

บทที่ 3

ผลและการอภิปราย

ในบทนี้ จะกล่าวถึงการขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและยางธรรมชาติที่อัตราส่วนการผสม 90/10 โดยน้ำหนัก (PLA/NR10) ด้วยกระบวนการรีดและการเป่าฟิล์มที่สภาวะต่าง ๆ สมบัติการดึงของฟิล์มที่ได้ รวมทั้งผลของ physical aging ของฟิล์ม

3.1 กระบวนการรีด (Extrusion process)

ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตามต้องการ จะต้องคำนึงถึงอัตราการผลิต (production rate) พลังงานที่ใช้ในการผลิต รวมทั้งค่าใช้จ่ายอื่น ๆ ในการผลิต โดยให้มีอัตราการผลิตสูง ใช้พลังงานต่ำ และค่าใช้จ่ายน้อย การผลิตฟิล์มก็อาศัยแนวคิดภายใต้กรอบดังกล่าวเช่นกัน

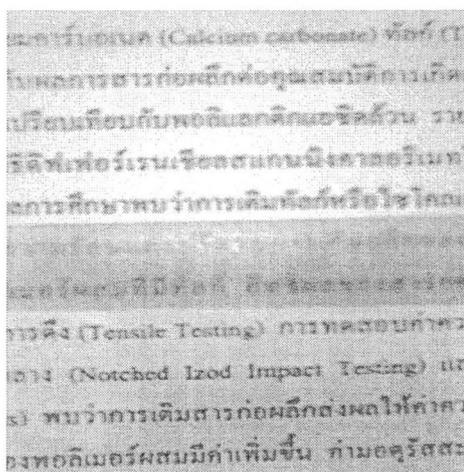
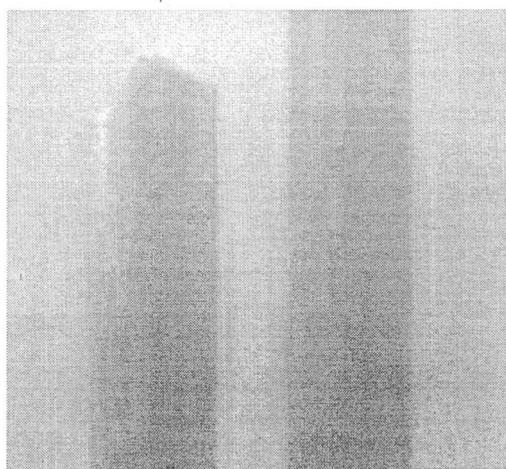
เมื่อทำการขึ้นรูปฟิล์มจาก PLA/NR10 ด้วยกระบวนการรีดโดยปรับอุณหภูมิและความเร็วรอบพบว่า สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ภายใต้สภาวะอุณหภูมิที่กระบอกหุ้มสกรู 4 ตำแหน่งและที่หัวรีด เท่ากับ 130 135 140 145 147°C (จากข้อมูล DSC อุณหภูมิการหลอมของ PLA อยู่ในช่วง 146-152°C) ทั้งนี้เมื่อทำการปรับอุณหภูมิที่หัวรีดค่าต่าง ๆ พบว่า มีเพียงช่วง 147-148°C เท่านั้นที่สามารถขึ้นฟิล์มได้ และที่ความเร็วรอบ 3 rpm เท่ากับความเร็วที่พอลิเมอร์หลอมไหลผ่านหัวรีดมีค่าเท่ากับ 11.5 mm/s จะสามารถได้ฟิล์มที่สามารถถูกดึงยึดโดย take-up roll ได้ เมื่อหล่อเย็นด้วยอากาศที่อุณหภูมิห้อง เมื่อเพิ่มความเร็วรอบ ไม่สามารถขึ้นฟิล์มนี้ได้

3.1.1 อัตราส่วนการดึง (Draw ratio)

อัตราส่วนการดึง (DR) คือ อัตราส่วนระหว่างความเร็วของ take-up roll และความเร็วของพอลิเมอร์หลอมไหลผ่านหัวรีด ในการศึกษาี้ เมื่อปรับความเร็วของ take-up roll ค่าต่าง ๆ พบว่า ที่อัตราส่วนการดึงเท่ากับ 1 เท่านั้นที่สามารถได้ฟิล์ม ได้ฟิล์มที่มีความหนา 0.50 มิลลิเมตร ตัวอย่างฟิล์มที่ได้แสดงดังรูป 3.1 ที่อัตราส่วนการดึงสูงกว่านี้ พอลิเมอร์หลอมเกิดการ “ขาด” ระหว่างดึง ไม่สามารถรีดเป็นฟิล์มได้

