



การศึกษาสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาบิลที่เสริมแรงด้วย montmorillonite

โดย

นางสาวเฟื่องฉัตร ชรรมรักษ์เจริญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การศึกษาสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาบิลที่มีการเสริมแรงด้วย montmorillonite

โดย

นางสาวเฟื่องฉัตร ธรรมรักษ์เจริญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

**STUDY ON THE PROPERTIES OF MONTMORILLONITE REINFORCED
THERMOPLASTIC STARCH**

By

Faungchat Thammarakcharoen

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

MASTER OF ENGINEERING

Department of Materials Science and Engineering

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2008

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “ การศึกษาสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่มีการเสริมแรงด้วย montmorillonite ” เสนอโดย นางสาวเฟื่องนัฏ ธรรมรักษ์เจริญ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย ชินะดังกูร)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

1. อาจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส
2. อาจารย์ ดร.อำนาจ สิทธิศาสตร์กุล

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(อาจารย์ ดร.อริญ วสันตกรณ์)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.ศศิประภา รัตนติลก ณ ภูเก็ต)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส)

...../...../.....

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.อำนาจ สิทธิศาสตร์กุล)

...../...../.....

48402219 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : เทอร์โมพลาสติกสตาซ์/ นาโนคอมโพสิต/ เคล์/ แอทไอออนิกสตาซ์/ มอนต์มอริลโลไนท์
เพื่อจันตร ธรรมรักษ์เจริญ : การศึกษาสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาซ์ที่มีการ
เสริมแรงด้วย montmorillonite. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อ.ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส และ
อ.ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล. 148 หน้า.

แบ่งจัดเป็นหนึ่งในวัตถุดิบตามธรรมชาติที่มีอยู่จำนวนมาก มีราคาถูกและสามารถสร้าง
ขึ้นมาจากทดแทนได้ แบ่งสามารถนำไปเตรียมเป็นเทอร์โมพลาสติกสตาซ์ (thermoplastic starch,
TPS) ซึ่งมีศักยภาพนำไปใช้ทดแทนพลาสติกที่ผลิตจากวัตถุดิบประเภทปิโตรเลียมได้ ใน
งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษการปรับปรุงสมบัติทางกลของ TPS โดยใช้สารเสริมแรงประเภท
clay Na^+ -MMT ถูก modified ด้วย cationic dextrin 5, quaternary ammonium salt ของ 12-
aminododecanoic acid และ quaternary ammonium salt ของ bis-2- hydroxyethylmethyltallow
(Cloisite30B) โดยศึกษาถึงอิทธิพลของชนิดและสัดส่วนของการเติม clay และศึกษาอิทธิพลของ
ความชื้นที่จะส่งผลต่อสมบัติทางกล ในการเตรียมชิ้นงานจะใช้เครื่องผสมภายในที่อุณหภูมิ 140
องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำสารไปบดและขึ้นรูป
ชิ้นงานทดสอบด้วยวิธี compression moulding ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส โดยพบว่าชิ้นงาน
TPS ที่มีการเติม Cloisite 30B สามารถช่วยปรับปรุงค่า Young's modulus และ tensile strength ได้ดี
ที่สุด ส่วนชิ้นงานที่เติม MMT/P-dex 5 สามารถทนทานต่อแรงกระแทกได้ดีที่สุด และในการ
ทดสอบความสามารถในการดูดความชื้นของชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่ความชื้น
สัมพัทธ์ 53 % พบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนการเติม clay ชิ้นงานจะดูดความชื้นได้น้อยลง และความชื้นมี
ผลทำให้ชิ้นงาน TPS มีค่า Young's modulus และ tensile strength ลดลงเป็นอย่างมาก และสามารถ
ทนต่อแรงกระแทกได้มากขึ้น

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2551
ลายมือชื่อนักศึกษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ 1. 2.

48402219 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORDS : THERMOPLASTIC STARCH/ CLAY/ CATIONIC STARCH/
NANOCOMPOSITE/ MONTMORILLONITE

FAUNGCHAT THAMMARAKCHAROEN : STUDY ON THE PROPERTIES OF
MONTMORILLONITE REINFORCED THERMOPLASTIC STARCH. THESIS ADVISORS :
WANCHAI LERDWIJITJARUD, Ph.D., AND AMNARD SITTATTRAKUL, Ph.D. 148 pp.

Starch is one of the most abundant, renewable, and low cost resources. Starch can be converted to thermoplastic starch (TPS), which has high potential to replace the petroleum based plastics. In this work, the improvement of mechanical properties of TPS by using clay as reinforcement is investigated. Na⁺-MMT was modified with cationic dextrin 5, 12-aminododecanoic acid salt, and quaternary ammonium salt of bis-2-hydroxyethylmethyltallow (Cloisite30B). The influence of type and content of clay loading and moisture on mechanical properties is studied. For sample preparation, the internal mixer was used and operated at 140 °C and screw speed of 50 rpm for 5 minutes. The composites were grinded and compressed by compression moulding machine at 160 °C. Results shown that Cloisite 30B-reinforced TPS showed the highest modulus and tensile strength. The impact strength was best improved in MMT/P-dex 5-reinforced TPS. The moisture absorption testing of specimens which was kept in control moisture chamber at 53% RH indicated that the moisture absorption decreased with increasing clay content. When the moisture absorption increased, modulus and tensile strength reduced, whereas the percent strain at break increased.

Department of Materials Science and Engineering, Graduate School, Silpakorn University, Academic Year 2008

Student's signature

Thesis Advisor's signature 1. 2.

กิตติกรรมประกาศ

การดำเนินงานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถบรรลุวัตถุประสงค์และสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยต้องขอกราบขอบพระคุณ ผู้มีส่วนร่วมดังต่อไปนี้ อ.ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส และ อ.ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล อาจารย์ที่คอยควบคุมดูแล และให้คำแนะนำเป็นอย่างดีตลอดการดำเนินงานวิจัย คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ ผู้ให้ความช่วยเหลือในการจัดเตรียมอุปกรณ์ สารเคมี เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยและวิธีใช้เครื่องมือต่าง ๆ คณาจารย์และเพื่อน ๆ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและให้คำปรึกษาตลอดงานวิจัย ขอขอบคุณโรงงานเส้นหมี่ขอเฮงที่ให้ความอนุเคราะห์แบ่งข้าวเหนียวที่ใช้ในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่ให้การอุปการะ เป็นกำลังใจ และสนับสนุน การศึกษาผู้วิจัยมาโดยตลอด ผู้วิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	๓
บทที่	
1 บทนำ	1
ความเป็นมาของปัญหา	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
แนวคิดของงานวิจัย	3
ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย	4
ขั้นตอนของการศึกษา	4
ผลที่คาดว่าจะได้รับ	4
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
ต้นกำเนิดของแป้ง	5
การเตรียม thermoplastic starch	8
การปรับปรุงคุณสมบัติทางกลของ thermoplastic starch.....	9
ประเภทและลักษณะทางโครงสร้างของ clay	12
หลักการทั่วไปของ Polymer-layered silicate nanocomposite.....	16
เทคนิคในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ nanocomposite.....	21
สมบัติของ nanocomposite.....	23
3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	29
เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ	29
เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์	29
สารเคมี	29
วิธีดำเนินงานวิจัย	30

บทที่	หน้า
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	37
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ cationic dextrin และหาปริมาณ cationic dextrin ที่สังเคราะห์ได้	37
ตอนที่ 2 การปรับปรุงคุณสมบัติของ Na ⁺ -MMT โดยใช้ 12-aminododecanoic acid salt, cationic dextrin 5, cationic dextrin 15 และ cationic dextrin 20 ที่สังเคราะห์ได้เป็น modifier	37
ตอนที่ 3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM)	42
ตอนที่ 4 การทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน TPS	45
ตอนที่ 5 การศึกษาการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS	53
ตอนที่ 6 การศึกษาอิทธิพลการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS ที่มีผลต่อสมบัติทางกล	56
ตอนที่ 7 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)	64
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	67
สรุปผลการทดลอง	67
ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป	68
บรรณานุกรม	69
ภาคผนวก.....	72
ภาคผนวก ก การคำนวณต่าง ๆ	73
ภาคผนวก ข ข้อมูลการทดสอบสมบัติทางกล	81
ภาคผนวก ค การนำเสนอผลงานวิจัย	130
ประวัติผู้วิจัย	147

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ปริมาณ amylose และ ปริมาณ amylopectin ที่พบในแป้งแต่ละชนิด	8
2.2 แสดงสูตร โมเลกุลและค่าเฉพาะตัวของ 2 : 1 phyllosilicates	14
2.3 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ระหว่าง PA6 กับ PA6/clay nanocomposite	28
4.1 แสดงเปอร์เซ็นต์การเข้าทำปฏิกิริยาของ CHPTAC กับ dextrin	37
4.2 ค่า <i>d</i> -spacing ของ MMT เมื่อใช้สาร modifier ชนิดต่าง ๆ	41
4.3 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's Modulus, tensile strength และ % strain at break ของชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay และเติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิดใน ปริมาณ 1 %, 4 % และ 8 %	46
4.4 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's Modulus, tensile strength และ % strain at break ของชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay และเติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ใน ปริมาณ 1 %, 4 % และ 8 % ที่มีการเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ	56
4.5 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's Modulus, tensile strength, % strain at break และ % moisture absorption ของชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติมและมีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ในสัดส่วน 8 % ที่เก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น สัมพัทธ์ 53 % เป็นระยะเวลา 3 วัน, 7 วัน และไม่มีการเก็บชิ้นงานไว้ใน ตู้ควบคุมความชื้นก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบสมบัติทางกล	61
ข.1 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยึดของชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น	82
ข.2 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยึดของชิ้นงาน TPS ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน	83
ข.3 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยึดของชิ้นงาน TPS ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน	84
ข.4 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยึดของชิ้นงาน TPS ที่เติม MMT 1 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น	85
ข.5 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยึดของชิ้นงาน TPS ที่เติม MMT 4 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น	86

[illegible]

[illegible]

ข.48	ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS ที่เติม MMT/P-dex5 8 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน.....	129
------	--	-----

สารบัญภาพ		
รูปที่		หน้า
2.1	แสดงการต่อของหน่วยกลูโคสใน amylose	6
2.2	แสดงการต่อของกลูโคสใน amylopectin	7
2.3	แสดงโครงสร้างแบบ chain formula ของพันธะ β -1,4- glucosidic linkage ของ cellulose	10
2.4	แสดงการจำแนกประเภทของสารพวก silicate	14
2.5	แสดงโครงสร้างของ 2 : 1 phyllosilicates	15
2.6	แสดงโครงสร้างของผลึกและ chemistry ของ smectite-group clay minerals	16
2.7	แสดงการวางตัวของ organic tail ของ alkylammonium	18
2.8	แสดงการแยกออกของชั้น clay เมื่อทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับ cationic surfactant	20
2.9	แสดงชนิดของ polymer/layered silicate nanocomposite	21
2.10	XRD ของ (a) immiscible, (b) intercalated และ (c) delaminated	22
2.11	TEM micrograph ของ polystyrene-based nanocomposit (a) intercalated nanocomposite (b) exfoliated nanocomposite	22
2.12	stress-strain curve ของ thermoplastic starch และ composite ที่มีการเติม MMT ในปริมาณที่แตกต่างกัน	25
2.13	ผล TGA ของ 1. PP, 2. PPCN และ 3. GIC โดยใช้ปริมาณ clay 2 %	27
2.14	แสดงการเกิด tortuous path ใน polymer/layered silicate nanocomposite	27
3.1	การเตรียม compound ใน internal mixer	33
3.2	การอัดเข้าแม่พิมพ์โดยใช้เครื่อง compression moulding	34
3.3	การเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ 53 %	36
4.1	ผลการทดสอบ XRD (a) MMT/P-dex5, MMT/P-dex15 และ MMT/P-dex20 (b) MMT/C-dex5, MMT/C-dex15 และ MMT/C-dex20	38
4.2	ภาพโครงสร้างทางจุลภาคจาก TEM โดย a) MMT/C-dex5, b) MMT/C-dex15, c) MMT/C-dex20, d) MMT/P-dex5, e) MMT/P-dex15 และ f) MMT/P-dex20	40
4.3	ผลการทดสอบด้วย XRD ของ MMT, MMT/C-dex5, MMT/P-dex5 และ MMT/ADA	41

4.4	โครงสร้างของ (a) cationic dextrin, (b) Cloisite 30B (MT2EtOH) โดย T คือ Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) และ (c) quaternary ammonium salt ของ 12-aminododecanoic acid	42
4.5	ภาพโครงสร้างทางจุลภาคจาก TEM ของชิ้นงาน TPS ที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ ปริมาณ 8 % ดังนี้ (a) Na ⁺ -MMT, (b) Cloisite 30B, (c) MMT/ADA, (d) MMT/C-dex5 และ (e) MMT/P-dex5	44
4.6	แสดงกลไกการเสริมแรงของสารเสริมแรง	45
4.7	แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's modulus ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 %	47
4.8	แสดงการสลายตัวทางความร้อนของ MMT/P-dex5 โดยใช้เทคนิค TGA ที่ อัตราเร็ว 10 °C ต่อนาที	48
4.9	แสดงการเปรียบเทียบค่า tensile strength ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 %	49
4.10	แสดงการเปรียบเทียบค่า percentage strain at break ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 %	51
4.11	impact strength ของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด	52
4.12	ปริมาณการดูดความชื้นของชิ้นงานที่เติม clay (a) Na ⁺ -MMT, (b) Cloisite 30B, (c) MMT/ADA, (d) MMT/C-dex5 และ (e) MMT/P-dex5 ในปริมาณ 1 %, 4 % และ 8 % ที่อยู่ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 7 วัน เทียบกับการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay	54
4.13	เปรียบเทียบปริมาณการดูดความชื้นของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ปริมาณ 8 % ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 7 วัน เทียบกับการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS pure	55
4.14	แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's Modulus ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิดที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 % ที่มีการเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ	57

4.15	แสดงการเปรียบเทียบค่า tensile strength ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 % ที่มีการเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ	58
4.16	แสดงการเปรียบเทียบค่า percentage strain at break ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 % ที่มีการเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ	59
4.17	เปรียบเทียบค่า Young's modulus ของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ปริมาณ 8 % ที่ไม่ได้เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้นก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ และที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นระยะเวลา 3 วัน และ 7 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ	62
4.18	เปรียบเทียบค่า tensile strength ของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ปริมาณ 8 % ที่ไม่ได้เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้นก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ และที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นระยะเวลา 3 วัน และ 7 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ	62
4.19	เปรียบเทียบค่า percentage strain at break ของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ปริมาณ 8 % ที่ไม่ได้เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้นก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบและที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นระยะเวลา 3 วัน และ 7 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ	63
4.20	แสดงการสลายตัวทางความร้อนของวัตถุดิบที่ใช้ในการขึ้นรูป TPS และ clay ชนิดต่าง ๆ โดยใช้เทคนิค TGA ที่อัตราเร็วการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C ต่อนาที	64
4.21	แสดงการสลายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน TPS ที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ 8 % โดยใช้เทคนิค TGA ที่อัตราเร็วการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C ต่อนาที	65

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันพลาสติกที่ได้จากพอลิเมอร์สังเคราะห์ (synthetic polymer) นับเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้รับความนิยมสูงมากจึงมีการผลิตพลาสติกจากพอลิเมอร์สังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมาก ในช่วงที่ผ่านมามีพอลิเมอร์สังเคราะห์เหล่านี้เกือบทั้งหมดเป็นผลผลิตที่ได้จากน้ำมันดิบ (crude oil) และแก๊สธรรมชาติ (natural gas) ซึ่งเป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดสิ้นไปไม่สามารถเกิดขึ้นใหม่ในระยะเวลาอันสั้นได้ อีกทั้งในกระบวนการผลิตและกระบวนการทำลายหรือย่อยสลายพอลิเมอร์สังเคราะห์เหล่านี้ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทำให้เกิดมลภาวะในหลาย ๆ ด้าน เช่น ปัญหาโลกร้อน และขยะพลาสติก เป็นต้น ในระยะหลังจึงได้มีการค้นคว้าวิจัยเพื่อหาแหล่งวัตถุดิบใหม่ ๆ มาทดแทนพอลิเมอร์สังเคราะห์แบบดั้งเดิมและเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว ซึ่งพอลิเมอร์ธรรมชาติ (natural polymer) ถือเป็นตัวเลือกหนึ่งที่มีความสนใจมากในการนำมาใช้มาทดแทนพอลิเมอร์สังเคราะห์แบบดั้งเดิม

พอลิเมอร์ธรรมชาติที่ได้รับความนิยมสูงที่สุดคือ พอลิเมอร์จากพืช เพราะพืชเป็นวัตถุดิบที่มีอยู่มาก สามารถปลูกขึ้นทดแทนได้ง่ายและมีราคาถูก พอลิเมอร์จากพืชที่สำคัญมี 2 ประเภทคือ เซลลูโลส (cellulose) และแป้ง (starch) ทั้งเซลลูโลสและแป้งต่างเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) ที่มีมอนอเมอร์เหมือนกันแต่มีลักษณะของการเชื่อมต่อ (linkage) ที่แตกต่างกัน ทำให้โครงสร้างของโมเลกุลต่างกันด้วย เซลลูโลสจะมีโมเลกุลที่มีโครงสร้างค่อนข้างเป็นเส้นตรงทำให้โมเลกุลจัดเรียงตัวชิดกันได้มาก เซลลูโลสจึงมีสมบัติที่แข็งซึ่งนำมาขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ค่อนข้างยาก ส่วนแป้งจะมีโมเลกุลที่มีโครงสร้างขดกันเป็นเกลียว (helix) ซึ่งมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลน้อยกว่าในเซลลูโลส โดยโมเลกุลจะรวมกันอยู่ในลักษณะเป็นเม็ด (granules) ดังนั้นแป้งจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำมาผ่านกระบวนการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อใช้แทนพลาสติกสังเคราะห์ได้

แป้งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีอยู่ในส่วนต่าง ๆ ของพืช เช่น เมล็ด หัว ราก พืชที่มีแป้งในปริมาณมากได้แก่ ข้าว มันฝรั่ง มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวสาลี หรือพวกธัญพืชนั่นเอง ซึ่งผลผลิตเหล่านี้มีปริมาณค่อนข้างมาก หาง่าย สามารถปลูกทดแทนได้ในเวลาที่รวดเร็วทำให้ผลผลิตเหล่านี้มีราคาถูก และสามารถสร้างขึ้นมาใหม่ได้โดยไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม อีกทั้งแป้งยังสามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้เกือบ 100 % ทำให้ไม่เกิดเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อแป้งกลายเป็นขยะ

แต่โดยธรรมชาติของแป้งจะมีสมบัติคล้ายกับพลาสติกพวก thermoset คือเมื่อให้ความร้อนแป้งจะเกิดการสลายตัวก่อนที่จะเกิดการหลอมเนื่องจากภายในสายโซ่โมเลกุลของแป้งและระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้งจะมีพันธะไฮโดรเจนอยู่เป็นจำนวนมาก ซึ่งเป็นสมบัติที่จำกัดการนำไปใช้งานและการขึ้นรูปของแป้ง จึงมีความจำเป็นที่จะต้องปรับปรุงแป้งให้มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก โดยวิธีการหนึ่งที่สามารถปรับปรุงแป้งให้มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกได้คือ การนำแป้งไปผสมกับ plasticizer และทำการให้ความร้อนซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่าเทอร์โมพลาสติกจากแป้ง หรือ thermoplastic starch (TPS)

ข้อจำกัดที่สำคัญของการนำผลิตภัณฑ์เทอร์โมพลาสติกจากแป้ง (TPS) มาใช้ประโยชน์ คือ ชิ้นงานจะมีสมบัติทางกลที่ไม่ดีนักและชิ้นงานจะมีความชื้นและว่องไวต่อน้ำมากเนื่องจากภายในโครงสร้างโมเลกุลของ TPS นั้น มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่เป็นจำนวนมาก ทำให้ในการนำผลิตภัณฑ์ไปใช้งานจริงต้องทำการปรับปรุงสมบัติเพื่อแก้ไขข้อด้อยทั้งสองก่อน ซึ่งในงานวิจัยนี้จะดำเนินการเตรียม TPS รวมถึงกระบวนการปรับปรุงสมบัติของชิ้นงานด้านสมบัติทางกลและความว่องไวต่อความชื้นด้วยการเติมสารเสริมแรง (reinforcing agent) ลงไปใน TPS

ปัจจุบันนี้สารเสริมแรงที่นิยมนำไปใช้ในกระบวนการผลิตที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมพลาสติกมีอยู่มากมายหลายชนิด แต่ในจำนวนสารเสริมแรงเหล่านี้ clay จัดว่าเป็นสารเสริมแรงที่มีสมบัติที่โดดเด่นมากชนิดหนึ่ง เนื่องจาก clay เป็นสารเสริมแรงธรรมชาติที่สามารถหาได้ง่าย มีศักยภาพเพียงพอในการที่จะนำไปดัดแปลงเป็นสารเสริมแรงที่มีขนาดเล็กในระดับนาโน ซึ่งชนิดของ clay ที่สามารถนำไปทำเป็น nanocomposite ได้ก็คือ montmorillonite (MMT) เพราะว่าการโครงสร้างของ MMT นั้นจะมีลักษณะเป็น silicate layer ที่มีรูปทรงเป็นรูปหลายเหลี่ยมวางซ้อนทับกันเป็นชั้น ๆ ซึ่งมีขนาดของความกว้าง และความยาวประมาณ 100-150 นาโนเมตร ส่วนของความหนาของ silicate layer ในแต่ละชั้นจะมีขนาดอยู่ในระดับนาโนประมาณ 1 นาโนเมตรเท่านั้น อีกทั้ง clay ยังเป็นสารเสริมแรงที่เป็นสารอนินทรีย์ (inorganic filler) ทำให้มีความเป็นขั้วใกล้เคียงกับ TPS และมีแนวโน้มที่จะมีความเข้ากันได้กับ TPS

ดังนั้น TPS ที่มีการเติม clay จึงเป็นระบบที่เตรียมจากวัสดุธรรมชาติเกือบ 100 % ทำให้เป็นวัสดุที่สามารถย่อยสลายได้ทางธรรมชาติได้ค่อนข้างดีและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของการเติม clay ลงไปใน TPS เพื่อศึกษาผลของสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อนและความว่องไวต่อความชื้นของชิ้นงาน

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาวิธีการเตรียม thermoplastic starch nanocomposite ที่ใช้ MMT เป็นสารเสริมแรง โดยจะทำการดัดแปร MMT ด้วย surfactant ที่แตกต่างกันสามชนิด คือ quaternary ammonium salt ของ bis-2-hydroxyethylmethyltallow, cationic starch , และ 12-aminododecanoic acid
2. ศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเติม montmorillonite ทั้งที่มีการ treat และ ไม่ treat ด้วย surfactant ที่มีต่อสมบัติทางกล, สมบัติทางความร้อน, และความว่องไวต่อความชื้นของ thermoplastic starch ที่เตรียมได้
3. ศึกษาอิทธิพลของชนิดของ surfactant ที่แตกต่างกันที่ใช้ในการ modified montmorillonite ที่มีต่อสมบัติทางกล, สมบัติทางความร้อน, และความว่องไวต่อความชื้นของ thermoplastic starch ที่เตรียมได้

แนวคิงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีความต้องการที่จะปรับปรุงสมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน และสมบัติการดูดความชื้นของเทอร์โมพลาสติกที่ได้จากแป้งข้าวเหนียว (glutinous starch) โดยการเสริมแรงด้วย layered silicate ที่สามารถนำมาทำเป็นวัสดุเสริมแรงในระดับนาโนได้ โดยได้เลือกใช้ sodium montmorillonite, Cloisite30B (commercial grade), montmorillonite ที่มีการดัดแปรด้วยสาร 12-aminododecanoic acid (ADA) และดัดแปรด้วย cationic dextrin โดยใช้วิธีการขึ้นรูปแบบ melt mixing

โดยงานวิจัยแบ่งออกเป็น 6 ส่วนดังต่อไปนี้

ส่วนที่ 1 : สังเคราะห์ cationic compounds ของ 12-aminododecanoic acid, dextrin 5, dextrin 15 และ dextrin 20

ส่วนที่ 2 : ปรับปรุงสมบัติพื้นผิวของ MMT โดยใช้ quaternary ammonium salt ของ bis-2-

hydroxyethylmethyltallow (Cloisite30B), cationic dextrin 5 และ 12-aminododecanoic acid

ส่วนที่ 3 : เปรียบเทียบโครงสร้างทางจุลภาคของ MMT ที่ผ่านการดัดแปรแล้ว

ส่วนที่ 4 : ทดสอบสมบัติทางกลของ TPS ที่มีการเติม MMT ชนิดต่าง ๆ และขึ้นรูปด้วย

กระบวนการ melt mixing

ส่วนที่ 5 : เปรียบเทียบปริมาณการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS

ส่วนที่ 6 : เปรียบเทียบสมบัติทางความร้อนของชิ้นงาน TPS

ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

1. ใช้ starch ของแป้งข้าวเหนียวในการทำ TPS
2. ใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์
3. สารเติมแต่งที่ใช้คือ sodium montmorillonite (Cloisite Na⁺)
4. ตรวจสอบสมบัติทางกลของชิ้นงาน TPS โดยใช้ tensile tester และ impact tester
5. ตรวจสอบสมบัติทางความร้อนโดยใช้ TGA

ขั้นตอนของการศึกษา

1. ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดสอบ
3. สังเคราะห์สารละลาย cationic compounds ของ dextrin 5, dextrin 15, และ dextrin 20 จากนั้นนำมาหาปริมาณ cationic dextrin ที่สังเคราะห์ได้ในสารละลายโดยใช้วิธีการหาปริมาณคลอไรด์ไอออน (Cl⁻) ในสารละลายด้วยวิธีของ Mohr และสังเคราะห์ cationic compounds ของ 12-aminododecanoic acid (ADA)
4. นำ MMT มาปรับปรุงสมบัติพื้นผิวโดยใช้ cationic dextrans และ cationic salt ของ 12-aminododecanoic acid จากนั้นนำไปศึกษาระยะห่างระหว่างชั้นของ layered silicate โดยใช้เครื่อง X-ray diffraction (XRD) และ transmission electron microscopy (TEM)
5. เตรียม TPS ที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ คือ MMT, MMT/cationic dextrin 5 ที่ได้จากการหมุนเหวี่ยงและตกตะกอนในเอทานอล, MMT/ADA และ Cloisite 30B ด้วยวิธีการผสมแบบ melt mixing และขึ้นรูปด้วยกระบวนการ compression moulding แล้วจึงนำไปศึกษาสมบัติทางกล
6. นำชิ้นงาน TPS ที่ได้ไปตรวจสอบค่า % moisture absorption
7. วิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของชิ้นงาน TPS ด้วยเทคนิค TGA
8. รวบรวมข้อมูลและวิเคราะห์ผลการทดลอง
9. สรุปผลการทดลอง
10. เสนองานวิจัยในรูปแบบของรายงาน

ผลที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถเตรียม TPS nanocomposite ได้ เพื่อช่วยในการปรับปรุงสมบัติทางกล ทางความร้อน และสมบัติการดูดความชื้นของ TPS ได้โดยใช้ clay ชนิดต่าง ๆ เป็นสารเสริมแรงในระดับนาโน

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

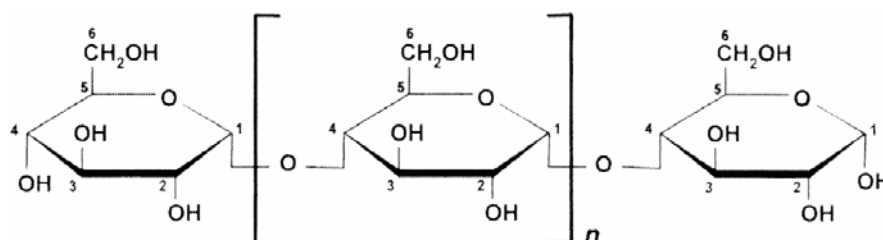
ต้นกำเนิดของแป้ง [1]

แป้งเป็น homopolysaccharide ชนิดหนึ่งที่พบมากในพืช และเป็นพอลิเมอร์ของน้ำตาลกลูโคสที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แสง พืชเก็บสะสมแป้งไว้ตามส่วนต่าง ๆ เช่น หัว ราก เมล็ด ลำต้นและผล โดยรวมตัวกันอยู่เป็นเม็ดแป้ง (starch granule) แป้งส่วนใหญ่ได้มาจากเมล็ดของธัญพืช เช่น ข้าวเจ้า ข้าวโพด ข้าวสาลี ข้าวฟ่างและบางส่วนได้มาจากหัวและรากของพืช เช่น มันเทศ มันฝรั่ง และมันสำปะหลัง แป้งที่ได้จากพืชแต่ละชนิดจะมีลักษณะเฉพาะ คือ มีโครงสร้างทางเคมีในโมเลกุลแตกต่างกันและเม็ดแป้งจะมีขนาดรูปร่าง และสมบัติทางกายภาพแตกต่างกันด้วย โดยเฉพาะรูปร่างของเม็ดแป้งที่มาจากพืชต่างชนิดกันจะแตกต่างกัน แป้ง (starch) ในแง่การผลิต หมายถึง คาร์โบไฮเดรตที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนเป็นส่วนใหญ่ มีสิ่งเจือปน เช่น โปรตีน ไขมัน และเกลือแร่ในปริมาณที่น้อยมาก ส่วนแป้งที่ผลิตโดยทั่วไปก็ยังมีส่วนประกอบอื่น ๆ อยู่มาก จะเรียกว่า flour เช่น แป้งข้าวโพด แป้งข้าวสาลี แป้งข้าวเจ้า แต่เมื่อสิ่งเจือปนอื่น ๆ ถูกสกัดออกไปจนเหลือแป้งบริสุทธิ์เป็นส่วนใหญ่ เรียกว่าเป็นแป้งสตาร์ช แป้งสตาร์ชมีความบริสุทธิ์สูงจึงถูกนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในรูปของสารเคมีในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ มากมาย แป้งที่มีการนำมาใช้มากที่สุดในโลก คือ แป้งข้าวเจ้า แป้งข้าวสาลี และแป้งมันฝรั่ง

ลักษณะโครงสร้างภายในโมเลกุลและสมบัติของแป้ง

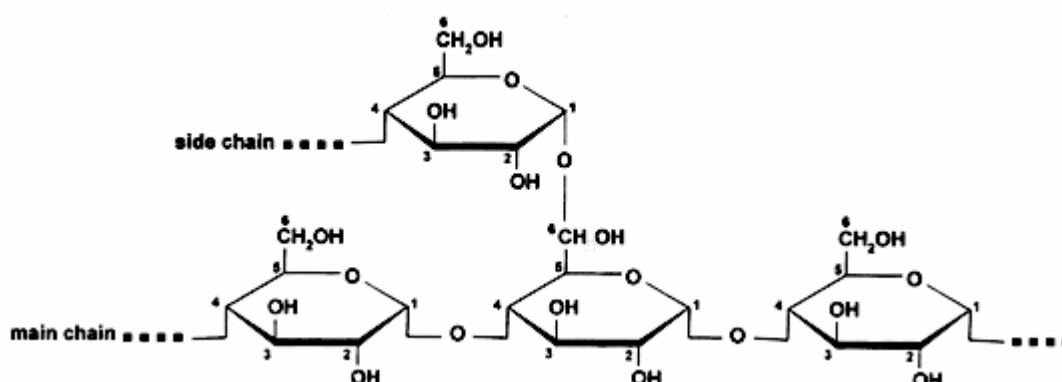
แป้งเป็นพอลิเมอร์ของกลูโคส ซึ่งประกอบด้วย anhydroglucose unit เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ α -glucosidic linkage ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 ซึ่งแป้งประกอบด้วยพอลิเมอร์ของกลูโคส 2 ชนิด คือ พอลิเมอร์เชิงเส้น (amylose) และพอลิเมอร์เชิงกิ่ง (amylopectin) วางตัวในแนวรัศมี amylose ประกอบด้วยหน่วยกลูโคส 250-300 หน่วย ต่อกันเป็นโซ่ยาวแบบไม่มีกิ่งแต่สายโซ่จะมีลักษณะขดเป็นเกลียว (helix) amylose มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 500,000 Da เป็นโมเลกุลเชิงเส้นตรงส่วนใหญ่ประกอบด้วย α -1,4- glucosidic bonds และส่วนน้อยเป็น α -1,6- glucosidic bonds แป้งจากธัญพืช เช่น แป้งข้าวโพด แป้งสาลี แป้งข้าวฟ่าง มีปริมาณ amylose สูงประมาณ 28 % ส่วนแป้งจากรากและหัว เช่น แป้งมันสำปะหลัง แป้งมันฝรั่ง แป้งสาครมีปริมาณ amylose ต่ำประมาณ 20 % ส่วน waxy starch ไม่มีปริมาณ amylose เลย และแป้งจาก amylomaize มีปริมาณ

amylose สูงมากถึง 80 % ตำแหน่งของ amylose ภายในเม็ดแป้งขึ้นอยู่กับสายพันธุ์ของแป้ง amylose บางส่วนอยู่ในกลุ่มของ amylopectin บางส่วนกระจายอยู่ทั้งในส่วน amorphous และส่วนผลึก crystalline amylose ไม่ละลายน้ำแต่เมื่อเติมน้ำลงไป amylose จะเกาะตัวกันเป็นตะกอนที่ไม่ละลาย และเนื่องจากโมเลกุลของ amylose เป็นสายโซ่ยาวจึงมีโอกาที่จะจับคู่กับ amylose อีกโมเลกุลหนึ่ง เป็นสายยาวคู่ขนานเกาะกันด้วยพันธะไฮโดรเจนเมื่อมีการจับกันระหว่างสายโซ่ amylose จำนวนมากกลายเป็นตาข่ายมีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้มีความสามารถในการอุ้มน้ำลดลงและตกตะกอนได้ ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า retrogradation แต่ waxy starch ซึ่งไม่มี amylose เลย หรือมี amylose เป็นองค์ประกอบน้อยมากจะไม่เกิด retrogradation



รูปที่ 2.1 แสดงการต่อของหน่วยกลูโคสใน amylose [1]

amylopectin เป็นโฮโมโพลิแซคคาไรด์ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในเม็ดสตาร์ชประมาณ 70-100 % มีโครงสร้างของโมเลกุลเป็นพอลิเมอร์ของน้ำตาลกลูโคสที่มีสายแขนงแยกออกมาซึ่งแต่ละแขนงจะประกอบด้วยหน่วยกลูโคสประมาณ 20-35 หน่วย ดังนั้นในโมเลกุลของ amylopectin จึงมีทั้งพันธะ α (1 $\rightarrow$ 4) และ α (1 $\rightarrow$ 6) โดยปกติ amylopectin มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า amylose มาก มีน้ำหนักโมเลกุลขึ้นต่ำประมาณ 1 ล้าน amylopectin มีพันธะไฮโดรเจนน้อยกว่า amylose และมีความคงตัวมากกว่า ยังคงสภาพเหลว มีความหนืด ยืดหยุ่น สำหรับ amylopectin ของแป้งข้าวเจ้า ข้าวเหนียว มันสำปะหลัง และมันฝรั่ง สายส่วนใหญ่ประมาณ 80-90 % ประกอบด้วยกลุ่มเดี่ยว ๆ และสายที่เหลืออีก 10-20 % จะเป็นส่วนเชื่อมต่อของแต่ละกลุ่ม ในแต่ละกลุ่มประกอบไปด้วยสายประมาณ 22-25 สาย ทำให้เกิดเป็นส่วนผลึกของเม็ดแป้ง ในการจับกันเป็นกลุ่มของ amylopectin ทำให้เกิดเป็นเกลียวคู่ (double helix) การเกิดเกลียวคู่ของ amylopectin ต้องใช้พันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ในการเชื่อมต่อกัน กิ่ง amylopectin ภายในเม็ดแป้งสามารถเกิดเป็นผลึกได้ ทั้งกิ่งที่อยู่ใกล้กันในกลุ่มเดียวกันหรือเกิดขึ้นระหว่างกลุ่มที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 2.2 แสดงการต่อของกลูโคสใน amylopectin [1]

โครงสร้างเม็ดแป้ง เม็ดแป้งนอกจากจะประกอบด้วย α -glucan สองส่วนใหญ่ ๆ ที่เรียกว่า amylose และ amylopectin คิดเป็นสัดส่วนประมาณ 85-90 % โดยน้ำหนัก แล้วยังประกอบด้วยน้ำประมาณ 10-15 % ไขมันประมาณ 1 % และโปรตีนในระดับที่ต่ำ (< 0.5 %) น้ำที่อยู่ในเม็ดแป้งมีอยู่ 3 รูปแบบ คือ น้ำในรูปแบบผลึก น้ำในรูปแบบ bound water และน้ำในรูปแบบอิสระ โดยมีการจับกับแป้งได้แน่นลดหลั่นลงตามลำดับ น้ำสามารถแพร่และผ่านเข้าไปในเม็ดแป้งได้อย่างอิสระ เม็ดแป้งประกอบด้วยรูพรุนจำนวนมากซึ่งทำหน้าที่เป็น molecular sieve แป้งดิบจะไม่ละลายในน้ำที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเจลาติไนซ์เนื่องจากมีพันธะไฮโดรเจนซึ่งเกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลของโมเลกุลแป้งที่อยู่ใกล้ ๆ กันหรือ water bridges แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสูงกว่า อุณหภูมิเจลาติไนซ์ พันธะไฮโดรเจนจะถูกทำลาย โมเลกุลของน้ำจะเข้ามาจับกับหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นอิสระ เม็ดแป้งเกิดการพองตัว ทำให้สมบัติการละลาย ความหนืดและความใสเพิ่มขึ้น เมื่อแป้งได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่เกิดเจลาติไนเซชันแล้วให้ความร้อนต่อไป จะทำให้เม็ดแป้งพองตัวเพิ่มขึ้นจนถึงจุดที่พองตัวเต็มที่และแตกออก โมเลกุลของ amylose ขนาดเล็กจะกระจายออกมาทำให้ความหนืดลดลง เมื่อปล่อยให้เย็นตัว โมเลกุล amylose ที่อยู่ใกล้กันจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ด้วยพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล เกิดเป็นร่างแหสามมิติโครงสร้างใหม่ที่สามารถอุ้มน้ำและไม่มีการดูดซึมน้ำเข้ามาอีก มีความหนืดคงตัวมากขึ้น เกิดลักษณะเป็นเจลเหนียวคล้ายฟิล์มหรือผลึก เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าการเกิด retrogradation เมื่อปล่อยอุณหภูมิให้ต่ำลงไปอีกลักษณะการเรียงตัวของโครงสร้างจะแน่นมากขึ้น โมเลกุลอิสระของน้ำที่อยู่ภายในจะถูกบีบออกมา

วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณ amylose ที่สำคัญ

1) การทำให้เกิดสี (colorimetric method) วิธีนี้อาศัยสมบัติ ในการจับตัวกันระหว่าง amylose กับไอโอดีน แล้วได้สารประกอบสีน้ำเงิน วัสดุที่เกิดขึ้นได้ด้วย spectrophotometer เป็นวิธี ที่นิยมใช้กันมากที่สุด แต่วิธีนี้จะใช้เวลาและต้องเตรียมกราฟมาตรฐาน นอกจากนี้ amylopectin ที่มี กิ่งแขนงเป็นจำนวนมาก จะจับกับไอโอดีนได้น้อยให้สารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีม่วงแดงซึ่ง สามารถรบกวนการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารเชิงซ้อนระหว่างไอโอดีนกับ amylose ได้

2) การใช้ Differential Scanning Calorimeter วิธีนี้จะคำนวณค่าปริมาณ amylose จาก พลังงานที่ใช้ในการละลายสารประกอบเชิงซ้อนของ amylose และไขมันซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อ สารละลายน้ำแข็งถูกให้ความร้อนในสภาพที่มีไขมันมากเกินไปเพื่อให้ amylose ในแป้งทั้งหมดจับ กับไขมัน พลังงานที่ใช้ในการละลายจะได้จากพื้นที่ใต้กราฟของ peak ที่เกิดขึ้น วิธีนี้จะสะดวก และรวดเร็วให้ผลการทดลองที่ถูกต้องสำหรับตัวอย่างที่มีปริมาณ amylose สูง

3) การใช้ High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC) วิธีนี้อาศัยความ แตกต่างของเส้นผ่านศูนย์กลางและน้ำหนักของโมเลกุลของตัวอย่าง โดยโมเลกุลที่มีขนาดต่างกัน เมื่อเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ที่บรรจุด้วยวัสดุที่มีรูพรุน จะมีความสามารถในการแพร่ผ่านแตกต่างกัน โมเลกุลที่มีขนาดเล็กสามารถแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนและถูกกักไว้ทำให้ถูกชะออกมาได้ช้าที่สุด ส่วนโมเลกุลที่มีขนาดกึ่งกลาง ไม่ใหญ่มากนักจะแพร่ผ่านได้เฉพาะบางส่วนของรูพรุนและจะถูก กั้นจากรูที่เล็กมาก ๆ ในขณะที่โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนได้ จึง ถูกชะออกมาจากคอลัมน์เป็นอันดับแรก

