



ศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิเอทิลีนเทอร์พลาเลคผสมพอลิบิวทิลีนอะดิเปตโคเทอร์พลาเลคสำหรับบรรจุ
ภัณฑ์อาหาร



โดย
นายวีระยุทธ ทองสง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต

วิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2559

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิเอทิลีนเทอร์ฟทาเลตผสมพอลิบิวทิลีนอะดิเปตโคเทรฟทาเลต
สำหรับบรรจุภัณฑ์อาหาร



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต
วิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร
ปีการศึกษา 2559
ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

STUDY PROPERTIES OF PET/PBAT BLEND FILM FOR FOOD PACKAGING
APPLICATIONS



By
MR. Weerayut THONGSONG

A Thesis Submitted in partial Fulfillment of Requirements
for Master of Engineering (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)
Engineering and Industrial Technology Silpakorn University
Academic Year 2016
Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ	ศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตผสมพอลิบิวทิลีนอะดิเปตโค เทรฟทาเลตสำหรับบรรจุภัณฑ์อาหาร
โดย	วีระยุทธ ทองส่ง
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกุล

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ชารัตน์วงศ์)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณิชฎาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกุล)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน
(อาจารย์ ดร. อำนาจ สิทธิตระกูล)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(อาจารย์ ดร. ชรินทร์ กุลเศรษฐ์ชัย)

57402212 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต

คำสำคัญ : พอลิเอทิลีนอะดิเปตโคเทรฟทาเลต, พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต, ไททานเนียมไดออกไซด์, ซิงก์ออกไซด์, บรรจุภัณฑ์อาหาร

นาย วีระยุทธ ทองสง: ศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตผสมพอลิเอทิลีนอะดิเปตโคเทรฟทาเลตสำหรับบรรจุภัณฑ์อาหาร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกุล

ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต (PET) และพอลิเอทิลีนอะดิเปตโคเทรฟทาเลต (PBAT) สำหรับบรรจุภัณฑ์อาหาร ได้แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนที่ 1 เป็นการศึกษาสมบัติของฟิล์ม PET/PBAT ในสัดส่วนต่างๆ ได้แก่ 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, และ 0:100 โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อปริมาณ PBAT เพิ่มขึ้นส่งผลให้อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ลดลง ในขณะที่ร้อยละปริมาณการเกิดผลึกของ PET เพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของปริมาณ PBAT ยังส่งผลให้การสลายตัวทางความร้อน และการกั้นผ่านของก๊าซและไอน้ำของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PET และเมื่อทำการศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PET/PBAT พบว่า ปริมาณ PBAT ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า Young's modulus และค่า tensile strength ลดลง ในขณะที่ % elongation at break เพิ่มขึ้น และเพิ่มขึ้นมากเมื่อเติม PBAT ในสัดส่วน 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ในส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาผลของการเติมสารไททานเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และซิงก์ออกไซด์ (ZnO) ต่อคุณสมบัติของฟิล์ม PET/PBAT ในสัดส่วน 90:10 พบว่าฟิล์ม PET/PBAT ที่มีการเติม ZnO ปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีการซึมผ่านก๊าซและไอน้ำต่ำที่สุดและที่มีการเติม TiO_2 ปริมาณ 1-2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้การซึมผ่านก๊าซและไอน้ำลดลง ซึ่งเมื่อเติม ZnO 1-2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะลดอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนเล็กน้อย และมีค่า Young's modulus และ tensile strength เพิ่มขึ้นในขณะที่ไม่ทำให้ % elongation at break ของฟิล์มต่ำลง และการเติม TiO_2 และ ZnO ในฟิล์มนั้นส่งผลให้อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) เพิ่มขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ลดลงเล็กน้อย ในการศึกษาการต้านแบคทีเรียของฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO พบว่าฟิล์มที่เติม ZnO จะยับยั้งแบคทีเรีย *E.coli* และ *S.aureus* ได้ดีกว่าฟิล์มที่เติม TiO_2

57402212 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : polybutylene adipate-co-terephthalate, polyethylene terephthalate, Titanium dioxide, food packaging, Zinc oxide

MR. Weerayut THONGSONG: Study Properties of PET/PBAT Blend film for Food Packaging Applications Thesis advisor : Assistant Professor Poosub Threepopnatkul, Ph.D.

The aim of this research is to study the effect of PBAT on properties of PET films for food packaging. The study was divided into two parts. The first part is to study properties of PBAT blended with PET films at PBAT content of 10-40 %. Regarding to the PBAT content effect, the T_g and T_m are lower, whereas percentages of crystallinity ($\%X_c$) of PET are higher with the addition of higher PBAT content. As the PBAT content is increased, the lower the thermal stability of PBAT/PET film and the higher gas and water vapor permeability of the PET/PBAT film when compared with PET film. With the increment of PBAT, it would result in lower the value of both Young's modulus and tensile strength whereas the elongation at break would drastically increase especially when the PBAT content of 40 wt%.

In the second part, study the effect of TiO_2 and ZnO on properties of PET/PBAT (90:10) film. From the results, the addition of 1-2 wt% TiO_2 has slightly decreased gas and water vapor permeability of the PET/PBAT film and the addition of 1 wt.% of ZnO has the lowest value of gas and water vapor permeability. However, adding of 1-2 wt% ZnO into the PET/PBAT blend tends to slightly decrease the T_d . The addition of ZnO could increase Young's modulus and tensile strength while maintaining the elongation at break of PET/PBAT film. The T_g of PET/PBAT film was higher. Whereas T_m and $\%X_c$ of PET/PBAT are lower with the addition of higher TiO_2 and ZnO content. The result of antibacterial testing of a film with ZnO exhibited better performance of inhibiting *E.coli* and *S.aureus* bacteria than the one with TiO_2 .

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ เรื่อง ศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตผสมพอลิบิวทิลีนอะดีเปตโคเทเรพทาเลตสำหรับบรรจุภัณฑ์อาหาร (Study Properties of PET/PBAT Blend film for Food Packaging Applications) สามารถสำเร็จลุล่วงได้จากบุคคลต่อไปนี้

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พูนทรัพย์ ตริภพนาถกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา แนะนำแนวทางการศึกษา แนวทางการแก้ไขปัญหา และช่วยประสิทธิ์ประสาทความรู้ทางด้านวิชาการแก่ผู้วิจัย ทำให้ผู้วิจัยสามารถนำความรู้ความสามารถที่มีจนดำเนินงานวิจัยชิ้นนี้จนประสบความสำเร็จ รวมถึงอาจารย์ ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล และ ดร.ชนินทร์ กุลเศรษฐัญชลี ที่ได้สละเวลามาให้คำปรึกษา คำแนะนำ เพื่อใช้ในการปรับปรุงและพัฒนาแก่ผู้วิจัยต่อไป

ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่าน ในภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้การช่วยเหลือทางด้านอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ และคำแนะนำที่มีความสำคัญต่องานวิจัย

ขอขอบพระคุณบริษัท เอ็นแมท จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง Twin screw extruder และพี่ๆ ในบริษัทที่ให้การช่วยเหลือสำหรับการใช้เครื่องมือ

ขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร.สุดศิริ เหมศรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือและให้คำปรึกษาแนะนำในการทำงานวิจัยให้ประสบผลสำเร็จไปได้ด้วยดี

คุณพินิจ เจียนระลึก และคุณไพโรจน์ ตั้งศุภวัช ผู้ประสานงานช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในด้านสารเคมี และอุปกรณ์เครื่องมือเครื่องใช้ต่างๆ ที่ใช้ในการทำวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณ คุณทิพาภรณ์ ทรัพย์สมบูรณ์ และภาควิชาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้การช่วยเหลือทางด้านอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ และคำแนะนำในการทดสอบการต้านแบคทีเรีย

ขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกคนที่ให้อกำลังใจ คอยช่วยเหลือ คอยผลักดัน ตลอดงานวิจัยของข้าพเจ้าสามารถประสบความสำเร็จได้

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้มีพระคุณ ที่ให้การอบรมเลี้ยงดูและส่งเสริมการศึกษาเป็นอย่างดีตลอดมา จนทำให้ผู้วิจัยประสบความสำเร็จอีกก้าวหนึ่ง

วีระยุทธ ทองส่ง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1.....	1
บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	5
บทที่ 2.....	6
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 ความรู้ทั่วไปของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate; PET)....	6
2.2 ความรู้ทั่วไปของพอลิบิวทิลีนอะดิเปทโคเทเรฟทาเลต (Poly(butylene adipate-co-terephthalate; PBAT).....	11
2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide:TiO ₂) และ ซิงก์ออกไซด์ (Zinc Oxide).....	13
2.3.1 ไททาเนียมไดออกไซด์(Titanium dioxide:TiO ₂).....	13

2.3.2	ซิงก์ออกไซด์ (Zinc Oxide).....	15
2.4	พอลิเมอร์เบลนด์.....	16
2.5	เคมีของพอลิเมอร์เบลนด์.....	17
2.6	บทพบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ(Information) ที่เกี่ยวข้อง.....	18
บทที่ 3	26
	วิธีการดำเนินงานวิจัย	26
3.1	วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	26
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	26
3.3	เครื่องมือวิเคราะห์.....	26
3.4	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	27
บทที่ 4	34
	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	34
4.1	ศึกษาสมบัติของฟิล์ม PET/PBAT ในสัดส่วนต่างๆ.....	34
4.1.1	สมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT.....	35
4.1.2	สมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT.....	39
4.1.3.1	สมบัติการกั้นผ่านของแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	45
4.1.3.2	สมบัติการกั้นผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	47
4.2	ศึกษาผลของ TiO_2 และ ZnO ต่อคุณสมบัติของฟิล์มผสม PET/PBAT.....	48
4.2.1	สมบัติการยับยั้งแบคทีเรียของไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ในฟิล์มผสม PET/PBAT.....	49
4.2.2	สมบัติเชิงกลของฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO	52
4.2.3	สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO	55
4.2.4.1	สมบัติการกั้นผ่านของแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติม TiO_2 และ ZnO	60

4.2.4.2 สมบัติการกั้นผ่านของไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติม TiO ₂ และ ZnO...	61
บทที่ 5	63
สรุปผลการทดลอง.....	63
5.1 สรุปผลการวิจัย	63
5.1.1 ศึกษาศึกษาสมบัติของฟิล์ม PET/PBAT ในสัดส่วนต่างๆ.....	63
5.1.2 ศึกษาผลของ TiO ₂ และ ZnO ที่เติมในฟิล์ม PET/PBAT ต่อคุณสมบัติของฟิล์ม.....	63
5.2 ข้อเสนอแนะ	64
รายการอ้างอิง	65
ภาคผนวก.....	70
ภาคผนวก ก.....	71
ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์.....	71
ก-1 ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC.....	72
ก-2 ผลการทดสอบสมบัติการสลายตัวทางความร้อนเทคนิค TGA.....	77
ก-3 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล.....	82
ก-4 ผลการทดสอบสมบัติการกั้นผ่านไอน้ำ.....	83
ก-4 ผลการทดสอบสมบัติการกั้นผ่านก๊าซ	86
ก-5 ผลการทดสอบขนาดอนุภาคของ	96
ภาคผนวก ข.....	98
การนำเสนองานวิจัย	98
ประวัติผู้เขียน.....	107

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2. 1 แสดงอุณหภูมิ T_g และ T_m ของ PET และพอลิเอสเตอร์	7
ตารางที่ 2. 2 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของ PET กับ PBT	8
ตารางที่ 2.3 แสดงค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน ไนโตรเจน และ ออกซิเจนผ่านฟิล์ม PET	9
ตารางที่ 2.4 แสดงอุณหภูมิจากการทดสอบ DSC ของสารผสม RPET	20
ตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติเชิงกลของ RPET BLENDS	21
ตารางที่ 2.6 แสดงสมบัติเชิงกลของฟิล์มผสม PET และ PBS	22
ตารางที่ 2.7 แสดงสมบัติเชิงกลของฟิล์มผสม PET และ PBS ที่มีการเติม TiO_2 หรือ ZnO ที่ 1% และ 2%	22
ตารางที่ 2.8 แสดงการต้านแบคทีเรีย E.coli และ S.aureus	22
ตารางที่ 2.9 สมบัติเชิงกลของ PLA/PBSA/PBAT blends	25
ตารางที่ 4. 1 แสดงสถานะทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT	43
ตารางที่ 4. 2 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ PET ผสม PBAT ปริมาณต่างๆ	45
ตารางที่ 4. 3 แสดงสถานะทางความร้อนของ PET/PBAT สัดส่วน 90/10 ที่ผสม TiO_2 และ ZnO	57
ตารางที่ 4. 4 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90:10 ที่ผสม TiO_2 และ ZnO	59

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของ PET.....	6
รูปที่ 2.2 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ PET	6
รูปที่ 2.3 แสดงนิยามของพลาสติกชีวภาพ (Bioplastics)และพลาสติกดั้งเดิม (Traditional plastics).....	12
รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของ Poly(butyleneadipate-co-terephthalate) (PBAT)	12
รูปที่ 2.5 แสดง TG curves ของ PET/PLA blends ที่ PLA ปริมาณต่างๆ	18
รูปที่ 2.6 แสดงภาพSEM ของ PET/PLA (50/50) ที่เวลาผ่านไป 80 วันในสภาวะ: (a) อากาศ; (b) ฝิ่งดิน; (c) pH=4.2; (d) pH=10.1	19
รูปที่ 2.7 แสดง Tensile stress และ strain curves ของ TPE และ RPET ผสม	20
รูปที่ 2.8 แสดงความใสของฟิล์มผสมระหว่างPET และ PBS ที่ a) 100:0 b) 90:10 c) 80:20 d) 70:30 และ e) 0:100.....	21
รูปที่ 2.9 แสดงค่า Elongation at break ของ PLA ,PBAT และ PLA/PBAT ผสมกับ Chain extender ที่ต่างความเข้มข้นกัน.....	23
รูปที่ 2.10 แสดงสัณฐานวิทยาของ PLA/PBSA/PBAT blends: (a) PLA, (b) PBAT, (c) PBSA, (d) ที่ไม่มีการเติม PBAT (PLA/PBSA=80/20 wt%), (e) เติม PBAT ที่ 10% โดยน้ำหนัก, (f) เติม PBAT ที่ 20% โดยน้ำหนัก(g) เติม PBAT ที่ 30% โดยน้ำหนัก, (h) เติม PBAT ที่ 40% โดยน้ำหนัก และ (i) เติม PBAT ที่ 50% โดยน้ำหนัก (กำลังขยาย x1500).....	24
รูปที่ 3. 1 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder).....	27
รูปที่ 3. 2 เครื่องอัดรีดฟิล์มบาง (Cast Film Extruder).....	28
รูปที่ 3. 3 เครื่อง Universal testing machine (UTM)	29
รูปที่ 3. 4 เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA).....	29
รูปที่ 3. 5 เครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	30
รูปที่ 3.6 เครื่องวัดอัตราการซึมผ่านของก๊าซบนแผ่นฟิล์ม (Gas Permeability Tester, Brugger GDP-C).....	31
รูปที่ 3.7การวัดอัตราการซึมของไอน้ำของฟิล์ม (WTVR).....	32

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.1 แสดงความใสของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่ปริมาณ a) 100:0 b) 90:10 c) 80:20 d) 70:30 e) 60:40 เปรียบเทียบกับ f) ที่ไม่มีฟิล์ม	34
รูปที่ 4.2 แสดง Young's Modulus ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT	36
รูปที่ 4.3 แสดง Tensile strength ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT	36
รูปที่ 4.4 แสดง Elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT.....	37
รูปที่ 4.5 แสดง Tensile stress-strain curves ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT	38
รูปที่ 4.6 แสดง SEM images ของผิวฟิล์มที่ทักในไนโตรเจนเหลวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่ (a.90:10, b.80:20, c.70:30 และ d.60:40) และผิวของฟิล์มที่แช่ในสารละลาย dichloromethane (e.90:10, f.80:20, g.70:30 และ h.60:40) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า.	39
รูปที่ 4.7 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT.....	39
รูปที่ 4.8 แสดง DSC thermograms จากการทำให้เย็นตัวลงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT	41
รูปที่ 4.9 การเกิด Transesterification ระหว่าง PET และ PBAT.....	42
รูปที่ 4.10 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT	43
รูปที่ 4.11 แสดง TGA curves ของ PET ผสม PBAT ปริมาณต่างๆ	44
รูปที่ 4.12 แสดงอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (oxygen permeability : OP) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide permeability :CP) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT โดยได้จากค่า GTR x ความหนาของฟิล์ม	46
รูปที่ 4.13 แสดงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeability : WVP) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT โดยได้จากค่า WVTR x ความหนาของฟิล์ม	48
รูปที่ 4.14 แสดงความใสของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่เติม TiO ₂ และ ZnO ที่ปริมาณต่างๆ	49
รูปที่ 4.15 แสดงกลไกการยับยั้งแบคทีเรียของ TiO ₂ ที่มีแสงเป็นตัวเร่ง	49

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4.16 แสดง bacterial colony ของแบคทีเรีย <i>E.coli</i> และ <i>S.aureus</i> ของฟิล์มที่ผสม TiO_2 และ ZnO	51
รูปที่ 4.17 แสดงเปอร์เซ็นต์ยับยั้งแบคทีเรียของฟิล์มที่ผสม TiO_2 และ ZnO	52
รูปที่ 4.18 แสดง Young's Modulus ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO	52
รูปที่ 4.19 แสดง Tensile strength ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO	53
รูปที่ 4.20 แสดง Elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO	53
รูปที่ 4.21 แสดง SEM images ของผิวฟิล์มที่หักในไมโครเจนเหลวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO	55
รูปที่ 4.22 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO	56
รูปที่ 4.23 แสดง DSC thermograms จากการทำให้เย็นตัวลงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO	56
รูปที่ 4.24 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO	57
รูปที่ 4.25 TGA curves ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90:10 ที่ผสม TiO_2 และ ZnO	59
รูปที่ 4.26 แสดง Gas transmission Rate ของฟิล์ม PET ผสม PBAT ปริมาณต่างๆ และที่ผสม TiO_2 และ ZnO	60
รูปที่ 4.27 แสดงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeability : WVP) ของฟิล์มพอลิ เมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO	61

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันมีการนำพลาสติกมาผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับบรรจุอาหารจำนวนมาก วัสดุที่นำมาใช้นั้นต้องคำนึงถึงคุณสมบัติที่ต้องการเพื่อตอบสนองความต้องการของผลิตภัณฑ์ที่จะนำไปใช้งานทางด้านใด โดยสำหรับบรรจุภัณฑ์ที่นำมาใช้กับอาหารนั้นจะคำนึงถึงคุณสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ สมบัติการกั้นผ่านแก๊ส สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน การกักเก็บกลิ่นเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และการต้านแบคทีเรีย เป็นต้น [1] มีการใช้งานพลาสติกมากกว่า 40% ในการนำมาผลิตบรรจุภัณฑ์ ซึ่งในจำนวนนั้นมีมากกว่าครึ่งที่ใช้ผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารทั้งที่เป็น ฟิล์ม ขวด แก้วน้ำ เป็นต้น ซึ่งพอลิเมอร์ที่นำมาใช้เป็นฟิล์มสำหรับบรรจุอาหารนั้น เช่น พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (Linear Low Density Polyethylene, LLDPE) พอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate, PC) ไนลอน (Nylon) พอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride, PVC) พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) และ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) เป็นต้น [2]

LLDPE เป็นฟิล์มที่ยืดหยุ่นได้ดี ใช้ห่อรัดสิ่งของ ป้องกันความชื้นและฝุ่นละออง [3] PVC เป็นฟิล์มที่มีความใส ทำให้เมื่อห่อรัดผลิตภัณฑ์จะสามารถแสดงให้เห็นผลิตภัณฑ์ภายในได้ [4] PP เป็นฟิล์มที่นิยมทำลามิเนตฟิล์ม (Laminated film) ฟิล์มคาสท์โพลีโพรพิลีน (Cast Polypropylene Film, CPP) และ ฟิล์มพอลิโพรพิลีนที่ขึ้นรูปโดยการดึงฟิล์มในสองทิศทาง (Biaxially Oriented Polypropylene Film, BOPP) ซึ่งเด่นด้านความใส ความมันวาว เหนียว และทนต่อแรงดึง [5]

PET เป็นฟิล์ม Biaxially Oriented Polyethylene terephthalate (BOPET) มีผิวเรียบ มีความใส ทนต่อการฉีกขาดและการกระแทก รักษารูปร่างได้ดีในอุณหภูมิสูง และทนต่อสารเคมี [6] ฟิล์ม PET นั้นมีการใช้งานอย่างแพร่หลาย เนื่องจาก PET มีคุณสมบัติที่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้และฟิล์มมีคุณสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนที่ดี รวมไปถึงการทนต่อสารเคมีด้านการซึมผ่านของ O_2 และ CO_2 ได้ดี ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมากสำหรับการถนอมอาหาร [7] แต่เนื่องจาก PET นั้น ยังมีความสามารถในการย่อยสลายในธรรมชาติ ที่ใช้เวลานานและมีคุณสมบัติการยืดหยุ่นของฟิล์มที่ต่ำ ดังนั้น คณะผู้วิจัย จึงมีความสนใจที่จะปรับปรุงคุณสมบัติทั้งสองนี้ของ PET โดยการผสมพอลิเมอร์ชีวภาพ (Biopolymer) ชนิดพอลิบิวทิลีนอะดิเปตโคเทเรฟทาเลต (PBAT) ซึ่งจากการศึกษาของกลุ่มผู้วิจัย [8, 9] ได้ทำการปรับปรุงสมบัติของรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (R-PET) โดยการผสมกับ PBAT และสารต่อขยายสายโซ่ (Chain extender) พบว่า คุณสมบัติของ R-PET มีความสามารถในการดึงยืดเพิ่มมากขึ้น แต่งานวิจัยนี้ได้มีการขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดฉีด (Injection molding) โดยไม่ได้

เน้นวิจัยทางผลิตภัณฑ์ด้านฟิล์ม ทางผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะพัฒนาฟิล์ม PET โดยผสมพอลิเมอร์ชีวภาพชนิด PBAT

นอกจากนี้ฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารนั้นควรมีศักยภาพที่ดีในการควบคุมการเจริญเติบโตของแบคทีเรียที่เป็นพาหะนำเชื้อโรคซึ่งมีการใช้น้ำมันหอมระเหย เอนไซม์ สารสกัดจากผลไม้ เป็นต้น ทำให้มีผลที่ดีมีศักยภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในอาหาร อย่างไรก็ตามการพัฒนาสายพันธุ์ใหม่ของเชื้อแบคทีเรียในปัจจุบันนั้นทนต่อยาปฏิชีวนะ [10] จึงได้นำไปสู่การนำนาโนเทคโนโลยีมาใช้ในการควบคุมการเจริญเติบโตของแบคทีเรียที่มีประสิทธิภาพโดยโครงสร้างนาโนของโลหะเช่นเงินทองแดง ไททาเนียม สังกะสีและทองคำ[11] แต่โลหะเงินและทองไม่สามารถนำมาใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้เนื่องจากมีค่าใช้จ่ายสูงดังนั้นงานวิจัยในปัจจุบันมุ่งเน้นไปที่ออกไซด์ของโลหะเช่นไททาเนียม (Titanium dioxide:TiO₂) และซิงก์ออกไซด์ (Zinc oxide:ZnO)

จากงานวิจัยของ Poonsub Threepopnatkul และคณะ [12] ได้พัฒนาฟิล์ม PET โดยการผสมกับ PBS ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก 90/10 และได้ผสม TiO₂ หรือ ZnO ลงไปที่ 1% และ 2% ซึ่งผลของ TiO₂ และ ZnO นั้นสามารถที่จะป้องกันแบคทีเรียได้เพิ่มมากขึ้น และยังสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้ดีขึ้น และ งานวิจัยของ Byunghoon Kim และคณะ [13] ที่ใช้ TiO₂ ในการต้านทานเชื้อแบคทีเรียนั้นพบว่าการเคลือบบนผิวนั้นสามารถป้องกันจุลินทรีย์ *almonella choleraesuis subsp.*, *Vibrio parahaemolyticus*, และ *Listeria monocytogenes* ได้ งานวิจัยของ Chamorn Chawengkijwanich และคณะ [14] ผลของการเคลือบ TiO₂ นั้น จะเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรีย *Escherchia coil* อย่างเห็นได้ชัด และงานวิจัยของ RasikaTankhiwale และคณะ [10] ที่ได้ใช้ ZnO ในพัฒนาฟิล์ม สามารถยืดอายุอาหารได้ และยังเป็นการต้านแบคทีเรียได้อีกด้วย

ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาสมบัติของฟิล์ม PET ที่มีการผสมด้วย PBAT ที่สัดส่วนต่างๆ นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของ TiO₂ และ ZnO ต่อสมบัติPET/PBAT ฟิล์มโดยการขึ้นรูปด้วยวิธีการ Film Casting ด้วยเครื่องอัดรีดฟิล์มบาง (Cast Film Extruder)

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) ศึกษาสมบัติของ PET/PBAT พิล์มในสัดส่วนต่างๆ
- 2) ศึกษาผลของ TiO_2 และ ZnO ที่มีผลต่อคุณสมบัติของPET/PBAT พิล์ม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) งานวิจัยนี้ใช้ Polyethylene terephthalate เลือกลงใช้เกรดการค้า PET- N1
- 2) ใช้พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้เองในธรรมชาติเป็น Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) เกรด Ecoflex F Mulch C1201 ในสัดส่วนโดยน้ำหนัก PET ต่อ PBATเป็น 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 , และ 0:100
- 3) การศึกษาผลของ TiO_2 และ ZnO โดยจะเติม TiO_2 หรือ ZnO ใน PET ผสม PBAT โดยการเลือกสูตรจากสมบัติเชิงกล ที่เหมาะสมที่สุดสำหรับบรรจุภัณฑ์ ซึ่งจะผสมในปริมาณเล็กน้อยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรีย
- 4) ทำการผสมด้วย twin screw extruderและขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีดฟิล์มบาง (Cast Film Extruder) เป็นฟิล์มที่มีความหนา 100 ± 10 ไมโครเมตร

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1) ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 2) ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง
- 3) เตรียมจัดซื้อพอลิเมอร์สารเคมีและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
- 4) ดำเนินงานวิจัยแบ่งออกเป็น 2 ตอนดังนี้

4.1 ตอนที่ 1 เพื่อศึกษาสมบัติของ PET/PBAT พิล์มในสัดส่วนต่างๆเตรียมสารผสมระหว่าง PET และ PBAT ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 100:0, 90:10, 80:20, 70:30,60:40 และ 0:100

- 4.1.1) ผสมสารด้วยเครื่อง Twin screw extruder โดยมีอุณหภูมิถึง die เป็น $200-265^\circ\text{C}$ ตั้งความเร็วรอบของสกรูเป็น 300รอบต่อนาทีและ นำ Extrudateที่ได้มาตัดด้วยเครื่องตัดเม็ด
- 4.1.2) ขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางด้วยเครื่องอัดรีดฟิล์มบาง(Cast Film Extruder) โดยมีอุณหภูมิถึงตายเป็น $270-280^\circ\text{C}$ ตั้งความเร็วรอบของสกรูเป็น 35 รอบต่อนาที
- 4.1.3) ศึกษาสมบัติเชิงกลจากการทดสอบการดึงยึดด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM-D882
- 4.1.4) ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย Thermo gravimetric analysis (TGA) เพื่อตรวจสอบความเสถียรภาพทางความร้อนโดยใช้อัตราเร็วในการให้ความร้อน $10^\circ\text{C}/\text{min}$ โดยใช้อุณหภูมิ $50-600^\circ\text{C}$
- 4.1.5) ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) เพื่อตรวจสอบสถานะทางความร้อนและความเข้ากันได้ของ

พอลิเมอร์ผสมโดยใช้อัตราเร็วในการให้ความร้อน $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ โดยใช้ อุณหภูมิ $(-50)\text{-}280\text{ }^{\circ}\text{C}$

- 4.1.6) ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและความเข้ากันได้ของ PET และ PBAT ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) โดยนำฟิล์ม ทักใน Liquid nitrogen
- 4.1.7) ศึกษาอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนในฟิล์ม ตามมาตรฐาน ASTM D3985-05 ที่อุณหภูมิ $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ และความชื้นสัมพัทธ์ 0%
- 4.1.8) ศึกษาอัตราการซึมผ่านของน้ำในฟิล์มมาตรฐาน ASTM F1249-06 ที่ อุณหภูมิ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ และความชื้นสัมพัทธ์ $75 \pm 5\%$

4.2 ตอนที่ 2 ศึกษาผลของ TiO_2 และ ZnO ต่อสมบัติของฟิล์มผสม PET/PBAT

- 4.2.1) เตรียมสารผสมระหว่าง PET และ PBAT ในอัตราส่วนที่เหมาะสมโดย พิจารณาจากผลตอนที่ 1. ในด้านของความใสและสมบัติเชิงกลและ TiO_2 หรือ ZnO ที่ปริมาณ 1% และ 2% โดยน้ำหนัก
- 4.2.2) ผสมสารจาก 5.3.2.1 ด้วยเครื่อง Twin screw extruder โดยมี อุณหภูมิถึง Die เป็น $230\text{-}265\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตั้งความเร็วรอบของสกรูเป็น 100 รอบต่อนาทีและนำ Extrudateที่ได้มาตัดด้วยเครื่องตัดเม็ด
- 4.2.3) ขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางด้วยเครื่องอัดรีดฟิล์มบาง (Cast Film Extruder) โดยมีอุณหภูมิถึง die $270\text{-}280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตั้งความเร็วรอบของสกรู เป็น 35 รอบต่อนาที
- 4.2.4) ศึกษาสมบัติเชิงกลจากการทดสอบการดึงยึดด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM-D882 โดยนำ ฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มาตัดให้มีขนาด $15\text{ cm} \times 18\text{ mm}$ และเก็บไว้ใน อุณหภูมิ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ความชื้นสัมพัทธ์ 50 เปอร์เซ็นต์เป็นเวลา 2 วัน จึง นำมาทดสอบ โดยใช้ Load cell 5 kN และใช้ความเร็วในการดึง $50\text{ mm}/\text{min}$ และใช้หัวจับขึ้นงานแบบเรียบ
- 4.2.5) ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย Thermo gravimetric analysis (TGA) เพื่อตรวจสอบความมีเสถียรภาพทางความร้อนโดยใช้อัตราเร็ว ในการให้ความร้อน $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ โดยใช้อุณหภูมิ $50\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 4.2.6) ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) เพื่อตรวจสอบสถานะภาพทางความร้อนและปริมาณผลึกของ ฟิล์มผสม PET/PBAT ที่ผสม TiO_2 หรือ ZnO โดยใช้อัตราเร็วในการ ให้ความร้อน $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ โดยใช้อุณหภูมิ $50\text{-}280\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 4.2.7) ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของ TiO_2 และ ZnO ในฟิล์มผสม PET/PBAT ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) โดยนำฟิล์มทักใน liquid nitrogen

4.2.8) ศึกษาสมบัติการต้านแบคทีเรียของฟิล์ม เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียของฟิล์ม

- 5) วิเคราะห์และสรุปผลงานวิจัย
- 6) จัดทำรายงานผลงานวิจัย
- 7) การสอบโครงการวิจัยและเสนอผลงานวิจัย

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1) สามารถปรับปรุงคุณสมบัติของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ให้มีความสามารถต้านทานแบคทีเรียได้ดียิ่งขึ้น
- 2) เพื่อมีเป็นทางเลือกในการพัฒนาส่งเสริมให้มีผลิตภัณฑ์ที่ใช้แล้วทิ้งได้เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น
- 3) สามารถเผยแพร่ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยสู่สาธารณะชน เพื่อให้เกิดแนวทางในการพัฒนางานวิจัยอื่นๆ และเกิดการพัฒนาในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

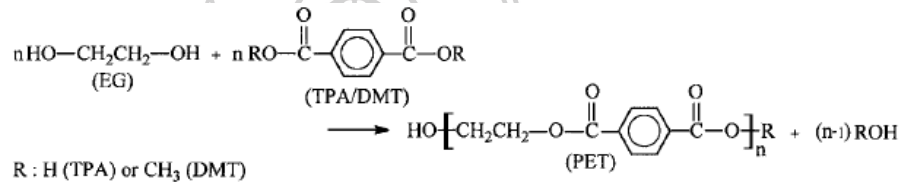


บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้ทั่วไปของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate; PET)

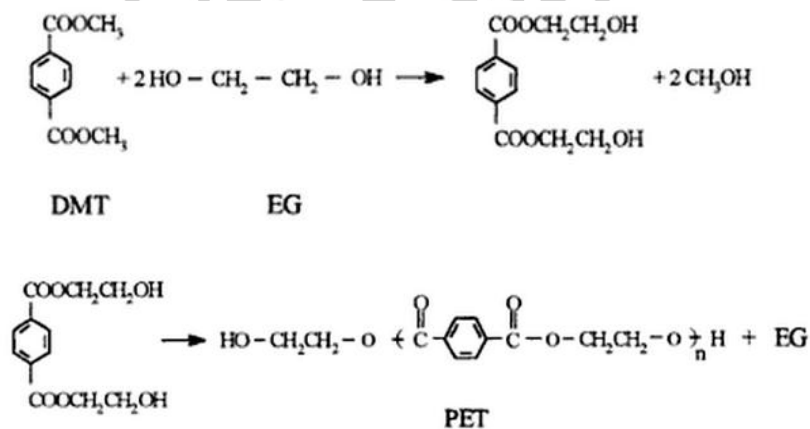
2.1.1 โครงสร้างโมเลกุลและการสังเคราะห์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตนั้นเป็นพอลิเมอร์ที่อยู่ในกลุ่มของพอลิเอสเทอร์ที่เป็นกระบวนการควบแน่นของพอลิเอสเทอร์แบบเนื้อเดียว (Condensation homopolyester) ที่ได้จากการสังเคราะห์จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด ได้แก่ ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (Dimethyl terephthalate, DMT) และ เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างโดยทั่วไปแสดงดังรูปที่ 2.1 [7]



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของ PET [7]

PET นั้นสามารถทำการสังเคราะห์โดยตรงจาก EG กับ กรดเทเรฟทาลิก (Terephthalic acid, TPA) ที่ได้มาจาก DMT เนื่องจากกระบวนการนี้จะทำให้ง่ายต่อการทำให้ได้ PET ที่บริสุทธิ์ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของทั้งสองนั้นจะเกิดได้เร็ว และมีขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ยุ่งยาก ซึ่งในการผลิต PET ที่มีการค้าโดยส่วนใหญ่มีด้วยกันสองขั้นตอน คือ ทำปฏิกิริยาระหว่าง DMT กับ EG ได้เป็นโอลิโกเมอร์ดังรูป 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ PET [15]

จากนั้นการทำ Polycondensation โดยนำไปหลอมที่ 180 – 210 °C เพื่อจะให้ได้อิโกลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้น และในขั้นที่ 2 ทำ Polycondensation ที่อุณหภูมิ 270-285 °C เพื่อเป็นการเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ PET และ EG เป็นผลพลอยได้ (by product)

ซึ่งผลของการสังเคราะห์ PET นั้นจะทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่แตกต่างกันออกไปซึ่งแต่น้ำหนักก็จะมี การนำไปใช้งานที่มีความแตกต่างกันออกไป เช่น PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (Mw) ประมาณ 35000-40000 ถูกนำไปใช้ในงานผลิตเส้นใยสิ่งทอ พิล์มยืด หรือนำไปเสริมแรงด้วยเส้นใยแก้ว สำหรับ PET ที่นำมาผลิตขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดฉีด (Injection molding) ต้องใช้ PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่มากกว่า ซึ่งหากต้องการ PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเพิ่มขึ้นก็ต้องควบคุมอุณหภูมิที่เป็นการเร่งปฏิกิริยาในตอนสุดท้ายของการสังเคราะห์ PET ให้เข้าใกล้อุณหภูมิหลอมเหลวของ PET [15]

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ PET จากการจัดตัวของส่วนที่เป็นผลึก (Crystalline) และอสัณฐาน (Amorphous) อยู่ร่วมกัน จากการทดสอบด้วย IR spectroscopy พบว่า ที่ 896 และ 973 cm^{-1} เป็นการจัดเรียงตัวแบบ Gauche และ Trans ตามลำดับ ของ $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$ และที่ 988 cm^{-1} แสดงให้เห็นว่าสายโซ่มีการพับกันอยู่ [15]

2.1.2 คุณสมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต [7, 14, 15]

ตารางที่ 2. 1 แสดงอุณหภูมิ T_g และ T_m ของ PET และพอลิเอสเทอร์ [7]

Polymer and acronym	Chain-repeating unit	T_g (°C)	T_m (°C)
Poly(ethylene terephthalate) (PET)		69	250-267
Poly(butylene terephthalate) (PBT)		52	220-245
Poly(ϵ -caprolactone) (PCL)		-65	59-63
Poly(ethylene adipate) (PEA)		-63	47-65
Poly(glycolic acid) (PGA)		36	224-226
Poly(L-lactic acid) (PLLA)		67	180

สำหรับอุณหภูมิการหลอมของ PET origin และมีการอบอ่อนอย่างสมบูรณ์นั้นจะมีอุณหภูมิที่ 280°C แต่โดยทั่วไป PET จะมีอุณหภูมิการหลอมอยู่ที่ 250- 267 °C ซึ่งทั้งนี้ก็เป็นผลของปริมาณไดเอทิลีน ไกลคอล(DEG) ที่อยู่ในโครงสร้างและสำหรับ PET ที่มีการทำให้เกิดผลึกที่เกือบสมบูรณ์นั้นจะทำให้อุณหภูมิการหลอมมีค่ามากถึง 290-310 °C [14-16]

ส่วนอุณหภูมิล้าแก้ว (Glass transition temperature) (T_g) ของ PET ที่มีโดยทั่วไปจะมีอุณหภูมิที่กว้างตั้งแต่ 67 °C ที่สถานะเป็นอสัณฐานไปจนถึง 81°C ที่อยู่ในสถานะ Semi-crystalline และสามารถสูงถึง 125 °C เมื่อมีสถานะเป็น Crystalline และ Oriented state ซึ่งทั้งนี้ก็เป็นผลจากหลายๆปัจจัยเช่น ความบริสุทธิ์ของพอลิเมอร์ ปริมาณผลึกที่เกิดขึ้น กระบวนการทดสอบซึ่งอุณหภูมิล้าแก้วนั้นจะสูงขึ้นเมื่อมีผลึกมากขึ้น [7, 14]

2.1.3 สมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [15, 16]

สมบัติเชิงกลของ PET ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเหนียว โดยจากการทดสอบการรับแรงกระแทกโดยไม่มีการบาก (Unnotched impact strength) PET จะรับแรงได้โดยไม่ขาด ที่อุณหภูมิ 23 °C และจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเพิ่มขึ้น จากการทดสอบสมบัติการทนแรงดึงยืดและ สมบัติการกดอัด พบว่าความทนต่อแรงดึง (Tensile strength) [15] และ ความทรงรูปในแนวแรงกด (Flexural modulus) ลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ PET มีคุณสมบัติที่ดีในการใช้งานที่เป็นแบบไดนามิกโหลด ผิวของ PET มีความแข็ง ใส ทนต่อการเสียดสี PET ยังเป็นวัสดุที่ทนต่อความชื้นได้มาก ดังนั้น PET จึงสามารถนำไปใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง (-40 – 100 °C) และความชื้นสูงได้ อีกทั้งยังมีสมบัติทนสารเคมีอีกด้วย PET ที่มีผลึกจะสามารถทนต่อน้ำ กรดอ่อน เบสอ่อน คีโตน แอลกอฮอล์ Glycol ether และ Aliphatic Hydrocarbon ได้ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งแม้โครงสร้างของ PBT จะใกล้เคียงกับ PET แต่ก็มีคุณสมบัติแตกต่างกันดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของ PET กับ PBT [15]

Properties	PET	PBT
Tensile Strength ,MPa	53	50
Tensile Elongation ,%	300	20
Faxural Modulus ,MPa	2830	2700
Impact Strength ,kJ/m ²		
Notched	43	2.5
Unnotched	No break	20

2.1.4 คุณสมบัติการซึมผ่าน (Permeability) ของแก๊ส [16]

ฟิล์ม PET มีการใช้งานอย่างมากในการนำไปเป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร ด้านอิเล็กทรอนิกส์ และบรรจุภัณฑ์สำหรับยา เพราะมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีและมีการซึมผ่านของแก๊สที่น้อย แต่ก็ยังมีหลายงานวิจัยที่ทำการปรับปรุงคุณสมบัติการซึมผ่านของ PET ทั้งการทำให้มีผลึกมาก

ขึ้น การเคลือบ การทำโคพอลิเมอร์ การเติมวัสดุขนาดนาโน เป็นต้น ซึ่งค่าการซึมผ่านของฟิล์ม PET จะแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจน ไนโตรเจน และ ออกซิเจนผ่านฟิล์ม PET

Permeability @ 25°C	$\text{cm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$
Hydrogen	0.400×10^{-13}
Nitrogen	0.004×10^{-13}
Oxygen	0.030×10^{-13}

ซึ่งผลของการซึมผ่านของก๊าซนั้นจะขึ้นกับปริมาณความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ หากมีผลึกเพิ่มมากขึ้นก็จะส่งผลให้มีการซึมผ่านของออกซิเจนนั้นลดลง

2.1.5 การนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) ไปพัฒนาโดยวิธีต่าง ๆ

1) พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต โคพอลิเมอร์ (PET Copolymer)

เป็นการปรับปรุง PET ด้วยกระบวนการทางเคมี เช่น การทำโคพอลิเอสเทอร์ (Copolyester) ระหว่าง PET กับ 40-90% ของ ออกซิเบนโซอิล (Oxybenzoyl) เพื่อเพิ่มสมบัติความเป็น Viscoelastic ซึ่งพบว่าที่ปริมาณ 60-80% ของ Oxybenzoyl จะทำให้ค่า Tensile strength และ Tensile Modulus เพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก อย่างไรก็ตาม การทำ Copolyester จะทำให้มีความเสถียรทางความร้อนต่ำลง [14] นอกจากนี้ ยังมีการนำ PET ไปทำพอลิเอสเทอร์ฟิเคชันกับมอนอเมอร์ที่มีความสามารถในการย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติอยู่จำนวนไม่น้อยโดยเฉพาะกับพอลิเมอร์ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ พอลิแลคติกแอซิด (PLA) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) พอลิไฮดรอกซีบิวทิเรต (PHB) และตัวอื่นๆ [7]

Darwin P.R. Kint และ คณะ [17] ทำการโคพอลิเมอร์ด้วยการผสมแบบ Reactive blending โดยหลอม PET ที่อุณหภูมิ 290 °C กับ PBS ที่ได้จากเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Succinic acid กับ 1,4-butanediol เมื่อทดสอบโคพอเมอร์ที่ได้ พบว่าผลึกของ PET/PBS จะลดลงเมื่อมีปริมาณ PBS เพิ่มมากขึ้น อีกทั้ง Elastic modulus และ Tensile strength ของ Copolymers ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PBS และการย่อยสลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ PBS ซึ่งการสลายตัวเกิดขึ้นที่หมู่เอสเทอร์

2) พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตผสม (PET Blend)

คุณสมบัติของวัสดุทางพลาสติกวิศวกรรมจะต้องการการต้านทานทางความร้อนที่สูง มีความเหนียว ทนต่อสารเคมี ราคาถูก และสะดวกต่อการขึ้นรูป ในขณะที่ทนแรงเค้นในการหลอมได้ดี ไม่มีวัสดุใด หรือ พอลิเมอร์ชนิดใดที่จะมีครบทุกอย่าง ดังนั้นการผสม จึงเป็นอีกทางเลือกที่จะทำให้วัสดุนั้นมีประสิทธิภาพมากขึ้นทั้งที่เป็นพอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันได้ดีมีวิญภาคเดียว (Miscible blend)

และ พอลิเมอร์ผสมแบบแยกวัฏภาค (Immiscible blend) โดยส่วนใหญ่จะเป็น Immiscible blend ซึ่งจะขึ้นอยู่กับความต้องการที่จะปรับปรุงคุณภาพ

