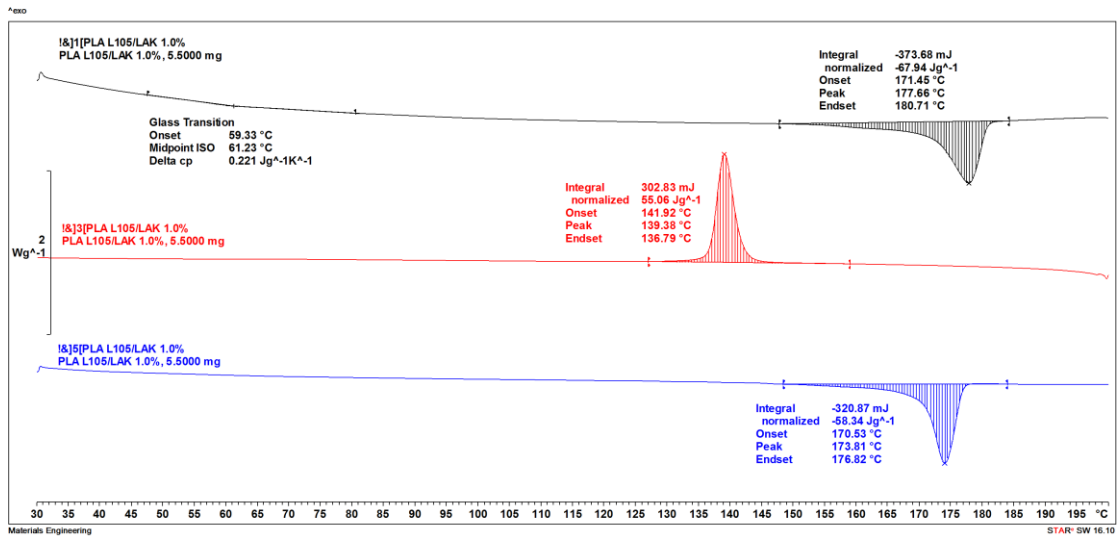
### ข้อมูลผลการทดลอง



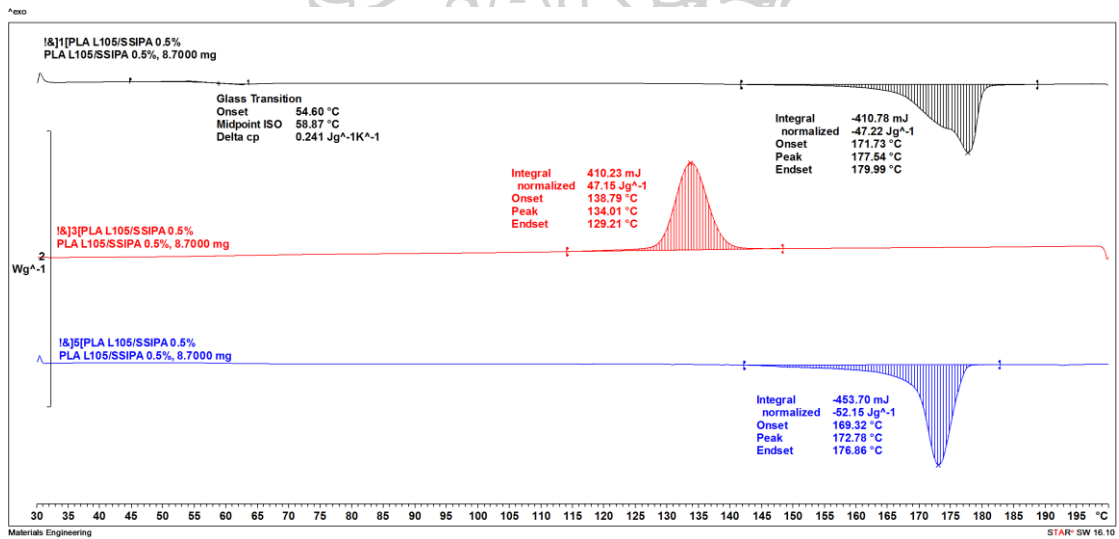
ภาพที่ ก.1 DSC thermogram ของ PLA L105



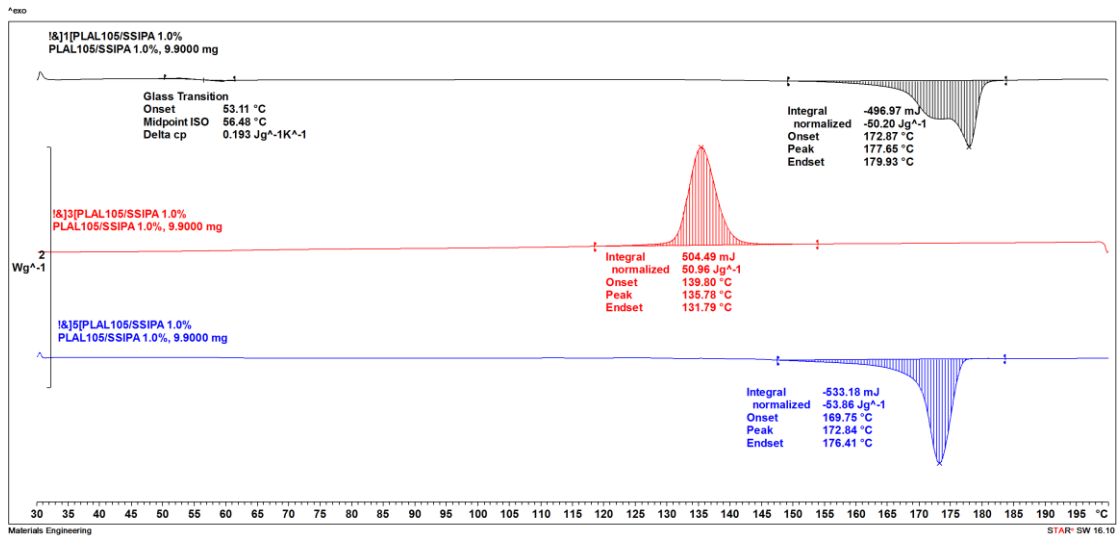
ภาพที่ ก.2 DSC thermogram ของ PLA L105/LAK0.5



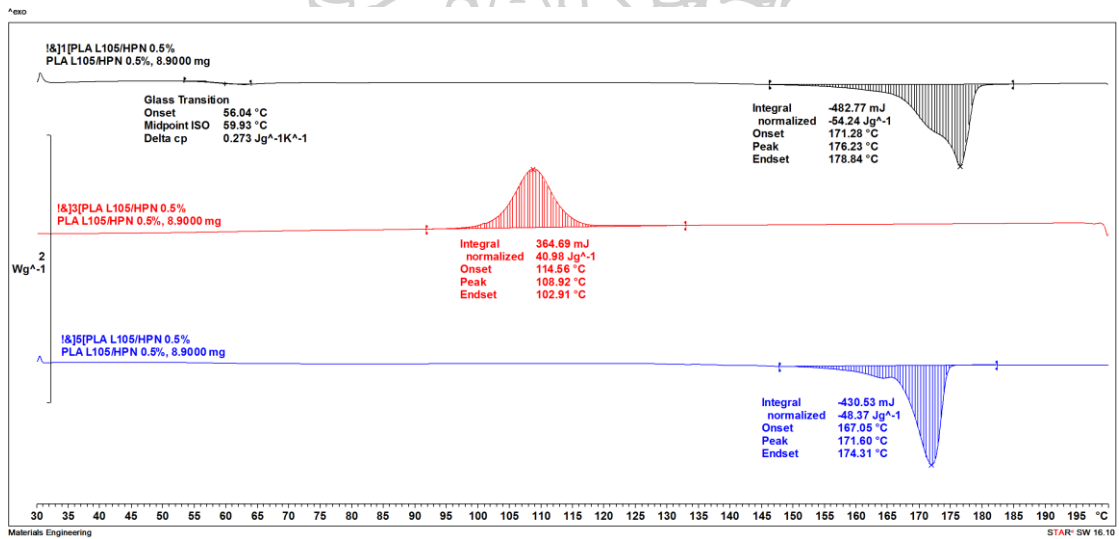
ภาพที่ ก.3 DSC thermogram ของ PLA L105/LAK1.0



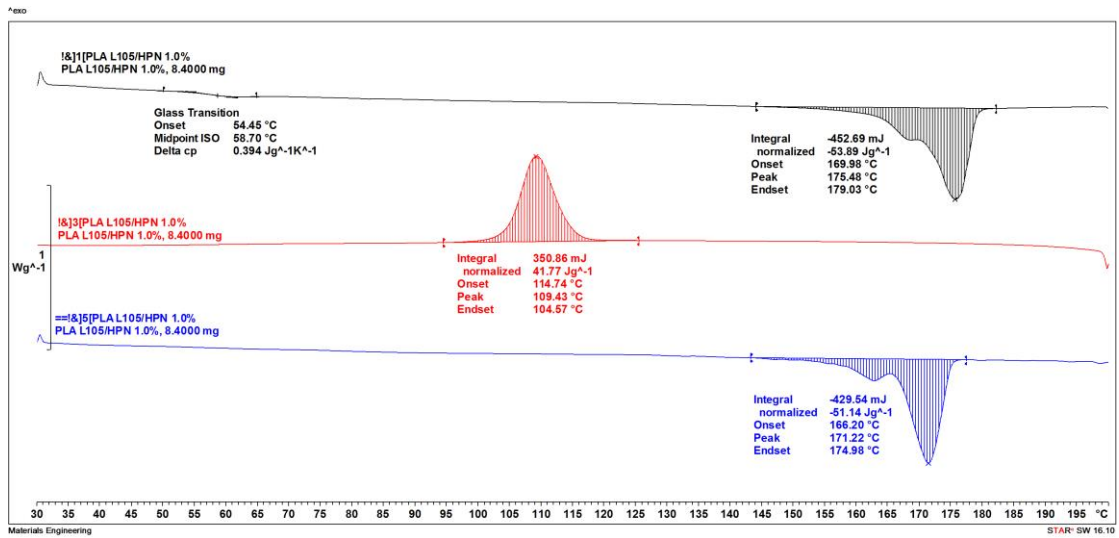
ภาพที่ ก.4 DSC thermogram ของ PLA L105/SSIPAA0.5



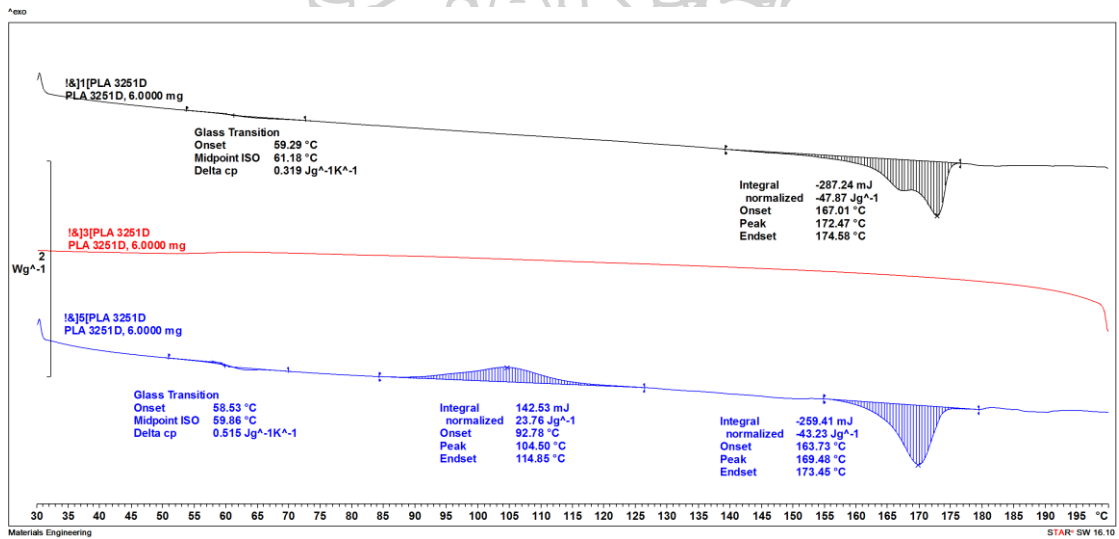
ภาพที่ ก.5 DSC thermogram ของ PLA L105/SSIPa1.0



