

บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิจารณ์ผล

4.1 ผลของปริมาณสารนาโนเคลย์ Cloisite 20A และสภาวะในการผลิต

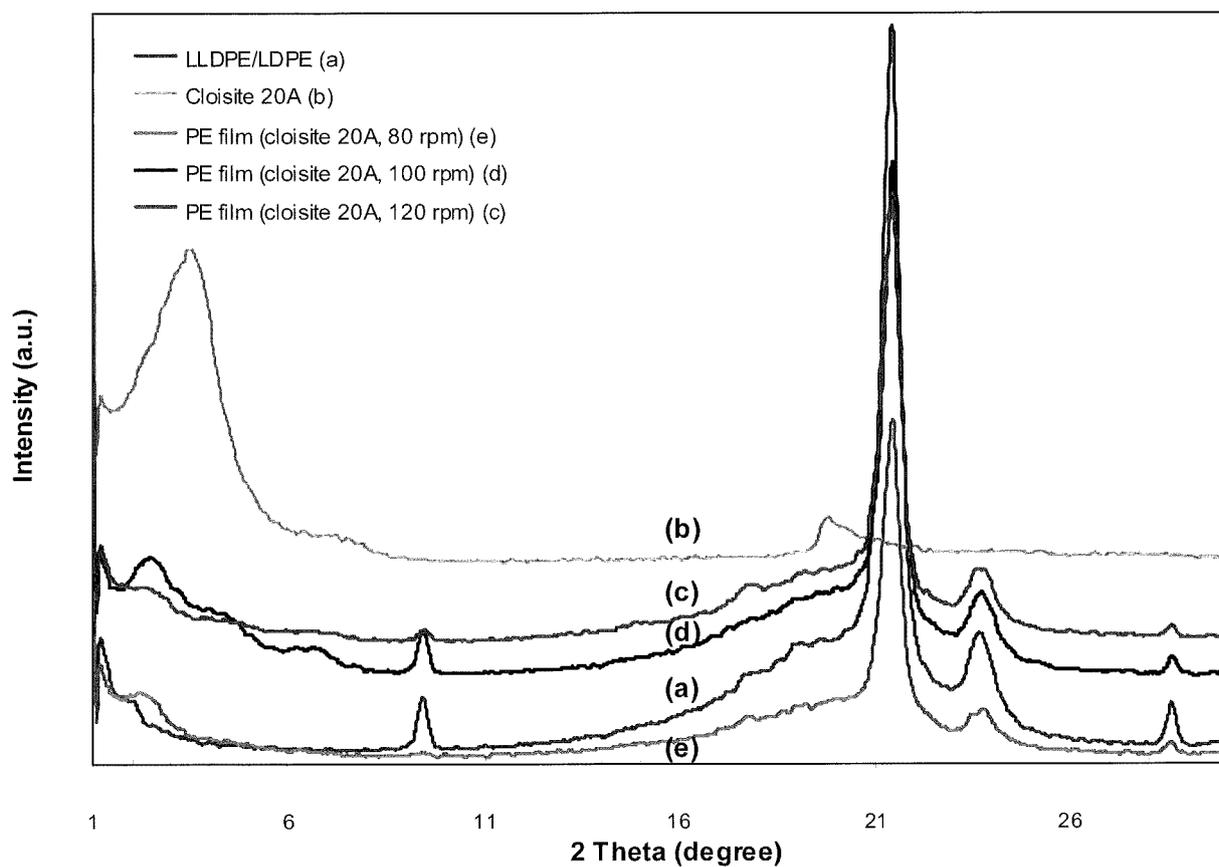
การทดลองในส่วนนี้ เป็นการศึกษาเบื้องต้นถึงผลของสภาวะในการผลิต (ความเร็วรอบในการหมุนของสกรู) ต่างๆ โดยในที่นี้ เลือกใช้สารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite 20A มาเป็นตัวแทนในการศึกษา เนื่องจาก Cloisite 20A เป็นสารนาโนเคลย์ชนิดที่มีสภาพขั้วต่ำ (ข้อมูลจาก datasheet ของ supplier) จึงเชื่อว่าน่าจะผสมเข้ากับพอลิเอธิลีนได้ดี ประกอบกับสารนาโนเคลย์ชนิดดังกล่าวมักจะมีการใช้ในการผสมกับพอลิเอธิลีนเพื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์มนาโนคอมโพสิต ดังที่มีการรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง [15,19]

และนอกจากนั้น ในงานวิจัยๆ ในส่วนนี้ ยังได้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณสารนาโนดังกล่าว ในช่วงระหว่าง 1-5 phr เพื่อหาปริมาณที่เหมาะสมในการผสม ซึ่งผลการทดลองที่ได้เป็นดังนี้

ผลของความเร็วยรอบในการผสม

รูปที่ 4.1 แสดงกราฟ X-ray diffraction ของสาร Cloisite 20A, ฟิล์มพอลิเอธิลีนแบบปกติและฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิต (cloisite 20A = 3 phr) ที่ผสมโดยใช้ความเร็วรอบต่างๆ ซึ่งจากกราฟ XRD ของสารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite 20A จะสังเกตเห็นพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 3.54^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับระยะห่างระหว่างชั้นเคลย์ ($d = 25.25 \text{ \AA}$) ในโครงสร้างของ Cloisite 20A [12] นอกจากนี้ เมื่อพิจารณากราฟ XRD ของฟิล์มพอลิเอธิลีนแบบปกติ (ปราศจากการเติมสารนาโนเคลย์) จะสังเกตเห็นพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 21.42^\circ$ ซึ่งแสดงถึงส่วนที่เป็นผลึกในโครงสร้างของพอลิเอธิลีน [13]

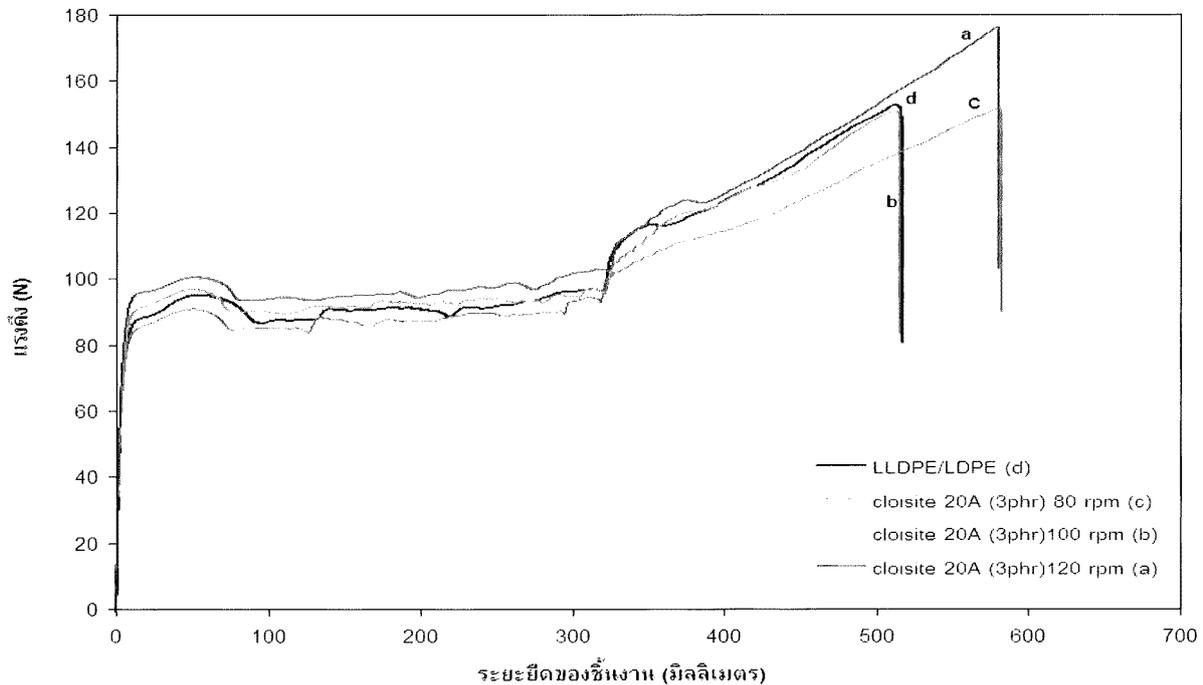
เมื่อทำการเติมสารนาโนเคลย์ลงไป พบว่า กราฟ XRD ของแผ่นฟิล์มนาโนคอมโพสิตชนิดต่างๆ จะแสดงพีคดังกล่าวทั้ง 2 พีค ปรากฏให้เห็น โดยมีข้อสังเกตเพิ่มเติมว่าพีคที่แสดงถึงโครงสร้างของเคลย์จะขยับตำแหน่ง (shift) ไปทางด้านซ้ายมือ หรือด้านที่มีค่ามุม 2θ ลดลง เช่นอยู่ที่ 2.24° และ 2.36° (กราฟ รูป 4.2 e และ c ตามลำดับ) แสดงให้เห็นถึงการที่ระยะห่างระหว่างชั้นเคลย์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น หรือแสดงถึงการเกิดโครงสร้างในแบบ intercalation บางส่วน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อทำการผสมโดยใช้ความเร็วรอบเท่ากับ 80 rpm ($d = 39.32 \text{ \AA}$) และ 120 rpm ($d = 31.98 \text{ \AA}$) (รูปที่ 4.2 กราฟ e และ c) ซึ่งอาจจะเป็นผลของการใช้ความเร็วรอบต่ำ ทำให้วัสดุผสมมีเวลาหลอมและผสมอยู่ในเครื่องอัดรีดนาน จึงทำให้การสอดแทรกของสายโซ่พอลิเมอร์เข้าไประหว่างชั้นเคลย์เกิดได้มากกว่า



รูปที่ 4.1 XRD-pattern ของสาร Cloisite 20A, फिल्मพอลิเอธิลีนแบบปกติและฟิล์ม PE3C20A ที่ความเร็วรอบต่างๆ

รูปที่ 4.2 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงกับระยะทางการยืดตัวของชิ้นงานฟิล์มพอลิเอธิลีนชนิดต่างๆ ซึ่งเมื่อนำข้อมูลดิบจากกราฟต่างๆ ดังกล่าวไปคำนวณเป็นค่าพารามิเตอร์ทางด้านสมบัติด้านการทนแรงดึงต่างๆ จะได้ผลสรุปดังตารางที่ 4.1 (และรูปที่ ข.1-ข.4 ในภาคผนวก) ซึ่งจากรูปและตารางต่างๆ ดังกล่าว จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนความเร็วรอบในการผสมจาก 80 rpm ไปเป็น 100 และ 120 rpm ไม่มีผลทำให้สมบัติด้านการทนแรงดึงเปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัด

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากความเร็วรอบที่ 80 rpm มีผลทำให้เคลย์มีการกระจายตัวในแบบ intercalation ดีที่สุด (พิจารณาจากผลการวิเคราะห์ XRD patterns) ดังนั้น ในงานวิจัยขั้นต่อไป จึงเลือกใช้ความเร็วรอบคงที่เท่ากับ 80 rpm



รูปที่ 4.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงกับระยะยืดตัวของชิ้นงานฟิล์มพอลิเอธิลีนชนิดต่างๆ