XIA Xue-lian และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการย่อยสลาย การทนต่อร้อนและสมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตผสมพอลิแลคติกแอซิด (PLA) โดยการผสมโดยใช้เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin screw extruder) ซึ่งจะเป็นเรื่องยากที่จะทำให้ PET ย่อยสลาย เพื่อจะลดมลพิษในสิ่งแวดล้อม จึงปรับปรุงการย่อยสลายนี้โดยการผสมกับ PLA พบว่า ที่ปริมาณ PLA เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้เป็นตัวเร่งในการย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสม ซึ่งจะเกิดการสลายตัวในส่วน ของ PLA ก่อน จากนั้นจะทำให้เกิดช่องว่างมากขึ้นส่งผลให้ออกซิเจนและแบคทีเรียต่าง ๆ ง่ายต่อการ ที่จะย่อยในส่วน ของ PET ต่อไป ซึ่งสำหรับอัตราส่วนในการย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสมนั้น พบว่า การที่ย่อยในสภาวะแวดล้อมที่เป็นต่างจะย่อยได้เร็วที่สุด และในสภาวะที่เป็นกรดจะเร็วกว่าในดิน ทั่วไป สำหรับการศึกษาศสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม พบว่า PET จะปรับปรุงคุณสมบัติทาง ความร้อนของ PLA ให้ดีขึ้นและจะดีมากขึ้นเมื่อปริมาณ PET เพิ่มมากขึ้น ที่ปริมาณ PLA น้อยจะ ส่งผลให้ PET เกิดผลึกเพิ่มมากขึ้น และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมจะค่อยๆลดลงเมื่อปริมาณ PLA เพิ่มมากขึ้นเป็นผลจากการที่ PLA ที่เพิ่มเกิดการจับกลุ่มกันส่งผลให้เกิดการขัดขวางการเกิดผลึก ของ PET ส่งผลให้สมบัติเชิงกลลดลง

3) พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตคอมพอสิต (PET Composite)

ในการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของ PET โดยการเสริมแรงด้วยเส้นใยต่างๆ เช่น ทำการเสริมแรงด้วยเส้นใยแก้วที่มีปริมาณ 30 % โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้เพิ่มทั้ง ความทนต่อแรงดึง (Tensile Strength) ความต้านทานการเปลี่ยนรูปต่อแรงดึง (Tensile Modulus) การเปลี่ยนแปลง เมื่อได้รับความร้อน (Heat deflection Temperature) และ ความต้านทานความล้า (Fatigue resistance) การเพิ่มเส้นใยแก้วทำให้คุณสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญนั้นเป็นผลจากการที่เกิด การยึดติดกันได้ระหว่างพอลิเอสเทอร์กับผิวเส้นใยแก้ว อีกทั้งยังมีการเพิ่มขึ้นของผลึก PET เมื่อมีการ เพิ่มสารเสริมแรงเข้าไป [19]

การศึกษาคิทธิพลของเซลลูโลส (cellulose) และลิกนิน lignin ต่อคุณสมบัติของ PET ที่ ผ่านการใช้งานแล้วโดยกระบวนการขึ้นรูปด้วยวิธีกระบวนการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต (electrospinning) พบว่าการมีอยู่ของเซลลูโลสหรือลิกนินนั้นส่งผลให้มีค่า T_g สูงกว่า PET (92.5°C) และความทนต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นอีกด้วย ทั้งนี้เส้นที่ทำจาก PET ผสมลิกนินมีค่าการยึดตัวที่ ถึง 149 % เทียบกับ PET ที่ยึดได้ 14 % [20]

มีการศึกษาการรีไซเคิลขวดน้ำโปรงใสทำจาก PET เพื่อเตรียมวัสดุที่มีคุณสมบัติเหมาะสม สำหรับใช้ในงานก่อสร้าง โดยศึกษาที่มีอุณหภูมิหลอมละลายแตกต่างกัน (180°C , 200°C , 220°C , 240°C) และ อัตราร้อยละ 30 ของไม้ซี้เลื่อยที่อุณหภูมิ 180°C พบว่ามีค่าความเค้นสูงสุด (maximum stress) ต่อการกดอัด $31,26\text{ N/mm}^2$ และได้สรุปว่าที่อุณหภูมิ 180°C ให้คุณสมบัติที่ดี สุดต่อแรงกดอัด [21]

2.1.6 การปรับปรุงการย่อยสลายของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [7]

Darwin Kint และ คณะ ได้ทำการรวบรวมผลของประสิทธิภาพของการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) ซึ่งได้ระบุว่างานวิจัยส่วนใหญ่จะไม่ค่อยเน้นการย่อยทางชีวภาพ โดยส่วนใหญ่จะศึกษาที่อุณหภูมิสูง ๆ มากกว่า แม้กระทั่งงานวิจัยที่มุ่งเน้นไปในทางการปรับปรุงคุณสมบัติการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการทำการโคพอลิเมอร์ไฮดรอกซีแซน ก็ไม่มีการสรุปอย่างชัดเจน เช่น การทำ Poly(ethylene terephthalate-co-lactic acid), Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene glycol) และ Poly(ethylene terephthalate-co-ε-caprolactone) ทั้งที่เป็นบล็อกและ random copolymers โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะศึกษาการย่อยสลายโดยการศึกษาผลของการ Hydrodegradability และ Biodegradability ของ PET, PET copolymers หรือ PET Blend

ในการพยายามที่จะปรับปรุงคุณสมบัติด้านการย่อยสลายของ PET นั้นเชื่อกันว่าจะเป็นผลที่น่าจะสำคัญในอนาคต ซึ่งการย่อยของ PET นั้นจะเกิดไปตามสายโซ่หลักจะขึ้นกับความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytic) ด้วย และยังขึ้นกับผลของสัดส่วนระหว่างส่วนที่เป็นผลึกกับอสัณฐานด้วย และตัวแปรสุดท้ายก็คืออุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ที่ต่ำลงนั้นจะส่งผลให้เพิ่มการที่เกิดการ Hydrolytic biodegradation อีกด้วย และจากงานวิจัยที่ผ่านมาเป็นที่น่าสนใจที่งานวิจัยน้อยมากที่แสดงผลของความเหมาะสมในการแบ่งส่วนระหว่างส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrolysable) และส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) ในสายโซ่หลัก และพบว่าการทำปฏิกิริยา Transesterification ที่เป็น Reactive Blending จะได้ผลที่ดีที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม PET มีอุณหภูมิการหลอมที่สูงในการจะเกิดปฏิกิริยา (Reaction) ทำให้ในการปรับปรุงคุณสมบัติการย่อยสลายของ PET นั้นก็จะยังส่งผลต่อคุณสมบัติด้านอื่นของ PET โดยเฉพาะสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลที่ยังยากในการควบคุมไว้ให้คุณสมบัติของ PET คงเดิม

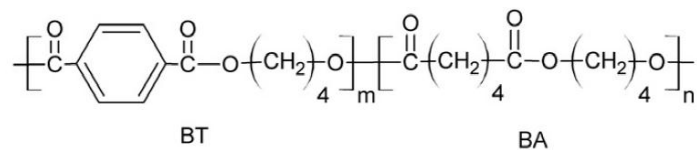
2.2 ความรู้ทั่วไปของพอลิบิวทิลีนอะดิเปทโคเทเรฟทาเลต (Poly(butylene adipate-co-terephthalate; PBAT)

PBAT เป็นพลาสติกชีวภาพชนิดหนึ่ง ซึ่งพลาสติกชีวภาพ [22] คือ พลาสติกที่ได้มาจากชีวมวล (Biomass) หรือพลาสติกที่แตกสลายหรือสลายตัวได้ทางชีวภาพ (Bio-degradable) หรือทั้งสองอย่าง พลาสติกชีวภาพจำแนกได้ตามแหล่งที่มา (รูปที่ 2.3) คือ จากปิโตรเลียม (Petro-based) และจากชีวมวล (Bio-based) และตามความสามารถในการย่อยสลายหรือสลายตัวได้ คือ ไม่สามารถย่อยสลาย (Non-degradable) และย่อยสลายได้ (Degradable) ซึ่งพลาสติกที่ได้มาจากชีวมวลและสามารถย่อยสลายได้ ได้แก่ พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) พอลิเมอร์เบลนด์จากแป้ง (Starch blends) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate, PBS) พอลิบิวทิลีนอะดิเปท

โคเทรพทาเลต (Poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) เซลลูโลส (Cellulose) และ พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอท (Polyhydroxyalkanoate, PHA)

Degradable	DEGRADABILITY	PBS/PBAT	PLA Starch Blends PBS/PBAT Regenerated Cellulose PHA/PHB
		Traditional Plastics	Bio-PET Bio-PE Bio-PA
		RESOURCE	
		Petro-based	Bio-based

รูปที่ 2.3 แสดงนิยามของพลาสติกชีวภาพ (Bioplastics) และพลาสติกดั้งเดิม (Traditional plastics) [22]



รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของ Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) [22]

PBAT ส่วนใหญ่จะได้จากการสังเคราะห์จาก 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol) กรดอะดิพิก (Adipic acid) และ กรดเทรพทาติก (Terephthalic acid) โดยอุณหภูมิการหลอมอยู่ที่ประมาณ 110-130 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการแข็งตัวคล้ายแก้วอยู่ที่ -30 องศาเซลเซียส มีคุณสมบัติการย่อยสลาย คุณสมบัติทางกายภาพเป็นที่น่าพอใจในงานอุตสาหกรรม และได้มีการเติมตัวเสริมแรงเพื่อนำมาใช้งานทางด้านการแพทย์คุณสมบัติของ PBAT นั้นจะประกอบไปด้วยความแข็งแรงจากส่วนที่เป็นบิวทิลีนทาเรพทาเลต (BT) ซึ่งเกิดจาก 1,4-butanediol, terephthalic acid monomer และความยืดหยุ่นจากส่วนของบิวทิลีนอะดิเปส (BA) ซึ่งเกิดจาก 1,4-butanediol, adipic acid monomer ซึ่งจะส่งผลให้โคพอลิเมอร์นั้นมีเปอร์เซ็นต์การยืด (% Elongation at break) ที่สูง มีมอดูลัสของยัง Young's modulus ที่ค่อนข้างต่ำมีคุณสมบัติเชิงกลคล้ายกับพวกที่เป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomer) [23] แต่มีคุณสมบัติในการย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ จากการงานวิจัยของ Thitisilp และคณะ [22] ได้ทำการทดสอบการย่อยสลาย

ของ Polyester โดยใช้ตัวอย่างเป็นตัว PBAT โดยการทดสอบจะใช้ฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยการเป่าขึ้นรูป (Blown films) ในการทดสอบนั้นจะทำการทดสอบการฝังไปในดินที่ต่างกันคือที่เป็น ปุ๋ยหมัก ปุ๋ยคอก และดินบริเวณบ้านพบว่า การย่อยสลายจะเกิดขึ้นในส่วนที่เป็น BA จะมีการย่อยสลายได้เร็วกว่าส่วนที่เป็น BT และจะย่อยสลายได้เร็วมากในปุ๋ยหมักและปุ๋ยคอก และพวกเขายังได้สรุปอีกว่าการย่อยสลายในส่วนที่เป็นอัญฐานเร็วกว่าส่วนที่เป็นผลึกด้วยคุณสมบัติที่มีโครงสร้างที่ค่อนข้างยาว มีคุณสมบัติทางกลที่ดีและเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพจึงได้มีหลายงานวิจัยได้นำ PBAT ไปทำการผสม (Blend) ได้แก่

Gaiping Guo และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติต่างๆของ โปรตีนจากถั่วเหลือง (Soy protein isolate; SPI) ผสมกับ PBAT ซึ่งใช้กระบวนการขึ้นรูปด้วยการกดอัด (compression) พบว่า จากการที่เติม SPI ลงใน PBAT จะทำ Tensile strength และ Elongation ลดลง และได้พบว่า การผสม SPI ที่ 26 %โดยน้ำหนัก จะมีความเหนียว (Ductility) ที่ดี นอกจากนี้ยังสรุปอีกว่าความเข้ากันของ PBAT ที่มีความเป็นขั้วน้อยไม่เข้ากับ SPI ที่มีความเป็นขั้วที่มาก และ SPI ที่เติมไปนั้นเติมเพื่อสามารถที่จะเป็นสารเพิ่มเนื้อที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ

AlirezaJavadi และ คณะ [25] ได้ศึกษาการผสมระหว่างพอลิไฮดรอกซี บิวทิเรตวาเรอเรต (Polyhydroxybutyrate-valerate ; PHBV) และ PBAT ที่อัตราส่วนเป็น 98.5:1.5, 45:55, และ 30:70 ซึ่งแต่ละอัตราส่วนก็จะมีสภาวะของการขึ้นรูปที่แตกต่างกัน (Conventional injection molding กับ Microcellular injection molding) ซึ่งทางกลุ่มผู้วิจัยได้สรุปในตอนท้ายว่าทั้งสองสภาวะนั้นจะเพิ่มความเหนียว (Toughness) จากพื้นที่ใต้กราฟ $\text{Tan } \delta$ และเพิ่ม Strain-at-break เมื่อมีการเพิ่มปริมาณ PBAT ในขณะที่ Specific modulus และ Specific strength จะมีค่าลดลง และยังพบอีกว่าความเป็นผลึกของ PHBV นั้นลดลงด้วย

2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide:TiO₂) และ ซิงก์ออกไซด์ (Zinc Oxide)

2.3.1 ไททาเนียมไดออกไซด์(Titanium dioxide:TiO₂)

ไททาเนียมไดออกไซด์(Titanium dioxide:TiO₂) เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียม มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำในรูปผลึกและเป็นสารโฟโตคะตะลิสต์(Photocatalyst) ที่สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาได้ด้วยแสง UV ทำให้เกิดอนุมูลอิสระ(OH[•] และ O₂) ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้สามารถสลายสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ รวมทั้งเชื้อโรคบางชนิดได้ ดังนั้นกระบวนการนี้นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านการบำบัดของเสียในตัวกลางที่เป็นได้ทั้ง น้ำ อากาศ หรือในดิน รวมทั้งใช้ในการกำจัดเชื้อโรคบางสายพันธุ์ได้ด้วย และเนื่องจากไททาเนียมไดออกไซด์ มีความเสถียรสูง ไม่เป็นพิษ และราคาถูก มีสมบัติแข็งแรง ทนต่อสภาพกัดกร่อนของคลอรีน น้ำทะเล และกรด-ด่าง ได้ดี จึงถูกนำมาใช้มากในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ [26]

2.3.1.1 ลักษณะและคุณสมบัติของสารไทเทเนียมไดออกไซด์

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารเก่าแก่ชนิดหนึ่งเท่า ๆ กับโลกและเป็น 1 ใน 50 ชนิดของสารที่ผลิตมากที่สุดในโลก ลักษณะทั่วไปมีสีขาว ทึบแสง เกิดเองตามธรรมชาติ มี 2 รูปแบบใหญ่ ๆ คือ รูไทล์และอานาเทส ทั้ง 2 รูปแบบมีไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์อยู่กับสารปนเปื้อน ต้องผ่านกระบวนการทางเคมีจึงจะนำสารปนเปื้อนออกได้ เหลือไว้แต่ไทเทเนียมไดออกไซด์บริสุทธิ์

ไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นสารที่มีสีขาว มีประโยชน์สำหรับการใช้งานได้หลากหลาย เนื่องจากไม่มีกลิ่นและมีความสามารถในการดูดซับ แร่ชนิดนี้พบได้ในหลายผลิตภัณฑ์ตั้งแต่สีทาบ้าน ไปถึงอาหารและเครื่องสำอาง ในกลุ่มเครื่องสำอางใช้เพื่อหลายวัตถุประสงค์ ไทเทเนียมออกไซด์เป็นตัวที่ทำให้เกิดการทึบแสงและเป็นตัวป้องกันแสงแดด

ไทเทเนียมออกไซด์ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของสารที่ปลอดภัย ไม่ใช่สารที่อยู่ในกลุ่มของสารก่อมะเร็ง สารที่ก่อให้เกิดการกลายพันธุ์ สารที่ทำให้ตัวอ่อนในครรภ์เกิดความผิดปกติ หรือสารที่มีพิษ ปัจจุบันได้มีการนำไทเทเนียมไดออกไซด์มาประยุกต์สำหรับการใช้งานด้านต่าง ๆ เนื่องจากมีความเสถียรต่อสารเคมี ไม่มีความเป็นพิษ ราคาไม่แพงมาก และสมบัติพิเศษที่เป็นประโยชน์ที่ได้อีกหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งไทเทเนียมไดออกไซด์มีการศึกษาประสิทธิภาพโฟโตแคตะลิสต์ของไทเทเนียมไดออกไซด์อย่างกว้างขวาง ซึ่งจากการศึกษาผลของไทเทเนียมไดออกไซด์ในการฆ่าแบคทีเรีย *E. coli*, *Penicilliumexpensum*, *Enterobacter cloacae*, *Pseudomonosaeruginasa*, *Staphylococcus aureus* และ การยับยั้งเซลล์มะเร็ง

2.3.1.2 กลไกการยับยั้งแบคทีเรียของไทเทเนียมไดออกไซด์

ตัวเร่งเชิงแสง (Photocatalyst) กับไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium Dioxide: TiO_2) เมื่อไททาเนียมไดออกไซด์ได้รับการกระตุ้นด้วยแสงจะเกิดปฏิกิริยาเชิงแสงโดยปลดปล่อยประจุลบหรืออิเล็กตรอนออกมา ซึ่งประจุลบจะไปจับกับออกซิเจน (O_2) ในอากาศกลายเป็น Super Oxide radical anion ($O_2^{\cdot-}$) ส่วนประจุบวก (+) ที่เหลืออยู่ก็จะไปดึงเอาประจุลบของน้ำ (H_2O) ในอากาศเพื่อให้ตัวเองกลับมาสมดุล ดังนั้นไททาเนียมไดออกไซด์จึงไม่สลายหรือหายไปเมื่อปฏิกิริยานั้นเสร็จสิ้นลงและน้ำที่สูญเสียประจุลบไป จะกลายเป็น Hydroxyl Radical (OH^{\cdot}) ซึ่งทั้ง Super Oxide radical anion ($O_2^{\cdot-}$) และ Hydroxyl Radical (OH^{\cdot}) ที่เกิดขึ้น มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสารอินทรีย์ พันธะในสารไฮโดรคาร์บอน แล้วกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ คืบสู่อากาศ [27]

มีการค้นพบว่าไททาเนียมไดออกไซด์โดยใช้เพียงแสงจากหลอดฟลูออเรสเซนต์ หลอด LED ก็สามารถกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าว และสามารถกำจัดแบคทีเรียได้ ซึ่งการค้นพบใหม่นี้สามารถนำไปใช้ได้ในพื้นที่หลากหลายมากยิ่งขึ้น เช่น ในโรงพยาบาล และสถานประกอบการอื่นๆ ที่ความสะอาดของสิ่งแวดล้อมเป็นเรื่องสำคัญและมีนักวิจัยได้ทำการทดลองการกำจัดแบคทีเรียที่ชื่อว่า *Escherichia coli* ซึ่งต้นเหตุของอาหารเป็นพิษ ผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่า *Escherichia coli*

สามารถถูกกำจัดได้เมื่อกระตุ้นอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยแสงฟลูออเรสเซนซ์ที่เกิดจากหลอดไฟธรรมดา

2.3.2 ซิงก์ออกไซด์ (Zinc Oxide)

ซิงก์ออกไซด์ (Zinc Oxide) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนขนาดอนุภาคซิงก์ออกไซด์ให้มีขนาดเล็กลงอยู่ในระดับอนุภาคนาโนเมตร มีลักษณะเป็นผงอนุภาคละเอียดมีขนาดอนุภาคเล็กระดับนาโนเมตร (10^9 เมตร) มีความบริสุทธิ์สูง มีสีขาวและไม่เปลี่ยนสี สามารถป้องกันรังสี UV-A และ UV-B ยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย (Anti-Bacteria) ระวังกลิ่นไม่พึงประสงค์นำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆได้ [27]

2.3.2.1 ลักษณะและคุณสมบัติของสารซิงก์ออกไซด์

สารซิงก์ออกไซด์ มีลักษณะเป็นผง อนุภาคละเอียดสีขาว เป็นสารที่ใช้ยับยั้งแบคทีเรีย (Anti-Bacteria) ไม่มีความเป็นพิษต่อร่างกาย นอกจากทำลายแบคทีเรียแล้วยังช่วยป้องกันและยับยั้งการแบ่งเซลล์ของแบคทีเรีย และยังสามารถป้องกันรังสี UV-A และ UV-B ระวังกลิ่นไม่พึงประสงค์

ซิงก์ออกไซด์ เป็นวัสดุในกลุ่มโลหะออกไซด์ที่มีการนำมาใช้งานในรูปแบบของวัสดุนาโน ตัวอย่างการใช้งานนาโนซิงก์ออกไซด์ ได้แก่ การใช้งานในกลุ่มของอิเล็กทรอนิกส์หรืออุปกรณ์ตรวจจับก๊าซ ใช้สำหรับการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียในทางทันตกรรม ใช้ในการบำบัดสิ่งแวดล้อม เนื่องจากมีสมบัติที่ดีในด้านการดูดซับแสง และสมบัติด้านการเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง นอกจากนี้ยังใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ใช้กับคนโดยตรง คือ เครื่องสำอาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งโลชั่นกันแดดที่เริ่มนิยมนำซิงก์ออกไซด์ขนาดนาโนมาใช้เป็นองค์ประกอบ เนื่องจากมีระดับความสามารถในการป้องกันรังสี UV ได้ในระดับเดียวกับอนุภาคซิงก์ออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่กว่านาโน แต่ข้อได้เปรียบที่เห็นได้ชัดเจนของโลชั่นกันแดดที่มีอนุภาคนาโนเป็นองค์ประกอบ คือ การส่งผ่านแสงได้ดีกว่า ทำให้ไม่ทิ้งร่องรอยให้เห็นเป็นสีขาวอย่างชัดเจนบนผิวเมื่อเทียบกับโลชั่นกันแดด

ใช้อนุภาคขนาดใหญ่ จากเหตุที่ซิงก์ออกไซด์ได้รับความสนใจในการใช้ประโยชน์มากขึ้น ทำให้เกิดการผลิตในภาคอุตสาหกรรมมากขึ้นด้วย ซึ่งผลที่ตามมา คือ การศึกษาด้านความเป็นพิษของนาโนซิงก์ออกไซด์ในแง่มุมต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นด้านสิ่งแวดล้อมหรือด้านความเป็นพิษต่อเซลล์ของสิ่งมีชีวิต ตัวอย่างการศึกษาความเป็นพิษของซิงก์ออกไซด์ต่อแบคทีเรียแกรมลบ โดยใช้ *E.coli* เป็นตัวแทน ส่วนแบคทีเรียแกรมบวกใช้ *S.aureus* เป็นตัวแทน และต่อเซลล์ที่ทำหน้าที่เป็นภูมิคุ้มกันของมนุษย์ในระดับเบื้องต้น (T cell) จากผลการศึกษาที่ใช้นาโนซิงก์ออกไซด์ขนาดประมาณ 13 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่า นาโนซิงก์ออกไซด์ สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของ *E.coli* ได้ที่ระดับความเข้มข้น ≥ 3.4 มิลลิโมล ในขณะที่การเจริญเติบโตของ *S.aureus* ถูกยับยั้งได้อย่างสมบูรณ์ที่ระดับความเข้มข้น ≥ 1 มิลลิโมล

2.3.2.2 กลไกการยับยั้งแบคทีเรียของนาโนซิงก์ออกไซด์

กลไกการยับยั้งแบคทีเรียของนาโนซิงก์ออกไซด์ใช้หลักการโฟโตคะตะลิสต์ (Photocatalyst) โดยมีกลไก คือ เมื่อแสงตกกระทบกับนาโนซิงก์ออกไซด์จึงทำให้อิเล็กตรอนในนาโนซิงก์ออกไซด์ขึ้นไปยังสถานะกระตุ้น (excited state : e^-) และเกิดช่องว่างของอิเล็กตรอน (hole : h^+) บริเวณของสถานะพื้น (Ground state)

เมื่อ h^+ ทำปฏิกิริยาน้ำ (H_2O) ได้ Hydroxyl radicals ($\cdot OH$) กับไฮโดรเจนไอออน (H^+) ส่วนอิเล็กตรอน (e^-) จะทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนได้ Superoxide radical anion ($\cdot O_2^-$) และทำปฏิกิริยาต่อไปกับไฮโดรเจนไอออนได้ Hydrogen superoxide ($HO_2\cdot$) และเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องระหว่าง Hydrogen superoxide กับไฮโดรเจนไอออนและอิเล็กตรอนได้ Hydrogen peroxide (H_2O_2) โดยพบว่า Hydrogen peroxide จะผ่านเข้าไปในผนังเซลล์ของแบคทีเรียเกิดอันตรกิริยากับ organic materials จนเกิดการเสื่อมสลายและฆ่าแบคทีเรีย และให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ออกมา

2.4 พอลิเมอร์เบลนด์

2.4.1 ความสามารถในการละลายเข้ากันได้และความสามารถในการผสมเข้ากันได้

ความสามารถในการละลายเข้ากันได้ (Miscibility) ในระดับโมเลกุลจัดเป็นมโนทัศน์ทางทฤษฎีเทอร์โมไดนามิกส์ กล่าวคือ เมื่อเกิดขึ้นจะทำให้ระบบวิภูภาคเดี่ยวเนื้อเดียวมีสมบัติระหว่างพอลิเมอร์ 2 ชนิด และโดยทั่วไปจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของพอลิเมอร์ชนิดนั้นๆ พอลิเมอร์เบลนด์จัดเป็นสิ่งที่มีความหมายในทางการค้า โดยเฉพาะเมื่อองค์ประกอบมีส่วนเกี่ยวข้องกับความสามารถในการละลายเข้ากันได้ของโมเลกุล (molecular miscibility) ได้แก่ น้ำหนักโมเลกุล ความเป็นผลึกมีค่าเท่ากับศูนย์ มีสภาพขั้วที่คล้ายกัน สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนด้วยกันได้

ความสามารถในการผสมเข้ากันได้ (Compatibility) ถือว่าเป็นสมบัติของพอลิเมอร์ผสมบางชนิดในเชิงปฏิบัติ ซึ่งจะเกิดขึ้นได้ในระดับโมเลกุลและถือว่ามีประโยชน์ในทางการค้าอย่างมาก อย่างไรก็ตามระบบพอลิเมอร์ผสมส่วนใหญ่ที่ใช้ในเชิงการค้าจะเป็นระบบที่ได้ได้เกิดการไม่ละลายในระดับโมเลกุล และเมื่อพิจารณาจะพบว่าเกิดการแยกออกเป็นหลายวิภูภาค ในขณะที่ระบบหลายวิภูภาคนี้นานขึ้นจะมีแรงยึดเกาะระหว่างผิวมากขึ้น ทำให้สามารถรวมสมบัติที่ดีที่สุดของแต่ละวิภูภาค และเกิดเป็นความสมดุลของสมบัติทั้งหมดที่ไม่สามารถได้จากสมบัติของพอลิเมอร์บริสุทธิ์โดยลำพัง ยิ่งไปกว่านั้นระบบชั้นนำหลายๆระบบมีการปรับปรุงระบบผสมร่วมที่สำคัญมากกว่า 1 สมบัติ

2.5 เคมีของพอลิเมอร์เบลนด์

ระบบพอลิเมอร์แบบหลายวัฏภาคอาจเกิดขึ้นได้หลายวิธีดังนี้

- พอลิเมอร์ผลึก ในทางปฏิบัติไม่มีผลึก 100 เปอร์เซ็นต์ แต่จะเป็นระบบ 2 วัฏภาค คือ ผลึกและอสัณฐาน โดยในแต่ละวัฏภาคมีส่วนทำให้เกิดการกระจายตัวของสมบัติทั้งหมด ในบางวิธีสมบัติที่ได้เหมาะกับโมโนที่คนทั่วไปของระบบพอลิเมอร์แบบหลายวัฏภาค

- พอลิเมอร์เบลนด์ เกิดจากการผสมพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน 2 ชนิด ในขณะที่ระบบบางชนิดอาจเหมาะกับความต้องการทางเทอร์โมไดนามิกส์ เพื่อให้เกิดความสามารถในการละลายเข้ากันได้ของโมเลกุลที่สมบูรณ์ แต่โดยส่วนมากจัดเป็นการละลายได้บางส่วนหรือไม่ละลายเลย และแยกวัฏภาคออกเป็น 2 ส่วนหรือมากกว่า 2 วัฏภาค ด้วยเหตุนี้คำว่า พอลิเมอร์เบลนด์และระบบหลายวัฏภาคจึงนิยมใช้แทนระบบเช่นนี้

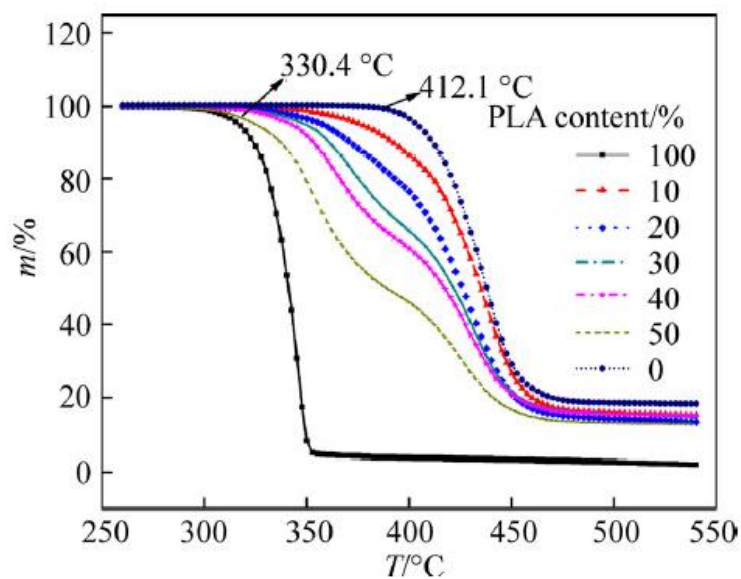
- พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกและตอกิ่ง ประกอบด้วยโครงสร้างพอลิเมอร์ที่ไม่เหมือนกัน ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งไม่สามารถละลายเข้ากันได้ ถ้าพอลิเมอร์ถูกทำให้แยกออกจากกันหรือแม้แต่การเกิดพันธะโคเวเลนต์เป็นโมเลกุลเดี่ยวก็ตามจะมีแนวโน้มแยกออกจากกันเป็นแต่ละวัฏภาค ทำให้เกิดโครงสร้างเป็นแบบหลายวัฏภาคได้ ยิ่งไปกว่านั้นเทคนิคส่วนมากที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกและตอกิ่งรวมทั้งพอลิเมอร์เดี่ยวแต่ละตัวไม่ประสบผลสำเร็จ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เกิดพอลิเมอร์เบลนด์แบบหลายวัฏภาคในตอนเริ่มต้นนักเคมีพอลิเมอร์คิดว่าสิ่งนี้ไม่เป็นที่ต้องการ จึงพยายามทำให้เกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกหรือตอกิ่ง 100 เปอร์เซ็นต์ ต่อมาจึงทราบว่าการพัฒนาทางการค้าที่จะสำเร็จได้ดีที่สุด คือ การพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการผสมระหว่างพอลิเมอร์เดี่ยว 2 ชนิด ทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกหรือตอกิ่งที่มีแรงยึดเหนี่ยวที่แข็งแรงระหว่างวัฏภาคที่แยกออกจากกัน

- ไอโอโนเมอร์ (Ionomers) โดยทั่วไปจะประกอบด้วยสัดส่วนของกลุ่มไอออนิกที่มีประจุอยู่เล็กน้อยในพอลิเมอร์อินทรีย์ที่มีสัดส่วนอยู่มาก โดยมีพันธะเป็นแบบโคเวเลนต์และมีความเป็นขั้วต่ำมาก ในที่นี้ประกอบด้วยโครงสร้าง 2 โครงสร้างที่ไม่เหมือนกันและพยายามแยกออกเป็นแต่ละวัฏภาคที่ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากกลุ่มไอออนิกมีอยู่น้อย โดยทั่วไปจะเกิดวัฏภาคเล็กๆที่ไม่ต่อเนื่อง ในขณะที่พอลิเมอร์โคเวเลนต์ที่มีอยู่มากเกิดเป็นวัฏภาคเมตริกซ์ต่อเนื่อง ระบบนี้จึงเป็นระบบหลายวัฏภาคเช่นกัน

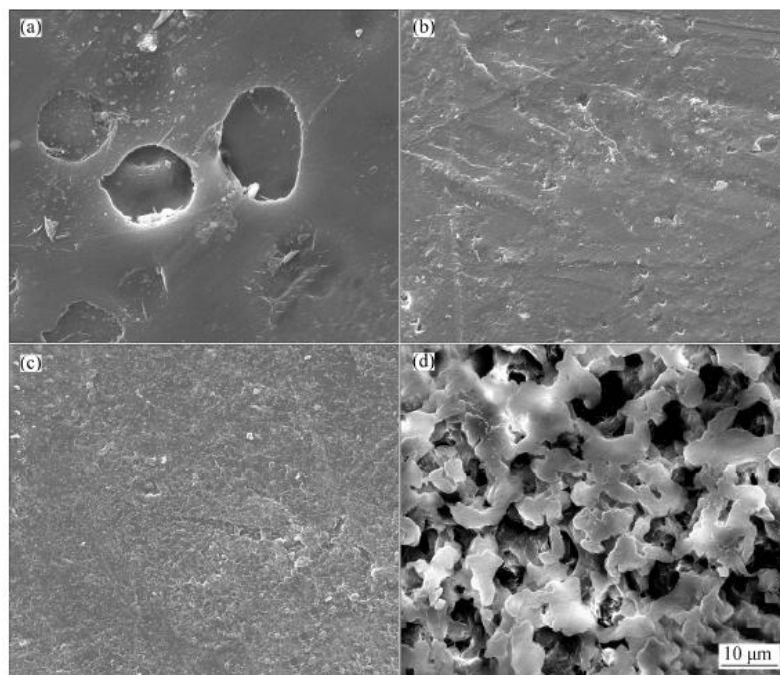
- โครงร่างแหพอลิเมอร์แบบสามมิติ (Interpenetrating Polymer Networks, (IPN)) เกิดขึ้นอย่างเหมาะสม (1) เริ่มจากการพอลิเมอร์ไรซมอโนเมอร์ A ไปเป็นพอลิเมอร์ A (2) จากนั้นทำให้เกิดการเชื่อมโยงเล็กน้อย (3) ทำให้บวมด้วยของเหลวมอนอเมอร์ B หรือโอลิโกเมอร์ B (4) พอลิเมอร์ไรซมอโนเมอร์ B ไปเป็นพอลิเมอร์ B และ (5) สุดท้ายเชื่อมโยงพอลิเมอร์ B การทำเช่นนี้ทำให้เกิดพอลิเมอร์เบลนด์ที่ถักกันอยู่อย่างหนาแน่นบนโครงสร้างที่มีขนาดเล็กมาก และทำให้เกิดโครงสร้างที่มีเสถียรภาพอย่างถาวร ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เกิดวิธีการที่ซับซ้อนในการควบคุมการผลิตโครงสร้างแบบหลายวัฏภาค

2.6 บทบาทของวรรณกรรม/สารสนเทศ(Information) ที่เกี่ยวข้อง

XIA Xue-lian และคณะ [18] ได้ทำการปรับปรุงคุณสมบัติการย่อยสลายของ PET โดยผสมกับ PLA ซึ่งได้ทำการผสม PLA ในอัตราส่วน 0 10 20 30 40 และ 50 wt.% ผสมโดยเครื่อง Twin screw extruder ซึ่งจากการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนพบว่าที่ปริมาณการผสม PLA เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมนั้นลดลงและที่ปริมาณการผสม PLA ที่ 50 wt.% นั้นลดจาก 412.1 °C เป็น 330.4 °C



รูปที่ 2.5 แสดง TG curves ของ PET/PLA blends ที่ PLA ปริมาณต่างๆ



รูปที่ 2.6 แสดงภาพSEM ของ PET/PLA (50/50) ที่เวลาผ่านไป 80 วันในสภาวะ: (a) อากาศ; (b) ฝังดิน; (c) pH=4.2; (d) pH=10.1

จากการศึกษาการสลายตัวหลังจากเก็บ PET/PLA เป็นเวลา 80 วัน ภายใต้ 4 สภาวะ ได้แก่ 1) สภาวะที่เป็นอากาศ 2) ฝังกลบในดินลึก 20 เซนติเมตร 3) สภาวะที่เป็นกรด (acetic acid) และ 4) ในสภาวะที่เป็นด่าง (phosphate) พบว่า ในการเก็บชิ้นงานในอากาศผิวของชิ้นงานยังคงเรียบและมีความต่อเนื่องมากที่สุดและที่เห็นเป็นวงกลมเกิดขึ้นเนื่องจากการระเหยของตัวทำละลาย (Solvent) สำหรับชิ้นงานที่เก็บในสภาวะต่างจะมีความขรุขระมากที่สุด

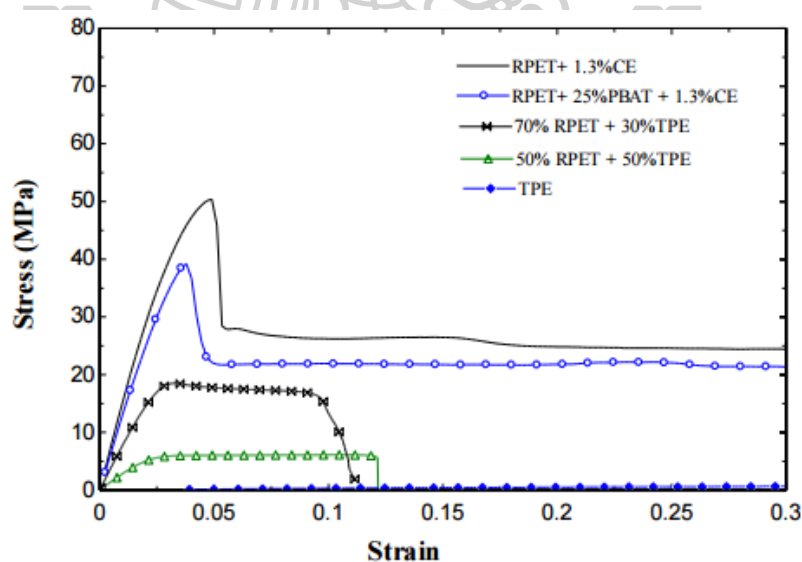
Yottha Srithep และคณะ [8] ได้นำพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ผ่านการใช้งาน (Recycled PET; RPET) ที่มีสมบัติทางกลต่ำมาปรับปรุงโดยใช้ตัวขยายสายโซ่ (Chain extenders; CE) และเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic Elastomer; TPE) เพื่อศึกษาผลของการปรับปรุงความสามารถในการขึ้นรูป ซึ่งมีการทดสอบผลของ PBAT ที่เติมใน RPET ด้วย โดยทำการหลอมผสมกันด้วยเครื่องผสม (Thermal kinetic mixer) ก่อนจะไปขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบอัดฉีด (Injection molding) โดยพวกเขาได้แสดงตารางที่ 2.4 และ 2.5

ตารางที่ 2.4 แสดงอุณหภูมิจากการทดสอบ DSC ของสารผสม RPET

Sample	Glass Transition Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Glass Transition Temperature ($^{\circ}\text{C}$) (heat treated sample)
RPET + 1.3%CE	82.9	98.7
RPET + 25%PBAT + 1.3%CE	73.6	93.6
70%RPET + 30%TPE	81.6	99.7
50%RPET + 50%TPE	79.6	101.5

จากตารางที่ 2.4 จะเห็นว่าเพื่อเพิ่ม 25% ของ PBAT ลงไปจะส่งผลให้ Glass Transition Temperature ลดลงจาก 82.9°C เป็น 73.6°C จากการทดสอบ DSC ผลของการเติม PBAT ลงไปนั้นจะทำให้พีคของอุณหภูมิการเกิดผลึกเมื่อได้รับความร้อน (Cold crystallization) ของ RPET ลดลง ในการให้ความร้อนครั้งแรก (First Heating Cycle) ซึ่งจากการทดสอบนี้ยังพบอีกว่าการเติม PBAT ไปนั้นจะทำให้เกิดผลึกเพิ่มมากขึ้น

จากสมบัติทางกล ด้านการทดสอบการต้านทานต่อการดึงยัดนั้น พบว่า RPET ที่เติม CE มีค่าความทนต่อแรงดึงสูงสุด (Ultimate tensile strength) สูงที่สุด 53.2 MPa และมีค่าลดลงเมื่อมีการเติม PBAT ส่งผลให้ค่า Ultimate tensile strength มีค่าลดลงอีกเหลือ 39.4 MPa และจะยังคงดึงไม่ขาดเช่นเดิม แต่เมื่อให้ความร้อนจากอุณหภูมิห้องเพิ่มจนถึง 185°C เพื่อปรับปรุงโครงสร้างให้เกิดการผลึกมากขึ้นจะส่งผลให้ค่าความเครียด ณ ขาด (Stain at break) ของทุกๆ สูตรลดลง



รูปที่ 2.7 แสดง Tensile stress และ strain curves ของ TPE และ RPET ผสม

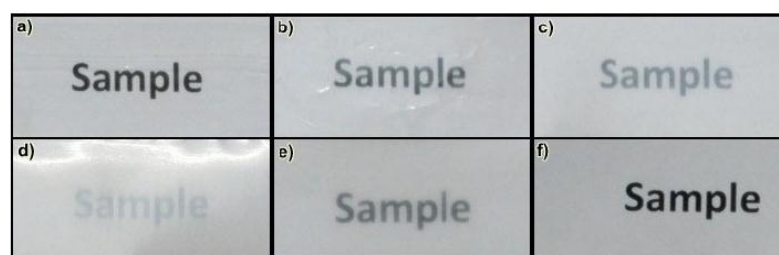
ตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติเชิงกลของ RPET BLENDS

Sample	Ultimate Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Strain at Break	Impact Strength (kJ/m ²)
RPET + 1.3%CE	53.2±3.08	1450.3±105.05	NB ^a	3.89±0.028
RPET + 25%PBAT + 1.3%CE	39.4±0.78	1181.1±124.40	NB	5.17±0.025
70%RPET + 30%TPE	18.9±0.43	773.3±62.33	0.1±0.02	3.33±0.005
50%RPET +50%TPE	5.9±0.39	264.7±35.60	0.115±0.07	1.83±0.005
TPE	1.26±0.02	2.83±0.26	NB	NB
Heat treated sample				
RPET + 1.3%CE	62.6±9.3	1746.7±1.57	0.05±0.01	-
RPET + 25%PBAT + 1.3%CE	47.8±0.01	1281.8±11.22	0.23±0.02	-
70%RPET + 30%TPE	21.63±0.3	884.8±24.6	0.054±0.002	-
50%RPET +50%TPE	1.44±0.1	309.7±0.1	0.02±0.1	-

^aNB = Not broken.