ตารางที่ 2.1 ปริมาณ amylose และ ปริมาณ amylopectin ที่พบในแป้งแต่ละชนิด

ชนิดของแป้ง	% amylose	% amylopectin
แป้งข้าวเจ้า	17	83
แป้งข้าวเหนียว	0-2	98-100
แป้งมันสำปะหลัง	17	83

การเตรียม thermoplastic starch

แป้งเป็น polysaccharide ที่มี glucose unit เป็นมอนอเมอร์ ซึ่งปัจจุบันได้มีการศึกษาและ ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่ย่อยสลายได้จากแป้งหลากหลายชนิด เนื่องจากแป้งเป็นวัตถุดิบที่สามารถหา ทดแทนได้ง่ายมีอยู่มากในธรรมชาติและมีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับเม็ดพลาสติก ทั้งนี้ในระยะ

เริ่มต้นมีการใช้แป้งเป็นสารเพิ่มเนื้อ (filler) ใน polyolefins ต่อมาได้มีการปรับปรุงโครงสร้างของแป้งให้สามารถขึ้นรูปได้ด้วยกระบวนการอัดรีดกลายเป็นแผ่นฟิล์มที่มีสมบัติคล้ายคลึงกับ low density polyethylene [2]

แป้งไมซ์เทอร์โมพลาสติกอย่างแท้จริง [1] แต่เมื่อมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ เช่น น้ำ glycerol ซอร์บิทอล (sorbital) ภายใต้อุณหภูมิสูงประมาณ 90-180 °C และได้รับแรงเฉือนอย่างเพียงพอจะทำให้แป้งสามารถหลอมและไหลได้ ซึ่งสามารถนำมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานด้วยกระบวนการฉีด (injection) อัดรีด (extrusion) หรือเป่าขึ้นรูป (blow molding) ได้ เช่นเดียวกับพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ทั่วไป

ในการเตรียม thermoplastic starch นั้นสามารถทำได้โดยการนำแป้งจากพืช เช่น ข้าวสาลี (wheat) ข้าวโพด (corn) หรือมันฝรั่ง (potato) ซึ่งจะมีปริมาณ amylose และ amylopectin แตกต่างกัน โดยในข้าวโพดมีปริมาณ amylose สูงสุดคือประมาณ 28 % [1] ในงานวิจัยของ Funke และคณะ [3] ได้ทดลองเตรียม thermoplastic starch โดยใช้แป้งตัวอย่างเชิงพาณิชย์ (commercial starch samples) ด้วยกระบวนการอัดรีด (extrusion) ผสมกับน้ำ, glycerol หรือ sorbital และเส้นใยเชิงพาณิชย์ (commercial fibres) จากนั้นจึงทำการตัดเป็นเม็ด เพื่อนำเข้าสู่กระบวนการอัดฉีด (injection) ขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบ ผลการทดลองสรุปได้ว่า thermoplastic starch ที่เตรียมได้จากแป้งที่มี amylopectin ซึ่งมีความเป็นกิ่งอยู่มากในปริมาณสูงจะเกิดการแตกหักได้ง่ายในระหว่างกระบวนการผลิต ในขณะที่ thermoplastic starch ที่เตรียมจากแป้งที่มี amylose ซึ่งโครงสร้างหลักเป็นเส้นตรงมากกว่าในปริมาณสูงจะมีความแข็งแรงมากกว่า

นอกจากนี้การเตรียมเทอร์โมพลาสติกในห้องปฏิบัติการสามารถทำได้ ซึ่งตามวิธีของ Carvalho และคณะ [4] ได้ใช้แป้งผสมกับ glycerol ในถุง polyethylene ทิ้งไว้หนึ่งคืน เพื่อให้ glycerol กระจายตัวได้อย่างเต็มที่ จากนั้นจึงนำสารผสมดังกล่าวเข้าผสมในเครื่อง Haake Rheomix 600 batch mixer ที่ต่อกับ roller rotors ที่หมุนด้วยความเร็วรอบ 50 rpm ที่อุณหภูมิ 150-160 °C เป็นเวลา 6 นาที ก็จะได้ thermoplastic starch ซึ่งนำมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบด้วยวิธีการกดอัด (compression) ที่อุณหภูมิ 160 °C เพื่อเตรียมชิ้นงานไปทดสอบต่อไป

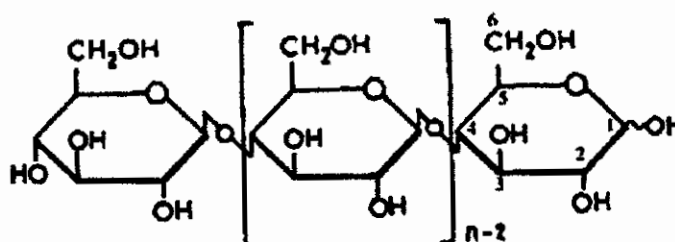
การปรับปรุงสมบัติทางกลของ thermoplastic starch

thermoplastic starch ที่เตรียมจากแป้งนั้นมีข้อเสียที่สำคัญ 3 ประการ [5] คือ 1) มีอุณหภูมิสลายตัว (degradation temperature) ต่ำ ทำให้เกิดปัญหาระหว่างกระบวนการขึ้นรูป 2) มีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดี และ 3) สามารถดูดซับความชื้นจากน้ำได้ง่าย ทั้งนี้เนื่องจากแป้งเป็นพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ (hydrophilic) นั่นเอง ดังนั้นจึงเป็นข้อจำกัดในการนำ thermoplastic starch ไปใช้งานจริง มีการ

แก้ไขข้อบกพร่องของเทอร์โมพลาสติกสตาarchหลายวิธีการ เช่น การผสม thermoplastic starch กับพอลิเมอร์สังเคราะห์ตัวอื่น [2] การเติมไฟเบอร์เป็นวัสดุเสริมแรง (reinforcement) ซึ่งอาจเป็นเส้นใยสังเคราะห์ [3] หรือเส้นใยธรรมชาติ [5] และการเสริมแรงด้วยสารอนินทรีย์ เช่น clay เป็นต้น

การเสริมแรง thermoplastic starch ด้วยเส้นใยธรรมชาติ

เส้นใยจากธรรมชาติเป็นสารพวก cellulose ซึ่งจัดเป็น polysaccharide เช่นเดียวกับแป้ง แต่โครงสร้างเป็นโซ่ตรงชนิด syndiotactic โดยมีมอนอเมอร์ คือ D-glucose ที่ยึดติดกันด้วยพันธะ β -1,4- glucosidic linkage ซึ่งส่งผลให้หน่วยกลูโคสกลับขึ้นลงภายในสายโซ่



รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างแบบ chain formula ของพันธะ β -1,4- glucosidic linkage ของ cellulose [5]

การเสริมแรง thermoplastic starch ด้วย clay

เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีของ cellulose คล้ายคลึงกับแป้ง ดังนั้นการผสมสารทั้งสองชนิดเข้าด้วยกันจึงสามารถทำได้ง่าย ในงานวิจัยของ Curvelo และคณะ ได้ทำการศึกษาผลของการเติมเส้นใยเซลลูโลสจากต้น Eucalyptus urograndis เป็นวัสดุเสริมแรงใน thermoplastic starch [5] ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเส้นใยสามารถเพิ่มค่า modulus และ tensile strength ได้สูงขึ้น 156 % และ 120 % ตามลำดับ ในขณะที่ Glass transition temperature, T_g มีค่าสูงขึ้นเนื่องจากเส้นใยสามารถเกิดอันตรกิริยากับ glycerol ได้ดีกว่าแป้งจึงทำให้ matrix ส่วนใหญ่ถูกพลาสติกไซค์ได้น้อยกว่า matrix ที่ไม่ได้เติมเส้นใย การเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลจึงเกิดได้ยาก ค่า T_g จึงสูง และการดูดซับน้ำจะลดลงเมื่อมีการเติมเส้นใยลงไปด้วย

การปรับปรุงสมบัติด้านความว่องไวต่อความชื้นและน้ำ

แป้ง (starch) และ thermoplastic starch จะมีความเป็น hydrophilic หรือมีความว่องไวต่อความชื้นและน้ำสูงมาก โดยสมบัติในด้านต่าง ๆ ของมันเปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณความชื้นในสถานะที่นำไปใช้งานเป็นอย่างมาก เมื่อ thermoplastic starch สัมผัสกับน้ำหรือความชื้นจะเกิดการ

บวมตัวและมีสมบัติเชิงกลเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการนำ thermoplastic starch ไปใช้งาน ดังนั้นจึงต้องทำการปรับปรุงสมบัติด้านความว่องไวต่อความชื้นและน้ำ โดยการเพิ่มความ เป็น hydrophobic ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีดังนี้

- การปรับปรุงด้วยกระบวนการทางเคมี (chemical modification)

แป้งมีความเป็น hydrophilic เนื่องจากมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในสายโซ่โมเลกุลเป็นจำนวนมาก แต่หมู่ไฮดรอกซิลนี้ก็สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ได้มากมายจึงเป็นแนวคิดในการปรับปรุงสมบัติด้านความว่องไวต่อความชื้นและน้ำ ของแป้งหรือ thermoplastic starch ด้วยวิธีการปรับปรุงทางเคมี โดยให้หมู่ไฮดรอกซิลทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ ให้ได้เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ว่องไวต่อความชื้น (hydrophobic functional groups) การปรับปรุงด้วยกระบวนการทางเคมีที่สนใจนั้นจะแบ่งเป็น 2 ประเภทหลัก ๆ คือ

- การปรับปรุงด้วยกระบวนการทางเคมีของแป้ง (bulk chemical modification of starch)

กระบวนการนี้เป็นการปรับปรุงทางเคมีของแป้ง โดยการนำแป้งไปทำปฏิกิริยากับสารเคมี ให้ได้เป็น modified starch ซึ่งมีสมบัติเป็น thermoplastic starch การปรับปรุงทางเคมีสามารถทำได้หลายวิธีขึ้นอยู่กับสารเคมีที่ใช้ hydrophobic modified starch ที่นิยมใช้ได้แก่ acetylated starch, etherified starch และ esterified starch ตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Naozumi และคณะ [6] ที่สังเคราะห์ thermoplastic propyl-etherified amylose จากแป้งข้าวโพด โดยนำ amylose ไปทำปฏิกิริยา etherification กับ 1-bromopropane ซึ่ง propyl-etherified amylose ที่ได้จะมีสมบัติความว่องไวต่อความชื้นลดลง อีกตัวอย่างหนึ่งคืองานวิจัยของ Fang [7] ที่สังเคราะห์ esterified starch โดยนำแป้งมันฝรั่ง ไปทำปฏิกิริยา etherification กับ fatty acid chloride ชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว ได้เป็น hydrophobic esterified starch ที่มีสมบัติเชิงกลที่แตกต่างกัน โดย esterified starch ที่ได้จาก unsaturated fatty acid chloride จะมี maximum tensile strength ที่สูงกว่า esterified starch จาก saturated fatty acid chloride แต่ค่า elongation at break จะน้อยกว่าเล็กน้อย

จากตัวอย่างที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่า การปรับปรุงด้วยกระบวนการทางเคมีของแป้ง นอกจากจะทำให้แป้งมีความเป็น hydrophobic เพิ่มขึ้นแล้วยังเป็นการทำให้แป้งมีสมบัติที่เปลี่ยนไปเช่นแป้งจะกลายเป็น thermoplastic โดยไม่ต้องใส่ plasticizer (เช่น glycerol) ดังเช่นการเตรียม thermoplastic starch ทัว ๆ ไป นอกจากนั้น สมบัติเชิงกลของ modified starch จะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของสารเคมีที่ใช้ด้วย

- การปรับปรุงด้วยกระบวนการทางเคมีบริเวณพื้นผิวของ thermoplastic starch (surface chemical modification of TPS)

กระบวนการปรับปรุงสมบัติด้านความว่องไวต่อความชื้นของ thermoplastic starch ด้วยวิธีนี้จะเป็นการทำให้พื้นผิวของชิ้นงานมีลักษณะเป็น hydrophobic ด้วยวิธีการทางเคมีคล้าย ๆ กับวิธีที่กล่าวมาแล้วข้างต้น surface modified thermoplastic starch ที่ได้จะมีสมบัติทนต่อความชื้นและน้ำ เฉพาะบริเวณที่ผิวของชิ้นงานเช่นเดียวกับวิธีการเคลือบผิว (coating) เท่านั้น บริเวณภายในหรือแกนกลางของชิ้นงานจะมีสมบัติเหมือน thermoplastic starch ทั่วไป

กระบวนการนี้จะนำชิ้นงาน thermoplastic starch (เตรียมได้จากการขึ้นรูปจากแป้ง ผสมกับ plastizicer เช่น glycerol และอาจผสมน้ำลงไปด้วยเล็กน้อย) ไปทำปฏิกิริยากับสารเคมีบางประเภท ปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ thermoplastic starch กับ functional groups ของสารเคมีที่ใช้ จะเกิดเฉพาะที่โมเลกุลของแป้งที่อยู่บริเวณผิวของชิ้นงานเท่านั้น ตัวอย่างเช่นงานวิจัย Carvelho และคณะ[4] ซึ่งทำการปรับปรุงพื้นผิวของ TPS ด้วยกระบวนการทางเคมี (surface chemical modification of thermoplastic starch) โดยใช้สารประเภท isocyanates, epoxy functions และ stearyl chloride วิธีการที่ใช้แบ่งเป็น 2 วิธีหลัก ๆ คือการนำชิ้น thermoplastic starch ไปแช่หรือ reflux ในสารเคมีที่อุณหภูมิห้อง และการนำชิ้น thermoplastic starch จุ่มในสารเคมีแล้วนำไปให้ความร้อน (dipping and heating) modified thermoplastic starch ที่ได้จากกระบวนการทั้งสองแบบ จะทำให้ผิวของ thermoplastic starch มีความว่องไวต่อความชื้นน้อยลงหรือมีความเป็น hydrophobic เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

การปรับปรุงพื้นผิวของ thermoplastic starch ด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นวิธีที่น่าสนใจ เพราะไม่สิ้นเปลืองสารเคมี (reagent) ซึ่งมีราคาสูง ชิ้นงานที่ได้มีความทนต่อความชื้นและน้ำมากขึ้น ช่วยเพิ่มการนำไปใช้ประโยชน์ของ TPS ให้มากขึ้นและเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เกิดขึ้นเฉพาะที่บริเวณผิวของชิ้นงานเท่านั้น ดังนั้น modified thermoplastic starch จะยังคงสามารถย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradation) ได้ง่าย เช่นเดียวกับ thermoplastic starch แบบดั้งเดิม

ประเภทและลักษณะทางโครงสร้างของ clay [8]

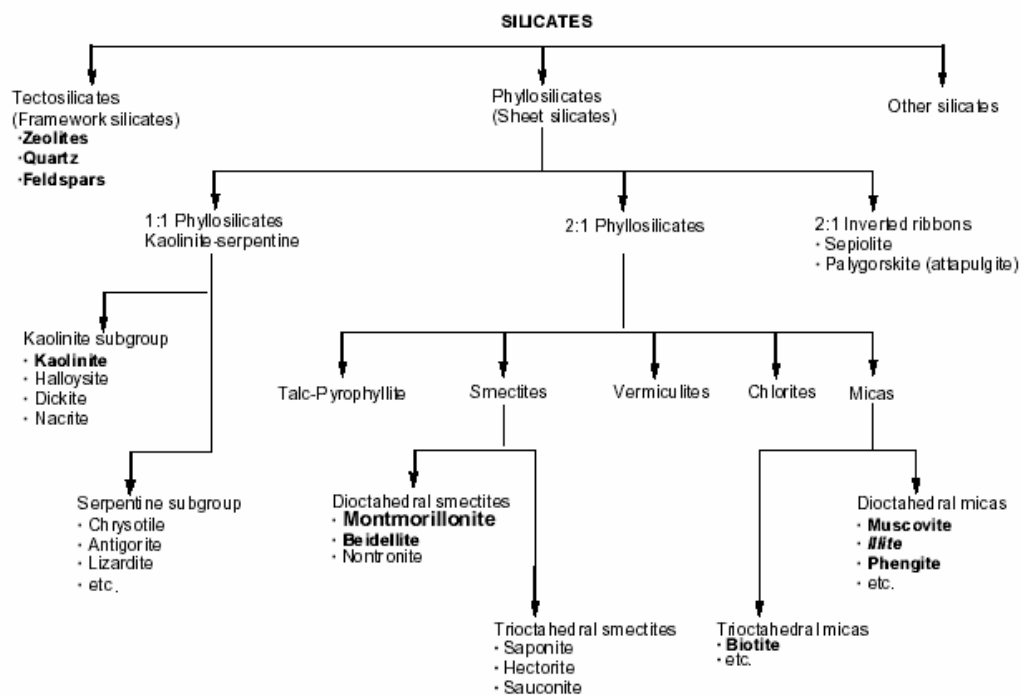
Clay เป็นแร่ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติซึ่งมี silicates เป็นส่วนประกอบหลักในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งในปัจจุบันนี้ clay ได้ถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายในกระบวนการอุตสาหกรรมประเภทต่าง ๆ อย่างมากมาย โดยในทางธรณีวิทยานั้น clay มีความหมายที่กว้างและมีความหมายได้หลายความหมาย เช่น เป็นกลุ่มของเม็ดแร่ที่มีความละเอียดหรือเป็นหินชนิดหนึ่ง ส่วนความหมายที่นิยม

ใช้กันมากที่สุดคือ เป็นสารที่เป็นเม็ดเล็กละเอียดที่เกิดจากการสะสมของตะกอนจำพวก non – aluminosilicates เช่น พวกหิน shale หรือพวก argillaceous soils

โดย clay หรือสารจำพวก silicates ในปัจจุบันนี้จะแบ่งได้เป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ [9] (ดังแสดงในรูปที่ 2.4) คือ

1. **Tectosilicates (Framework silicates)** เป็น clay ประเภทที่มีโครงสร้างเป็นโครงร่างและมีวูฟรอนอยู่จำนวนมาก
2. **Phyllosilicates (sheet silicates)** เป็น clay ประเภทที่มี silicate ค่อกันเป็นชั้นๆ ในโครงสร้างซึ่งแต่ละชั้นของ silicate จะมีลักษณะเป็นแผ่นซีท
3. **Other silicates** เป็น clay ประเภทอื่นๆ ที่มีโครงสร้างต่างจาก clay 2 ประเภทข้างต้น

ในอุตสาหกรรมการผลิตพลาสติกหรือผลิตพอลิเมอร์ส่วนใหญ่นั้นจะใช้ clay เติมลงไปผสมกับผลิตภัณฑ์เพื่อเป็นสารเสริมแรงให้กับผลิตภัณฑ์พลาสติกหรือ พอลิเมอร์ เพราะ clay นั้นมีโครงสร้างเป็น silicate ที่แข็งแรงจึงทำให้สามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับผลิตภัณฑ์ได้ ส่วนประเภทของ clay ที่นิยมใช้เป็นสารเสริมแรงนั้นจะเป็นประเภท sheet silicates หรือที่นิยมเรียกว่า layered silicates ชนิด 2 :1 phyllosilicates ซึ่งภายในโครงสร้างของ clay ประเภทนี้จะประกอบไปด้วยชั้นของ tetrahedrally coordinated silicon atom 2 ชั้น ที่ต่ออยู่กับส่วนปลายของชั้น octahedral sheet ของ aluminium หรือ magnesium hydride โดยมีความหนาของชั้นประมาณ 1 nm และมีขนาดของชั้นประมาณ 30 nm จนถึง microns หรืออาจมากกว่านั้น ซึ่งขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะในแต่ละชนิดของ layered silicates ในการที่แต่ละชั้นนั้นที่มาอยู่ใกล้กันทำให้เกิดแรง van der Waals ขึ้นระหว่างชั้น ซึ่งเรียกว่า interlayer หรือ gallery การแทนที่กันในชั้นของ silicates ของประจุบวก เช่น Al^{3+} ถูกแทนที่โดย Mg^{2+} หรือ Mg^{2+} ถูกแทนที่โดย Li^{+} ก่อให้เกิด ประจุลบขึ้นเพื่อทำให้ประจุในระบบสมดุล โดยพวก alkali และ alkali earth cations ที่อยู่ใน galleries ซึ่ง layered silicates ประเภทนี้สามารถวิเคราะห์ได้โดยใช้วิธี cation exchange capacity (CEC) ซึ่งจะแสดงเป็นหน่วย meq/100 g ค่าประจุนี้จะไม่คงที่แต่จะขึ้นอยู่กับชั้นต่อชั้นและมักจะนิยมใช้เป็นค่าเฉลี่ย

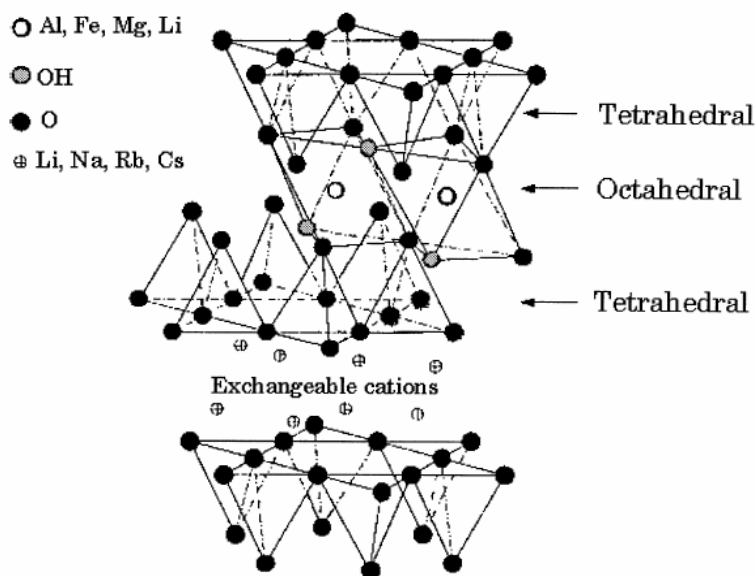


รูปที่ 2.4 แสดงการจำแนกประเภทของสารพวก silicate [8]

ตารางที่ 2.2 แสดงสูตรโมเลกุลและค่าเฉพาะตัวของ 2 : 1 phyllosilicates [9]

2 : 1 phyllosilicates	Chemical formula	CEC (meq/100 g)	Partial length (nm)
montmorillonite	$M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	110	100 – 150
Hectonite	$M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	120	200 – 300
saponite	$M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$	86.6	50 - 60

M, monovalent cation; x, degree of isomorphous substitution (between 0.5 and 1.3)



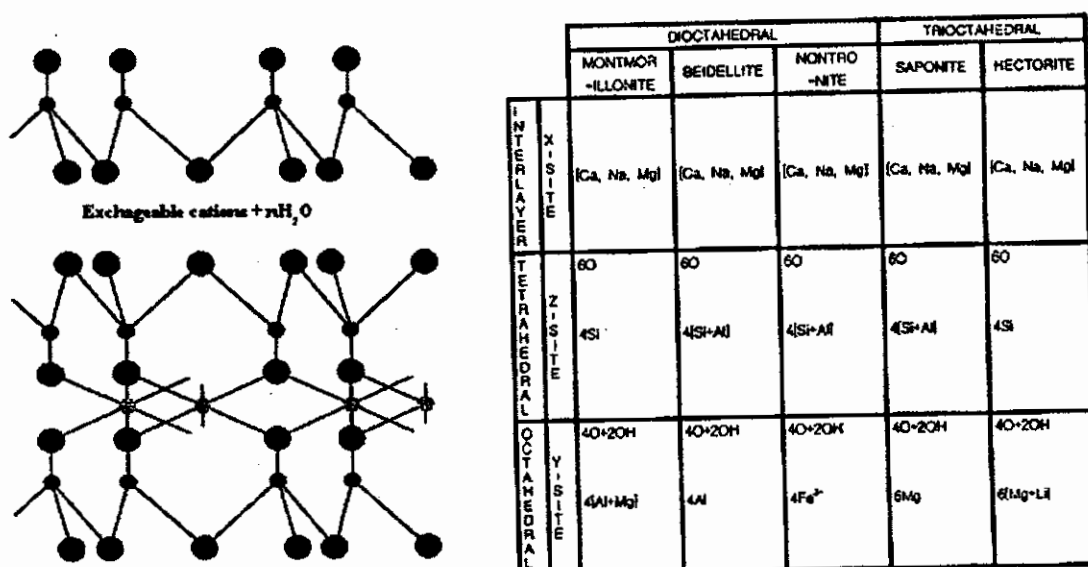
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของ 2 : 1 phyllosilicates [9]

ประเภทของ clay ที่นิยมใช้เป็นสารเสริมแรงในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์

Montmorillonite เป็น clay ที่อยู่ในประเภท 2 : 1 phyllosilicates มีสูตรโมเลกุลคือ $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ โดย M_x คือ monovalent cation และ x เป็น degree of isomorphous substitution (ส่วนมากอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 1.3) มีความยาวของอนุภาคประมาณ 100 – 150 nm ปริมาณของน้ำในโครงสร้างสามารถที่จะเปลี่ยนแปลงได้เพราะในความเป็นจริงแล้วเมื่อน้ำถูกดูดซึมโดยผลึกของ montmorillonite จะทำให้เกิดการพองตัวขึ้น มีปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปซึ่งจุดนี้เองทำให้สามารถนำ montmorillonite ไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย โครงสร้างผลึกพื้นฐานของ montmorillonite เป็นแบบ smectites คือ มีชั้น octahedral alumina อยู่ระหว่างชั้น tetrahedral silicates อะตอมในชั้นทั้งสองนี้จะป็นอะตอมของออกซิเจน โดยส่วนที่เป็นชั้น 3 ชั้น จะติดอยู่กับอีกหน่วยหนึ่งข้างบนโดยออกซิเจนในชั้นใกล้เคียงที่อยู่ติดกัน ซึ่งตรงส่วนนี้เองที่ทำให้เกิดพันธะที่อ่อนแอ ทำให้น้ำหรือโครงสร้างของ mineral เกิดการขยายตัวใน tetrahedral coordination นั้น silicon อาจถูกแทนที่ได้โดย aluminium หรือ phosphorus ส่วนใน octahedral coordination aluminium นั้นอาจจะถูกแทนที่ได้โดย magnesium, iron, lithium, chromium, zinc หรือ nickle ความแตกต่างในการแทนที่กันภายใน lattice ในส่วนของตำแหน่งและชนิดของธาตุนี้เอง ทำให้ montmorillonite เป็น clay ที่มีความหลากหลายมาก

Saponite เป็น clay ที่อยู่ในประเภท 2 : 1 phyllosilicates เช่นเดียวกับ montmorillonite แต่ต่างกันคือ saponite จะอยู่ในประเภท trioctahedral smectites ส่วน montmorillonite จะอยู่ในประเภท dioctahedral smectites โดยความแตกต่างทางโครงสร้างของผลึกนี้ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.6

ประเภท dioctahedral smectites โดยความแตกต่างทางโครงสร้างของผลึกนี้ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.6 นอกจากนี้ขนาดของ saponites จะเล็กกว่าขนาด montmorillonite คือมีขนาดความกว้างของอนุภาค ประมาณ 50 – 60 nm โดย saponite มีสูตรโมเลกุลคือ $M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ ซึ่ง M_x คือ monovalent cation และ x เป็น degree of isomorphous substitution (ส่วนมากอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 1.3)



รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างของผลึกและ chemistry ของ smectite-group clay minerals [8]

หลักการทั่วไปของ polymer-layered silicate nanocomposite

ในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ที่มีการเติมอนุภาคบางชนิดลงไปก็เพื่อที่จะปรับปรุงสมบัติบางอย่างของวัสดุ เช่น ความแข็ง (stiffness) ความเหนียว (toughness) ความสามารถในการป้องกันการซึมผ่านของก๊าซ ความต้านทานต่อการขีดไฟ เป็นต้น ซึ่งบางครั้งการเติมอนุภาคบางชนิดลงไปก็จะส่งผลเสียได้เช่น วัสดุเปราะแตกง่ายและไม่ใส

nanocomposite เป็นวัสดุเสริมแรงแบบใหม่ที่มีการเติมอนุภาคบางชนิดลงไปในพอลิเมอร์ โดยอนุภาคมีขนาดด้านใดด้านหนึ่งที่มีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร ถ้าแบ่งชนิดของ nanoparticle ตามจำนวนด้านที่มีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร จะสามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิด ดังนี้คือ ถ้าทุกด้านของอนุภาคมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรทุกด้าน เช่น silica nanoparticle ซึ่งสามารถเตรียมได้จากกระบวนการ in situ sol-gel method [10,11] หรือ polymerization โดยตรงจากพื้นผิวของตัวมันเอง [12] และในกลุ่มนี้ยังรวมถึง semiconductor nanocluster [13] และอื่นๆ

ถ้าอนุภาคมีด้านอยู่สองด้านที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร และอีกด้านหนึ่งมีขนาดที่ยาวมากจะเรียกอนุภาคนี้นี้ว่า nanotube หรือ whisker ตัวอย่างเช่น carbon nanotube [14] หรือ cellulose whisker [15] และถ้าอนุภาคที่ใช้มีหนึ่งด้านที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนและสองด้านที่เหลือมีขนาดกว้างมาก ในกรณีนี้อนุภาคจะมีลักษณะเป็นแผ่นซึ่งมีความหนาอยู่ในระดับนาโนเมตร จะเรียก composite ที่อยู่ในกลุ่มนี้ว่า polymer-layered crystal nanocomposite วัสดุในกลุ่มนี้มีการใช้งานกันอย่างหลากหลายทั้งแบบที่มีในธรรมชาติและสังเคราะห์ขึ้นเอง

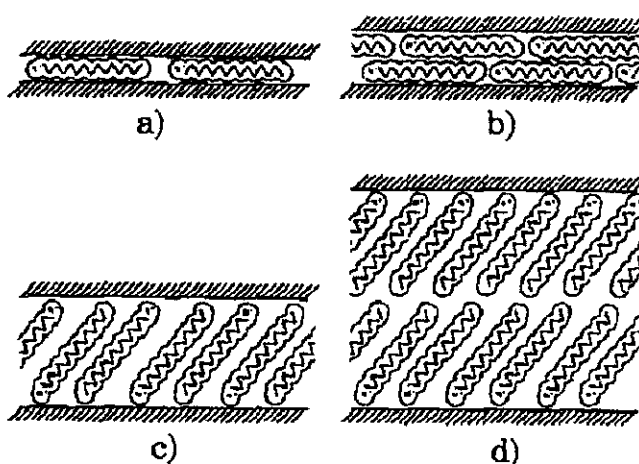
การใช้ clay ที่อยู่ในกลุ่มของ layered silicate เป็นที่นิยมกันเป็นอย่างมากในการทำ nanocomposite เพราะว่า clay เป็นวัสดุที่หาง่ายและ intercalation chemistry ได้มีการศึกษากันมานานแล้ว การที่จะทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร จะต้องทำให้อนุภาคมีการกระจายอยู่ที่ดีก่อน nanocomposite จะช่วยในการปรับปรุงสมบัติทางความร้อน สมบัติการมองเห็น และสมบัติทางกล สมบัติในการป้องกันการซึมผ่านของก๊าซ และลดความสามารถในการติดไฟได้ของวัสดุให้ดีขึ้นกว่าการทำให้เป็น composite แบบทั่วไป

โครงสร้างของ layered silicate

โดยทั่วไป layered silicates ที่นำไปใช้ในการทำ nanocomposite จะอยู่ในกลุ่มของ 2 : 1 phyllosilicates ผลึกของมันจะประกอบด้วย octahedral sheet ที่มีอลูมิเนียมและแมกนีเซียมไอออนอยู่ภายใน และอยู่ระหว่างชั้นของ tetrahedron sheet ที่บริเวณขอบจะมีการใช้ออกซิเจนร่วมกันระหว่าง octahedron sheet และ tetrahedron sheet ความหนาของแต่ละ layered silicate ประมาณ 1 นาโนเมตร และความยาวของด้านอื่นๆ ประมาณ 300 อังสตรอมไปจนถึงขนาดไมครอน และอาจมีขนาดใหญ่กว่านี้ขึ้นอยู่กับชนิดของ layered silicate แต่ละชั้นของ layered silicate สามารถเข้ามาอยู่รวมกันเป็นชั้นๆ ได้ด้วยแรงดึงดูดแบบ van der Waals และมีช่องว่างระหว่างชั้น เรียกว่า interlayer หรือ gallery ซึ่งภายในจะมีไอออนบวกของโลหะ alkaline และ alkaline earth แรงที่ยึดแต่ละชั้นไว้ให้เรียงกันเป็นชั้นๆ ได้เป็นแรงดึงดูดที่อ่อน ดังนั้นโมเลกุลขนาดเล็กจึงสามารถแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของ layered silicate ได้ เรียกว่า intercalation ถึงแม้ว่า layered silicate จะแสดงให้เห็นสมบัติที่เป็น hydrophilic ไอออนที่อยู่ระหว่างชั้นของ layered silicate สามารถที่จะแลกเปลี่ยนไอออนกับ cationic surfactant ได้ เช่น alkylammonium หรือ alkylphosphonium (onium) ซึ่ง clay ที่เกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับ surfactant แล้วจะเรียกว่า organoclay และมีสมบัติเป็น organophilic ที่มีพลังงานที่พื้นผิวต่ำ และสามารถเข้ากับ organic polymer ได้ดีขึ้น ซึ่งสายโซ่พอลิเมอร์เหล่านี้จะสามารถแทรกเข้าไปอยู่ใน gallery ได้

โดยปกติแล้ว Montmorillonite, Hectorite และ Saponite จะนำมาใช้เป็น layered silicate โครงสร้างของมันจะเห็นได้จากรูปที่ 2.5 และสูตรโมเลกุลทางเคมีแสดงให้เห็นดังตารางที่ 2.2 clay แต่ละชนิดจะมีการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้ประจุลบทำการแลกเปลี่ยนไอออนกับประจุบวก หรือเรียกว่า cation exchange capacity (CEC) และแสดงอยู่ในหน่วย meq/100 g ประจุบวกที่อยู่แต่ละชั้นจะไม่คงที่จึงพิจารณาเป็นค่าเฉลี่ยของผลึกทั้งหมด เมื่อไอออนบวกเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับ organic cation เช่น alkylammonium ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จะมีผลทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นของ layered silicate มีขนาดกว้างมากขึ้น

ถึงแม้ว่าจะได้อธิบายโครงสร้างของ interlayer ที่อยู่ใน organoclay แล้ว และรู้ว่าที่พื้นผิวของ layered silicate มีประจุเป็นลบ ทำให้ประจุบวกของ alkylammonium ชอบที่จะไปเกาะอยู่ที่ผิวของ layered silicate และส่วนหางที่เป็นสารอินทรีย์จะแผ่รัศมีออกจากพื้นผิวของ layered silicate เป็นผลให้ช่องว่างระหว่าง layered silicate มีขนาดกว้างมากขึ้น ซึ่งระยะห่างของแต่ละชั้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 ปัจจัย คือ ค่า CEC ของ layered silicate ซึ่งจะส่งผลต่อการ फैคตัว และปัจจัยที่สองก็คือ ความยาวของ organic tail ซึ่งการวางตัวของสายโซ่ของสารอินทรีย์นี้อาจมีการวางตัวยาวขนานไปกับ layered silicate เกิดเป็น monolayer หรือ bilayer นอกจากนั้นแล้วสายโซ่นี้อาจมีการวางตัวในแนวเอียง เกิดเป็น monomolecular หรือ bimolecular tilted ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงการวางตัวของ organic tail ของ alkylammonium [15]

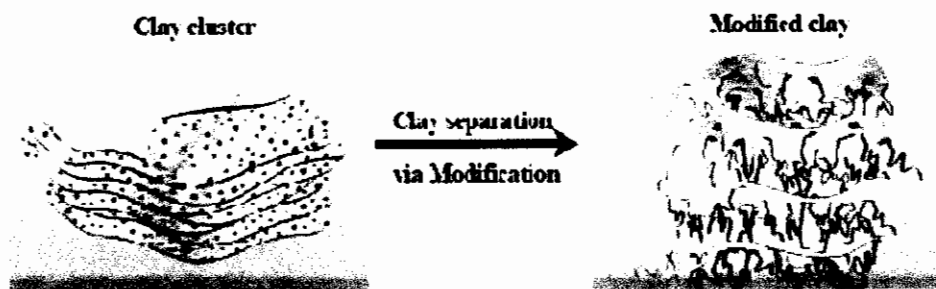
Chen และ Evans [16] ได้ทำการศึกษาค่า elastic modulus ของ clay โดยทำการศึกษาจากความสัมพันธ์ระหว่างค่า modulus กับความหนาแน่นของ smectite clay พบว่าค่า elastic modulus ของ clay จะอยู่ในช่วง 178-265 GPa ซึ่งค่าที่ได้ในช่วงนี้พบว่าจะไม่ทำให้เกิดความผิดปกติขึ้นใน

การคำนวณ modulus ของ polymer-clay nanocomposite เมื่อใช้ clay ในสัดส่วนของปริมาตรไม่เกิน 0.3 ซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้เพียงแค่ 0.1 เท่านั้น

โครงสร้างและสมบัติของ organically modified layered silicate (OMLS)

การผสมกันทางกลของพอลิเมอร์และ layered silicate จะยังไม่ทำให้เกิด nanocomposite ส่วนใหญ่แล้วจะเกิดการแยกเฟสขึ้น ระบบที่มีการเติม layered silicate ลงไปโดยตรง จะมีแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นระหว่างสารอินทรีย์และอนินทรีย์มีน้อย สมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของวัสดุที่ได้จึงไม่ดีเท่าที่ควร ในทางตรงกันข้ามถ้าแรงดึงดูดระหว่างพอลิเมอร์กับ layered silicate ใน polymer/layered silicate (PLS) nanocomposite มีมาก ก็จะทำให้ layered silicate มีการกระจายตัวที่ดีในพอลิเมอร์และมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร ส่งผลให้วัสดุนั้นมีสมบัติต่างๆ ที่เป็นสมบัติเฉพาะตัวที่ไม่เหมือนกับการเติม layered silicate ลงไปในพอลิเมอร์โดยตรง [17]

Layered silicate โดยทั่วไปแล้วประกอบด้วยไอออนบวกของโซเดียมและโพแทสเซียม (Na^+ และ K^+) โดยมีโมเลกุลของน้ำล้อมรอบอยู่ layered silicate สามารถเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วได้เท่านั้น เช่น poly(ethylene oxide) (PEO) [18] หรือ poly(vinyl alcohol) (PVA) [19] การทำให้ layered silicate ละลายเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ อย่างแรกต้องเปลี่ยนพื้นผิวที่มีสภาพความเป็นขั้วสูงของ layered silicate ด้วยการใส่ surfactant ไปลดสภาพความเป็นขั้วลง ซึ่งพลาสติคิวเจอร์หลายชนิดสามารถทำให้เกิดเป็นโครงสร้าง intercalation ได้ โดยปกติสามารถที่จะทำได้ด้วยการใช้ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange reaction) กับ cationic surfactant ทั้งที่เป็น primary, secondary, tertiary และ quaternary alkylammonium หรือ alkylphosphonium cation ทั้ง alkylammonium และ alkylphosphonium cation ใน organosilicate จะมีพลังงานที่พื้นผิว (surface energy) ที่ต่ำกว่าสารอินทรีย์ที่ใช้และช่วยให้พอลิเมอร์เปียกที่ผิวของ layered silicate ได้ดีขึ้น ผลที่ได้ก็คือช่องว่างระหว่างชั้นของ layered silicate จะเพิ่มมากขึ้น (รูปที่ 2.8) รวมถึง alkylammonium หรือ alkylphosphonium cation สามารถทำให้มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ได้ หรือเป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา polymerization ให้กับ monomer ทำให้แรงดึงดูดระหว่าง layered silicate กับพอลิเมอร์แข็งแรงมากขึ้น [20]



รูปที่ 2.8 แสดงการแยกออกของชั้น clay เมื่อทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับ cationic surfactant [21]

โครงสร้างของ nanocomposite

โครงสร้างของ nanocomposite ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบที่เลือกใช้ (layered silicate, organic cation และพอลิเมอร์) และวิธีการเตรียม การที่ layered silicate แต่ละชั้นมีความหนาประมาณ 1 นาโนเมตร และมี aspect ratio ที่สูงมากอยู่ในช่วง 10-1000 ปริมาณของ layered silicate เพียงเล็กน้อยที่กระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์จะมีแรงดึงดูดระหว่างพอลิเมอร์กับ layered silicate ได้มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเสริมแรงตามแบบปกติ เนื่องจากพื้นที่ผิวที่มากของ layered silicate เช่น montmorillonite มีพื้นที่ผิวของแต่ละแผ่นสูงถึง $750 \text{ m}^2/\text{g}$ [22] ชนิดของ nanocomposite จึงขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างพอลิเมอร์และ layered silicate ชนิดของ composite จึงมีอยู่ 3 ชนิดหลักๆ ดังนี้ (รูปที่ 9)

