



การพัฒนาผลิตภัณฑ์ถุงใส่อาหารที่ทนร้อนจากพลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ



โดย  
นางสาวสโรชา เชื้อเขา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

การพัฒนาผลิตภัณฑ์ถุงใส่อาหารที่ทนร้อนจากพลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ



โดย  
นางสาวสโรชา เชื้อเขา

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

DEVELOPMENT OF IMPROVED HEAT RESISTANT BAGS BASED ON  
COMPOSTABLE PLASTIC



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for Master of Engineering (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Silpakorn University

Academic Year 2022

Copyright of Silpakorn University

หัวข้อ	การพัฒนาผลิตภัณฑ์ถุงใส่อาหารที่ทนร้อนจากพลาสติกที่สลายตัว ได้ทางชีวภาพ
โดย	นางสาวสโรชา เชื้อเขา
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่ด่าน

คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติ  
ให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์และ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. อรุณศรี ลีจิระจำเนียร) เทคโนโลยีอุตสาหกรรม

พิจารณาเห็นชอบโดย

.....ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เข้มปะบุตร)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(รองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่ด่าน)

.....ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุนนมาลย์ เนียมกลาง)

630920011 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทบัณฑิต

คำสำคัญ : พลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ, อุณหภูมิความร้อน, PLA/PBAT/PBS, พอลิบิวทิลีนซัคซีเนต, พอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทเรฟทาเลท, พอลิแลคติกแอซิด

นางสาว สโรชา เชื้อเขา: การพัฒนาผลิตภัณฑ์ถุงใส่อาหารที่ทนร้อนจากพลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

อุณหภูมิความร้อนที่ใช้บรรจุอาหารในปัจจุบันเป็นพลาสติกที่ใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง หลังการใช้งานจึงมักถูกฝังกลบหรือเผาทำลายร่วมกับขยะอื่นๆ นอกจากนี้พลาสติกที่ใช้ผลิตถุงเหล่านี้มาจากปิโตรเลียมเบสพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เช่น High density polyethylene (HDPE), Polypropylene (PP) เป็นต้น งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะนำพอลิเมอร์ที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ ได้แก่ Polybutylene succinate (PBS), Polylactic acid (PLA), Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) มาพัฒนาสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติการไหล, สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อน ให้สามารถขึ้นรูปด้วยวิธีการเป่าฟิล์ม (blown film extrusion) ทำเป็นต้นแบบอุณหภูมิความร้อนที่สลายตัวทางชีวภาพได้ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งแบบที่ไม่เติมและเติมสารรีแอกตีฟของ PLA/PBAT/PBS โดยให้สัดส่วนของ PLA/PBAT เป็น 50/50 ในขณะที่สัดส่วนของ PBS จะเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 0-40 %wt จากการทดลองพบว่าการเติมสารรีแอกตีฟช่วยให้พอลิเมอร์เบลนด์มีความเหนียวที่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ยืนยันได้จากค่า MFI และ Complex viscosity ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวางกันของสายโซ่พอลิเมอร์ยืนยันได้จากการทดสอบ molau นอกจากนี้ผล SEM แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้มากขึ้นเมื่อมีการเติมสารรีแอกตีฟ สังเกตได้จากขนาดของเฟสแต่ละเฟสที่เล็กลงอย่างเห็นได้ชัด ผลการทดสอบการดึงยึด (Tensile test) พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBAT/PBS แสดงการแตกหักแบบเหนียว (Ductile fracture) มีพฤติกรรมการดึงยึดคล้ายกับ PBS ซึ่งในกรณีที่ไม่เติมสารรีแอกตีฟพบว่าค่ามอดูลัสแตกต่างกันอย่างไม่มีนัยสำคัญ แต่พบว่า Tensile strength และ Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วน PBS ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเติมสารรีแอกตีฟช่วยให้ค่า Tensile strength เพิ่มมากขึ้น แต่มีค่า Elongation at break ที่ลดลง การทดสอบ HDT ชี้ให้เห็นว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่การเสียรูปที่ประมาณ Tg ของ PLA ทุกสัดส่วนการผสม การทดสอบ DSC พบว่า PLA ไม่สามารถตกผลึกได้ในขั้น cooling แต่จะเกิดผลึกในขั้นให้ความร้อน (cold crystallization) ซึ่งเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (%Crystallinity, Xc) สามารถคำนวณได้แค่ PLA เท่านั้น เนื่องจากพีคของ PBS และ PBAT มีการซ้อนทับกัน (overlap) โดยพอลิเมอร์เบลนด์ที่มี PBS เป็นองค์ประกอบมี %Xc สูงกว่า PLA50PBAT50 ซึ่งมีค่าสูงสุดประมาณ 20% นอกจากนี้การเติมสารรีแอกตีฟส่งผลให้ %Xc มีค่าลดลง เทคนิค PLOM สามารถนำสมบัติการตกผลึกที่แตกต่างกันของพอลิเมอร์แต่ละตัวมาใช้เพื่อระบุตำแหน่งของแต่ละเฟสได้ โดย

จากการทดลองพบว่า PBS จะอยู่บริเวณผิวหน้า (interface) ระหว่าง PLA กับ PBAT และเมื่อสัดส่วนของ PBS ในพอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้นจะทำให้สัณฐานวิทยาที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) มากขึ้น ซึ่งตำแหน่งของแต่ละเฟสยืนยันได้จากค่า Flory-Huggins interaction parameter สำหรับการขึ้นรูปถุงท ความร้อน พบว่ามีเพียง 3 สูตรได้แก่ PLA40PBAT40PBS20P0.2B0.4, PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4 และ PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4 ที่มีสมบัติการไหลเหมาะสมสามารถนำไปขึ้นรูปได้ และในกระบวนการเป่าฟิล์มได้ขึ้นรูปแบบ Tubular และแบบ Champagne เพื่อเปรียบเทียบสมบัติกัน ซึ่งคำนวณค่า DDR/BUR ได้เป็น 37.57 และ 5.2 ตามลำดับ ผลการทดสอบ tensile พบว่า ค่า Tensile strength ในแนว MD สูงกว่าในแนว TD และพบว่าค่า tensile strength ในแนว TD ของฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Champagne มีค่าสูงกว่าแบบ Tubular ซึ่งสอดคล้องกับค่า DDR/BUR ที่คำนวณได้ การทดสอบการทนความร้อนของฟิล์มมีสองการทดลอง การทดลองแรกเป็นการนำฟิล์มไปผ่านความร้อนในตู้อบ พบว่าฟิล์มเกิดการหดตัวมากขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น แต่การหดตัวจะลดลงเมื่อสัดส่วนของ PLA น้อยลง และการหดตัวขึ้นกับการจัดเรียงตัวในแต่ละทิศทาง ส่วนการทดลองที่สองเป็นการบรรจุน้ำร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวเป็นแนวโน้มเดียวกันกับการทดลองแรก แต่จะเห็นถุงเริ่มมีการเสียรูปที่อุณหภูมิ 90 °C ซึ่งเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่คำนวณได้จากการทดลองนี้สูงกว่าฟิล์มที่ผ่านความร้อนในตู้อบ นอกจากนี้ผู้วิจัยคาดว่า PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4 เป็นสูตรที่เหมาะสมที่สุดที่จะนำไปใช้งานหรือเป็นสูตรตั้งต้นเพื่อพัฒนาต่อไป



630920011 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : compostable plastic, heat-resistant bag, PLA/PBAT/PBS, polybutylene succinate, Polybutylene adipate-co-terephthalate, polylactic acid

MISS Sarocha CHUAKHAO : Development of Improved Heat Resistant Bags Based on Compostable plastic Thesis advisor : Associate Professor Supakij Suttiruengwong, Ph.D.

The current heat-resistant bags used for food packaging are single-use plastic. After use, they are often buried or incinerated together with other waste. Additionally, the plastics used to produce these bags, such as High density Polyethylene (HDPE) and Polypropylene (PP), are not biodegradable. In this research, the idea is to develop heat-resistant bags using biodegradable polymers, including Polybutylene Succinate (PBS), Polylactic Acid (PLA), and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT). Various properties, such as flow properties, mechanical properties, and heat resistance, are being developed for the blown film extrusion method to create prototype biodegradable heat-resistant bags. In this study, polymer blends of PLA/PBAT/PBS were prepared, both with and without the addition of reactive agents. The PLA/PBAT ratio was fixed at 50/50, while the PBS varied from 0-40%wt. The addition of reactive agents significantly improved viscosity of the blends due to cross-linking reactions, as confirmed by MFI and complex viscosity measurements. SEM analysis showed improved compatibility when reactive agents were added, evident from the reduced size of each phase. Tensile tests revealed that the PLA/PBAT/PBS blend exhibited ductile fracture behavior similar to PBS. when reactive agents were not added. In cases of non-reactive blends, insignificant differences in modulus can be observed but Tensile strength and Elongation at break increase with increasing PBS content. However, the addition of reactive agents led to an increase in tensile strength but a decrease in elongation at break. The heat distortion temperature (HDT) of the blends was close to the glass transition temperature ( $T_g$ ) of PLA for all samples. DSC testing revealed that PLA does not crystallize during the cooling stage but cold crystallization during heating can be observed. The crystallinity percentage (% $X_c$ ) could only be calculated for PLA, as the peaks of PBS and PBAT overlapped. The blends with PBS had higher % $X_c$



than PLA50PBAT50, reaching a maximum of approximately 20%. The addition of reactive agents resulted in a reduction in %Xc. The PLOM technique can identify the positions of each phase based on the different crystallization behaviors of each polymer. PBS was found to be located at the interface between PLA and PBAT, and an increased proportion of PBS in the blend led to a more homogeneous morphology, as indicated by the Flory-Huggins interaction parameter. Three formulas suitable for blown film extrusion: PLA40PBAT40PBS20P0.2B0.4, PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4, and PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4. Tubular and Champagne film processing were studied for comparative properties (DDR/BUR ratio of 37.57 and 5.2, respectively). Tensile tests showed that the tensile strength was higher in the machine direction (MD) than in the transverse direction (TD), and the TD tensile strength of Champagne films was higher than that of Tubular films, consistent with the calculated DDR/BUR values. Heat resistance testing involved two experiments. In the first experiment, the films were heated via an oven, resulting in increased shrinkage with higher temperatures, but reduced shrinkage with lower PLA content. Shrinkage also depended on the orientation in different directions. The second experiment involves filling a sample bag with hot water at different temperatures. The trend of shrinkage is similar to the first experiment, but noticeable deformation of the bags occurred at 90°C, indicating higher shrinkage percentages compared to heat via an oven. It is anticipated that PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4 is the most suitable for practical use or further development.



## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลือจากอาจารย์ทุกท่าน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง รองศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ และ รองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ตัน ผู้เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาและที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความสนับสนุนทางด้านการชี้แนะ แนวทาง ความรู้ในการดำเนินงานวิจัยและวิธีการแก้ปัญหา รวมถึงวัสดุ อุปกรณ์ สารเคมีและเครื่องมือในการ ทดสอบวิเคราะห์ ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เฉมิพะบุตร และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุมน ามาลย์ เนียมกลาง ที่สละเวลามาเป็นประธานและกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ นอกจากนี้ ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ที่ให้ความอนุเคราะห์ทุนค่าเล่าเรียน เครื่องมือวิทยาศาสตร์และสถานที่สำหรับทำวิจัย รวมถึงเจ้าหน้าที่ ประจำภาควิชาที่ช่วยอำนวยความสะดวกด้านงานเอกสารต่างๆ

ขอขอบคุณ Prof. Alejandro J. Müller และคณะ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือสำหรับ วิเคราะห์ทดสอบสมบัติบางส่วนในงานวิจัยนี้ รวมถึงบริษัท ทานตะวัน อุตสาหกรรม ที่ให้ความ อนุเคราะห์สถานที่และเครื่องมือสำหรับเป่าขึ้นรูปฟิล์มในงานวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณรุ่นพี่ รุ่นน้อง เพื่อนๆทุกคน รวมไปถึงครอบครัว ที่คอยให้กำลังใจ และ คอยรับฟังปัญหา และคอยให้ความช่วยเหลือจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

นางสาว สโรชา เชื้อเขา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	ฉ
กิตติกรรมประกาศ .....	ช
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1.....	1
บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 แนวคิดของงานวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย.....	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป.....	2
1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2.....	4
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ความรู้เกี่ยวกับพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid) : PLA) .....	4
2.2 ความรู้เกี่ยวกับพอลิบิวทิลีสัคซิเนต (Polybutylene succinate : PBS).....	9
2.3 ความรู้เกี่ยวกับพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรพทาเลต (Polybutylene adipate-co-terephthalate : PBAT).....	11
2.4 พอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer blend) .....	13

2.5 สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) .....	14
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	14
บทที่ 3.....	20
วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	20
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย .....	20
3.2 เครื่องมือผสมและขึ้นรูปชิ้นงานที่ใช้ในงานวิจัย.....	21
3.3 เครื่องมือทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ที่ใช้ในงานวิจัย .....	22
3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	22
บทที่ 4.....	26
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	26
4.1 ศึกษากระบวนการคอมพาวด์ของ PLA/PBAT/PBS ใน lab scale .....	26
4.2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์แบบต่อเนื่องด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin-screw extruder) และ ขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่องเป่าฟิล์ม (Blown film extruder) .....	47
บทที่ 5.....	54
สรุปผลการวิจัย.....	54
ภาคผนวก.....	56
ภาคผนวก ก.....	57
ข้อมูลและตัวอย่างการคำนวณ .....	57
ภาคผนวก ข.....	60
การนำเสนอผลงานวิจัย .....	60
รายการอ้างอิง .....	67
ประวัติผู้เขียน.....	74

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 สมบัติเชิงกล (mechanical properties) ของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง .....	8
ตารางที่ 2 ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอน้ำของ polyethylene terephthalate (PET), oriented Polystyrene (OPS) และ oriented Polylactic acid (OPAL).....	9
ตารางที่ 3 เปรียบเทียบสมบัติทั่วไปของ PLA PBAT PBS และ PHBV .....	12
ตารางที่ 4 สัดส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์ .....	24
ตารางที่ 5 สัดส่วนของพอลิเมอร์คอมพาวด์สำหรับเตรียมขึ้นรูปฟิล์ม .....	25
ตารางที่ 6 ปริมาณเจล (Gel content) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติมและเติมสารรีแอกตีฟ .....	29
ตารางที่ 7 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์บริสุทธิ์และพอลิเมอร์เบลนด์ .....	35
ตารางที่ 8 พารามิเตอร์จากการทดสอบ DSC ในขั้นให้ความร้อนครั้งที่ 1 ที่ scan rate 20 °C/min และ 60 °C/min .....	41
ตารางที่ 9 ผลการคำนวณ interaction parameter ( $\chi$ ) .....	47
ตารางที่ 10 สมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Tubular และ Champagne.....	48
ตารางที่ 11 สมบัติทางความร้อนของตัวอย่างฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Tubular และ Champagne จากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ที่ scan rate 20 °C/min.....	52
ตารางที่ 12 ภาคผนวก ก. ผลการทดสอบ DSC ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ที่ Heating rate 20 °C/min.....	58

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 1 โครงสร้างของแลคติกแอซิด .....	5
รูปที่ 2 โครงสร้างของ PLA, PDLLA, PLLA และ PDLA.....	5
รูปที่ 3 ขั้นตอนผลิตและการย่อยสลายของ PLA.....	6
รูปที่ 4 กลไกการสังเคราะห์ PLA .....	6
รูปที่ 5 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ PBS .....	9
รูปที่ 6 การเตรียมมอนอเมอร์จากผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเคมี .....	10
รูปที่ 7 กระบวนการเตรียมมอนอเมอร์ตั้งต้นจากกระบวนการหมักวัตถุดิบจากธรรมชาติ .....	10
รูปที่ 8 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ PBS.....	10
รูปที่ 9 สูตรโครงสร้างของ PBAT .....	11
รูปที่ 10 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ PBAT .....	13
รูปที่ 11 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต.....	20
รูปที่ 12 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด .....	20
รูปที่ 13 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอแรพทาเลท .....	20
รูปที่ 14 โครงสร้างทางเคมีของ Perkadox® 14S .....	21
รูปที่ 15 โครงสร้างทางเคมีของ Biadimide .....	21
รูปที่ 16 ค่าแรงบิดการผสมระหว่างการผสมของพอลิเมอร์เบลนด์ .....	27
รูปที่ 17 ค่าดัชนีการไหล (MFI) ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์และพอลิเมอร์เบลนด์ .....	27
รูปที่ 18 สมบัติรีออลยีของพอลิเมอร์เบลนด์ a) Storage Modulus, b) Loss Modulus และ c) Complex Viscosity ของพอลิเมอร์เบลนด์.....	28
รูปที่ 19 ผลการทดสอบ Molau test หลังจากผ่านไป 3 วัน ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์และพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งแบบไม่เติมและเติมสารรีแอกตีฟ .....	29

รูปที่ 20 FTIR spectra ของ PLA30PBAT30PBS40 (เส้นสีน้ำเงิน) และ PLA30PBAT30PBS40 P0.2B0.4 (เส้นสีแดง).....	30
รูปที่ 21 สัณฐานวิทยาของ (a) PLA50PBAT50, (b) PLA50PBAT50P0.2B0.4, (c) PLA45PBAT45 PBS10, (d) PLA45PBAT45PBS10P0.2B0.4, (e) PLA40PBAT40PBS20, (f) PLA40PBAT40 PBS20P0.2B0.4, (g) PLA35PBAT35PBS30, (h) PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4, (i) PLA30 PBAT30PBS40 และ (j) PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4 ตามลำดับ.....	32
รูปที่ 22 Stress-Strain curve ของ a) พอลิเมอร์บริสุทธิ์และ b) พอลิเมอร์เบลนด์.....	34
รูปที่ 23 non-isothermal DSC ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ ที่ 60°C/min (ซ้าย) และ 20°C/min (ขวา)37	
รูปที่ 24 Non-isothermal DSC ที่ 20°C/min ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติมสารรีแอกตีฟ a) 1° Heating, b) cooling และ c) 2° heating.....	38
รูปที่ 25 Non-isothermal DSC ที่ 20°C/min ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เติมสารรีแอกตีฟ a) 1° Heating, b) cooling และ c) 2° heating.....	38
รูปที่ 26 Non-isothermal DSC ที่ 60°C/min ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติมสารรีแอกตีฟ a) 1° Heating, b) cooling และ c) 2° heating.....	39
รูปที่ 27 Non-isothermal DSC ที่ 60°C/min ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เติมสารรีแอกตีฟ a) 1° Heating, b) cooling และ c) 2° heating.....	39
รูปที่ 28 ภาพถ่าย PLOM ของ PLA50PBAT50 a) ที่ 25 °C, b) 145 °C และ c) ที่ 180 °C เมื่อใช้ scan rate 50 °C/min .....	42
รูปที่ 29 ภาพถ่าย PLOM ของ PLA40PBAT40PBS20 a) ที่ 25 °C, b) 145 °C และ c) ที่ 180 °C เมื่อใช้ scan rate 50 °C/min .....	43
รูปที่ 30 ภาพถ่าย PLOM ของ PLA50PBAT50 ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อใช้ cooling rate 1°C/min ..	44
รูปที่ 31 ภาพถ่าย PLOM ของ PLA40PBAT40PBS20 ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อใช้ cooling rate 1°C/min.....	45
รูปที่ 32 ภาพ PLOM ที่ 25°C ของ a) PLA45PBAT45PBS10, b) PLA40PBAT40PBS20, c) PLA35PBAT35PBS30 d) PLA30PBAT30PBS40 หลังจากการ cooling ด้วยอัตรา 1°C/min.....	46
รูปที่ 33 เปอร์เซ็นต์การหดตัวในด้านกว้าง (TD) และด้านยาว (MD) ของฟิล์มที่ผ่านการให้ความร้อน ในตู้อบ 30 นาที .....	50

รูปที่ 34 เปอร์เซ็นต์การหดตัวในด้านกว้าง (TD) และด้านยาว (MD) ของถุงที่ผ่านการบรรจุน้ำร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ.....	51
รูปที่ 35 ภาพฟิล์มก่อนและหลังการทดสอบความทนทานต่อความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ .....	52
รูปที่ 36 อุณหภูมิในการบิดงอของวัสดุ (Heat distortion temperature) ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์และพอลิเมอร์เบลนด์ .....	53





## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันปริมาณการใช้ถุงพลาสติกที่ทนความร้อนเพื่อบรรจุอาหารยังคงมีเป็นจำนวนมาก ซึ่งถุงพลาสติกบรรจุอาหารเหล่านี้เป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์พลาสติกที่นำมาใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง เนื่องจากถุงพลาสติกจะปนเปื้อนไปด้วยอาหาร การนำถุงเหล่านี้มารีไซเคิลต้องผ่านหลายกระบวนการ เช่น กระบวนการจัดเก็บ คัดแยก และล้างทำความสะอาด ทำให้การรีไซเคิลนั้นจึงไม่คุ้มค่าในทางเศรษฐศาสตร์ ดังนั้นหลังจากการใช้งานถุงพลาสติกเหล่านี้จึงมักถูกฝังกลบ (landfill) หรือเผาทำลาย (incineration) ซึ่งพลาสติกดั้งเดิมที่นำมาใช้ผลิตถุงพลาสติกทนความร้อนเป็นปิโตรเลียมเบสพลาสติก (petroleum based plastic) เช่น High density polyethylene (HDPE) หรือ Polypropylene (PP) เนื่องจากพลาสติกทั้งสองมีผลึกที่มาก รวมทั้งยังมีสมบัติเชิงกลที่ดีพอที่ใช้เป็นฟิล์มหรือถุงพลาสติกใสอาหาร อย่างไรก็ตามพลาสติกเหล่านี้เป็นพลาสติกที่ไม่สามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพ จึงก่อให้เกิดปัญหาขยะต่างๆ ทางเลือกหนึ่งที่จะทำการพัฒนาและแก้ไขปัญหาคือการเปลี่ยนวัสดุที่ใช้ผลิตถุงทนความร้อนจากพลาสติกดั้งเดิม มาใช้วัสดุหรือพลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ (compostable plastic)

พลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายในท้องตลาด เช่น Poly(butylene succinate) (PBS), Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) และ Poly(lactic acid) (PLA) ซึ่งแต่ละตัวมีข้อดี-ข้อเสียดังนี้ PBS เป็นพอลิเมอร์ที่มีค่าอุณหภูมิอ่อนตัวหรือบิดตัว (heat distortion temperature, HDT) ที่ค่อนข้างสูง รวมถึงยังมีความยืดหยุ่น (flexible) และมีความเป็นผลึก (Crystallinity) ที่สูง จึงเป็นพอลิเมอร์ที่น่าสนใจที่จะนำมาเบลนด์เข้ากับพอลิเมอร์อื่นๆ ที่มีการทนต่อความร้อนในการใช้งานและในระหว่างกระบวนการผลิตหรือมีค่า HDT ที่ต่ำกว่า นอกจากนี้ยังพบว่า PBS มีราคาที่ค่อนข้างแพงและขึ้นรูปด้วยวิธีการเป่าฟิล์มค่อนข้างยาก ดังนั้นการเบลนด์ PBS เข้ากับพอลิเมอร์ที่มี melt strength ที่สูงอย่าง PBAT จึงน่าจะช่วยในเรื่องของการขึ้นรูปด้วยวิธีการเป่าฟิล์มได้ดี อย่างไรก็ตาม PBAT เป็นพอลิเมอร์ที่มีค่ามอดูลัส (Modulus) ที่ค่อนข้างต่ำ ดังนั้นจึงคาดว่า การนำ PLA ที่แม้จะมีค่า HDT ที่ต่ำ แต่มีค่ามอดูลัสสูง มีความใส อีกทั้งมีราคาถูก มาเบลนด์เข้ากับ PBS และ PBAT จึงน่าจะช่วยปรับปรุงข้อเสียที่จำกัดการใช้งานของพอลิเมอร์แต่ละตัวได้เป็นอย่างดี

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะพัฒนาผลิตภัณฑ์ต้นแบบถุงใส่อาหารที่ทนความร้อนจากพอลิเมอร์เบลนด์ของ PBS, PLA และ PBAT โดยจะปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ให้สามารถขึ้นรูปด้วยวิธีการเป่าฟิล์มได้ ซึ่งจะศึกษาระบบพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งแบบที่ไม่เติมและเติมสารรีแอคทีฟ (reactive agent)

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อปรับปรุงความเหนียวและทนทานของพลาสติกชีวภาพให้สามารถขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ที่เป็นถุงพลาสติกด้วยกระบวนการเป่าฟิล์มได้
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์
- 1.2.3 ปรับปรุงสมบัติการต้านทานความร้อนของฟิล์มที่ทำจากพลาสติกชีวภาพ
- 1.2.4 เพื่อทำต้นแบบถุงใส่อาหารร้อน

## 1.3 แนวคิดของงานวิจัย

นำพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพมาผลิตเป็นถุงทนความร้อนแทนพลาสติกดั้งเดิม ซึ่งจะใช้พอลิเมอร์ที่มีค่า HDT สูงอย่างเช่น PBS มาเบลนด์เข้ากับพอลิเมอร์อื่น ๆ ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดี และมีความยืดหยุ่นสูงอย่างเช่น PLA แต่อย่างไรก็ตามการขึ้นรูปเป็นถุงพลาสติกได้นั้น พอลิเมอร์เบลนด์ต้องมีสมบัติการไหล และมี melt strength ที่ดีพอ จึงนำพอลิเมอร์ชนิดที่สามนั่นคือ PBAT ที่มี melt strength ที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง มาเบลนด์ร่วมด้วย นอกจากนี้ยังนำเอาเทคโนโลยีรีแอคทีฟเบลนด์มาใช้เพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์แต่ละชนิด

## 1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

- 1.4.1 ใช้พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพได้แก่ PBS FZ91PM grade, PLA 4043D grade และ PBAT Ecoflex© grade
- 1.4.2 ในการเบลนด์ใช้กระบวนการรีแอคทีฟเบลนด์อย่างต่อเนื่องจะดำเนินการด้วยเครื่อง Twin screw extruder

## 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

- 1.5.1 ค้นคว้าข้อมูลและศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.5.2 วางแผนและออกแบบวิธีการดำเนินงานวิจัย
- 1.5.3 ดำเนินงานวิจัย

## ตอนที่ 1 ศึกษากระบวนการคอมพาวด์ของ PBAT/PBS/PLA ใน lab scale

เตรียมคอมพาวด์ทั้งแบบ non-reactive และ reactive blend จาก PLA, PBS และ PBAT ที่สัดส่วนต่างๆ ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้อุณหภูมิในการผสม 190 °C ด้วยความเร็วรอบการผสม 60 รอบต่อนาที จากนั้นนำพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ไปบดด้วยเครื่องบด (grinder) ก่อนนำไปวิเคราะห์หาค่าดัชนีการไหล ส่วนการทดสอบสมบัติอื่นๆ พอลิเมอร์เบลนด์จะถูกนำไปอัดขึ้นรูปเป็นชิ้นงานที่อุณหภูมิ 190 °C ก่อนจะนำไปทดสอบ

## ตอนที่ 2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์แบบต่อเนื่องด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin-screw extruder) และขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่องเป่าฟิล์ม (Blown film extruder)

จากการศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ใน lab scale เรียบร้อยแล้ว จึงเลือกพอลิเมอร์เบลนด์สูตรที่มีความเข้ากัน และมีสมบัติการไหลที่เหมาะสมที่คาดว่าจะสามารถขึ้นรูปด้วยเครื่องเป่าฟิล์มได้มาทำการคอมพาวด์ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ หลังจากนั้นนำคอมพาวด์ที่ได้ไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มที่มีความหนา 30 ไมโครเมตร ด้วยเครื่องเป่าฟิล์มอุตสาหกรรม จากนั้นนำไปตัดและปิดผนึกกันถุงด้วยอุณหภูมิ 180 °C ให้เป็นถุงขนาด 7\*11 นิ้ว แล้วจึงนำไปทดสอบสมบัติอื่นๆ ต่อไป

1.5.5 วิเคราะห์ผลการทดลองและสรุปผล

1.5.6 ประมวล วิเคราะห์ และสรุปผลการดำเนินงานวิจัย

1.5.6 จัดทำรายงานผลการวิจัยและเสนอผลงานวิจัย

## 1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 ผลิตภัณฑ์ถุงต้นแบบอย่างน้อย 1 ผลิตภัณฑ์

1.6.2 ถุงทนความร้อนได้มากกว่า 100 องศาเซลเซียส

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ความรู้เกี่ยวกับพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid) : PLA)

พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่สลายตัวได้ (Compostable polymer) ชนิดหนึ่งจัดอยู่ในกลุ่มอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ (Aliphatic polyester) สังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (Lactic acid) ซึ่งกรดแลคติกสามารถผลิตได้จากการหมักแป้งหรือน้ำตาล ซึ่งพืชที่สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตได้เป็นพืชที่มีแป้งหรือน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลักจำพวกข้าวโพด มันสำปะหลัง ข้าวสาลี หรืออ้อย ทรัพยากรเหล่านี้สามารถสร้างขึ้นทดแทนใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง และ PLA จัดเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) สามารถขึ้นรูปได้ด้วยกระบวนการผลิตที่ใช้กันทั่วไป เช่น การฉีดขึ้นรูป (Injection molding) การขึ้นรูปด้วยความร้อน (Thermoforming) การอัดขึ้นรูป (Compression molding) การอัดรีด (Extrusion) และการเป่าขึ้นรูป (Blow molding) เป็นต้น

