



วิทยานิพนธ์

พฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

Crystallization Behavior of Poly Lactic Acid

นายกิตติศักดิ์ จันทนสกุลวงศ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พ.ศ. 2551



ใบรับรองวิทยานิพนธ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เทคโนโลยีการบรรจุ)

ปริญญา

เทคโนโลยีการบรรจุ

สาขา

เทคโนโลยีการบรรจุ

ภาควิชา

เรื่อง พฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

Crystallization Behavior of Poly Lactic Acid

นามผู้วิจัย นายกิตติศักดิ์ จันทนสกุลวงศ์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ภิญญา ศิลาชัย, Ph.D.)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ภาณุวัฒน์ สรรพกุล, Ph.D.)

กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิทธิวัฒน์ เลิศศิริ, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์วาทินี ชนเห็นชอบ, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ธีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ 14 เดือน พ.ค. พ.ศ. ๒๕๕1

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

พฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

Crystallization Behavior of Poly Lactic Acid

โดย

นายกิตติศักดิ์ จันทนสกุลวงศ์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีการบรรจุ)

พ.ศ. 2551

กิตติศักดิ์ จันทนสกุลวงศ์ 2551: พฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด ปริญา
วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีการบรรจุ) สาขาเทคโนโลยีการบรรจุ ภาควิชา
เทคโนโลยีการบรรจุ ประชานกรรมการที่ปรึกษา: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ภิญญา ศิลาชัย,
Ph.D. 102 หน้า

จุดมุ่งหมายในงานวิจัยนี้คือ การศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของ พอลิแลคติกแอซิด ซึ่ง
เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ คุณสมบัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอ
ซิด เช่นอุณหภูมิแปรผ่านสภาพแก้ว อุณหภูมิการเกิดผลึก และอุณหภูมิหลอมเหลว คือ 64 123
และ 167 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การขึ้นรูปตัวอย่างจะใช้วิธีการขึ้นรูปด้วยความร้อน โดยใช้
อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ความดัน 30 กิโลกรัมแรง นาน 3 นาที และลดอุณหภูมิลงอย่าง
รวดเร็วโดยแช่ลงในน้ำเย็นนาน 10 นาที การเตรียมตัวอย่างให้มีปริมาณผลึกตามต้องการใช้วิธีการ
บ่มตัวอย่างในอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด แต่ละ
ตัวอย่างจะถูกบ่มในสภาวะที่แตกต่างกัน เพื่อให้ได้ปริมาณ ขนาดของผลึก และความหนาแน่นที่
แตกต่างกัน ทำการตรวจสอบปริมาณผลึกด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลอริเมตรี พบว่า
ปริมาณผลึกจะเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการบ่มที่เพิ่มขึ้น ในการทดลองสามารถเตรียมตัวอย่างที่มี
ปริมาณผลึกต่ำสุดที่ร้อยละ 2 ในตัวอย่างที่ผ่านการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วหลังการขึ้นรูป และ
ที่ปริมาณผลึกสูงสุดที่ร้อยละ 55 ในตัวอย่างที่บ่มที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสนาน 10 วัน
ตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมจะถูกนำไปวิเคราะห์ถึงขนาดของผลึก ความหนาแน่น และปริมาตร
อิสระระหว่างสายโซ่ จากผลการทดลอง ความหนาแน่นของพอลิแลคติกแอซิดจะเพิ่มขึ้นตามการ
เพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึก ซึ่งจะตรงข้ามกับปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ จะมีค่าลดลง
ตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึก การเติบโตของผลึกในพอลิแลคติกแอซิดจะถูกทดสอบ
ด้วย กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ โดยทดสอบในอุณหภูมิ 100 110 120 130 และ 140
องศาเซลเซียส ระยะเวลาการบ่มที่ 0.5 1 3 8 และ 24 ชั่วโมง ขนาดของผลึก และความหนาแน่น
จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการบ่มที่เพิ่มขึ้น แต่ขนาดของผลึกจะเพิ่มขึ้นในช่วงต้น และจะไม่มีการ
เปลี่ยนแปลงหลังจากการขยายตัวของผลึกที่สมบูรณ์ การศึกษาเรื่องความดันที่ให้ระหว่างการบ่ม
ความดันที่เพิ่มขึ้นระหว่างการบ่ม จะทำให้ผลึกที่ได้มีขนาดที่เล็กลงตามการเพิ่มขึ้นของความดัน

กิตติศักดิ์ จันทนสกุลวงศ์

ลายมือชื่อนิติ

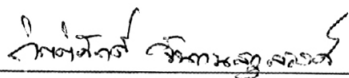
Am Al

ลายมือชื่อประธานกรรมการ

๗ / ๗.๐ / ๕๕๕

Kittisak Jantanasakulwong 2008: Crystallization Behavior of Poly Lactic Acid.
Master of Science (Packaging Technology), Major Field: Packaging Technology,
Department of Packaging Technology. Thesis Advisor: Assistant Professor
Pinya Silayoi, Ph.D. 102 pages.

The aim of this study is to characterize the crystallization behavior of biodegradable poly lactic acid. Thermal properties of the pellets such as the glass transition, the crystallization and the melting temperatures were 64, 123 and 167 °C respectively. Plates with the thickness of 3 mm were fabricated using a hot press. Those pellets were heated and melted at 220 °C, pressed for 3 min at 30 Kgf. and quenched for 10 min in cooling water. Annealing was performed to control the crystallinity of the prepared poly lactic acid samples. Poly lactic acid samples were annealed under several conditions to obtain different microstructures with varying spherulite size and density. Crystallinities of fabricated poly lactic acid specimens were determined by differential scanning calorimetry analysis. The lowest crystallinity is about 2 % for the quenched sample, and crystallinity of the annealed samples increases with increase of annealing time. The highest crystallinity is about 55% for the 130 °C 10 days sample. Then their crystalline size, density and free volume were investigated. The results showed that the density of PLA increases with increasing crystallinity. On the other hand, the free volume tends to decrease with increasing crystallinity. The spherulite growth behaviors of the PLA specimens having different annealing time and temperature were also observed by polarized optical microscopy. The selected annealing temperatures were 100, 110, 120, 130 and 140 °C and the holding times were 0.5, 1, 3, 8 and 24 hours. The microscopic results exhibited that under different annealing time and temperature; the density and size of spherulites increase with increasing annealing temperature. However, this size of spherulites will increase in a certain time until their completion of expansion. For the investigation of effect of pressure applied during annealing process, it caused a reduction of spherulite size.



Student's signature



Thesis Advisor's signature

7 / May / 2008

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการที่ปรึกษา ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กัญญา ศิลาย้อย ประธานกรรมการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ภาณุวัฒน์ สรรพกุล กรรมการวิชาเอก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สิทธิวัฒน์ เลิศศิริ กรรมการวิชาการ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชุติมา ไวศรายุทธ์ ผู้แทนบัณฑิตวิทยาลัย ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ปรึกษา และตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ จนสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. Ougizawa Toshiaki และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.Kuboyama Keiichi สำหรับคำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง Isago Hiroyuki, Ono shuhei, David rohindra ที่ให้คำแนะนำ และช่วยงานอย่างต่อเนื่อง เพื่อนๆห้องปฏิบัติการ Ougizawa สถาบันเทคโนโลยีแห่งโตเกียว (Tokyo Institute of Technology) ทศพล ภัทรินทร์ ปานชุตี และ สุวิมล ที่ให้คำแนะนำ ช่วยงานและเป็นกำลังใจเสมอมา ขอขอบพระคุณพี่ๆเจ้าหน้าที่ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุทุกท่านที่ได้กรุณาให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการปฏิบัติงาน รวมทั้งพี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ ทุกท่านที่มีได้กล่าวนามในที่นี้

ขอขอบพระคุณ องค์การสนับสนุนนักศึกษาแห่งประเทศไทย (Japan Student Services Organization - JASSO) ที่ให้การสนับสนุนทุนในการทำวิจัย ที่พักอาศัย และค่าใช้จ่ายในการดำรงชีพ ณ สถาบันเทคโนโลยีแห่งโตเกียว (Tokyo Institute of Technology)

ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงสำหรับคุณพ่อ คุณแม่ และศิริพร ที่ให้การสนับสนุนช่วยเหลือ เป็นกำลังใจในการศึกษา และการทำวิทยานิพนธ์ด้วยดีตลอดมา

กิตติศักดิ์ จันทนสกุลวงศ์

เมษายน 2551

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	49
อุปกรณ์	49
วิธีการ	51
ผลและวิจารณ์	60
สรุปและข้อเสนอแนะ	83
สรุป	83
ข้อเสนอแนะ	85
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	86
ภาคผนวก	92
ภาคผนวก ก การใช้เครื่องมือในการทดสอบเพื่อวิเคราะห์ผลการทดลอง	93
ภาคผนวก ข ตารางแสดงผลการทดลอง	98
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	102

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	แลตทิซพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ของแลตทิซ 2 มิติ	12
2	ระบบผลึกทั้ง 7 แบบใน 3 มิติ	13
3	ค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ และออกซิเจนของบรรจุภัณฑ์ฟิล์มที่ใช้บรรจุอาหารแต่ละชนิด	47
4	แผนการทดลองการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม	56
5	ผลของปริมาณความเป็นผลึกที่ได้จากการบ่มด้วยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม ของพอลิแลคติกแอซิด	74
6	ผลของอัตราการซึมผ่านไอน้ำ และออกซิเจน ของพอลิแลคติกแอซิด	81
ตารางผนวกที่		
ข1	ปริมาณผลึกและค่าลอการิทึม 2 ชั้น ต่อระยะเวลาการบ่มที่แตกต่างกัน	99
ข2	ขนาดของผลึกต่ออุณหภูมิการบ่มที่แตกต่างกัน	99
ข3	ขนาดของผลึก ต่อระยะเวลาการบ่ม ที่อุณหภูมิการบ่มคงที่ 130 องศาเซลเซียส	100
ข4	ปริมาตรอิสระ และเส้นผ่านศูนย์กลาง ต่อปริมาณความเป็นผลึกที่แตกต่างกัน	100
ข5	ปริมาณความเป็นผลึกและขนาดของผลึกต่อสภาวะความดันที่แตกต่างกัน	101

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 โครงสร้างทางเคมีของ พอลิแลคติกแอซิด (ก) แลคติก แอซิด (ข) และ แลคไทด์ (ค)	6
2 ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิ (แอล) แลคติก แอซิด วิธีการควบแน่นโดยตรง (ก) การเกิดแลคไทด์ (ข) และ การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ค)	7
3 การจัดเรียงโมเลกุลในการเกิดผลึกตาม ทฤษฎี ฟริงไมเชลล์ (ก) และ ทฤษฎี ลามเมลลา (ข)	9
4 การเกิดผลึกที่เกิดจากการเหนี่ยวนำโดยการดึงยึดโมเลกุล	11
5 แลตทิซพารามิเตอร์ของแลตทิซ 3 มิติ	13
6 อุณหภูมิการเกิดผลึก เปรียบเทียบกับ อัตราการเติบโตใน พอลิแลคติกแอซิด	15
7 อุณหภูมิในการบ่ม เปรียบเทียบกับ ลอการิทึมของจำนวนสเฟียรูไลต์	17
8 การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระสำหรับกระบวนการเกิดนิวเคลียสในระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์	18
9 รูปแบบนิวเคลียสต่าง ๆ รอยต่อระหว่างส่วนที่เป็นผลึกและไม่ใช่ผลึก (ก) รอยต่อระหว่างส่วนที่เป็นผลึกและไม่ใช่ผลึกเอียงทำมุมกับแกนสายโซ่ (ข) การทำให้มีการพับของสายโซ่บางส่วนกลับเข้ามาในผลึก	20
10 การก่อตัวของผลึกในสภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม	22
11 กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์	23
12 การเคลื่อนที่ของแสงผ่านกล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์	23
13 ขนาดสเฟียรูไลต์ของพอลิแลคติกแอซิดภายใต้อัตราการลดอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่ออนาที่ (ก) 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที่ (ข) 5 องศาเซลเซียสต่ออนาที่ (ค) 2 องศาเซลเซียสต่ออนาที่ (ง) 1 องศาเซลเซียสต่ออนาที่ (จ) และ 0.5 องศาเซลเซียสต่ออนาที่ (ฉ) โดยมีสเกล 50 ไมโครเมตร	25
14 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์	27
15 การเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์เมื่อทำการบ่มตัวอย่างในอุณหภูมิต่างๆ	29
16 การเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์เมื่อทำการบ่มตัวอย่างในอุณหภูมิ 80 และ 140 องศาเซลเซียส	29

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
17	การทำงานของเครื่องโพซิตรอนแอนนิฮิเลชันไลฟ์ไทม์สเปกโตรสโคปี	31
18	การเปรียบเทียบระหว่างปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น กับขนาดของปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ และ ความหนาแน่นของ พอลิแลคติกแอซิด	32
19	เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี	33
20	การจำลองการทำงานของเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี	34
21	กราฟดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรีในการบ่มพอลิแลคติกแอซิดที่อุณหภูมิ 80 และ 140 องศาเซลเซียส	35
22	การเติบโตของผลึกทรงกลม เมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น จากซ้ายไปขวา ซึ่งเป็นพื้นฐานแบบจำลอง เอฟรามิ	36
23	การเกิดผลึกที่อุณหภูมิในการบ่มที่ 70 และ 100 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาการบ่มที่ต่างกัน ของพอลิแลคติกแอซิด	37
24	การเปรียบเทียบขนาดของสเฟียรูไลต์ และปริมาณความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นของพอลิแลคติกแอซิด	37
25	ลอการิทึมของการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนเอนทัลปีของพอลิแลคติกแอซิด เทียบกับอัตราการลดอุณหภูมิแบบคงที่	39
26	การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด ภายใต้การลดอุณหภูมิแบบคงที่	40
27	ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลง เอนทัลปี และความหนาแน่นของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด	40
28	ความแข็งแรงเชิงกลที่แปรผันตามน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์	41
29	การกระจายของน้ำหนักของโมเลกุลของพอลิเมอร์	44
30	อัตราการเติบโตเทียบกับอุณหภูมิในการบ่มพอลิแลคติกแอซิด □, $M_w = 2.0 \times 10^5$; ○, $M_w = 1.0 \times 10^5$; △, $M_w = 5.0 \times 10^4$	45

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
31 เครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน	52
32 การเพิ่มความดันให้แก่ตัวอย่างด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน	53
33 อุปกรณ์ที่ใช้ในการให้ความดันระหว่างการบ่มตัวอย่าง	54
34 ผลของขนาดของผลึก ต่ออุณหภูมิการบ่ม 100°C (ก) 110°C (ข) 120°C (ค) 130°C (ง) และ 140°C (จ) ของพอลิแลคติกแอซิด ที่ระยะเวลาการบ่มคงที่ 1 ชั่วโมง	61
35 ผลของขนาดของสเฟียรูไลต์ต่ออุณหภูมิการบ่ม ของพอลิแลคติกแอซิด ที่ระยะเวลาคงที่ 1 ชั่วโมง	62
36 ผลของปริมาณความเป็นผลึกต่ออุณหภูมิการบ่มของพอลิแลคติกแอซิด ในระยะเวลาการบ่ม 1 ชั่วโมง	63
37 ผลของอุณหภูมิหลอมเหลวต่ออุณหภูมิการบ่มของพอลิแลคติกแอซิด	64
38 ผลของขนาดของผลึกต่อการเพิ่มความดันระหว่างการบ่ม ที่ความดัน 0.1 เมกกะปาสคาล (ก) 100 เมกกะปาสคาล (ข) 168 เมกกะปาสคาล (ค) และ 372 เมกกะปาสคาล (ง) ของพอลิแลคติกแอซิด ที่อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส	66
39 ผลของขนาดของสเฟียรูไลต์ ต่อความดันระหว่างการบ่มของพอลิแลคติกแอซิด ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส	67
40 ผลของปริมาณความเป็นผลึกต่อความดันระหว่างการบ่ม ของพอลิแลคติกแอซิดที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส	67
41 ผลของขนาดของสเฟียรูไลต์ ต่อระยะเวลาการบ่มของพอลิแลคติกแอซิด ที่อุณหภูมิในการบ่มคงที่ 130 องศาเซลเซียส	69
42 ผลของขนาดของผลึกต่อระยะเวลาการบ่ม 10 นาที (ก) 30 นาที (ข) 1 ชั่วโมง (ค) 3 ชั่วโมง (ง) 8 ชั่วโมง (จ) และ 48 ชั่วโมง (ฉ) ของพอลิแลคติกแอซิด ที่อุณหภูมิการบ่มคงที่ 130 องศาเซลเซียส	70
43 ผลของปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด ในระยะเวลาการบ่ม ที่แตกต่างกันที่อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส	71

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า	
44	ผลของปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด ในระยะเวลาการบ่ม ที่แตกต่างกันที่อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส ในช่วงเริ่มต้น	71
45	การเปรียบเทียบลอการิทึม 2 ชั้น ของ $\ln(-\ln(1-v/v_c))$ และ $\ln t$	73
46	ผลของผลึกที่ได้จากการบ่มด้วยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส 5 วัน (ก) ที่อุณหภูมิ 140 120 และ 100 องศาเซลเซียส 3 1 และ 1 วัน ตามลำดับ (ข) ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง (ค) และ ที่อุณหภูมิ 140 120 และ 100 องศาเซลเซียส 3 1 และ 1 ชั่วโมง ตามลำดับ (ง)	75
47	ผลของความหนาแน่นต่อปริมาณความเป็นผลึก ของพอลิแลคติกแอซิด	76
48	ผลของปริมาณความเป็นผลึกต่อปริมาตรและรัศมีของช่องว่าง	78
49	ผลการทดสอบแรงดึงระหว่างพอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านการบ่มและไม่ผ่านการบ่ม	79

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

C_x	=	ความเข้มข้นโดยน้ำหนักของโมเลกุล
C	=	ความเข้มข้นโดยน้ำหนักของโมเลกุลพอลิเมอร์ทั้งหมด
d	=	ระยะระหว่างระนาบเลี้ยวเบนของผลึก
G	=	พลังงานอิสระของกิบส์
ΔH_c	=	เอนทัลปีของการเกิดผลึก
ΔH_m	=	เอนทัลปีของการหลอมเหลว
N	=	ลำดับการสะท้อน
N_x	=	จำนวนโมลของโมเลกุลที่มีน้ำหนัก
$\underline{N}_x$	=	เศษส่วนโมล
ΔS	=	แรงเฉือน
ΔT	=	ปริมาณการเย็นตัวยิ่งยวด
w_c	=	มวลของผลึก
W_x	=	เศษส่วนโดยน้ำหนักของโมเลกุล
χ	=	ปริมาณความเป็นผลึกของพอลิเมอร์
ρ	=	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์
ρ_a	=	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ในลักษณะอสัณฐาน
ρ_c	=	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ในลักษณะเป็นผลึก
λ	=	ความยาวคลื่น
φ_c	=	ปริมาตรของผลึก
θ	=	มุมระหว่างลำแสงเอกซเรย์ ตกกระทบ และระนาบเลี้ยวเบน

พฤติกรรมการณ์เกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

Crystallization Behavior of Poly Lactic Acid

คำนำ

พอลิแลคติกแอซิด (poly lactic acid) เป็นพอลิเมอร์ ที่ถูกสังเคราะห์มาจากวัสดุธรรมชาติ เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง และอ้อย เป็นต้น เพื่อให้ได้น้ำตาลกลูโคส น้ำตาลกลูโคสที่ได้จะถูกนำไปผ่านกระบวนการหมักเพื่อให้ได้เป็นกรดแลคติกแอซิด หลังจากนั้นจึง ผ่านกระบวนการ เพื่อให้เกิดการพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization) กลายเป็นพอลิแลคติกแอซิด ด้วยคุณสมบัติของ พอลิแลคติกแอซิดที่ สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติทั้งในกระบวนการที่มี และปราศจาก เอนไซม์ (enzyme) ทำให้ พอลิแลคติกแอซิด เป็น พอลิเมอร์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีความเหมาะสมในการนำมาผลิตในเชิงอุตสาหกรรม เพื่อใช้ทดแทน พลาสติกที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ทั้ง ในด้านการเกษตร ทางการแพทย์ การขนส่ง การผลิตบรรจุภัณฑ์ และในอุตสาหกรรมต่างๆ พอลิเมอร์ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน มีความหลากหลายทางโครงสร้าง และต้องใช้ ระยะเวลาที่ยาวนาน ในการย่อยสลาย ทำให้เป็นสาเหตุในการเพิ่มขึ้นของขยะที่ยากต่อการทำลาย ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งของ ปัญหาโลกร้อนที่เกิดขึ้นในปัจจุบัน

การนำ พอลิแลคติกแอซิด มาใช้งานนั้น มีความต้องการทั้งเรื่องของความแข็งแรง ความสามารถในการป้องกันไอน้ำ และก๊าซ ในด้านการตลาดยังต้องการความโปร่งแสง (transparency) ในตัววัสดุ เพื่อให้ผู้บริโภคสามารถมองเห็นสินค้าที่อยู่ภายใน ถึงแม้ พอลิแลคติก แอซิด จะเป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มเดียวกับ พอลิเอสเทอร์ แต่โครงสร้าง และการเกิดผลึก มีความแตกต่างกันอย่างมาก ทำให้ ผลึกที่เกิดขึ้นรูป มีความแตกต่างกันทั้งทางด้าน ความแข็งแรง และความโปร่งแสง เนื่องจากผลึกของ พอลิแลคติกแอซิด มีขนาดค่อนข้างใหญ่ ทำให้เกิดการ กระเจิงของแสงมาก ผลึกที่เกิดขึ้น จึงมีความขุ่นมัว ในด้านของความต้องการในการใช้งาน จึงต้อง มีการปรับปรุงคุณสมบัติ ทั้งคุณสมบัติทางกล ความต้านทานไอน้ำ ความต้านทานก๊าซ และความ โปร่งแสง ซึ่งสามารถปรับปรุงคุณสมบัติต่างๆเหล่านี้ได้ ด้วยการควบคุม ปริมาณและขนาดของ ผลึก ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการผลิต พอลิแลคติกแอซิด โดยความต้องการในการผลิต ต้องการให้มี ปริมาณผลึกในจำนวนมาก เพื่อเพิ่มความสามารถในการป้องกันการซึมผ่าน อันเนื่องจากผลึกที่ เพิ่มขึ้นมีผลต่อ ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ (free volume) ทำให้พอลิเมอร์มีความสามารถในการ

ป้องกันไอน้ำและก๊าซที่แตกต่างกัน ปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้พอลิเมอร์มีความคุณสมบัติทางกลที่แตกต่างกัน เช่นความต้านแรงดึงขาด (tensile strength) และยังโมดูลัส (Young's modulus) ขนาดของผลึกที่ได้ควรจะมีขนาดเล็ก เนื่องจากผลึกที่ใหญ่จะมีความสามารถในการกระเจิงแสงที่มากทำให้ พอลิเมอร์ที่ได้มีความขุ่นมัว หากผลึกในพอลิเมอร์มีขนาดเล็กลง จะทำให้การกระเจิงแสงลดลง ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความใสที่เพิ่มมากขึ้น ดังนั้นแนวคิดในการปรับปรุงการผลิต พอลิแลคติกแอซิด จึงต้องการให้มีปริมาณผลึกในจำนวนมากและมีขนาดเล็ก เพื่อให้ได้คุณสมบัติตามความต้องการในการผลิต ดังนั้น การศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด จึงเป็นสิ่งสำคัญพื้นฐานที่ต้องทำการศึกษาเพื่อทำความเข้าใจในพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด และใช้ในการควบคุมปริมาณและขนาดของผลึกเพื่อให้ได้ พอลิแลคติกแอซิด ที่มีคุณสมบัติตามความต้องการของผู้ผลิต

ในงานวิจัยนี้ จะทำการศึกษาถึงพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด ทั้งในด้านปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความหนาแน่น (density) และปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ของ พอลิแลคติกแอซิด รวมถึงการศึกษาถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดผลึกใน พอลิแลคติกแอซิด เช่น ความดัน อุณหภูมิในการบ่มตัวอย่าง และทำการศึกษาถึงคุณสมบัติต่างๆ ในตัวอย่างที่มีปริมาณการเกิดผลึกที่แตกต่างกัน ซึ่งจะช่วยให้เข้าใจ ถึงพฤติกรรมในการเกิดผลึก และสามารถควบคุมคุณสมบัติของ พอลิแลคติกแอซิด ได้ตามความต้องการในการใช้งานในแต่ละรูปแบบได้

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของผลึก และปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด
2. เพื่อศึกษาผลของปริมาณความเป็นผลึกต่อความหนาแน่น และปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ของพอลิแลคติกแอซิด
3. เพื่อศึกษาสมบัติบางประการของพอลิแลคติกแอซิด

การตรวจเอกสาร

การกำจัดขยะโดยการฝังกลบ เป็นวิธีการในการกำจัดขยะที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ซึ่งต้องใช้เงินทุนและพื้นที่ในการกำจัดที่สูง และระยะเวลาในการย่อยสลายที่ยาวนาน กว่าครึ่งหนึ่งของขยะที่ใช้วิธีฝังกลบนี้ก็คือ พลาสติก ที่ต้องใช้ระยะเวลาในการย่อยสลายที่ค่อนข้างยาวนาน แต่ปัจจุบันได้มีการคิดค้นพลาสติกที่มีคุณสมบัติในการย่อยสลาย และสามารถนำกลับ ใช้ใหม่ได้ โดยการสกัดจากวัตถุดิบที่มาจากธรรมชาติ นั่นคือ พอลิแลกติกแอซิด (Garlottal, 2002)

พอลิแลกติกแอซิด ไม่ใช่พอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่เพิ่งสามารถค้นพบ แต่สามารถค้นพบ ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1932 โดยนาย Wallace Carothers นักวิทยาศาสตร์ของบริษัท Dupont ซึ่งได้ทำการผลิตพอลิแลกติกแอซิด ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ โดยการให้ความร้อนกับกรดแลกติก ภายใต้สภาวะสูญญากาศ และได้จดสิทธิบัตร ในปี ค.ศ. 1954 ในนามของบริษัท Dupont ด้วยต้นทุนในการผลิตที่สูง งานวิจัยส่วนใหญ่จึงมุ่งเน้นไปใช้ในด้านทางการแพทย์ เช่นการผลิตเป็นไหมเย็บแผล อุปกรณ์ในการเชื่อมกระดูก แต่ปัจจุบันมีการพัฒนากระบวนการ การหมักกลูโคส ให้กลายเป็นกรดแลกติก ได้ง่ายมากขึ้น และกระบวนการสังเคราะห์มีต้นทุนที่ถูกลง ทำให้ พอลิแลกติกแอซิดกลับมาเป็นพอลิเมอร์ที่น่าสนใจในการนำมาผลิตเป็น บรรจุภัณฑ์ และวัสดุต่างๆ เพื่อใช้แทน พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายยาก ที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน (Havie, 2008)

พอลิแลกติกแอซิด เป็น เทอร์โมพลาสติกที่อยู่ในกลุ่มของ พอลิเอสเทอร์ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ ที่มีความต้านทานแรงดึงที่สูง และยังสามารถนำกลับมาขึ้นได้รูปใหม่ พอลิแลกติกแอซิด สามารถขึ้นรูปได้ง่ายและมีสัดส่วนในการใช้งานใน อุตสาหกรรมต่างๆ คือ อุตสาหกรรม บรรจุภัณฑ์ อุตสาหกรรมทางการแพทย์ เช่น การทำฟัน ระบบการลำเลียงยา และ อุตสาหกรรมการเกษตร (Lorenzo, 2004) พอลิแลกติกแอซิด ถูกสังเคราะห์มาจาก กรดแลกติก ที่ได้จากพืชซึ่ง ปัจจุบันนิยมใช้ ข้าวโพด เป็นผลิตภัณฑ์ตั้งต้นในการผลิต เพื่อให้ได้กรดแลกติก กระบวนการจะเริ่มจากการ นำแป้งที่ผลิตมาจากข้าวโพด ย่อยน้ำตาลเดกซ์โตรส (dextrose) ที่ได้จากแป้งด้วยการหมักที่คล้ายกับการหมัก เบียร์หรือไวน์ หลังจากนั้นจึงนำมาผ่านกระบวนการกลั่น ได้กรดแลกติก (lactic acid) 2 โมเลกุล หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนเป็น แลคไทด์ (lactide) แลคไทด์ที่ได้จะถูกทำให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น และผ่านกระบวนการหลอมโดยปราศจากตัวทำละลาย โครงสร้างของ แลคไทด์ ก็จะถูกเปิดออกด้วยกระบวนการ การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization, ROP) และเชื่อมต่อกัน เป็นพอลิเมอร์สายยาว (Garlottal, 2002)

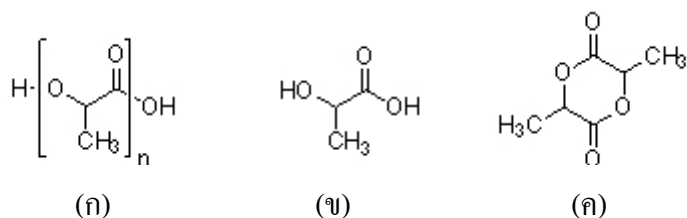
การจะผลิตพอลิแลคติกแอซิดให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง หรือปริมาณผลึกที่มากขึ้น จะขึ้นกับ การปรับปรุงคุณภาพในการผลิต และเทคนิคในการทำให้เกิดผลึกที่จะนำมาประยุกต์ใช้ (Chen *et al.*, 2007) พอลิแลคติกแอซิดมีความใสที่คล้ายกับ พอลิสไตรีน และมีความสามารถในการต้านทานไอน้ำ และไขมัน รวมทั้งความสามารถในการป้องกันกลิ่นคล้ายกับ พอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลต พอลิแลคติกแอซิด เป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีความต้านทานในแรงดึง และ โมดูลัส ที่สูง ทำให้มีความแข็งแรงค่อนข้างมาก สามารถผลิตและขึ้นรูปได้ง่าย ด้วยกระบวนการขึ้นรูปพลาสติกโดยทั่วไป ทั้งการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม ขึ้นรูปด้วยการอัดฉีด และขึ้นรูปตามแม่พิมพ์ (Havie, 2008) พอลิแลคติกแอซิดยังสามารถปรับปรุงคุณสมบัติได้ง่าย ด้วยการปรับสัดส่วนระหว่าง D – L ไอโซเมอร์ เพื่อจะทำให้ได้เป็นพอลิเมอร์ ที่มีมวลโมเลกุลสูง ทั้งในรูปของอสัณฐาน (amorphous) หรือในรูปของผลึก (crystalline) (Garlotta1, 2002)

พอลิแลคติกแอซิด ยังสามารถใช้สัมผัสกับอาหารได้โดยตรง โดยไม่ปล่อยสารปนเปื้อนลงสู่อาหาร ทำให้มีความปลอดภัยในการใช้งานเป็น ภาชนะบรรจุที่สัมผัสกับอาหารได้โดยตรง และด้วยข้อดีของความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ ในรูปของการรีไซเคิล (Havie, 2008) ทำให้แนวโน้มในอนาคตข้างหน้า พอลิแลคติกแอซิด จะถูกนำมาใช้แทนที่ พลาสติกที่ใช้กันอยู่อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน การย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิด สามารถเกิดการย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ด้วยปฏิกิริยาพื้นฐานของกระบวนการ ไฮโดรไลซิสของพันธะเอสเทอร์ สามารถย่อยสลายได้ทั้งในระบบที่มี เอนไซม์ และ ไม่มี เอนไซม์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Chen *et al.*, 2003) อัตราของการย่อยสลายจะขึ้นอยู่กับ มวลโมเลกุล โครงสร้างของผลึก ขนาดและรูปร่างของวัสดุ อัตราส่วนของ ไอโซเมอร์ และ อุณหภูมิในการ ไฮโดรไลซิส (Lorenzo, 2004) โดยปกติ ระยะเวลาในการย่อยสลาย พอลิแลคติกแอซิด จะใช้ระยะเวลาประมาณ 6 เดือน ถึง 2 ปี ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ที่ต้องใช้ระยะเวลาที่ยาวนานถึง 500-1000 ปีในการย่อยสลาย (Garlotta1, 2002) ในพอลิแลคติกแอซิด ที่เป็น โฮโมพอลิเมอร์ จะมี อุณหภูมิแปรผ่านสภาพแก้ว (glasstransition temperature, Tg) 55 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature, Tm) ที่ 175 องศาเซลเซียส ซึ่งในกระบวนการผลิตจะต้องการอุณหภูมิประมาณ 185-190 องศาเซลเซียส หากอุณหภูมิไม่เหมาะสม จะทำให้มวลโมเลกุลที่ได้เกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งอาจเกิดจากการเสียดสีจากอันเนื่องมาจากอุณหภูมิที่สูงเกินไป (Park *et al.*, 2006) พอลิแลคติกแอซิดที่เป็นโฮโมพอลิเมอร์ จะมีช่วงอุณหภูมิในการผลิตที่แคบ ทำให้ต้องมีการปรับปรุงคุณภาพ โดยการ เติมแลคไทด์ที่เป็นกระจกเงาซึ่งกันและกัน (lactide enantiomers) ที่ตรงข้ามลงไป เพื่อเพิ่มปริมาณของ ดี-แลคไทด์ (D-lactide) และ แอล-แลคไทด์ (L-lactide) กลายเป็น

พอลิ(ดี)แลคติกแอซิด (poly-D-lactic acid) และพอลิ(แอล)แลคติกแอซิด (poly-L-lactic acid) ด้วยธรรมชาติของพอลิแลคติกแอซิด อุณหภูมิหลอมเหลว จะลดลงตามปริมาณความเป็นผลึก และอัตราการเกิดผลึก (Havie, 2008)

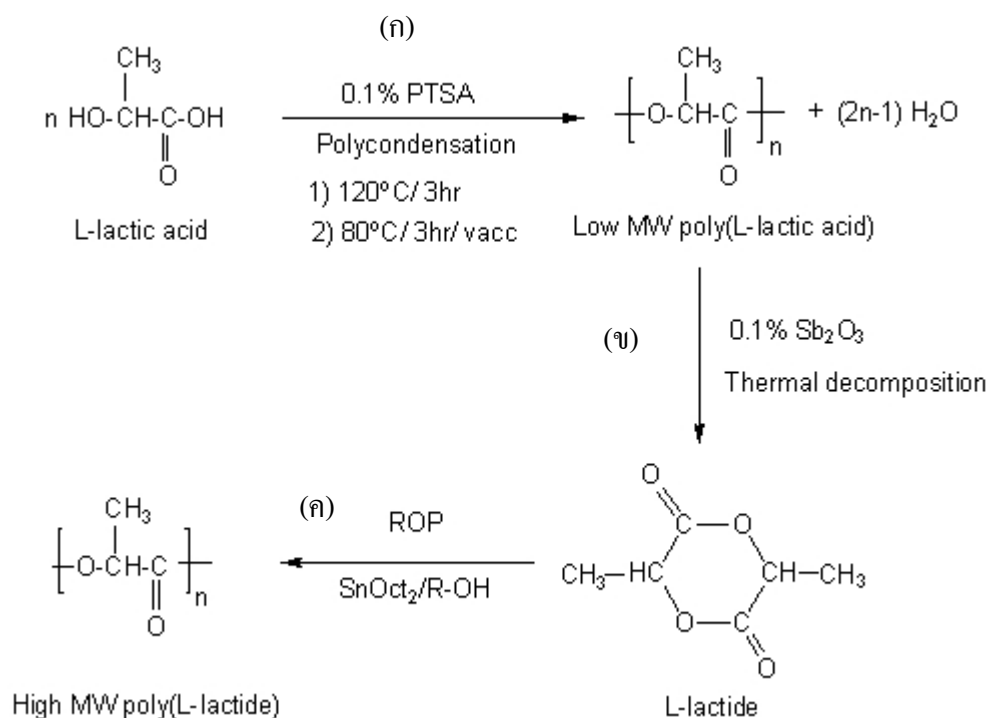
พอลิแลคติกแอซิดที่มีมวลโมเลกุลสูง จะค่อนข้างใส มันวาว เป็นเทอร์โมพลาสติกที่แข็งตึง และมีคุณสมบัติคล้าย พอลิสไตรีน พอลิแลคติกแอซิดที่เป็นอสัณฐาน จะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เตตราไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran) ตัวทำละลายคลอรีเนต (chlorinated solvents) เบนซีน (benzene) อะซิโตไนล์ (acetonitrile) และ ไดออกเซน (dioxane) ส่วนในพอลิแลคติกแอซิดที่เป็นผลึก จะละลายใน ตัวทำละลายคลอรีเนต (chlorinated solvents) และ เบนซีน (benzene) (Garlotta, 2002) พอลิแลคติกแอซิด สามารถเกิดผลึกขึ้นได้จากการแช่เย็น (cooling) ลงอย่างช้าๆ และการบ่มในอุณหภูมิที่สูงกว่า อุณหภูมิแปรผ่านสภาพแก้ว (Park *et al.*, 2006)

วิธีการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด สามารถทำได้ 2 วิธี คือวิธีการควบแน่นโดยตรง (direct polycondensation) จากมอนอเมอร์แลคติก แอซิด โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์แลคติกแอซิด แสดงดังภาพที่ 1(ข) โดยการกำจัดน้ำออกจากระบบ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้พอลิแลคติกแอซิด น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด ด้วยการควบแน่นโดยตรง แสดงดังภาพที่ 2 (ก) ซึ่งจะมีการเติมสาร พี-โทลูอิน ซัลโฟนิคแอซิด (p-toluene sulfonic acid, PTSA) เพื่อตัวเร่งปฏิกิริยา และอีกวิธีคือ การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง ของมอนอเมอร์แลคไทด์ ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด แสดงดังภาพที่ 2 (ค) โดยจะมีการเติม 1-เฮกซานอล เพื่อริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งวิธีนี้เป็นที่นิยมมากในการเตรียมพอลิแลคติกแอซิด เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จะเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (Garlotta, 2002)



ภาพที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของ พอลิแลคติกแอซิด (ก) แลคติก แอซิด (ข) และ แลคไทด์ (ค)

ที่มา: Garlotta (2002)



ภาพที่ 2 ขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิ (แอล) แลคติก แอซิด วิธีการควบแน่นโดยตรง (ก) การเกิด แลคไทด์ (ข) และ การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ค)

ที่มา: Garlottal (2002)