จากการทดสอบหาค่า Impact strengths พบว่าในทุกการผสมจะมีค่าสูงกว่า RPET และผลการเติม CE จะทำให้มีค่า impact strength นั้นสูงขึ้นเป็นสองเท่าและจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอีกเมื่อเติมตัว PBAT ลงไป

จากวิจัยของกลุ่มก่อนหน้านี้ [12] ได้มีการทำการนำ PET ผสม PBS เพื่อเพิ่มคุณสมบัติในการย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติโดยได้ทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบางและได้นำ PET/PBS ที่มีอัตราส่วนที่ 90:10 มาทำการศึกษาผลของการเติม TiO₂ และ ZnO ในปริมาณที่เป็น 1% และ 2% โดยทำการผสมด้วยเครื่อง Twin screw extruder จากนั้นทำการขึ้นรูปโดยเครื่องอัดรีดฟิล์มม้วนที่มีความเย็นซึ่งได้แสดงผลจากการทดสอบให้เห็นว่าเมื่อมีการเพิ่ม PBS ไปในเมทริกซ์ของ PET นั้นจะส่งผลให้ความใสของฟิล์มนั้นจะลดลงเล็กน้อยที่ปริมาณ 10wt.% แต่เมื่อเพิ่มเป็น 30wt.% จะทำให้ความใสของฟิล์มลดลงอย่างมาก



รูปที่ 2.8 แสดงความใสของฟิล์มผสมระหว่างPET และ PBS ที่ a) 100:0 b) 90:10 c) 80:20 d) 70:30 และ e) 0:100

ตารางที่ 2.6 แสดงสมบัติเชิงกลของฟิล์มผสม PET และ PBS

PET:PBS	YM (MPa)	TS (MPa)	EB (%)
100:0	2245 ± 105	47.1 ± 2.5	1.80 ± 0.15
90:10	1820 ± 61	27.7 ± 1.6	1.82 ± 0.24
80:20	1700 ± 55	23.9 ± 0.4	1.90 ± 0.26
70:30	2000 ± 98	28.0 ± 0.8	2.40 ± 0.28
0:100	372 ± 45	17.0 ± 1.1	15.21±2.11

เมื่อศึกษาสมบัติทางกลของฟิล์ม พบว่าจะเห็นว่าเมื่อเพิ่ม PBS จะส่งผลให้ค่า Tensile Modulus และ Tensile Strength ของ PET/PBS ฟิล์มมีค่าลดลงแต่จะมีเปอร์เซ็นต์ Elongation at Break ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยและเมื่อมาศึกษาผลของการเติม TiO₂ และ ZnO ใน PET/PBS จะส่งผลให้ฟิล์มนั้น มีความใสลดลง แต่จะส่งผลให้มีความเสถียรทางความร้อนที่เพิ่มมากขึ้น ยังเพิ่มคุณสมบัติทางกลคือ เพิ่ม Tensile strength, Tensile Modulus และ Elongation at break

ตารางที่ 2.7 แสดงสมบัติเชิงกลของฟิล์มผสม PET และ PBS ที่มีการเติม TiO₂ หรือ ZnO ที่ 1% และ 2%

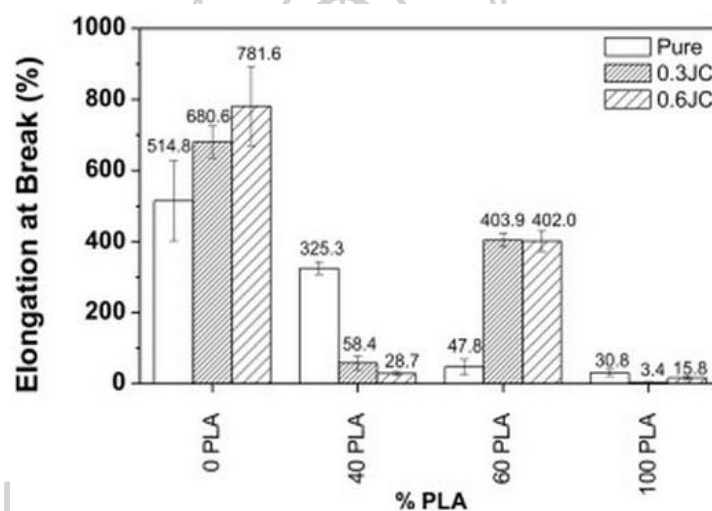
Filler	YM (MPa)	TS (MPa)	EB (%)
0	1820 ± 61	27.0 ± 1.6	1.78 ± 0.24
TiO ₂ 1%	1882 ± 54	27.7 ± 2.6	2.10 ± 0.18
TiO ₂ 2%	1906 ± 82	27.1 ± 2.0	2.10 ± 0.18
ZnO 1%	1966 ± 67	27.3 ± 2.4	1.90 ± 0.28
ZnO 2%	1862 ± 96	27.6 ± 2.3	1.89 ± 0.22

ทั้งนี้ TiO₂ และ ZnO ในทางของการต้านทานแบคทีเรียที่ใช้ตัว *E. coli* และ *S. aureus* นั้น พบว่าทั้งสองมีความสามารถต้านทานแบคทีเรียได้และจะต้านได้มากขึ้นเมื่อมีปริมาณที่มากขึ้น และ TiO₂ นั้นสามารถต้านทานได้ดีกว่าตัว ZnO

ตารางที่ 2.8 แสดงการต้านแบคทีเรีย *E. coli* และ *S. aureus*

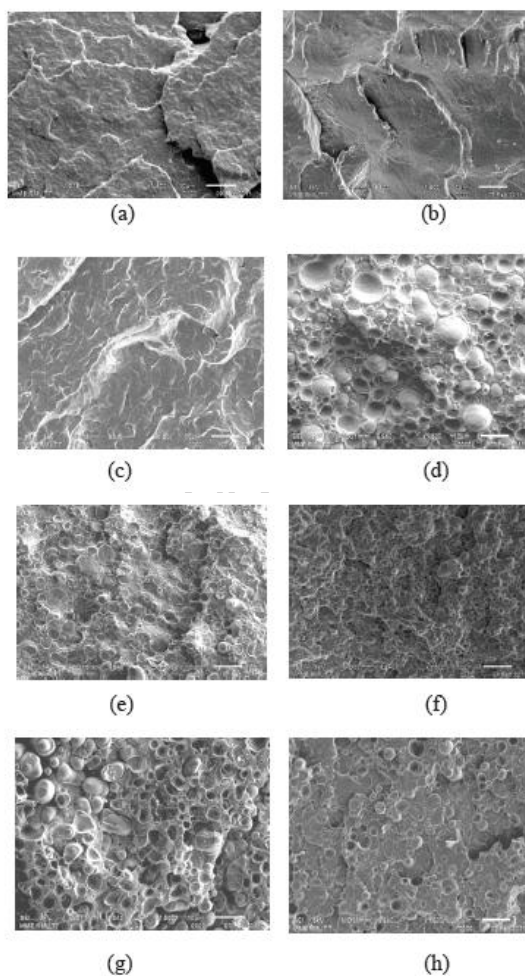
Filler Content	Antibacterial ratio (%)	
	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>
0	0	0
TiO ₂ 1%	54.82	27.56
TiO ₂ 2%	77.96	38.97
ZnO 1%	51.12	23.33
ZnO 2%	56.56	32.31

Liliane Cardoso Arruda และคณะ [28] ได้ทำการศึกษาผลของ PLA/PBAT ที่โดยมีการใช้ Chain extender ช่วยในการผสมกัน โดยจะศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่า(Blown films) โดยใช้ปริมาณ PBAT เป็น 0,40,60 และ 100 ผลที่ได้คือจากการเติม Chain extender ส่งผลให้การยึดติดกันระหว่าง PLA/PBAT ได้อย่างมีนัยสำคัญส่งผลให้มีสมบัติทางกลที่ดีขึ้น และเมื่อมาพิจารณาส่วนที่มีการผสมระหว่าง PLA/PBAT โดยไม่มีตัว Chain extender จากรูปจะเห็นได้ว่า Tensile strength จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณ PLA เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณา Elongation จะพบว่าผลของ PBAT ที่ลดลงจะทำค่า Elongation at break ลดลงด้วยแสดงให้เห็นว่า PBAT นั้นช่วยในการเพิ่มขึ้นของความเป็น Elastomer



รูปที่ 2.9 แสดงค่า Elongation at break ของ PLA ,PBAT และ PLA/PBAT ผสมกับ Chain extender ที่ต่างความเข้มข้นกัน

Weraporn Pivsa-Art และคณะ [29] ได้เตรียมพอลิเมอร์เบลนด์พอลิแลคติกแอซิด(PLA) กับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโคอะติเปต (PBSA) และพอลิบิวทิลีนอะดิเปตโคเทรฟทาเลต (PBAT) โดยการขึ้นรูปด้วยเครื่อง Twin screw extruder โดยการผสมกันนั้นจะใช้อัตราส่วนระหว่าง PLA กับ PBSA ผสมกันก่อนที่ 80/20 ก่อนจะนำไปผสมกับ PBAT ที่ปริมาณเป็น 0,10,20,30,40 และ 50 wt%. โดยการผสมนั้นจะมีอุณหภูมิที่หัวตาย(dei)เป็น 220 ,200 และ 180 °C ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC จะเห็นว่าการผสมกันระหว่าง PLA/PBSA/PBAT จะแบ่งแยกจากกันเนื่องจากเกิดการแยกกันอย่างเห็นได้ชัดของอุณหภูมิการหลอม



รูปที่ 2.10 แสดงสัณฐานวิทยาของ PLA/PBSA/PBAT blends: (a) PLA, (b) PBAT, (c) PBSA, (d) ที่ไม่มีการเติม PBAT (PLA/PBSA=80/20 wt%), (e) เติม PBAT ที่ 10% โดยน้ำหนัก, (f) เติม PBAT ที่ 20% โดยน้ำหนัก, (g) เติม PBAT ที่ 30% โดยน้ำหนัก, (h) เติม PBAT ที่ 40% โดยน้ำหนัก และ (i) เติม PBAT ที่ 50% โดยน้ำหนัก (กำลังขยาย $\times 1500$).

จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบว่ามีความเข้ากันเพียงเล็กน้อยของระหว่าง PLA และ PBSA และยังเห็นว่าการเพิ่ม PBAT เข้าไปนั้นจะมีการกระจายตัวที่ดีในเนื้อเมทริกซ์ของ PLA/PBSA และดีที่สุดในที่ปริมาณที่ 20 wt% ซึ่งยังเป็นผลไปในทิศทางเดียวกันกับสมบัติเชิงกล เนื่องจากเมื่อเพิ่มปริมาณ PBAT ไปจะนั้นจะส่งผลให้มีค่า Tensile strength (40.71 MPa) และค่าทนต่อแรงกระแทก (26.97 J/m) มีค่าเพิ่มขึ้นและจะมีค่าสูงที่สุดที่ปริมาณการเติมที่ 20 wt% ทั้งนี้ งานวิจัยนี้ได้สรุปว่าการเพิ่ม PBAT ไปจะส่งผลให้เพิ่มเข้ากัน (PLA/PBSA) ส่งผลให้สมบัติเชิงกลดีขึ้นอีกด้วย

ตารางที่ 2.9 สมบัติเชิงกลของ PLA/PBSA/PBAT blends

PBAT content (wt%) ^a	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's Modulus (MPa)	Impact strength (J/m)
0	20.39 (2.37) ^b	2.06 (0.54)	1756.33 (100.29)	2.99 (0.35)
10	36.32 (2.12)	6.94 (1.92)	1561.34 (28.32)	20.58 (3.63)
20	40.71 (6.28)	5.55 (1.45)	1551.99 (73.23)	26.97 (2.52)
30	32.80 (0.84)	4.00 (0.54)	1336.72 (71.49)	13.90 (4.42)
40	27.08 (1.40)	3.44 (0.09)	1264.46 (35.04)	7.67 (1.57)
50	21.80 (0.99)	3.68 (0.34)	1044.77 (17.66)	7.80 (1.52)

^a PLA/PBSA=80/20, In parentheses : standard deviation



บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต(Polyethylene terephthalate; PET) เกรด PET- N1-F11459 บริษัทยูนิตี้จำกัด (Unity Commercial.Co.,Ltd.) ประเทศไทย
- 2) พอลิบิวทิลีนอะดิเปตโคเทเรฟทาเลต(Polybutyleneadipate-co- terephthalate; PBAT) เกรด Ecoflex F Mulch C1201 จากบริษัท พอลิเมทส์ จำกัด (POLYMATS CO., LTD.) ประเทศไทย
- 3) ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide : TiO_2) และซิงก์ออกไซด์ (Zinc oxide : ZnO) จาก หจก.เอ็น.พี.ไซเอนซ์ ประเทศไทย
- 4) ไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane)
- 5) น้ำกลั่น (Distilled water)
- 6) เอทานอล (Ethanol)
- 7) Nutrient Agar (NA) และ Nutrient broth(NB) เป็นอาหารที่เหมาะสมสำหรับเลี้ยงเชื้อ

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

- 1) เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder)ของบริษัทเอนแมทจำกัด (En Mach Co., Ltd.) ประเทศไทยเพื่อใช้ในการผสม พอลิเมอร์PET และ PBAT ให้ได้เป็นเม็ดพอลิเมอร์ผสมเพื่อนำไปขึ้นรูปฟิล์มต่อไป
- 2) เครื่องอัดรีดฟิล์มบาง(Cast Film Extruder) บริษัท แล็บเทคเอนจิเนียริง จำกัด (labtechengineeringCo.,Ltd.) ประเทศไทยเพื่อนำเม็ดที่ได้จากการผสมมาขึ้นรูปเป็นฟิล์ม

3.3 เครื่องมือวิเคราะห์

- 1) เครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) รุ่น DSC1 บริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม
- 2) เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) รุ่น TGA/DSC1 บริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ สำหรับวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

- 3) เครื่อง Universal testing machine (UTM) รุ่น 5969 บริษัท Instron Engineering Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา เพื่อทดสอบการดึงยึดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม
- 4) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning electron microscope (SEM) รุ่น S-3400N บริษัท Hitachi ประเทศญี่ปุ่น ใช้สำหรับศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม
- 5) เครื่องวัดอัตราการซึมผ่านของก๊าซบนแผ่นฟิล์ม (Gas Permeability Tester, Brugger GDP-C) ใช้เพื่อศึกษาการกั้นผ่านแก๊สของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.4.1 เตรียมผสมพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate; PET) เกรด PET-F11459 N1 กับพอลิบิวทิลีนอะดิเปตโคเทเรฟทาเลต (Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) เกรด Ecoflex F Mulch C1201 โดยนำ PET ไปอบไล่ความชื้นก่อนที่อุณหภูมิ 170°C เป็นเวลา 4 ชม. เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีขี้ขี้ สามารถดูดซับความชื้นไว้ได้มาก จึงอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิสูง เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ขณะขึ้นรูป และ PBAT ที่ 70°C เป็นเวลา 6 ชม. จากนั้นนำไปผสมในสัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง PET ต่อ PBAT เป็น 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, และ 60:40 ในเครื่อง Twin screw extruder แสดงดังรูปที่ 3.1 อุณหภูมิที่ใช้ตั้งแต่กรวยป้อน (hopper) ถึงหัวตาย (die) คือ $200/200/205/210/215/220/225/230/240/250^{\circ}\text{C}$ ความเร็วรอบในการหมุนสกรู 300 รอบต่อนาที ส่วนสูตรที่มีอัตราส่วน PET ต่อ PBAT เป็น 0:100 จะใช้อุณหภูมิเป็น $110/115/120/125/130/135/140/140/145/145^{\circ}\text{C}$ พอลิเมอร์หลอม (Extrudate) ที่ออกจากหัวตายถูกหล่อเย็นโดยผ่านน้ำและเข้าเครื่องตัดเม็ด เพื่อนำไปทำการขึ้นรูปฟิล์ม



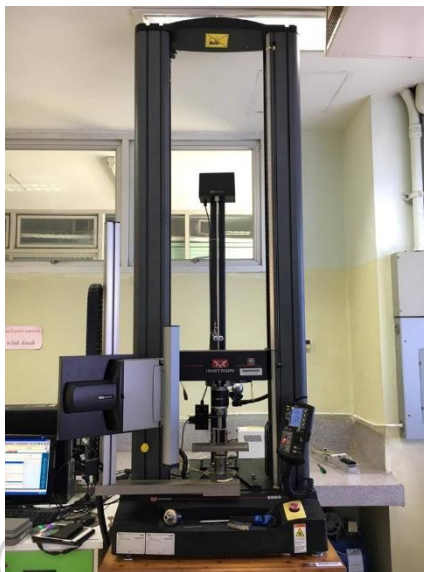
รูปที่ 3. 1 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin screw extruder)

3.4.2 การขึ้นรูปฟิล์ม นำเม็ดพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากข้อ 3.4.1 ไปอบที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 4 ชม. หลังจากนั้นนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีดฟิล์มบาง (Cast Film Extruder) แสดงดังรูปที่ 3.2 อุณหภูมิที่ใช้ตั้งแต่ Hopper ถึง die คือ $240/250/270/280/270^{\circ}\text{C}$ ที่ความเร็วรอบในการหมุนสกรู 30 รอบต่อนาทีขึ้นรูปเป็นฟิล์มมีความหนาอยู่ในช่วง $100 \pm 10 \mu\text{m}$



รูปที่ 3. 2 เครื่องอัดรีดฟิล์มบาง (Cast Film Extruder)

3.4.3 ศึกษาสมบัติเชิงกลจากการทดสอบการดึงยึดด้วยเครื่อง Universal testing machine แสดงดังรูปที่ 3.3 ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM-D882 โดยนำฟิล์มที่ขึ้นรูปได้มาตัดให้มีขนาด $15 \text{ cm} \times 25.4 \text{ mm}$ และเก็บไว้ในอุณหภูมิ 25°C ความชื้นสัมพัทธ์ 50 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 2 วัน จึงนำมาทดสอบ โดยใช้ Load cell 5 kN และใช้ความเร็วในการดึง 12.5 mm/min และใช้หัวจับชิ้นงานแบบเรียบ จากนั้นบันทึกค่า Young's modulus, tensile strength และ Elongation at break ของฟิล์มจากชิ้นงานอย่างน้อย 5 ชิ้นที่มีค่าใกล้เคียงกัน แล้วนำข้อมูลมาหาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน เพื่อนำข้อมูลมาวิเคราะห์เปรียบเทียบในแต่ละสูตรการผสม



รูปที่ 3. 3 เครื่อง Universal testing machine (UTM)

3.4.4 ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย Thermogravimetric analysis (TGA) แสดงดังรูปที่ 3.4 เพื่อตรวจสอบเสถียรภาพทางความร้อน ทำการเตรียมชิ้นฟิล์มที่มีน้ำหนักอยู่ในช่วง 3.0 – 10.0 mg ใส่ลงใน alumina pan โดยใช้อัตราเร็วในการให้ความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ โดยใช้อุณหภูมิ 50-600 $^{\circ}\text{C}$ ภายใต้สภาวะก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 3. 4 เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)

3.4.5 ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) แสดงดังรูปที่ 3.5 เพื่อตรวจสอบสถานะทางความร้อนและความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมโดยทำการเตรียมชิ้นที่มีน้ำหนักอยู่ในช่วง 3.0 – 10.0 mg ทำการศึกษาในโหมด ให้ความร้อน-ทำให้เย็นตัว-ให้ความร้อน (Temperature scan) ใช้อัตราเร็วในการให้ความร้อน $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ โดยใช้อุณหภูมิอยู่

ในช่วง (-50) - 280 °C การให้ความร้อนครั้งแรกเพื่อกำจัด heat history เพื่อศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; T_g) อุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature; T_m) พฤติกรรมการเกิดผลึกเมื่อได้รับความร้อน (cold crystallization) และปริมาณความเป็นผลึก (Crystallinity)(χ_c) โดยการหาปริมาณผลึกสามารถคำนวณหาได้ดังสมการที่ 3.1

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^\circ} \times \frac{100}{w} \quad (3.1)$$

โดยที่ ΔH_m และ ΔH_{cc} เป็นเอนทาลปี (enthalpy) ของตัวอย่างฟิล์มที่อุณหภูมิหลอมเหลว และที่อุณหภูมิการตกผลึกซ้ำขณะให้ความร้อนตามลำดับ

ΔH° เป็นเอนทาลปี (enthalpy) ของผลึก PET และ PBAT บริสุทธิ์มีค่าเป็น 140.1 J/g และ 114.1 J/g ตามลำดับ

w เป็นสัดส่วนโดยน้ำหนัก (weight fraction) ของ PET และ PBAT.



รูปที่ 3. 5 เครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC)

3.4.6 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและความเข้ากันได้ของ PET และ PBAT ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) โดยนำฟิล์มทักไนไนโตรเจนเหลว (Liquid nitrogen) เพื่อศึกษาการยึดติดระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ และในส่วนของการศึกษาการแยกเฟสกันของพอลิเมอร์จึงได้นำขึ้นไปแช่ในไดคลอโรมีเทน (Dichloromethane) เป็นเวลา 15 นาทีเพื่อละลายส่วนของ PBAT ที่บริเวณผิวออกก่อนจะนำไปเคลือบผิวฟิล์มด้วยแพลทินัม เพื่อป้องกันการสะสมของไฟฟ้าสถิตย์บนฟิล์มขณะทำการฉายอิเล็กตรอนในระหว่างถ่ายภาพ จากนั้นนำชิ้นงานตัวอย่างไปทดสอบวิเคราะห์ด้วย SEM

3.4.7 ศึกษาอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนในฟิล์ม ตามมาตรฐาน ASTM D3985-05 ด้วยเครื่องวัดอัตราการซึมผ่านของก๊าซบนแผ่นฟิล์ม (Gas Permeability Tester, Brugger GDP-C) แสดงดังรูปที่ 3.6 ที่อุณหภูมิ 23 °C และความชื้นสัมพัทธ์ 0% ในการทดสอบได้ปรับเป็นสภาวะสูญญากาศเป็นเวลา 15 ชั่วโมง ก่อนเริ่มทำการทดสอบปล่อยเครื่องทำงานจนกว่าจะเข้าสู่สภาวะคงที่ โดยชิ้นงานที่นำมาทดสอบจะติดตั้งบนแผ่นฟลอยอลูมิเนียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเป็น 25.4 มิลลิเมตร เมื่อได้ผลการทดสอบจากเครื่องทดสอบอัตราการซึมผ่านของก๊าซเป็นค่า GTR เพื่อลดปัจจัยในเรื่องของความหนาของฟิล์มจึง นำค่า GTR ที่ได้ไปคูณด้วยความหนาของชิ้นงาน ดังสมการ 3.2 เพื่อคำนวณหาค่าอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจน

$$GTR \times L = OP \quad (3.2)$$

- ที่ GTR เป็นค่าอัตราการซึมผ่านก๊าซที่ได้จากเครื่อง Gas Permeability Tester
 L เป็นความหนาของฟิล์มในหน่วยมิลลิเมตร
 OP เป็นอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจน (Oxygen Permeability) ในหน่วย(มิลลิเมตร ลูกบาศก์เซนติเมตร)/(ตารางเมตร วัน บาร์)



รูปที่ 3.6 เครื่องวัดอัตราการซึมผ่านของก๊าซบนแผ่นฟิล์ม (Gas Permeability Tester, Brugger GDP-C)

3.4.8 ศึกษาสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์ม นำเม็ดซิลิกาเจลไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ทิ้งไว้ในระบบปิดจนอุณหภูมิถึงอุณหภูมิห้อง แล้วนำไปใส่ในขวดแก้วปิดปากขวดด้วยฟอยล์ จากนั้นนำฟิล์มที่จะทดสอบไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำฟิล์มปิดลงบนฝาขวดแก้วที่เตรียมไว้ พันด้วยกาวพาราฟินให้แน่น แล้วนำขวดใส่ในตู้ควบคุมความชื้นที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 75% ± 5% ที่ได้จากการเตรียมสารละลายอิ่มตัวของเกลือ NaCl ที่อิ่มตัวมาแล้วอย่างน้อย 2 วัน จากนั้นวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของเม็ดซิลิกาเจลโดยชั่ง

น้ำหนักเม็ดซิลิกาเจลที่เวลา 1, 2, 3, 5, 10, 30, 60, 180, 360, 720, 1,440, 2,880, 4,320, 5,760, 7,200, และ 8,640 นาทีตามลำดับ

โดย อัตราการซึมผ่านไอน้ำสามารถคำนวณได้ดังสมการ 3.3 และ 3.4

$$WVTR = \frac{W_t - W_o}{A} \quad (3.3)$$

$$WVP = WVTR \times \frac{1440}{1} \times L \quad (3.4)$$

โดยที่ $WVTR$ คือ อัตราการซึมผ่านไอน้ำหน่วย กรัม/(ตารางมิลลิเมตร นาที)

W_t คือ น้ำหนักซิลิกาเจลที่เวลาใดๆ หน่วยกรัม

W_o คือ น้ำหนักซิลิกาเจลเริ่มต้นหน่วยกรัม

A คือ พื้นที่หน้าตัดของฟิล์มในหน่วยตารางมิลลิเมตร

L คือ ความหนาของฟิล์มในหน่วยไมโครเมตร

WVP คือ อัตราการซึมผ่านไอน้ำในหน่วย (ไมโครเมตร กรัม)/(ตารางมิลลิเมตร วัน)



รูปที่ 3.7 การวัดอัตราการซึมของไอน้ำของฟิล์ม (WTVR)

3.4.9 ในการศึกษาผลของ TiO_2 และ ZnO ต่อสมบัติของฟิล์มผสม PET/PBAT ผสมเตรียมสารผสมระหว่าง PET และ PBAT ในอัตราส่วนที่เหมาะสมโดยพิจารณาจากผลตอนที่ 1 ในด้านของความใสและสมบัติเชิงกล ซึ่งได้ PET กับ PBAT ที่สัดส่วนน้ำหนัก 90 : 10 กับสารเติมแต่งสองชนิดได้แก่ ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide : TiO_2) และซิงก์ออกไซด์ (Zinc oxide : ZnO) ที่สัดส่วนปริมาณ 1 และ 2 wt% โดยเครื่อง Twin screw extruder แล้วขึ้นรูปด้วยเครื่องอัด

รีดฟิล์ม โดยสภาวะการผสมและการขึ้นรูปเป็นสภาวะเดียวกับ PET/PBAT 90/10 จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

3.4.9.1 ศึกษาสมบัติเชิงกลจากการทดสอบการดึงยึดด้วยเครื่อง Universal testing machine ด้วยสภาวะเหมือนข้อ 3.4.3

3.4.9.2 ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย Thermogravimetric analysis (TGA) เพื่อตรวจสอบความมีเสถียรภาพทางความร้อนด้วยสภาวะเหมือนข้อ 3.4.4

3.4.9.3 ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย Differential Scanning Calorimetry (DSC) เพื่อตรวจสอบสถานะทางความร้อนและปริมาณผลึกของฟิล์มผสม PET/PBAT ที่ผสม TiO_2 หรือ ZnO ด้วยสภาวะเหมือนข้อ 3.4.5

3.4.9.4 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของ TiO_2 และ ZnO ในฟิล์มผสม PET/PBAT ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) โดยนำฟิล์มหักใน liquid nitrogen

3.4.9.5 ศึกษาสมบัติการซึมของไอน้ำของฟิล์มด้วยสภาวะเหมือนข้อ 3.4.8

3.4.9.6 ศึกษาสมบัติการต้านแบคทีเรียของฟิล์ม เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการต้านแบคทีเรียของฟิล์ม ตามมาตรฐาน ASTM E2149-10 โดยนำเชื้อไปบ่มในหลอดทดลองที่มีอาหาร NB อยู่ 5 มิลลิลิตร บ่มที่อุณหภูมิ 37°C นาน 24 ชม. จากนั้นปิเปต 1 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีอาหาร NB 50 มิลลิลิตร และฟิล์ม 3.0 กรัมที่ผ่านการฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตที่อุณหภูมิห้อง 2 ชั่วโมงบ่มที่อุณหภูมิ 37°C นาน 24 ชม. จากนั้นทำ 10 fold serial dilutions โดยนำหลอดทดลองที่มีน้ำเกลือ 9 มิลลิลิตรต่อหลอด และอีก 1 มิลลิลิตรจากแต่ละขวดลงไปอีกขวดเพื่อเจือจางต่อไปเรื่อยๆ จนครบ 9 ขวด จากนั้นทำการปิเปต 0.1 มิลลิลิตร ของขวดที่มีสัดส่วน $10^5 - 10^8$ หยดลงบนจานเพาะเชื้อที่มีฐานอาหาร NA จากนั้นนำไปเก็บที่อุณหภูมิ 37°C นาน 24 ชม. โดยการคำนวณหา Colony forming units (CFU) ของแบคทีเรียจะนับและคำนวณตามสมการ 3.5

$$\text{CFU/ml} = \frac{\text{จำนวน colony} \times \text{Dilution factor}}{\text{ปริมาตรของ dilution (0.1 ml)}} \quad (3.5)$$

โดย Dilution factor คือ ความเข้มข้นของสารตัวอย่างในหลอดทดลองที่นำมาทดสอบ การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์หาจากจำนวน CFU ของฟิล์มที่มีการผสม TiO_2 หรือ ZnO เทียบกับที่ไม่มี การผสม TiO_2 หรือ ZnO

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

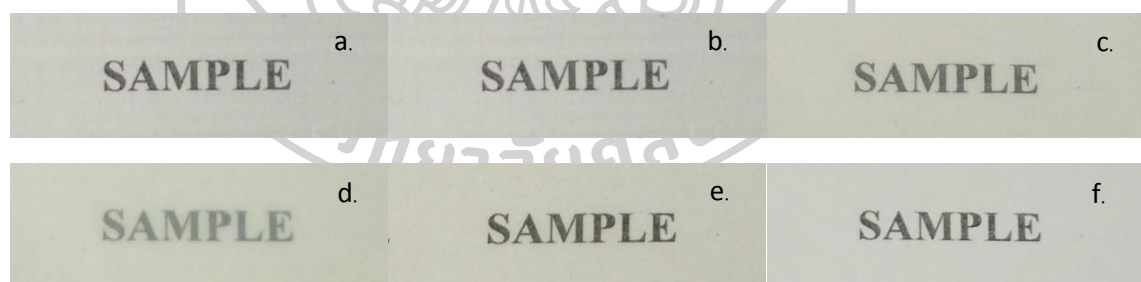
งานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) และพอลิบิวทิลีนอะดิเปตโคเทเรฟทาเลต (PBAT) สำหรับบรรจุภัณฑ์อาหาร โดยแบ่งการวิจัยเป็น 2 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 ศึกษาสมบัติของฟิล์ม PET/PBAT ในสัดส่วนต่างๆ ได้แก่ 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, และ 0:100 โดยน้ำหนัก

ตอนที่ 2 การศึกษาผลของการเติมสารไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide:TiO₂) และซิงก์ออกไซด์ (Zinc oxide:ZnO) ต่อคุณสมบัติของฟิล์มผสม PET/PBAT

4.1 ศึกษาสมบัติของฟิล์ม PET/PBAT ในสัดส่วนต่างๆ

ในการศึกษาคุณสมบัติต่างๆ ในงานวิจัยนี้จะนำฟิล์มที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยการอัดรีดฟิล์มบาง ซึ่งฟิล์มที่ได้ในแต่ละสัดส่วนจะแสดงในรูปที่ 4.1 เป็นที่ทราบกันดีว่า PET นั้นเป็นพอลิเมอร์ที่มีผลึกแต่ยังคงความใส เนื่องจากผลึกนั้นมีขนาดเล็ก ในงานวิจัยนี้พิจารณาความใสของฟิล์มโดยการทดสอบนำฟิล์มมาส่องผ่านเพื่ออ่านคำว่า SAMPLE พบว่าฟิล์มที่มีการมองเห็นชัดที่สุดคือฟิล์ม neat PET และเมื่อผสม PBAT จะทำให้ความใสของฟิล์มผสมนั้นขุ่นมากขึ้น และจะขุ่นมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ PBAT แต่อย่างไรก็ตามที่สัดส่วนโดยน้ำหนัก 90:10 ฟิล์มยังคงความใสใกล้เคียงกับฟิล์ม neat PET เนื่องจากปริมาณของ PBAT ที่ผสมอยู่ในฟิล์มผสมนั้นมีปริมาณน้อย



รูปที่ 4.1 แสดงความใสของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่ปริมาณ a) 100:0 b) 90:10 c) 80:20 d) 70:30 e) 60:40 เปรียบเทียบกับ f) ที่ไม่มีฟิล์ม

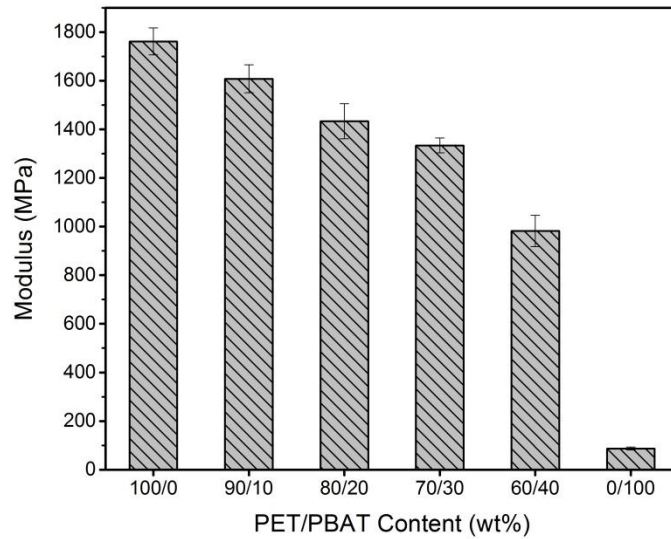
4.1.1 สมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT

การศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบการดึงยืด (Tensile testing) โดยพิจารณาจากค่าต่าง ๆ ได้แก่ Young's modulus, Tensile strength, และ Elongation at break โดยนำฟิล์มไปทำการทดสอบการดึงยืด ด้วยเครื่อง Universal testing machine โดยใช้อัตราในการดึง 12.5 มิลลิเมตรต่อนาที ตามมาตรฐาน ASTM D882

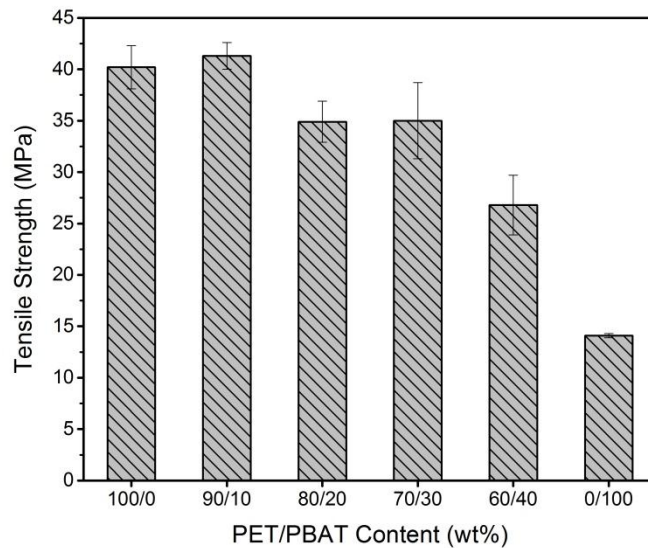
รูปที่ 4.2 และ 4.3 แสดงค่า Young's modulus และ tensile strength ของฟิล์ม PET/PBAT ที่สัดส่วนต่างๆ พบว่าฟิล์ม neat PET มีค่า Young's modulus และ tensile strength เป็น 1,761.5 MPa และ 40.2 MPa ตามลำดับ neat PBAT มีค่า Young's modulus และ tensile strength เป็น 86.9 MPa และ 14.1 MPa ตามลำดับ เมื่อพิจารณาฟิล์มที่มีปริมาณ PBAT เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ค่า Young's modulus ของฟิล์มที่มีปริมาณ PBAT เป็น 10, 20, 30, และ 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีค่าลดลงเป็น 1,607.9, 1,477.4, 1,333.9, และ 981.5 MPa ตามลำดับ และค่า tensile strength ลดลงเป็น 41.3, 34.9, 35.0, และ 26.8 MPa ตามลำดับ แสดงให้เห็นความแข็งแรงของฟิล์มเมื่อมีปริมาณ PBAT เพิ่มขึ้น มีแนวโน้มลดลง เนื่องจาก PET และ PBAT มีความแตกต่างกันอย่างมากในเรื่องของคุณสมบัติเชิงกลโดยฟิล์ม PET เป็นฟิล์มที่มีการแตกหักแบบเปราะ ซึ่งมีค่า Young's modulus ที่สูงมากเมื่อเทียบกับ PBAT ที่มีการแตกหักแบบเหนียวและมีค่า Young's modulus ที่ต่ำมาก การมีสายโซ่ของ PBAT ที่สามารถเกิดจุด yield หรือเกิดการเปลี่ยนจากอีลาสติก (Elastic) เป็นแบบพลาสติก (Plastic deformation) บ่งบอกถึงการดูดซับพลังงานระหว่างการดึงยืดได้มากขึ้นในระหว่างการทดสอบ ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ PBAT การรับแรงที่เกิดเมื่อเกิดการดึงยืดของพอลิเมอร์ผสมก็จะแสดงค่า Young's modulus และ tensile strength ลดลง ซึ่งผลที่ได้มีแนวโน้มเดียวกับงานวิจัยของ Yottha Srithep และคณะ [8] ได้นำ PET ที่ผ่านการใช้งานมาแล้วมาปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลโดยการนำไปผสมกับพอลิเมอร์ที่มีความเหนียว พบว่า PET ที่ผสมกับ PBAT ปริมาณ 25% โดยน้ำหนักนั้น มีค่า Young's modulus ลดลงจาก 1450.3 MPa เป็น 1181.1 MPa และมี tensile strength ลดลงจาก 53.2 MPa เป็น 39.4 MPa

ในงานวิจัยนี้ยังพบว่าค่า Tensile strength ของฟิล์ม PET/PBAT ที่อัตราส่วน 90/10 มีค่าสูงกว่าฟิล์ม neat PET เล็กน้อย ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากกราฟ stress-strain ในรูปที่ 4.5 จะเห็นได้ว่าการที่ tensile strength เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากการที่มี PBAT 10% โดยน้ำหนัก มีแรงยึดเหนี่ยวกันได้ดีกับ PET อีกทั้งฟิล์มที่มี PBAT ผสมอยู่ก็มีปริมาณผลึกของ PET เพิ่มขึ้นจากฟิล์ม Neat PET (ตารางที่ 4.1) ซึ่งผลึกของพอลิเมอร์นั้นจะส่งผลเพิ่มการต้านทานการเปลี่ยนรูปตั้งเมื่อได้รับแรงดึง ทำให้มีค่า tensile strength เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ทั้งนี้ที่ปริมาณการเติม PBAT ที่มากกว่า 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะมีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นก็ตามแต่ไม่ส่งผลให้ทั้ง tensile strength และ

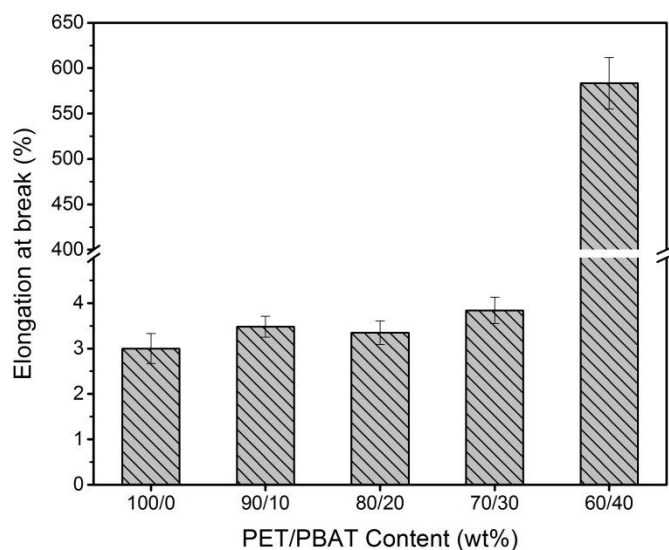
Young's modulus มีค่าเพิ่มมากขึ้น เนื่องมาจากปัจจัยของโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ผสมนั้น ส่งผลเด่นกว่าปัจจัยของปริมาณของปริมาณผลึก[[30]]



รูปที่ 4.2 แสดง Young's Modulus ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT



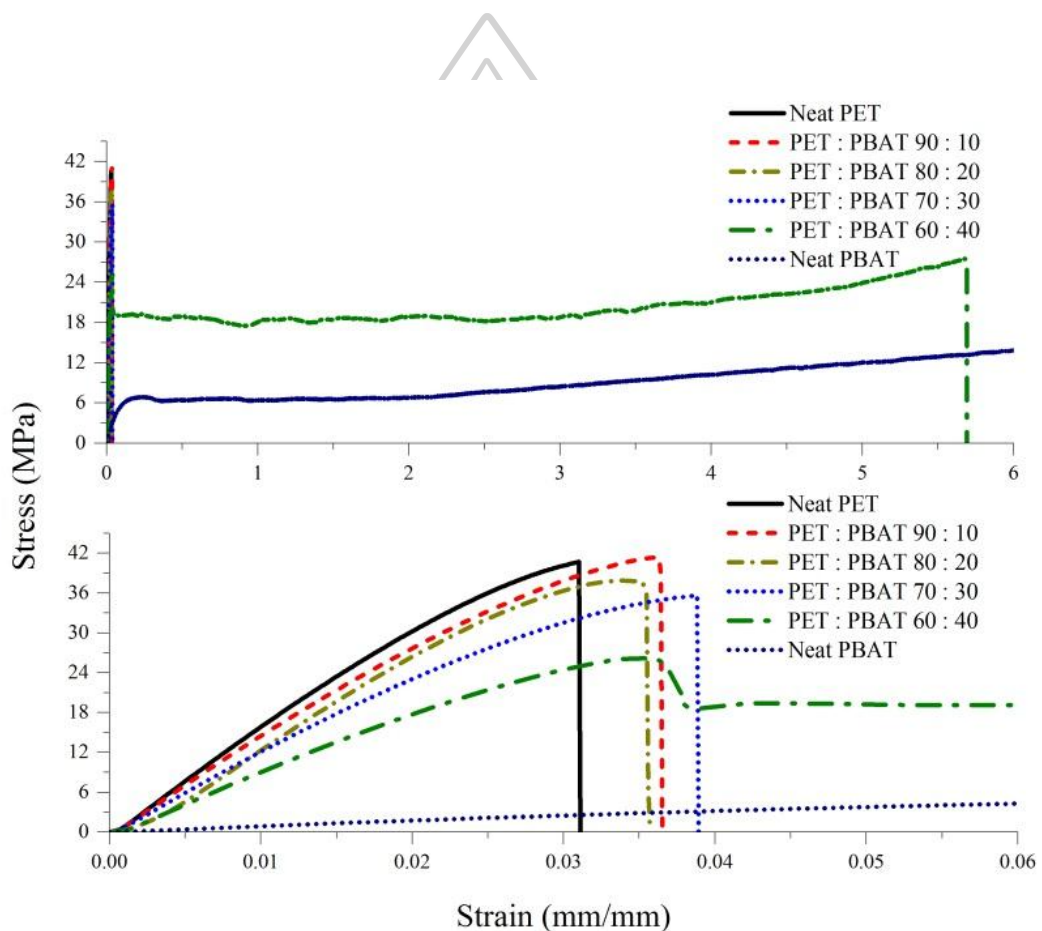
รูปที่ 4.3 แสดง Tensile strength ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT



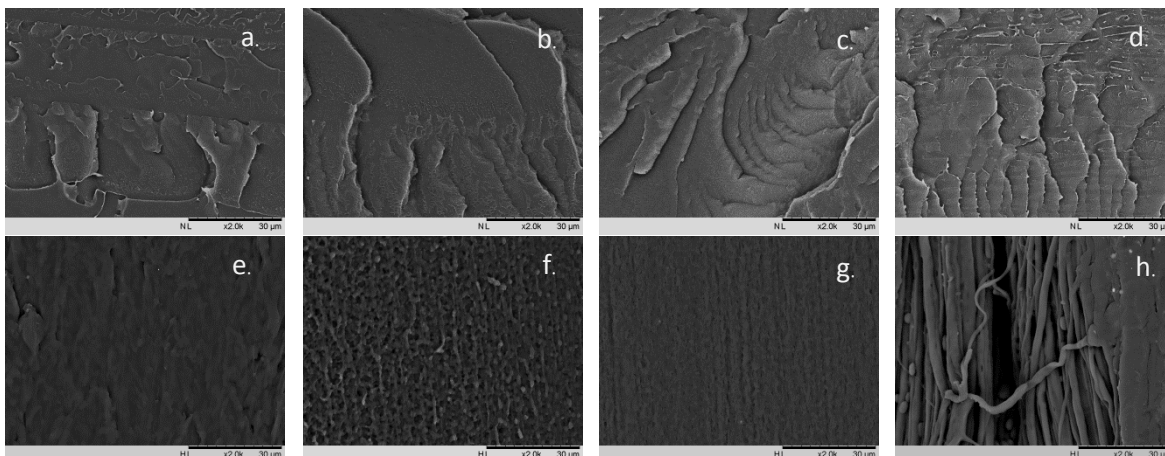
รูปที่ 4.4 แสดง Elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT

จากรูปที่ 4.4 แสดง %Elongation at break ของฟิล์ม PET/PBAT พบว่า %Elongation at break ของ neat PET มีค่าประมาณ 3.0 % และมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อมีปริมาณของ PBAT เพิ่มขึ้น เนื่องจากฟิล์ม PET เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเปราะ (brittle) ดังนั้นจึงมีความสามารถในการดึงยืดที่ต่ำ แต่เมื่อมีการเติม PBAT ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเหนียวสูงทำให้ฟิล์ม PET/PBAT นั้นสามารถดึงยืดได้มากขึ้น โดยพบว่าที่ปริมาณ PBAT 40%โดยน้ำหนัก นั้นฟิล์ม PET/PBAT มี %Elongation at break เพิ่มขึ้นอย่างมาก ซึ่งจากรูปที่ 4.5 แสดง stress-strain curves ของฟิล์ม PET/PBAT พบว่า คุณสมบัติของฟิล์ม PET/PBAT นั้นมีการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการแตกหัก โดยเปลี่ยนจากการแตกหักแบบเปราะเป็นการแตกหักแบบเหนียว เมื่อมีการเติม PBAT มากกว่า 30%โดยน้ำหนัก และจะเห็นการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจนเมื่อมีการเติม PBAT ในปริมาณ 40%โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงลักษณะการแตกหักของฟิล์ม PET/PBAT ที่มีการแตกหักแบบเหนียว และจากรูปที่ 4.6 เป็นการแสดงผล SEM ที่แสดงให้เห็นลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์ม PET/PBAT ที่ผสมกันในปริมาณต่างๆ โดยนำไปหักในไนโตรเจนเหลว จะเห็นได้ว่าไม่พบการแบ่งเฟสกันระหว่างเนื้อ PET และเนื้อ PBAT แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ทั้งสองเข้ากันได้ดี (a.90:10, b.80:20, c.70:30 และ d.60:40) แต่เมื่อนำฟิล์ม PET/PBAT ไปแช่ใน dichloromethane เพื่อละลาย PBAT แล้วนำไปศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (e.90:10, f.80:20, g.70:30 และ h.60:40.) พบว่าฟิล์ม PET/PBAT ที่มีการเติม PBAT ในปริมาณ 40%โดยน้ำหนัก จากการแช่ใน dichloromethane จะทำให้ส่วนของเนื้อที่เป็น PBAT ละลายออกจากฟิล์มเกิดการแบ่งเฟสระหว่างเนื้อ PET และเนื้อ PBAT สังเกตเห็นว่ามี PET เป็นเส้นๆ เนื่องจากเนื้อเมทริกซ์ของฟิล์ม PET/PBAT ที่ 40%โดยน้ำหนัก แยกออกเป็น 2 เมทริกซ์

เกิดการจับกลุ่มกันเองของเนื้อ PET และ PBAT เกิดเป็นลักษณะเฟสต่อเนื่องร่วม (co-continuous phase) จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาทำให้อธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการแตกหักของฟิล์ม PET/PBAT ที่มีการเติม PBAT ในปริมาณ 40% โดยน้ำหนัก ดังนั้นเมื่อฟิล์มได้รับแรงจากการดึง แรงจะส่งผ่านไปยังส่วนที่เป็นเนื้อของ PET ส่งผลให้ฟิล์ม PET/PBAT นั้นมีค่า Young's modulus และค่า tensile strength เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มของ neat PBAT เนื่องจากส่วนที่เป็นเนื้อ PET และเมื่อสายโซ่ของ PET ขาดไป ก็ยังมีส่วนของเนื้อ PBAT ยังไม่ขาดทำให้สายโซ่ของ PBAT เคลื่อนที่ต่อทำให้พฤติกรรมการแตกหักของฟิล์มเปลี่ยนเป็นแบบเหนียว



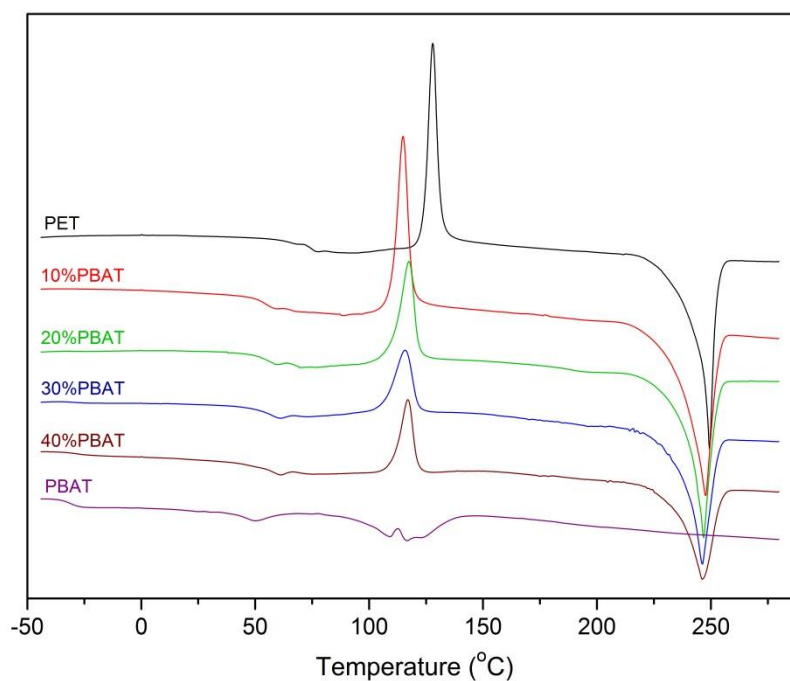
รูปที่ 4.5 แสดง Tensile stress-strain curves ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT



รูปที่ 4.6 แสดง SEM images ของผิวฟิล์มที่หักในไนโตรเจนเหลวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่ (a.90:10, b.80:20, c.70:30 และ d.60:40) และผิวของฟิล์มที่แช่ในสารละลาย dichloromethane (e.90:10, f.80:20, g.70:30 และ h.60:40) ที่กำลังขยาย 2000 เท่า.