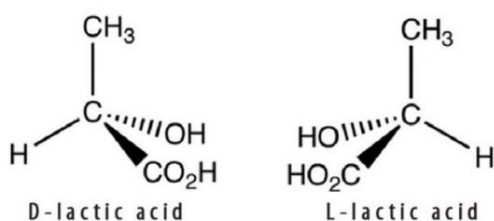
ในปัจจุบันนักวิจัยได้ค้นพบเทคนิคการผลิต PLA ที่ทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูงและมีต้นทุนการผลิตที่เหมาะสม จึงส่งผลให้ PLA ถูกนำไปใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย ซึ่ง PLA มีคุณสมบัติที่โดดเด่น เช่น สามารถสลายตัวได้ ผลิตจากวัตถุดิบยั่งยืน (Sustainable sources) มีความเป็นพืชต่ำ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม จึงทำให้ PLA จัดเป็นวัสดุที่มีศักยภาพสามารถแก้ไขปัญหาการกำจัดขยะในสังคม อีกทั้งถูกใช้เป็นวัสดุสำหรับผลิตภัณฑ์อาหารและผลิตภัณฑ์อุปโภคบริโภคอื่นๆ และภายหลังการใช้งาน ผลิตภัณฑ์จาก PLA สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพเมื่อนำไปฝังกลบในดินโดยใช้ระยะเวลาอันสั้นเมื่อเทียบกับพลาสติกที่ผลิตจากวัตถุดิบจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี [1, 2]

##### 2.1.1 โครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด

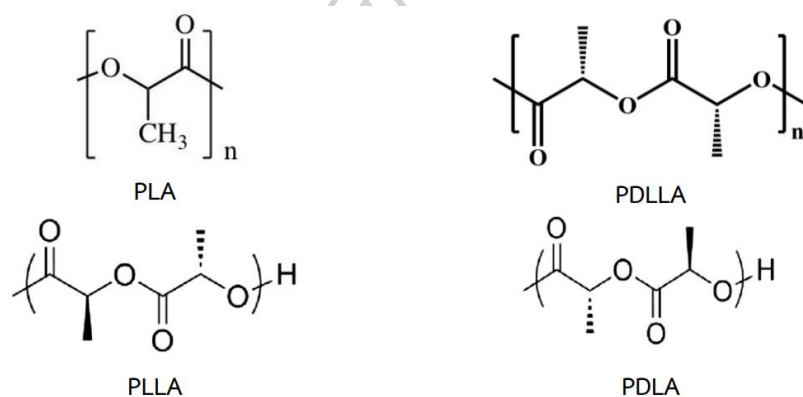
มอนอเมอร์ของ PLA คือ กรดแลคติก (Lactic acid) ซึ่งมีไอโซเมอร์สองรูปแบบ ได้แก่ แบบ D-isomer และแบบ L-isomer ดังรูปที่ 1 ซึ่งเป็นเอนันชิโอเมอร์ (Enantiomer) ที่มีความว่องไวต่อแสง (Optical active) ต่างกัน กล่าวคือมีสูตรเคมีเหมือนกัน การจัดเรียงตัวในสามมิติไม่เหมือนกัน และมีการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ในทิศทางต่างกัน

สายโซ่หลักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ มักจะประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ชนิด L-isomer เกือบทั้งหมด ได้เป็น Poly(L-lactic acid : PLLA) หรือประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ที่เป็นของผสมราซิเมอิก จะได้เป็น (Poly(D,L-lactic acid : PDLLA) แต่สำหรับการผลิตดี-ไอโซเมอร์ของกรดแลคติกบริสุทธิ์ทำได้ยากในปัจจุบัน การผลิตพอลิเมอร์ที่สายโซ่หลักประกอบด้วย (Poly(D-lactic acid : PDLA) นั้น

ยังไม่มีในเชิงพาณิชย์ ซึ่งไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันนี้ส่งผลต่อความเป็นผลึก (Crystalline) ของพอลิเมอร์ นั่นคือ PLLA จะมีความเป็นผลึกสูง ในขณะที่ PDLA จะมีความเป็น Amorphous สูง [2]



รูปที่ 1 โครงสร้างของแลคติกแอซิด [2]

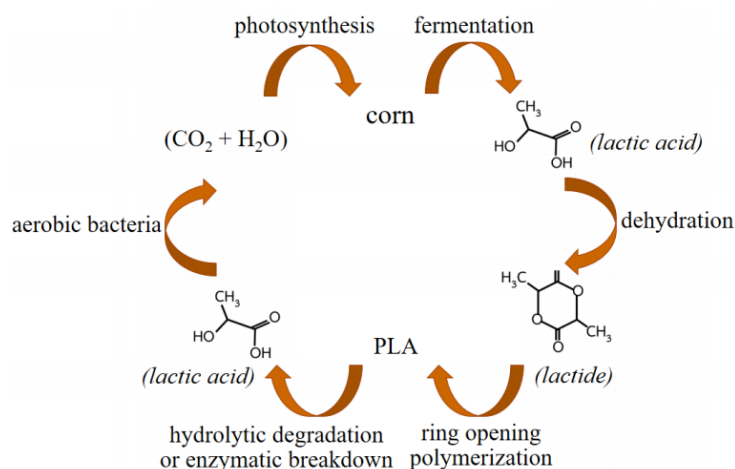


รูปที่ 2 โครงสร้างของ PLA, PDLLA, PLLA และ PDLA [2]

### 2.1.2 การผลิตพอลิแลคติกแอซิด

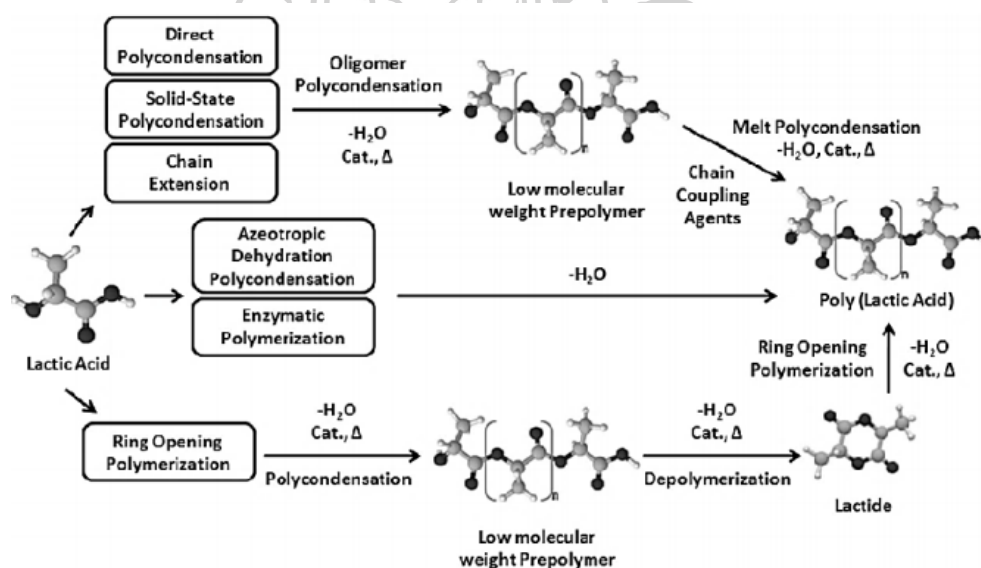
การผลิต PLA สามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ การผลิตโดยการหมักจากวัตถุดิบทางธรรมชาติและการผลิตโดยการสังเคราะห์

1. วิธีการหมักจากวัตถุดิบทางธรรมชาติ : วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตคือแป้งที่มาจากแหล่งทรัพยากรธรรมชาติที่เกิดขึ้นใหม่ได้ (Renewable resource) ได้แก่ พืชที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด และ มันสำปะหลัง โดยมีกระบวนการผลิตเริ่มต้นจากการบดหรือม่พืชนั้นให้ละเอียดเป็นแป้ง จากนั้นทำการย่อยแป้งให้ได้เป็นน้ำตาล และนำไปหมัก (Fermentation) ด้วยจุลินทรีย์เกิดเป็นกรดแลคติก (Lactic acid :  $C_3H_6O_3$ ) จากนั้นนำกรดแลคติกที่ได้มาผ่านกระบวนการทางเคมี เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างให้เป็นสารใหม่ที่มีโครงสร้างทางเคมีที่เป็นวงแหวน เรียกว่า แลคไทด์ (Lactide) แล้วนำมาถนอมในระบบสุญญากาศ เพื่อปรับเปลี่ยนโครงสร้างของแลคไทด์ให้เป็นสายยาวขึ้นเรียกว่า พอลิแลคติกแอซิด [1]



รูปที่ 3 ขั้นตอนผลิตและการย่อยสลายของ PLA [2]

2. การผลิต PLA โดยการสังเคราะห์ที่สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธีดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 กลไกการสังเคราะห์ PLA [2]

การผลิต PLA จากปฏิกิริยาการควบแน่น เริ่มต้นจากการนำแลคติกแอซิดซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล ( $-\text{OH}$ ) และหมู่คาร์บอกซิลิก ( $-\text{CO}_2\text{H}$ ) จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาการควบแน่นได้ด้วยตัวเอง กระบวนการนี้ประกอบด้วยสารละลาย เช่น น้ำและตัวทำละลายออร์แกนิก เพื่อกำจัดน้ำที่เกิดจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรงประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ การกำจัดน้ำออก (Removal of water) การควบแน่นของโอลิโกเมอร์ (Polycondensation of oligomer) และการควบแน่นแบบหลอมเหลว (Melt condensation) ซึ่งกระบวนการนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ น้ำ ซึ่งน้ำที่เกิดขึ้นจะกลับมาทำให้ PLA ที่ผลิตขึ้นเสื่อมสภาพ



การผลิต PLA จากการสังเคราะห์โดยการเปิดวง (Ring opening Polymerization) เป็นวิธีที่นิยมใช้เชิงพาณิชย์ เพราะสามารถผลิต PLA ที่บริสุทธิ์มากได้ โดยการผลิตจะนำแลคไทด์มอนอเมอร์ร่วมกับแลคติกแอซิด 2 โมเลกุล และเปิดวงด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ ปฏิกิริยาการควบแน่น (Polycondensation) ปฏิกิริยาไม่ผ่านการควบแน่น (De-polycondensation) และการสังเคราะห์โดยการเปิดวง (Ring-opening polycondensation) [1, 2]

### 2.1.3 สมบัติของพอลิแลคติกแอซิด

พอลิแลคติกแอซิดที่มีสัดส่วนของ L-isomer มากกว่า 90% นั้นเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semicrystalline polymer) ส่วนพอลิเมอร์ที่มี D-isomer ในองค์ประกอบเพิ่มขึ้น จะมีความบริสุทธิ์เชิงแสงต่ำลงและมีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous) นอกจากนี้อุณหภูมิการหลอมเหลว (Tm) อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (Tg) และความเป็นผลึกนั้นมีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนของ D-isomer ที่เพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นพอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นจะมีสมบัติที่หลากหลายเนื่องจากในสายโซ่พอลิเมอร์มีสัดส่วนของไอโซเมอร์ที่แตกต่างกัน จึงสามารถออกแบบให้รองรับการใช้งานได้กว้างขึ้น [1, 2]

#### 1. สมบัติการละลาย

การละลายของพอลิแลคติกแอซิดนั้นขึ้นอยู่กับสัดส่วนของหน่วยที่เป็นองค์ประกอบในสายโซ่พอลิเมอร์ และความเป็นผลึก (Degree of crystallinity) พอลิแลคติกแอซิดไม่ละลายน้ำ แอลกอฮอล์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่แทนที่ เช่น เฮปเทน (Heptane) และ เฮกเซน (Hexane)

ตัวทำละลายที่ดีที่สุดสำหรับ Poly(L-lactic acid) (PLLA) นั้นได้แก่ ตัวทำละลายอินทรีย์ในกลุ่มคลอรีเนตหรือฟลูออรีเนต (Chlorinated or fluorinated organic solvents) ไดออกเซน (Dioxane) ไดออกโซเลน (Dioxolane) และฟูเรน (Furane) [3]

#### 2. สมบัติทางกายภาพและทางกล

พอลิแลคติกแอซิดมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.25 ซึ่งพอลิแลคติกแอซิดที่ไม่ผ่านการดึงยึด (Unoriented PLA) จะมีความเปราะ (brittle) มาก แต่จะมีความคงรูป (Stiffness) และมีความแข็งแรง (Strength) สูง แต่เมื่อนำไปผ่านการดึงยึด (Oriented) พบว่าจะมีสมบัติที่คล้ายพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเรต (PET) แต่จะดีกว่าพอลิสไตรีนที่ผ่านการดึงยึด (Oriented PS) นอกจากนี้มอดูลัสแรงดึง และแรงดัด (Tensile and flexural modulus) ของ PLA มีค่าสูงกว่า HDPE PP และ PS แต่ความทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และการยืดที่จุดแตกหัก (Elongation at break) มีค่า



ต่ำกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ สมบัติทางกายภาพของพอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านการดึงยืดและไม่ผ่านการดึงยืด แสดงดังตารางที่ 1 [1]

**ตารางที่ 1** สมบัติเชิงกล (mechanical properties) ของพอลิแลคติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลสูง [1]

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

### 3. สมบัติทางความร้อน

พอลิแลคติกแอซิดมีอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน ( $T_g$ ) และอุณหภูมิหลอมเหลว ( $T_m$ ) ที่ค่อนข้างสูงกว่าเทอร์โมพลาสติกโดยทั่วไป ซึ่งค่า  $T_g$  จะขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลรวมถึงอัตราส่วนระหว่างอีแนนซีโอเมอร์ โดยพบว่า  $T_g$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล การผสมแอล-อีแนนซีโอเมอร์เข้ากับดี-อีแนนซีโอเมอร์ทำให้  $T_g$  มีแนวโน้มลดลง เมื่ออัตราส่วนระหว่างแอลและดีใกล้เคียงกันมากขึ้น เช่น อัตราส่วนระหว่างแอลต่อดีเป็น 50:50  $T_g$  จะมีแนวโน้มลดลงมากที่สุด [2] โดยจากงานวิจัยพบว่า PLA จะมี  $T_g$  ประมาณ 55–70 °C และ  $T_m$  อยู่ที่ประมาณ 140-160 °C อุณหภูมิหลอมเหลว ( $T_m$ ) ของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์เชิงแสงของพอลิเมอร์ด้วยเช่นกัน อุณหภูมิหลอมเหลวที่สูงที่สุดที่พบทั้งใน PLLA และ PDLA (พอลิแลคติกแอซิดที่มีความบริสุทธิ์สูง) มีค่าประมาณ 180 °C และมีค่าเอนทัลปีในช่วง 40-50 J/g ส่วนอุณหภูมิหลอมเหลวจะมีค่าลดลง หากในโครงสร้างมีปริมาณของดี-แลคไทด์เป็นองค์ประกอบเพิ่มขึ้น โดยอุณหภูมิหลอมเหลวลดลงได้มากถึง 50 °C [1, 3]

### 4. สมบัติการซึมผ่านแก๊สและของเหลว (Barrier properties)

สมบัติด้านการซึมผ่านของก๊าซและของเหลวของพอลิแลคติกแอซิดมีค่าที่ใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ทั่วไปที่นำมาใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น พอลิเอทิลีนเทอเรพทาเลต (PET) หรือ พอลิสไตรีน (PS) ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเจน และไนโตรเจนของ PLA มีค่าต่ำกว่า PS แต่มากกว่า PET ส่วนการซึมผ่านของไอน้ำมีค่าใกล้เคียงกัน ดังตารางที่ 2 นอกจากนี้ PLA

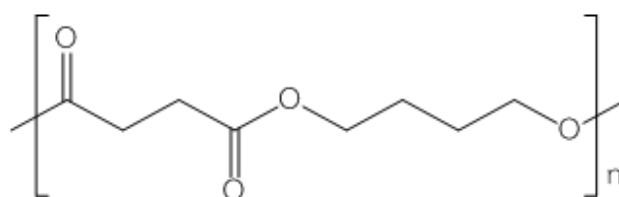
ยังสามารถป้องกันการแพร่ผ่านของกลิ่นได้อีกด้วย ซึ่งพิจารณาได้จากสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านของสารประกอบอินทรีย์ เช่น เอทิลอะซิเตท และ ดี-ไลโมนีน พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต [3, 4]

**ตารางที่ 2** ค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของไอน้ำของ polyethylene terephthalate (PET), oriented Polystyrene (OPS) และ oriented Polylactic acid (OPAL) [4]

ตัวอย่าง	ความหนา (มม.)	สัมประสิทธิ์การซึมผ่าน [กก./ม./ (ม <sup>2</sup> /วินาที/ปาสคาล)]
PET	18	$2.82 \times 10^{-15} \pm 1.50 \times 10^{-17}$
OPS	18	$4.18 \times 10^{-15} \pm 2.07 \times 10^{-17}$
OPLA	20	$1.34 \times 10^{-14} \pm 3.61 \times 10^{-17}$

## 2.2 ความรู้เกี่ยวกับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate : PBS)

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate, PBS) เป็นเทอร์โมพลาสติก aliphatic polyester ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ มีลักษณะทางกายภาพเป็นเรซินสีขาวขุ่น มีความยืดหยุ่น (flexibility) และมีความสามารถในการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์สูง มีสมบัติเทียบเท่ากับ Polypropylene ซึ่ง PBS ประกอบด้วยหน่วยพอลิเมอไรซ์ของบิวทิลีนซัคซิเนต (butylene succinate) โดยมีหน่วยซ้ำเป็น  $C_8H_{12}O_4$  มีโครงสร้างเป็นโซ่ตรงและมีหมู่เอสเทอร์เป็นองค์ประกอบ แสดงดังรูปที่ 5 ทำให้ PBS มีอุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature) และความเป็นผลึกสูง ทนความร้อนได้ถึง 200 °C มีคุณสมบัติเชิงกลคล้ายคลึงกับพอลิเอทิลีนและมีความแข็งแรงมากกว่า PLA จึงนิยมใช้ผสมกันเพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลและลดต้นทุนในการผลิต [1-7]

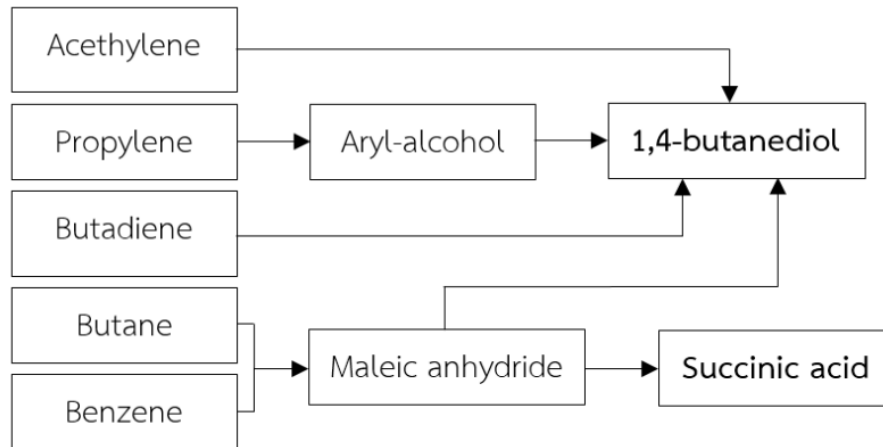


รูปที่ 5 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ PBS [6]

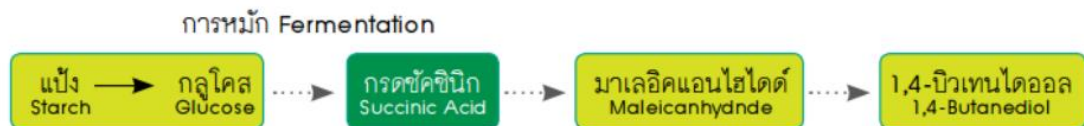
### 2.2.1 การผลิตพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

ในช่วงแรก สารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิต PBS ได้แก่ กรดซัคซินิก (Succinic acid) และ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแหล่งปิโตรเคมี ซึ่งทำให้ PBS มีอัตราการสลายตัวช้ากว่าพลาสติกชีวภาพทั่วไป ในเวลาต่อมา มีการพัฒนาวิธีการผลิต PBS โดยอาศัยสารตั้งต้น

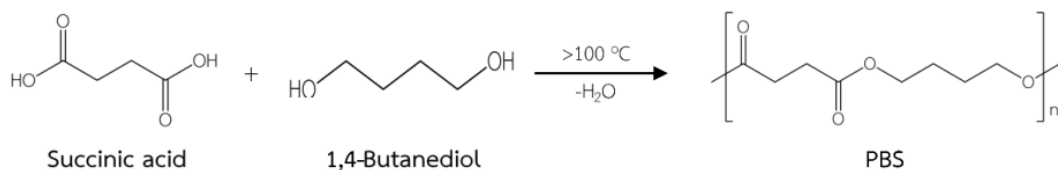
ที่ผลิตมาจากวัตถุดิบทางธรรมชาติ เช่น อ้อย แป้งมันสำปะหลัง เป็นต้น ซึ่งการใช้วัตถุดิบเหล่านี้มีข้อดีคือ ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ช่วยลดต้นทุนการผลิตเม็ดพลาสติก มีความเหมาะสมที่จะนำไปใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ ฟิ์มห่ออาหาร หรือสิ่งทอ เป็นต้น [5]



รูปที่ 6 การเตรียมมอนอเมอร์จากผลิตภัณฑ์ทางปิโตรเคมี [5]



รูปที่ 7 กระบวนการเตรียมมอนอเมอร์ตั้งต้นจากกระบวนการหมักวัตถุดิบจากธรรมชาติ[7]



รูปที่ 8 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ PBS [5]

### 2.2.2 สมบัติของ PBS

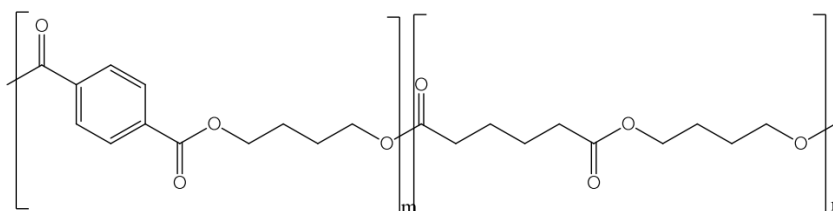
PBS เป็นเทอร์โมพลาสติก มีสีขาว มีความหนาแน่น 1.23 g/cm<sup>3</sup> ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นของ PLA และมี T<sub>g</sub> ต่ำมาก (ประมาณ -30 องศาเซลเซียส) โดยทั่วไปแล้ว PBS มีสมบัติเชิงกล ความยืดหยุ่นสูง ความเป็นผลึกสูง และทนความร้อนได้สูง อีกทั้งยังย่อยสลายได้ดีอีกด้วย

### 2.2.3.ความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradability)

การย่อยสลายของ PBS จะเกิดผ่านกระบวนการสลายตัวด้วยน้ำ (Hydro-biodegradable) โดยผ่านกลไกของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ตรงบริเวณพันธะเอสเทอร์ เพื่อย่อยสลายให้น้ำหนักโมเลกุลและสายโซ่สั้นลง จากนั้นจะย่อยสลายต่อโดยใช้จุลินทรีย์ต่างๆ [5, 6] เช่น *Amycolatopsis sp.* HT-6, *Penicillium sp.* สายพันธุ์ 14-3, *Microbispora rosea*, *Excelsopora japonica* และ *E.viridilutea* เป็นต้น [7]

### 2.3 ความรู้เกี่ยวกับพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรพทาเลต (Polybutylene adipate-co-terephthalate : PBAT)

Polybutylene Adipate-co-Terephthalate หรือ PBAT เป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้จากผลิตภัณฑ์จากแหล่งปิโตรเคมี แต่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ และเนื่องจาก PBAT เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์และวงอะโรมาติกเป็นองค์ประกอบบนสายสายโซ่หลัก (Synthetic aliphatic-aromatic polyester) ดังรูปที่ 9 ทำให้มีความแข็งแรง เหนียว ขึ้นรูปได้ง่าย และมีความยืดหยุ่นสูง ซึ่งมีสมบัติคล้ายคลึงกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene : LDPE) ดังนั้นในปัจจุบันจึงนิยมนำ PBAT มาประยุกต์ใช้งานในด้านการผลิตฟิล์มประเภทต่างๆ ทั้งฟิล์มห่ออาหาร ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ ฟิล์มทางการแพทย์ เป็นต้น แต่ต้นทุนการผลิต PBAT ยังมีราคาสูง จึงนิยมผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เช่น เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (Thermoplastic starch : TPS), พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid : PLA), พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate) : PBS) ซึ่งนอกจากจะช่วยลดต้นทุนการผลิตแล้วยังช่วยปรับปรุงสมบัติของพลาสติกเชิงประกอบให้ดียิ่งขึ้น [8]



รูปที่ 9 สูตรโครงสร้างของ PBAT [8]

พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรพทาเลต (Polybutylene adipate-co-terephthalate, PBAT) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีเมื่อเทียบกับ PLA เนื่องจาก PLA สังเคราะห์จากวัตถุดิบทางธรรมชาติ มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature : Tg) สูงถึง 50-

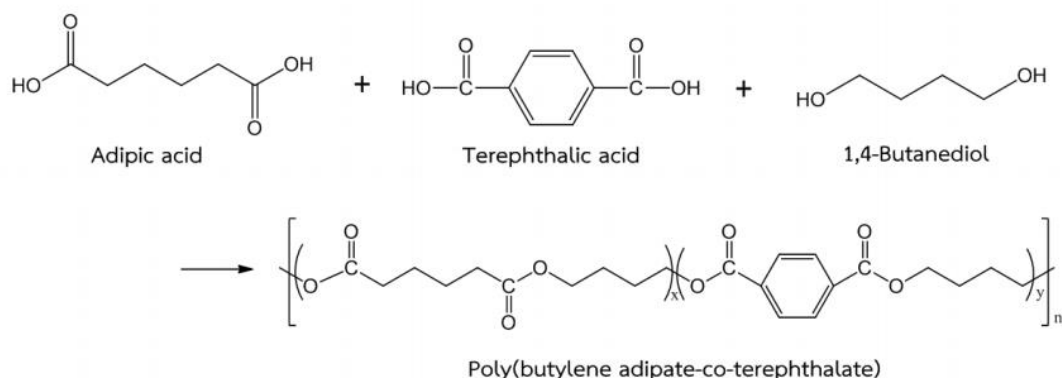
60 °C จึงเปราะ แตกหักง่าย ทำให้ขึ้นรูปด้วยกระบวนการต่างๆ ยาก ดังนั้นจึงสามารถปรับปรุงสมบัติของ PLA ได้โดยการเติมพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น PBAT จะช่วยเพิ่มความยืดหยุ่น (Ductility) และความเหนียว (Toughness) ให้กับ PLA [4] ดังวิจัยของ J. Ren และคณะ ได้ศึกษาผลของการเติม PBAT ลงใน PLA/TPS พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีความยืดหยุ่นมากขึ้นเมื่อเพิ่ม PBAT และการเพิ่มปริมาณ PBAT ยังช่วยลดอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLA ลงด้วย ต่อมาได้มีการเปรียบเทียบผลของการเติม PBAT, PBS และ PBSA ลงใน PLA สำหรับผลิตฟิล์มบรรจุภัณฑ์ด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูป (Blow film) ที่ความเร็วรอบสกรู 35 rpm ภายใต้วงอุณหภูมิ 160-190 °C พบว่าที่อัตราส่วนผสม PLA/PBAT ปริมาณ 60/40 wt% ให้ค่า Modulus สูงถึง 1,382.3 MPa และค่า Tensile strength at break เท่ากับ 22.3 MPa แสดงให้เห็นว่า PBAT มีสมบัติเชิงกลที่ดี ดังตารางที่ 3 และสามารถปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ได้ด้วย ซึ่งพอลิเมอร์เชิงประกอบ PLA/PBAT มีการผลิตในเชิงการค้าแล้ว เช่น Ecovio® ของ BASF เป็นต้น [8]

**ตารางที่ 3** เปรียบเทียบสมบัติทั่วไปของ PLA PBAT PBS และ PHBV [8]

Properties	PLA	PBAT	PBS	PHBV
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.24	1.25	1.26	1.24
MFR (g/10min)	4-8	2.7-4.9	1-3	1.2-2.5
Melting temperature (°C)	150-160	110-120	114	170-175
Tensile strength at break (MPa)	53	-	62	-
Tensile modulus	3.5 GPa	-	470 MPa	1.4 GPa
Tensile elongation (%)	60	560/71	660	2.28
Tensile yield strength (MPa)	60	35/44	31	33
Notched izod impact (KJ/m)	1.28x10 <sup>-3</sup>	-	24	7.5

### 2.3.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์ทีลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลต

PBAT สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation polymerization) ของมอนอเมอร์ 3 ชนิด คือ Terephthalic acid, Adipic acid และ 1,4-Butanediol ซึ่งมอนอเมอร์ทั้ง 3 ชนิดนี้สามารถ สังเคราะห์ได้จากผลิตภัณฑ์จากแหล่งปิโตรเคมีเป็นส่วนใหญ่ [8]



รูปที่ 10 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ PBAT [8]

## 2.4 พอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer blend)

พอลิเมอร์เบลนด์ [9] คือ การนำพอลิเมอร์ตั้งแต่สองชนิดขึ้นมาผสมกันกลายเป็นพอลิเมอร์ชนิดใหม่ซึ่งอาจจะเป็นเนื้อเดียวหรือเนื้อผสมก็ได้ โดยปัจจัยหลักของการเบลนด์คือความเข้ากันได้ (compatibilization) หรือการผสมเข้ากันในระดับโมเลกุลที่สามารถสังเกตได้จากลักษณะทางสัณฐานวิทยา แบ่งออกเป็น 3 ลักษณะ คือ

1. พอลิเมอร์เบลนด์ที่เข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ (Miscible blend) เป็นพอลิเมอร์ที่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล เนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์สูง (พันธะไฮโดรเจน) หรือเกิดผลิกร่วมกัน พอลิเมอร์ชนิดใหม่จะมีสมบัติผสมผสานของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม ซึ่งสมบัติต่างๆจะขึ้นกับอัตราส่วนการเบลนด์ และพอลิเมอร์ชนิดนี้จะแสดงค่า Tg เพียงค่าเดียว