ในกระบวนการรีด สามารถขึ้นรูปฟิล์มของพอลิเมอร์ผสม PLA/NR10 ได้ แม้ว่าสามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ แต่ฟิล์มที่ได้ หากมีแรงบิดเพียงเล็กน้อย ฟิล์มก็แตกหักแบบเปราะ ทำให้ไม่สามารถนำมาทดสอบการดึง (tensile test) ได้ เนื่องจากฟิล์มเกิดการแตกหักในขั้นตอนการจับยึด (grip)

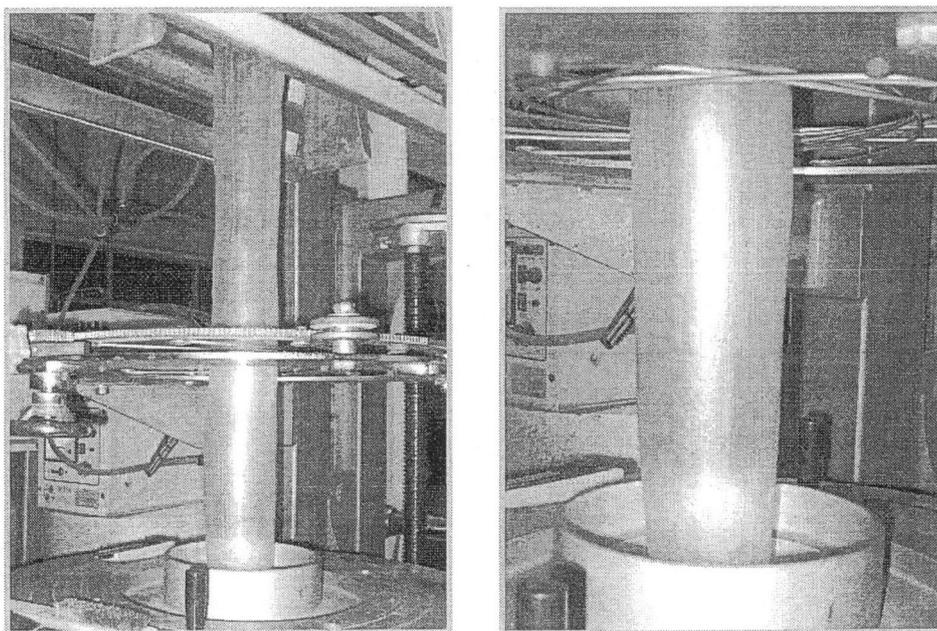
จากการศึกษาโครงสร้างของ PLLA ภายใต้การดึงของ Lee และคณะ โดยเตรียมฟิล์มด้วยกระบวนการกดอัด (compression molding) แล้วทำการดึงฟิล์มด้วยเครื่องทดสอบการดึงที่อัตราการดึงต่าง ๆ พบว่า ที่อัตราการดึงสูงจะทำให้เกิดการจัดเรียงตัวตามแนวแรง (orientation) สูง¹⁰ เมื่อทำการขึ้นรูป PLA/NR10 ด้วยกระบวนการกดอัดเพื่อเตรียมแผ่นฟิล์ม พบว่า กรณีฟิล์มบางจากการกดอัดจะมีความเหนียว ดึง พับ บิดได้ หากเป็นแผ่นแข็ง (ความหนา 0.20 มิลลิเมตร) จะมีความเหนียวน้อยกว่า บิดได้ แต่จะหักเมื่อพับ (ความหนา มีบทบาทต่อสมบัติเชิงกล) นอกจากประเด็นเรื่องความหนา ฟิล์มที่ได้จากกระบวนการกดอัดยังแตกหักยากกว่าที่ได้จากการกระบวนการรีดมาก ความแตกต่างของสมบัติของฟิล์มที่เกิดขึ้นจากสองกระบวนการนี้น่าจะมาจากในกระบวนการกดอัด สายโซ่พอลิเมอร์มีเวลาในการเข้าสู่สมดุล เกิดการจัดเรียงตัวที่ต่ำกว่าในกระบวนการรีดซึ่งเมื่อพอลิเมอร์หลอมไหลผ่านหัวรีด ผ่าน take-up roll ที่อุณหภูมิห้อง สายโซ่พอลิเมอร์มีเวลาไม่เพียงพอจะเข้าสู่สมดุลก็เกิดการแข็งตัว (solidify) แล้ว หากทำการอบอ่อน (annealing) พร้อมกับการดึงฟิล์ม (stretching) ภายหลังจากรีดฟิล์มอาจช่วยทำให้สมบัติเชิงกลสูงขึ้นได้ แม้กระบวนการกดอัดจะให้ฟิล์มที่มีสมบัติที่ต่ำกว่า โดยทั่วไปกระบวนการกดอัดไม่ใช่กระบวนการเพื่อขึ้นรูปฟิล์มในระดับอุตสาหกรรม