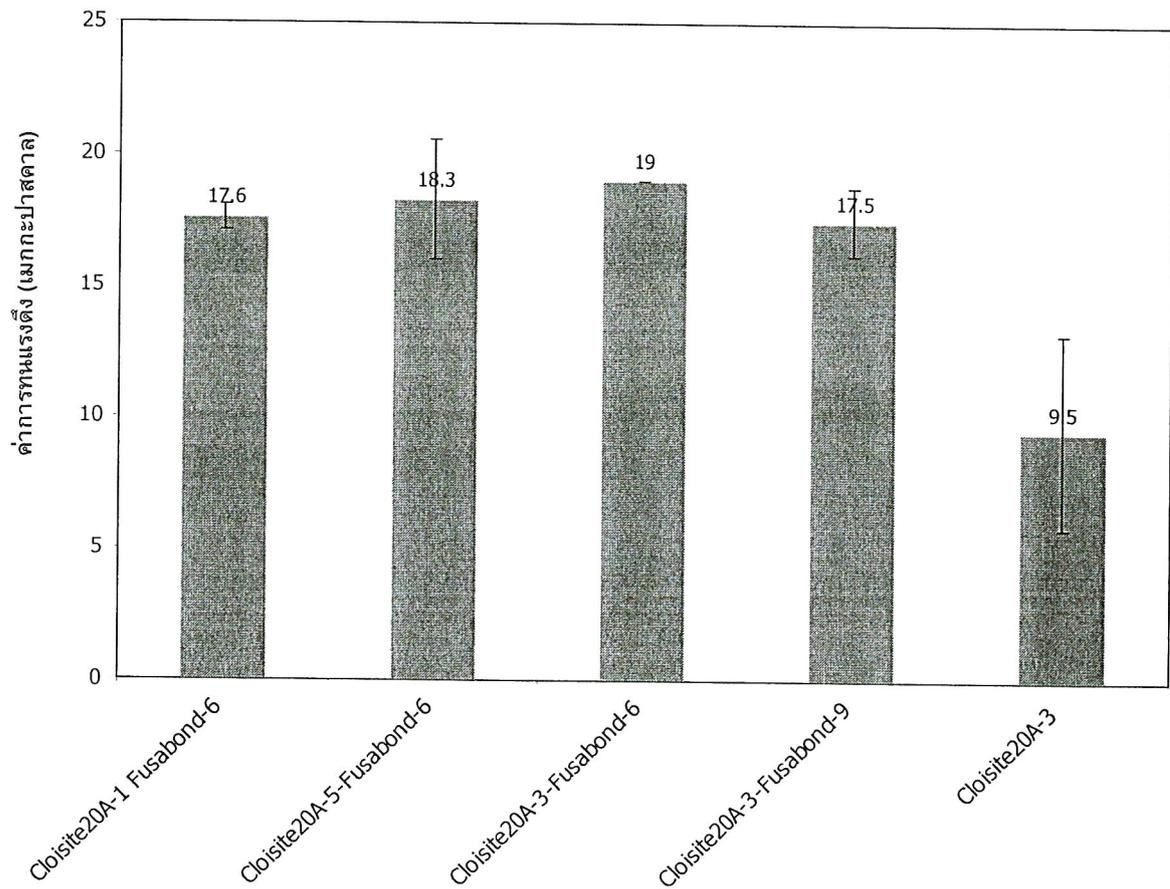
ตารางที่ 4.1 สมบัติด้านการทนแรงดึงของฟิล์มพอลิเอธิลีน (LLDPE/LDPE) ที่ผสมสารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite 20A ในปริมาณ 3 phr ที่สถานะความเร็วรอบในการผสมต่างๆ (แนวตั้งแบบ machine direction)

รายการทดสอบ	ชนิดของฟิล์ม			
	PE-100r	PE3C20A-80r	PE3C20A-100r	PE3C20A-120r
การทนแรงดึง (MPa)	8.5 (\pm 2.4)	12.0 (\pm 2.5)	9.9 (\pm 0.7)	9.7 (\pm 2.0)
การยืดตัวสูงสุด (%)	626 (\pm 149)	762 (\pm 89)	687 (\pm 7)	742 (\pm 84)
การทนแรงดึง ณ จุดขาด (MPa)	8.0 (\pm 2.7)	11.5 (\pm 2.1)	9.6 (\pm 0.8)	9.5 (\pm 2.0)
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	631 (\pm 146)	766 (\pm 87)	682 (\pm 8)	745 (\pm 82)
มอดุลัส (MPa)	118 (\pm 20)	142 (\pm 18)	126 (\pm 19)	124 (\pm 21)
พลังงาน (J)	49.3 (\pm 16.8)	57.8 (\pm 10.4)	51.1 (\pm 2.6)	65.4 (\pm 10.8)

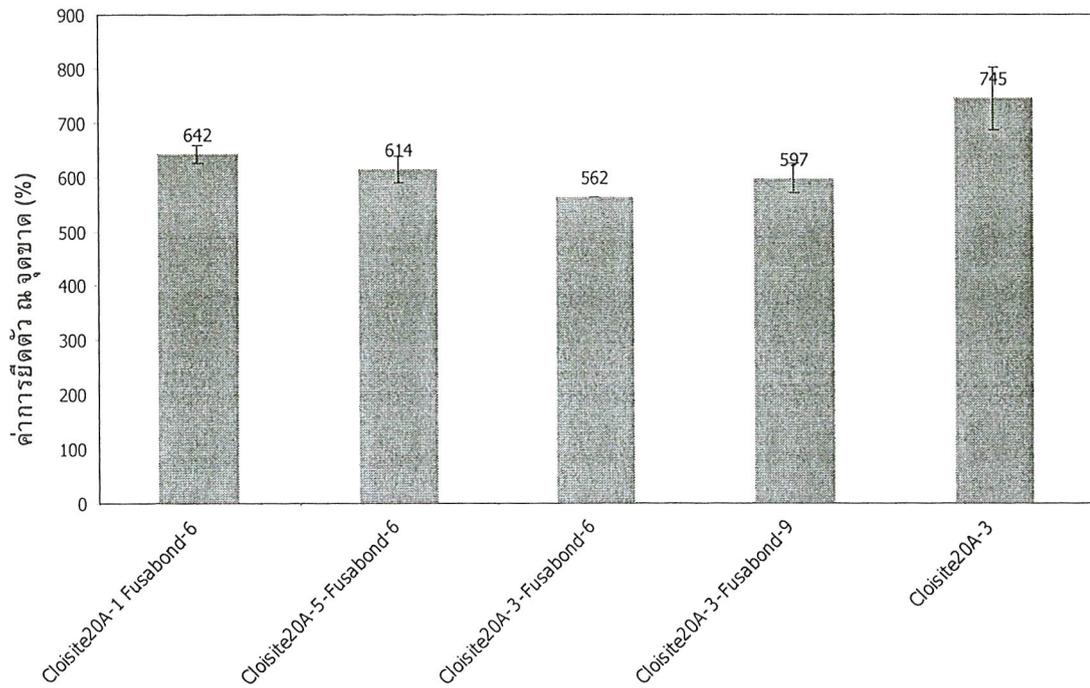
นอกจากนั้นผลการทดลองข้างต้นยังแสดงให้เห็นว่าการเติมสารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite 20A ลงไปไม่ได้มีผลทำให้แผ่นฟิล์มพอลิเอธิลีนที่ได้มีการทนแรงดึง ค่ามอดุลัส ค่าการยืดตัวและค่าความเหนียว ต่างกัน อย่างเห็นได้ชัด (เมื่อพิจารณาพร้อมกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน) ซึ่งอาจจะเป็นผลเนื่องมาจากการที่พอลิเอธิลีนเป็น โมเลกุลที่ไม่มีขั้ว ในขณะที่สารนาโนเคลย์จะมีอะตอมและหมู่ฟังก์ชันที่มีสภาพขั้วสูง เช่น อะตอมออกซิเจน และหมู่ไฮดรอกซี ทำให้วัสดุ ทั้ง 2 ยังเข้ากันได้ไม่ดี ดังนั้นในการพัฒนาขั้นต่อไปจึงควรต้องใช้สารเสริมสภาพ เข้ากันได้เติมลงไปเพื่อช่วยให้การผสมเข้ากันและการยึดเกาะระหว่างเฟสดีขึ้น ซึ่งในที่นี่จะใช้สารพอลิเอธิลีน กราฟมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PE-g-MA)

ผลของปริมาณสารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite20A

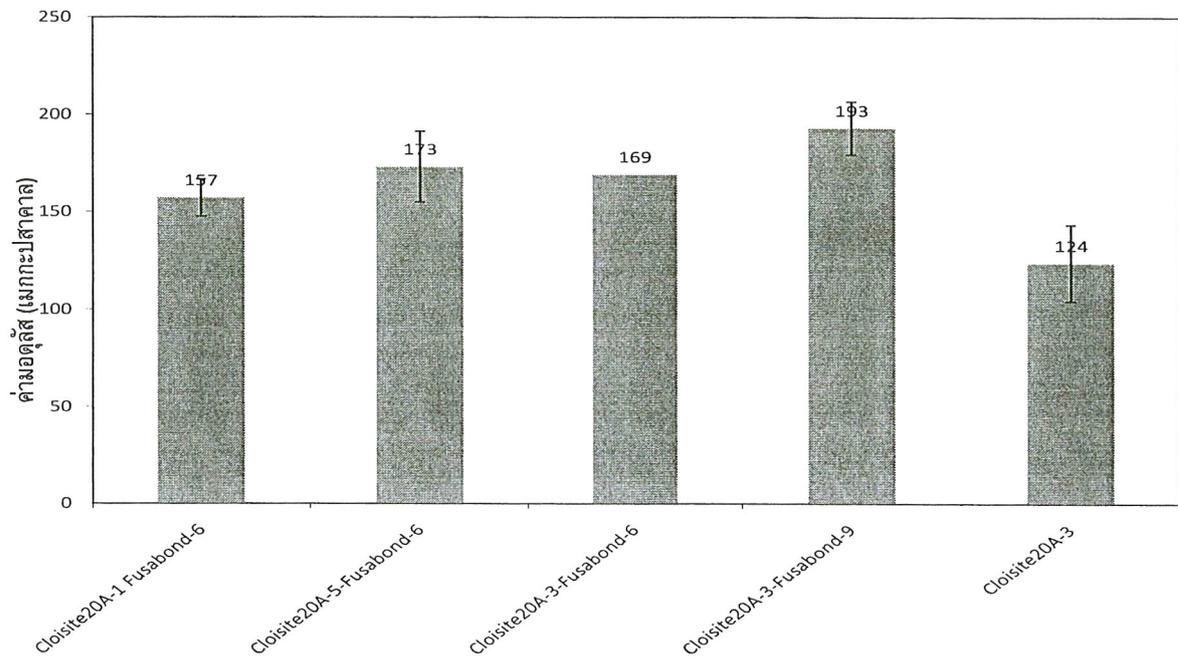
รูปที่ 4.3 - 4.6 แสดง สมบัติด้านการทนแรงดึงของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิต ที่มีการใช้สารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite 20A ในปริมาณต่าง (1, 3, 5 phr) โดยมีการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ PE-g-MA ลงไปในปริมาณ 6 phr ซึ่งในกรณีนี้จะเห็นได้ว่า การเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ส่งผลให้ค่าการทนแรงดึง และค่ามอดุลัสเพิ่มสูงขึ้น แต่ค่าการยืดตัวลดลง อย่างไรก็ตาม ในด้านของผลกระทบของปริมาณ พบว่าปริมาณสาร Cloisite 20A ในช่วง 3-5 phr มีผลต่อค่าการทนแรงดึง และมอดุลัสน้อย (เมื่อพิจารณาพร้อมกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน standard deviation)