1. **Intercalated nanocomposite** เป็น nanocomposites ที่เกิดการแทรกตัวของสายโซ่พอลิเมอร์เข้าไปในโครงสร้างของ layered silicates โดยการเกิดนั้นจะไม่ขึ้นกับสัดส่วนของ clay ต่อพอลิเมอร์และสมบัติของ intercalated nanocomposite นี้จะมีสมบัติคล้ายกับวัสดุพวกเซรามิก

2. **Flocculated nanocomposite** หรือ **Phase separated composite** แนวคิดของ nanocomposite ชนิดนี้จะคล้ายกับ intercalated nanocomposite แต่จะต่างกันตรงที่บางครั้งชั้นของ layered silicate จะเกิดแรงดึงดูดกันแบบ hydroxylated ที่ edge-edge ทำให้เกิดการต่อกันเป็นสายยาว

3. **Exfoliated nanocomposite** เป็น nanocomposites ที่ชั้นของ clay แยกออกจากกันโดยเด็ดขาดกระจายตัวอยู่ระหว่างสายโซ่ โดยระยะทางเฉลี่ยจะขึ้นอยู่กับน้ำหนักของ clay ซึ่งโดยปกติแล้วปริมาณของ exfoliated nanocomposites จะมีน้อยกว่าพวก intercalated nanocomposites

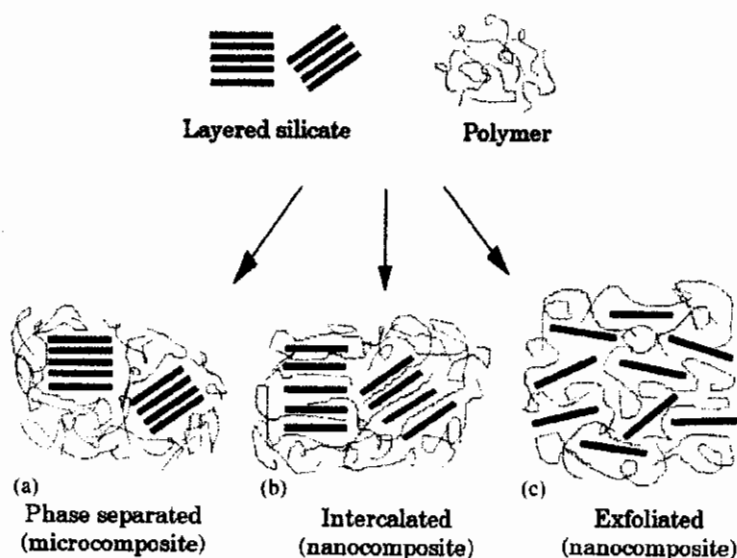
ถ้าพอลิเมอร์ไม่สามารถ intercalate เข้าไประหว่างชั้นของ layered silicate พอลิเมอร์และ layered silicate จะเกิดการแยกเฟสกันเกิดเป็น Phase separated composite (รูปที่ 2.9a) ซึ่งจะมีสมบัติเช่นเดียวกับ microcomposite ส่วนชนิดของ nanocomposite มี 2 ชนิด คือ โครงสร้างแบบ intercalated (รูปที่ 2.9b) ซึ่งเกิดจากการที่สายโซ่พอลิเมอร์สายโซ่หนึ่งหรือมากกว่านั้นสามารถ

intercalate เข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของ layered silicate และเมื่อ layered silicate มีการกระจายตัวอย่างสมบูรณ์แล้วในพอลิเมอร์ จะเกิดเป็นโครงสร้างแบบที่เรียกว่า delaminated หรือ exfoliated (รูปที่ 2.9c)

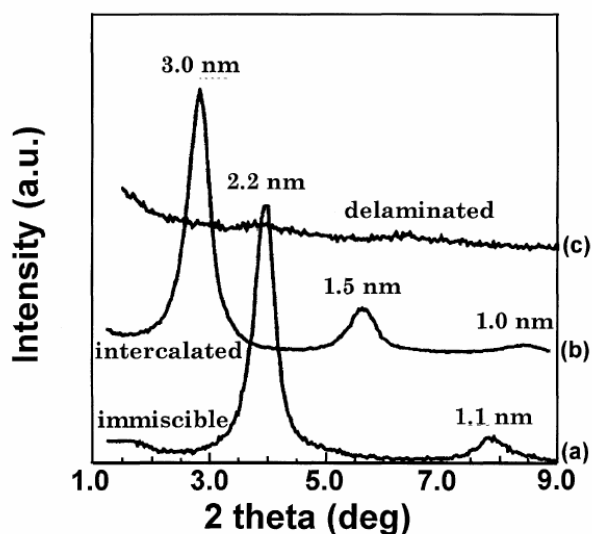
เทคนิคในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ nanocomposite

เทคนิคที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างของ nanocomposite ที่สำคัญคือ เทคนิค X-ray diffraction (XRD) ซึ่งจะใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโครงสร้างแบบ intercalated โดยการหาขนาดของช่องว่างระหว่างชั้น (interlayer spacing) layered silicate โดยส่วนใหญ่เมื่อสายโซ่พอลิเมอร์แทรกตัวเข้าไปอยู่ในระหว่างชั้นของ layered silicate แล้ว จะทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของ layered silicate กว้างมากขึ้น และจะเห็นได้จาก มุม 2θ ที่เกิดจาก diffraction peak ของการทำ XRD จะมีค่าน้อยลง (มุมและ layer spacing มาจากความสัมพันธ์ของ Bragg : $\lambda = 2d \sin \theta$ โดยที่ λ ก็คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์เรย์, d คือ ระยะห่างระหว่าง diffractive lattice plane และ θ วัดจากมุมของการ diffraction และ glancing)

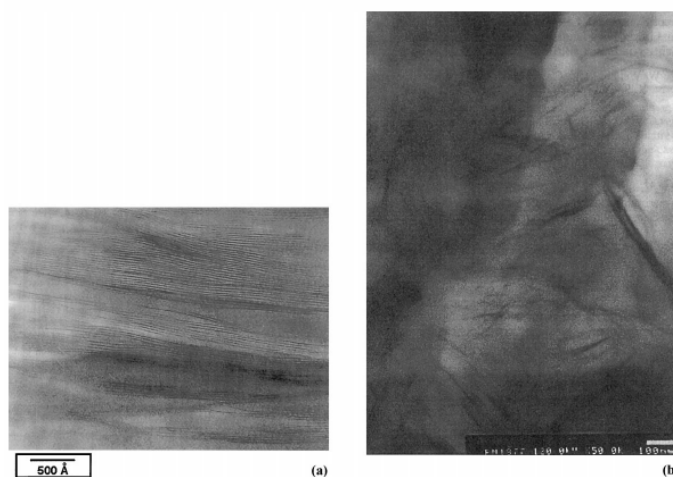
อย่างไรก็ตาม nanocomposite ที่มีโครงสร้างแบบ exfoliated จะไม่ปรากฏให้เห็น diffraction peak (รูปที่ 2.10) เพราะวาระยะห่างระหว่างชั้นของ layered silicate มีขนาดกว้างมาก (อาจมากถึง 8 นาโนเมตร) หรืออาจเป็นเพราะว่า layered silicate ไม่มีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบ เทคนิคที่สองที่ใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ nanocomposite ก็คือ การดูโครงสร้างทางจุลภาคด้วย transmission electron microscopy (TEM) ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.9 แสดงชนิดของ polymer/layered silicate nanocomposite [15]



รูปที่ 2.10 XRD ของ (a) immiscible, (b) intercalated และ (c) delaminated [23]



รูปที่ 2.11 TEM micrograph ของ polystyrene-based nanocomposite (a) intercalated nanocomposite (b) exfoliated nanocomposite [24]

เทคนิคการเตรียม nanocomposite

เทคนิคที่ใช้ในการเตรียม polymer-layered silicate nanocomposite มีหลายวิธี แต่เทคนิคการเตรียมที่สำคัญมี 4 เทคนิค [25] ดังนี้

- *exfoliated-absorption layered silicate* : เป็นการทำให้เกิดโครงสร้างแบบ exfoliated ในสารละลายที่มีพอลิเมอร์ละลายอยู่ (หรือ prepolymer ถ้าพอลิเมอร์ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลาย เช่น polyimide) เนื่องจาก layered silicate มีแรงดึงดูดระหว่างชั้นที่ไม่แข็งแรงจึงกระจายตัวได้ง่ายในตัวทำละลาย และพอลิเมอร์จะถูกดูดซับอยู่บนผิว

ของ delaminated sheet หลังจากนั้นจึงระเหยตัวทำละลายออก (หรือนำไปตกตะกอน) เทคนิคนี้มักจะทำให้เกิดเป็น nanocomposite

- *In situ intercalation polymerization* : เทคนิคนี้จะต้องทำให้ layered silicate เกิดการบวมตัวก่อนใน monomer หรือสารละลาย monomer พอลิเมอร์จะเกิดขึ้นในระหว่างชั้นของ layered silicate ด้วยปฏิกิริยา polymerization จากการได้รับความร้อนหรือฉายรังสี initiator จะแพร่เข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของ layered silicate ก่อนที่จะนำไปบวมตัวในสารละลาย monomer
- *Melt intercalation* : layered silicate จะถูกผสมกับพอลิเมอร์ในสถานะหลอมเหลวภายใต้สภาวะที่ใช้ พื้นผิวของ layered silicate จะต้องเข้ากับพอลิเมอร์ที่เลือกใช้ได้เป็นอย่างดี ทำให้พอลิเมอร์สามารถเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของ layered silicate ได้เป็น intercalated หรือ exfoliated nanocomposite ขึ้น
- *Template synthesis* : เทคนิคนี้จะนำ layered silicate ไปบวมตัวอยู่ในสารละลายพอลิเมอร์ และการเกิด self-assembly force ของพอลิเมอร์จะช่วยทำให้เกิด nucleation และเติบโตเป็นผลึกอยู่ที่ผิวของ layered silicate

สมบัติของ nanocomposite

เมื่อไม่นานมานี้ polymer/layered silicate (PLS) nanocomposites ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทั้งในโรงงานอุตสาหกรรมและในการทำวิจัยในสถานศึกษาต่าง ๆ เพราะวัสดุชนิดนี้ได้แสดงให้เห็นว่าสามารถที่จะปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ให้ดีขึ้นได้มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุพอลิเมอร์บริสุทธิ์หรือพวก composite ชนิดอื่น ๆ ซึ่งสมบัติที่สำคัญที่ต้องการปรับปรุงได้แก่ ค่า modulus ความแข็งแรง (strength) และมีความต้านทานต่อความร้อนสูงขึ้น สามารถลดการแพร่ผ่านของก๊าซได้ดีขึ้น และสามารถเพิ่มอัตราการย่อยสลายทางธรรมชาติของวัสดุพอลิเมอร์ได้ จากสมบัติที่ดีขึ้นเหล่านี้ทำให้วัสดุชนิดนี้ได้รับความสนใจทั้งในส่วนของทฤษฎีและการผลิต รวมถึงสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุชนิดนี้และยังได้รับความสนใจในเรื่องของลักษณะเฉพาะของโมเดลในระบบต่าง ๆ อีกด้วย

สมบัติทางกล (*mechanical properties*)

1. Tensile properties

Young's modulus

ค่า Young's modulus เป็นค่าที่บ่งบอกความแข็ง (stiffness) ของวัสดุที่จุดเริ่มต้นของการเปลี่ยนแปลงรูปร่างในการทดสอบ tensile ซึ่งจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากเมื่อทำเป็น nanocomposite ตัวอย่างเช่น Nylon-6 nanocomposite ที่ได้จากการทำ intercalative ring opening polymerization ของ ϵ -caprolactam เกิดเป็น exfoliated nanocomposite มีผลทำให้ค่า Young's modulus เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก [26] เช่นเดียวกับ polypropylene nanocomposite ที่ได้จากกระบวนการ melt intercalation และเมื่อเพิ่มปริมาณของ maleic anhydride-modified PP มีผลทำให้ intercalation เกิดได้ดีมากขึ้น [27]

EVA-based nanocomposite ที่ได้จากกระบวนการ melt intercalation โดยใช้ dimethyldioctadecylammonium salt เป็น surfactant ที่ใช้ในการ modified montmorillonite แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างค่า Young's modulus และปริมาณการเติม filler พบว่าความสัมพันธ์ไม่เป็นเส้นตรง และเมื่อนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้ XRD และ TEM พบว่ามีทั้งโครงสร้างแบบที่เป็น intercalated และเป็น exfoliated เกิดขึ้นพร้อมกันจึงทำให้ความสัมพันธ์ดังกล่าวไม่เป็นเส้นตรง [28]

การศึกษาสมบัติของ thermoplastic starch ที่เสริมแรงด้วย MMT ของ Ming-Fu Huang และคณะ [29] พบว่า MMT มีผลทำให้ค่า modulus ของ composite เพิ่มขึ้นและสูงกว่า thermoplastic starch ถึง 5 เท่าเมื่อใช้ปริมาณ MMT 30 %

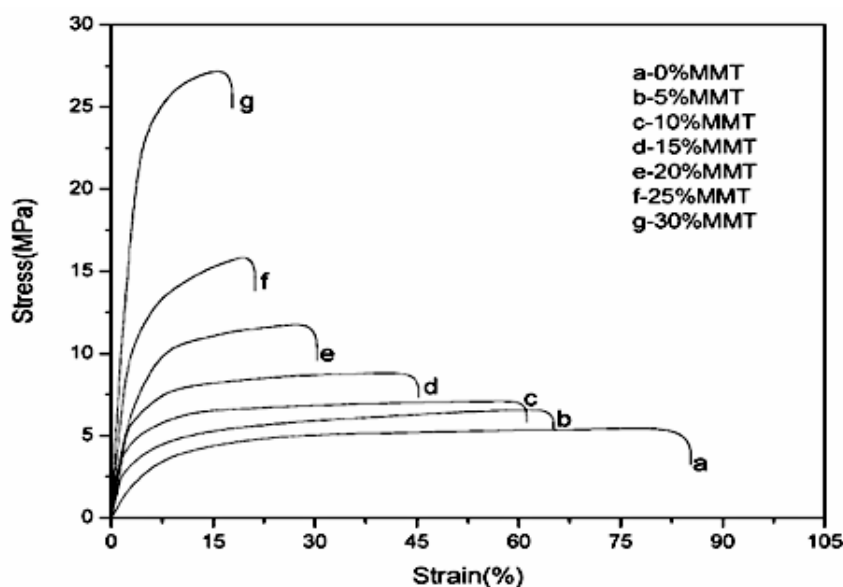
Stress at break

ใน thermoplastic-based nanocomposite ค่าของ stress at break ก็คือค่า strength สูงสุด ก่อนที่วัสดุจะเกิดการแตกหัก ความแข็งแรงของวัสดุจะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นระหว่างพอลิเมอร์และ filler พอลิเมอร์ที่มีการเติม filler เช่น exfoliated nylon-6-based nanocomposite ที่มีการเตรียมด้วยวิธีที่แตกต่างกัน หรือ intercalated nylon-6-based nanocomposite [26, 30, 31] ก็พบว่าค่า stress at break เพิ่มขึ้นก็เนื่องจาก ionic interaction ระหว่าง nylon-6 กับ layered silicate แต่สำหรับในกรณีของ polypropylene-based nanocomposite ค่า tensile stress มีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย ก็เนื่องจากว่า PP เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วและ layered silicate มีสภาพความเป็นขั้วที่สูง ทำให้ขาดแรงยึดเกาะกันระหว่างพื้นผิว

สำหรับ Epoxy resin-based nanocomposite แสดงพฤติกรรมที่ขึ้นกับ glass transition temperature (T_g) epoxy resin ที่มีค่า T_g สูงกว่าอุณหภูมิห้อง และเป็นโครงสร้างแบบ intercalated หรือ exfoliated nanosilicate จะมีค่า tensile stress at break เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก แต่จะมีสมบัติที่ค่อนข้างเปราะ ซึ่งผลนี้จะเกิดขึ้นกับโครงสร้างที่เป็น intercalated มากกว่าโครงสร้างแบบ exfoliated [32]

Elongation at break

การศึกษาผลของ Elongation at break ใน nanocomposite ยังมีไม่มากนัก แต่โดยส่วนใหญ่แล้วใน thermoplastic-based nanocomposite เช่น intercalated PMMA และ PS หรือ intercalated-exfoliated PP ค่า elongation at break จะมีค่าลดลง เช่นเดียวกับการศึกษาสมบัติของ thermoplastic starch ที่เสริมแรงด้วย MMT ของ Ming-Fu Huang และคณะ [29] พบว่า MMT มีผลทำให้ค่า elongation at break ของ composite ลดลงจาก 84.32 % เป็น 17.82 % เมื่อใช้ปริมาณ MMT 30 % ดังรูปที่ 2.12 ทั้งนี้ก็เนื่องจากการจะปรับปรุงค่า elasticity จะขึ้นอยู่กับการใช้ plasticizer ซึ่งจะส่งผลต่อ onium salt ที่อยู่ที่ interlayer หรืออาจจะไปส่งผลต่อ clay-polymer interface ทำให้ strain at break เพิ่มขึ้นได้ แต่อย่างไรก็ตาม LDPE/clay nanocomposite จะให้ค่า elongation เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับ LDPE บริสุทธิ์ คือเพิ่มขึ้นจาก 342 % เป็น 638 % [33]



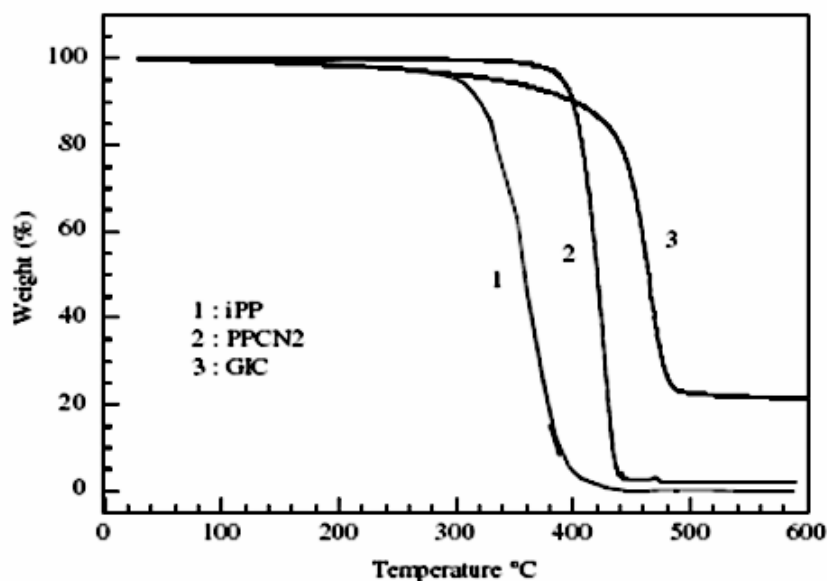
รูปที่ 2.12 stress-strain curve ของ thermoplastic starch และ composite ที่มีการเติม MMT ใน ปริมาณที่แตกต่างกัน [29]

2. Impact properties

ค่าของ impact ของ nylon6-based nanocomposite ที่เตรียมได้จากวิธี in situ intercalative polymerization ของ ε -caprolactam โดยใช้ protonated aminododecanoic acid ทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับ montmorillonite ค่า Izod impact strength จะลดลงจาก 20.6 เป็น 18.1 J/m² และค่าที่ได้จากการทดสอบ Charpy impact testing ก็แสดงการลดลงของค่า impact strength เช่นเดียวกัน คือลดลงจาก 6.21 kJ/m² เป็น 6.06 kJ/m² ที่ปริมาณการเติม filler 4.7 % โดยน้ำหนัก หรือเตรียมโดยวิธี melt intercalation ของ nylon-6 ที่ใช้ montmorillonite ที่ modified ด้วย octadecylammonium salt จะไม่แสดงการลดลงของค่า Impact strength ซึ่งทั้งสองวิธีนี้จะให้ exfoliated nanocomposite เหมือนกัน โดยเฉพาะเมื่อเติม filler ไม่เกิน 10 % โดยน้ำหนัก [34]

สมบัติทางความร้อน

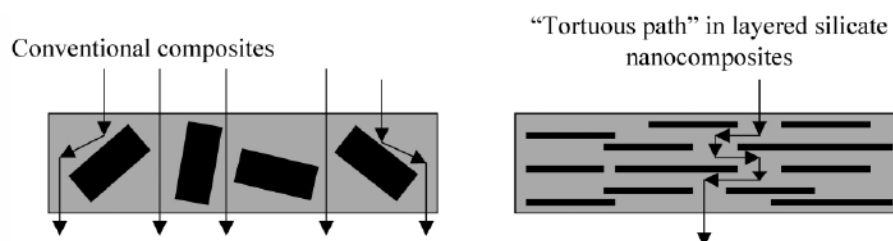
Polymer-layered silicate nanocomposite จะทำให้วัสดุมีความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้น และช่วยปรับปรุงความต้านทานต่อการติดไฟ โดยปกติแล้วความเสถียรทางความร้อนของวัสดุจะใช้ TGA ในการวิเคราะห์ จากผลงานวิจัยของ Yu-Qing Zhang และคณะ [37] ได้ทำการเตรียม polypropylene-clay nanocomposite ด้วยวิธี in situ grafting-intercalating in melt โดยใช้ octadecylammonium salt ทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนกับ Na-montmorillonite หลังจากนั้นนำ organoclay ที่ได้ไป modified ด้วย maleic anhydride แล้วจึงนำไปผสมกับ polypropylene ได้ PP/clay grafting-intercalating composite (GIC) สุดท้ายจึงนำไปผสมกับ PP ในสถานะหลอมเหลวอีกครั้งได้เป็น polypropylene-clay nanocomposite (PPCN) ซึ่งจะมีโครงสร้างแบบ exfoliated ผลจากการวิเคราะห์ด้วย TGA พบว่ามีความเสถียรทางความร้อนดีขึ้นเป็นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับ polypropylene ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ผล TGA ของ 1. PP, 2. PPCN และ 3. GIC โดยใช้ปริมาณ clay 2 % [37]

ความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของก๊าซ (gas barrier)

มีความเชื่อว่าการใช้ clay จะช่วยลดการซึมผ่านของก๊าซชนิดต่างๆ ได้ดีขึ้นเพราะว่า composite ที่ได้จะทำให้เกิด tortuous path ขึ้น การซึมผ่านของก๊าซจึงช้าลง ดังรูปที่ 2.14 แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนใน polyimide/clay nanocomposite จะทำให้ barrier properties ของวัสดุดีขึ้นเป็นอย่างมาก นอกจากนั้นยังช่วยลดการขยายตัวทางความร้อนของวัสดุด้วย ในงานวิจัย polyimide/layered silicate nanocomposite ได้แสดงสมบัติการลดการซึมผ่านของก๊าซที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น O_2 , H_2O , He , CO_2 และก๊าซที่เกิดจาก ethylacetate [38]



รูปที่ 2.14 แสดงการเกิด tortuous path ใน polymer/layered silicate nanocomposites [37]

ตารางที่ 2.3 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติต่าง ๆ ระหว่าง PA6 กับ PA6/clay nanocomposite [33]

Properties	PA 6	PA 6/clay nanocomposite
Tensile strength [MPa] at 23 °C	68.8	97.2
120 °C	26.6	32.3
Elastic modulus [GPa] at 23 °C	1.11	1.87
120 °C	0.19	0.61
Heat distortion temperature (HDT) at 1.82 MPa [°C]	65	152
Rate of water absorption (1 day at 23 °C) [w%]	0.87	0.51

Sabine Fischer [33] ได้ศึกษาสมบัติการดูดซึมน้ำของ PA6/clay nanocomposite ที่มีการใช้ clay 5 % โดยน้ำหนัก พบว่าอัตราเร็วของการดูดความชื้นของ PA6/clay nanocomposite ลดลงจาก 0.87 % เป็น 0.51 % โดยน้ำหนัก เมื่อเปรียบเทียบกับ PA6 (ตารางที่ 2.3)

บทที่ 3
วิธีดำเนินการวิจัย
เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงานทดสอบ

1. เครื่องอบสุญญากาศ (vacuum oven) [EYELA, VOS-301SD]
2. เครื่องขึ้นรูปแบบอัด (compression moulding) [CARVER, 2518]
3. เครื่องผสมภายใน (internal mixer) [BRABENDER, 30/50 EHT]

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เครื่องทดสอบสมบัติแรงดึงยึดคอนกรีต (Universal Testing Machine) [LLOYD Instruments UK, LR 50 K]
2. เครื่องทดสอบสมบัติแรงกระแทก (Impact Tester) [Zwick, B5102.202 Izod Pendulum 4 J]
3. เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของสาร (Thermogravimetric analysis, TGA) [Perkin elmer, TGA7]
4. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X – ray diffractometer, XRD) [Bruker, D8]
5. เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค (Transmission electron microscopy, TEM) [JOEL JEM-1230]

สารเคมี

1. Dextrin 5, Dextrin 15 และ Dextrin 20 [Fluka, reagent grade]
2. N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride (CHPTAC) [Fluka, purum grade]
3. Deionized water
4. 1 M NaOH [LAB-SCAN, reagent grade]
5. 1 M HCl [LAB-SCAN, reagent grade]
6. 0.1 M Silver nitrate (AgNO_3) [BDH, reagent grade]
7. 5% Potassium chromate (K_2CrO_4) [Fluka, purum grade]

8. Glutinous rice starch
9. Glycerol [Scharlau, reagent grade]
10. Na-montmorillonite (Bentolite H.) [Southern Clay Product, commercial grade]
11. Cloisite 30B clay [Southern Clay Product, commercial grade]

วิธีดำเนินงานวิจัย

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ cationic dextrin และการหาปริมาณของ cationic dextrin ที่สังเคราะห์ได้

1. วิธีการสังเคราะห์ cationic dextrin

- 1.1 ชั่ง dextrin 5, dextrin 15 และ dextrin 20 ปริมาณ 15 กรัม ใส่ลงไปในขวดก้นกลมขนาด 1,000 ml แล้วเติม deionized water ปริมาณ 200 ml กวนด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นลดอุณหภูมิไปที่ 50 องศาเซลเซียส
- 1.2 เตรียมสารละลายของ N-(3-Chloro-2-hydroxypropyl) trimethyl ammonium chloride (CHPTAC) โดยเปิด CHPTAC 1.01, 3.04 และ 4.05 ml เมื่อใช้ dextrin 5, dextrin 15 และ dextrin 20 เรียงตามลำดับ นำใส่ลงไปในสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 1.0 M 150 ml แล้วเติมลงไปในสารละลายในข้อที่ 1.1 หลังจากนั้นกวนทิ้งไว้ 18 ชั่วโมง
- 1.3 เติม 1 M HCl จนกระทั่งสารละลายที่ได้มี pH เท่ากับ 7

2. การหาปริมาณของ cationic dextrin ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้วิธีการไตเตรตหาปริมาณคลอไรด์ไอออน (Cl⁻) ในสารละลายโดยใช้วิธีของ Mohr

2.1 การเตรียมสารละลาย

- 2.1.1 ชั่ง AgNO₃ จำนวน 1.7000 g ละลายด้วย deionized water แล้วปรับปริมาตรในขวด volumetric flask ขนาด 100 ml ทำให้มีความเข้มข้น 0.1 M (น้ำหนักโมเลกุลของ AgNO₃ = 169.87 g/mol)
- 2.1.2 ชั่ง K₂CrO₄ จำนวน 5.0000 g ละลายด้วย deionized water และปรับปริมาตรในขวด volumetric flask ขนาด 100 ml จะได้ K₂CrO₄ ที่มีความเข้มข้น 5 % (w/v)

2.2 วิธีการไตเตรตหาปริมาณคลอไรด์ไอออน (Cl⁻) ในสารตัวอย่าง

- 2.2.1 นำสารตัวอย่าง 5.00 ml เติม deionized water 20 ml ในขวด Erlenmeyer flask ขนาด 250 ml

- 2.2.2 เติม sodium hydrogen carbonate (NaHCO_3) ในสารตัวอย่างจนกระทั่งไม่เกิดฟอง เพื่อให้สารละลายไม่เป็นกรด (pH 7-10)
- 2.2.3 เติม 5 % K_2CrO_4 ปริมาตร 1.00 ml ลงในสารตัวอย่าง เขย่าให้เข้ากัน
- 2.2.4 ไตเตรตด้วย 0.10 M AgNO_3 จนกระทั่งสีเหลืองของสารตัวอย่างเปลี่ยนเป็นสีแดงของ AgCrO_4 บันทึกปริมาตรที่ใช้
- 2.2.5 คำนวณหาปริมาณ cationic dextrin ในสารละลาย

ตอนที่ 2 การปรับปรุงสมบัติของ Na^+ -MMT โดยใช้ 12-Aminododecanoic acid salt, cationic dextrin 5, cationic dextrin 15 และ cationic dextrin 20 ที่สังเคราะห์ได้เป็น modifier

1. วิธีการปรับปรุงสมบัติของ Na^+ -MMT ด้วยสาร cationic dextrin

- 1.1 นำ Na^+ -MMT ปริมาณ 2.00 กรัม ใส่ลงไปในขวดก้นกลมแล้วเติม deionized water 100.0 ml โดยใช้ magnetic stirrer กวนเพื่อให้ Na^+ -MMT กระจายตัวในน้ำ หลังจากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- 1.2 นำสารละลาย cationic dextrin ปริมาณ 2 mmol ให้ความร้อนในขวดก้นกลมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- 1.2 เทสารละลาย cationic dextrin ลงในสารละลาย 2 % w/w ของ Na^+ -MMT อย่างช้า ๆ และทำการกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 1.3 นำสารละลายที่ได้ไป centrifuge เพื่อให้ตะกอนที่แขวนลอยอยู่รวมตัวกัน
- 1.4 นำมากรองเพื่อให้ได้ตะกอนของ MMT/C-dextrin และแยกส่วนที่ไม่ตกตะกอน นำไปตกตะกอนต่อในเอทานอลและกรองเพื่อให้ได้ตะกอน MMT/P-dextrin
- 1.5 นำตะกอนที่ได้ไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน
- 1.6 นำตะกอนที่อบแล้วมาวัดโดยกรวดสาร

2. วิธีการปรับปรุงสมบัติของ Na^+ -MMT ด้วย 12-Aminododecanoic acid

- 2.1 นำ Na^+ -MMT ปริมาณ 2.00 กรัม เทใส่ลงไปในขวดก้นกลมแล้วเติม deionized water 100.0 ml โดยใช้ magnetic stirrer กวนเพื่อให้ Na^+ -MMT กระจายตัวใน

น้ำ หลังจากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที

- 2.2 เตรียม 12-aminododecanoic acid salt โดยการชั่ง 12-aminododecanoic acid 0.4522 กรัม (2 mmol) จากนั้นเติม deionized water 100.0 ml กวนด้วย magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นเติม กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1.0 M ปริมาณ 2.00 ml (2 mmol) กวนสารละลายต่อไปอีกเป็นเวลา 30 นาที
- 2.3 นำสารละลายเกลือของ 12-aminododecanoic acid ที่เตรียมได้ในข้อที่ 2.2 ค่อย ๆ เทลงไปในสารข้อที่ 2.1 แล้วกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 2.4 กรองตะกอนที่ได้และล้างตะกอนด้วยน้ำร้อน 80 องศาเซลเซียส ประมาณ 3-4 ครั้ง เพื่อล้างเกลือ NaCl ออกจากตะกอน
- 2.5 อบให้แห้งในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน ตะกอนที่ได้จะเรียกว่า MMT/ADA

3. การวิเคราะห์ระยะห่างระหว่างชั้น silicate ของ clay ด้วยเทคนิค X – ray diffraction (XRD)

นำ Na^+ -MMT ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย cationic dextrin 5, cationic dextrin 15, cationic dextrin 20 และ 12-aminododecanoic acid มาศึกษาการระยะห่างระหว่างชั้น silicate ด้วยเทคนิค X-ray diffraction ที่มีแหล่งกำเนิดแสง X-ray คือ $\text{Cu K}\alpha$ ความยาวคลื่น 1.5406 Å ใช้กำลังไฟฟ้า 40 mV และกระแสไฟฟ้า 40 mA และใช้มุม 2θ ตั้งแต่ 2° ถึง 12° โดยใช้อัตราเร็ว 0.45° ต่อ นาที โดยบุคลากรให้ละเอียดก่อนการทดสอบ

4. การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของ MMT ชนิดต่าง ๆ ด้วย TEM

นำ Na^+ -MMT ที่ผ่านการปรับปรุงด้วย cationic dextrin 5, cationic dextrin 15 และ cationic dextrin 20 มาศึกษาการกระจายตัวของอนุภาค Na^+ -MMT โดยใช้ TEM ที่มีกำลังไฟฟ้า 100 KV และกระแสไฟฟ้า 67 μA โดยนำสารตัวอย่างมาบดให้ละเอียด แล้วนำไปแขวนลอยใน acetone และ sonicated เพื่อช่วยให้อนุภาคของสารตัวอย่างมีการกระจายตัวอยู่ใน acetone ให้ดี หลังจากนั้นใช้ตะแกรงคาร์บอนช้อนสารตัวอย่างออกมาจาก acetone วางทิ้งไว้ให้แห้งแล้วจึงนำไปทดสอบด้วย TEM

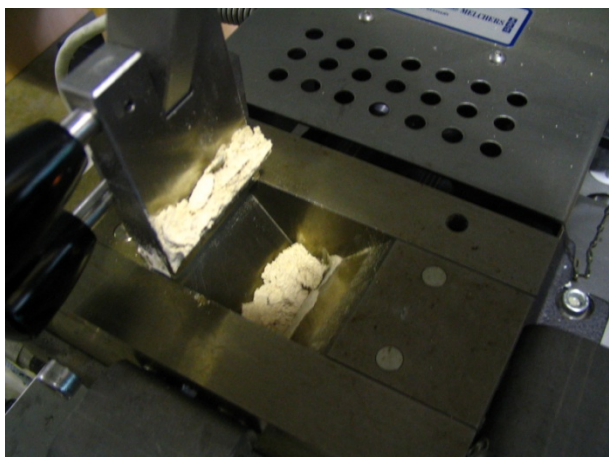
ตอนที่ 3 การผสม และการขึ้นรูปชิ้นงาน TPS

1. การทำ pre-mixing

- 1.1 อบแป้งใน vacuum oven ทิ้งไว้ 1 คืน ที่อุณหภูมิ 60 °C
- 1.2 นำแป้งที่อบแล้วมาผสมกับ glycerol ในถุง polyethylene โดยใช้ปริมาณเท่ากับ 25 % โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักแป้ง เหย้าให้ glycerol กระจายตัวประมาณ 30 นาที แล้วนำไปเก็บไว้ใน desiccators เป็นเวลา 1 วัน
- 1.3 เติม MMT แต่ละชนิดที่ปริมาณ 1 %, 4 % และ 8 % โดยน้ำหนัก แล้วเหย้าให้เข้ากัน

2. การผสมแป้งที่เตรียมได้ใน internal mixer

- 2.1 ชั่งน้ำหนักแป้งที่ทำ pre-mixing ไว้ 50 กรัม
- 2.2 จากนั้นใส่ลงใน internal mixer ดังรูปที่ 3.1 โดยใช้อุณหภูมิในการผสมคือ 140 °C ที่ความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที
- 2.3 นำแป้งที่ผ่านการผสมใน internal mixer แล้วนำออกมาเก็บไว้ใน desicator เพื่อรอการขึ้นรูปต่อไป



รูปที่ 3.1 การเตรียม compound ใน internal mixer

3. การขึ้นรูปชิ้นงาน TPS เพื่อทดสอบสมบัติเชิงกล

- 3.1 นำ compound ที่ผ่านการผสมใน internal mixer มาบดด้วยเครื่องบด
- 3.2 นำ compound ที่ผ่านการบดแล้วมาใส่ในแม่พิมพ์จนเต็มและปิดประกบแม่พิมพ์ โดยระหว่างแผ่นประกบจะต้องรองด้วยแผ่นโพลีเอทิลีนความหนา 1 มม. เพื่อช่วยให้

compound สามารถไหลเข้าแม่พิมพ์ในระหว่างการให้ความร้อนได้ดีขึ้น ชิ้นงานเรียบ และสามารถแกะออกจากแม่พิมพ์ได้ง่าย

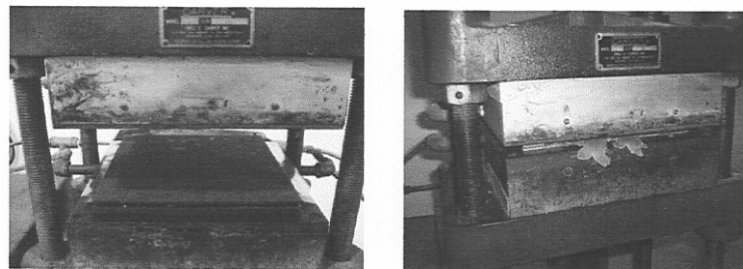
3.3 ใช้เครื่อง compression moulding ในการอัดเข้าแม่พิมพ์ดังรูปที่ 3.2 โดยในการอัดเข้าแม่พิมพ์มี 3 stage คือ

Stage 1 : อุณหภูมิ 160 °C แรงอัด 0 psi เป็นเวลา 10 นาทีเพื่อทำให้ TPS ในแม่พิมพ์เกิดการหลอมอย่างทั่วถึง

Stage 2 : อุณหภูมิ 160 °C แรงอัด 15,000 psi เป็นเวลา 3 นาทีเพื่อให้ TPS ที่หลอมเหลวแล้วเกิดการไหลทั่วแม่พิมพ์และไล่ความชื้นและอากาศออกจากแม่พิมพ์

Stage 3 : อุณหภูมิ 160 °C แรงอัด 25,000 psi เป็นเวลา 2 นาทีเพื่อให้ TPS ที่หลอมเหลวและเกิดการไหลทั่วแม่พิมพ์แล้วคงรูปร่างมากขึ้น

3.4 เปิดน้ำหล่อเย็นให้ชิ้นงานในแม่พิมพ์จนกระทั่งแม่พิมพ์มีอุณหภูมิลดลงเหลือประมาณ 50 องศาเซลเซียส นำแม่พิมพ์ออกจากเครื่อง compression moulding และแกะชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์



รูปที่ 3.2 การอัดเข้าแม่พิมพ์โดยใช้เครื่อง compression moulding

ตอนที่ 4 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของ TPS/clay nanocomposite ชนิดต่าง ๆ ด้วย TEM

นำชิ้นงาน TPS ที่เสริมแรงด้วย clay ชนิดต่างๆ มาศึกษาการกระจายตัวของอนุภาค clay โดยใช้ TEM ที่มีกำลังไฟฟ้า 100 KV และกระแสไฟฟ้า 67 μ A โดยนำสารตัวอย่างมาบดให้ละเอียดแล้วนำไปแขวนลอยใน acetone แล้วจึงนำไป sonicated เพื่อช่วยให้อนุภาคของสารตัวอย่างมีการกระจายตัวอยู่ใน acetone ได้ดี หลังจากนั้นใช้ตะแกรงคาร์บอนซ้อนสารตัวอย่างออกมาจาก acetone วางทิ้งไว้ให้แห้งแล้วจึงนำไปทดสอบด้วย TEM

ตอนที่ 5 การทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน TPS

1. Tensile testing [ASTM D 638 (Type V)]

- 1.1 วัดความกว้างและความหนาของชิ้นงาน tensile specimens ที่นำมาทดสอบ โดยทำการวัดค่า 3 ช่วง คือ ช่วงต้น ช่วงกลางและช่วงปลาย แล้วนำค่ากลางที่วัดได้มาใช้ในการคำนวณ
- 1.2 นำชิ้นงานที่เตรียมไว้ไปทดสอบแรงดึง โดยใช้ความเร็วในการดึงยึด 1.0 มิลลิเมตรต่อวินาที และใช้ load cell ขนาด 5 kN
- 1.3 บันทึกผลข้อมูลของค่า Young' modulus, tensile strength และ percentage strain at break
- 1.4 ทำการทดสอบชิ้นงานอย่างน้อย 8 ชิ้นงาน
- 1.5 นำข้อมูลมาเขียนกราฟหาความสัมพันธ์เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน TPS ที่เตรียมได้ในแต่ละสูตร
- 1.6 หาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลที่ได้

2. Impact testing (izod impact) [ASTM D 256]

- 2.1 ทำการบากชิ้นงาน impact specimens ที่นำมาทดสอบด้วยเครื่องทำรอยบาก
- 2.2 ทำการวัดความกว้างและความหนาบริเวณพื้นที่ด้านหลังรอยบากของชิ้นงาน
- 2.3 นำชิ้นงานไปทดสอบโดยทำการยึดชิ้นงานกับฐานของเครื่องทดสอบให้แน่น โดยหันด้านที่มีรอยบากเข้าหา pendulum (ขนาด 4 จูล) แล้วทำการปล่อย pendulum ให้ตกลงมากระแทกชิ้นงาน
- 2.4 บันทึกค่าพลังงานที่ได้ (จูล)
- 2.5 คำนวณค่าพลังงานเฉลี่ยต่อพื้นที่ของรอยแตก (กิโลจูลต่อตารางเมตร)
- 2.6 ทำการทดสอบชิ้นงานอย่างน้อย 8 ชิ้นงาน
- 2.7 หาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของชุดข้อมูลดังกล่าว