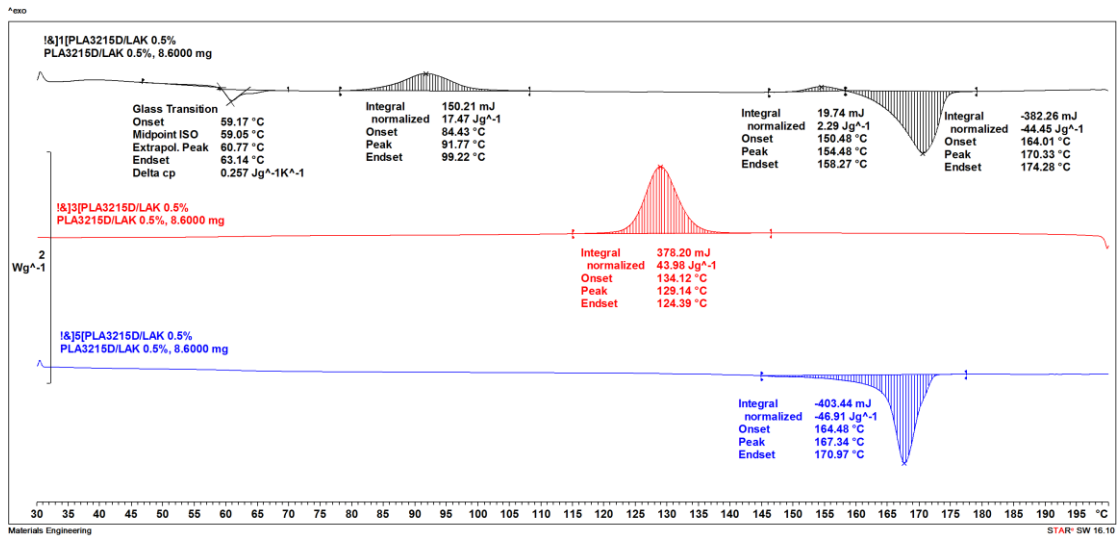
ภาพที่ ก.6 DSC thermogram ของ PLA L105/HPN0.5



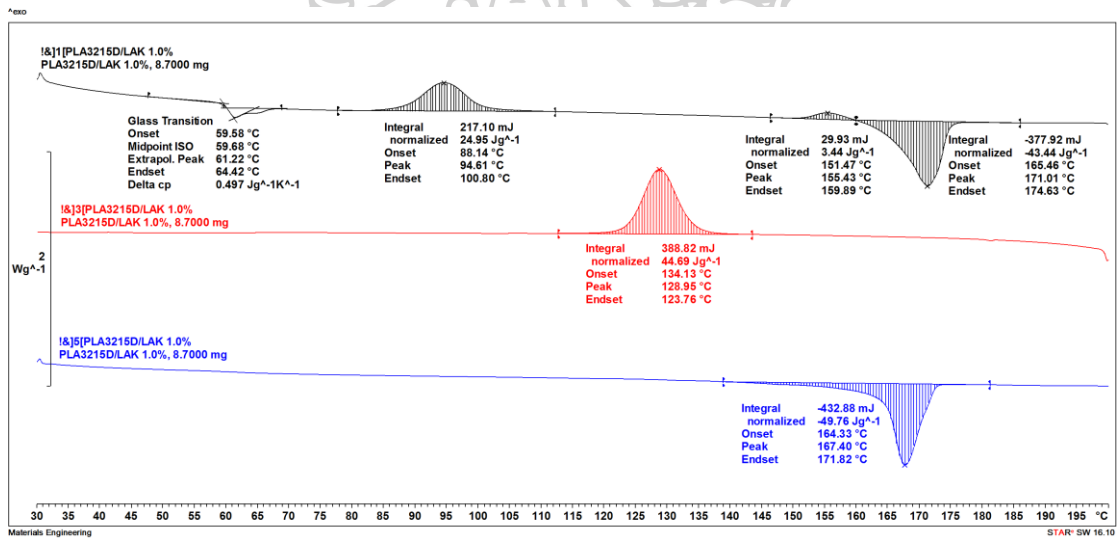
ภาพที่ ก.7 DSC thermogram ของ PLA L105/HPN1.0



ภาพที่ ก.8 DSC thermogram ของ PLA 3251D

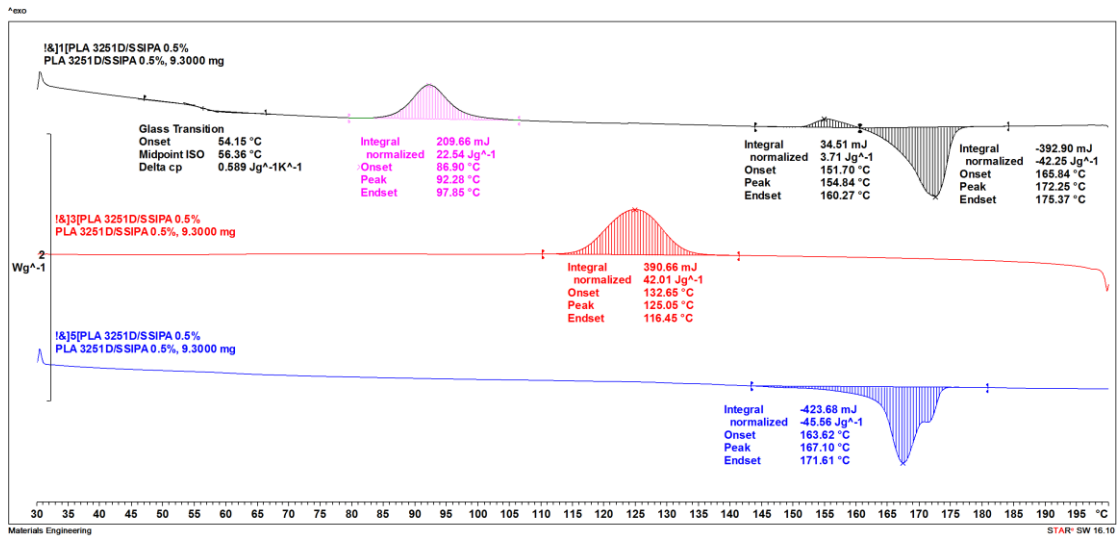


ภาพที่ ก.9 DSC thermogram ของ PLA 3215D/LAK0.5

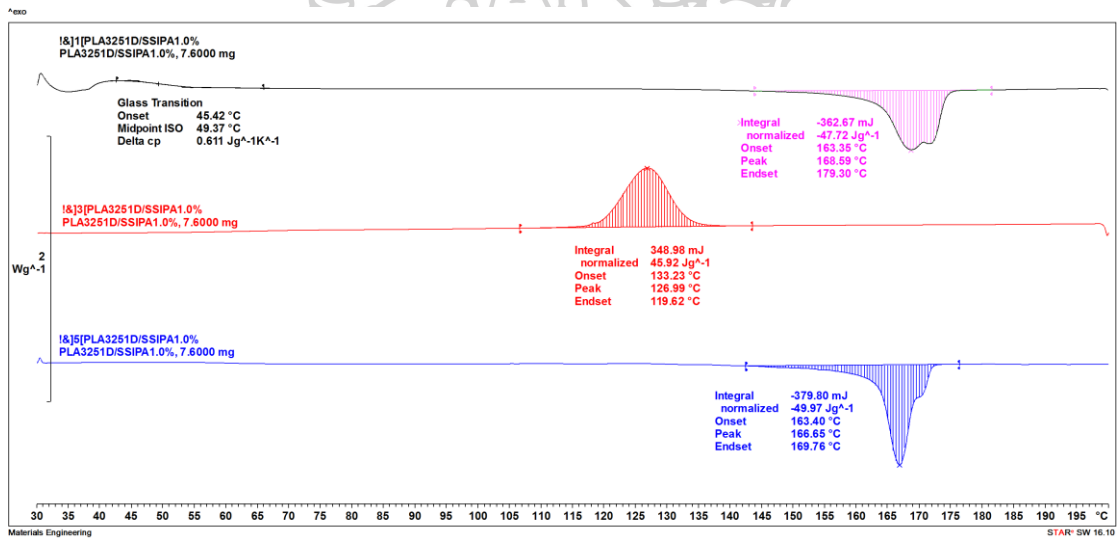


ภาพที่ ก.10 DSC thermogram ของ PLA 3215D/LAK1.0

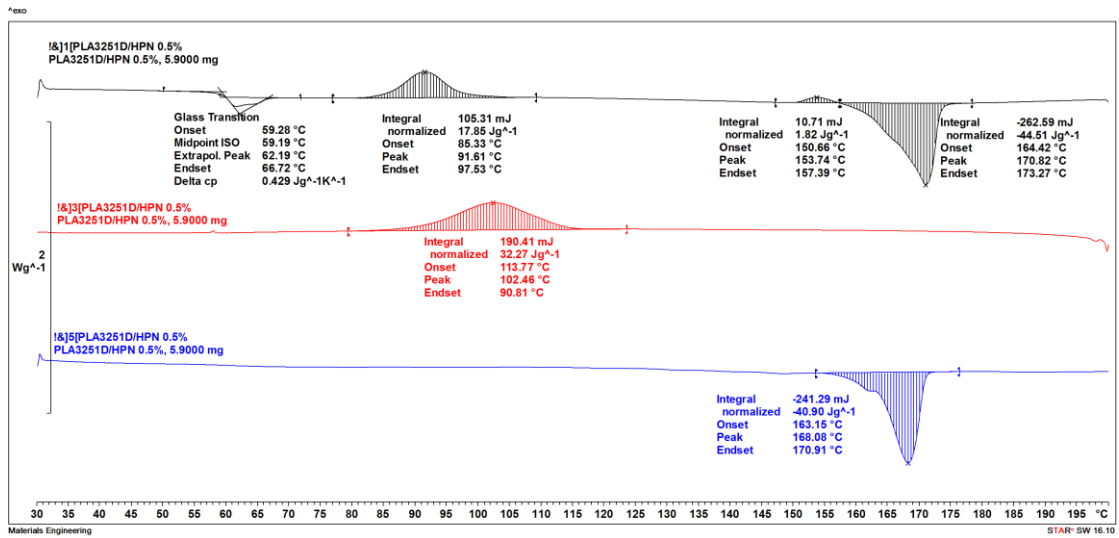




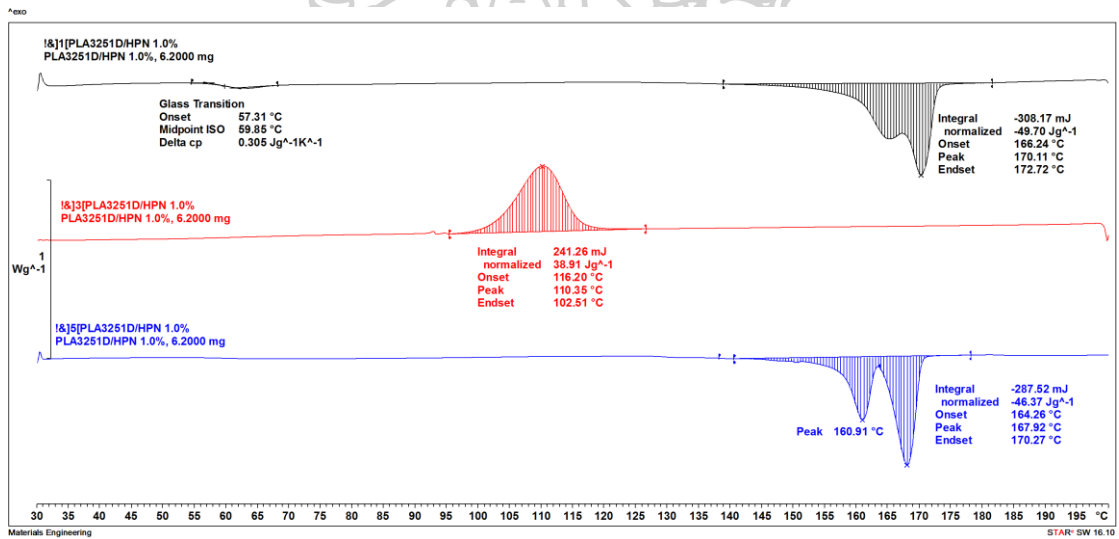
ภาพที่ ก.11 DSC thermogram ของ PLA 3251D/SSIPa0.5