ประเทศไทยมีผลผลิตทางการเกษตรที่มีมูลค่าต่ำ เช่น แป้งจากมันสำปะหลัง แป้งข้าวโพด อ้อย ผลผลิตเหล่านี้สามารถใช้ในการเตรียมกรดแลคติก ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด และเป็นผลผลิตที่สามารถผลิตได้ในปริมาณมาก หากนำผลิตภัณฑ์เหล่านี้มาเป็นสารตั้งต้นในการผลิต พอลิแลคติกแอซิด จะทำให้มีต้นทุนที่ถูกลง และสามารถขึ้นรูปเป็นวัสดุที่ย่อยสลายได้เพื่อใช้แทนพลาสติกที่ใช้กันอยู่ในปัจจุบันทั้งในด้านการเกษตร และอุตสาหกรรมต่างๆ นอกจากนี้โคพอลิเมอร์ที่มีแลคไทด์เป็นส่วนประกอบสามารถนำมาประยุกต์ใช้ทางการแพทย์ได้อีกด้วย ตัวอย่างเช่น การนำไปใช้เป็นไหมละลายเย็บแผลหรือท่อนำเส้นประสาทที่สลายตัวทางชีวภาพ (ฐิติพร, 2550)

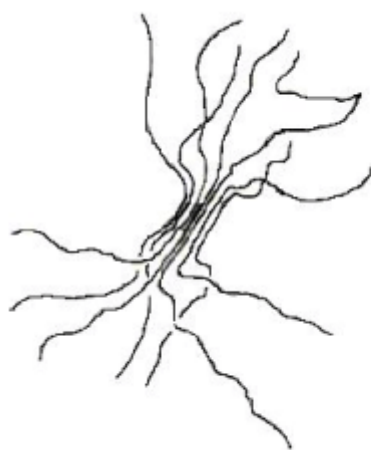
ความเป็นผลึก (crystallinity)

ความเป็นผลึกเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดในการกำหนดสมบัติของพอลิเมอร์ ทั้งนี้เนื่องจาก สันฐานวิทยาของสภาวะของแข็ง (solid state morphology) ของความเป็นผลึกของ พอลิเมอร์ เกี่ยวเนื่องโดยตรงกับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์นั้นๆ ถ้าพอลิเมอร์มีความเป็นผลึกจะมีลักษณะ คล้ายกับแผ่น และมีความสม่ำเสมอ ความหนาของชั้นลามลลา (lamellar thickness) จะหนาขึ้น เมื่อ อุณหภูมิการตกผลึกเพิ่มสูงขึ้น ผลของการตกผลึกจะเกิดคล้ายแผ่นบางๆ หรือเป็นชั้น (ชลธิชา, 2538)

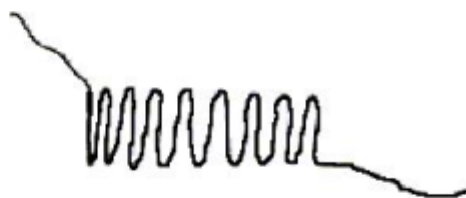
การที่พอลิเมอร์สามารถเกิดความเป็นผลึกได้นั้น ขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 ชนิด คือ ความสามารถ ของสายโซ่แต่ละสายโซ่ ของพอลิเมอร์ สามารถจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ เป็นแถวๆ นานกัน จนกลายเป็นผลึก และขนาดของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลใกล้เคียงในพอลิเมอร์ เพื่อให้การจัดเรียง ตัวได้อย่างเป็นระเบียบ โครงสร้างของพอลิเมอร์ ควรจะมีการเรียงตัวที่เป็นระเบียบ ไม่ควรมีกิ่งมี สายโซ่มากนัก หรือ วงแหวนเบนซีน (benzene ring) จะทำให้การจัดเรียงตัวเกิดขึ้นได้ยาก ทำให้ พอลิเมอร์แข็งตึง และไม่ยอมหด พอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวแบบ เอแทคติก (atactic) เกิดความเป็น ผลึกไม่ได้ ส่วนพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวแบบ ไอโซแทคติก (isotactic) และ ซินดีโอแทคติก (syndiotactic) สามารถเกิดความเป็นผลึกได้ (สมศักดิ์, 2542) โดยทั่วไปพอลิเมอร์ที่เป็นผลึกจะทึบ แสง เนื่องจากจะสะท้อน หรือกระเจิงที่ขอบเขตระหว่างส่วนที่เป็นผลึก และส่วนที่เป็นอสัณฐาน พอลิเมอร์ที่เป็น อสัณฐานจะโปร่งใส และคล้ายแก้ว ยกเว้นในกรณีที่ดัชนีหักเห (refractive index) ของบริเวณที่เป็นผลึก และบริเวณที่เป็นอสัณฐาน มีค่าเท่ากัน ทำให้แสงไม่เกิดการกระเจิง ตรงบริเวณขอบเขต (ชลธิชา, 2538)

การเกิดผลึกของพอลิเมอร์ มีความแตกต่างกัน ทั้งแบบที่เป็น ผลึกเดี่ยว (single crystal) และ แบบการตกผลึกสเฟียรูไลต์ (spherulite) ที่ซับซ้อน จากการเกิดผลึกของพอลิเมอร์เหลว การเกิด ผลึกแบบสเฟียรูไลต์ในโมเลกุลขนาดเล็กๆ ก็อาจเกิดได้หากมีสิ่งเจือปนเพียงเล็กน้อย แต่ก็พบ ค่อนข้างน้อย สเฟียรูไลต์ เป็นการเกาะกลุ่มของผลึกในพอลิเมอร์ โดยทั่วไปจะมีขนาดเล็กมาก และยังเล็กลงถ้าเกิดการเย็นตัวมาก (high undercooling) ทั้งนี้เพราะว่าเกิด นิวคลีโอเทต (nucleated) มากขึ้นต่อหน่วยปริมาตร โดยทั่วไปจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 ไมโครเมตร หรือเล็กกว่า (ชลธิชา, 2538)

เนื่องจากขนาดผลึกของพอลิเมอร์มีขนาดเล็ก การตรวจความเป็นผลึกของพอลิเมอร์เมื่อครั้งค้นพบว่าพอลิเมอร์มีความเป็นผลึกนั้น มักอาศัยความหนาแน่นและความร้อนของการหลอมเหลว (heat of fusion) แต่เนื่องจากพอลิเมอร์แบบมีผลึก มีคุณสมบัติทางกายภาพที่แสดงความยืดหยุ่นและเป็นอิลาสติก (flexible and elastic) ซึ่งคุณสมบัตินี้โครงสร้างควรจะต้องเป็นออสัญฐาน เพื่ออธิบายถึงคุณสมบัตินี้ Gerngross and Abitz (1930) จึงได้ตั้งแนวคิดของ ฟริงไมเซลล์ (Fringed micelle) ขึ้น ส่วนที่เป็นผลึกมีขนาดเล็กกว่าความยาวของสายโซ่และรวมกันเป็นไมเซลล์ (micelles) หรือ ผลึกหลายๆอัน โดยแต่ละไมเซลล์จะถูกล้อมรอบด้วยโครงสร้าง ออสัญฐาน จึงทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งตึง และมีความยืดหยุ่นด้วยทฤษฎี ฟริงไมเซลล์ ได้อธิบายกระบวนการเกิดผลึกไว้ว่า กระบวนการเกิดจากส่วนของโมเลกุลหลายๆ โมเลกุลจัดเรียงตัวชิดกันอย่างเป็นระเบียบ การจัดเรียงโมเลกุลในการเกิดผลึกตาม ทฤษฎี ฟริงไมเซลล์ แสดงดังภาพที่ 3 (ก) แต่ในภายหลังมีทฤษฎี ลามลลา (lamellae) ซึ่งเกิดจากงานวิจัยเกี่ยวกับผลึกของพอลิเมอร์อธิบายว่า ผลึกในพอลิเมอร์เกิดจากการพับตัวของหนึ่งสายโซ่โมเลกุล ด้วยระยะประมาณ 10 นาโนเมตร เกิดเป็นลามลลา (Cartier *et al.*, 2000) ซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก การจัดเรียงโมเลกุลในการเกิดผลึกตาม ทฤษฎี ลามลลา แสดงดังภาพที่ 3 (ข)



(ก)



(ข)

ภาพที่ 3 การจัดเรียงโมเลกุลในการเกิดผลึกตาม ทฤษฎี ฟริงไมเซลล์ (ก) และ ทฤษฎี ลามลลา (ข)
ที่มา: ชลธิชา (2538)

และพบว่าระหว่าง ตามลตาของพอลิเมอร์ยังคงมีส่วนของโมเลกุลที่มีการจัดเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ หรืออสัณฐานปนอยู่ด้วย ซึ่งร้อยละโดยน้ำหนักของส่วนที่เป็นผลึก สามารถคำนวณได้จากความหนาแน่นของพอลิเมอร์ดังสมการที่ 1

$$\% \text{Crystalline} = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad \text{สมการที่ 1}$$

หลังจากการศึกษาโครงสร้างผลึกของพอลิเมอร์ด้วยอิเล็กตรอน (electron) และ กล้องจุลทรรศน์แบบแสง (optical microscopy) พบว่าแนวคิดนี้ไม่ถูกต้องนัก โครงสร้างที่แท้จริงแตกต่างจากแนวคิดนี้มาก โครงสร้างพอลิเมอร์ซับซ้อนและน่าสนใจกว่านี้มาก แม้ว่าสายโซ่แต่ละสายโซ่ในพอลิเมอร์มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ พอลิเมอร์ไม่สามารถเกิดผลึกสมบูรณ์แบบได้ อันดับของการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ (degree of disorder) ไม่ได้เกิดจากสาเหตุของการเกิดความบกพร่องของโครงสร้างเช่นการเกิดช่องว่าง (vacancies) หรือการคลาดที่ (dislocations) เช่นสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดเล็กทั่วไป ความหมายของขอบเขตอสัณฐานไม่เป็นไปตามแบบจำลอง ฟริงไมเชลล์ อย่างไรก็ตามการหาปริมาณความเป็นผลึก (degree of crystallinity) ของพอลิเมอร์ยังคงอาศัยการเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณจากสภาวะอุดมคติของผลึกสมบูรณ์ (iswal state of complete crystallinity) สมบัติที่นิยมใช้คือความหนาแน่นและความร้อนของการหลอมตัว แม้ว่าสมบัตินี้ไม่สามารถแยกรายละเอียดของผลึกชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ออกจากกันได้ จึงมีข้อจำกัด แต่ก็นับว่ายังคงเป็นวิธีที่มีประโยชน์เพื่อนำค่ามาเปรียบเทียบ ปริมาณความเป็นผลึกของพอลิเมอร์มักจะใช้ χ แทนโดยพบว่า χ ของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่จะอยู่ในช่วง 0.5 ถึง 0.95 (ชลธิชา, 2538)

การเกิดผลึกของพอลิเมอร์ โดยทั่วไปสามารถแบ่งได้ออกเป็น 3 แบบ คือ

1. การเกิดผลึกระหว่างการ พอลิเมอร์ไรเซชัน

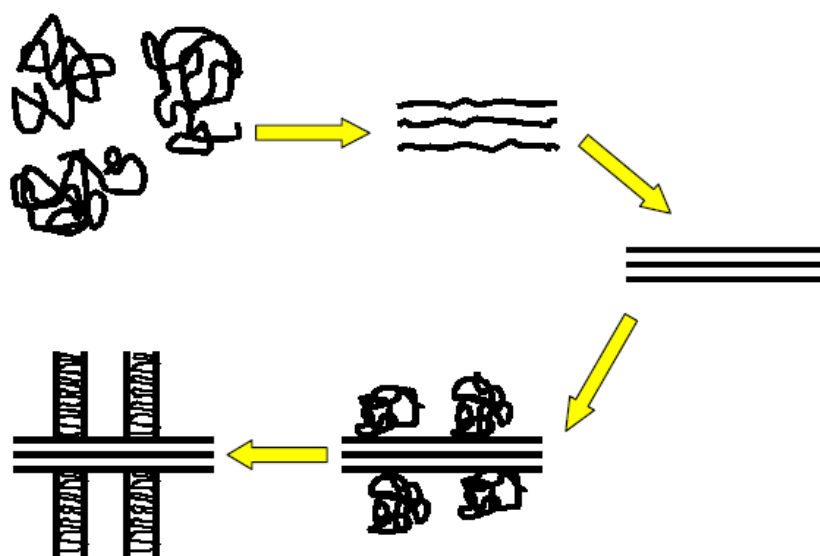
ลักษณะพิเศษของการเกิดผลึกในการ พอลิเมอร์ไรเซชัน คือการเกิดผลึกเดี่ยว นั่นคือในระหว่างกระบวนการผลิต โมนอเมอร์ จะเกิดผลึกที่สามารถเชื่อมต่อกันในสายโซ่ แบบพอลิเมอร์ไรเซชัน ในสภาวะของแข็ง ทำให้พอลิเมอร์สามารถเกิดผลึกได้ที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิแปรผ่านสภาพแก้วของพอลิเมอร์

2. การเกิดผลึกที่เกิดจากการเหนี่ยวนำโดยการดึงยืดโมเลกุล

เป็นการเกิดผลึกที่เกิดจากการเหนี่ยวนำของการดึงยืดโมเลกุล ซึ่งเป็นกระบวนการที่ดึงสายโซ่ยาวของพอลิเมอร์เพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดผลึก ซึ่งจะสามารถเห็นได้ชัดในตัวอย่างที่เป็นยาง ซึ่งในระหว่างการดึงยืด สายโซ่ก็จะเกิดการเคลื่อนไหว เอนตาลปี ก็จะลดลง และเกิดการเปลี่ยนแปลงของสายโซ่ทำให้เกิดผลึกใหม่ขึ้น เชื่อมต่อกับสายโซ่ยาวที่ถูกดึงยืดโมเลกุล การเกิดผลึกที่เกิดจากการเหนี่ยวนำโดยการดึงยืดโมเลกุลแสดงดังภาพที่ 4 ซึ่งจะสามารถเกิดขึ้นในอุณหภูมิที่สูงได้มากกว่าในสภาวะปกติ

3. การเกิดผลึกภายใต้สภาวะปกติ

เป็นสภาวะที่ทำให้เกิดผลึกได้ตามธรรมชาติของพอลิเมอร์ ซึ่งการเกิดผลึกในรูปแบบนี้จะขึ้นอยู่กับลักษณะโครงสร้าง และระดับของมวลโมเลกุลในแต่ละพอลิเมอร์ ซึ่งจะเป็นการเกิดผลึกที่เกิดจากการหลอมเหลว ทำให้โครงสร้างของสายโซ่เกิดการเคลื่อนไหว และก่อตัวเป็นผลึกตามสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดผลึกในพอลิเมอร์แต่ละชนิด



ภาพที่ 4 การเกิดผลึกที่เกิดจากการเหนี่ยวนำโดยการดึงยืด โมเลกุล

ที่มา: ชลธิชา (2538)

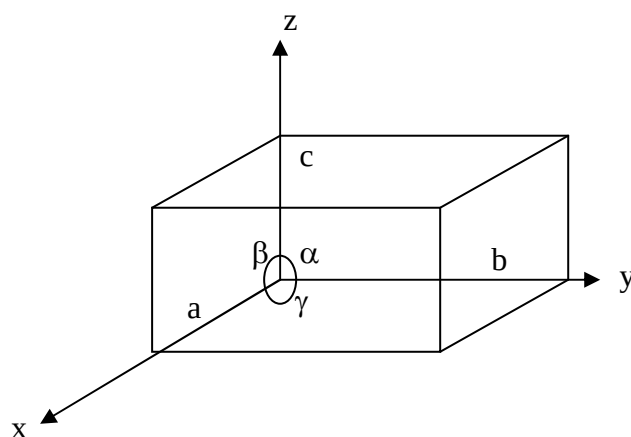
ในระบบผลึกหนึ่งๆ หากพิจารณาจากภาพรวมจะเห็นว่าโครงสร้างของผลึกที่แผ่ขยายออกไปนี้ประกอบด้วย โครงสร้างเล็กๆ เรียงตัวซ้ำๆ กันอยู่อย่างต่อเนื่อง เราเรียกส่วนที่เล็กที่สุดนี้ว่า หน่วยเซลล์ ในทางทฤษฎีนั้นการกำหนดหน่วยเซลล์จะทำได้ไม่จำกัด แต่ตามปกติจะเลือกหน่วยเล็กที่สุดที่เป็นไปได้และมีความสมมาตรค่อนข้างสูง ใน 2 มิติ แลตทิซพารามิเตอร์ได้แก่ ขนาดของของเวกเตอร์ a และ b และมุมแกมมา (γ) ซึ่งเป็นมุมระหว่างเวกเตอร์ทั้งสอง ทั้งนี้ชนิดของแลตทิซที่แตกต่างกันที่เป็นไปได้จะมีเพียง 5 แบบ (บัญชา, 2544) ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แลตทิซพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ของแลตทิซ 2 มิติ

ชนิดของแลตทิซ 2 มิติ	ความยาวด้าน	มุม
สี่เหลี่ยมจัตุรัส (square)	$a = b$	$\gamma = 90^\circ$
สี่เหลี่ยมผืนผ้า (rectangle)	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$
สี่เหลี่ยมผืนผ้าแบบบอดีเซนเตอร์ (body-centered rectangle)	$a \neq b$	$\gamma = 90^\circ$
สี่เหลี่ยมขนมเปียกปูน 60 องศา (60° rhombus)	$a = b$	$\gamma = 60^\circ$
สี่เหลี่ยมด้านขนานทั่วไป (general parallelogram)	$a \neq b$	ไม่มีข้อกำหนด

ที่มา: บัญชา (2544)

ใน 3 มิติ แลตทิซพารามิเตอร์ได้แก่ ขนาดของเวกเตอร์ a , b และ c และ มุม อัลฟา (α) เบตา (β) และ แกมมา ดังแสดงในภาพที่ 5 ซึ่งเป็นมุมระหว่างเวกเตอร์ต่างๆ ทั้งนี้ชนิดของแลตทิซที่แตกต่างกันที่เป็นไปได้จะมีทั้งหมด 14 แบบซึ่งเรียกว่า บราเวส์แลตทิซ (Bravais lattice) เพื่อเป็นเกียรติแก่ Auguste Bravais ผู้นำเสนอทฤษฎีเกี่ยวกับเรื่องนี้ในปี ค.ศ. 1848 บราเวส์แลตทิซทั้ง 14 แบบนี้ หากจัดกลุ่ม เราจะได้เพียง 7 กลุ่ม (บัญชา, 2544) ดังแสดงในตารางที่ 2



ภาพที่ 5 แลตทิซพารามิเตอร์ของแลตทิซ 3 มิติ
ที่มา: ปัญญา (2544)

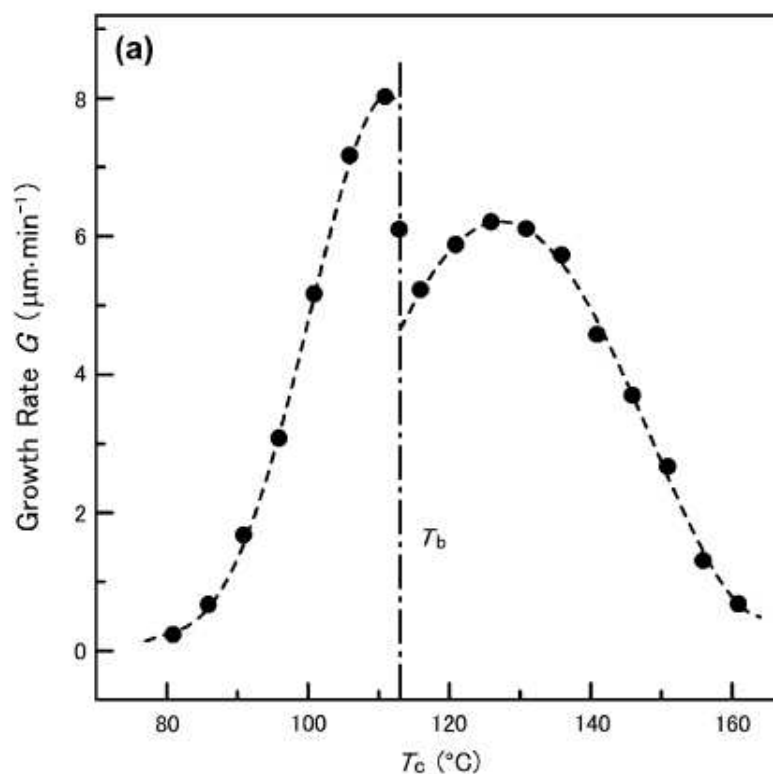
ตารางที่ 2 ระบบผลึกทั้ง 7 แบบใน 3 มิติ

รูปแบบ	มิติและมุม
ลูกบาศก์ (cubic)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
เตตระโกนอล (tetragonal)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
ออร์โธโรมบิก (orthorhombic)	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
รอมโบฮีดรอล (rhombohedral)	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
เฮกซะโกนอล (hexagonal)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
มอนอคลินิก (monoclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
ไทรคลินิก (triclinic)	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

ที่มา: ปัญญา (2544)

พอลิแลคติกแอซิด มีพฤติกรรมในการเกิดผลึก ที่แตกต่างกันอยู่สามรูปแบบ คือ อัลฟา เบตา และ แกมมา โดยความแตกต่างของรูปแบบทั้งสามรูปแบบ จะต่างกันตรงหมู่ CH_3 ในโครงสร้างของ เบต้าฟอร์ม ซึ่งสามารถตรวจสอบได้ด้วยฟูริเยอร์แทรนส์ฟอร์มสเปกโทรสโกปี (fourier transform infrared spectroscopy) ซึ่งความคงตัวของผลึกในรูปแบบ อัลฟา จะมีความคงตัวที่มากกว่า เบต้า และ แกมมา หากบ่มพอลิแลคติกแอซิดไว้ที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า อุณหภูมิการเกิดผลึก จะทำให้บางส่วนของผลึกอยู่ในรูปของเบตา แต่ถ้าบ่ม พอลิแลคติกแอซิดไว้ที่อุณหภูมิที่สูงกว่า อุณหภูมิการเกิดผลึกในพอลิแลคติกแอซิด ก็จะทำให้ได้โครงสร้างของผลึกที่มีแต่ อัลฟา (Zhang *et al.*, 2005) โครงสร้างของผลึกได้ถูกทำการวิเคราะห์และพบว่า มีโครงสร้างอยู่ 3 รูปแบบ คือ อัลฟา เบตา และ แกมมา ซึ่งจะขึ้นอยู่กับการบ่มของผลึก โดย รูปแบบอัลฟา จะมีโครงสร้างแบบ ออร์โธโรมบิก โดยมีตัวแปร $a = 1.06$ $b = 1.737$ และ $c = 2.88$ นาโนเมตร ในรูปแบบเบตา จะมีโครงสร้างแบบ ออร์โธโรมบิก โดยมีตัวแปร $a = 1.031$ $b = 1.821$ และ $c = 0.900$ นาโนเมตร ในรูปแบบแกมมา จะมีโครงสร้างแบบ ออร์โธโรมบิก โดยมีตัวแปร $a = 0.995$ $b = 0.625$ และ $c = 0.88$ นาโนเมตร (Lorenzo, 2004)

จากการทดลองของ Yasuniwa *et al.* (2006) พบว่า โครงสร้างของผลึกในพอลิแลคติกแอซิดจะเปลี่ยนไปเมื่อทำการบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิ ต่ำหรือสูงกว่าจุดแบ่งแยกการเปลี่ยนแปลง (discretely changed, T_b) (ภาพที่ 6) คือที่ 113 องศาเซลเซียส เมื่อทำการบ่มตัวอย่างที่ต่ำกว่า 113 องศาเซลเซียส โครงสร้างของผลึกที่ได้จะอยู่ในรูป เบตา แต่เมื่อ บ่มตัวอย่างในอุณหภูมิที่สูงกว่า 113 องศาเซลเซียส โครงสร้างของผลึกที่ได้จะอยู่ในรูป อัลฟา ซึ่งทำการศึกษาโดยใช้เทคนิค การเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction) อัตราการเติบโต (growth rate) ในทั้งสองรูปแบบก็จะมี ความแตกต่างกัน โดยผลึกแบบเบตา อัตราการเติบโต ที่มากกว่า แบบอัลฟา แต่จะมีการเปลี่ยนรูปแบบ จาก เบตาเป็นอัลฟาที่จุด T_b (113 องศาเซลเซียส) ทำให้อัตราการเติบโตแบ่งเป็น 2 ช่วง ตามช่วงอุณหภูมิในการบ่ม (ภาพที่ 6)



ภาพที่ 6 อุณหภูมิการเกิดผลึก เปรียบเทียบกับ อัตราการเติบโตใน พอลิแลคติกแอซิด
ที่มา: Yasuniwa *et al.* (2006)

ปริมาณความเป็นผลึก (degree of crystallinity)

คือสัดส่วนของปริมาณผลึกในพอลิเมอร์ตัวอย่าง ซึ่งจะแบ่งโดยการเปรียบเทียบระหว่างมวล (w_c) และปริมาตร (φ_c) การคำนวณหาปริมาณความเป็นผลึก สามารถแบ่งแยกได้เป็น 2 ส่วน คือส่วนของ ผลึก และ ออสันฐาน โดยทั้งสองส่วนจะสัมพันธ์กับคุณสมบัติของพอลิเมอร์ ระดับการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ทั้งสองแบบจะมีความสัมพันธ์กัน (Kimura and Horikoshi, 2005) ดังสมการที่ 2

$$w_c = \varphi_c \rho_c / \rho \quad \text{สมการที่ 2}$$

ปริมาณความเป็นผลึก สามารถวัดได้หลายวิธี เช่น การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์, ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลอริเมตรี (differential scanning calorimetry), การวัดความหนาแน่น และ ฟลูออเรสเซนซ์ฟอรัมสเปกโทรสโกปี แต่วิธีการต่างๆก็ยังมีข้อบกพร่องในส่วนของการจำแนก ส่วนผลึก

กับส่วนของ อสัณฐานรวมถึงความแตกต่างทางด้านเทคนิค จะส่งผลต่อค่าที่วัดได้

(Kimura and Horikoshi, 2005)

พอลิแลกติกแอซิดมี ปริมาณความเป็นผลึก ประมาณร้อยละ 30-40 โดยน้ำหนักเมื่อเกิดผลึกแบบสมบูรณ์ สัดส่วนของผลึกและ อสัณฐานจะค่อนข้างสูง ซึ่งจะส่งผลต่อพอลิแลกติกแอซิด เนื่องจาก พอลิแลกติกแอซิด มี อุณหภูมิแปรผ่านสภาพแก้วประมาณ 60 องศาเซลเซียส ทำให้มีความสามารถในการเป็นของแข็งที่ต่ำ ในอุณหภูมิสูง ดังนั้น พอลิแลกติกแอซิดจะทนอุณหภูมิได้ไม่มากนัก และยากต่อการขึ้นรูป จึงมีการเติมสารเติมแต่ง เพื่อช่วยปรับปรุงคุณภาพของพอลิแลกติกแอซิด (Kimura and Horikoshi, 2005)

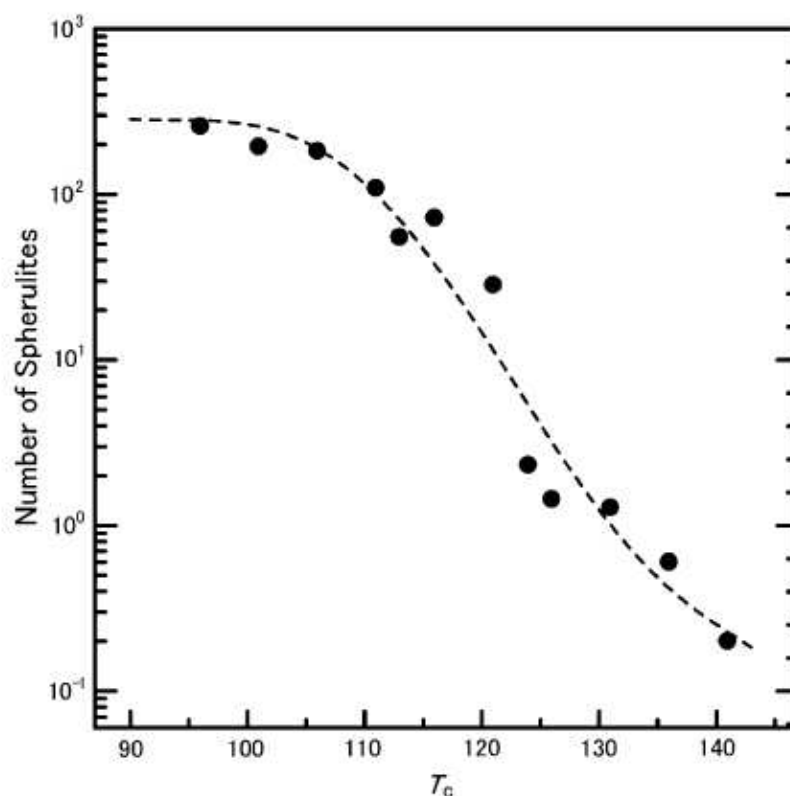
Park *et al.* (2006) ทำการศึกษาถึงปริมาณ และขนาดของผลึก โดยเปรียบเทียบที่อุณหภูมิ และระยะเวลาในการบ่มที่แตกต่างกัน และหาปริมาณ ร้อยละของผลึกด้วย ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนิงแคลอริเมตรี ด้วยวิธีการของ Tsuji and Ikada (1996) ดังแสดงในสมการที่ 3 โดยเอเอนทัลปีของผลึกที่มีปริมาณความเป็นผลึกสมบูรณ์มีค่าเท่ากับ 93 จูลต่อกรัม

$$\chi = \frac{100 \times (\Delta H_m + \Delta H_c)}{93}$$

สมการที่ 3

93

Yasuniwa *et al.* (2006) ได้ศึกษาถึงอัตราการเกิดนิวเคลียส (nucleation rate) โดยการนับจำนวนผลึกเทียบกับอุณหภูมิในการบ่มที่เพิ่มขึ้น พบว่า ในพอลิแลกติกแอซิด จำนวนผลึกที่เกิดขึ้นสามารถเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อบ่มที่อุณหภูมิต่ำกว่า 106 องศาเซลเซียส และจำนวนผลึกจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิในการบ่มสูงขึ้นถึงประมาณ 122 องศาเซลเซียส จะมีอัตราการลดลงจนเกือบจะเป็นเส้นตรง จนถึงที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส จำนวนผลึกที่เกิดขึ้นจะอยู่ในระดับต่ำสุด อุณหภูมิในการบ่มเปรียบเทียบกับ ลอการิทึมของจำนวนผลึกแสดงดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 อุณหภูมิในการบ่ม เปรียบเทียบกับ ลอการิทึมของจำนวนสเฟียรูไลต์

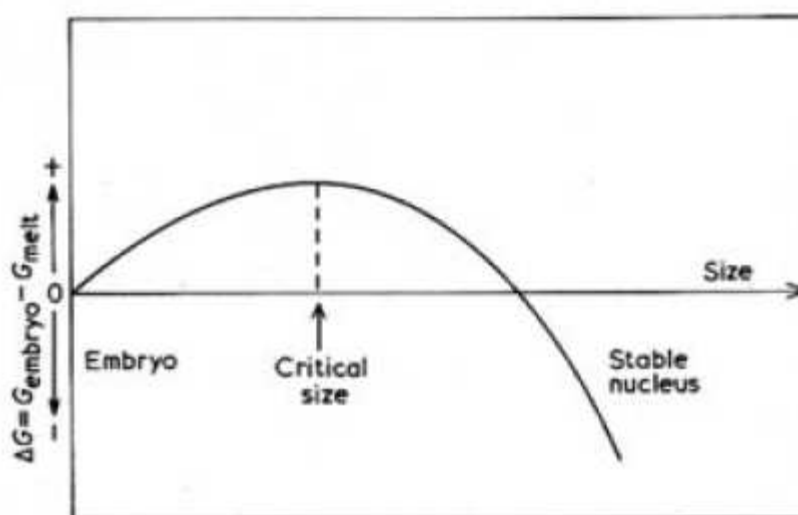
ที่มา: Yasuniwa *et al.* (2006)

กระบวนการเกิดนิวเคลียส (nucleation process)

ในกระบวนการตกผลึก สิ่งแรกที่ต้องเกิดก่อน คือ นิวเคลียสที่มีขนาดวิกฤติ ซึ่งขั้นตอนแรกทีพอลิเมอร์หลอมเหลว ที่ไม่มีระเบียบ เปลี่ยนไปเป็นนิวเคลียส ที่เริ่มมีระเบียบ เรียกว่า การเกิดนิวเคลียสปฐมภูมิ (primary nucleation) แต่หากว่าการเกิดควมมีระเบียบนี้เริ่มที่พื้นผิวที่เรียบ จะเรียกว่า การเกิดนิวเคลียสทุติยภูมิ (secondary nucleation) และถ้าการเกิดควมมีระเบียบนี้เริ่มที่มุมของพื้นผิว จะเรียกว่า การเกิดนิวเคลียสตติยภูมิ (tertiary nucleation) โดยระดับพลังงานที่เกี่ยวข้องจะน้อยลงตามลำดับ (บัญชา, 2544)

การตกผลึกประกอบด้วย 2 ขั้นตอนเสมอ คือ การเกิดนิวเคลียสปฐมภูมิที่ทำให้เกิดสเฟียรูไลต์ หรือ แอกเซียลไลต์ (axialite) และ การเกิดนิวเคลียสทุติยภูมิซึ่งเป็นการตกผลึกอย่างช้าๆ ในส่วนที่ตกผลึกไปแล้ว ทำให้ความหนาผลึกเพิ่มขึ้น และยังรวมถึงการเกิดลามลลาตัวเสริมให้สมบูรณ์ (subsidiary lamellae) และการเพิ่มความสมบูรณ์ของผลึก ดังนั้นการตกผลึกที่รวดเร็ว

ในช่วงต้น จึงเป็น การเกิดนิวเคลียสปฐมภูมิเป็นหลัก การเกิดนิวเคลียสปฐมภูมิเริ่มจากความไม่มีระเบียบ ซึ่งเกิดจากโมเลกุลจำนวนหนึ่ง จะต้องมาเรียงตัวข้าง ๆ กันเพื่อให้เกิดเป็น เอมบริโอ (embryo) ขนาดเล็ก ดังนั้น ในการเกิดเป็น เอมบริโอ ขนาดเล็กนี้ จะมีพื้นผิวเกิดใหม่ ซึ่งจะต้องมีพลังงานพื้นผิวอิสระเข้ามาเกี่ยวข้องในระดับที่ ทำให้ พลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy, G) เพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันก็จะมี การปล่อยพลังงานออกมา เนื่องจากการตกผลึก ทำให้ G ลดลง ซึ่งจะเห็นได้ว่ากระบวนการทั้งสองนี้มีผลต่อ G ในทิศทางตรงกันข้าม และเกิดแข่งขันกัน จากลักษณะดังกล่าว จึงทำให้กราฟการเปลี่ยนแปลงของ G และขนาดของนิวเคลียสมีลักษณะที่มีจุดสูงสุด ดังแสดงในภาพที่ 8 ในช่วงแรกของการเกิดนิวเคลียส จะมีอัตราส่วนของพื้นผิวต่อปริมาตรของผลึกสูงมาก ดังนั้นค่า G โดยรวมจะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของพลังงานพื้นผิว เมื่อนิวเคลียสมีขนาดใหญ่มากขึ้น อัตราส่วนของพื้นผิวต่อปริมาตรของผลึกมีค่าลดลง ดังนั้นจะมีนิวเคลียสขนาดหนึ่ง ที่เรียกว่าขนาดวิกฤติ (critical size) ซึ่งหลังจากจุดนี้ไป การเติบโตของนิวเคลียส จะทำให้ G ลดลงเรื่อย ๆ จนในที่สุดจะน้อยกว่า G ของพอลิเมอร์ หลอมเหลวเริ่มต้น พิกัดในภาพที่ 8 เป็นกำแพงพลังงานในการตกผลึก ซึ่ง ที่อุณหภูมิตกผลึก จะต้องมีการเปลี่ยนแปลงไปมา (fluctuation) ในระดับที่ทำให้ความเป็นระเบียบ หรือนิวเคลียสเกิดขึ้น และหากเกิดนิวเคลียสที่มีขนาดใหญ่มากกว่าขนาดวิกฤติ การตกผลึกก็จะเกิดขึ้นแบบธรรมชาติ เพราะจะทำให้ค่า G ลดลง (ทวีชัย, 2551)



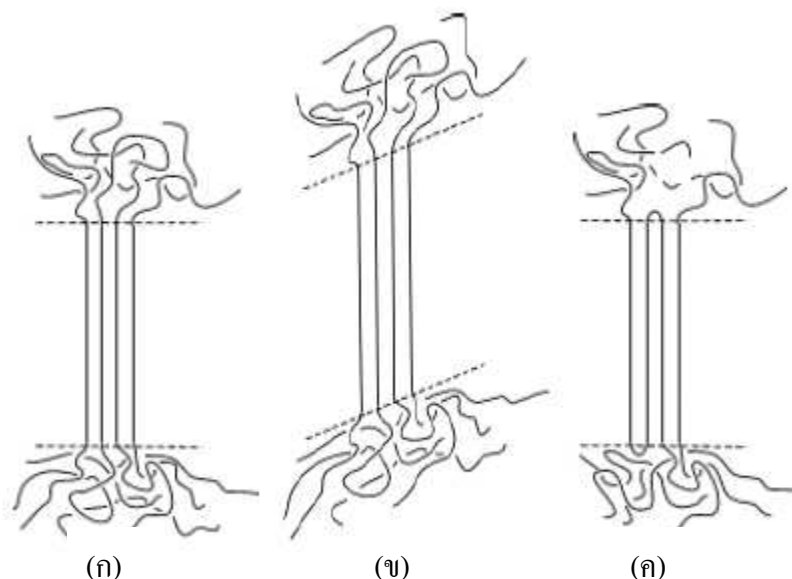
ภาพที่ 8 การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระสำหรับกระบวนการเกิดนิวเคลียสในระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์

ที่มา: ทวีชัย (2551)