ตอนที่ 6 การศึกษาปริมาณการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS

การเก็บชิ้นงานไว้ที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ 53 % [ASTM E 104]

1. เตรียมสารละลายอิ่มตัวของ magnesium nitrate โดยนำ magnesium nitrate ผสมกับน้ำกลั่นในบีกเกอร์จนอิ่มตัวยิ่งยวดโดยมีการให้ความร้อนร่วมด้วยหลังจากนั้นเทสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดดังกล่าวลงใน chamber ที่มีฝาปิด จะได้ chamber ที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 53%

2. นำชิ้นงานที่เตรียมได้ข้างต้นวางบนตะแกรงลวดแล้วนำไปใส่ไว้ใน chamber ที่มีสารละลายอิมมัวยัของ magnesium nitrate ดังรูปที่ 3.3
3. นำชิ้นงานที่อยู่ใน chamber ออกมาชั่งน้ำหนักทุกวันตลอด 7 วัน เพื่อศึกษาน้ำหนักของชิ้นงาน TPS ที่เปลี่ยนแปลงไป
4. นำค่าน้ำหนักของชิ้นงาน TPS ที่เปลี่ยนแปลงไป มาคำนวณหา % moisture absorption ของชิ้นงาน TPS แต่ละชิ้น



รูปที่ 3.3 การเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ 53 %

ตอนที่ 7 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)

นำชิ้นงาน TPS และชิ้นงาน TPS ที่เสริมแรงด้วย clay ชนิดต่าง ๆ มาศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA โดยใช้อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 50 °C และเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 1100 °C ด้วยอัตราเร็ว 10 °C ต่อนาที

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์ cationic dextrin และหาปริมาณ cationic dextrin ที่สังเคราะห์ได้

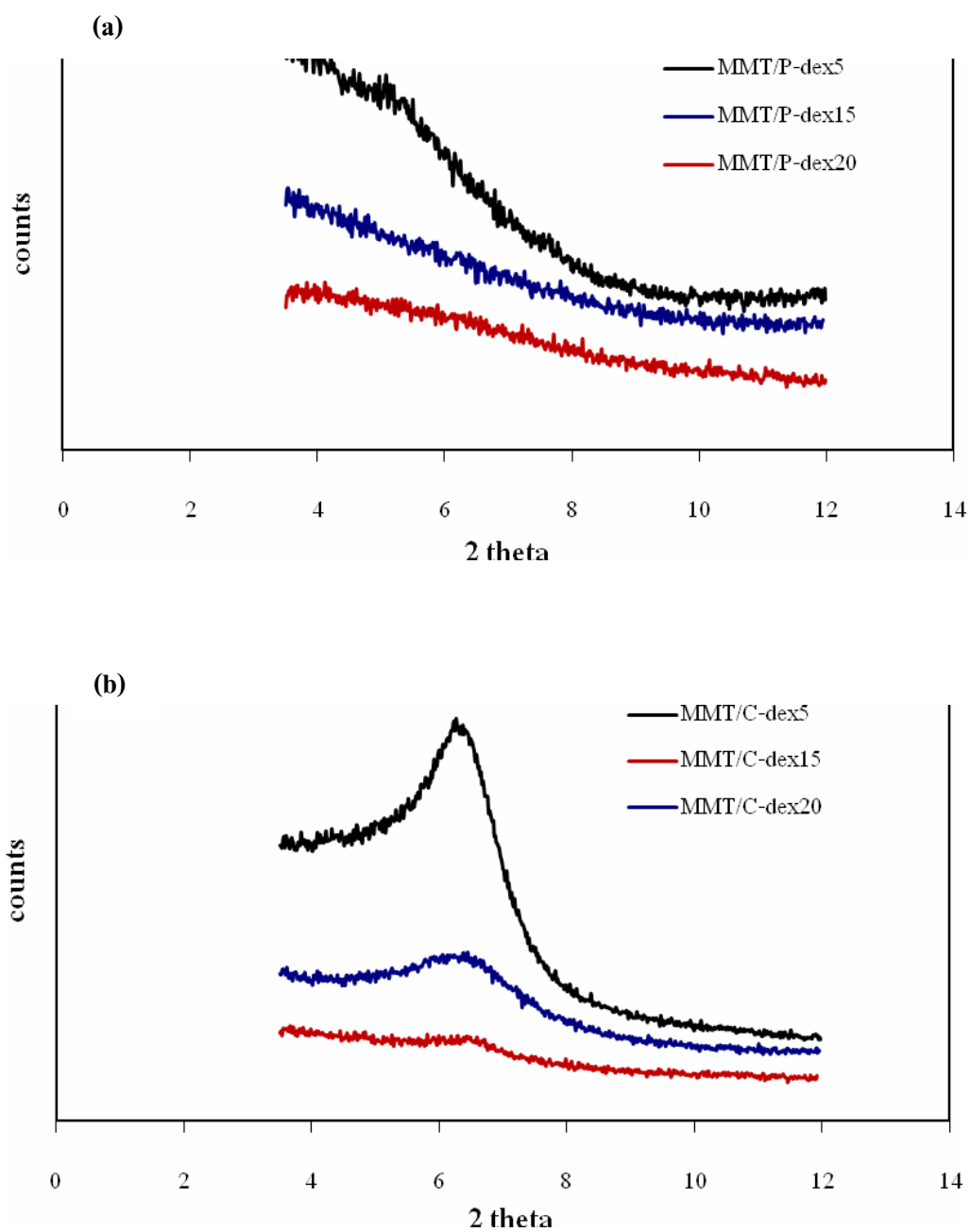
ผลการสังเคราะห์ cationic dextrin จาก dextrin 5, dextrin 15 และ dextrin 20 มาทำปฏิกิริยากับสาร CHPTAC จะได้สารละลายสีน้ำตาลของ cationic dextrin ซึ่งจะต้องนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเข้าทำปฏิกิริยาของ CHPTAC โดยคำนวณจากการไตเตรตหาปริมาณคลอไรด์ไอออน (Cl^-) โดยวิธีการของ Mohr เนื่องจากในการเกิดปฏิกิริยาของ CHPTAC หนึ่งโมลจะมีการปลดปล่อยคลอไรด์ไอออนหนึ่งโมลเช่นกัน ซึ่งปริมาณคลอไรด์ไอออนทั้งหมดนอกจากจะมาจากปฏิกิริยาแล้วยังได้มาจาก HCl ที่เติมลงไปเพื่อหยุดปฏิกิริยาและ counterion ของ CHPTAC ด้วย ซึ่งผลจากการสังเคราะห์ cationic dextrin 5 และ cationic dextrin 20 พบว่าเปอร์เซ็นต์การเข้าทำปฏิกิริยาของ CHPTAC มีค่าเท่ากับ 96.49 % และ 93.67 % ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 และวิธีคำนวณแสดงอยู่ในภาคผนวก ก

ตารางที่ 4.1 แสดงเปอร์เซ็นต์การเข้าทำปฏิกิริยาของ CHPTAC กับ dextrin

สารละลาย	% การเข้าทำปฏิกิริยาของ CHPTAC
cationic dextrin 5	96.49
cationic dextrin 20	93.67

ตอนที่ 2 การปรับปรุงสมบัติของ Na^+ -MMT โดยใช้ 12-aminododecanoic acid salt, cationic dextrin 5, cationic dextrin 15 และ cationic dextrin 20 ที่สังเคราะห์ได้เป็น modifier

เมื่อทำการปรับปรุง Na^+ -MMT โดยใช้ cationic dextrin 5, cationic dextrin 15, cationic dextrin 20 (ที่ได้จากการเหวี่ยงหมุนและตกตะกอนในเอทานอล) และ ammonium salt ของ 12-aminododecanoic acid เป็น modifier จะได้เป็น MMT/C-dex5, MMT/P-dex5, MMT/C-dex15, MMT/P-dex15, MMT/C-dex20, MMT/P-dex20 และ MMT/ADA เรียงตามลำดับ หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์ระยะห่างระหว่างชั้น silicate ด้วยเทคนิค XRD และศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วย TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และ 4.2

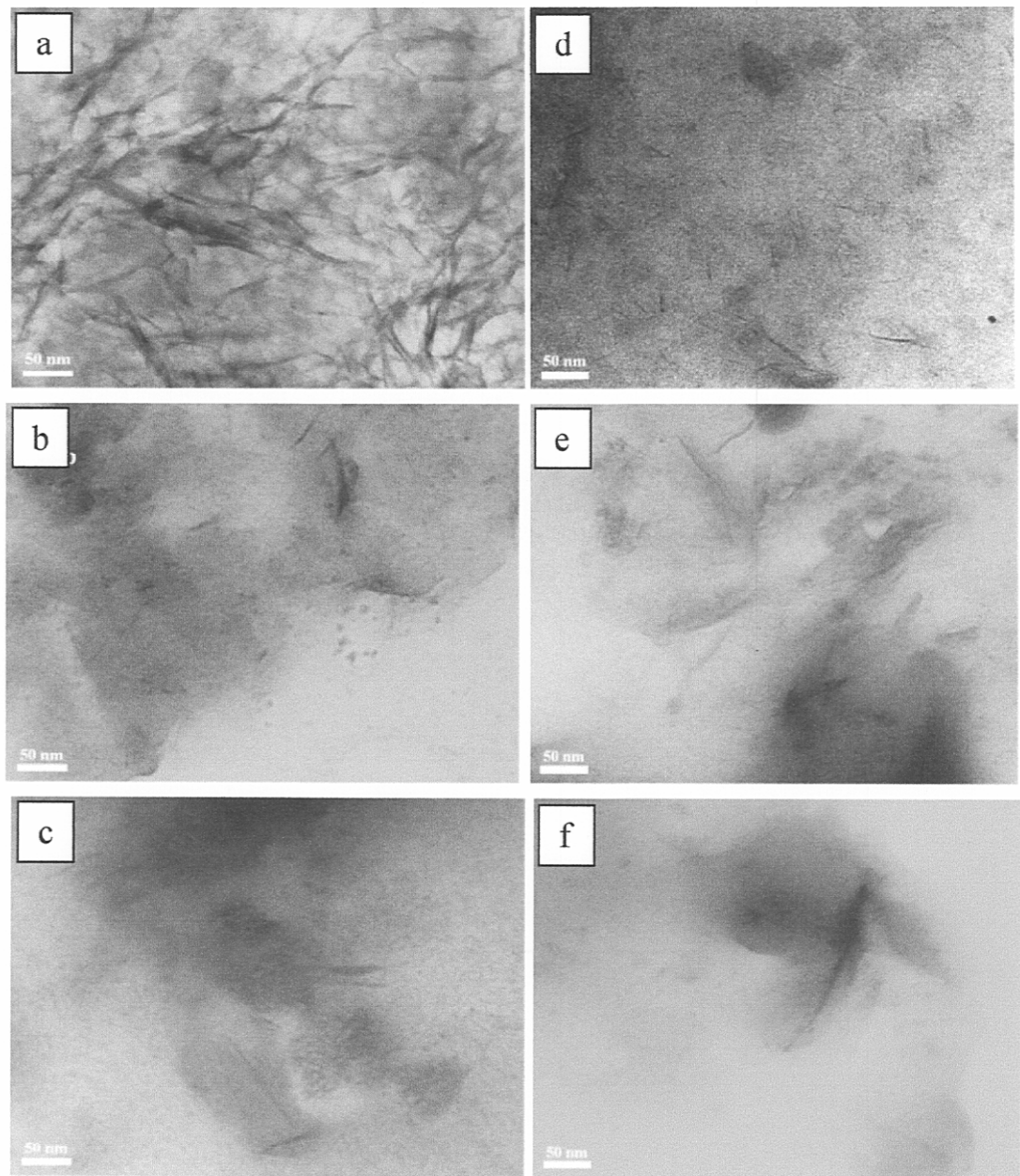


รูปที่ 4.1 ผลการทดสอบ XRD (a) MMT/P-dex5, MMT/P-dex15 และ MMT/P-dex20,
(b) MMT/C-dex5, MMT/C-dex15 และ MMT/C-dex20

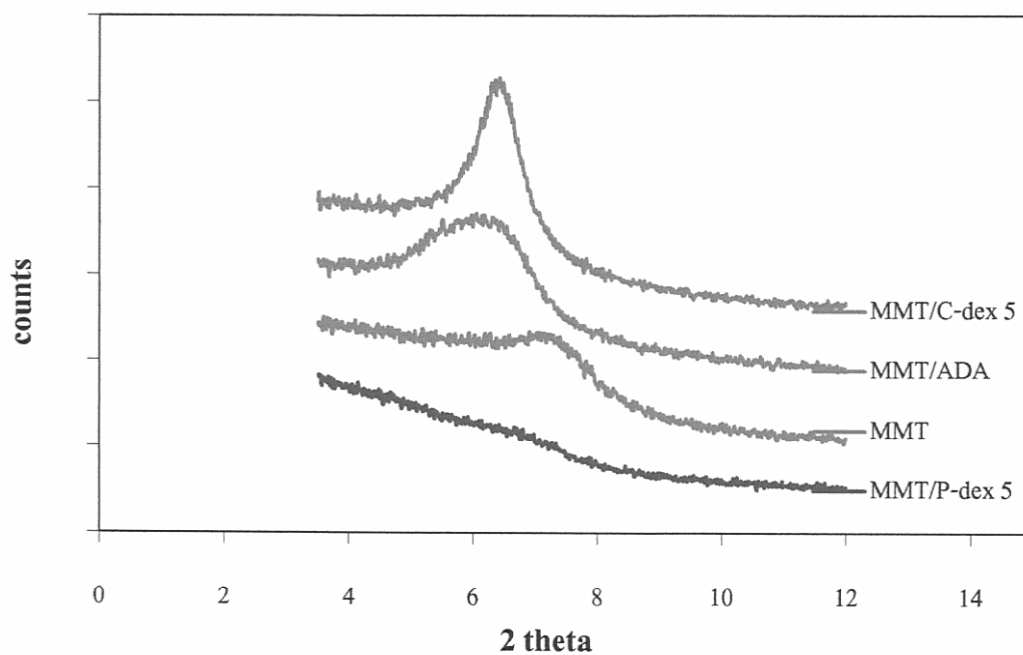
จากรูปที่ 4.2 แสดงผลการศึกษาด้วย TEM พบว่าเมื่อใช้ cationic dextrin เป็น modifier และเก็บตะกอนด้วยวิธีการตกตะกอนในเอทานอล (EtOH-precipitated cationic dextrin (P-dex)) จะทำให้ MMT มีการกระจายตัวเป็นโครงสร้างแบบ exfoliated ซึ่งผลของการศึกษาด้วย XRD ก็เป็นการยืนยันแบบนั้นเช่นกัน แสดงให้เห็นได้จากรูปที่ 4.1(a) จะเห็นว่า MMT/P-dex5, MMT/P-dex15 และ MMT/P-dex20 จะไม่ปรากฏ diffraction peak ให้เห็น เนื่องจากโมเลกุลของ cationic dextrin ได้แลกเปลี่ยนไอออนกับ Na^+ ที่อยู่ระหว่างชั้น silicate และ modifier ดังกล่าวได้แทรกเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นนั้น และเข้าไปในปริมาณที่มากพอที่จะทำลายพันธะระหว่างชั้น silicate ลงได้ ซึ่งแรงดึงดูดระหว่างชั้น silicate จะมีทั้งแบบไอออนิก พันธะโควาเลนต์ และไฮโดรเจนบอนด์ ซึ่งการที่ cationic dextrin สามารถทำลายพันธะระหว่างชั้นของ silicate ได้ทั้งหมด อาจเนื่องมาจากการที่บริเวณผิวของกลุ่มก้อนของ MMT ที่มีน้ำล้อมรอบอยู่ ซึ่งน้ำจะไปช่วยลดพันธะไฮโดรเจนระหว่างชั้นของ silicate ทำให้ชั้นของ silicate ที่บริเวณผิวรอบ ๆ ที่เกาะอยู่กับกลุ่มของ MMT ด้วยพันธะที่ไม่แข็งแรง ดังนั้นชั้น silicate ที่อยู่บริเวณผิวรอบนอกของกลุ่มก้อนของ MMT จึงเกิดการ delaminate และแขวนลอยอยู่ในสารละลาย cationic dextrin และไม่ตกตะกอนเมื่อนำไปหมุนเหวี่ยงด้วยเครื่อง centrifuge แต่ในกรณีที่ใช้ cationic dextrin เป็น modifier ให้กับ MMT และเก็บตะกอนด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง (centrifuged-cationic dextrin (C-dex)) และนำไปศึกษาด้วย XRD พบว่าค่า d -spacing ของ MMT/C-dex มีค่ามากกว่า d -spacing ของ MMT แสดงให้เห็นในรูปที่ 4.1(b) และตารางที่ 4.2 แสดงว่า MMT/C-dex มีโครงสร้างเป็นแบบ intercalated เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนบวกระหว่าง cationic dextrin กับไอออนของ Na^+ ที่อยู่ระหว่างชั้น silicate แต่ไม่สามารถที่จะไปบดบังแรงดึงดูดที่อยู่ระหว่างชั้นของ silicate ได้ทั้งหมด นอกจากนั้นแล้ว cationic dextrin 5 ซึ่งมีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า cationic dextrin 15 และ cationic dextrin 20 และมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 3 เท่าและ 4 เท่าเรียงตามลำดับ เมื่อแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของ silicate จึงทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของ silicate ขยายกว้างขึ้นมากกว่าการใช้ cationic dextrin 15 และ cationic dextrin 20 ซึ่งการคำนวณระยะ d -spacing จะใช้ Bragg's law ในการคำนวณ

ในการนำ ammonium salt ของ 12-aminododecanoic acid (ADA) มา modified ให้แก่ MMT เนื่องจากว่า ADA มีหมู่ $-\text{NH}_2$ ซึ่งสามารถดัดแปรให้เป็นเกลือของแอมโมเนียม เพื่อใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับ Na^+ ที่อยู่ระหว่างชั้นของ silicate นอกจากนั้น ADA ยังมีหมู่ปลายสายโซ่อีกด้านหนึ่งเป็นหมู่คาร์บอกซิลิกแอซิด ที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสายโซ่โมเลกุลของ TPS ได้ ในการนำ Cloisite 30B ซึ่งเป็น MMT ที่ถูก modified ด้วยสาร MT2EtOH ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลสองหมู่ ที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสายโซ่โมเลกุลของ TPS ได้

จึงคาดว่าน่าจะสามารถช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับสายโซ่ของ TPS และสามารถแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของ silicate และทำให้แต่ละชั้นของ silicate แยกออกจากกันและกระจายตัวได้ดีขึ้นซึ่งจะช่วยในการเสริมแรงให้แก่ TPS



รูปที่ 4.2 ภาพโครงสร้างทางจุลภาคจาก TEM โดย a) MMT/C-dex5, b) MMT/C-dex15, c) MMT/C-dex20, d) MMT/P-dex5, e) MMT/P-dex15 และ f) MMT/P-dex20

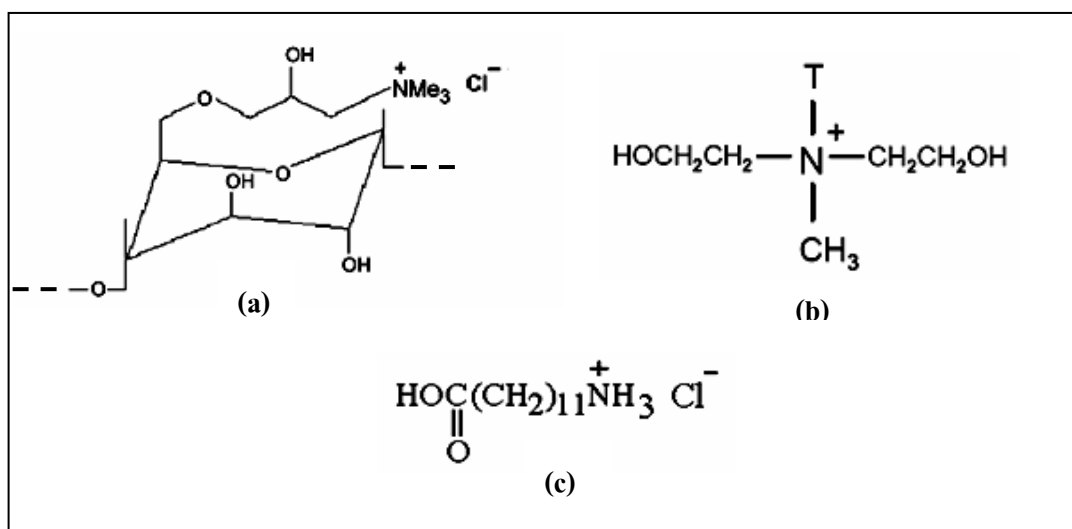


รูปที่ 4.3 ผลการทดสอบด้วย XRD ของ MMT, MMT/C-dex5, MMT/P-dex5 และ MMT/ADA

ตารางที่ 4.2 ค่า *d*-spacing ของ MMT เมื่อใช้สาร modifier ชนิดต่าง ๆ

MMT' types	Angle (2θ)	d-spacing ($\text{\AA}$)
MMT	7.28	12.14
Cloisite30B***	2.39	18.50
MMT/C-dex5	6.16	14.34
MMT/C-dex15	6.44	13.60
MMT/C-dex20	6.38	13.83
MMT/ADA	6.19	14.26

*** ข้อมูลจาก Southern Clay Product

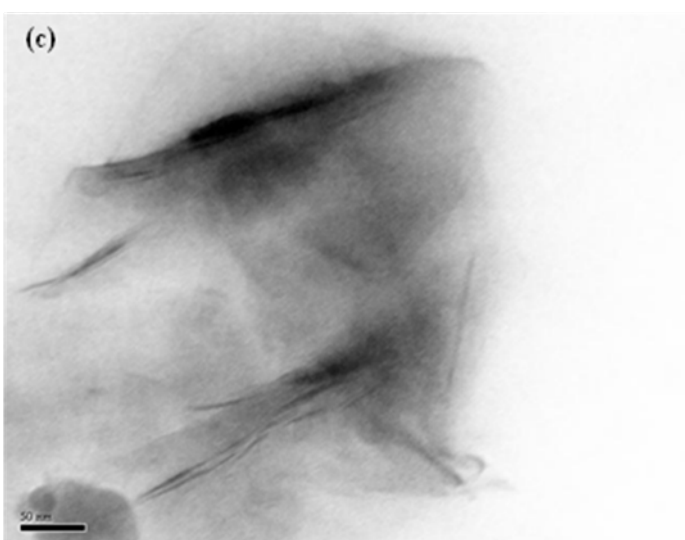
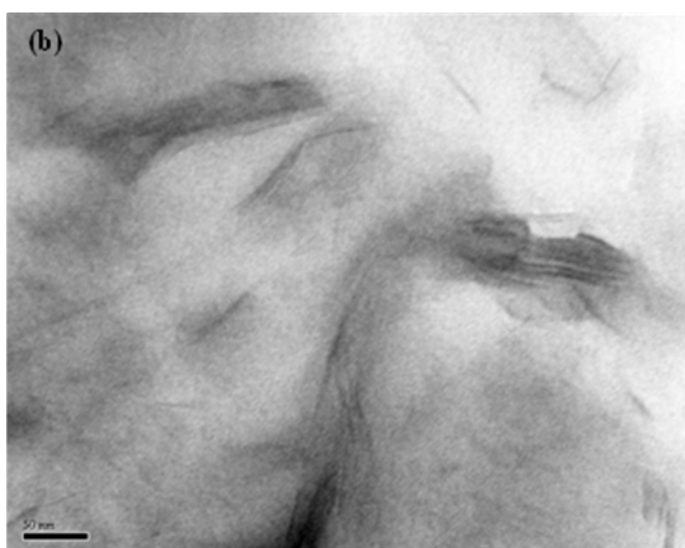
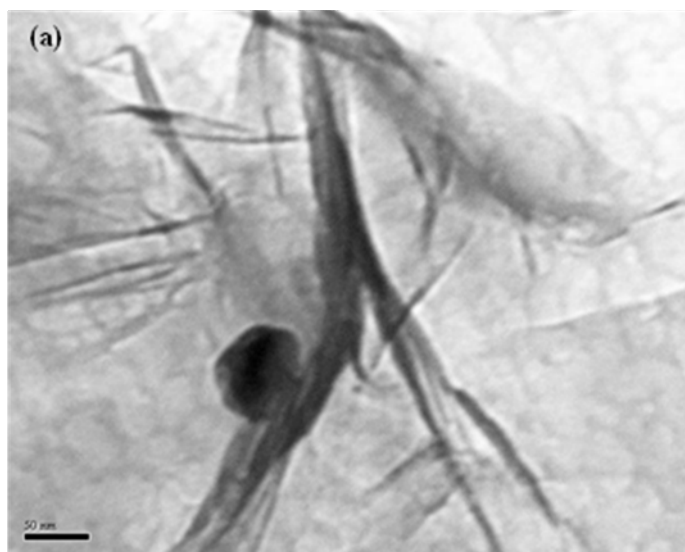


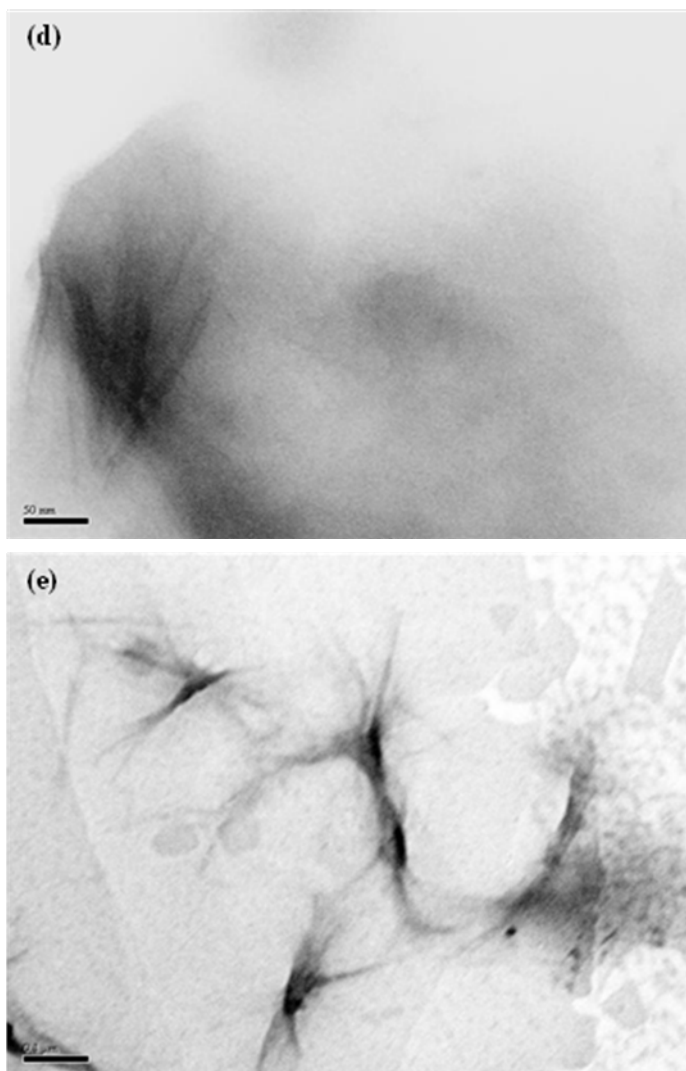
รูปที่ 4.4 โครงสร้างของ (a) cationic dextrin, (b) Cloisite 30B (MT2EtOH) โดย T คือ Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) และ (c) quaternary ammonium salt ของ 12-aminododecanoic acid

ในการทดสอบในขั้นตอนต่อไปได้เลือกใช้ MMT, MMT/P-dex5, MMT/C-dex5, MMT/ADA และ Cloisite 30B เป็นสารเสริมแรงให้กับ TPS เนื่องจากโครงสร้างที่ใช้ในการ modified MMT แตกต่างกัน ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.4 ซึ่งคาดว่า clay แต่ละชนิดจะมีความสามารถในการ compatibility กับ TPS ได้แตกต่างกัน และจะส่งผลต่อสมบัติทางกลของชิ้นงานแตกต่างกันด้วย นอกจากนั้นแล้ว clay แต่ละชนิดยังมีค่า d -spacing ที่แตกต่างกันดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 4.2

ตอนที่ 3 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM)

จากรูปที่ 4.5 แสดงโครงสร้างทางจุลภาคของชิ้นงาน TPS ที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ในปริมาณ 8 % จะเห็นว่าชิ้นงาน TPS ทั้ง 5 ตัวอย่าง โดยตัวอย่างที่เติมสารเสริมแรงคือ Cloisite 30B, MMT/ADA และ MMT/C-dex5 มีการกระจายตัวอยู่ในเนื้อ TPS เป็นแบบ intercalated structure แต่ในกรณีที่เติม Na^+ -MMT ลงไปใน TPS นั้น จะเห็นว่า clay มีการเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคนาขนาดใหญ่และไม่เห็นการกระจายตัวของ clay เป็นแบบ intercalated structure





รูปที่ 4.5 ภาพโครงสร้างทางจุลภาคจาก TEM ของชิ้นงาน TPS ที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ ปริมาณ 8 % ดังนี้ (a) Na^+ -MMT, (b) Cloisite 30B, (c) MMT/ADA, (d) MMT/C-dex5, และ (e) MMT/P-dex5

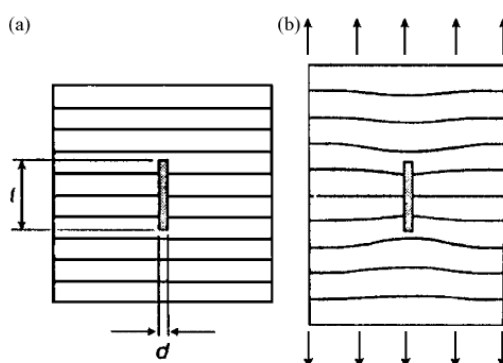
ในกรณีที่ใช้ MMT/P-dex5 เป็นสารเสริมแรงพบว่า อนุภาคของ MMT/P-dex5 หลังจากที่มีการกระจายตัวเป็นแบบ exfoliated nanostructure ในระหว่างการ modified MMT ด้วย cationic dextrin 5 และจะกลับมาเกาะกลุ่มรวมตัวกันใหม่ในระหว่างการผสมขึ้นรูปกับ TPS อนุภาคของ MMT/P-dex5 ที่มีการเกาะกลุ่มรวมตัวกันใหม่นี้ ไม่ได้เกาะกลุ่มกันเป็นชั้น ๆ ของ layered silicate แต่มีเกาะกลุ่มกันในลักษณะที่ไม่เป็นระเบียบดังแสดงในรูปที่ 4.5 (e)

ตอนที่ 4 การทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงาน TPS

1. การวิเคราะห์สมบัติการดึงยืด (Tensile properties)

Young's Modulus

กลไกการเสริมแรงของ layered silicate จะเหมือนกับการใช้สารเสริมแรงโดยทั่วไป เช่น การเสริมแรงด้วยเส้นใยชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 4.6 แสดงกลไกการเสริมแรงของสารเสริมแรง [40]

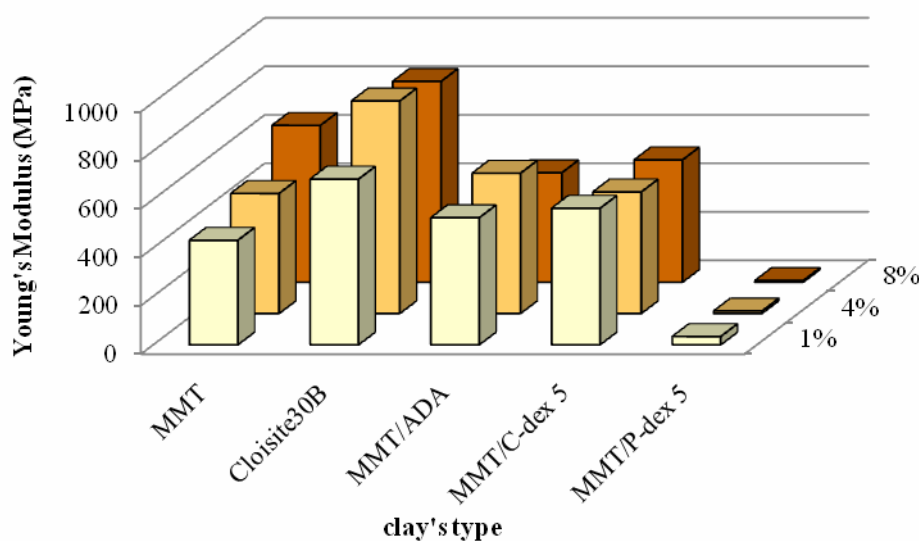
จากรูปที่ 4.6 แสดงกลไกการเสริมแรงของสารเสริมแรง โดยทั่วไปสารเสริมแรงจะสามารถต้านทานการยืดออกให้กับ matrix ได้ เนื่องจากสารเสริมแรงจะมีค่า Young's modulus ที่สูง โดยเฉพาะถ้านำไปเสริมแรงให้กับวัสดุที่อ่อนกว่า (softer matrix) และมีแรงยึดเกาะระหว่าง matrix กับพื้นผิวของสารเสริมแรงที่ดี และถ้าสารเสริมแรงที่มีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับ matrix มาก สารเสริมแรงก็จะยังมีประสิทธิภาพมากในการช่วยเสริมแรง โดยใช้สารเสริมแรงในปริมาณเพียงเล็กน้อย (2-5 %)

ในกรณีของการใช้ layered silicate เสริมแรงให้กับ TPS ซึ่งเป็นวัสดุที่มีสมบัติที่แข็งแรง เพราะ เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของแป้งมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่มากและสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่ด้วยกันเองได้เป็นอย่างดี การนำสารเสริมแรงจำพวก layered silicate คือ MMT, Cloisite 30B, MMT/ADA, MMT/C-dex5 และ MMT/P-dex5 ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่และสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสายโซ่โมเลกุลของแป้งได้ สารเสริมแรงจำพวกนี้จึงไปลดการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้งด้วยกันเอง จึงมีผลทำให้ค่า Young's Modulus มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม Na^+ -MMT และมีแนวโน้มคงที่ เมื่อใช้ MMT/ADA และ MMT/C-dex5 เป็นสารเสริมแรงให้กับ TPS ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.7

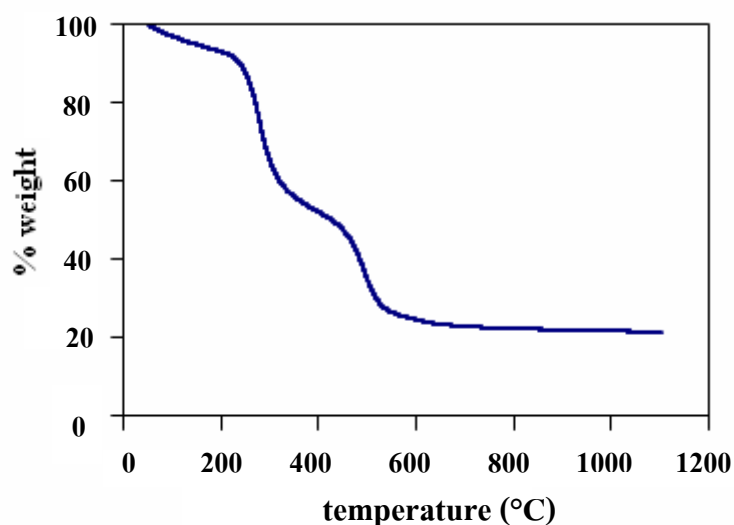
ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's Modulus, tensile strength และ % strain at break ของชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay และเติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิดในปริมาณ 1 %, 4 % และ 8 %

Clay's type	% clay	Young's modulus (MPa)		Tensile strength (MPa)		% strain at break	
		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
No clay (TPS Pure)	0	595.55	154.14	15.34	4.64	5.72	2.80
MMT	1	431.00	38.60	15.18	1.34	5.75	0.80
	4	495.11	76.73	17.45	3.07	6.63	1.42
	8	646.77	54.81	14.51	1.89	8.37	3.06
Cloisite30B	1	683.41	111.52	17.27	2.79	4.03	1.41
	4	876.64	72.32	13.48	3.82	1.99	0.65
	8	828.40	76.40	14.46	1.91	1.82	0.37
MMT/ADA	1	524.12	109.49	10.10	3.00	4.11	2.51
	4	578.60	199.03	8.43	2.46	2.85	1.81
	8	451.24	79.06	6.00	1.14	2.65	1.31
MMT/C-dex 5	1	562.94	109.08	13.02	13.02	5.78	0.88
	4	501.21	48.76	12.99	0.73	6.70	0.49
	8	504.54	65.36	11.13	1.97	6.00	0.63
MMT/P-dex 5	1	33.97	8.56	3.36	0.22	198.58	24.95
	4	9.76	1.71	2.01	0.14	325.59	24.41
	8	6.47	1.79	1.53	0.13	389.01	39.43

ในกรณีที่ใช้ Cloisite 30B เป็นสารเสริมแรงให้กับ TPS พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารเสริมแรง จะมีผลทำให้ค่า Young's Modulus มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น และเมื่อเทียบกับชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการใช้สารเสริมแรงค่า Young's Modulus มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกัน สาเหตุเนื่องจากว่าโครงสร้างทางโมเลกุลของสารที่ใช้ modified MMT ใน Cloisite 30B เป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ และสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่มีความยาวของสายโซ่ $C_{14}-C_{18}$ ซึ่งจะไปบดบังหมู่ไฮดรอกซิลระหว่าง MMT และ MT2EtOH กับสายโซ่โมเลกุลของแป้งไปบางส่วน พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้งด้วยกันเองจึงถูกทำลายไปเพียงเล็กน้อยและในขณะเดียวกันอนุภาคของ Cloisite 30B ก็ยังสามารถสร้างแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิว clay กับเนื้อของ TPS ได้ดีอยู่ จึงสามารถช่วยต้านทานการยืดออกของชิ้นงานได้เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม



รูปที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's Modulus ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 %



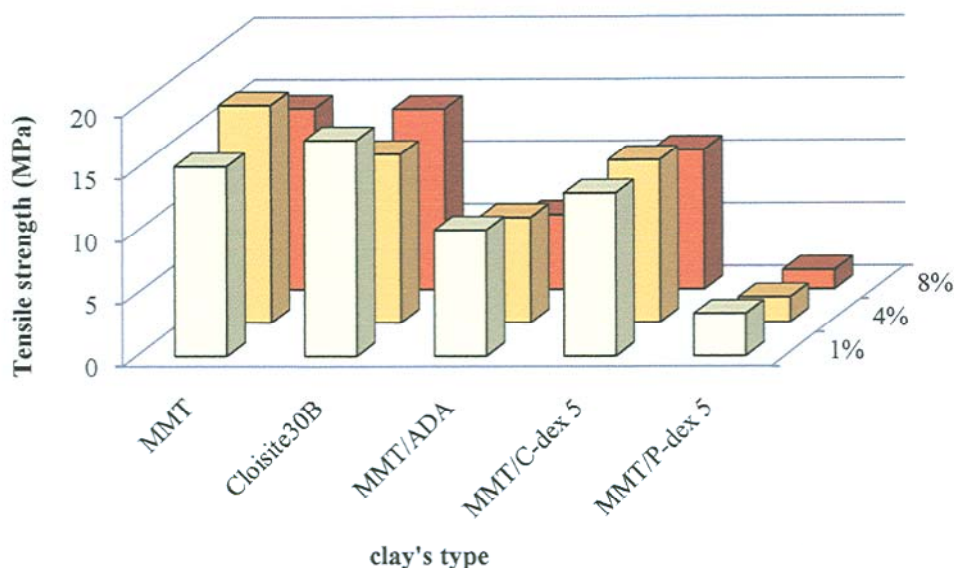
รูปที่ 4.8 แสดงการสลายตัวทางความร้อนของ MMT/P-dex5 โดยใช้เทคนิค TGA ที่อัตราเร็ว 10 °C ต่อนาที

การเติม MMT/P-dex5 เพื่อใช้เป็นสารเสริมแรงให้แก่ TPS พบว่าค่า Young's Modulus ของชิ้นงานมีแนวโน้มลดลงเป็นอย่างมากเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม MMT/P-dex5 เนื่องจากว่าใน MMT/P-dex5 ประกอบด้วย dextrin 5 อยู่ในปริมาณมากถึง 79 % ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.8 ซึ่งเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่ไม่สลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส ก็คือปริมาณของ MMT ที่อยู่ใน MMT/P-dex5 ซึ่ง dextrin 5 เป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยหน่วยของกลูโคส 20 หน่วย แสดงว่า dextrin 5 มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าแป้งมากและมีหมู่ไฮดรอกซิลเช่นเดียวกับแป้ง dextrin 5 จึงสามารถทำหน้าที่เป็น plasticizer ให้กับแป้งได้ โดยจะไปช่วยลดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้ง ทำให้สายโซ่โมเลกุลของแป้งสามารถเคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่ายมากขึ้นเมื่อได้รับแรงดึงยืด จึงทำให้ค่า Young's Modulus ของชิ้นงาน TPS ที่เติม MMT/P-dex5 มีค่าลดลงเป็นอย่างมาก