ภาพที่ ก.12 DSC thermogram ของ PLA 3251D/SSIPa1.0



ภาพที่ ก.13 DSC thermogram ของ PLA 3251D/HPN0.5



ภาพที่ ก.14 DSC thermogram ของ PLA 3251D/HPN1.0

ตารางที่ ก.1 แสดงค่าพารามิเตอร์ทางจลศาสตร์การตกผลึกของ PLA L105 ผสมสารก่อผลึกชนิด

Temperature	ln k	k (min <sup>-n</sup> )	n	t <sub>1/2</sub> (min)	crystallization rate (min <sup>-1</sup> )
PLA L105					
105 °C	-3.04	4.79E-02	3.6	2.10	0.48
110 °C	-2.90	5.49E-02	3.5	2.08	0.48
115 °C	-4.43	1.19E-02	3.2	3.52	0.28
120 °C	-6.15	0.21E-02	3.1	6.34	0.16
140 °C	-6.29	0.18E-02	1.4	60.70	0.02
PLA L105/LAK0.5					
135 °C	2.89	181E-01	4.2	0.46	2.17
140 °C	0.39	148E-02	4.4	0.84	1.19
145 °C	-3.85	2.14E-02	4.6	2.14	0.47
150 °C	-8.91	0.01E-04	4.8	5.96	0.17
PLA L105/LAK1.0					
135 °C	2.42	112E-01	4.9	0.57	1.76
140 °C	0.25	128E-02	4.1	0.86	1.16
145 °C	-4.93	0.72E-02	4.6	2.67	0.37
150 °C	-9.73	0.00E-02	4.7	7.36	0.14
PLA L105/SSIPAO.5					
135 °C	-1.83	16.1E-02	4.2	1.41	0.71
140 °C	-4.35	1.29E-02	4.6	2.37	0.42
145 °C	-7.55	0.05E-02	4.7	4.60	0.22
150 °C	-12.86	0.00E-02	4.9	10.47	0.10
PLA L105/SSIPAI.0					
135 °C	-1.17	30.9E-02	4.6	1.19	0.84
140 °C	-3.72	2.41E-02	4.7	2.03	0.49
145 °C	-7.71	0.04E-02	4.9	3.96	0.25
150 °C	-9.70	0.00E-02	4.5	8.01	0.12
PLA L105/HPN0.5					
100 °C	-3.63	2.66E-02	3.5	2.53	0.40
105 °C	-3.11	4.47E-02	3.9	2.01	0.50
110 °C	-3.74	2.38E-02	3.9	2.37	0.42
115 °C	-4.73	0.88E-02	3.6	3.32	0.30
PLA L105/HPN1.0					
100 °C	-3.23	3.96E-02	3.8	2.12	0.47
105 °C	-3.07	4.64E-02	3.8	2.03	0.49
110 °C	-3.69	2.50E-02	3.6	2.51	0.39
115 °C	-4.21	1.49E-02	2.9	3.76	0.26

ตารางที่ ก.2 แสดงค่าพารามิเตอร์ทางจลศาสตร์การตกผลึกของ PLA 3251D ผสมสารก่อผลึก

Temperature	ln k	k (min <sup>-n</sup> )	n	t <sub>1/2</sub> (min)	crystallization rate (min <sup>-1</sup> )
PLA 3251D					
105 °C	-5.74	0.32E-02	3.4	4.91	0.20
110 °C	-5.18	0.56E-02	3.0	5.00	0.20
115 °C	-6.73	11.9E-02	3.2	7.33	0.14
120 °C	-2.47	8.43E-02	1.2	5.64	0.18
130 °C	-8.01	0.03E-02	1.8	65.21	0.02
PLA 3251D/LAK0.5					
125 °C	-0.29	74.6E-02	3.9	0.98	1.02
130 °C	-1.10	33.4E-02	4.5	1.18	0.85
135 °C	-3.05	4.72E-02	4.6	1.78	0.56
140 °C	-7.03	0.08E-02	4.8	4.01	0.25
PLA 3251D/LAK1.0					
125 °C	-1.90	15.0E-02	3.5	1.55	0.65
130 °C	-2.23	10.7E-02	3.7	1.65	0.61
135 °C	-3.93	1.96E-02	4.2	2.32	0.43
140 °C	-7.08	0.08E-02	4.4	4.55	0.22
PLA 3251D/SSIPAO.5					
125 °C	-3.15	4.27E-02	4.1	1.99	0.50
130 °C	-3.75	2.35E-02	4.1	2.30	0.44
135 °C	-5.61	0.36E-02	4.3	3.34	0.30
140 °C	-8.77	0.01E-02	4.7	5.97	0.17
PLA 3251D/SSIPAA1.0					
125 °C	-2.35	9.51E-02	4.0	1.65	0.61
130 °C	-3.39	3.38E-02	4.1	2.07	0.48
135 °C	-5.17	0.56E-02	4.4	2.98	0.34
140 °C	-7.88	0.03E-02	4.5	5.36	0.19
PLA 3251D/HPN0.5					
100 °C	-8.05	0.03E-02	3.9	7.01	0.14
105 °C	-6.62	0.13E-02	3.3	6.83	0.15
110 °C	-5.89	0.27E-02	3.4	5.02	0.20
115 °C	-7.21	0.07E-02	3.5	7.20	0.14
PLA 3251D/HPN1.0					
100 °C	-7.13	0.08E-02	3.8	5.84	0.17
105 °C	-6.00	0.24E-02	3.7	4.49	0.22
110 °C	-5.26	0.52E-02	3.1	4.83	0.21
115 °C	-5.97	0.25E-02	3.4	5.26	0.19

### ภาคผนวก ข : แสดงตัวอย่างการคำนวณ

ข-1 การคำนวณร้อยละผลได้ของการสังเคราะห์ (%yield)

ร้อยละผลได้ของการสังเคราะห์คำนวณได้ตามสมการที่ ข.1

$$\%yield = \frac{\text{น้ำหนักสารผลิตภัณฑ์}}{\text{น้ำหนักสารตั้งต้น} \times \text{ความบริสุทธิ์}} \times 100 \quad \text{สมการที่ ข.1}$$

ตัวอย่าง เช่นในงานวิจัยนี้ น้ำหนักสารตั้งต้นที่ใช้ คือ 27.6 กรัม ความบริสุทธิ์ 89% และได้ผลิตภัณฑ์ คือ 16.4 กรัม จะพบว่า

$$\%yield = \frac{16.4}{27.6 \times 0.89} \times 100 = 66.7\%$$

ข-2 การคำนวณปริมาณผลึก (%X<sub>c</sub>)

ปริมาณของสามารถคำนวณได้ตามสมการ ข.1

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{w_{PLA} \times \Delta H_m} \quad \text{สมการที่ ข.2}$$

โดยค่า  $\Delta H_{cc}$  คือเอนทาลปีที่ใช้ในการตกผลึกขณะให้ความร้อน,  $\Delta H_m$  คือเอนทาลปีที่ใช้ในการหลอมผลึกซึ่งได้จากการทดสอบ DSC,  $w_{PLA}$  คือสัดส่วนของ PLA และ  $\Delta H_m^0$  คือเอนทาลปีที่ใช้ในการหลอมผลึกของ PLA ที่มีปริมาณผลึก 100% ซึ่งมีค่าเท่ากับ 93.7 จูลต่อกรัม [7]

ตัวอย่าง เช่นการคำนวณปริมาณผลึกของ L105/SSIPAO.5 จาก DSC thermogram ในภาพที่ ก.4

โดยมี  $\Delta H_m = 52.15 \text{ j/g}$  และไม่ปรากฏพีค  $\Delta H_{cc}$  และมีสัดส่วนของ PLA = 0.995 จะพบว่า

$$\%X_c = \frac{52.15}{0.995 \times 93.7} = 55.94\%$$

### ข-3 การคำนวณประสิทธิภาพของการเป็นสารก่อผลึก

ค่าประสิทธิภาพการก่อผลึกสามารถคำนวณได้ตามสมการ ข.3

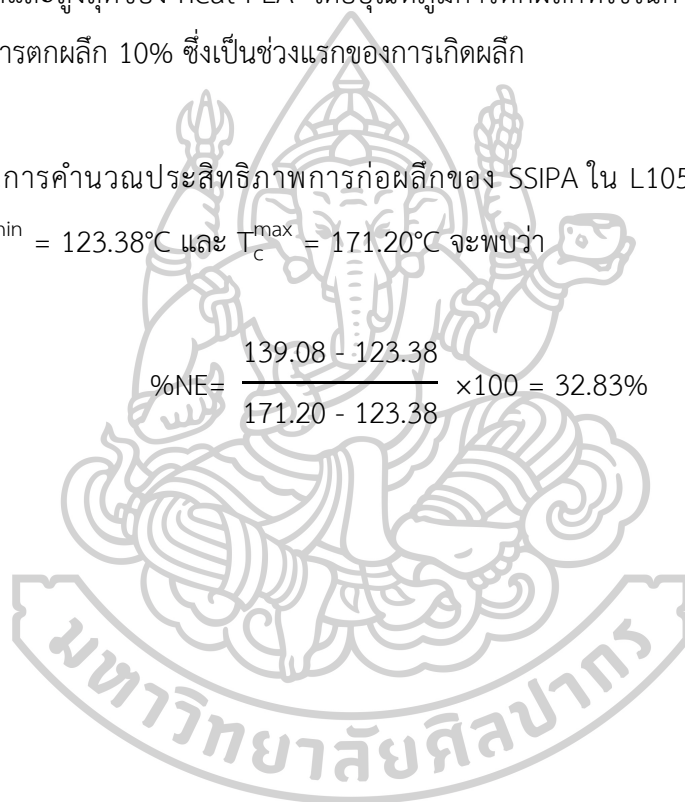
$$\%NE = \frac{T_c - T_c^{\min}}{T_c^{\max} - T_c^{\min}} \times 100$$

สมการที่ ข.3

โดย  $T_c$  คืออุณหภูมิตกผลึกของ PLA ผสมสารก่อผลึก,  $T_c^{\min}$  และ  $T_c^{\max}$  คืออุณหภูมิตกผลึกต่ำสุดและสูงสุดของ neat PLA โดยอุณหภูมิการตกผลึกที่ใช้ในการศึกษาจะใช้อุณหภูมิที่เกิดการตกผลึก 10% ซึ่งเป็นช่วงแรกของการเกิดผลึก