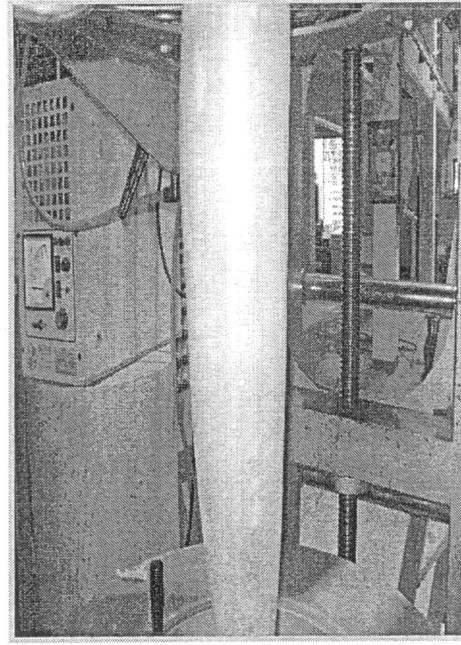
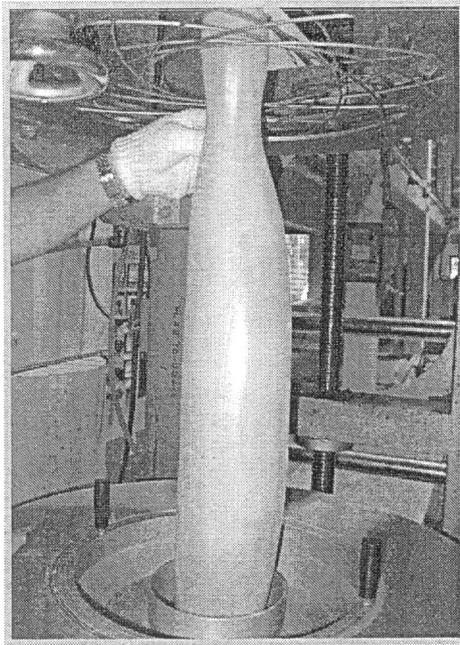
รูปที่ 3.1 ตัวอย่างฟิล์มของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR จากกระบวนการรีด

3.2 กระบวนการเป่าฟิล์ม (Film-blowing process)

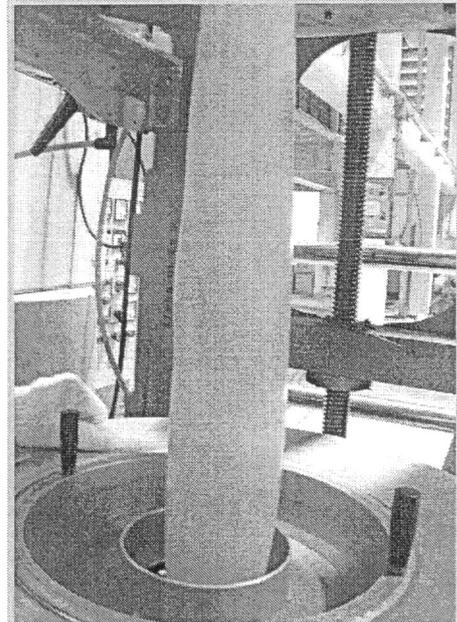
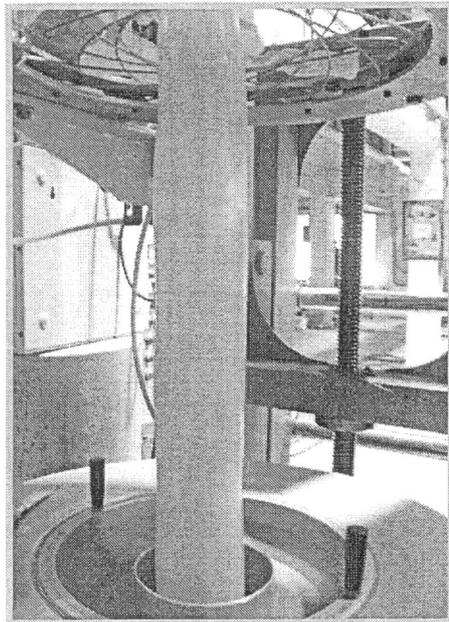
เมื่อนำ PLA มาขึ้นรูปด้วยเครื่องเป่าฟิล์มนี้ พบว่า สามารถขึ้นฟิล์มที่เสถียรได้เมื่อใช้ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 120 rpm และอุณหภูมิ 160°C ซึ่งแสดงดังรูป 3.2 สำหรับการขึ้นรูป PLA/NR10 โดยปรับความเร็วรอบสกรูและอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปค่าต่าง ๆ พบว่า ที่ 200 และ 320 rpm (สูงกว่าที่ใช้กับ PLA) และอุณหภูมิ 150 และ 150°C (ต่ำกว่าที่ใช้กับ PLA) ตามลำดับ สามารถขึ้นรูป PLA/NR นี้เป็นฟิล์มที่เสถียรได้ ดังรูป 3.3 (ก และ ข) สำหรับรูปที่ 3.4 แสดงให้เห็นว่าสามารถนำเข้ากระบวนการได้แต่ไม่สามารถขึ้นฟิล์มที่เสถียรได้ เป็นที่น่าสังเกตว่า กรณีฟิล์ม PLA/NR ที่เสถียรสามารถใช้ความเร็วรอบสูงขึ้นและอุณหภูมิต่ำกว่า PLA ได้ นั่นคือ ให้อัตราการผลิตสูงและใช้พลังงานความร้อนน้อยลง