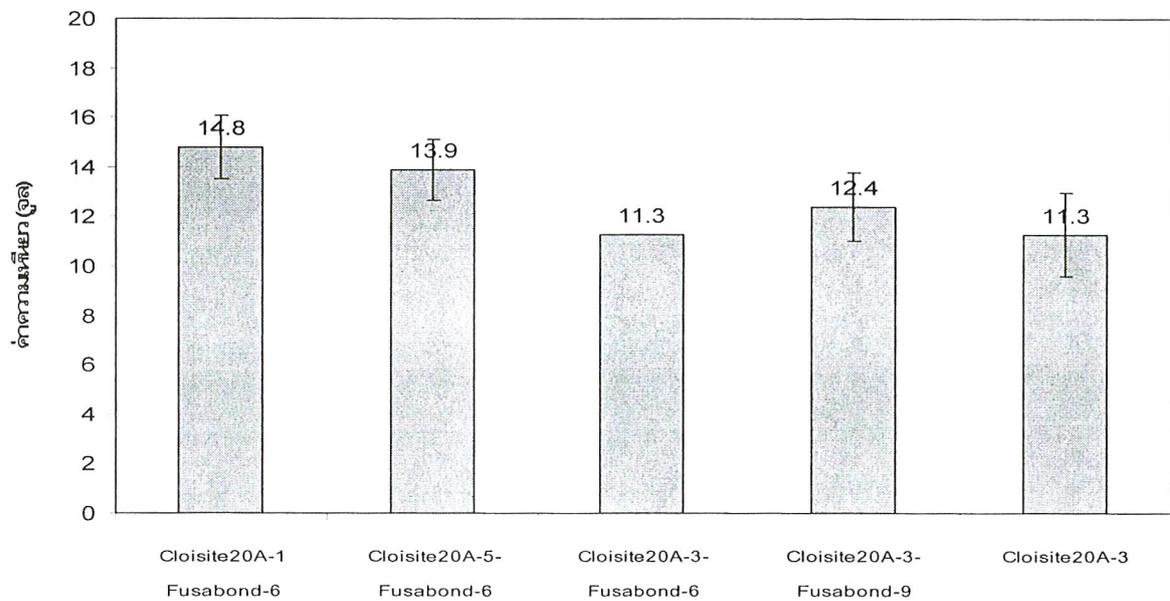
รูปที่ 4.3 ค่าการทนแรงดึง ณ จุดขาดของแผ่นฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตที่เติมสาร Cloisite20A ในปริมาณต่างๆ และเติมสาร PE-g-MA (Fusabond) ในปริมาณ 6 phr



รูปที่ 4.4 ค่าการยึดตัว ณ จุดขาดของแผ่นฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตที่เติมสาร Cloisite20A ในปริมาณต่างๆ และเติมสาร PE-g-MA (Fusabond) ในปริมาณ 6 phr



รูปที่ 4.5 ค่ามอดูลัสของแผ่นฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตที่เติมสาร Cloisite20A ในปริมาณต่างๆ และเติมสาร PE-g-MA (Fusabond) ในปริมาณ 6 phr



รูปที่ 4.6 ค่าความเหนียวของแผ่นฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตที่เติมสาร Cloisite20A ในปริมาณต่างๆ และเติมสาร PE-g-MA (Fusabond) ในปริมาณ 6 phr

นอกจากนั้น ในแง่ของสมบัติด้านการส่องผ่านแสง พบว่าปริมาณสารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite 20A ไม่ค่อยจะมีผลต่อค่าการส่องผ่านแสงของฟิล์มที่เกิดขึ้น (ตารางที่ 4.2)

ตารางที่ 4.2 ผลของปริมาณสารนาโนเคลย์ต่อสมบัติด้านการส่องผ่านแสงของฟิล์มพอลิเอธิลีนชนิดต่างๆ

ปริมาณ Cloisite20A	Transmittance (%) (over 400 - 800 nm)
0	86.27 ± 0.17
1	88.10 ± 0.32
3	87.96 ± 0.28
5	88.27 ± 0.77

จากการที่การปรับเปลี่ยนปริมาณสารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite20A ในที่นี้ ไม่มีผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลและการส่องผ่านแสงของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิต ดังนั้นในงานวิจัยฯ ขั้นต่อไป ซึ่งจะทำให้การศึกษาผลของชนิดของสารนาโนเคลย์ต่อสมบัติด้านต่างๆของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิต (หัวข้อ 4.2) โดยพิจารณาเลือกใช้ปริมาณสารนาโนเคลย์ที่ปริมาณคงที่ 3 phr เนื่องจากเป็นปริมาณที่สอดคล้องกับที่มีการรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง [6] ว่าส่งผลให้ค่าการซึมผ่านออกซิเจนลดลง

4.2 ผลของชนิดของสารนาโนเคลย์

การทดลองในส่วนที่ 4.2 นี้ จะเป็นศึกษาผลของสารนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ ที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติด้านการส่องผ่านแสง ค่าการซึมผ่านของออกซิเจน และปริมาณสารตกค้างที่เหลือหลังการระเหยแห้งสารละลายที่ใช้เป็นตัวแทนอาหารในการสกัดฟิล์ม โดยได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างของฟิล์มนาโนคอมโพสิตชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิค XRD เพื่อตรวจสอบการกระจายตัวของชั้นเคลย์ในพอลิเมอร์

โดยในการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตในที่นี่ จะใช้สภาวะความเร็วรอบ 80 rpm และใช้ปริมาณสารนาโนเคลย์คงที่ 3 phr ร่วมกับการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ PE-g-MA ลงไปในปริมาณ 6 phr (ยกเว้นในบางกรณีที่มีการระบุปริมาณเป็นการเฉพาะต่างหาก เนื่องจากทำการทดลองเพิ่มเติม)

สมบัติเชิงกล

ตารางที่ 4.3 (และรูปที่ ข.5 ถึงข.8 ในภาคผนวก) แสดงค่าการทนแรงดึง ค่าความเครียด ค่ามอดูลัส และค่าความเหนียวที่ได้จากการทดสอบสมบัติด้านการทนแรงดึงของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตที่มีการเติมสารนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ จะเห็นได้ว่าการผสมสารนาโนเคลย์ Cloisite 10A, Cloisite15A และ Cloisite20A ลงไปส่งผลให้ค่ามอดูลัสแรงดึงของฟิล์มสูงขึ้น ซึ่งสะท้อนให้เห็นถึงการยึดเกาะระหว่างเฟสที่ดีและทำให้สารนาโนเคลย์สามารถทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรง (reinforcing agent) ที่ดีได้ ในทางตรงกันข้ามการเติมสารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite Na ส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตที่ได้ มีค่าการทนแรงดึง และการยึดตัวลดลงและมีค่าต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับการใช้สาร Cloisite ชนิดอื่นๆ และเมื่อพิจารณาในด้านของความเหนียว (tensile toughness) พบว่าสารนาโนเคลย์กลุ่มที่ให้ผลดีคือ Cloisite 25A, 10A, 30B และ 20A ในขณะที่สาร Cloisite Na, และ Cloisite93A จะให้ผลที่ด้อยกว่า ซึ่งในกรณี CloisiteNa อาจเกิดจากการที่เคลย์ดังกล่าวมีการกระจายตัวที่ไม่ดี ซึ่งสามารถพิสูจน์ทราบได้โดยใช้เทคนิค XRD และหรือ SEM ซึ่งจะได้กล่าวถึงต่อไป ส่วนสาเหตุที่การใช้สารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite93A ส่งผลให้ได้สมบัติเชิงกลโดยเฉพาะด้านความเหนียวต่ำนั้น ยังไม่ทราบสาเหตุที่แน่ชัด แต่มีข้อสังเกตว่าค่ามอดูลัสของฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่เติมสารนาโนเคลย์ดังกล่าวลดต่ำลงมากเมื่อเทียบกับค่ามอดูลัสของฟิล์มพอลิเอธิลีนแบบปกติ แสดงให้เห็นถึงการขาดประสิทธิภาพของสารดังกล่าวในการทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรง

ตารางที่ 4.3 สมบัติด้านการทนแรงดึงของฟิล์มพอลิเอธิลีนชนิดต่างๆ

รายการทดสอบ	ชนิดของฟิล์ม						
	PE	PE3CNa	PE3C10A	PE3C25A	PE3C20A	PE3C93A	PE3C30B
การทนแรงดึง ณ จุดขาด (MPa)	19.28 (± 1.5)	9.43 (± 1.9)	23.49 (± 1.9)	17.25 (± 3.6)	19 (± 5.3)	17.8 (± 2.9)	12.6 (± 2.5)
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	632 (± 18.4)	421 (± 17.9)	534 (± 28.7)	599 (± 39)	562 (± 57.6)	729 (± 28)	632 (± 39)
มอดุลัส (MPa)	135 (± 50)	106 (± 36)	163 (± 30)	167 (± 29)	169 (± 19.5)	3.2 (± 0.4)	30.3 (± 3.4)
พลังงาน (J)	16.6 (± 1.1)	6.2 (± 0.9)	10.5 (± 3.1)	13.7 (± 1.8)	11.3 (± 1.7)	10.2 (± 0.6)	6.1 (± 0.3)

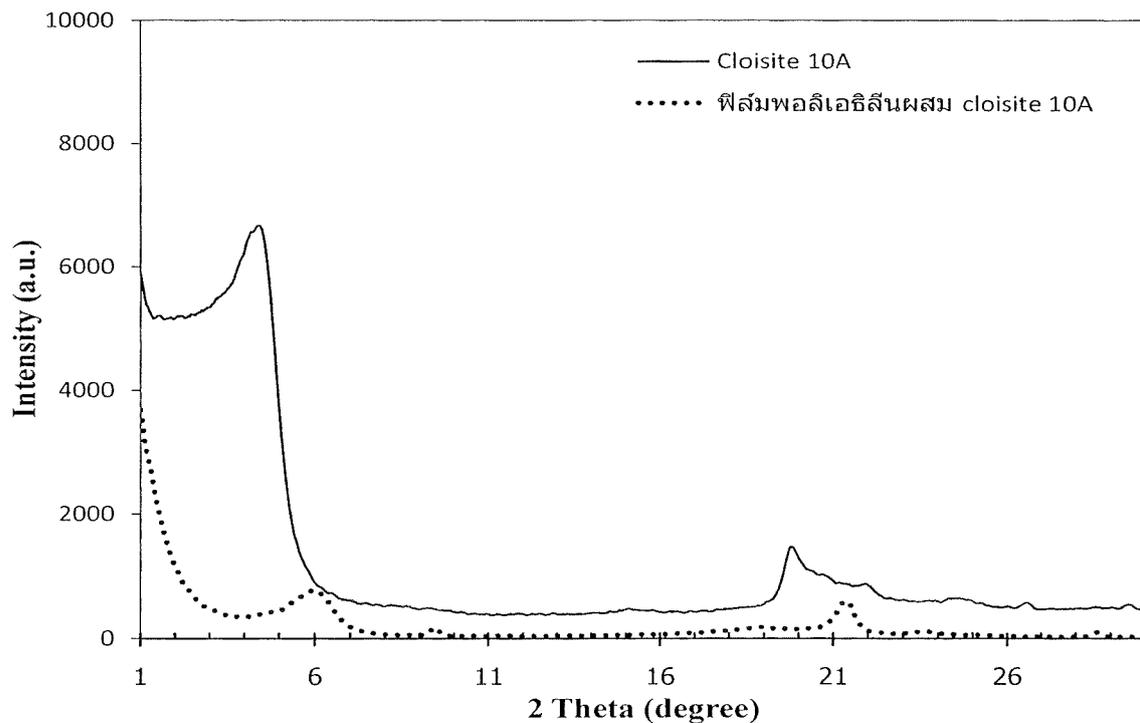
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค XRD