ตัวอย่าง เช่นการคำนวณประสิทธิภาพการก่อผลึกของ SSIPA ใน L105/SSIPA0.5 โดยมี  $T_c = 139.08^{\circ}\text{C}$ ,  $T_c^{\min} = 123.38^{\circ}\text{C}$  และ  $T_c^{\max} = 171.20^{\circ}\text{C}$  จะพบว่า

$$\%NE = \frac{139.08 - 123.38}{171.20 - 123.38} \times 100 = 32.83\%$$

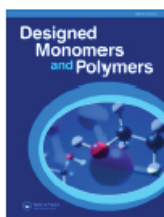




### ภาคผนวก ค : การนำเสนอผลงาน

มีการนำเสนอผลงานวิชาการในงาน The Joint International Conference on Applied Physics and Materials Applications & Applied Magnetism and Ferroelectrics (ICAPMA-JMAG-2021) ในหัวข้อเรื่อง Effect of Synthesized Sulfonate Derivatives as Nucleating Agents on Crystallization Behavior of Poly(lactic acid) ในวันที่ 1-4 ธันวาคม 2564





## Effect of synthesized sulfonate derivatives as nucleating agents on crystallization behavior of poly(lactic acid)

Pasawat Jongpanya-Ngam, Rattikarn Khankrua, Manus Seadan & Supakij Suttiruengwong

To cite this article: Pasawat Jongpanya-Ngam, Rattikarn Khankrua, Manus Seadan & Supakij Suttiruengwong (2022) Effect of synthesized sulfonate derivatives as nucleating agents on crystallization behavior of poly(lactic acid), *Designed Monomers and Polymers*, 25:1, 115-127, DOI: [10.1080/15685551.2022.2072697](https://doi.org/10.1080/15685551.2022.2072697)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/15685551.2022.2072697>



© 2022 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group.



Published online: 06 May 2022.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 351



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

## Effect of synthesized sulfonate derivatives as nucleating agents on crystallization behavior of poly(lactic acid)

Pasawat Jongpanya-Ngam<sup>a</sup>, Rattikarn Khankrua<sup>b</sup>, Manus Seadan<sup>c</sup> and Supakij Suttiruengwong<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, Thailand; <sup>b</sup>Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Rattanakosin, Nakhon Pathom, Thailand; <sup>c</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakhon Pathom, Thailand

### ABSTRACT

The improvement of the crystallization of poly(lactic acid) (PLA) is one of the key areas to allow PLA to perform better at higher temperature and load bearing. Due to its slow crystallization rate, either organic or inorganic nucleating agents (NAs) can be used to improve the crystallization rate of PLA. In the case of organic NAs, aromatic sulfonate salt and bisamide compounds are promising ones because they can control better clarity. The aim of this work was to study the crystallization behavior of PLA using as-synthesized dimethyl 5-sulfoisophthalate sodium salt (SSIPA) as a nucleating agent in comparison with the commercial sulfonate salt (LAK-301). Two grades of PLA (PLA L105 and PLA 3251D) were used in this study. PLA samples were prepared by internal mixer and compression molding. All samples were investigated by DSC and POM. The results from DSC showed that after introducing the nucleating agents into PLA, the crystallinity in all samples was improved. The highest crystallinity at 57.48% was obtained from PLA L105/SSIPA1.0. Isothermal crystallization kinetics showed the improvement in overall crystallization rate of PLA with nucleating agents. The lowest half time crystallization obtained was 1.19 min for PLA L105/SSIPA1.0 at 135 °C. The results from POM indicated the substantial increase of the nucleus density and smaller spherulite size upon adding nucleating agents.

### ARTICLE HISTORY

Received 28 February 2022  
Accepted 28 April 2022

### KEYWORDS


Poly (lactic acid);  
crystallization; nucleating  
agent; aromatic sulfonate;  
transparency

### 1. Introduction

Poly(lactic acid) (PLA) is one of the most widely used and the highest production capacity bioplastics in 2020 among those biodegradable plastics [1]. PLA is a renewable resource-based polymer that possesses good mechanical properties, processability, transparency, and biocompatibility [2]. Using PLA in the required compostable products is a good fit for the circular economy model, where the end-of-life can provide an organic recycling. Although PLA is now a major share in the compostable plastic category, it is not cheap and still needs to be improved in terms of working temperature and heat resistance. One of the major drawbacks of PLA is the slow crystallization rate which was very slow compared to commercial polymer; hence, PLA was almost amorphous after the process [3].

In order to solve this problem, there are some existing strategies to increase the crystallinity of PLA. One of them is the use of nucleating agents (NAs), which provide the nucleus site for the polymer, thus increasing nucleus density and crystallization rate of polymer [4]. Although the mechanism of each nucleating agent on

polymers are different and not well understood, it is believed that it was induced from the molecular interaction between polymer and the surface of nucleating agents [3] and several researches reported the increase of crystallization rate with the use of different nucleating agents. Many kinds of nucleating agents have been reported in literatures for both organic and inorganic nucleating agents talc [5], hydrazide compound [6], calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) [7], bisamide [8,9], sulfonate derivative [4,10,11], etc. Our research group has studied various organic nucleating agents based on the unsaturated bisamide compounds [8,9]. Khwanpipat T. et al. [8] synthesized the unsaturated N'N Ethylene bis(10-undecenamides) (EBU) together with peroxide as a nucleating agent for PLA. With 0.5 wt% of EBU, the half time crystallization of PLA reduces from 4.60 to 1.96 min at 110 °C. Apart from the bisamide compounds, other potential compounds reported as a nucleating agent for PLA was the sulfonate derivatives. Nagarajan, V. and his group [4] studied the effect of LAK-301, the commercial sulfonate derivative, as nucleating agent for PLA found that with 0.75 wt% half time crystallization of PLA reduces from 60.8 to 1.8 min at 140 °C. Many

**CONTACT** Supakij Suttiruengwong  [suttiruengwong\\_s@su.ac.th](mailto:suttiruengwong_s@su.ac.th)  Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, Thailand

© 2022 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group.  
This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

researches [4,10,11] have reported that successful increase of crystallization rate of PLA with sulfonate derivatives as a nucleating agent.

In this work, it was aimed to synthesize the sulfonate derivatives according to Oster, T. and his colleagues [12] and investigate the crystallization behavior of as-synthesized compounds. The chemical structure was similar to that used commercially except the cation of sulfonate salts. Two grades of PLA were selected to evaluate the nucleating agent performance. As-synthesized sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA) was compared to potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate, in terms of the crystallization kinetics and the spherulite sizes and nucleus density of PLA.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

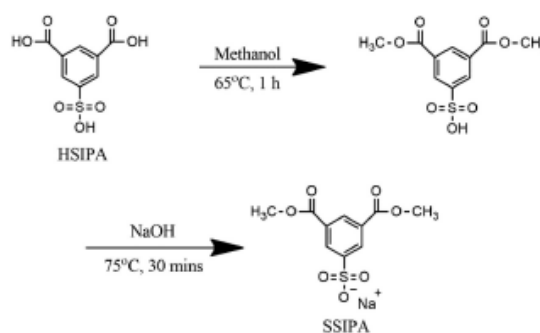
PLA Luminy L105, injection grade with D-lactide content lower than 1% (melt flow index (MFI): 30 g/10 min (2.16 kg 190 °C) were kindly supplied by Total Corbion PLA Co. Ltd., Thailand. PLA Ingeo 3251D, injection grade with 1.4% D-lactide content (MFI: 35 g/10 min (2.16 kg 190°C) was purchased from NatureWorks LLC, USA. Potassium dimethyl 5-sulfoisophthalate (also known as LAK-301) from Takemoto Oil & Fat Co., Japan was used as received. 5-sulfoisophthalic acid (HSIPA) was purchased from Wako Pure Chemical Industries Ltd. Methanol, Glacial acetic acid and Sodium hydroxide was obtained from RCI Labscan Ltd., Thailand.

### 2.2. Synthesis of sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA)

Oster, T. and his co-workers were invented various method to synthesize metal salts of dialkyl ester of 5-sulfoisophthalic acid through esterification reaction and reaction with salts. One of them was sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate [12]. As shown in Scheme 1, 27.6 g of 5-sulfoisophthalic acid (HSIPA) and 50 g of methanol were added into 250 ml three-necked round bottom flask at ambient temperature and then reflux at 65 °C for 1 hour. In another three-necked round bottom flask, 60 g of DI water, 6.6 g of glacial acetic acid and 8.2 g of sodium hydroxide (50% aqueous) were added and stirred at 70 °C for 1 hour. After 1 hour, cool the first flask down to 25–30 °C and then drop into latter flask over 10 minutes. The product slurry was stirred at 75 °C for 30 minutes then cool down to 25 °C, product then filter with cold DI water (0–5 °C) then dried in vacuum overnight to obtained white fine powder product that is the sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA) (16.67 g, yield 60.3%).

### 2.3. Sample preparation

PLA and nucleating agents were first dried at 60 °C for 24 h and then blended in an internal mixer (MX105-D40L50, Charoentut Model, Charoentut, Co. Ltd., Samutprakarn, Thailand) at 190°C and 60 rpm for 10 min. After mixing, grounded PLA samples were compressed at 190 °C into thin film for polarized optical microscope (POM) study with thickness of around 100 µm, with 4 min preheat time and 1 min compression time. Table 1 showed the contents of nucleating agents added to PLA.



Scheme 1. Synthesis of SSIPA.



Table 1. Composition of PLA sample.

Sample	Content of substance (%)			
	PLA L105	PLA 3251D	LAK-301	SSIPA
L105	100.0	-	-	-
L105/LAK0.5	99.5	-	0.5	-
L105/LAK1.0	99.0	-	1.0	-
L105/SSIPAO.5	99.5	-	-	0.5
L105/SSIPAI.0	99.0	-	-	1.0
3251D	-	100.0	-	-
3251D/LAK0.5	-	99.5	0.5	-
3251D/LAK1.0	-	99.0	1.0	-
3251D/SSIPAO.5	-	99.5	-	0.5
3251D/SSIPAI.0	-	99.0	-	1.0

## 2.4. Characterization

### 2.4.1. Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC measurements were carried out using METTLER TOLEDO, DSC1 STAR instrument under a nitrogen atmosphere with the sample weight in range of 6–10 mg. Non-isothermal DSC was performed under heat-cool-heat cycle with temperature range of 30 to 200 °C and heating/cooling rate of 5 °C/min. For an isothermal study, the sample was first heated to 200 °C with heating of 15 °C/min and hold for 5 min to guarantee a total amorphous state, then sample was rapidly cooled with cooling rate 40 °C/min and hold at the desired temperature for 20 min. For neat PLA at high temperature were held for 3 h.

### 2.4.2. Polarized optical microscope (POM)

POM was performed to study spherulite morphology by polarized optical microscope OPTIKA B-600 MET equipped with digital camera and Linkam THMS-600 hot stage. The sample was heated to 200 °C with heating rate of 15 °C/min and held for 10 min before being quickly cooled to 130 °C for neat PLA and 140 °C for PLA with nucleating agents to study the isothermal crystallization.