การตกผลึก จะต้องเกิดนิวเคลียสที่มีขนาดเท่ากับขนาดวิกฤตขึ้นมาก่อน ผลึกจึงจะเติบโตต่อไปได้ ลักษณะของนิวเคลียสของพอลิเมอร์ มีโครงสร้าง 2 แบบ คือ ฟริงไมเซลล์ และ ลามেলাสายโซ่พับ (chainfolded lamella) (Daniel *et al.*, 2004) นิวเคลียสแบบ ฟริงไมเซลล์ เป็นแบบแรกที่มีการเสนอขึ้นมาพร้อม ๆ กับแบบจำลอง ฟริงไมเซลล์ สำหรับการอธิบายการเกิดผลึกขนาดเล็กในพอลิเมอร์ ปัญหาในการเกิดจนวนมีขนาดเท่ากับขนาดวิกฤต ซึ่งปัญหานี้แบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ ปัญหาจำนวนสายโซ่ต่อพื้นที่บริเวณรอยต่อระหว่างส่วนที่เป็นผลึก กับส่วนที่ไม่เป็นผลึก เนื่องจากสายโซ่ในส่วนที่เป็นผลึกจะอยู่กันอย่างหนาแน่นมากกว่าในส่วนที่ไม่เป็นผลึก (ภาพที่ 9 (ก)) ดังนั้นหากนิวเคลียสมีขนาดใหญ่ จะเกิดความแตกต่างมาก ทำให้นิวเคลียสนั้นไม่เสถียร การจะลดความไม่เสถียรคือ การที่รอยต่อระหว่างส่วนที่เป็นผลึก และไม่เป็นผลึกเอียงทำมุมกับแกนสายโซ่ (ภาพที่ 9 (ข)) ซึ่งจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ และลดความแตกต่างของจำนวนสายโซ่ต่อพื้นที่ลงได้ อีกปัญหาหนึ่ง คือที่บริเวณรอยต่อเช่นกัน ความแตกต่างของเอนโทรปีของสายโซ่ที่อยู่ในส่วนที่เป็นผลึก และไม่เป็นผลึก เนื่องจากสายโซ่ในส่วนที่เป็นผลึกจะมีเอนโทรปีต่ำ ไม่มีการเคลื่อนไหว หรือเปลี่ยนรูปร่าง ในขณะที่สายโซ่ที่อยู่ในส่วนที่ไม่เป็นผลึกจะมีเอนโทรปีสูงมาก และสายโซ่มีการเคลื่อนไหวและเปลี่ยนรูปร่างตลอดเวลา มีความแตกต่างอย่างมากในพฤติกรรมที่รอยต่อนี้ ดังนั้นนิวเคลียสจึงไม่สามารถเกิดจนวนมีขนาดใหญ่อถึงขนาดวิกฤตได้ แนวทางการแก้ปัญหาที่รอยต่อนี้คือ การใช้แนวความคิดของการเกิดนิวเคลียสสายโซ่พับ (chain-folded nucleus) การทำให้มีการพับของสายโซ่บางส่วนกลับเข้ามาในผลึก (ภาพที่ 9 (ค)) นี้จะทำให้สามารถแก้ปัญหาความแตกต่างระหว่างจำนวนสายโซ่ต่อพื้นที่ในส่วนที่เป็นผลึก และส่วนที่ไม่เป็นผลึกลงได้ ในการตกผลึกจากสารละลายที่บริเวณรอยต่อนี้ อาจประกอบด้วยสายโซ่ที่มีการพับอย่างเป็นระเบียบจำนวนมาก ซึ่งสายโซ่ที่เป็นอิสระ สามารถวัดแวกซ์ได้ ก็จะมีเพียงไม่กี่สายโซ่เท่านั้น จึงไม่ก่อให้เกิดปัญหา แต่ในกรณีที่เป็นการตกผลึกจากพอลิเมอร์หลอมเหลว อาจมีส่วนของสายโซ่ที่มีการพับน้อยลง และมีพวกที่พับอย่างหลวมๆ หรือพวกที่อาจแวกซ์ได้โดยอิสระ (ทวีชัย, 2551)

การเกิดนิวเคลียสโดยอาศัยโมเลกุลของพอลิเมอร์ในการก่อตัวเป็นนิวเคลียส เป็นการเกิดนิวเคลียสแบบที่เรียกว่าการเกิดนิวเคลียสแบบเหมือน (homogeneous nucleation) โดยปกติแล้ว การตกผลึกแบบนี้จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์มากกว่า 60 องศาเซลเซียสขึ้นไป ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิหลอมเหลวกับอุณหภูมิที่ตกผลึกนี้เรียกว่าปริมาณการเย็นตัวยิ่งยวด (degree of supercooling, ΔT) นิวเคลียสยังอาจเกิดได้จากสิ่งแปลกปลอมได้อีกด้วย ซึ่งเรียกว่าการเกิดนิวเคลียสแบบคละ (heterogeneous nucleation) เมื่อมีพื้นผิวที่เรียบในระดับโมเลกุล โมเลกุลของพอลิเมอร์อาจเกาะลงบนพื้นผิว และเติบโตเป็นผลึกได้ ซึ่งสารแปลกปลอมที่ทำให้เกิดการก่อ

ตัวของผลึกได้นี้เรียกว่าสารที่ช่วยในการก่อผลึก (nucleating agent) (Tsuji *et al.*, 2006) ในกรณีนี้ พอลิเมอร์สามารถตกผลึกได้ที่อุณหภูมิสูงกว่ากรณี การเกิดนิวเคลียสแบบเหมือน มาก โดย ΔT อาจอยู่ในช่วง 15-45 องศาเซลเซียส ในบางกรณี การหลอมเหลวพอลิเมอร์ที่ไม่สมบูรณ์ ทำให้มี ผลึกบางส่วนหลงเหลืออยู่ ไม่ถูกทำลาย เมื่อทำให้พอลิเมอร์เย็นตัว หรือตกผลึก ผลึกที่หลงเหลืออยู่ จะทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสได้เลย เพราะมีพื้นผิวที่เรียบอยู่แล้ว โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่อยู่ใน สารละลาย หรือ พอลิเมอร์หลอมเหลว จะก่อตัวบนพื้นผิว และเติบโตต่อไปได้ การตกผลึกแบบนี้ เรียกว่าการเกิด นิวเคลียสด้วยตัวเอง (self nucleation) นอกจากการที่มีพอลิเมอร์หลงเหลืออยู่จาก การละลาย หรือการหลอมเหลวแล้ว การเกิดนิวเคลียสด้วยตัวเองยัง อาจเกิดได้จาก การจัดระเบียบ โมเลกุล (orientation) ได้อีกด้วย (ชลธิชา, 2538)



ภาพที่ 9 รูปแบบนิวเคลียสต่าง ๆ รอยต่อระหว่างส่วนที่เป็นผลึกและไม่เป็นผลึก (ก) รอยต่อระหว่างส่วนที่เป็นผลึกและไม่เป็นผลึกเอียงทำมุมกับแกนสายโซ่ (ข) การทำให้มีการพับของสายโซ่บางส่วนกลับเข้ามาในผลึก

ที่มา: ทวีชัย (2551)

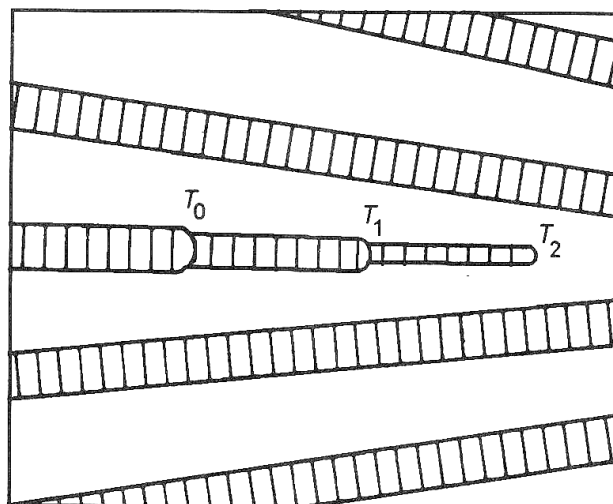
การตกผลึกโดยทั่วไป จะไม่มีการรบกวนระบบ แต่จะปล่อยให้เกิดการตกผลึกเอง เรียกว่า สภาวะเฉื่อย (quiescent condition) ซึ่งโมเลกุลจะอยู่ในสภาวะที่มี เอนโทรปีสูงสุด หรือ โครงสร้าง การขดแบบสุ่ม (random coil conformation) แต่หาก ทำการรบกวนระบบโดยการให้แรงเจือปนต่อ สารละลาย หรือพอลิเมอร์หลอมเหลว โมเลกุลพอลิเมอร์จะตอบสนองต่อ แรงกระทำโดยการ

ยึดออก และอยู่ใน การยึดตัวของโครงสร้างภายใต้สภาวะเช่นนี้ โมเลกุลจะมีเอนโทรปีลดลง ดังนั้น เมื่อเทียบกับสภาวะที่เป็นผลึก การตกผลึกจากสภาวะที่โมเลกุลมี การยึดตัวของโครงสร้างนี้จะมี การลดลงของเอนโทรปีค่อนข้างน้อย ดังนั้น จากสมการที่ 4

$$T_m = \Delta H / \Delta S \quad \text{สมการที่ 4}$$

การตกผลึกในกรณีนี้ มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเอนทาลปีน้อยมาก ดังนั้น หากแรงเฉือน (ΔS) มีค่าลดลง จะทำให้ T_m ของระบบเปรียบเสมือนมีค่าสูงขึ้น ดังนั้น ที่อุณหภูมิใด ๆ ระบบจะเปรียบเสมือนว่าอยู่ภายใต้ ΔT ที่สูงกว่าระบบที่อยู่ใน สภาวะเฉื่อย มาก ΔT ที่สูงนี้จึงเป็นแรงผลักดันให้เกิดการตกผลึกได้ง่ายกว่าปกติ ซึ่งการให้แรงเฉือนแก่ระบบนี้ อาจทำให้พอลิเมอร์ตกผลึกได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าปกติได้ถึง 20 องศาเซลเซียส ในแง่ของจลนศาสตร์ พอลิเมอร์ที่อยู่ใน สภาวะการยึดตัวของโครงสร้างนั้น มีรูปร่างใกล้เคียงรูปร่างของโมเลกุลในผลึกมาก ดังนั้น โมเลกุลจะเปลี่ยนรูปร่างอีกเพียงเล็กน้อย และเข้าสู่สภาพที่เป็นผลึกได้ จึงเป็นการเพิ่มอัตราการเกิดนิวเคลียสได้ สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ที่ได้จากการตกผลึกในสภาวะที่มีแรงเฉือนนี้ คือ ชิซกบับ (shish-kebab) ซึ่งมีแกนกลางอยู่ในรูปที่เป็นเส้นยาว ส่วนนี้จะทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสให้กับโมเลกุลขนาดเล็กที่ไม่ตอบสนองต่อแรง ซึ่งจะไปเกาะตัว และเกิดการเติบโตแบบมีการพับของสายโซ่ (ทวิชัย, 2551)

การบ่มตัวอย่างให้เกิดผลึก ที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม จะก่อให้เกิดการก่อตัวของผลึกขนาดใหม่เกิดขึ้น ซึ่งจะก่อตัวต่อจากผลึกเดิม (Campbell, 2000) เมื่อทำการบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิที่ T_0 ผลึกจะก่อตัวในขนาดที่ใหญ่ที่สุด แต่เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการบ่มเป็น T_1 ผลึกจะก่อตัวในขนาดใหม่ต่อจากผลึกเดิม และเมื่อ เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็น T_2 ผลึกที่ได้จะก่อตัวใหม่ต่อจากผลึกที่ได้จากการบ่มก่อนหน้านี้ (ภาพที่ 10)



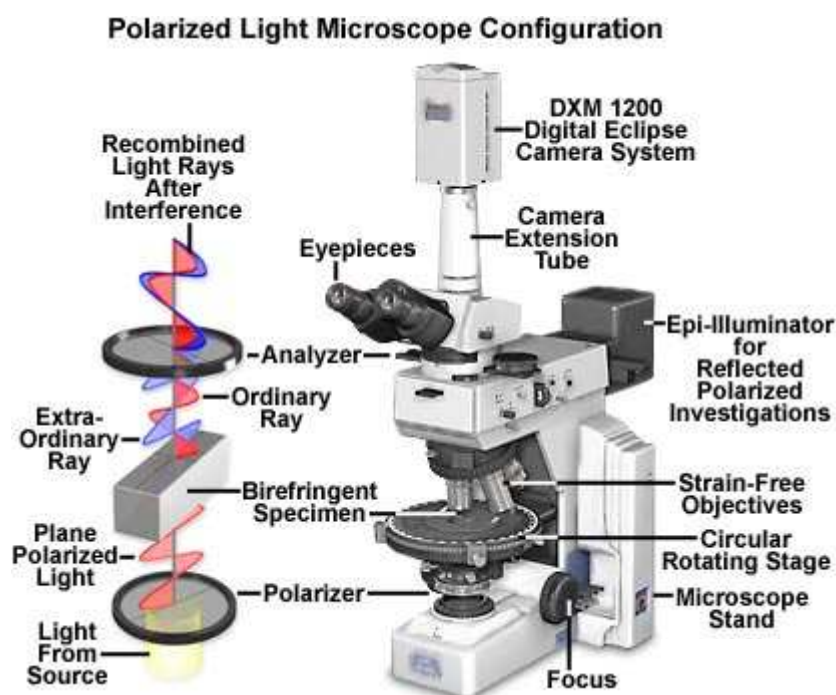
ภาพที่ 10 การก่อตัวของผลึกในสภาวะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม
ที่มา: Campbell (2000)

เครื่องมือในการทดสอบ

1. กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ (polarized optical microscope)

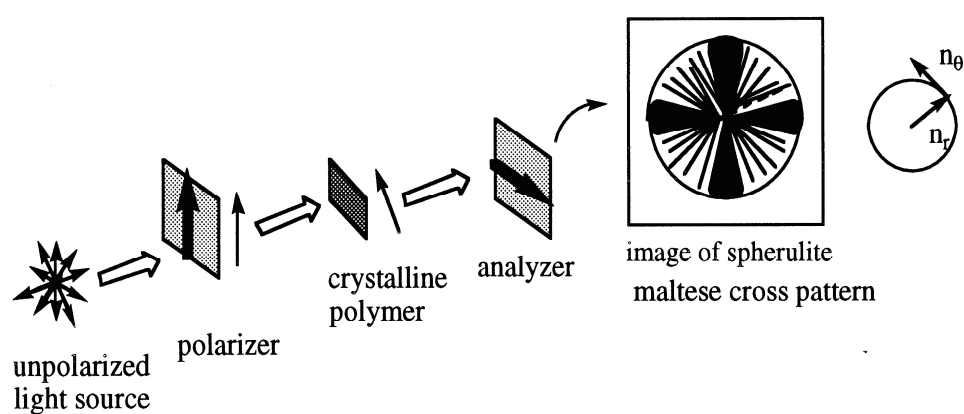
กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ (ภาพที่ 11) เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่อาศัยหลักการส่องผ่านของแสงผ่านฟิวเตอร์ (filters) ที่สามารถแยกทิศทางของแสงที่เคลื่อนที่ผ่านได้ โดยแหล่งกำเนิดแสงจะถูกส่งผ่านจากด้านล่าง และสามารถปรับระดับความเข้มของแสง เพื่อให้สามารถมองเห็นภาพได้ตามต้องการ เครื่องมือนี้ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งในพอลิเมอร์นั้น จะใช้ในการศึกษาถึงผลึกของ พอลิเมอร์แต่ละชนิด เครื่องมือจะคล้ายกับกล้องจุลทรรศน์ แต่จะมีส่วนประกอบของฟิวเตอร์แสงโพลาไรซ์ (polarizing filters) 2 ตัว คือ ตัวรับแสงโพลาไรซ์ (polarizer) และ ตัววิเคราะห์ (analyzer) ซึ่งจะทำหน้าที่ในการแยกคลื่นแสงให้สามารถเดินทางผ่านได้ในทิศทางเดียว โดย คือ ตัวรับแสงโพลาไรซ์ จะยอมให้แสงเคลื่อนที่ ในทิศทางจากบนลงล่าง และ ผ่านเข้าสู่ตัวอย่าง แสงจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่าง และกระทบกับ ตัววิเคราะห์ซึ่งจะยอมให้แสงที่เคลื่อนที่ในแนวจาก ซ้ายไปขวา ผ่านได้ ทำให้เกิดการไขว่กันของคลื่นแสง (Michaeli *et al.*, 2001) ที่สามารถเดินทางผ่านทั้ง ตัวรับแสงโพลาไรซ์ และ ตัววิเคราะห์ ทำมุม 90 องศาซึ่งกันและกัน ทำให้ส่วนที่เกิดการไขว่กัน ไม่มีแสงเกิดขึ้นในตัวอย่าง เกิดเป็นส่วนสีดำเป็นแนวไขว่กัน

ซึ่งจะนำมาใช้ในการวิเคราะห์การเกิดผลึกของ พอลิเมอร์ (ทวิชัย, 2551) การเคลื่อนที่ของแสงผ่าน กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ แสดงดังภาพที่ 12



ภาพที่ 11 กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์

ที่มา: Robinson (2008)



ภาพที่ 12 การเคลื่อนที่ของแสงผ่านกล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์

ที่มา: Robinson (2008)

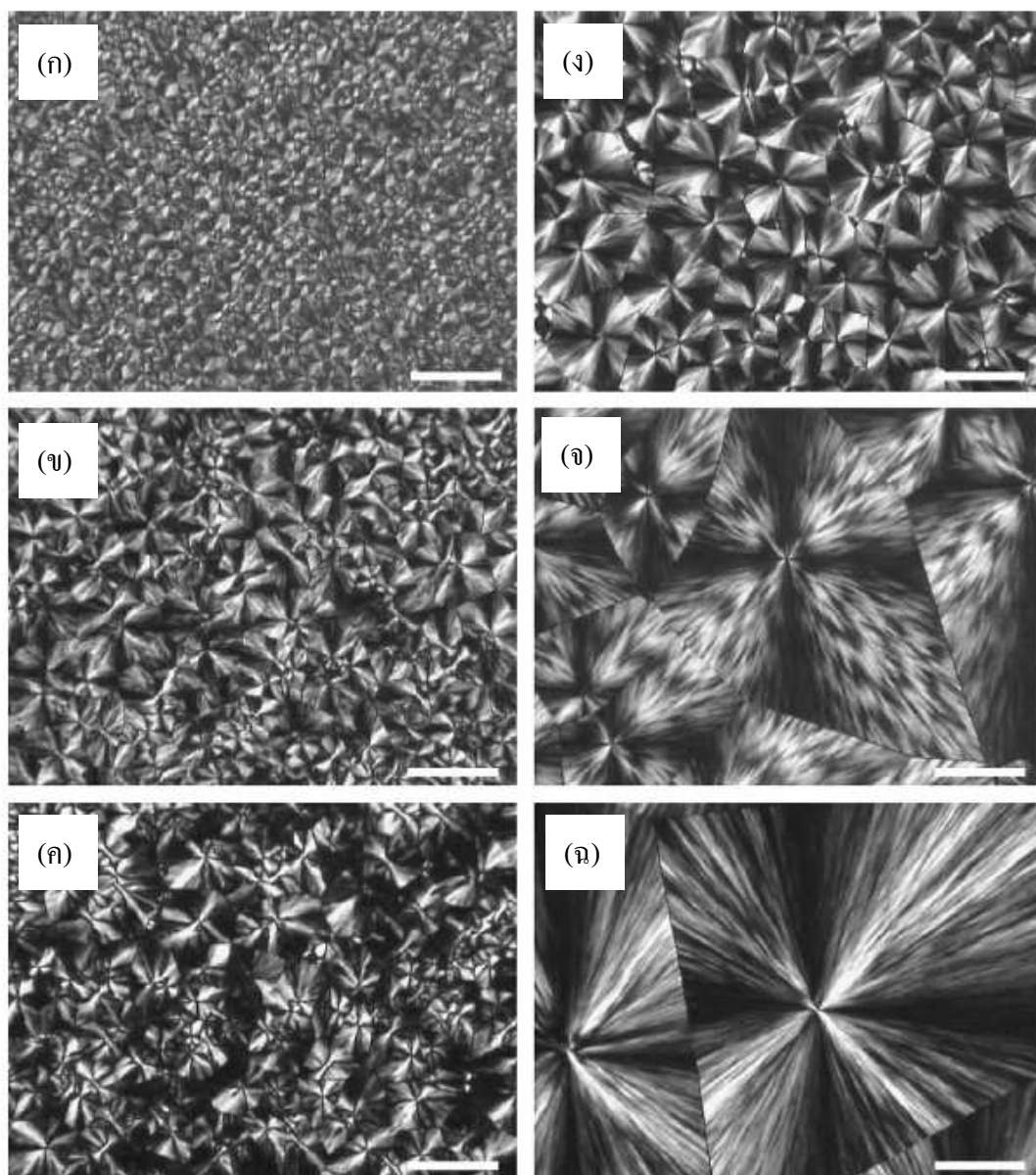
Miyata and Masuko (1997) ได้ศึกษาถึงขนาดของพอลิแลคติกแอซิดในอัตราการลดอุณหภูมิที่แตกต่างกัน โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ พบว่า ขนาดของผลึกจะมีขนาดที่เพิ่มขึ้นตามอัตราการแช่เย็น (cooling rate) ที่ลดลง เนื่องจาก การลดลงของอุณหภูมิที่รวดเร็ว จะส่งผลให้ตัวอย่าง มีระยะเวลาในการสัมผัสกับอุณหภูมิได้น้อย และอุณหภูมิลดลงมาสู่อุณหภูมิที่มีอัตราการเติบโต ที่ต่ำ ทำให้ผลึกก่อตัวเป็นผลึกขนาดเล็ก แต่เมื่ออัตราการแช่เย็น ที่ต่ำลง จะทำให้ตัวอย่างอยู่ในช่วงอุณหภูมิที่มีอัตราการเติบโต สูงได้นานขึ้น ผลึกจึงสามารถก่อตัวเป็นผลึกขนาดใหญ่ ตามอัตราการแช่เย็น ที่ต่ำลง ขนาดสเฟียรูไลต์ของพอลิแลคติกแอซิดภายใต้อัตราการลดอุณหภูมิที่ต่างกันแสดงดังภาพที่ 13

2. การเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction)

การเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ เป็น เทคนิคที่อาศัยหลักการของการยิงรังสี เอกซ์ ที่ทราบความยาวคลื่น ไปกระทบชิ้นงาน และเกิดการเลี้ยวเบนของรังสี ที่มุมต่างๆกัน โดยมีตัวตรวจวัดสัญญาณ (detector) เป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากผลึกแต่ละชนิดมีขนาดของหน่วยเซลล์ไม่เท่ากัน และประกอบด้วยอะตอมที่แตกต่างกัน เมื่อรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (monochromatic) ตกลงบนผลึกก็จะเกิดการเลี้ยวเบนและได้รูปแบบการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction pattern) จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนในมุมที่มีองศาต่างกัน ชุดพิคของการเลี้ยวเบนของสารประกอบแต่ละชนิดที่มีลักษณะเฉพาะตัว ข้อมูลที่ได้รับ สามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับ โครงสร้างของผลึก ของสารตัวอย่างนั้นๆ ได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ ยังสามารถนำมาหาปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก โครงสร้างของผลึก และความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่างได้ (บัญชา, 2544) การเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ สามารถแบ่งตามเทคนิคในการวิเคราะห์ได้ 3 แบบ คือ

2.1 วิธีของเลาเอ (laue method)

เทคนิคของเลาเอ นับเป็นเทคนิคแรกทางด้านการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ ในการทดลองจะใช้เอกซเรย์ ซึ่งมีความยาวคลื่นแบบต่อเนื่อง (continuous x-ray) ตกกระทบผลึกเดี่ยว ทั้งนี้เราสามารถวางแผนฟิล์มรับค่าคลื่นที่เลี้ยวเบนจากผลึกได้ 2 ลักษณะ ได้แก่



ภาพที่ 13 ขนาดสเฟียรูไลต์ของพอลิแลคติกแอซิดภายใต้อัตราการลดอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส ต่อนาที (ก) 10 องศาเซลเซียสต่อนาที (ข) 5 องศาเซลเซียสต่อนาที (ค) 2 องศาเซลเซียส ต่อนาที (ง) 1 องศาเซลเซียสต่อนาที (จ) และ 0.5 องศาเซลเซียสต่อนาที (ฉ) โดยมีสเกล 50 ไมโครเมตร

ที่มา: Miyata and Masuko (1997)

2.1.1 วิธีเลอเอแบบส่องผ่าน (transmission laue method)

วิธีการนี้จะวางฟิล์มไว้ด้านหลังของผลึก เมื่อมองไปตามทิศทางของเอกซเรย์ที่ตกกระทบ กลุ่มของจุดที่เกิดบนฟิล์มจะเรียงตัวกันตามแนววงรี

2.1.2 วิธีเลอเอแบบสะท้อนกลับ (back-reflection laue method)

วิธีนี้จะวางฟิล์มไว้ด้านหน้าของผลึก เมื่อมองไปตามทิศทางของเอกซเรย์ที่ตกกระทบกลุ่มของจุดที่เกิดขึ้นบนฟิล์มจะเรียงตัวตามแนวไฮเพอร์โบลา

ในสเปซส่วนกลับ การเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นเข้าใจได้ไม่ยากนัก เนื่องจากการใช้เอกซเรย์ซึ่งมีความยาวคลื่นแบบต่อเนื่อง ทำให้เรามีทรงกลมของเอวาลด์มากมายหลายวงเรียงต่อเนื่องกันไป จุดศูนย์กลางของวงกลมต่างๆจะไม่ได้อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน แต่ว่าทิศทางที่คลื่นตกกระทบผลึกเป็นทิศทางเดียวกัน การเลี้ยวเบนจะเกิดในบริเวณที่บริเวณจุดแลตทิซส่วนกลับสัมผัสกับทรงกลมของเอวาลด์อันใดอันหนึ่ง

2.2 วิธีผลึกหมุน (rotating crystal method)

เทคนิคนี้ใช้เอกซเรย์ความยาวคลื่นเดียว (monochromatic x-ray) ยิงไปที่ผลึกเดี่ยวซึ่งหมุนไปรอบๆแกนหนึ่ง โดยจะทำการบันทึกค่าคลื่นที่เลี้ยวเบนด้วยฟิล์มที่ล้อมอยู่โดยรอบผลึกนั้น ในสเปซส่วนกลับ เนื่องจากทิศทางของคลื่นที่ยิงเข้าไปที่ผลึกจะคงที่ ดังนั้นเวกเตอร์จึงมีทิศทางคงที่ด้วย และเนื่องจากใช้เอกซเรย์ความยาวคลื่นเดียว ดังนั้นทรงกลมของเอวาลด์จึงอยู่นิ่ง ในขณะที่แลตทิซส่วนกลับจะหมุนไปตามการหมุนของผลึกในสเปซจริง ดังนั้น การเลี้ยวเบนจากระนาบหนึ่งๆ จะเกิดขึ้นเมื่อจุดแลตทิซส่วนกลับที่สอดคล้องกับระนาบนั่นเคลื่อนที่มาแตะกับผิวทรงกลมเอวาลด์

2.3 วิธีวัดผลของเดอบาย-เชอร์เรอร์ (debye-scherrer powder method)

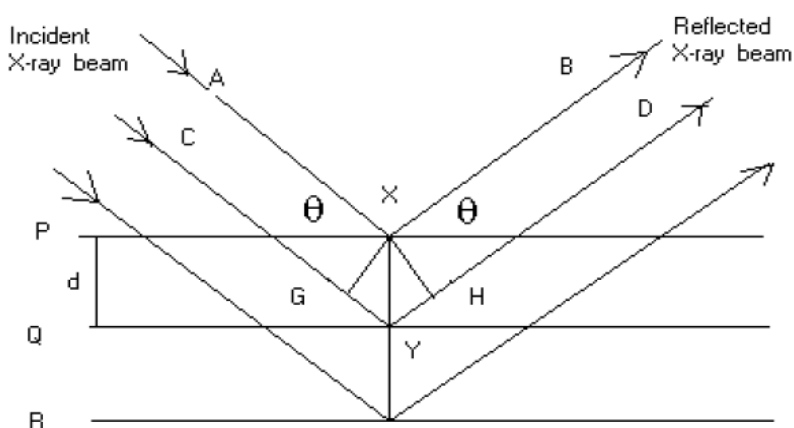
เทคนิคนี้ใช้ตัวอย่างเป็นผงละเอียดบรรจุในหลอดแก้วบางๆ หรืออาจทำให้ผงติดกับเส้นใยแก้วก็ได้ ถ้าหากผงเป็นเม็ดละเอียดและมีจำนวนมากเพียงพอ เราอาจประมาณได้ว่า ผลึกผง

เล็กๆเหล่านี้จะเรียงตัวในทุกทิศทางที่เป็นไปได้ ในการทดลองจะใช้เอกซเรย์ความยาวคลื่นเดียวตกกระทบ เนื่องจากแนวลำเอกซเรย์เป็นแกนสมมาตร ดังนั้นกลุ่มของระนาบที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนจะทำให้เกิดการรวมของเอกซเรย์ที่เลี้ยวเบนพุ่งออกไป โดยที่ทุกทิศทางจะสอดคล้องกับ กฎของแบรกก์ (Bragg's law) การตรวจจับเอกซเรย์ที่เลี้ยวเบนจะใช้แผ่นฟิล์มบันทึกล้อมรอบ ในสเปซส่วนกลับ เนื่องจากการที่มีเม็ดผลึกเล็กๆจำนวนมากเรียงตัวในทุกทิศทางจะเทียบเท่ากับการที่กลุ่มจุดแลตทิซ ส่วนกลับหมุนกวาดไปรอบๆแนวแกน

2.4 วิธี θ - 2θ ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (θ - 2θ diffractometer method)

เทคนิคนี้ใช้เอกซเรย์ความยาวคลื่นเดียวตกกระทบตัวอย่าง ซึ่งอาจเป็นผลึกเดี่ยวหรือวัสดุหลายผลึกก็ได้ ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นวัสดุหลายผลึก กลไกการเลี้ยวเบนจะคล้ายคลึงกับกรณีของวัสดุผงของเดอบาย-เชอร์เรอร์ ในเทคนิคนี้ตัวอย่างจะหมุนไปเป็นมุม 2θ เพื่อให้การเลี้ยวเบนสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ ดังภาพที่ 14 (บัญชา, 2544)

การเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ เป็นวิธีที่สำคัญในการตรวจหาชนิดผลึกแต่ละชนิด ซึ่งจะมีลักษณะเฉพาะของโครงสร้างอะตอม ซึ่งจะสามารถสะท้อนรังสีเอกซ์และอิเล็กตรอนในรูปแบบของสารนั้น โดยเฉพาะ มุมระหว่างลำแสง เอกซเรย์ที่ตกกระทบและลำแสงที่เลี้ยวเบนไปจะสัมพันธ์กับระยะระหว่าง ระนาบเลี้ยวเบนโดยสมการของแบรกก์ (สมการที่ 5)



ภาพที่ 14 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์

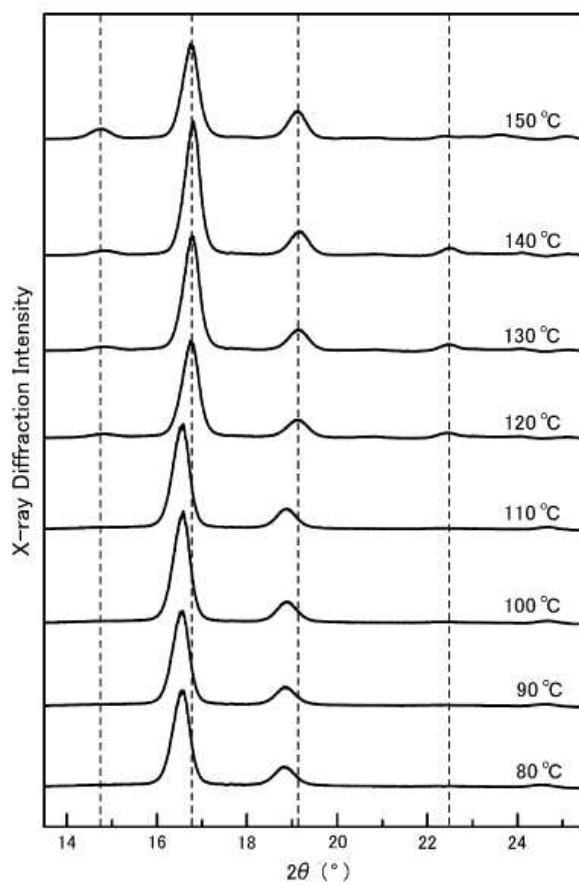
ที่มา: บัญชา (2544)

$$N \lambda = 2d \sin \theta$$

สมการที่ 5

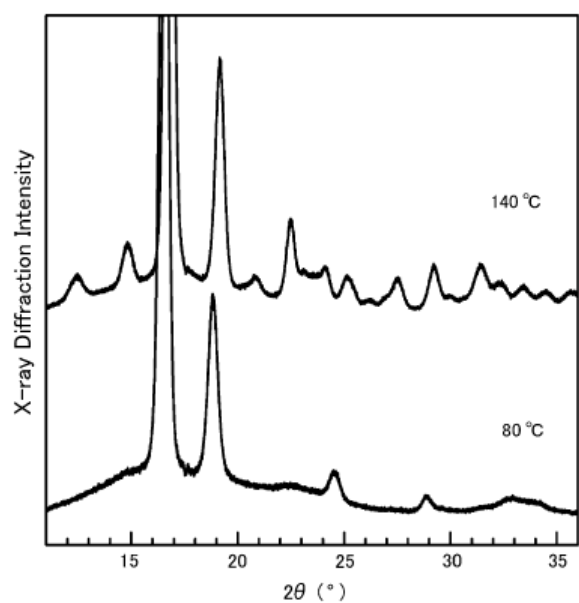
การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ในภาพที่ 11 แนวเบี่ยงเบนระหว่าง AXB และ CYD = GY + YH = $d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta = n \lambda$ เทคนิคที่ง่ายและเป็นหลักที่สำคัญในการได้ รูปแบบของการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ คือใช้ ดิฟแฟร็กโทรมิเตอร์ (diffractometer) และ โกนิโอมิเตอร์ (goniometer) วางสารตัวอย่างไว้ที่ผิวระนาบที่แกนของ ดิฟแฟร็กโทรมิเตอร์ ซึ่งค่อยๆ หมุนช้าๆ อย่างคงที่ เพื่อเพิ่มมุมตกกระทบของคลื่นเอกซเรย์บน พื้นผิว ลำแสงเอกซเรย์ เมื่อผ่านสลิต (slit) ชุดต่างๆ แล้ว จะพุ่งตรงมายังตัวอย่างที่วางไว้ที่ศูนย์กลางของ ดิฟแฟร็กโทรมิเตอร์ ในขณะที่เดียวกับที่ตัวรับสัญญาณซึ่งจะหมุนเร็วเป็น 2 เท่าของตัวอย่าง (2θ) ก็จะทำการวัดความเข้ม ของลำแสงซึ่งเลี้ยวเบนไป และตัวบันทึกจะทำการบันทึกค่าความเข้มและค่ามุมต่างๆ ที่เคลื่อนที่ไปของตัวอย่างพร้อมค่าฟิสิก (peak) ต่างๆ ของรูปแบบก็จะถูกบันทึกไว้บนกระดาษ (บัญชา, 2544)

Yasuniwa *et al.* (2006) ได้ทดสอบความแตกต่างของโครงสร้างของผลึก โดยใช้เทคนิคการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อทำการบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิ 80 90 100 และ 110 องศาเซลเซียส จะได้กราฟที่มีรูปแบบเดียวกัน แต่จะแตกต่างกับกราฟที่ได้จากการบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิ 120 130 140 และ 150 องศาเซลเซียส กราฟ เอกซเรย์ดิฟแฟร็กชันเมื่อทำการบ่มตัวอย่างในอุณหภูมิต่างๆ แสดงดังภาพที่ 15 เมื่อเทียบรูปแบบของ อัลฟา ของพอลิแลคติกแอซิดที่บ่มที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส รูปแบบของเซลล์ $a = 1.06$ $b = 0.60$ และ $c = 0.94$ นาโนเมตร ฟิสิกจะเกิดขึ้นที่ 12.5 14.7 16.7 19.1 และ 22.5 องศา ตัวอย่างที่บ่มที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นพอลิแลคติกแอซิด ในรูปแบบเบตา รูปแบบเซลล์ $a = 1.07$ $b = 1.07$ และ $c = 0.99$ นาโนเมตร ฟิสิกจะเกิดขึ้นที่ 16.5 18.8 24.5 และ 28.8 องศา กราฟการเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์เมื่อทำการบ่มตัวอย่างในอุณหภูมิ 80 และ 140 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 16 เมื่อเทียบฟิสิกที่ได้กับภาพที่ 15 จึงสามารถสรุปได้ว่า ตัวอย่างที่บ่ม ที่อุณหภูมิ 120 130 140 และ 150 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างแบบ อัลฟา และตัวอย่างที่บ่ม ที่อุณหภูมิ 80 90 100 และ 110 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างแบบ เบตา



ภาพที่ 15 การเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์เมื่อทำการบ่มตัวอย่างในอุณหภูมิต่างๆ

ที่มา: Yasuniwa *et al.* (2006)



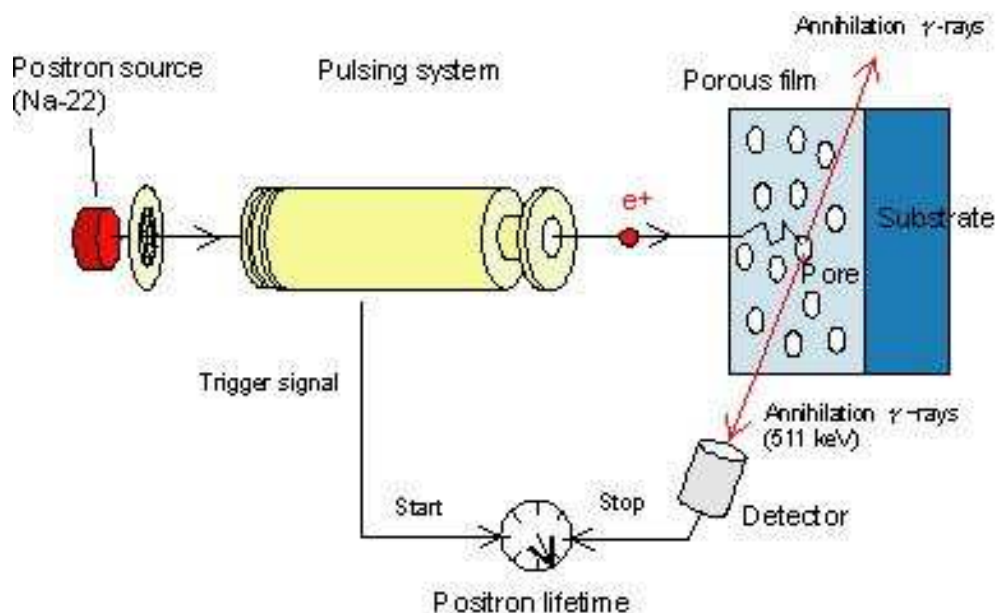
ภาพที่ 16 การเบี่ยงเบนรังสีเอกซ์เมื่อทำการบ่มตัวอย่างในอุณหภูมิ 80 และ 140 องศาเซลเซียส

ที่มา: Yasuniwa *et al.* (2006)