2. พอลิเมอร์เบลนด์ที่เข้ากันได้บางส่วน (Partly compatible blend) เกิดจากการที่พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันมีความแตกต่างทางด้านเคมีและฟิสิกส์จึงทำให้เกิดการแยกเฟส โดยพอลิเมอร์ที่มีปริมาณที่มากกว่าจะเป็นเฟสต่อเนื่อง (Continuous matrix phase) ซึ่งจะแสดงสมบัติที่เด่นกว่าพอลิเมอร์ที่มีปริมาณน้อยกว่าซึ่งเป็นเฟสกระจาย (Dispersed phase) สมบัติของพอลิเมอร์ชนิดนี้ขึ้นกับการกระจายตัวและแรงยึดเหนี่ยว หากมีการกระจายตัวและแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันดีก็จะทำให้สมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ดีขึ้น แต่หากเฟสกระจายมีอนุภาคใหญ่และกระจายตัวไม่สม่ำเสมอจะทำให้สมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ไม่ดี

3. พอลิเมอร์เบลนด์ที่เข้ากันไม่ได้ (Incompatible blend) เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดการแยกเฟสกันของพอลิเมอร์แต่ละชนิดอย่างชัดเจนเนื่องจากมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสต่ำ ทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีสมบัติด้อย เช่น มีสมบัติเชิงกลแย่งลง



## 2.5 สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer)

เนื่องจากพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์เข้าด้วยกันมีความแตกต่างของสมบัติทางเคมีทำให้เกิดการแยกเฟสกัน ส่งผลให้สมบัติเชิงกลด้อยลงจึงมีงานวิจัยการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้มาดัดแปลงโมเลกุลของพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันที่เข้ากันได้กับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งทำให้เกิด “รีแอกตีฟเบลนด์” ซึ่งจะสามารถปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ให้ดีขึ้น ซึ่งสารเพิ่มความเข้ากันได้ คือ สารเคมีที่เติมลงไป ในพอลิเมอร์เบลนด์เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้โดยเกิดอันตรกิริยาระหว่างเฟส ซึ่งทำหน้าที่คล้ายสารลดแรงตึงผิว ซึ่งโมเลกุลของสารเคมีนี้ประกอบไปด้วยส่วนประกอบทางเคมีที่คล้ายกับพอลิเมอร์ที่จะนำมาเบลนด์ด้วย ซึ่งสามารถเตรียมได้หลายวิธีเช่น การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์แบบบล็อกหรือแบบกราฟต์ [9]

## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พอลิแลคติกแอซิด Polylactic acid (PLA) เป็นพอลิเมอร์ทางชีวภาพชนิดกิ่งผลึกที่มีสมบัติเด่นในด้านความใสความแข็ง (rigidity) และสามารถแตกสลายทางชีวภาพได้ (biodegradability) จึงได้รับความสนใจในการพัฒนาเพื่อนำมาใช้ในงานในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์อย่างกว้างขวาง [2] อีกทั้งพอลิแลคติกแอซิดชนิดโครงสร้างสามมิติ (stereo structure) แบบ L หรือ PLLA มีอัตราการแปรรูป (conversion) ที่สูงจึงทำให้การผลิตเชิงพาณิชย์เป็นไปได้ อย่างไรก็ตามการนำพอลิแลคติกแอซิดมีข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน เช่น ด้านความแข็งเปราะที่อุณหภูมิบรรยากาศปกติ ความยากในขึ้นรูปด้วยความร้อนและความสามารถในการทนทานต่อความร้อนที่ต่ำ [10] การทนทานความร้อนที่ต่ำของพอลิแลคติกแอซิดนั้นเป็นผลมาจากการที่พอลิเมอร์ชนิดนี้มีอัตราการเกิดผลึกช้า ทำให้ปริมาณผลึก (crystallinity) น้อยสมบัติทางความร้อนจึงถูกกำหนดโดยอุณหภูมิแข็งคล้ายแก้ว หรือ glass transition temperature (Tg) เป็นหลัก ซึ่งคล้ายกับในพอลิเมอร์อสัณฐาน [11] ทั้งนี้อุณหภูมิแข็งคล้ายแก้วสำหรับพอลิแลคติกแอซิดค่อนข้างต่ำที่ประมาณ 56 °C ซึ่งจำกัดการใช้งานของวัสดุชนิดนี้ที่อุณหภูมิดังกล่าว การปรับปรุงสมบัติการทนทานต่อความร้อนเพื่อให้สามารถนำพอลิแลคติกแอซิดมาใช้งานที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นได้รับการสนใจศึกษาอย่างแพร่หลายในงานวิจัยก่อนหน้านี้ ซึ่งหนึ่งในวิธีนั้นคือนำ PLA มาเบลนด์เข้ากับพอลิเมอร์ที่มีอัตราการตกผลึกที่เร็วกว่า เช่น พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly(butylene succinate), PBS) นอกจากนี้ PBS ยังช่วยปรับปรุงสมบัติด้วยอื่นๆของ PLA ได้เช่นเดียวกัน ดังการทบทวนวรรณกรรมต่อไปนี้

Liu X. และคณะ [12] ศึกษาสมบัติทางความร้อนและสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด (poly(lactic acid, PLA) กับพอลิเอทิลีนบิวทิลีนซัคซิเนต (poly(ethylene



/butylene succinate, Bionolle) โดยศึกษาผลของปริมาณ Bionolle ที่ 5-50 wt% โดยในสัดส่วนที่ผสมนี้ พอลิเมอร์ผสมไม่สามารถเข้ากันได้ (immiscible blend) อย่างไรก็ตาม Bionolle ส่งผลให้การเกิดผลึกของ PLA เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มยืด (biaxial stretch film) ของพอลิเมอร์ผสม มีการยืดตัวที่ดีขึ้น และมีสมบัติเชิงกลสูงขึ้น

Park J. W. และ Im S. S. [13] ศึกษาพฤติกรรมและโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly(butylene succinate), PBS) โดยศึกษาที่ปริมาณ PBS 0-70 wt% ในพอลิเมอร์ผสม จากการศึกษาสมบัติทางความร้อน พบว่า ค่า  $T_g$  ของพอลิเมอร์ผสมแสดงให้เห็นถึงค่า  $T_g$  ของ PLA ซึ่งค่า  $T_g$  นี้ลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ PBS เพิ่มขึ้น โดยที่  $T_m$  ของพอลิเมอร์ผสมประกอบด้วยค่า  $T_m$  ของ PLA และ PBS ที่เห็นได้อย่างชัดเจน ซึ่งค่า  $T_m$  ของพอลิเมอร์ผสม มีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ PBS จากการศึกษาความเข้ากันได้โดยใช้ทฤษฎีของ Flory-Huggins พบว่าค่า  $T_g$  และ  $T_m$  ที่ลดลงในพอลิเมอร์ผสมนั้น เป็นผลมาจากการยึดเกาะกัน (interaction) ระหว่าง PLA และ PBS โดยที่ PBS สามารถเกิดผลึกได้ง่ายกว่าในพอลิเมอร์ผสม และสามารถส่งผลให้ PLA ในพอลิเมอร์ผสมเกิดผลึกได้ดีขึ้น เมื่อศึกษาโครงสร้างผลึกโดยอาศัย WAXD, SAXD และ polarized microscope พบว่า โครงสร้างผลึกของพอลิเมอร์ผสม มีลักษณะเป็น interlamellar โดยที่ปริมาณของ PBS ต่ำกว่า 30 wt% จะพบโครงสร้างผลึก (spherulite) ขนาดเล็กและสม่ำเสมอในพอลิเมอร์ผสม และขนาดของ spherulite จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PBS เพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่อปริมาณของ PBS มากกว่า 40 wt% จะส่งผลให้เกิดการแยกเฟสของการเกิดผลึกในพอลิเมอร์ผสมขึ้น

Wu D. และคณะ [14] ศึกษาสมบัติการยึดเกาะระหว่างโมเลกุล (interfacial properties) การยืดหยุ่น (viscoelasticity) และสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ PLA โดยมีสัดส่วนของ PLA ที่ 20-80 wt% จากการศึกษาพบว่า พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดไม่เข้ากัน (incompatible polymer) จากลักษณะโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ผสม จะเห็นการแยกเฟสอย่างชัดเจน (immiscible phase morphology) เมื่อปริมาณ PBS เป็นโครงสร้างหลัก (matrix) โดยโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะเป็นแบบ co-continuous region เมื่อปริมาณ PLA น้อยกว่า 50 wt% จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมนี้ พบว่า PLA ไม่ส่งผลต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกและการหลอมเหลวของ PBS ในขณะที่ PBS จะส่งผลต่อพฤติกรรมของการเกิดผลึกแบบเย็น (cold crystallization) ของ PLA

Zhang K. และคณะ [15] ศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA, PBS และ พอลิไฮดรอกซีบิวทิเรตโคไฮดรอกซีวาลิเรต (poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), PHBV) โดยปรับ

อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสมที่ 10, 30 และ 60 wt% ของ PLA, PBS หรือ PHBV จากการศึกษพบว่า ความยืดหยุ่น (flexibility) และการทนต่อแรงกระแทก (impact strength) ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเมื่อ PBS และ PHBV เป็นโครงสร้างรอง (minor phase) โดยที่ความแข็ง (stiffness) และความเหนียว (toughness) ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นเมื่อ PHBV เป็นโครงสร้างหลัก (matrix) จากการศึกษาด้วยเทคนิค DMA พบว่า PHBV และ PLA ในพอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้ ซึ่ง PHBV จะส่งผลให้การเกิดผลึกของ PLA และ PBS เพิ่มขึ้น ในขณะที่ PLA และ PBS จะหน่วงการเกิดผลึกของ PHBV และการทนต่อความร้อนของ PLA ดีขึ้นจากการผสมกับ PHBV และ PBS โดยอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม PHBV/PLA/PBS ที่ 60/30/10 เป็นอัตราส่วนที่ให้สมบัติเชิงกลและการทนต่อความร้อนที่ดีที่สุด

Supthanyakul R. และคณะ [16] ได้ศึกษา random poly(butylene succinate-co-lactic acid) (rPBSL) ที่ทำหน้าที่เป็นทั้ง compatibilizer, plasticizer, และช่วยปรับปรุงให้ฟิล์มใสขึ้น พบว่า PLA/PBS (80/20% wt) ที่ผสม rPBSL (3–5 phr) จะส่งผลให้ฟิล์มที่ได้แสดงพื้นผิวที่เรียบ มีความเข้ากันได้ และใสขึ้น นอกจากนี้พบว่า T<sub>g</sub> มีค่าลดลง (จาก 52 °C เป็น 43 °C) และการยึดตัวที่จุดขาดเพิ่มขึ้นสี่เท่า ซึ่งยืนยันถึงความเป็นพลาสติกไซเซอร์ และยังพบการลดลงของ T<sub>c</sub> (จาก 103 °C เป็น 85 °C) และการเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกและอัตราการเติบโตของ spherulite ที่กระจายตัวเป็นเนื้อเดียวกัน แสดงให้เห็นว่า rPBSL จะปรับสมดุลของโดเมนผลึกและโดเมนอสัณฐาน และทำให้ spherulites เกิดอย่างรวดเร็วและมีขนาดเล็ก ดังนั้น rPBSL จึงทำหน้าที่เป็น multi-functional additive สำหรับ PLA/PBS blend

Supthanyakul R. และคณะ [17] ศึกษาผลของ PLLA-b-PBS-b-PLLA triblock copolymer ที่ทำหน้าที่เป็น multi-functional additive (เป็น compatibilizer, plasticizer, และ nucleating agent) สำหรับการปรับปรุง PLA/PBS blend ซึ่งที่สัดส่วน PLA/PBS (80/20 wt%) จะทำให้ฟิล์มที่บดแสง การเพิ่ม PLLA-b-PBS-b-PLLA จะส่งผลต่อพฤติกรรมการตกผลึกและสมบัติเชิงกลเป็นอย่างมาก โดยอัตราส่วนระหว่างความยาวของบล็อก PLLA และ PBS และปริมาณที่เหมาะสมสำหรับ PLA/PBS คือ PLLA40-b-PBS28-b-PLLA40 ที่ 3 phr ซึ่งจะส่งผลให้ T<sub>g</sub> ลดลง (จาก 50 °C ไปเป็น ~20 °C) รวมทั้งเพิ่มการยึดตัวที่จุดขาดเป็นสองเท่า และในขณะนั้น การตกผลึกอย่างรวดเร็วของ PBS และ PLA ส่งผลให้เพิ่มความใสของ blend film ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

นอกจากนี้ยังมีการรายงานเกี่ยวกับพอลิเมอร์เบลดระหว่าง PBS กับพอลิเมอร์อื่นๆ ซึ่งได้ทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ดังการศึกษาต่อไปนี้

Zheng L. และคณะ [18] ทำการศึกษาการเชื่อมโยงโมเลกุล สมบัติทางความร้อน สมบัติทางกล และการแตกสลายได้ของโคพอลิเมอร์ระหว่าง PBS และ พอลิพรอพิลีนซัคซิเนต (poly(1,2-propylene succinate) โดยศึกษาผลของสัดส่วนโดยโมล (molar ratio) ระหว่าง ไดไอโซไซยานต (hexamethylene diisocyanate, HDI) กับ พอลิเอสเทอร์ไดออล (polyester-diols) โดยทำการเตรียมตัวอย่างเป็นแผ่นฟิล์ม จากการศึกษา พบว่า ปริมาณ HDI ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น และสมบัติเชิงกลในด้านความแข็งแรงดึง (tensile strength) และการทนต่อการดัดงอ (flexural strength) เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณ HDI ที่เพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เกิดการขัดขวางการเกิดผลึกของโคพอลิเมอร์ ในขณะที่การแตกสลายได้ทางชีวภาพด้วยเอนไซม์ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลและความเป็นผลึก

Kim H. และคณะ [19] ศึกษาการปรับปรุงสมบัติการยึดเกาะ (interfacial adhesion) สมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของ PBS โดยการใช้สารเติมแต่งที่มาจากธรรมชาติ ในการศึกษาครั้งนี้เป็นการเติมผงไม้และผงไม้เพื่อใช้ในการเสริมแรงที่ปริมาณ 30 wt% การศึกษาครั้งนี้ใช้มาลิกแอนไฮไดรด์กราฟพอลิพรอพิลีน (maleic anhydride-grafted polypropylene, MAPP) พอลิสไตรีนเอทิลีนบิวทิลีนกราฟพอลิพรอพิลีน (poly(styrene-b-ethylene-co-butylene-b-styrene) triblock copolymer grafted maleic anhydride (SEBS-g-MA) ปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างพอลิเมอร์และสารเติมแต่งที่ใช้ นอกจากนี้ทำการกราฟ PBS และ PLA ด้วย maleic anhydride (PBS-MA, PLA-MA) ด้วย ผลการศึกษา พบว่า การใช้ maleic anhydride เป็นสารช่วยผสม (compatibilizing agent) สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลและอุณหภูมิการอ่อนตัว (heat deflection temperature, HDT) ของ PBS โดยเฉพาะเมื่อใช้ PBS-MA และ PLA-MA เป็นสารช่วยผสม ซึ่งเป็นผลจากการเกิดหมู่ C=O และการเพิ่มการยึดเกาะระหว่าง PBS กับผงไม้และผงไม้ โดยที่ผงไม้จะให้สมบัติเชิงกลที่สูงกว่าผงไม้

โดยทั่วไปขั้นตอนสำคัญในการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ชนิดกึ่งผลึกมี 2 ขั้นตอนด้วยกันคือ 1. Nucleation หรือขั้นตอนการก่อตัวของนิวเคลียส และ 2. Crystal growth หรือขั้นตอนการเติบโตของผลึกการใช้สารเติมแต่งชนิดผงที่เป็นของแข็งเช่น talc sodium stearate calcium lactate, clay [20-22] หรือ PBS [10] พบว่าช่วยเพิ่มจำนวนเกิดนิวเคลียสของผลึกแบบ heterogeneous nucleation ได้ โดยสารดังกล่าวทำหน้าที่เป็น nucleating agent ในขณะที่อยู่ในสภาวะหลอมเหลว ในระหว่างการบวนการขึ้นรูปด้วยความร้อนและขณะเย็นตัวด้วย ทำให้ได้สมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น ทั้งยังช่วยเพิ่มความหนืด (viscosity) และความแข็งแรงของพอลิเมอร์ขณะหลอมเหลว (melt strength)

สูงขึ้น ทำให้ความสามารถการขึ้นรูปทางความร้อนที่ต้องอาศัยการดึง (เช่น Blown film extrusion) ดีขึ้น

สำหรับการผลิตฟิล์มงานทางด้านบรรจุภัณฑ์อาหารที่ทนความร้อนจะเน้นการพัฒนาสูตรพอลิเมอร์ผสมของ PLA เพื่อให้ขึ้นรูปด้วยความร้อนด้วยเทคนิคการเป่าฟิล์มได้ และเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีความเป็นผลึกสูง โดยเน้นให้ได้ผลึกขนาดเล็กและมีปริมาณมากคือการมุ่งเน้นที่จะพัฒนาสูตรพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ PBS โดยจะทำหน้าที่เป็น nucleating agent โดยอาศัยขนาดที่เล็กของ PBS ที่เกิดขึ้นก่อนซึ่งมีพื้นที่ผิวในการก่อผลึกมากจะช่วยกระตุ้นให้การริเริ่มการก่อผลึกของ PLA เร็วขึ้น และเพิ่มจำนวนนิวเคลียสให้มากขึ้นอย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้ผลึกมีขนาดเล็ก ซึ่งจะช่วยให้รักษาความใสของ PLA ไว้ได้ นอกจากนี้คาดว่าจะช่วยลดอุณหภูมิการก่อผลึกเย็น (cold crystallization temperature, Tcc) ทำให้การเกิดผลึกเกิดขึ้นได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

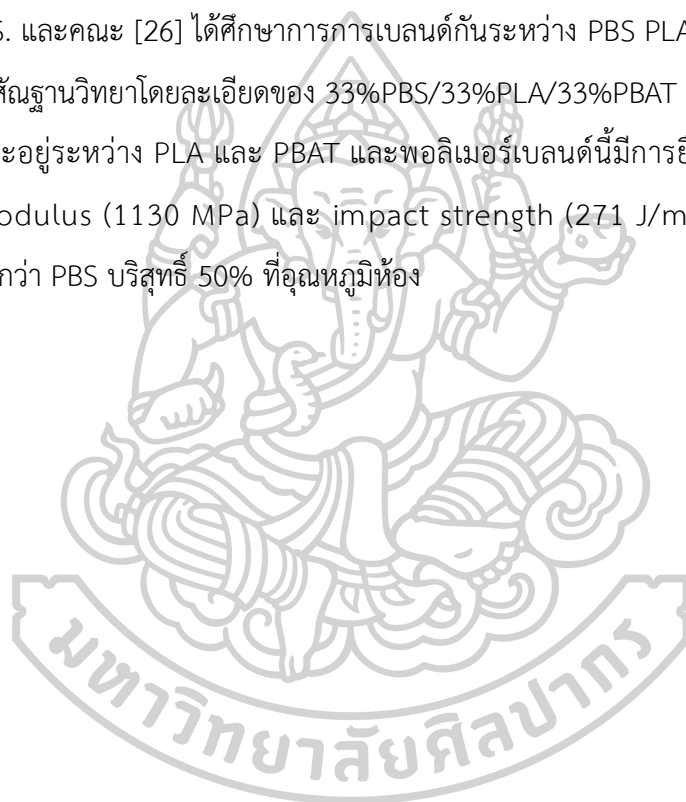
สำหรับการปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ มักมีการนำเทคโนโลยีรีแอกตีฟเบลนด์มาใช้ ซึ่งใช้สารริเริ่มปฏิกิริยาที่เป็นเปอร์ออกไซด์ร่วมกับ chain extender เพื่อเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ดังกล่าวต่อไป

Srimalanon P. และคณะ [23] ศึกษาการเตรียม In situ PBS/PLA compatibilized reactive blends โดยเติม DCP เป็น initiator ในปริมาณน้อยๆ (0-0.5 pph) ผ่านการหลอมผสม melt blending จากการศึกษาพบว่าความเหนียว (toughness) ของ PLA เพิ่มขึ้นตามปริมาณ PBS ที่เพิ่มขึ้น และพฤติกรรมการแตกหักของ PLA เปลี่ยนจาก brittle ไปเป็นแบบ ductile ซึ่งการเติม DCP จะช่วยเพิ่ม elongation at break และ tensile toughness ของวัสดุได้อย่างเด่นชัด โดยปริมาณ DCP ที่เหมาะสมคือ 0.2 pph เนื่องจากทำให้ storage modulus และ complex viscosity ของส่วน PBS/PLA เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเติม DCP ไม่ส่งผลต่อ surface color ของ PBS/PLA อีกด้วย

Adrar S. และคณะ [24] ได้ทำการเตรียม PLA/PBAT blend ในสัดส่วนที่แตกต่างกันโดยการผสมแบบหลอม และใช้ multifunctional epoxy oligomers เป็นสาร compatibilizer ซึ่งในระหว่างการผสมแบบรีแอกตีฟ compatibilizer จะสามารถทำปฏิกิริยากับสายโซ่ PLA และ PBAT เพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นในการหลอม ความเหนียว และความเข้ากันได้ นอกจากนี้การเติม compatibilizer ยังช่วยปรับปรุงความต้านทานแรงดึงและ impact toughness ของ PLA/PBAT ได้อีกด้วย ส่วนการยึดตัวที่จุดขาดและ notched impact strength ของพอลิเมอร์เบลนด์มีค่าเป็น 75.3 และ 12.3 เท่าของ neat PLA

Boonprasertpoh A. และคณะ [25] ได้ทำการศึกษาสมบัติรีโอโลยี, ลักษณะสัณฐานวิทยา และสมบัติเชิงกลของ PBS/PBAT ที่ผ่านการหลอมผสม ภาพ SEM แสดงให้เห็นถึงการแยกเฟสของ PBS และ PBAT โดย PBS90-PBS70 จะพบองค์ประกอบทรงกลมกระจายตัวอยู่ ส่วน PBS30-PBS10 พบอนุภาคทรงกลมและช่องว่าง (cavity) ในขณะที่ PBS60-PBS40 แสดง co-continuous morphology ผลการทดสอบรีโอโลยีพบว่า Storage modulus ( $G'$ ), Loss modulus ( $G''$ ) และ Complex viscosity ( $\eta^*$ ) ของ PBS/PBAT แสดงแนวโน้มที่เหมือนกัน นอกจากนี้ลักษณะสัณฐานวิทยายังส่งผลต่อพฤติกรรมการดึงยืดของ PBS/PBAT

Ravati S. และคณะ [26] ได้ศึกษาการการเบลนด์กันระหว่าง PBS PLA และ PBAT ซึ่งจากการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาโดยละเอียดของ 33%PBS/33%PLA/33%PBAT พบว่ามีความต่อเนื่องกันสูง ซึ่ง PBS จะอยู่ระหว่าง PLA และ PBAT และพอลิเมอร์เบลนด์นี้มีการยึดตัวที่จุดขาด (567%), Young's modulus (1130 MPa) และ impact strength (271 J/m) ที่สูง และมี storage modulus สูงกว่า PBS บริสุทธิ์ 50% ที่อุณหภูมิห้อง

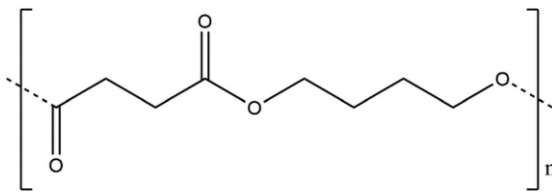




### บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

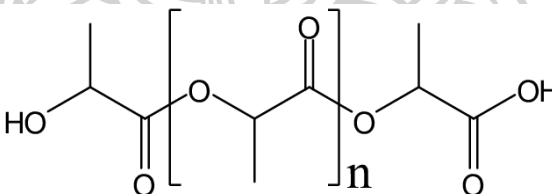
#### 3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate, PBS) เกรด BioPBS™ FZ91PM จากบริษัท PTT MCC Biochem จำกัด ความหนาแน่น 1.26 g/cm<sup>3</sup> มีค่า Melt flow rate (MFR) เท่ากับ 5 g/10min (190 °C, 2.16 kg) [27]



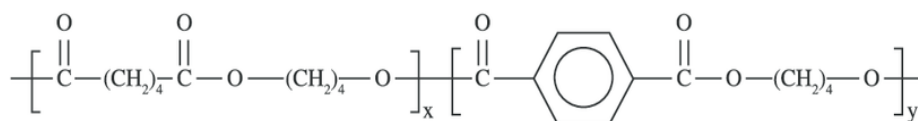
รูปที่ 11 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต [28]

3.1.2 พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) เกรด Ingeo™ Biopolymer 4043D จากบริษัท เนเชอร์เวิร์คส์ เอเชีย แปซิฟิก จำกัด ความหนาแน่น 1.24 g/cm<sup>3</sup> มีค่า Melt flow rate (MFR) เท่ากับ 6 g/10min (210 °C, 2.16 kg) [29]



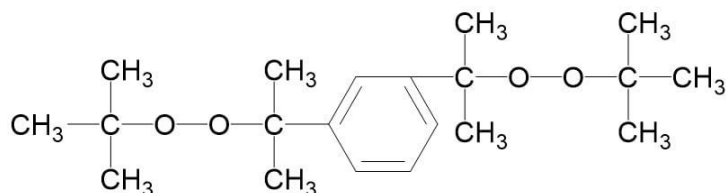
รูปที่ 12 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด [30]

3.1.3 พอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต (Polybutylene adipate-co-terephthalate, PBAT) เกรด Ecoflex® F Blend C1200 จากบริษัท BASF chemical จำกัด ความหนาแน่น 1.25-1.27 g/cm<sup>3</sup> มีค่า Melt flow rate (MFR) เท่ากับ 2.7-4.9 g/10min (190 °C, 2.16 kg) [31]



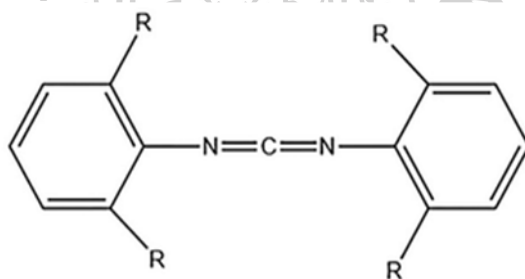
รูปที่ 13 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทอเรพทาเลต [32]

3.1.4 สารประกอบเปอร์ออกไซด์ Di(tert-butylperoxyisopropyl) benzene (Perkadox® 14S) จากบริษัท AkzoNobel มีปริมาณของเปอร์ออกไซด์ประมาณ 40% โดยน้ำหนัก และมีองค์ประกอบอื่นๆ เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตและซิลิกา



รูปที่ 14 โครงสร้างทางเคมีของ Perkadox® 14S [33]

3.1.5 Anti-hydrolysis (Bioadimide 100XT และ 500XT) จากบริษัท ออฟติมอล เทคโนโลยี จำกัด



รูปที่ 15 โครงสร้างทางเคมีของ Bioadimide

## 3.2 เครื่องมือผสมและขึ้นรูปชิ้นงานที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 เครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) รุ่น MX 105-D40L50 ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด

3.2.2 เครื่องอัดขึ้นรูปชิ้นงาน (Compression molding) รุ่น PR10-W300L350 ผลิตโดยบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด

3.2.3 เครื่องผสมอัดรีดแบบสกรูคู่ (Co-rotating twin screw extruder) รุ่น HRJ-25 ผลิตโดยบริษัท Enmarch จำกัด

3.2.4 เครื่องเป่าขึ้นรูปฟิล์ม (Blown film extruder) จากบริษัท ทานตะวันอุตสาหกรรม จำกัด



### 3.3 เครื่องมือทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์ที่ใช้ในงานวิจัย

3.3.1 เครื่องวัดดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ (Melt flow indexer) จากบริษัท เจริญทัศน์ จำกัด

3.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM) รุ่น MIRA3 จากบริษัท TESCAN

3.3.3 เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยืด (Universal Testing Machine, UTM) รุ่น NRI-TS500-5B จากบริษัท นรินทร์อินสทรูเมนต์ จำกัด

3.3.4 เครื่องทดสอบอุณหภูมิในการบิดงอของวัสดุ (Heat Deflection Temperature, HDT) สร้างขึ้นและทดสอบขึ้นงานตามมาตรฐาน ASTM D648, ISO 75

3.3.5 เครื่องทดสอบสมบัติของวัสดุโดยอาศัยความแตกต่างทางความร้อน (Differential scanning calorimeter, DSC) รุ่น PerkinElmer 8500

3.3.6 กล้องจุลทรรศน์โพลาไรซ์ (Polarized light optical microscope, PLOM) รุ่น Olympus BX51 ใช้ร่วมกับ hot stage รุ่น Linkam TP-91 สำหรับสังเกตพฤติกรรมการตกผลึกของเฟสต่างๆ

3.3.7 เครื่องมือทดสอบสมบัติรีออลยี (Modular compact rheometer) รุ่น MCR-302 จากบริษัท Anton Paar

3.3.8 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) จากบริษัท Perkin Elmer

### 3.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

#### ตอนที่ 1 ศึกษากระบวนการคอมพาวด์ของ PBAT/PBS/PLA ใน lab scale

นำเม็ดพอลิเมอร์เรซิน PLA, PBS และ PBAT มาอบไล่ความชื้นด้วย Dry oven ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลาอย่างน้อย 6 ชั่วโมง จากนั้นทำการเบลนด์ทั้งแบบไม่มีและมีส่วนรีแอกตีฟในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) เป็นเวลา 10 นาที โดยใช้อุณหภูมิในการผสม 190 °C ด้วยความเร็วรอบการผสม 60 รอบต่อนาที โดยสัดส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์แสดงดังตารางที่ 4 จากนั้นนำพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ไปบดด้วยเครื่องบด (grinder) ก่อนนำไปวิเคราะห์หาค่าดัชนีการไหลและยืนยันความเข้ากันได้ด้วยเทคนิค molau นอกจากนี้พอลิเมอร์เบลนด์จะถูกนำไปขึ้นรูปเป็นชิ้นงานด้วยเครื่องอัดขึ้นรูป (compression molding) ที่อุณหภูมิ 190 °C ก่อนจะนำไปทดสอบสมบัติอื่นๆ ต่อไป