รูปที่ 4.7-4.12 แสดง XRD pattern ของ cloisite และฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตชนิดต่างๆ (ปริมาณ 3 phr) โดยจะสังเกตเห็นได้ว่าเคลย์แต่ละชนิดจะมีค่า 2θ ที่แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น XRD pattern ของ สารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite-20A จะสังเกตเห็นพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 3.54^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับระยะห่างระหว่างชั้นเคลย์ ($d = 25.25 \text{ \AA}$) ในโครงสร้างของ Cloisite-20A [12] ในขณะที่ Cloisite30B จะแสดงพีคปรากฏที่ตำแหน่ง $2\theta = 4.5^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับ interlayer distance, $d_{001} = 18.4 \text{ \AA}$ [15] Cloisite93A (รูปที่ 2.22) แสดงพีคที่ 3.29° ซึ่งสอดคล้องกับ d-spacing (d_{001}) = 23.6 \AA ของสารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite93A [13,4] ส่วน CloisiteNa แสดงพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 7.38^\circ$ สอดคล้องกับระยะห่างระหว่างชั้น $d_{001} = 11.96 \text{ \AA}$ [17,18] ในขณะที่ XRD pattern ของ Cloisite25A และ Cloisite10A จะปรากฏพีคที่แสดงถึงระยะห่างระหว่างชั้นของเคลย์ดังกล่าว ที่ตำแหน่ง $d_{001} = 18.6 \text{ \AA}$ และ $d_{001} = 19.2 \text{ \AA}$ ตามลำดับ [13]

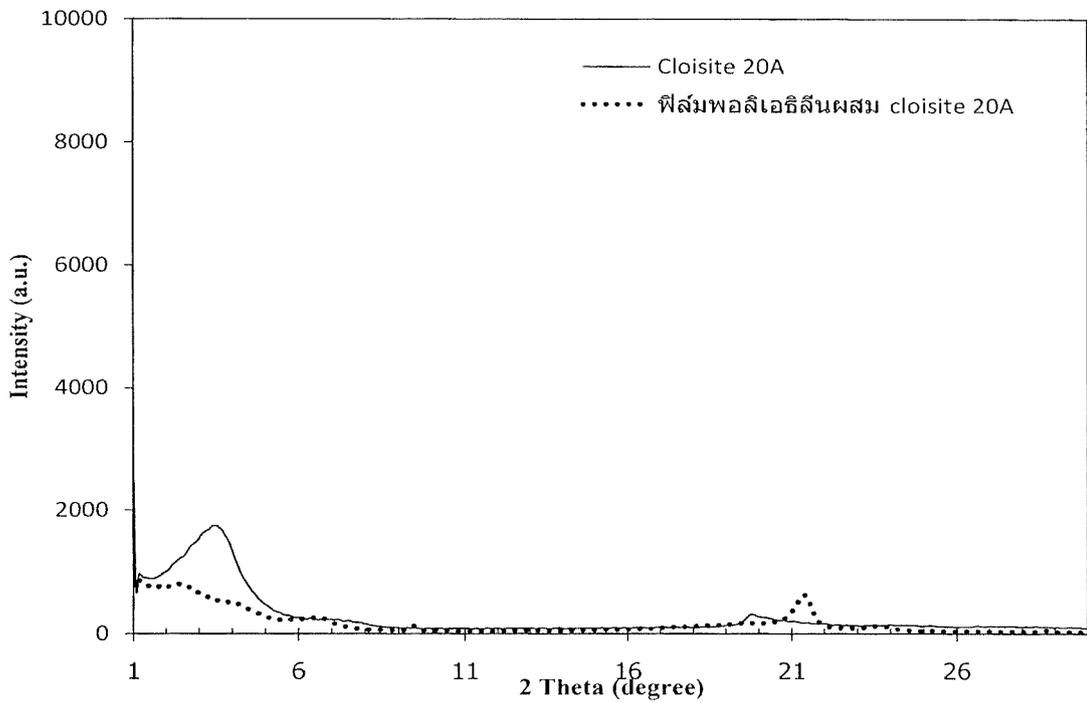
นอกจากนั้น XRD pattern ของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตทุกชนิด จะแสดงพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 21.05^\circ$ ซึ่งแสดงถึงส่วนที่เป็นผลึกในโครงสร้างของพอลิเอธิลีน [13] และจากการสังเกต XRD pattern ของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตที่ผสมเคลย์แต่ละชนิด ยังพบว่าตำแหน่งของพีคที่แสดงถึงโครงสร้างของเคลย์ จะมีการขยับตำแหน่ง (shift) ของค่ามุม 2θ ซึ่งแสดงถึงค่า d-spacing ของเคลย์ที่เปลี่ยนแปลงไป โดยในที่นี้พบว่าฟิล์มพอลิเอธิลีนที่ผสมเคลย์ชนิด Cloisite 20A และ Cloisite 93A ค่า d-spacing มีค่าเพิ่มสูงขึ้นจากเดิม 25.25 \AA และ 23.6 \AA เพิ่มเป็น 42.89 \AA และ 39.49 \AA ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการที่ระยะห่างระหว่างชั้นเคลย์ (d-spacing) มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นหรือแสดงถึงการเกิดโครงสร้างในแบบ intercalation ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่

เกี่ยวข้องที่ผ่านมามีักนิยมใช้สารนาโนเคลย์ที่มีสภาพขั้วต่ำ เช่น Cloisite20A [19] และ Cloisite15A [20] โดยในงานวิจัยนี้ ไม่ได้ทำการศึกษาผลของการใช้ Cloisite15A แต่ถึงอย่างไรก็ตาม Cloisite93A จัดเป็นเคลย์ชนิดที่มีสภาพขั้วต่ำรองลงมาถัดจาก Cloisite20A ดังนั้นจึงเป็นไปได้ว่าการกระจายตัวของสารนาโนเคลย์ในที่นี้ ขึ้นอยู่กับปัจจัยด้านสภาพขั้วและความสามารถในการเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ดังกล่าว

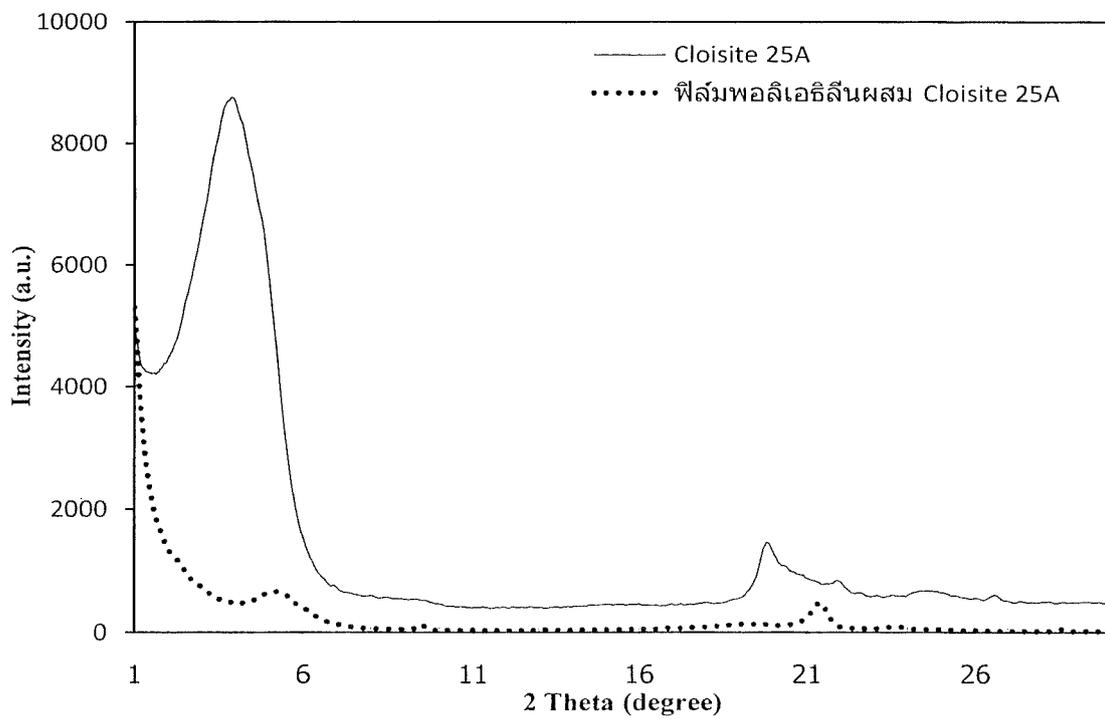
มีข้อสังเกตว่า XRD pattern ของฟิล์มพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตที่ผสมสาร CloisiteNa จะมีพีคที่แสดงถึงระยะห่างระหว่างชั้นเคลย์ปรากฏให้เห็นเล็กน้อย ซึ่งอาจจะเป็นเพราะ CloisiteNa มีสภาพขั้วสูงที่สุดในบรรดาเคลย์ทั้งหมดที่ศึกษา (ข้อมูลจาก datasheet ที่ได้จาก supplier) ดังนั้นเคลย์ดังกล่าวจึงอาจจะเกิดการรวมตัวกันเองและทำให้ไม่สามารถกระจายตัวได้ดีในพอลิเอธิลีน (พิสูจน์ทราบได้จากเทคนิค SEM ซึ่งจะได้กล่าวถึงต่อไป) ดังนั้นบริเวณที่ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD อาจจะไม่เป็นตัวแทนที่ดี (ปราศจากเฟสของเคลย์ดังกล่าว) และด้วยเหตุผลดังกล่าวข้างต้น จึงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้สมบัติเชิงกลของฟิล์มนาโนคอมโพสิตผสม CloisiteNa ดังกล่าวจึงแย่มากที่สุด (ดังรูปที่ 4.7-4.10)



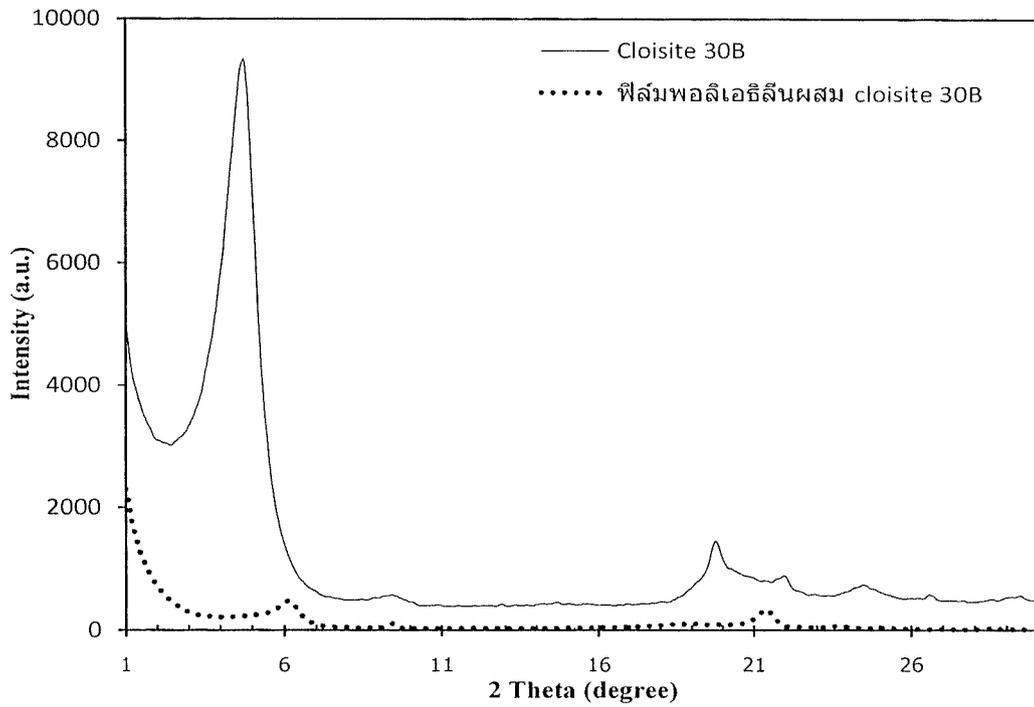
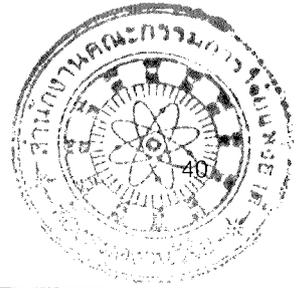
รูปที่ 4.7 XRD pattern ของ Cloisite 10A และฟิล์ม PE3C10A