3. โพซิตรอนแอนนิฮิเลชันไลฟ์ไทม์สเปกโตรสโคปี (positron annihilation lifetime spectroscopy)

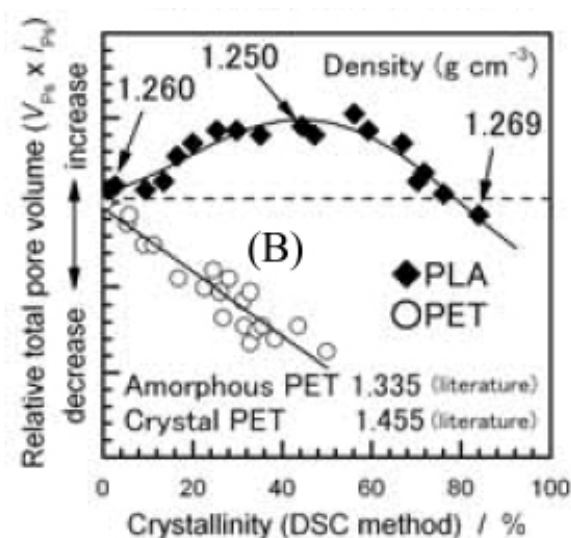
โพซิตรอนแอนนิฮิเลชันไลฟ์ไทม์สเปกโตรสโคปี เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการหาขนาดและปริมาณของช่องว่าง ภายในวัสดุ โดยจะทำการยิงคลื่นโพสิตรอน (positron) ที่มีพลังงานต่ำ ซึ่งจะสามารถวัดได้ในวัสดุที่มีความหนาตั้งแต่ระดับ ไมโครเมตรจนถึง นาโนเมตร หลักการของโพซิตรอนแอนนิฮิเลชันไลฟ์ไทม์สเปกโตรสโคปี คือการวัดระยะเวลาการเคลื่อนที่ของโพสิตรอนภายใน ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ของวัสดุ (Dlubek *et al.*, 2003) โดย โพสิตรอนจะถูกทำให้สลายไป ด้วยการสัมผัส อิเล็กตรอนอิสระ ที่พื้นผิวของวัสดุ เมื่อ โพสิตรอนเคลื่อนที่ในวัสดุที่มี ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ขนาดเล็ก จะทำให้ โพสิตรอนสามารถสัมผัสกับพื้นผิวได้เร็วกว่าในวัสดุที่มี ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ขนาดใหญ่ เมื่อ โพสิตรอนถูกจับด้วย อิเล็กตรอนที่เหมาะสม ก็จะเกิดการสลายตัว และปล่อยคลื่นรังสีแกมมาเข้าสู่ตัวรับสัญญาณ ดังนั้นในวัสดุที่มี ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ขนาดเล็กก็จะเกิดการสลายของ โพสิตรอนที่เร็วกว่า ตัวรับสัญญาณ ก็จะได้รับสัญญาณก่อนวัสดุที่มี ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ขนาดใหญ่ ผลของสัญญาณที่ได้จึงบ่งบอกถึงขนาดของ ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ที่อยู่ภายในวัสดุ ตามระยะเวลาที่ โพสิตรอนเกิดการสลายตัว (Gidley, 2008)

จากภาพที่ 17 ภาพจำลองการเคลื่อนที่ของโพสิตรอนภายในปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ โดยในภาพจะมี ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ขนาดที่ไม่เท่ากัน โพสิตรอนใน ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ จะสามารถเคลื่อนที่สัมผัสกับ พื้นผิวของ ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ขนาดเล็ก ได้เร็วกว่า ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ขนาดใหญ่ ทำให้ โพสิตรอนสามารถ จับกับอิเล็กตรอนอิสระ ได้เร็วกว่า และเกิดการสลายตัว ส่งคลื่นรังสีแกมมาสู่ตัวรับสัญญาณก่อนโพสิตรอน ที่เคลื่อนที่ใน ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ที่ใหญ่กว่า (Gidley, 2008)



ภาพที่ 17 การทำงานของเครื่องโพซิตรอนแอนนิลเลชันไลฟ์ไทม์สเปกโตรสโคปี
ที่มา: Gidley (2008)

Hosomi (2006) ได้ทำการศึกษาถึง ขนาดของ ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ของพอลิแลคติกแอซิด โดยใช้เครื่อง โพซิตรอนแอนนิลเลชันไลฟ์ไทม์สเปกโตรสโคปี เปรียบเทียบกับปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น จากภาพที่ 18 พบว่า ขนาดของ ช่องว่างภายในพอลิเมอร์ มีขนาดที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น จนถึง ที่ร้อยละ 48 ขนาดของช่องว่างภายในพอลิเมอร์ จะเริ่มลดลง จนถึงที่ ร้อยละ 82 ขนาดของ ช่องว่างภายในพอลิเมอร์ ก็จะมีขนาดเล็กที่สุด ทั้งนี้ ยังได้เปรียบเทียบถึง ความหนาแน่นของ พอลิแลคติกแอซิด เปรียบเทียบในปริมาณที่ผลึกเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในช่วงที่ต่ำกว่า ร้อยละ 48 ความหนาแน่นของผลึกจะค่อยๆลดลง และจะเพิ่มขึ้นหลังจากปริมาณความเป็นผลึก มีมากกว่าร้อยละ 48



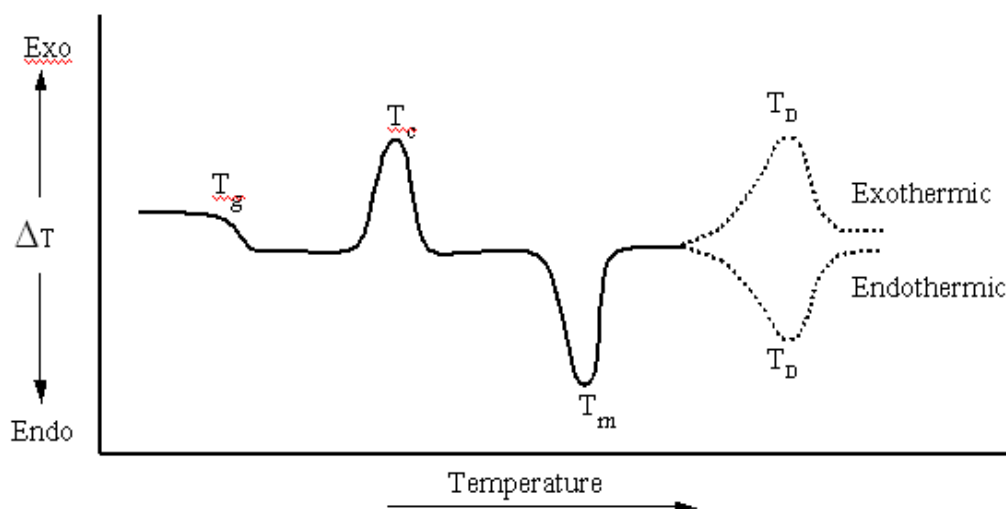
ภาพที่ 18 การเปรียบเทียบระหว่างปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น กับขนาดของปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ และ ความหนาแน่นของ พอลิแลคติกแอซิด

ที่มา: Hosomi (2006)

4. ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี (differential scanning calorimetry)

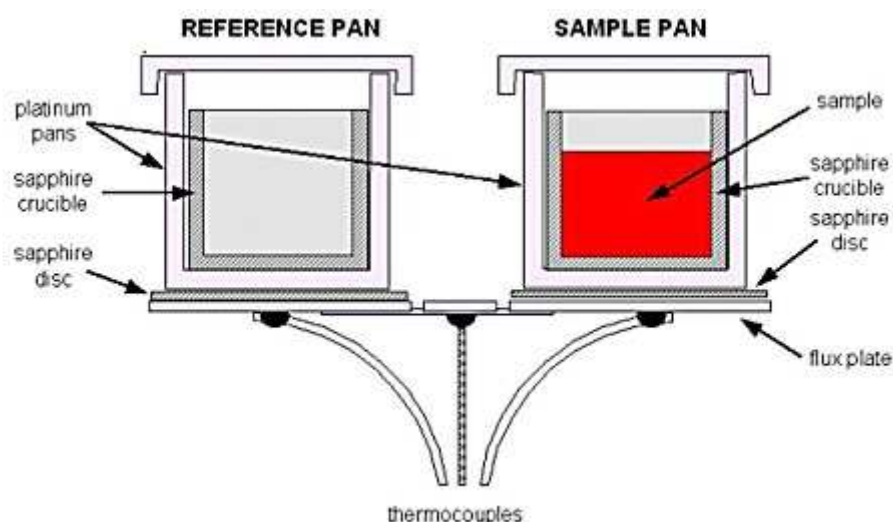
ในปัจจุบันมีการใช้เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ชนิดต่างๆทั้งในภาครัฐและเอกชน เหตุผลหนึ่งคือเพื่อการวิจัยและพัฒนา ซึ่งเครื่องมือดังกล่าว แต่ละชนิดมีเทคนิคการวิเคราะห์ที่แตกต่างกัน การวิเคราะห์โดยการใช้ความร้อนเป็นเทคนิคการวิเคราะห์ชนิดหนึ่งที่วัดสมบัติทางกายภาพของสารต่างๆ เปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา เทคนิคชนิดนี้ที่นิยมใช้ กันมากที่สุดคือ ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี ซึ่งวัดอุณหภูมิ และการไหลเวียนความร้อน (heat flow) จากการเปลี่ยนแปลงความร้อนของวัสดุเปรียบเทียบกับ อุณหภูมิหรือเวลา ทำให้ได้ข้อมูลทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณ ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมี การเปลี่ยนแปลงนี้จะเกี่ยวข้อง กับกระบวนการดูดหรือคายความร้อนหรือ การเปลี่ยนแปลงความจุความร้อน จึงนำมาใช้เพื่อศึกษาสมบัติที่เป็น ลักษณะพิเศษของวัสดุต่างๆ ได้แก่ โพลีเมอร์ ยา อาหาร และตัวอย่างทางชีววิทยา วัสดุอินทรีย์และอนินทรีย์ สำหรับการวิจัยและพัฒนา การควบคุมคุณภาพและการผลิต ปกติแล้วการเปลี่ยนแปลงที่วัด ได้แก่ อุณหภูมิแปรผ่านสภาพแก้ว อุณหภูมิหลอมเหลว กระบวนการตกผลึก และการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของพลาสติกเทอร์โมเซต (เกรียงไกร, 2550)

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่เกี่ยวข้องกับอุณหภูมิของพอลิเมอร์ เครื่องทดสอบทางกายภาพเชิงความร้อน มีหลักการทำงาน คือ สารตัวอย่าง และ สารอ้างอิงที่เชื่อมต่อการเกิดปฏิกิริยา ที่บรรจุในถ้วยอะลูมิเนียมขนาดเล็ก (ทองแดง หรือ แกรไฟต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส) จะถูกให้ความร้อนในบรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นสมบัติทางความร้อนของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในตัวอย่างจะถูกตรวจวัด และแปรผล ขนาดของตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์อยู่ในช่วง 0.5 - 1.0 มิลลิกรัม และความแตกต่างของอุณหภูมিরหว่างสารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะถูกบันทึก เมื่อเริ่มให้ความร้อนถ้าอุณหภูมิของตัวอย่างต่ำกว่าสารอ้างอิงแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน (endothermic) แต่ถ้าอุณหภูมิของตัวอย่างสูงกว่าสารอ้างอิงแสดงว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อน (exothermic) เทคนิค ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี สารตัวอย่าง และ สารอ้างอิง จะถูกให้ความร้อนจากแหล่งพลังงานสองแหล่งที่แยกกัน ค่าพลังงานความร้อน ($d\Delta Q/dt$) ที่ใช้ในการรักษาอุณหภูมิของตัวอย่าง และ สารอ้างอิงให้เท่ากันจะถูกบันทึกไว้ (ทวีชัย, 2551) ข้อมูลที่ได้จะถูกนำมาพลอตกราฟกับอุณหภูมิ คือ $d\Delta Q/dt$ กราฟที่ได้เรียกว่า เทอร์โมแกรม (thermogram) ข้อดีของเทคนิค ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี คือ พื้นที่ใต้พีคสัมพันธ์โดยตรงกับเอนทาลปี (enthalpy) หรือการเปลี่ยนแปลงความร้อนของตัวอย่าง ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความจุความร้อน ความร้อนของการหลอมเหลว หรือ เอนทาลปีของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น (Sarasua *et al.*, 1998) ตัวอย่างของเทอร์โมแกรมที่ได้จาก เครื่องทดสอบทางกายภาพเชิงความร้อน แสดงดังภาพที่ 19



ภาพที่ 19 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี
ที่มา: ทวีชัย (2551)

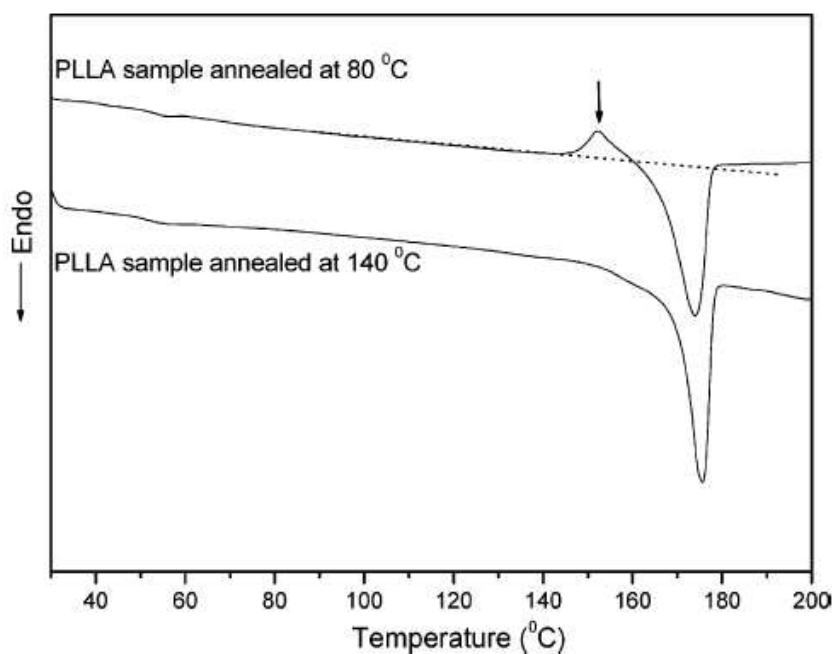
การทดสอบด้วยเครื่อง ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี ตัวอย่างจะถูกบรรจุลงใน ถ้วยอลูมิเนียม (aluminum pan) เรียกว่า ถ้วยตัวอย่าง (sample pan) และมี ถ้วยอลูมิเนียมเปล่าๆ ที่ เรียกว่า ถ้วยอ้างอิง (reference pan) โดยที่จานทั้งสองแบบดังกล่าววางอยู่บนจานแรงเคลื่อนไฟฟ้า จากความร้อน (thermoelectric disk) ที่อยู่ในเตาเผา (furnace) เมื่อ อุณหภูมิเปลี่ยนแปลง จะทำให้ ความร้อนผ่าน จานแรงเคลื่อนไฟฟ้าจากความร้อนเข้าไปในตัวอย่างและ สารอ้างอิงทำให้เกิดความ แตกต่างของการไหลเวียนความร้อน ที่ตัวอย่างและสารอ้างอิงซึ่งจะวัดโดย เทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) ดังภาพที่ 20 และการใช้กฎของโอห์ม (Ohm's law) สมการที่ใช้ในการคำนวณ การ ไหลเวียนความร้อนคือ $q=DT/R$ เมื่อ q คือ การไหลเวียนความร้อนของตัวอย่าง DT คือ ความ แตกต่างของอุณหภูมิระหว่างตัวอย่างและสารอ้างอิง R คือ ความต้านทานของ จานแรงเคลื่อนไฟฟ้า จากความร้อน สมการข้างต้นดังกล่าวเป็นสมการอย่างง่ายที่ไม่บันทึก การไหลเวียนความร้อนที่เข้า และออก จากตัวจับสัญญาณและถ้วยตัวอย่าง ทำให้ผลที่ได้ค่อนข้างดีแต่จะมีข้อจำกัดเรื่อง ค่าความ เรียบของเบสไลน์ (baseline flatness) ความไว (sensitivity) และความละเอียดของ ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งคลอริเมตรี (เกรียงไกร, 2550)



ภาพที่ 20 การจำลองการทำงานของเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี
ที่มา: เกรียงไกร (2550)

จากภาพที่ 21 การทดสอบด้วยดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี ในการบ่มตัวอย่าง ของพอลิแลคติกแอซิด ที่มีอุณหภูมิในการเกิดผลึกที่ 120 องศาเซลเซียส กราฟของการบ่มตัวอย่างที่ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จะให้พีคเกิดขึ้นที่แตกต่างจากการบ่มที่ 140 องศาเซลเซียส นั่นคือใน ตัวอย่างที่บ่มที่ 80 องศาเซลเซียส เกิดผลึก 2 แบบ คือทั้งอัลฟา และเบตา ทำให้กราฟที่ได้เกิดพีคขึ้น

ใกล้เคียงอุณหภูมิหลอมเหลว ซึ่งเป็นรูปแบบของเบตาฟอร์ม ที่จะเกิดขึ้นเนื่องจากการบ่มที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า อุณหภูมิการเกิดผลึก และมีความคงตัวที่ต่ำกว่า อัลฟาฟอร์ม (Zhang *et al.*, 2005)



ภาพที่ 21 กราฟดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรีในการบ่มพอลิแลกติกแอซิดที่อุณหภูมิ 80 และ 140 องศาเซลเซียส

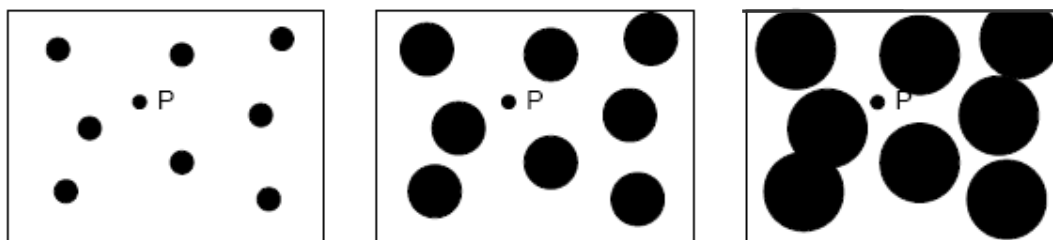
ที่มา: Zhang *et al.* (2005)

ข้อมูลจากจลนศาสตร์ของการตกผลึกจาก ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี หรือ ไดลาโตเมตรี (dilatometry) สามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของความเป็นผลึกเชิงปริมาตรที่เวลาต่าง ๆ ค่าคงที่ต่าง ๆ ตามสมการของ เอฟรามิ (Avrami) จะสามารถหาได้จากการทำลอการิทึม 2 ชั้น (double logarithm) (ทวิชัย, 2551) ดังแสดงในสมการที่ 6

$$\ln[-\ln(1-v/v_\infty)] = \ln K + n \ln t \quad \text{สมการที่ 6}$$

สมการ เอฟรามิ ใช้ได้กับการตกผลึกทุกประเภท ไม่ได้จำกัดเฉพาะพอลิเมอร์เท่านั้น เป็นทฤษฎีที่ได้รับการพัฒนามา เพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงความเป็นผลึกโดยรวมกับเวลา ถือว่าเป็นเครื่องมือในการศึกษาจลนศาสตร์ของการตกผลึกที่สะดวกแนวคิดของทฤษฎีนี้ แสดงดังภาพที่ 22 โดยตั้งสมมติฐานว่า การตกผลึกเกิดขึ้นที่ตำแหน่งต่าง ๆ อย่างสุ่มและขยายตัวออกไปจากตำแหน่ง

เริ่มต้นนี้ โดยมีสภาวะคล้ายกับการที่เมื่อน้ำฝน ตกลงบนผิวน้ำอย่างสุ่ม เม็ดฝนแต่ละเม็ด จะทำให้เกิดคลื่นที่เป็นวงกลมกระจายออกไปจากจุดที่ตก (ทวีชัย, 2551)



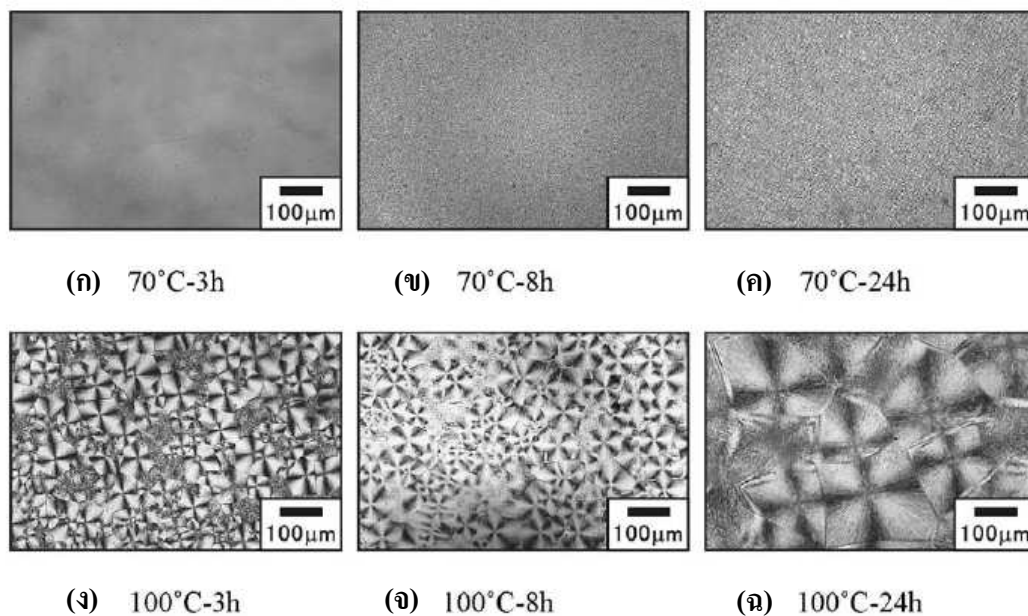
ภาพที่ 22 การเติบโตของผลึกทรงกลม เมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น จากซ้ายไปขวา ซึ่งเป็นพื้นฐาน

แบบจำลอง เอฟรามิ

ที่มา: ทวีชัย (2551)

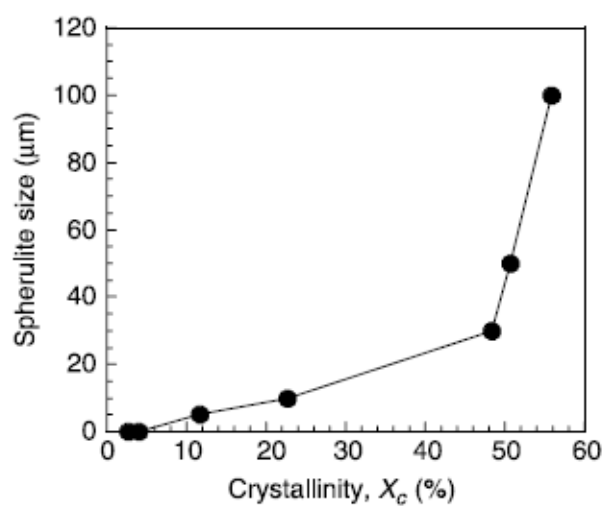
Park *et al.* (2006) ได้ทำการศึกษาถึง ปริมาณ และขนาดของผลึก โดยเปรียบเทียบที่ อุณหภูมิและระยะเวลาในการบ่มที่แตกต่างกัน และหาปริมาณความเป็นผลึก ด้วยเทคนิค ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี และศึกษาขนาดของผลึกด้วย กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสง โพลาไรซ์ โดยสามารถเตรียมพอลิแลคติกแอซิด ที่มีร้อยละของผลึกได้สูงที่สุดที่ ร้อยละ 56 ด้วย วิธีการบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิในการบ่ม 100 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง จากนั้นได้ทำการ ศึกษา ถึงระยะเวลาในการบ่มที่แตกต่างกันที่ 3 8 และ 24 ชั่วโมง เปรียบเทียบกันที่อุณหภูมิในการบ่ม 70 และ 100 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 23) พบว่า ระยะเวลาในการบ่มที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ขนาดของผลึกที่ได้ มีขนาดที่ใหญ่ขึ้น เนื่องจากมีระยะเวลาในการขยายตัวของผลึกที่มากขึ้น และอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ทำให้ผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเนื่องจาก ที่อุณหภูมิสูงจะมีอัตราการเติบโต ที่สูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ผลึกขยายตัวได้มากกว่าการบ่มในอุณหภูมิที่ต่ำ

การเพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึก ทำให้ขนาดของผลึก มีขนาดที่เพิ่มขึ้น จนถึง ปริมาณผลึกที่ร้อยละ 48 ผลึกจะมีขนาดที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (ภาพที่ 24) ดังนั้น การเพิ่มขึ้นของ อุณหภูมิ และระยะเวลาในการบ่มทำให้ ขนาด และความหนาแน่นของผลึก มีค่าเพิ่มขึ้น (Park *et al.*, 2006)



ภาพที่ 23 การเกิดผลึกที่อุณหภูมิในการบ่มที่ 70 และ 100 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาการบ่มที่ต่างกัน ของพอลิแลคติกแอซิด

ที่มา: Park *et al.* (2006)



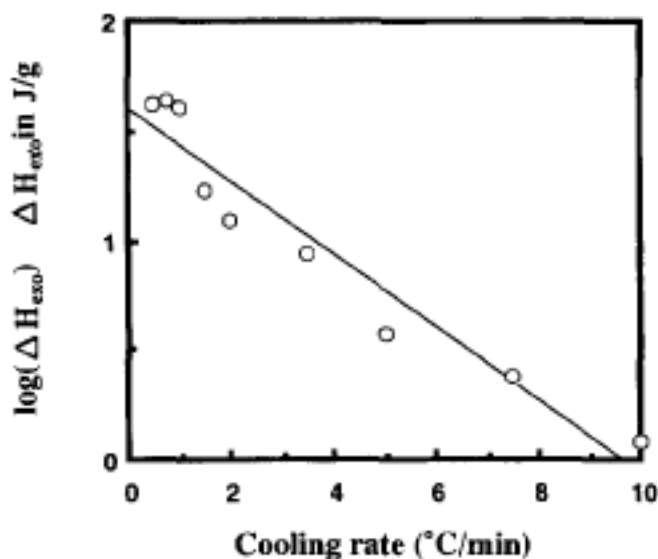
ภาพที่ 24 การเปรียบเทียบขนาดของสเฟียรูไลต์ และปริมาณความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นของพอลิแลคติกแอซิด

ที่มา: Park *et al.* (2006)

5. เครื่องวัดความหนาแน่น (pycnometer)

เครื่องวัดความหนาแน่น เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับหา ค่าความหนาแน่นและปริมาตรของอนุภาค โดยวิธีการวัด ความดันของก๊าซ ฮีเลียมที่เปลี่ยนแปลงไปในปริมาตรมาตรฐาน (calibrate volume) โดยในการหาปริมาตรของตัวอย่างจะหาจากค่า ความหนาแน่นซึ่งจะถูกนำไปคำนวณโดยอัตโนมัติหลังมีการบันทึก น้ำหนักของตัวอย่าง (Miyata and Masuko, 1997) การวัดความหนาแน่นของพอลิเมอร์ ด้วยเครื่องวัดความหนาแน่น สามารถทำได้โดยทำการชั่งน้ำหนักตัวอย่างที่จะทดสอบ และบรรจุลงในถ้วยที่มีปริมาตร 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร ตัวอย่างจะถูก ใส่ลงในระบบปิดที่อัดก๊าซ ฮีเลียม และทำการวัดความดันของก๊าซที่เปลี่ยนไปจากมาตรฐาน โดยก่อนใส่ตัวอย่างเพื่อทดสอบ ต้องมีการทำปริมาตรมาตรฐาน โดยการใส่ถ้วยที่ไม่มีตัวอย่าง และทำการปล่อยก๊าซ และอัดก๊าซเข้าไปใหม่ เป็นระบบ เพื่อทำการวัดซ้ำและหาค่าเฉลี่ย จากจำนวนครั้งที่วัด หลังจากนั้นจึงใส่ตัวอย่างเพื่อทำการวัด และคำนวณเทียบกับน้ำหนักของตัวอย่าง เป็นความหนาแน่นของวัสดุในหน่วย กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ในการวัดควรทำในอุณหภูมิที่คงที่ เพื่อป้องกันความคลาดเคลื่อนในการวัด เนื่องจากอุณหภูมิจะมีผลโดยตรงต่อความหนาแน่นของตัวอย่าง (Lorenzo, 2004)

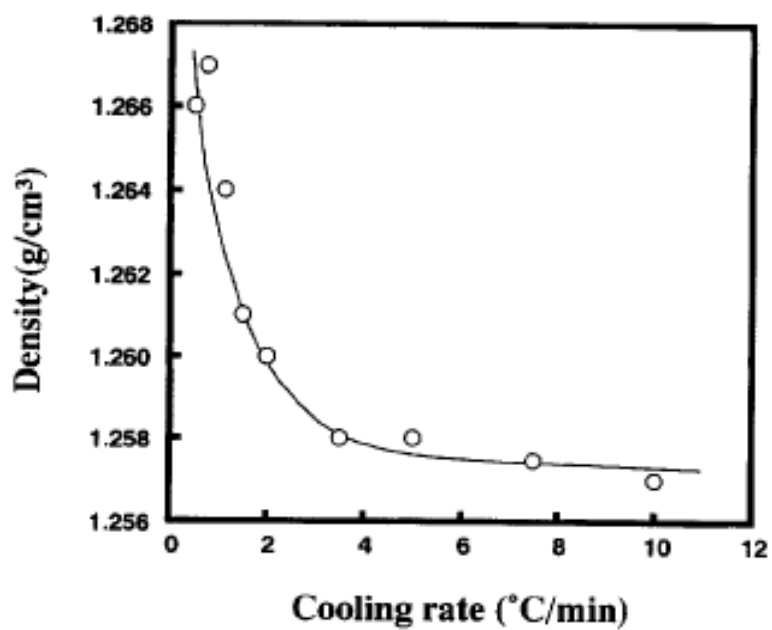
Miyata and Masuko (1997) ได้ศึกษาถึงผลของอัตราการแช่เย็น ต่อปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความหนาแน่นของพอลิแลคติกแอซิด และ ผลของมวลโมเลกุล ต่อการเกิดผลึก ของพอลิแลคติกแอซิด ตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบผลของอัตราการลดอุณหภูมิ จะใช้พอลิแลคติกแอซิด ที่มีมวลโมเลกุล 2.0×10^5 โดยน้ำหนัก จากภาพที่ 25 ลอการิทึมของการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนเอนทัลปีเทียบกับอัตราการลดอุณหภูมิแบบคงที่ เมื่อเพิ่มอัตราการลดอุณหภูมิ การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของ เอนทัลปี จะมีแนวโน้มที่ลดลงเป็นเส้นตรง แสดงให้เห็นว่า อัตราการลดอุณหภูมิที่ช้ากว่า จะทำให้ได้ตัวอย่างที่มีผลึกที่มากกว่า เนื่องจากมีระยะเวลาในการเกิดผลึกที่มากกว่าการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดของผลึกที่ได้ ในอัตราการลดอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ขนาดของผลึกจะใหญ่ขึ้นตามอัตราการลดอุณหภูมิที่ลดลง เนื่องจากการ ลดอุณหภูมิต่ำๆ ทำให้ผลึกมีระยะเวลาในการเกิดผลึกที่นานขึ้น ขนาดของผลึกที่ได้จึงมีขนาดที่ใหญ่กว่า การลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว และเมื่อทำการ ลดอุณหภูมิในอัตราที่มากกว่า 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จะทำให้ได้ตัวอย่างที่เป็นอสัณฐาน แบบสมบูรณ์



ภาพที่ 25 ลอการิทึมของการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนเอนทัลปีของพอลิแลคติกแอซิด เทียบกับอัตราการลดอุณหภูมิแบบคงที่

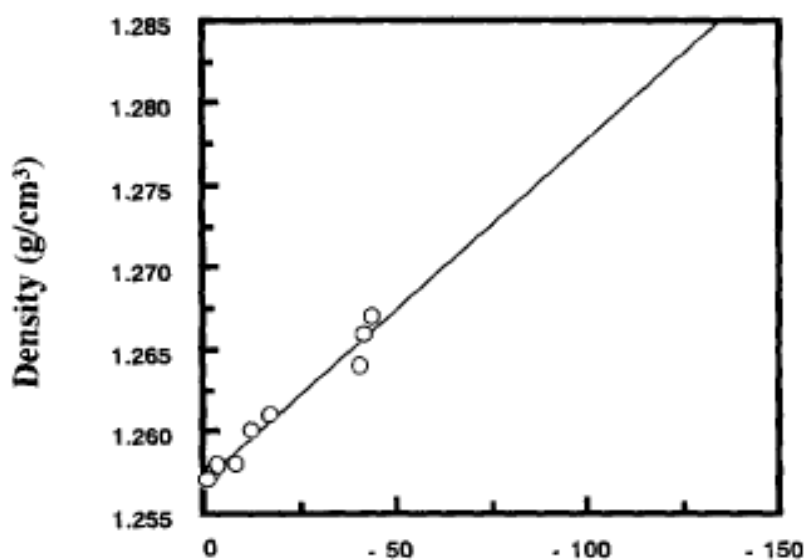
ที่มา: Miyata and Masuko (1997)

เมื่อนำตัวอย่างที่ได้วัดหาความหนาแน่นของผลึก เปรียบเทียบกับอัตราการลดอุณหภูมิ จากภาพที่ 26 การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของฟิล์มภายใต้การลดอุณหภูมิแบบคงที่ ความหนาแน่นจะมีแนวโน้มที่ลดลงเป็นแบบเอกซ์โพเนนเชียล (exponential) ตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการลดอุณหภูมิ เนื่องจากอัตราการแช่เย็นที่สูงจะทำให้ตัวอย่างลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว ตัวอย่างจึงมีระยะเวลาอยู่ในช่วงที่เกิดผลึกไม่นานนักทำให้ผลึกเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย ความหนาแน่นที่ได้จึงลดลงตามปริมาณผลึกที่ลดลง จากภาพที่ 27 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลง เอนทัลปี และความหนาแน่นของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด เมื่อ เปรียบเทียบกับการเปลี่ยนแปลงของ เอนทัลปี กับความหนาแน่นของ พอลิแลคติกแอซิด ความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นตามการเปลี่ยนแปลงของ เอนทัลปี ที่เพิ่มขึ้นตามไปด้วย การเพิ่มขึ้นของเอนทัลปีที่วัดได้ สืบเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกในตัวอย่างที่เกิดขึ้นระหว่างการลดอุณหภูมิลง ผลึกที่เพิ่มขึ้นทำให้ต้องใช้พลังงานในการหลอมเหลวผลึกที่เกิดขึ้น นั่นคือเอนทัลปีจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น จึงสามารถอ้างได้ว่าความหนาแน่นในพอลิแลคติกแอซิด จะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นแนวเส้นตรงตามปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเพิ่มขึ้นจาก 1.257 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ไปจนถึง 1.267 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ที่ 0 ถึง -50 ตามลำดับ (Miyata and Masuko, 1997) โดยอ้างอิงกับความหนาแน่นของตัวอย่างที่เป็นมาตรฐาน โดยสมบูรณ์ที่ 1.256 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และที่ตัวอย่างที่มีผลึกร้อยละ 100 มีค่า 1.285 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (Loomis *et al.*, 1990)



ภาพที่ 26 การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด ภายใต้การลดอุณหภูมิแบบคงที่

ที่มา: Miyata and Masuko (1997)

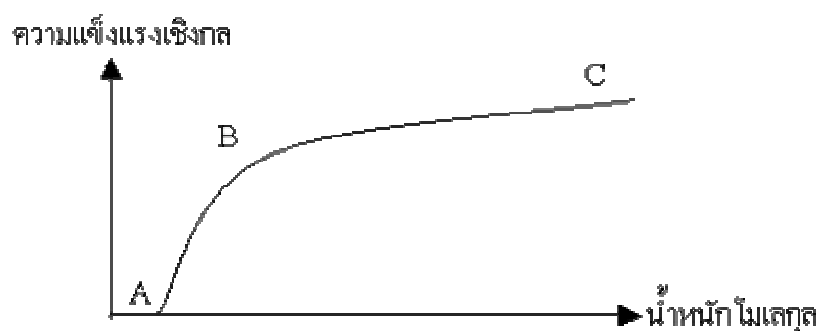


ภาพที่ 27 ความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลง เอนทัลปี และความหนาแน่นของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด

ที่มา: Miyata and Masuko (1997)

น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight)

น้ำหนักโมเลกุลเป็นสมบัติที่สำคัญมากอย่างหนึ่งของพอลิเมอร์ ซึ่งต้องนำมาพิจารณาในการสังเคราะห์และการนำไปประยุกต์ใช้ เนื่องจากสมบัติบางอย่างของพอลิเมอร์มีความสัมพันธ์โดยตรงกับมวลโมเลกุล เช่น ความแข็งแรงเชิงกล (mechanical strength) แสดงดังภาพที่ 28



ภาพที่ 28 ความแข็งแรงเชิงกลที่แปรผันตามน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

ที่มา: ชัยวัฒน์ (2537)

จุด A เป็นน้ำหนักโมเลกุลน้อยที่สุด (โดยมากแล้วอยู่ในระดับ 1000 หรือมากกว่า) ที่จะทำให้พอลิเมอร์เริ่มมีความแข็งแรงเชิงกล หลังจากผ่านจุด A ไปแล้วความแข็งแรงของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามน้ำหนักโมเลกุล จนกระทั่งถึงจุดวิกฤติ ที่จุด B น้ำหนักโมเลกุล ณ จุด B นี้เป็นค่าที่น้อยที่สุดที่พอลิเมอร์ควรมีเพื่อทำให้มีความแข็งแรงมากพอสำหรับการนำไปใช้งาน หลังจากผ่านจุดนี้ไปแล้วความแข็งแรงจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ จนถูกจำกัดค่า (limiting value) ที่จุด C ซึ่งเมื่อแม้จะเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลขึ้นไปอีกแต่ความแข็งแรงเชิงกลของพอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นน้อยมากหรือไม่เพิ่มเลย กราฟรูปนี้จะขยับไปทางขวาในกรณีที่พอลิเมอร์มีแรงระหว่างโมเลกุล (intermolecular force) ต่ำ ตัวอย่างของพอลิเมอร์ซึ่งมีแรงระหว่างโมเลกุลที่แข็งแรง ได้แก่ พอลิเอไมด์ และ พอลิเอสเทอร์ ซึ่งมีความแข็งแรงมากพอสำหรับการนำไปใช้งานที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าพอลิเอทิลีนซึ่งมีแรงระหว่างโมเลกุล ต่ำกว่า เป็นที่เข้าใจกันโดยทั่วไปว่าเมื่อกล่าวถึงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จะหมายถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (average molecular weight) ซึ่งสามารถคำนวณหาได้หลายวิธีดังนี้ คือ