การหาค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์เบลนด์ (Melt flow index, MFI) จะทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D-1238 ใช้อุณหภูมิกระบอกหลอม 190 °C ต้มน้ำหนักกด 2.16 kg

การทดสอบ molau เป็นเทคนิคที่ใช้ยืนยันการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางขึ้นระหว่างเฟสดำเนินการโดยนำตัวอย่าง 5 กรัม มาละลายในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม 10 มิลลิกรัม จากนั้นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน แล้วทำการสังเกตลักษณะของสารละลาย จากนั้นนำเจลที่เกิดขึ้นมาวัดผลกับ KBr แล้วทดสอบด้วยเทคนิค Attenuated total reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) ยืนยันถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

การศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ (morphology) จะนำชิ้นงานสีเหลืองผืนผ้าที่ขึ้นรูปด้วย compression molding มาแช่ในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 5 นาที จนชิ้นงานเกิดการแข็งตัว จากนั้นทำให้ชิ้นงานแตกหักอย่างรวดเร็ว แล้วทำการเคลือบผิวหน้าชิ้นงานที่แตกหักด้วยแพลตินัม-ทองก่อนที่จะนำไปศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope โดยใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 5 kV

การศึกษสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ โดยทดสอบสมบัติการดึงยึด (Tensile properties) จะทำการอัดขึ้นรูปชิ้นงานเบล แล้วทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D-638 Type V โดยใช้ load cell ขนาด 1 kN ความเร็วในการดึงยึด 10 mm/min

การศึกษาอุณหภูมิในการบิดงอของวัสดุ (Heat Deflection Temperature, HDT) จะอัดขึ้นรูปชิ้นงานสีเหลืองผืนผ้าขนาด 13 mm หนาน้อย 3 mm แล้วทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D-648, max stress fiber 0.455 MPa

การศึกษสมบัติทางความร้อน (thermal properties) ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) จะดำเนินการในโหมด heat-cool-heat ซึ่งจะตัดชิ้นงาน tensile มาทดสอบประมาณ 5-10 mg โดยใช้ช่วงอุณหภูมิการทดสอบ 25-180 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนหรืออัตราการทำความเย็น 60 และ 20 °C/min ซึ่งความเป็นผลึกของ PLA สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - H_{cc}}{\Delta H_m^\circ \times f} \times 100 \quad (1)$$

- เมื่อ  $\Delta H_m$  คือ เอนทาลปีที่ใช้ในการหลอมผลึก (melting enthalpy)  
 $\Delta H_m^\circ$  คือ เอนทาลปีที่ใช้ในการหลอมผลึก 100% ของ PLA (93.7 J/g)  
 $\Delta H_{cc}$  คือ เอนทาลปีที่ใช้ในการตกผลึกขณะให้ความร้อน  
 f คือ สัดส่วนของ PLA ในพอลิเมอร์เบลนด์ (PLA fraction)

การศึกษาการตกผลึกของแต่ละเฟสด้วยเทคนิค Polarized light optical microscopy (PLOM) ทำโดยเตรียมชิ้นงานฟิล์มหนาประมาณ 30 ไมโครเมตร จากการตัดชิ้นส่วนของชิ้นงาน Tensile มาเล็กน้อยแล้วทำการหลอมระหว่างกระจกสไลด์สองแผ่น จากนั้นให้ความร้อนแก่ชิ้นงานให้เหนืออุณหภูมิ  $T_m$  ประมาณ  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  เพื่อลบประวัติทางความร้อน ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  จากนั้นทำการ cooling ลงมาที่อุณหภูมิ  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ด้วยอัตรา  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

**ตารางที่ 4** สัดส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์

Samples	PLA (%wt)	PBAT (%wt)	PBS (%wt)	Perkadox (phr)	Bioadimide (phr)
Neat PLA	100	-	-	-	-
Neat PBAT	-	100	-	-	-
Neat PBS	-	-	100	-	-
PLA50PBAT50	50	50	-	-	-
PLA45PBAT45PBS10	45	45	10	-	-
PLA40PBAT40PBS20	40	40	20	-	-
PLA35PBAT35PBS30	35	35	30	-	-
PLA30PBAT30PBS40	30	30	40	-	-
PLA50PBAT50P0.2B0.4	50	50	-	0.2	0.4
PLA45PBAT45PBS10P0.2B0.4	45	45	10	0.2	0.4
PLA40PBAT40PBS20P0.2B0.4	40	40	20	0.2	0.4
PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4	35	35	30	0.2	0.4
PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4	30	30	40	0.2	0.4

**ตอนที่ 2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์แบบต่อเนื่องด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin-screw extruder) และขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่องเป่าฟิล์ม (Blown film extruder)**

จากการศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ใน lab scale เรียบร้อยแล้ว จึงเลือกพอลิเมอร์เบลนด์สูตรที่มีความเข้ากัน และมีสมบัติการไหลที่เหมาะสมที่คาดว่าจะสามารถขึ้นรูปด้วยเครื่องเป่าฟิล์มได้ มาทำการคอมพาวด์ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ โดยใช้โปรไฟล์อุณหภูมิในผสมจาก feed zone ไปยัง die เป็น  $100/130/150/160/170/175/185/190/185\text{ }^{\circ}\text{C}$  ด้วยความเร็วรอบสกรู 450 รอบต่อนาที โดยสัดส่วนในการผสมแสดงดังตารางที่ 5 หลังจากนั้นนำคอมพาวด์ที่ได้ไปขึ้นรูปเป็น

ฟิล์มที่มีความหนา 30 ไมโครเมตร ด้วยเครื่องเป่าฟิล์มของบริษัท ทานตะวันอุตสาหกรรม จำกัด โดยใช้โปรไฟล์อุณหภูมิจาก feed zone ไปยัง die เป็น 150/165/170/175/175 °C ความเร็วรอบสกรู 11 Hz อุณหภูมิหล่อเย็น 8.5 °C ความเร็วของลูกกลิ้งในการดึงฟิล์ม 9.95 Hz จากนั้นนำไปตัดและปิดผนึกกันถุงด้วยอุณหภูมิ 180 °C ให้เป็นถุงขนาด 7\*11 นิ้ว แล้วจึงนำไปทดสอบสมบัติอื่นๆ ต่อไป

การทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์ม โดยทดสอบสมบัติการดึงยืด (Tensile test) ตามมาตรฐาน ASTM D-882 และทดสอบ seal strength ตามมาตรฐาน ASTM F88 โดยใช้ความเร็วในการดึงยืด 50 mm/min load cell ขนาด 500 N

การทดสอบสมบัติทางความร้อนของฟิล์ม ทำตามมาตรฐานอุตสาหกรรม ซึ่งจะทำการวัดขนาดด้านกว้างและด้านยาวของฟิล์มทั้งก่อนและหลังทดสอบ จากนั้นคำนวณเปอร์เซ็นต์การหดตัวหลังจากผ่านความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ แบ่งการทดลองออกเป็น 2 การทดลอง ดังนี้

- 1) นำฟิล์มไปผ่านความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที ตั้งแต่อุณหภูมิ 60 °C แล้วเพิ่มขึ้นทีละ 10 °C ซึ่งจะทดสอบไปจนถึงอุณหภูมิ 100 °C
- 2) เตรียมน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 50-100 °C ปริมาตร 500 ml จากนั้นเทน้ำร้อนลงในถุง แล้วปิดปากถุงด้วยหนังยาง วางทิ้งไว้ 5 นาที

ตารางที่ 5 สัดส่วนของพอลิเมอร์คอมพาวด์สำหรับเตรียมขึ้นรูปฟิล์ม

Samples	PLA (%wt)	PBAT (%wt)	PBS (%wt)	Perkadox (phr)	Biadimide (phr)
PLA40PBAT40PBS20P0.2B0.4	40	40	20	0.2	0.4
PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4	35	35	30	0.2	0.4
PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4	30	30	40	0.2	0.4

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

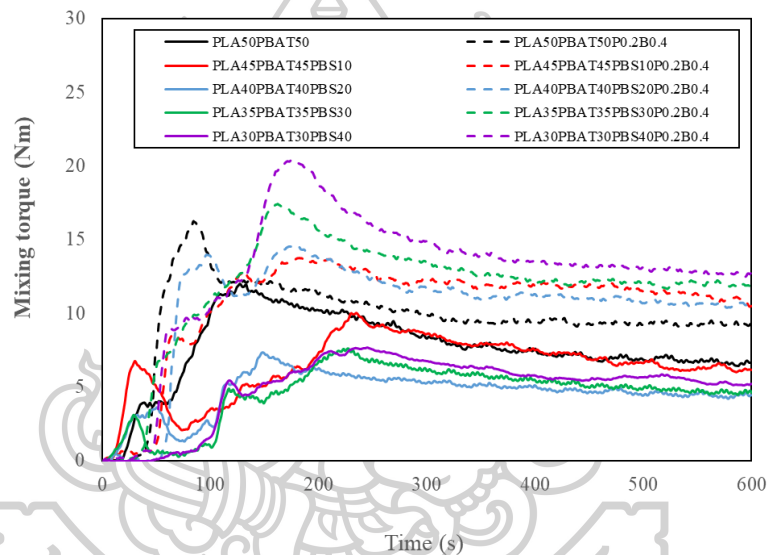
งานวิจัยนี้ได้ทำการพัฒนาอุณหภูมิความร้อนจาก Polylactic acid (PLA), Polybutylene adipate-co-terephthalate (PBAT) และ Polybutylene succinate (PBS) ซึ่งเป็นพลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ตอน ในตอนแรกเป็นการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ในระดับ lab scale ผ่านเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ทั้งแบบไม่เติมและเติม reactive agent จากนั้นศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ และในการทดลองตอนที่สองเป็นการเลือกพอลิเมอร์เบลนด์สูตรที่เหมาะสมจากการทดลองตอนที่ 1 มาทำการคอมพาวด์ผ่านเครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin-screw extruder) และขึ้นรูปอุณหภูมิความร้อนด้วยเครื่องเป่าฟิล์มอุตสาหกรรม (Blown film extruder) จากนั้นนำฟิล์มที่ได้มาศึกษาสมบัติต่างๆ

#### 4.1 ศึกษากระบวนการคอมพาวด์ของ PLA/PBAT/PBS ใน lab scale

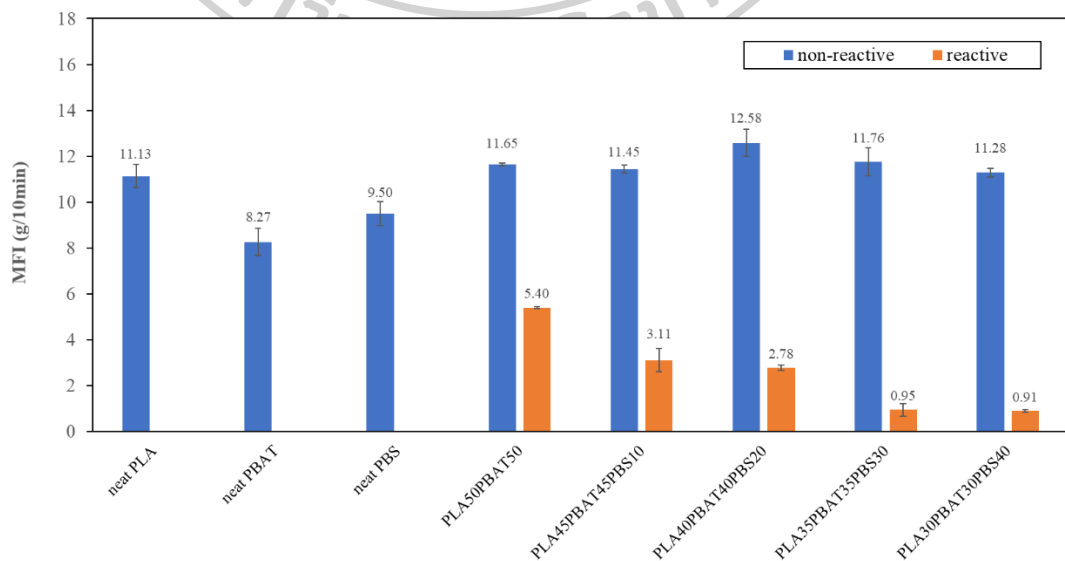
การศึกษากระบวนการคอมพาวด์ของ PLA/PBAT/PBS ทั้งแบบที่ไม่เติมและเติมสารรีแอคทีฟ (reactive agent) จะดำเนินการผ่านเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) โดยใช้เวลาในการผสม 10 นาที และใช้อุณหภูมิการผสม 190 °C ความเร็วรอบการผสม 60 rpm ซึ่งค่าแรงบิดระหว่างการผสมแสดงดังรูปที่ 16 จากกราฟ พิจารณาค่าแรงบิดการผสมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่มีการเติมสารรีแอคทีฟ พบว่า PLA50PBAT50 จะมีค่าแรงบิดที่ประมาณ 6.8 Nm และมีแนวโน้มลดลงเมื่อมี PBS ผสมร่วมด้วย อย่างไรก็ตามค่าแรงบิดการผสมของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติมสารรีแอคทีฟมีค่าสูงกว่ากรณีที่ไม่เติมทุกสัดส่วนการผสม ซึ่งอาจเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุล สังเกตได้จากกราฟที่สูงขึ้นในช่วงเวลาประมาณ 100-200 วินาที ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลมากขึ้น ความหนืดของระบบสูงขึ้น ค่าแรงบิดการผสมจึงมากขึ้นด้วย ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Cherykhunthod W. [34] และ Wu F. [35]

นอกจากนี้ค่าแรงบิดการผสมมีความสัมพันธ์กับความหนืดของพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถพิจารณาจากค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ได้ กล่าวคือพอลิเมอร์ที่ความหนืดสูงจะต้องใช้แรงบิดการผสมที่มาก แต่จะมีค่าดัชนีการไหลที่ต่ำ โดยการหาค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ในงานวิจัยนี้ได้ดำเนินการตามมาตรฐาน ASTM D1238 ซึ่งใช้อุณหภูมิทดสอบ 190 °C และใช้ตุ้มน้ำหนัก 2.16 kg โดยหลังจากการผสมในเครื่องผสมแบบปิดครบ 10 นาทีแล้ว พอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จะถูกพักไว้ให้เย็นตัวลง จากนั้นจึงนำไปบดด้วยเครื่อง grinder แล้วนำไปอบไล่ความชื้นก่อนที่จะนำมาทดสอบหาค่าดัชนีการไหล ซึ่งผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 17 พิจารณากรณีของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติมสารรีแอคทีฟพบว่าค่า

ดัชนีการไหลมีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งอยู่ในช่วงประมาณ 11-12 g/10min ในทางกลับกันค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เติมสารรีแอคทีฟลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุลหลังจากการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางนั่นเอง [34, 35] และยังพบว่าค่าดัชนีการไหลจะยังมีค่าต่ำลงตามสัดส่วนของ PBS ในพอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้น เนื่องจาก perkadox มีความรีแอคทีฟ (reactive) กับ PBS มากที่สุด เมื่อเทียบกับ PLA และ PBAT ดังนั้นปริมาณการเชื่อมขวางอาจจะมากขึ้นตามสัดส่วนของ PBS ในพอลิเมอร์เบลนด์ที่มากขึ้น เมื่อน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้น ความหนืดของระบบสูงขึ้น ค่า MFI จึงลดต่ำลง ดังนั้นจากการทดลองข้างต้นจะเห็นได้ว่าค่าแรงบิดการผสมและค่าดัชนีการไหลมีความสอดคล้องกัน

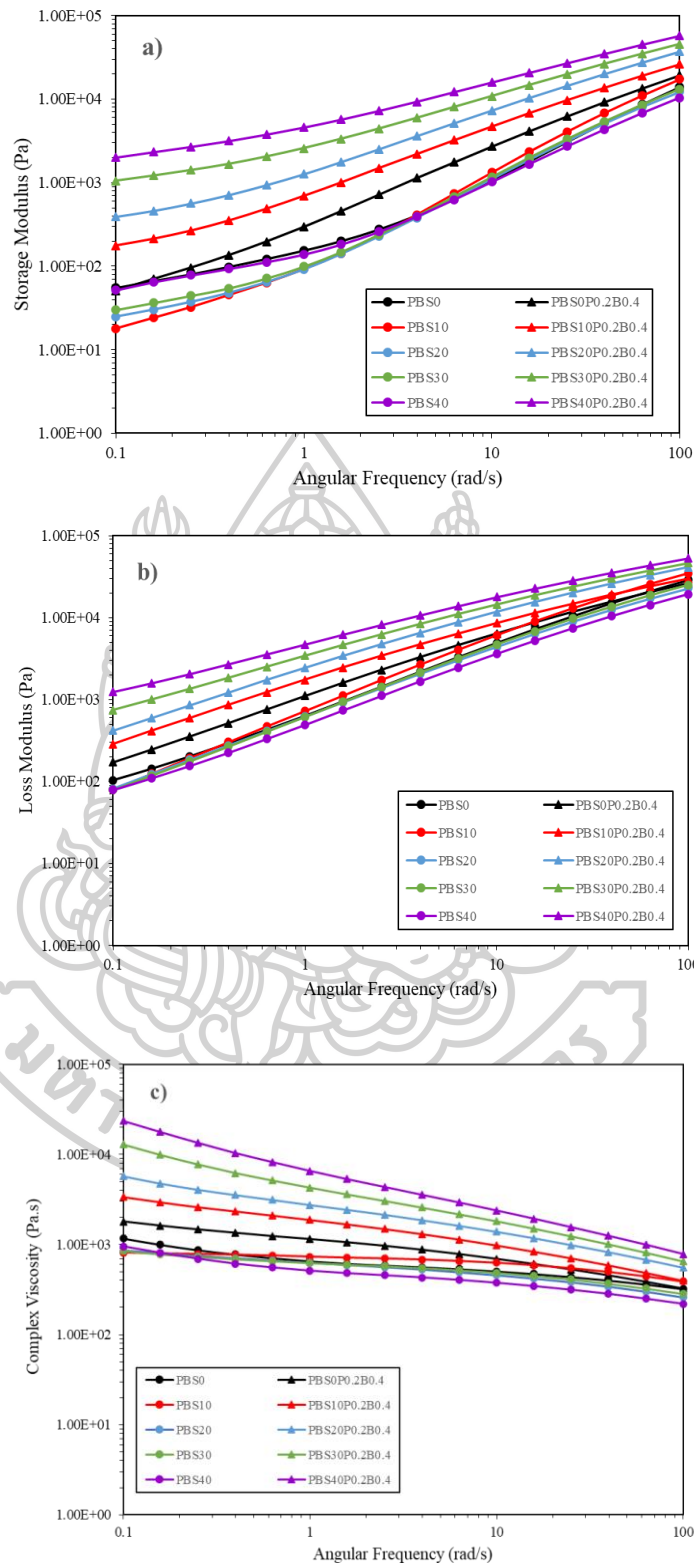


รูปที่ 16 ค่าแรงบิดการผสมระหว่างการผสมของพอลิเมอร์เบลนด์



รูปที่ 17 ค่าดัชนีการไหล (MFI) ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์และพอลิเมอร์เบลนด์

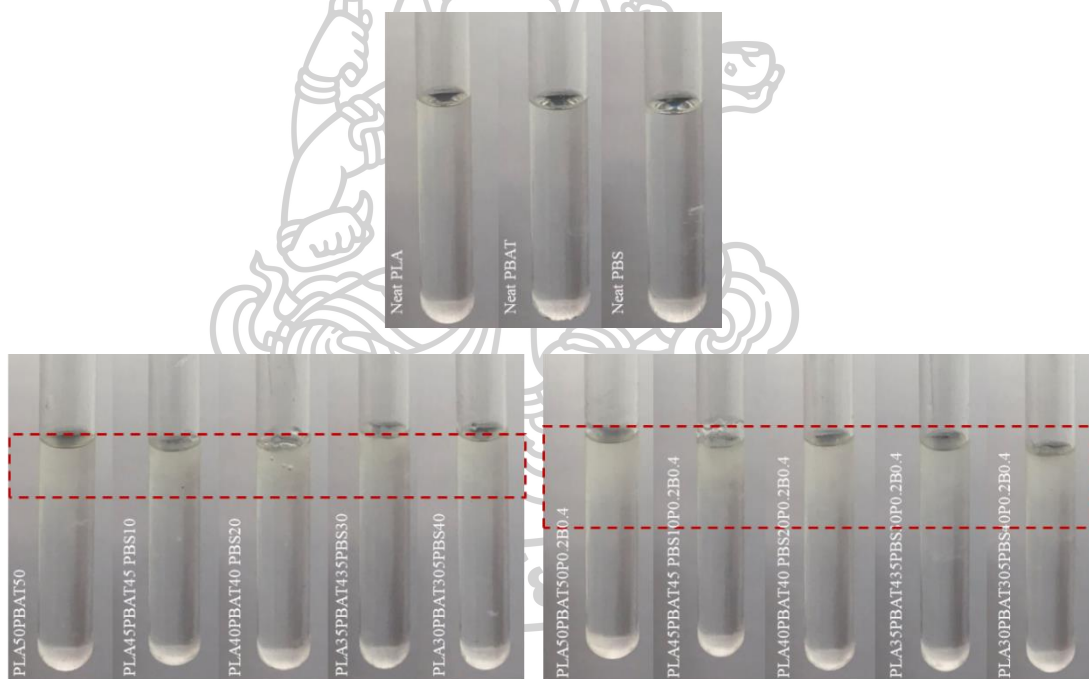




รูปที่ 18 สมบัติรีออลยีของพอลิเมอร์เบลนด์ a) Storage Modulus, b) Loss Modulus และ c) Complex Viscosity ของพอลิเมอร์เบลนด์



ผลการทดสอบรีออลยีของพอลิเมอร์เบลนด์แสดงได้ดังรูปที่ 18 พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่เติมสารรีแอกตีฟมีค่า storage modulus และ loss modulus ที่สูงกว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติมสารรีแอกตีฟ ซึ่งเป็นผลมาจากการที่สายโซ่โมเลกุลเกิดโครงสร้างที่เป็นกิ่งหรือเกิดการเชื่อมขวางขึ้น นอกจากนี้ทั้งค่า storage modulus และ loss modulus ยังเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PBS ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก PBS มีความรีแอกตีฟกับ perkadox มากที่สุด ซึ่งจะเห็นได้ชัดที่ช่วงความถี่ต่ำๆ โดยคาดว่าค่า modulus ที่เพิ่มขึ้นนี้ เกิดจากการที่น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นและมีการเกี่ยวพันกัน (entanglement) อย่างมากของโครงสร้างสามมิติ ส่งผลให้ค่า complex viscosity เพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้การที่สายโซ่โมเลกุลเกิดโครงสร้างที่เป็นกิ่งหรือเกิดการเชื่อมขวางยังส่งผลให้พอลิเมอร์เบลนด์มี melt strength ที่สูงขึ้นด้วย โดยผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wu F. [35, 36] และสอดคล้องกับผลการทดสอบดัชนีการไหล

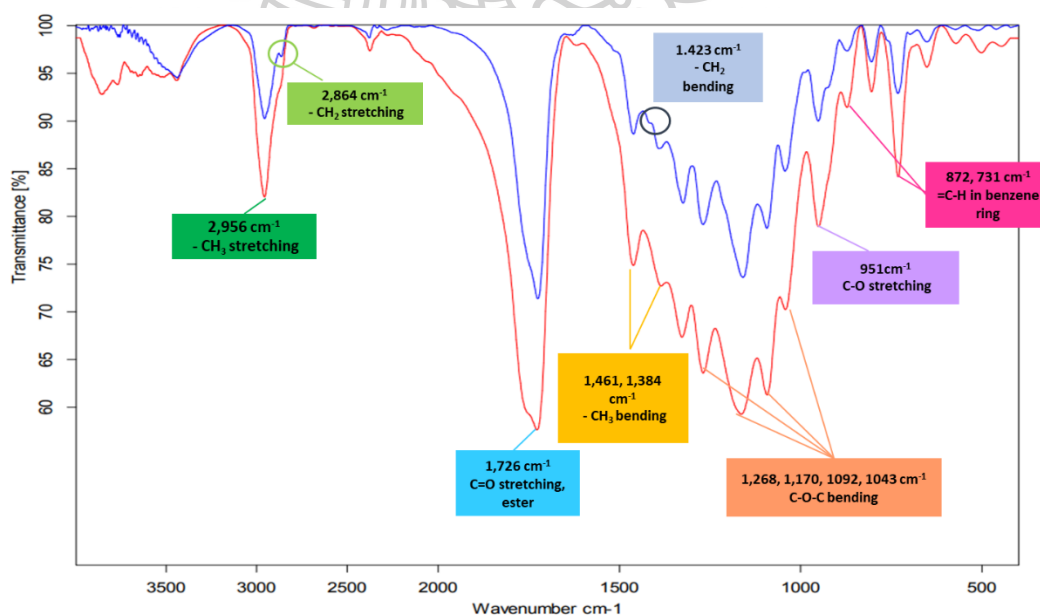


รูปที่ 19 ผลการทดสอบ Molau test หลังจากผ่านไป 3 วัน ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์และพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งแบบไม่เติมและเติมสารรีแอกตีฟ

ตารางที่ 6 ปริมาณเจล (Gel content) ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติมและเติมสารรีแอกตีฟ

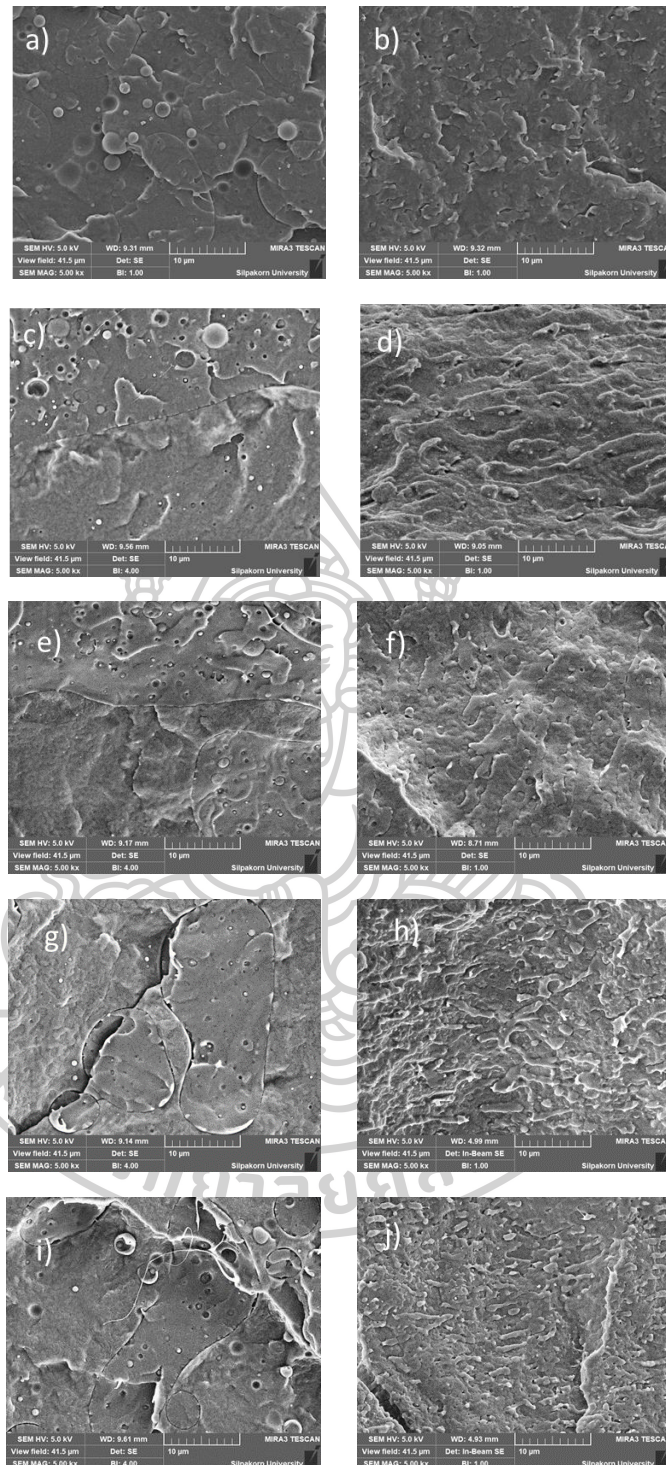
Sample	Gel content (%)
PLA30PBAT30PBS40	1.07
PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4	9.60

การยืนยันถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น สามารถพิจารณาได้จากผลการทดสอบ Molau ซึ่งเป็นการนำพอลิเมอร์เบลนด์ไปละลายในตัวทำละลายที่ดี (good solvent) สำหรับงานวิจัยนี้คือคลอโรฟอร์ม (chloroform) แล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 3 วัน ถ้าหากมีสารแขวนลอยหรือลักษณะที่เป็นเจลเกิดขึ้นแสดงว่ามีโครงสร้างขนาดใหญ่เกิดขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวางทำให้ความสามารถในการละลายในตัวทำละลายลดลง ผลการทดสอบ Molau แสดงได้ดังรูปที่ 19 จากรูปจะเห็นได้ว่า คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับ PLA, PBAT และ PBS ส่วนในกรณีของพอลิเมอร์เบลนด์นั้นพบว่าเห็นชั้นของเจลเกิดขึ้น โดยเจลที่เกิดขึ้นลอยอยู่บริเวณส่วนบนของสารละลายเนื่องจากมีความหนาแน่นที่น้อยกว่าคลอโรฟอร์ม ซึ่งกรณีของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติมสารรีแอคทีฟจะมีสัดส่วนของเจลเกินขึ้นมากกว่า สอดคล้องกับงานวิจัยของ Jeensikhong K. [37] โดยปริมาณเจล (Gel content) แสดงได้ดังตารางที่ 6 จะเห็นได้ว่ากรณีของ PLA30PBAT30PBS40 จะมีเจลเกิดขึ้น 1.07 % ส่วน PLA30PBAT30PBS40 P0.2B0.4 จะมีเจลเกิดขึ้น 9.60 % นอกจากนี้ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ที่เติมสารรีแอคทีฟยังยืนยันได้จากกราฟ FTIR ดังรูปที่ 20 จะเห็นได้ว่าพีคที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์ที่เติมสารรีแอคทีฟยังยืนยันได้จากกราฟ FTIR ดังรูปที่ 20 จะเห็นได้ว่าพีคที่ 2,864 และ 1,423  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคของ  $-\text{CH}_2$  stretching และ bending ตามลำดับ จะปรากฏแค้ใน PLA30PBAT30PBS40 เท่านั้น (เส้นสีน้ำเงิน) แต่เมื่อเติมสารรีแอคทีฟ (เส้นสีแดง) พบว่าพีคทั้งสองจะหายไป เนื่องจากการเชื่อมขวางจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $-\text{CH}_2-$  ของ PBS [38] ซึ่งพีคอื่นๆ จะเป็นพีคของพอลิเมอร์ทั้งสามที่เกิดการซ้อนทับกัน (overlap) [38, 39]



