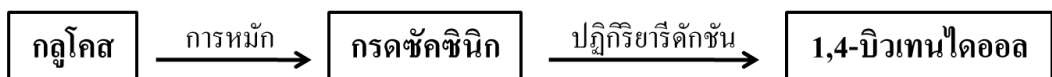


# บทที่ 1 บทนำ

## 1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

พลาสติกเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางทั้งในชีวิตประจำวันและในภาคอุตสาหกรรม ซึ่งผลิตภัณฑ์เหล่านี้หลังจากผ่านการใช้งานแล้วมักจะก่อให้เกิดปัญหาขยะมูลฝอยที่กำจัดได้ยากส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟิล์มบรรจุภัณฑ์ของอาหาร ของบรรจุอุปกรณ์ อิเล็กทรอนิกส์ ถุงร้อน-เย็น เป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่จะทำจากพอลิเอทิลีน (PE) และพอลิโพรพิลีน (PP) [1] ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ ด้วยปัญหาดังกล่าวข้างต้นจึงเป็นที่มาของความสนใจในการพัฒนาผลิตภัณฑ์ฟิล์มบรรจุภัณฑ์พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ที่ในปัจจุบันได้มีการสังเคราะห์และพัฒนาวัสดุย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากจาก แป้งและอะลิวดีนพอลิเอสเทอร์ เช่น พอลิคาร์โพรแลคโตน (PCL) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพต (PBSA) พอลิแลคติกแอซิด (PLA) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) เป็นต้น ซึ่งพลาสติกชีวภาพเหล่านี้มีอัตราการย่อยสลายทางชีวภาพที่รวดเร็วกว่าพอลิเมอร์สังเคราะห์ในกลุ่มพอลิโอเลฟินที่ใช้งานกันทั่วไป [2-4]

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) เป็นพลาสติกชีวภาพชนิดหนึ่งที่มีลักษณะเป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึก มีสมบัติด้านความแข็งแรงที่ดีแต่มีความเปราะ และมีสมบัติด้านการไหลที่ดี สามารถเป่าขึ้นรูปเป็นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ได้ โดยทั่วไปแล้ววัตถุดิบหลักสำหรับใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ดังกล่าว ได้แก่ 1,4-บิวเทนไดออล (BD) และกรดซัคซินิก (SA) ซึ่งเป็นสารเคมีที่มาจากปิโตรเลียมและปิโตรเคมีซึ่งมีราคาแพง และมีแนวโน้มจะเกิดความขาดแคลนขึ้นในอนาคต [4] แต่อย่างไรก็ตามด้วยความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีในปัจจุบันทำให้สามารถผลิต SA และ BD จากสารชีวมวลได้ อาทิ เช่น เปลือกไม้ ฟางข้าว แกลบ ซึ่งมีปริมาณมากในภาคการเกษตรกรรม โดยในการผลิต SA และ BD จะนำชีวมวลดังกล่าวมาผ่านกระบวนการหมักและสกัดต่างๆจนได้เป็น SA และ BD ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 กระบวนการได้มาซึ่งสารเคมีจากชีวมวล [5]

ดังนั้นจึงถือว่า PBS เป็นพอลิเมอร์ที่มาจากธรรมชาติและสามารถกลับสู่ธรรมชาติได้ [5] ทำให้พอลิเอสเทอร์ชนิดนี้เริ่มได้รับความสนใจ ในการนำมาทำเป็นบรรจุภัณฑ์ต่างๆมากขึ้น อาทิการ

ใช้งานด้านฟิล์มคลุมดินในการเกษตร อุปกรณ์ก่อสร้าง บรรจุภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์ [6] แต่อย่างไรก็ตามเม็ดพลาสติกเหล่านี้ยังมีราคาค่อนข้างสูง (3 เหรียญสหรัฐต่อกิโลกรัม [7]) ซึ่งมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ชนิดอื่นๆ เช่น พอลิไฮดรอกซีแอลคาโนเอต (PHA) หรือ PLA ที่มีราคาประมาณ 2 เหรียญสหรัฐต่อกิโลกรัม [7] ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้ PBS ยังไม่ค่อยเป็นที่นิยมนำผลิตเป็นบรรจุภัณฑ์การใช้งานในเชิงพาณิชย์เท่าใดนัก และมักนิยมนำมาผสมร่วมกับแป้งซึ่งเป็นพอลิเมอร์จากธรรมชาติ ที่มีราคาต่ำกว่า