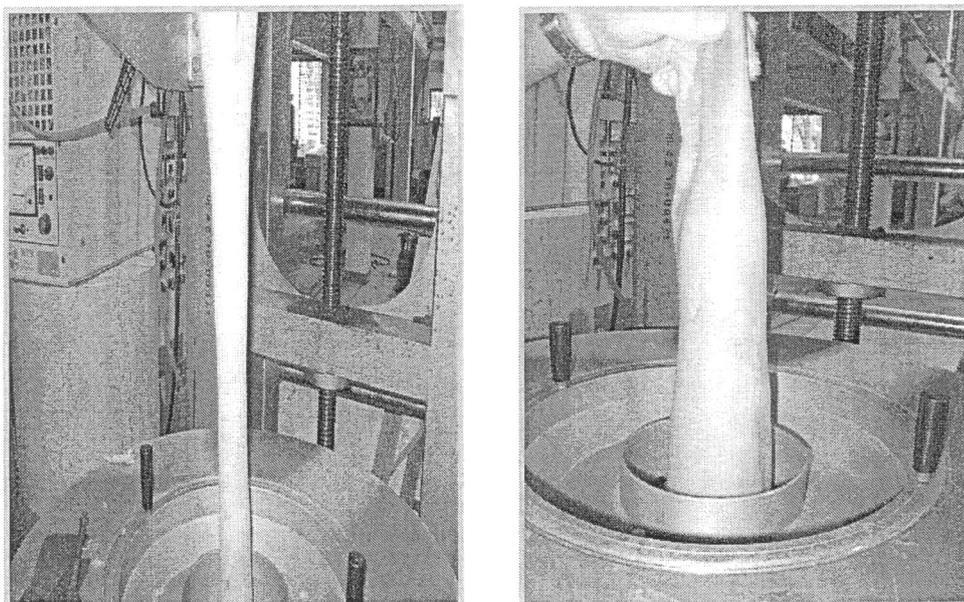
รูปที่ 3.2 ลักษณะ PLA bubble ที่ความเร็วรอบ 120 rpm และอุณหภูมิ 160°C



รูปที่ 3.3 ก) ลักษณะ PLA/NR10 bubble ที่ความเร็วรอบ 200 rpm และอุณหภูมิ 150°C



รูปที่ 3.4 ข) ลักษณะ PLA/NR10 bubble ที่ความเร็วรอบ 320 rpm และอุณหภูมิ 150°C



รูปที่ 3.5 ตัวอย่างลักษณะ PLA/NR10 ในสถานะที่ไม่สามารถเป่าเป็นฟิล์มได้

3.2.1 สมบัติการดึง (Tensile properties)

ฟิล์ม PLA/NR10 ที่ได้จากการเป่ามีความหนาที่ไม่สม่ำเสมอ เมื่อนำมาทดสอบสมบัติการดึงจึงเลือก
 ชั้นทดสอบจากบริเวณที่หนาและบาง โดยตัดชิ้นทดสอบทั้งตามแนวยาว (machine direction, MD) และ
 แนวขวาง (transverse direction, TD) ได้ผลดังตารางที่ 3.1