### 2.4.3. X-ray diffraction (WAXD)

XRD samples were prepared by compression molding into disc samples with diameter of 1 inch and thickness of 2 mm. The samples were analyzed with X-ray diffractometer (LabX XRD-6100, Shimadzu, Bare Scientific Co. Ltd., Bangkok, Thailand) using Cu K $\alpha$  radiation source (30 kV, 20 mA) with the 2 $\theta$  angle range of 2–50° and the scanning rate of 12°/min.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Synthesis and characterization of SSIPA

In this work, an organic nucleating agent was prepared according to T. Oster et al. method [12]. 5-sulfoisophthalic acid (HSIPA) and methanol were reacted through

esterification reaction under 65°C for 60 min. The carboxylic group of HSIPA reacted with methanol and obtained 1,3-dimethyl 5-sulfoisophthalate. Then, sodium hydroxide was added and reacted with this intermediate under 75°C for 30 min, and finally obtained sodium dimethyl 5-sulfoisophthalate (SSIPA) as shown in Scheme 1.

In order to confirm the chemical reaction after synthesized, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR and EDS techniques were performed. Figure 1 illustrated the FTIR spectra of HSIPA and SSIPA. HSIPA showed characteristic peak around 3393 cm<sup>-1</sup> that belonged to O-H stretching of carboxylic group in its structure. Meanwhile, SSIPA showed peaked 3065 cm<sup>-1</sup>, which was assigned to C-H stretching from ester after esterification with methanol. Both spectra showed the peaks at around 1733, 1242 and 755 cm<sup>-1</sup>, which belonged to C=O stretching, S=O stretching and C-H aromatic, respectively, which existed in both substances.

Figure 2 showed <sup>1</sup>H NMR spectrum of SSIPA with the signals at 8.69 and 8.59 ppm, which were attributed to the aromatic proton H<sub>a</sub> and H<sub>b</sub> in benzene ring, respectively. Signal at 3.98 ppm belonged to ester proton (-OCH<sub>3</sub>). The integral ratio of the signals at 8.69, 8.59, and 3.98 ppm were 1:2:6, which was in good agreement with SSIPA structure.

Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) was also performed to confirm the successful reaction of sodium and the atomic ratio of synthesized substance as depicted in Figure 3. Table 2 showed the element concentration. The ratio between C, O, Na, and S atom was found to be about 10:7:1:1, which clearly confirmed the number of atoms in SSIPA structure. From these results, it confirmed the chemical reactions that were discussed before as well as demonstrated the successful synthesis of SSIPA from the reaction of HSIPA, methanol, and sodium hydroxide.

### 3.2. Non-isothermal DSC

The effect of nucleating agents on thermal characteristics of PLA was showed in Table 3. PLA is one of the compostable polymers known for its slow crystallization rate and low crystallinity [3]. Figure 4(a) and Figure 5(a) illustrated DSC thermogram at cooling cycle of PLA grade L105 and 3251D respectively. As expected, the crystallization peak did not observe during the cooling cycle in both PLA grades. This indicated that, in neat PLA, polymer chains were unable to rearrange and crystallize below the melt temperature, indicating that PLA had the slow crystallization rate. The crystallization peak in cooling cycle of both PLA grades appeared when applying with nucleating agents. This result indicated the

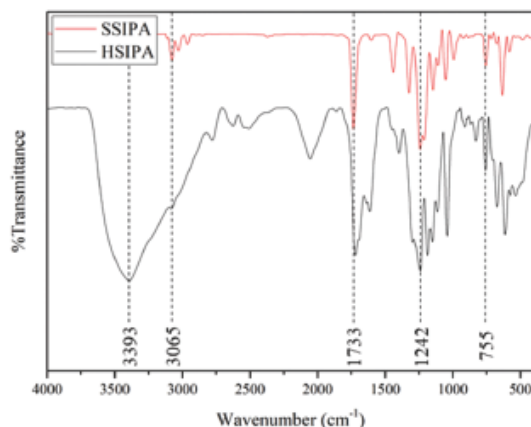


Figure 1. FTIR spectra of HSIPA and SSIPA.

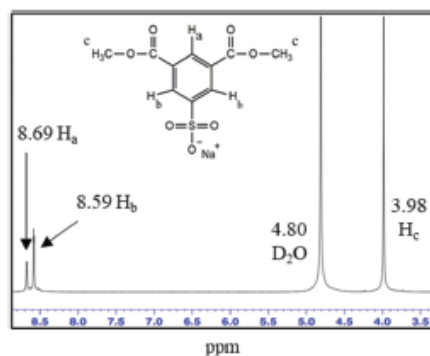


Figure 2.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of SSIPA.

improved crystallization of PLA during cooling cycle after obtained nucleating agent which provided nucleation site during crystallization periods. Figure 4(b) and Figure 5(b) show DSC thermogram at second heating cycle of PLA grade L105 and 3251D. The cold crystallization peak disappeared after introducing nucleating agents into both PLA grade. These phenomena supported that LAK and SSIPA acted as a potential nucleating agent for both PLA grades.

In general, the addition of the nucleating agents could decrease the nucleation energy barrier and initiate the crystallization at higher temperatures when cooling. When compared two types of PLA, PLA L105 with similar

nucleating agent types and contents showed higher crystallization temperature. The increase in the crystallization temperature might be from many different reasons. This may due to the effect of different D-lactide content in these PLA types. Since PLA L105 (less than 1%) possessed lower D-lactide content than PLA 3251D (1.4%). The addition of PDLA was also another reason. Shi, X. and his co-workers [13] studied the effect of stereo complex on crystallization behavior of PLA. After adding PDLA to PLLA, the crystallization temperature of non-isothermal DSC increased. However, in this study, no PDLA was added. If the stereo complex were to form, it would be observed at the temperature above 210 °C [8,13]. In term of nucleating agent types, addition of LAK showed slightly higher crystallization temperature when compared with SSIPA in both PLA types. This should be due to the effect of the difference in the cation salt at the sulfonate group among these nucleating agents. In addition, the difference nucleating agent content slightly affected the crystallization temperature of PLA. PLA L105 with nucleating agent tended to increase with increasing nucleating agent contents in both LAK and SSIPA. However, this phenomenon did not occur in the case of PLA 3251D.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - i\Delta H_{cc}}{\omega_{PLA}\Delta H_m^0} \quad (1)$$

where  $\Delta H_m$  is the enthalpy of melting (J/g),  $\Delta H_{cc}$  is the enthalpy of cold crystallization (J/g),  $\omega_{PLA}$  is the weight fraction of PLA and  $\Delta H_m^0$  is the enthalpy of total crystalline melting of PLA (93.7 J/g) [4].



**Table 2.** Element concentration of SSIPA from EDS.

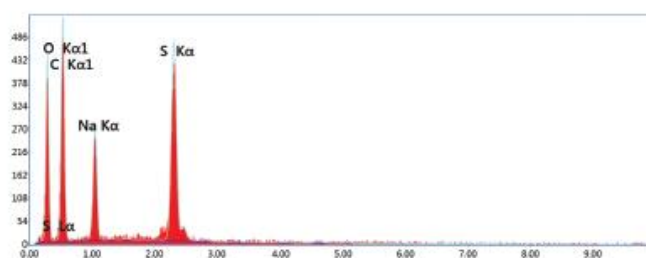
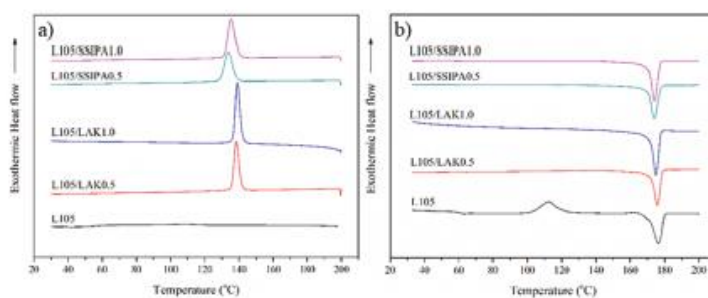
Element	Atomic (%)
C	52.80
O	35.08
Na	5.80
S	6.32

The percentage crystallinity ( $\%X_c$ ), was calculated from equation (1). Since the selected PLA L105 and 3251D had high stereochemical purity ( $\geq 99\%$  L-isomer), it was expected to have high crystallinity to start with. Both were used for injection molding. The increase crystallinity of both grades would ease the processing time and final properties of the production. From Table 3, it could be seen that both PLA grades possessed the percentage crystallinity of 16.68% and 20.78% for neat PLA L105 and neat PLA 3251D respectively. In our study for all neat PLA grades, it should be noted that high cold crystallization enthalpy was observed and disappeared when nucleating agents were added. The addition of nucleating agent could promote the crystallization of PLA, resulting in an

**Table 3.** Thermal characteristics of PLA and with nucleating agents.

Sample	Cooling			Second heating		
	$T_c$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\%X_c$
Neat PLA L105	-	111.48	33.16	175.21	48.79	16.68
PLA L105/LAK0.5%	138.75	-	-	177.03	51.08	54.51
PLA L105/LAK1.0%	139.38	-	-	173.81	58.34	62.26
PLA L105/SSIPA0.5%	134.01	-	-	172.78	52.15	55.66
PLA L105/SSIPA1.0%	135.78	-	-	172.84	53.86	57.48
Neat PLA 3251D	-	104.50	23.76	169.48	43.23	20.78
PLA 3251D/LAK0.5%	129.14	-	-	167.34	46.91	50.06
PLA 3251D/LAK1.0%	128.95	-	-	167.40	49.76	53.11
PLA 3251D/SSIPA0.5%	126.05	-	-	167.10	45.56	48.62
PLA 3251D/SSIPA1.0%	126.99	-	-	166.65	49.97	53.33

increased degree of crystallinity in all cases. The effect of different nucleating agent content on crystallinity of both PLA also observed in this work.  $\%X_c$  of PLA after applying with nucleating agent tended to increase with increasing nucleating agent contents. This similar results were also observed by Nagarajan et al. [4], who studied an organic aromatic sulfonate compound (LAK) as a nucleating agent for PLLA. They found that the

**Figure 3.** EDS spectrum of SSIPA.**Figure 4.** DSC thermograms of PLA L105 with and without nucleating agents on a) cooling and b) second heating cycle.

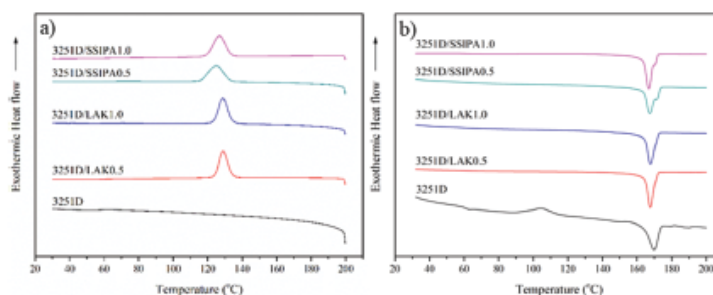


Figure 5. DSC thermograms of PLA 3251D with and without nucleating agents on a) cooling and b) second heating cycle.

addition of 0.25 wt% LAK increased the crystallinity of PLLA from 10% (neat PLLA) to 45%. Additionally, the crystallization mechanism for such compound was not well understood and required more studies.

### 3.3. Isothermal DSC

The isothermal crystallization behavior of PLA with nucleating agents was investigated at a range of temperature between 135–150 °C for PLA L105 and 125–140 °C for PLA 3251D, temperature was taken from the crystallization temperature of each PLA with nucleating agents. For neat PLA, the crystallization temperature in the range of 105–120 °C were suggested by S.C. Schmidt and his group [3]. Thus, the cold crystallization temperature was used in this study.

A simple way to study the isothermal crystallization was the evaluation of the relative crystallinity ( $X_t$ ) as a function of time at different crystallization

temperatures. Relative crystallinity was expressed as the ratio of the area of the crystallization time to the total area of exotherm peak [4].

$$X_t = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^{\infty} (dH/dt) dt} \quad (2)$$

Where  $dH/dt$  is the rate of heat flow during the crystallization process at time  $t$ .