Tensile Strength

อิทธิพลที่ส่งผลต่อค่า tensile strength ของชิ้นงาน TPS ที่มีการเติม clay เป็นสารเสริมแรง ก็คือการกระจายตัวของสารเสริมแรง ซึ่งการกระจายตัวแบบ exfoliated structure ของ clay เป็นปัจจัยที่สำคัญในการปรับปรุงค่า tensile strength โดยที่ intercalated particle จะมีบทบาทน้อยมากในการปรับปรุงค่า tensile strength เนื่องจากว่ามี aspect ratio ที่น้อยกว่าสารเสริมแรงที่มี

โครงสร้างแบบ exfoliated และมีพื้นที่ผิวในการสร้างแรงดึงดูดระหว่างอนุภาค clay กับเนื้อของ TPS น้อย



รูปที่ 4.9 แสดงการเปรียบเทียบค่า tensile strength ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิดที่ ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 %

จากรูปที่ 4.9 และตารางแสดงค่าในตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าการเติม Na^+ -MMT, Cloisite 30B, MMT/ADA, MMT/C-dex5 และ MMT/P-dex5 ใน TPS นั้น มีการกระจายตัวของ clay เป็นแบบ intercalate nanocomposite เนื่องจากการเติมสารเสริมแรงเหล่านี้ลงไป ใน TPS นั้นจะไม่ช่วยในการปรับปรุงสมบัติ tensile strength ให้กับชิ้นงาน TPS นอกจากนั้นแล้ว การเพิ่มปริมาณการเติม clay ค่า tensile strength ยังมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากเมื่อปริมาณ clay เพิ่มขึ้น การกระจายตัวของ clay ที่เติมลงไปนั้นจะไม่ดีและมีแนวโน้มที่จะเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน และทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มต้นของการแตกหักของชิ้นงาน

นอกจากนั้นแล้วในกรณีที่ใช้ MMT/ADA เป็นสารเสริมแรงจะมีค่า tensile strength ลดลง อย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากว่าสาร ADA ที่ใช้ modified MMT มีหมู่ carboxylic acid เป็นหมู่ ฟังก์ชัน ซึ่งหมู่ carboxylic acid นี้จะสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งในการเกิดปฏิกิริยา hydrolysis ระหว่างโมเลกุลของน้ำกับแป้ง ทำให้สายโซ่โมเลกุลของแป้งสั้นลงในระหว่างกระบวนการขึ้น รูป ซึ่งเป็นการลดน้ำหนักโมเลกุลของแป้ง ความแข็งแรงของชิ้นงาน TPS จึงลดลง

ส่วนในกรณีที่ใช้ MMT/P-dex5 เป็นสารเสริมแรงให้กับ TPS จะเห็นว่าค่า tensile strength มีแนวโน้มลดลงเป็นอย่างมาก ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องมาจากว่า MMT/P-dex5 มี dextrin 5 ประกอบ

อยู่ในปริมาณมากถึง 79 % ซึ่ง dextrin 5 สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสายโซ่โมเลกุลของแป้งได้ ทำให้พันธะไฮโดรเจนที่อยู่ระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้งนั้นลดลง ความแข็งแรงของชิ้นงานจึงลดลงเป็นอย่างมากเมื่อใช้ MMT/P-dex5 เป็นสารเสริมแรง นอกจากนั้นแล้ว dextrin 5 ประกอบด้วยหน่วยของกลูโคสเช่นเดียวกับโมเลกุลของแป้งแต่มีขนาดเล็กกว่ามาก เมื่อผสมเข้าไปอยู่ในชิ้นงานจึงมีผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของแป้งลดลง และความแข็งแรงของชิ้นงานจึงลดลง

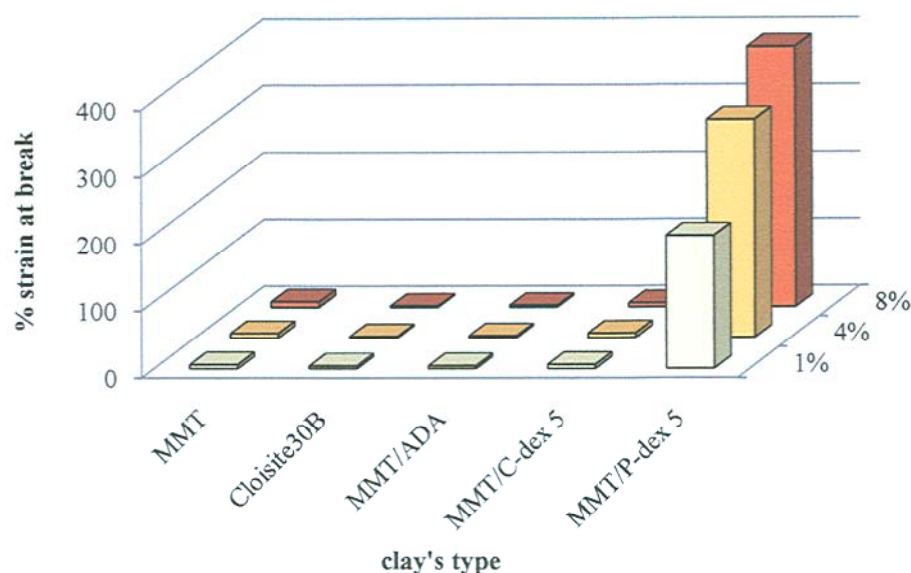
Percentage strain at break

อิทธิพลของการเติม clay เพื่อเสริมแรงให้กับ TPS นั้น ส่งผลได้ทั้งในทางที่ทำให้การยืดออกของชิ้นงานเพิ่มขึ้นและลดลง ซึ่งเมื่อพิจารณาอิทธิพลของการเติม MMT/ADA และ Cloisite 30B พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมลงไป ใน TPS จะส่งผลให้ % strain at break มีแนวโน้มลดลง ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากการเกิดแรงดึงดูระหว่างผิวของอนุภาคเสริมแรงกับสายโซ่โมเลกุลของ TPS นั้นไม่แข็งแรงพอ เมื่อชิ้นงานได้รับแรงดึงยึดจึงเกิดเป็น microvoid ขึ้นจากการแตกพันธะของอนุภาค clay ออกจากเนื้อ TPS microvoid ที่เกิดขึ้นบริเวณรอบ ๆ อนุภาค clay ก็จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อย ๆ ในระหว่างที่ได้รับแรงดึงยึด หลังจากนั้นจึงเกิดการแตกหัก ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ชิ้นงานเปราะและดึงยึดได้น้อยลง โดยเฉพาะเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมลงไป ในเนื้อ TPS ทั้งนี้เนื่องจากการกระจายตัวของอนุภาค clay ไม่ดีและมีแนวโน้มเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่

อิทธิพลของการเติม MMT/C-dex5 ดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าเมื่อเติมลงไป ใน TPS ในปริมาณไม่เกิน 4 % ความสามารถในการยืดออกของชิ้นงานมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม MMT/C-dex5 เป็น 8 % การยืดออกของชิ้นงานเริ่มลดลง แสดงว่า MMT/C-dex5 นั้นสามารถกระจายตัวและมีแรงดึงดูดระหว่างผิวของอนุภาค clay กับเนื้อ TPS ดีพอเมื่อเติมในปริมาณน้อย ๆ ไม่เกิน 4 % แต่เมื่อเติม MMT/C-dex5 ลงไป ใน TPS ปริมาณ 8 % ทำให้การกระจายตัวของ clay ในเนื้อ TPS นั้นไม่ดีและมีแนวโน้มที่จะเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งอนุภาคขนาดใหญ่นี้จะทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มต้นของการแตกหักของชิ้นงาน

ผลของการเติม MMT ลงไป ใน TPS นั้นจะเห็นว่าแนวโน้มของ % strain at break จะเพิ่มมากขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ Na^+ -MMT ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่ Na^+ -MMT มีอนุภาคขนาดเล็กประมาณ 6-13 μm และมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่บริเวณรอบ ๆ อนุภาคหลายหมู่ จึงไปขัดขวางการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้ง ทำให้สายโซ่โมเลกุลของแป้งสามารถเคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่ายขึ้นและกระจายตัวอยู่ในเนื้อ TPS ได้ดี มีแรงยึดเกาะระหว่างพื้นผิวของ MMT กับ

โมเลกุล TPS มากพอ ที่จะต้านทานการเกิด microvoid เมื่อ ได้รับแรงดึงยืด ซึ่งเป็นสาเหตุของการแตกหักของชิ้นงาน



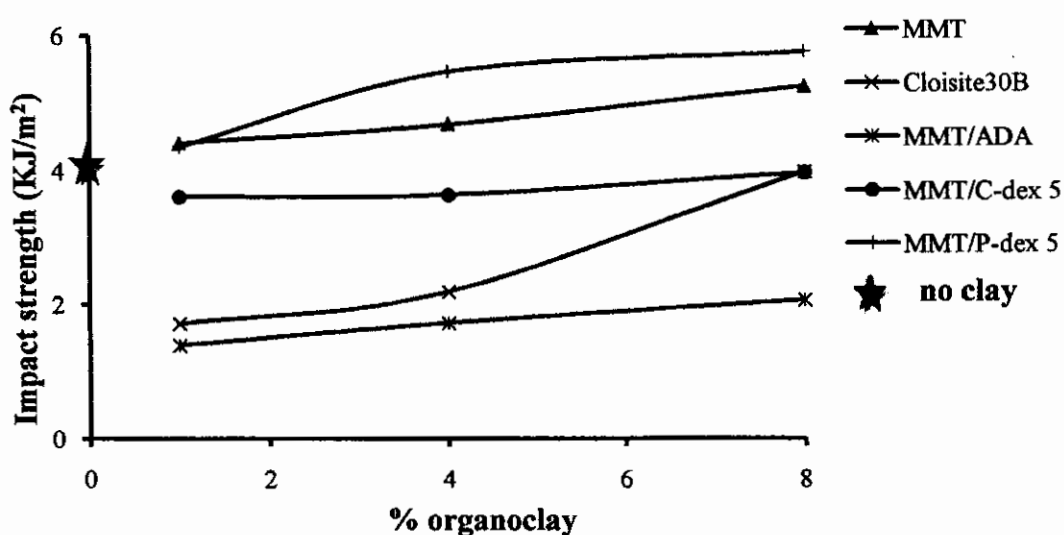
รูปที่ 4.10 แสดงการเปรียบเทียบค่า percentage strain at break ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 %

ในกรณีของการเติม MMT/P-dex5 นั้นพบว่าสามารถเพิ่มความสามารถในการยืดออกของชิ้นงานได้เป็นอย่างมากเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่าใน MMT/P-dex5 มี dextrin 5 ประกอบอยู่มากถึง 79 % ซึ่งใน dextrin 5 ประกอบด้วยหน่วยของ glucose เช่นเดียวกับแป้งแต่มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่ามาก คือมีหน่วยซ้ำเพียง 20 หน่วย dextrin 5 นอกจากจะทำหน้าที่เพิ่มแรงยึดเกาะระหว่างผิวอนุภาคของ clay กับสายโซ่โมเลกุลของแป้งแล้ว ยังทำหน้าที่เป็น plasticizer ให้กับแป้งอีกด้วย โดยจะไปเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสายโซ่โมเลกุลของแป้ง เมื่อชิ้นงานได้รับแรงดึงยืด สายโซ่โมเลกุลของแป้งจึงสามารถเคลื่อนที่ผ่านกันได้ง่ายขึ้น ชิ้นงานที่เติม MMT/P-dex5 จึงสามารถยืดออกได้มาก นอกจากนั้นการที่ MMT/P-dex5 มีการกระจายตัวเป็นแบบ exfoliated nanocomposite ทำให้อนุภาค clay ไม่เกาะกลุ่มกัน และสามารถสร้างแรงดึงดูดกับโมเลกุลของแป้งได้ดียิ่งขึ้น

2. การวิเคราะห์สมบัติการทนแรงกระแทก (Impact properties)

จากรูปที่ 4.11 ผลของการเพิ่มปริมาณการเติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ลงไปใน TPS จะมีผลทำให้ความสามารถในการทนต่อแรงกระแทกมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากว่า clay ที่

เดิมลงไปนั้นเป็นสารอินทรีย์ที่มีความแข็งแรงและโมเลกุลของ clay สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของแป้งได้ นอกจากนั้นแล้ว clay ยังมีการ modified ด้วยสารอินทรีย์ที่ช่วยให้ clay มีการกระจายตัวได้ดีมากขึ้นใน TPS และช่วยเพิ่มความเข้ากันได้กับ TPS เมื่อชิ้นงานได้รับแรงกระแทกอย่างรวดเร็ว จึงสามารถส่งผ่านแรงไปยังอนุภาคของ clay ได้



รูปที่ 4.11 Impact strength ของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด

เมื่อพิจารณาชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบที่ปริมาณการเติม 4 % พบว่าชิ้นงานมีค่า izod impact strength จากมากไปน้อยตามลำดับดังนี้ MMT/P-dex5, Na⁺-MMT, MMT/C-dex5, Cloisite 30B และ MMT/ADA ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่าใน MMT/P-dex5 มี dextrin 5 ประกอบอยู่มากถึง 79 % ซึ่ง dextrin 5 ทำหน้าที่เป็น plasticizer ให้กับแป้งและช่วยเพิ่มแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวของ clay กับเนื้อของ TPS เมื่อได้รับแรงกระแทก clay จึงสามารถช่วยรับแรงและส่งผ่านแรงต่อไปยัง TPS ได้

อิทธิพลของการเติม Na⁺-MMT นั้น เนื่องจากว่า Na⁺-MMT มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่บริเวณรอบ ๆ อนุภาคเป็นจำนวนมาก จึงสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสายโซ่โมเลกุลของแป้งได้ ทำให้มีแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวของอนุภาค Na⁺-MMT กับเนื้อ TPS ได้ดี เมื่อได้รับแรงกระแทกจึงสามารถส่งผ่านแรงได้ ส่วนในกรณีของการเติม MMT/C-dex5 เป็นสารเสริมแรงให้กับ TPS พบว่าแนวโน้มของความสามารถในการทนต่อแรงกระแทกค่อนข้างจะคงที่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่า MMT/C-dex5 มี dextrin 5 ประกอบอยู่จึงสามารถทำหน้าที่เป็น plasticizer ให้กับแป้งได้ แต่ในขณะเดียวกัน MMT/C-dex5 อาจมีการกระจายตัวส่วน

ใหญ่เป็นโครงสร้างแบบ intercalated nanocomposite และมีการเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคนาโนขนาดใหญ่ในชั้นงาน เมื่อชั้นงานได้รับแรงกระทำจึงส่งผ่านแรงระหว่างอนุภาค clay กับเนื้อ TPS ได้ไม่ดีและเกิดเป็น microvoid ขึ้น ในที่สุดชั้นงานก็จะเกิดการแตกหัก

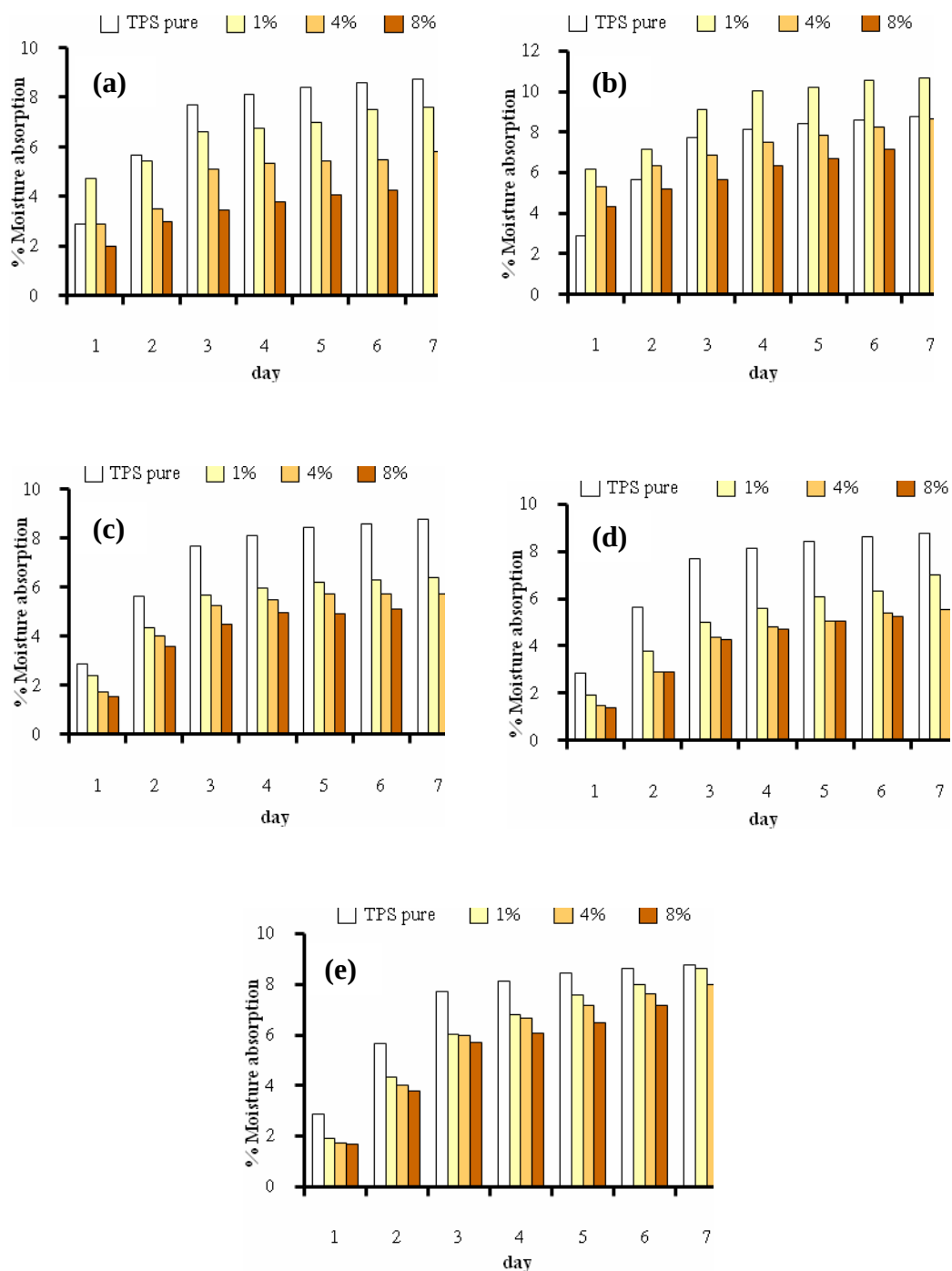
การเติม Cloisite 30B เป็นสารเสริมแรงให้กับ TPS พบว่าแนวโน้มของความสามารถทนต่อแรงกระทำของชั้นงานลดลงเมื่อเทียบกับชั้นงาน TPS ที่ยังไม่มี การเติม clay ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่า Cloisite 30B นั้นเป็น MMT ที่ modified ด้วย MT2EtOH ซึ่งคาดว่าสารที่นำมา modified นี้ ไม่สามารถสร้างแรงดึงดูดกับสายโซ่โมเลกุลของแป้งได้ดีพอ เนื่องจากว่าแป้งมีสภาพความเป็นขั้วที่สูงแต่ในขณะที่ MT2EtOH ประกอบด้วยสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่มีคาร์บอนอยู่ในช่วง $C_{14}-C_{18}$ จึงทำให้แรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวของอนุภาค clay กับเนื้อ TPS นั้นไม่ดี เมื่อได้รับแรงกระทำจึงไม่สามารถส่งผ่านแรงไปบริเวณรอบ ๆ ได้ ในกรณีที่ใช้ MMT/ADA เป็นสารเสริมแรงให้กับ TPS พบว่าค่า izod impact strength นั้นมีค่าน้อยที่สุด ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่า MMT/ADA เป็น MMT ที่ modified ด้วย 12-aminododecanoic acid ที่อยู่ในรูปของเกลือ ammonium salt และมีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ carboxylic acid ซึ่งมีสมบัติเป็นกรด หมู่ฟังก์ชันนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา hydrolysis ระหว่างโมเลกุลของน้ำและโมเลกุลของแป้ง ทำให้สายโซ่โมเลกุลของแป้งเกิดการแตกพันธะที่ตำแหน่ง α -1,6-glucosidic linkage สายโซ่โมเลกุลของแป้งจึงสั้นลงและน้ำหนักโมเลกุลก็จะลดลงด้วย ทำให้ความสามารถในการทนต่อแรงกระทำของชั้นงานก็ลดลงเช่นกัน

ตอนที่ 5 การศึกษาการดูดความชื้นของชั้นงาน TPS

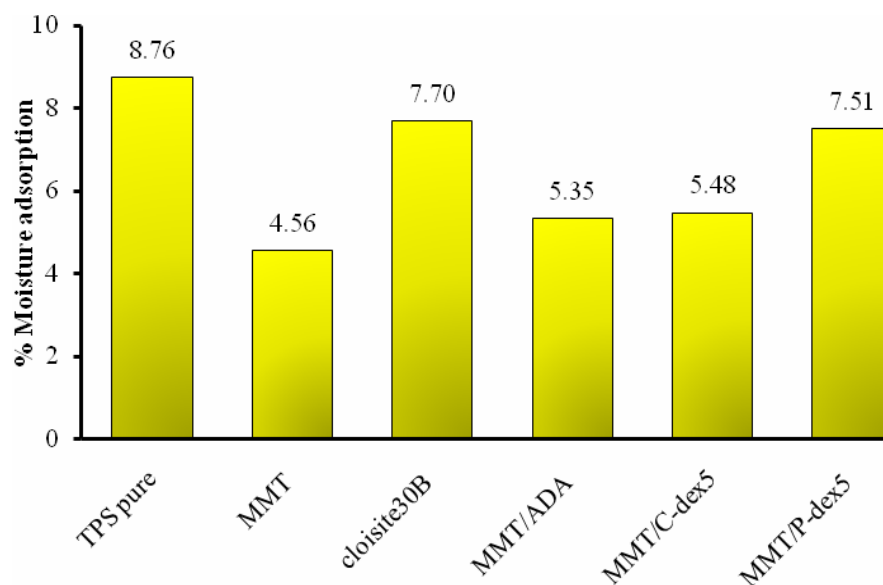
จากรูปที่ 4.12 แสดงปริมาณการดูดความชื้นของชั้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 % โดยเก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 7 วัน ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณการเติม Na^+ -MMT, MMT/ADA, MMT/C-dex5 และ MMT/P-dex5 เพิ่มมากขึ้น ปริมาณการดูดความชื้นของชั้นงานจะลดลง ซึ่งเป็นเพราะว่ารูปทรงของ MMT มีลักษณะเป็นแผ่นที่มี aspect ratio สูงเมื่อมาอยู่ที่บริเวณผิวของชั้นงานจึงช่วยป้องกันการซึมผ่านของความชื้นเข้าไปในชั้นงานได้ โดยกระบวนการการลดการดูดความชื้นของ clay นั้นมีอยู่ 3 กระบวนการ [40] คือ

1. โมเลกุลของน้ำหรือความชื้นจะถูกดูดซับเข้าไปบริเวณพื้นผิวของชั้นงาน
2. โมเลกุลของน้ำแพร่เข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของ clay และ
3. โมเลกุลของน้ำถูกดูดซับไว้ที่พื้นผิวส่วนที่เป็น hydrophilic ของ clay

ทำให้ชั้นงานที่เติม clay มีการดูดความชื้นน้อยกว่าชั้นงาน TPS บริสุทธิ์



รูปที่ 4.12 ปริมาณการดูดความชื้นของชิ้นงานที่เติม clay (a) Na⁺-MMT, (b) Cloisite 30B, (c) MMT/ADA, (d) MMT/C-dex5 และ (e) MMT/P-dex5 ในปริมาณ 1 %, 4 % และ 8 % ที่อยู่ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 7 วัน เทียบกับการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay



รูปที่ 4.13 เปรียบเทียบปริมาณการดูดความชื้นของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ปริมาณ 8 % ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 7 วัน เทียบกับการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS pure

แต่ในขณะที่การเติม Cloisite 30B เป็นสารเสริมแรงให้กับแป้งพบว่าที่ปริมาณการเติม 1 % มีการดูดความชื้นมากกว่าชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay ซึ่งสาเหตุยังไม่ทราบแน่ชัด และการเพิ่มปริมาณการเติม Cloisite 30B เป็น 4 % และ 8 % พบว่าชิ้นงานดูดความชื้นลดลงเช่นเดียวกันกับการเติม clay ชนิดอื่น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (b)

การเปรียบเทียบการดูดความชื้นของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ในปริมาณ 8 % และเก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่ความชื้นสัมพัทธ์ 53 % เป็นเวลา 7 วัน ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าชิ้นงาน TPS ที่เติม Na^+ -MMT มีประสิทธิภาพในการลดการดูดความชื้นมากที่สุดคือมากถึง 48 % เมื่อเทียบกับชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่า Na^+ -MMT มีลักษณะเป็นแผ่นที่มี aspect ratio สูงเมื่อมาอยู่ที่บริเวณผิวของชิ้นงานจึงสามารถต้านทานการดูดความชื้นได้ การเติม MMT/ADA, MMT/C-dex5 และ MMT/P-dex5 มีประสิทธิภาพในการลดการดูดความชื้นให้กับชิ้นงาน TPS ได้รองลงมาจากการเติม Na^+ -MMT เหตุผลก็เนื่องมาจากว่าใน MMT/ADA, MMT/C-dex5 และ MMT/P-dex5 ประกอบด้วย MMT อยู่ 78 %, 45 % และ 21 % เรียงตามลำดับ ซึ่ง MMT ที่มีอยู่ในชิ้นงาน TPS จะทำหน้าที่เป็นขอบเขตป้องกันความชื้น ยังมี MMT ในชิ้นงานน้อยความสามารถในการลดการดูดความชื้นของชิ้นงานยังน้อยลงตามไปด้วย ในส่วนของการเติม Cloisite 30B ต่อความสามารถในการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS ยังไม่ทราบ

ของชิ้นงาน TPS ยังไม่ทราบสาเหตุที่แน่ชัดว่าทำไมชิ้นงานจึงดูดความชื้นได้มากถึง 7.7 % และมีประสิทธิภาพน้อยที่สุดในการลดการดูดความชื้นให้กับชิ้นงาน TPS

ตอนที่ 6 การศึกษาอิทธิพลการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS ที่มีผลต่อสมบัติทางกล

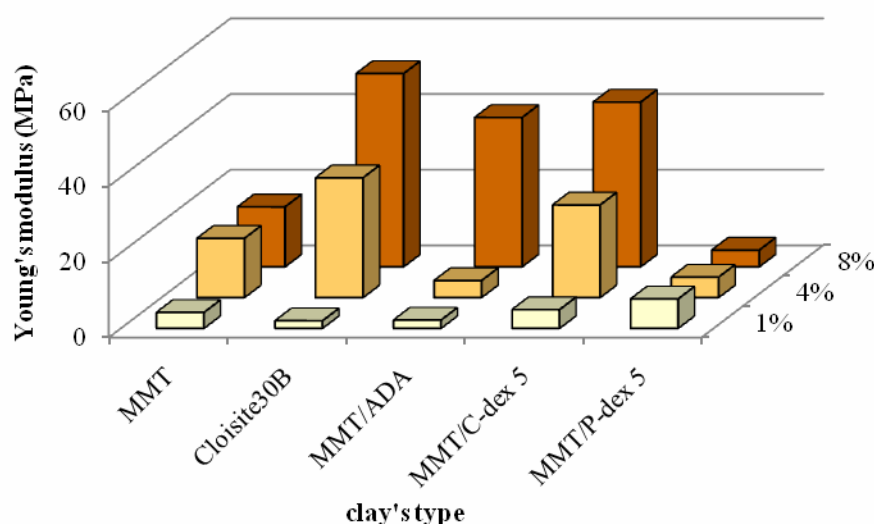
Young's Modulus

ตารางที่ 4.4 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's Modulus, tensile strength และ % strain at break ของชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay และเติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิดในปริมาณ 1 %, 4 % และ 8 % ที่มีการเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ

Clay's type	% clay	Young's modulus (MPa)		Tensile strength (MPa)		% strain at break	
		Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
No clay (TPS Pure)	0	3.71	2.27	1.09	0.11	377.80	172.66
MMT	1	4.19	2.41	1.63	0.29	572.43	97.91
	4	15.67	8.64	2.61	0.56	357.43	119.64
	8	15.85	6.95	2.97	0.40	219.05	24.65
Cloisite30B	1	7.47	3.77	1.26	0.21	338.49	58.55
	4	31.69	11.51	1.52	0.18	104.13	48.83
	8	51.11	8.12	1.79	0.12	81.22	20.43
MMT/ADA	1	2.17	1.00	1.06	0.22	540.41	86.98
	4	4.49	1.11	1.37	0.14	458.46	88.35
	8	39.50	10.12	2.76	0.19	206.88	13.95
MMT/C-dex 5	1	4.93	0.53	1.71	0.08	364.93	26.51
	4	24.49	7.43	2.80	0.33	244.62	34.85
	8	43.56	11.63	3.26	0.24	251.26	58.37
MMT/P-dex 5	1	7.76	0.77	16.57	1.51	289.69	22.30
	4	5.40	0.67	13.10	2.07	371.77	71.69
	8	4.40	0.51	11.84	1.26	551.93	97.16

จากรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.4 แสดงค่า Young's modulus ของชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 53 % เป็นระยะเวลา 3 วัน ก่อนจะนำชิ้นงานไปทดสอบ ซึ่งผลการทดลองพบว่าอิทธิพลของการเติม Cloisite 30B, MMT/ADA และ MMT/C-dex5 จะสามารถช่วยเพิ่มค่า Young's modulus ให้กับชิ้นงาน TPS ได้ เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่าชิ้นงาน TPS ที่ดูดความชื้นเข้าไป โมเลกุลของน้ำจะทำหน้าที่เป็น plasticizer ทำให้ชิ้นงานอ่อนตัวและนิ่มลง สายโซ่โมเลกุลของแป้งสามารถเคลื่อนผ่านกันได้ง่ายขึ้น เมื่อมีการเติมสารเสริมแรงจำพวก layered silicate ที่มีการ modified ด้วยสารที่สามารถลดแรงดึงดูดหรือสามารถช่วยเพิ่มแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวของ clay กับเนื้อ TPS ทำให้การเปียกผิวหรือการยึดเกาะระหว่างอนุภาคของ clay กับโมเลกุลของแป้งได้ดียิ่งขึ้น เมื่อชิ้นงานได้รับแรงดึงยึดจึงสามารถช่วยต้านทานการยืดออกของชิ้นงานได้

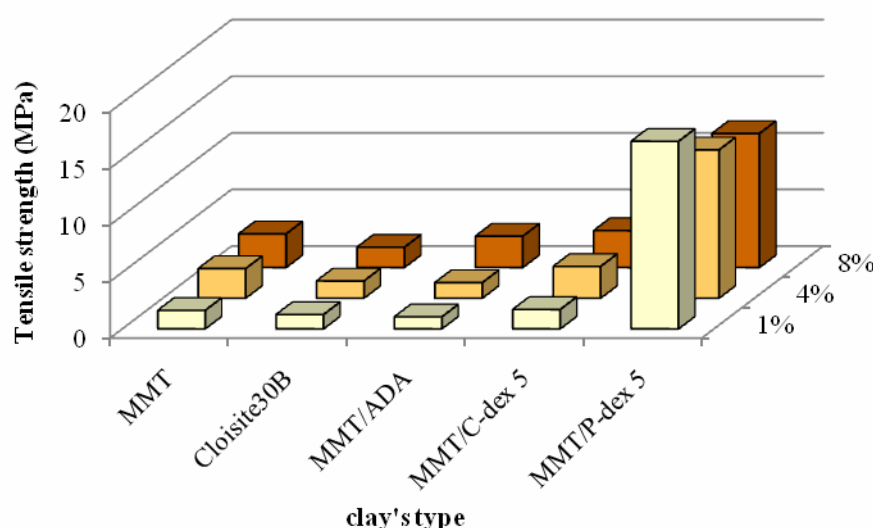
ส่วนอิทธิพลของการเติม Na^+ -MMT พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม Na^+ -MMT ลงไปใน TPS มีผลทำให้ค่า Young's modulus เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งสาเหตุอาจเนื่องมาจากการที่ Na^+ -MMT นั้น เป็น layered silicate ที่ไม่มีการ modified ด้วยสารอินทรีย์ใด ๆ เพื่อช่วยเพิ่มแรงดึงดูดกับสายโซ่โมเลกุลของแป้ง ทำให้ Na^+ -MMT มีแรงดึงดูดระหว่างพื้นผิวกับสายโซ่โมเลกุลของแป้งน้อย เมื่อได้รับแรงดึงยึดจึงเกิด microvoid ขึ้นบริเวณรอบ ๆ อนุภาค Na^+ -MMT ได้ง่ายและเกิดการแตกหักในที่สุด



รูปที่ 4.14 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's Modulus ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิดที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 % ที่มีการเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ

ส่วนอิทธิพลของการเติม MMT/P-dex5 ที่มีต่อค่า Young's modulus ของชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม MMT/P-dex5 จะไม่ส่งผลต่อค่า Young's modulus สาเหตุก็เนื่องจากว่าใน MMT/P-dex5 มี dextrin 5 มากถึง 79 % และมีขนาดโมเลกุลที่เล็กและสามารถดูดความชื้นได้ดี ชิ้นงานจึงอ่อนนุ่ม ทำให้ค่า Young's modulus ลดลง แต่ในขณะที่ layered silicate ที่ประกอบอยู่ใน MMT/P-dex5 มีเพียง 21 % จะสามารถช่วยปรับปรุงค่า Young's modulus ได้แต่ก็ไม่มากพอที่จะทำให้แนวโน้มของค่า Young's modulus ของชิ้นงานที่เติม MMT/P-dex5 มีค่าเพิ่มมากขึ้น ทำให้ค่า Young's modulus ของชิ้นงานที่เติม MMT/P-dex5 มีแนวโน้มคงที่เมื่อเพิ่มปริมาณการเติม

Tensile Strength

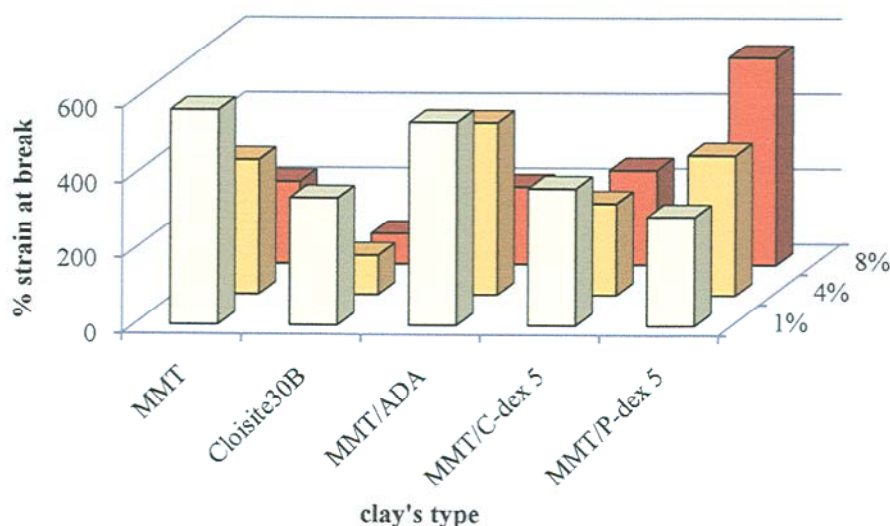


รูปที่ 4.15 แสดงการเปรียบเทียบค่า tensile strength ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 % ที่มีการเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ

จากรูปที่ 4.15 แสดงให้เห็นค่า tensile strength ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 % โดยเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ พบว่าอิทธิพลของการเติม Na^+ -MMT, Cloisite 30B, MMT/ADA และ MMT/C-dex5 จะส่งผลให้ค่า tensile strength เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นเพราะความชื้นที่ชิ้นงานดูดเข้าไปจะทำหน้าที่เป็น plasticizer ให้กับสายโซ่โมเลกุลของแป้ง ทำให้สายโซ่โมเลกุลของแป้งอยู่ห่างกัน และสามารถเคลื่อนที่ผ่านกันได้

เป็นอย่างดี ทำให้ clay ไม่สามารถที่จะขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของแป้งได้ นอกจากนั้นแล้วอาจเกิดจากการที่อนุภาคของ clay มีการกระจายตัวเป็นโครงสร้างแบบ intercalated เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งการกระจายตัวแบบนี้จะส่งผลต่อการปรับปรุงค่า tensile strength น้อยมาก ซึ่งต่างจากการใช้ MMT/P-dex5 เป็นสารเสริมแรงให้กับแป้ง จะเห็นว่า MMT/P-dex5 ที่อยู่ในชั้นงานเพียง 1 % เท่านั้นก็สามารถช่วยเพิ่ม tensile strength ได้เป็นอย่างมาก สาเหตุก็เนื่องมาจากการกระจายตัวของ MMT/P-dex5 ในชั้นงาน TPS มีการกระจายตัวเป็นแบบ exfoliated nanocomposite นอกจากนั้นแล้ว dextrin 5 ที่มีอยู่ใน MMT/P-dex5 จะทำหน้าที่เป็น plasticizer ให้กับสายโซ่โมเลกุลของแป้ง และ dextrin 5 มีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าแป้งมาก เมื่อชั้นงานได้รับแรงดึงยืดสายโซ่โมเลกุลของแป้งจึงสามารถเคลื่อนที่ผ่านกันได้ดียิ่งขึ้น โดยจะยังไม่ขาดออกจากกัน เนื่องจาก dextrin 5 ที่มีอยู่ในชั้นงานจะช่วยให้สายโซ่โมเลกุลของแป้งเลื่อนไถลออกจากกันและมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลของแป้งและ dextrin 5 อย่างเป็นระเบียบมากขึ้น ต่างจากชั้นงาน TPS ที่มีน้ำเป็น plasticizer เพียงอย่างเดียว จึงส่งผลให้ค่า tensile strength เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก

Percentage strain at break



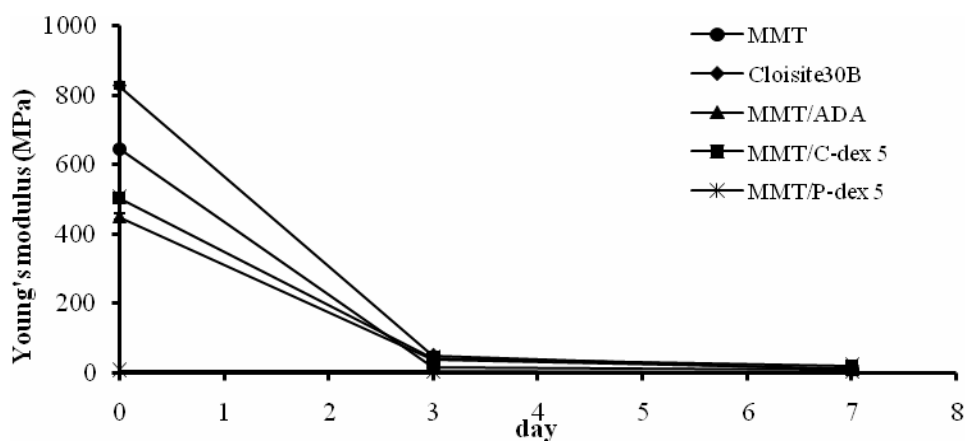
รูปที่ 4.16 แสดงการเปรียบเทียบค่า percentage strain at break ของชั้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ 5 ชนิด ที่ปริมาณการเติม 1 %, 4 % และ 8 % ที่มีการเก็บชั้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำชั้นงานไปทดสอบ

จากรูปที่ 4.16 แสดงอิทธิพลของการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ต่อความสามารถในการยืดออกของชิ้นงาน ที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน พบว่าแนวโน้มของค่า % strain at break ของชิ้นงาน TPS เมื่อเติม MMT, Cloisite 30B, MMT/ADA, และ MMT/C-dex 5 ในปริมาณที่มากขึ้น % strain at break จะลดลง เหตุผลก็เนื่องจากว่าอนุภาคของ clay จะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โพลิเมอร์ของแป้ง และอนุภาคของ clay ทั้ง 4 ชนิดนั้น มีการกระจายตัวอยู่ในเนื้อ TPS เป็นแบบ intercalated nanocomposite เป็นส่วนใหญ่ เมื่อได้รับแรงดึงจึงยืดจึงก่อให้เกิดเป็น microvoid ขึ้นบริเวณรอบ ๆ อนุภาคของ clay ได้ง่ายและก่อให้เกิดการแตกหัก ยิ่งเพิ่มปริมาณการเติม การแตกหักจะเกิดได้ง่ายขึ้น เนื่องจากอนุภาค clay มีแนวโน้มที่จะเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคนาขนาดใหญ่ ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นจุดเริ่มต้นของการแตกหักในชิ้นงาน ส่วนอิทธิพลของการเติม MMT/P-dex5 ต่อค่า % strain at break พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมจะมีผลทำให้ชิ้นงานมี % strain at break เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก ซึ่งผลการทดลองมีความสัมพันธ์กันกับค่า tensile strength ของชิ้นงาน ก็คือในระหว่างดึงยืดชิ้นงานสายโซ่โพลิเมอร์ของแป้งจะมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมากยิ่งขึ้น เพราะฉะนั้นชิ้นงานดึงยืดได้มาก ค่า tensile strength ก็จะต้องเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นการอธิบายอิทธิพลของ MMT/P-dex5 ที่มีต่อความสามารถในการยืดออกของชิ้นงานก็จะไม่ต่างกัน คือ MMT/P-dex5 มีการกระจายตัวของ clay เป็นโครงสร้างแบบ exfoliated และประกอบด้วย dextrin 5 มากถึง 79 % ซึ่ง dextrin 5 เป็นโพลิเมอร์ที่มีขนาดเล็กสามารถเข้ากันกับสายโซ่โพลิเมอร์ของแป้งได้ดี จึงทำหน้าที่เป็น plasticizer ที่ดีให้กับ TPS เมื่อชิ้นงานได้รับแรงดึงยืด dextrin 5 จึงสามารถจัดเรียงตัวเป็นระเบียบได้ง่าย และการที่ dextrin 5 สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับสายโซ่โพลิเมอร์ของแป้งได้จึงเหนี่ยวนำให้สายโซ่โพลิเมอร์ของแป้งมีการจัดเรียงตัวกันอย่างมีระเบียบ และยึดเหนี่ยวแต่ละสายโซ่โพลิเมอร์ของแป้งไว้ไม่ให้เลื่อนไหลขาดออกจากกัน ชิ้นงานจึงสามารถยืดออกได้มาก