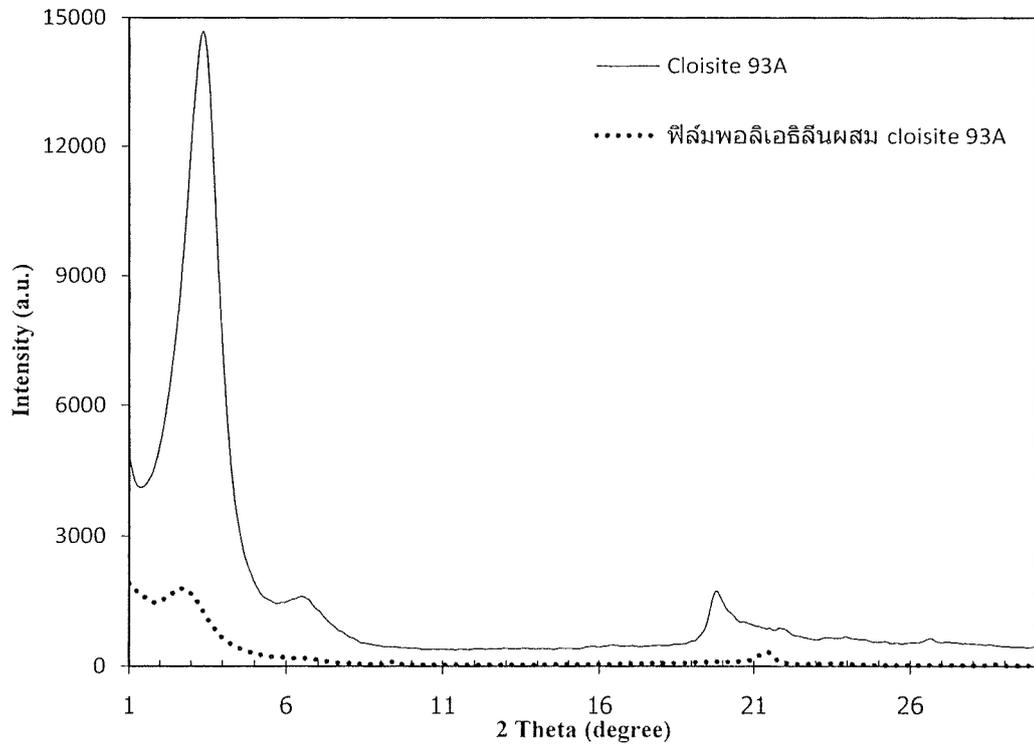
รูปที่ 4.8 XRD pattern ของ Cloisite 20A และฟิล์ม PE3C 20A



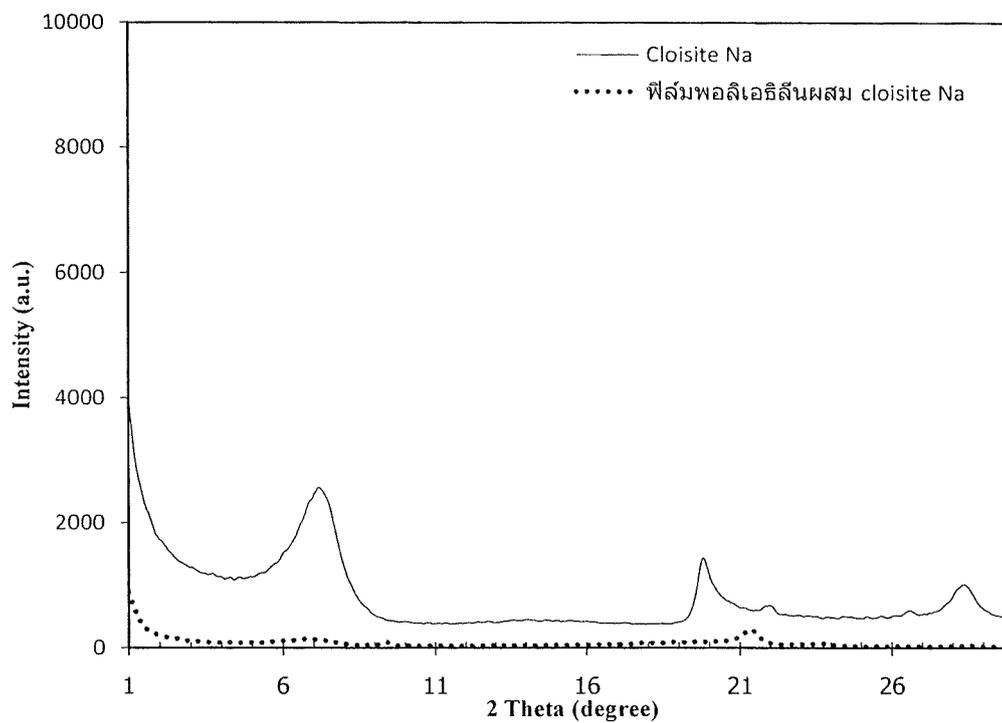
รูปที่ 4.9 XRD pattern ของ Cloisite 25A และฟิล์ม PE3C 25A



รูปที่ 4.10 XRD pattern ของ Cloisite 30B และฟิล์ม PE3C30B



รูปที่ 4.11 XRD pattern ของ Cloisite 93A และฟิล์ม PE3C93A



รูปที่ 4.12 XRD pattern ของ Cloisite Na และฟิล์ม PE3CNa

ผลการทดสอบด้านการทนต่อการซึมผ่านของออกซิเจน

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการทดสอบค่าการซึมผ่านของออกซิเจน ในแผ่นฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตที่เติมสารนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ ในปริมาณเท่ากัน (3 phr) ร่วมกับการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ PE-g-MA ในปริมาณ 6 phr จะเห็นได้ว่าการเติมสารนาโนเคลย์มีผลทำให้ค่าการซึมผ่านของออกซิเจน (OTR) ในฟิล์ม พอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตทุกชนิดลดลง โดยสารนาโนเคลย์ชนิดที่ส่งผลให้มีค่า OTR ลดลงมากที่สุดคือ Cloisite25A รองลงมา คือ Cloisite93A และ CloisiteNa ตามลำดับ อย่างไรก็ตามมีข้อสังเกตว่า ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างการกระจายตัวที่ตรวจสอบได้จากเทคนิค XRD (รูปที่ 4.7-4.12) กับค่า OTR และ ไม่เป็นแนวโน้มที่ชัดเจน ทั้งนี้ อาจเนื่องจากผลของปัจจัยอื่นๆ ที่เข้ามาเกี่ยวข้องกับค่า OTR ที่วัดได้ด้วย เช่น ความหนาของแผ่นฟิล์มแต่ละชนิดที่ไม่เท่ากัน รวมทั้งการกระจายตัวของสารนาโนเคลย์และการยึดเกาะระหว่างเฟสของพอลิเมอร์กับสารนาโนเคลย์ที่อาจจะแตกต่างกัน

ตารางที่ 4.4 อัตราการซึมผ่านของออกซิเจนในฟิล์มพอลิเอธิลีนประเภทต่างๆ

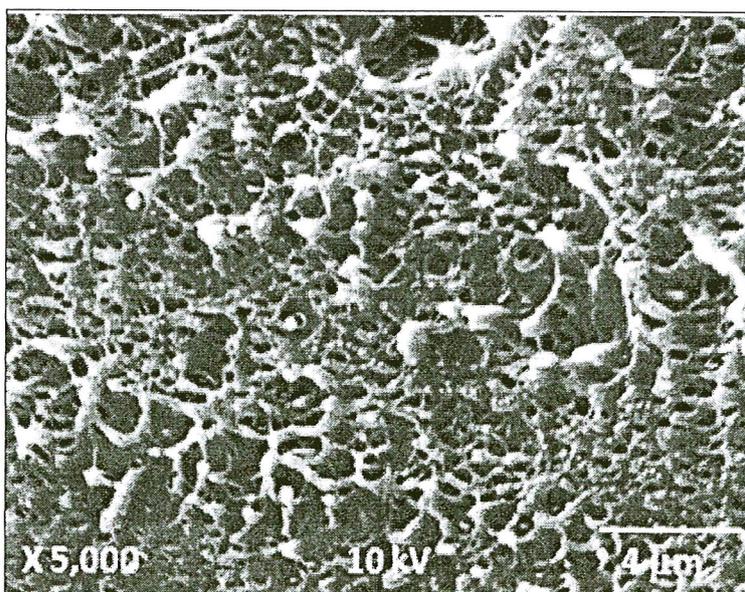
ชนิดฟิล์มทดสอบ	รายการทดสอบ		
	การซึมผ่านของออกซิเจน	ความหนา	การซึมผ่านของออกซิเจน
	(OTR) * (cc /m ² day atm)	(μ m)	(OTR) * (cc μ m/m ² day atm)
PE	5,904	194	1,145,376
PE3C20A	2,130	90	181,800
PE3CNa	1,056	70	73,920
PE3C10A	2,020	90	191,700
PE3C25A	897	70	62,790
PE3C93A	1,411	50	70,550
PE3C30B	1,756	120	210,720
PE/PET laminate	110	100	11,000

(*) ทดสอบที่สภาวะ 23 °C, 0% RH

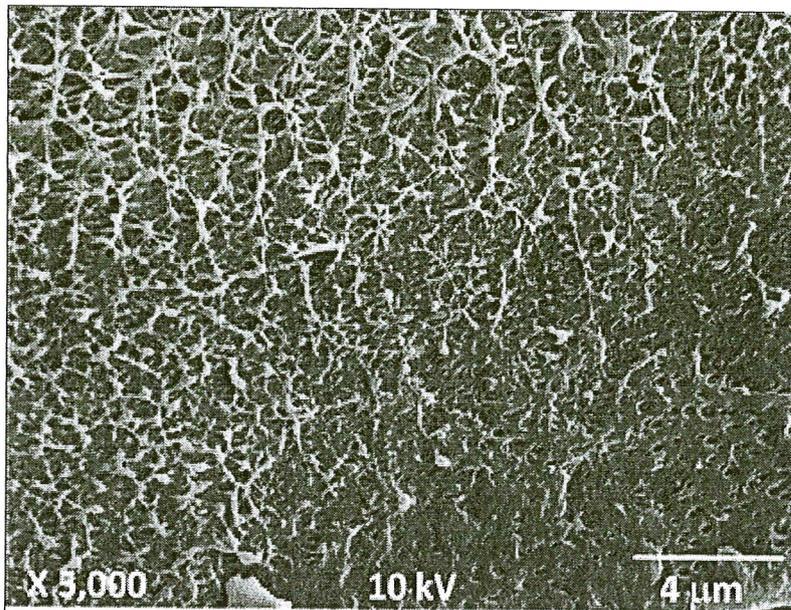
โครงสร้างสัณฐานวิทยา

รูปที่ 4.13 แสดงภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตชนิดต่างๆ โดยจากรูปพบข้อสังเกตดังนี้