Figure 6(a,b) showed the relative crystallinity of PLA, at the optimum investigated temperature, with time. At dash line, about 1–2% crystallinity or the nucleation step, it was seen that the induction time of nucleation step decreased after introducing nucleating agent into PLA. Also, from the curve, it was obvious that LAK had lower induction time than SSIPA. The induction time of PLA with LAK 0.5 wt% was higher than 1.0 wt% for PLA L105 but lower in the case of PLA 3251D.

For SSIPA, 1.0 wt% of nucleating agent exhibited lower induction time in both PLA. When comparing two types of PLA with same kind and content of nucleating agent, PLA

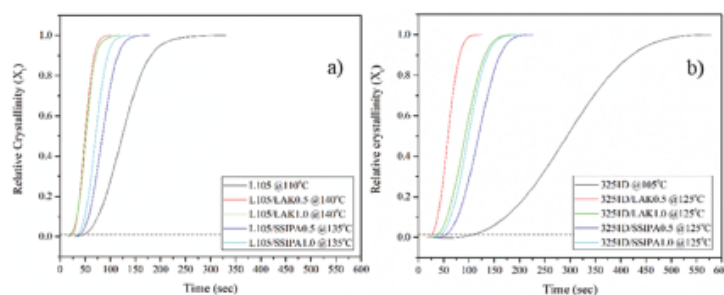


Figure 6. Relative crystallinity of PLA and PLA with nucleating agents a) L105 and b) 3251D.

**Table 4.** Isothermal crystallization kinetics parameters of PLA L105.

Temperature	k (min <sup>-n</sup> )	n	t <sub>1/2</sub> (min)
PLA L105			
110 °C	0.05	3.46	2.07
140 °C	0.00	1.44	60.70
PLA L105/LAK0.5			
135 °C	18.06	4.21	0.46
140 °C	1.47	4.35	0.84
145 °C	0.02	4.57	2.13
150 °C	0.00	4.78	5.96
PLA L105/LAK1.0			
135 °C	11.22	4.94	0.56
140 °C	1.28	4.14	0.86
145 °C	0.00	4.64	2.67
150 °C	0.00	4.68	7.36
PLA L105/SSIPA0.5			
135 °C	0.16	4.23	1.41
140 °C	0.01	4.62	2.36
145 °C	0.00	4.70	4.60
150 °C	0.00	4.32	10.46
PLA L105/SSIPA1.0			
135 °C	0.30	4.59	1.19
140 °C	0.02	4.73	2.03
145 °C	0.00	4.83	3.96
150 °C	0.00	4.48	8.01

L105 had slightly lower induction time than PLA 3251D. We can also observe the growth rate of crystallization from slope of the curve, which was found that the slope increased after introducing nucleating agent into PLA. This indicated that the growth rate of crystallization of PLA was increased. We can clearly observe that PLA with LAK have higher slope than SSIPA. The effect of content of nucleating agent exhibited differently; PLA with 0.5 wt% of LAK had higher slope than 1.0 wt% but PLA with 1.0 wt% of SSIPA showed higher slope than 0.5 wt%. Upon comparison between two types of PLA with same kind of nucleating agent, PLA L105 had higher slope than PLA 3251D.

Generally, Avrami theory was used to explain and analyze the isothermal crystallization kinetics parameters. Avrami method relates relative crystallinity and time by the equation (3), which can be rewritten into equation (4)

$$1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad (3)$$

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = n \ln(t) + \ln(k) \quad (4)$$

Where  $k$  is the crystallization rate constant (include nucleation and growth rate) and  $n$  is the Avrami exponent, which depends on crystal growth dynamic, nucleation type and crystal geometry [14].

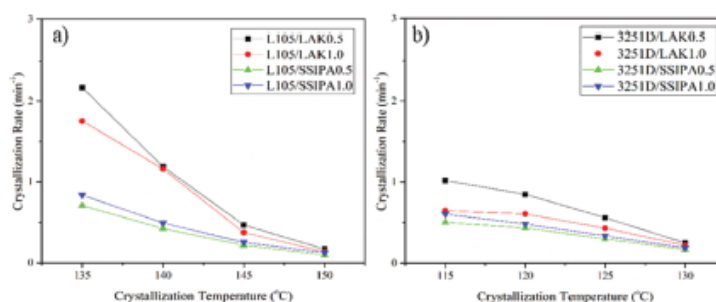
The double log plot showed the deviation from linearity on beginning and ending of crystallization caused by the initial and secondary crystallization, which occurred because of the completion of the crystal [15]. Thus, the value in the range of 20–80% of relative crystallinity was used to fit the equation to obtain  $n$  and  $k$  value.

From Tables 4 and 5,  $n$  values of neat PLA at lower temperature were in the range of 3.4–3.8, which indicated that crystals were mainly growth in three dimensions with heterogenous nucleation. At higher temperature, the temperatures were chosen from crystallization temperature peak of PLA with nucleating agent,  $n$  value in range of 1.4–1.8, which indicated that two-dimensional crystal growth with heterogenous nucleation was favored. After introducing nucleating agent,  $n$  value increased to 4. This indicated that crystals growth in three dimensions with homogenous nucleation are favored.

Crystallization kinetics was discussed based on half time crystallization ( $t_{1/2}$ ), time used to achieve 50% crystallinity, which was calculated by the equation (5)

$$t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n} \quad (5)$$

The calculated  $t_{1/2}$  was showed in Tables 4 and 5. For PLA with nucleating agents, the half time crystallization tended to increase with increasing crystallization temperature. PLA with LAK showed lower half time crystallization than SSIPA when compared with the same

**Figure 7.** Crystallization rate of PLA and PLA with nucleating agents a) L105 and b) 3251D.

nucleating agent content and crystallization temperature. PLA L105 showed lower half time crystallization than PLA 3251D with same content and nucleating agent. This might due to the stereo complex that have been mentioned in previous result. Shi, X. and his colleagues [13] also obtained the similar results on isothermal crystallization behavior of PLA with stereo complex. From the investigated content of nucleating agent, PLA with 0.5 wt% of LAK showed lower half time crystallization than 1.0 wt%. But in case of SSIPA, PLA with 1.0 wt% of SSIPA showed lower half time crystallization. Lowest half time crystallization obtained from PLA with SSIPA was 1.19 min at 135 °C for PLA L105/SSIPA1.0 and 1.65 min at 125 °C for PLA 3251D/SSIPA1.0.

The crystallization rate was explained by  $1/t_{1/2}$ , because  $k$  values had in unit of  $\text{min}^{-n}$  and depended on  $n$  value, which also relied on the crystallization temperature. Thus,  $k$  values cannot directly compare. The plotted between  $1/t_{1/2}$  and crystallization temperature were showed in Figure 7. It was found that at higher crystallization temperature, the crystallization rate decreased in all samples. We can also observe that PLA with LAK 0.5 wt% showed higher crystallization rate than LAK 1.0 wt% at same crystallization temperature. The addition of 1.0 wt% of LAK might exceed the maximum contents for crystallization improvement, V. Nagarajan et al. [4] also observed that PLA with 0.75 wt% of LAK exhibited higher crystallization rate than 1.0 wt%. From Table 4 and Figure 7(a), it was found that PLA with 0.5 wt% and 1.0 wt% LAK at 135 °C had higher  $k$  value, crystallization rate and lower half time crystallization. At

isothermal temperature of 135 °C, some crystals have been formed before reaching the investigated temperature from the isothermal crystallization peak. The similar findings were observed by V. Nagarajan and his group [4].

### 3.4. Polarized optical microscope

POM was performed to study the morphology of spherulites. Figure 8 and Figure 9 showed POM images of PLA with and without nucleating agents at different times. As expected, both PLA showed slow crystallization rate as observed by a slow spherulite growth during testing which used 134 and 124 minutes for full growth of PLA L105 and 3251D crystals, respectively as illustrated in Figure 8(a) and Figure 9(a). After introducing the nucleating agent into PLA, it was also clearly seen that the nucleus density was substantially increased whereas the spherulite sizes were dramatically decreased times for fully crystal growth in both nucleating agent system dramatically decreased. PLA with LAK show higher crystallinity compared with PLA with SSIPA at the simultaneous time indicates that PLA with LAK have higher crystallization rate which is agreeable with the isothermal DSC results.

The effect of nucleating agents on nucleus density of PLA was discussed. From Figure 10 illustrated nucleus density of PLA and PLA with nucleating agents, the PLA L105 and PLA 3251D showed low nucleus density at 23.82 and 26.46  $\text{N}/\text{mm}^2$ , respectively. When nucleating agents were applied, it was

Table 5. Isothermal crystallization kinetics parameters of PLA 3251D.

Temperature	$k$ ( $\text{min}^{-n}$ )	$n$	$t_{1/2}$ (min)
PLA 3251D			
105 °C	0.00	3.37	4.90
130 °C	0.00	1.83	65.21
PLA 3251D/LAK0.5			
125 °C	0.74	3.90	0.98
130 °C	0.33	4.48	1.17
135 °C	0.04	4.64	1.78
140 °C	0.00	4.79	4.01
PLA 3251D/LAK1.0			
125 °C	0.14	3.72	1.54
130 °C	0.10	3.84	1.64
135 °C	0.01	4.23	2.32
140 °C	0.00	4.43	4.54
PLA 3251D/SSIPA0.5			
125 °C	0.04	4.06	1.98
130 °C	0.02	4.06	2.29
135 °C	0.00	4.34	3.34
140 °C	0.00	4.70	5.97
PLA 3251D/SSIPA1.0			
125 °C	0.09	3.95	1.65
130 °C	0.03	4.14	2.07
135 °C	0.00	4.40	2.97
140 °C	0.00	4.47	5.36



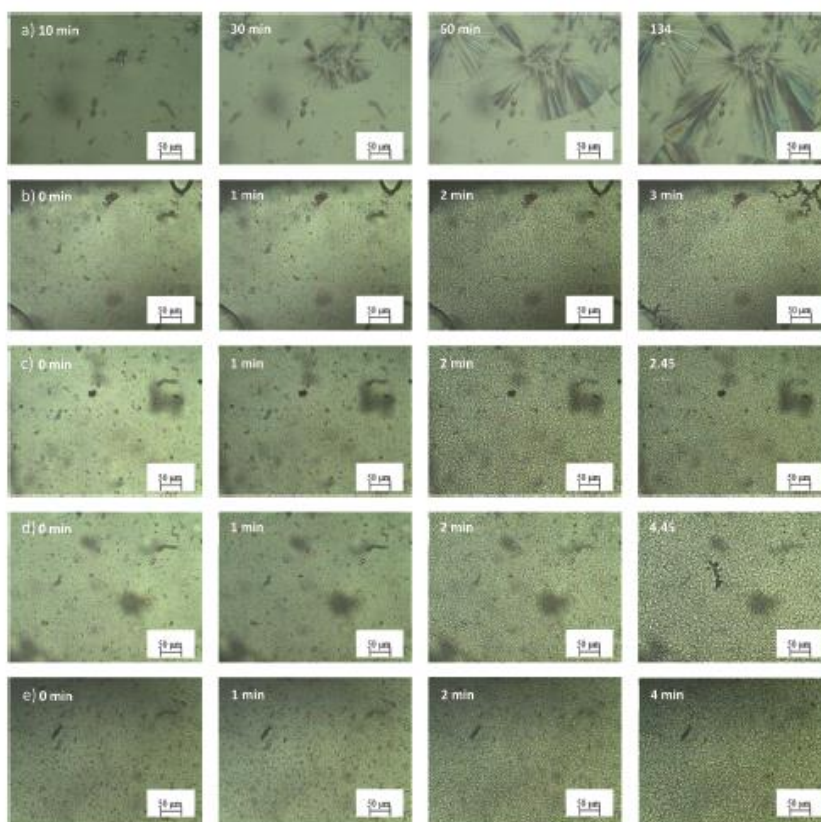


Figure 8. POM images of a) neat PLA L105 and PLA L105 with b) LAK 0.5 wt%, c) LAK 1.0 wt%, d) SSIPA 0.5 wt% and e) SSIPA 1.0 wt% at 130°C.

also clearly seen that the nucleus density was substantially increased in both SSIPA and LAK systems. In the SSIPA system, nucleus density of both PLA L105 and 3251D increased to 2902.35 and 2457.68  $N/mm^2$  after applied with SSIPA at 1.0%wt. Meanwhile, the same tendency is also observed in the LAK nucleating agent system. Nucleus density of PLA L105 and 3251D increased to 2902.35 and 2457.68  $N/mm^2$  after applied with LAK at 1.0%wt.