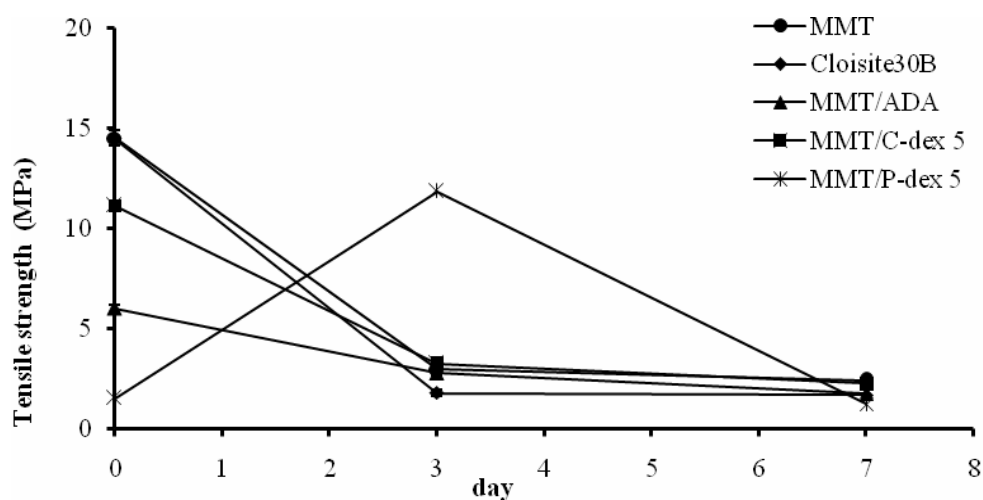
การเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่มีความชื้นสัมพัทธ์ 53 % เป็นเวลา 7 วัน พบว่าแนวโน้มของค่า Young's modulus, tensile strength และ % strain at break เมื่อเติม clay ชนิดต่าง ๆ ทั้ง 5 ชนิดจะให้ผลเช่นเดียวกันกับการเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่าชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน มีการดูดความชื้นเข้าไปในชิ้นงานใกล้เคียงกันกับชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน แสดงว่าชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน เริ่มอิ่มตัวต่อความชื้นแล้ว เมื่อนำชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน และ 7 วัน มาทดสอบสมบัติทางกล จึงให้ผลการทดลองและแนวโน้มของค่า Young's modulus, tensile strength และ % strain at break ที่ใกล้เคียงกันดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.17-4.19

ตารางที่ 4.5 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's Modulus, tensile strength, % strain at break และ % moisture absorption ของชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติมและมีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ในสัดส่วน 8 % ที่เก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ 53 % เป็นระยะเวลา 3 วัน, 7 วัน และไม่มีการเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบสมบัติทางกล

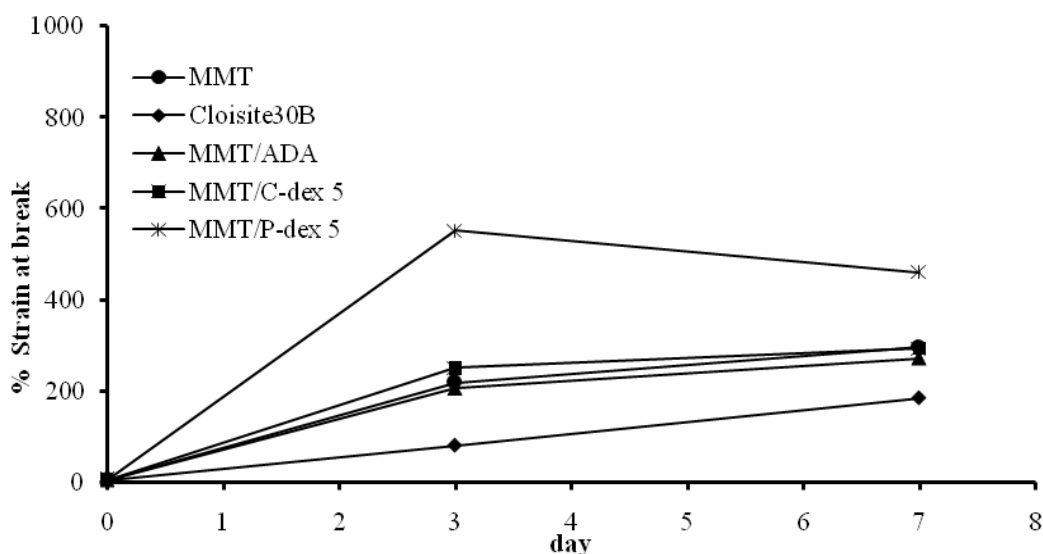
Clay's type	days	% moisture absorption	Young's modulus (MPa)		Tensile strength (MPa)		% strain at break	
			Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
No clay (TPS Pure)	0	0.00	595.55	154.14	15.34	4.64	5.72	2.80
	3	7.71	3.71	2.27	1.09	0.11	377.80	172.66
	7	8.76	1.15	0.44	0.80	0.16	545.38	101.94
MMT	0	0.00	646.77	54.81	14.51	1.89	8.37	3.06
	3	3.44	15.85	6.95	2.97	0.40	219.05	24.65
	7	4.56	11.15	3.33	2.41	0.34	298.32	40.85
Cloisite30B	0	0.00	828.40	76.40	14.46	1.91	1.82	0.37
	3	5.68	51.11	8.12	1.79	0.12	81.22	20.43
	7	7.70	8.17	1.59	1.67	0.15	185.10	35.38
MMT/ADA	0	0.00	451.24	79.06	6.00	1.14	2.65	1.31
	3	4.50	39.50	10.12	2.76	0.19	206.88	13.95
	7	5.35	13.01	2.93	1.76	0.10	272.58	59.12
MMT/C-dex5	0	0.00	504.54	65.36	11.13	1.97	6.00	0.63
	3	4.28	43.56	11.63	3.26	0.24	251.26	58.37
	7	5.48	20.55	7.69	2.25	0.28	293.66	94.66
MMT/P-dex5	0	0.00	6.47	1.79	1.53	0.13	389.01	39.43
	3	5.72	4.40	0.51	11.84	1.26	551.93	39.43
	7	7.51	3.75	0.73	1.23	0.15	461.36	67.39



รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบค่า Young's modulus ของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ปริมาณ 8 % ที่ไม่ได้เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้นก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ และที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นระยะเวลา 3 วัน และ 7 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ



รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบค่า tensile strength ของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ปริมาณ 8 % ที่ไม่ได้เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้นก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ และที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นระยะเวลา 3 วัน และ 7 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ



รูปที่ 4.19 เปรียบเทียบค่า percentage strain at break ของชิ้นงานที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ปริมาณ 8 % ที่ไม่ได้เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้นก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ และที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นระยะเวลา 3 วัน และ 7 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ

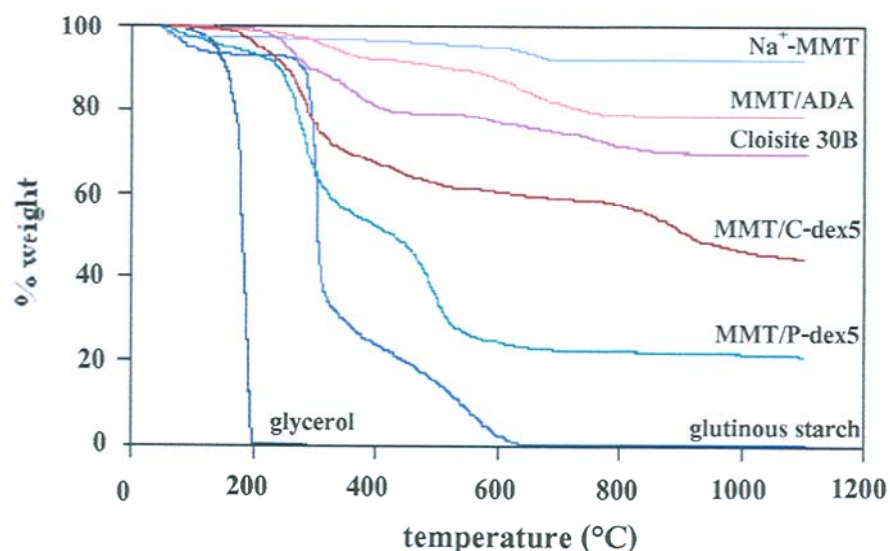
จากรูปที่ 4.17 แสดงการเปรียบเทียบค่า Young's modulus ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่าง ๆ ในปริมาณ 8 % จะเห็นว่าชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 3 วัน ก่อนนำชิ้นงานมาทดสอบ พบว่าค่า Young's modulus จะลดลงเป็นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น และจะมีค่า Young's modulus ใกล้เคียงกับชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 7 วัน ซึ่งให้แนวโน้มของผลการทดลองเช่นเดียวกันกับค่า tensile strength แต่จะมีอิทธิพลของการใช้ MMT/P-dex5 เป็นสารเสริมแรงที่ให้ผลของ tensile strength แตกต่างจากการใช้ clay ชนิดอื่น ๆ ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.18 พบว่าเมื่อเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 3 วันก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ จะให้ค่า tensile strength มากถึง 11.84 MPa แต่ในขณะที่ชิ้นงานที่ไม่มีการเก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นก่อนการทดสอบและเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 7 วัน ก่อนนำชิ้นงานมาทดสอบ จะให้ค่า tensile strength เพียง 1.53 และ 1.23 MPa เรียงตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่าที่ระยะเวลา 3 วัน ชิ้นงานจะดูดความชื้นเข้าไปในปริมาณมากพอที่จะทำให้สายโซ่โมเลกุลของแป้งและ dextrin 5 สามารถเคลื่อนที่ผ่านกันได้ดีและมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมากขึ้นระหว่างการดึงยึด ค่า tensile strength จึงเพิ่มขึ้น แต่ในขณะที่ชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 7 วันก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ อาจจะมีการดูดความชื้นเข้าไปในชิ้นงานมากเกินไป จึงทำให้สายโซ่โมเลกุลของแป้งอยู่ห่างจากกันมากเกินไป ทำให้แรงดึงดูดแบบ

พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้งและ dextrin 5 เหลืออยู่เพียงเล็กน้อย เมื่อได้รับแรงดึงยืดจึงไม่สามารถจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบได้ ชิ้นงานจึงขาดออกจากกันได้ง่าย ทำให้ค่า tensile strength ลดลงเป็นอย่างมาก เมื่อเทียบกับชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 3 วันก่อนที่จะนำชิ้นงานไปทดสอบ

จากรูปที่ 4.19 แสดงการเปรียบเทียบค่า % strain at break ของชิ้นงานที่เติม clay ชนิดต่างๆ ปริมาณ 8 % โดยไม่ได้เก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ และชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 3 วันและ 7 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ จะเห็นว่าความสามารถในการยืดออกของชิ้นงานที่เก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 3 วัน และ 7 วัน ก่อนนำชิ้นงานไปทดสอบ จะให้ค่า % strain at break ใกล้เคียงกัน แสดงว่าชิ้นงานเริ่มอึดตัวจากการดูดความชื้นตั้งแต่เก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้น 53 % เป็นเวลา 3 วัน

ตอนที่ 7 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)

1. การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของวัตถุดิบที่ใช้ในการขึ้นรูป TPS

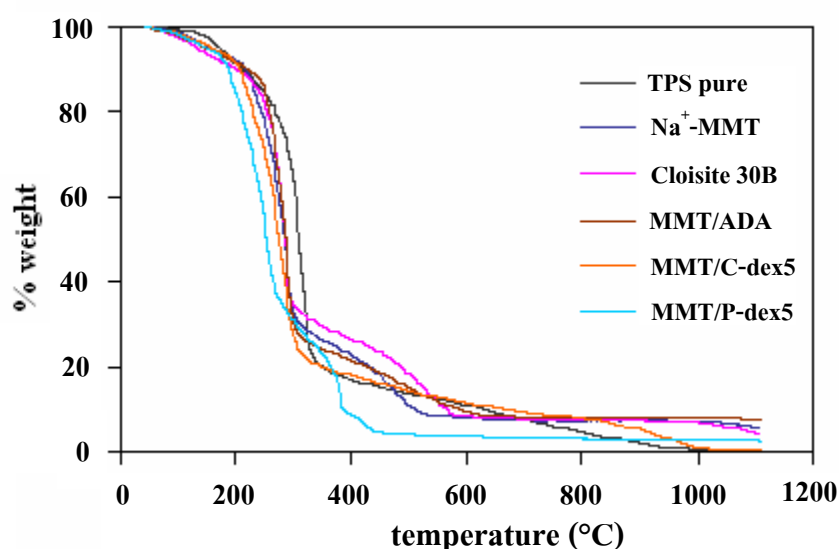


รูปที่ 4.20 แสดงการสลายตัวทางความร้อนของวัตถุดิบที่ใช้ในการขึ้นรูป TPS และ clay ชนิดต่าง ๆ โดยใช้เทคนิค TGA ที่อัตราเร็วการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C ต่อนาที

จากการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนของแป้งข้าวเหนียว, glycerol, และ clay ชนิดต่าง ๆ ดังนี้ Na^+ -MMT, MMT/ADA, Cloisite 30B, MMT/C-dex5 และ MMT/P-dex5 ด้วยเทคนิค TGA โดยให้ความร้อนจาก 50 °C ถึง 1,100 °C ที่อัตราเร็วการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C ต่อนาที ดังรูปที่ 4.20 พบว่าแป้งและ glycerol เริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 295 °C และ 172 °C เรียงตามลำดับ

การสลายตัวของ clay ชนิดต่าง ๆ จะเห็นว่ามีการเปลี่ยนแปลงการสลายตัวในปริมาณที่แตกต่างกันเรียงตามลำดับดังนี้คือ Na^+ -MMT, MMT/ADA, Cloisite 30B, MMT/C-dex5 และ MMT/P-dex5 มีการสลายตัวทางความร้อนเท่ากับ 7 %, 22 %, 30 %, 55 % และ 79 %

2. การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน TPS ที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ



รูปที่ 4.21 แสดงการสลายตัวทางความร้อนของชิ้นงาน TPS ที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ 8 % โดยใช้เทคนิค TGA ที่อัตราเร็วการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C ต่อนาที

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.21 พบว่าในช่วงแรกของการให้ความร้อนชิ้นงานตัวอย่างทั้ง 6 สูตร จะพบการลดลงของน้ำหนักชิ้นงานเล็กน้อย เนื่องจากการสลายตัวของ glycerol ที่อุณหภูมิประมาณ 170-180 °C และถ้าสังเกตดูที่อุณหภูมิ 220 °C จะเห็นว่าเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของชิ้นงานตัวอย่างที่เติม MMT/P-dex5 มีการสลายตัวทางความร้อนมากที่สุด รองลงมาคือ ชิ้นงานที่เติม MMT/C-dex5 ที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องจากว่าใน MMT/P-dex5 และ MMT/C-dex5 ประกอบด้วย

dextrin 5 มากถึง 79 % และ 55 % เรียงตามลำดับ ซึ่งในส่วนนี้จะมีการสลายตัวทางความร้อนไปก่อนที่แป้งจะเกิดการสลายตัว

ชิ้นงานตัวอย่างที่มีการเติม Na^+ -MMT, Cloisite 30B และ MMT/ADA จะเห็นว่าการสลายตัวทางความร้อนที่ใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิ 260 °C ในขณะที่ชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay จะเริ่มมีการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 285 °C ทั้งนี้เพราะ clay เป็นสารที่มีความจุความร้อนสูง เมื่อชิ้นงาน TPS ที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ได้รับความร้อนไปพร้อม ๆ กัน การที่ clay จะมีอุณหภูมิสูงเท่ากับอุณหภูมิของแป้งข้าวเหนียวได้นั้น clay จะต้องได้รับความร้อนที่สูงมากกว่าแป้งข้าวเหนียว ดังนั้นแป้งข้าวเหนียวที่อยู่บริเวณรอบ ๆ clay จะได้รับความร้อนเพิ่มมากขึ้นจากการถ่ายเทความร้อนของ clay ทำให้แป้งมีการสลายตัวทางความร้อนได้ง่ายเมื่อมี clay ผสมอยู่ด้วย และ Cloisite 30B และ MMT/ADA เป็น MMT ที่ถูก modified ด้วย MT2EtOH และ ADA เรียงตามลำดับ ซึ่งสามารถสลายตัวทางความร้อนได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 200 °C ทำให้เห็นชิ้นงานตัวอย่างที่เติม Cloisite 30B และ MMT/ADA เริ่มสลายตัวทางความร้อนก่อนชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay นอกจากนั้นแล้วการที่ clay มีหมู่ไฮดรอกซิลล้อมรอบอยู่ที่แต่ละชั้นของแผ่น silicate ซึ่งจะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสายโซ่โมเลกุลของแป้งข้าวเหนียวได้ มันจึงไปขัดขวางการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่ของแป้งด้วยกันเอง ทำให้แป้งข้าวเหนียวเกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ง่ายขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการทดลองการนำ cationic dextrin 5, cationic dextrin 15 และ cationic dextrin 20 เพื่อใช้ในการ modified Na^+ -montmorillonite (Na^+ -MMT) พบว่า cationic dextrin 5 สามารถแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของ Na^+ -MMT ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับ Na^+ และทำให้ระยะห่างชั้นของ silicate เกิดการขยายตัว เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วย XRD ทำให้ค่า d -spacing เพิ่มขึ้นและมีค่ามากกว่าการใช้ cationic dextrin 15 และ cationic dextrin 20 เป็น modifier นอกจากนั้นแล้วการใช้ cationic dextrin 5 ยังสามารถทำให้ layered silicate บางส่วนที่ไม่ตกตะกอนด้วยวิธีการ centrifuge แต่ตกตะกอนในเอทานอล มีการกระจายตัวเป็น โครงสร้างแบบ exfoliated nanocomposite

เมื่อทำการขึ้นรูปชิ้นงาน TPS โดยใช้สตาarchของแป้งข้าวเหนียวผสมกับ glycerol ในปริมาณ 25 % โดยใช้สารเสริมแรงเป็น Na^+ -MMT, Cloisite 30B, MMT/ADA, MMT/C-dex 5 และ MMT/P-dex 5 ในสัดส่วนของการเติม 1 %, 4 %, และ 8 % โดยน้ำหนัก พบว่าการใช้ Cloisite 30B จะให้ค่า Young's modulus มากที่สุด และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมสารเสริมแรง ส่วนค่า tensile strength นั้นพบว่าการเติม Na^+ -MMT และ Cloisite 30B จะให้ค่าใกล้เคียงกัน และค่า tensile strength จะไม่ขึ้นกับปริมาณการเติมสารเสริมแรง การเติม MMT/P-dex 5 จะส่งผลให้ชิ้นงานมีค่า % strain at break เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก นอกจากนั้นแล้วยังสามารถทนทานต่อแรงกระแทกได้ดีที่สุดอีกด้วย และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของการเติมสารเสริมแรงจะทำให้ % strain at break และความสามารถในการทนทานต่อแรงกระแทกเพิ่มมากขึ้น

ในการทดสอบสมบัติการดูดความชื้นของชิ้นงานโดยเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นที่ระดับความชื้นสัมพัทธ์ 53 % เป็นระยะเวลา 3 วัน และ 7 วัน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม clay ชิ้นงานสามารถดูดความชื้นได้น้อยลง และชิ้นงานที่เติมสารเสริมแรงชนิดต่าง ๆ ทั้ง 5 ชนิด จะมีค่า Young's modulus และ tensile strength ลดลงเป็นอย่างมาก ส่วนค่า % strain at break จะเพิ่มมากขึ้น

และชิ้นงานที่เก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 3 วัน และ 7 วัน จะให้สมบัติทางกลที่ใกล้เคียงกัน แต่จะมีที่แตกต่างกันอยู่ก็คือชิ้นงานที่มีการเติม MMT/P-dex 5 และเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 3 วัน จะให้ค่า tensile strength ที่มากกว่าชิ้นงานที่ไม่มีการเก็บไว้ในตู้ควบคุมความชื้นและเก็บชิ้นงานไว้ในตู้ควบคุมความชื้นเป็นเวลา 7 วัน

ในการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนพบว่า เมื่อชิ้นงาน TPS ที่มีการเติม clay ชนิดต่าง ๆ ลงไปทำให้อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนลดลงเมื่อเทียบกับชิ้นงาน TPS ที่ไม่มีการเติม clay ลงไป

ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยต่อไป

1. ควรมีการปรับปรุง TPS ให้สามารถทนแรงกระแทกเพิ่มมากขึ้น โดยไม่ลดความแข็งแรงของ TPS หรืออาจจะลดลงเพียงเล็กน้อย ด้วยการผสมสารอื่น ๆ ซึ่งอาจจะเป็นส่วนประกอบพอลิเมอร์หรือไม่ก็ได้ ที่มีความยืดหยุ่นและสามารถทำให้สารที่เติมลงไปสามารถเข้ากันได้กับ TPS ทั้งทางกลและทางเคมี ตัวอย่างเช่น การเติม polybutadiene ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในปริมาณไม่เกิน 2 % และเติม maleic anhydride เป็น compatibilizer ในระหว่างการผสมขึ้นรูป พบว่ามีผลทำให้ชิ้นงาน TPS มีการแตกหักเป็นแบบ ductile
2. TPS ที่ได้จากแป้งข้าวเหนียวดูความชื้นสูง และความชื้นทำให้สมบัติทางกลของชิ้นงานลดลง ดังนั้นความเลือกแป้งชนิดอื่น ๆ ที่ดูความชื้นได้น้อย เช่น แป้งอะซีเตด หรือแป้งที่ถูก modified หมูไฮดรอกซิลให้เป็นหมู่อื่น หรือให้มีโครงสร้างที่ดูความชื้นได้น้อยลง และอาจทำการเคลือบผิวชิ้นงานด้วยเรซินธรรมชาติที่ไม่เป็นพิษเพื่อเป็นการป้องกันการดูความชื้นเข้าไปในชิ้นงาน
3. ควรปรับปรุงสมบัติของ TPS ให้สามารถขึ้นรูปได้ง่ายขึ้นด้วยวิธีฉีดหรือเป่าขึ้นรูป เพื่อให้เหมาะต่อการนำไปผลิตในระดับอุตสาหกรรม

บรรณานุกรม

- [1] กล้านรงค์ ศรีวรรต, เกื้อกูล ปิยะจอมขวัญ, เทคโนโลยีของแป้ง, พิมพ์ครั้งที่2, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.2543, หน้า 15-39.
- [2] R. Gonzalez, F.J. Ramsay, B.A. Favis, High performance LDPE / thermoplastic starch blends: a sustainable alternative to pure polyethylene, Polymer 44 (2003) :1517-1526.
- [3] U. Funke, W. Bergthaller, M.G. Lindhauer, (1997). Processing and Characterization of biodegradable products based on starch. PII: S0141-3910.
- [4] A.A.S. Curvelo, A.J.F. Carvalh, A. Gandini, Surface chemical modification of thermoplastic starch: reactions with isocyanates, epoxy function and stearoyl chloride. Industrial Crops and Products (2004). Article in press.
- [5] A.A.S. Curvelo, A.J.F. Carvalho, J.A.M. Agnelli, Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: Preliminary results. Carbohydrate Polymers 45 (2001) :183-188.
- [6] T. Naozumi, M. Toyoki, Y. Ryutoku, S. Mitsuhiro, Synthesis and properties of thermoplastic propyl-etherified amylose, European polymer journal, (2002) :1365-1369.
- [7] J.M. Fang, P.A. Fowler, J. Tomkinson, C.A.S. Hill, An investigation of the use of recovered vegetable oil for preparation of starch thermoplastics, Carbohydrate Polymers (2002) : 429-434.
- [8] Environmental health criteria, Bentonite, kaolin, and selected clay minerals., World health organization, (2005) : 1-192.
- [9] S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Polymer engineering and science 38(8) (2003) : 1351-1358.
- [10] J.E. Mark, Ceramic reinforced polymers and polymer-modified ceramics, Polym. Eng. Sci. 36 (1996) : 2905-2920.
- [11] T. von Werne, T.E. Patten, Preparation of structurally well defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerization, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) :7409-7410.
- [12] N. Herron, D.L. Thorn, Nanoparticles. Uses and relationships to molecular clusters, Adv. Mater. 10 (1998) : 1173-1184.
- [13] P. Calvert, Potential applications of nanotubes, in: T.W. Ebbesen (Ed.), Carbon Nanotubes, CRC Press, Boca Raton, FL, (1997) : 277-292.

- [14] V. Favier, G.R. Canova, S.C. Shrivastava, J.Y. Cavaille, Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites, Polym. Eng. Sci. 37 (1997) : 1732-1739.
- [15] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate, nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials, Materials science and engineering 28 (2000) : 1-63.
- [16] B. Chen, J.R.G. Evans, Elastic modulus of clay pletlets, Scripta materialia 54 (2006) : 1581-1585.
- [17] M. Biswas, S.S. Ray, Recent progress in synthesis and evaluation of polymer–montmorillonite nanocomposites, Adv Polym Sci 155 (2001) :167–221.
- [18] P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials. Chem Mater 4 (1992) : 1395–403.
- [19] D.J. Greenland, Adsorption of poly(vinyl alcohols) by montmorillonite, J. Colloid Sci 18 (1963) : 647– 64.
- [20] R.A.V. Krishnamoorti, E.P. Giannelis, Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites, Chem Mater 8 (1996) : 1728–34.
- [21] H. fischer, polymer nanocomposites : from fundamental research to specific application, Materials scienced and engineering C23 (2003) :763-772.
- [22] D. Hunter, Live cycle of smectites; Smectite clay chemistry nanocomposite issue, www.nanoclay.com, [online]. Accessed 18 March 2006.
- [23] E.P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, Polymer-silica nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes, Adv. Polym. Sci. 118 (1999) : 108-147.
- [24] M.W. Weimer, H. Chen, E.P. Giannelis, D.Y. Sogah, Direct synthesis of dispersed nanocomposites by in situ living free radical polymerization using a silicate-anchored initiator, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) : 1615-1616.
- [25] C. Oriakhi, Nano sandwiches, Chem. Br. 34 (1998) : 59-62.
- [26] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, One-pot synthesis of nylon-6-clay hybrid, J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem. 31 (1993) : 1755-1758.
- [27] N. Hasegawa, M. Kawasumi, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, Preparation and mechanical properties of polypropylene±clay hybrids using a maleic anhydride-modified polypropylene oligomer, J. Appl. Polym. Sci 67 (1998) : 87-92.
- [28] M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, P. Dubois, in preparation.

- [29] M.F. Huang, J.G. Yu, Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composite, Polymer (2004) : 7017-7023.
- [30] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Mechanical properties of nylon-6-clay hybrid, J. Mater. Res. 6 (1993) : 1185-1189.
- [31] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon-6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 31 (1993) : 983-986.
- [32] C. Zilg, R. MuÈlhaupt, J. Finter, Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates, Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) : 661-670.
- [33] S. Fischer, Natural polymers reinforced by inorganic nano-particles, TNO Industrial Technology, Eindhoven, Netherlands, 1-21.
- [34] L.M. Liu, Z.N. Qi, X.G. Zhu, Studies on nylon-6 clay nanocomposites by melt-intercalation process, J. Appl. Polym. Sci. 71 (1999) : 1133-1138.
- [35] C. Ding, how organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene, Polymer testing 24 (2005) : 94-100.
- [36] S.S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, New polylactide/layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology, Polymer 44 (2003) : 857-66.
- [37] Y.Q. Zhang, polypropylene-clay nanocomposite prepared by in situ grafting-intercalation in melt, Composites science and technology 64 (2004) : 1383-1386.
- [38] S.S. Ray, K. Yamada, New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties, Polymer 44 (2003) : 6633-6646.
- [39] K. Wang, Y. Chen, Y. Zhang, Effects of organoclay platelets on morphology and mechanical properties in PTT/EPDM-g-MA/organoclay ternary nanocomposites, Polymer 49 (2008) : 3301-3309.
- [40] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, Progress in polymer science 33 (2008) : 1119-1198.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณต่าง ๆ

การคำนวณต่าง ๆ

วิธีการคำนวณหาปริมาณ CHPTAC ที่ใช้ในการสังเคราะห์ cationic dextrin 5, cationic dextrin 15 และ cationic dextrin 20

1. Cationic dextrin 5

จาก dextrin 5 มีค่า DE เท่ากับ 5

$$\text{จากสูตร } DE = \frac{100}{DP}$$

เพราะฉะนั้น dextrin 5 มีค่า $DP = 100/5 = 20$

จาก 1 AGU มีน้ำหนัก 162 g

เพราะฉะนั้นน้ำหนักโมเลกุล 1 mol ของ dextrin 5 จะเท่ากับ $20 \times 162 = 3,240.0 \text{ g}$

1 mol ของ CHPTAC มีน้ำหนักโมเลกุล 188.10 g

กำหนดให้ใช้อัตราส่วน 1 mol dextrin 5 : 1 mol CHPTAC

เพราะฉะนั้น 1 mol dextrin 5 = 1 mol CHPTAC

$$3,240 \text{ g} = 188.10 \text{ g}$$

$$\text{ถ้าใช้ปริมาณ dextrin 5 เท่ากับ 1.5 g จะใช้ CHPTAC เท่ากับ } \frac{1.5 \times 188.10}{3,240.0} = 0.087 \text{ g}$$

เนื่องจาก CHPTAC มีความบริสุทธิ์ 65 % จึงต้องใช้ CHPTAC เท่ากับ

$$0.087 + 0.087(0.35) = 0.12 \text{ g}$$

จากความหนาแน่นของ CHPTAC = 1.16 g/ml

เพราะฉะนั้น CHPTAC 0.12 g จะมีปริมาตรเท่ากับ $\frac{0.12}{1.16} = 0.10 \text{ ml}$

2. Cationic dextrin 15

จาก dextrin 15 มีค่า DE เท่ากับ 15

$$\text{จากสูตร } DE = \frac{100}{DP}$$

เพราะฉะนั้น dextrin 15 มีค่า DP = $100/15 = 6.67$

จาก 1 AGU มีน้ำหนัก 162 g

เพราะฉะนั้นน้ำหนักโมเลกุล 1 mol ของ dextrin 15 จะเท่ากับ $6.67 \times 162 = 1,080.54 \text{ g}$

1 mol ของ CHPTAC มีน้ำหนักโมเลกุล 188.10 g

กำหนดให้ใช้อัตราส่วน 1 mol dextrin 15 : 1 mol CHPTAC

เพราะฉะนั้น 1 mol dextrin 15 = 1 mol CHPTAC

$$1,080.54 \text{ g} = 188.10 \text{ g}$$

ถ้าใช้ปริมาณ dextrin 15 เท่ากับ 1.5 g จะใช้ CHPTAC เท่ากับ $\frac{1.5 \times 188.10}{1,080.54} = 0.261 \text{ g}$

เนื่องจาก CHPTAC มีความบริสุทธิ์ 65 % จึงต้องใช้ CHPTAC เท่ากับ

$$0.261 + 0.261(0.35) = 0.35 \text{ g}$$

จากความหนาแน่นของ CHPTAC = 1.16 g/ml

เพราะฉะนั้น CHPTAC 0.35 g จะมีปริมาตรเท่ากับ $\frac{0.35}{1.16} = 0.30 \text{ ml}$

3. Cationic dextrin 20

จาก dextrin 20 มีค่า DE เท่ากับ 20

$$\text{จากสูตร } DE = \frac{100}{DP}$$

เพราะฉะนั้น dextrin 20 มีค่า $DP = 100/20 = 5$

จาก 1 AGU มีน้ำหนัก 162 g

เพราะฉะนั้นน้ำหนักโมเลกุล 1 mol ของ dextrin 20 จะเท่ากับ $5 \times 162 = 810.0$ g

1 mol ของ CHPTAC มีน้ำหนักโมเลกุล 188.10 g

กำหนดให้ใช้อัตราส่วน 1 mol dextrin 20 : 1 mol CHPTAC

เพราะฉะนั้น 1 mol dextrin 20 = 1 mol CHPTAC

$$810.0 \text{ g} = 188.10 \text{ g}$$

$$\text{ถ้าใช้ปริมาณ dextrin 20 เท่ากับ 1.5 g จะใช้ CHPTAC เท่ากับ } \frac{1.5 \times 188.10}{810.0} = 0.348 \text{ g}$$

เนื่องจาก CHPTAC มีความบริสุทธิ์ 65 % จึงต้องใช้ CHPTAC เท่ากับ

$$0.348 + 0.348(0.35) = 0.47 \text{ g}$$

จากความหนาแน่นของ CHPTAC = 1.16 g/ml

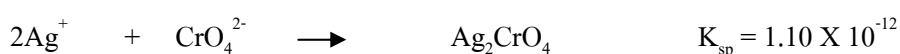
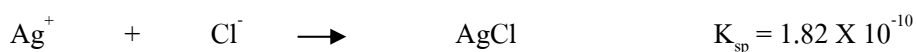
$$\text{เพราะฉะนั้น CHPTAC 0.47 g จะมีปริมาตรเท่ากับ } \frac{0.47}{1.16} = 0.41 \text{ ml}$$

การคำนวณหาปริมาณของ cationic dextrin 5 และ cationic dextrin 20 ที่สังเคราะห์ได้ในสารละลาย

1. หลักการหาปริมาณคลอไรด์ไอออน (Cl⁻) โดยวิธีของ Mohr

การหาปริมาณคลอไรด์โดยวิธีของ Mohr อาศัยหลักการของการเกิดตะกอนที่มีสีในการหาจุดยุติของการไตเตรต วิธีการนี้นิยมใช้ในการหาปริมาณคลอไรด์ (Cl⁻) และโบรไมด์ (Br⁻) โดยการไตเตรตกับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO₃) โดยมีโครเมต (CrO₄²⁻) เป็นอินดิเคเตอร์ ที่จุดยุติจะเห็นตะกอนสีแดงอิฐของซิลเวอร์โครเมต (Ag₂CrO₄) ปรากฏให้เห็นอย่างชัดเจนเนื่องจากตะกอน Ag₂CrO₄ นี้จะเกิดได้ก็ต่อเมื่อคลอไรด์ในสารละลายตกตะกอนไปเป็นซิลเวอร์คลอไรด์ (AgCl) จนหมดโดยอาศัยความสามารถในการละลาย (Solubility) ของตะกอนทั้งสองที่แตกต่างกัน ดังนั้นถ้าสามารถควบคุมความเข้มข้นของ CrO₄²⁻ ได้ก็จะสามารถหวั่นเหี่ยวการเกิดตะกอน Ag₂CrO₄ ไว้จนกว่า AgCl จะตกตะกอนออกมาจนหมด ทำให้สามารถหาจุดยุติของการไตเตรตได้

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องคือ



วิธีของ Mohr นี้สารละลายควรมีสภาพเป็นกลางหรือเบสเล็กน้อย ดังนั้นในการไตเตรตสารละลายควรมี pH ประมาณ 7-10

ตารางที่ 5 ปริมาณของ 0.1M AgNO₃ ที่ใช้ในการไตเตรตหาปริมาณคลอไรด์ (Cl⁻) ในสารละลายตัวอย่าง

สารละลาย	ปริมาณ 0.1 M AgNO ₃ (ml)					
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	ค่าเฉลี่ย
CHPTAC (Pure)	41.2	41.3	41.1	41.3	41.1	41.2
cationic dextrin 5	12	12	12	11.9	11.9	12
cationic dextrin 20	9.8	9.7	9.7	10	9.9	9.82

2. การหาปริมาณของ CHPTAC ในสารละลาย

ค่าปริมาตรของ 0.1M AgNO_3 เฉลี่ยจากการไตเตรต = 41.20 ml

จะมีปริมาณ 0.1M $\text{AgNO}_3 = 0.1 \text{ M} \times 41.20 \text{ ml} = 4.120 \text{ mmol}$

จาก 1 mol Ag^+ จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 mol Cl^-

ดังนั้นจะมีปริมาณ $\text{Cl}^- = 4.120 \text{ mmol}$

เพราะฉะนั้นใน 1 ml ของ CHPTAC จะมีปริมาณ Cl^- 4.120 mmol

3. การหาปริมาณของ cationic dextrin 5 ในสารละลาย

ค่าปริมาตรของ 0.1M AgNO_3 เฉลี่ยจากการไตเตรต = 12.0 ml

จะมีปริมาณ 0.1M $\text{AgNO}_3 = 0.1 \text{ M} \times 12.0 \text{ ml} = 1.2 \text{ mmol}$

จาก 1 mol Ag^+ จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 mol Cl^-

ดังนั้นจะมีปริมาณ $\text{Cl}^- = 1.2 \text{ mmol}$

สารละลาย cationic dextrin 5 ปริมาตร 5 ml มีปริมาณ $\text{Cl}^- = 1.2 \text{ mmol}$

ถ้าสารละลาย cationic dextrin 5 ทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ 45.4 ml จะมีปริมาณ Cl^-

$$\frac{45.4 \times 1.2}{5} = 10.9 \text{ mmol}$$

ปริมาตรของ 1M HCl ที่ใช้ในการหยุดปฏิกิริยา = 6.53 ml

จะมีปริมาณ $\text{Cl}^- = 1 \text{ M} \times 6.53 \text{ ml} = 6.53 \text{ mmol}$

ในการสังเคราะห์ cationic dextrin 5 ใช้ CHPTAC 0.1 ml จะมีปริมาณ Cl^- 0.412 mmol

ปริมาณ Cl^- ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยา = $10.9 - 0.412 - 6.53 = 3.956 \text{ mmol}$

เพราะฉะนั้น ปริมาณ cationic dextrin 5 ที่สังเคราะห์ได้ในสารละลาย = 3.956 mmol

$$\% \text{ ของ CHPTAC ที่เข้าทำปฏิกิริยา } \frac{0.3956 \times 100}{0.41} = 96.49 \%$$

4. การหาปริมาณของ cationic dextrin 20 ในสารละลาย

ค่าปริมาตรของ 0.1M AgNO_3 เฉลี่ยจากการไทเทรต = 9.82 ml

จะมีปริมาณ 0.1M $\text{AgNO}_3 = 0.1\text{M} \times 9.82 \text{ ml} = 0.982 \text{ mmol}$

จาก 1 mol Ag^+ จะทำปฏิกิริยาพอดีกับ 1 mol Cl^-

ดังนั้นจะมีปริมาณ $\text{Cl}^- = 0.982 \text{ mmol}$

สารละลาย cationic dextrin 20 ปริมาตร 5 ml มีปริมาณ $\text{Cl}^- = 0.982 \text{ mmol}$

ถ้าสารละลาย cationic dextrin 20 ทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ 34 ml จะมีปริมาณ Cl^-

$$= \frac{34 \times 0.982}{5} = 6.678 \text{ mmol}$$

ปริมาตรของ 1M HCl ที่ใช้ในการหยุดปฏิกิริยา = 3.40 ml

จะมีปริมาณ $\text{Cl}^- = 1\text{M} \times 3.40 \text{ ml} = 3.40 \text{ mmol}$

ในการสังเคราะห์ cationic dextrin 20 ใช้ CHPTAC 0.4 ml จะมีปริมาณ $\text{Cl}^- 1.69 \text{ mmol}$

ปริมาณ Cl^- ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยา = $6.678 - 1.69 - 4.636 = 1.582 \text{ mmol}$

เพราะฉะนั้น ปริมาณ cationic dextrin 20 ที่สังเคราะห์ได้ในสารละลาย = 1.582 mmol

$$\% \text{ ของ CHPTAC ที่เข้าทำปฏิกิริยา } \frac{1.582 \times 100}{1.69} = 93.67\%$$

การคำนวณหาปริมาณของ cationic dextrin 5 และ cationic dextrin 20 ที่ใช้เป็นสาร modifier ในการปรับปรุงคุณสมบัติของ MMT