4.1.2 สมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT

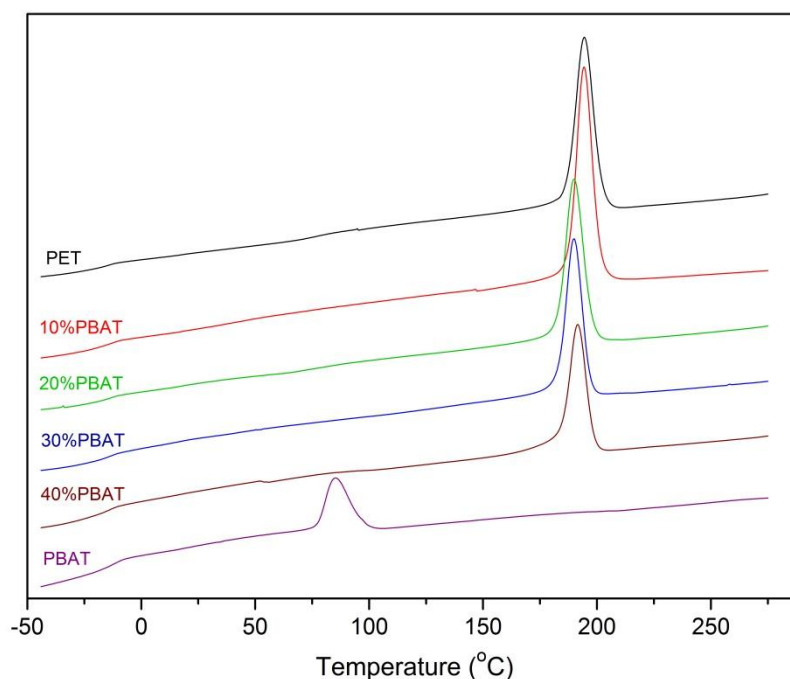
4.1.2.1 สมบัติทางความร้อนจากการทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 4.7 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT

ตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.7 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; T_g) อุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature; T_m) พฤติกรรมการเกิดผลึกเมื่อได้รับความร้อน (Cold crystallization) และปริมาณความเป็นผลึก (Crystallinity, χ_c) ของพอลิเมอร์ผสมที่สัดส่วนต่างๆ จากการทดสอบด้วยเครื่อง DSC ซึ่งพบว่าในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 นั้นแสดงค่า T_g ลดลงเมื่อเติม PBAT โดยจะลดลงมาอยู่ที่ประมาณ 56 °C จาก 74 °C ของ neat PET ซึ่งเมื่อเติม PBAT ที่ปริมาณตั้งแต่ 10 - 30%โดยน้ำหนัก จะแสดง T_g เพียงค่าเดียว ซึ่งแสดงให้เห็นความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด แต่ที่ปริมาณ 40%โดยน้ำหนัก พบว่าจะแสดง T_g ขึ้น 2 ที่นั่นคือที่ -29.5 และ 56.3 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิ T_g ของ PBAT และ PET/PBAT ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากที่ปริมาณ PBAT 40%โดยน้ำหนัก นั้นมีปริมาณมากจึงเกิดการรวมกลุ่มกัน ทำให้ PBAT มีมากพอที่จะแยกเฟสออกจากเนื้อ PET ซึ่งผลนี้สอดคล้องกับลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แสดงในรูปที่ 4.6(h) แสดงการแยกเฟสกันอย่างชัดเจนของเนื้อพอลิเมอร์ PET และ PBAT เมื่อนำไปแช่ใน dichloromethane

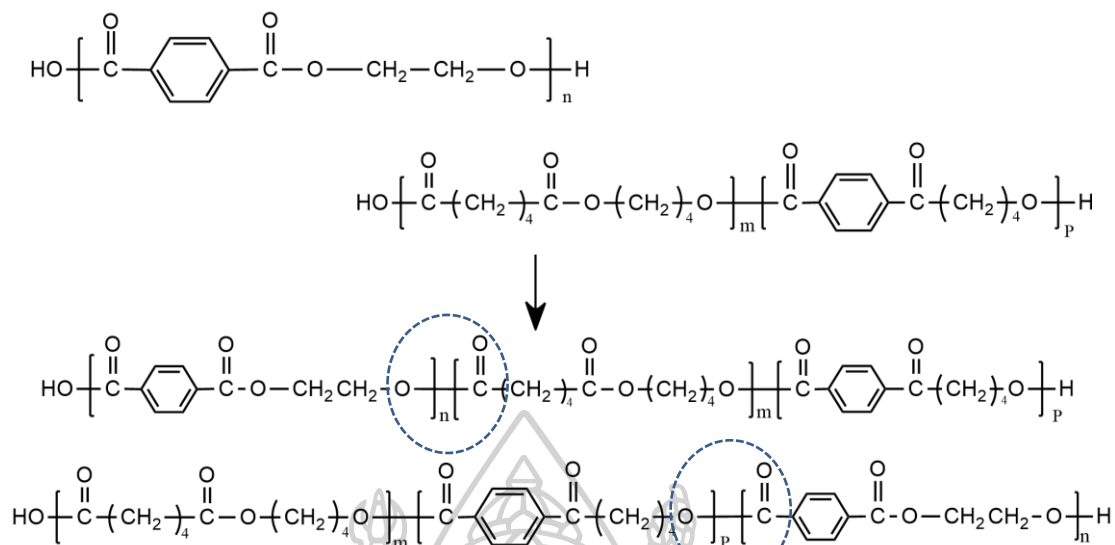
เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature; T_m) ของพอลิเมอร์ผสมพบว่าฟิล์มที่มีปริมาณ PBAT เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้มีอุณหภูมิการหลอมเหลวต่ำลง (1-6 °C) และพบว่า %Degree of crystallinity ของ PET เพิ่มมากขึ้นเมื่อผสมกับ PBAT ในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากการที่ PBAT และ PET เป็นพอลิเอสเทอร์ที่สามารถเกิด tranesterification ได้ และการขาดออกของสายโซ่จากการให้ความร้อนหลายๆ รอบส่งผลให้การเกิดผลึกเกิดขึ้นได้ง่ายขึ้น อีกทั้ง PBAT เป็นพอลิเมอร์ที่มีการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า PET ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ของ PBAT ง่ายกว่า PET ดังนั้น PBAT ที่ผสมในเนื้อ PET จะเป็นตัวที่ช่วยในการก่อผลึก (Nucleating agent) ทำให้มีปริมาณผลึกเพิ่มมากขึ้นและสายโซ่ของ PET ที่สั้นลงก็สามารถเกิดผลึกจากการแพคตัวของสายโซ่ (chain packing) ได้ง่ายมากขึ้นส่งผลให้ %Degree of crystallinity ของ PET เพิ่มมากขึ้น คล้ายงานวิจัยของ S.Tankhiwale และคณะ [10] ได้พบว่า PET ที่ผสมกับ PS ที่ปริมาณเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ Percentage of crystallinity เพิ่มมากขึ้นและทั้งนี้งานวิจัยนี้ยังได้พยายามเพิ่มปริมาณผลึกและความเข้ากันได้ของ PET และ PS จึงได้เติม Triphenyl Phosphate ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งปริมาณของผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Triphenyl Phosphate เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าปริมาณพอลิเมอร์ที่ผสมกับ PET ส่งผลต่อปริมาณการก่อผลึกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม



รูปที่ 4.8 แสดง DSC thermograms จากการทำให้เย็นตัวของของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT

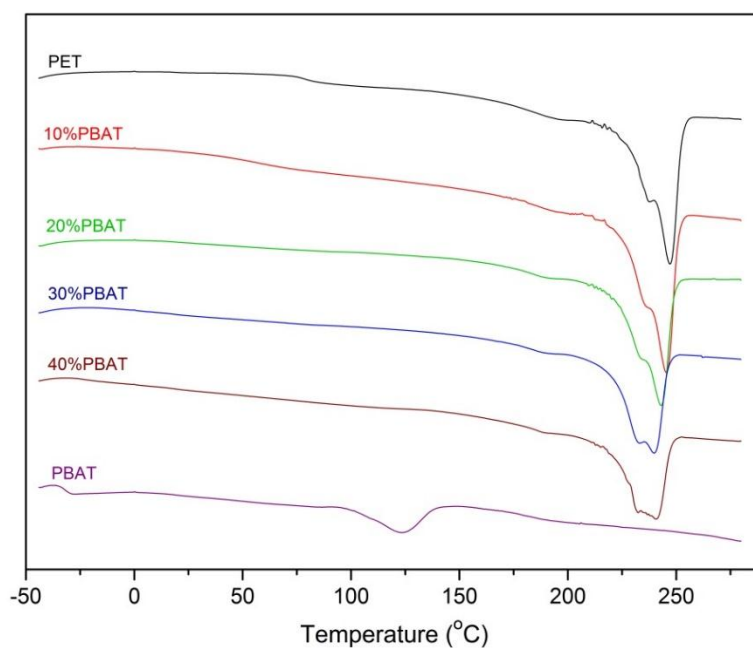
เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการผลึกของ PBAT นั้นพบว่าไม่ปรากฏทั้งในกระบวนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 ทั้งนี้เมื่อพิจารณาจากกระบวนการทำให้เย็นตัวในรูปที่ 4.8 พบว่าการตกผลึกของ PET เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 194.85 °C และการตกผลึกของ PBAT เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 85.30 °C ซึ่งแสดงให้เห็นได้ชัดเจนว่าการตกผลึกของ PBAT เกิดขึ้นได้ยากกว่า PET มากดังนั้นจึงไม่ปรากฏอุณหภูมิการหลอมเหลวของ PBAT ทั้งในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และการให้ความร้อนครั้งที่ 2

เมื่อพิจารณาในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ในรูปที่ 4.10 และตารางที่ 4.1 พบว่าฟิล์ม PET/PBAT มี T_g ลดลงจากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และมีอุณหภูมิลดลงเมื่อปริมาณ PBAT เพิ่มมากขึ้น จากการที่อุณหภูมิ T_g ของพอลิเมอร์ผสมลดลงเข้าสู่อุณหภูมิระหว่างสองพอลิเมอร์ นั้นแสดงให้เห็นความเข้ากันได้ดีขึ้นของพอลิเมอร์ผสมในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่าการผ่านความร้อนมาหลายๆ ครั้งส่งผลให้สายโซ่ของพอลิเมอร์สั้นลงทำให้เมื่อให้ความร้อนในครั้งที่ 2 นี้ทำให้สายโซ่สามารถเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น อีกทั้งยังสามารถเกิด transesterification กันของ PET และ PBAT ที่เป็นพอลิเอสเทอร์ได้มากขึ้นดังรูปที่ 4.9 [31] ส่งผลให้เกิดความเข้ากันได้มากขึ้น ซึ่งงานวิจัยของ Chean Cheng Su และคณะ [32] ได้ผสมพอลิเมอร์ 3 ชนิดคือ poly(ethylene naphthalate), poly(pentamethylene terephthalate) และ poly(ether imide) เข้าด้วยกัน โดยศึกษาความเข้ากันได้และการเกิด transesterification พบว่าพอลิเมอร์ผสมจะสามารถเกิด Copolyester ได้จากการเกิด transesterification ส่งผลต่อ T_g ของพอลิเมอร์ผสมได้ เมื่อให้



รูปที่ 4.9 การเกิด Transesterification ระหว่าง PET และ PBAT

ความร้อนเหนืออุณหภูมิการหลอมเหลวหรือที่ $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 60 นาที เป็นการเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ และจะมีผลต่อการเกิดผลึก ซึ่งจะทำให้รูปแบบของผลึกนั้นเกิดความแตกต่างออกเป็นหลายแบบเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างและรูปแบบการตกผลึก ทั้งนี้จึงเป็นไปได้ว่าการที่ให้ความร้อนสูงหลายๆ รอบในการผสมและขึ้นรูปอาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไปของโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมในงานวิจัยนี้เช่นกัน และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) ที่แสดงในชั้นนี้ นั้นลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ การให้ความร้อนครั้ง 1 และมี Degree of crystallinity (%) ของ PET นั้นจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นซึ่งอาจจะเป็นเหตุผลเดียวกับที่ได้อธิบายไว้แล้วในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ซึ่งในการให้ความร้อนในครั้งที่สองนั้นไม่แสดง Cold crystalline ขึ้นในขณะให้ความร้อนเพิ่มขึ้น เกิดจากการที่ทั้งสองพอลิเมอร์มีระยะเวลามากพอที่จะเกิดการจัดเรียงตัวเพื่อก่อผลึกในชั้นของการเย็นตัวลง (Cooling) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมดังแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.10 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT

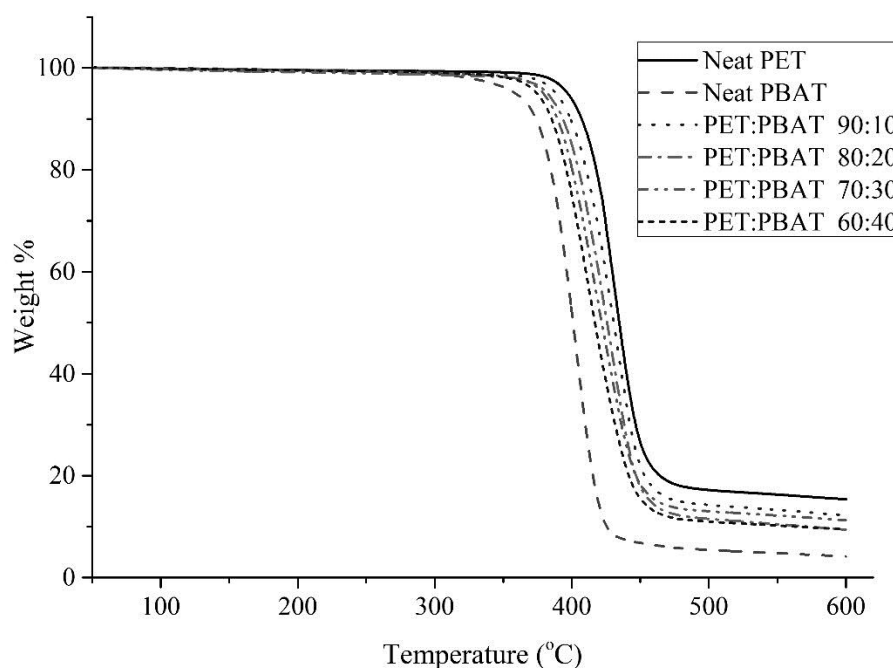
ตารางที่ 4. 1 แสดงสถานะทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT

Sample	Glass transition	Cold crystallization		Melting		Degree of crystallinity
	Temp(°C)	Temp(°C)	Enthalpy (J/g)	Temp(°C)	Enthalpy (J/g)	α_c (%)
First heating						
Neat PET	74.0	128.2	29.0	249.1	47.2	13.0
10 PBAT	56.1	115.2	29.8	247.2	55.2	20.2
20 PBAT	56.3	117.6	22.1	246.5	46.8	22.0
30 PBAT	56.3	115.9	15.5	245.9	41.3	26.3
40 PBAT	-29.5, 56.3	117.4	13.6	245.9	33.8	24.0
Neat PBAT	-30.4	-	-	50.1, 116.5	22.0	19.3
Second heating						
Neat PET	77.7	-	-	246.8	51.9	37.0
10 PBAT	56.8	-	-	245.0	55.1	43.7
20 PBAT	56.3	-	-	242.8	46.9	41.8
30 PBAT	10.9	-	-	239.6	43.3	44.1
40 PBAT	-4.7	-	-	240.4	39.6	47.1
Neat PBAT	-31.9	-	-	123.6	11.0	7.8

4.1.2.2 เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal Stabilization) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

PET/PBAT

จาก TGA thermogram ของพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่อัตราส่วนต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 และแสดงอุณหภูมิการสลายตัวในตารางที่ 4.2 โดยทดสอบด้วยเครื่อง TGA ในช่วงอุณหภูมิ 50-600°C อัตราการให้ความร้อนเป็น 10°C/min ภายใต้สภาวะแก๊ส N₂ โดยใช้หลักการคือการวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น เพื่อนำมาอธิบายเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม แสดงอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัวของ (T_{onset}) PET และ PBAT คือ 412.45 °C และ 382.14 °C ตามลำดับ ขณะที่อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงสุด (T_d) คือ 426.11 °C และ 405.57 °C ตามลำดับ และเมื่อทดสอบการสลายตัวของฟิล์ม PET/PBAT พบว่าปริมาณ PBAT ที่เพิ่มมากขึ้นนั้น สังเกตเห็นอุณหภูมิการสลายตัว (T_{onset}) ลดต่ำลง เนื่องจากสลายตัวเริ่มต้นจากการเกิด Chain scission ของ PBAT ที่อุณหภูมิต่ำกว่าและการสลายตัวต่อที่ PET ในพอลิเมอร์ผสมตามลำดับ การสลายตัวทางความร้อนของ PBAT นั้นเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า PET จึงเห็นยวนำให้พอลิเมอร์ผสมนั้นเกิดการสลายตัวได้เร็วขึ้นและลดลงเข้าใจการสลายตัวของ PBAT เนื่องมาจากการที่โครงสร้างของ PBAT มีโครงสร้างที่มีส่วนเป็น Aliphatic เป็นส่วนมาก[33] ซึ่งจะมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าส่วนที่เป็น Aromatic ของโครงสร้างดังนั้นฟิล์มที่มีปริมาณ PBAT เพิ่มมากขึ้นก็จะมีอุณหภูมิการสลายตัวต่ำลง



รูปที่ 4.11 แสดง TGA curves ของ PET ผสม PBAT ปริมาณต่างๆ

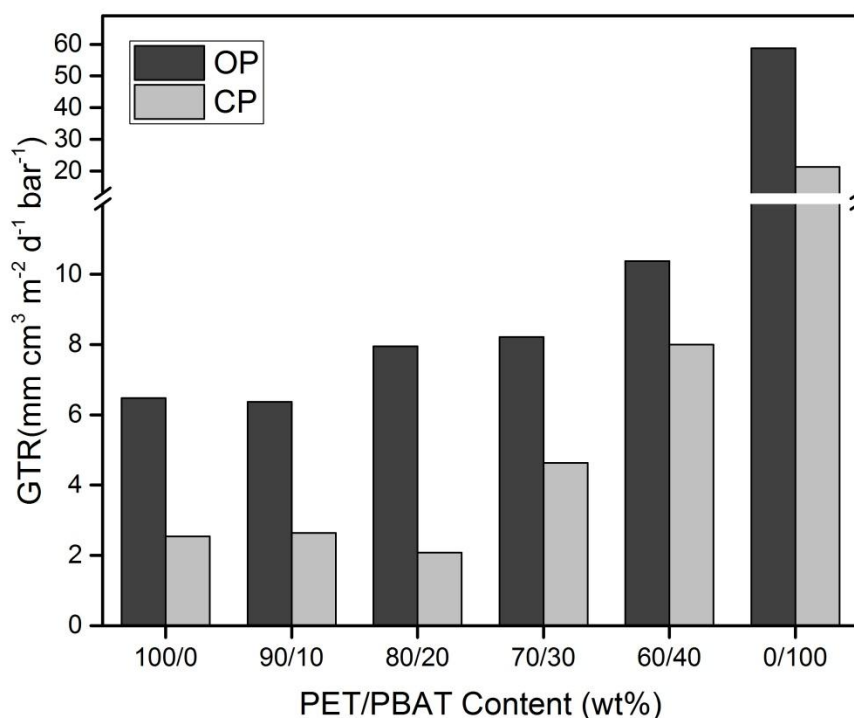
ตารางที่ 4. 2 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ PET ผสม PBAT ปริมาณต่างๆ

sample	Temperature(°C)			Residue (%)
	T _{onset}	T _{max}	T _{end}	
PET	412.45	426.11	452.20	17.21
10%PBAT	404.94	434.69	452.42	14.25
20%PBAT	399.21	432.27	450.97	10.38
30%PBAT	391.76	422.63	448.19	13.40
40%PBAT	387.81	414.08	443.20	11.21
PBAT	382.14	405.57	421.83	5.84

4.1.3 สมบัติการกั้นผ่านของแก๊สและไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT

4.1.3.1 สมบัติการกั้นผ่านของแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

โดยทั่วไปอัตราการซึมผ่านแก๊สและไอน้ำนั้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายๆ ด้านรวมไปถึงคุณสมบัติของพอลิเมอร์เองเช่นสภาพความเป็นขั้วและลักษณะของโครงสร้างของพอลิเมอร์ การมีพันธะไฮโดรเจน น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ปริมาณการเชื่อมขวาง (cross-linking) กระบวนการขึ้นรูป กระบวนการสังเคราะห์ และปริมาณผลึก ซึ่งการซึมผ่านของแก๊สจะเคลื่อนไปยังช่องว่างหรือพื้นที่ว่างแบบสุ่มดังนั้นความสามารถในการซึมผ่านฟิล์มพอลิเมอร์นั้นจะขึ้นกับขนาดช่องว่าง ความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ การเป็ยกผิวกันระหว่างพอลิเมอร์กับพอลิเมอร์ และการเป็ยกผิวระหว่างแก๊สกับพอลิเมอร์ รวมไปถึงความหนาของฟิล์มด้วย



รูปที่ 4.12 แสดงอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (oxygen permeability : OP) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide permeability :CP) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT โดยได้จากค่า GTR x ความหนาของฟิล์ม

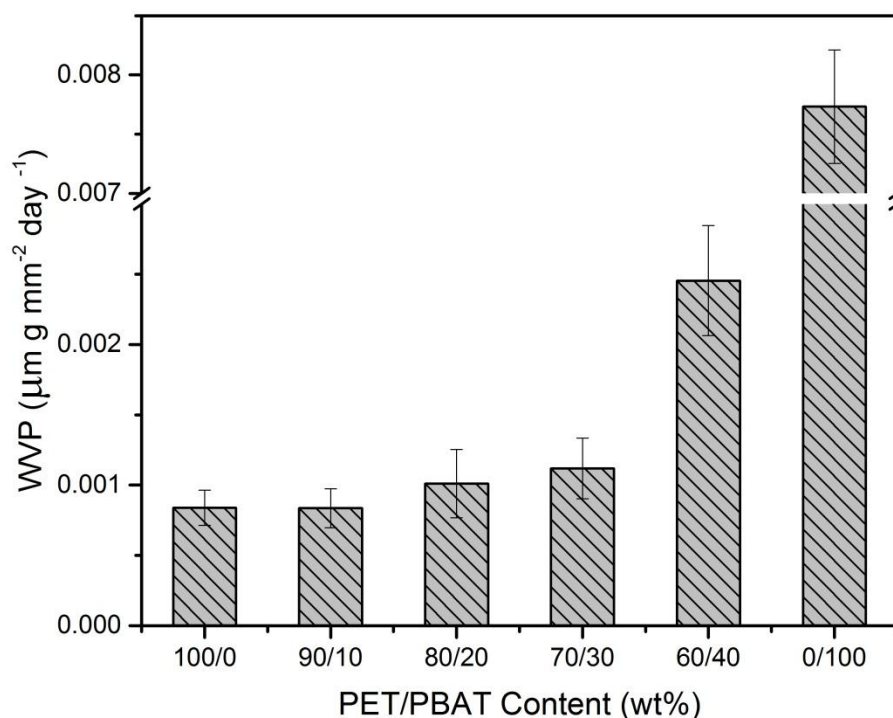
จากรูปที่ 4.12 แสดงความสามารถในการซึมผ่านแก๊สของฟิล์ม โดยทำการทดสอบกับแก๊ส 2 ชนิดคือแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยจากเครื่องทดสอบจะได้ค่าอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (Oxygen Transmission Rate) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide Transmission Rate) แต่ยังไม่แสดงผลของความหนาของฟิล์ม เนื่องจากรายงานวิจัยของ Moritoki [34] ได้รายงานว่าคุณสมบัติของฟิล์มมีผลต่ออัตราการซึมผ่านของแก๊ส ในงานวิจัยนี้จึงได้นำค่าที่ได้จากเครื่องทดสอบการซึมผ่านไปคำนวณร่วมกับความหนา โดยค่าที่ได้จะแสดงในรูปที่ 4.11

แสดงการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (Oxygen permeability) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide permeability) พบว่าฟิล์ม neat PET มีอัตราการซึมผ่านแก๊สออกซิเจน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ $6.475 \text{ mm cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ และ $2.541 \text{ mm cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาฟิล์มที่มีปริมาณ PBAT เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้มีการซึมผ่านแก๊สได้มากขึ้น แต่ที่ปริมาณ 10%PBAT จะมีค่าใกล้เคียงกับ neat PET ทำให้เห็นว่าเมื่อเติม PBAT ที่ปริมาณ 10%โดยน้ำหนักนั้น ไม่ส่งผลให้คุณสมบัติเด่นของ PET ลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก

การเติม PBAT ที่ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักนั้น พิล์ม PET/PBAT จะมีปริมาณผลึกมากขึ้นจาก PET ซึ่งจากงานวิจัยของ Shahab Zekriardehani และคณะ [35] ทำการศึกษาการเติม Dimethyl Terephthalate (DMT) ในฟิล์ม PET ต่อคุณสมบัติของฟิล์มพบว่าฟิล์มที่มีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นจะทำให้การกั้นผ่านแก๊สได้มากขึ้น แต่ทั้งนี้ในการเติม PBAT มากขึ้นไปอีกจะส่งผลให้การซึมผ่านของแก๊สจะผ่านในส่วนเนื้อ PBAT ได้มากขึ้นเนื่องจากคุณสมบัติการกั้นผ่านของฟิล์ม PBAT นั้นต่ำกว่า PET มาก ส่งผลให้ลดปัจจัยของผลึกของฟิล์ม PET/PBAT ที่อาจมีมากขึ้นในฟิล์มที่มีปริมาณ PBAT 20 - 40% โดยน้ำหนัก แต่มีการกั้นผ่านแก๊สที่ต่ำลงเมื่อปริมาณ PBAT เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ก็เพราะ PET เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (semi-crystalline) ส่วน PBAT เป็นพอลิเมอร์ที่มีส่วนที่เป็นอสัณฐาน (amorphous) ซึ่งแก๊สจะไม่สามารถซึมผ่านส่วนที่เป็นผลึกได้ ดังนั้นฟิล์ม PET จึงมีการซึมผ่านแก๊สที่ต่ำมากในขณะที่ PBAT มีการซึมผ่านแก๊สที่สูงมาก และเมื่อพิจารณาอัตราการซึมผ่านแก๊สระหว่างแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์พบว่าอัตราการซึมผ่านแก๊สของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทุกสัดส่วนมีอัตราการซึมผ่านแก๊สออกซิเจนสูงกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่กว่าแก๊สออกซิเจนทำให้มีความสามารถในการเคลื่อนที่ (mobility) ต่ำกว่าแก๊สออกซิเจน อีกทั้งสภาพขั้วของโมเลกุล (polarity) ของแก๊สออกซิเจนมีความเป็นขั้วมากกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเมื่อนำมาทดสอบกับฟิล์ม PET/PBAT ที่ถือว่าเป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วจึงส่งผลให้การซึมผ่านแก๊สของแก๊สออกซิเจนมีค่าสูงกว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

4.1.3.2 สมบัติการกั้นผ่านไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

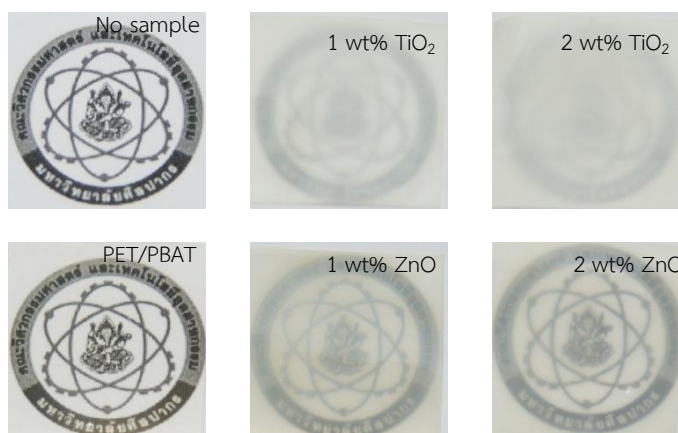
จากรูปที่ 4.13 เป็นการทดสอบอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ พบว่าในการทดสอบการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์ม PET/PBAT นั้น มีผลไปในทิศทางเดียวกับการทดสอบการซึมผ่านแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยฟิล์ม neat PET มีค่า $8.39 \times 10^{-4} \mu\text{m g mm}^{-2} \text{day}^{-1}$ และ neat PBAT เป็น $7.73 \times 10^{-3} \mu\text{m g mm}^{-2} \text{day}^{-1}$ และเมื่อปริมาณ PBAT เพิ่มมากขึ้นทำให้การซึมผ่านไอน้ำของฟิล์มก็จะมีค่าที่เพิ่มมากขึ้นเนื่องจาก PBAT นั้นมีการกั้นผ่านของไอน้ำที่น้อยกว่า PET ค่อนข้างมากดังเหตุผลที่ได้อธิบายถึงผลจากโครงสร้างของ PET และ PBAT ในการทดสอบการกั้นผ่านแก๊สก่อนหน้านี้แล้ว และจะเห็นชัดมากเมื่อเพิ่มปริมาณ PBAT เป็น 40% โดยน้ำหนัก จากการที่ PBAT และ PET นั้นแยกเฟสกันอย่างชัดเจนในปริมาณการเติมที่ 40% โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.13 แสดงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeability : WVP) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT โดยได้จากค่า WVTR x ความหนาของฟิล์ม

4.2 ศึกษาผลของ TiO_2 และ ZnO ต่อคุณสมบัติของฟิล์มผสม PET/PBAT

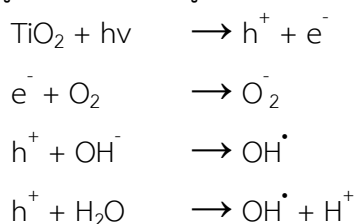
เนื่องจากในตอนที่ 1 นั้นจากการพิจารณาคุณสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ผสมพบว่า ที่ปริมาณการเติม PBAT ที่ 10% โดยน้ำหนัก นั้นมีความน่าสนใจเนื่องจากมีค่า Tensile strength และ Elongation at break เพิ่มขึ้น มีปริมาณผลึกเพิ่มมากขึ้น และมีการกั้นผ่านที่ใกล้เคียงกับฟิล์ม neat PET ซึ่งเป็นคุณสมบัติเด่นของ PET ดังนั้นในตอนที่ 2 นี้ได้นำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ PET ต่อ PBAT เป็น 90:10 โดยน้ำหนัก มาเติม TiO_2 หรือ ZnO ที่ปริมาณ 1 และ 2% โดยน้ำหนัก หลังการผสมนำมาขึ้นรูปฟิล์ม ซึ่งแสดงดังในรูปที่ 4.14 ซึ่งได้เปรียบเทียบความใสของฟิล์มโดยมาส่องผ่านเพื่อดูสัญลักษณ์คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรมพบว่า เมื่อเพิ่ม TiO_2 และ ZnO ส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมนั้นมีขุ่นมากขึ้น



รูปที่ 4.14 แสดงความใสของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่เติม TiO_2 และ ZnO ที่ปริมาณต่างๆ

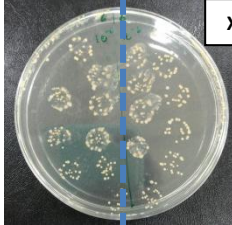
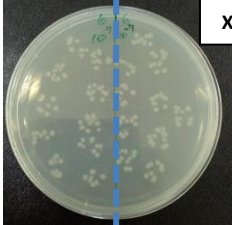
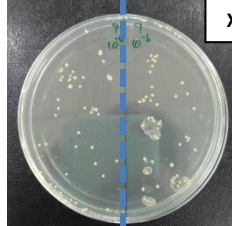
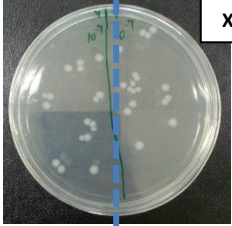
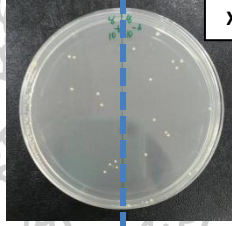
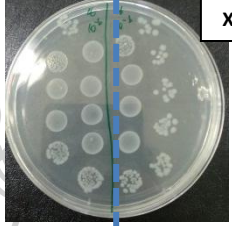
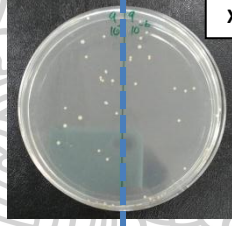
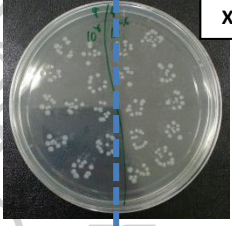
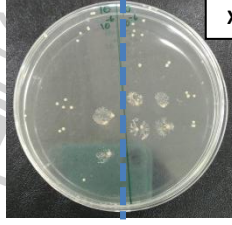
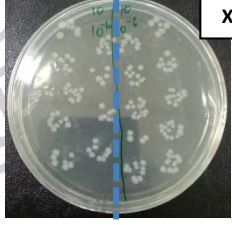
4.2.1 สมบัติการยับยั้งแบคทีเรียของไทเทเนียมไดออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ในฟิล์มผสม PET/PBAT

สำหรับบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารนั้นเรื่องของแบคทีเรียเป็นเรื่องที่มีความสำคัญมากโดยงานวิจัยนี้ได้ทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งแบคทีเรียของฟิล์ม โดยใช้ *E. coli* เป็นตัวแทนแบคทีเรียแกรมลบและใช้ *S. aureus* เป็นตัวแทนแบคทีเรียแกรมบวก ซึ่งการที่ฟิล์มมีการผสม TiO_2 ซึ่งสามารถเกิดกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่มีแสงเป็นตัวเร่ง เช่น เมื่อฉายแสงไปไทเทเนียมไดออกไซด์ หรือ ซิงค์ออกไซด์ จะทำให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิคัล (Hydroxyl radical) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) ประจุลบของซูเปอร์ออกไซด์แอนไอออน (Superoxide anion) ซึ่งสารตระกูลนี้เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง สามารถทำลายโครงสร้างและยับยั้งชีวเคมีของแบคทีเรียและเซลล์ จะทำให้สารประกอบอินทรีย์ถูกออกซิไดซ์กลายเป็น คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ทั้งนี้เกิดได้จากการที่เริ่มจากเมื่อสารกึ่งตัวนำได้รับพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงานอิเล็กทรอนิกส์ที่สถานะพื้น (Ground state) จะถูกกระตุ้นให้เคลื่อนที่ไปยังแถบกระตุ้น ทั้งช่องว่างอิเล็กทรอนิกส์ที่แถบเวเลนซ์ไว้เรียกว่า โฮล (Hole) ซึ่งมีประจุบวก ซึ่งพลังงานที่ต่ำที่สุดของแถบการนำไฟฟ้าจะเป็นระดับของศักย์พลังงาน ทำให้ทั้งอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกกระตุ้นและโฮล เคลื่อนที่ผ่านไปยังพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยาในที่สุด ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อฉายแสงยูวีไปยัง TiO_2 ดังรูปที่ 4.15

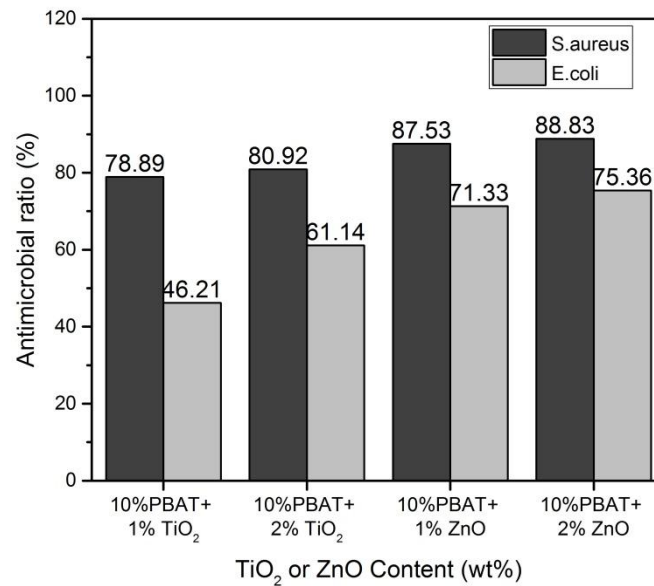


รูปที่ 4.15 แสดงกลไกการยับยั้งแบคทีเรียของ TiO_2 ที่มีแสงเป็นตัวเร่ง

จากรูปที่ 4.16 แสดงให้เห็นได้ว่าการมีอยู่ของอนุภาค TiO_2 และ ZnO จะสามารถต้านการเพิ่มปริมาณของแบคทีเรียได้ จากที่ความเข้มข้น (Serial dilution) เดียวกัน (การทดสอบแบคทีเรีย *S.aureus* บางตัวอย่างใช้ที่ 10^7 เนื่องจากที่ 10^6 นั้นมีจำนวน colony ที่ไม่สามารถนับได้หรือมีมากกว่า 300 จะไม่นำมาพิจารณาจะใช้ที่ความเข้มข้นถัดไปแทน) ของสารจะมีจำนวน colony ที่น้อยลง ทั้งนี้แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่ได้นำไปทดสอบนั้นสามารถต้านทานแบคทีเรีย โดยจะเกิดการกระตุ้นจากอนุภาคของ TiO_2 หรือ ZnO และจากการที่มีอนุภาคของสารกระตุ้นเหล่านี้กระจายตัวอยู่ในเนื้อฟิล์มซึ่งอธิบายได้จากรูปลักษณะทางสัณฐานวิทยาในรูปที่ 4.21 และจากรูปที่ 4.17 นั้นจะเห็นได้ว่าเมื่อมีการผสม TiO_2 และ ZnO กับฟิล์ม PET/PBAT จะสามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียได้ โดยที่การผสม TiO_2 หรือ ZnO ในปริมาณที่มากขึ้นก็จะส่งผลให้มีความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียที่เพิ่มมากขึ้น โดย TiO_2 สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของ *E.coli* ได้ 46.2 และ 61.1 % เมื่อมีการเติม TiO_2 ในปริมาณ 1 และ 2% ตามลำดับ และยับยั้งการเจริญเติบโตของ *S.aureus* ได้ 78.9 และ 80.9 % เมื่อมีการเติม TiO_2 ในปริมาณ 1 และ 2% ตามลำดับ ส่วน ZnO สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของ *E.coli* ได้ 71.3 และ 75.4 % เมื่อมีการเติม ZnO ในปริมาณ 1 และ 2% ตามลำดับ และ ยับยั้งการเจริญเติบโตของ *S.aureus* ได้ 87.5 และ 88.8% เมื่อมีการเติม ZnO ในปริมาณ 1 และ 2% ตามลำดับ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบการเติม ZnO และ TiO_2 ในฟิล์ม PET/PBAT ต่อการยับยั้งแบคทีเรีย *E. coli* และ *S. aureus* พบว่า ZnO สามารถทำหน้าที่ยับยั้งแบคทีเรียได้ดีกว่า TiO_2 จากการผสมในปริมาณเดียวกันอาจเกิดจากการที่ ZnO นั้นมีความเป็นพิษต่อแบคทีเรียมากกว่า กล่าวคือ ZnO เป็นตัวเร่งของการเกิดสารพิษที่เป็นตัวออกซิไดซ์ได้ดีกว่า TiO_2 เนื่องจากการที่ ZnO นั้นมีช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (Band gap) ~ 3.2 eV ซึ่งน้อยกว่า Band gap ของ TiO_2 (~ 3.4 eV) [36] ส่งผลให้การกระตุ้นให้เกิดตัวออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่า อีกทั้งปัจจัยของขนาดของอนุภาคของสารเติมแต่งส่งผลต่อสมบัติการต้านแบคทีเรียเนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กก็จะมีพื้นที่ผิวของอนุภาคมาก อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคทั้ง 2 มีขนาดใกล้เคียงกัน ประมาณ 15 ไมครอน แสดงดังรูป ก.47 และ ก.48 (ภาคผนวก) นอกจากนี้ปัจจัยของการกระจายตัวของอนุภาคในเนื้อฟิล์มจะมีผลต่อการต้านแบคทีเรีย ซึ่งผลว่าการกระจายตัวของอนุภาคในเนื้อฟิล์มดังแสดงในรูปลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์ม PET/PBAT ที่ผสม ZnO มีการกระจายตัวมากกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ผสม TiO_2 ดังแสดงในรูปที่ 4.21 ซึ่งจากงานวิจัยของ Heinlaan และคณะ [37] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบผลของ ZnO , CuO และ TiO_2 ต่อความเป็นพิษต่อแบคทีเรียและสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กในระบบนิเวศ พบว่าความเป็นพิษของโลหะออกไซด์นั้นเรียงลำดับจากความเป็นพิษมากที่สุดไปน้อยที่สุดได้ดังนี้ $\text{ZnO} > \text{CuO} > \text{TiO}_2$ ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้ยังพบว่าอนุภาคโลหะออกไซด์ไม่จำเป็นต้องเข้าไปในเซลล์ของแบคทีเรีย เพียงแค่สัมผัสกันระหว่างอนุภาคนานอกกับเซลล์ก็ทำให้เยื่อหุ้มเซลล์เกิดความเสียหายได้