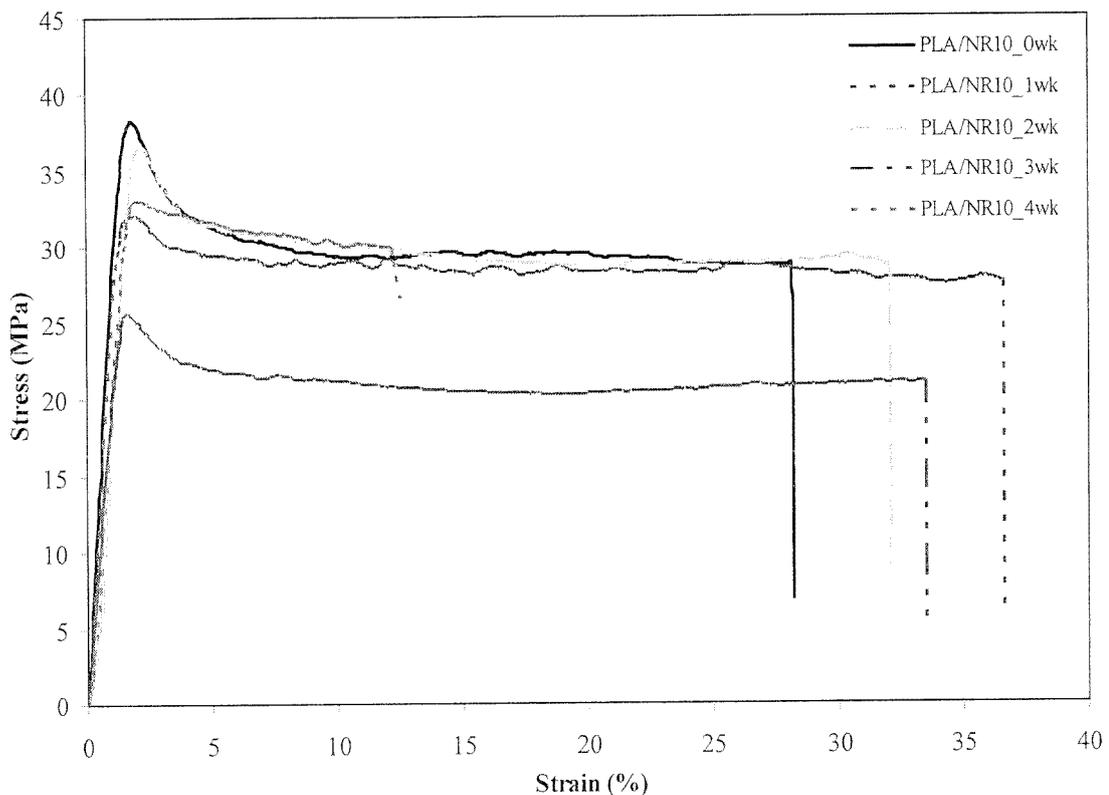
ตารางที่ 3.1 สมบัติการดึงของฟิล์ม PLA/NR10 จากการเป่า

ฟิล์ม PLA/NR	ความหนา ^a (mm)	ความแข็งแรง ดึง (MPa)	ความเครียดที่ จุดขาด (%)	มอดุลัส (GPa)	ความเหนียว (MPa)
MD_หนา	0.182-0.332	18.53 ± 3.37	3.18 ± 0.35	1.91 ± 0.35	57.47 ± 18.88
MD_บาง	0.092-0.117	28.65 ± 1.33	31.51 ± 3.04	2.64 ± 0.29	918.82 ± 82.09
TD_หนา	0.219-0.292	17.81 ± 1.04	2.22 ± 0.41	2.02 ± 0.20	36.32 ± 7.09
TD_บาง	0.082-0.106	23.92 ± 1.25	14.41 ± 1.18	2.55 ± 0.36	346.56 ± 14.68

^a โดยทั่วไป ฟิล์มเป่าที่มีความหนาดั้งแต่ 0.075 mm จัดเป็นฟิล์มหนา

จากตาราง 3.1 จะเห็นว่า สมบัติการดึงของฟิล์มในสองทิศทางแตกต่างกัน โดยสมบัติตามแนวยาว (MD) จะมีค่าสูงกว่าตามแนวขวาง (TD) ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการจัดเรียงตัวตามแนวแรงที่สูงกว่าตามแนว ยาว ฟิล์มบางจะทนต่อการดึงสูงกว่าฟิล์มหนา อย่างไรก็ตาม ทั้งฟิล์มบางและหนาในที่นี้ต่างจัดว่าเป็นฟิล์ม แข็ง (ไม่ยืดหยุ่น) (เปรียบเทียบกับฟิล์มจาก PP, LDPE และ HDPE)