1. น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน (the number molecular weight : $\bar{M}_n$)

พอลิเมอร์ ทั่วไปจัดเป็นพอลิดีสเพอร์ส (polydisperse) กล่าวคือ พอลิเมอร์ชนิดเดียวกันมีโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกันหรือมีโมเลกุลที่มีความยาวโซ่ยาวและสั้นต่างกันผสมกันอยู่ ทั้งนี้เป็นเพราะในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ไม่ว่าจะโดยวิธีแบบขั้นหรือแบบควบแน่น หรือวิธีแบบลูกโซ่ โอกาสที่จะได้โมเลกุลที่มีความยาวโซ่ที่เท่ากัน (น้ำหนักโมเลกุลเท่ากัน) นั้นเป็นศูนย์ ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทั่วไปจึงระบุเป็นค่าเฉลี่ย ถ้านำพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งมาแยกออกเป็นส่วนๆตามน้ำหนักโมเลกุลและตามปริมาณ แล้วนำปริมาณพอลิเมอร์ของแต่ละส่วนและน้ำหนักโมเลกุลของส่วนนั้นมาลงจุดจะได้เส้นโค้งการแจกแจงแบบระฆังคว่ำ สำหรับพอลิเมอร์ ทั่วไป น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามจำนวน ($\bar{M}_n$) มีตำแหน่งใกล้เคียงกับจุดยอดของเส้นโค้ง โดยสามารถคำนวณได้จากสัดส่วนของ น้ำหนักโมเลกุลของตัวอย่างพอลิเมอร์ ต่อจำนวนโมเลกุลทั้งหมดของตัวอย่างพอลิเมอร์ (ชัชวพันธ์, 2537) น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามจำนวน สามารถหาได้โดยการวัดสมบัติคอลลิเกทีฟ (colligative properties) ซึ่งขึ้นกับจำนวนโมเลกุลเพียงอย่างเดียวเท่านั้น เช่น การลดลงของจุดเยือกแข็ง การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด ความดันออสโมติก และความดันไอที่ลดลง ซึ่ง $\bar{M}_n$ หาได้จากน้ำหนักของโมเลกุลทั้งหมด (w) ในตัวอย่างพอลิเมอร์หารด้วยจำนวนโมเลกุลทั้งหมด ดังสมการที่ 7

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad \text{สมการที่ 7}$$

สมการนี้เขียนอีกรูปหนึ่งได้ดังสมการที่ 8

$$\bar{M}_n = \sum N_x M_x \quad \text{สมการที่ 8}$$

2. น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนัก (weight-average molecular, $\bar{M}_w$)

มวลโมเลกุลเฉลี่ยอีกแบบ คือน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามน้ำหนัก เหตุที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยแตกต่างกัน 2 แบบ เพราะวิธีที่ใช้หาน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน บางวิธีเช่น ออสโมเมตรี (osmometry) อาศัยหลักสมบัติคอลลิเกทีฟเป็นพื้นฐาน ซึ่งสมบัตินี้ขึ้นกับจำนวนโมเลกุลเพียงอย่างเดียวเท่านั้น ไม่ขึ้นกับขนาดหรือธรรมชาติของโมเลกุล ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุล

เฉลี่ยที่วัดได้โดยอาศัยสมบัติคอลลิเกทีฟ จึงเป็นน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวนโมเลกุลทั้งหมดของระบบ ส่วนวิธีอื่นเช่นการวัดการกระเจิงของแสง (light scattering) ให้ความสำคัญกับโมเลกุลที่มีน้ำหนักสูงมากกว่าโมเลกุลที่มีน้ำหนักต่ำ น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยที่วัดได้จึงสูงกว่าที่วัดได้ด้วยวิธีออสโมเมตรี และเรียกว่าน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามน้ำหนัก ($\bar{M}_w$) โดยทั่วไป น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามน้ำหนักจะใหญ่กว่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน และสัดส่วนของ น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามน้ำหนักต่อ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน จะเป็นตัวบ่งชี้ถึงความกว้างของเส้นโค้งการแจกแจง ถ้าค่าสัดส่วนยังมีค่ามาก เส้นโค้งของการแจกแจงจะกว้างมาก หมายถึงตัวอย่างพอลิเมอร์นั้นมีโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันมากเป็นจำนวนมากผสมกันอยู่ (ชัยวัฒน์, 2537) โมเลกุลโดยเฉลี่ยตามน้ำหนัก สามารถหาได้โดยวัดการกระเจิงของแสง และโดยสมการที่ 9

$$\bar{M}_n = \sum W_x M_x$$

สมการที่ 9

สมการนี้เขียนอีกรูปหนึ่งได้ดังสมการที่ 10

$$\bar{M}_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \frac{\sum C_x M_x}{C} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

สมการที่ 10

3. น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามความหนืด (the viscosity-average molecular weight, $\bar{M}_v$)

สามารถหาได้โดยการวัดความหนืดตามสมการที่ 11

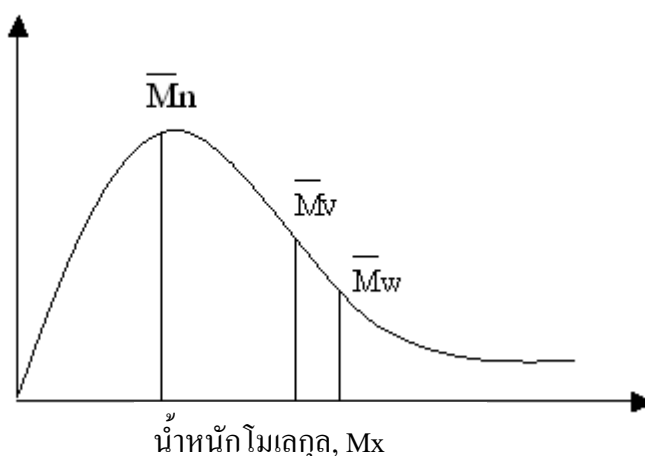
$$\bar{M}_v = \left[\sum W_x M_x^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a}$$

สมการที่ 11

โดยทั่วไปแล้วพบว่าพอลิเมอร์มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่ได้จากการคำนวณทั้ง 3 สมการข้างต้นมีค่าไม่เท่ากัน โดยค่า $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ ค่าอัตราส่วนระหว่าง $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ขึ้นอยู่กับความกว้างของเส้นโค้งในภาพที่ 29 จึงมักถูกนำมาใช้ระบุการกระจาย

น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ หรือ พอลิดีสเพอร์ซิตี พอลิเมอร์ทั่วไปมีค่า $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ มากกว่าหนึ่ง และค่าจะเพิ่มมากสำหรับพอลิเมอร์ที่มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง หรือแต่ละโมเลกุลมีขนาดต่างกันมาก ส่วนพอลิเมอร์ที่มีค่า $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ เท่ากับหนึ่งเรียกว่า มอนอดิสเพอร์สพอลิเมอร์ เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยาวของแต่ละโมเลกุลเท่ากัน (ชัยวัฒน์, 2537)

เศษส่วนโดยน้ำหนัก, W_x



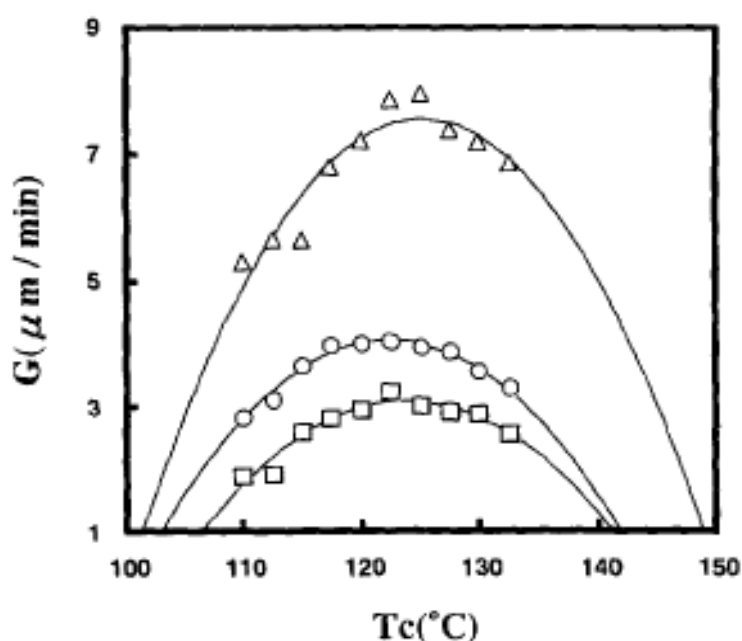
ภาพที่ 29 การกระจายของน้ำหนักของโมเลกุลของพอลิเมอร์

ที่มา: ชัยวัฒน์ (2537)

เจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟี (gel permeation chromatography) เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่อศึกษาการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ เป็นวิธีการแยกโดยอาศัยขนาดโมเลกุลของ พอลิเมอร์ การแยกเกิดขึ้นในคอลัมน์โครมาโตกราฟีที่บรรจุเม็ด (bead) ของแข็งที่มีรูพรุนหรือเจล (gel) โดยทั่วไปมักใช้เม็ดพอลิสไตรีน ที่ผ่านการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล และมีรูพรุน หรือแก้วที่เป็นรูพรุน ตัวอย่างของสารละลายพอลิเมอร์เจือจางจะถูกใส่ลงไปในคอลัมน์ และชะด้วยกระแสของตัวทำละลาย โมเลกุลพอลิเมอร์จะผ่านเม็ดรูพรุนและสามารถแพร่เข้าไปในรู ซึ่งลักษณะการแพร่นี้ขึ้นกับขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์และขนาดของรูพรุน โมเลกุลขนาดต่าง ๆ จะถูกชะออกมาจากคอลัมน์ตามลำดับขนาด โมเลกุลขนาดใหญ่ที่ไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนได้จะผ่านคอลัมน์ออกมาเป็นอันดับแรก ส่วนโมเลกุลขนาดเล็กจะติดอยู่ในรูพรุนของเจลและใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์นานกว่าและถูกชะออกมาภายหลัง (Garlotta, 2002)

น้ำหนักโมเลกุลมีความสัมพันธ์ โดยตรงกับ กระบวนการเกิดผลึก ปริมาณความเป็นผลึก คุณสมบัติทางกล และคุณสมบัติทางเคมี โดยปกติ อัตราการเติบโต และ ปริมาณความเป็นผลึก จะมีค่าลดลงกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณมวลโมเลกุลของพอลิเมอร์ ยกเว้นในช่วงที่มีมวลโมเลกุล และ อัตราการลดอุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตาม ปริมาณของผลึกโดยรวมยังคงมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของมวลโมเลกุล (Chen *et al.*, 2007)

Miyata and Masuko (1997) ได้ทำการศึกษาของผลกระทบของมวลโมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด ต่อ อัตราการเติบโต โดยศึกษาในตัวอย่างที่มีมวลโมเลกุลที่ต่างกัน อัตราการเติบโตจะมีค่าสูงที่สุดที่อุณหภูมิในการบ่มประมาณ 125 องศาเซลเซียส ในทุกๆมวลโมเลกุล และจะมีแนวโน้มการเติบโตของผลึกที่สูงขึ้น ในตัวอย่างที่มีมวลโมเลกุลที่ต่ำลง เมื่อเทียบกับที่อุณหภูมิเดียวกัน นั่นคือ พอลิแลคติกแอซิดที่มีมวลโมเลกุลที่ต่ำกว่า จะมีความสามารถในการเกิดผลึกได้มากกว่า ตัวอย่างที่มีมวลโมเลกุลที่สูงกว่า อัตราการเติบโตเทียบกับอุณหภูมิในการบ่มพอลิแลคติกแอซิดที่มีมวลโมเลกุลต่าง แสดงดังภาพที่ 30



ภาพที่ 30 อัตราการเติบโตเทียบกับอุณหภูมิในการบ่มพอลิแลคติกแอซิด □, $\bar{M}_w = 2.0 \times 10^5$; ○, $\bar{M}_w = 1.0 \times 10^5$; Δ, $\bar{M}_w = 5.0 \times 10^4$

ที่มา: Miyata and Masuko (1997)

ระบบการสกัดด้วยละอองตัวทำละลาย (aerosol solvent extraction system)

ระบบการสกัดด้วยละอองตัวทำละลาย เป็นหนึ่งในกระบวนการเกิดผลึก โดยปราศจากตัวทำละลาย ซึ่งเป็นกระบวนการในการผลิต พอลิแลคติกแอซิดให้เกิดผลึกขนาดเล็ก จำนวนมาก และมีขนาดของผลึกที่ใกล้เคียงกัน โดยจะมีปัจจัย 2 อย่างที่ทำให้สมบูรณ์ นั่นคือ การเกิดผลึกที่สมบูรณ์อย่างต่อเนื่อง และการถ่ายเทมวลสารระหว่างการผลิต ที่เป็นสาเหตุให้เกิดการเกิดผลึก (Fujiwara *et al.*, 2005) และการขยายตัวของขนาดผลึก ซึ่งในกระบวนการนี้ จะมีผลกระทบด้วยกันอยู่หลายปัจจัย เช่น อุณหภูมิ ความดัน ความหนาแน่น ความเข้มข้น อัตราการนวดสาร และอัตราการนวด แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (Choi *et al.*, 2005)

Kim *et al.* (2006) ได้ศึกษากระบวนการผลิต พอลิแลคติกแอซิด ด้วยวิธีการสกัดด้วยละอองตัวทำละลาย สามารถผลิต และควบคุมขนาดของผลึกได้ด้วยการควบคุม อัตราการนวดสาร อัตราการนวดคาร์บอนไดออกไซด์ และตัวทำละลาย ซึ่งสามารถควบคุมขนาดของผลึกได้ตั้งแต่ 830 นาโนเมตร จนถึง 2.3 ไมโครเมตร โดยการเพิ่มขึ้นของขนาดของผลึก จะเพิ่มขึ้นตามจำนวนสารที่ฉีดเข้าไป เนื่องจาก เกิดการถ่ายเทมวลสาร รอบๆ คาร์บอนไดออกไซด์ และ ระยะเวลาในการบ่มตัวอย่าง แต่การควบคุมอัตราการนวด คาร์บอนไดออกไซด์ยังไม่มี ความชัดเจนต่อผลของการเกิดของผลึกซึ่งอาจมาจากช่วงอัตราในการนวดสารคาร์บอนไดออกไซด์ ที่แคบเกินไป อีกทั้งยังต้องคำนึงถึงอุณหภูมิ และความดันในการนวดสาร เมื่อ พอลิแลคติกแอซิด เกิดผลึก ซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายได้

Choi *et al.* (2005) ได้ศึกษาผลกระทบต่อขนาดของผลึกใน พอลิแลคติกแอซิด ของวิธีการสกัดด้วยละอองตัวทำละลาย ซึ่งเป็นกระบวนการในการเตรียมผลึกให้มีขนาดของผลึกในระดับไมโคร โดยสามารถผลิตได้ 0.54 – 1.28 ไมโครเมตร ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของผลึกคือ อุณหภูมิ ความดัน อัตราการนวดสาร และ อัตราการนวดคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองขนาดของผลึกก็จะใหญ่ขึ้น แต่ที่ความดันสูงขนาดของผลึกจะเล็กลง แต่ถึงอย่างไร ในสถานะที่ทดสอบ อุณหภูมิที่ให้ได้มากที่สุดคือ 60 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 200 บาร์ และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการผลิต พอลิแลคติกแอซิด ให้มีผลึกที่สมบูรณ์นั้นจะอยู่ที่ 40 องศาเซลเซียส 150 บาร์ และเมื่ออัตราการนวดสารเพิ่มขึ้นขนาดของผลึกก็จะเพิ่มขึ้น ซึ่งตรงข้ามกับ อัตราการนวดคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อเพิ่ม อัตราการนวดคาร์บอนไดออกไซด์ ขนาดของผลึกที่ได้จะมีขนาดที่เล็กลง

อัตราการซึมผ่านของไอน้ำและออกซิเจน

อัตราการซึมผ่านของไอน้ำและออกซิเจน มีความสัมพันธ์กับปริมาณความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ โดยปริมาณความเป็นผลึกจะช่วยลดอัตราการซึมผ่านของไอน้ำและออกซิเจน เนื่องจากการลดลงของปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ (Dlubek *et al.*, 2003) ซึ่งมีความสำคัญต่อการนำพอลิเมอร์มาใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ เพื่อเก็บรักษา และยืดอายุการเก็บสินค้าที่อยู่ภายใน โดยความต้องการในการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซในแต่ละผลิตภัณฑ์จะมีความแตกต่างกัน ดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ และออกซิเจนของบรรจุภัณฑ์ฟิล์มที่ใช้บรรจุอาหารแต่ละชนิด

อาหาร และ ฟิล์ม	ความหนา (ไมโครเมตร)	อัตราการซึมผ่าน ไอน้ำ (กรัมต่อ ตารางเมตรต่อวัน)	อัตราการซึมผ่าน ออกซิเจน (ลูกบาศก์เซนติเมตร ต่อตารางเมตรต่อวัน)
ผักผลไม้	-	80-180	9000 - 20000
เบเกอรี่	-	7.5-75	12.5-225
ขนมขบเคี้ยว	-	<0.5	<1.0
อาหารแห้ง	-	<0.5	<1.0
เนื้อสด	-	<6	<20.0
อาหารแช่แข็ง	-	<55	<164
ถุงรีทอร์ท (retort pouch)	-	<0.01	<0.06
พอลิโพรพิลีน (PP)	40	1.47	2627
พอลิโพรพิลีน	20	5.24	2795
พอลิเอทิลีน (PE)	20	22.24	7443
ไนลอน (Nylon)	70	-	63
พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET)	12	32.58	138

ที่มา: Perchonok (2003)

ความโปร่งแสง (transparency)

ผลึกของพอลิเมอร์ขนาดใหญ่จะมีความสามารถในการกระเจิงแสงที่สูงทำให้ พอลิเมอร์ที่ได้มีความขุ่นมัว หากผลึกในพอลิเมอร์มีขนาดเล็กลง จะช่วยลดการกระเจิงแสงลง ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีความโปร่งแสงที่เพิ่มมากขึ้น โดยเครื่องมือที่ใช้หาค่าความ โปร่งแสงคือ เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสงในระดับมองเห็นได้จนถึงอุลตราไวโอเล็ต (UV-visible spectrophotometer) สามารถที่จะวัดค่าความ โปร่งแสงของวัสดุ ซึ่งจะวัดจากการส่องผ่านของแสง ทฤษฎีของเบียร์แลมเบิร์ต (Beer-Lambert) ซึ่งอธิบายถึง ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณแสงที่ถูกดูดซึม และธรรมชาติของการดูดซึมของวัสดุ ดังสมการที่ 12 (Tinoco *et al.*, 1995)

$$\log (I_0/I) = \log (1/T) = A = \epsilon cL \quad \text{สมการที่ 12}$$

เมื่อ I_0 คือพลังงานของแสงเริ่มต้น I คือพลังงานของแสงที่ส่องผ่าน T คือค่าการส่องผ่านของแสง A คือค่าการดูดซับแสง ϵ คือ โมลาร์ (molar) ของการดูดซึมแสง c คือความเข้มข้นของแสงที่ดูดซับ และ L คือความหนาของตัวอย่าง

ค่าความโปร่งแสงจะถูกหาค่าด้วยสมการที่ 13

$$\text{Transparency} = (\log T_{600})/L \quad \text{สมการที่ 13}$$

ค่าความโปร่งแสงของฟิล์มจะถูกวัดเป็นร้อยละของการส่องผ่านของแสงที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร (Tinoco *et al.*, 1995)

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. วัสดุดิบ

พอลิ(เอค)แลคติกแอซิด มวลโมเลกุล 1×10^5 รหัส PLA H-100 ของบริษัท Shimadzu ประเทศ ญี่ปุ่น

2. สารเคมี

คลอโรฟอร์ม (chloroform)

3. อุปกรณ์และเครื่องมือ

2.1 แม่พิมพ์ที่ใช้ในการขึ้นรูปหน้าตัวอย่างหนา 3 มิลลิเมตร ขนาด 1×10 เซนติเมตร

2.2 แผ่นเหล็กกดทับแม่พิมพ์เพื่อขึ้นรูป

2.3 แผ่นฟิล์มไนลอน (Nylon) หนา 60 ไมโครเมตร

2.4 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการให้ความดันระหว่างการบ่มตัวอย่าง

2.5 ตู้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้น

2.6 เครื่องดีเพอเรนเชียลสแกนิงคัลอริเมตรี รุ่น SII exstar 600 ประเทศญี่ปุ่น

2.7 เครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน (Hot press)

2.8 กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ รุ่น Olympus BH2 ประเทศญี่ปุ่น

2.9 เครื่อง โฟสตรอนแอนนาลีเซชันไลฟ์ไทม์สเปกโตรสโคปี รุ่น MCM-41 ของ Zeolite ประเทศญี่ปุ่น

2.10 ตู้บ่มตัวอย่าง (annealing box)

2.11 เครื่องวัดความหนาแน่น รุ่น Accupyc 1330 ของ Micromeritics ประเทศญี่ปุ่น

2.12 เครื่องผสมพลาสติกความร้อนสูง (mini max blending)

2.13 เครื่องทดสอบแรงดึง (tensile tester) รุ่น UT-2080 ของ U-CAN DYNATEX ประเทศไต้หวัน

2.14 เครื่องวัดค่าอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (oxygen permeation analyzer) รุ่น OXTRAN® 2/21 ของ MOCON ประเทศสหรัฐอเมริกา

2.15 เครื่องวัดค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor permeation analyzer) รุ่น L80-5000 ของ LYSSY ประเทศ สวิตเซอร์แลนด์

2.16 เครื่องชั่งน้ำหนัก ทศนิยม 4 ตำแหน่ง รุ่น BX300 ของ Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น

2.17 เครื่องวัดความหนา (digimatic thickness gage) รุ่น ID-C112BS ของ Mitutoyo Corp. ประเทศญี่ปุ่น

2.18 เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสงในระดับมองเห็นได้จนถึงอุลตราไวโอเล็ต (UV-visible spectrophotometer) รุ่น GENESYS 10 Series ของ Thermo Spectronic ประเทศสหรัฐอเมริกา

วิธีการ

1. การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของผลึก และปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

1.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิการบ่มต่อขนาดของผลึก และปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

1.1.1 การศึกษาอุณหภูมิการบ่มต่อขนาดของผลึก

ทำการทดลองโดยขึ้นรูปตัวอย่างด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อนที่ โดยนำเม็ดพลาสติกพอลิแลคติกแอซิด บรรจุลงในแม่พิมพ์ที่ใช้ในการขึ้นรูป กว้าง 1 เซนติเมตร ยาว 10 เซนติเมตร หนา 3 มิลลิเมตร ด้านล่างและด้านบนของแม่พิมพ์ วางทับด้วยแผ่นฟิล์ม ไนลอน เพื่อป้องกัน พอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ติดกับเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน วางแม่พิมพ์ที่มีตัวอย่างอยู่ในภายใน และประกบด้วยฟิล์มไนลอน วางบนแผ่นเหล็กประกบด้านหน้าและหลังของแม่พิมพ์ ใส่ลงในเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน ดังภาพที่ 31 ที่ อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และให้ความดัน 30 กิโลกรัมแรง ระยะเวลา 3 นาที โดยทำการขึ้นรูปให้ตัวอย่างเป็นเนื้อเดียวกัน และไม่มีฟองอากาศเกิดขึ้นภายในตัวอย่าง หลังจากนั้น นำตัวอย่างที่ได้ แช่ลงในน้ำเย็นซึ่งเป็นการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว ทำให้ตัวอย่างมีระยะเวลาในการเกิดผลึกที่ต่ำ ตัวอย่างที่ได้มีความเป็นอสัณฐานสูง นำตัวอย่างที่ได้หลังจากการขึ้นรูป บ่มในตู้บ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100 110 120 130 และ 140 องศาเซลเซียสตามลำดับ ในระยะเวลาการบ่มคงที่ 1 ชั่วโมงในทุกๆตัวอย่าง หลังจากนั้น นำตัวอย่างที่ได้ ศึกษาขนาดของผลึก ด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ (รายละเอียดของวิธีการตรวจวัดแสดงใน ภาคผนวก ก) เปรียบเทียบอุณหภูมิในการบ่มที่เพิ่มต่อขนาดของผลึกของตัวอย่าง

1.1.2 การศึกษาอุณหภูมิการบ่มต่อปริมาณความเป็นผลึก

ทำการทดลองหาปริมาณความเป็นผลึก ของพอลิแลคติกแอซิดที่บ่มในอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่ระยะเวลาคงที่ โดยเตรียมพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ด้วยการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน นำตัวอย่างที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยความร้อนที่ อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และให้ความดัน 30 กิโลกรัมแรง ระยะเวลา 3 นาที บ่มในตู้บ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100 110 120 130 140 150 และ 160 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาคงที่ 1 ชั่วโมงเท่ากันในทุกๆตัวอย่าง เมื่อครบ

ระยะเวลา 1 ชั่วโมง นำตัวอย่างที่ได้ทดสอบหาปริมาณความเป็นผลึกด้วยเครื่อง ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งคัลอริเมตรี (รายละเอียดของวิธีการตรวจวัดแสดงใน ภาคผนวก ก) เปรียบเทียบ ปริมาณ ความเป็นผลึกของตัวอย่างต่ออุณหภูมิการบ่มที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 31 เครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน

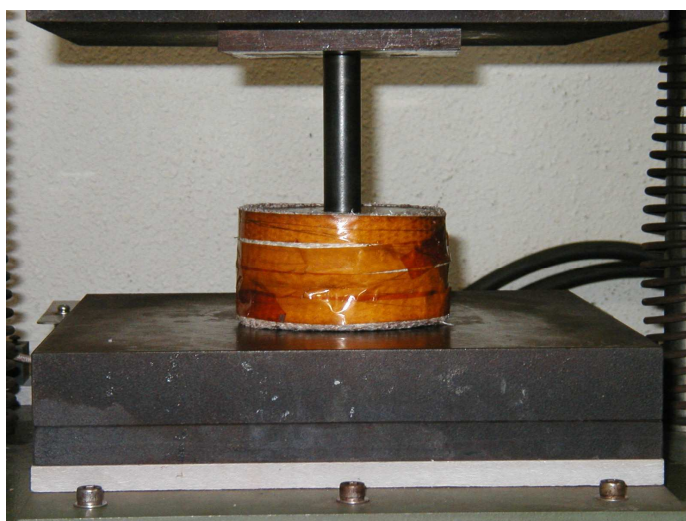
1.1.3 การศึกษาอุณหภูมิการบ่มต่ออุณหภูมิหลอมเหลว

ทำการทดลองหาอุณหภูมิหลอมเหลว ของพอลิแลคติกแอซิดที่เปลี่ยนแปลงไป ในอุณหภูมิการบ่มที่แตกต่างกัน ที่ระยะเวลาคงที่ โดยเตรียมพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ด้วยการขึ้น รูปด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน นำตัวอย่างที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และให้ความดัน 30 กิโลกรัมแรง ระยะเวลา 3 นาที บ่มในตู้บ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิ 100 110 120 130 140 150 และ 160 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาคงที่ 1 ชั่วโมงเท่ากันในทุกๆตัวอย่าง นำตัวอย่างที่ได้ ทดสอบหาอุณหภูมิหลอมเหลว ด้วยเครื่อง ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลอริเมตรี เปรียบเทียบ อุณหภูมิหลอมเหลว ที่เปลี่ยนแปลงไปต่ออุณหภูมิการบ่มที่เพิ่มขึ้นและปริมาณความ เป็นผลึกของตัวอย่าง เพื่อหาความสัมพันธ์

1.2 การศึกษาผลของความดันต่อขนาดของผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

ทำการทดลองโดยบรรจุพอลิแลคติกแอซิด ลงในเครื่องผสมพลาสติกความร้อนสูง จำนวน 1 กรัม ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ทำการหลอมพลาสติกและผสมให้เข้ากัน เป็นเวลา 3

นาที่ หลังจากนั้น อัดตัวอย่างผ่าน เครื่องผสมพลาสติกความร้อนสูง ลงสู่อุปกรณ์ที่ใช้ในการให้ความดันระหว่างการบ่มตัวอย่าง (ภาพที่ 32) โดยประกอบด้วย ตัวเซลที่มีเจาะรูตรงกลางขนาด 1.5 เซนติเมตร แท่งเหล็กกดยาวเพื่อให้ความดัน และแท่งเหล็กสั้นที่อยู่ด้านท้าย เพื่อกันตัวอย่างรั่ว ตัวเซลจะถูกบุด้วยฉนวนกันความร้อน เพื่อรักษาอุณหภูมิระหว่างการบ่มเพื่อไม่ให้เกิดการสูญเสียความร้อนไปกับสภาวะภายนอก จนทำให้อุณหภูมิภายในตัวเซลเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ก่อนบรรจุตัวอย่างลงในเซล ตัวเซลจะถูกให้อุณหภูมิที่เท่ากับอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมพอลิแลคติกแอซิดด้วยเครื่องผสมพลาสติกความร้อนสูง ภายในเซลด้านหัวและท้าย จะถูกปิดด้วยแผ่นฟิล์มไนลอน เพื่อกันตัวอย่างติดกับตัวเซล แท่งเหล็กกันด้านท้าย และแท่งเหล็กกด ทั้งยังช่วยให้สามารถ ถอดตัวอย่างออกได้ง่ายหลังจากการบ่มตัวอย่างโดยให้ความดันสูง นำเซลที่มีตัวอย่างบรรจุอยู่ใน บ่มที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และให้ความดันโดยการกดแท่งเหล็กเพื่อเพิ่มความดันแก่ตัวอย่างที่อยู่ภายในเซลด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน ดังภาพที่ 33 ในสภาวะความดันที่แตกต่างกันคือ ความดัน 0.1 100 168 และ 372 เมกกะปาสกาล เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง เท่ากัน ในทุกๆตัวอย่าง หลังจากนั้น นำตัวอย่างที่ได้ หาปริมาณ ผลึกที่ได้ด้วยเครื่อง ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี และตัดให้เป็นแผ่นบาง เพื่อนำไป ตรวจสอบ ขนาดของผลึกที่ได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ เปรียบเทียบขนาดและปริมาณของผลึกที่ได้ต่อความดันที่เพิ่มขึ้นระหว่างการบ่ม



ภาพที่ 32 การเพิ่มความดันให้แก่ตัวอย่างด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน



ภาพที่ 33 อุปกรณ์ที่ใช้ในการให้ความดันระหว่างการบ่มตัวอย่าง

1.3 การศึกษาผลของระยะเวลาการบ่มต่อขนาดของผลึก และปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

1.3.1 การศึกษาระยะเวลาการบ่มต่อขนาดของผลึก

ทำการทดสอบโดยการนำพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่างที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และให้ความดัน 30 กิโลกรัมแรง ระยะเวลา 3 นาที นำตัวอย่างที่ได้ บ่มในตู้อบตัวอย่างที่ อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส ในระยะเวลานาน 10 นาที 30 นาที 1 ชั่วโมง 3 ชั่วโมง 8 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง ทดสอบหาความสมบูรณ์และขนาดของผลึก ด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ เปรียบเทียบระยะเวลาการบ่มต่อขนาดของผลึก ในแต่ละตัวอย่าง

1.3.2 การศึกษาระยะเวลาการบ่มต่อปริมาณความเป็นผลึก

ขึ้นรูปพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อนอุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และให้ความดัน 30 กิโลกรัมแรง ระยะเวลา 3 นาที นำตัวอย่างที่ได้ บ่มในตู้อบตัวอย่าง ที่อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาที่แตกต่างกันนาน 0 2 5 6 7 8 9 9.5 10 20 30 และ 60 นาที และที่ 3 24 48 72 96 120 144 168 192 216 และ 240 ชั่วโมง ตามลำดับ เพื่อให้ตัวอย่างมีปริมาณผลึกที่แตกต่างกันตามระยะเวลาการบ่มที่เพิ่มขึ้น นำตัวอย่างที่ได้ วัดหาปริมาณ

ความเป็นผลึก ด้วย เครื่องคิฟเฟอร์นเซียลสแกนิงคลอริเมตรี คำนวณหาปริมาณความเป็นผลึก ด้วยวิธีการของ Tsuji and Ikada (1996) จากสมการที่ 3

1.4 การศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการบ่มต่อปริมาณความเป็นผลึกของ พอลิแลคติกแอซิด

1.4.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการบ่ม 120 ชั่วโมงต่อปริมาณความเป็นผลึก

ขึ้นรูปพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และให้ความดัน 30 กิโลกรัมแรง ระยะเวลา 3 นาที ทำทดสอบในการบ่ม ตัวอย่างที่อุณหภูมิกงที่ และการบ่มในอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างการบ่ม ในระยะเวลา 120 ชั่วโมง ตามตารางที่ 4 เตรียมพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง จากการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน แบ่งตัวอย่างทดสอบออกเป็น 2 สภาวะ โดยสภาวะที่ 1 ทำการบ่มที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส นาน 120 ชั่วโมง สภาวะที่ 2 บ่มที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส นาน 72 ชั่วโมง แล้ว ลดอุณหภูมิ ลงที่ 120 องศาเซลเซียส บ่มเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้น ลดอุณหภูมิลงที่ 100 องศาเซลเซียส บ่มเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง ทดสอบหาปริมาณความเป็นผลึกด้วยเครื่อง คิฟเฟอร์นเซียลสแกนิงคลอริเมตรี และดูความสมบูรณ์ของผลึกด้วย กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสง โพลารไรซ์

1.4.2 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการบ่ม 5 ชั่วโมงต่อปริมาณความเป็นผลึก

ขึ้นรูปพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และให้ความดัน 30 กิโลกรัมแรง ระยะเวลา 3 นาที ทำทดสอบในการบ่ม ตัวอย่างที่อุณหภูมิกงที่ และการบ่มในอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไประหว่างการบ่ม ในระยะเวลา 5 ชั่วโมง ตามตารางที่ 4 เตรียมพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง จากการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน แบ่งตัวอย่างทดสอบออกเป็น 2 สภาวะ สภาวะที่ 1 บ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส นาน 5 ชั่วโมง สภาวะที่ 2 บ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง แล้ว ลดอุณหภูมิ ลงที่ 120 องศาเซลเซียส บ่มเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้น ลดอุณหภูมิลงที่ 100 องศาเซลเซียส บ่มเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง นำตัวอย่างที่ได้ทดสอบหาปริมาณความเป็นผลึกด้วย

เครื่อง ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลอริเมตรี และดูความสมบูรณ์ของผลึกด้วย กล้องจุลทรรศน์ชนิด ใส้แสงโพลาไรซ์

ตารางที่ 4 แผนการทดลองการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม

ตัวอย่างที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)
1	140	120
2	140-120-100	72-24-24
3	140	5
4	140-120-100	3-1-1

2. การศึกษาผลของปริมาณความเป็นผลึกต่อความหนาแน่น และปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ของพอลิแลคติกแอซิด

2.1 การศึกษาปริมาณความเป็นผลึกต่อความหนาแน่น

ทำการทดลองหาความหนาแน่นของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไป ตามปริมาณผลึกใน ตัวอย่างที่เพิ่มขึ้น โดยเตรียมพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง จากการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และให้ความดัน 30 กิโลกรัมแรง ระยะเวลาเวลา 3 นาที เตรียม ตัวอย่างให้มีปริมาณความเป็นผลึกร้อยละ 0 5 10 20 30 40 50 และ 55 ด้วยวิธีการบ่มที่อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 0 5 8 9.5 10 20 นาที 144 และ 240 ชั่วโมงตามลำดับ ทำการวัด ปริมาณความเป็นผลึกด้วยเครื่อง ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลอริเมตรี หลังจากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ วัดความหนาแน่นด้วยเครื่องวัดความหนาแน่น (รายละเอียดของวิธีการตรวจวัดแสดงใน ภาคผนวก ก) ที่อุณหภูมิคงที่ 25 องศาเซลเซียส เพื่อ เปรียบเทียบ และหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความ เป็นผลึก กับ ความหนาแน่น ของตัวอย่าง

2.2 การศึกษาปริมาณความเป็นผลึกต่อปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่

การทดลองหาขนาดของปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ เปรียบเทียบกับร้อยละของผลึก ที่แตกต่างกัน โดยเตรียมพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง จากการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อนที่

อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และให้ความดัน 30 กิโลกรัมแรง ระยะเวลา 3 นาที ทำการบ่มตัวอย่าง ที่อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาระยะเวลา 0 5 8 9.5 10 20 นาที 144 และ 240 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ตัวอย่างที่มีปริมาณร้อยละของผลึกร้อยละ 0 10 20 30 40 50 และ 55 ตามลำดับ ทำการหาปริมาณร้อยละของผลึกด้วยเครื่อง ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี ตัดตัวอย่างให้มีขนาดกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตร จำนวนสองชิ้น นำตัวอย่างที่ได้ หารัศมีและปริมาตรของช่องว่าง ด้วยเครื่อง โพซิตรอนแอนนิลิสชันไลฟ์ไทม์สเปกโตรสโกปี (รายละเอียดของวิธีการตรวจวัดแสดงใน ภาคผนวก ก) หาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณความเป็นผลึกต่อ รัศมีและปริมาตรของช่องว่างภายในพอลิแลคติกแอซิด

3. การศึกษาสมบัติบางประการของพอลิแลคติกแอซิด

3.1 การศึกษาสมบัติเชิงกล

ทำการขึ้นรูปพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ด้วยวิธี การขึ้นรูปด้วยตัวทำละลาย โดยการละลายพอลิแลคติกแอซิดในตัวทำละลาย คลอโรฟอร์ม ในอัตราส่วนพอลิแลคติกแอซิด 2 กรัมต่อตัวทำละลาย 100 มิลลิลิตร ทำการผสมให้พอลิแลคติกแอซิดละลายจนหมด หลังจากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มหนา 40 ± 5 ไมโครเมตร ทำการระเหยตัวทำละลายออกโดยทิ้งไว้ในตู้ดูดอากาศเป็นเวลา 48 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ได้ บ่มที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิ ลงที่ 120 องศาเซลเซียส บ่มเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้น ลดอุณหภูมิลงที่ 100 องศาเซลเซียส บ่มเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปริมาณความเป็นผลึกสูงสุดที่ประมาณร้อยละ 55 นำตัวอย่างที่ได้ทดสอบคุณสมบัติ ด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง (รายละเอียดของวิธีการตรวจวัดแสดงใน ภาคผนวก ก) ทำการศึกษาเปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดที่ขึ้นรูปด้วยวิธีเดียวกัน แต่ไม่ผ่านการบ่มเพื่อให้เกิดผลึก