ในการปรับปรุงคุณสมบัติของ MMT โดยใช้ cationic dextrin 5 และ cationic dextrin 20 ที่สังเคราะห์ได้เป็น modifier โดยทำให้โมเลกุลของ modifier เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับโซเดียมไอออนในชั้น silicate ของ clay และโมเลกุลของ modifier สามารถเข้าไปอยู่ในชั้น silicate ของ MMT ได้

1. การคำนวณหาปริมาณ cationic dextrin 5

cationic dextrin 5 ปริมาณ 3.956 mmol จะอยู่ในสารละลาย cationic dextrin 5 ปริมาตร 45.4 ml

ถ้าใช้สาร cationic dextrin 5 ปริมาณ 2.0 mmol จะอยู่ในสารละลาย cationic dextrin 5 ปริมาตร

$$\frac{2.0 \times 45.4}{3.956} = 23 \text{ ml}$$

จะต้องใช้สารละลาย cationic dextrin 5 ปริมาตร 23 ml ในการปรับปรุงคุณสมบัติของ MMT

2. การคำนวณหาปริมาณ cationic dextrin 20

cationic dextrin 20 ปริมาณ 1.582 mmol จะอยู่ในสารละลาย cationic dextrin 20 ปริมาตร 34 ml

ถ้าใช้สาร cationic dextrin 20 ปริมาณ 2.0 mmol จะอยู่ในสารละลาย cationic dextrin 20 ปริมาตร

$$\frac{2.0 \times 34}{1.582} = 43 \text{ ml}$$

จะต้องใช้สารละลาย cationic dextrin 20 ปริมาตร 43 ml ในการปรับปรุงคุณสมบัติของ MMT

ภาคผนวก ข

ข้อมูลการทดสอบสมบัติทางกล

ตารางที่ ข.1 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืคของชิ้นงาน TPS

ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	741.40	14.09	1.87
2	844.10	17.05	2.41
3	821.90	7.51	0.90
4	592.90	20.17	8.00
5	604.10	19.99	7.75
6	511.30	7.24	4.17
7	490.50	15.83	7.33
8	422.20	12.79	7.38
9	390.00	19.78	7.71
10	640.70	18.92	7.26
11	491.90	15.39	8.18
Mean	595.55	15.34	5.72
SD	154.14	4.64	2.80
2SD	308.27	9.29	5.60
Mean+2SD	903.82	24.63	11.33
Mean-2SD	287.27	6.06	0.12

ตารางที่ ข.2 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยี่ดของชิ้นงาน TPS

ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	7.30	1.23	104.35
2	3.50	0.89	237.81
3	6.50	1.03	185.59
4	8.50	0.99	146.21
5	5.60	0.96	218.18
6	4.60	1.00	276.29
7	1.60	0.98	530.35
8	1.80	1.06	505.17
9	1.80	1.11	570.08
10	1.60	1.11	646.92
11	3.50	1.29	379.03
12	2.80	1.12	414.13
13	1.70	1.15	575.23
14	2.30	1.18	440.19
15	2.60	1.19	437.44
Mean	3.71	1.09	377.80
SD	2.27	0.11	172.66
2SD	4.55	0.23	345.33
Mean+2SD	8.26	1.31	723.12
Mean-2SD	-0.83	0.86	32.47

ตารางที่ ข.3 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืคของชิ้นงาน TPS

ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	0.70	0.67	513.08
2	0.80	0.66	510.63
3	0.80	0.57	508.12
4	1.00	0.66	403.75
5	1.00	0.59	565.31
6	1.90	0.64	391.41
7	0.90	0.80	480.51
8	1.30	0.79	592.64
9	1.00	0.81	741.10
10	0.80	0.89	555.42
11	0.60	0.81	728.52
12	1.70	1.07	535.82
13	1.40	0.97	582.19
14	2.00	1.06	442.07
15	1.40	0.95	630.13
Mean	1.15	0.80	545.38
SD	0.44	0.16	101.94
2SD	0.88	0.33	203.88
Mean+2SD	2.04	1.12	749.26
Mean-2SD	0.27	0.47	341.50

ตารางที่ ข.4 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT 1 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	416.30	14.75	6.19
2	361.20	13.63	5.74
3	435.00	14.43	4.58
4	432.90	13.80	4.74
5	441.20	16.82	6.00
6	451.80	13.99	5.41
7	411.10	16.17	5.31
8	499.60	16.28	5.42
9	454.30	17.34	6.64
10	459.50	15.84	5.90
11	378.10	13.94	7.36
Mean	431.00	15.18	5.75
SD	38.60	1.34	0.80
2SD	77.20	2.68	1.61
Mean+2SD	508.20	17.86	7.36
Mean-2SD	353.80	12.50	4.15

ตารางที่ ข.5 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืคของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT 4 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	539.70	16.31	5.51
2	432.20	16.95	8.09
3	559.50	18.29	6.78
4	416.10	13.13	9.08
5	432.50	15.02	6.12
6	417.70	16.31	7.08
7	581.60	21.79	5.18
8	581.60	21.79	5.18
Mean	495.11	17.45	6.63
SD	76.73	3.07	1.42
2SD	153.45	6.13	2.83
Mean+2SD	648.56	23.58	9.46
Mean-2SD	341.66	11.31	3.79

ตารางที่ ข.6 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืคของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT 8 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	684.80	16.91	4.60
2	648.00	16.67	3.78
3	704.40	16.91	5.01
4	660.70	16.67	4.24
5	591.80	13.76	11.04
6	750.30	15.70	7.70
7	713.50	12.20	6.97
8	574.40	12.70	12.12
9	622.90	13.37	9.22
10	599.40	12.68	11.93
11	585.50	13.09	10.63
12	649.00	14.18	7.80
13	678.70	12.18	10.31
14	591.40	16.09	11.87
Mean	646.77	14.51	8.37
SD	54.81	1.89	3.06
2SD	109.62	3.77	6.13
Mean+2SD	756.39	18.28	14.50
Mean-2SD	537.15	10.74	2.24

ตารางที่ ข.7 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืคของชิ้นงาน TPS

ที่เติม Cloisite 30B 1 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	584.10	12.05	4.87
2	495.30	14.57	6.36
3	640.70	18.99	5.60
4	668.00	17.82	3.43
5	731.50	19.13	3.52
6	719.70	16.17	2.44
7	845.70	19.77	2.94
8	782.30	19.65	3.05
Mean	683.41	17.27	4.03
SD	111.52	2.79	1.41
2SD	223.04	5.58	2.82
Mean+2SD	906.45	22.85	6.85
Mean-2SD	460.37	11.69	1.21

ตารางที่ ข.8 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืคของชิ้นงาน TPS

ที่เติม Cloisite 30B 4 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	1001.00	7.33	1.26
2	870.00	18.37	2.42
3	935.50	15.10	1.97
4	927.80	9.40	1.19
5	792.60	15.43	1.98
6	810.70	12.51	1.40
7	820.60	17.39	2.20
8	854.90	12.31	1.54
Mean	876.64	13.48	1.75
SD	72.32	3.82	0.46
2SD	144.65	7.65	0.92
Mean+2SD	1021.29	21.13	2.66
Mean-2SD	731.99	5.83	0.83

ตารางที่ ข.9 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืคของชิ้นงาน TPS

ที่เติม Cloisite 30B 8 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

	Young's	Tensile	Percentage
หมายเลข	modulus	strength	strain at
ชิ้นงาน	(MPa)	(MPa)	break
1	940.00	12.74	1.30
2	811.20	13.14	1.75
3	907.20	13.62	1.49
4	859.10	16.51	2.12
5	782.80	14.52	1.93
6	692.00	13.83	1.95
7	821.30	18.18	2.46
8	813.60	13.12	1.58
Mean	828.40	14.46	1.82
SD	76.40	1.91	0.37
2SD	152.80	3.83	0.74
Mean+2SD	981.20	18.29	2.57
Mean-2SD	675.60	10.63	1.08

ตารางที่ ข.10 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/ADA 1 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	637.00	15.04	2.42
2	540.90	10.45	1.83
3	609.10	5.38	0.71
4	731.10	11.03	1.52
5	666.60	10.61	1.71
6	619.10	9.62	1.47
7	613.50	7.00	1.18
8	408.60	11.65	6.99
9	459.00	7.75	4.69
10	514.40	12.87	6.64
11	419.50	6.52	4.34
12	357.60	7.29	5.53
13	479.80	12.39	6.91
14	440.40	12.69	7.62
15	417.70	6.85	5.11
16	471.60	14.43	7.05
Mean	524.12	10.10	4.11
SD	109.49	3.00	2.51
2SD	218.97	6.01	5.02
Mean+2SD	743.09	16.11	9.13
Mean-2SD	305.15	4.09	-0.91

ตารางที่ ข.11 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/ADA 4 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	1006.00	11.75	1.94
2	774.40	4.44	0.55
3	697.50	8.50	1.37
4	683.20	9.47	1.54
5	599.20	13.06	2.27
6	457.40	6.65	1.95
7	531.80	6.92	2.73
8	480.90	9.79	6.30
9	392.60	7.03	5.49
10	337.40	7.25	2.75
11	404.20	7.90	4.52
Mean	578.60	8.43	2.85
SD	199.03	2.46	1.81
2SD	398.06	4.92	3.63
Mean+2SD	976.66	13.35	6.48
Mean-2SD	180.54	3.51	-0.77

ตารางที่ ข.12 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/ADA 8 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	406.50	6.67	3.38
2	566.50	7.82	5.16
3	368.40	4.44	1.59
4	464.80	5.61	1.56
5	404.20	4.89	1.61
6	397.00	6.09	2.82
7	551.30	6.51	2.41
Mean	451.24	6.00	2.65
SD	79.06	1.14	1.31
2SD	158.11	2.29	2.63
Mean+2SD	609.36	8.29	5.27
Mean-2SD	293.13	3.72	0.02

ตารางที่ ข.13 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/C-dex5 1 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	536.40	14.93	6.51
2	598.70	13.42	6.14
3	539.10	14.62	6.39
4	413.90	15.71	6.50
5	763.30	16.30	6.21
6	595.80	10.55	5.25
7	614.40	11.08	5.23
8	441.90	7.53	4.02
Mean	562.94	13.02	5.78
SD	109.08	3.03	0.88
2SD	218.16	6.06	1.76
Mean+2SD	781.09	19.08	7.54
Mean-2SD	344.78	6.95	4.02

ตารางที่ ข.14 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/C-dex5 4 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	547.40	12.05	5.97
2	494.40	13.67	6.95
3	448.90	13.18	7.49
4	504.80	12.81	6.98
5	547.50	13.28	6.30
6	539.80	13.88	6.61
7	425.70	12.04	6.66
Mean	501.21	12.99	6.70
SD	48.76	0.73	0.49
2SD	97.51	1.46	0.99
Mean+2SD	598.73	14.45	7.69
Mean-2SD	403.70	11.53	5.72

ตารางที่ ข.15 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/C-dex5 8 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	559.30	10.15	5.18
2	588.70	13.10	5.76
3	462.60	11.12	6.14
4	515.40	14.14	7.19
5	491.60	11.62	6.20
6	450.60	11.45	6.72
7	602.20	11.82	5.59
8	433.90	9.15	5.51
9	436.60	7.62	5.74
Mean	504.54	11.13	6.00
SD	65.36	1.97	0.63
2SD	130.73	3.94	1.26
Mean+2SD	635.27	15.07	7.27
Mean-2SD	373.82	7.19	4.74

ตารางที่ ข.16 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/P-dex5 1 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	35.20	3.39	190.84
2	23.20	3.30	204.34
3	34.30	3.29	184.41
4	31.10	3.03	179.19
5	20.20	3.30	233.99
6	36.10	3.12	243.39
7	49.00	3.65	170.56
8	37.00	3.44	198.15
9	39.60	3.72	182.36
Mean	33.97	3.36	198.58
SD	8.56	0.22	24.95
2SD	17.13	0.45	49.90
Mean+2SD	51.10	3.80	248.48
Mean-2SD	16.84	2.91	148.68

ตารางที่ ข.17 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/P-dex5 4 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	9.60	2.09	377.23
2	10.50	1.97	326.92
3	9.70	1.78	301.28
4	6.80	1.85	328.01
5	10.00	2.05	320.09
6	8.00	2.03	336.95
7	12.00	2.15	312.74
8	11.50	2.15	301.50
Mean	9.76	2.01	325.59
SD	1.71	0.14	24.41
2SD	3.43	0.27	48.82
Mean+2SD	13.19	2.28	374.41
Mean-2SD	6.34	1.74	276.78

ตารางที่ ข.18 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/P-dex5 8 % ที่ไม่มีการเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	5.80	1.62	409.88
2	4.50	1.49	430.70
3	4.90	1.45	408.40
4	5.10	1.42	396.48
5	6.10	1.28	341.17
6	8.70	1.76	352.43
7	5.50	1.49	421.97
8	6.00	1.61	439.65
9	8.50	1.56	354.45
10	9.60	1.59	335.03
Mean	6.47	1.53	389.01
SD	1.79	0.13	39.43
2SD	3.58	0.26	78.85
Mean+2SD	10.05	1.79	467.87
Mean-2SD	2.89	1.26	310.16

ตารางที่ ข.19 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT 1 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	1.40	1.11	461.52
2	1.00	1.15	520.85
3	2.80	1.63	601.46
4	2.60	1.72	624.32
5	3.00	1.60	598.93
6	7.40	1.82	364.79
7	6.10	1.80	636.74
8	5.70	1.89	691.67
9	7.70	1.92	576.82
10	4.20	1.69	647.25
Mean	4.19	1.63	572.43
SD	2.41	0.29	97.91
2SD	4.83	0.57	195.83
Mean+2SD	9.02	2.21	768.26
Mean-2SD	-0.64	1.06	376.60

ตารางที่ ข.20 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT 4 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	15.30	3.09	283.42
2	24.50	3.34	286.23
3	23.30	3.05	249.61
4	29.40	3.41	277.36
5	24.20	2.95	262.98
6	16.80	1.87	214.89
7	3.60	2.03	543.93
8	9.00	2.15	388.20
9	6.1	2.27	511.28
10	11.5	2.31	401.55
11	8.700	2.23	512.26
Mean	15.67	2.61	357.43
SD	8.64	0.56	119.64
2SD	17.28	1.13	239.28
Mean+2SD	32.95	3.74	596.71
Mean-2SD	-1.61	1.48	118.15

ตารางที่ ข.21 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT 8 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	29.50	3.30	218.17
2	12.60	3.07	228.75
3	13.60	3.40	237.73
4	22.20	3.60	263.84
5	14.10	2.73	180.85
6	5.70	2.23	197.84
7	7.60	2.50	240.31
8	10.80	2.77	207.80
9	18.30	2.93	190.43
10	19.50	3.19	234.26
11	20.50	2.94	209.58
Mean	15.85	2.97	219.05
SD	6.95	0.40	24.65
2SD	13.90	0.81	49.30
Mean+2SD	29.75	3.78	268.36
Mean-2SD	1.96	2.16	169.75

ตารางที่ ข.22 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม Cloisite 30B 1 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	10.20	0.88	300.51
2	10.10	1.17	337.45
3	2.10	1.01	323.91
4	10.00	1.51	299.03
5	5.30	1.25	361.46
6	13.30	1.46	248.80
7	2.60	1.24	458.68
8	6.30	1.37	372.67
9	7.30	1.43	343.85
Mean	7.47	1.26	338.49
SD	3.77	0.21	58.55
2SD	7.53	0.42	117.10
Mean+2SD	15.00	1.68	455.59
Mean-2SD	-0.06	0.84	221.38

ตารางที่ ข.23 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม Cloisite 30B 4 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	42.70	1.46	63.61
2	33.50	1.52	71.25
3	26.30	1.91	161.30
4	10.60	1.41	191.42
5	36.10	1.31	74.92
6	46.30	1.47	71.16
7	35.40	1.48	123.14
8	22.60	1.62	76.29
Mean	31.69	1.52	104.13
SD	11.51	0.18	48.83
2SD	23.02	0.36	97.65
Mean+2SD	54.71	1.89	201.79
Mean-2SD	8.66	1.16	6.48

ตารางที่ ข.24 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม Cloisite 30B 8 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	44.60	1.90	117.24
2	63.20	1.80	65.97
3	46.40	1.81	64.46
4	44.40	1.98	97.69
5	60.40	1.62	64.88
6	43.20	1.72	90.84
7	48.50	1.81	88.23
8	58.20	1.64	60.46
Mean	51.11	1.79	81.22
SD	8.12	0.12	20.43
2SD	16.24	0.25	40.86
Mean+2SD	67.36	2.03	122.08
Mean-2SD	34.87	1.54	40.36

ตารางที่ ข.25 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/ADA 1 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	2.20	0.81	398.43
2	1.10	0.70	490.58
3	1.70	0.75	420.19
4	1.20	0.71	489.84
5	1.20	0.77	484.65
6	5.10	1.26	374.46
7	1.90	1.15	607.74
8	3.40	1.29	552.76
9	3.20	1.25	553.01
10	1.90	1.19	630.38
11	1.80	1.13	600.63
12	2.00	1.14	591.52
13	1.90	1.15	614.64
14	2.20	1.20	571.93
15	1.80	1.19	619.25
16	2.10	1.23	646.61
Mean	2.17	1.06	540.41
SD	1.00	0.22	86.98
2SD	2.00	0.44	173.95
Mean+2SD	4.16	1.50	714.37
Mean-2SD	0.17	0.61	366.46

ตารางที่ ข.26 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชั้นงาน TPS

ที่เติม MMT/ADA 4 % ที่เก็บชั้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชั้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	5.40	1.46	491.22
2	5.00	1.17	577.83
3	3.00	1.38	520.40
4	2.90	1.18	453.40
5	5.20	1.35	388.42
6	4.80	1.43	357.76
7	3.80	1.39	538.55
8	5.80	1.59	340.15
Mean	4.49	1.37	458.46
SD	1.11	0.14	88.35
2SD	2.22	0.28	176.70
Mean+2SD	6.71	1.65	635.17
Mean-2SD	2.27	1.09	281.76

ตารางที่ ข.27 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/ADA 8 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	36.40	2.66	218.03
2	29.40	2.49	204.59
3	45.50	2.87	178.83
4	35.00	2.78	209.96
5	31.90	2.78	222.38
6	59.20	3.08	206.64
7	39.10	2.66	207.73
Mean	39.50	2.76	206.88
SD	10.12	0.19	13.95
2SD	20.23	0.38	27.89
Mean+2SD	59.73	3.14	234.77
Mean-2SD	19.27	2.38	178.99

ตารางที่ ข.28 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/C-dex5 1 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	3.90	1.69	383.52
2	4.60	1.65	364.25
3	5.40	1.71	336.62
4	5.40	1.81	371.76
5	4.90	1.68	411.35
6	4.50	1.60	380.57
7	5.00	1.67	358.44
8	5.10	1.84	321.13
9	5.60	1.76	356.73
Mean	4.93	1.71	364.93
SD	0.53	0.08	26.51
2SD	1.07	0.15	53.02
Mean+2SD	6.00	1.87	417.95
Mean-2SD	3.87	1.56	311.91

ตารางที่ ข.29 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/C-dex5 4 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	26.70	2.87	183.01
2	21.50	3.10	239.56
3	16.90	2.63	245.44
4	29.70	2.33	249.40
5	34.40	2.37	252.45
6	26.40	2.66	295.95
7	34.00	2.75	254.10
8	26.10	2.78	217.46
9	12.60	3.24	213.35
10	16.60	3.24	295.47
Mean	24.49	2.80	244.62
SD	7.43	0.33	34.85
2SD	14.86	0.65	69.70
Mean+2SD	39.35	3.45	314.32
Mean-2SD	9.63	2.15	174.91

ตารางที่ ข.30 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชั้นงาน TPS

ที่เติม MMT/C-dex5 8 % ที่เก็บชั้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชั้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	52.80	3.18	211.37
2	61.40	3.18	254.80
3	36.10	3.31	241.72
4	60.00	3.82	180.51
5	37.00	3.37	366.47
6	30.30	2.86	282.36
7	33.60	3.13	313.84
8	53.10	3.36	281.10
9	37.70	3.37	163.31
10	30.5	3.21	236.13
11	46.700	3.06	232.25
Mean	43.56	3.26	251.26
SD	11.63	0.24	58.37
2SD	23.27	0.48	116.75
Mean+2SD	66.83	3.74	368.01
Mean-2SD	20.30	2.78	134.51

ตารางที่ ข.31 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/P-dex5 1 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	7.50	18.16	287.61
2	7.70	17.04	283.14
3	6.80	16.00	275.02
4	7.90	18.44	303.39
5	8.50	16.43	293.38
6	6.60	15.45	333.71
7	7.70	13.68	275.07
8	9.10	16.03	254.61
9	8.00	17.86	301.28
Mean	7.76	16.57	289.69
SD	0.77	1.51	22.30
2SD	1.54	3.01	44.61
Mean+2SD	9.30	19.58	334.30
Mean-2SD	6.21	13.55	245.08

ตารางที่ ข.32 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/P-dex5 4 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	4.60	13.64	482.28
2	5.70	14.87	428.99
3	6.10	12.46	387.50
4	6.20	15.99	417.31
5	4.90	10.58	283.27
6	6.00	14.20	332.93
7	4.70	13.13	363.74
8	5.00	9.89	278.17
Mean	5.40	13.10	371.77
SD	0.67	2.07	71.69
2SD	1.34	4.14	143.37
Mean+2SD	6.74	17.24	515.15
Mean-2SD	4.06	8.96	228.40

ตารางที่ ข.33 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/P-dex5 8 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 3 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	4.00	9.88	782.59
2	4.30	12.47	470.97
3	5.20	11.31	527.98
4	4.30	11.23	468.43
5	4.40	12.05	636.93
6	4.60	11.07	553.85
7	5.00	13.40	547.03
8	3.70	11.04	552.83
9	4.80	14.23	453.53
10	3.70	11.73	525.12
Mean	4.40	11.84	551.93
SD	0.51	1.26	97.16
2SD	1.02	2.53	194.32
Mean+2SD	5.42	14.37	746.24
Mean-2SD	3.38	9.32	357.61

ตารางที่ ข.34 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT 1 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	1.70	1.00	620.19
2	1.80	1.01	652.32
3	1.20	1.07	774.14
4	1.20	0.81	521.03
5	1.20	1.11	634.75
6	1.40	1.09	708.59
7	1.10	1.14	719.42
8	1.90	1.38	359.11
9	2.00	1.12	642.67
10	1.50	1.09	590.47
11	1.30	1.11	570.70
Mean	1.48	1.08	617.58
SD	0.32	0.13	111.52
2SD	0.64	0.27	223.04
Mean+2SD	2.12	1.35	840.62
Mean-2SD	0.84	0.82	394.54

ตารางที่ ข.35 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT 4 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	3.50	1.59	568.54
2	4.00	1.60	587.89
3	4.50	1.74	311.78
4	5.30	1.72	320.77
5	3.50	1.69	539.46
6	4.10	1.70	330.04
7	5.40	1.76	449.87
8	3.90	1.66	363.81
9	3.40	1.71	414.96
10	3.10	1.68	352.93
11	3.90	1.78	394.15
Mean	4.05	1.69	421.29
SD	0.75	0.06	101.68
2SD	1.49	0.12	203.37
Mean+2SD	5.55	1.81	624.66
Mean-2SD	2.56	1.58	217.93

ตารางที่ ข.36 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT 8 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	10.50	2.49	287.24
2	15.70	2.46	226.02
3	15.70	2.71	320.85
4	9.80	2.98	367.74
5	9.60	2.92	319.40
6	12.70	2.30	352.48
7	14.90	2.20	273.62
8	11.60	2.17	301.40
9	5.50	2.02	290.98
10	7.90	2.24	286.07
11	8.70	1.99	255.75
Mean	11.15	2.41	298.32
SD	3.33	0.34	40.85
2SD	6.67	0.68	81.71
Mean+2SD	17.82	3.09	380.03
Mean-2SD	4.48	1.73	216.61

ตารางที่ ข.37 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม Cloisite 30B 1 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	8.70	1.72	217.91
2	5.00	1.62	247.15
3	5.00	1.78	199.42
4	3.70	1.71	338.87
5	4.60	1.66	299.05
6	7.00	1.58	307.80
7	4.20	1.57	373.85
8	2.60	1.56	330.14
9	5.30	1.71	280.21
Mean	5.12	1.66	288.27
SD	1.80	0.08	57.81
2SD	3.60	0.16	115.62
Mean+2SD	8.72	1.82	403.88
Mean-2SD	1.52	1.50	172.65

ตารางที่ ข.38 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม Cloisite 30B 4 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	15.80	1.66	158.90
2	8.10	1.67	226.13
3	7.80	1.72	209.01
4	8.80	1.67	228.42
5	4.90	1.61	208.60
6	5.40	1.62	230.61
7	5.20	1.56	249.67
8	9.20	1.64	236.50
9	7.20	1.68	252.07
10	3.80	1.73	267.33
Mean	7.62	1.66	226.72
SD	3.40	0.05	30.14
2SD	6.80	0.10	60.27
Mean+2SD	14.42	1.76	287.00
Mean-2SD	0.82	1.55	166.45

ตารางที่ ข.39 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม Cloisite 30B 8 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	9.20	1.51	162.81
2	9.30	1.62	176.52
3	5.80	1.49	264.07
4	10.50	1.77	196.27
5	8.70	1.86	138.58
6	9.30	1.90	165.72
7	6.90	1.75	175.71
8	6.50	1.62	180.38
9	7.30	1.53	205.88
Mean	8.17	1.67	185.10
SD	1.59	0.15	35.38
2SD	3.17	0.31	70.76
Mean+2SD	11.34	1.98	255.86
Mean-2SD	5.00	1.36	114.35

ตารางที่ ข.40 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชั้นงาน TPS

ที่เติม MMT/ADA 1 % ที่เก็บชั้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชั้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	0.50	0.59	470.77
2	1.30	0.57	560.98
3	0.80	0.57	654.64
4	0.60	0.52	734.53
5	0.40	0.59	564.27
6	1.10	0.76	458.53
7	1.60	0.86	687.69
8	1.50	0.78	684.49
9	0.90	0.81	570.39
10	1.30	0.88	602.55
11	1.80	0.89	697.26
12	1.30	0.93	698.88
13	1.20	0.96	648.92
14	1.90	0.93	600.02
15	1.60	0.80	493.39
16	2.30	0.82	503.87
17	2.90	0.99	531.63
Mean	1.35	0.78	597.81
SD	0.65	0.15	87.73
2SD	1.30	0.31	175.45
Mean+2SD	2.65	1.09	773.27
Mean-2SD	0.05	0.47	422.36

ตารางที่ ข.41 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/ADA 4 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	3.40	0.88	504.14
2	2.10	1.12	451.29
3	6.60	1.35	334.77
4	4.80	1.03	402.82
5	3.30	1.36	369.16
6	4.90	1.07	548.76
7	5.10	0.94	483.41
8	7.70	1.20	348.75
9	5.10	1.30	482.11
Mean	4.78	1.14	436.13
SD	1.71	0.18	75.33
2SD	3.42	0.35	150.65
Mean+2SD	8.19	1.49	586.79
Mean-2SD	1.36	0.79	285.48

ตารางที่ ข.42 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชั้นงาน TPS

ที่เติม MMT/ADA 8 % ที่เก็บชั้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชั้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	13.60	1.70	291.72
2	12.70	1.73	291.25
3	12.80	1.72	252.31
4	9.60	1.60	340.06
5	12.00	1.92	160.34
6	16.00	1.85	256.38
7	9.40	1.84	244.35
8	18.00	1.76	344.21
Mean	13.01	1.76	272.58
SD	2.93	0.10	59.12
2SD	5.86	0.20	118.24
Mean+2SD	18.87	1.97	390.82
Mean-2SD	7.16	1.56	154.34

ตารางที่ ข.43 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/C-dex5 1 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	2.40	1.22	519.04
2	4.10	1.19	470.14
3	3.80	1.36	444.36
4	1.80	1.21	681.59
5	2.10	1.36	418.41
6	7.00	1.47	406.55
7	5.00	1.42	393.91
8	6.90	1.43	380.19
9	4.30	1.32	385.83
10	4.2	1.38	506.00
Mean	4.16	1.34	460.60
SD	1.81	0.10	91.82
2SD	3.61	0.20	183.63
Mean+2SD	7.77	1.53	644.23
Mean-2SD	0.55	1.14	276.97

ตารางที่ ข.44 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/C-dex5 4 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	4.80	1.50	470.93
2	5.40	1.59	459.41
3	6.60	1.45	339.87
4	9.50	1.98	346.13
5	6.10	1.59	387.11
6	7.90	2.06	279.38
7	5.80	1.44	456.70
8	5.10	1.37	483.00
9	9.50	1.57	349.65
Mean	6.74	1.62	396.91
SD	1.81	0.24	72.76
2SD	3.62	0.48	145.51
Mean+2SD	10.36	2.10	542.42
Mean-2SD	3.13	1.14	251.40

ตารางที่ ข.45 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/C-dex5 8 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	20.00	2.26	264.47
2	11.50	1.82	397.97
3	18.80	2.03	324.38
4	14.50	2.11	370.66
5	20.20	2.18	151.77
6	21.20	2.52	221.63
7	33.10	2.65	216.45
8	31.60	2.58	252.89
9	9.90	1.98	463.01
10	24.7	2.34	273.41
Mean	20.55	2.25	293.66
SD	7.69	0.28	94.66
2SD	15.39	0.55	189.31
Mean+2SD	35.94	2.80	482.98
Mean-2SD	5.16	1.69	104.35

ตารางที่ ข.46 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/P-dex5 1 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	3.50	1.29	370.81
2	3.70	1.28	425.90
3	4.30	1.29	340.70
4	5.30	1.54	392.96
5	4.50	1.35	345.31
6	5.10	1.43	351.36
7	5.60	1.51	289.92
8	4.00	1.50	405.51
9	6.90	1.54	290.01
10	5.60	1.59	321.81
Mean	4.85	1.43	353.43
SD	1.05	0.12	46.09
2SD	2.10	0.24	92.18
Mean+2SD	6.95	1.67	445.61
Mean-2SD	2.75	1.19	261.25

ตารางที่ ข.47 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยืดของชิ้นงาน TPS

ที่เติม MMT/P-dex5 4 % ที่เก็บชิ้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชิ้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	2.40	0.99	471.59
2	2.30	1.06	487.00
3	2.50	1.03	463.98
4	3.20	1.13	507.66
5	3.30	1.20	461.17
6	3.60	1.15	417.02
7	4.10	1.23	497.04
8	4.70	1.29	476.76
Mean	3.26	1.14	472.78
SD	0.86	0.10	27.63
2SD	1.71	0.20	55.27
Mean+2SD	4.98	1.34	528.04
Mean-2SD	1.55	0.93	417.51

ตารางที่ ข.48 ผลการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงยัดของชั้นงาน TPS

ที่เติม MMT/P-dex5 8 % ที่เก็บชั้นงานในตู้ควบคุมความชื้น 7 วัน

หมายเลข ชั้นงาน	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Percentage strain at break
1	2.50	1.06	556.16
2	3.30	1.18	496.11
3	4.50	1.06	486.47
4	3.70	1.33	410.72
5	3.20	1.30	431.35
6	4.50	1.23	448.32
7	3.70	1.22	542.07
8	3.20	1.18	491.60
9	4.50	1.07	485.97
10	3.30	1.39	405.59
11	4.80	1.52	320.61
Mean	3.75	1.23	461.36
SD	0.73	0.15	67.39
2SD	1.47	0.29	134.78
Mean+2SD	5.21	1.52	596.14
Mean-2SD	2.28	0.94	326.58

ภาคผนวก ค
การนำเสนอผลงานวิจัย

P04



Study of preparation and thermal property of montmorillonite/dextrin 5 nanocomposite

Faungchat Thammarakcharoen*, Wanchai Lerdwijitjarud and Amnard Sittatrakul

(Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University)



Abstract

The aim of this work is to study the preparation of the montmorillonite/dextrin 5 nanocomposites and to investigate their thermal properties. The montmorillonite/dextrin 5 nanocomposites were prepared. Dextrin 5 has been cationised by reacting dextrin 5 with the cationic monomer, N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride. Then the montmorillonite was modified by cationic dextrin 5 and was separated by two methods; precipitation in ethanol and centrifugation. All samples were characterized by XRD, TEM and TGA. The results showed that there are two different structures of montmorillonite/dextrin 5 nanocomposite, the sample obtained from centrifugation method has intercalated structure and the other has exfoliated structure. Thermal property of the intercalated nanocomposite is better than the exfoliated nanocomposite and pure dextrin 5.

Introduction

Starch is a biodegradable polymer. However, thermoplastic starch (TPS) alone cannot often meet all the requirement of a packaging material. Therefore, an environmentally acceptable filler is used to improve the properties of TPS. Currently, various nano-reinforcements are being developed, but the most heavily researched type of nanocomposites uses layered silicate clay mineral as reinforcing phase. Beside its availability and low cost, it is environmental friendly. Mostly conventional composites are not nanocomposites because of forces of interaction, including covalent bonding, hydrogen bonding, and van der Waals force among clay. The dextrin 5 was used in this work to weaken the force of interaction and increased d-spacing among clay.

Experimental

Dextrin 5 was dissolved in hot deionised water. N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride was added to dextrin 5 solution and stirred for 18 h. The montmorillonite was modified using cationic dextrin 5. Montmorillonite was dispersed in hot water at 70 °C under continuous stirring to obtain a suspension solution. Cationic dextrin 5 solution at 70 °C was poured into the montmorillonite-water suspension solution under vigorous stirring and the precipitate was collected by two methods; precipitation in ethanol and centrifugation. All samples were characterized by XRD, TEM and TGA.

Results and discussion

Fig.1 Show XRD patterns of montmorillonite and the precipitate from centrifugation, their d-spacings are 12.14 °Å and 14.34 °Å, respectively. Clearly, the intercalant was inserted into clay interlayers so their d-spacings increased. No diffraction peaks are observed for sample from precipitation in ethanol, which indicated that the clay disperses well and exfoliates in this part. TEM images in Fig.2 support XRD result. The sample obtained from the centrifugation method showed layered structures, and the sample obtained from the precipitate in ethanol indicated the montmorillonite sheets were delaminated.

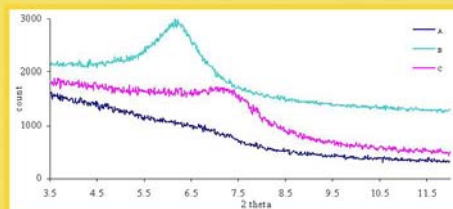


Fig. 1. XRD patterns of (A) nanocomposite from precipitation in ethanol, (B) nanocomposite from precipitation by centrifugation and (C) montmorillonite.

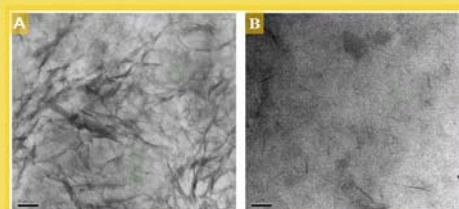


Fig. 2. TEM micrographs of (A) nanocomposite from precipitation by centrifugation and (B) nanocomposite from precipitation in ethanol.

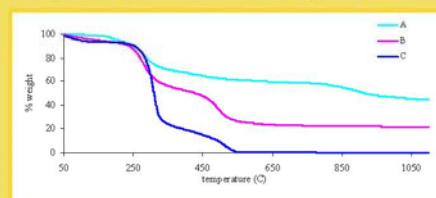


Fig. 3. TGA of (A) nanocomposite of the precipitate obtained from centrifugation, (B) nanocomposite of precipitate in ethanol and (C) pure dextrin 5.

Results of TGA measurements were presented in Fig. 3. The residual weight in the intercalated nanocomposite and exfoliated nanocomposite are 41 wt% and 21 wt%, respectively. Therefore the thermal stability of the intercalated nanocomposite is better than that of exfoliated nanocomposite.

Conclusion

There are two different structures of montmorillonite/dextrin 5 nanocomposite, the sample obtained from centrifugation method has intercalated structure and the other has exfoliated structure. Thermal property of the intercalated nanocomposite is better than the exfoliated nanocomposite and pure dextrin 5.

References

- M. Alexandre and P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and use of a new class of materials, materials science and engineering 28 (2000)1-63.
- T.D. Fomes, P.J. Yoon, D.L. Hunter and D.R. Paul, Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties, Polymer 43 (2002) 5915-5933.