แป้งจัดเป็นพอลิเมอร์จากธรรมชาติชนิดหนึ่งที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [8] สามารถย่อยสลายได้อย่างสมบูรณ์ โดยทั่วไปแล้วในการนำแป้งมาใช้งานเป็นวัสดุจะนิยมนำแป้งมาผสมกับสารเสริมสภาพพลาสติกและผ่านกระบวนการให้ความร้อนและความดัน จะทำให้ได้วัสดุที่สามารถขึ้นรูปได้ เช่นเดียวกับเทอร์โมพลาสติกหรือที่เรียกว่า แป้งเทอร์โมพลาสติก (TPS) อย่างไรก็ตามแป้ง TPS ยังคงมีสมบัติเชิงกลที่ต่ำและดูดซึมน้ำสูง จึงมักนิยมนำมาผสมร่วมกับพลาสติกชีวภาพชนิดอื่นๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติและเพื่อลดต้นทุนวัตถุดิบ

ตัวอย่างพลาสติกชีวภาพชนิดอื่นๆที่นำมาผสมกับแป้ง ได้แก่ PCL ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นและต้านทานต่อแรงกระแทกสูงขึ้น [9] หรือการผสม TPS กับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ทำให้ได้วัสดุผสมที่มีค่าการดึงยึดที่ดีและขึ้นรูปได้ง่าย [10] ในขณะที่การผสมแป้งกับ PLA นอกจากจะช่วยลดต้นทุนวัตถุดิบ PLA แล้ว แป้งยังทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (nucleating agent) ช่วยเพิ่มปริมาณผลึกและความแข็งแรงของวัสดุได้อีกด้วย [11]

อย่างไรก็ตาม การผสม TPS กับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆยังคงมีข้อจำกัดในด้านของความสามารถในการผสมเข้ากันเป็นเนื้อเดียวและส่งผลให้สมบัติเชิงกลมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณแป้งที่ผสมเข้าไป อันเนื่องมาจากความเป็นขั้วที่แตกต่างกัน เพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าวจึงมักมีการเติมสารเสริมสภาพการเข้ากันได้ (Compatibilizer) [12] ลงไป เพื่อปรับปรุงการยึดติดระหว่างเฟสทั้งสองให้ดีขึ้น ซึ่งจะส่งผลถึงสมบัติเชิงกลที่จะได้รับเพิ่มขึ้นด้วย โดยสารเสริมสภาพการเข้ากันได้ ที่นิยมใช้ ได้แก่ พอลิเมอร์ที่มีการหมู่ฟังก์ชันเป็นแอนไฮไดรด์ เช่น พอลิเมอร์ที่ผ่านการกราฟด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ เช่น PBS-g-MA [13-14] หรือสารที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นไอโซไซยานาต (Isocyanate) เช่น เมทิลีนไดฟีนิล ไอโอไอโซไซยานาต (Methylenediphenyl diisocyanate, MDI) [15] เป็นต้น