รูปที่ 20 FTIR spectra ของ PLA30PBAT30PBS40 (เส้นสีน้ำเงิน) และ PLA30PBAT30PBS40 P0.2B0.4 (เส้นสีแดง)

การศึกษาสัณฐานวิทยาเพื่อพิจารณาถึงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์นั้นทำได้โดย นำชิ้นงานสีเหลืองผืนผ้าที่ผ่านอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องกดอัด (compression mold machine) มาแช่ในไนโตรเจนเหลว แล้วทำให้ชิ้นงานแตกหักอย่างฉับพลัน จากนั้นนำผิวหน้าชิ้นงานบริเวณที่เกิดการแตกหักไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยภาพสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์แสดงดังรูปที่ 21 จากภาพพบว่าสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติมสารรีแอกตีฟเป็นแบบหยาบ (coarse) ซึ่งแสดงถึงความไม่เข้ากันของพอลิเมอร์ (immiscible blend) โดยสังเกตได้จากขนาดของแฟสที่ค่อนข้างใหญ่และเห็นขอบเขตรอยต่อระหว่างเฟสได้อย่างชัดเจน รวมถึงเห็นการหลุดออกของอนุภาคเฟสกระจายทำให้เห็นเป็นหลุมบนพื้นผิวเมทริกซ์ ซึ่งเฟสที่กระจายตัวอยู่น่าจะเป็น droplet ของ PBS ที่เป็นเฟสรอง ส่วนในกรณีของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เติมสารรีแอกตีฟพบว่าสัณฐานวิทยาความละเอียด (fine) มากขึ้น หรือแสดงความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) มากขึ้น แต่ละเฟสมีขนาดเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องมาจากสารรีแอกตีฟจะลดแรงระหว่างผิว (interfacial tension) ระหว่างเฟสแต่ละเฟส ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างผิวหน้า (interfacial adhesion) ดีขึ้น ส่งผลให้มีความเข้ากันมากขึ้นนั่นเอง สอดคล้องกับหลายๆ งานวิจัย [38, 40, 41] นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่าจะเห็นอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ได้ชัดเจนตามสัดส่วนของ PBS ที่มากขึ้นในพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติมสารรีแอกตีฟ เนื่องมาจาก PBS จะมีความหนืดเพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง ดังนั้นการที่เห็นอนุภาคขนาดใหญ่เหล่านี้กระจายตัวในเมทริกซ์มากขึ้น อาจทำให้สมบัติเชิงกลลดต่ำลง อย่างไรก็ตามจากเทคนิค SEM นี้ ยังไม่สามารถบอกได้อย่างแน่ชัดว่าแต่ละเฟสที่เห็นคือพอลิเมอร์ชนิดใด จึงต้องทำการศึกษด้วยเทคนิคอื่นเพื่อมายืนยันเพิ่มเติม

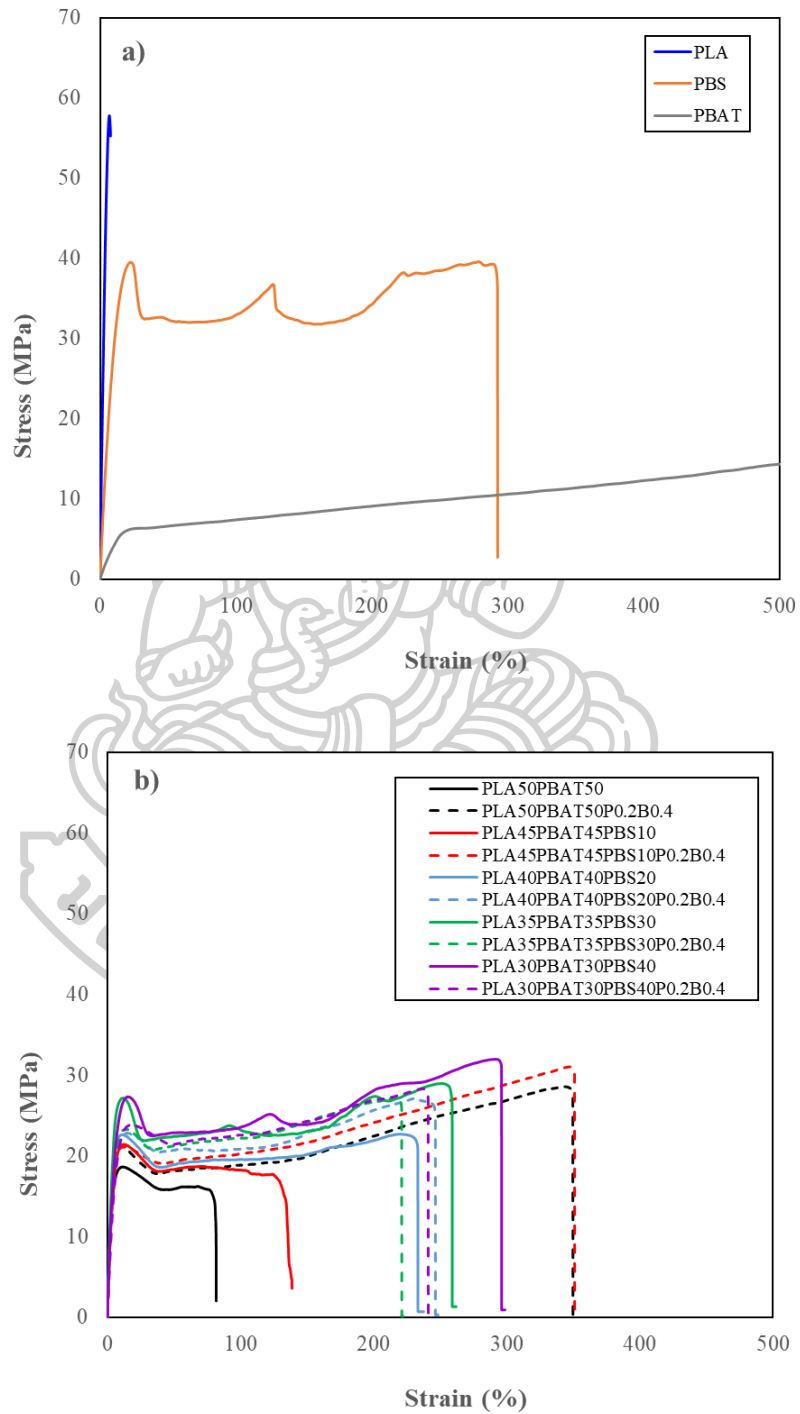


รูปที่ 21 สัณฐานวิทยาของ (a) PLA50PBAT50, (b) PLA50PBAT50P0.2B0.4, (c) PLA45PBAT45 PBS10, (d) PLA45PBAT45PBS10P0.2B0.4, (e) PLA40PBAT40PBS20, (f) PLA40PBAT40 PBS20P0.2B0.4, (g) PLA35PBAT35PBS30, (h) PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4, (i) PLA30 PBAT30PBS40 และ (j) PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4 ตามลำดับ



สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ในแง่ของความทนทานต่อการดึงยึดถูกทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D638 Type V ด้วยอัตราการดึงยึด 10 mm/min โดยขึ้นงานทดสอบถูกขึ้นรูปผ่านกระบวนการกดอัดที่อุณหภูมิ 190 °C และใช้เวลา cooling 5 นาที ผลการทดสอบแสดงได้ดังรูปที่ 22 พิจารณากราฟความสัมพันธ์ระหว่าง stress และ strain (stress-strain curve) จากกราฟพบว่าพอลิเมอร์แต่ละชนิดมีพฤติกรรมการแตกหักที่ต่างกัน โดย PLA จะแสดงพฤติกรรมการแตกหักแบบเปราะ ส่วน PBS และ PBAT แสดงพฤติกรรมการแตกหักแบบเหนียว โดยกราฟของ PBS จะสังเกตเห็นจุดคราก (yield point) ได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้ยังมีพฤติกรรม cold drawing เกิดขึ้น ซึ่งเกิดจากการที่สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนผ่านกัน ในขณะที่ PBAT แสดงพฤติกรรมคล้ายอีลาสโตเมอร์ (elastomer) เนื่องจากสังเกตเห็นจุดคราก (yield point) ได้ไม่ชัดเจน นอกจากนี้ยังเกิดการดึงยึดได้มากที่สุดเมื่อเทียบกับ PLA และ PBS เนื่องจากมีการเกี่ยวพันกันของสายโซ่โมเลกุล ในกรณีของพอลิเมอร์เบลนด์พบว่าพฤติกรรมการแตกหักมีลักษณะคล้ายคลึงกับ PBS ซึ่งจะสังเกตเห็นจุดคราก (yield point) และเห็นพฤติกรรม cold drawing เกิดขึ้นอย่างชัดเจน โดยค่าต่างๆ ที่ได้จากการทดสอบแสดงดังตารางที่ 7 จะเห็นได้ว่าค่าความต้านทานการเสียรูป (Modulus), ค่าความต้านทานแรงดึงยึด (Tensile strength) และเปอร์เซ็นต์การยืดตัวก่อนการแตกหัก (%Elongation at break) ของพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งแบบไม่เติมและเติมสารรีแอคทีฟมีค่าอยู่ระหว่าง neat PLA และ neat PBAT ซึ่งในกรณีของพอลิเมอร์เบลนด์แบบไม่เติมสารรีแอคทีฟนั้นพบว่าความต้านทานแรงดึงยึดและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวก่อนการแตกหักมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ PBS ในพอลิเมอร์เบลนด์ที่เพิ่มขึ้น และถึงแม้ว่าค่าความต้านทานแรงดึงยึดของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีการเติมสารรีแอคทีฟจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ PBS ที่เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แต่แนวโน้มของค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวก่อนการแตกหักกลับแตกต่างออกไป คือมีค่าลดลงตามสัดส่วนของ PBS ในพอลิเมอร์เบลนด์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากที่ PBS มีความรีแอคทีฟต่อ perkadox ค่อนข้างมาก ปริมาณการเชื่อมขวางจึงมากขึ้นตามปริมาณ PBS ที่มากขึ้น ดังนั้น PBS จึงมีความเหนียวมากขึ้นเป็นอนุภาคแข็งกระจายตัวอยู่ทั่วชิ้นงาน (ดังภาพที่ 21) นอกจากนี้ยังส่งผลให้เกิดการเกี่ยวพันกันอย่างมากของสายโซ่โมเลกุล ซึ่งจะไปจำกัดการเคลื่อนตัวของสายโซ่ขณะดึงยึด เปอร์เซ็นต์การยืดตัวก่อนการแตกหักจึงมีค่าลดลง [30, 35, 36] อย่างไรก็ตามทั้งความต้านทานแรงดึงยึดและเปอร์เซ็นต์การยืดตัวก่อนการแตกหักของพอลิเมอร์เบลนด์แบบมีสารรีแอคทีฟมีค่าสูงกว่ากรณีที่ไม่เติมทุกสัดส่วนการผสม เนื่องจาก perkadox ที่เติมลงไปนั้นช่วยให้พอลิเมอร์เบลนด์มีความเข้ากันได้มากขึ้น ซึ่งยืนยันได้จากภาพ SEM ที่เห็นแต่ละเฟสมี

ขนาดเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด ทำให้สัณฐานวิทยาเปลี่ยนเป็น co-continuous เมื่อเติมสารรีแอกตีฟ [36]



รูปที่ 22 Stress-Strain curve ของ a) พอลิเมอร์บริสุทธิ์และ b) พอลิเมอร์เบลนด์

ตารางที่ 7 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์บริสุทธิ์และพอลิเมอร์เบลนด์

Samples	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
Neat PLA	1609.3 ± 94.5	62.5 ± 3.2	10.4 ± 1.5
Neat PBS	382.8 ± 45.9	36.88 ± 2.5	284.9 ± 34.2
Neat PBAT	59.2 ± 6.4	20.4 ± 2.4	899.0 ± 50.9
PLA50PBAT50	528.0 ± 34.1	18.8 ± 0.6	71.9 ± 9.9
PLA45PBAT45PBS10	559.9 ± 41.5	21.8 ± 1.2	122.6 ± 33.0
PLA40PBAT40PBS20	543.5 ± 47.4	22.4 ± 1.0	134.3 ± 50.5
PLA35PBAT35PBS30	656.4 ± 42.2	28.3 ± 2.7	240.3 ± 50.2
PLA30PBAT30PBS40	552.7 ± 42.8	28.4 ± 3.8	295.9 ± 45.62
PLA50PBAT50P0.2B0.4	595.9 ± 53.4	27.6 ± 2.9	342.4 ± 31.6
PLA45PBAT45PBS10P0.2B0.4	645.1 ± 46.3	30.7 ± 1.8	351.7 ± 20.7
PLA40PBAT40PBS20P0.2B0.4	588.1 ± 56.3	26.6 ± 4.2	237.9 ± 61.3
PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4	519.7 ± 71.6	26.9 ± 0.9	213.4 ± 14.1
PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4	488.4 ± 76.2	29.9 ± 2.7	245.1 ± 21.2

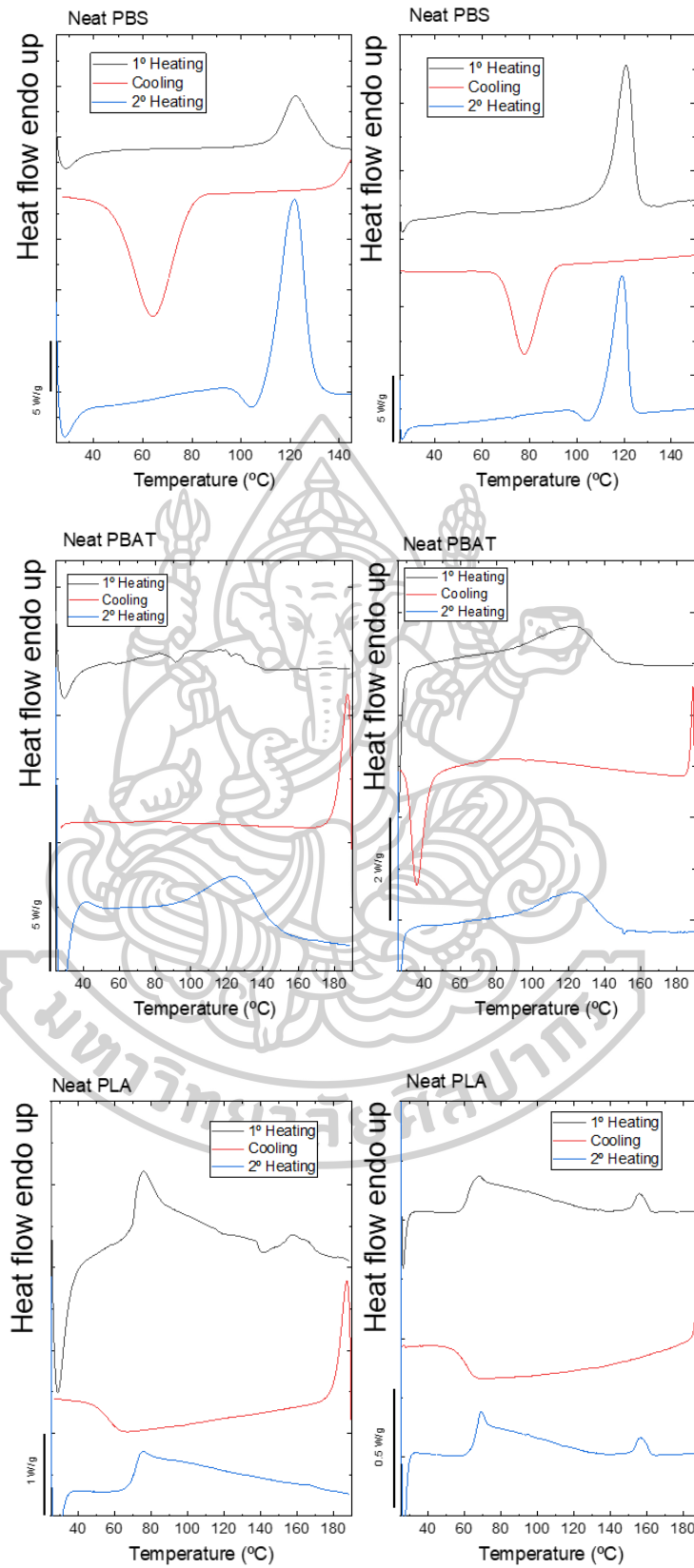
สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์ศึกษาได้โดยการทดลองแบบ non-isothermal DSC ซึ่งตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนครั้งแรก (first heating) ไปยังอุณหภูมิที่สูงพอที่จะลบประวัติทางความร้อน (thermal history) จากกระบวนการขึ้นรูป โดยในการทดลองได้ทำการเปรียบเทียบอัตราการให้ความร้อน (heating rate) และอัตราการทำความเย็น (cooling rate) ที่แตกต่างกัน คือ 20 และ 60 °C/min เพื่อวิเคราะห์ถึงการตกผลึกที่แตกต่างกันของพอลิเมอร์แต่ละตัว

พิจารณา thermogram ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ในรูปที่ 23 จากภาพจะเห็นได้ว่า PBS จะมีพีคของการหลอมผลึก (melting peak) ที่ประมาณอุณหภูมิ 120 °C ทั้งในขั้นของการให้ความร้อนครั้งแรกและครั้งที่สอง ส่วนในขั้น cooling จะพบพีคของการหลอมผลึกที่ประมาณ 60 °C เมื่อใช้ scan rate 60 °C/min หรือที่ 80 °C เมื่อใช้ scan rate 20 °C/min โดยช่วงของการตกผลึกจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 40 °C ไปจนถึง 95 °C ในกรณีของ PBAT นั้นพบว่า thermogram มีความคล้ายคลึงกับ PBS แต่พีคของการหลอมผลึกจะค่อนข้าง broad ซึ่งช่วงของหลอมผลึกอยู่ในช่วง

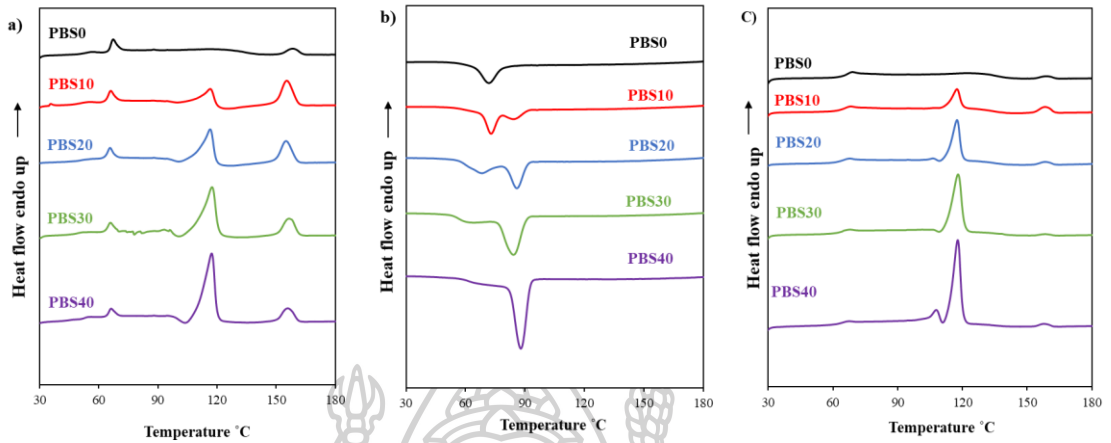


เดียวกันกับ PBS คือในช่วงประมาณ 80 °C ไปจนถึง 145 °C ส่วนในขั้น cooling นั้นพบว่าจะสามารถพบพีคของการตกผลึกของ PBAT ได้แค่การใช้ scan rate 20 °C/min เท่านั้น ที่ประมาณ 40 °C สำหรับ thermogram ของ PLA นั้นพบว่าจะเจอทั้งอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T<sub>g</sub>) ประมาณ 70 °C และพีคของการหลอมผลึกที่ 160 °C ในขั้นของการให้ความร้อนครั้งแรก ซึ่งบ่งบอกได้ว่า PLA จะสามารถตกผลึกได้ในขั้นตอนของการเตรียมชิ้นงานด้วยวิธีการกดอัด (compression molding) ส่วนในขั้น cooling นั้นพบว่าจะไม่พบพีคของการตกผลึกทั้ง 2 scan rate แสดงว่า PLA ไม่สามารถตกผลึกได้ในระหว่างการ cooling นอกจากนี้ในขั้นของการให้ความร้อนครั้งที่สองนั้นจะไม่พบพีคของการหลอมผลึกของ PLA เมื่อทดสอบด้วยอัตราการให้ความร้อน 60 °C/min เนื่องจากเป็น scan rate ที่เร็วเกินไป แต่จะเห็นการเกิด cold crystallization เกิดขึ้นขณะที่ให้ความร้อนที่ประมาณ 140 °C ตามด้วยพีคของการหลอมผลึกที่ประมาณ 160 °C ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าที่ scan rate 20 °C/min PLA จะไม่สามารถตกผลึกได้ในขั้น cooling แต่จะตกผลึกในขั้นของการให้ความร้อน

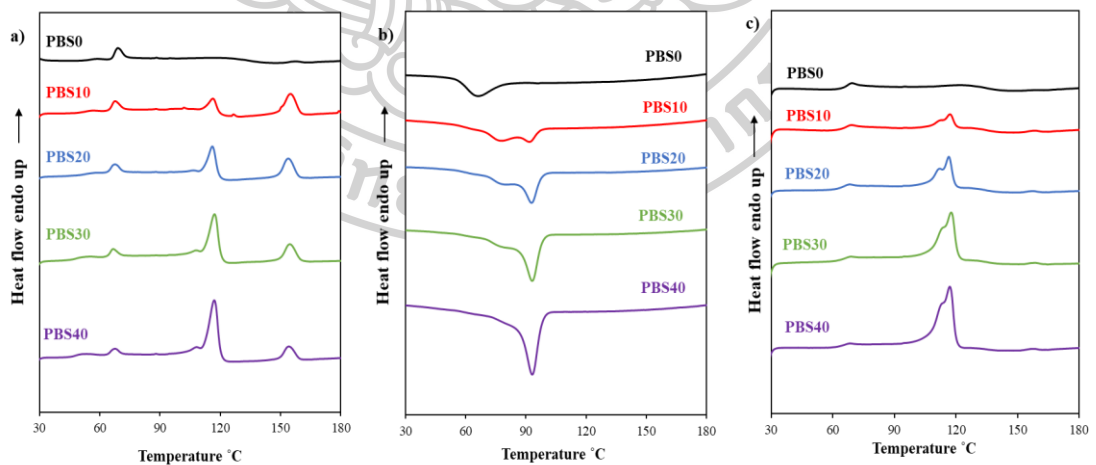
ในกรณีของพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งแบบที่ไม่เติมและเติมสารรีแอกตีฟจะแสดง thermogram ทั้งที่ scan rate 20 °C/min และ 60 °C/min ที่คล้ายคลึงกัน (รูปที่ 24-28) คือในขั้นของการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่งจะพบ T<sub>g</sub> ของ PLA ที่ประมาณ 70 °C ตามด้วยพีคที่ประมาณ 115 °C ซึ่งเป็นพีคของการหลอมผลึกของ PBS และ PBAT ที่เกิดการซ้อนทับกัน เนื่องจากมีช่วงของการหลอมผลึกอยู่ในช่วงเดียวกันดังที่แสดงใน thermogram ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ (รูปที่ 23) ตามด้วยพีคของการหลอม PLA ที่ประมาณ 160 °C ส่วนในขั้นของการ cooling พบว่าจะปรากฏพีคของการตกผลึกแค่เพียงสองพีค เนื่องจาก PLA ไม่สามารถตกผลึกในขั้น cooling ได้ทั้ง 2 scan rate ซึ่งพีคที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะเป็นพีคของการตกผลึกของ PBAT ส่วนที่พีคที่อุณหภูมิสูงกว่าเป็นพีคของการตกผลึกของ PBS และในขั้นของการให้ความร้อนครั้งที่สองพบว่ามีความคล้ายคลึงกับในขั้นการให้ความร้อนครั้งแรก แต่จะเห็นได้ว่าความสูงของพีคการหลอมผลึกของ PLA จะต่ำลงเมื่อใช้ scan rate 20 °C/min หรือไม่พบเลยเมื่อใช้ scan rate 60°C/min



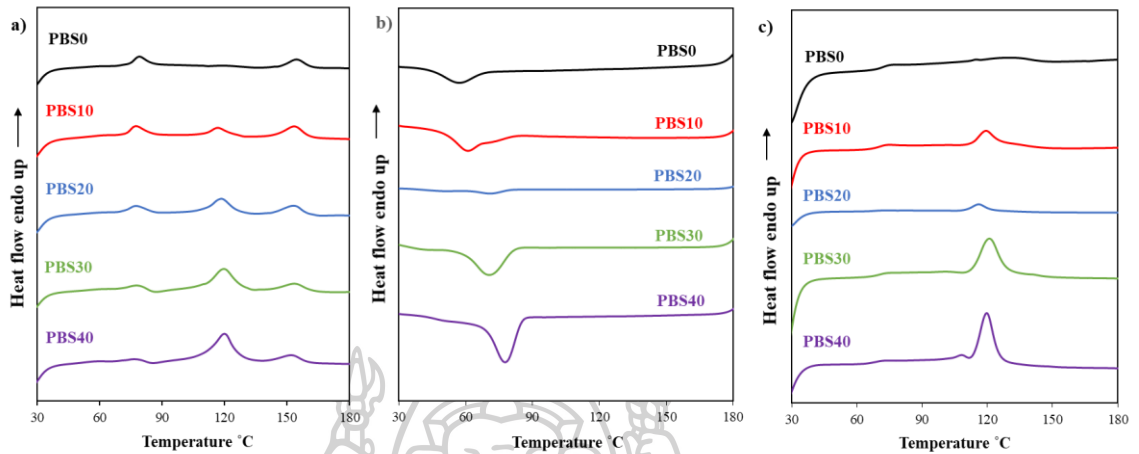
รูปที่ 23 non-isothermal DSC ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ ที่ 60°C/min (ซ้าย) และ 20°C/min (ขวา)



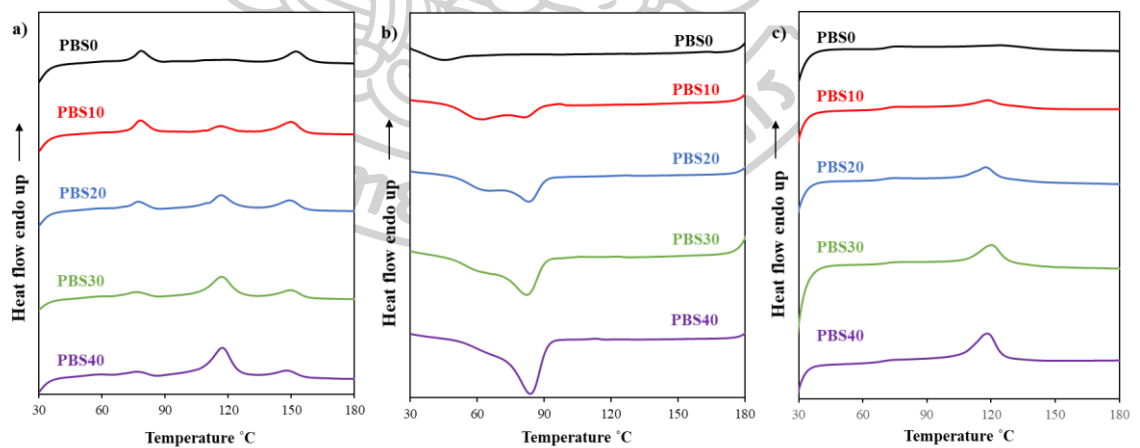
รูปที่ 24 Non-isothermal DSC ที่ 20°C/min ของพอลิเมอร์เบลนที่ไม่เติมสารรีแอกตีฟ a) 1° Heating, b) cooling และ c) 2° heating.



รูปที่ 25 Non-isothermal DSC ที่ 20°C/min ของพอลิเมอร์เบลนดีที่เติมสารรีแอกตีฟ a) 1° Heating, b) cooling และ c) 2° heating.



รูปที่ 26 Non-isothermal DSC ที่ 60°C/min ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่เติมสารรีแอกตีฟ a) 1<sup>o</sup> Heating, b) cooling และ c) 2<sup>o</sup> heating.



รูปที่ 27 Non-isothermal DSC ที่ 60°C/min ของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เติมสารรีแอกตีฟ a) 1<sup>o</sup> Heating, b) cooling และ c) 2<sup>o</sup> heating.