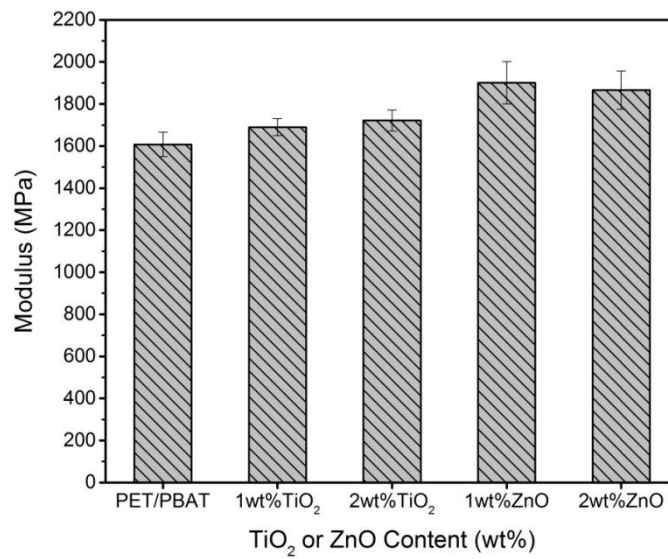
samples	<i>E.Coli</i>	<i>S.Aureus</i>
(6) 10%PBAT	 $\times 10^6$	 $\times 10^7$
(7) 10%PBAT +1%TiO ₂	 $\times 10^6$	 $\times 10^7$
(8) 10%PBAT +2%TiO ₂	 $\times 10^6$	 $\times 10^6$
(9) 10%PBAT +1%ZnO	 $\times 10^6$	 $\times 10^6$
(10) 10%PBAT +2%ZnO	 $\times 10^6$	 $\times 10^6$

รูปที่ 4.16 แสดง bacterial colony ของแบคทีเรีย *E.coli* และ *S.aureus* ของฟิล์มที่ผสม TiO₂ และ ZnO

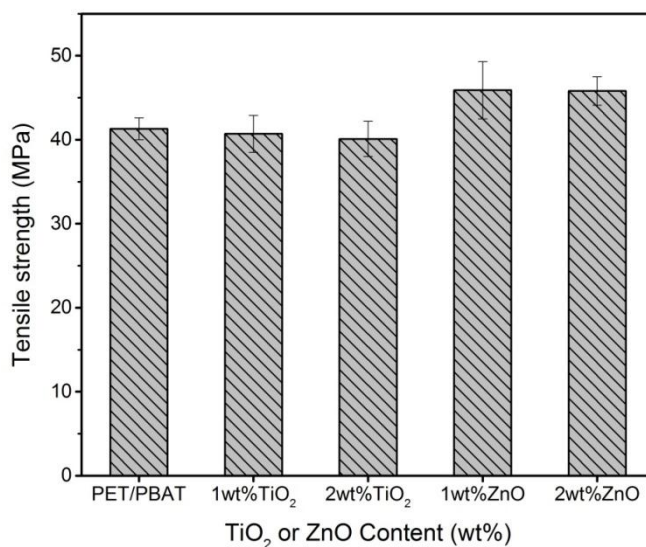


รูปที่ 4.17 แสดงเปอร์เซ็นต์ยั้งแบคทีเรียของฟิล์มที่ผสม TiO₂ และ ZnO

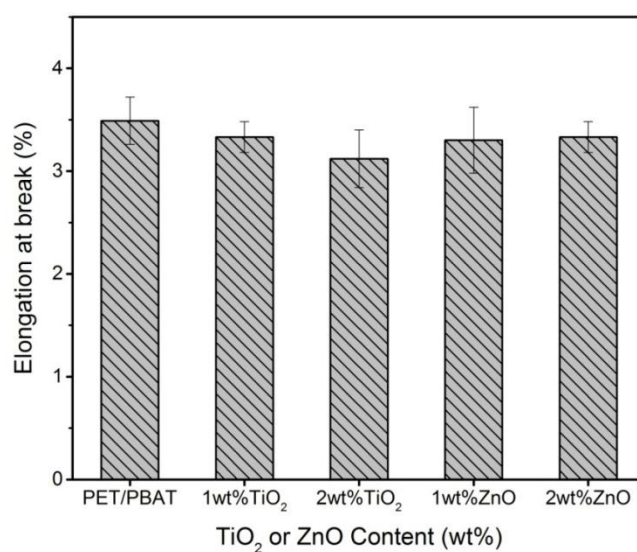
4.2.2 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม TiO₂ และ ZnO



รูปที่ 4.18 แสดง Young's Modulus ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO₂ และ ZnO



รูปที่ 4.19 แสดง Tensile strength ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO₂ และ ZnO

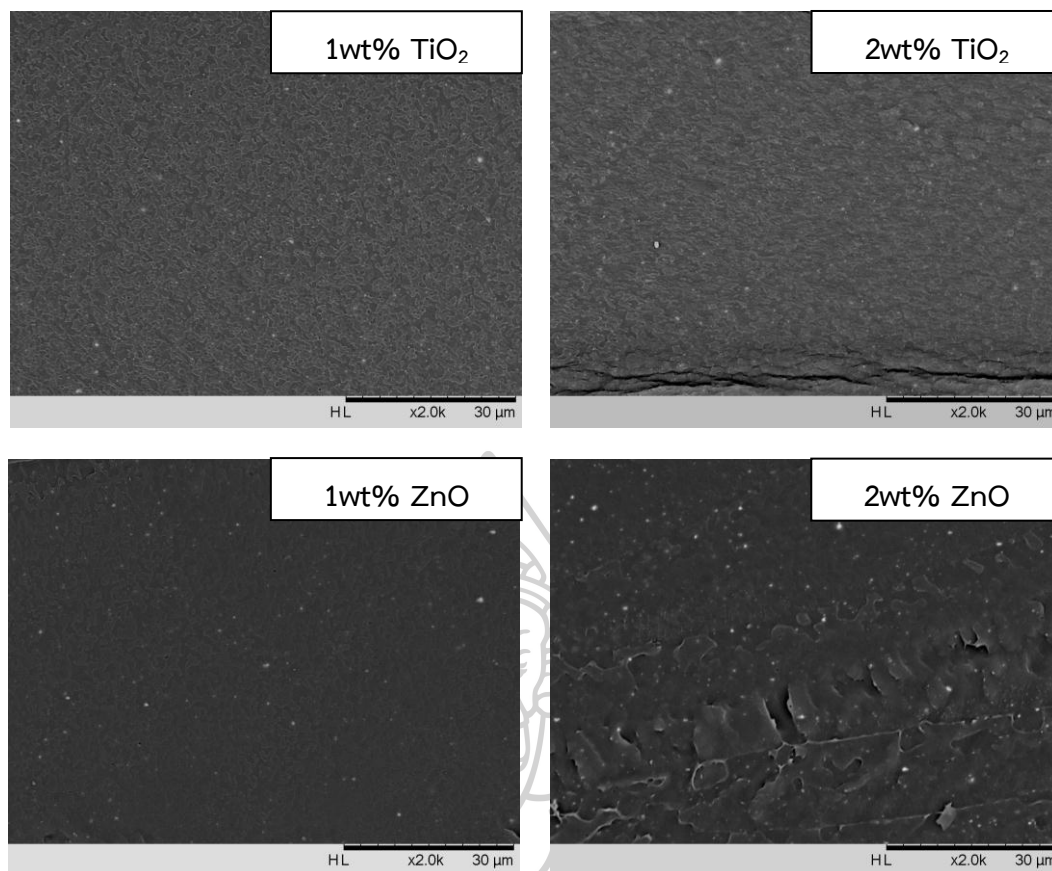


รูปที่ 4.20 แสดง Elongation at break ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO₂ และ ZnO

การทดสอบแรงดึงของชิ้นงานถูกทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine มีอัตรา การดึง 12.5 มิลลิเมตรต่อนาที และ load cell ขนาด 5 kN โดยข้อมูลที่ได้ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) ความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile strength) และเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด(%Elongation at break) รูปที่ 4.18 และรูปที่ 4.19 แสดงผล Young's modulus และ Tensile strength ของฟิล์ม PET/PBAT ผสม TiO₂ และ ZnO พบว่าสารเติมแต่งทั้งสองชนิดส่งผล

ให้ Young's modulus มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1,607.9 MPa เป็น 1,689.9 และ 1,721.5 MPa ที่เติม TiO_2 ปริมาณ 1 และ 2% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และเพิ่มขึ้นเป็น 1,901.6 และ 1,866.1 MPa ที่เติม ZnO ปริมาณ 1 และ 2% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แสดงให้เห็นได้ว่าเมื่อเติมอนุภาคขนาดไมโครเมตรที่มีความแข็ง (Stiffness) มากกว่าพอลิเมอร์ และกระจายตัวในเนื้อพอลิเมอร์นั้นได้เข้าไปเสริมแรงทั้ง TiO_2 และ ZnO จึงทำให้พอลิเมอร์มีความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนรูป (Young's modulus) มากขึ้นและในขณะเดียวกันคือได้ไปลดในส่วนของ %Elongation at break ขีดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลในขณะที่ได้รับแรงดึง การที่ปริมาณ TiO_2 ที่เพิ่มมากขึ้นทำให้ Young's modulus เพิ่มมากขึ้นเล็กน้อย แต่ในการผสม ZnO ที่ปริมาณมากขึ้นนั้นไม่ส่งผลให้ฟิล์มมี Young's modulus เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเมื่อพิจารณาผลของ Tensile strength ผลของการเติม TiO_2 ไม่เพิ่มความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile strength) ทั้งสองปริมาณ อาจเนื่องมาจากการที่ TiO_2 นั้นมีการกระจายตัวที่ไม่ดีในเนื้อพอลิเมอร์ จากการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาพบว่าการกระจายตัวของ ZnO เกิดได้ดีกว่า TiO_2 ซึ่ง Tensile strength ของฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม ZnO ทั้ง 2 ปริมาณ จะมีค่าสูงกว่าฟิล์ม PET/PBAT ที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งอย่างเห็นได้ชัด และเป็นไปได้ว่า ZnO มีความเปื่อยกัมกับพอลิเมอร์ผสมได้ดี

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.20 แสดงเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (% Elongation at break) ของฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 ปริมาณ 1 และ 2% โดยน้ำหนัก ลดลงเล็กน้อยจาก 3.49 % เป็น 3.33 และ 3.12 % ตามลำดับ และฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม ZnO ปริมาณ 1 และ 2% โดยน้ำหนัก ลดลงเป็น 3.30 และ 3.33 % ที่เติม ZnO ปริมาณ 1 และ 2% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จากผลพบว่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (% Elongation at break) เปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย โดยการที่เติมอนุภาคของ TiO_2 นั้นส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (% Elongation at break) ลดลงจากการที่มีอนุภาคของสารเติมแต่งไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ขณะที่ได้รับแรงดึงทำให้ %Elongation at break ลดลง ซึ่งในงานวิจัยของ Evangelos manias และคณะ [38] ได้ศึกษา PET ที่ผสมกับ Nanoclay พบว่า Young's modulus และ Tensile strength เพิ่มขึ้นแต่จะลดในส่วนของ %Elongation at break เมื่อเติม Nanoclay ซึ่งได้อธิบายว่าการมีอยู่ของ Nanoclay นั้นเปื่อยกัมกันดีกับพอลิเมอร์และเมื่อได้รับแรงจะเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ของพอลิเมอร์ และงานวิจัยของ Keqing Han [39] ได้อธิบายว่า PET ที่มี TiO_2 จะทำให้เกิดการลด Interaction ระหว่างมาโครโมเลกุลของ PET และจากสัณฐานวิทยาของฟิล์มที่เติม TiO_2 และ ZnO ที่ปริมาณ 1 และ 2% โดยน้ำหนัก ดังรูปที่ 4.21 นั้นจะเห็นได้ชัดว่าที่ปริมาณการเติม 1% โดยน้ำหนักเท่ากันจะเห็นการกระจายตัวของอนุภาค ZnO มากกว่าอนุภาคของ TiO_2

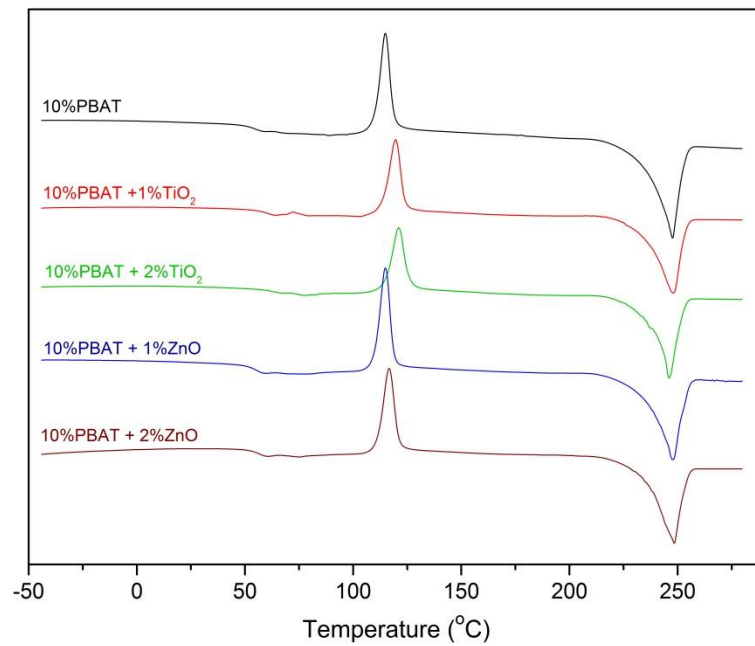


รูปที่ 4.21 แสดง SEM images ของผิวฟิล์มที่หักไนโตรเจนเหลวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO

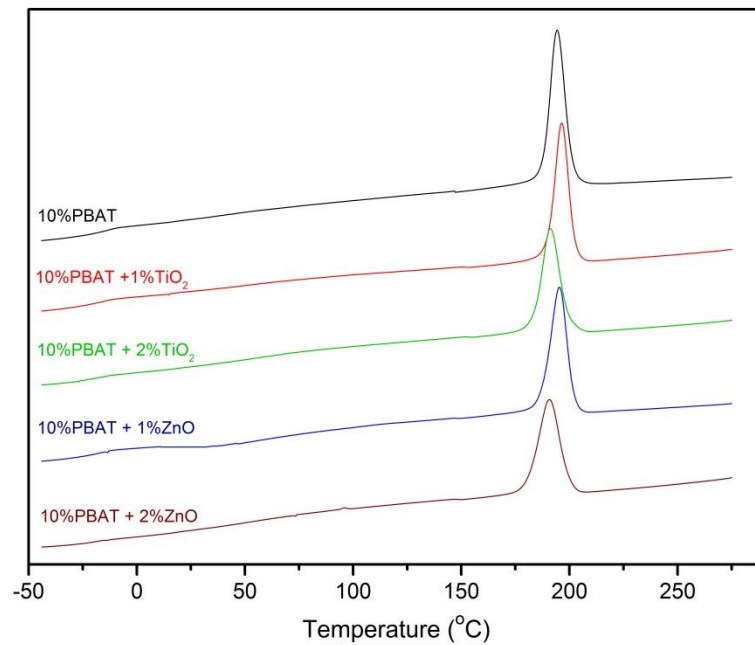
4.2.3 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO

4.2.3.1 สมบัติทางความร้อนจากการทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติม TiO_2 และ ZnO

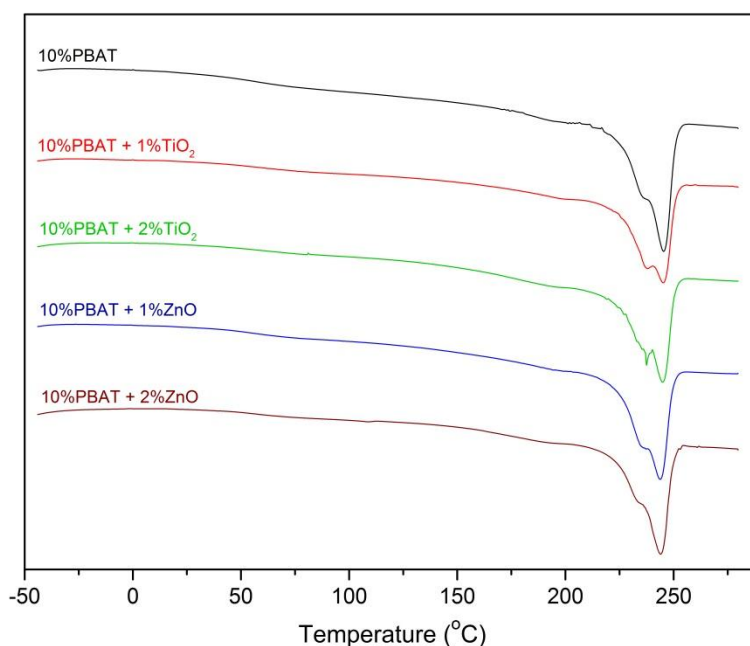
จากการทดสอบด้วยเครื่อง DSC โดยทำการศึกษาในโหมด ให้ความร้อน-ทำให้เย็นตัว-ให้ความร้อน (Temperature scan) ใช้อัตราเร็วในการให้ความร้อน $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ โดยใช้อุณหภูมิอยู่ในช่วง $(-50)\text{-}280\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.22 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO₂ และ ZnO



รูปที่ 4.23 แสดง DSC thermograms จากการทำให้เย็นตัวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO₂ และ ZnO



รูปที่ 4.24 แสดง DSC thermograms จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO

ตารางที่ 4. 3 แสดงสถานะทางความร้อนของ PET/PBAT สัดส่วน 90/10 ที่ผสม TiO_2 และ ZnO

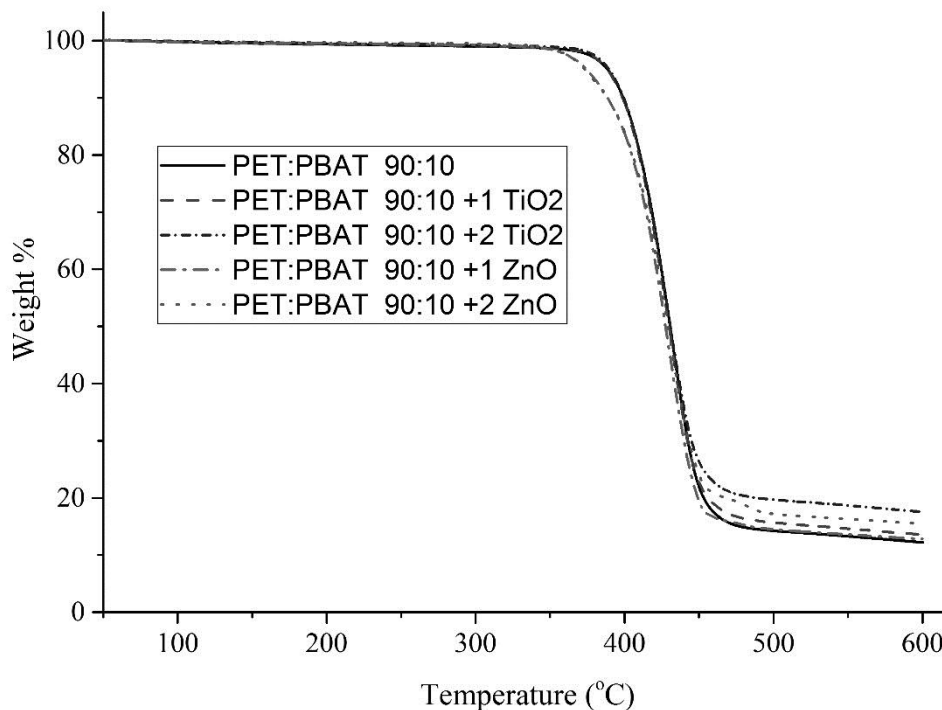
Sample	Glass transition	Cold crystallization		Melting		Degree of crystallinity
	Temp(°C)	Temp (°C)	Enthalpy (J/g)	Temp (°C)	Enthalpy (J/g)	χ_c (%)
First heating						
10 PBAT	56.1	115.2	29.8	247.2	55.2	20.2
10%PBAT+1% TiO_2	58.7	119.8	25.8	247.7	47.0	16.8
10%PBAT+2% TiO_2	63.3	121.1	23.2	245.7	44.0	16.4
10%PBAT+1%ZnO	71.1	115.0	30.1	247.5	52.6	17.9
10%PBAT+2%ZnO	69.6	116.9	26.0	248.2	44.3	14.6
Second heating						
10 PBAT	56.8	-	-	245.0	55.1	43.7
10%PBAT+1% TiO_2	61.8	-	-	244.9	51.3	40.7
10%PBAT+2% TiO_2	63.6	-	-	244.8	53.9	42.8
10%PBAT+1%ZnO	54.8	-	-	243.5	46.5	36.8
10%PBAT+2%ZnO	56.6	-	-	243.8	48.8	38.7

รูปที่ 4.22 และตารางที่ 4.3 แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; T_g) อุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature; T_m) พฤติกรรมการเกิดผลึกเมื่อได้รับความร้อน (Cold crystallization) และปริมาณความเป็นผลึก (Degree of

Crystallinity, χ_c) ของฟิล์ม PET/PBAT ที่มีการเติม TiO_2 และ ZnO ซึ่งพบว่าในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 อุณหภูมิ T_g ของฟิล์ม PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 จะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 56.1°C เป็น 58.7 และ 63.3°C ที่เติม TiO_2 1 และ 2%โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และ T_g ของฟิล์ม PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่เติม ZnO 1 และ 2%โดยน้ำหนัก เพิ่มขึ้นเป็น 71.1 และ 69.6°C ตามลำดับ เนื่องจากการที่มีอนุภาคของ TiO_2 และ ZnO อยู่ทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ผสม เมื่อให้ความร้อนความสามารถในการเคลื่อนไหวสายโซ่ยากขึ้น ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้น และยังเปลี่ยนแปลงการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสมอีกด้วย จึงส่งผลทำให้ Degree of crystallinity มีเปอร์เซ็นต์ต่ำลง แต่อย่างไรก็ตามในงานวิจัยของ Keqing Han และ Muhuo Yu [39] ได้ทำการศึกษาผลของ PET สังกะสีที่ผสมกับ TiO_2 โดยมีปริมาณ 1 และ 2%โดยน้ำหนัก พบว่าที่ปริมาณ TiO_2 1 และ 2%โดยน้ำหนัก จะทำให้ผลึกของ PET นั้นลดลงจาก 65.12% เป็น 61.74% และ 63.00% แต่เมื่อพิจารณาขนาดของ spherulite ของ PET ที่เติม TiO_2 จะมีขนาดเล็กกว่าที่ไม่เติมและกระจายตัวอยู่ทั่วเนื้อพอลิเมอร์ แสดงให้เห็นว่า TiO_2 ทำหน้าที่เป็นตัวก่อเริ่มผลึก (Nucleating agent) ของการเกิดผลึก PET ในขณะที่ผลึกนั้นทำให้ปริมาณผลึกลดลงและเมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.23 แสดง DSC thermograms จากการทำให้เย็นตัวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO พบว่าผลของ TiO_2 และ ZnO ที่ปริมาณการเติมที่ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้อุณหภูมิการตกผลึกของ PET เพิ่มขึ้นจาก 194.82°C เป็น 196.91°C และ 195.74°C ของฟิล์มที่เติม TiO_2 และ ZnO ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงอนุภาคของ TiO_2 และ ZnO นั้นส่งผลให้ PET ตกผลึกง่ายขึ้น แต่ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณของทั้งสองอนุภาคกลับส่งผลให้อุณหภูมิต่ำกว่าฟิล์มที่ไม่มีการเติมทั้งสองอนุภาคแสดงให้เห็นว่าอนุภาคของ TiO_2 และ ZnO นั้นสามารถเป็นตัวก่อผลึกได้แต่ในปริมาณการเติมที่มากเกินไปจะส่งผลให้อุณหภูมิไปขัดขวางการเกิดผลึกของ PET ส่งผลให้มีปริมาณผลึกลดลง

รูปที่ 4.24 และตารางที่ 4.3 ในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 พบว่า T_g ของฟิล์มที่เติม TiO_2 จะมากกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เติม แต่เมื่อพิจารณาฟิล์มที่เติม ZnO อุณหภูมิ T_g ของฟิล์มจะลดลงจากการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และลดลงต่ำกว่าฟิล์มที่ไม่ได้เติมสารเติมแต่ง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากฟิล์มผ่านความร้อนมาหลายครั้งและยังมี ZnO เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดการขาดของสายโซ่ซึ่งในงานวิจัยของ Sheng-Cong Liufu และคณะ [40] ได้ศึกษา Polyacrylate film ที่เติม ZnO พบว่าการสลายตัวเพิ่มเป็น 2 ชั้นจาก 1 ชั้นในการสลายตัวทางความร้อนและเกิดตั้งแต่เริ่มให้ความร้อน ซึ่งจากการที่สายโซ่สั้นลงส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมนั้นมีความสามารถในการเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้นเมื่อได้รับความร้อนในครั้งที่ 2 ทำให้อุณหภูมิ T_g ต่ำลง และในการให้ความร้อนครั้งที่ 2 นั้นพบว่า Degree of crystallinity สูงขึ้นเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนครั้งที่ 1 และจะสูงขึ้นอีกที่ปริมาณ TiO_2 และ ZnO เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามฟิล์มที่มีการผสม TiO_2 และ ZnO จะมี Degree of crystallinity ที่น้อยกว่าฟิล์มที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่ง และอุณหภูมิลอมเหลวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติม TiO_2 และ ZnO นั้นก็จะลดลงเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 เช่นกัน

4.2.3.2 เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal Stabilization) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติม TiO_2 และ ZnO



รูปที่ 4.25 TGA curves ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90:10 ที่ผสม TiO_2 และ ZnO

ตารางที่ 4. 4 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90:10 ที่ผสม TiO_2 และ ZnO

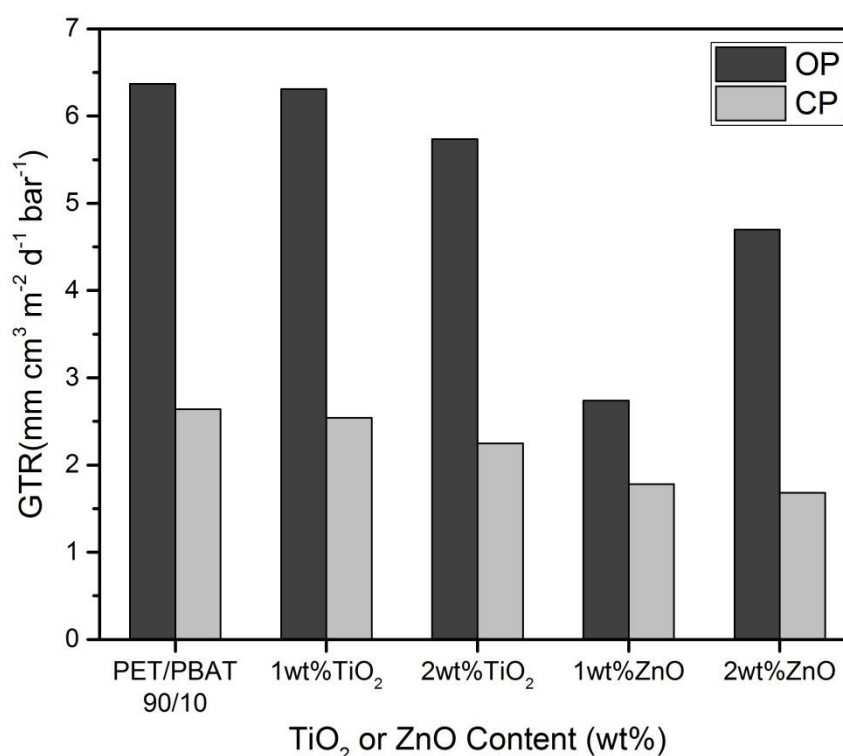
sample	Temperature (°C)			Residue (%)
	T_{onset}	T_{max}	T_{end}	
10%PBAT	404.94	434.69	452.42	14.25
10%PBAT + 1% TiO_2	404.54	434.13	450.87	15.49
10%PBAT + 2% TiO_2	405.31	431.82	450.70	20.03
10%PBAT + 1% ZnO	401.40	431.80	449.99	14.11
10%PBAT + 2% ZnO	401.49	431.84	450.97	17.60

จากรูปที่ 4.25 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์ม PET/PBAT เมื่อทำการผสม TiO_2 และ ZnO ที่ปริมาณ 1 และ 2% โดยน้ำหนัก ซึ่งพบว่าเมื่อพิจารณาฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 พบว่ามีการสลายขึ้นเดียว โดยจะมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเริ่มสลายตัว (T_{onset}) จาก PET/PBAT (404.94 °C) เพียงเล็กน้อย เป็น 404.54 °C และ 405.31 °C ที่ TiO_2 ปริมาณ 1 และ

2% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และจะมีอุณหภูมิการสลายตัว (T_d) จาก 429.03 °C เป็น 427.77 °C และ 427.25 °C เมื่อพิจารณาในส่วนของการผสม ZnO พบว่ามีการสลายขึ้นเดียว โดยจะมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเริ่มสลายตัว (T_{onset}) เพียงเล็กน้อยจาก 404.94 °C เป็น 401.4 °C และ 401.49 °C ที่ปริมาณ 1 และ 2% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และจะมีอุณหภูมิการสลายตัว (T_d) จาก 429.03 °C เป็น 425.62 °C และ 426.07 °C ซึ่งที่พอลิเมอร์ผสมที่เติม ZnO ทั้ง 1 และ 2% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนลดลงเนื่องจากอนุภาคของ ZnO สามารถแตกตัวเป็นไอออนออกไซด์ได้ง่ายเมื่อได้รับพลังงานความร้อนซึ่งจะให้เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดการสลายตัวได้ที่อุณหภูมิต่ำลง [12]

4.2.4 สมบัติการกั้นผ่านของแก๊สและไอน้ำของฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO

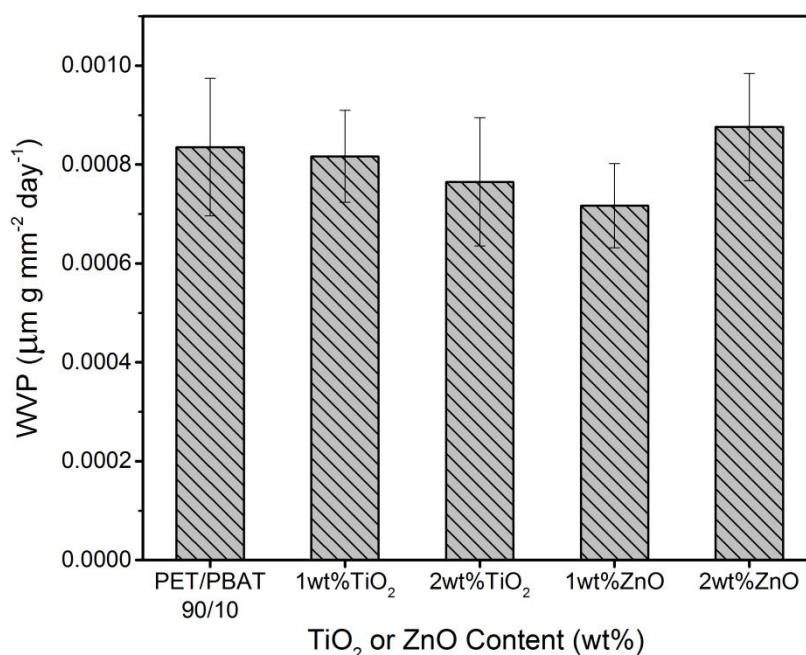
4.2.4.1 สมบัติการกั้นผ่านของแก๊สออกซิเจนและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติม TiO_2 และ ZnO



รูปที่ 4.26 แสดง Gas transmission Rate ของฟิล์ม PET ผสม PBAT ปริมาณต่างๆ และที่ผสม TiO_2 และ ZnO

รูปที่ 4.26 แสดงการซึมผ่านของฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO พบว่าฟิล์มที่มีการเติม TiO_2 และ ZnO นั้นจะมีการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (Oxygen permeability) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide permeability) ต่ำลง เนื่องจากการที่อนุภาคของสารเติมแต่งที่เติมในฟิล์มนั้นขัดขวางการซึมผ่านของแก๊สทั้งสอง ทำให้ระยะทางในการเคลื่อนที่ผ่านของแก๊สที่จะผ่านฟิล์มนั้นเพิ่มมากขึ้นทำให้อัตราการซึมผ่านของแก๊สลดลง เมื่อพิจารณาระหว่างการซึมผ่านของฟิล์มที่ผสม TiO_2 ที่ปริมาณเพิ่มมากขึ้นจะสามารถกั้นผ่านแก๊สได้มากขึ้น แต่สำหรับฟิล์มที่เติม ZnO ที่ปริมาณเพิ่มมากขึ้นจาก 1 เป็น 2%โดยน้ำหนัก ไม่ส่งผลให้การกั้นผ่านแก๊สออกซิเจนมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามอัตราการซึมผ่านแก๊สของฟิล์มที่เติม ZnO ที่ 2%โดยน้ำหนัก ก็มีค่าต่ำกว่าฟิล์มที่ไม่มีสารเติมแต่ง ซึ่งจากการพิจารณาฟิล์มที่เติม ZnO 1%โดยน้ำหนัก มีอัตราการซึมผ่านของแก๊สที่ต่ำที่สุดอาจจะเป็นเนื่องจาก 2 เหตุผลร่วมกันคือ 1) การที่มีอนุภาคของ ZnO กั้นทางผ่านของแก๊ส และ 2) ฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม ZnO 1%โดยน้ำหนัก มีผลึกมากที่สุดสำหรับฟิล์มที่มีการเติมสารเติมแต่ง ซึ่งการซึมผ่านของแก๊สไม่สามารถซึมผ่านบริเวณของฟิล์มที่มีผลึกได้

4.2.4.2 สมบัติการกั้นผ่านของไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติม TiO_2 และ ZnO



รูปที่ 4.27 แสดงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeability : WVP) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO

รูปที่ 4.27 แสดงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์ม PET/PBAT 90/10 ที่เติม TiO_2 หรือ ZnO ที่ปริมาณ 1 และ 2%โดยน้ำหนัก พบว่าฟิล์ม PET/PBAT ที่เติม TiO_2 และ ZnO มีอัตราการซึมผ่านไอน้ำลดลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งจะเห็นว่าที่ปริมาณการเติม ZnO ที่ปริมาณ 1%โดยน้ำหนัก จะมีการกั้นผ่านไอน้ำได้มากที่สุดซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบ Oxygen permeability ก่อนหน้านี้ ทั้งนี้ น่าจะ

มีเหตุผลเช่นเดียวกับการซึมผ่านออกซิเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อเปรียบเทียบฟิล์ม PET/PBAT ที่เติมระหว่าง TiO_2 และ ZnO พบว่าในปริมาณการเติม ที่ 1%โดยน้ำหนัก ของ ZnO นั้นจะมีการกั้นผ่านไอน้ำได้ดีกว่า TiO_2 อย่างไรก็ตาม TiO_2 ที่มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นก็จะสามารถกั้นผ่านก๊าซได้มากขึ้น แต่ ZnO ที่ปริมาณมากขึ้นไม่ช่วยให้กั้นผ่านไอน้ำได้มากขึ้น



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 ศึกษาศึกษาสมบัติของฟิล์ม PET/PBAT ในสัดส่วนต่างๆ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาคุณสมบัติของฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene Terephthalate) ที่ผสมพอลิบิวทิลีนอะดิเปตโคเทเรฟทาเลต(PET) โดยจากการศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PET/PBAT พบว่าที่ปริมาณ PBAT เพิ่มมากขึ้น จะทำให้ฟิล์มมี Young's modulus และ Tensile strength ลดลงและมี % Elongation at break เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นผลจากคุณสมบัติของ PBAT ที่ผสมอยู่ในฟิล์มนั้นเป็นอีลาสติก (elastic) พอลิเมอร์ แต่ที่ปริมาณการเติม 10% นั้นจะมี Tensile strength ที่สูงกว่า Neat PET อาจเกิดจากการยึดติดกันได้ดีของ PET และ PBATที่ยืนยันด้วยหลักฐานวิทยาที่ไม่เห็นการแบ่งเฟสกันของฟิล์มที่มี PBAT ผสมอยู่น้อยกว่า 30 %โดยน้ำหนัก และแสดงอุณหภูมิ T_g เพียงค่าเดียวในการทดสอบด้วย DSC ในขณะที่ปริมาณ 40% นั้นมี T_g สองตำแหน่ง และการผสม PBAT นั้นจะทำให้ปริมาณผลึกของ PET เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า PBAT นั้นจะเป็นตัวที่ช่วยในการก่อผลึก (nucleating agent) และจากทดสอบด้วย TGA พบว่าการที่มีปริมาณ PBAT เพิ่มขึ้น นั้นยังลดคุณสมบัติของเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มอีกด้วย เนื่องจากการสลายตัวของ PBAT เกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า แล้วเหนี่ยวนำให้การสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมสลายตัวเร็วขึ้น และในการศึกษาอัตราการซึมผ่านแก๊สและไอน้ำพบว่าปริมาณ PBAT เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้ฟิล์ม มีการกั้นผ่านแก๊สและไอน้ำที่น้อยลง

5.1.2 ศึกษาผลของ TiO_2 และ ZnO ที่เติมในฟิล์ม PET/PBAT ต่อคุณสมบัติของฟิล์ม

การเติม TiO_2 หรือ ZnO ที่ปริมาณ 1 และ 2%โดยน้ำหนัก เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มในการต้านทานแบคทีเรียและปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกล โดยเลือกฟิล์มสูตรที่มีปริมาณ PET/PBAT เป็น 90/10 เนื่องจากคุณสมบัติเชิงกลที่ดีและมีความใส พบว่าการเติม TiO_2 และ ZnO สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียได้และเมื่อปริมาณ TiO_2 หรือ ZnO เพิ่มมากขึ้นก็จะสามารถต้านทานแบคทีเรียได้มากขึ้น ซึ่งการยับยั้งแบคทีเรียของ ZnO จะสามารถ ยับยั้งแบคทีเรียได้มากกว่า TiO_2 เนื่องจากการกระจายตัวของอนุภาคของ ZnO ในเนื้อฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ดีกว่าฟิล์มที่มีการผสม TiO_2 ซึ่งการกระจายตัวที่ไม่ดีนี้ยังส่งผลต่อ Tensile strength ของการเติม TiO_2 ไม่เพิ่มความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile strength) ทั้งสองปริมาณ ซึ่ง Tensile strength ทั้ง 2 ปริมาณของ ZnO จะมีค่าสูงกว่าฟิล์ม PET/PBAT ที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งอย่างเห็นได้ชัด และการเติมอนุภาคนาโนไมโครเมตร ที่มีความแข็ง (Stiffness) มากกว่าพอลิเมอร์ และกระจายตัวในเนื้อ

พอลิเมอร์นั้นได้เข้าไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลในขณะที่ได้รับแรงดึง จึงทำให้พอลิเมอร์มีความสามารถในการต้านทานการเปลี่ยนรูป (Young's modulus) มากขึ้นทั้ง TiO_2 และ ZnO จากการทดสอบ DSC พบว่าอุณหภูมิ T_g ของฟิล์ม PET/PBAT จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติม TiO_2 1 และ 2% โดยน้ำหนัก และเติม ZnO 1 และ 2% โดยน้ำหนัก เนื่องจากการที่มีอนุภาคของ TiO_2 และ ZnO ขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่เมื่อได้รับความร้อน ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเมอร์มีค่าสูงขึ้น และยังเปลี่ยนแปลงการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ผสมส่งผลทำให้ Degree of crystallinity มีเปอร์เซ็นต์ต่ำลง และผลจากการทดสอบ TGA พบว่าการสลายตัวของฟิล์มที่ผสม TiO_2 และ ZnO เกิดขึ้นที่อุณหภูมิที่ไม่แตกต่างกัน แต่ที่มีการเติม ZnO จะมีแนวโน้มในการเริ่มสลายตัวก่อนเล็กน้อย จากการที่ ZnO สามารถแตกตัวเป็นไอออนออกไซด์ได้ง่ายเมื่อได้รับพลังงานความร้อน ซึ่งจะให้เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำลง และสำหรับการศึกษาอัตราการซึมผ่านแก๊สและไอน้ำพบว่าจะมีอัตราการซึมผ่านลดลงเมื่อเติม TiO_2 และ ZnO เนื่องจากการที่อนุภาคของสารเติมแต่งที่เติมในฟิล์มนั้นขวางทางการซึมผ่านของแก๊สทำให้ระยะทางในการเคลื่อนที่ผ่านของแก๊สที่จะผ่านฟิล์มนั้นเพิ่มมากขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ควรมีการศึกษาความเข้ากันได้ของ PET และ PBAT เพิ่มเติมรวมถึงการผสมสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดนี้
- 5.2.2 ควรมีการทดสอบอัตราการซึมผ่านแก๊สเอทิลีน (Ethylene gas) เนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้สำหรับฟิล์มยืดอายุผลิตภัณฑ์ประเภทผลไม้ เช่น กล้วย

รายการอ้างอิง

1. Rhim, J.-W., Park, H.-M., and Ha, C.-S., *Bio-nanocomposites for food packaging applications*. Progress in Polymer Science, 2013. 38(10-11): p. 1629-1652.
2. Barlow, C.Y. and Morgan, D.C., *Polymer film packaging for food: An environmental assessment*. Resources, Conservation and Recycling, 2013. 78: p. 74-80.
3. Krishnaswamy, R.K. and Sukhadia, A.M., *Orientation characteristics of LLDPE blown films and their implications on Elmendorf tear performance*. Polymer, 2000. 41(26): p. 9205-9217.
4. Bueno-Ferrer, C., Garrigós, M.C., and Jiménez, A., *Characterization and thermal stability of poly(vinyl chloride) plasticized with epoxidized soybean oil for food packaging*. Polymer Degradation and Stability, 2010. 95(11): p. 2207-2212.
5. Van Assche, G., Ghanem, A., Lhost, O., and Van Mele, B., *Through-thickness analysis of the skin layer thickness of multi-layered biaxially-oriented polypropylene films by micro-thermal analysis*. Polymer, 2005. 46(18): p. 7132-7139.
6. Barbaro, G., Galdi, M.R., Di Maio, L., and Incarnato, L., *Effect of BOPET film surface treatments on adhesion performance of biodegradable coatings for packaging applications*. European Polymer Journal, 2015. 68: p. 80-89.
7. Kint, D. and Muñoz-Guerra, S., *A review on the potential biodegradability of poly(ethylene terephthalate)*. Polymer International, 1999. 48(5): p. 346-352.
8. Srithep, Y., Javadi, A., Pilla, S., Turng, L.-S., Gong, S., Clemons, C., and Peng, J., *Processing and characterization of recycled poly(ethylene terephthalate) blends with chain extenders, thermoplastic elastomer, and/or poly(butylene adipate-co-terephthalate)*. Polymer Engineering & Science, 2011. 51(6): p. 1023-1032.
9. Raksakri, L., S.Chuayjuljit, and Boonmahitthisud, A., *Property Enhancement of Recycled Poly(ethylene terephthalate) by Poly(butylene adipate-co-terephthalate) and Wollastonite*. Pure and Applied Chemistry International

- Conference 2014: p. 32.
10. Tankhiwale, R. and Bajpai, S.K., *Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging*. Colloids Surf B Biointerfaces, 2012. 90: p. 16-20.
 11. Sondi, I. and Salopek-Sondi, B., *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. 275(1): p. 177-182.
 12. Threepopnatkul, P., Wongnarat, C., Intolo, W., Suato, S., and Kulsetthanchalee, C., *Effect of TiO₂ and ZnO on Thin Film Properties of PET/PBS Blend for Food Packaging Applications*. Energy Procedia, 2014. 56: p. 102-111.
 13. Kim, B., Kim, D., Cho, D., and Cho, S., *Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria*. Chemosphere, 2003. 52(1): p. 277-281.
 14. Chawengkijwanich, C. and Hayata, Y., *Development of TiO₂ powder-coated food packaging film and its ability to inactivate Escherichia coli in vitro and in actual tests*. Int J Food Microbiol, 2008. 123(3): p. 288-92.
 15. Fakirov, S., *Handbook of thermoplastics*. Handbook of thermoplastics: p. 449-464.
 16. Lepoittevin, B. and Roger, P., *Poly(ethylene terephthalate)*, in *Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics*. 2011, John Wiley & Sons, Inc. p. 97-126.
 17. Kint, D.P.R., Alla, A., Deloret, E., Campos, J.L., and Muñoz-Guerra, S., *Synthesis, characterization, and properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(1,4-butylene succinate) block copolymers*. Polymer, 2003. 44(5): p. 1321-1330.
 18. Xia, X.-l., Liu, W.-t., Tang, X.-y., Shi, X.-y., Wang, L.-n., He, S.-q., and Zhu, C.-s., *Degradation behaviors, thermostability and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/polylactic acid blends*. Journal of Central South University, 2014. 21(5): p. 1725-1732.
 19. Cai, Y., Guo, Z., Fang, Z., and Cao, Z., *Effects of layered lanthanum phenylphosphonate on flame retardancy of glass-fiber reinforced poly(ethylene terephthalate) nanocomposites*. Applied Clay Science, 2013. 77-

- 78: p. 10-17.
20. Oliveira Santos, R.P., Rodrigues, B.V.M., Santos, D.M.d., Campana-Filho, S.P., Ruvolo-Filho, A.C., and Frollini, E., *Electrospun recycled PET-based mats: Tuning the properties by addition of cellulose and/or lignin*. *Polymer Testing*, 2017. 60: p. 422-431.
 21. I.A.AL-Ajaj and M.F.AL-Obaidi, *Effect of Sawdust Wood on some Mechanical properties of Recycled Polyethylene Terephthalate (RPET)*. 2015. 5: p. 20-26.
 22. Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S., Ngouajio, M., and Fernandez, R.T., *Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 95(12): p. 2641-2647.
 23. Bordes, P., Pollet, E., and Averous, L., *Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems*. *Progress in Polymer Science*, 2009. 34(2): p. 125-155.
 24. Guo, G., Zhang, C., Du, Z., Zou, W., Tian, H., Xiang, A., and Li, H., *Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends*. *Industrial Crops and Products*, 2015. 74: p. 731-736.
 25. Javadi, A., Kramschuster, A.J., Pilla, S., Lee, J., Gong, S., and Turng, L.-S., *Processing and characterization of microcellular PHBV/PBAT blends*. *Polymer Engineering & Science*, 2010. 50(7): p. 1440-1448.
 26. Sondi, I. and Salopek-Sondi, B., *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*. *J. Colloid Interface Sci*, 2004. 275(177).
 27. กฤตพร, ช. and มัลลิกา, จ., ผลของการใช้นาโนเทคโนโลยีของเครื่องแต่งกายเซฟที่มีความปลอดภัยในอาหาร. 2012: p. 1-106.
 28. Arruda, L.C., Magaton, M., Bretas, R.E.S., and Ueki, M.M., *Influence of chain extender on mechanical, thermal and morphological properties of blown films of PLA/PBAT blends*. *Polymer Testing*, 2015. 43: p. 27-37.
 29. Pivsa-Art, W., Pavasupree, S., O-Charoen, N., Insuan, U., Jailak, P., and Pivsa-Art, S., *Preparation of Polymer Blends Between Poly (L-Lactic Acid), Poly (Butylene Succinate-Co-Adipate) and Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) for Blow Film Industrial Application*. *Energy Procedia*, 2011. 9: p. 581-588.