Furthermore, nucleating agents also affected spherulite size of both PLA L105 and 3251D. Figure 11 showed average spherulite diameter of PLA and PLA with nucleating agents. The spherulite

sizes were dramatically decreased after applying a nucleating agent. Spherulite size of both PLA grades reduced approximately 15 times when compared with neat PLA. In addition, nucleating agent content also affect nucleus density of PLA, nucleus density of PLA with the same nucleating agent at 1.0 wt% was higher than that of 0.5 wt%, but the average spherulite sizes of PLA with 0.5 wt% and 1.0 wt% of the same nucleating agent remained very similar, as shown in Figure 11.

When comparing neat PLA and PLA with nucleating agents, nucleation and crystal growth of neat PLA were considerably slow. Nucleating agent was

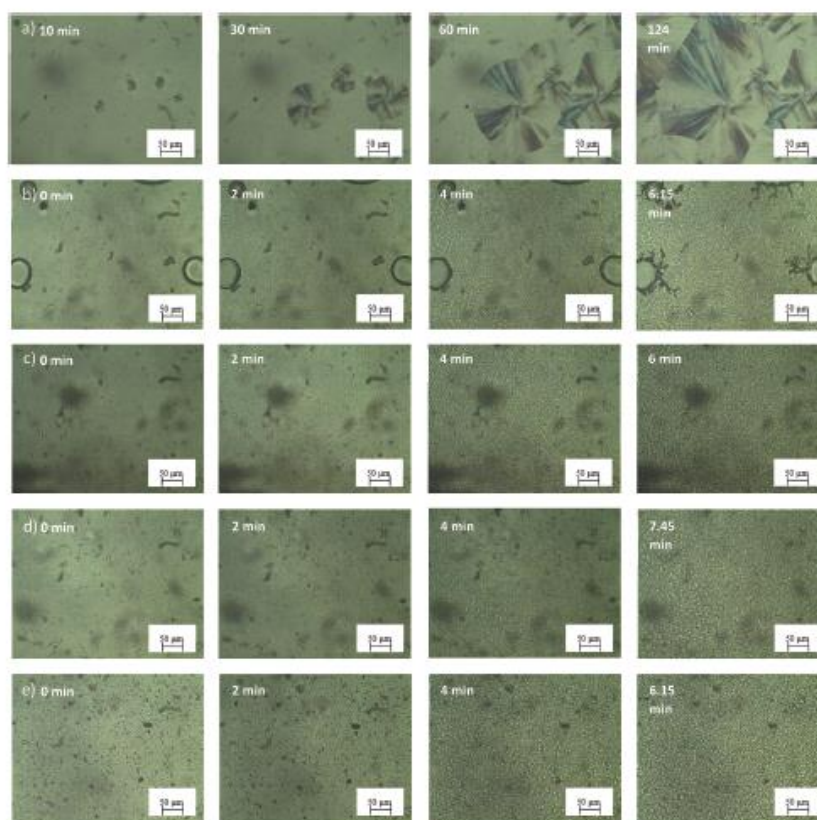


Figure 9. POM images of a) neat PLA 3251D and PLA 3251D with b) LAK 0.5 wt%, c) LAK 1.0 wt%, d) SSIPA 0.5 wt% and e) SSIPA 1.0 wt% at 130°C.

expected to provide nucleation site for PLA. PLA did not have to undergo the nucleation itself, thus the surface energy barrier for nucleation was reduced [15], and also increased the nucleus density. Considering the images from POM together with the effect of the nucleating agent mentioned above, LAK and SSIPA could serve as an effective nucleating agent for both PLA grades, but in different potential molding temperatures. In terms of the chemical structures, both LAK and SSIPA were very similar and should provide the same crystallization mechanism.

### 3.5. X-ray diffraction analysis

XRD patterns of neat PLA and PLA with different nucleating agents were shown in Figure 12. As expected, XRD pattern of neat PLA showed a broad diffraction curve indicating an amorphous nature of PLA with a weak diffraction peak at  $2\theta$  equal to  $16.50^\circ$ , which indicated the semicrystalline behavior part of PLA. Introducing nucleating agent substantially increased the intensity of peak at  $16.34\text{--}16.50^\circ$ , which was indexed as (200/110), a characteristic peak of a crystal form, and new peak appeared at  $18.9\text{--}$



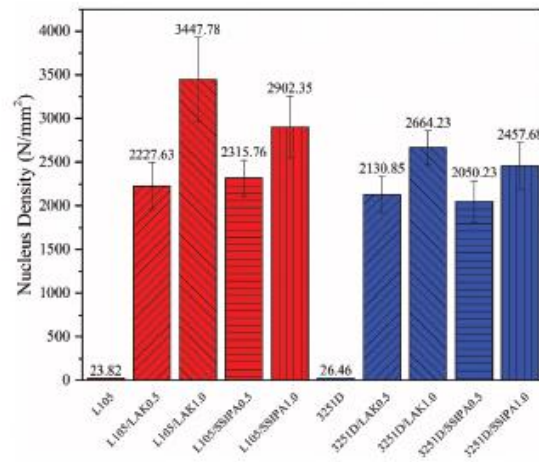


Figure 10. Nucleus density of PLA and PLA with nucleating agent.

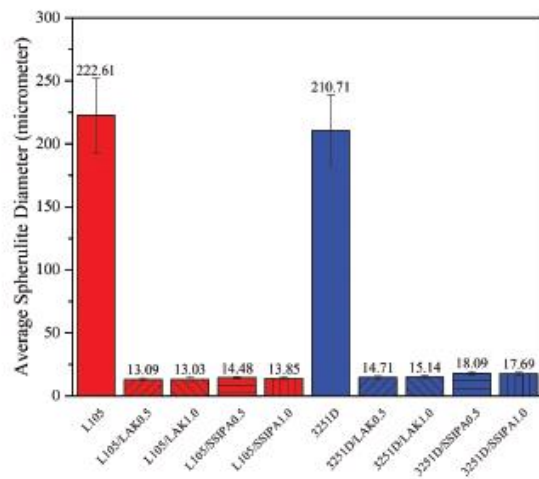


Figure 11. Average spherulite diameters of PLA and PLA with nucleating agent.

19.12°, which was indexed as (203), a characteristic peak of  $\alpha'$  crystal form of PLA [16]. This result confirmed an enhanced the crystallization of PLA after

applying SSIPA or LAK nucleating agents, which are in good agreement with DSC and POM results. However, there was no significantly shift of diffraction peak in

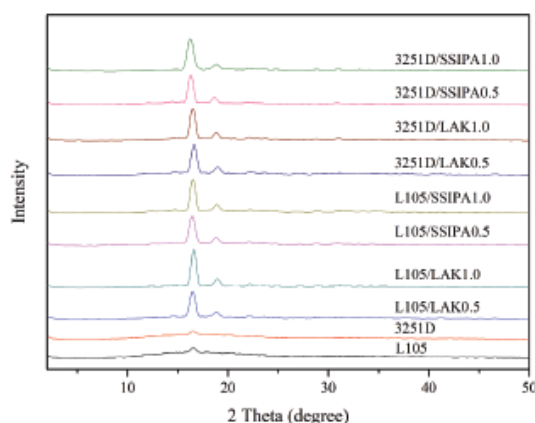


Figure 12. XRD patterns of neat PLA and PLA with nucleating agent.

both SSIPA and LAK samples, meaning that both nucleating agents did not affect the crystal form of PLA.

#### 4. Conclusion

In this research, SSIPA was successfully synthesized. The crystallization behavior of PLA with SSIPA as a nucleating agent were investigated in comparison with LAK. The presence of SSIPA caused the cold crystallization peak of neat PLA to disappear and induced new crystallization peak. The highest crystallinity was achieved for PLA L105 and PLA 3251D with SSIPA was 57.48% and 53.33%, respectively. Overall crystallization rate from isothermal crystallization studies was much faster for PLA with nucleating agent than that of neat PLA. The fastest crystallization rate of PLA with SSIPA was obtained at 135 °C for PLA L105 and 125 °C for PLA 3251D, both with 1.0 wt% of SSIPA. The lowest half time crystallization obtained was found to be 1.19 min at 135 °C for PLA L105/SSIPA1.0. The  $n$  values of PLA with nucleating agent increased from around 3 to 4, implying that the nucleating agent changed the favored nucleation from heterogenous to homogenous nucleation with spherical three-dimensional growth. POM images showed the smaller size of spherulites and also higher nucleus density. WAXD results revealed the improve crystallinity after addition of nucleating agent and no effect of nucleating agent on crystal form was observed. From all the results, it could be summarized that the sulfonate

derivative, SSIPA, could potentially be used as the effective nucleating agent for PLA, where the different molding temperatures and PLA grades played a significant role for the right processing conditions.


#### Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the author(s).

#### Funding

This research was financially supported by Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology. PLA L105 resin and LAK-301 were kindly donated from Total Corbion PLA, CO. Ltd. (Thailand). The authors acknowledge Mr. Pongsakorn Nuchanong for assisting some experimental analysis.

#### ORCID

Supakij Suttinuwong  <http://orcid.org/0000-0002-8175-452X>

#### References

- [1] Bioplastics E Institute for Bioplastics and Biocomposites. 2021 [updated 2021 Dec 10]; Available from: <http://en.europeanbioplastics.org/market>.
- [2] Auras R, Lim, L.T., Selke, S.E. and Tsuji, H. Poly(Lactic Acid): synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2010. p. 1.