นอกจากสมบัติเชิงกลแล้วในการใช้งานฟิล์มบรรจุภัณฑ์ยังต้องมีการคำนึงถึงสมบัติในด้านการขวางกั้นของแก๊สและไอน้ำเป็นสำคัญด้วย ซึ่งโดยปกติแล้ว PBS นั้นมีค่าที่มีอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (WVTR) อยู่ที่ประมาณ  $50 \text{ (g/m}^2\cdot\text{d)}$  [16] ในขณะที่ TPS มีค่า WVTR อยู่ที่ประมาณ  $1600 \text{ (g/m}^2\cdot\text{d)}$  [17] ซึ่งทั้งสองชนิดมีค่า WVTR มากกว่าพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต (PET) ที่มีค่าการซึมผ่านของไอน้ำอยู่ที่ประมาณ  $15 \text{ (g/m}^2\cdot\text{d)}$  [18] สำหรับค่าอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (OTR) ของ PBS มีค่าอยู่ที่ประมาณ  $90 \text{ (cm}^3\text{/m}^2\cdot\text{d)}$  [19] ซึ่งมากกว่า PET ( $60 \text{ (cm}^3\text{/m}^2\cdot\text{d)}$ ) [20] TPS ที่เตรียมจากแป้งมันสำปะหลังโดยใช้สารเสริมสภาพพลาสติกร้อยละ 30 โดยน้ำหนักจะมีค่า OTR ต่ำกว่า PET โดยมีค่าอยู่ที่ประมาณ  $30 \text{ (cm}^3\text{/m}^2\cdot\text{d)}$  [17] จากการที่ TPS และ PBS มีค่า WVTR สูงและค่า OTR ของ PBS ที่สูงทำให้เมื่อนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์พอลิเมอร์ผสมอาจมีปัญหาด้านการต้านทานซึมผ่านของแก๊สและไอน้ำและส่งผลให้บรรจุภัณฑ์ไม่สามารถห่อหุ้ม ปกป้องและรักษาคุณภาพผลิตภัณฑ์ไว้ได้ ดังนั้นจึงต้องมีการหาวิธีการในการลดปัญหาดังกล่าว

โดยทั่วไปแล้วการปรับปรุงสมบัติด้านการขวางกั้นแก๊สหรือทนต่อการซึมผ่านแก๊สในฟิล์มพอลิเมอร์นั้นมีหลายแนวทาง อาทิเช่น

- การทำให้พอลิเมอร์นั้นมีความเป็นผลึกสูงขึ้น เช่น การทำให้พอลิพรอพิลีนมีการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมากขึ้น (Oriented polypropylene) [20]
- การเลือกใช้พอลิเมอร์ที่โครงสร้างที่มีหมู่แทนที่เกะกะ เช่น เอทิลีนออกทีนโคพอลิเมอร์ [21]
- การนำเทคนิคการเคลือบผิว (Coating) มาใช้ เช่น สารประกอบไฮบริดระหว่างสารอินทรีย์กับสารอนินทรีย์ที่ทำจากซิลิกา [22]
- การเติมสารเติมแต่งนาโน เช่น สารจำพวกนาโนเคลย์ (Nanoclay) [23] ยกตัวอย่างเช่นการใช้ ออร์แกโนเคลย์ชนิด Cloisite 30B กับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBSA กับ TPS [16] หรือการเติมนาโนเคลย์ชนิด Organophilic montmorillonite (O-MMT) ลงใน PET สามารถลดการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนลงได้ [24]

จากแนวทางที่ได้กล่าวมาข้างต้นมีข้อดีและข้อจำกัดแตกต่างกันไป ซึ่งขึ้นกับการเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสภาพการณ์และวัตถุประสงค์

สำหรับในงานวิจัยนี้สนใจที่จะใช้แนวทางการพัฒนาวัสดุเชิงประกอบนาโน เนื่องจากมีข้อดีคือสารนาโนเคลย์ที่ใช้เกิดขึ้นตามธรรมชาติและมีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ กล่าวคือ สามารถเติมลงไป

ในวัสดุในปริมาณน้อย แต่ให้สมบัติเชิงกลที่ดีและสามารถถ่ายทอดเทคโนโลยีเพื่อประยุกต์ใช้กับโรงงานผลิตพอลิเมอร์ได้ง่าย

## 1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 1.2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาผลของการเตรียม TPS ผสมกับพอลิเมอร์