เมื่อทำการทดลอง physical aging แก่ฟิล์ม PLA/NR ชนิด MD_บาง (ซึ่งแสดงสมบัติการดึงดีที่สุด) โดยเก็บที่อุณหภูมิ 40°C เป็นระยะเวลา 0-4 สัปดาห์ แล้วนำทดสอบสมบัติเชิงกลได้ผลดังแสดงในรูปที่ 3.5 จะเห็นว่า ฟิล์ม PLA/NR แสดงพฤติกรรมแบบเหนียว มีการเกิด yielding และมีสมบัติเชิงกลต่ำลงเมื่อเก็บ ไว้เป็นเวลาดั้งแต่ 3 สัปดาห์ โดยผลของสัปดาห์ที่ 4 ลักษณะ yielding ไม่ชัดเจน ในเบื้องต้น เชื่อว่า PLA เกิดการ depolymerize ทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ส่งผลให้สมบัติเชิงกลลดลง ค่าสมบัติการดึงต่าง ๆ ได้ รวบรวมในตารางที่ 3.2

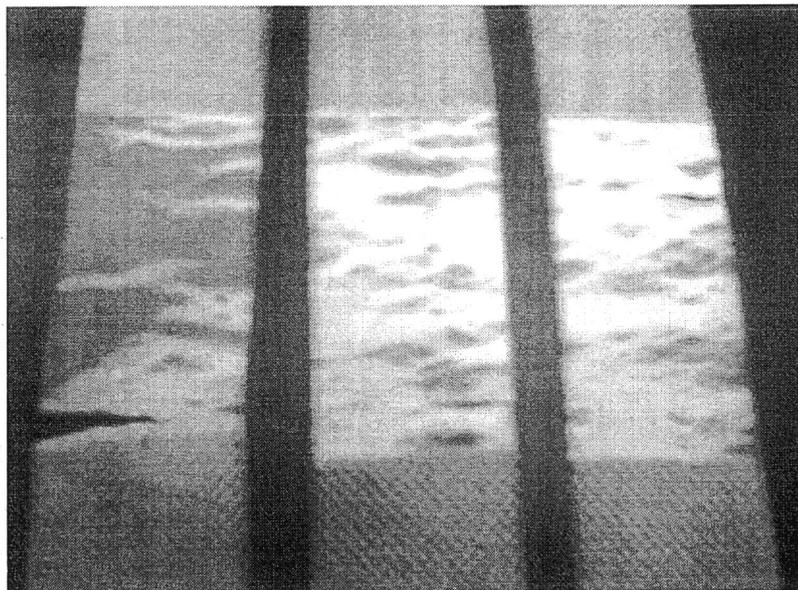


รูปที่ 3.6 กราฟระหว่างความเค้นและความเครียดของฟิล์ม PLA/NR เมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิ 40°C และ ระยะเวลาต่าง ๆ