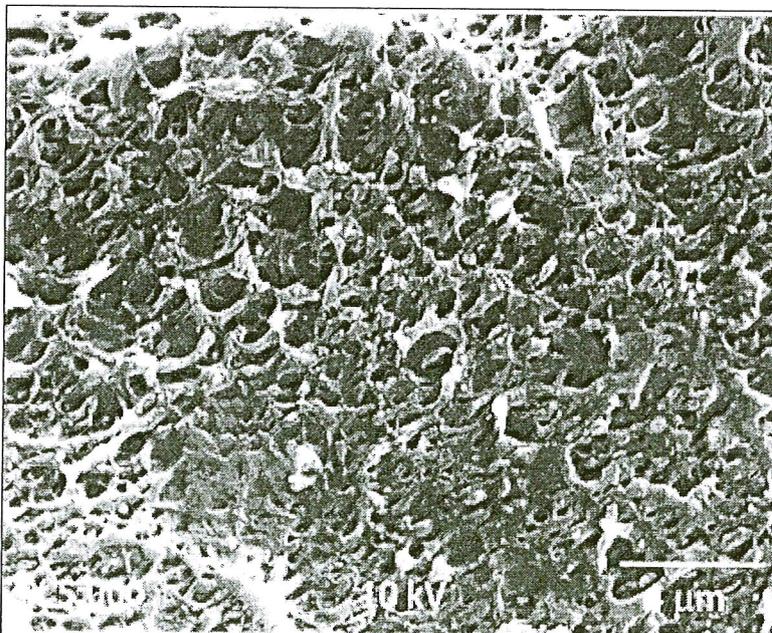
- เฟสพอลิเอธิลีนมีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดความเป็นเนื้อเดียว ซึ่งคาดว่าเกิดจากขั้นตอนในการเตรียมชิ้นงานซึ่งมีการหักภายใต้อุณหภูมิในโตรเจนเหลว ซึ่งอาจจะทำให้เกิดการหดตัวและเปลี่ยนรูปของเนื้อฟิล์มพอลิเมอร์ในอัตราที่ไม่เท่ากันกับของอนุภาคนาโนเคลย์
- ฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตผสม Cloisite10A, 20A, 25A มีการยึดเกาะระหว่างอนุภาคเคลย์กับเมทริกซ์หรือเฟสพอลิเอธิลีนที่ดี ผลที่ได้สอดคล้องกับค่ามอดูลัสที่สูงขึ้น (ดังรูปที่ ข.7 ในภาคผนวก)
- ในขณะที่ฟิล์มที่ผสม Cloisite30B จะมีอนุภาคขนาดใหญ่ และมีการหลุดแยกของอนุภาคออกมาชัดเจนกว่า ซึ่งให้เห็นถึงการผสมที่ในบางส่วนมีการ disperse ของอนุภาคที่ไม่ดีและมีการยึดเกาะระหว่างเฟสที่ไม่แข็งแรง ซึ่งอาจจะเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้สมบัติเชิงกลของฟิล์มนาโนคอมโพสิตดังกล่าวไม่แข็งแรง
- ฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตผสม CloisiteNa มีการเกาะกลุ่ม (agglomerate) ของอนุภาคเคลย์ ซึ่งทำให้การกระจายตัว (distribution) ไม่ดี และอาจจะเป็นเหตุผลที่ทำให้สัญญาณที่ได้รับใน XRD pattern พบพีคของ CloisiteNa ที่น้อยมาก เนื่องจากจุดที่วิเคราะห์อาจจะเป็นบริเวณที่สารนาโนเคลย์ไม่ได้กระจายตัวอยู่ และด้วยลักษณะของสัณฐานวิทยาดังกล่าว จึงเป็นเหตุที่ทำให้สมบัติเชิงกลของฟิล์มดังกล่าวไม่แข็งแรงด้วยเช่นกัน



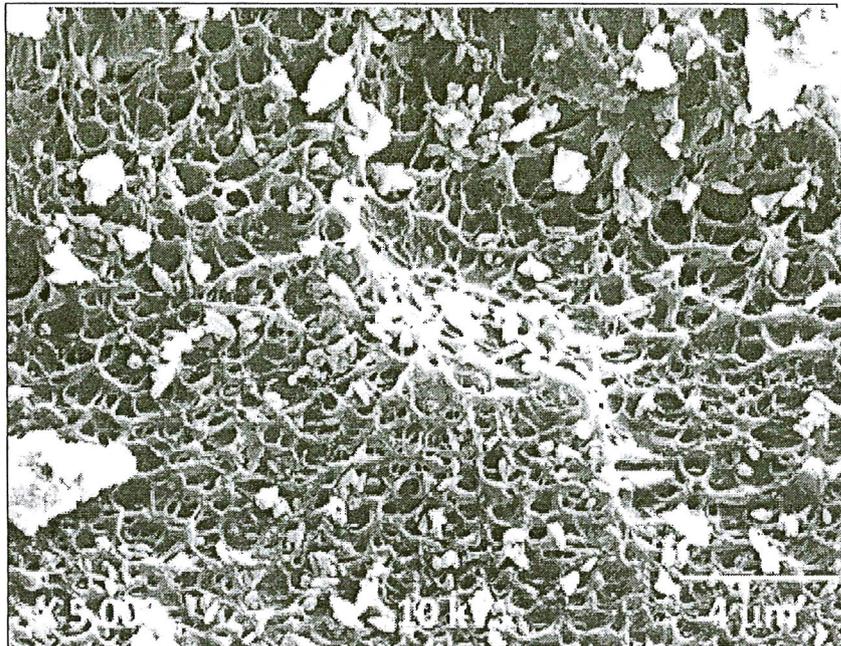
4.13 (ก) ฟิล์ม PE3C10A



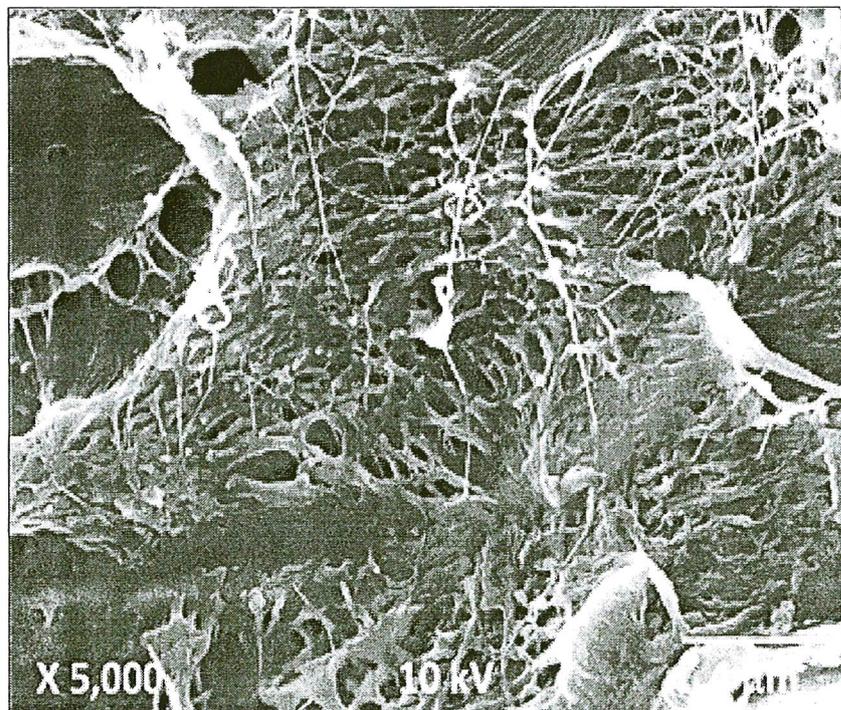
4.13 (ข) फिल्म PE3C20A



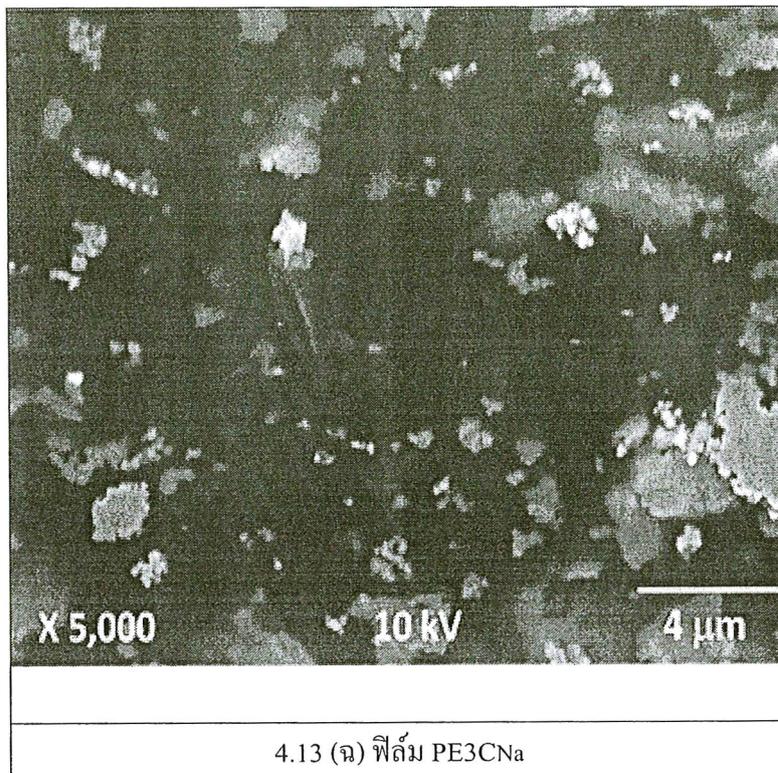
4.13 (ค) फिल्म PE3C25A



4.13 (ง) फिल्म PE3C30B



4.13 (จ) फिल्म PE3C93A



รูปที่ 4.13 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของฟิล์มชนิดต่างๆ ภาพ (ก) ฟิล์ม PE3C20A, ภาพ (ข) ฟิล์ม PE3C10A, ภาพ (ค) ฟิล์ม PE3C25A, ภาพ (ง) ฟิล์ม PE3C130B, ภาพ (จ) ฟิล์ม PE3C93A, ภาพ (ฉ) ฟิล์ม PE3CNa

ผลการทดสอบด้านการย้ายที่ของสารเคมีลงสู่อาหาร

ในด้านของสมบัติด้านการย้ายที่ของสารตกค้างออกจากชิ้นงาน (ตารางที่ 4.5 พบว่าการเติมสารนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ ลงไป และการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ PE-g-MA ลงไปผสมกับพอลิเอธิลีนส่งผลให้ฟิล์มนาโนคอมโพสิต ส่งผลให้ฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่ได้มีค่าปริมาณสารตกค้าง (ที่เหลือจากการระเหยสารละลายหลังสกัดด้วยตัวแทนอาหาร) สูงขึ้น แต่ยังคงต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนดไว้ โดยประกาศกระทรวงสาธารณสุขฉบับที่ 295 พ.ศ. 2548