3.2 การศึกษาสมบัติเชิงแสง

ทำการขึ้นรูปพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ด้วยวิธี การขึ้นรูปด้วยตัวทำละลาย โดยการละลายพอลิแลคติกแอซิดในตัวทำละลาย คลอโรฟอร์ม ในอัตราส่วนพอลิแลคติกแอซิด 2 กรัมต่อตัวทำละลาย 100 มิลลิลิตร ทำการผสมให้พอลิแลคติกแอซิดละลายจนหมด หลังจากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มหนา 40 ± 5 ไมโครเมตร ทำการระเหยตัวทำละลายออกโดยทิ้งไว้ในตู้ดูดอากาศ

เป็นเวลา 48 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ได้ บ่มที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิ ลงที่ 120 องศาเซลเซียส บ่มเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้น ลดอุณหภูมิลงที่ 100 องศาเซลเซียส บ่มเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปริมาณความเป็นผลึกสูงสุดที่ประมาณร้อยละ 55 นำตัวอย่างที่ได้ทดสอบคุณสมบัติเชิงแสง ด้วย เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสงในระดับมองเห็นได้ จนถึงอุณหภูมิต่ำไวโอเล็ต (รายละเอียดของวิธีการตรวจวัดแสดงใน ภาคผนวก ก)

3.3 การศึกษาสมบัติเชิงการป้องกันการซึมผ่าน

ทำการขึ้นรูปพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ด้วยวิธี การขึ้นรูปด้วยตัวทำละลาย โดยการละลายพอลิแลคติกแอซิดในตัวทำละลาย คลอโรฟอร์ม ในอัตราส่วนพอลิแลคติกแอซิด 2 กรัมต่อตัวทำละลาย 100 มิลลิลิตร ทำการผสมให้พอลิแลคติกแอซิดละลายจนหมด หลังจากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มหนา 40 ± 5 ไมโครเมตร ทำการระเหยตัวทำละลายออกโดยทิ้งไว้ในตู้ดูดอากาศเป็นเวลา 48 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำฟิล์มที่ได้ บ่มที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส นาน 3 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิ ลงที่ 120 องศาเซลเซียส บ่มเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้น ลดอุณหภูมิลงที่ 100 องศาเซลเซียส บ่มเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปริมาณความเป็นผลึกสูงสุดที่ประมาณร้อยละ 55 นำตัวอย่างที่ได้ทดสอบคุณสมบัติเชิงการป้องกันการซึมผ่าน ด้วย เครื่องวัดค่าอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (รายละเอียดของวิธีการตรวจวัดแสดงใน ภาคผนวก ก) และ เครื่องวัดค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (รายละเอียดของวิธีการตรวจวัดแสดงใน ภาคผนวก ก) ทำการศึกษาเปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดที่ขึ้นรูปด้วยวิธีเดียวกัน แต่ไม่ผ่านการบ่มเพื่อให้เกิดผลึก

4. การวิเคราะห์ผล

ทำการวิเคราะห์ถึงแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของขนาด ปริมาณความเป็นผลึก และอุณหภูมิหลอมเหลว ของพอลิแลคติกแอซิด อันเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และระยะเวลาในการบ่มตัวอย่าง หาความสัมพันธ์ของปริมาณความเป็นผลึกที่เกิดขึ้นต่อ ความหนาแน่นและปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ รวมทั้งวิเคราะห์ถึงสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงขนาดและปริมาณความเป็นผลึกที่เกิดขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของความดันระหว่างการบ่ม เพื่อทำความเข้าใจถึง ปัจจัยต่างๆที่มีผลกระทบต่อขนาดและปริมาณความเป็นผลึก และหาความสัมพันธ์ในเชิงเส้น รวมถึงผลกระทบของปริมาณความเป็นผลึกต่อคุณสมบัติต่างๆของพอลิแลคติกแอซิด เพื่อเป็นแนวทางใน

การผลิตพอลิแลคติกแอซิด ให้ได้ปริมาณผลึกที่มีปริมาณร้อยละของผลึกที่สูง และขนาดของผลึกที่มีขนาดเล็ก ตามความต้องการในการผลิตพอลิแลคติกแอซิด ในการใช้งานในรูปแบบต่างๆ

5. สถานที่และระยะเวลาในการทำงานวิจัย

5.1 สถานที่ทำการวิจัย

ห้องปฏิบัติการภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุ คณะอุตสาหกรรมเกษตร
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน กรุงเทพฯ

ห้องปฏิบัติการ Ougizawa ภาควิชา สารอินทรีย์และวัสดุพอลิเมอร์ (Organic and Polymeric Materials) สถาบันเทคโนโลยีแห่งโตเกียว (Tokyo Institute of Technology) ประเทศญี่ปุ่น

5.2 ระยะเวลาทำการวิจัย

ทำการวิจัยตั้งแต่เดือนพฤศจิกายน พ.ศ. 2549 และสิ้นสุดเดือนมีนาคม พ.ศ. 2551

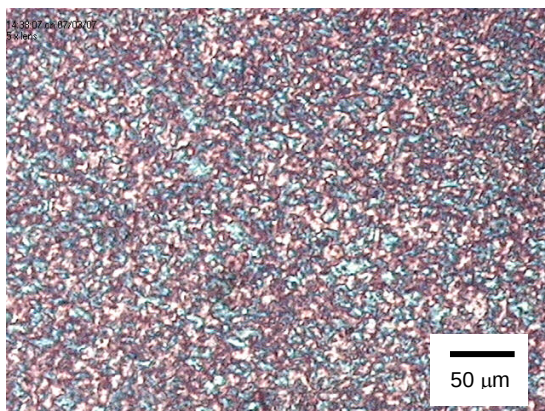
ผลและวิจารณ์

1. การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อขนาดของผลึก และปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

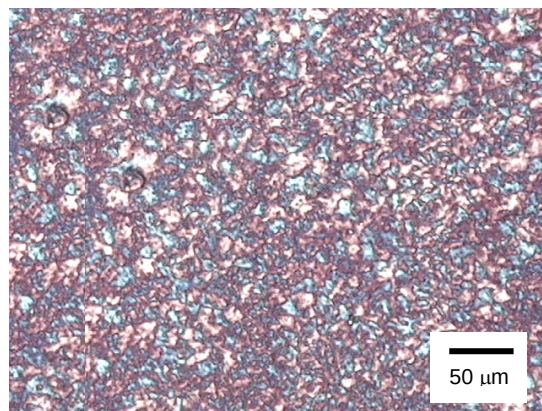
1.1 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิการบ่มต่อขนาดของผลึก และปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

1.1.1 ผลการศึกษาอุณหภูมิการบ่มต่อขนาดของผลึก

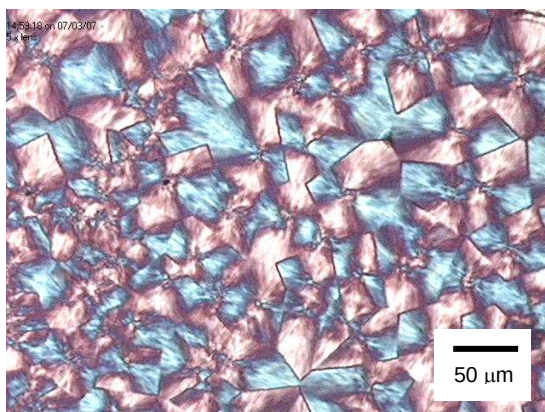
จากการทดลอง พบว่าขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการบ่มที่เพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 34 (จ)) ขนาดของผลึกจะมีขนาดใหญ่ที่สุด ถึง 313 ไมโครเมตร และผลึกจะมีขนาดที่เล็กลงมาตาม อุณหภูมิในการบ่มที่ลดลง จนถึงที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสจะได้ผลึกที่มีขนาดเล็กที่สุดคือ 11 ไมโครเมตร แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของขนาดของผลึกตามอุณหภูมิการบ่มที่เพิ่มขึ้น (ภาพที่ 35) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Park *et al.* (2006); Yasuniwa *et al.* (2006) โดยทั้ง 2 ได้ศึกษาถึงขนาดของผลึกของ พอลิแลคติกแอซิด ในการบ่มที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ขนาดของผลึกที่บ่มในอุณหภูมิที่ต่ำกว่า จะมีขนาดที่เล็กกว่าผลึกที่บ่มที่อุณหภูมิที่สูงกว่า และมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการบ่ม เนื่องจากอัตราการเติบโตของ พอลิแลคติกแอซิด จะมีค่าสูงสุดที่ 130 องศาเซลเซียส และจะลดลงตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป โดยมีแนวโน้มเป็นรูปประฆังคว่ำ และอุณหภูมิในการบ่มที่ต่ำกว่าอุณหภูมิการเกิดผลึก จะมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูง ทำให้ ผลึกสามารถเกิดได้ง่าย (Kim *et al.*, 1995) จำนวนนิวเคลียสสามารถก่อตัวได้อย่างรวดเร็วในจำนวนมาก แต่ที่อุณหภูมิต่ำจะมีอัตราการเติบโตที่ต่ำ ทำให้ผลึกที่ได้เป็นผลึกขนาดเล็กจำนวนมาก (Yasuniwa *et al.*, 2006) เมื่อบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิประมาณ 130 องศาเซลเซียส ตัวอย่างจะมี อัตราการเติบโต ที่สูง ทำให้ผลึกสามารถขยายตัวเป็นผลึกขนาดใหญ่ แต่ในการเกิดผลึกที่ 140 องศาเซลเซียส จะมีอัตราการเกิดนิวเคลียส ที่ต่ำมากทำให้ผลึกสามารถขยายตัวได้มากขึ้นถึงแม้จะมีอัตราการเติบโตที่ต่ำกว่าอุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ผลึกจึงมีขนาดใหญ่ที่สุด



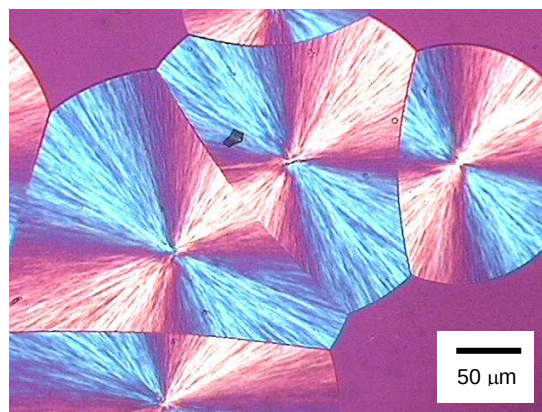
(ก)



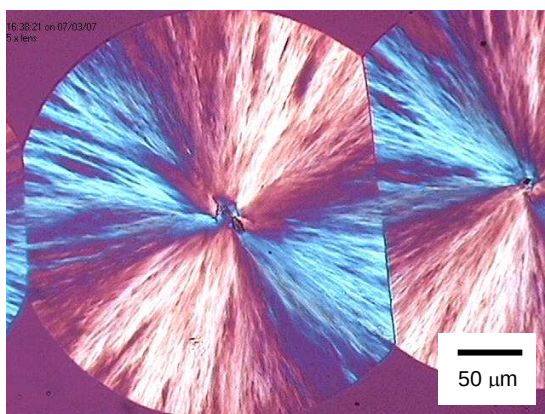
(ข)



(ค)

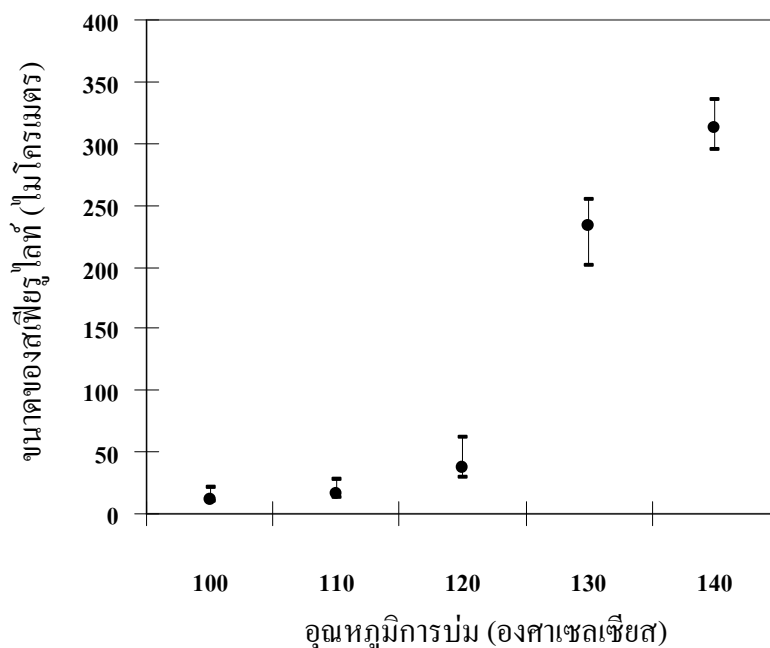


(ง)



(จ)

ภาพที่ 34 ผลของขนาดของผลึก ต่ออุณหภูมิการบ่ม 100°C (ก) 110°C (ข) 120°C (ค) 130°C (ง) และ 140°C (จ) ของพอลิแลคติกแอซิด ที่ระยะเวลาการบ่มคงที่ 1 ชั่วโมง

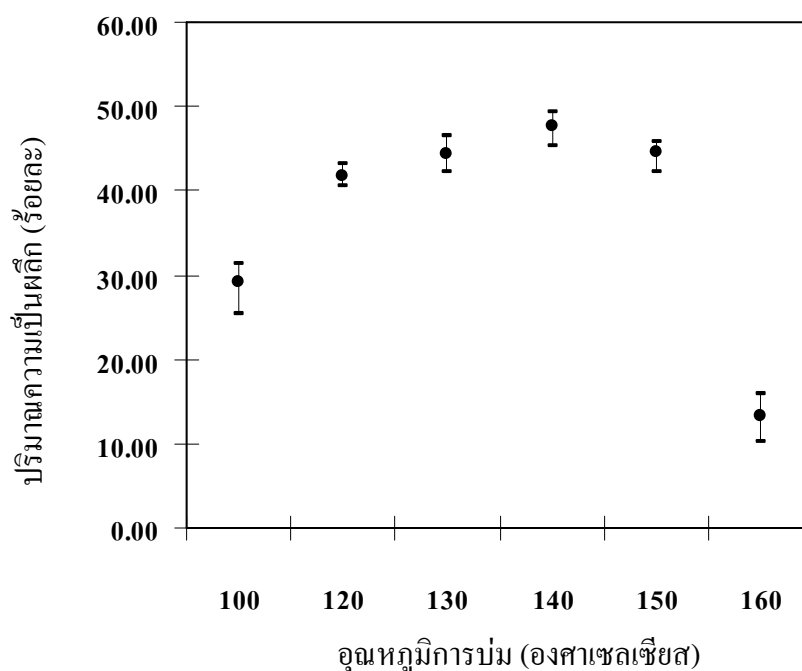


ภาพที่ 35 ผลของขนาดของสเปียร์มูลต่ออุณหภูมิการบ่ม ของพอลิแลคติกแอซิด ที่ระยะเวลาคงที่ 1 ชั่วโมง

1.1.2 ผลการศึกษาอุณหภูมิการบ่มต่อปริมาณความเป็นผลึก

การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการบ่ม ส่งผลต่อปริมาณความเป็นผลึกของ พอลิแลคติกแอซิด จากภาพที่ 36 เมื่อทำการบ่มที่อุณหภูมิที่ 140 องศาเซลเซียส ในระยะเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ ปริมาณความเป็นผลึกร้อยละ 44.2 ซึ่งเป็นปริมาณสูงที่สุดที่ได้จากการทดลอง และที่อุณหภูมิในการบ่มที่ต่ำกว่า จะได้ปริมาณความเป็นผลึกที่ลดต่ำลงมาในระยะเวลาการบ่มที่เท่ากัน ในอุณหภูมิการบ่มที่ 150 และ 160 องศาเซลเซียส ปริมาณผลึกที่ได้จะลดลงอีกครั้ง เนื่องจาก ที่อุณหภูมิการบ่มที่ 150 และ 160 องศาเซลเซียส จะมีอัตราการเติบโตของผลึกที่ต่ำกว่า 140 องศาเซลเซียส (Yasuniwa *et al.*, 2006) ทั้งยังมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่ต่ำลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการบ่ม ทำให้ผลึกสามารถเกิดได้ยากมากขึ้น ปริมาณความเป็นผลึกที่ได้จากการบ่มจึงมีปริมาณที่ลดลง แต่ที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 125 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิในการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด จะมี อัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูง แต่มีอัตราการเติบโตที่ต่ำ ทำให้นิวเคลียสสามารถก่อตัวได้จำนวนมาก (Nicholson and Ward, 1997) แต่ไม่สามารถขยายตัวได้รวดเร็วมากนัก ทำให้ผลึกที่ได้มีขนาดเล็กและจำนวนที่ต่ำกว่าที่อุณหภูมิที่ 140 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิการบ่มที่ 140 องศาเซลเซียส จึงเป็น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดผลึก เนื่องจากมี อัตราการเกิดนิวเคลียส

และ อัตราการเติบโตที่เหมาะสม ผลึกจึงสามารถเกิดขึ้น และเติบโตได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ได้ปริมาณความเป็นผลึกสูงสุดในระยะเวลาการบ่มที่เท่ากันนาน 1 ชั่วโมง

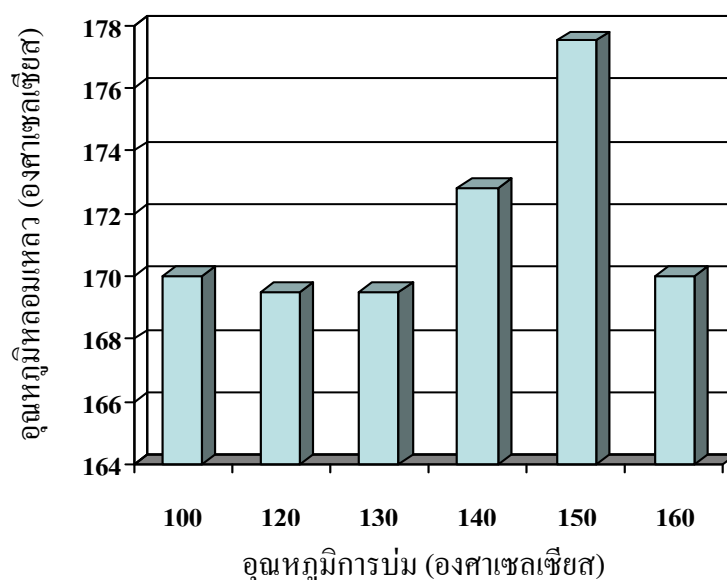


ภาพที่ 36 ผลของปริมาณความเป็นผลึกต่ออุณหภูมิการบ่มของพอลิแลคติกแอซิด ในระยะเวลาการบ่ม 1 ชั่วโมง

1.1.3 ผลการศึกษาอุณหภูมิการบ่มต่ออุณหภูมิหลอมเหลว

อุณหภูมิในการบ่มที่เปลี่ยนแปลงไป ส่งผลถึงขนาดของผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (ภาพที่ 34) ซึ่งขนาดของผลึกจะส่งผลต่ออุณหภูมิในการหลอมเหลวของตัวอย่าง (Lorenzo, 2004) ทำให้อุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแลคติกแอซิดที่มีปริมาณและขนาดของผลึกที่แตกต่างกัน มีค่าไม่เท่ากัน จากภาพที่ 37 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการบ่มจนถึง 140 และ 150 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหลอมเหลว ของพอลิแลคติกแอซิด มีค่าเพิ่มขึ้น และจะสูงสุดที่ อุณหภูมิ ในการบ่ม 150 องศาเซลเซียส โดยอุณหภูมิหลอมเหลว ที่วัดได้คือ 177 องศาเซลเซียส เนื่องจาก การบ่มที่อุณหภูมิที่สูง อัตราการเติบโตมีค่ามาก ผลึกเกิดการขยายตัวอย่างรวดเร็ว และมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (Yasuniwa *et al.*, 2006) ทำให้ขนาดของผลึกที่ได้ มีขนาดใหญ่ขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ผลึกที่มีขนาดใหญ่จำเป็นต้องใช้พลังงานจำนวนมากในการหลอมเหลว

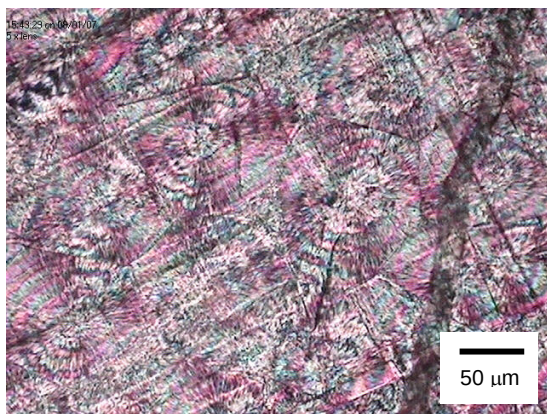
มากกว่าตัวอย่างที่มีผลึกขนาดเล็ก (Garlotta1, 2002) ซึ่งใน พอลิแลคติกแอซิด ที่บ่มในอุณหภูมิที่ต่ำกว่า จะมีขนาดของผลึกที่เล็กลง เนื่องจากการบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิต่ำจะมีอัตราการเกิดนิวเคลียสที่สูงทำให้เกิดนิวเคลียสขึ้นจำนวนมาก (Fitz *et al.*, 2002) และชนกับผลึกข้างเคียงอย่างรวดเร็ว กลายเป็นผลึกที่มีขนาดเล็กจำนวนมาก ผลึกที่มีขนาดเล็กกว่าจะใช้พลังงานในการหลอมเหลวที่น้อยกว่า อุณหภูมิหลอมเหลว จึงลดต่ำลง อย่างไรก็ตามการบ่มตัวอย่าง ณ ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหลอมเหลว กลับลดลง แสดงดังภาพที่ 37 เนื่องจาก อุณหภูมิในการบ่มที่ 160 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับ จุดหลอมเหลวของ พอลิแลคติกแอซิดคือ 167 องศาเซลเซียส ทำให้เมื่อทำการบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส จะเกิดผลึกขนาดใหญ่ แต่บางส่วนของผลึก เกิดการหลอมเหลวไป ทำให้ปริมาณความเป็นผลึกลดลง (Jarmer *et al.*, 2004) และขนาดของผลึกไม่มีความสมบูรณ์ ทำให้พลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลวตัวอย่างลดลง อุณหภูมิหลอมเหลว ของตัวอย่างที่ได้หลังการบ่มที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส จึงมีค่าลดต่ำลงดังแสดงในภาพที่ 37



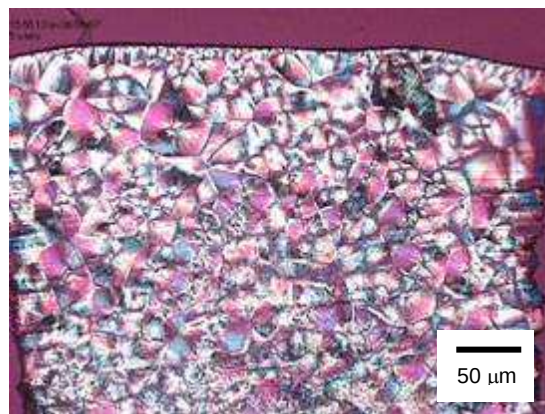
ภาพที่ 37 ผลของอุณหภูมิหลอมเหลวต่ออุณหภูมิการบ่มของพอลิแลคติกแอซิด

1.2 ผลการศึกษาผลของความดันต่อขนาดของผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

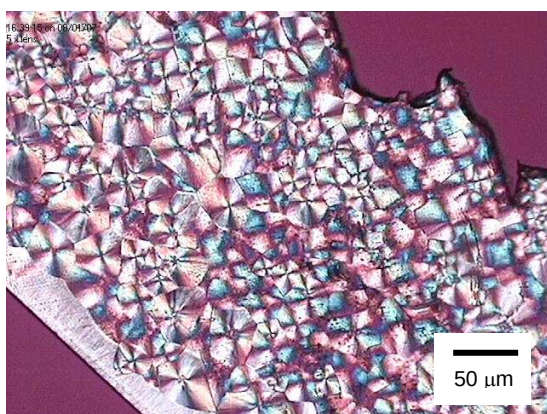
จากการทดลอง การเพิ่มความดันในการบ่มตัวอย่าง ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ขนาดของผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยความดันที่เพิ่มขึ้นในระหว่างการบ่มตัวอย่างที่ระยะเวลาในการบ่มที่เท่ากัน จะทำให้ขนาดของผลึกมีขนาดที่เล็กลงอย่างเห็นได้ชัด (ภาพที่ 38) เมื่อทำการบ่มตัวอย่างที่ความดัน 0.1 เมกะปาสกาล ขนาดของผลึกจะมีขนาดที่ใหญ่ที่สุด คือ 208 ไมโครเมตร และจะมีขนาดที่ลดลงตามความดันที่เพิ่มขึ้น จนถึงที่ความดัน 372 เมกะปาสกาล ขนาดของผลึกจะมีขนาด 15 ไมโครเมตร (ภาพที่ 39) ในทางตรงกันข้าม การเพิ่มความดันในระหว่างการบ่มให้สูงขึ้น ปริมาณผลึกกลับมีค่าลดลง โดยลดลงจากร้อยละ 37 เป็นร้อยละ 27 จากการเพิ่มความดัน จากความความดัน 0.1 เมกะปาสกาล ไปจนถึง 372 เมกะปาสกาล ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 40 โดยธรรมชาติของพอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์ได้รับอุณหภูมิที่สูงขึ้นจนใกล้เคียงกับอุณหภูมิการเกิดผลึก โครงสร้างของสายโซ่จะเกิดการเคลื่อนที่ และเกิดเป็นผลึก (Havie, 2008) เมื่อเพิ่มความดันในระหว่างการบ่ม สายโซ่ของโครงสร้างจะถูกบีบอัด ทำให้ไม่สามารถเคลื่อนตัวได้ตามต้องการ (Hirota *et al.*, 2006) โครงสร้างไม่สามารถเคลื่อนตัวได้ตามปกติ สายโซ่ที่พยายามจัดเรียงตัวเป็นผลึก จะเกิดเป็นผลึกขนาดเล็กจำนวนมาก แทนการเกิดเป็นผลึกขนาดใหญ่ เนื่องจากโครงสร้างไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ สายโซ่ที่ถูกบีบอัดด้วยความดันสูงจะไม่สามารถเคลื่อนที่ได้สะดวก ผลึกจึงเกิดได้ยาก (Choi *et al.*, 2005) ขนาดของผลึกจึงมีขนาดที่เล็กลง และปริมาณผลึกที่ได้มีปริมาณที่ลดลงตามการเพิ่มขึ้นของความดันในระหว่างการบ่มที่ระยะเวลาในการบ่มที่เท่ากัน ถึงแม้ความดันที่เพิ่มขึ้นในระหว่างการบ่มตัวอย่าง จะช่วยให้ผลึกมีขนาดที่เล็กลงได้ตามความต้องการในการผลิต แต่ความดันที่เพิ่มขึ้นก็เป็นอุปสรรคที่สำคัญ ในการเกิดผลึก เนื่องจากเป็นตัวขัดขวางการเคลื่อนที่ของโครงสร้าง ทำให้ปริมาณผลึกที่ได้มีจำนวนลดลง



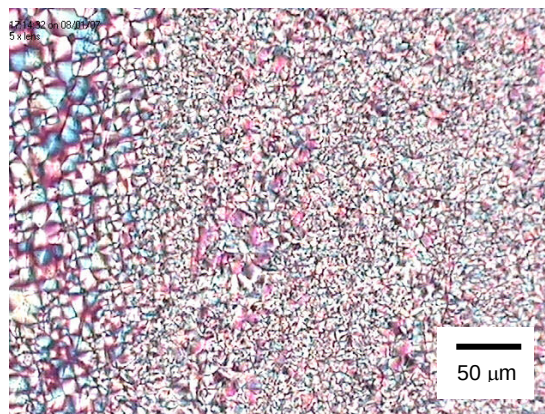
(ก)



(ข)

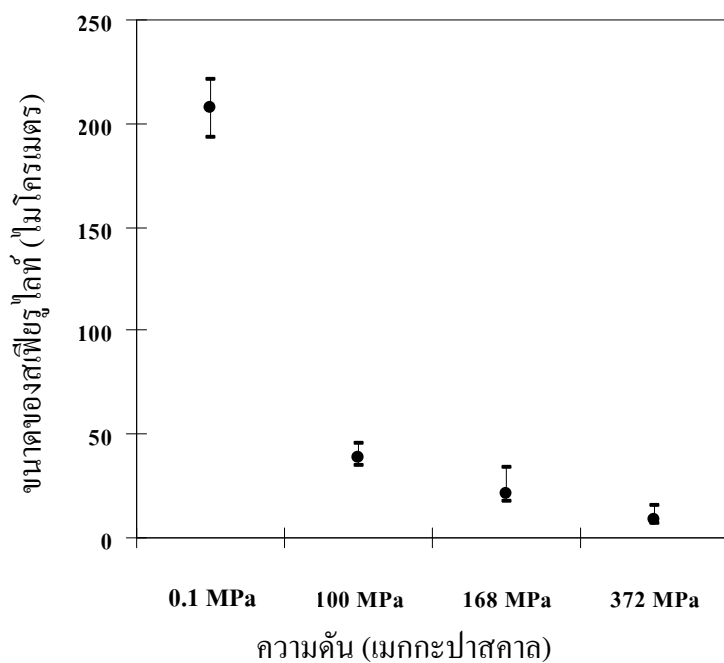


(ค)

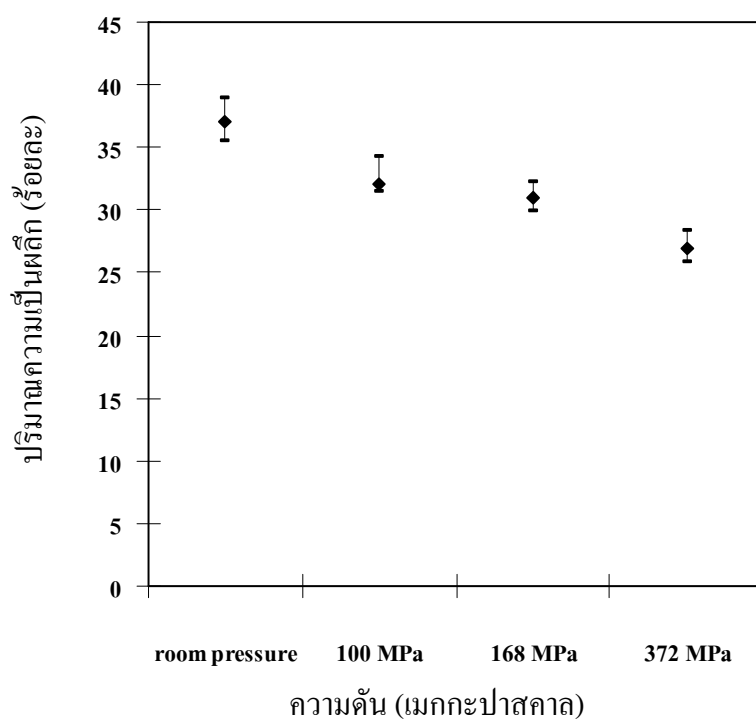


(ง)

ภาพที่ 38 ผลของขนาดของผลึกต่อการเพิ่มความดันระหว่างการบ่ม ที่ความดัน 0.1 เมกกะปาสกาล
(ก) 100 เมกกะปาสกาล (ข) 168 เมกกะปาสกาล (ค) และ 372 เมกกะปาสกาล (ง) ของ
พอลิแลคติกแอซิด ที่อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 39 ผลของขนาดของสเฟียรูไลท์ ต่อความดันระหว่างการบ่มของพอลิแลคติกแอซิด ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส

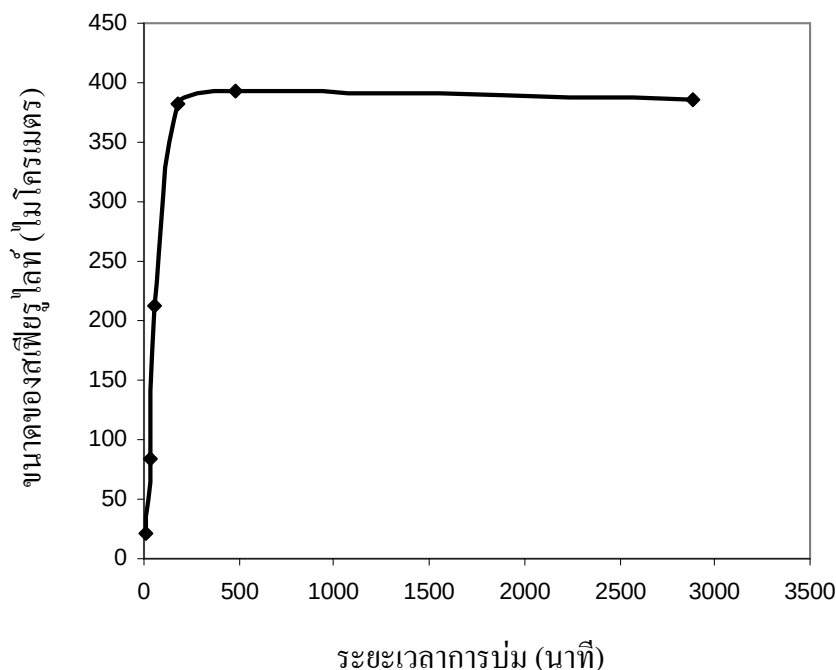


ภาพที่ 40 ผลของปริมาณความเป็นผลึกต่อความดันระหว่างการบ่ม ของพอลิแลคติกแอซิดที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส

1.3 ผลการศึกษาผลของระยะเวลาการบ่มต่อขนาดของผลึก และปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

1.3.1 ผลการศึกษาระยะเวลาการบ่มต่อขนาดของผลึก

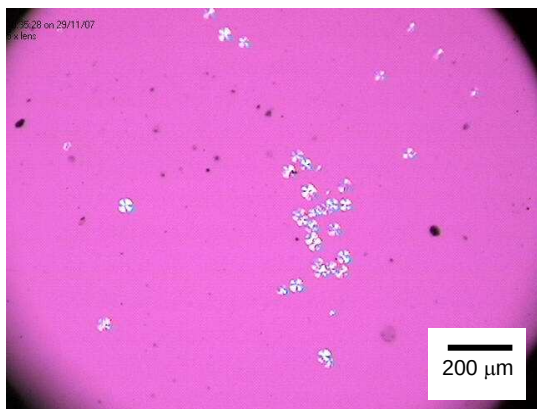
การทดลองการบ่มตัวอย่างในอุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลาแตกต่างกัน พบว่า เมื่อทำการบ่มตัวอย่างในช่วงระยะเวลาเริ่มต้นจนถึงระยะเวลาในการบ่มที่ 60 นาที ผลึกมีขนาดที่เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาการบ่มที่เพิ่มขึ้น โดยเพิ่มจาก 22 ไมโครเมตร เป็น 212 ไมโครเมตรที่ระยะเวลา 10 และ 60 นาทีตามลำดับ (ภาพที่ 41) เนื่องจากระยะเวลาที่เพิ่มในช่วงเริ่มต้น ผลึกยังคงมีพื้นที่ว่างในการเกิดผลึก แสดงดังภาพที่ 42 (ก) และที่อุณหภูมิในการบ่มที่ 130 องศาเซลเซียส พอลิแลคติกแอซิด มีอัตราการเติบโตที่สูง ทำให้ผลึกเกิดการขยายตัวอย่างรวดเร็ว (Yasuniwa *et al.*, 2006) เมื่อสังเกตจากภาพที่ 42 (ค) เป็นการบ่มตัวอย่างนาน 1 ชั่วโมง ตัวอย่างยังมีพื้นที่ว่าง ทำให้ผลึกสามารถที่จะขยายตัวต่อไปได้อีก เมื่อตัวอย่างถูกบ่มนานขึ้นจนถึงระยะเวลานาน 3 ชั่วโมง ผลึกจะขยายตัวเพิ่มขึ้นเป็น 383 ไมโครเมตร เมื่อสังเกตจากภาพที่ 42 (ง) ผลึกที่ได้ในแต่ละจุดจะขยายตัวจนชนกับผลึกอื่นและจะหยุดการขยายตัวของผลึกลง (Miyata and Masuko, 1997) และเมื่อทำการบ่มตัวอย่างนานขึ้น ขนาดของผลึกจะเริ่มคงที่ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงในการบ่มตัวอย่างที่ระยะเวลาการบ่มที่สูงกว่า 3 ชั่วโมง นั่นคือขนาดของผลึกจะขยายตัวอย่างรวดเร็วในช่วงระยะเวลาการบ่มเริ่มต้นจนผลึกเกิดการขยายตัวชนกับผลึกอื่น ผลึกจะหยุดการขยายตัวและมีขนาดคงที่แม้ระยะเวลาการบ่มจะเพิ่มมากขึ้น (ภาพที่ 41) ซึ่งจะแตกต่างจากงานวิจัยของ Park *et al.* (2006) ที่พบว่า อุณหภูมิและระยะเวลาการบ่มที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้ขนาดของผลึกมีค่าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจากการทดลองจะสอดคล้องในเรื่องอุณหภูมิในการบ่มที่เพิ่มขึ้น แต่ระยะเวลาการบ่มที่เพิ่มขึ้น ขนาดของผลึกจะเพิ่มขึ้นในช่วงระยะเวลาการบ่มเริ่มต้นจนถึง ระยะเวลาการบ่ม 3 ชั่วโมงเท่านั้นที่ผลึกสามารถขยายตัวเพิ่มขึ้นได้ แต่เมื่อผลึกเกิดการขยายตัวอย่างสมบูรณ์จนชนกันกับผลึกอื่น ผลึกก็จะหยุดการขยายตัวในทิศทางที่ชนกับผลึกนั้นๆ และไม่เกิดการขยายตัวอีกแม้ระยะเวลาการบ่มจะเพิ่มขึ้น ในการทดลองของ Park *et al.* (2006) คาดว่าขนาดที่เพิ่มขึ้นเกิดจากการบ่มตัวอย่างที่ระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น เกิดจากการบ่มตัวอย่างในช่วงระยะเวลาที่ผลึกยังขยายตัวไม่สมบูรณ์ทำให้ขนาดของผลึกที่วัดได้มีขนาดที่เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาในการบ่ม