30. Bilal DEMİREL, A.Y., Hüseyin ELÇİÇEK *Crystallization Behavior of PET Materials* Enst. Dergisi Cilt 2011. 13(1): p. 26-35.
31. Mendes, L.C., Mallet, I.A., Cestari, S.P., Dias, F.G.d.A., and Pereira, P.S.d.C., *Solid state polymerization of pet/pc extruded blend: effect of reaction temperature on thermal, morphological and viscosity properties*. Polimeros, 2014. 24(4): p. 422-427.
32. Su, C.C. and Shih, C.K., *Miscibility and transesterification in ternary blends of poly(ethylene naphthalate)/poly(pentamethylene terephthalate)/poly(ether imide)*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. 100(5): p. 3840-3849.
33. Kim, S.-W., Lim, J.-C., Kim, D.-J., and Seo, K.-H., *Synthesis and characteristics of biodegradable copolyesters from the transesterification of poly(butylene adipate-co-succinate) and poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. 92(5): p. 3266-3274.
34. Moritoki, M., Mori, T., Shirakura, A., and Suzuki, T., *Gas barrier property of silica-based films on PET synthesized by atmospheric pressure plasma enhanced CVD*. Surface and Coatings Technology, 2016. 307: p. 1070-1073.
35. Zekriardehani, S., Jabarin, A., and Coleman, M.R., *The Role of Additives and Free Volume on the Gas Barrier Properties of PET*. 2016: p. 104-112.
36. SODIS. *water treatment using solar radiation and solar photocatalysis by ZnO and TiO₂ nanoparticles*. 2014; Available from: <https://www.slideshare.net/gazykhatmy/sodis-42214948>.
37. Heinlaan, M., Ivask, A., B., I., D., H-Ch., and Kahru, A., *Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO₂ to bacteria Vibrio fischeri and crustaceans Daphnia and Thamnocephalus platyurus*. . Chemosphere 2008. 71: p. 1308-1316.
38. Manias, E., Meidecker, J.J., Nakajima, H., Costache, M.C., and Wilkie, C.A., *Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites using nanoclays modified with thermally stable surfactants*. Thermally stable and flame retardant polymer nanocomposite, 2011: p. 100-120.
39. Han, K. and Yu, M., *Study of the preparation and properties of UV-blocking fabrics of a PET/TiO₂ nanocomposite prepared by in situ polycondensation*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. 100(2): p. 1588-1593.

40. Liufu, S.-C., Xiao, H.-N., and Li, Y.-P., *Thermal analysis and degradation mechanism of polyacrylate/ZnO nanocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2005. 87(1): p. 103-110.

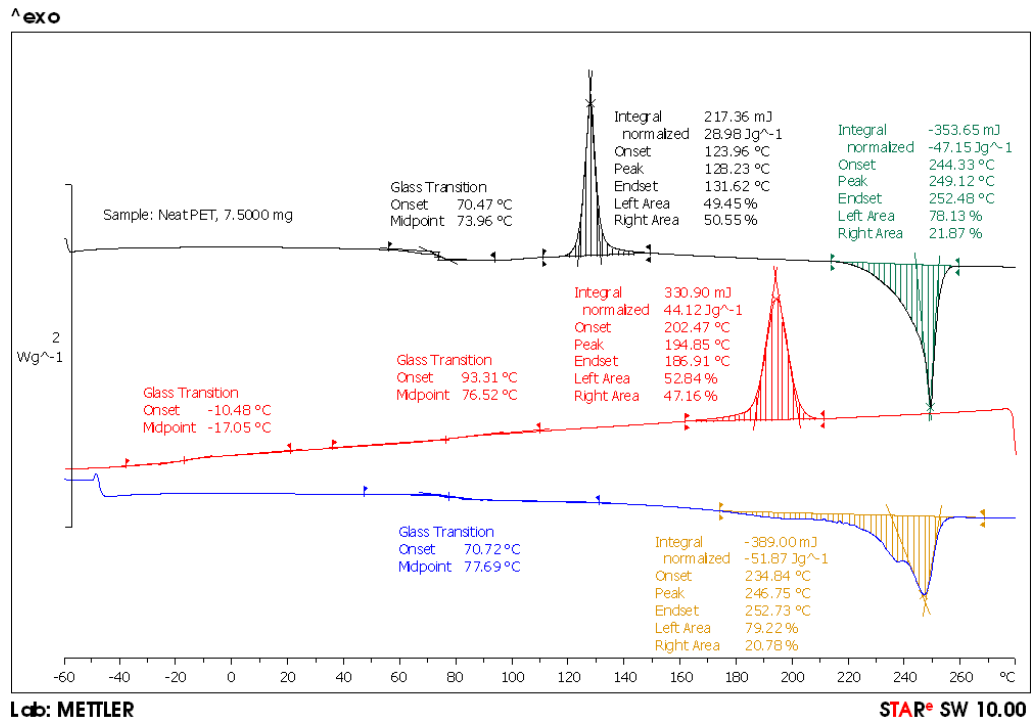




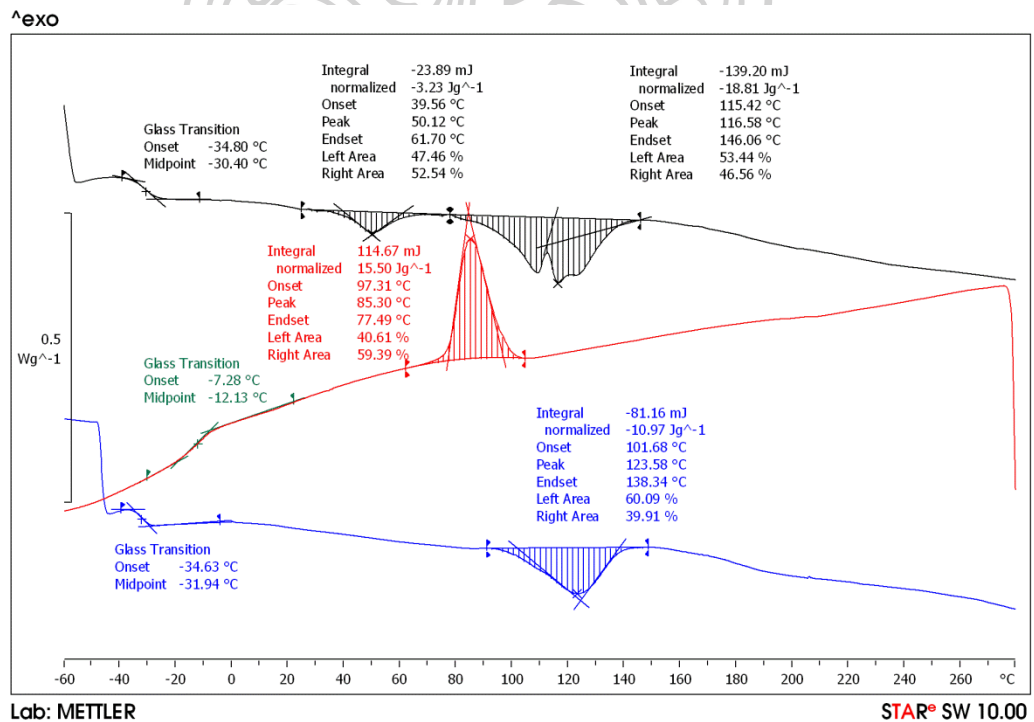


ภาคผนวก ก
ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์

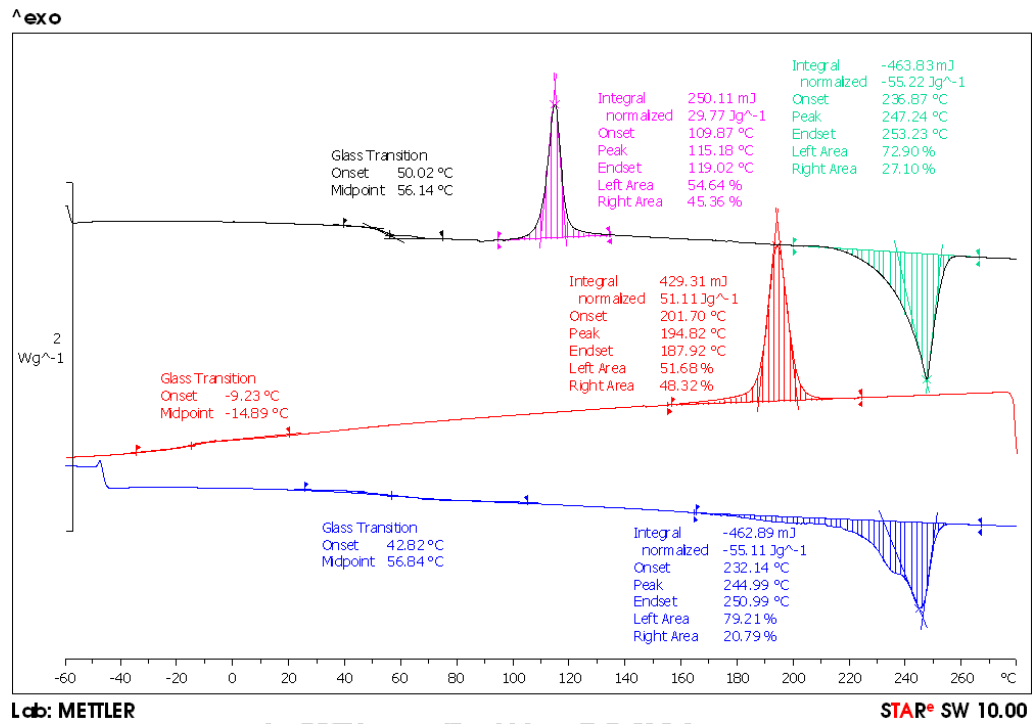
ก-1 ผลกาทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC



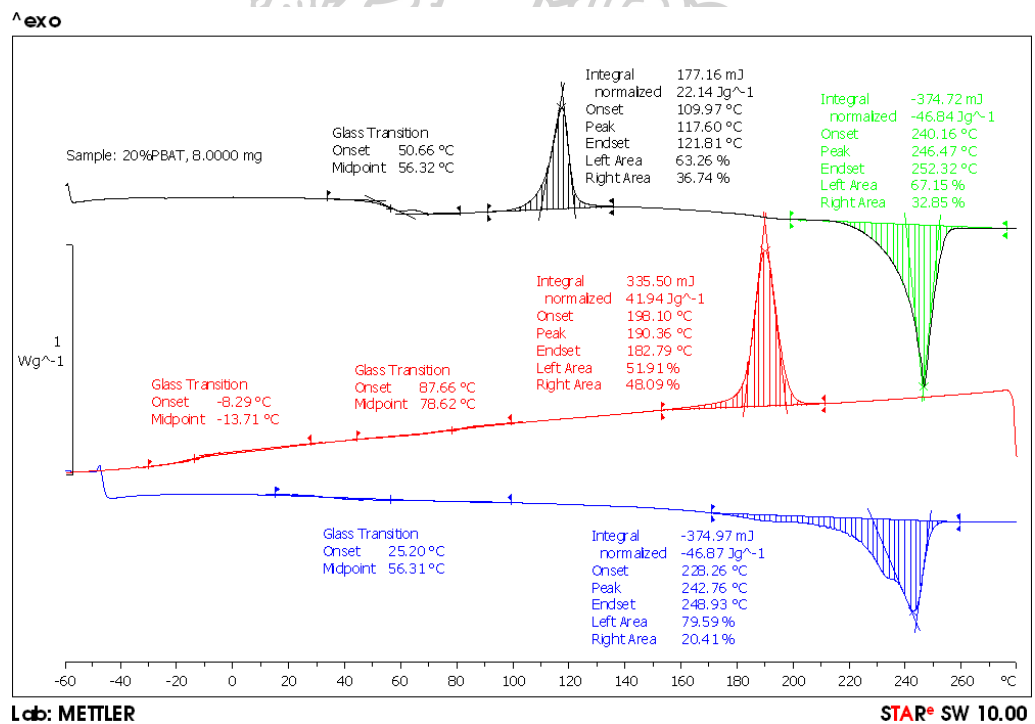
รูปผนวก ก. 1 DSC thermogram ของ PET



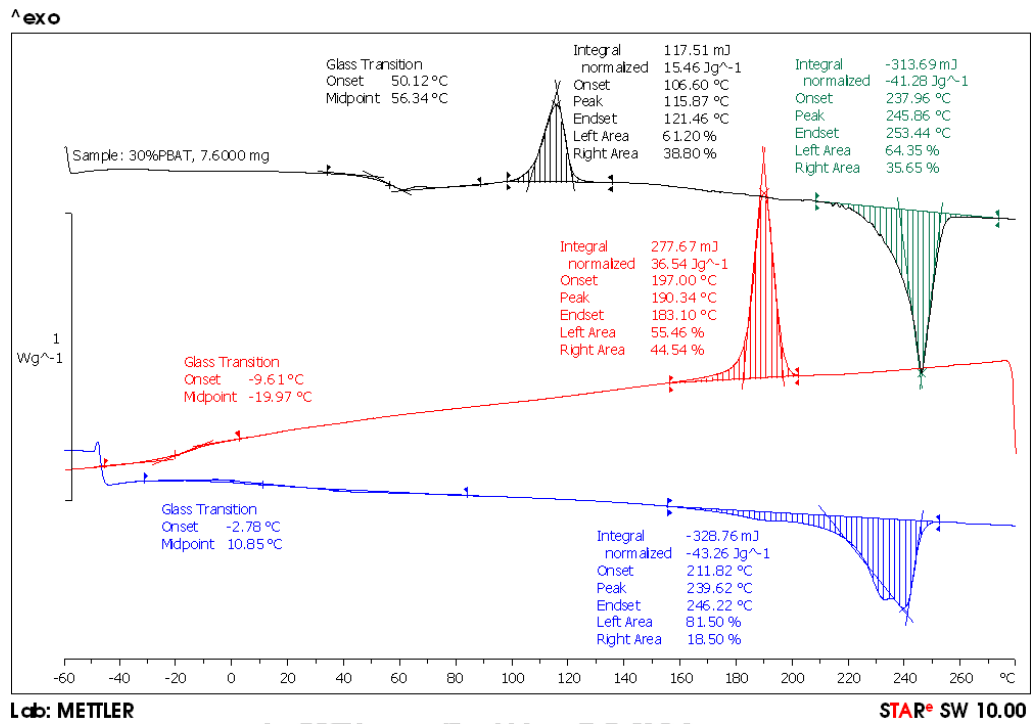
รูปผนวก ก. 2 DSC thermogram ของ PBAT



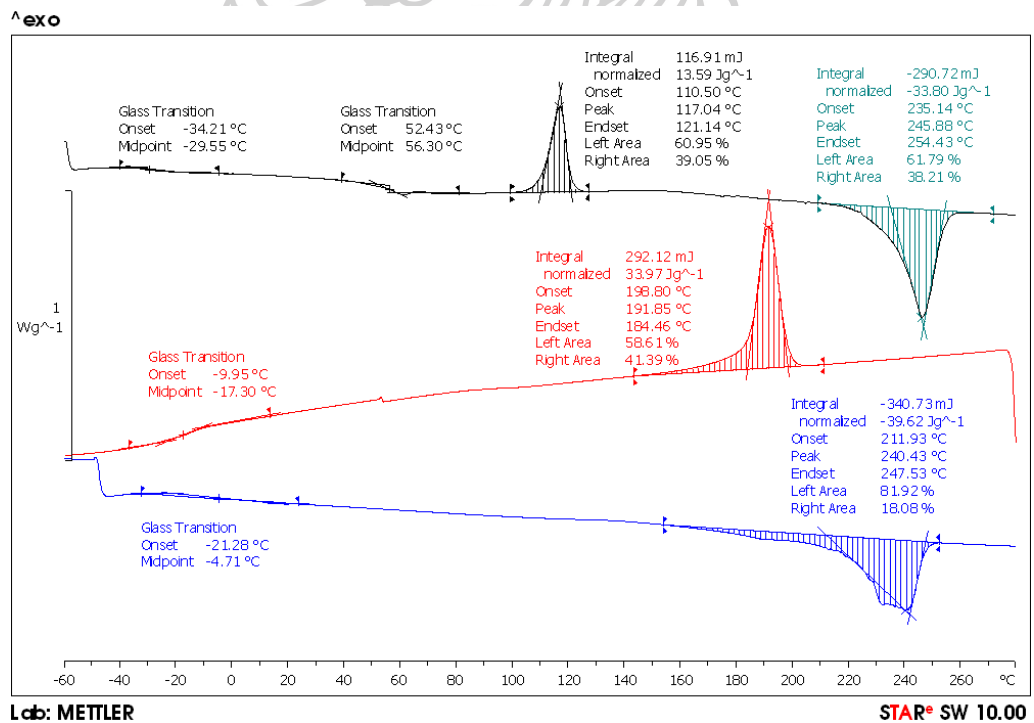
รูปผนวก ก. 3 DSC thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10



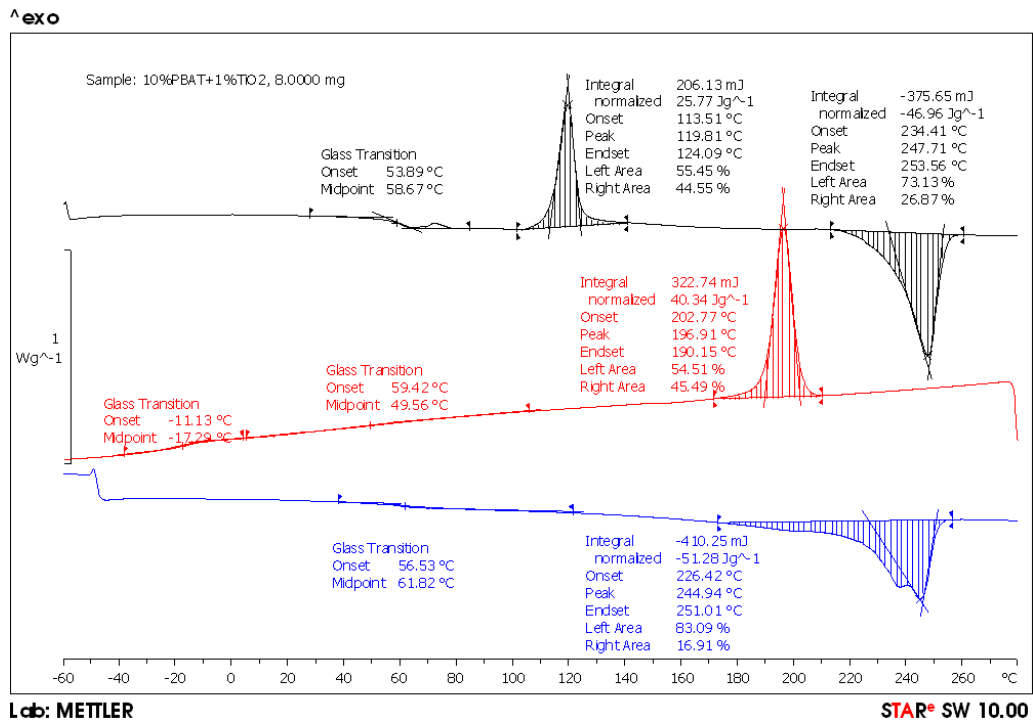
รูปผนวก ก. 4 DSC thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 80/20



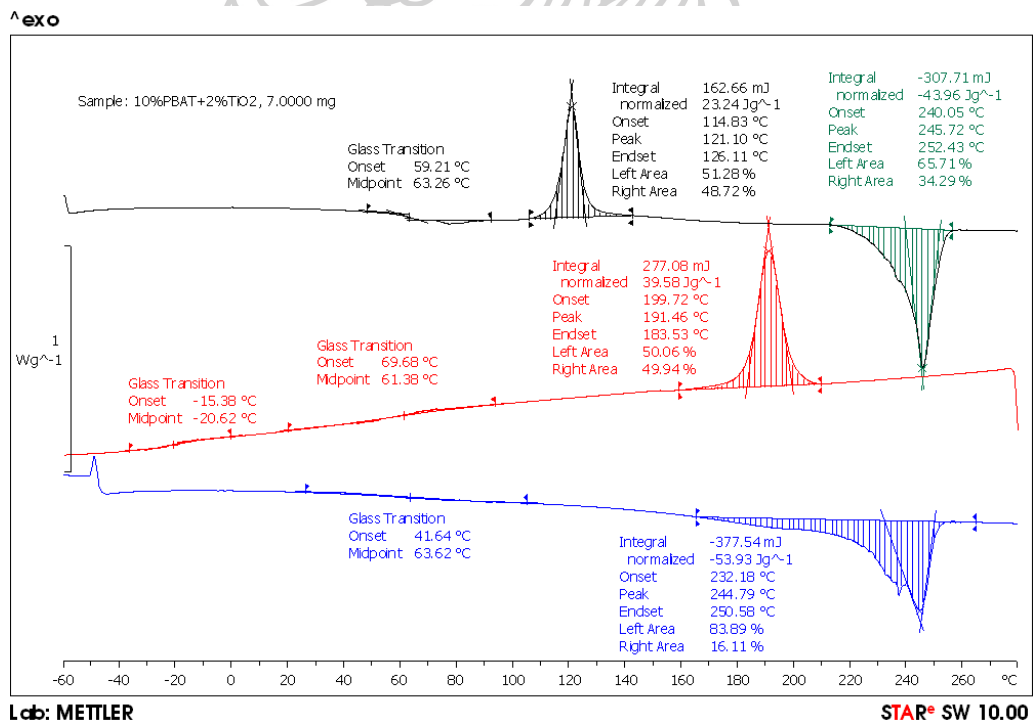
รูปผนวก ก. 5 DSC thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 70/30



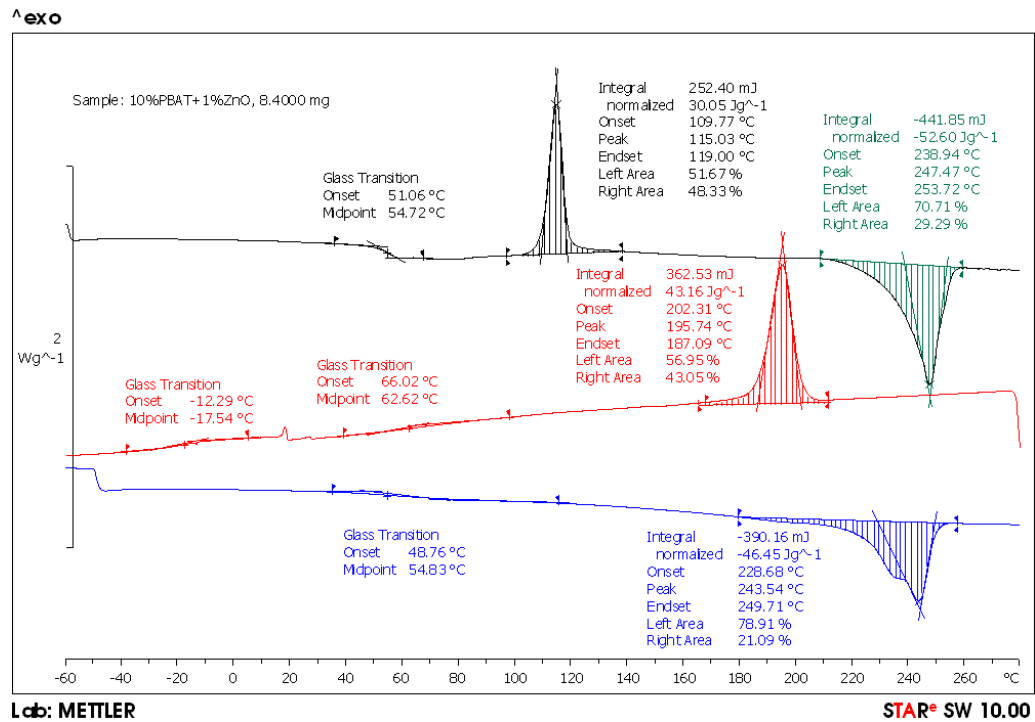
รูปผนวก ก. 6 DSC thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 60/40



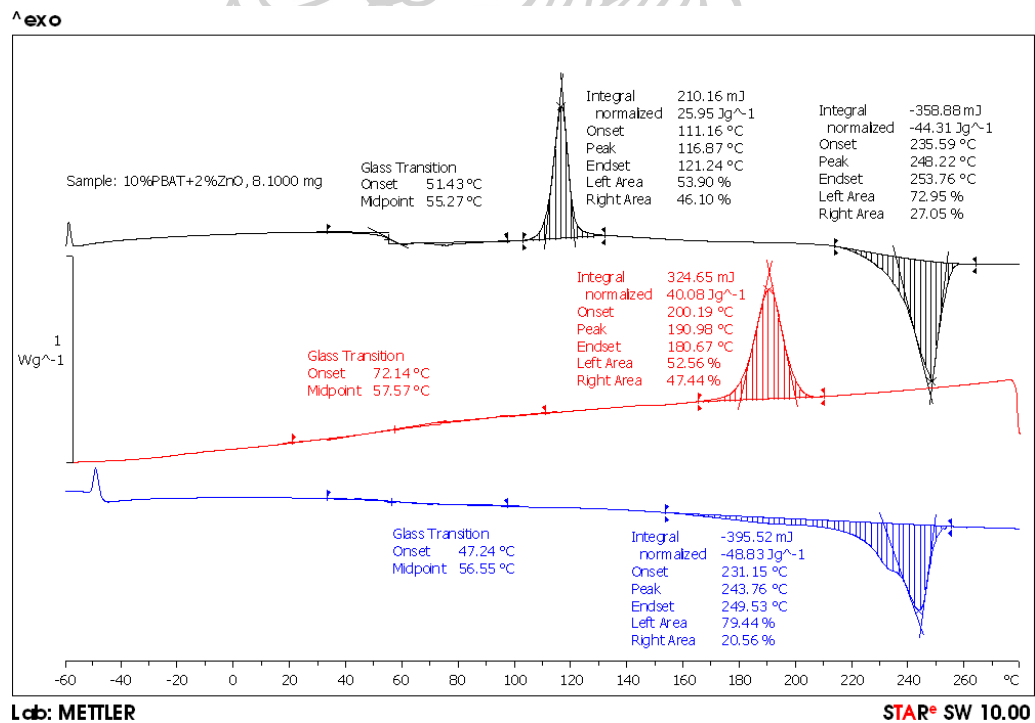
รูปผนวก ก. 7 DSC thermogram ของ PET/PBAT สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม TiO₂ 1wt%



รูปผนวก ก. 8 DSC thermogram ของ PET/PBAT สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม TiO₂ 2wt%

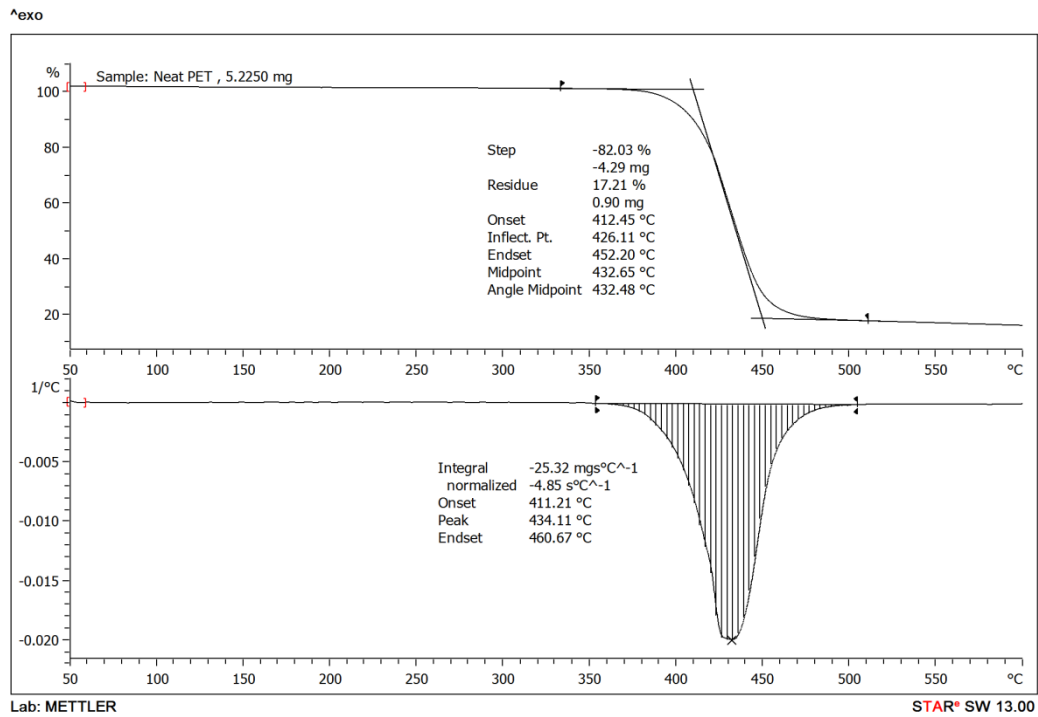


รูปผนวก ก. 9 DSC thermogram ของ PET/PBAT สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม ZnO 1wt%

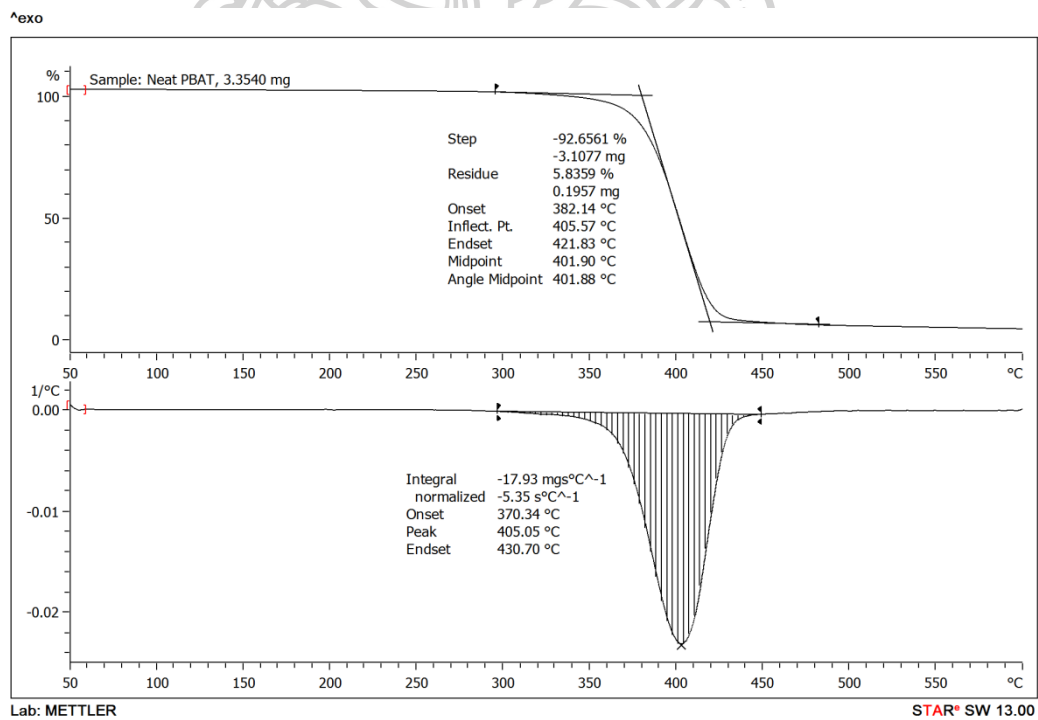


รูปผนวก ก. 10 DSC thermogram ของ PET/PBAT สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม ZnO 2wt%

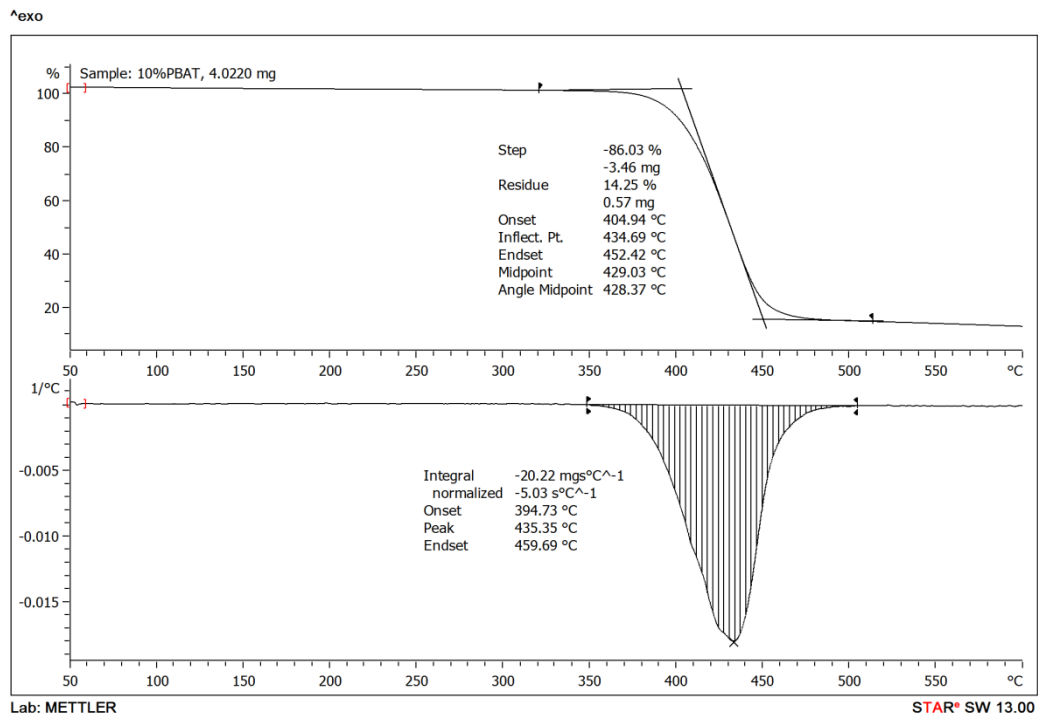
ก-2 ผลการทดสอบสมบัติการสลายตัวทางความร้อนเทคนิค TGA



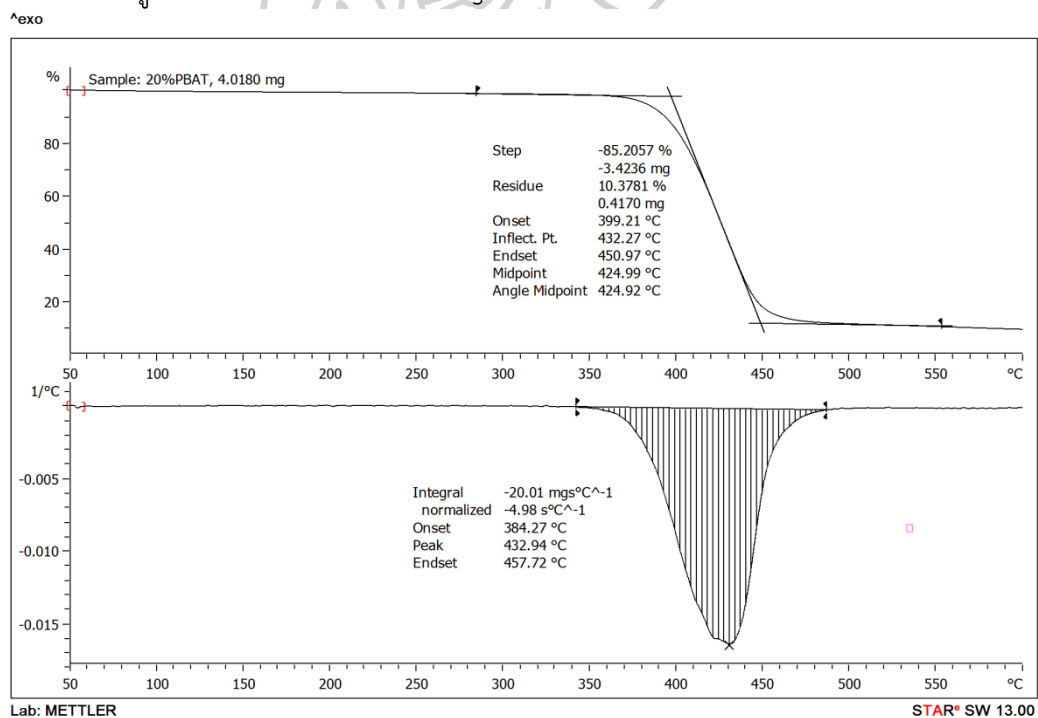
รูปผนวก ก. 11 TGA thermogram ของ PET



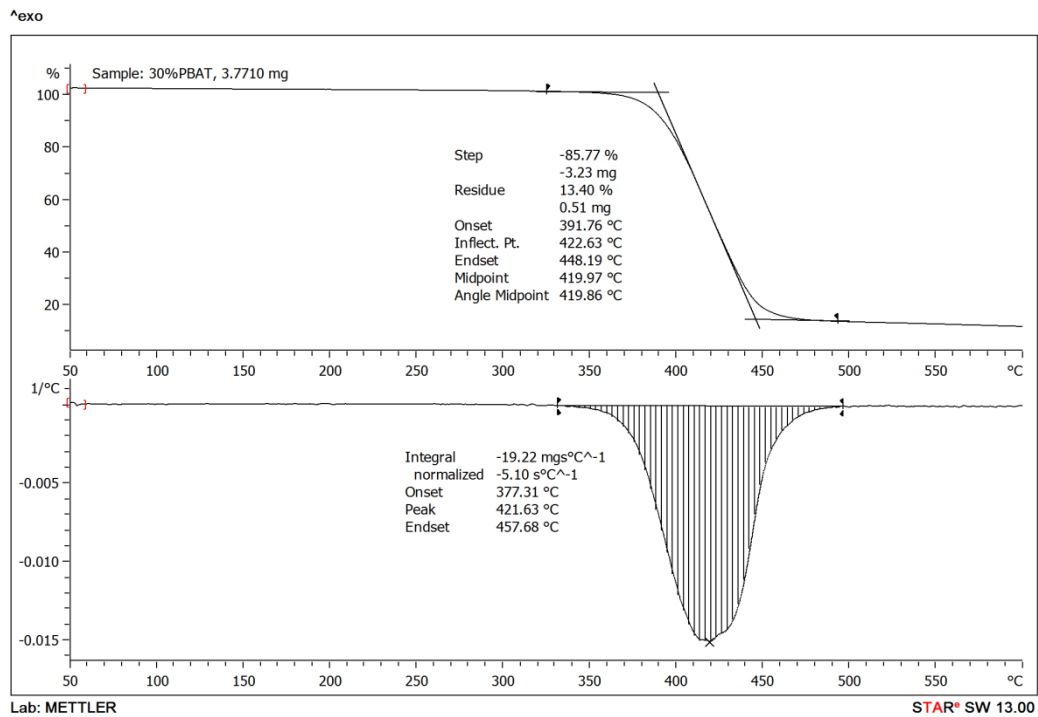
รูปผนวก ก. 12 TGA thermogram ของ PBAT



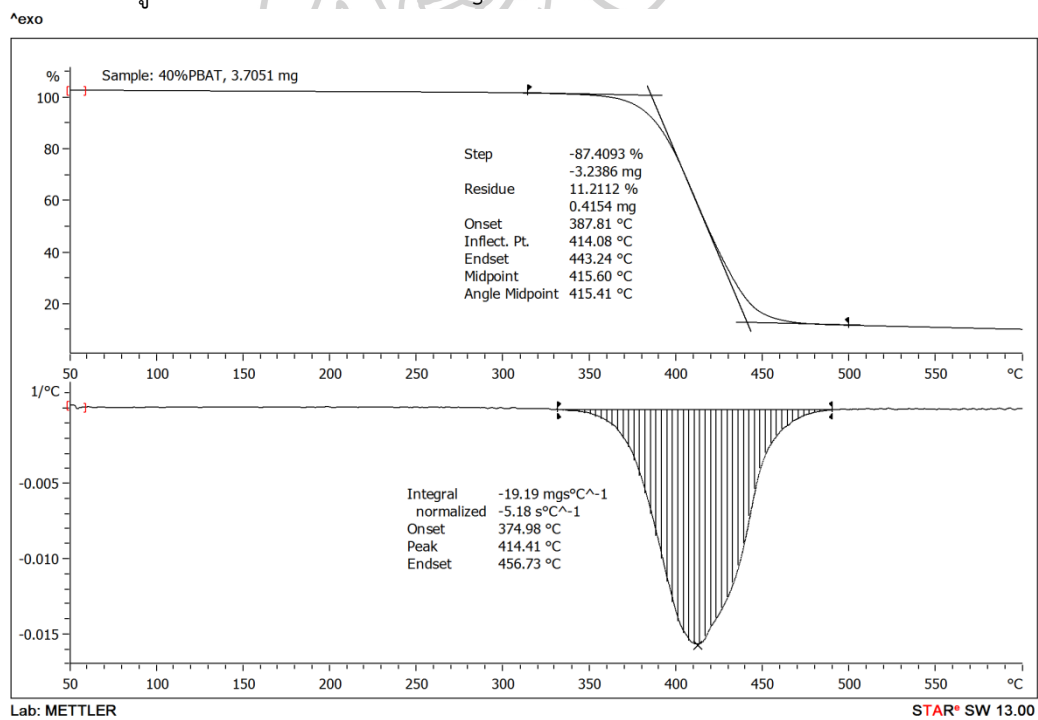
รูปผนวก ก. 13 TGA thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10