อนึ่ง มีข้อสังเกตว่า ฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตชนิดที่มีค่าปริมาณสารตกค้างที่เหลือจากการระเหยสารละลายที่ใช้สกัดตัวอย่างต่ำที่สุดคือฟิล์มชนิดที่เติม Cloisite Na, Cloisite25A และ Cloisite10A นอกจากนี้ มีข้อสังเกตว่า แม้แต่ฟิล์มพอลิเอธิลีนแบบปกติ (ที่ไม่มีการเติมสารนาโนเคลย์) ก็พบว่า มีปริมาณสารตกค้างที่เหลือจากการทดสอบการย้ายที่ (migration test) ด้วยเช่นกัน (ซึ่งอาจจะเกิดจากสารเติมแต่งอื่นๆ ในพอลิเอธิลีนคอมพาวด์) ดังนั้นจึงไม่แน่ว่าปริมาณสารตกค้างที่เกิดขึ้นจากการทดสอบด้วยตัวอย่างฟิล์มนาโนคอมโพสิตนั้นจะเป็นสารนาโนเคลย์ทั้งหมดหรือไม่ นอกจากนี้ ผลกระทบของสารนาโนเคลย์ต่อสุขภาพร่างกายมนุษย์ของผู้ใช้ยังไม่พบว่ามีรายงานการศึกษาเป็นที่แน่ชัด (นอกเหนือขอบเขตของโครงการวิจัยฯ ปัจจุบัน) ประกอบกับการที่ในปัจจุบัน ยังไม่มีกฎหมายบังคับควบคุมการใช้ผลิตภัณฑ์พลาสติกที่มีสารเติมแต่งประเภทนาโน จึงทำให้ปัจจุบันยังคงมีการใช้ผลิตภัณฑ์เหล่านั้นในท้องตลาดทั่วไป

ตารางที่ 4.5 ปริมาณสารที่เหลือนอกจากที่เหลือจากการระเหยสารละลายหลังสกัดด้วยตัวแทนอาหาร (food simulant) ประเภทต่างๆ

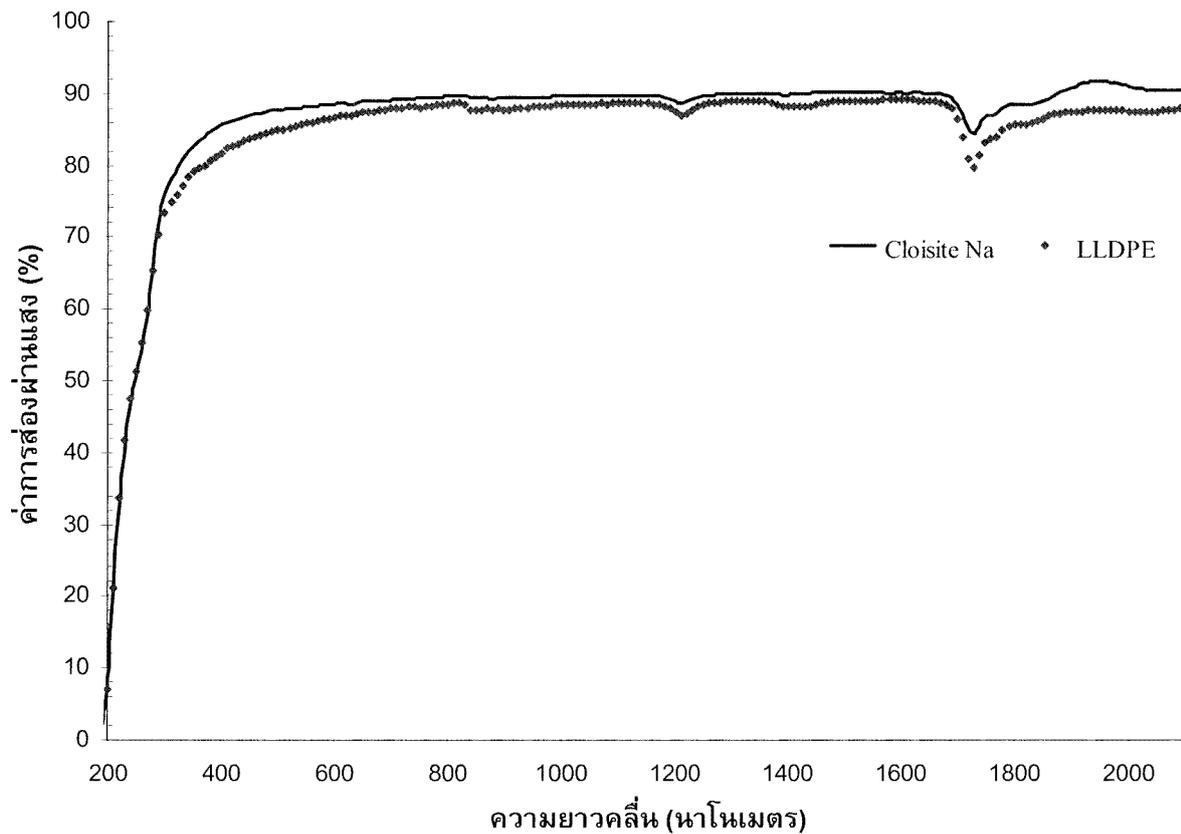
ประเภทของ food simulants	ปริมาณสารตกค้าง (mg/dm ³) ในฟิล์มชนิดต่างๆ							
	เกณฑ์*	PE	PE3C10A	PE3C20A	PE3C25A	PE3C30B	PE3C93A	PE3CNa
น้ำ	30	1.4	< 5.0	12.50	8.5	ไม่พบ	< 5.0	< 5.0
กรดอะซิติก	30	4.0	5.0	24.3	7.0	11.7	8.7	9.3
เอทานอล (20%)	30	4.0	17.5	16.3	6.0	6.5	21.0	16.7
นอร์มอลเฮปเทน (ที่ 25°C)	150 **	38.7	27.3	24.3	18.0	33.0	34.3	15.7

* เกณฑ์ของ ประกาศกระทรวงสาธารณสุขฉบับที่ 295 พ.ศ. 2548

** กรณีที่ใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 100 องศาเซลเซียส

สมบัติด้านความใสหรือการส่องผ่านแสง

รูปที่ 4.14 แสดงตัวอย่างสเปกตรัม UV-Visible ของฟิล์มพอลิเอทิลีนและฟิล์มพอลิเอทิลีนนาโนคอมโพสิต และผลจากการคำนวณค่าร้อยละของการส่องผ่านแสงในช่วงตามมองเห็น (visible) สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.6 จากข้อมูลในตารางดังกล่าวจะเห็นได้ว่าฟิล์มพอลิเอทิลีนนาโนคอมโพสิต ทุกชนิด มีค่าการส่องผ่านแสงในช่วง visible สูงกว่าฟิล์มพอลิเอทิลีนแบบปกติเล็กน้อย และฟิล์มพอลิเอทิลีนนาโนคอมโพสิต ชนิดที่ให้ค่าการส่องผ่านแสงสูงที่สุด (เกินร้อยละ 90) คือชนิดที่ใช้สาร Cloisite 93A



รูปที่ 4.14 สเปกตรัม UV-Visible ของฟิล์ม PE และฟิล์ม PE3CNa

ตารางที่ 4.6 ผลของชนิดสารนาโนเคลย์ ต่อสมบัติด้านการส่องผ่านแสงของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตที่ผ่านกระบวนการอัดรีดผ่านหัวคายนแบบซีท

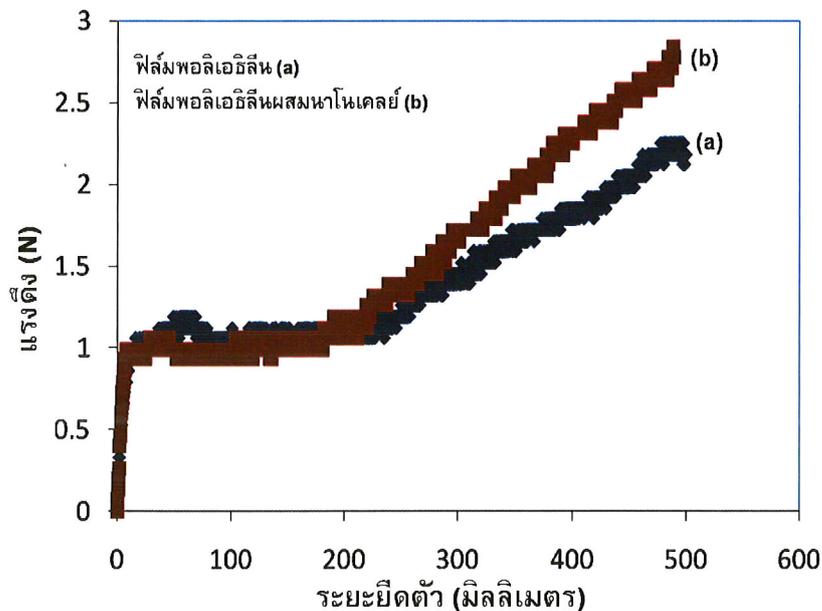
ชนิดฟิล์ม	Transmittance (%) (over 400 - 800 nm)
PE	86.27 ± 0.17
PE3C10A	88.94 ± 0.08
PE3C20A	87.96 ± 0.28
PE3C25A	89.45 ± 0.14
PE3C30B	87.60 ± 0.49
PE3C93A	90.11 ± 0.18
PE3CNa	87.77 ± 0.38

4.3 สมบัติของฟิล์มที่เป่าขึ้นรูปโดยกระบวนการในโรงงาน

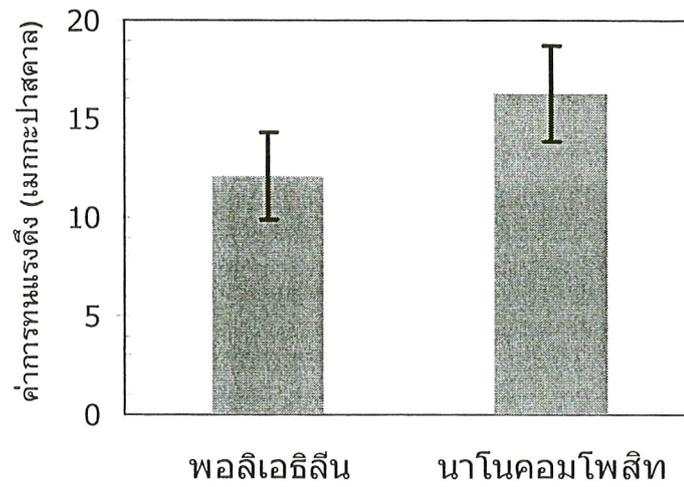
สมบัติเชิงกล

รูปที่ 4.15 แสดงตัวอย่างกราฟแรงดึงกับระยะยืดตัวของฟิล์มพอลิเอธิลีนและของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิต (ผสม Cloisite 20A ในปริมาณ 3 phr) ที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปแบบเป่า (การอัดรีด blown film process) ในโรงงานทั้งคู่ และรูปที่ 4.16 ถึง 4.19 เปรียบเทียบค่าการทนแรงดึง ค่าการยืดตัว ค่ามอดุลัส และค่าความเหนียวของฟิล์มทั้ง 2 ชนิด ดังกล่าว