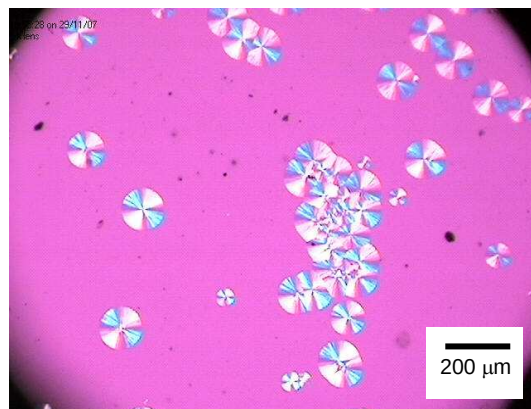
ภาพที่ 41 ผลของขนาดของสเฟียรูไลต์ ต่อระยะเวลาการปั๊มของพอลิแลคติกแอซิด ที่อุณหภูมิในการปั๊มคงที่ 130 องศาเซลเซียส

1.3.2 ผลการศึกษาระยะเวลาการปั๊มต่อปริมาณความเป็นผลึก

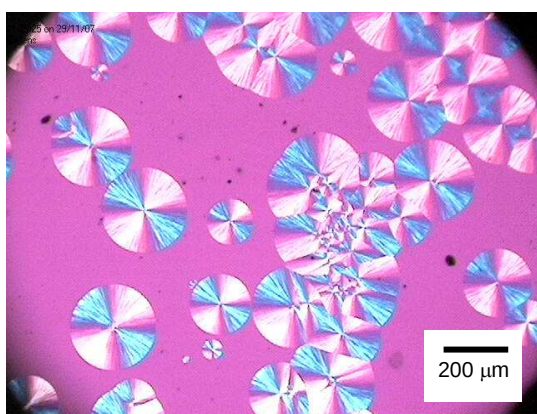
จากการทดลอง พบว่าเมื่อทำการปั๊ม พอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ที่อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น ผลึกมีปริมาณเพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาการปั๊มที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Park *et al.* (2006) ที่พบว่าปริมาณผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่อทำการปั๊มที่อุณหภูมิคงที่ 100 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาการปั๊มที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถเตรียมตัวอย่างพอลิแลคติกแอซิดได้ปริมาณสูงสุด ก็ร้อยละ 56 ภายในระยะเวลาการปั๊ม 24 ชั่วโมง ด้วยวิธีการปั๊มตัวอย่างด้วยความร้อนเพื่อให้เกิดผลึก ซึ่งในการทดลองนี้สามารถเตรียมตัวอย่างให้มีปริมาณผลึกได้มากที่สุดร้อยละ 55 ด้วยวิธีการปั๊มที่อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลาการปั๊ม 240 ชั่วโมง (ภาพที่ 43) การปั๊มตัวอย่างในระยะเวลาการปั๊มที่แตกต่างกัน จะทำให้ปริมาณผลึกที่ได้มีความแตกต่างกันตามระยะเวลาการปั๊มที่เพิ่มขึ้น (Yasuniwa *et al.*, 2006) โดยปริมาณผลึกจะมีอัตราการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ภายในระยะเวลาการปั๊มช่วงเริ่มต้น ที่ 5-10 นาที ซึ่งเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5 เป็นร้อยละ 30 ภายในระยะเวลาเพียง 5 นาที (ภาพที่ 44) หลังจากทีระยะเวลาการปั๊มนานกว่า 30 นาที ขึ้นไป อัตราการเพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึก จะลดลงอย่างช้าๆ และเริ่มเข้าสู่สภาวะคงที่หลังจากระยะเวลาการปั๊มนานมากขึ้น เนื่องจาก อัตราการเกิดผลึก



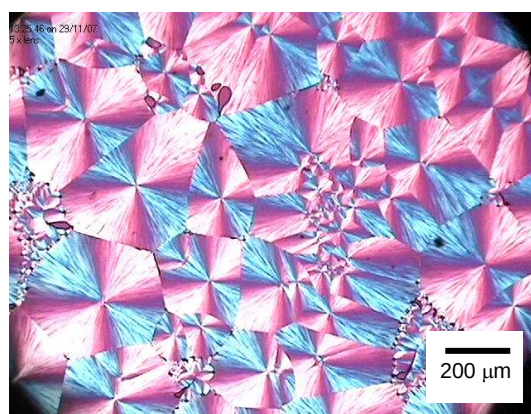
(ก)



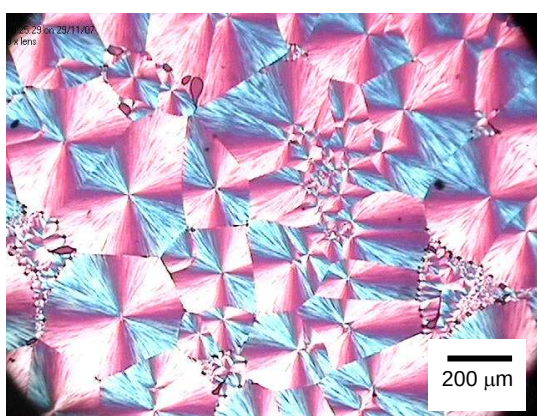
(ข)



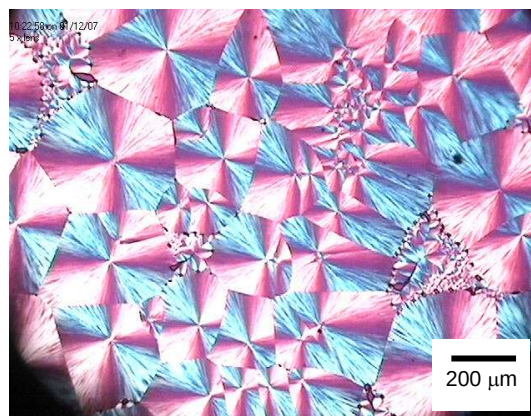
(ค)



(ง)

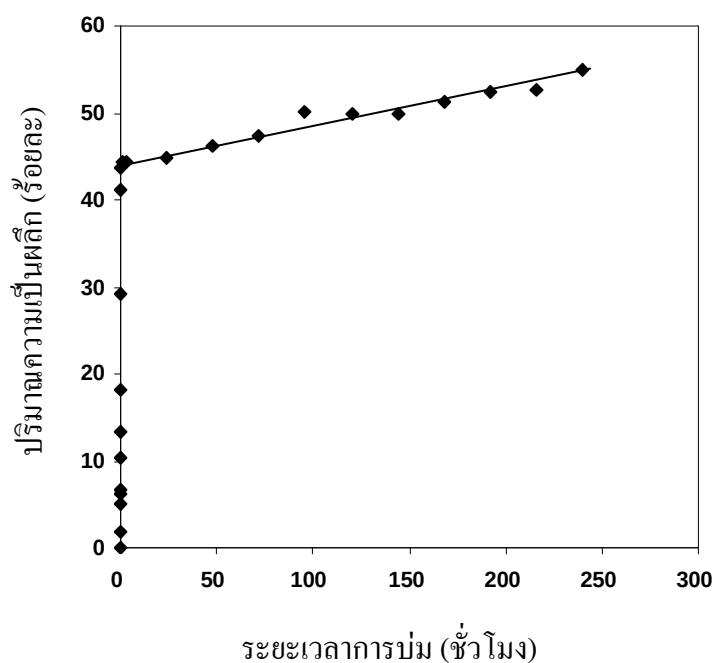


(จ)

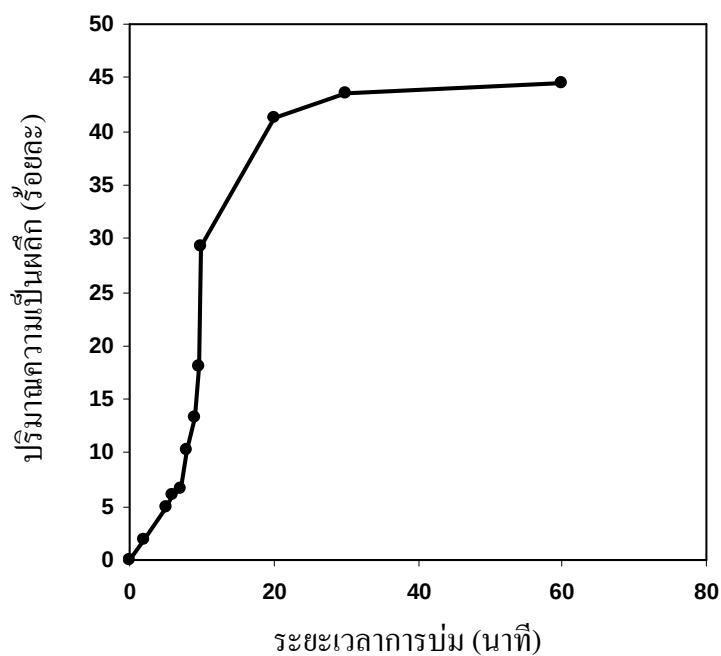


(ฉ)

ภาพที่ 42 ผลของขนาดของผลึกต่อระยะเวลาการบ่ม 10 นาที (ก) 30 นาที (ข) 1 ชั่วโมง (ค) 3 ชั่วโมง (ง) 8 ชั่วโมง (จ) และ 48 ชั่วโมง (ฉ) ของพอลิแลคติกแอซิด ที่อุณหภูมิการบ่มคงที่ 130 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 43 ผลของปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด ในระยะเวลาการบ่ม ที่แตกต่างกันที่ อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส

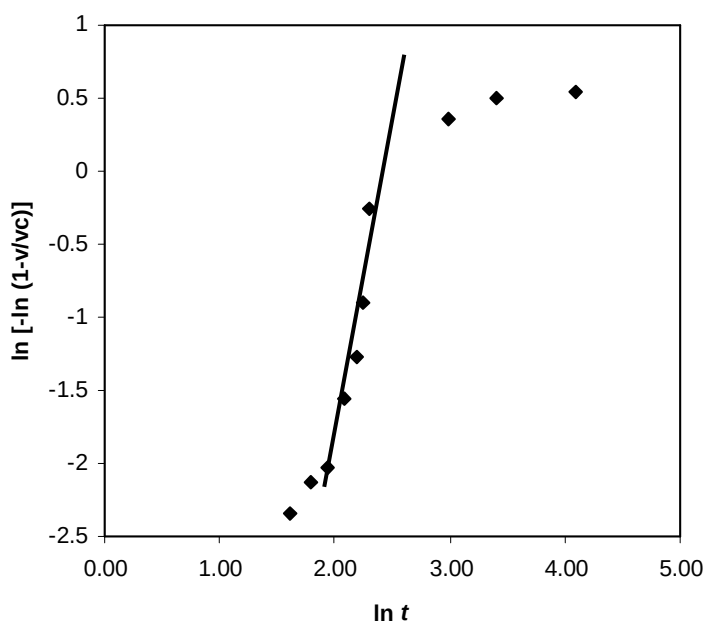


ภาพที่ 44 ผลของปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด ในระยะเวลาการบ่ม ที่แตกต่างกันที่ อุณหภูมิคงที่ 130 องศาเซลเซียส ในช่วงเริ่มต้น

ของ พอลิแลคติกแอซิด จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ในช่วงระยะเวลาการบ่มเริ่มต้น และจะเพิ่มขึ้นอีกเพียงเล็กน้อย หลังจากระยะเวลาการบ่มที่เพิ่มขึ้น (Park *et al.*, 2006) เมื่อทำการสร้างกราฟเปรียบเทียบ ลอการิทึม 2 ชั้น ของ $\ln(-\ln(1-v/v_c))$ และ $\ln t$ (ภาพที่ 45) สามารถคำนวณหาปริมาณผลึกได้จากสมการของ เอฟรามิ (สมการที่ 14) โดย v คือปริมาณผลึกที่วัดได้ v_c คือ ปริมาณผลึกสูงสุดที่ได้จากการทดลอง t คือระยะเวลาในการบ่มตัวอย่าง และ ความชันของกราฟที่ได้ แทนด้วยค่า K ในสมการของ เอฟรามิ โดยความชันของกราฟที่ได้ จากการทดลองคือ 3.73 มีค่าเป็นบวก คือมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น และมีความชันที่ค่อนข้างสูง แสดงให้เห็นถึงอัตราการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่างมีค่าสูง ที่อุณหภูมิการบ่มคงที่ 130 องศาเซลเซียส ทำให้พอลิแลคติกแอซิดตัวอย่างสามารถก่อตัวเป็นผลึกจนถึงปริมาณความเป็นผลึกสูงสุดได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งมีแนวโน้มที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Choudhury (2008) ที่ศึกษาปริมาณความเป็นผลึกของ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) และหาค่าความชันจากสมการของ เอฟรามิ พบว่า ค่าความชันที่ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของ อุณหภูมิในการบ่ม โดยเพิ่มจาก 2.06 ที่อุณหภูมิการบ่ม 116 องศาเซลเซียส ไปจนถึง 2.62 ที่อุณหภูมิการบ่ม 124 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิการบ่มที่สูงขึ้นจนใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการเกิดผลึกของ HDPE ทำให้อัตราการเกิดผลึกเพิ่มมากขึ้น ความชันของกราฟที่ได้จึงมีค่าเพิ่มขึ้น จากงานวิจัยของ Kong *et al.* (2001) ได้ทำการศึกษาถึงปริมาณความเป็นผลึกของ พอลิเอทิลีน ออกไซด์ (polyethylene oxide) พบว่าค่าความชันที่ได้จากสมการของ เอฟรามิ จะมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของ อัตราการแช่เย็น โดยจะลดลงจาก 5.3 ที่อัตราการแช่เย็น 5 องศาต่อนาที่ ไปจนถึง 4.0 ที่อัตราการแช่เย็น 40 องศาต่อนาที่ เนื่องจากอัตราการแช่เย็นที่ต่ำกว่า จะทำให้ตัวอย่างมีระยะเวลาในการเกิดผลึกมากขึ้น อัตราการเกิดผลึกจึงมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ผลึกก่อตัวได้อย่างรวดเร็ว ในอัตราการแช่เย็นที่ต่ำกว่า

$$\ln[-\ln(1-v/v_c)] = \ln K + n \ln t$$

สมการที่ 14



ภาพที่ 45 การเปรียบเทียบลอการิทึม 2 ชั้น ของ $\ln(-\ln(1-v/v_c))$ และ $\ln t$

1.4 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการบ่มต่อปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลคติกแอซิด

1.4.1 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการบ่ม 120 ชั่วโมงต่อปริมาณความเป็นผลึก

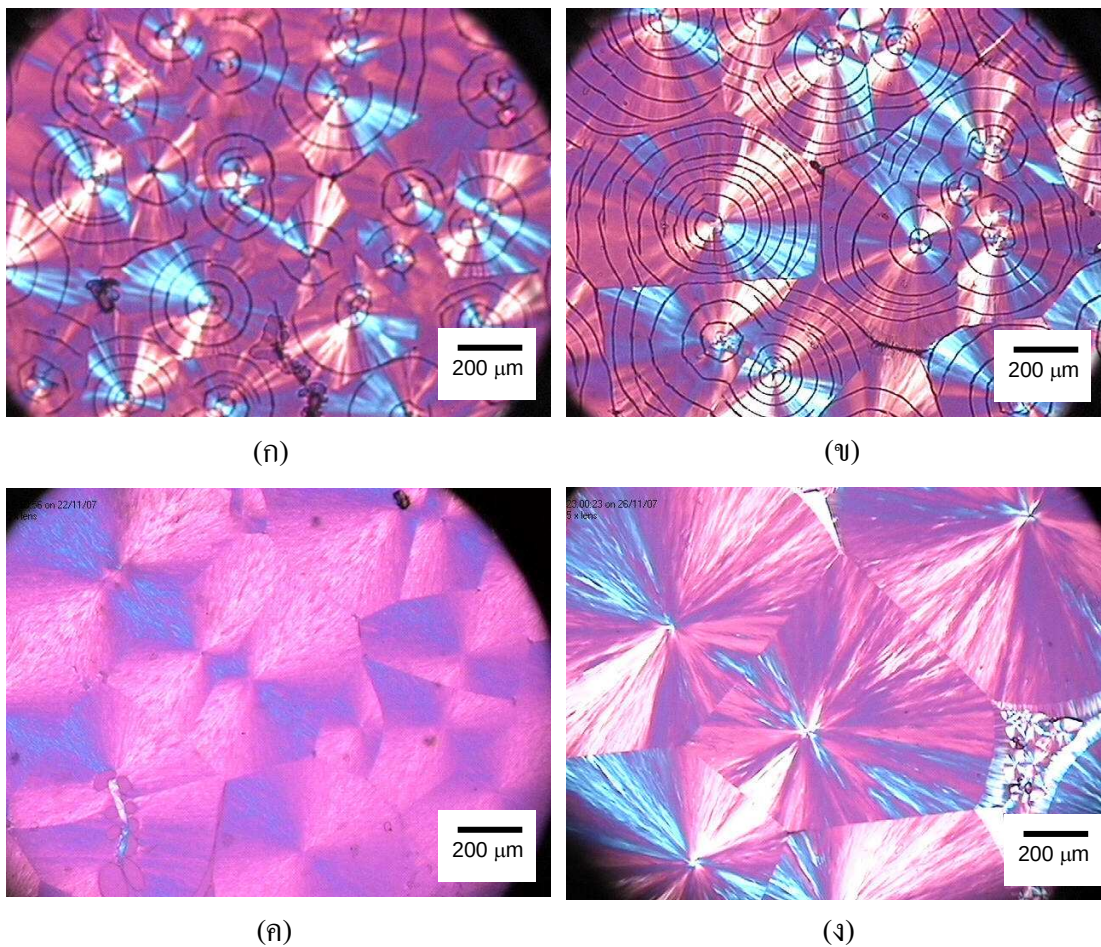
การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม ส่งผลกระทบต่อ ปริมาณ และความสมบูรณ์ของผลึก เมื่อทำการบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิ คงที่ 140 องศาเซลเซียส นาน 120 ชั่วโมง ตัวอย่างจะมีปริมาณผลึกร้อยละ 53.8 ในตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการบ่ม จาก 140 องศาเซลเซียส 72 ชั่วโมง 120 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง และ 100 องศาเซลเซียส 24 ชั่วโมง ตัวอย่างที่ได้มีปริมาณผลึกร้อยละ 55.0 (ตารางที่ 5) ซึ่งจะมากกว่าอุณหภูมิคงที่ 140 องศาเซลเซียส นาน 120 ชั่วโมง เพียงเล็กน้อย แต่ในทั้ง 2 ตัวอย่าง จะเกิดการแตกของผลึก (ภาพที่ 46 (ก) และ (ข)) อันเนื่องมาจากแรงดึงเครียด (strength) ที่เกิดจากการบ่มตัวอย่างที่นานเกินไป (Campbell, 2000) การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม จะส่งผลต่อการแตกของผลึกที่มากกว่า (ภาพที่ 46 (ข)) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่มจะทำให้เกิดแรงดึงเครียดที่มากกว่าการบ่มที่อุณหภูมิคงที่

1.4.2 ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาการบ่ม 5 ชั่วโมงต่อปริมาณความเป็นผลึก

จากการทดลองการบ่มตัวอย่างที่ระยะเวลา 120 ชั่วโมง ส่งผลให้ผลึกเกิดการแตกหัก ซึ่งเป็นปัญหาที่เกิดจากแรงดึงเครียดที่เพิ่มขึ้นระหว่างการบ่มตัวอย่างในระยะเวลาอันยาวนานและการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม จึงทำการแก้ปัญหาโดยการลดระยะเวลาการบ่มลงเหลือ 5 ชั่วโมง เพื่อลดแรงดึงเครียดที่เกิดขึ้น ผลการทดลองการบ่มที่ อุณหภูมิคงที่ 140 องศาเซลเซียส นาน 5 ชั่วโมง ได้ปริมาณผลึกร้อยละ 36.0 แต่ได้ผลึกที่มีความสมบูรณ์ ไม่เกิดการแตกหัก (ภาพที่ 46 (ค)) ตัวอย่างที่บ่ม ที่อุณหภูมิ 140 120 และ 100 องศาเซลเซียส นาน 3 1 และ 1 ชั่วโมง ตามลำดับ จะได้ปริมาณผลึกร้อยละ 54.4 และผลึกยังคงความสมบูรณ์ ไม่เกิดการแตกหัก (ภาพที่ 46 (ง)) การบ่มด้วยวิธีการนี้ จะมีประสิทธิภาพมากที่สุด โดยการบ่มที่ อุณหภูมิ 140 120 และ 100 องศาเซลเซียส นาน 3 1 และ 1 ชั่วโมง ตามลำดับ จะทำให้ได้ปริมาณผลึกที่สูง ผลึกมีความสมบูรณ์ และใช้ระยะเวลาในการบ่มที่สั้นกว่า การที่ผลึกมีปริมาณสูงกว่าการบ่มที่อุณหภูมิคงที่ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่มจะทำให้ผลึกสามารถเกิดเป็นผลึกขนาดที่เล็กลง ต่อจากผลึกเดิม ทำให้ปริมาณผลึกที่ได้เพิ่มมากขึ้น และสามารถแก้ปัญหาการแตกหักของผลึกอันเนื่องมาจากแรงดึงเครียดที่เพิ่มขึ้นจากการบ่มตัวอย่างในระยะเวลาอันยาวนาน เนื่องจากใช้ระยะเวลาในการบ่มที่ไม่นานมากแรงดึงเครียดจึงต่ำกว่า ดังนั้นการบ่มด้วยวิธีนี้จะสามารถลดระยะเวลาในการบ่มเพื่อให้ได้ปริมาณ ผลึกสูงสุดที่สามารถทำได้ คือประมาณร้อยละ 55 โดยยังคงความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ ไม่เกิดการแตกหักของผลึก ซึ่งสามารถแก้ปัญหาการแตกหักของผลึกที่ระยะเวลาการบ่มนาน 120 ชั่วโมงได้

ตารางที่ 5 ผลของปริมาณความเป็นผลึกที่ได้จากการบ่มด้วยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม ของพอลิแลคติกแอซิด

อุณหภูมิในการบ่ม	ระยะเวลาบ่ม (ชั่วโมง)	ปริมาณความเป็นผลึก (ร้อยละ)
140	120	53.8
140-120-100	72-24-24	55.0
140	5	36.0
140-120-100	3-1-1	54.4



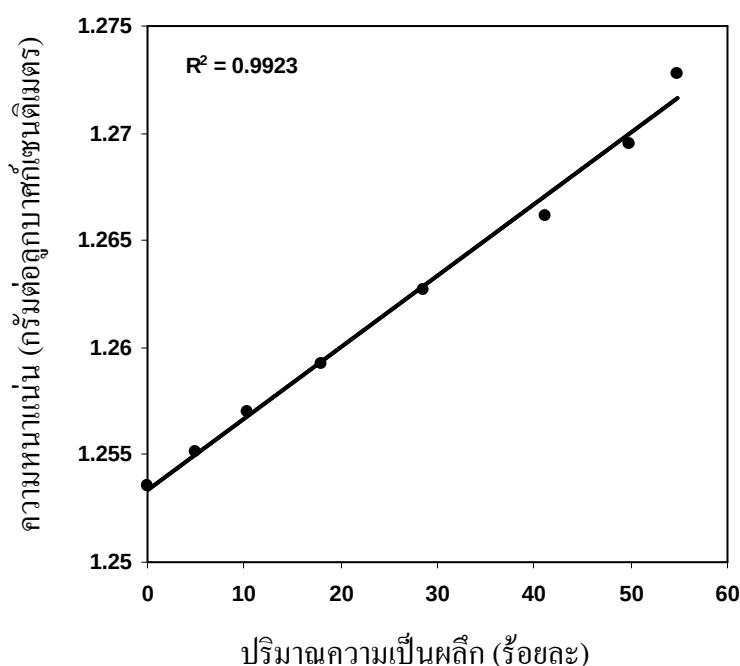
ภาพที่ 46 ผลของผลึกที่ได้จากการบ่มด้วยวิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส 5 วัน (ก) ที่อุณหภูมิ 140 120 และ 100 องศาเซลเซียส 3 1 และ 1 วัน ตามลำดับ (ข) ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง (ค) และ ที่อุณหภูมิ 140 120 และ 100 องศาเซลเซียส 3 1 และ 1 ชั่วโมง ตามลำดับ (ง)

2. ผลการศึกษาผลของปริมาณความเป็นผลึกต่อความหนาแน่น และปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ของพอลิแลคติกแอซิด

2.1 ผลการศึกษาปริมาณความเป็นผลึกต่อความหนาแน่น

เมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณความเป็นผลึก ที่เพิ่มขึ้น กับความหนาแน่นที่อุณหภูมิ คงที่ 25 องศาเซลเซียส ความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้น โดยมีความสัมพันธ์เป็นแนวเส้นตรง ซึ่งสอดคล้อง กับผลการทดลองของ Miyata and Masuko (1997) ที่มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามเอทาลปีที่วัดได้

ซึ่งจะเพิ่มตามอัตราการลดลงของการแช่เย็น ซึ่งส่งผลโดยตรงกับปริมาณผลึกในตัวอย่าง เมื่ออัตราการแช่เย็น ที่ลดลงทำให้ตัวอย่างมีช่วงระยะเวลาที่กว้างมากขึ้นในการเกิดผลึก ทำให้ตัวอย่างสามารถเกิดผลึกได้มากกว่าอัตราการแช่เย็นที่เร็วกว่า โดยจะเพิ่มขึ้นจาก 1.255 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ปริมาณผลึกต่ำสุด เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความหนาแน่นมาตรฐานของ Miyata and Masuko (1997) ในตัวอย่างที่เป็น อสังฐานโดยสมบูรณ์จะมีความหนาแน่น 1.256 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และตัวอย่างที่เป็นผลึกโดยสมบูรณ์จะมีความหนาแน่น 1.285 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งจากการทดลองตัวอย่างที่มีผลึกต่ำสุดจะมีความหนาแน่น 1.255 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เป็นค่าที่ใกล้เคียงกับมาตรฐาน และเพิ่มขึ้นไปจนถึง 1.272 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ปริมาณผลึกเท่ากับร้อยละ 55 ซึ่งเป็นปริมาณสูงสุดที่สามารถสร้างขึ้นได้ โดยการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่น จะมีแนวโน้มของการเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรง ตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึก (ภาพที่ 47)



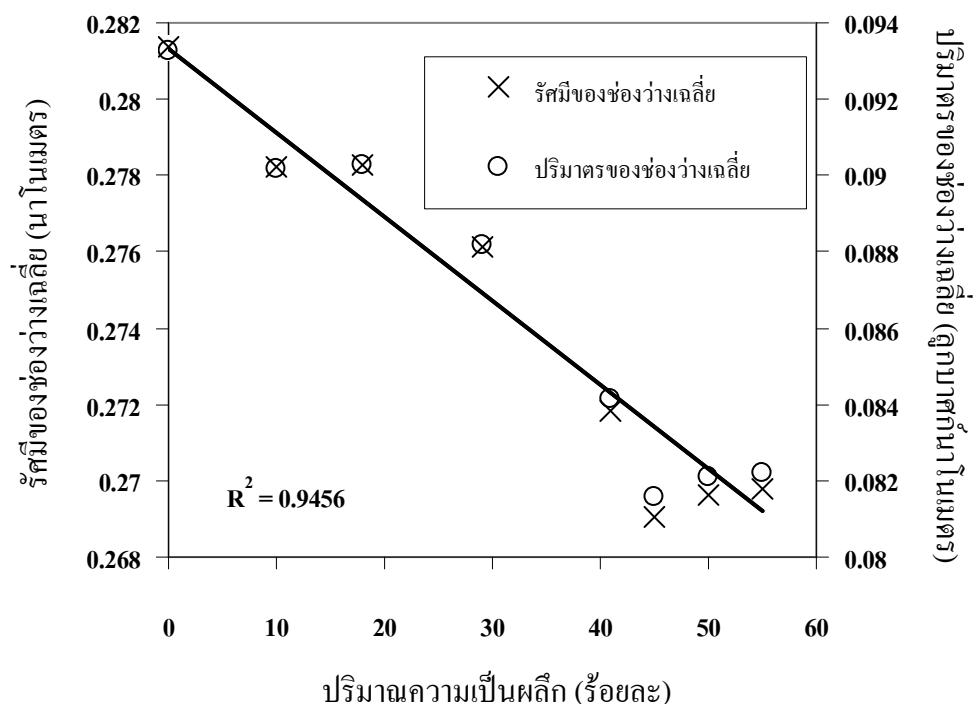
ภาพที่ 47 ผลของความหนาแน่นต่อปริมาณความเป็นผลึก ของพอลิเอทิลีนเอชดี

ผลจากการทดลองจะแตกต่างจากงานวิจัยของ Hosomi (2006) ที่มีความหนาแน่น ลดลงเมื่อปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 50 แต่เมื่อปริมาณผลึกที่สูงกว่าร้อยละ 50 ความหนาแน่นกลับเพิ่มขึ้น เนื่องจากในการทดลองของ Hosomi (2006) สามารถเตรียมตัวอย่างที่มี

ปริมาณผลึกได้มากถึงร้อยละ 82 ซึ่งเป็นวิธีการในการเตรียมตัวอย่างที่มีความแตกต่างกับการทดลองนี้ ทำให้ผลึก และ ออสันฐาน มีความแตกต่างกัน ส่งผลต่อความหนาแน่นของตัวอย่างที่ได้มีความแตกต่างกัน ในพอลิแลคติกแอซิด ผลึก และ ออสันฐานมีความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกัน (Miyata and Masuko, 1997) การเพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึก จะส่งผลกระทบต่อค่าความหนาแน่นของตัวอย่าง เมื่อปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นส่วนของ ออสันฐานจะลดลง ทำให้ความหนาแน่นของตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้น ตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึก เป็นแนวเส้นตรง

2.2 ผลการศึกษาปริมาณความเป็นผลึกต่อปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่

ขนาดของปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่มีความสัมพันธ์กับปริมาณผลึกที่เกิดขึ้น จากการทดลอง ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลาง และปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่จะมีแนวโน้มที่ลดลงเป็นแนวเส้นตรง ตามเพิ่มขึ้นของผลึก ภายใน พอลิแลคติกแอซิด โดย เส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย ของปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ จะลดลงจาก 0.281 - 0.270 นาโนเมตร ในตัวอย่างที่มีผลึกร้อยละ 2 - 55 ตามลำดับ และมีแนวโน้มการลดลงเป็นเส้นตรง ซึ่งจะสัมพันธ์กัน ขนาดของปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ จะลดลงจาก 0.093 - 0.081 ลูกบาศก์นาโนเมตร ในตัวอย่างที่มีผลึกร้อยละ 2 - 55 ตามลำดับ (ภาพที่ 48) ซึ่งผลการทดลอง จะแตกต่างจากงานวิจัยของ Hosomi (2006) ที่มีปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นจนถึงร้อยละ 50 แต่เมื่อปริมาณผลึกที่สูงกว่าร้อยละ 50 ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่กลับลดลง เนื่องจากการทดลองของ Hosomi (2006) สามารถเตรียมตัวอย่างที่มีปริมาณผลึกได้มากถึงร้อยละ 82 ซึ่งมีวิธีการในการเตรียมตัวอย่างที่แตกต่างกัน ทำให้ผลึก ออสันฐาน และปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่มีความแตกต่างกัน การเพิ่มขึ้นของผลึก จะทำให้ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ในส่วนของออสันฐาน ถูกแทนที่ด้วยผลึกที่เกิดจากการบ่มตัวอย่างในอุณหภูมิที่ก่อให้เกิดผลึก ทำให้ขนาดและปริมาตร ของปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่เล็กลง ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อความแข็งแรง และความสามารถในการป้องกัน ไขมันและก๊าซ ของพอลิแลคติกแอซิด (Garlotta, 2002) ขนาดของปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ที่เล็กลงทำให้ การซึมผ่านของไขมันและก๊าซ ที่จะผ่านทางปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ทำได้ยากขึ้น ทำให้ตัวอย่างพอลิแลคติกแอซิด มีความสามารถในการต้านทาน ไขมันและก๊าซ ได้ดีขึ้น (Hosomi, 2006)



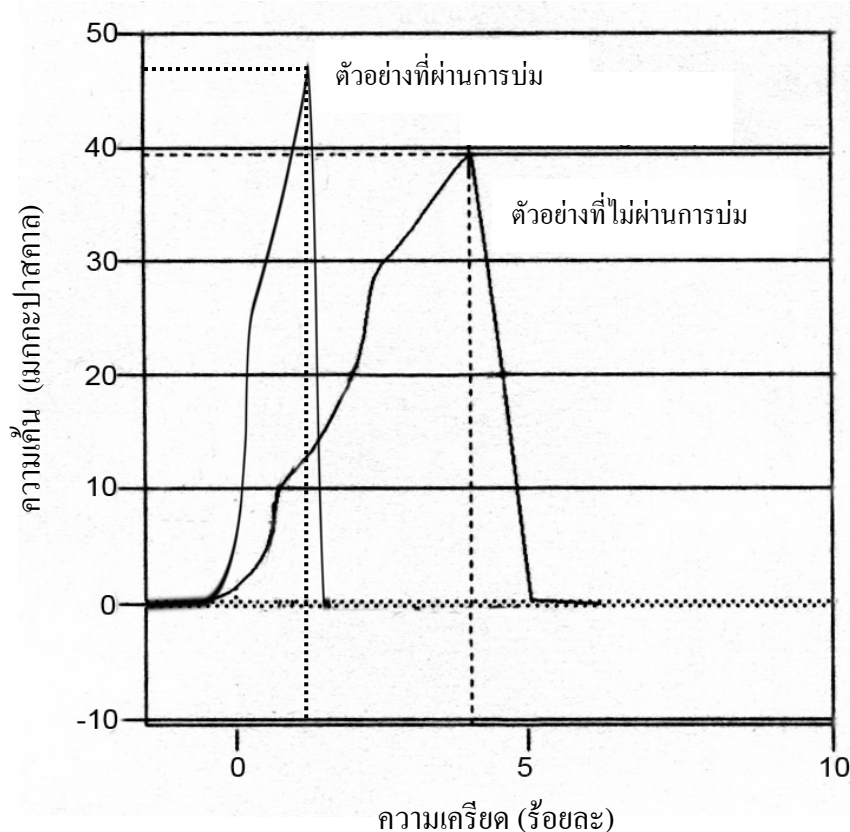
ภาพที่ 48 ผลของปริมาณความเป็นผลึกต่อปริมาตรและรัศมีของช่องว่าง

3. ผลการศึกษาสมบัติบางประการของพอลิแลคติกแอซิด

3.1 ผลการศึกษาสมบัติเชิงกล

จากการทดลองพบว่า การบ่มตัวอย่างโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม ที่อุณหภูมิ 140 120 และ 100 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 3 1 และ 1 ชั่วโมงตามลำดับ ทำให้สามารถลดระยะเวลาการบ่มตัวอย่างเพื่อให้ได้ตัวอย่างที่มีปริมาณผลึกสูงสุดคือประมาณร้อยละ 55 และผลึกยังคงความสมบูรณ์ไม่เกิดการแตกหัก จึงทำการเตรียมตัวอย่าง เป็นแผ่นฟิล์มหนา 40 ± 5 ไมโครเมตร ปริมาณความเป็นผลึกที่ได้จากการเตรียมตัวอย่างคือร้อยละ 54.2 และในตัวอย่างที่ไม่ผ่านการบ่ม ปริมาณความเป็นผลึกที่ได้คือร้อยละ 8.1 เนื่องจากวิธีการเตรียมตัวอย่าง เป็นวิธีการละลายด้วยตัวทำละลาย ทำให้ช่วงระหว่างการระเหยตัวทำละลายออก โครงสร้างสามารถเกิดผลึกได้ เมื่อทำการทดสอบแรงดึง ในตัวอย่างที่ผ่านการบ่มและไม่ผ่านการบ่ม พบว่า ตัวอย่างที่ผ่านการบ่ม มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงขาด ที่สูงกว่าตัวอย่างที่ไม่ผ่านการบ่ม และมีความมากกว่า ค่าอ้างอิงของความต้านทานต่อแรงดึงขาดของ พอลิแลคติกแอซิดที่เป็นอสัณฐานมีค่า 31 เมกะปาสกาล

(Galeski, 2003) แต่ตัวอย่างจะมีค่าการยืดตัว (elongation) ที่ต่ำกว่า (ภาพที่ 49) เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Khurma *et al.* (2005) ตัวอย่างพอลิแลคติกแอซิดที่มีความเป็นผลึก 40.70 จะมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงขาดเพียง 27 เมกกะปาสคาลซึ่งต่ำกว่า ค่าความต้านทานต่อแรงดึงขาดที่ได้จากการทดลองอย่างมาก เนื่องจากผลึกที่เกิดขึ้นภายในตัวอย่าง ทำให้ตัวอย่างมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น (Tsuji and Sumida *et al.*, 2000) แต่ตัวอย่างจะมีความแข็งแรงสูง เนื่องจากผลึกที่อยู่ภายในตัวอย่างมีปริมาณมากและเป็นผลึกขนาดใหญ่ซึ่งสามารถแตกหักได้ง่ายกว่าผลึกขนาดเล็ก ทำให้วัสดุมีความแข็งแรงแต่เปราะแตกหักได้ง่าย (Galeski, 2003) จึงมีความยืดหยุ่นที่ต่ำกว่าตัวอย่างที่เกิดผลึกที่ต่ำกว่าสังเกตจากค่าการยืดตัว ที่เพิ่มขึ้นเพียงร้อยละ 2.17 แต่ตัวอย่างที่เกิดผลึกต่ำกว่าจะยืดตัวได้ร้อยละ 3.87 แสดงให้เห็นว่า แสดงให้เห็นว่าตัวอย่างที่ผ่านการบ่มเพื่อให้เกิดผลึกในปริมาณมากที่สุดที่สามารถทำได้ ที่ ประมวลร้อยละ 55 สามารถ มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงขาดที่เพิ่มขึ้น แต่มีความยืดหยุ่นต่ำ อันเนื่องจากผลึกที่เกิดขึ้นจำนวนมาก แต่ยังคงเป็นผลึกขนาดใหญ่



ภาพที่ 49 ผลการทดสอบแรงดึงระหว่างพอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านการบ่มและไม่ผ่านการบ่ม

3.2 ผลการศึกษาสมบัติเชิงแสง

ผลการทดสอบค่าอัตราการส่องผ่านของแสงของฟิล์มพอลิเอทิลีนความหนา 40 ± 5 ไมโครเมตร ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ได้ค่าความโปร่งแสง 40.72 ต่อมิลลิเมตร เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Han and Floros (1997) ในฟิล์มโพลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene, LDPE) ที่ไม่ผ่านการผสมสารเติมแต่ง ได้ค่าลอการิทึมของร้อยละของการส่องผ่านฟิล์มของแสงที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร 41.30 ต่อมิลลิเมตร เห็นได้ว่า ฟิล์มพอลิเอทิลีนที่ผ่านการบ่มเพื่อให้เกิดผลึกที่ประมาณร้อยละ 55 มีความยังคงมีค่าความโปร่งแสงที่ค่อนข้างมาก ซึ่งใกล้เคียงกับฟิล์ม LDPE ที่ไม่ผ่านกระบวนการเกิดผลึก