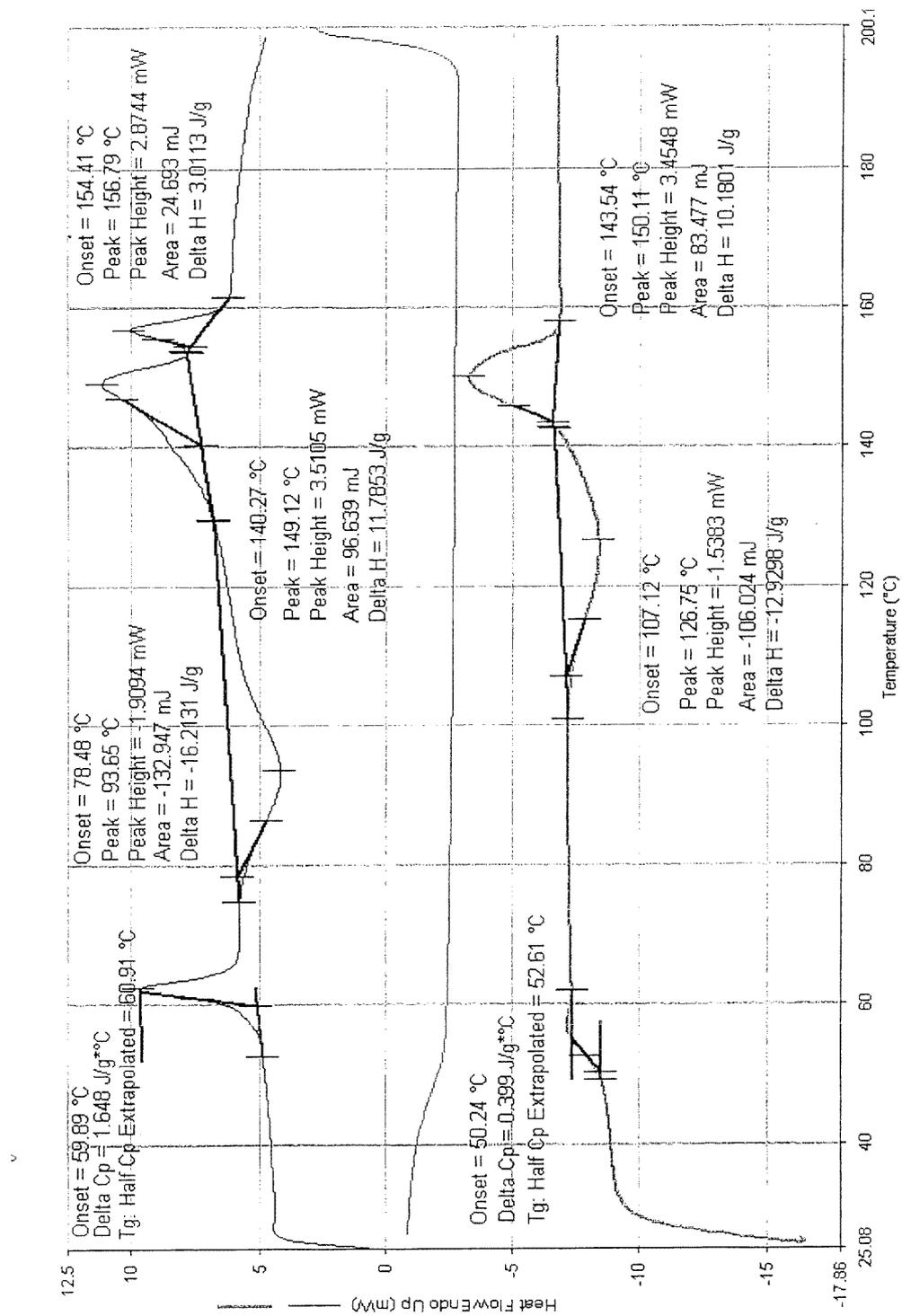
ตารางที่ 3.2 สมบัติการดึงของฟิล์ม PLA/NR ชนิด MD_บาง เก็บที่อุณหภูมิ 40°C ในระยะเวลาต่าง ๆ

Aging time (สัปดาห์)	ความแข็งแรงดึง (MPa)	ความเครียดที่ จุดขาด (%)	มอดุลัส (GPa)	ความเหนียว (MPa)
0	28.65 ± 1.33	31.51 ± 3.04	2.64 ± 0.29	918.82 ± 82.09
1	27.44 ± 0.93	36.36 ± 7.20	2.19 ± 0.44	1008.15 ± 212.28
2	29.65 ± 2.78	31.72 ± 8.12	1.25 ± 0.39	907.89 ± 192.39
3	20.95 ± 2.96	32.50 ± 23.08	1.16 ± 0.73	723.35 ± 546.93
4	27.59 ± 3.50	12.37 ± 0.81	1.33 ± 0.49	336.59 ± 44.92