จาก DSC thermogram ของพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งที่ scan rate 20 °C/min และ 60 °C/min พบว่าในขั้นของการ cooling ไม่พบพีคการตกผลึกของ PLA และในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่สองที่เห็นพีคของการตกผลึกเป็นพีคเล็กๆ หรือไม่เห็นเลย ดังนั้นผู้วิจัยจึงพิจารณาความเป็นผลึกของ PLA จากชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการกดอัดที่ทำการ cooling ชิ้นงานเป็นเวลา 5 นาที ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก melting enthalpy ของ PLA จากกราฟของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 โดยผลการคำนวณความเป็นผลึก (%crystallinity, Xc) ของ PLA แสดงดังตารางที่ 8 จากตารางเห็นได้ว่าความเป็นผลึกของ PLA เพิ่มขึ้นเมื่อมี PBS เป็นองค์ประกอบในพอลิเมอร์เบลนด์ด้วย ซึ่งความเป็นผลึกจะเพิ่มขึ้นสูงสุดถึงประมาณ 20% เท่านั้น โดยความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นนี้คาดว่าอาจเกิดขึ้นได้จาก 2 กรณี ดังนี้ กรณีหนึ่ง การที่ cooling ชิ้นงานเป็นเวลา 5 นาที ทำให้อัตราที่ใช้ในการ cooling ชิ้นงานเร็วเกินไป ดังนั้น PLA จึงจะยังไม่สามารถตกผลึกได้ก่อนในขั้นตอนนี้ เฟสที่ตกผลึกได้ก่อนอย่าง PBS จึงทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (nucleating agent) ให้กับ PLA ดังงานวิจัยหลายๆงานที่ได้กล่าวไว้ [13, 14, 35, 38, 42, 43] อีกกรณีหนึ่งคือ PLA จะยังสามารถตกผลึกได้ก่อน ซึ่ง PBS ที่ยังคงอยู่ในสถานะหลอมเหลวอาจทำหน้าที่คล้ายกับพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ที่จะช่วยเพิ่มการเคลื่อนไหว (mobility) ของ PLA ทำให้ PLA สามารถจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้มากขึ้น ส่งผลให้ความเป็นผลึกที่คำนวณได้เพิ่มขึ้นนั่นเอง [44]

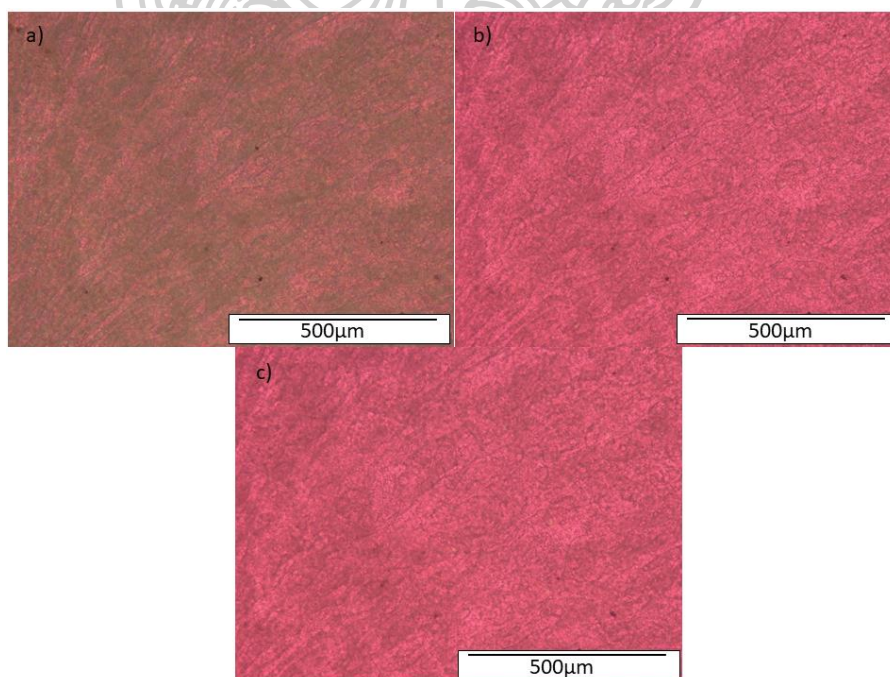
นอกจากนี้พบว่ากรณีที่สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเชื่อมขวางเกิดขึ้นจากกระบวนการรีแอกตีฟเบลนด์ ทำให้จำกัดการเคลื่อนไหว (mobility) ของสายโซ่ ส่งผลให้เกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ยากขึ้น [35, 36] ดังนั้นจึงพบว่าความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ที่มีการเติมสารรีแอกตีฟจะต่ำกว่าในกรณีที่ไม่เติม และความเป็นผลึกจะลดลงตามปริมาณการเชื่อมขวางหรือตามปริมาณของ PBS ที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง ส่วนความเป็นผลึกของ PBS และ PBAT นั้นไม่สามารถคำนวณได้ เนื่องจากพีคเกิดการซ้อนทับกัน

ตารางที่ 8 พารามิเตอร์จากการทดสอบ DSC ในขั้นให้ความร้อนครั้งที่ 1 ที่ scan rate 20 °C/min และ 60 °C/min

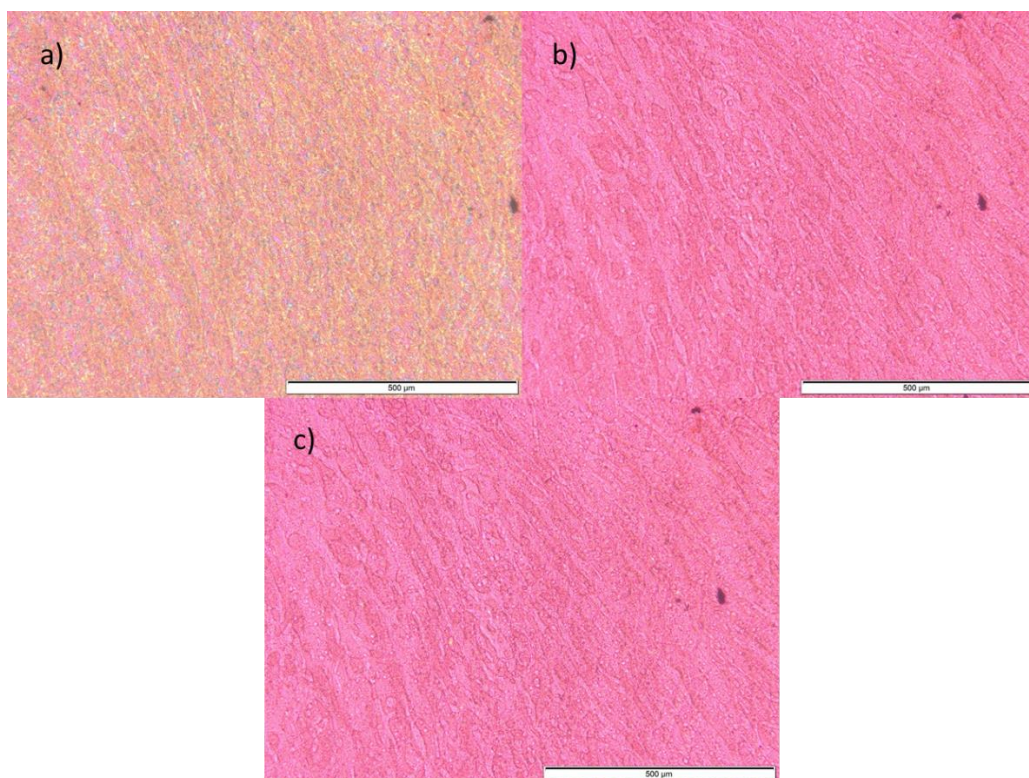
Sample	Scan rate 20 °C/min				Scan rate 60 °C/min				
	$\Delta H_m$ (J/g) of		$\Delta H_{cc}$ (J/g) of		$\Delta H_m$ (J/g) of		$\Delta H_{cc}$ (J/g) of		
	PLA	PLA fraction	PLA	PLA fraction	PLA	PLA fraction	PLA	PLA fraction	
PLA50PBAT50	2.37	0.50	0.78	0.50	6.02	0.50	0.63	0.50	11.5
PLA45PBAT45PBS10	10.26	0.45	2.08	0.45	8.66	-	-	0.45	20.5
PLA40PBAT40PBS20	8.60	0.40	2.24	0.40	7.67	-	-	0.4	20.5
PLA35PBAT35PBS30	6.96	0.35	1.37	0.35	6.31	-	-	0.35	19.2
PLA30PBAT30PBS40	5.38	0.30	0.61	0.30	5.72	-	-	0.30	20.3
PLA50PBAT50P0.2B0.4	0.28	0.50	0.27	0.50	7.31	1.21	1.21	0.50	13.0
PLA45PBAT45PBS10P0.2B0.4	7.55	0.45	1.39	0.45	8.97	-	-	0.45	21.2
PLA40PBAT40PBS20P0.2B0.4	6.58	0.40	1.66	0.40	7.07	-	-	0.40	18.8
PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4	6.20	0.35	0.80	0.35	5.85	-	-	0.35	17.8
PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4	4.30	0.30	1.87	0.30	4.94	-	-	0.30	8.60



อีกหนึ่งเทคนิคที่ใช้ศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์คือ PLOM ซึ่งหลังจากลบประวัติทางความร้อน (thermal history) ของชิ้นงานไปแล้ว จะทำการศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของ PLA เมื่อใช้ scan rate ที่เร็ว (50 °C/min) พิจารณา PLA50PBAT50 พบว่าเมื่อทำการ cooling อย่างรวดเร็วจากอุณหภูมิหลอมมายังอุณหภูมิต่ำ (รูปที่ 28a) จะเห็นบริเวณสีน้ำตาลในรูปซึ่งแสดงถึง birefringence จากการรวมตัวของผลึก PBAT ส่วนบริเวณสีชมพูนั้นแสดงถึง PLA ที่ไม่สามารถตกผลึกที่ cooling rate นี้ หลังจากนั้นตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนไปยังอุณหภูมิ 145 °C ซึ่งที่อุณหภูมินี้ผลึกของ PBAT จะถูกหลอมทั้งหมดแล้ว (ดูได้จากกราฟ DSC ในรูปที่ 23c) ดังนั้นในรูปที่ 28b จะเห็นบริเวณสีน้ำตาลหายไป ขั้นตอนต่อไปตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนไปยังอุณหภูมิ 180 °C ที่อุณหภูมินี้ทุกเฟสจะถูกหลอมทั้งหมด ดังนั้นจึงไม่เห็นความแตกต่างกันระหว่างรูปที่ 28b และ 28c เนื่องจาก PLA ไม่ตกผลึกที่ cooling rate 50 °C/min สำหรับพอลิเมอร์เบลนด์ที่มี PBS เป็นองค์ประกอบด้วย แสดงดังรูปที่ 29 จะเห็นได้ว่าการที่มี PBS จะทำให้เห็นสัณฐานวิทยาที่ 25 °C แตกต่างไปคือ จะเห็นบริเวณแสงสว่างซึ่งแสดงถึงผลึกของ PBS กระจายอยู่ทั่วชิ้นงาน ส่วนในภาพ 29b ที่อุณหภูมิ 145 °C ทั้ง PBS และ PBAT จะถูกหลอมหมด เนื่องจากอุณหภูมิลอมของพอลิเมอร์ทั้งสองอยู่ช่วงประมาณเดียวกัน นอกจากนี้ยังไม่เห็นความแตกต่างระหว่างรูปที่ 145 °C และ 180 °C เช่นเดียวกันกับ PLA50PBAT50 เนื่องจาก PLA ไม่สามารถตกผลึกที่ cooling rate นี้แน่นอน



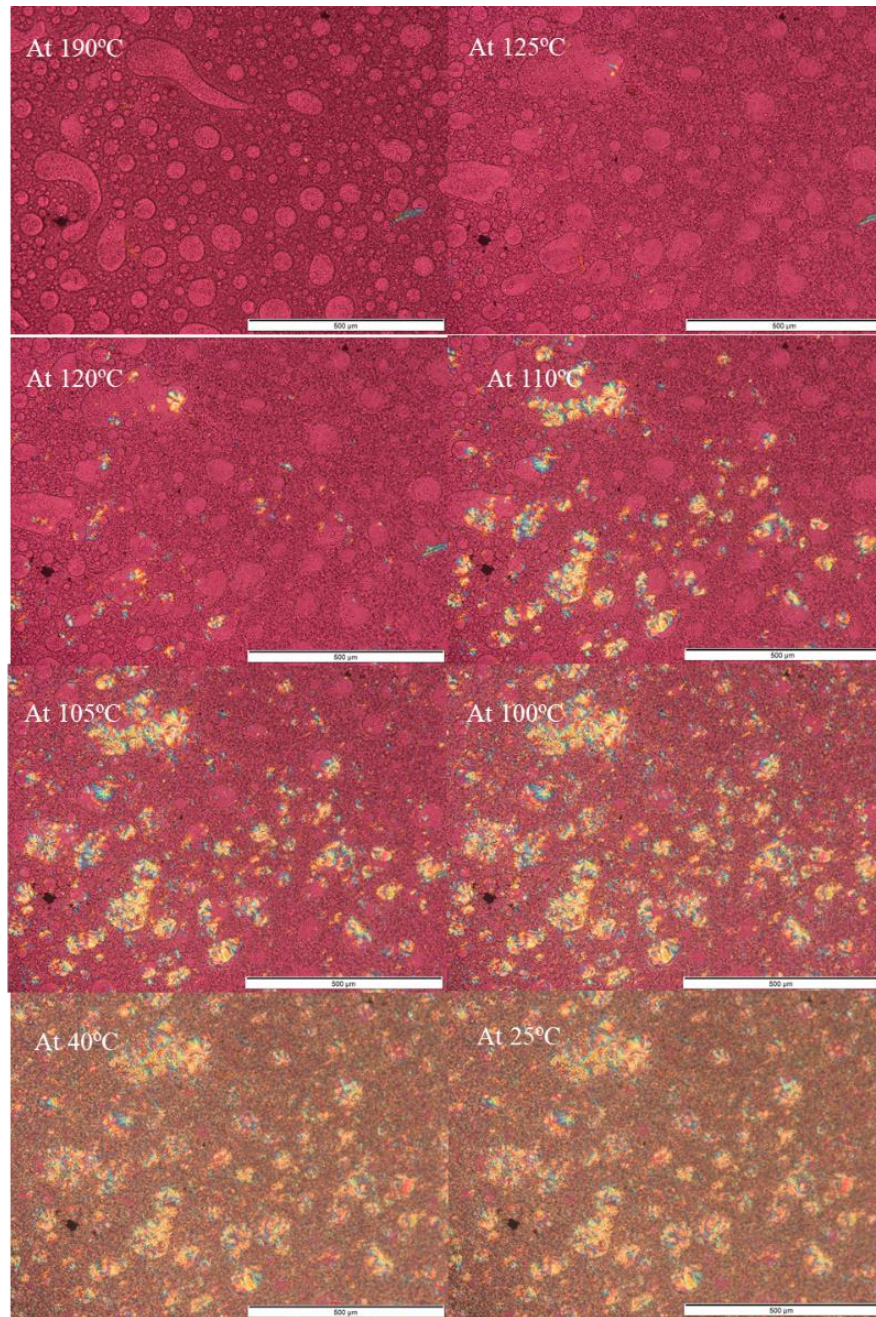
รูปที่ 28 ภาพถ่าย PLOM ของ PLA50PBAT50 a) ที่ 25 °C, b) 145 °C และ c) ที่ 180 °C เมื่อใช้ scan rate 50 °C/min



**รูปที่ 29** ภาพถ่าย PLOM ของ PLA40PBAT40PBS20 a) ที่ 25 °C, b) 145 °C และ c) ที่ 180 °C เมื่อใช้ scan rate 50 °C/min

จากการทดสอบ PLOM นี้สามารถบอกได้ว่าพอลิเมอร์เบลนด์นั้นแสดงสัณฐานวิทยาแบบ immiscible morphology ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนเมื่อองค์ประกอบทั้งสามตกผลึก ดังนั้นเพื่อที่จะทำให้เฟสของ PLA ตกผลึก จึงต้องทำการ cooling ด้วยอัตรา 1 °C/min จากอุณหภูมิหลอม โดยในการทดลองนี้ได้ทำการศึกษาดังตัวอย่าง PLA50PBAT50 และ PLA40PBAT40PBS20 ดังรูปที่ 30 และ 31 ตามลำดับ ขั้นแรกตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนไปจนถึงอุณหภูมิ 190 °C แล้วค่อยๆ cooling ลงมาจนถึงอุณหภูมิ 25 °C พิจารณา PLA50PBAT50 จากรูปพบว่า ที่อุณหภูมิ 190 °C ทุกเฟสนั้นถูกหลอมอย่างสมบูรณ์ โดยจะเห็น PLA spherulite เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 125 °C ซึ่งจะเกิดขึ้นอยู่ในบริเวณ droplet ขนาดใหญ่ที่มีรูปทรงที่ไม่สมมาตร จากนั้นผลึกของ PLA ก็จะมีการ growth ต่อไป ซึ่งเมื่ออุณหภูมิลดลงมาถึงประมาณ 110 °C พบว่า PBAT จะเริ่มตกผลึกที่อุณหภูมินี้ สังเกตได้จากเริ่มมีแสงเกิดขึ้นบริเวณเฟสที่มีสีเข้มกว่า จากนั้นผลึกของทั้งสองเฟสก็ค่อยๆ growth จนเสร็จสิ้นการทดลองเมื่อลดอุณหภูมิลงจนถึง 25 °C ซึ่งจากรูปจะเห็นได้ว่าผลึกของ PLA นั้นค่อนข้างมีขนาดใหญ่กว่า PBAT

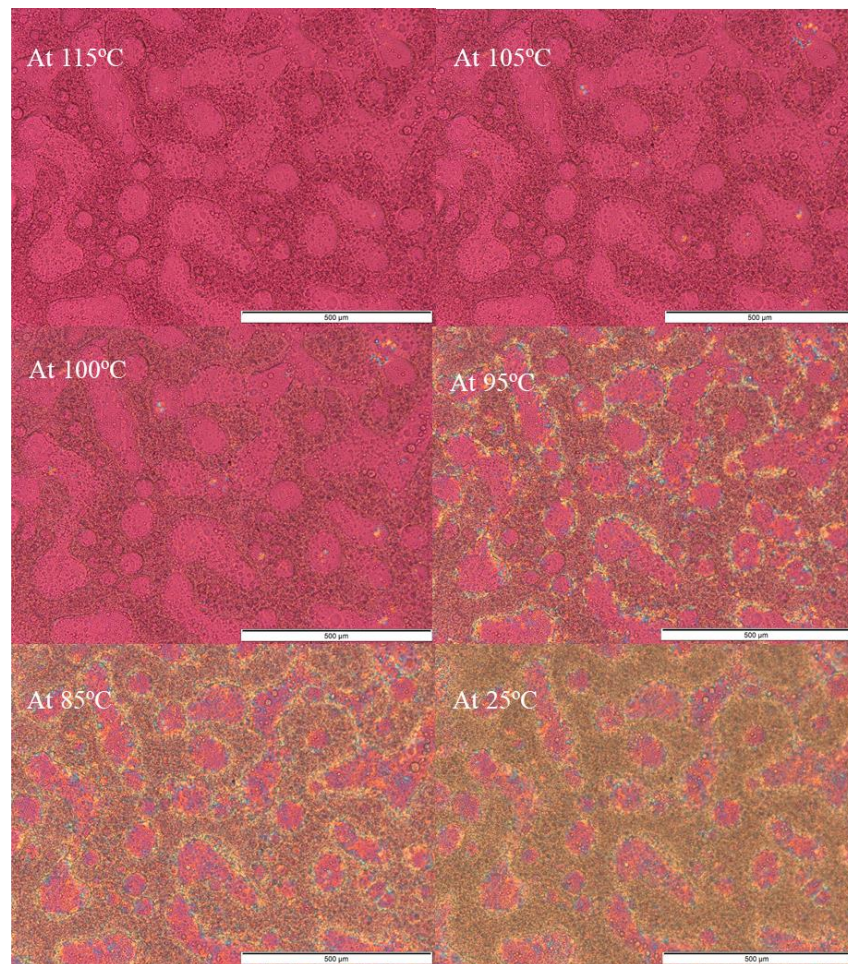




รูปที่ 30 ภาพถ่าย PLOM ของ PLA50PBAT50 ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อใช้ cooling rate 1°C/min

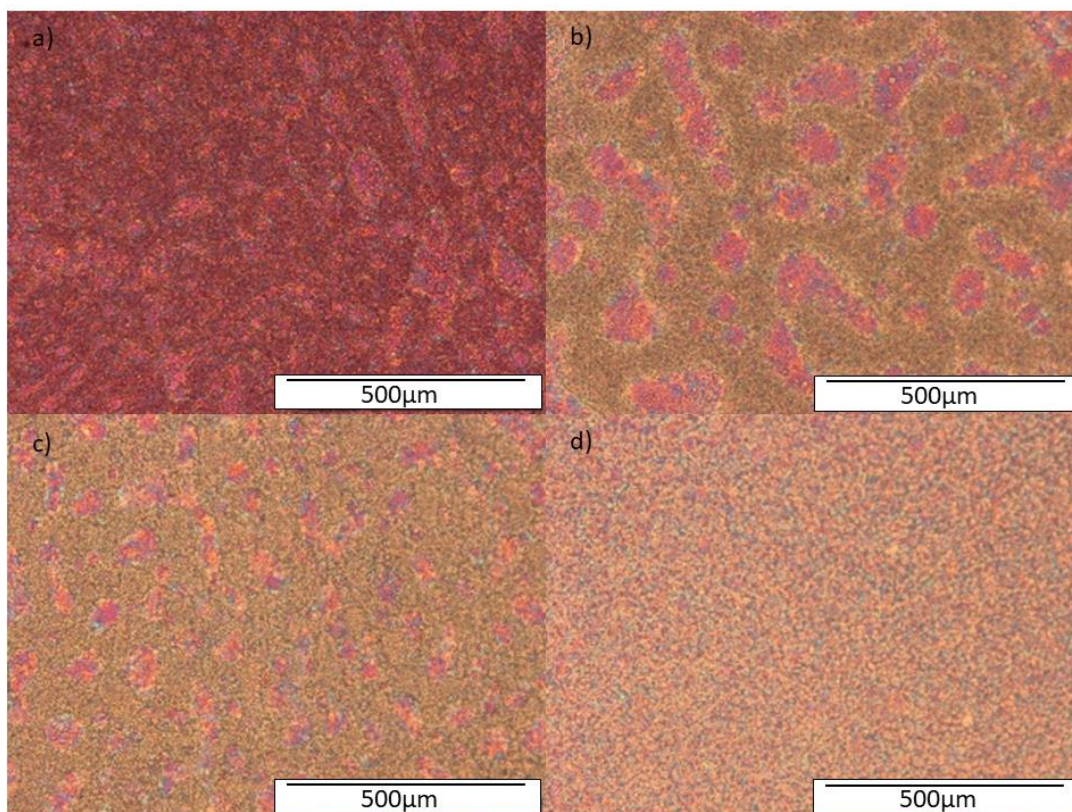
พิจารณาในกรณีของ PLA40PBAT40PBS20 (รูปที่ 31) ที่ทำการทดลองเดียวกัน พบว่าลักษณะการตกผลึกคล้ายคลึงกันกับ PLA50PBAT50 คือ PLA จะตกผลึกเป็นเฟสแรกซึ่งเกิดภายใน droplet ขนาดใหญ่ ส่วน PBAT ก็จะตกผลึกอยู่ในบริเวณที่มีสีเข้มกว่า แต่สิ่งที่แตกต่างกันนั้นคือที่อุณหภูมิประมาณ 95 °C จะเห็นเฟสที่สามเกิดขึ้นบริเวณระหว่างเฟส (interface) ของ PLA และ PBAT ซึ่งเฟสนี้เป็นเฟสของ PBS นั่นเอง





รูปที่ 31 ภาพถ่าย PLOM ของ PLA40PBAT40PBS20 ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อใช้ cooling rate 1°C/min

ดังนั้นจากการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเทคนิค PLOM สามารถใช้บ่งบอกบริเวณผลึกของแต่ละเฟสได้อย่างชัดเจน ซึ่งจากการทดลองนี้สิ่งที่น่าสนใจก็คือผลึกของ PBS ที่เกิดขึ้นระหว่างเฟสของ PLA กับ PBAT ซึ่งคาดว่าปรากฏการณ์นี้น่าจะเป็นเพราะ PBS ทำหน้าที่เสมือน emulsifier หรือ compatibilizer ในพอลิเมอร์เบลนด์ ส่งผลให้ interfacial tension ระหว่าง PLA และ PBAT ลดลง และการมี PBS อาจทำให้เกิดการขัดขวางการรวมตัวกันของเฟส PLA และ PBAT ขณะกระบวนการหลอมผสม ดังนั้นจึงเห็นได้ว่าสัดส่วนวิหยาจะมากความละเอียด (refine phase morphology) มากขึ้นเมื่อสัดส่วนของ PBS ในพอลิเมอร์เบลนด์มากขึ้น ดังที่แสดงในรูปที่ 32



รูปที่ 32 ภาพ PLOM ที่ 25°C ของ a) PLA45PBAT45PBS10, b) PLA40PBAT40PBS20, c) PLA35PBAT35PBS30 d) PLA30PBAT30PBS40 หลังจากการ cooling ด้วยอัตรา 1°C/min

นอกจากนี้งานวิจัยต่างพบว่า interfacial tension สามารถคำนวณหรือหาได้จากหลากหลายวิธี [45, 46] ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้ Flory-Huggins interaction parameter ( $\chi$ ) มาอธิบายตำแหน่งของแต่ละเฟส หากผลการคำนวณได้ค่าที่ต่ำแสดงว่าเกิดอันตรกิริยา (interaction) ที่แข็งแรงระหว่างเฟสทั้งสอง โดยค่า  $\chi$  หาได้จากสมการที่ 2 [47]

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2)$$

เมื่อ  $V$  คือ molar volume ขององค์ประกอบที่ 1,  $T$  (K) คือ อุณหภูมิที่พอลิเมอร์ทั้งสองหลอม (453 K หรือ 180°C),  $R$  คือ 8.314 J/mol K, และ  $\delta_1$  และ  $\delta_2$  คือ solubility parameters ของพอลิเมอร์แต่ละตัวในหน่วย  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

ซึ่งในการคำนวณ interaction parameter ( $\chi$ ) ของพอลิเมอร์แต่ละคู่ (PLA-PBS, PLA-PBAT และ PBS-PBAT) จะใช้ค่าต่างๆดังนี้ได้แก่ molar volume ที่ได้จากกรวิเคราะห์จาก Van Krevelen ( $V_{\text{PLA}}=54.81 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $V_{\text{PBS}}=140.70 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $V_{\text{PBAT}}=349.92 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) [47],



solubility parameter ได้จาก literature ( $\delta_{\text{PLA}}=19.28 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ ,  $\delta_{\text{PBS}}=20.93 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ ,  $\delta_{\text{PBAT}}=22.28 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ ) [48, 49]

ผลการคำนวณแสดงได้ดังตารางที่ 9 จะเห็นได้ว่า PLA-PBS มีค่า interaction parameter ที่ต่ำที่สุด ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลว่าทำไมผลึกของ PBS จึงอยู่ใกล้หรืออยู่ติดกันกับเฟสของ PLA ในทางกลับกันค่าที่สูงที่สุดคือคู่ของ PLA-PBAT ดังนั้น PLA กับ PBAT จึงเกิดแรงผลักรัน (repulsion) มากที่สุด จึงเป็นการยืนยันว่า PBS อยู่ระหว่าง PLA และ PBAT อย่างแน่นอน ซึ่ง PBS ที่อยู่ระหว่างทั้งสองเฟสจะช่วยลดแรงผลักรัน โดยผลการทดลองคล้ายคลึงกันกับงานวิจัยที่ทำการศึกษากาการเบลนด์สามองค์ประกอบจากพอลิเมอร์ชนิดต่าง [45, 50-52] จากผลการทดลองนี้จึงบอกได้ว่าสัณฐานวิทยาและระดับการตกผลึกที่เปลี่ยนไปเมื่อสัดส่วนของ PBS ในพอลิเมอร์เบลนด์ที่มากขึ้น ทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ดีขึ้นดังผลการทดลองที่กล่าวไว้ข้างต้น

ตารางที่ 9 ผลการคำนวณ interaction parameter ( $\chi$ )

Pair of polymers	$\chi$
PLA-PBS	0.38
PBAT-PBS	0.41
PLA-PBAT	1.18

#### 4.2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์แบบต่อเนื่องด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin-screw extruder) และขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่องเป่าฟิล์ม (Blown film extruder)

ในการทดลองตอนนี้เป็นการเลือกพอลิเมอร์เบลนด์สูตรที่มีความเข้ากันและมีสมบัติการไหลที่เหมาะสมที่คาดว่าจะสามารถขึ้นรูปด้วยเครื่องเป่าฟิล์มได้ ดังตารางที่ 3.2 มาทำการคอมพาวด์ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ โดยใช้โปรไฟล์อุณหภูมิในผสมจาก feed zone ไปยัง die เป็น 100/130/150/160/170/175/ 185/190/185 °C ด้วยความเร็วรอบสกรู 450 รอบต่อนาที หลังจากนั้นนำคอมพาวด์ที่ได้ไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มที่มีความหนา 30 ไมโครเมตร ด้วยเครื่องเป่าฟิล์มของบริษัท ทานตะวัน อุตสาหกรรม จำกัด โดยใช้โปรไฟล์อุณหภูมิจาก feed zone ไปยัง die เป็น 150/165/170/175/175 °C ความเร็วรอบสกรู 11 Hz อุณหภูมิหล่อเย็น 8.5 °C ความเร็วของลูกกลิ้งในการดึงฟิล์ม 9.95 Hz ซึ่งในการขึ้นรูปฟิล์มจะเปรียบเทียบการขึ้นรูปที่ต่างกันสองแบบคือแบบ Tubular และแบบ Champagne โดยแบบ Tubular คำนวณค่า Blow up ratio (BUR) และ Draw down ration (DDR) ได้เป็น 0.94 และ 35.32 ตามลำดับ ส่วนแบบ Champagne คำนวณได้เป็น 2.26 และ 11.77



ตามลำดับ ซึ่งหลังจากนั้นจะนำไปตัดและปิดผนึกกันด้วยอุณหภูมิ 180 °C ให้เป็นถุงขนาด 7\*11 นิ้ว แล้วจึงนำไปทดสอบสมบัติอื่นๆ ต่อไป