Park และคณะ [25] ได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง TPS กับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆกัน 3 ชนิดคือ พอลิเอทิลีน (PE) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโคอะดิเพต (PBSA) และไอโอโนเมอร์ชนิดเมทาคริลิกเอทิลีนโคพอลิเมอร์ (Methacrylic-ethylene copolymer, ME) ที่ปริมาณแตกต่างกันตั้งแต่ร้อยละ 0 – 70 โดยน้ำหนัก พบว่าพอลิเมอร์ผสมระหว่าง TPS กับ ME มีค่าความแข็งแรงและค่ามอดูลัสมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมชนิดอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งสูตรที่มีปริมาณของ TPS ร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้เนื่องมาจากพอลิเมอร์ผสมชนิดดังกล่าวมีหมู่คาร์บอกซิลที่สามารถเกิดอันตรกิริยากันกับหมู่ไฮดรอกซิลของ TPS ได้ ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้ดียิ่งขึ้นและส่งผลให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น

Mani และคณะ [13] ได้เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBS กับ TPS โดยปรับเปลี่ยนปริมาณสัดส่วนผสมของ TPS ในช่วงระหว่างร้อยละ 0 – 70 โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อปริมาณของ TPS มากขึ้น ความแข็งแรงของพอลิเมอร์ผสมจะลดลง เนื่องจากความไม่เข้ากันระหว่างพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด อย่างไรก็ตามเมื่อเติมสารเสริมสภาพการเข้ากันได้ชนิด PBS-g-MA ลงไปพบว่าสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นประกอบกับผลจากภาพถ่าย SEM แสดงให้เห็นถึงการยึดเกาะระหว่างเฟสที่สูงขึ้น

Maliger และคณะ [14] มีการศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโคอะดิเพต (PBSA) กับ TPS ที่อัตราส่วนร้อยละ 60/40 โดยน้ำหนัก ซึ่ง PBSA จะถูกดัดแปลงโดยการใช้ MA และสารประกอบเปอร์ออกไซด์ชนิดไดควิมิลเปอร์ออกไซด์ (DCP) เพื่อทำให้เกิดโครงสร้าง PBSA-g-MA และสามารถเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลแป้งและ PBSA เข้าด้วยกันส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับสูตรที่ไม่ได้ใช้ PBSA-g-MA โดยพิจารณาจากภาพถ่ายจุลทรรศน์แบบแสง (Optical microscope, OM) ซึ่งผลดังกล่าวทำให้ค่าการดึงยึดที่จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นด้วย

## 1.2.2 งานวิจัยที่มีการศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างและสมบัติวัสดุเชิงประกอบนาโนจาก PBS และ TPS

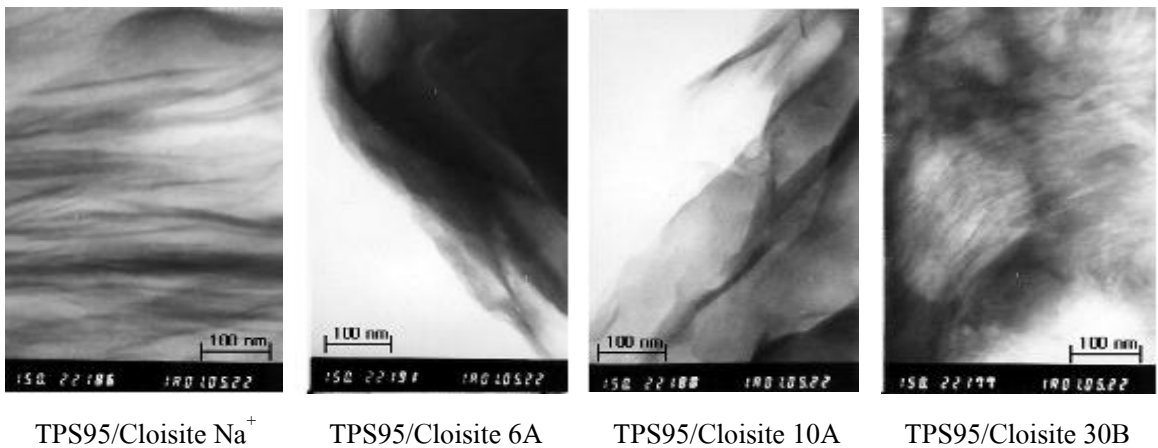
Ke และคณะฯ [24] ได้ศึกษาสมบัติของพอลิเอทิลีนเทอแรพทาเลต (PET) ที่เติมนาโนเคลย์อินทรีย์ (O-MMT) ในปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก พบว่าวัสดุเชิงประกอบนาโนที่ได้มีโครงสร้างการกระจายตัวของนาโนเคลย์แบบอินเตอร์คัลเลต และส่งผลให้วัสดุเชิงประกอบมีอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (OTR) ลดลงร้อยละ 50 เมื่อเทียบกับ PET แบบปกติ