3.3 ผลการศึกษาสมบัติเชิงการป้องกันการซึมผ่าน

การทดสอบคุณสมบัติในการซึมผ่านเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่ผ่านการบ่ม พบว่าตัวอย่างที่ผ่านการบ่มโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม มีความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำและออกซิเจน ต่ำกว่าตัวอย่างที่ไม่ผ่านการบ่ม และพอลิเอทิลีนของบริษัท Treofan ประเทศเยอรมันความหนา 40 ไมโครเมตร ดังแสดงในตารางที่ 6 เนื่องจากผลึกที่เกิดขึ้นภายในตัวอย่างระหว่างการบ่ม เข้าแทนที่ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ทำให้ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่มีขนาดที่เล็กลง (Hosomi, 2006) ไอน้ำและออกซิเจนจึงเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างได้ยากกว่าตัวอย่างที่มีผลึกที่ต่ำกว่าซึ่งจะมีปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ที่สูง แต่ปริมาณอัตราการซึมผ่านของไอน้ำและออกซิเจน ยังเห็นความแตกต่างได้ไม่ชัดเจน เนื่องจากอัตราการซึมผ่านของไอน้ำและออกซิเจนยังคงมีค่าใกล้เคียงกันในตัวอย่างที่มีปริมาณความเป็นผลึกที่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าผลึกที่เกิดขึ้นยังไม่สามารถช่วยเพิ่มอัตราการป้องกันการซึมผ่านของไอน้ำและออกซิเจน จนเห็นความแตกต่างได้ชัดเจน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lin *et al.* (2002) ที่ศึกษาถึง อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนใน พอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลต ความหนา 200 ไมโครเมตรที่มีปริมาณความเป็นผลึกที่แตกต่างกัน โดยตัวอย่างที่เป็น อดัณฐานจะมีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจน 20 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อตารางเมตรต่อวัน และลดลงในตัวอย่างที่มีความเป็นผลึกร้อยละ 26 ที่มีอัตราการซึมผ่านของออกซิเจน 13 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อตารางเมตรต่อวัน Shah *et al.* (2008) ได้ศึกษาถึงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำใน LDPE และ พอลิพรอพิลีน (polypropylene, PP) เทียบกับความหนาแน่นของตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึกโดยวิธีการบ่มตัวอย่าง ฟิล์ม LDPE ความหนา 50 ไมโครเมตร จะมีอัตราการลดลงของอัตราการซึมผ่านของไอน้ำจากการเพิ่มขึ้นของ

ความหนาแน่นจาก 51.36 กรัมต่อตารางเมตรต่อวันที่ความหนาแน่น 0.9015 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (ความเป็นผลึกร้อยละ 35.5) ไปจนถึง 20.37 กรัมต่อตารางเมตรต่อวันที่ความหนาแน่น 0.9209 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (ความเป็นผลึกร้อยละ 48.3) ใน PP ความหนา 50 ไมโครเมตร จะมีอัตราการลดลงของอัตราการซึมผ่านของไอน้ำจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นจาก 4.56 กรัมต่อตารางเมตรต่อวันที่ความหนาแน่น 0.8978 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (ความเป็นผลึกร้อยละ 49.5) ไปจนถึง 2.33 กรัมต่อตารางเมตรต่อวันที่ความหนาแน่น 0.9013 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (ความเป็นผลึกร้อยละ 53.4) เนื่องจากความหนาแน่นของตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นเกิดจากปริมาณความเป็นผลึกของตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำมีค่าลดลง แต่อัตราการซึมผ่านของไอน้ำในตัวอย่างที่มีปริมาณความเป็นผลึกที่แตกต่างกันยังมีค่าที่แตกต่างกันไม่ชัดเจนเมื่อเทียบกับอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ ในพอลิเมอร์ที่ต่างชนิดกัน (Shah *et al.*, 2008)

ตารางที่ 6 ผลของอัตราการซึมผ่านไอน้ำ และออกซิเจน ของพอลิแลคติกแอซิด

ตัวอย่าง	ปริมาณความเป็นผลึก	อัตราการซึมผ่านไอน้ำ (กรัมต่อตารางเมตรต่อวัน)	อัตราการซึมผ่านออกซิเจน (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ ตารางเมตรต่อวัน)
ผ่านการบ่ม	54.22	38.82	322
ไม่ผ่านการบ่ม	8.14	46.12	395
PLA Treofan	37.00	45.00 ^a	380 ^b

หมายเหตุ : ^a หมายถึงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำที่มีค่าเบี่ยงเบนร้อยละ 10

^b หมายถึงอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนที่มีค่าเบี่ยงเบนร้อยละ 10

ผลการทดลองฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านกระบวนการเกิดผลึกที่ปริมาณความเป็นผลึกประมาณร้อยละ 55 สามารถเพิ่มความแข็งแรง และความสามารถในการป้องกันการซึมผ่านของไอน้ำ และออกซิเจน เมื่อเปรียบเทียบกับค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ และออกซิเจนของ บรรจุภัณฑ์ฟิล์มที่ใช้บรรจุอาหารแต่ละชนิด (ตารางที่ 3) ฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านกระบวนการเกิดผลึกยังคงมีค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ และออกซิเจนที่ต่ำกว่าความต้องการในการบรรจุผักและผลไม้ที่มีการหายใจตลอดเวลา ภาชนะบรรจุที่ใช้ในการบรรจุ จึงควรมีค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ และออกซิเจน สูงประมาณ 80-180 กรัมต่อตารางเมตรต่อวัน และ 9,000-20,000 ลูกบาศก์

เช่นเดียวกับตารางเมตรต่อวัน ตามลำดับ แต่ฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านกระบวนการเกิดผลึกยังมีค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ และออกซิเจนที่สูงกว่าความต้องการในการบรรจุขนมขบเคี้ยวอาหารแห้ง และ เนื้อสด จึงไม่เหมาะสมที่จะนำไปบรรจุแบบฟิล์มชั้นเดียว ซึ่งอาจนำไปประกบกับฟิล์มอื่น เพื่อเพิ่มความสามารถในการป้องกันการซึมผ่าน อย่างไรก็ตามฟิล์ม พอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านกระบวนการเกิดผลึก สามารถใช้ในการบรรจุแบบฟิล์มชั้นเดียวกับ เบเกอร์รี่ ที่มีความต้องการค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ และออกซิเจน ที่ใกล้เคียงกัน ในอาหารแช่แข็งถึงแม้จะมีความต้องการค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ และออกซิเจน ที่ใกล้เคียงกับฟิล์มที่ได้จากการทดลอง แต่การแช่แข็งต้องใช้อุณหภูมิที่ต่ำถึง -18 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่า T_g ของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดอย่างมาก ทำให้ฟิล์มมีคุณสมบัติที่แข็งและเปราะ จึงไม่เหมาะสมในการนำมาบรรจุอาหารแช่แข็ง และด้วยโปร่งแสงของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดที่ผ่านกระบวนการเกิดผลึกยังคงมีค่าใกล้เคียงกับฟิล์ม LDPE ที่ไม่ผ่านกระบวนการเกิดผลึกทำให้สามารถมองเห็นตัวผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอยู่ภายในได้

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในการบ่มตัวอย่าง ส่งผลให้ขนาดของผลึกในพอลิแลคติกแอซิด มีขนาดเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการบ่ม เนื่องจากอุณหภูมิการบ่มที่สูงจะมี ค่าอัตราการเติบโตที่สูง ทำให้ผลึกสามารถขยายตัวได้อย่างรวดเร็ว การบ่มตัวอย่างในอุณหภูมิที่สูงขึ้น ผลึกจึงมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ส่งผลถึงพลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลวผลึกที่มากขึ้น ทำให้อุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแลคติกแอซิดหลังการบ่ม เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการบ่ม แต่จะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการบ่มเข้าใกล้อุณหภูมิในการหลอมเหลวของพอลิแลคติกแอซิดตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึกจะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิในการบ่ม 140 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นสถานะที่มีอัตราการเกิดนิวเคลียสและอัตราการเติบโตที่เหมาะสม ทำให้เกิดผลึกได้อย่างรวดเร็ว

การเพิ่มความดันระหว่างการบ่มตัวอย่าง ทำให้ผลึกมีขนาดที่เล็กลงตามการเพิ่มขึ้นของความดัน เนื่องจากความดันที่เพิ่มขึ้นจะบีบอัดให้สายโซ่ของพอลิแลคติกแอซิดเคลื่อนที่ได้ลำบาก ทำให้ไม่สามารถเกิดเป็นผลึกขนาดใหญ่ได้ จึงเกิดเป็นผลึกขนาดเล็กจำนวนมาก แต่การเพิ่มขึ้นของความดัน จะเป็นอุปสรรคในการเพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึก ทำให้ผลึกที่ได้จากการเพิ่มความดันมีค่าลดลง

การบ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิคงที่ในระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น ทำให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นในช่วงระยะเวลาการบ่มเริ่มต้นเท่านั้น แต่เมื่อผลึกขยายตัวชนกับผลึกข้างเคียง ผลึกจะหยุดการขยายตัว ถึงแม้จะเพิ่มระยะเวลาการบ่มนานขึ้น และระยะเวลาในการบ่มที่เพิ่มขึ้นทำให้พอลิแลคติกแอซิดสามารถเกิดผลึกได้อย่างรวดเร็วและมีปริมาณความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงระยะเวลาเริ่มต้นของการเกิดผลึก ที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียส และจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนเกือบคงที่และได้ผลึกสูงสุดประมาณร้อยละ 55 ซึ่งสามารถสร้างกราฟลอการิทึม 2 ชั้น เพื่อคำนวณหาปริมาณผลึกได้จากการสมการของ เอฟรามิ ซึ่งค่าความชันที่ได้จะบ่งบอกถึงอัตราเร็วในการเพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึก

ในการบ่มตัวอย่างที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม ผลึกจะสามารถเพิ่มปริมาณได้อย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับระยะเวลาในการบ่มที่อุณหภูมิคงที่ จนมีปริมาณผลึกใกล้เคียงกับปริมาณสูงสุดที่สามารถทำได้ด้วยวิธีการบ่ม แต่การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม จะทำให้เกิดแรงดึงเครียด ที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการแตกของผลึก ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่มจึงควรทำในระยะเวลาไม่ยาวนานมาก เพื่อให้ผลึกที่ได้ไม่แตกหัก และมีการเกิดของผลึกในปริมาณมาก วิธีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม จึงเป็นวิธีที่ช่วยลดระยะเวลาในการบ่ม เพื่อให้ได้ปริมาณผลึกสูงสุด และยังคงความสมบูรณ์ของผลึก ไม่เกิดการแตกหักของผลึก

การเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกทำให้ ความหนาแน่นของพอลิแลคติกแอซิด มีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีแนวโน้มของการเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรง การเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกทำให้ส่วนที่เป็นอสัณฐานลดลง และถูกแทนที่ด้วยผลึก ที่เกิดจากการบ่มตัวอย่าง ทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณความเป็นผลึก ในทางตรงกันข้าม การเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกจะทำให้ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ มีค่าลดลง ทั้งความกว้าง และขนาดของปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ผลึกที่เกิดขึ้นจะเข้าแทนที่ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ ทำให้มีพื้นที่ว่างลดลง ซึ่งส่งผลกระทบต่อความสามารถในการด้านการซึมผ่านที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากไอน้ำและอากาศไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านทางปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ที่มีขนาดที่เล็กลงได้

การบ่มตัวอย่างโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม ที่อุณหภูมิ 140 120 และ 100 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 3 1 และ 1 ชั่วโมงตามลำดับ เป็นวิธีการเตรียมตัวอย่างเพื่อให้ได้ปริมาณผลึกสูงสุด ได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยสามารถเตรียมได้ถึงประมาณร้อยละ 55 ภายในระยะเวลาการบ่มที่สั้นลง โดยปริมาณผลึกที่ได้สามารถเพิ่มความแข็งแรงและความสามารถในการป้องกันอัตราการซึมผ่านไอน้ำและก๊าซออกซิเจนของพอลิแลคติกแอซิดได้มากขึ้น และยังคงมีความโปร่งแสงที่ค่อนข้างมาก ซึ่งใกล้เคียงกับฟิล์ม LDPE ที่ไม่ผ่านกระบวนการเกิดผลึก ฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดที่ได้จากการทดลอง มีความเหมาะสมที่จะนำไปบรรจุผลิตภัณฑ์อาหารจำพวก เบเกอรี่ แบบฟิล์มชั้นเดียว แต่หากต้องการความสามารถในการป้องกันที่เพิ่มมากขึ้น อาจนำไปประกอบเป็นฟิล์มหลายชั้น และต้องคำนึงถึงอุณหภูมิในการเก็บผลิตภัณฑ์ เพราะพอลิแลคติกแอซิด มี T_g ที่ค่อนข้างสูง หากนำไปใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ จะทำให้พอลิแลคติกแอซิดเกิดการแตกหักได้ง่าย

ข้อเสนอแนะ

ในพอลิแลคติกแอซิด ผลึกสามารถเกิดได้ 2 รูปแบบคือ อัลฟา และเบตา ความหนาแน่นของทั้ง 2 รูปแบบ อาจมีความแตกต่างกัน หากสามารถเตรียมตัวอย่างที่มีรูปแบบของผลึกแบบเดียวได้ จะสามารถหาความหนาแน่นในแต่ละรูปแบบ ซึ่งหากความหนาแน่นของทั้ง 2 รูปแบบมีความแตกต่างกัน ถึงแม้ผลึกจะมีปริมาณเท่ากัน ความหนาแน่นของตัวอย่างอาจมีความแตกต่างกันได้ ในการทดลองการบ่มตัวอย่างที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างการบ่ม ถึงแม้ผลึกที่ได้จะมีความสมบูรณ์ และได้ผลึกในปริมาณมาก แต่ขนาดของผลึกยังมีขนาดใหญ่ ทำให้ตัวอย่างมีความแข็งตึง มีค่าการดึงยึดที่ต่ำ ซึ่งอาจสามารถลดขนาดของผลึกลงได้ด้วยการ บ่มตัวอย่างที่อุณหภูมิที่ต่ำลง การเติมสารช่วยในการก่อนิวเคลียส หรือการเพิ่มความดันระหว่างการบ่มเพื่อให้ผลึกที่ได้มีขนาดเล็กลง

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- เกรียงไกร ชูเดช. 2550. **DSC กับ Tzero เทคโนโลยี**. เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์. แหล่งที่มา: <http://www.sithiphorn.com/newweb/newsletter/18-5-2005-1116391425.pdf>, 18 มกราคม 2551.
- ชลธิชา นุ่มหอม. 2538. **พอลิเมอร์**. พิมพ์ครั้งที่ 1. พรสิริการพิมพ์, กรุงเทพฯ.
- ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์. 2537. **เคมีพอลิเมอร์พื้นฐาน**. พิมพ์ครั้งที่ 1. สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, กรุงเทพฯ.
- จิตติพร, 2550. การศึกษาเปรียบเทียบผลการทดลองและผลการจำลองจลนพลศาสตร์การตกผลึกและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์: กรณีศึกษาผลของปริมาณสารก่อนิวเคลียสที่มีต่อการตกผลึกของพอลิแลคติกแอซิด, น. 1-2. ใน รายงานการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 17. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย. 2551. **สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์**. พอลิเมอร์ ฟิสิกส์. แหล่งที่มา: <http://chemw.sc.mahidol.ac.th/html/sctam/ch3.pdf>, 18 มกราคม 2551.
- ปัญญา ธนบุญสมบัติ. 2544. **การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดีฟแฟรกชัน**. พิมพ์ครั้งที่ 1. โรงพิมพ์สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), กรุงเทพฯ.
- สมศักดิ์ วรรณกุลชัย. 2542. สมบัติทางความร้อน สัณฐานวิทยา และการดูดซับน้ำ. **วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง** 9(2): 18-19.
- Campbell, D. 2000. **Polymer characterization: Physical techniques**. 2nd edition. The Florida State University, Tallahassee, Florida.
- Cartier, L., T. Okihara, Y. Ikadab, H. Tsujic, J. Puiggali and B. Lotz. 2000. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. **Polymer** 41: 8909–8919.

- Chen, C.C., J.Y. Chueh, H. Tseng, H.M. Huang and S.Y. Lee. 2003. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. **Biomaterials**. 24: 1167–1173.
- Chen, X., G. Hou, Y. Chen, K. Yang, Y. Dong and H. Zhou. 2007. Effect of molecular weight on crystallization, melting behavior and morphology of poly(trimethylene terephthalate) **Polymer Testing**. 26: 144-153.
- Choi, S., K. Lee and H. Kim. 2005. Preparation of poly(L-lactic acid) nano- and micro-particles using supercritical antisolvent. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. 38: 571-577.
- Choudhury, A. 2008. Isothermal crystallization and mechanical behavior of ionomer treated sisal/HDPE composites. **Materials Science and Engineering**. In press, doi:10.1016/j.msea.2008.03.011
- Daniel, J.J., C.S. Lengsfeld and T.W. Randolph. 2004. Nucleation and growth rates of poly (L-lactic acid) microparticles during precipitation with a compressed-fluid antisolvent. **Langmuir**. 20: 7254-7264.
- Dlubek, G., J. Stejny, TH.L. Pke, D. Bamford, K. Petters, Ch.Hu. Bner, M.A. Alam and M. J. Hill. 2003. Free-volume variation in polyethylenes of different crystallinities: positron lifetime, density, and x-ray studies. **Polymer Physics**. 40: 65–81.
- Fitz, B.D., D. Dennis. Jamiolkowski and Sasa Andjelic. 2002. Tg depression in poly (L-lactide) crystallized under partially constrained conditions. **Macromolecules**. 35: 5869-5872.
- Fujiwara, T., T. Yamaoka, Y. Kimura and K.J. Wynne. 2005. Poly (lactide) swelling and melting behavior in supercritical carbon dioxide and post-venting porous material. **Biomacromolecules**. 6: 2370-2373.

- Galeski, A. 2003. Strength and toughness of crystalline polymer systems. **Program Polymer Science**. 28: 1643–1699.
- Garlotta, D. 2002. A literature review of poly lactic acid. **Journal of Polymers and the Environment**. 9: 517–526.
- Gerngross, O. and O. Abitz. 1930. The fringed micelle model. **Physic Chemistry**. 10: 371-382.
- Gidley, D.W. 2008. Positron techniques. Positronium annihilation lifetime spectroscopy (PALS) basics. Available Source: <http://positrons.physics.lsa.umich.edu/nanopos/PALS-intro/index.htm>. January 18, 2008.
- Han, J.H. and J.D. Floros. 1997. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. **Plastic Film Sheet**. 13: 287-298.
- Havie, F. 2008. Poly-L-lactic acid (PLA) in surgery. Available Source: <http://www.endo.smith-nephew.com/no/View.asp?guid=%7B88B08131-90EF-4156-B0DA-2500E362441A%7D&b=2-pla.pdf>. January 18, 2008.
- Hirota, S.I., T. Sato, Y. Tominaga, S. Asai and M. Sumita. 2006. The effect of high-pressure carbon dioxide treatment on the crystallization behavior and mechanical properties of poly(L-lactic acid)/poly(methyl methacrylate) blends. **Polymer**. 47: 3954–3960.
- Hosomi, H. 2006. Study of free volume and crystallinity in poly(ethylene terephthalate) and polylactic acid. **Polymer Preprints Japan**. 55: 236-242.
- Jarmer, D.J., S. Corinne., Lengsfeld and W.R. Theodore. 2004. Nucleation and growth rates of poly(L-lactic acid) microparticles during precipitation with a compressed-fluid antisolvent. **Langmuir**. 20: 7254-7264.

- Kim, M.Y., Y.W. Lee, H.S. Byun and J.S. Lim. 2006. Recrystallization of poly(L-lactic acid) into submicrometer particles in supercritical carbon dioxide. **Industry and Engineer Chemistry**. 45: 3388-3392.
- Kim, Y.C., Y.C. Lee and I.J. Chung. 1995. Effects of annealing on the structure formation in the bulk state of thermotropic liquid crystalline polyester amides with bulky side groups. **polymer Japan**. 31: 505-512.
- Kimura, K. and Y. Horikoshi. 2005. Bio-based polymers. **Fujitsu Science and Technology Japan**. 41: 173-180.
- Khurma, J.R., D.R. Rohindra and R. Devi. 2005. Miscibility study of solution cast blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl butyral). **The South Pacific Journal of Natural Science**. 23: 230-244.
- Kong, X., X. Yang, G. Li, X. Zhao, E. Zhou, and D. Ma. 2001. Nonisothermal crystallization kinetics: poly(ethylene terephthalate)-poly(ethylene oxide) segmented copolymer and poly(ethylene oxide) homopolymer. **European Polymer Journal**. 37: 1855-1862.
- Lin, J., S. Shenogin and S. Nazarenko. 2002. Oxygen solubility and specific volume of rigid amorphous fraction in semicrystalline poly(ethylene terephthalate). **Polymer**. 43: 4733-4743.
- Lorenzo, M.L.D. 2004. Crystallization behavior of poly(L-lactic acid). **European Polymer Journal**. 41: 569-575.
- Loomis, G.L., J.R. Mudoch and K.H. Gardner. 1990. Poly(lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications. **Polymer Chemistry**. 31: 55-68.

- Michaeli, E.h.W., D. Gutberlet and M. Glißmann. 2001. Characterisation of the spherulite structure of polypropylene using light-microscope methods. **Polymer Testing**. 20: 459-467.
- Miyata, T. and T. Masuko. 1997. Crystallization behaviour of poly(L-lactide). **Polymer**. 39: 5512-5521.
- Nicholson, T.M. and I.M. Ward. 1997. A comparison of the effect of annealing on two liquid crystalline polymers. **Polymer**. 39: 315-317.
- Park, S.D., M. Todo, K. Arakawa and M. Koganemaru. 2006. Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid). **Polymer**. 47: 1357–1363.
- Perchonok, M. 2003. Advanced food technology workshop report –volume II. pp. 112-145. **National Aeronautics and Space Administration**. Lyndon B. Johnson Space Center Houston, Texas.
- Robinson, C.P. 2008. Introduction to polarized light microscopy. Available Source: <http://www.microscopyu.com/articles/polarized/polarizedintro.html>. January 18, 2008.
- Sarasua, J.R., R.E. Prud'homme, M. Wisniewski, A.L. Borgne and N. Spassky. 1998. Crystallization and melting behavior of polylactides. **Macromolecules**. 31: 3895-3905.
- Shah, A., T.K. Ling, L. Woo, Gregg Nebgen, Scott Edwards, and Lillian Zakarija. 2008. Gas permeability and medical film products. Available Source: <http://www.devicelink.com>, May 5, 2008.
- Tinoco, Jr. I., K. Sauer and J. C. Wang. 1995. **Physical chemistry: Principles and application in biological sciences**. 3rd edition. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River.

- Tsuji, H., H. Takai and S.K. Saha. 2006. Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of poly(L-lactic acid): Effects of stereocomplex as nucleating agent. **Polymer**. 47: 3826–3837.
- Tsuji, H. and Y. Ikada. 1996. Blends of crystalline and amorphous poly(lactide). III. Hydrolysis of Solution-cast Blend Films. **John Wiley and Sons, Inc.** 97: 8921-8995.
- Tsuji, H. and K. Sumida. 2000. Poly(L-lactide): V. Effects of storage in swelling solvents on physical properties and structure of poly(L-lactide). **Journal of Applied Polymer Science**. 79: 1582–1589.
- Yasuniwa, M., S. Tsubakihara, K. Iura, Y. Ono, Y. Dan and K. Takahashi. 2006. Crystallization behavior of poly(L-lactic acid). **Polymer**. 47: 7554-7563.
- Zhang, J., Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan and Y. Ozaki. 2005. Crystal modifications and thermal behavior of poly(L-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy. **Macromolecules**. 38: 8012-8021.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การใช้เครื่องมือในการทดสอบเพื่อวิเคราะห์ผลการทดลอง

การใช้เครื่องมือในการทดสอบเพื่อวิเคราะห์ผลการทดลอง

พอลิ(เอล)แลคติกแอซิด รหัส PLA H-100 (โครงสร้างแบบ แอล-แลคติกแอซิด)ของบริษัท Shimadzu มวลโมเลกุล 1.0×10^5 อุณหภูมิแปรผ่านสภาพแก้ว 64 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการเกิดผลึก 123 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหลอมเหลว 167 องศาเซลเซียส เม็ดพลาสติกพอลิแลคติกแอซิด จะถูกเตรียมก่อนการขึ้นรูป โดยผ่านการอบในตู้อบสูญญากาศ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 36 ชั่วโมง เพื่อลดความชื้นที่อยู่ภายในเม็ดพลาสติก หลังจากครบระยะเวลาการอบ เม็ดพลาสติกจะถูกนำไปเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นด้วย ซิลิกาเจล (silica gel) ที่อุณหภูมิห้อง เพื่อป้องกันความชื้นที่จะถูกดูดซับเข้าสู่ภายในเม็ดพลาสติก ก่อนการนำไปใช้ในทดลอง เพื่อขึ้นรูปเป็นตัวอย่างในการทดสอบ โดยการทดสอบจะใช้เครื่องมือต่างๆในการทดสอบคุณสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด ที่เปลี่ยนแปลงไป หลังการบ่มตัวอย่างเพื่อให้เกิดผลึก ดังต่อไปนี้

กล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์

การศึกษาถึงขนาดของผลึก ทำการทดสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดใช้แสงโพลาไรซ์ การทดสอบสามารถทำได้ด้วยการวางแผ่นแก้วใส บนเครื่องขึ้นรูปด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส วางตัวอย่างลงบนแผ่นแก้วใส เป็นเวลา 1 นาทีเพื่อให้ตัวอย่างเริ่มหลอมเหลว หลังจากนั้นนำแผ่นแก้วใสอีกแผ่นวางประกบตัวอย่างลงไป และกดให้ตัวอย่างกระจายตัวเป็นแผ่นบางๆแนบกับแผ่นแก้ว โดยไม่ให้ตัวอย่างหนาเกินไป นำตัวอย่างที่ได้พร้อมแผ่นแก้วประกบหน้าหลัง บ่มตัวอย่างตามอุณหภูมิที่ต้องการ เพื่อให้เกิดผลึก การเตรียมตัวอย่างสามารถทำได้อีก 1 วิธีโดยการบ่มตัวให้เกิดผลึกตามต้องการ ตัดเป็นชิ้นบางด้วยเครื่องตัดตัวอย่าง หลังจากนั้นนำตัวอย่างที่ได้วางลงบนแท่นของกล้องเพื่อใช้ในการส่องผ่านแสง ปรับกำลังขยายของกล้องให้เหมาะสมกับขนาดและการก่อผลึกของตัวอย่าง ใส่แผ่นโพลาไรซ์ เพื่อใช้ในการแยกทิศทางของคลื่นแสง ทำการบันทึกภาพผ่านกล้อง ทำการวัดขนาดโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เพื่อใช้ในการประมาณการขนาดของผลึกโดยรวม

การหาปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่

การวัดหาปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ สามารถทดสอบได้ด้วยเครื่อง โพซิตรอนแอนนิฮิเลชันไลฟ์ไทม์สเปกโตรสโคปี โดยการทดสอบสามารถทำได้ด้วยการเตรียมตัวอย่างด้วยเครื่องขึ้นรูป

ด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 30 กิโลกรัม ระยะเวลา 3 นาที ขนาดตัวอย่างมีความกว้าง 2 เซนติเมตร ยาว 2 เซนติเมตร หน้า 0.5 เซนติเมตร จำนวน 2 ชิ้น ใส่ตัวอย่างลงในเครื่องทดสอบ ทำการยิง โพซิตรอน เข้าไปในตัวอย่าง เพื่อให้ โพซิตรอนเคลื่อนที่เข้าไปในปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ และจับตัวกับอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ภายใน และแตกตัวเป็นรังสีแกมมา เมื่อโพซิตรอนจับกับอิเล็กตรอนอิสระมากพอ ตัวจับสัญญาณจะคำนวณระยะเวลาการเคลื่อนที่ของโพซิตรอนภายในปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่ และปริมาณรังสีแกมมาที่แตกตัวออกมา แปลสัญญาณเป็นขนาดของความกว้างและปริมาตรของ ปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี

การทดสอบด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคลอริเมตรี ทำการตัดตัวอย่างให้มีขนาดที่สามารถบรรจุลงในถาดอูมิเนียม โดยมีน้ำหนักอยู่ระหว่าง 0.5-1.0 มิลลิกรัม ใส่ลงในถาดตัวอย่าง ปิดด้วยเครื่องปิดฝา วางตัวอย่างลงในเครื่องทดสอบ โดยมีถาดมาตรฐาน ที่เป็นถาดเปล่าโดยที่งานทั้งสองแบบดังกล่าวจะถูกวางอยู่บนจานแรงเคลื่อนไฟฟ้าจากความร้อน ที่อยู่ในเตาเผา เมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง จะทำให้ความร้อนผ่าน เข้าไปในตัวอย่างและ สารอ้างอิงทำให้เกิดความแตกต่างของการไหลเวียนความร้อน โดยตัวพอลิแลคติกแอซิด จะถูกวัดที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ไปจนถึง 220 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราเร็ว 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เมื่อตัวอย่างให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิสูงสุดจะถูกลดอุณหภูมิลงด้วยอัตราเร็วเท่าเดิมจนถึงอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ทำการทดสอบตัวอย่างละ 5 ซ้ำ นำข้อมูลที่ได้คำนวณหา ปริมาณผลึกโดยการหาความแตกต่างของเอนทัลปี และคำนวณ จากสมการที่ 3

การหาความหนาแน่น

วิธีการวัดความหนาแน่นของพอลิแลคติกแอซิด จะถูกวัดด้วยเครื่องวัดความหนาแน่น รุ่นสามารถวัดหาความหนาแน่นได้โดยทำการชั่งน้ำหนักตัวอย่างที่จะทดสอบ ที่สามารถบรรจุตัวอย่างลงในถ้วยที่มีปริมาตร 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร หลังจากนั้นบรรจุตัวอย่างลงในถ้วยที่มีปริมาตร 1 ลูกบาศก์เซนติเมตร ตัวอย่างจะถูก ใส่ลงในระบบปิดที่อัดก๊าซ อีเลียม และทำการวัดความดันของก๊าซที่เปลี่ยนไปจากมาตรฐาน โดยก่อนใส่ตัวอย่างเพื่อทดสอบ ต้องมีการทำปริมาตรมาตรฐาน (calibrate volume) โดยการใส่ถ้วยที่ไม่มีตัวอย่าง และทำการปล่อยก๊าซ และอัดก๊าซเข้าไปใหม่ เป็นระบบ เพื่อทำการวัดซ้ำจำนวน 10 ครั้ง และหาค่าเฉลี่ย จากจำนวนครั้งที่วัด หลังจากนั้นจึงใส่

ตัวอย่างเพื่อทำการวัด และคำนวณเทียบกับน้ำหนักของตัวอย่าง เป็นความหนาแน่นของวัสดุในหน่วย กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ในการวัดควรทำในอุณหภูมิที่คงที่ 25 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันความคลาดเคลื่อนในการวัด เนื่องจากอุณหภูมิจะมีผลโดยตรงต่อความหนาแน่นของตัวอย่าง

การหาค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ

ทำการทดสอบอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ ด้วยเครื่องวัดค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ ด้วยมาตรฐาน ASTM E398 โดยการตัดตัวอย่างฟิล์มเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมกว้าง 10 เซนติเมตร ยาว 15 เซนติเมตร ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส วางตัวอย่างลงในแม่แบบที่ใช้ในการทดสอบ ติดฟิล์มตัวอย่างด้วยกาวให้ตัวอย่างแนบสนิทกับแม่แบบ ทำการวัดค่ามาตรฐานจากฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate) หนา 8 ไมโครเมตร คลายฝาออกอย่างหลวมๆ เพื่อดึงแผ่นอูมิเนียมที่ใช้กันระหว่างเครื่องทดสอบออก พร้อมกับดันแม่แบบที่มีตัวอย่างอยู่ภายในเข้าไปในเครื่องทดสอบ ปิดฝาให้แน่นสนิท ทำการทดสอบหาค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ ทำการทดสอบตัวอย่างละ 3 ชั่วโมง โดยเครื่องจะทำการวัดปริมาณไอน้ำที่อยู่ในช่องว่างด้านบนและด้านล่างที่มีฟิล์มตัวอย่างกั้นกลาง เมื่อไอน้ำทั้งสองด้านมีค่าเท่ากันจะทำการคำนวณหาอัตราการซึมผ่านของไอน้ำโดยค่าที่อ่านมีหน่วยเป็น กรัมต่อตารางเมตรต่อวัน

การหาค่าอัตราการซึมผ่านแก๊สออกซิเจน

วัดอัตราการซึมผ่านแก๊สออกซิเจนด้วยเครื่องวัดค่าอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน ด้วยมาตรฐาน ASTM D3985 โดยตัดฟิล์มพลาสติกตามต้นแบบเป็นรูปวงกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 15 เซนติเมตร เปิดฝาครอบที่ใส่ฟิล์มออกเพื่อทาสารกันรั่วตรงส่วนขอบของฟิล์มที่ดัดวางฟิล์มสัมผัสกับเครื่องทดสอบ เพื่อป้องกันการรั่วซึมของก๊าซ จากนั้นวางฟิล์มให้ตึงและพอดีกับที่วางฟิล์ม กดฟิล์มให้แนบสนิทกับที่วางฟิล์ม ปิดฝาครอบให้แน่น แล้วเริ่มทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส ทำการทดสอบตัวอย่างละ 3 ชั่วโมงและหาค่าเฉลี่ย โดยค่าที่อ่านมีหน่วยเป็น ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อตารางเมตรต่อวัน

การทดสอบแรงดึง

ทำการทดสอบแรงดึง ด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง ด้วยมาตรฐาน ASTM D882 โดยการเตรียมชิ้นงานทดสอบกว้าง 12.6 มิลลิเมตร ยาว 50 มิลลิเมตร ดึงด้วยอัตราเร็ว 500 มิลลิเมตรต่อนาที ทำการทดสอบตัวอย่างละ 5 ซ้ำ นำผลที่ได้หาค่าเฉลี่ย เปรียบเทียบกราฟที่ได้จากการดึง

การทดสอบสมบัติเชิงแสง

ทำการทดสอบสมบัติเชิงแสงด้วยเครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสงในระดับมองเห็นได้จนถึงอุลตราไวโอเล็ต ด้วยมาตรฐาน ASTM 1746-92 โดยตัดกระดาษขนาด กว้าง 1.3 เซนติเมตร ยาว 3.5 เซนติเมตรจำนวน 5 ชิ้นต่อหนึ่งตัวอย่างเจาะกระดาษเป็นช่องเพื่อติดฟิล์มให้เต็มความกว้างและให้แสงสามารถผ่านได้ ความใสของฟิล์มจะถูกวัดที่ความยาวคลื่นที่ 600 นาโนเมตร บันทึกค่าที่อ่านได้เป็นร้อยละของการส่องผ่านของแสง (T_{600}) คำนวณค่าความโปร่งใสของฟิล์มจากสมการที่ 13

ภาคผนวก ข
ตารางแสดงผลการทดลอง

ตารางผนวกที่ ข1 ปริมาณผลึกและค่าลอการิทึม 2 ชั้น ต่อระยะเวลาการบ่มที่แตกต่างกัน

Time(min)	ln _t	%Cry	1-v/v _c	-ln(1-v/v _c)	ln(-ln(1-v/v _c))
2	0.69	1.84	0.97	0.03	-3.36
5	1.61	4.96	0.91	0.10	-2.34
6	1.79	6.10	0.89	0.12	-2.12
7	1.95	6.69	0.88	0.13	-2.02
8	2.08	10.32	0.81	0.21	-1.55
9	2.20	13.24	0.75	0.28	-1.27
9.5	2.25	18.10	0.66	0.41	-0.90
10	2.30	29.20	0.46	0.78	-0.25
20	3.00	41.18	0.24	1.44	0.36
30	3.40	43.60	0.19	1.65	0.50
60	4.09	44.45	0.18	1.73	0.55

ตารางผนวกที่ ข2 ขนาดของผลึกต่ออุณหภูมิการบ่มที่แตกต่างกัน

อุณหภูมิการบ่ม (องศาเซลเซียส)	ขนาดของผลึก (ไมโครเมตร)
100	11
110	17
120	38
130	234
140	313

ตารางผนวกที่ ข3 ขนาดของผลึก ต่อระยะเวลาการบ่ม ที่อุณหภูมิการบ่มคงที่ 130 องศาเซลเซียส

ระยะเวลาการบ่ม	ขนาดของผลึก (ไมโครเมตร)
10 นาที	22
30 นาที	84
60 นาที	212
3 ชั่วโมง	383
8 ชั่วโมง	392
48 ชั่วโมง	385

ตารางผนวกที่ ข4 ปริมาตรอิสระ และเส้นผ่านศูนย์กลาง ต่อปริมาณความเป็นผลึกที่แตกต่างกัน

ปริมาณความเป็นผลึก (ร้อยละ)	ปริมาตรอิสระ (ลูกบาศก์นาโนเมตร)	เส้นผ่านศูนย์กลาง (นาโนเมตร)
0	0.093244	0.281345
10	0.090163	0.278213
18	0.090254	0.278296
29	0.088180	0.276143
41	0.084124	0.271841
45	0.081556	0.269033
50	0.082116	0.269651
55	0.082223	0.269773

ตารางผนวกที่ ข5 ปริมาณความเป็นผลึกและขนาดของผลึกต่อสภาวะความดันที่แตกต่างกัน

ความดัน	ปริมาณความเป็นผลึก (ร้อยละ)	ขนาดของผลึก (ไมโครเมตร)
ปกติ	37	208
100 เมกกะปาสกาล	32	39
168 เมกกะปาสกาล	31	21
372 เมกกะปาสกาล	27	15

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นายกิตติศักดิ์ จันทนสกุลวงศ์
วัน เดือน ปี ที่เกิด	4 สิงหาคม 2523
สถานที่เกิด	เชียงราย
ประวัติการศึกษา	ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เทคโนโลยีการบรรจุ) ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุ คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	องค์การสนับสนุนนักศึกษาแห่งประเทศไทยญี่ปุ่น (Japan Student Services Organization - JASSO)