การศึกษาการเตรียมและสมบัติทางความร้อนของมอนต์มอริลโลไนท์/เด็กทรีน 5 นาโนคอมโพสิต

เฟื่องฉัตร ธรรมรักษ์เจริญ*, วันชัย เลิศวิจิตรจรัส และ อำนาจ สัตยัตตะระกูล

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม

มหาวิทยาลัยศิลปากร

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือเพื่อศึกษาการเตรียมนาโนคอมโพสิตจากการใช้ montmorillonite เป็นสารเสริมแรงใน dextrin 5 และศึกษาสมบัติทางความร้อนของนาโนคอมโพสิต ขั้นตอนการศึกษาเริ่มจากการเตรียม cationic dextrin 5 โดยใช้ N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride ทำให้ dextrin 5 เป็นไอออนบวก หลังจากนั้นจึงนำไป modified ให้กับ montmorillonite จะได้ตะกอนสารตัวอย่างที่สามารถแยกออกมาได้สองวิธี วิธีแรกเป็นตะกอนที่ได้จากการหมุนเหวี่ยง และวิธีที่สองเป็นตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนใน ethanol หลังจากนั้นนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย XRD, TEM และศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย TGA ผลการศึกษาพบว่าสารตัวอย่างที่เตรียมได้เป็น montmorillonite/dextrin 5 nanocomposite ทั้งสองส่วนมีโครงสร้างที่แตกต่างกันคือ สารที่ได้จากการหมุนเหวี่ยงจะมีโครงสร้างเป็นแบบ intercalated nanocomposite และสารที่ได้จากการตกตะกอนในเอทานอล จะมีโครงสร้างเป็นแบบ exfoliated nanocomposite และพบว่าโครงสร้างแบบ intercalated มีสมบัติทางความร้อนที่ดีที่สุด แสดงว่าสามารถเตรียม montmorillonite/dextrin 5 nanocomposite ที่มีสมบัติทางความร้อนที่ดีขึ้นกว่าเดิมได้

บทนำ

ในปัจจุบันพลาสติกที่ได้จากพอลิเมอร์สังเคราะห์ (synthetic polymer) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้รับความนิยมสูงมากจึงมีการผลิตพลาสติกจากพอลิเมอร์สังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมาก ในช่วงที่ผ่านมา พอลิเมอร์สังเคราะห์เหล่านี้เกือบทั้งหมดเป็นผลผลิตจากน้ำมันดิบและแก๊สธรรมชาติ ซึ่งเป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดสิ้นไปไม่สามารถเกิดขึ้นใหม่ในระยะเวลาอันสั้นได้ อีกทั้งในกระบวนการผลิตและกระบวนการทำลายหรือย่อยสลายพอลิเมอร์สังเคราะห์เหล่านี้ยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทำให้เกิดมลพิษในหลาย ๆ ด้าน ในระยะหลังจึงได้มีการค้นคว้าวิจัยเพื่อหาแหล่งวัตถุดิบใหม่มาทดแทนพอลิเมอร์สังเคราะห์แบบดั้งเดิมเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว ซึ่งพอลิเมอร์ธรรมชาติ (natural polymer) เป็นตัวเลือกหนึ่งที่มีความสนใจมากในการนำมาใช้มาทดแทนพอลิเมอร์สังเคราะห์แบบดั้งเดิม พอลิเมอร์ธรรมชาติที่ได้รับความนิยมสูงที่สุดคือ พอลิเมอร์จากพืช เพราะพืชเป็นวัตถุดิบที่มีอยู่มาก สามารถปลูกขึ้นทดแทนได้ง่ายและมีราคาถูก พอลิเมอร์จากพืชที่

สำคัญมี 2 ประเภทคือ เซลลูโลส (cellulose) และแป้ง (starch) ทั้งเซลลูโลสและแป้งต่างเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) ที่มีมอนอเมอร์เหมือนกันแต่มีการเชื่อมต่อ (linkage) ที่แตกต่างกันทำให้โครงสร้างของโมเลกุลต่างกันด้วย เซลลูโลสจึงมีสมบัติที่แข็งซึ่งนำมาขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ค่อนข้างยาก ส่วนแป้งจะมีโมเลกุลที่มีโครงสร้างขดกันเป็นเกลียว (helix) ซึ่งมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลน้อยกว่าในเซลลูโลส โดยโมเลกุลจะรวมกันอยู่ในลักษณะเป็นเม็ด (granules) ดังนั้นแป้งจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำมาผ่านกระบวนการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อใช้แทนพลาสติกสังเคราะห์ ข้อจำกัดที่สำคัญของการนำผลิตภัณฑ์เทอร์โมพลาสติกจากแป้ง (TPS) มาใช้ประโยชน์คือชิ้นงานจะมีคุณสมบัติทางกลที่ไม่ดีนัก วิธีการปรับปรุงสมบัติทางกลให้กับเทอร์โมพลาสติกจากแป้งวิธีหนึ่งก็คือการใช้สารเสริมแรง ซึ่งเลือก montmorillonite ซึ่งเป็นสารจำพวก clay เป็นสารเสริมแรง เนื่องจากสามารถเสริมแรงในระดับนาโนเมตรได้ และสารเสริมแรงของ polymer/clay nanocomposite ยังให้ค่า Young's modulus ที่สูงอยู่ในช่วง 20 -400 GPa [1] และยังช่วยปรับปรุงสมบัติทางกลอื่นๆ อีกด้วย การที่จะ เสริมแรงโดยตรงให้แก่แป้งนั้นเป็นไปได้ยากที่จะทำให้ montmorillonite มีการกระจายตัวเป็น exfoliated หรือ intercalated nanocomposite เนื่องจากโมเลกุลของแป้งนั้นมีขนาดใหญ่มาก ซึ่งไม่สามารถแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของ silicate ได้ เพราะฉะนั้นจึงได้มีการนำ dextrin 5 ซึ่งเป็นพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดหนึ่งที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่าแป้งเป็นอย่างมากและเข้ากันกับแป้งได้เป็นอย่างดี นอกจากนั้นแล้วยังสามารถดัดแปร (modified) dextrin 5 ให้สามารถเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างชั้นของ silicate ของ montmorillonite ได้ ในงานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเตรียมนาโนคอมโพสิตจากการใช้ montmorillonite เป็นสารเสริมแรงใน dextrin 5 และศึกษาสมบัติทางความร้อนของนาโนคอมโพสิตที่ได้ เพื่อที่จะนำนาโนคอมโพสิตที่มีความเข้มข้นของ montmorillonite อยู่สูง ไปเสริมแรงให้กับเทอร์โมพลาสติกจากแป้งในอนาคตต่อไป

วิธีการทดลอง

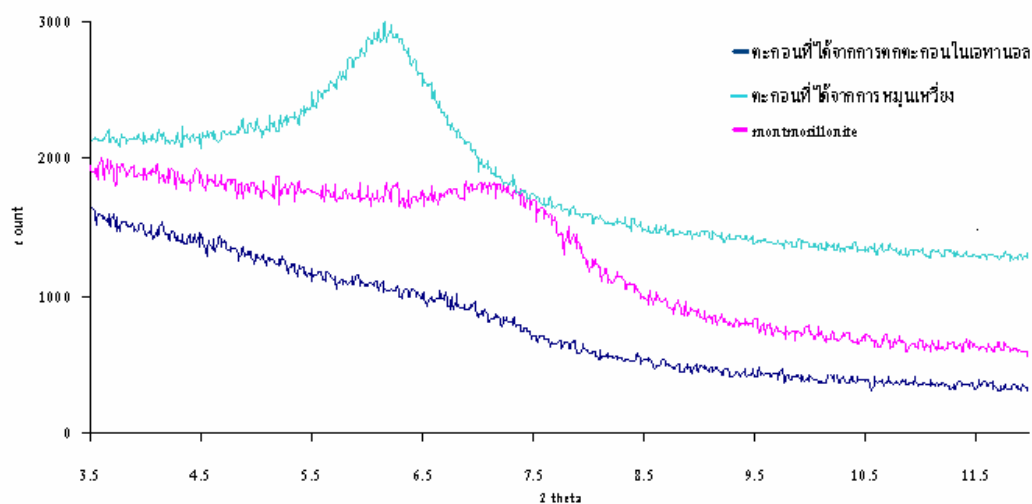
เริ่มจากการนำ dextrin 5 ละลายในน้ำดีไอออไนซ์พร้อมกับกวนสารละลายและให้ความร้อนจนได้สารละลายใส เติมสารละลาย N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride (CHPTAC) กวนสารละลายทิ้งไว้เป็นเวลา 18 ชั่วโมง หลังจากนั้นปรับ pH ของสารละลายให้มีค่าเท่ากับ 7 สารละลายที่ได้จะเรียกว่า cationic dextrin 5 หลังจากนั้นนำสารละลาย cationic dextrin 5 ที่ได้ไป modified ให้กับ montmorillonite โดยนำสารทั้งสองผสมกันและกวนอย่างรุนแรงทิ้งไว้เป็นเวลา 10 ชั่วโมง หลังจากนั้นแยกตะกอนของ montmorillonite ออกด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง (centrifuge) และอบสารที่ได้ให้แห้งในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นำ

สารละลายที่เหลือจากการหมุนเหวี่ยงไปตกตะกอนต่อในเอทานอล กรองตะกอนที่ได้และอบให้แห้งในตู้อบสูญญากาศ นำตะกอนทั้งสองส่วนนี้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย X-ray diffraction (XRD) ที่มีแหล่งกำเนิดรังสี X-ray เป็น $\text{CuK}\alpha$ ที่มีความยาวคลื่น 1.5406 อังสตรอม ใช้กำลังไฟฟ้า 40 mV และกระแสไฟฟ้า 40 mA ใช้มุม 2θ ในช่วง 3.5° - 12° และพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย Transmission electron microscopy (TEM, JEOL JEM-1230) โดยใช้กำลังไฟฟ้า 100 kV แล้วจึงศึกษาสมบัติทางความร้อนของตะกอนที่ได้ด้วย Thermogravimetric analyzer (TGA) โดยใช้อัตราเร็วของการให้ความร้อนที่ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ในบรรยากาศไนโตรเจน

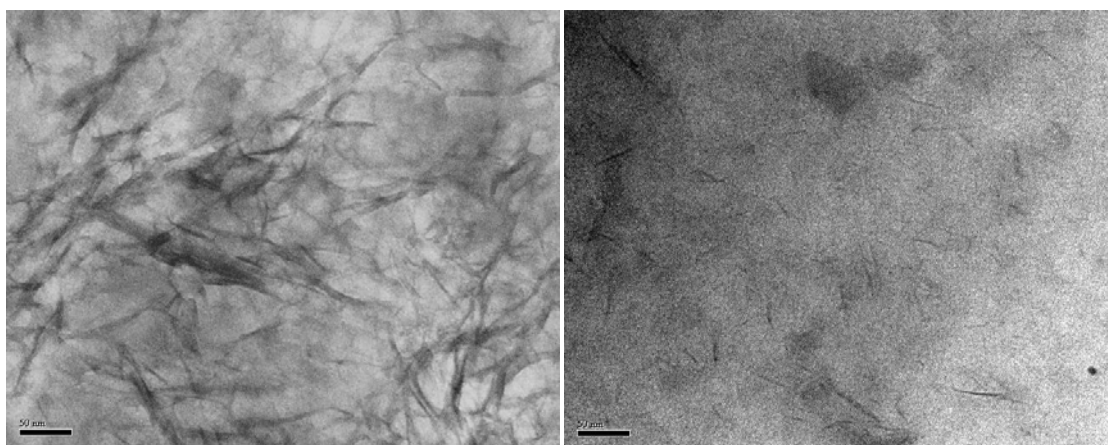
ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลของการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย XRD ของตะกอนทั้งสองส่วนเปรียบเทียบกับกราฟ XRD ของ montmorillonite บริสุทธิ์ แสดงให้เห็นในรูปที่ 2 พบว่าตะกอนที่ได้จากการหมุนเหวี่ยงมีระยะห่างระหว่างชั้นของ silicate (basal plane d-spacing) เพิ่มขึ้นจาก 12.14°A เป็น 14.34°A เมื่อเปรียบเทียบกับ montmorillonite บริสุทธิ์ แสดงว่า cationic dextrin 5 สามารถแลกเปลี่ยนไอออนที่อยู่ระหว่างชั้น silicate และแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นนั้นได้ ซึ่งเรียกโครงสร้างของสารเสริมแรงแบบนี้ว่า intercalated nanocomposite [2] และตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนในเอทานอลนั้นไม่สามารถหาค่า d-spacing ได้เนื่องจากไม่ปรากฏพีคให้เห็นในกราฟ XRD แสดงว่าแต่ละชั้นของ silicate ใน montmorillonite มีการกระจายตัวใน dextrin 5 อย่างไม่เป็นระเบียบและไม่เหลือโครงสร้างที่เป็นชั้นอยู่เลย (delaminate) [3] สาเหตุก็เนื่องมาจากขนาดโมเลกุลของ dextrin 5 ที่มีขนาดใหญ่และมีสภาพความเป็นขั้วที่สูงจึงไปขัดขวางแรงดึงดูดกันระหว่างชั้นของ silicate [4] มันจึงแขวนลอยอยู่ในชั้นของสารละลายและไม่ตกตะกอนลงมาเมื่อนำไปหมุนเหวี่ยง ซึ่งสามารถเรียกโครงสร้างของตะกอนในส่วนนี้ว่า exfoliated nanocomposite

เพื่อเป็นการยืนยันผลของการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย XRD จึงได้นำตะกอนที่ได้ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย TEM ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 3 ผลที่ได้เป็นการยืนยันผลของ XRD ว่าตะกอนที่ได้จากการหมุนเหวี่ยงมีโครงสร้างเป็นแบบ intercalated nanocomposite เนื่องจากแต่ละชั้นของ silicate ยังคงเกาะกลุ่มรวมตัวกันอยู่และตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนสารในเอทานอลนั้นจะเห็นการกระจายตัวของชั้น silicate อย่างชัดเจน หรือเรียกได้ว่าสารนั้นมีโครงสร้างเป็นแบบ exfoliated nanocomposite



รูปที่ 1 กราฟ X-ray diffraction ของ montmorillonite และ montmorillonite/cationic dextrin 5 nanocomposite



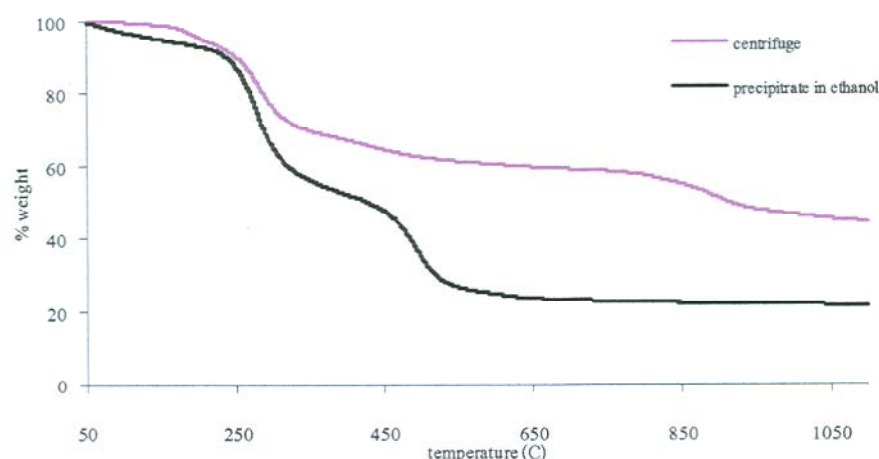
(ก)

(ข)

รูปที่ 2 TEM micrographs ของ ก) ตะกอนที่ได้จากการหมุนเหวี่ยง ข) ตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนในเอทานอล

การศึกษาสมบัติทางความร้อนของนาโนคอมโพสิตแสดงให้เห็นในรูปที่ 4 พบว่า montmorillonite/dextrin 5 nanocomposite ของตะกอนทั้งสองส่วนที่มีโครงสร้างที่แตกต่างกันคือ สารที่ได้จากการหมุนเหวี่ยงจะมีโครงสร้างเป็นแบบ intercalated nanocomposite และสารที่ได้จากการตกตะกอนในเอทานอล จะมีโครงสร้างเป็นแบบ exfoliated nanocomposite และพบว่า

โครงสร้างแบบ intercalated nanocomposite มีสมบัติความเสถียรทางความร้อนที่ดีกว่า ซึ่งการสลายตัวในนาโนคอมโพสิตจะเป็นการสลายตัวของ dextrin 5 และน้ำหนัที่เหลือเป็นน้ำหนักของ montmorillonite ซึ่งมีเหลืออยู่ 41 % โดยน้ำหนัก



รูปที่ 3 Thermogravimetric curve ของ Na-montmorillonite ที่ถูก modified ด้วย cationic dextrin 5 ที่ heating rate 10 °C /min ในบรรยากาศของไนโตรเจน

ในส่วนของตะกอนที่มีโครงสร้างเป็น exfoliated nanocomposite นั้น dextrin 5 มีการสลายตัวหมดที่อุณหภูมิต่ำกว่าและมีปริมาณของ montmorillonite เหลืออยู่ 21% ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า montmorillonite ซึ่งเป็นสารประกอบจำพวก silicate สามารถต้านทานความร้อนได้ ซึ่งจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของนาโนคอมโพสิตและปริมาณของสารเสริมแรงด้วย

สรุป

การเตรียม montmorillonite/dextrin 5 nanocomposite สามารถเตรียมขึ้นได้ด้วยการทำ dextrin 5 ให้เป็น cationic dextrin 5 ก่อนแล้วจึงนำไป modified ให้กับ montmorillonite จะได้ตะกอนที่มีโครงสร้างแบบ intercalated และ exfoliated nanocomposite ซึ่งนาโนคอมโพสิตที่มีโครงสร้างเป็นแบบ intercalated nanocomposite จะมีปริมาณของ montmorillonite อยู่มากกว่าจึงมีสมบัติในการป้องกันความร้อนได้ดีกว่านาโนคอมโพสิตที่มีโครงสร้างเป็นแบบ exfoliated nanocomposite

กิตติกรรมประกาศ

ในงานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนส่วนหนึ่งจากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร

เอกสารอ้างอิง

- [1] Biqiong Chen and Julian R.G. Evans, Elastic modulus of clay platelete, Scripta materialia 54 (2006) 1581-1585.
- [2] Michael Alexandre and Philippe Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and use of a new class of materials, materials science and engineering 28 (2000)1-63.
- [3] Jeremy Austin and Marianna Kontopoulou, Effect of organoclay content on the rheology, morphology and physical properties of polyolefin elastomers and their blends with polypropylene, Polymer engineering and science (2006): 1491-1501.
- [4] T.D. Fornes, P.J. Yoon, D.L. Hunter and D.R. Paul, Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties, Polymer 43 (2002) 5915-5933.

Influence of dextrin molecular weight on the morphology of cationic dextrin/montmorillonite nanocomposite.

Faungchat Thammarakcharoen, Wanchai Lerdwijitjarud* and Amnard Sittatrakul

(Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University)

Abstract

Thermoplastic starch (TPS) is considered to be one of the most interesting materials that can replace petroleum-based polymer in some applications because of its high annual availability of raw materials, and its biodegradability. The aim of present work is to study the preparation and morphology investigation of starch/Na⁺-montmorillonite clay nanocomposites. To investigate the influence of starch molecular size on the morphology of the nanocomposites, three grades of dextrin with difference in molecular weight, i.e. dextrin 5, dextrin 15, and dextrin 20, were used as model materials. The cationic dextrin was prepared by reacting dextrin with N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride. The Na⁺-montmorillonite was subsequently mixed with cationic dextrins in water. In the case of clay treated with cationic dextrin 15 and dextrin 20, the dextrin/clay composites were almost completely separated from aqueous media by centrifuge. For clay treated with cationic dextrin 5, the centrifugal method can separated the composite only around 13% of the total mass and the rest of the composite was separated by precipitation in ethanol. X-rays diffraction (XRD) spectrum of cationic dextrin 20/clay, cationic dextrin 15/clay, and centrifugal part of cationic dextrin 5/clay composite indicate the intercalated nanostructure of those composites due to the peak shifting to lower Bragg's angle comparing with that of unmodified Na⁺-montmorillonite. No clear peak was observed for XRD spectrum of the ethanol-precipitated part of dextrin 5/clay composite, which imply the fully exfoliated structure. The corresponding results for all nanocomposite morphology were obtained from transmission electron microscope.

Introduction

Starch is a biodegradable polymer. However, thermoplastic starch (TPS) alone cannot often meet all the requirement of a packaging material. Therefore, an environmentally acceptable filler is used to improve the properties of TPS. Currently, various nano-reinforcements are being developed, but the most heavily researched type of nanocomposites uses layered silicate clay mineral as reinforcing phase. Beside its availability and low cost, it is environmental friendly. The aim of this work was to investigate the influence of starch molecular size on the morphology of the nanocomposite. Three grades of dextrin with difference in molecular weight, i.e. dextrin 5, dextrin 15 and dextrin 20 were used as model materials. In addition, their morphology and thermal stability of nanocomposites were studied.

Experimental

Dextrin 5, dextrin 15 or dextrin 20 was dissolved in hot deionised water. N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethylammonium chloride was added to dextrin solution and stirred for 18 h. The montmorillonite was modified using cationic dextrin. Montmorillonite was dispersed in hot water at 70 °C under continuous stirring to obtain a suspension solution. Cationic dextrin solution at 70 °C was poured into the montmorillonite-water suspension solution under vigorous stirring and the product was collected by two methods; precipitation in ethanol and centrifugation. All samples were characterized by XRD, TEM and TGA.

Results and Discussion

Figure 1 shows XRD patterns of montmorillonite and the prepared nanocomposites, their d-spacings are shown in table 1. Clearly, the intercalant was inserted into clay interlayers so their d-spacings increased for sample obtained from centrifugation method. No diffraction peaks are observed for sample from precipitation in ethanol, which indicated that the clay disperses well and exfoliates in this part. TEM images in Figure 2 support XRD result. The sample obtained from the centrifugation method showed layered structures, and the sample obtained from the precipitate in ethanol indicated the delamination of montmorillonite sheets.

Results of TGA measurements were presented in Figure 3. The residual weight in the intercalated nanocomposite and exfoliated nanocomposite are shown in table 2. It can be calculated the percent weight of MMT in each part. It showed 73.50 % of MMT in cationic dextrin 5/MMT nanocomposite obtained from precipitation in ethanol. In this part MMT sheets were delaminated because the large dextrin molecular size of cationic dextrin 5 can greatly reduce the force of interaction between montmorillonite sheets, but cationic dextrin 15 and cationic dextrin 20 can not hide the force of interaction between montmorillonite sheets so they showed mostly intercalated structures.

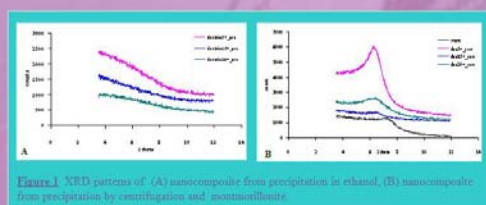


Figure 1. XRD patterns of (A) nanocomposite from precipitation in ethanol, (B) nanocomposite from precipitation by centrifugation and montmorillonite.

Table 1. d-spacing of nanocomposites

nanocomposite sample	d-spacing (Å)	
	centrifugation	precipitation
dextrin 5 ⁺ /MMT	14.34	-
dextrin 15 ⁺ /MMT	13.60	-
dextrin 20 ⁺ /MMT	13.83	-

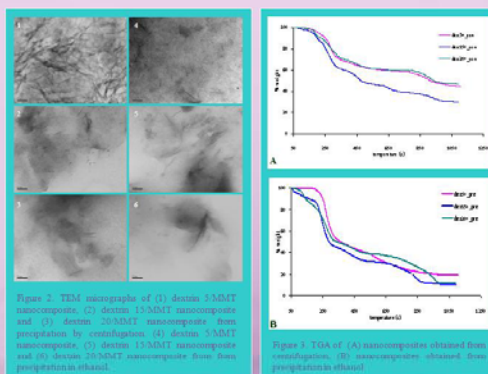


Figure 2. TEM micrographs of (1) dextrin 5/MMT nanocomposite, (2) dextrin 15/MMT nanocomposite and (3) dextrin 20/MMT nanocomposite from precipitation by centrifugation. (4) dextrin 5/MMT nanocomposite, (5) dextrin 15/MMT nanocomposite and (6) dextrin 20/MMT nanocomposite from from precipitation in ethanol.

Table 2. Residual weight percentage and montmorillonite weight percentage.

nanocomposite sample	Residual weight from TGA		total weight (%)		mont weight (%)	
	centrifugation	precipitation	centrifugation	precipitation	centrifugation	precipitation
dextrin 5 ⁺ /MMT	44.69	21.29	13.08	81.30	24.50	73.50
dextrin 15 ⁺ /MMT	39.30	10.40	76.67	11.02	48.30	2.40
dextrin 20 ⁺ /MMT	46.76	11.73	68.92	8.72	58.90	1.90

Conclusion

There are two different structures of dextrin/montmorillonite nanocomposite; the sample obtained from centrifugation method has intercalated structure and the sample obtained from precipitation in ethanol has exfoliated structure. Cationic dextrin 5 can be decreased the force of interaction between MMT sheets so MMT sheets were delaminated.

References

- M. Alexandre and P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials, materials science and engineering 28 (2000)1-63.
- T.D. Fornes, P.J. Yoon, D.L. Hunter and D.R. Paul, Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties, Polymer 43 (2002) 5915-5933.

Influence of Dextrin Molecular Weight on the Morphology of Cationic Dextrin/Montmorillonite Nanocomposite

Faungchat Thammarakcharoen¹, Wanchai Lerdwijitjarud^{1*} and Amnard Sittattrakul¹

¹*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial
Technology, Silpakorn University, Nakhonpathom, 73000, Thailand*

*corresponding author. E-mail: wanchail@su.ac.th

ABSTRACT

Thermoplastic starch (TPS) is considered to be one of the most interesting materials that can replace petroleum-based polymer in some applications because of its high annual availability of raw materials, and its biodegradability. The aim of present work is to study the preparation and morphology of starch/ Na^+ -montmorillonite clay nanocomposites. To investigate the influence of starch molecular size on the morphology of the nanocomposites, three types of dextrin with difference in molecular weight, i.e. dextrin 5, dextrin 15, and dextrin 20, were used as model materials. The cationic dextrin was prepared by reacting dextrin with N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride. The Na^+ -montmorillonite was subsequently mixed with cationic dextrans in water. In the case of clay treated with cationic dextrin 15 and dextrin 20, the dextrin/clay composites were almost completely separated from aqueous media by centrifugation. For clay treated with cationic dextrin 5, the centrifugal method can separated the composite only around 13 % of the total mass and the rest of the composite was separated by precipitation in ethanol. X-rays diffraction (XRD) spectrum of cationic dextrin 20/clay, cationic dextrin 15/clay, and centrifugal part of cationic dextrin 5/clay composite indicate the intercalated nanostructure of those composites due to the peak shifting to lower Bragg's angle comparing to that of unmodified Na^+ -montmorillonite. No clear peak was observed for XRD spectrum of the ethanol-precipitated part of dextrin 5/clay composite, which implied the fully exfoliated structure. The corresponding results for all nanocomposite morphology were obtained from transmission electron microscope.

Key words: Nanocomposite, Nanomaterial, Dextrin, Montmorillonite

1. Introduction

It is well known that starch is an inexpensive and abundant natural resource. Currently many researches have been done on the materials prepared from starch, because it is biodegradable and renewable. Due to its poor strength, the mixing of clay in thermoplastic starch could improve the properties of thermoplastic starch material. Recently, studies in layered silicate nanocomposites indicated the possibility of exceptional improvement in physical properties of the material, e.g. increased modulus and improved barrier properties at low filler level (Alexandre and Dubois, 2000). The key to such performance rests on the ability of exfoliated and disperse individual, high-aspect ratio silicate platelets within the polymer matrix. The aim of this work was to investigate the influence of starch molecular size on the morphology of the nanocomposite. Three types of dextrin with difference in molecular weight, i.e. dextrin 5, dextrin 15 and dextrin 20 were used as model materials. In addition, the morphology and thermal stability of nanocomposites were investigated.

2. Experimental

2.1 Materials

Dextrin 5, dextrin 15, dextrin 20 and N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethyl ammonium chloride were obtained from Fluka. Na⁺-montmorillonite (Na⁺MMT) with a cationic exchange capacity (CEC) of 92.6 meg/100g was received from Southern Clay Product.

2.2 The preparation of cationic dextrin/montmorillonite nanocomposite

Dextrin 5, dextrin 15 or dextrin 20 was dissolved in hot deionised water. N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethylammonium chloride was added to dextrin solution and stirred for 18 h. The montmorillonite was modified using cationic dextrin. Montmorillonite was dispersed in hot water at 70 °C under continuous stirring to obtain a suspension solution. Cationic dextrin solution at 70 °C was poured into the montmorillonite-water suspension solution under vigorous stirring and the product was collected by two methods; precipitation in ethanol and centrifugation.

2.3 X-ray diffractometry (XRD)

The X-ray diffractometer [Bruker D8] (40 kV, 40 mA) was carried out using CuK α X-ray radiation diffractometer ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) at a scanning rate of $0.45^\circ/\text{min}$.

2.4 Transmission electron microscopy (TEM)

Transmission electron microscope [Joel JEM 1230] was used in the experiment. Sample powder was suspended in acetone. Then the suspension drops were put on a carbon sieve. The instrument was operated at an acceleration voltage of 100 kV.

2.5 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis of composite was carried out using a Perkin Elmer [TGA 7] under nitrogen atmosphere at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

3. Results and Discussion

3.1 X-ray diffractometry

The dispersion extent of MMT layers has typically been elucidated by WAXD, which allows a direct evidence of dextrin chain confinement into the MMT gallery. The X-ray diffraction patterns of all samples are shown in figure 1. The WAXD pattern reveal the diffraction peak of Na⁺-montmorillonite crystal plane at 7.276° . According to the Bragg diffraction equation, $2d\sin\theta = \lambda$, the distances d_{001} is $12.14 \text{ \AA}$. For nanocomposites obtained from centrifugation, the d-spacing of cationic dextrin 5/MMT, cationic dextrin 15/MMT and cationic dextrin 20/MMT nanocomposite were 14.34, 13.60, and 13.83 respectively, which indicated the intercalated structure (Fornes *et al.*, 2002). No diffraction peaks were observed for the nanocomposites were obtained from precipitation in ethanol, which indicated that the MMT dispersed well and exfoliated in this part (S.S. Ray and M. Bousmina, 2005).

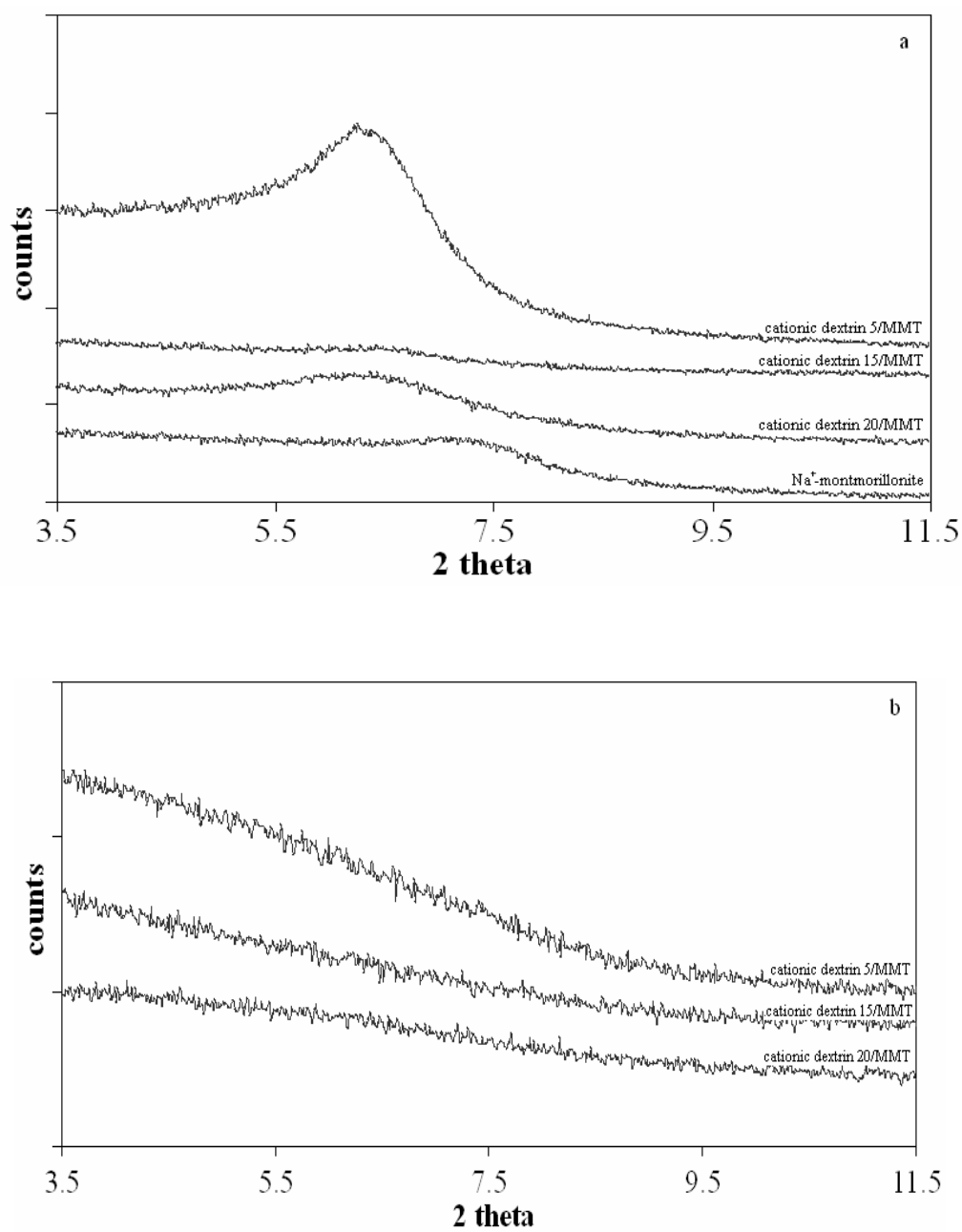


Figure 1. XRD patterns of (a) Na⁺-montmorillonite and nanocomposites obtained from centrifugation, (b) nanocomposites obtained from precipitation in ethanol.

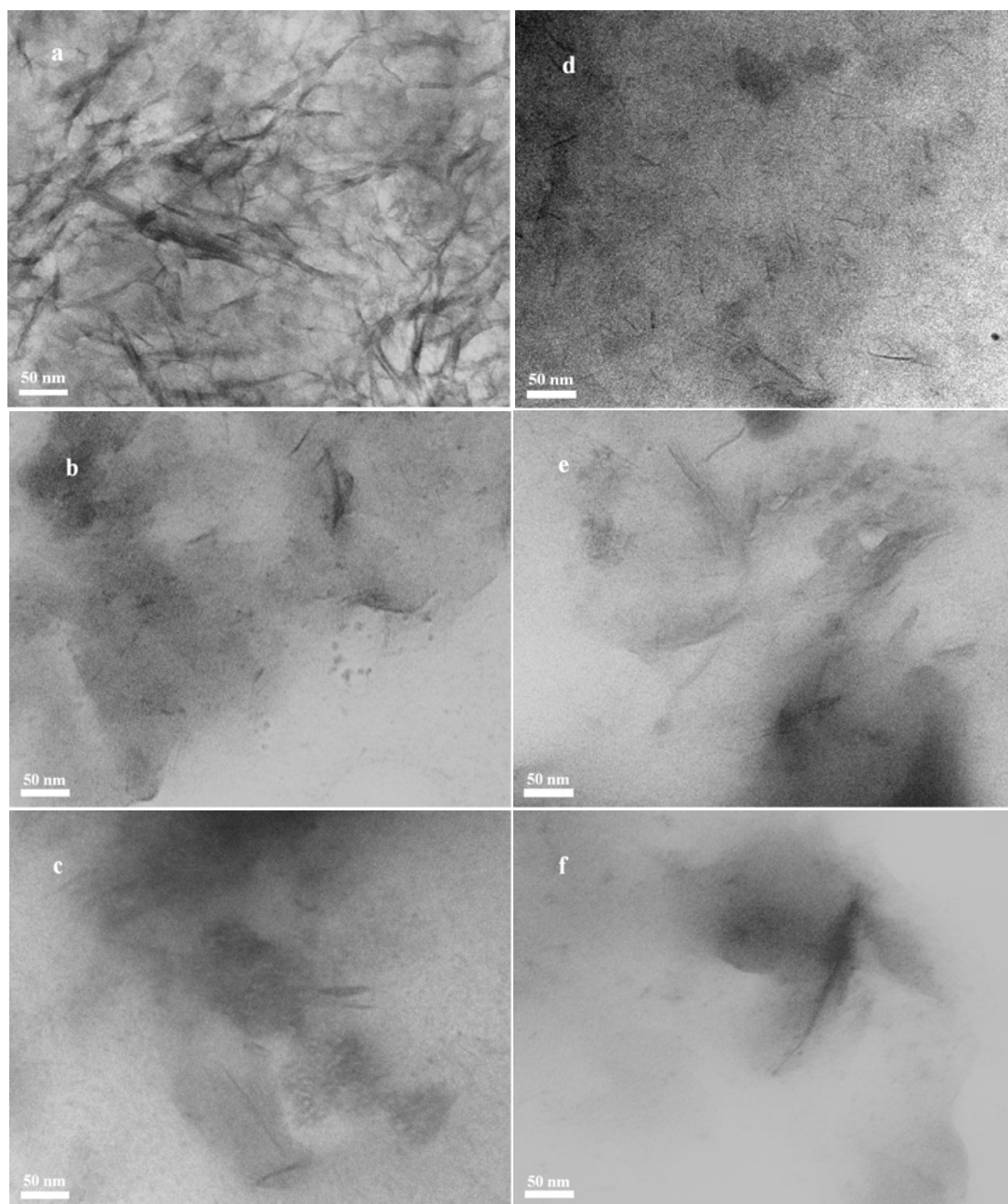


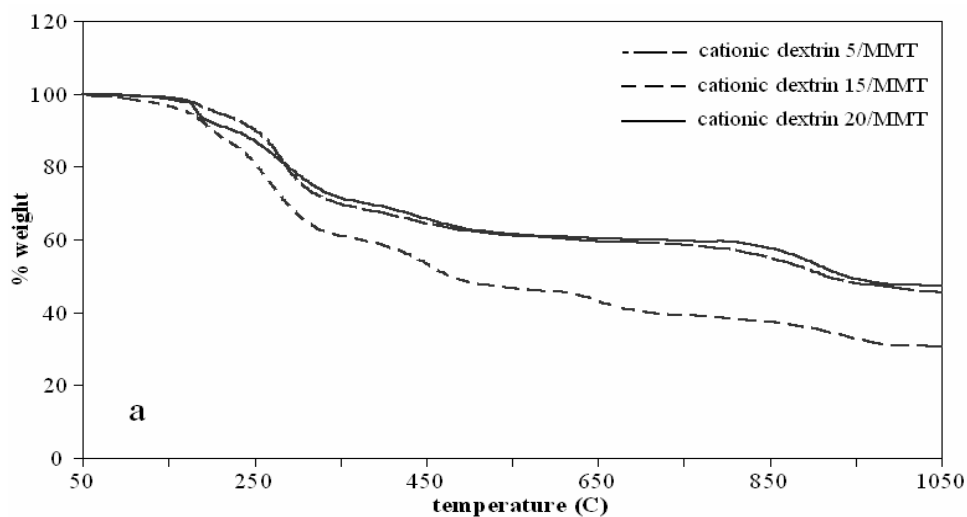
Figure 2. TEM micrographs of (a) cationic dextrin 5/MMT nanocomposite, (b) cationic dextrin 15/MMT nanocomposite, and (c) cationic dextrin 20/MMT nanocomposite obtained from centrifugation; (d) cationic dextrin 5/MMT nanocomposite, (e) cationic dextrin 15/MMT nanocomposite, and (f) cationic dextrin 20/MMT nanocomposite obtained from precipitation in ethanol.

3.2 Transmission of nanocomposites (TEM)

The transmission electron microscope of cationic dextrin/MMT nanocomposite, were shown in figure 2. The morphology of cationic dextrin/MMT nanocomposites obtained by precipitation in ethanol indicated the delamination of montmorillonite sheets.

3.3 Thermogravimetric analysis (TGA)

Results of TGA measurements were presented in Figure 3. The residual weight in the intercalated nanocomposite and exfoliated nanocomposite are showed in table 1. The percent weight of MMT in each sample can be calculated. It showed 73.50% of MMT in cationic dextrin 5/MMT nanocomposite obtained from precipitation in ethanol. In this part MMT sheets were delaminated because the large molecular size of cationic dextrin 5 can greatly reduce the force of interaction between montmorillonite sheets, but cationic dextrin 15 and cationic dextrin 20 can not hide the interaction between montmorillonite sheets so they showed mostly intercalated structures.



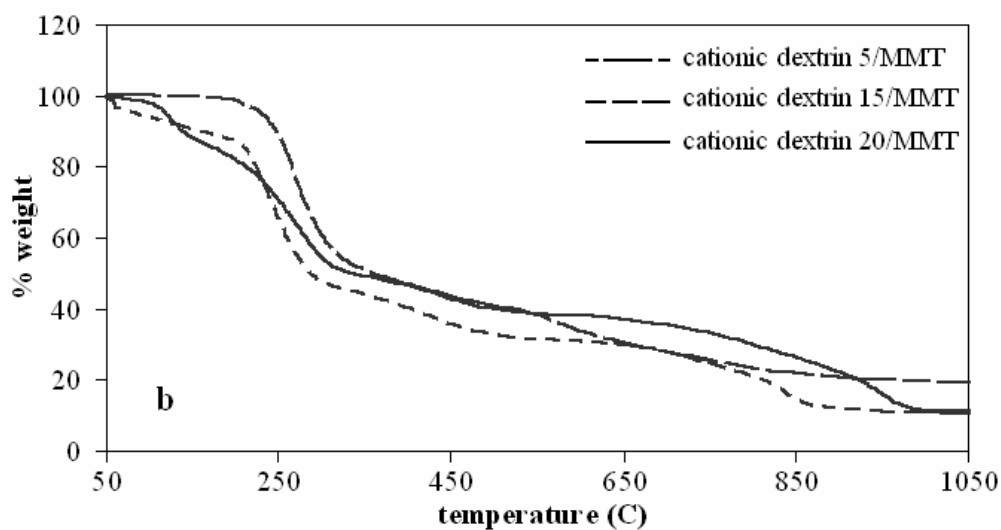


Figure 3. TGA of (a) nanocomposites obtained from centrifugation, (B) nanocomposites obtained by precipitation in ethanol.

Table 2. Residual weight percentage and montmorillonite weight percentage.

nanocomposite sample	residual weight from TGA		total weight (%)		MMT weight (%)	
	centrifugation	precipitation	centrifugation	precipitation	centrifugation	precipitation
dextrin 5 ⁺ / MMT	44.09	21.29	13.08	81.30	24.50	73.50
dextrin 15 ⁺ / MMT	30.30	10.40	76.67	11.02	48.30	2.40
dextrin 20 ⁺ / MMT	46.76	11.73	68.92	8.72	58.50	1.90

4. Conclusions

There are two different types of structures of dextrin/montmorillonite nanocomposite; the sample obtained from centrifugation method has intercalated structure and the sample obtained from precipitation in ethanol has exfoliated structure. Cationic dextrin 5 can decrease the force of interaction between MMT sheets, so MMT sheets are delaminated.

Acknowledgement

The authors greatly acknowledge the Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University for the financial support in this investigation.

References

- C. Biqiong and J.R.G. Evans. 2006. Elastic modulus of clay platelete. *Scripta materialia* 54: 1581-1585.
- M. Alexandre and P. Dubois. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials. *Materials science and engineering* 28: 1-63.
- S.S. Ray and M. Bousmina. 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science* 50: 962-1079.
- T.D. Fornes, P.J. Yoon, D.L. Hunter, and D.R. Paul. 2002. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposite morphology and properties. *Polymer* 43: 5915-5933.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล นางสาวเฟื่องฉัตร ธรรมรักษ์เจริญ
ที่อยู่ 34 หมู่ 7 ต.วังตะกู อ.เมือง จ.นครปฐม 73000

ประวัติการศึกษา

มัธยมศึกษา โรงเรียนสาธิตสถาบันราชภัฏนครปฐม
ปริญญาตรี สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและ
วัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยศิลปากร
พระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม
ปริญญาโท ศึกษาต่อระดับปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์
คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม บัณฑิตวิทยาลัย
มหาวิทยาลัยศิลปากร

ประวัติการฝึกงานและทำงาน

เมษายน-พฤษภาคม พ.ศ. 2546 สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)
พ.ศ. 2548-2549 ผู้ช่วยสอนอาจารย์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม

การนำเสนอผลงานวิจัย

30-31 มกราคม 2550 การประชุมวิชาการเสนอผลงานวิจัยบัณฑิตศึกษาครั้งที่ 1
เรื่องบัณฑิตศึกษาเพื่อการพัฒนาประเทศไทย
ณ อาคารบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล ศาลายา
นำเสนอผลงานในหัวข้อเรื่อง *Study of Preparation and Thermal Property*
of Montmorillonite/Dextrin 5 Nanocomposite. นำเสนอรูปแบบโปสเตอร์

- 13-15 สิงหาคม 2550 การประชุมวิชาการนาโนเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 1:
เกสซ์ วัสดุอุปกรณ์ และการประยุกต์ใช้ ณ โรงแรมเซ็นทารา
จ.เชียงใหม่ นำเสนอผลงานในหัวข้อ *Influence of dextrin molecular
weight on the morphology of cationic dextrin/ montmorillonite
nanocomposite.* นำเสนอรูปแบบโปสเตอร์