Dean และคณะฯ [26] เตรียมวัสดุเชิงประกอบจาก TPS ผสมนาโนเคลย์ชนิด Na MMT (ชื่อการค้า CloisiteNa) หรือ Sodium fluorohectorite (Na-FHT) พบว่าวัสดุเชิงประกอบทั้ง 2 ระบบมีโครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลต และเอกโฟลิเอตเกิดขึ้น โดยระดับการเกิดโครงสร้างต่างๆดังกล่าวจะมากหรือน้อยขึ้นกับชนิดและปริมาณของสารนาโนเคลย์ ปริมาณสารเสริมสภาพพลาสติกและ วิธีการในการผสมรวมถึงสถานะในการผสม กล่าวคือการผสมนาโนเคลย์ลงใน TPS โดยใช้กระบวนการหลอมทำให้วัสดุเชิงประกอบเกิดโครงสร้างแบบเอกโฟลิเอต มากที่สุด ส่งผลให้สมบัติเชิงกลดีที่สุด โดยในกรณีนี้พบว่า Na-MMT มีการกระจายตัวในวัสดุเชิงประกอบดีกว่า Na-FHT

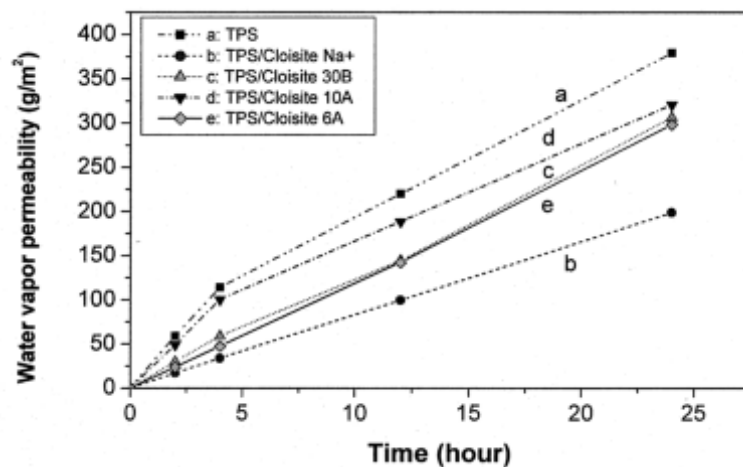
ในทำนองเดียวกัน Magalhaes และคณะฯ [27] เตรียมวัสดุเชิงประกอบนาโนจาก TPS ของแข็งข้าวโพดโดยใช้กลีเซอรอลในปริมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนักเป็นสารเสริมสภาพพลาสติกและได้ทำการศึกษาการใช้สารนาโนเคลย์ 2 ชนิด ได้แก่ CloisiteNa และ Cloisite30B จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และภาพถ่าย SEM พบว่าการเติมนาโนเคลย์ชนิด Cloisite30B และ CloisiteNa ที่ปริมาณร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก ทำให้วัสดุเชิงประกอบเกิดโครงสร้างแบบ เอกโฟลิเอตและอินเตอร์คัลเลตตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมนาโนเคลย์ยังส่งผลให้วัสดุเชิงประกอบนาโนมีอัตราการย่อยสลายสูงขึ้นด้วย