- [3] Schmidt SC, Hillmyer MA. Polylactide stereocomplex crystallites as nucleating agents for isotactic polylactide. *J Polym Sci B Polym Phys*. 2001;39(3):300–313.
- [4] Nagarajan V, Mohanty AK, Misra M. Crystallization behavior and morphology of polylactic acid (PLA) with aromatic sulfonate derivative. *J Appl Polym Sci*. 2016;133(28). DOI:10.1002/app.43673
- [5] Battagazzore D, Bocchini S, Frache A. Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. *Express Polym Lett*. 2011;5:849–858.
- [6] Feng Y, Ma P, Xu P, et al. The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents. *Int J Biol Macromol*. 2018;106:955–962.
- [7] Suksut B, Deeprasertkul C. Effect of nucleating agents on physical properties of Poly(lactic acid) and its blend with natural rubber. *J Polym Environ*. 2011;19:288–296.
- [8] Khwanpipat T, Seadan M, Suttiruengwong S. Effect of PDLA and amide compounds as mixed nucleating agents on crystallization behaviors of poly (L-lactic Acid). *Materials*. 2018;11:1139.
- [9] Nanthananon P, Seadan M, Pivsa-Art S, et al. Enhanced crystallization of poly (lactic acid) through reactive aliphatic bisamide. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 2015;87:012067.
- [10] Sun Z, Zhang H, Pang X, et al. Synthesis, characterization and application of methyl 3,5-disulfo-benzoate dipotassium dihydrate as nucleating agent for Poly(L-lactide). *Chem Res Chin Univ*. 2013;30:333–338.
- [11] Fehri S, Mugoni C, Cinelli P, et al. Composition dependence of the synergistic effect of nucleating agent and plasticizer in poly(lactic acid): a mixture design study. *Express Polym Lett*. 2016;10:274–288.
- [12] Oster T. *Metal salts of a dialkyl ester of 5-sulfoisophthalic acid and method of preparing same* 2015.
- [13] Shi X, Jing Z, Zhang G. Influence of PLA stereocomplex crystals and thermal treatment temperature on the rheology and crystallization behavior of asymmetric poly(L-Lactide)/poly(D-lactide) blends. *J Polym Res*. 2018;25. DOI:10.1007/s10965-018-1467-9
- [14] Materials Science, 2014. Accessed 11 12 2021. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:62888857>. Chapter5 isothermal crystallization kinetics of TPEs from NR/PP blends: influence of blend ratio and dynamic vulcanization.
- [15] Kai W, he Y, Inoue Y. Fast crystallization of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) with talc and boron nitride as nucleating agents. *Polym Int*. Vol. 54. ; 2005. p. 780–789.
- [16] Xu T, Zhang A, Zhao Y, et al. Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(lactic acid) with a hydrazide nucleating agent. *Polym Test*. 2015;45:101–106.

## รายการอ้างอิง

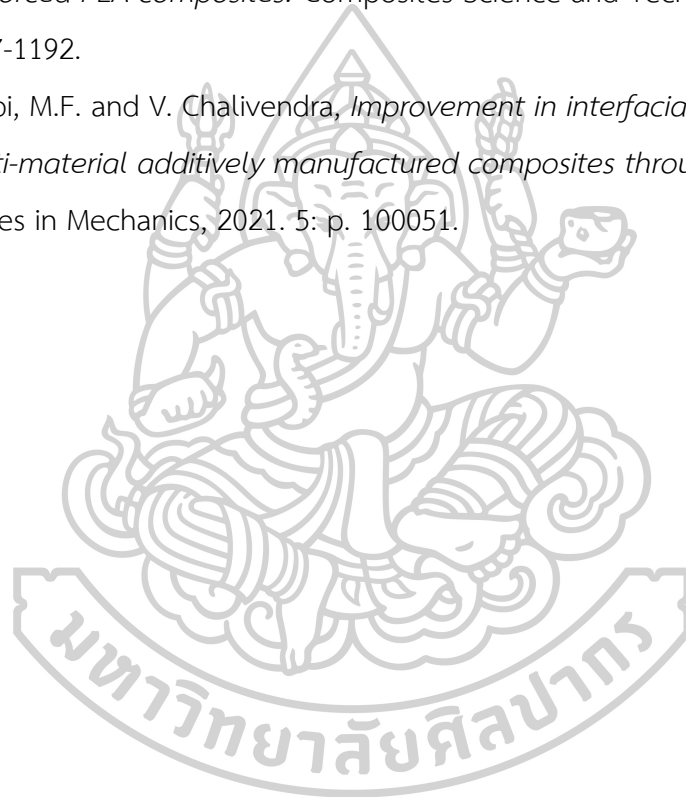
1. Aliotta, L., Cinelli, P., Coltelli, M.B., Righetti, M.C., Gazzanoc, M., Lazzeria, A., *Effect of nucleating agents on crystallinity and properties of poly (lactic acid) (PLA)*. European Polymer Journal, 2017. 93: p. 822-832.
2. Battezzatore, D., S. Bocchini, and A. Frache, *Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites*. eXPRESS Polymer Letters, 2011. 5: p. 849-858.
3. Feng, Y., Ma, P., Xu, P., Wang, R., Dong, W., Chen, M., Joziase, C., *The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents*. International Journal of Biological Macromolecules, 2018. 106: p. 955-962.
4. Jiang, L., Shen, T., Xu, P., Zhao, X., Li, X., Dong, W., Ma, P., Chen, M., *Crystallization modification of poly(lactide) by using nucleating agents and stereocomplexation*. e-Polymers, 2015. 16.
5. Khwanpipat, T., M. Seadan, and S. Suttiruengwong, *Effect of PDLA and Amide Compounds as Mixed Nucleating Agents on Crystallization Behaviors of Poly (L-lactic Acid)*. Materials, 2018. 11.
6. Li, H. and M.A. Huneault, *Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid)*. Polymer, 2007. 48(23): p. 6855-6866.
7. Nagarajan, V., A.K. Mohanty, and M. Misra, *Crystallization behavior and morphology of polylactic acid (PLA) with aromatic sulfonate derivative*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. 133(28).
8. Nanthananon, P., Seadan, M., Pivsa-Art, S., and Suttiruengwong, S., *Enhanced crystallization of poly (lactic acid) through reactive aliphatic bisamide*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015. 87.
9. Penco, M., Spagnoli, G., Peroni, I., Rahman, M.A., Frediani, M., Oberhauser, W., Lazzeri, A., *Effect of nucleating agents on the molar mass distribution and its correlation with the isothermal crystallization behavior of poly(L-lactic acid)*. Journal of Applied Polymer Science, 2011. 122(6): p. 3528-3536.
10. Shi, X., Zhang, G., Phuong, T.V., Lazzeri, A., *Synergistic Effects of Nucleating*

- Agents and Plasticizers on the Crystallization Behavior of Poly(lactic acid)*. *Molecules* (Basel, Switzerland), 2015. 20: p. 1579-93.
11. Xu, T., Wang, Y., Han, Q., He, D., Li, Q., Shen, C., *Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid) Nucleated with a Multiamide Nucleating Agent*. *Journal of Macromolecular Science*, 2014. 53.
  12. Xu, T., Zhang, A., Zhao, Y., Han, Z., Xue, L., *Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(lactic acid) with a hydrazide nucleating agent*. *Polymer Testing*, 2015. 45: p. 101-106.
  13. Zhang, X., Meng, L., Li, G., Liang, N., Zhang, J., Zhu, Z., Wang, R., *Effect of nucleating agents on the crystallization behavior and heat resistance of poly(l-lactide)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016. 133(8).
  14. Fehri, S., Cinelli, P., Coltelli, M.B., Anguillesi, I., Lazzeri, A., *Thermal Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid) (PLA) Containing Nucleating Agent*. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2016. 7: p. 85-88.
  15. Oster, T., *Metal salts of a dialkyl ester of 5-sulfoisophthalic acid and method of preparing same*, in *google patent*. 2015, FutureFuel Chemical Company,.
  16. เลิศวรสิริกุล, อ., *พอลิแลกติกแอซิด : พอลิเอสเทอร์จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้*. 2554.
  17. Lim, L.T., R. Auras, and M. Rubino, *Processing technologies for poly(lactic acid)*. *Progress in Polymer Science*, 2008. 33(8): p. 820-852.
  18. Di Lorenzo, M.L. and R. Androsch, *Influence of  $\alpha'$ - $\alpha$ -crystal polymorphism on properties of poly(l-lactic acid)*. *Polymer International*, 2019. 68(3): p. 320-334.
  19. Auras, R., Lim, L., Selke, S.E.M., Tsuji, H., *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Wiley, 2010: p. 1-1.
  20. Hartmann, M.H., *High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers*, in *Biopolymers from Renewable Resources*, D.L. Kaplan, Editor. 1998, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 367-411.
  21. วรศักดิ์ เพชรวโรทัย, น.ภ., *Crystallization Behavior and Kinetic of Polylactide via Heterogeneous Nucleation and Plasticization Processes* *KKU Sci. J.*, 2016. 44(3): p. 458-474.
  22. Pantani, R., Santis, F.D., Sorrentino, A., Maio, F.D., Titomanlio, G., *Crystallization*

- kinetics of virgin and processed poly(lactic acid)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 95(7): p. 1148-1159.
23. Lee, J.H. and Y.G. Jeong, *Preparation and crystallization behavior of polylactide nanocomposites reinforced with POSS-modified montmorillonite*. *Fibers and Polymers*, 2011. 12(2): p. 180-189.
  24. โครงสร้างเคมีและสมบัติของพอลิเมอร์. [cited 2020 15/06]; Available from: [http://119.46.166.126/self\\_all/selfaccess10/m4/chemical4\\_1/lesson5/item3\\_1.html](http://119.46.166.126/self_all/selfaccess10/m4/chemical4_1/lesson5/item3_1.html).
  25. Sun, Z., Zhang, H., Pang, X., Bian, X., Chen, W., Chen, X., *Synthesis, Characterization and Application of Methyl 3,5-Disulfo-benzoate Dipotassium Dihydrate as Nucleating Agent for Poly(L-lactide)*. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2013. 30: p. 333-338.
  26. Chen, K., Cao, M., Ding, C., Zheng, X., *A green approach for the synthesis of novel Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>/porcine bone and its exploitation as a catalyst in the photodegradation of lignosulfonate into alkyl acids*. *RSC Advances*, 2018. 8(47): p. 26782-26792.
  27. Kausar, A., *Fabrication and Characteristics of Poly(benzimidazole/fluoro/ether/siloxane/amide)/Sulfonated Polystyrene/Silica Nanoparticle-Based Proton Exchange Membranes Doped With Phosphoric Acid*. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2015. 64(4): p. 184-191.
  28. Tsuji, H., *Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications*. *Macromolecular Bioscience*, 2005. 5(7): p. 569-597.
  29. Schmidt, S.C. and M.A. Hillmyer, *Poly(lactide) stereocomplex crystallites as nucleating agents for isotactic poly(lactide)*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2001. 39(3): p. 300-313.
  30. Jalali, A., M.A. Huneault, and S. Elkoun, *Effect of thermal history on nucleation and crystallization of poly(lactic acid)*. *Journal of Materials Science*, 2016. 51(16): p. 7768-7779.
  31. Mathew, A.P., K. Oksman, and M. Sain, *Mechanical properties of biodegradable*



- composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC).* Journal of Applied Polymer Science, 2005. 97(5): p. 2014-2025.
32. Aliotta, L., Gazzano, M., Lazzeri, A., Righetti, M.C., *Constrained Amorphous Interphase in Poly(l-lactic acid): Estimation of the Tensile Elastic Modulus.* ACS Omega, 2020. 5(33): p. 20890-20902.
33. Suryanegara, L., A.N. Nakagaito, and H. Yano, *The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites.* Composites Science and Technology, 2009. 69(7): p. 1187-1192.
34. Rabbi, M.F. and V. Chalivendra, *Improvement in interfacial fracture toughness of multi-material additively manufactured composites through thermal annealing.* Forces in Mechanics, 2021. 5: p. 100051.



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นายพศวัต จงปัญญางาม
วัน เดือน ปี เกิด	3 ตุลาคม 2538
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตร์ (วศ.บ.) สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร
ที่อยู่ปัจจุบัน	29/167 ถ.ติวานนท์ ต.ปากเกร็ด อ.ปากเกร็ด จ.นนทบุรี 11120
ผลงานตีพิมพ์	Pasawat Jongpanya-Ngam, Rattikarn Khankruea, Manus Seadan , and Supakij Suttiruengwong "Effect of synthesized sulfonate derivatives as nucleating agents on crystallization behavior of poly(lactic acid)"