**ตารางที่ 10** สมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Tubular และ Champagne

sample	Bubble shape	Tensile strength (MPa)		Elongation at break (%)		Seal strength (N)
		MD	TD	MD	TD	
PLA40PBAT40PBS20P0.2B0.4	Tubular	56.8 ± 1.3	30.4 ± 2.0	159.6 ± 15.0	346.4 ± 19.5	8.5 ± 0.7
PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4		47.8 ± 1.4	27.6 ± 1.8	180.8 ± 6.1	363.9 ± 16.3	7.7 ± 0.3
PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4		41.5 ± 2.6	22.2 ± 1.2	147.9 ± 12.4	283.8 ± 42.7	13.5 ± 1.1
PLA40PBAT40PBS20P0.2B0.4	Champagne	52.7 ± 3.3	36.2 ± 0.7	147.5 ± 10.2	172.9 ± 13.1	10.5 ± 0.4
PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4		39.4 ± 1.0	31.5 ± 2.7	136.0 ± 8.4	255.0 ± 14.5	15.5 ± 0.5
PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4		35.8 ± 1.9	23.9 ± 1.1	114.6 ± 5.4	208.1 ± 11.2	14.4 ± 2.4

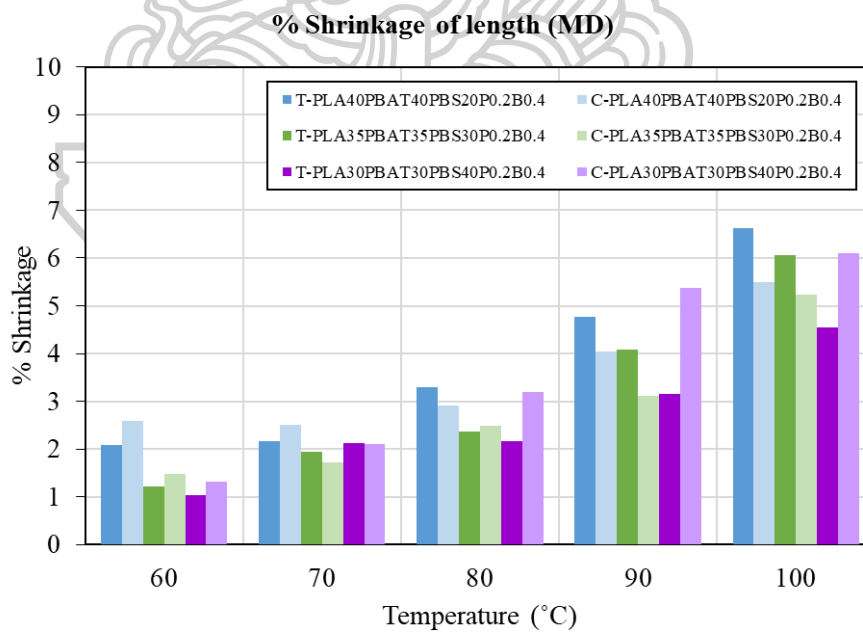
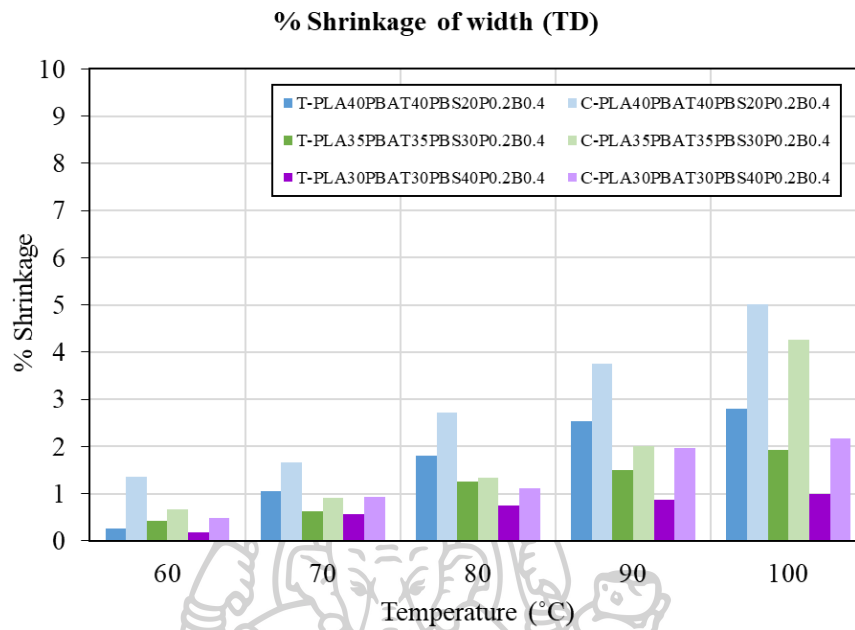
ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์ม ตามมาตรฐาน ASTM D-882 และทดสอบ seal strength ตามมาตรฐาน ASTM F88 โดยใช้ความเร็วในการดึงยึด 50 mm/min แสดงได้ดังตารางที่ 10 จากตารางพบว่าทั้งฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Tubular และ Champagne แสดงค่า Tensile strength ในแนว Machine direction (MD) สูงกว่าด้าน Transverse (TD) ทุกสูตร เนื่องจากฟิล์มถูกดึงยึดด้วยลูกกลิ้งไปในทิศทางของเครื่องจักรทำให้การจัดเรียงตัวของโซโมเลกุลในทิศทางนี้สูงกว่าในแนว TD สอดคล้องกับค่า DDR ที่คำนวณได้ และค่า DDR ของแบบ Tubular มากกว่าแบบ Champagne จึงส่งผลให้ค่า Tensile strength ในแนว MD ของฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Tubular มีค่าสูงกว่า ในทางกลับกัน Tensile strength ในแนว TD ของฟิล์มแบบ Champagne มีค่าสูงกว่า เนื่องจากมีค่า BUR มากกว่า นอกจากนี้ค่า Tensile strength มีแนวโน้มลดลงเมื่อสัดส่วนของ PBS ในพอลิเมอร์เบลนด์

มากขึ้น พิจารณาค่า Elongation at break จากตารางจะเห็นได้ว่าการฟิล์มสามารถยืดตัวในแนว TD มากกว่า MD ทั้งกรณีที่ขึ้นรูปแบบ Tubular และ Champagne ส่วนค่า seal strength พบว่าจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนของ PBS พอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าอาจเกิดจากสายโซ่โมเลกุลที่เกิดการเชื่อมขวางกันมากขึ้น ส่งผลให้ต้องใช้แรงเพื่อดึงให้ขาดออกจากกันเพิ่มขึ้นนั่นเอง

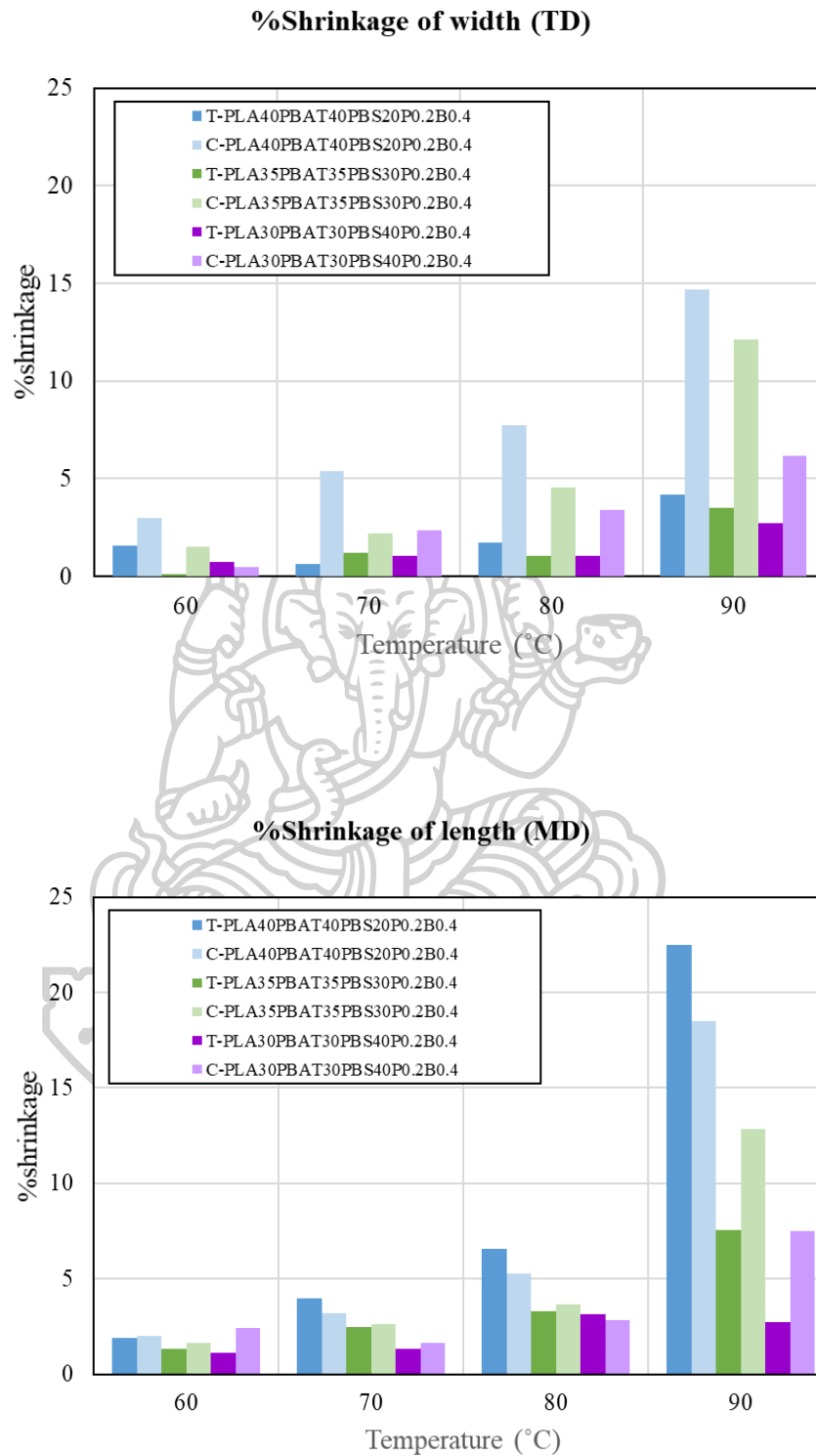
การทดสอบสมบัติทางความร้อนของฟิล์มแบ่งออกเป็น 2 การทดลอง สำหรับการทดลองแรก ได้นำฟิล์มไปผ่านความร้อนในตู้อบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที ตั้งแต่อุณหภูมิ 60-100 °C โดยจะเพิ่มขึ้นทีละ 10 °C จากนั้นคำนวณเปอร์เซ็นต์การหดตัว ผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 33 ส่วนการทดลองที่สองได้ทำการเตรียมน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 60-100 °C จากนั้นเทใส่ลงในถุงตัวอย่าง ถุงละ 500 ml จากนั้นทำการมัดหนังยางแล้วทิ้งไว้ 5 นาที เมื่อครบเวลาทำการเทน้ำออกแล้วคำนวณเปอร์เซ็นต์การหดตัวดังรูปที่ 34 โดยรูปการทดลองแสดงดังรูปที่ 35

ในกระบวนการขึ้นรูปฟิล์มด้วยวิธีการเป่าฟิล์ม (Blown film extrusion) ทำให้ฟิล์มถูกจัดเรียงตัวไปในสองทิศทางคือถูกดึงยึดด้วยลูกกลิ้งตามแนว MD และขยายตัวออกในแนว TD โดยลมที่ใส่เข้าไป ซึ่งการจัดเรียงตัวนี้จะถูกทำลายลงเมื่อฟิล์มได้รับความร้อนอีกครั้ง โดยสายโซ่โมเลกุลที่ถูกจัดเรียงตัวไปในทิศทางต่างๆ จะพยายามคืนตัวกลับมาเป็น random coil ทำให้เราเห็นฟิล์มเกิดการหดตัวเมื่อได้รับความร้อน [53] ซึ่งจากการทดลองจะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวทั้งในแนว MD และ TD จะเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวของฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Tubular และ Champagne สามารถอธิบายได้จากสัดส่วน DDR/BUR ซึ่งคำนวณได้เป็น 37.57 และ 5.2 ตามลำดับ ดังนั้นหากพิจารณาเปอร์เซ็นต์การหดตัวของทั้งสองการทดลองจะเห็นได้ว่าฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Tubular จะมีการหดตัวในด้าน MD ที่มากกว่า ในกรณีกลับกันฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Champagne จะมีการหดตัวในแนว TD ที่มากกว่า นอกจากนี้จะสังเกตเห็นการหดตัวที่น้อยลงตามสัดส่วนที่ลดลงของ PLA ในพอลิเมอร์เบลนด์ เนื่องจากเฟสของ PLA มีความเป็น amorphous มากกว่า PBS และ PBAT ดังนั้นเมื่อฟิล์มถูกให้ความร้อนสูงกว่า glass transition temperature (T<sub>g</sub>) PLA ก็จะสามารถสูญเสียการจัดเรียงตัวอย่างสมบูรณ์ เปอร์เซ็นต์การหดตัวจึงแปรผันตามสัดส่วนของ PLA ในพอลิเมอร์เบลนด์นั่นเอง ดังที่กล่าวในงานวิจัยของ Pietrosanto A. [53]

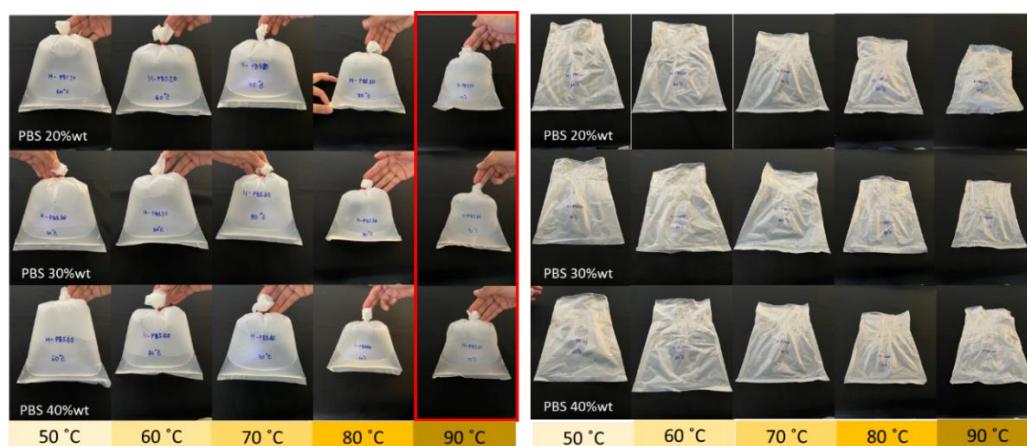
อย่างไรก็ตามจากการทดสอบเทียบกับการใช้งานจริงในรูปที่ 35 จะเห็นได้ว่าฟิล์มสามารถบรรจุน้ำร้อนได้โดยไม่มีการเสียรูปได้ถึงอุณหภูมิ 80 °C แต่เมื่อบรรจุน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 90 °C (กรอบสีแดง) แม้ว่าฟิล์มจะยังคงบรรจุน้ำร้อนได้แต่ก็เริ่มมีการเสียรูปอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิต่ำกว่า



รูปที่ 33 เปรียบเทียบการหดตัวในด้านกว้าง (TD) และด้านยาว (MD) ของฟิล์มที่ผ่านการให้ความร้อนในตู้อบ 30 นาที



รูปที่ 34 เปอร์เซ็นต์การหดตัวในด้านกว้าง (TD) และด้านยาว (MD) ของถุงที่ผ่านการบรรจุน้ำร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ



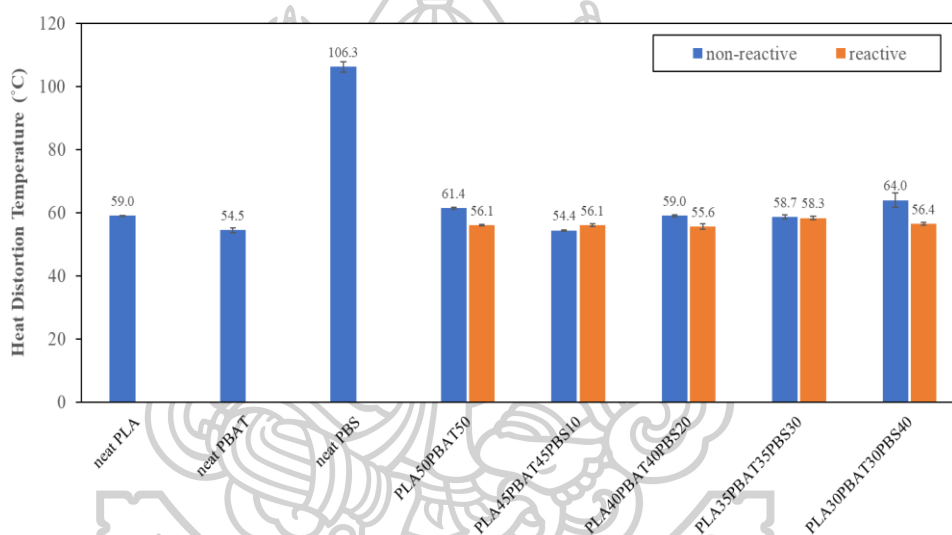
รูปที่ 35 ภาพฟิล์มก่อนและหลังการทดสอบความทนทานต่อความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ

นอกจากนี้ผู้วิจัยได้นำฟิล์มตัวอย่างมาทดสอบด้วยเทคนิค DSC ด้วย scan rate 20 °C/min แสดงผลการทดลองได้ดังตารางที่ 11 จากตารางพบว่าความเป็นผลึกของ PLA จากตัวอย่างฟิล์มมีค่าใกล้เคียงกัน และยิ่งใกล้เคียงความเป็นผลึกที่คำนวณได้จากชิ้นงาน compression ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่ากระบวนการ process ที่แตกต่างกันไม่ได้ส่งผลต่อความเป็นผลึกของ PLA

ตารางที่ 11 สมบัติทางความร้อนของตัวอย่างฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Tubular และ Champagne จากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ที่ scan rate 20 °C/min

Sample	$\Delta H_m$ (J/g)	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	PLA fraction (f)	Xc (%) of PLA
C-PLA40PBAT40PBS20P0.2B0.4	7.06	0.13	0.40	18.5
C-PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4	5.62	0.49	0.35	15.7
C-PLA30PBAT30PBS30P0.2B0.4	4.41	0.56	0.30	13.6
T-PLA40PBAT40PBS20P0.2B0.4	6.69	0.03	0.40	17.8
T-PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4	6.18	0.04	0.35	18.7
T-PLA30PBAT30PBS30P0.2B0.4	5.29	0.43	0.30	17.3

การศึกษาอุณหภูมิในการบิดงอของวัสดุ (Heat distortion temperature, HDT) ดำเนินการตาม ASTM D648 โดยผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 36 พบว่า PBS มีค่า HDT ที่สูงที่สุด ที่ประมาณ 106 °C รองลงมาเป็น PLA ที่มีค่า HDT อยู่ที่ประมาณอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Tg) ของตัว PLA เองคือประมาณ 59 °C ส่วน PBAT จะมีค่า HDT อยู่ที่ประมาณ 54 °C ซึ่งในกรณีพอลิเมอร์เบลนด์นั้นพบว่าค่า HDT มีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งอยู่ในช่วงใกล้เคียงกับ Tg ของ PLA ดังนั้นจะเห็นได้ว่าการที่มี PBS เป็นส่วนประกอบในพอลิเมอร์เบลนด์แค่ 0-40 %wt อาจไม่เพียงพอต่อการปรับปรุงอุณหภูมิในการบิดงอของวัสดุ และเทคนิคนี้เองอาจไม่เหมาะสมต่อการนำมาศึกษาความสามารถในการทนต่อความร้อนของวัสดุที่เป็นชิ้นงานฟิล์ม



รูปที่ 36 อุณหภูมิในการบิดงอของวัสดุ (Heat distortion temperature) ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์และพอลิเมอร์เบลนด์

จากการทดลองทั้งหมดพบว่า หากต้องการทนความร้อนที่ผู้วิจัยได้พัฒนาขึ้นไปใช้งาน ควรใช้บรรจุอาหารที่อุณหภูมิไม่เกิน 90 °C และหากเปรียบเทียบทั้งสามสูตร พบว่า PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4 เหมาะสมที่จะนำไปใช้งานหรือเป็นสูตรตั้งต้นที่จะนำไปพัฒนาต่อมากที่สุด



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาผลิตภัณฑ์ถุงใส่อาหารที่ทนร้อนจากพลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ จาก PLA/PBAT/PBS ซึ่งได้พัฒนาและศึกษาสมบัติต่างๆ เช่น สมบัติการไหล, สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อน ให้สามารถขึ้นรูปเป็นต้นแบบถุงทนความร้อนที่สลายตัวได้ทางชีวภาพด้วยกระบวนการเป่าฟิล์มได้

จากการศึกษากระบวนการคอมพาวด์ของ PLA/PBAT/PBS ใน lab scale พบว่าการเติมสารรีแอกตีฟช่วยให้พอลิเมอร์เบลนด์มีความหนืดที่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวางกันของสายโซ่พอลิเมอร์ ยืนยันได้จากการทดสอบ molau นอกจากนี้ผล SEM แสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้มากขึ้นเมื่อมีการเติมสารรีแอกตีฟ ผลการทดสอบการดึงยืด (Tensile test) พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์แสดงการแตกหักแบบเหนียวและมีพฤติกรรมการดึงยืดคล้ายกับ PBS ซึ่งในกรณีที่ไม่เติมสารรีแอกตีฟพบว่าค่ามอดูลัสแตกต่างอย่างไม่มีนัยสำคัญ แต่พบว่า Tensile strength และ Elongation at break มีค่าเพิ่มขึ้นตามสัดส่วน PBS ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเติมสารรีแอกตีฟช่วยให้ค่า Tensile strength เพิ่มมากขึ้น แต่มีค่า Elongation at break ที่ลดลง การทดสอบ HDT ชี้ให้เห็นว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่การเสีรูบที่ประมาณ  $T_g$  ของ PLA ทุกสัดส่วนการผสม การทดสอบ DSC พบว่า PLA ไม่สามารถตกผลึกได้ในขั้น cooling แต่จะเกิดผลึกในขั้นให้ความร้อน (cold crystallization) ซึ่งเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก (%Crystallinity,  $X_c$ ) สามารถคำนวณได้แค่ PLA เท่านั้น เนื่องจากพีคของ PBS และ PBAT มีการซ้อนทับกัน (overlap) โดยพอลิเมอร์เบลนด์ที่มี PBS เป็นองค์ประกอบมี  $X_c$  สูงกว่า PLA50PBAT50 ซึ่งมีค่าสูงสุดประมาณ 20% นอกจากนี้การเติมสารรีแอกตีฟส่งผลให้  $X_c$  มีค่าลดลง เทคนิค PLOM สามารถนำสมบัติการตกผลึกที่แตกต่างกันของพอลิเมอร์แต่ละตัวมาใช้เพื่อระบุตำแหน่งของแต่ละเฟสได้ โดยจากการทดลองพบว่า PBS จะอยู่บริเวณผิวหน้า (interface) ระหว่าง PLA กับ PBAT และเมื่อสัดส่วนของ PBS ในพอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้นจะทำให้สัดส่วนวิทยามีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น ซึ่งตำแหน่งของแต่ละเฟสสอดคล้องกับค่า Flory-Huggins interaction parameter ที่คำนวณได้

สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์แบบต่อเนื่องด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่และขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่องเป่าฟิล์มพบว่า มีเพียง PLA40 PBAT40PBS20P0.2B0.4, PLA35PBAT35PBS30P0.2B0.4 และ PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4 ที่มีสมบัติการไหลเหมาะสมสามารถนำไปขึ้นรูปได้ โดยฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Tubular และแบบ Champagne มีค่า DDR/BUR เท่ากับ 37.57 และ 5.2 ตามลำดับ ผล

การทดสอบ tensile พบว่า ค่า Tensile strength ในแนว MD สูงกว่าในแนว TD และพบว่าค่า tensile strength ในแนว TD ของฟิล์มที่ขึ้นรูปแบบ Champagne มีค่าสูงกว่าแบบ Tubular การทดสอบการทนความร้อนของฟิล์มโดยการนำฟิล์มไปให้ความร้อนในตู้อบ พบว่าฟิล์มเกิดการหดตัวมากขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น แต่การหดตัวจะลดลงเมื่อสัดส่วนของ PLA ในพอลิเมอร์เบลดน้อยลง ส่วนการบรรจุน้ำร้อนลงในถุงตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวเป็นแนวโน้มเดียวกันกับการนำฟิล์มไปให้ความร้อนในตู้อบ แต่จะเห็นถุงเริ่มมีการเสียรูปที่อุณหภูมิ 90 °C และเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่คำนวณได้จากการทดลองนี้สูงกว่าฟิล์มที่ผ่านความร้อนในตู้อบ นอกจากนี้ผู้วิจัยคาดว่า PLA30PBAT30PBS40P0.2B0.4 เป็นสูตรที่เหมาะสมที่สุดที่จะนำไปใช้งานหรือเป็นสูตรตั้งต้นเพื่อพัฒนาต่อไป





ภาคผนวก



ภาคผนวก ก.

ข้อมูลและตัวอย่างการคำนวณ

### ตัวอย่างการคำนวณความเป็นผลึก (%Crystallinity, X<sub>c</sub>) ของ PLA

ตารางที่ 12 ภาคผนวก ก. ผลการทดสอบ DSC ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ที่ Heating rate 20 °C/min

Sample	Scan rate 20 °C/min			
	ΔH <sub>m</sub> (J/g) of PLA	ΔH <sub>cc</sub> (J/g) of PLA	PLA fraction	X <sub>c</sub> (%) of PLA
PLA45PBAT45PBS10	10.26	2.08	0.45	19.4

สามารถคำนวณ %Crystallinity ของ PLA ในพอลิเมอร์เบลนด์ PLA45PBAT45PBS10 ได้จากสมการดังนี้

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m \times f} \times 100$$

- เมื่อ
- ΔH<sub>m</sub> คือ เอนทาลปีที่ใช้ในการหลอมผลึก (melting enthalpy)
  - ΔH<sub>m</sub><sup>°</sup> คือ เอนทาลปีที่ใช้ในการหลอมผลึก 100% ของ PLA (93.7 J/g)
  - ΔH<sub>cc</sub> คือ เอนทาลปีที่ใช้ในการตกผลึกขณะให้ความร้อน
  - f คือ สัดส่วนของ PLA ในพอลิเมอร์เบลนด์ (PLA fraction)

$$\begin{aligned} \%X_{c,PLA} &= \frac{10.26 - 2.08}{93.7 \times 0.45} \times 100 \\ &= 19.4 \% \end{aligned}$$

### ตัวอย่างการคำนวณ Flory-Huggins interaction parameter ( $\chi$ )

ค่า Flory-Huggins interaction parameter ( $\chi$ ) คำนวณได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\chi = 0.34 + \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

เมื่อ  $V$  คือ molar volume ขององค์ประกอบที่ 1 ( $V_{\text{PLA}}=54.81 \text{ cm}^3/\text{mol}$ )

$T$  (K) คือ อุณหภูมิที่พอลิเมอร์ทั้งสองหลอม ( $453 \text{ K}$  หรือ  $180^\circ\text{C}$ )

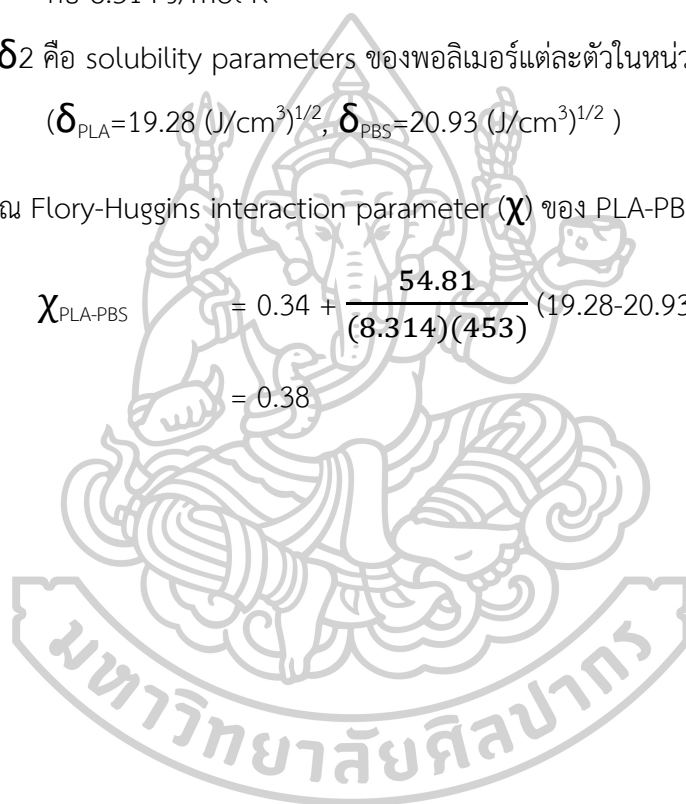
$R$  คือ  $8.314 \text{ J/mol K}$

$\delta_1, \delta_2$  คือ solubility parameters ของพอลิเมอร์แต่ละตัวในหน่วย  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$

$$(\delta_{\text{PLA}}=19.28 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}, \delta_{\text{PBS}}=20.93 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2})$$

สามารถคำนวณ Flory-Huggins interaction parameter ( $\chi$ ) ของ PLA-PBS ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \chi_{\text{PLA-PBS}} &= 0.34 + \frac{54.81}{(8.314)(453)} (19.28-20.93)^2 \\ &= 0.38 \end{aligned}$$







## Properties of Ternary Blends of Compostable PLA/PBAT/PBS

Sarochoa Chuakhao<sup>1</sup>, Manus Seadan<sup>2</sup>, Supakij Suttiruengwong<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, Thailand

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakhon Pathom 73000, Thailand

\*Corresponding author e-mail: Chuakhao\_S@su.ac.th, Manus\_se.su@hotmail.com, suttiruengwong\_s@su.ac.th

Received: 16 February 2022 / Revised: 1 March 2022 / Accepted: 14 June 2022

### Abstract

Compostable plastics such as Poly (lactic acid) (PLA), Poly(butylene succinate) (PBS) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) have been extensively used in many applications, from commodity to engineering ones. These plastics offer the circularity of the carbon cycle. However, each of them has advantages and disadvantages. The ternary blend of these three are therefore very interesting in terms of phase morphology and their physical properties while offering compostable practices. In this work, the blends of PLA/PBAT/PBS were studied. PLA/PBAT was fixed at 50:50 whereas PBS was varied from 10 to 40 % wt. In order to ensure the compatibility, peroxide and carbodiimide compounds were used. The results show an immiscibility of PLA/PBAT/PBS blend, with continuous surface of PLA and PBAT while PBS is dispersed phase. However, it shows the better interfacial adhesion of PLA/PBAT/PBS when reactive compounds were added. The mechanical properties indicated the modulus of all blends higher than neat PBAT (~52 MPa) and PBS (~377 MPa). However, it insignificantly changed when increased PBS contents, similar to the tensile strength results.