ในขณะที่ Park และคณะฯ [28] ได้ทำการเตรียมวัสดุเชิงประกอบนาโนของ TPS โดยใช้นาโนเคลย์ชนิดต่างๆกัน ได้แก่ CloisiteNa Cloisite30B Cloisite10A และ Cloisite6A ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก พบว่านาโนเคลย์ชนิด Cloisite Na มีการกระจายตัวใน TPS ที่ดีที่สุด (รูปที่ 1.2) เนื่องจาก CloisiteNa เป็นนาโนเคลย์ที่มีความเป็นขั้วสูงและสามารถเข้ากันได้กับ TPS ซึ่งมีสภาพขั้วสูงที่เกิดจากการมีหมู่ไฮดรอกซิลได้ดี ซึ่งโครงสร้างในลักษณะดังกล่าวส่งผลให้วัสดุเชิงประกอบนาโนระบบดังกล่าวมีสมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการขวางกั้นของไอน้ำดีที่สุด (รูปที่ 1.3)

อนึ่งมีข้อสังเกตว่าในงานวิจัยของ Magalhaes [27] และงานของ Park [28] การใช้สารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite 30B มีผลทำให้วัสดุเชิงประกอบ TPS มีโครงสร้างการกระจายตัวที่แตกต่างกัน กล่าวคือในงานวิจัยของ Magalhaes [27] โครงสร้างการกระจายตัวของเคลย์เป็นแบบเอกโพลีเอตในขณะที่ผลจากงานวิจัยของ Park [28] พบว่าเกิดโครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลต ซึ่งเชื่อว่าการแตกต่างที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากการขั้นตอนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบที่มีการผสมที่ต่างกัน โดยงานวิจัยของ Magalhaes [27] มีการเตรียมเป็นของผสมระหว่างนาโนเคลย์กับแป้งก่อนที่นำไปเตรียมเป็นแป้งเทอร์โมพลาสติก ในขณะที่ Park [28] เตรียมโดยการเตรียม TPS ก่อนแล้วจึงนำมาผสมกับเคลย์ในภายหลัง ซึ่งในกรณีแรกส่งผลให้สายโซ่ของ TPS มีโอกาสเข้าไปแทรกในระหว่างชั้นของเคลย์ได้มากกว่าการเตรียมด้วยวิธีการปกติหรือแบบหลัง



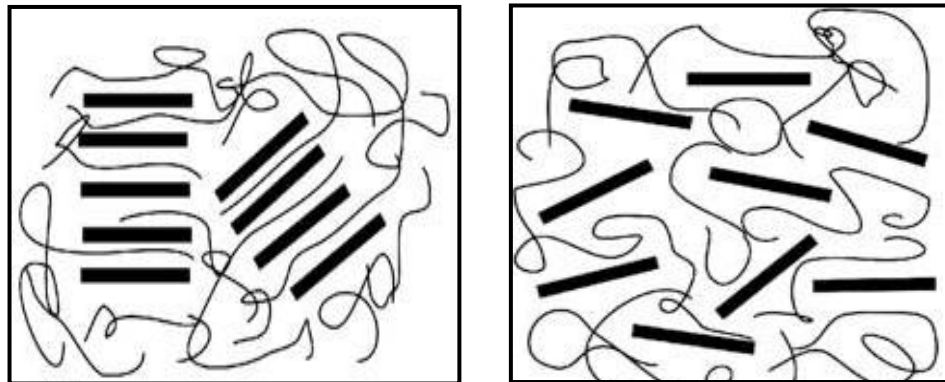
รูปที่ 1.2 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของวัสดุเชิงประกอบนาโน [28]



รูปที่ 1.3 อัตราการซึมผ่านของไอน้ำของวัสดุเชิงประกอบนาโนระหว่าง TPS กับนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ [28]