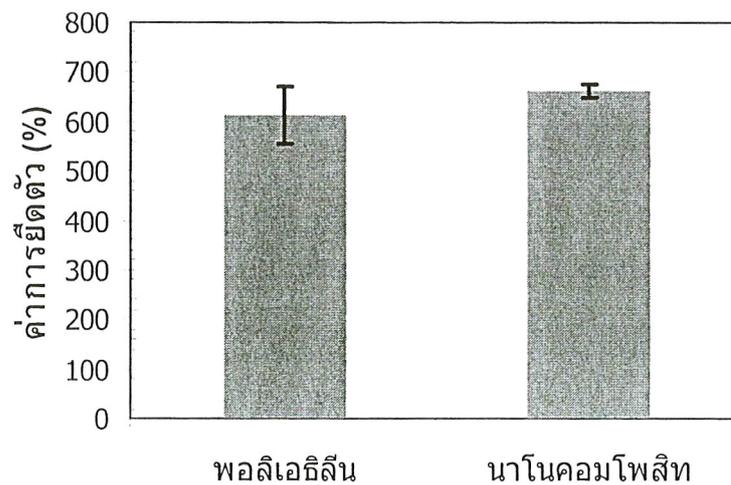
ผลจากการเติมสารนาโนเคลย์ลงไปส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์คอมโพสิตที่ได้ มีค่าการทนแรงดึง และค่ามอดุลัส สูงขึ้นเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ค่าการยืดตัวและค่าความเหนียวแทบจะไม่แตกต่างกัน (พิจารณาพร้อมกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน) ซึ่งผลดังกล่าวมีแนวโน้มที่คล้ายกันกับผลจากตารางที่ 4.1 (ซึ่งเป็นฟิล์มประเภทเดียวกับ หากแต่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปแบบ การอัดรีด ผ่าน หัวคายแบบซีท) และสามารถอธิบายแนวโน้มที่เกิดขึ้นได้ในทำนองเดียวกัน อย่างไรก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบค่าความเหนียวจากฟิล์มทั้ง 2 ระบบ พบว่าจะมีค่าแตกต่างกันมาก ทั้งนี้เนื่องจากความจริงที่ว่าฟิล์มที่ได้จากกระบวนการผลิตทั้ง 2 แบบมีค่าความหนาที่ไม่เท่ากัน และความหนาของชิ้นงานส่งผลโดยตรงต่อค่า tensile toughness



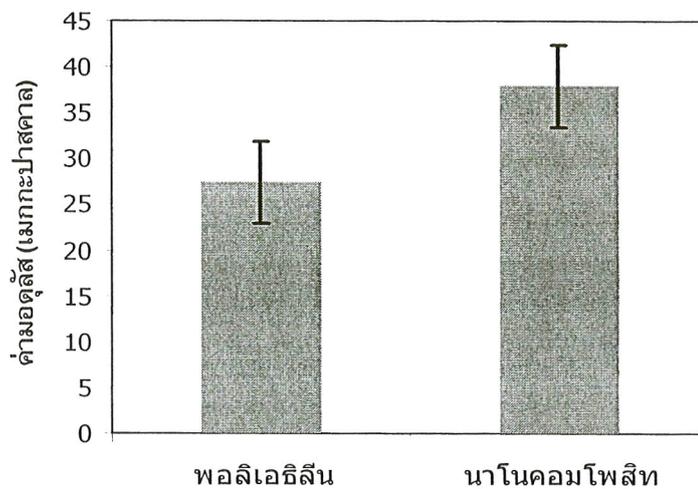
รูปที่ 4.15 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างแรงดึงกับระยะการยืดตัวของฟิล์ม ของฟิล์ม PE และฟิล์ม PE3C20A ที่ได้จากกระบวนการเป่าขึ้นรูปในโรงงาน



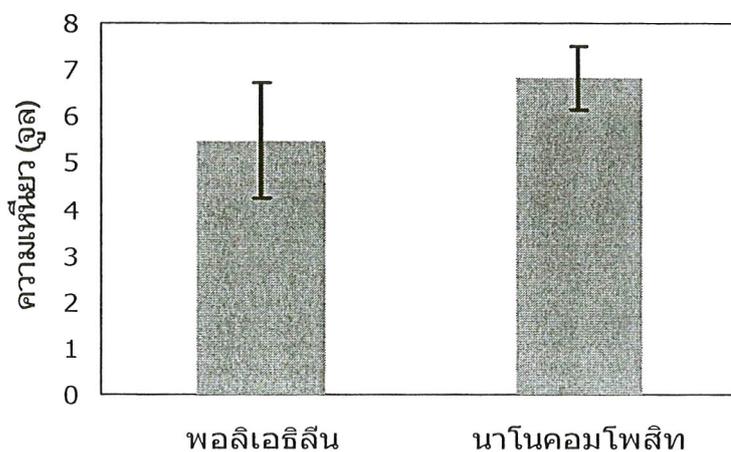
รูปที่ 4.16 ค่าการทนแรงดึงของฟิล์ม PE และฟิล์ม PE3C20A ที่ได้จากระบวนการเป่าขึ้นรูปในโรงงาน



รูปที่ 4.17 ค่าการยืดตัวของฟิล์ม PE และฟิล์ม PE3C20A ที่ได้จากระบวนการเป่าขึ้นรูปในโรงงาน



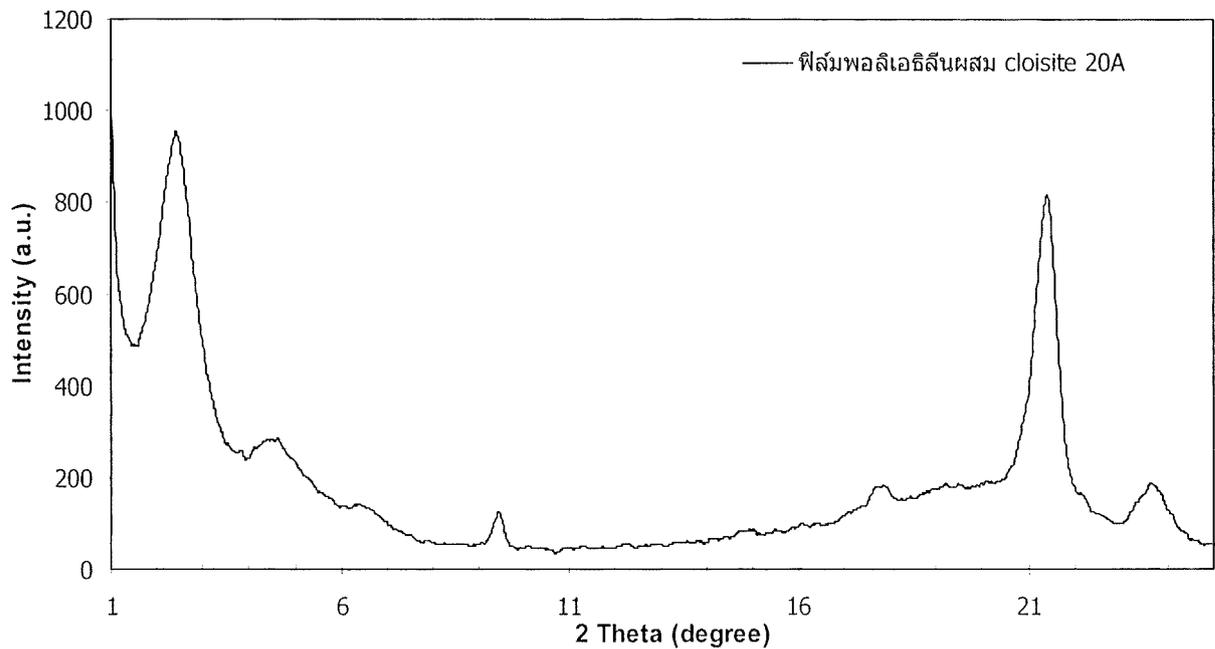
รูปที่ 4.18 ค่ามอดูลัสของฟิล์ม PE และฟิล์ม PE3C20A ที่ได้จากระบวนการเป่าขึ้นรูปในโรงงาน



รูปที่ 4.19 ค่าความเหนียวของฟิล์ม PE และฟิล์ม PE3C20A ที่ได้จากระบวนการเป่าขึ้นรูปในโรงงาน

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค XRD

รูปที่ 4.20 แสดง XRD pattern ของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิต (ผสม Cloisite 20A ในปริมาณ 3 phr จะเห็นได้ว่าพีคที่เป็นตัวแทนของ ระยะห่างระหว่างชั้นเคลย์ ($d = 25.25 \text{ \AA}$) ในโครงสร้างของ Cloisite 20A ที่อยู่ที่ตำแหน่ง $2\theta = 3.54 \text{ \AA}$ [12] มีการขยับตำแหน่งลดลงไปทางซ้าย หรือมีมุม 2θ ลดลง ซึ่งให้เห็นถึง ระยะห่างระหว่างชั้นเคลย์ที่เพิ่มขึ้น หรือการเกิดโครงสร้างแบบ intercalation ที่มากขึ้น เช่นเดียวกับในกรณีของฟิล์มในระดับห้องปฏิบัติการที่ผ่านการขึ้นรูปในแบบอัดรีดผ่านซีทตาย (รูปที่ 4.6 และ 4.16)



รูปที่ 4.20 XRD pattern ของฟิล์ม PE3C20A ที่ได้จากกระบวนการเป่าขึ้นรูปในโรงงาน

ผลการทดสอบด้านการทนต่อการซึมผ่านของออกซิเจน

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าการซึมผ่านของออกซิเจน (OTR) ในฟิล์มพอลิเอธิลีนและพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิต ที่ได้จากการเป่าขึ้นรูป จะเห็นได้ว่าค่า OTR ของฟิล์มพอลิเอธิลีนลดลง เมื่อเติมสาร Cloisite 20Å ลงไปในปริมาณ 3 phr ซึ่งแนวโน้มดังกล่าว จะเหมือนกับผลที่ได้รับในกรณีของฟิล์มระบบเดียวกันที่ผ่านการขึ้นรูปโดยกระบวนการอัดรีดผ่านซีทตาย (ตารางที่ 4.4)

อย่างไรก็ตาม มีข้อสังเกตว่ากระบวนการขึ้นรูปมีผลต่อค่า OTR ของฟิล์มพอลิเอธิลีนที่ปราศจากการเติมสารนาโนเคลย์ด้วยเช่นกัน กล่าวคือการขึ้นรูปด้วยกระบวนการแบบอัดรีด จะทำให้ฟิล์มพอลิเอธิลีนที่มีค่า OTR เท่ากับ 1,145,376 $\text{cc}\mu\text{m}/\text{m}^2 \text{ day atm}$ ในขณะที่ฟิล์มชนิดเดียวกันที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการแบบเป่า ในโรงงานฯ จะมีค่า OTR ต่ำกว่า เท่ากับ 231,550 $\text{cc}\mu\text{m}/\text{m}^2 \text{ day atm}$ ในทำนองเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบค่า OTR ของฟิล์มพอลิเอธิลีนนาโนคอมโพสิตผสม Cloisite 20Å จะพบว่ากระบวนการผลิตมีผลต่อค่า OTR และมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน ซึ่งสาเหตุส่วนหนึ่งของความแตกต่าง อาจจะเนื่องมาจากปัจจัยทางด้านความหนาของฟิล์มที่แตกต่างกัน ดังนั้นในการเปรียบเทียบค่า OTR ของฟิล์มพอลิเมอร์ควรจะพยายามเปรียบเทียบที่ความหนาใกล้เคียงกันมากที่สุด

ตารางที่ 4.7 อัตราการซึมผ่านของออกซิเจน และไอน้ำในฟิล์มพอลิเอธิลีนและฟิล์มนาโนคอมโพสิตที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการผลิตต่างๆ

ตัวอย่าง	กระบวนการผลิตขึ้นรูป	OTR * ($\text{cc}\mu\text{m}/\text{m}^2 \text{ day atm}$)
PE	การอัดรีด	1,145,376
PE3C 20A	การอัดรีด	322,234
PE	การเป่าฟิล์ม**	231,550
PE3C20A	การเป่าฟิล์ม**	175,050

(*) ทดสอบที่สภาวะ 23 °C, 0% RH, ** ฟิล์มเป่า หนา 50 μm