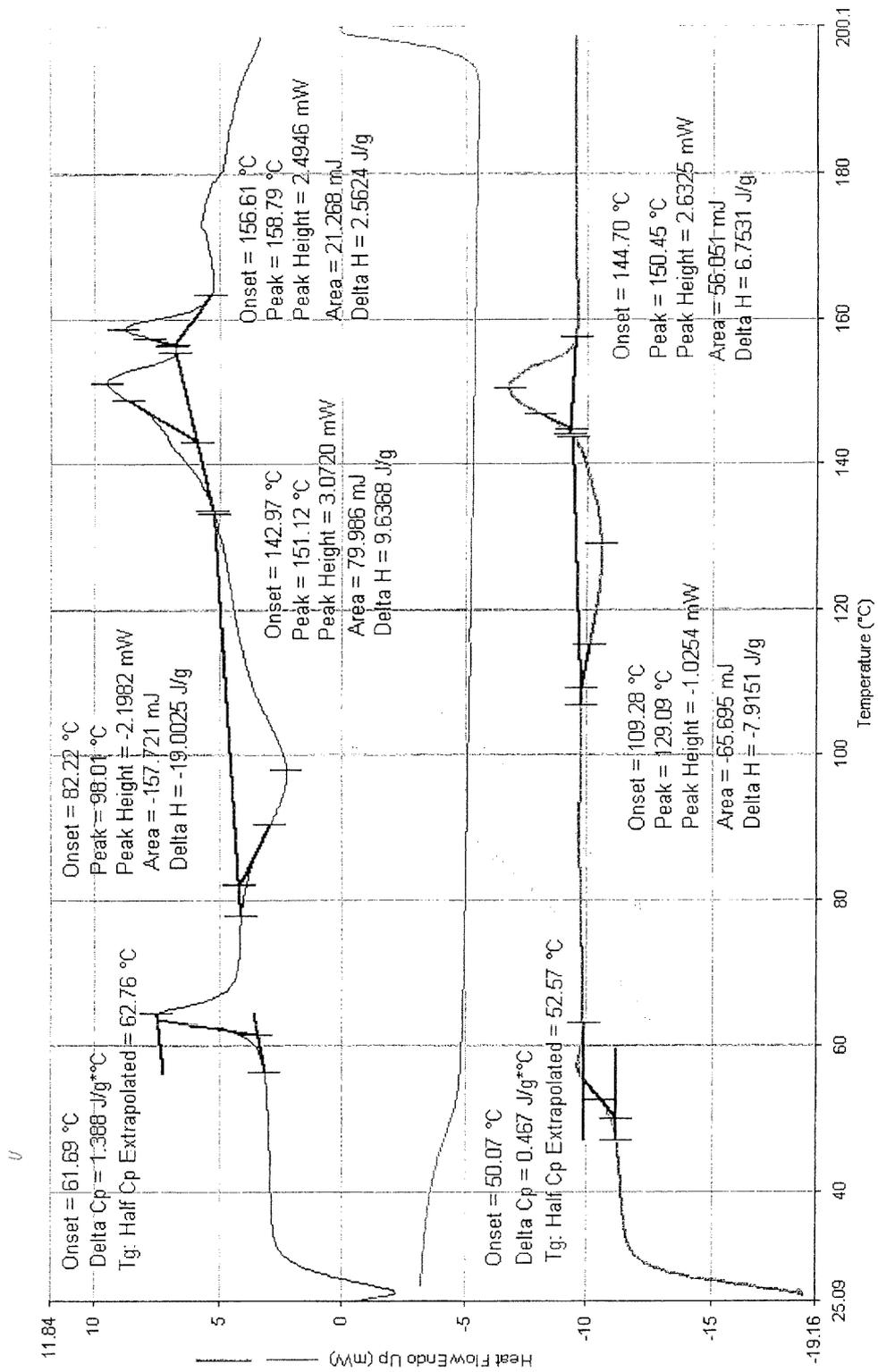
ภายใต้การทดสอบการดึงฟิล์ม MD_บางนี้ สังเกตพบว่า ในระหว่างการดึง ฟิล์มเปลี่ยนจากโปร่งแสง เป็นสีขาวทึบแสง ก่อนการขาด ดังรูป 3.6 ซึ่งอาจเกิดจากส่วนของเฟสยางเท่านั้น (ลักษณะคล้ายการเกิด shear-banding) อย่างไรก็ตาม เมื่อทดสอบส่วนสีขาวทึบแสงและส่วนโปร่งแสงด้วยเทคนิค DSC ที่อัตราการให้ความร้อน 20°C ผลดังแสดงในรูปที่ 3.7 พบว่า ทั้งส่วนสีขาวทึบแสงและส่วนโปร่งแสงมีองค์ประกอบเดียวกัน จากการให้ความร้อนครั้งที่หนึ่ง (เส้นบนสุดในรูป) ซึ่งเป็นลักษณะของ PLA ดังนั้น ส่วนที่ทึบแสง ไม่ใช่ยางธรรมชาติเท่านั้น การศึกษากลไกการแตกหัก (fracture mechanics) น่าจะทำให้เข้าใจการแตกหักของวัสดุนี้ได้



รูปที่ 3.7 ตัวอย่างฟิล์ม MD_บาง ภายใต้การทดสอบการดึง ก่อนการขาด



รูปที่ 3.8 ก) เทอร์โมแกรมจาก DSC ในส่วนสีขาวที่บ่งแสงของฟิล์ม PLA/NR10 ภายใต้การดึง



รูปที่ 3.9 ข) เทอร์โมแกรมจาก DSC ในส่วนโปร่งแสงของฟิล์ม PLA/NR10 ภายใต้การดั่ง