**Keywords** Circularity, Ternary blend, Compostable plastic

### 1. Introduction

There is a great concern on accumulative plastic waste. Many existing solutions include the new plastics economy pioneered by Ellen MacArthur (Ellen MacArthur Foundation, 2020). Plastics and circular economy have been put into the solutions in forms of the new design of products and processes as well as the materials substitution. In terms of materials regeneration and sustainability, biobased and biodegradable plastics are obvious choices. Depending on the applications, materials can be selected and designed for circularity. Thus, one of the options for plastics can be compostable plastic, which can provide the composting option and return carbon and nutrients for the plant growth. Among compostable plastics, polylactic acid (PLA) is one of the most studied one because it has many advantages such as high strength, high modulus, biodegradable and low cost as well as commercialization on a large scale. However, PLA is highly brittle and has low toughness and heat

distortion temperature and barrier properties beside limited application (Chaiwutthinan, Chuayjuljit, Srasomsuh, & Boonmahithisud, 2019; Hongdilokkul et al., 2015; Pitivut, Suttiruengwong, & Seadan, 2015; F. Wu, Misra, & Mohanty, 2020).

Many researchers have attempted to improve the properties of PLA to make it more widely applicable. One method that is widely used for improving the toughness of PLA is to blend PLA with a flexible polymer such as PBAT and PBS (Hongdilokkul et al., 2015; Pitivut et al., 2015; Prasong, Ishigami, Thumsorn, Kurose, & Ito, 2021; D. Wu et al., 2020). Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is aliphatic aromatic polyester. Although PBAT has been commercialized with high toughness and flexibility, it still has low modulus (D. Wu et al., 2020). Therefore, blending PLA and PBAT can balance these properties. P. Chaiwutthinan et al. (2019) and Pitivut et al. (2015) studied the properties of PLA/PBAT blends in different ratios. The results showed that the addition of PBAT could improve

elongation at break of PLA while young's modulus and strength decreased with increased PBAT contents.

A few studies have involved in the blending of PLA and PBS, as PBS was a biodegradable polymer with good processability, high flexibility, high impact strength and better heat resistance compared to other biopolymer such as PLA and PBAT (Prasong et al., 2021; Ravati & Favis, 2013). Prasong et al. (2021) reported that PBS acted as a nucleating agent of PLA and induce crystallinity in PLA/PBS blend. Improving the crystallinity of the polymer resulted in an increase in the heat resistance of the blend. However, a study of ternary blends between PLA/PBAT/PBS has been limited up to our knowledge. Ravati, Beaulieu, Zolali, and Favis (2014) studied properties of the PBS/PLA/PBAT ternary blend in the equal ratio. SEM micrograph showed all phases were percolated and created a tri-continuous ternary PLA/PBS/PBAT immiscible blend. The presence of this microstructure resulted in the ternary blend showing a very high level of properties including a high impact strength, high young's modulus, and high elongation at break. F. Wu, Misra, and Mohanty (2019) developed super toughened poly(lactic acid)-based ternary blends via enhancing interfacial compatibility. The results showed that the incorporation of PLA ensured that the blend with modulus above 1 GPa and strength above 30 MPa. In addition, the modulus increased with increased peroxide contents. On the other hand, the addition of peroxide into ternary blends resulted in the molecular chains with highly branched or cross-linked structures. It limited the chain movement, leading to the decreased elongation at break.

According to literature, the effect of PBS content on the properties of PLA/PBAT/PBS ternary blends has not been reported before. Therefore, the objective of this research was to study the effect of PBS content on the phase morphology and physical properties of PLA/PBAT/PBS ternary blends with and without reactive agent.

## 2. Materials and Methods

### 2.1 Materials

Poly(lactic acid) (PLA) 4043D grade was purchased from BC POLYMER MARKETING CO., LTD., Thailand. Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) Ecoflex F blend C1200 was purchased from POLYMATS CO., LTD., Thailand. Poly(butylene succinate) (PBS) FZ91PM grade was purchased from PTT MCC Biochem CO., LTD., Thailand. Di (tert-butylperoxyisopropyl) benzene (perkadox 14s) was purchased from AkzoNobel Co., Ltd. Biodimide 100XT and 500XT were purchased from Optimal Tech CO., LTD., Thailand.

### 2.2 Preparation of PLA/PBAT/PBS blends

Prior to usage, PLA/PBAT and PBS resin were dried in an oven at 60°C for 6 hours to remove moisture. Then PLA/PBAT and PBS were blended via internal mixer (CHAREON TUT CO., LTD) at 190 °C with rotor speed 60 rpm for 10 min. The compositions of PLA/PBAT/PBS ternary blends both with and without reactive agents in this study were listed in table 1. PLA/PBAT ratio was fixed at 50:50 while PBS varied from 10 to 40 wt. Perkadox (Per) and biodimide (BioAd) 0.2 and 0.4 phr respectively were used for each of compositions to form reactive blended polymers.

Table 1. Compositions of PLA/PBAT/PBS blends.

Sample	PLA (wt%)	PBAT (wt%)	PBS (wt%)	Per (phr)	BioAd (phr)
Neat PLA	100	-	-	-	-
Neat PBAT	-	100	-	-	-
Neat PBS	-	-	100	-	-
PBS0	50	50	-	-	-
PBS10	45	45	10	-	-
PBS20	40	40	20	-	-
PBS30	35	35	30	-	-
PBS40	30	30	40	-	-
PBS0P0.2B0.4	50	50	-	0.2	0.4
PBS10P0.2B0.4	45	45	10	0.2	0.4
PBS20P0.2B0.4	40	40	20	0.2	0.4
PBS30P0.2B0.4	35	35	30	0.2	0.4
PBS40P0.4B0.4	30	30	40	0.2	0.4

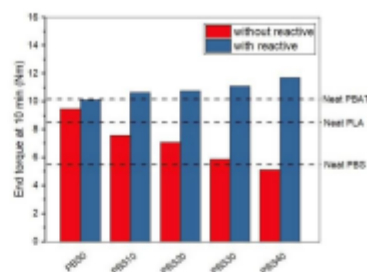
### 2.3 Characterization

Melt flow index (MFI) of all samples was measured at 190°C/2.16 kg, according to ASTM D1238 using Plastomer: MFR1 (CHAREON TUT CO., LTD). The cryo-fracture surface morphology of neat polymers and their blends was examined by Field emission scanning electron microscope (FESEM) (MIRA3, TESCAN) operated at 5.0 KV and samples were sputtered with gold. Young's modulus, tensile strength, and elongation at break of all samples were determined according to ASTM D638-5 with a crosshead speed of 10 mm/min using universal testing machine (NRI-TS501-1508-5B, NARIN instrument CO., LTD).

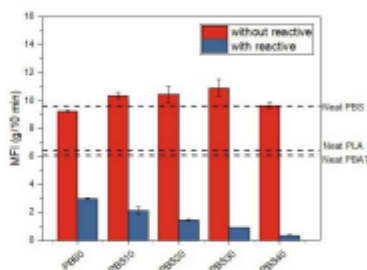
## 3. Results and Discussions

### 3.1 Mixing torque

Mixing torque at 10 min of the sample with and without reactive agents is shown in figure 1. The mixing torque of neat PLA PBAT and PBS are 8.49, 10.18 and 5.46 Nm respectively. The mixing torques imply the melt viscosity of polymers. Therefore, PBAT has the highest melt viscosity whereas PBS has the lowest melt viscosity. Considering the mixing torques of the blends without reactive agent, the results showed that mixing torques decreased with increased PBS contents. On the other hand, the torque value of the blends with reactive agents increases with increasing PBS content due to Perkadox being highly reactive with PBS, resulting in molecular chain cross-linking (Cherykhunthod, Seadan, & Suttiruengwong, 2015; F Wu et al., 2019). In addition, the presence of bioadimide as a chain extender can also increase the viscosity of the polymer. Thereby, increasing viscosity of the system led to higher torque value.



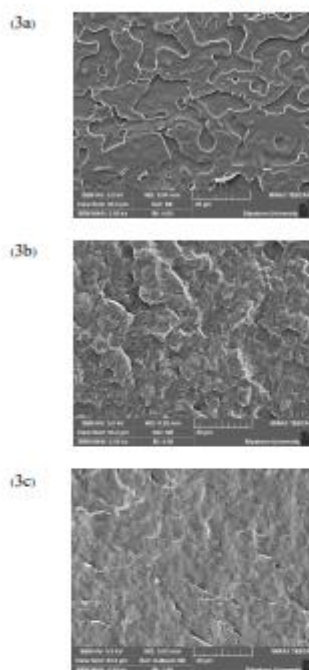
**Figure 1.** Mixing torque at 10 min of neat polymers and their blends with various PBS contents.



**Figure 2.** Melt flow index of neat polymers and their blends with various PBS contents.

### 3.2 Melt flow index

Figure 2 shows the melt flow index of neat polymers and their blends. The results showed MFI of neat PLA PBAT and PBS were 6.45, 6.08 and 9.58 g/10min respectively. In the case of the blends without reactive agent, MFI was increased with increasing PBS contents whereas MFI of the blends with reactive agent decreased with increasing PBS contents. This result is in a good agreement with the mixing torque. That is, polymers with high torque values would have low MFI or high viscosity.

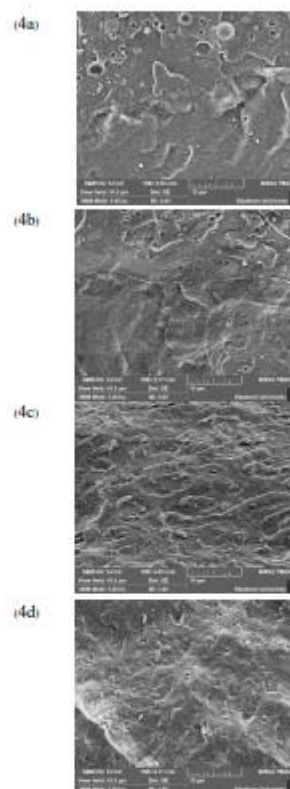


**Figure 3.** Cryo-fracture surface of (a) neat PLA, (b) neat PBS, (c) neat PBAT by SEM.

### 3.3 Morphology

SEM micrographs of neat polymers were shown in Figure 3. Neat PLA shows a smooth surface, indicating the brittle characteristic, while neat PBS and PBAT show a relatively rough fracture surface. Figure 4a and 4b show the morphology of the blends with PBS 10 and 20 %wt respectively and without reactive agent. The result indicated an immiscibility of PLA/PBAT/PBS blends, with smooth continuous surface, probably PLA phase while rough continuous surface, probably PBAT phase. In addition, PBS as minor content is dispersed. In case of the blends with reactive agent (Figure 4c and 4d), the morphology changed, indicating that adding peroxide was able to improve interfacial adhesion of the ternary blends. Therefore, the blends exhibited

a more uniform surface and dispersed phase was smaller.



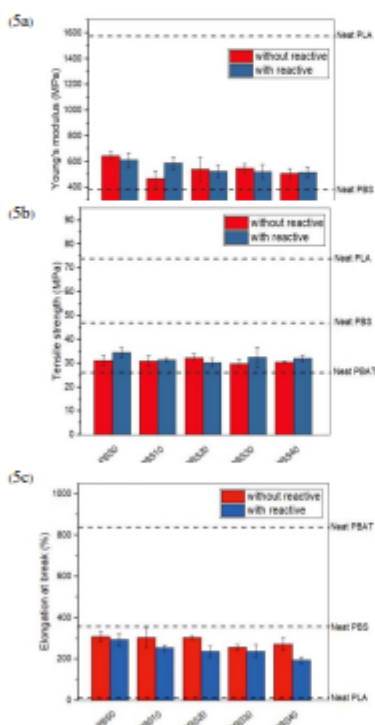
**Figure 4.** Cryo-fracture surface of (a) PBS10, (b) PBS20, (c) PBS10P0.2B0.4 and (d) PBS20P0.2B0.4 by SEM.

### 3.4 Mechanical properties

Young's modulus of all samples is shown in figure 5a. The results show that neat PLA had a high modulus (~1,574 MPa) while neat PBAT had a low modulus (~52 MPa). Blending PLA and PBAT in the ratio 50:50 resulted in modulus between both polymers. The blends combined with PBS had lower



modulus values. In addition, the modulus of all blends was higher than neat PBS (~377 MPa). However, it insignificantly changed when increased PBS content, similar to the tensile strength results (Figure 5b). Conversely, the elongation at break of all blends decreased with increased PBS content. Moreover, the addition of reactive agent resulted in lower elongation at break compared to the blends without reactive agent due to peroxadox causing crosslinked or branched molecular chains (F. Wu et al., 2019).



**Figure 5.** (a) Young's modulus, (b) tensile strength and (c) elongation at break of neat polymers and their blends with various PBS content.

#### 4. Summary

In this work, ternary blends of compostable PLA/PBAT/PBS which fixed PLA/PBAT at 50/50 and varied PBS from 10 to 40% wt were prepared via internal mixer at 190°C for 10 min with rotor speed 60 rpm. Mixing torques of the blends increase after reactive agents were applied, indicating an increased melt viscosity. From morphology study, it represents the better interfacial adhesion of PLA/PBAT/PBS when reactive agents were added. In addition, the tensile modulus and strength differ insignificantly upon increasing PBS content. From all the experimental results mentioned above, it may not be clear what proportion of PLA/PBS/PBAT is the optimum. More studies on the phase behavior and crystal structure of the ternary blends are needed to explain the mechanical properties. In addition, this research can be further developed for various packaging applications.

#### 5. References

- Chaiwutthanan, P., Chuayjuljit, S., Srasomsub, S., & Boonmahithisud, A. (2019). Composites of poly(lactic acid)-poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend with wood fiber and wollastonite: Physical properties, morphology, and biodegradability. *Journal of Applied Polymer Science*, 136. doi:10.1002/app.47543
- Cherykhunthod, W., Seadan, M., & Suttirungwong, S. (2015). Effect of peroxide and chain extender on mechanical properties and morphology of poly (butylene succinate)/poly (lactic acid) blends. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 87, 012073. doi:10.1088/1757-899x/87/1/012073
- Ellen MacArthur Foundation. (2020). *Circular economy*. Retrieved from <http://www.ellenmacarthurfoundation.org>
- Hongdilokkul, P., Keeratipinit, K., Chawthai, S., Hararak, B., Seadan, M., & Suttirungwong, S. (2015). A study on properties of PLA/PBAT from blown film process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 87, 012112. doi:10.1088/1757-899x/87/1/012112
- Pitivut, S., Suttirungwong, S., & Seadan, M. (2015). Effect of reactive agent and transesterification catalyst on properties of PLA/PBAT blends.



Available online at <http://www.ssstj.scisru.ac.th>

**Suan Sunandha Science and Technology Journal**

©2022 Faculty of Science and Technology, Suan Sunandha Rajabhat University

*IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 87, 012090. doi:10.1088/1757-899X/87/1/012090

- Prasong, W., Ishigami, A., Thumsom, S., Kurose, T., & Ito, H. (2021). Improvement of interlayer adhesion and heat resistance of biodegradable ternary blend composite 3D printing. *Polymers*, 13(5), 740. doi:10.3390/polym13050740
- Ravati, S., Beaulieu, C., Zolali, A. M., & Favis, B. D. (2014). High performance materials based on a self-assembled multiple-percolated ternary blend. *AIChE Journal*, 60, 3005-3012. doi:10.1002/aic.14495
- Ravati, S., & Favis, B. D. (2013). Tunable morphologies for ternary blends with poly(butylene succinate): Partial and complete wetting phenomena. *Polymer*, 54(13), 3271-3281. doi:https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.005
- Wu, D., Huang, A., Fan, J., Xu, R., Liu, P., Li, G., & Yang, S. (2020). Effect of blending procedures and reactive compatibilizers on the properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid) blends. *Journal of Polymer Engineering*, 41. doi:10.1515/polyeng-2020-0161
- Wu, F., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2019). Super toughened polylactic acid-based ternary blends via enhancing interfacial compatibility. *ACS Omega*, 4, 1955-1968. doi:10.1021/acsomega.8b02587
- Wu, F., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2020). Tailoring the toughness of sustainable polymer blends from biodegradable plastics via morphology transition observed by atomic force microscopy. *Polymer Degradation and Stability*, 173, 109066. doi:10.1016/j.polymdgradstab.2019.109066

## รายการอ้างอิง

1. เลิศวรสิริกุล, อ., พอลิแลกติกแอซิด : พอลิเอสเทอร์จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้. วิศวกรรมสาร มก., 2554. 24(77): p. 99-110.
2. บทที่ 4 รายละเอียดข้อมูลพลาสติกชีวภาพประเภท พอลิแลคติกแอซิด (*Poly(Lactic Acid)*). โครงการเพิ่มศักยภาพฐานข้อมูลอุตสาหกรรมฐานชีวภาพ; Available from: [http://asp.plastics.or.th:8001/files/article\\_file/20180624235102u.pdf](http://asp.plastics.or.th:8001/files/article_file/20180624235102u.pdf).
3. พลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ: *Poly(lactic acid) (PLA)*. กลุ่มส่งเสริมอุตสาหกรรมชีวภาพ กองอุตสาหกรรมอ้อย น้ำตาลทราย และอุตสาหกรรมต่อเนื่อง; Available from: <https://w2.ocsb.go.th/wp-content/uploads/2023/04/9757-9874.pdf>.
4. วรศักดิ์เพชรโรทัย, น.ภ., พฤติกรรมและจลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ผ่านกระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อผสมและการเสริมสภาพพลาสติก *Crystallization Behavior and Kinetic of Polylactide via Heterogeneous Nucleation and Plasticization Processes* วารสารวิทยาศาสตร์ มช. (KKU Sci), 2559. 44(3): p. 458-474.
5. บทที่ 8 รายละเอียดข้อมูลพลาสติกชีวภาพประเภทพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (*Polybutylene succinate*). โครงการเพิ่มศักยภาพฐานข้อมูลอุตสาหกรรมฐานชีวภาพ; Available from: [http://asp.plastics.or.th:8001/files/article\\_file/20180624234853u.pdf](http://asp.plastics.or.th:8001/files/article_file/20180624234853u.pdf).
6. *Polybutylene succinate*. 15 May 2023; Available from: [https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene\\_succinate](https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene_succinate).
7. พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต *Polybutylene succinate (PBS)*. Available from: [https://packaging.oie.go.th/new/admin\\_control\\_new/html-demo/file\\_technology/3649821570.pdf](https://packaging.oie.go.th/new/admin_control_new/html-demo/file_technology/3649821570.pdf).
8. บทที่ 9 รายละเอียดข้อมูลพลาสติกชีวภาพประเภทพอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทเรพทาเลต (*Polybutylene Adipate-co-Terephthalate*). โครงการเพิ่มศักยภาพฐานข้อมูลอุตสาหกรรมฐานชีวภาพ; Available from: [http://asp.plastics.or.th:8001/files/article\\_file/20180624234830u.pdf](http://asp.plastics.or.th:8001/files/article_file/20180624234830u.pdf).
9. พอลิเมอร์เบลนด์. Available from: <https://kb.psu.ac.th/psukb/bitstream/2010/7309/5/Chapter2.pdf>.
10. Yokohara, T. and M. Yamaguchi, *Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS*. European Polymer Journal, 2008. 44(3): p.

677-685.

11. Kulinski, Z. and E. Piorkowska, *Crystallization, structure and properties of plasticized poly(l-lactide)*. *Polymer*, 2005. 46(23): p. 10290-10300.
12. Liu, X., et al., *Thermal and mechanical properties of poly(lactic Acid) and poly(ethylene/butylene Succinate) blends*. *Journal of environmental polymer degradation*, 1997. 5(4): p. 225-235.
13. Park, J.W. and S.S. Im, *Phase behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. 86(3): p. 647-655.
14. Wu, D., et al., *Interfacial Properties, Viscoelasticity, and Thermal Behaviors of Poly(butylene succinate)/Polylactide Blend*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012. 51(5): p. 2290-2298.
15. Zhang, K., A.K. Mohanty, and M. Misra, *Fully Biodegradable and Biorenewable Ternary Blends from Polylactide, Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(butylene succinate) with Balanced Properties*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012. 4(6): p. 3091-3101.
16. Supthanyakul, R., N. Kaabbuathong, and S. Chirachanchai, *Random poly(butylene succinate-co-lactic acid) as a multi-functional additive for miscibility, toughness, and clarity of PLA/PBS blends*. *Polymer*, 2016. 105: p. 1-9.
17. Supthanyakul, R., N. Kaabbuathong, and S. Chirachanchai, *Poly(l-lactide-b-butylene succinate-b-l-lactide) triblock copolymer: A multi-functional additive for PLA/PBS blend with a key performance on film clarity*. *Polymer Degradation and Stability*, 2017. 142: p. 160-168.
18. Zheng, L., et al., *Multiblock copolymers composed of poly(butylene succinate) and poly(1,2-propylene succinate): Effect of molar ratio of diisocyanate to polyester-diols on crosslink densities, thermal properties, mechanical properties and biodegradability*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. 95(9): p. 1743-1750.
19. Kim, H.-S., et al., *Enhanced interfacial adhesion, mechanical, and thermal properties of natural flour-filled biodegradable polymer bio-composites*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2011. 104(1): p. 331-338.

20. Najafi, N., et al., *Quiescent and shear-induced crystallization of linear and branched polylactides*. *Rheologica Acta*, 2015. 54(9): p. 831-845.
21. Najafi, N., M.C. Heuzey, and P.J. Carreau, *Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender*. *Composites Science and Technology*, 2012. 72(5): p. 608-615.
22. Pluta, M., et al., *Polylactide/montmorillonite nanocomposites and microcomposites prepared by melt blending: Structure and some physical properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. 86(6): p. 1497-1506.
23. Srimalanon, P., et al., *Effects of DCP as a free radical producer and HPQM as a biocide on the mechanical properties and antibacterial performance of in situ compatibilized PBS/PLA blends*. *Polymer Testing*, 2018. 67: p. 331-341.
24. Adrar, S., et al., *Synergistic effects in epoxy functionalized graphene and modified organo-montmorillonite PLA/PBAT blends*. *Applied Clay Science*, 2018. 157: p. 65-75.
25. Boonprasertpoh, A., D. Pentrakoon, and J. Junkasem, *Investigating rheological, morphological and mechanical properties of PBS/PBAT blends*. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 2017. 27(1).
26. Ravati, S., et al., *High performance materials based on a self-assembled multiple-percolated ternary blend*. *AIChE Journal*, 2014. 60(8): p. 3005-3012.
27. *BioPBS™ FZ91PM / FZ91PB Technical Data Sheet* Available from: [https://productsandsolutions.pttsgroup.com/files-products/pdf/packaging/TDS\\_FZ91PM\\_and\\_FZ91PB.pdf](https://productsandsolutions.pttsgroup.com/files-products/pdf/packaging/TDS_FZ91PM_and_FZ91PB.pdf).
28. xu, J., et al., *Morphological, barrier and mechanical properties of films from poly (butylene succinate) reinforced with nanocrystalline cellulose and chitin whiskers using melt extrusion*. *Journal of Polymer Research*, 2019. 26.
29. *Ingeo™ Biopolymer 4043D Technical Data Sheet*. Natureworks; Available from: [https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet\\_4043D\\_3D-monofilament\\_pdf.pdf](https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_4043D_3D-monofilament_pdf.pdf).
30. Vargas, H., et al., *Non-woven Membranes Electrospun from Polylactic Acid Incorporating Silver Nanoparticles as Biocide*. Vol. 1376. 2012.

31. *ecoflex® F Blend C1200*. BASF chemical Available from: file:///C:/Users/User/Downloads/ecoflex\_sup\_%C2%AE\_\_sup\_+F+Blend+C1200.pdf.
32. Nobrega, M., et al., *Biodegradable Starch-Based Films Containing Saturated Fatty Acids: Thermal, Infrared And Raman Spectroscopic Characterization*. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, 2012. 22: p. 475-480.
33. *Perkadox 14S*. Available from: <https://www.nouryon.com/product/perkadox-14s-ditert-butylperoxyisopropyl-benzene-cas-2212-81-9-25155-25-3/>.
34. Cherykhunthod, W., M. Seadan, and S. Suttiruengwong, *Effect of peroxide and chain extender on mechanical properties and morphology of poly (butylene succinate)/poly (lactic acid) blends*. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2015. 87.
35. Wu, F., M. Misra, and A.K. Mohanty, *Super Toughened Poly(lactic acid)-Based Ternary Blends via Enhancing Interfacial Compatibility*. *ACS Omega*, 2019. 4(1): p. 1955-1968.
36. Wu, F., M. Misra, and A.K. Mohanty, *Tailoring the toughness of sustainable polymer blends from biodegradable plastics via morphology transition observed by atomic force microscopy*. *Polymer Degradation and Stability*, 2020. 173: p. 109066.
37. Kritha Jeensikhong, S.S., *Reactive Blending of Polyhydroxybutyrate and Poly (lactic acid)*, in *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING Graduate School*. 2020, Silpakorn University: Silpakorn University.
38. Hu, X., et al., *Blending modification of PBS/PLA and its enzymatic degradation*. *Polymer Bulletin*, 2018. 75(2): p. 533-546.
39. Cai, Y., J. Lv, and J. Feng, *Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013. 21(1): p. 108-114.
40. Wu, D., et al., *Effect of blending procedures and reactive compatibilizers on the properties of biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(lactic acid) blends*. *Journal of Polymer Engineering*, 2020. -1.



41. Hongdilokkul, P., et al., *A study on properties of PLA/PBAT from blown film process*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015. 87(1): p. 012112.
42. Qahtani, M., et al., *Experimental Design of Sustainable 3D Printed Poly(Lactic Acid) (PLA)/Biobased Poly(Butylene Succinate) (BioPBS) Blends via Fused Deposition Modelling*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019. 7.
43. Ou-Yang, Q., B. Guo, and J. Xu, *Preparation and Characterization of Poly(butylene succinate)/Polylactide Blends for Fused Deposition Modeling 3D Printing*. ACS Omega, 2018. 3(10): p. 14309-14317.
44. Piorkowska, E., et al., *Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol)*. Polymer, 2006. 47(20): p. 7178-7188.
45. Zhang, W., et al., *Effect of Methyl Methacrylate/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Random Copolymers in Compatibilization of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Blends*. Macromolecules, 2002. 35(21): p. 8029-8038.
46. Paul C. Hiemenz, T.P.L., *Polymer Chemistry*. 2nd Edition ed. 2007, Boca Raton.
47. D.W. Van Krevelen, R.b.a.K.T.N., *Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Fourth Edition ed. Properties of Polymers. 2009.
48. Muthuraj, R., M. Misra, and A.K. Mohanty, *Biodegradable Poly(butylene succinate) and Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends: Reactive Extrusion and Performance Evaluation*. Journal of Polymers and the Environment, 2014. 22(3): p. 336-349.
49. Agrawal, A., et al., *Constrained nonlinear optimization for solubility parameters of poly(lactic acid) and poly(glycolic acid)—validation and comparison*. Polymer, 2004. 45(25): p. 8603-8612.
50. Gao, J., *Effect of homopolymer poly(vinyl acetate) on compatibility and mechanical properties of poly(propylene carbonate)/poly(lactic acid) blends*. Express Polymer Letters, 2012. 6: p. 860-870.
51. Li, Y. and H. Shimizu, *Compatibilization by Homopolymer: Significant Improvements in the Modulus and Tensile Strength of PPC/PMMA Blends by the Addition of a Small Amount of PVAc*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009.

- 1(8): p. 1650-1655.
52. Duff, S., et al., *The crystallisation of blends of syndiotactic polystyrene and polyphenylene ether*. *Polymer*, 2001. 42(3): p. 991-1000.
53. Pietrosanto, A.A.-O., et al., *Development of Novel Blown Shrink Films from Poly(Lactide)/Poly(Butylene-Adipate-co-Terephthalate) Blends for Sustainable Food Packaging Applications*. LID - 10.3390/polym14142759 [doi] LID - 2759. (2073-4360 (Electronic)).





## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	สโรชา เชื้อเขา
วัน เดือน ปี เกิด	25 ตุลาคม 2540
สถานที่เกิด	จังหวัดตรัง
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2558 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนวิเชียรมาตุ จังหวัดตรัง พ.ศ. 2562 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัย ศิลปากร จังหวัดนครปฐม
ที่อยู่ปัจจุบัน	94/1 หมู่ 3 ตำบล นาตาล่วง อำเภอเมือง จังหวัดตรัง 92000
ผลงานตีพิมพ์	Chuakhao, S., Seadan, M., & Suttiruengwong, S. (2022). Properties of Ternary Blends of Compostable PLA/PBAT/PBS. Suan Sunandha Science and Technology Journal, 9(2), 31–36. <a href="https://doi.org/10.53848/ssstj.v9i2.228">https://doi.org/10.53848/ssstj.v9i2.228</a>
รางวัลที่ได้รับ	พ.ศ. 2563 - 2564 ได้รับทุนนักศึกษาผู้ช่วยสอน ภาควิชาวิทยาการและ วิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม พ.ศ. 2565 - 2566 ได้รับทุนนักศึกษาผู้ช่วยวิจัยของ รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ และ รองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน พ.ศ. 2565 ได้รับรางวัลชนะเลิศ การแข่งขันการนำเสนอแนวคิดนวัตกรรม สังคมคาร์บอนต่ำภายใต้ SDGs จากสำนักงานบริหารการวิจัย นวัตกรรมและ การสร้างสรรค์ มหาวิทยาลัยศิลปากร