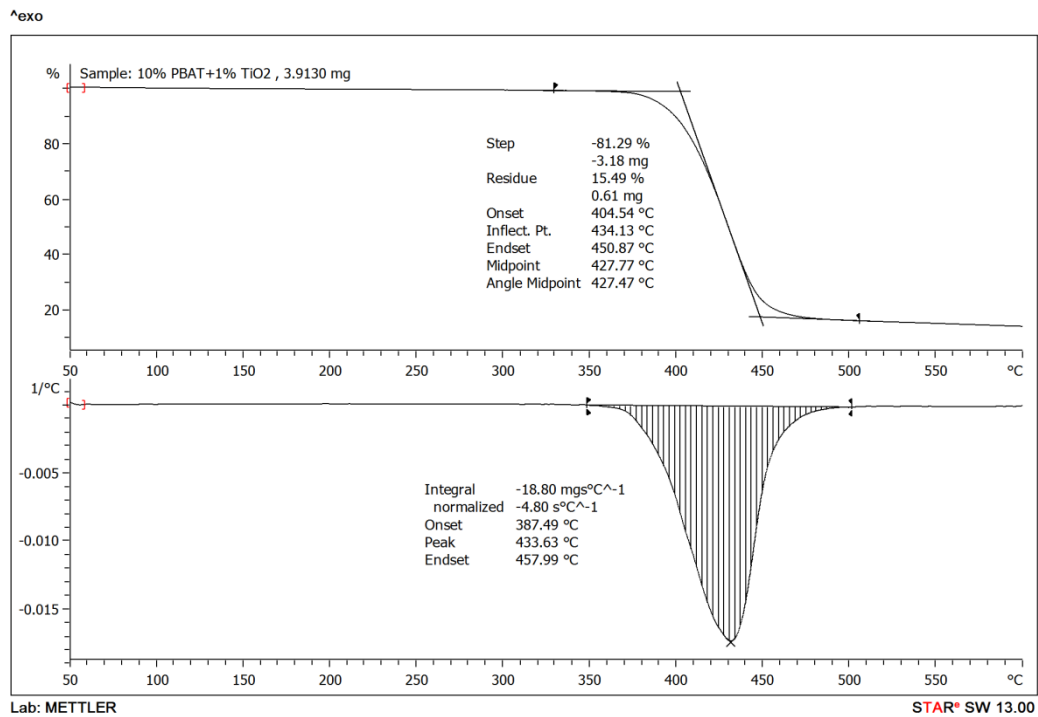
รูปผนวก ก. 14 TGA thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 80/20



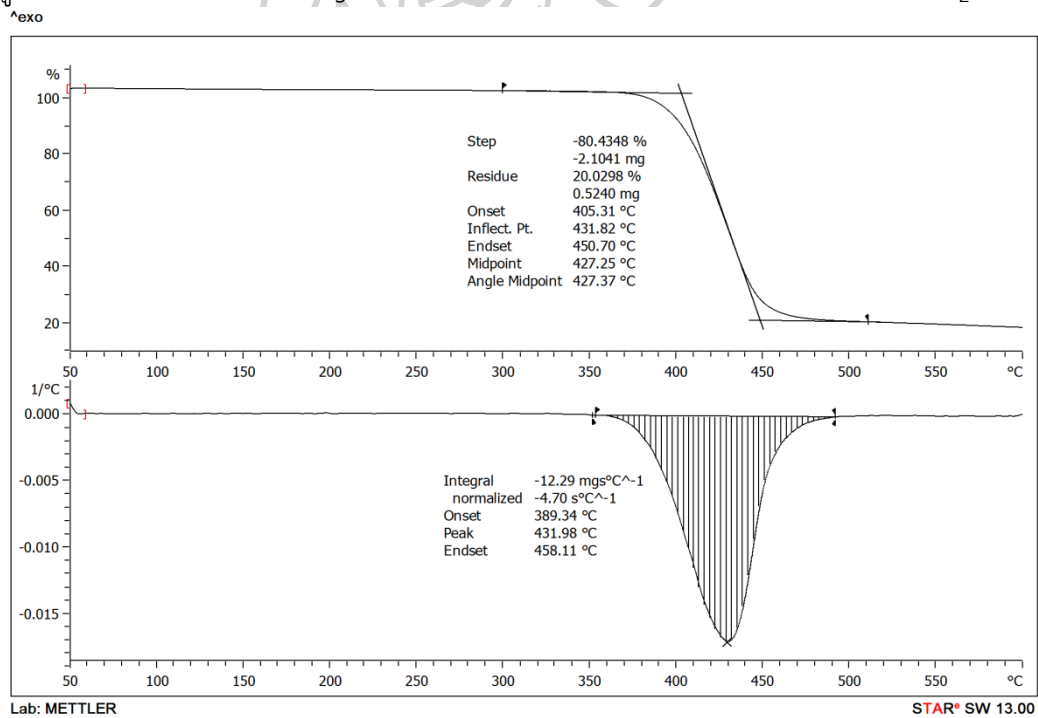
รูปผนวก ก. 15 TGA thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 70/30



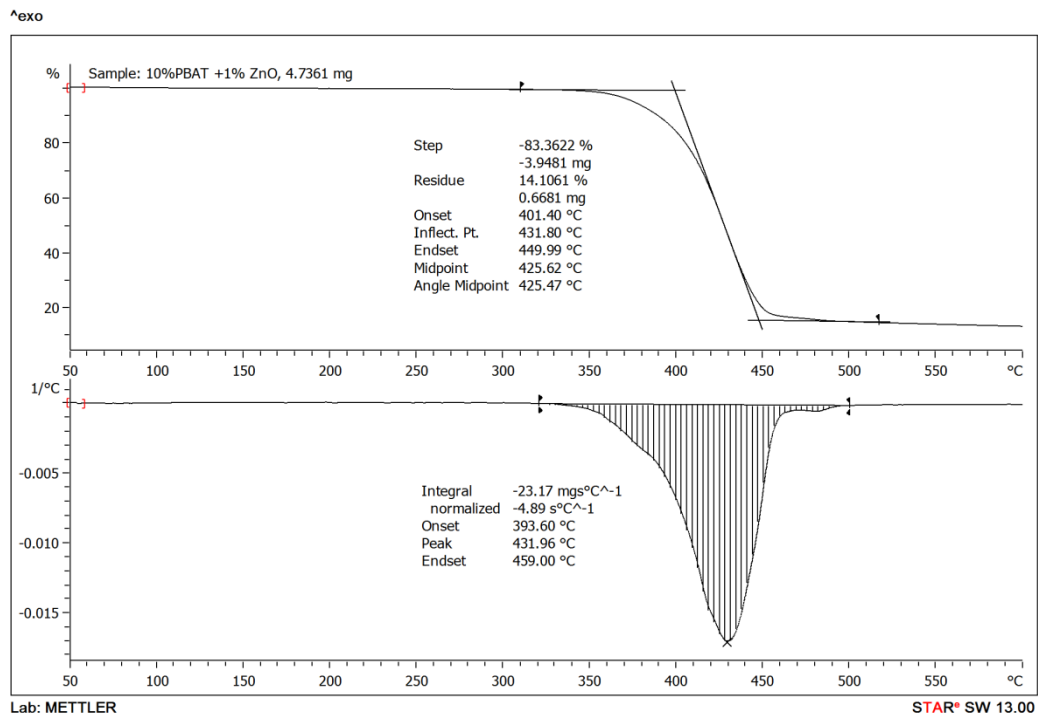
รูปผนวก ก. 16 TGA thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 60/40



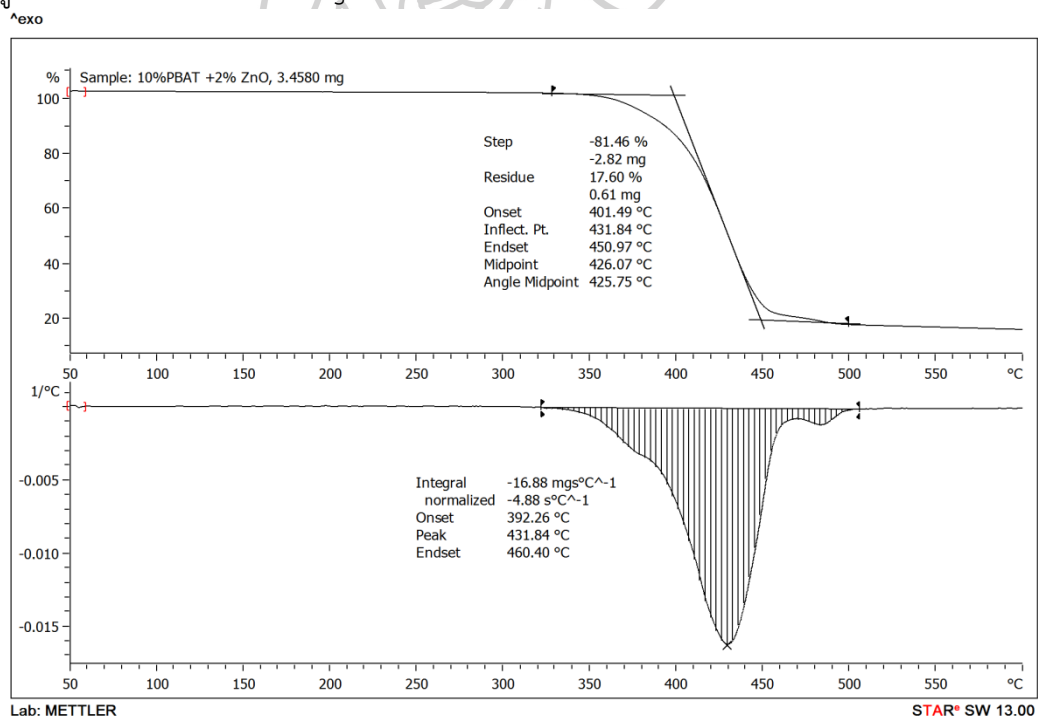
รูปผนวก ก. 17 TGA thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม TiO₂ 1wt%



รูปผนวก ก. 18 TGA thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม TiO₂ 2wt%



รูปผนวก ก. 19 TGA thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม ZnO 1wt%



รูปผนวก ก. 20 TGA thermogram ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม ZnO 2wt%

ก-3 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล

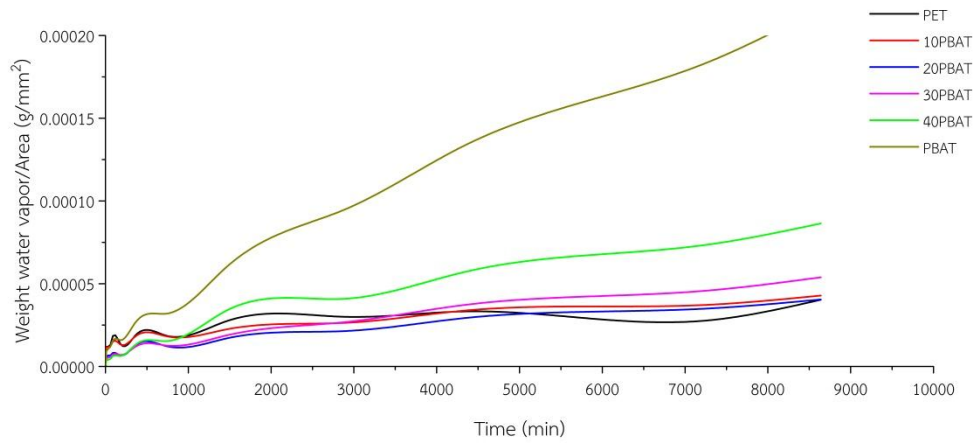
ตารางผนวกที่ ผลการทดสอบการดึงยึดของฟิล์ม PET/PBAT ที่มีการเติม PBAT ในสัดส่วนต่างๆ

PBAT Content (%wt)	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
0	1,761.5 ± 55.1	40.2 ± 2.1	3.00 ± 0.33
10	1,607.9 ± 57.6	41.3 ± 1.3	3.48 ± 0.23
20	1,477.4 ± 72.1	34.9 ± 2.0	3.35 ± 0.26
30	1,333.9 ± 30.5	35.0 ± 3.7	3.84 ± 0.29
40	981.5 ± 64.5	26.8 ± 2.9	583.3 ± 28.4
100	86.96 ± 5.9	*14.1 ± 0.2	NB

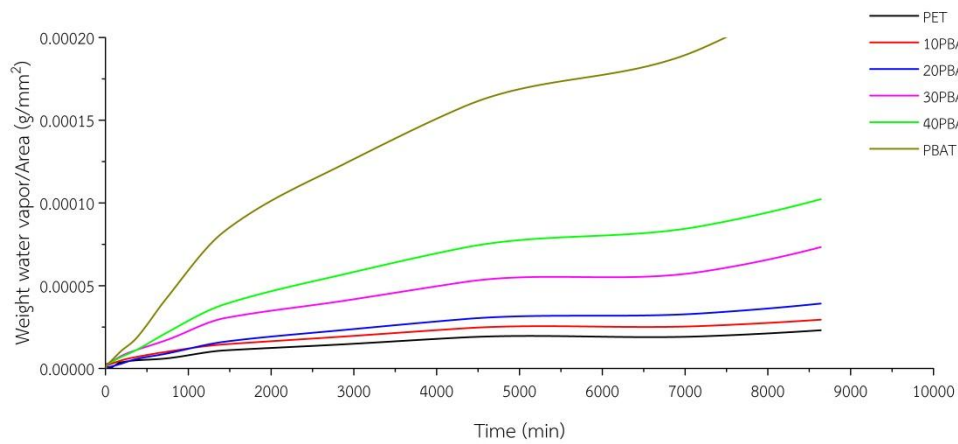
ตารางผนวกที่ ผลการทดสอบการดึงยึดของฟิล์ม PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม TiO₂ และ ZnO

TiO ₂ or ZnO Content (wt%)	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
0	1,607.9 ± 57.4	41.3 ± 1.3	3.49 ± 0.23
1 TiO ₂	1,689.9 ± 40.7	40.7 ± 2.2	3.33 ± 0.15
2 TiO ₂	1,721.5 ± 50.1	40.1 ± 2.1	3.12 ± 0.28
1 ZnO	1,901.6 ± 100.8	45.9 ± 3.4	3.30 ± 0.32
2 ZnO	1,866.1 ± 91.3	45.8 ± 1.7	3.33 ± 0.15

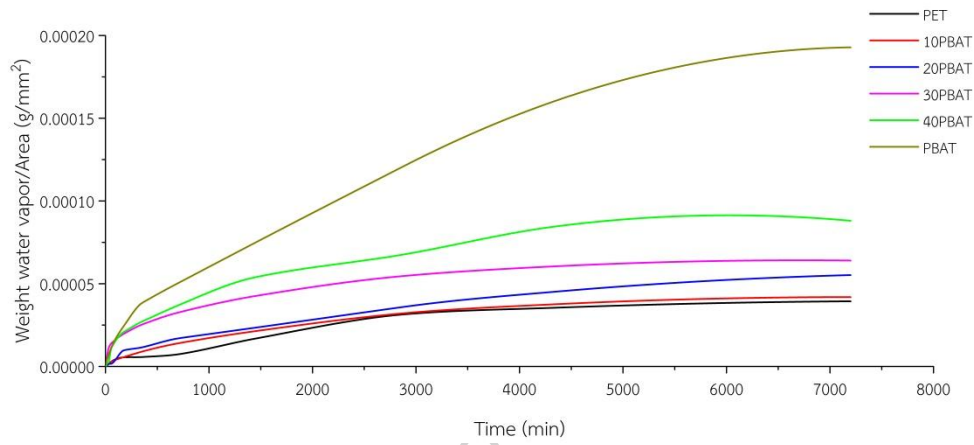
ก-4 ผลการทดสอบสมบัติการกันผ่านไอน้ำ



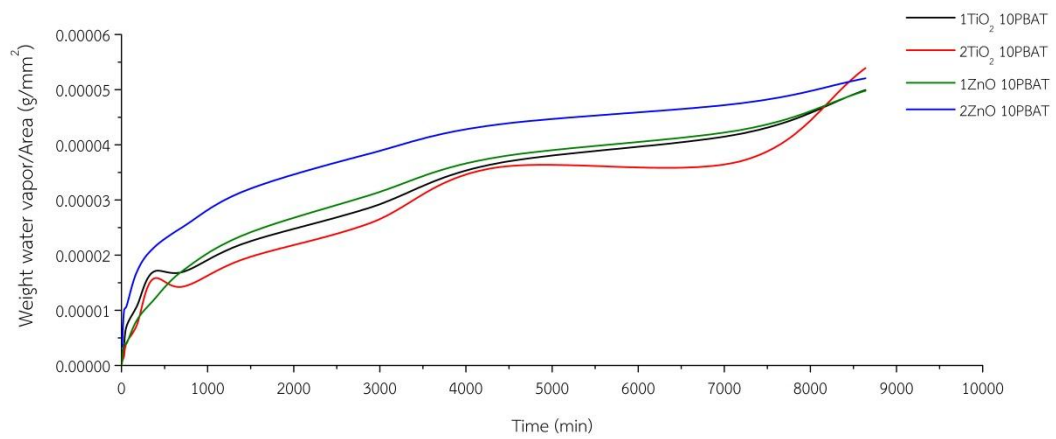
รูปผนวก ก. 21 ผลการทดสอบสมบัติการกันผ่านไอน้ำของฟิล์ม PET/PBAT ที่มีการเติม PBAT ในสัดส่วนต่างๆ ครั้งที่ 1



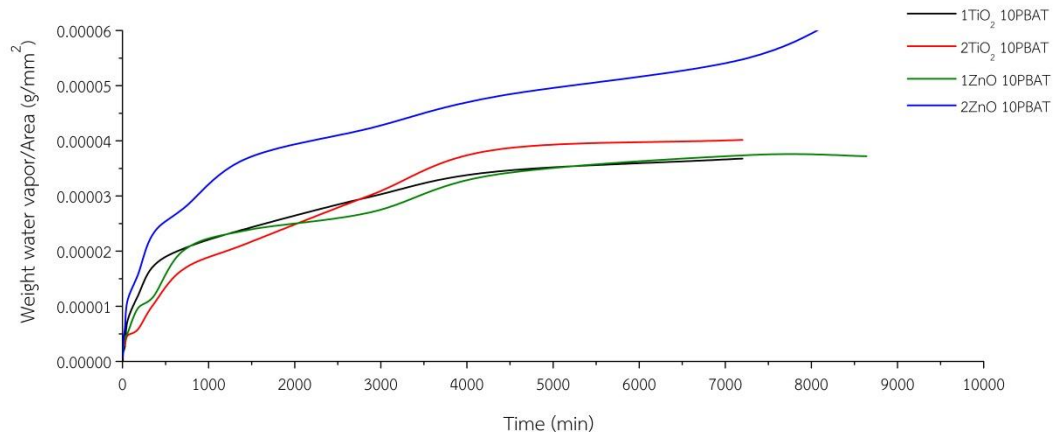
รูปผนวก ก. 22 ผลการทดสอบสมบัติการกันผ่านไอน้ำของฟิล์ม PET/PBAT ที่มีการเติม PBAT ในสัดส่วนต่างๆ ครั้งที่ 2



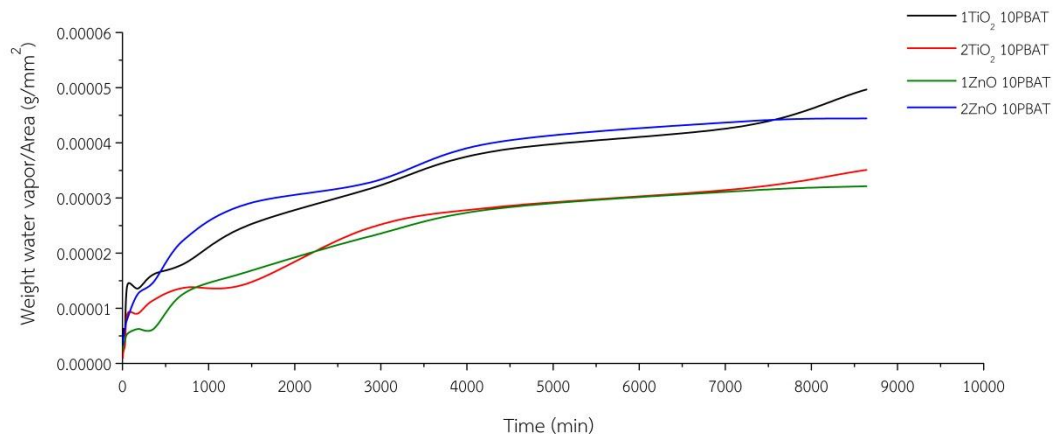
รูปผนวก ก. 23 ผลการทดสอบสมบัติการกั้นผ่านไอน้ำของฟิล์ม PET/PBAT ที่มีการเติม PBAT ในสัดส่วนต่างๆ ครั้งที่ 3



รูปผนวก ก. 24 ผลการทดสอบสมบัติการกั้นผ่านไอน้ำของฟิล์ม PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม TiO₂ และ ZnO ครั้งที่ 1

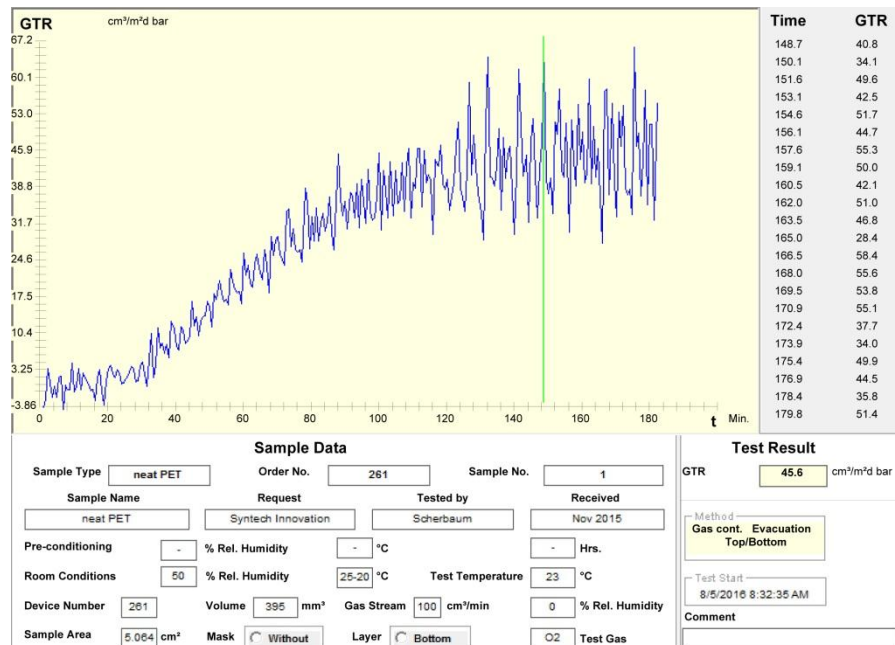


รูปผนวก ก. 25 ผลการทดสอบสมบัติการกั้นผ่านไอน้ำของฟิล์ม PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มี การเติม TiO₂ และ ZnO ครั้งที่ 2

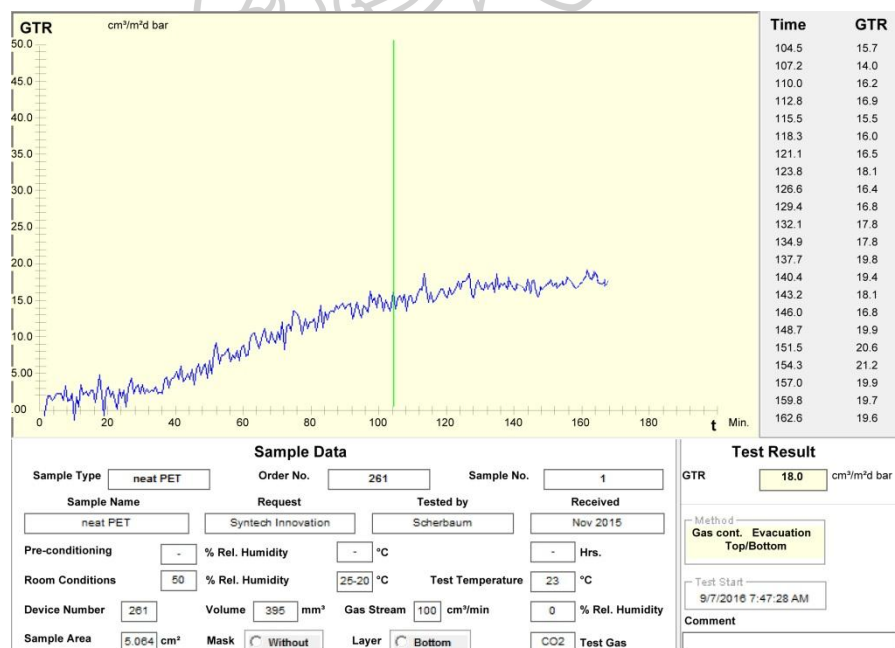


รูปผนวก ก. 26 ผลการทดสอบสมบัติการกั้นผ่านไอน้ำของฟิล์ม PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มี การเติม TiO₂ และ ZnO ครั้งที่ 3

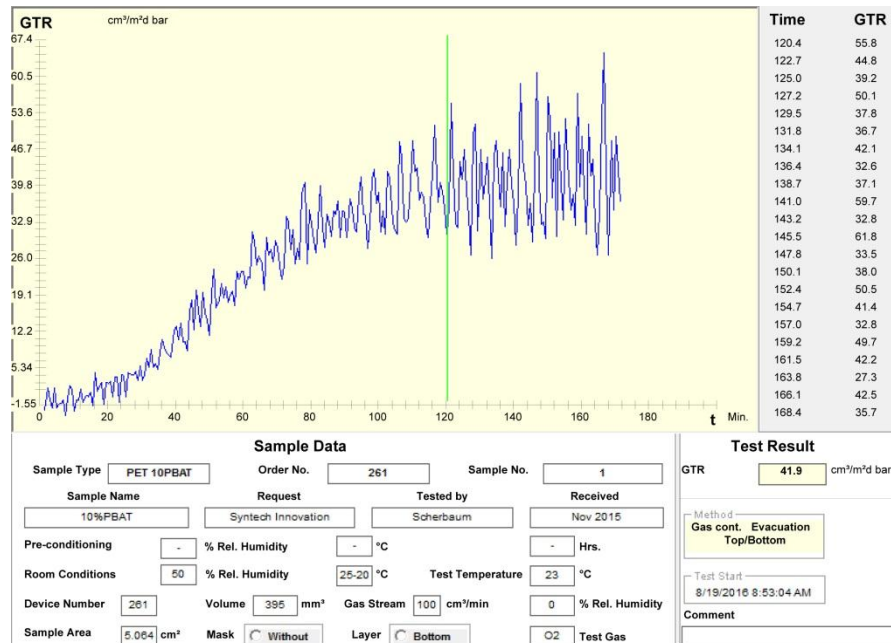
ก-4 ผลการทดสอบสมบัติการกั้นผ่านก๊าซ



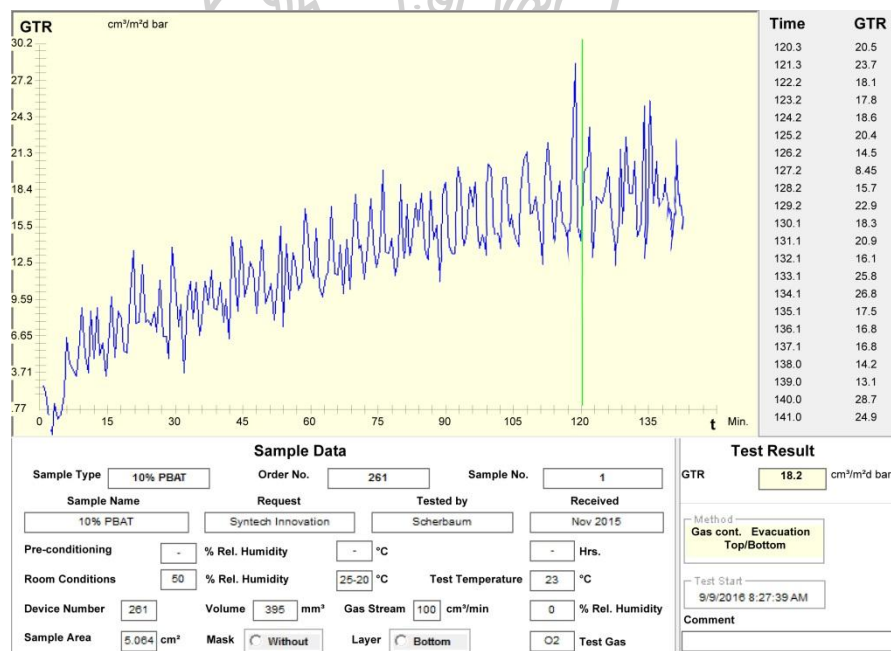
รูปผนวก ก. 27 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของ PET



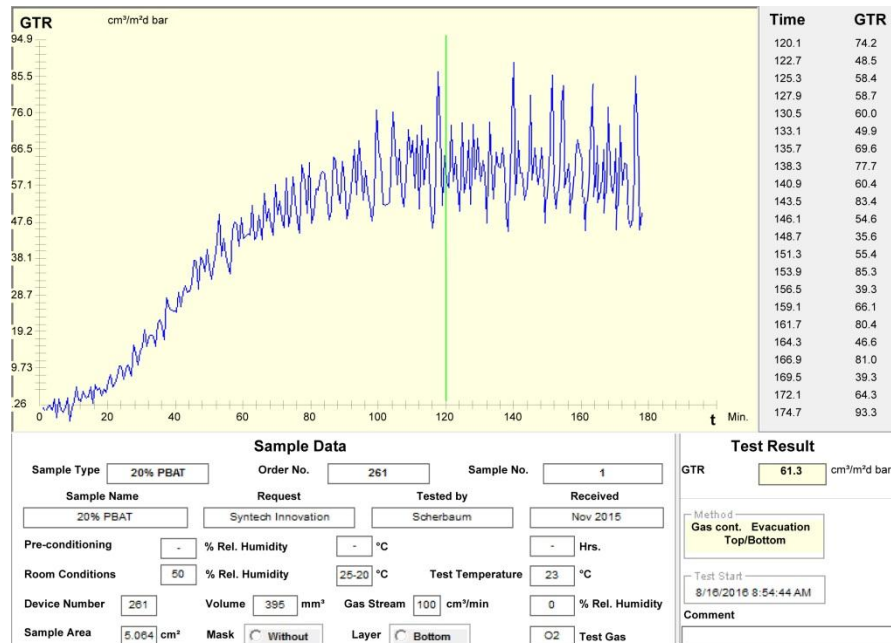
รูปผนวก ก. 28 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ PET



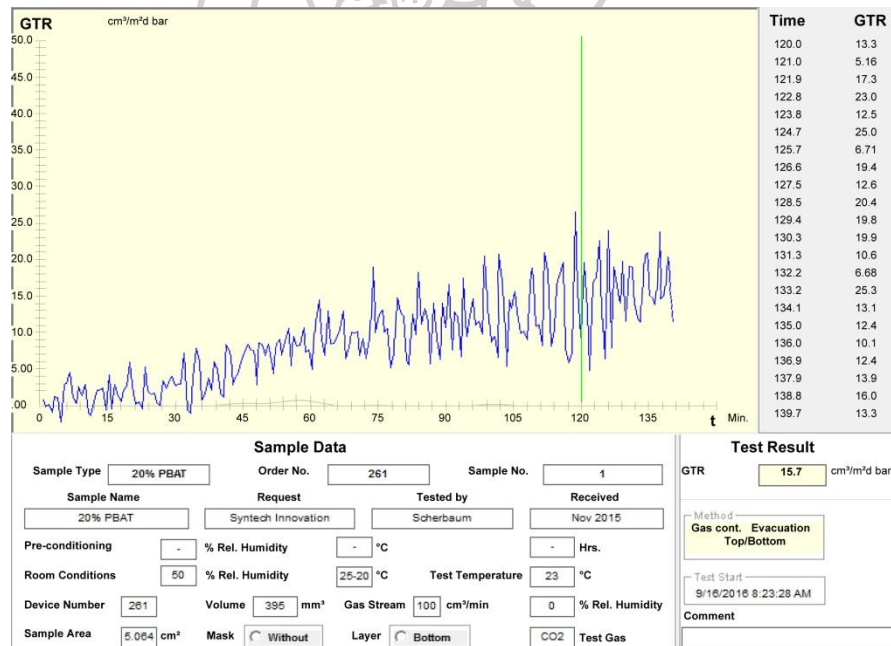
รูปผนวก ก. 29 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10



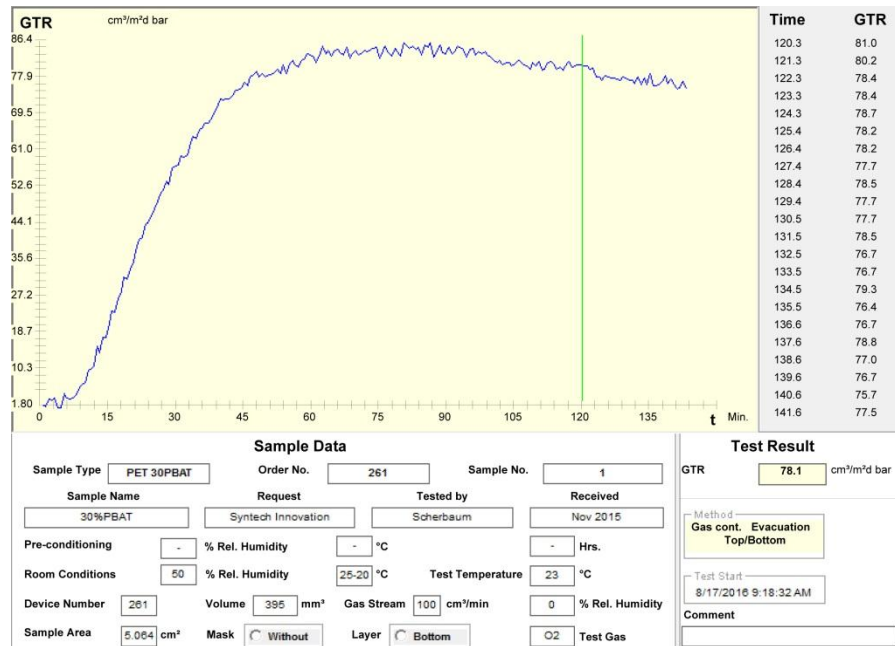
รูปผนวก ก. 30 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10



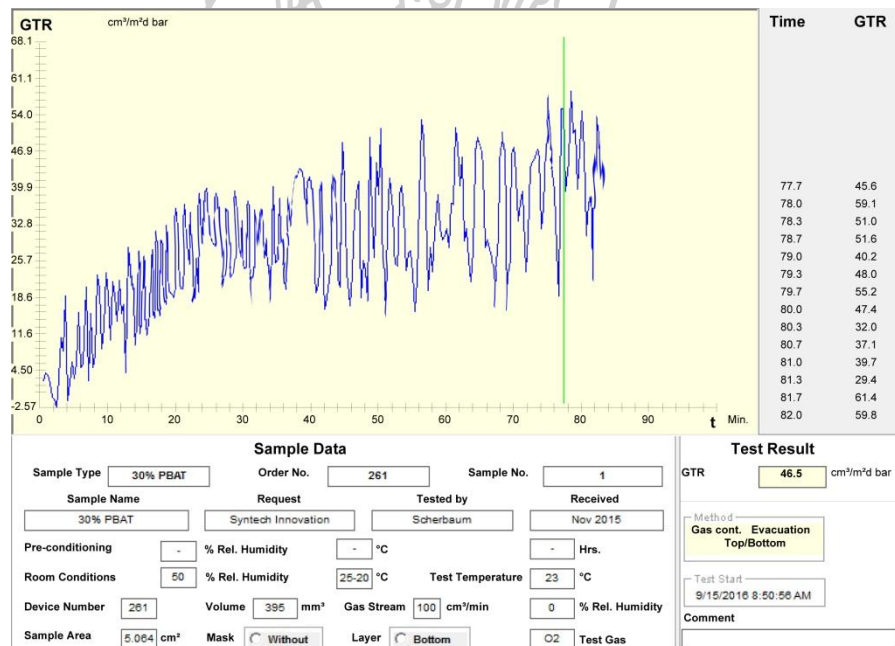
รูปผนวก ก. 31 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 80/20



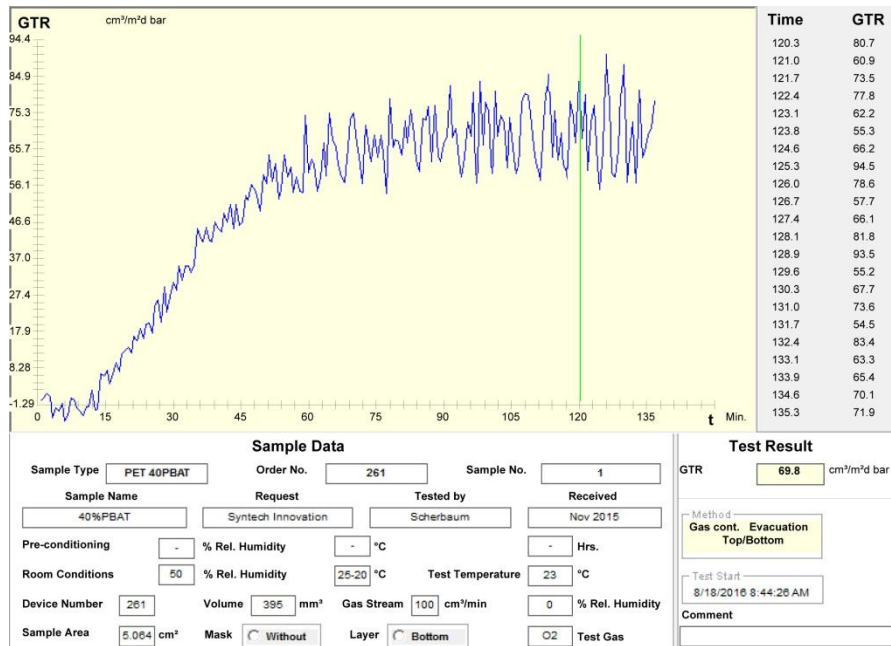
รูปผนวก ก. 32 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 80/20



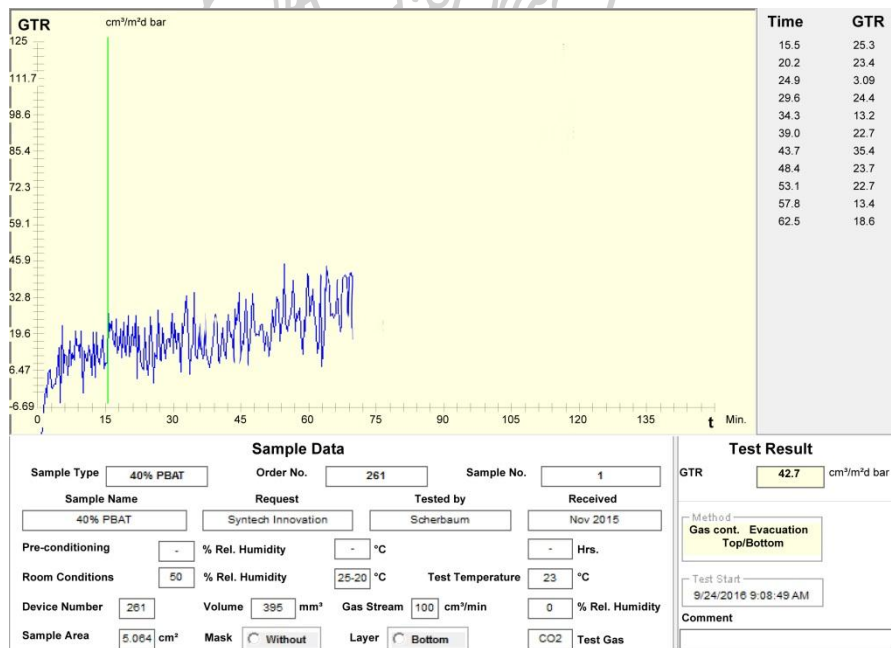
รูปผนวก ก. 33 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 70/30



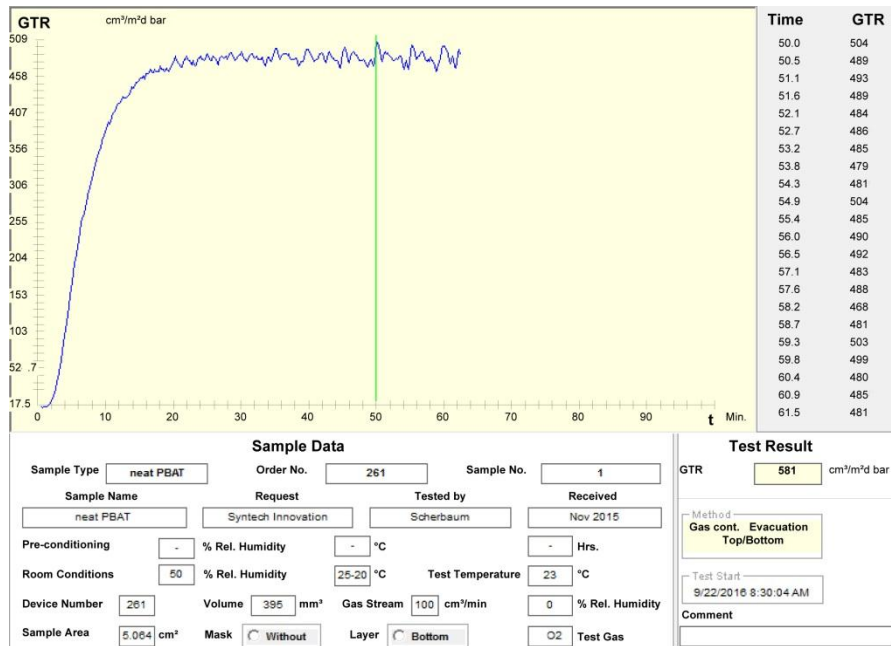
รูปผนวก ก. 34 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 70/30



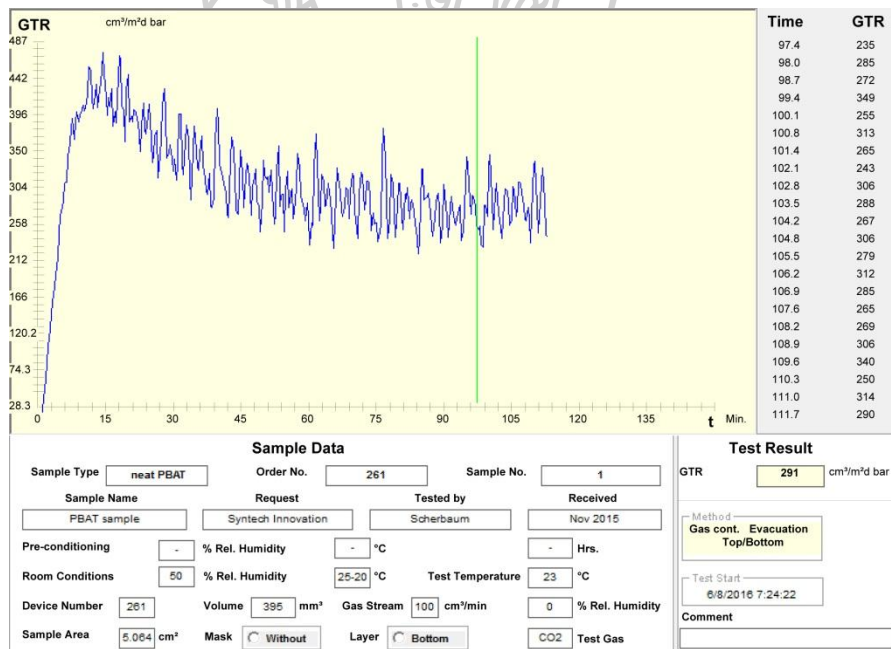
รูปผนวก ก. 35 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 60/40



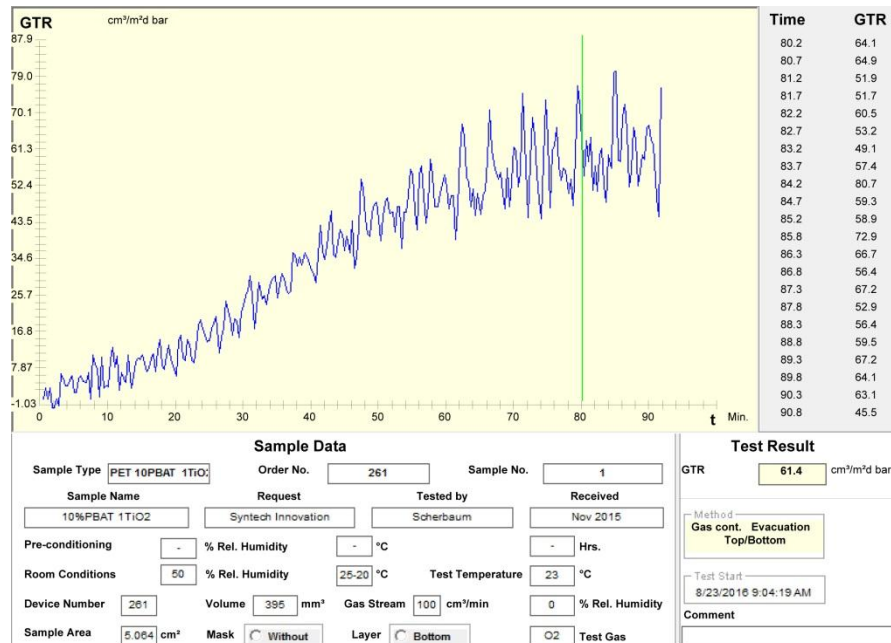
รูปผนวก ก. 36 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 60/40



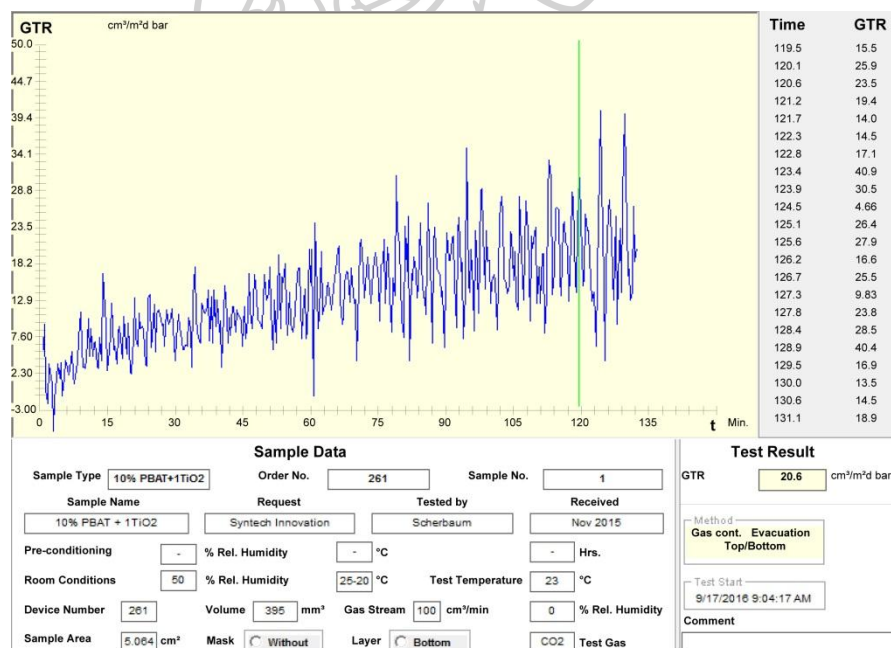
รูปผนวก ก. 37 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของ PBAT



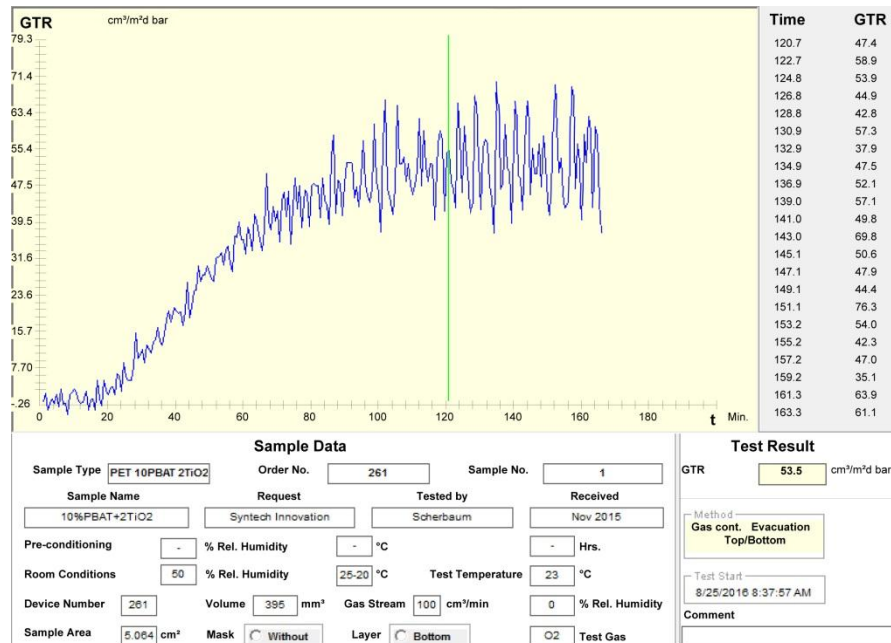
รูปผนวก ก. 38 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ PBAT



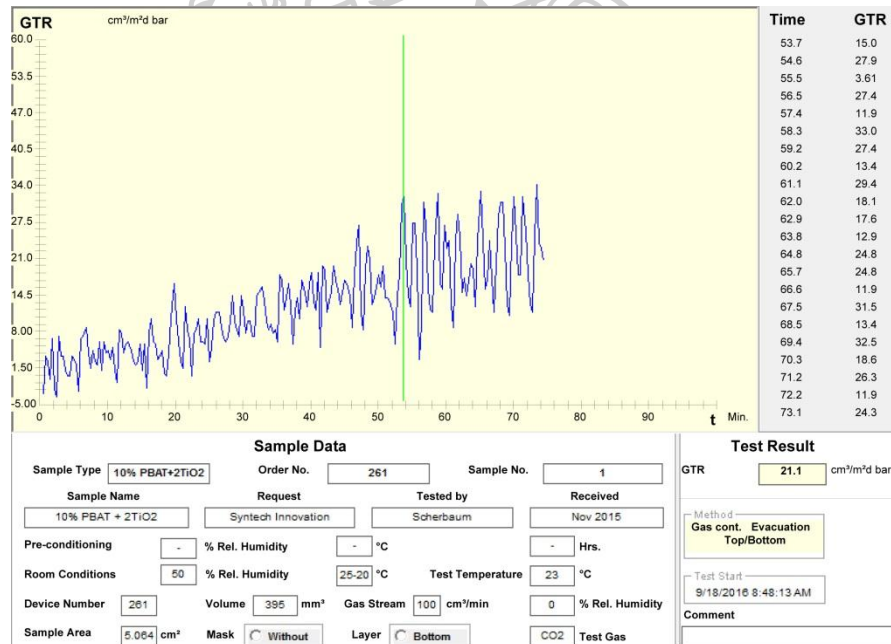
รูปผนวก ก. 39 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม TiO₂ 1wt%



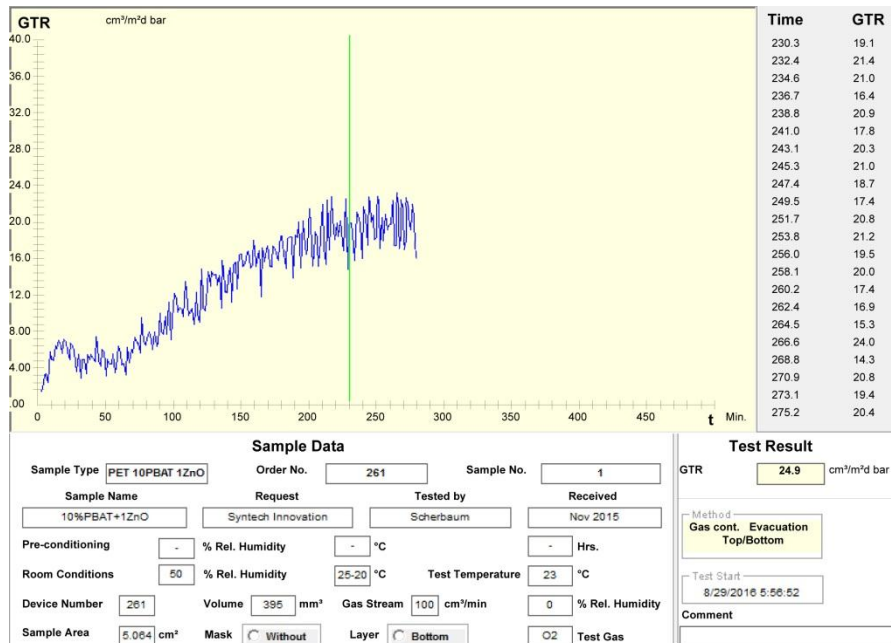
รูปผนวก ก. 40 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม TiO₂ 1wt%



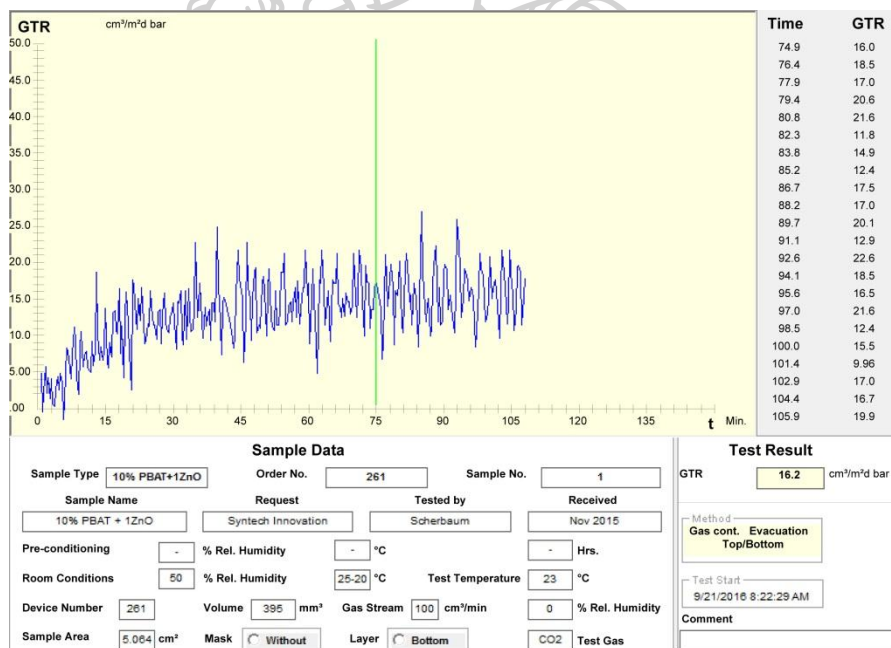
รูปผนวก ก. 41 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม TiO₂ 2wt%



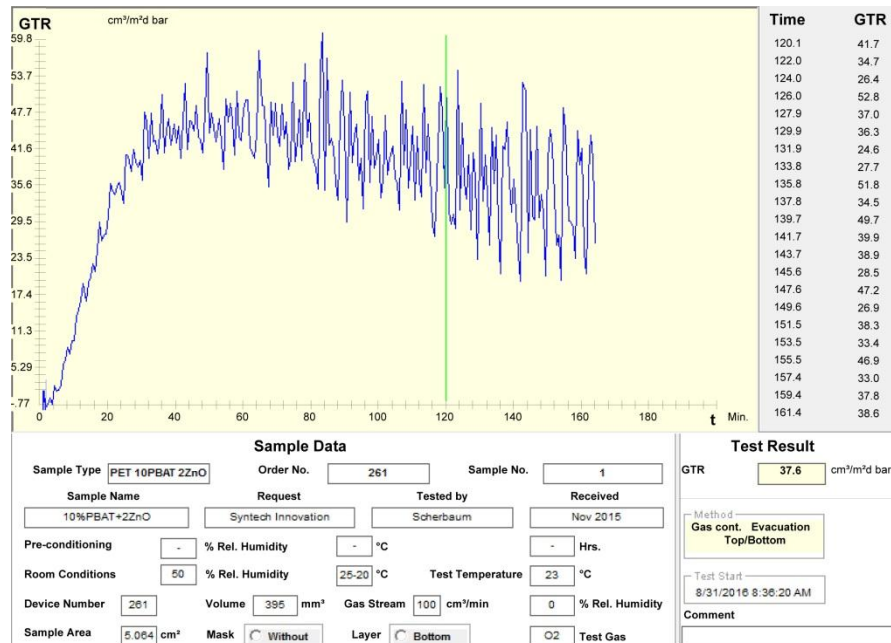
รูปผนวก ก. 42 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม TiO₂ 2wt%



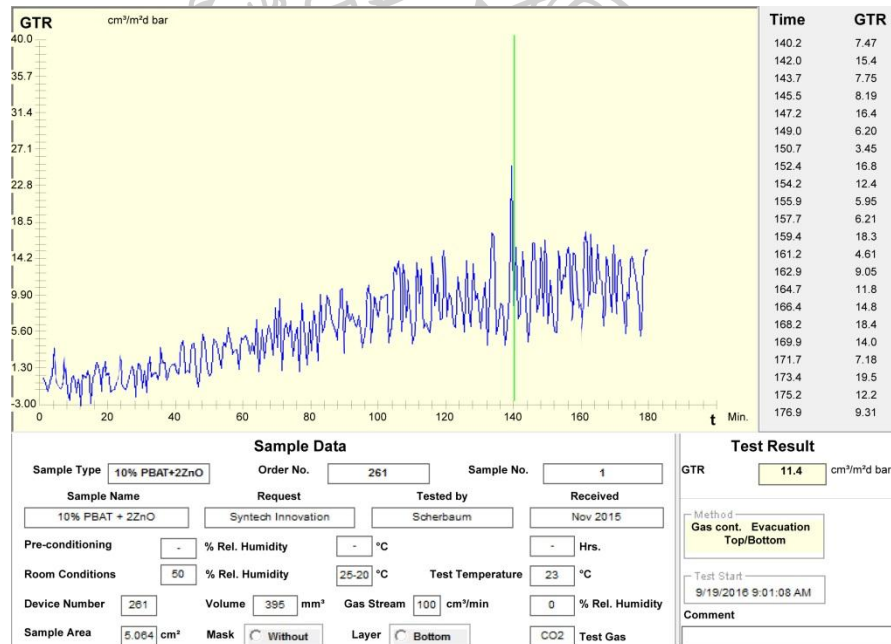
รูปผนวก ก. 43 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม ZnO 1wt%



รูปผนวก ก. 44 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม ZnO 1wt%

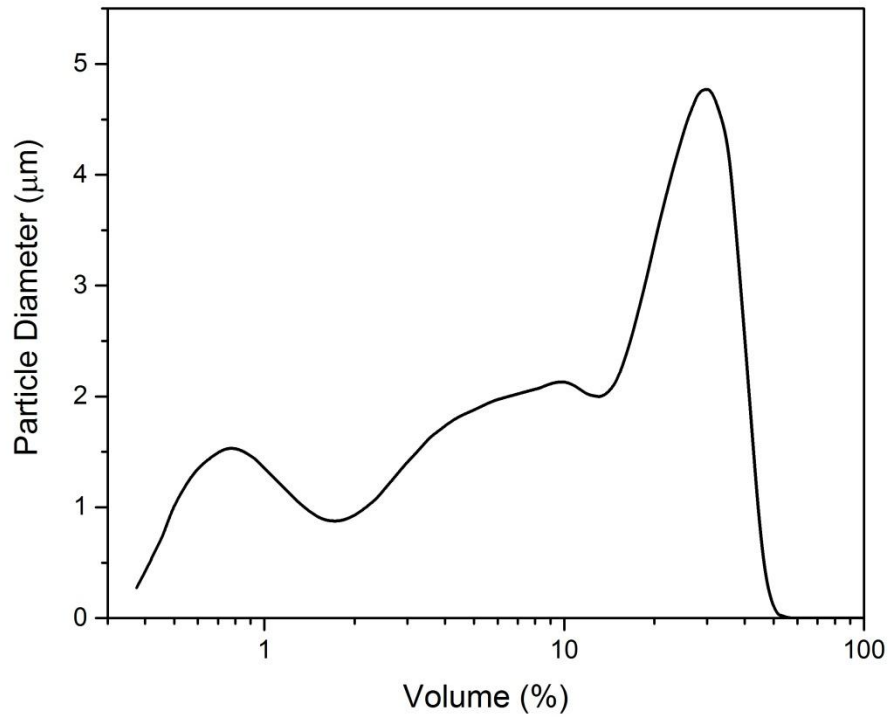


รูปผนวก ก. 45 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม ZnO 2wt%



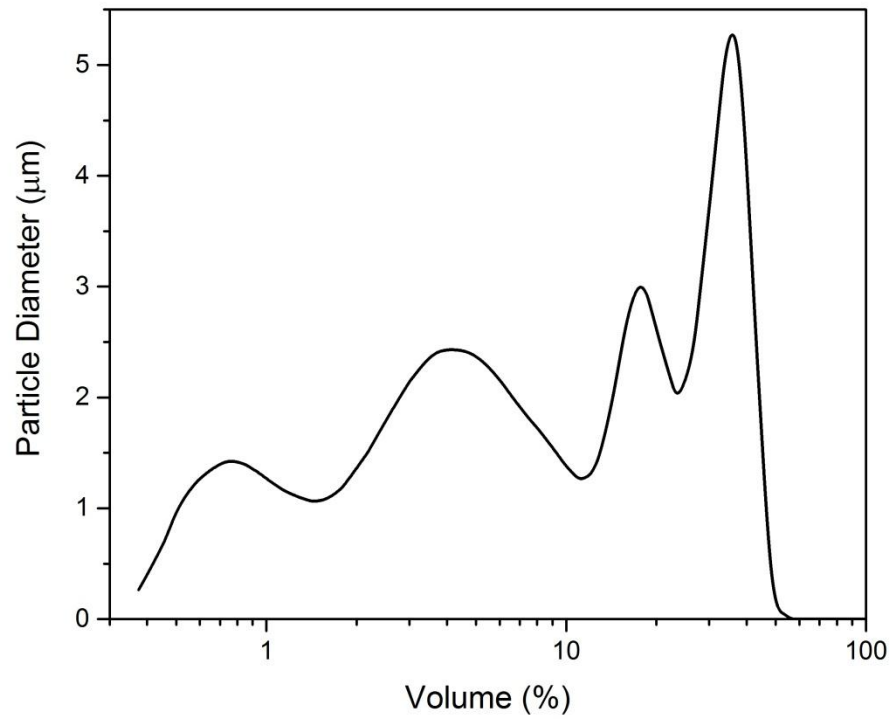
รูปผนวก ก. 46 ผลการทดสอบอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ PET/PBAT ที่สัดส่วน 90/10 ที่มีการเติม ZnO 2wt%

ก-5 ผลการทดสอบขนาดอนุภาคของ



From	0.375 µm
To	948.2 µm
Volume	100 µm
Mean:	15.02 µm
Median:	10.86 µm
Mode:	31.5 µm
S.D.:	13.11 µm

รูปผนวก ก. 47 แสดงผลการทดสอบอนุภาคของสาร TiO₂



From	0.375 µm
To	948.2 µm
Volume	100 µm
Mean:	14.64 µm
Median:	7.916 µm
Mode:	37.96 µm
S.D.:	14.19 µm

รูปผนวก ก. 48 แสดงผลการทดสอบอนุภาคของสาร ZnO





Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Materials Today: Proceedings00 (2016) 000–000

materialstoday:
PROCEEDINGS

www.materialstoday.com/proceedings

STEMa2016

Effect of polybutylene adipate-*co*-terephthalate on properties of polyethylene terephthalate thin films

Weerayut Thongsong^a, Chanin Kulsetthanchalee^b and Poonsub Threepopnatkul^{a,*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology,
Silpakorn University, Nakhon Pathom, 73000 Thailand

^bEvent and Exhibition Design Department, Suan Dusit University, Bangkok 10300, Thailand

Abstract

The aim of this research is to study the mechanical, thermal properties and morphology of polybutylene adipate-*co*-terephthalate (PBAT) blended with polyethylene terephthalate (PET) thin films. Effect of TiO₂ and ZnO is also investigated on mechanical and thermal properties of PBAT/PET thin films. PBAT and PET are blended by a twin screw extruder and film is casted by film extruder. Mechanical, thermal properties and morphology are studied by using universal testing machine, differential scanning calorimeter, thermogravimetric analyzer and scanning electron microscope. From the results, higher PBAT content led to the increment of elongation at break with the sacrifice of modulus of PET thin films. In addition, thermal stability of PBAT/PET thin films is lower than neat PET films. Moreover, modulus and tensile strength could be improved by adding 1-2 wt% ZnO into PET/PBAT film. However, the addition of TiO₂ has no significant effect on tensile properties of PET/PBAT film.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and Peer-review under responsibility of International Conference on Science and Technology of the Emerging Materials.

Keywords: Polybutylene adipate-*co*-terephthalate, Polyethylene terephthalate, Thin film

1. Introduction

Plastics have been used to make packaging for food related products to maintain the quality and safety of the food during storage and transportation and to extend their shelf-life. The packaging used for foods have many

* Corresponding author. Tel.: +66-34-219-363; fax: +66-34-219-363.

E-mail address: poonsubt@yahoo.com

characteristics, for example, gas barrier properties, mechanical properties, thermal properties, environmentally friendly aspects and anti-bacterial properties. Many kinds of polymer are used for packaging films such as linear low density polyethylene (LLDPE), polypropylene (PP), polycarbonate (PC), polyvinylchloride (PVC) [1] and polyethylene terephthalate (PET) [2, 3].

Polyethylene terephthalate (PET) is thermoplastic polyester mostly used in the form of fiber, sheets and films. PET possesses good mechanical and thermal properties, low permeability, good transparency and chemical resistance. It is hard to degrade even in damp environment because it is less susceptible to be attacked by water and microbial. PET will last about 90 years or in other words at temperature of 20 °C and humidity of 45%–100% it will not degrade up to 90 years.[4] Degradation time of PET needs to be improved in order to save the environment, reduce environmental problems. Copolymerization and the blending with other biodegradable polymers are alternatives of some ways to achieve improvements in PET properties. PET could be blended with biodegradable polymers, such as poly(butylene succinate) (PBS) [5], poly (lactic acid) (PLA) [6], polycaprolactone (PCL) [7] and polybutylene adipate-*co*-terephthalate (PBAT) [8].

Polybutylene adipate-*co*-terephthalate is biodegradable synthetic aliphatic-aromatic copolyester. It is polymerized from adipic acid, 1,4 butanediol, and terephthalic acid. Butylene terephthalate segment contributes good thermal stability and mechanical properties and butylene adipate segment which is aliphatic part will provide flexibility and good biodegradability [9]. This would reflect high elongation at break and mechanical behavior similar to a thermoplastic elastomer.

On the previous study, TiO₂ and ZnO nanoparticles are used to improve the mechanical properties and control the microbiological decay of PET/PBS film packaging. [10] Therefore, this study investigates the effects of adding PBAT on the mechanical, morphological, and thermal properties of PET film. Various characterization techniques including tensile testing, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry are used. In addition, the impact of TiO₂ and ZnO would be investigated on various properties of PET/PBAT blend film. Cast film extrusion process would then be used to produce PET/PBAT thin film, after mixing the polymer blend in twin screw extruder.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Polyethylene terephthalate (PET) used in this research is PET-N1 purchased from Unity commercial Co., Ltd. Polybutylene adipate-*co*-terephthalate (PBAT) is purchased from BASF Corporation under the commercial name Ecoflex® F Mulch C1201. TiO₂ and ZnO powder were purchased from N.P. Science Co., Ltd.

2.2. Compounding and Film preparation

Both resins are oven-dried for 6 hrs at 170 °C for PET and at 70 °C for PBAT before blending. PET and PBAT are melt compounded at different weight ratio as 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 and 0:100 in twin screw (SHJ-36, ENMACH, Thailand). Temperature ranges of feed zone to die are 200 °C - 265 °C and screw speed of 300 rpm. Furthermore, the content of TiO₂ and ZnO is added at 1 and 2 wt% on PET, PBAT and PET/PBAT (ratio of 90:10) Then samples were prepared in cast film extruder (Labtech engineering, Thailand). Temperature range of feed zone to die is 240 °C, 270-280 °C at the screw speed of 35 rpm. Film thickness is set at 100 ±10 μm.

2.3. Characterization

Melting temperature (T_m), enthalpy (ΔH) and degree of the crystallization (X_c) are measured using a differential scanning calorimeter (DSC) (DSC1 METTLER TOLEDO, Switzerland) under nitrogen atmosphere at flow rate about 50 mg/min. In the first heating scan, the temperature would increase from -60 °C to 280 °C with the heating rate about 10 °C/min. Then, sample is cooled down from 280°C to -60 °C with the same rate. In the second heating scan, sample is heated from -60°C to 280 °C with the same rate. Degree of the crystallization, X_c is calculated according to the equation (1).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H^*} \times \frac{100}{w} \quad (1)$$

where ΔH_m and ΔH_{cc} are enthalpy of the sample at melting and cold crystalline, ΔH^* is enthalpy of crystallization pure PET and PBAT are 140.1 J/g and 114.1 J/g respectively, w is weight fraction of PET and PBAT.

Thermogravimetric analyses are carried out under nitrogen atmosphere at the heating rate of 10 °C/min in thermogravimetric analysis (TGA) (TGA/DSC1 METLER TOLEDO, Switzerland). The samples are heated from 50 to 600 °C with the heating rate of 10 °C/min. The temperature at the rate of maximum mass loss is referred as the decomposition temperature (T_d).

Tensile properties of PET/PBAT blend films are determined using Universal Testing Machine (Instron 3300, USA) according to ASTM D882 at loading of 5 kN with cross head speed of 12.5 mm/min. These tests provides the tensile strength, elongation at break and Young's modulus values of PET/PBAT blends thin film. Rule of mixtures (σ_w) is calculated according to the equation (2).

$$\sigma_w = f_{PET} \sigma_{PET} + f_{PBAT} \sigma_{PBAT} \quad (2)$$

where σ_{PET} and σ_{PBAT} are tensile strength of PET and PBAT respectively. f_{PET} and f_{PBAT} are weight fraction of PET and PBAT respectively.

Morphology of PET/PBAT blend film is carried out scanning electron microscopy (SEM). The cryogenic fractured surfaces are determined by Hitachi, TM3030, Japan. Surface area of film before tests has been soaked in a solution dichloromethane to extract PBAT from the matrix phase at 30°C, 15 min. The specimens are coated with platinum before investigation.

3. Results and discussion

3.1. Effect of ratio between PET and PBAT on thin film properties of PET/ PBAT blends.

3.1.1. Differential Scanning Calorimetry

Table 1. Thermal characteristics of PET/PBAT blends.

Sample	Glasstransition	Cold crystallization		Melting		Degree of crystallinity
	Temp(°C)	Temp(°C)	Enthalpy (J/g)	Temp(°C)	Enthalpy (J/g)	χ_c (%)
First heating						
Neat PET	74.0	128.2	29.0	249.1	47.2	13.0
10 PBAT	56.1	115.2	29.8	247.2	55.2	20.2
20 PBAT	56.3	117.6	22.1	246.5	46.8	22.0
30 PBAT	56.3	115.9	15.5	245.9	41.3	26.3
40 PBAT	-29.5, 56.3	117.4	13.6	245.9	33.8	24.0
Neat PBAT	-30.4	-	-	50.1, 116.5	22.0	19.3
Second heating						
Neat PET	77.7	-	-	246.8	51.9	37.0
10 PBAT	56.8	-	-	245.0	55.1	43.7
20 PBAT	56.3	-	-	242.8	46.9	41.8
30 PBAT	10.9	-	-	239.6	43.3	44.1
40 PBAT	-4.7	-	-	240.4	39.6	47.1
Neat PBAT	-31.9	-	-	123.6	11.0	7.8

Table 1 shows glass-transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), enthalpies and % crystallinity (χ_c) of PET/PBAT blends (100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 0:100) from the first and second heating. In the first heating shows the glass-transition temperature are decreased from 74.0 °C to ~56 °C with the increment PBAT content (10-40 wt%). This may be due to the transesterification of PET/PBAT blend occurred during the mixed and molded process. In the second heating shows one glass-transition temperature, it is found to decrease with the increasing PBAT content. This could imply that PET and PBAT would likely be miscible blend. These results are in good agreement with the SEM images (Fig. 1.a.-d.) that cannot see phase separate between PET and PBAT. The melting temperature is slightly decreased when compared to neat PET. It is observed that the neat PBAT exhibited two melting peaks. When content of PBAT is increased, the percentage of crystallinity of PET would then be increased accordingly.

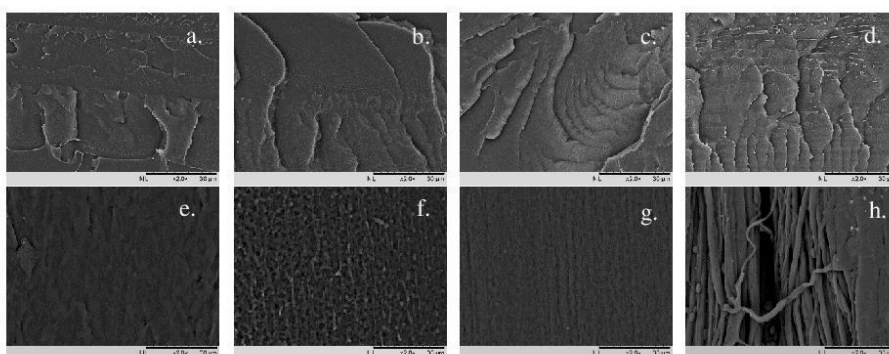


Fig. 1. SEM images of cryogenic fractured surfaces of PET/PBAT blend at (a.90:10, b.80:20, c.70:30 and d.60:40) and surfaces of film have been soaked in a solution dichloromethane (e.90:10, f.80:20, g.70:30 and h.60:40) at 2000X.

3.1.2. Thermogravimetric Analyzer

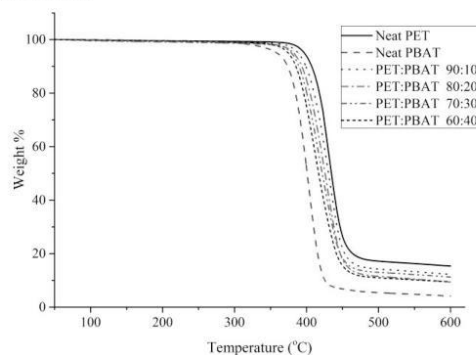


Fig. 2. TGA curves of PET/PBAT blends in different ratio of PET and PBAT.

Thermal stabilities of PET/PBAT blends are measured at a heating rate of 10 °C/min by thermogravimetric analyzer. Fig. 2 shows initial decomposition temperature (T_{onset}) of PET and PBAT at 412.45 °C and 382.14 °C, respectively. While the degradation temperature (T_d) of PET and PBAT are at 426.11 °C and 405.57 °C, respectively. With the increment of PBAT content, both T_{onset} and T_d of PET/PBAT blends are gradually decreased

and they are between those of neat PET and neat PBAT because PBAT has lower heat stability than PET as seen in Fig. 2.

3.1.3. Tensile Testing

Table 2. Tensile properties of PET/PBAT films.

PBAT Content (%wt)	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
0	1,761.5 ± 55.1	40.2 ± 2.1	3.00 ± 0.33
10	1,607.9 ± 57.6	41.3 ± 1.3	3.48 ± 0.23
20	1,477.4 ± 72.1	34.9 ± 2.0	3.35 ± 0.26
30	1,333.9 ± 30.5	35.0 ± 3.7	3.84 ± 0.29
40	981.5 ± 64.5	26.8 ± 2.9	583.3 ± 28.4
100	86.96 ± 5.9	*14.1 ± 0.2	NB

NB is non break at 600% elongation at break., * is tensile strength at 600% elongation at break

Table 2 show Young's modulus, tensile strength and elongation at break of PET/PBAT thin films. The Young's modulus of neat PET thin film exhibits the highest value while the Young's modulus and tensile strength of neat PBAT thin film have the lowest values. In addition, Young's modulus of PET/PBAT thin films for ratios of 90:10, 80:20, 70:30 and 60:40 are between neat PET and neat PBAT thin films. With the higher PBAT content, the tensile strength of the PET/PBAT tends to decrease according to rule of mixing (Fig. 3). But the tensile strength of PET/PBAT thin film with ratio of 90:10 exhibits the highest value and it is higher than the neat PET thin film. Table 2 shows percentage elongation at break for PET, PBAT and PET/PBAT thin film. It is found that upon increasing content of PBAT, it reflected in higher elongation at break when compared to neat PET thin film.

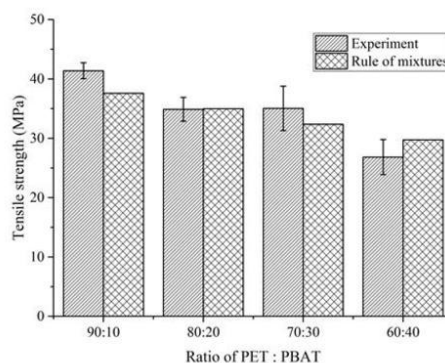


Fig. 3. Tensile strength of PET/PBAT blends film.

The PET/PBAT blend with ratio of 60:40 is also observed in the aspect of the mechanical behavior of polymer blend. The abrupt changed from brittle to ductile behavior of PET/PBAT blend (60:40) can be confirmed with the stress-strain curve as shown in Fig. 4. The content of PBAT at the ratio of 60:40 is relatively high and thus influential on the failure behavior of polymer blend. It is seen from Fig. 1(e-h), this figure shows scanning electron microscopy used to investigate morphology of PET blended with PBAT in different ratio before tests which have been soaked in a solution dichloromethane to extract PBAT from the PET matrix phase. The SEM results show at 40 wt% of PBAT content the film displayed the surface of the fibril and this behavior not seen in other ratios.

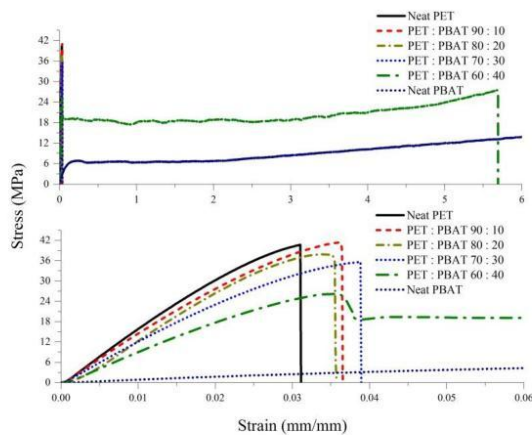
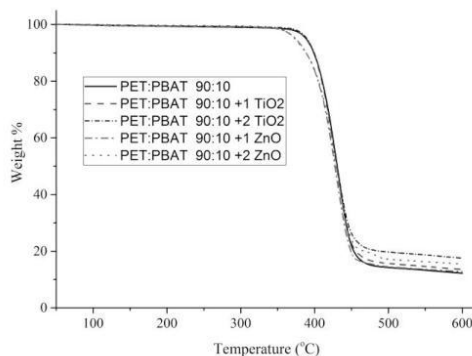


Fig. 4 Stress and strain curve of PET/PBAT blends film

3.2. Effect of TiO_2 and ZnO on thin film properties of PET/PBAT:90/10 blends

3.2.1. Thermogravimetric Analyzer

The influence of TiO_2 and ZnO on thermal stability of PET/PBAT blends is graphically shown in Fig. 5. For the PET/PBAT blends with TiO_2 , the single stage in the thermal degradation occurred at around 404°C to 450°C . The initial decomposition temperature (T_{onset}) of PET/PBAT blend is 404.94°C , and that of PET/PBAT blends with TiO_2 at 1 and 2 wt% are 404.54°C and 405.31°C , respectively. The decomposition temperature (T_d) of PET/PBAT blend is 429.03°C , and that of PET/PBAT blends with TiO_2 at 1 and 2 wt% are 427.77°C and 427.25°C , respectively. Threepopnatkul et al. [10] investigated PET/PBS films with TiO_2 and found the addition of TiO_2 2 wt% could increase heat stability for polymer blends due to high thermal stability of TiO_2 . However, in this work, the addition of TiO_2 1 and 2 wt% show no significance on T_{onset} . While T_d of PET/PBAT blend could slightly reduce.

Fig. 5. TGA curves of PET/PBAT blends with TiO_2 and ZnO at 1 and 2 wt%.

Considering the effect of ZnO (Fig. 5), thermogravimetric diagram is performed for the PET/PBAT blends with ZnO at 1 and 2wt% which result in single stage decomposition. It is occurred at around 401°C to 450 °C. Both contents of ZnO could decrease heat stability for polymer blends. Similar results are reported by Threepopnatkul et al. [10], which explained that ZnO would be able to form free oxygen and oxygen vacancies in the lattice induced by thermal energy and took place in the PBS degradation process.

3.2.2. Tensile Testing

Table 3 illustrates tensile properties such as Young's modulus, tensile strength and percentage of elongation at break of PET/PBAT thin films with either TiO₂ or ZnO. Young's modulus and tensile strength are increased by incorporating of ZnO powder because of its high stiffness ZnO particles. However, percentage of elongation at break of PET/PBAT blend film has no significant change with 1-2 wt% of ZnO. Furthermore, the addition of TiO₂ could slightly increase Young's modulus in comparison with PET/PBAT blends thin film. The higher contents of TiO₂ at 2% would have no effect on either tensile strength or percentage of elongation at break. The incorporation of ZnO into PET/PBAT blend film could likely improve mechanical properties rather than the one with TiO₂.

Table 3. Tensile properties of PET/PBAT thin films with TiO₂ and ZnO at 1 and 2 wt%

TiO ₂ or ZnO Content (wt%)	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
0	1,607.9 ± 57.4	41.3 ± 1.3	3.49 ± 0.23
1 TiO ₂	1,689.9 ± 40.7	40.7 ± 2.2	3.33 ± 0.15
2 TiO ₂	1,721.5 ± 50.1	40.1 ± 2.1	3.12 ± 0.28
1 ZnO	1,901.6 ± 100.8	45.9 ± 3.4	3.30 ± 0.32
2 ZnO	1,866.1 ± 91.3	45.8 ± 1.7	3.33 ± 0.15

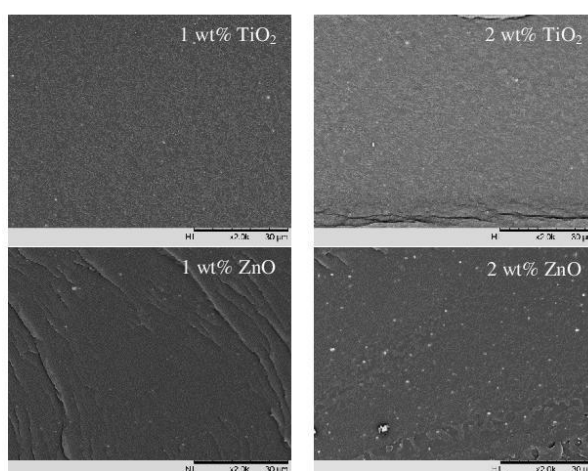


Fig. 6. SEM images of cryogenic fractured surfaces of PET/PBAT films with TiO₂ and ZnO at 1 and 2 wt%

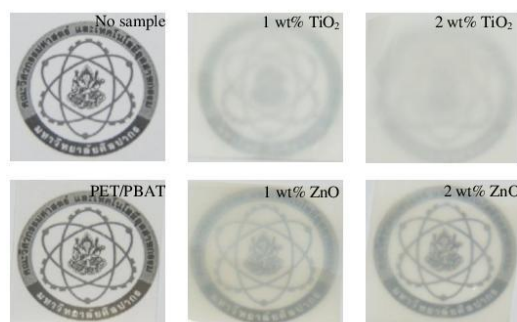


Fig. 7. Transparency of PET/PBAT films with TiO_2 and ZnO at 1 and 2 wt%

The SEM micrographs can be seen all the particles dispersedly of TiO_2 and ZnO. The ZnO was more dispersedly than TiO_2 due to smaller particles size of ZnO. Moreover, smaller particles size of ZnO was the cause of film transparency so film with ZnO more transparency. However, both of PET/PBAT blends with TiO_2 and ZnO lead to decreased film transparency. In the same way as particles dispersedly effect to mechanical properties of PET/PBAT blends. The mechanical property of PET/PBAT blends with ZnO better than TiO_2 .

4. Conclusions

Regarding to the PBAT content effect, the glass-transition temperature and melting temperature are lower, whereas percentages of crystallinity of PET are higher with the addition of higher PBAT content. The more PBAT content there is, the lower the thermal stability of PBAT/PET film when compare with neat PET film there would be. With the increment of PBAT, it would result in lower the value of both Young's modulus and tensile strength whereas the elongation at break would drastically increase especially when the PBAT content of 40 wt%. However, the addition 10wt% of PBAT could raise elongation at break and tensile strength to be higher than neat PET film.

For the effect of TiO_2 and ZnO, the addition of 1-2 wt% TiO_2 has no significant on both mechanical and thermal properties of PET/PBAT film. However, adding 1-2 wt% ZnO into the PET/PBAT blend tends to slightly decrease on the decomposition temperature. The addition of ZnO could increase Young's modulus and tensile strength while maintaining the elongation at break of PET/PBAT film.

References

- [1] C.Y. Barlow, D.C. Morgan, *Resour. Conserv. Recycl.* 78 (2013) 74-80.
- [2] J.M. Carr, M. Mackey, L. Flandin, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer*. 54 (2013) 1679-1690.
- [3] J. Lei, L. Yang, Y. Zhan, Y. Wang, T. Ye, Y. Li, H. Deng, B. Li, *Colloids Surf. B* 114 (2014) 60-66.
- [4] D. Kint, S. Muñoz-Guerra, *Polym. Int.* 48 (1999) 346-352.
- [5] D.P.R. Kint, A. Alla, E. Deloret, J.L. Campos, S. Muñoz-Guerra, *Polymer*. 44 (2003) 1321-1330.
- [6] X.-l. Xia, W.-t. Liu, X.-y. Tang, X.-y. Shi, L.-n. Wang, S.-q. He, C.-s. Zhu, *J. Cent. South. Univ. T.* 21 (2014) 1725-1732.
- [7] K.Y. Lim, B.C. Kim, K.J. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 131-138.
- [8] Y. Srithep, A. Javadi, S. Pilla, L.-S. Turng, S. Gong, C. Clemons, J. Peng, *Polym. Eng. Sci.* 51 (2011) 1023-1032.
- [9] R. Herrera, L. Franco, A. Rodríguez-Galán, J. Puiggali, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40 (2002) 4141-4157.
- [10] P. Threepopnatkul, C. Wongnarat, W. Intolo, S. Suato, C. Kulsethanchalee, *Energy Procedia*. 56 (2014) 102-111.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นายวีระยุทธ ทองสง
วัน เดือน ปี เกิด	9 มีนาคม 2534
สถานที่เกิด	จ.นครศรีธรรมราช
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) ปีโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	68/1 ม.6 ต.บ้านนิคม อ.บางขัน จ.นครศรีธรรมราช