Lee และคณะ [29] เตรียมวัสดุเชิงประกอบนาโนระหว่าง PBSA และ นาโนเคลย์ชนิด Cloisite 30B ปริมาณต่างๆ (ร้อยละ 1 -30 โดยน้ำหนัก) พบว่าการเติมนาโนเคลย์ในปริมาณมากขึ้นส่งผลให้วัสดุมีความทนแรงดึงและมอดูลัสสูงขึ้นแต่ค่าการยืดตัวลดลง เนื่องมาจากการที่นาโนเคลย์ชนิด Cloisite 30B มีอันตรกิริยาที่ดีจากการที่มีหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับหมู่คาร์บอนิลของ PBSA ได้ นอกจากนั้นการเพิ่มปริมาณนาโนเคลย์ยังส่งผลให้อัตราการย่อยสลายทางชีวภาพลดลงด้วย โดยอธิบายว่าเป็นผลมาจากการที่จุลินทรีย์เคลื่อนที่เข้าไปในวัสดุได้ยากเนื่องจากวัสดุมีโครงสร้างการกระจายตัวแบบคดเคี้ยว

จากการศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ผ่านมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าสมบัติด้านการขวางกั้นแก๊สและไอน้ำ สมบัติทางกลและสมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบนาโนจะขึ้นอยู่กับ ปัจจัยที่สำคัญคือ ปริมาณสารนาโนเคลย์ ซึ่งปริมาณที่เหมาะสมในการผสมคือร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ นอกจากนั้นการกระจายตัวของสารนาโนเคลย์ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ก็เป็นปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติของวัสดุดังกล่าว แบบอินเตอร์คัลเลต (Intercalation) และ เอกโฟลิเอต (Exfoliation) (รูปที่ 1.4)



Intercalation

Exfoliation

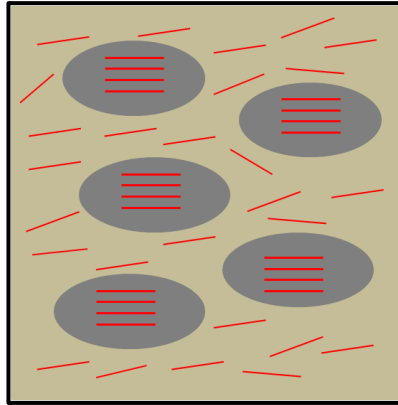
รูปที่ 1.4 โครงสร้างการกระจายตัวของเคลย์ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ [32]

เพื่อที่จะปรับปรุงการกระจายตัวของนาโนเคลย์ในพอลิเมอร์ Morawiec และคณะ [30] จึงได้เตรียม มาสเตอร์แบทที่เป็นส่วนผสมของ PE-g-MA กับนาโนเคลย์ชนิด Montmorillonite octadecyl amine (MMT-ODA) เพื่อใช้ผสมกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) จากการศึกษาค้นพบว่าการผสมผ่านวิธีดังกล่าวส่งผลทำให้ชั้นของสารนาโนเคลย์แยกออกจากกันและสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถแทรกตัวเข้าไปได้ง่ายขึ้น เกิดโครงสร้างการกระจายตัวแบบ เอกโฟลิเอตและทำให้วัสดุเชิงประกอบมีเสถียรภาพทางความร้อนดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเชิงประกอบที่เตรียมโดยการเติมนาโนเคลย์ลงไปโดยตรง

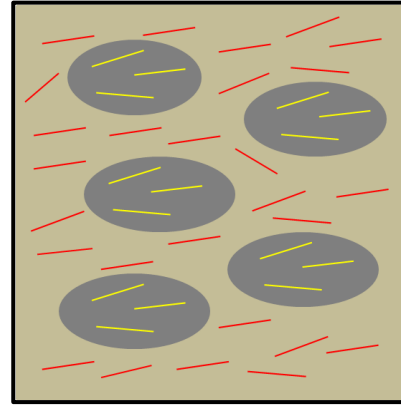
ซึ่งการกระจายตัวของนาโนเคลย์พอลิเมอร์ชนิดต่างๆจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ได้แก่ ความหนืดของพอลิเมอร์และสภาวะการผสมรวมทั้งโครงสร้างและความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์กับสารนาโนเคลย์ ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Moon และคณะฯ การผสมออร์แกนอเคลย์ลงใน PCL [31] เมื่อมีการผสมที่มีการให้แรงเฉือนและอุณหภูมิ ซึ่งทำให้ค่าความหนืดลดลง พบว่าทำให้สารนาโนเคลย์ที่มีการเกาะกลุ่มกัน (Agglomerate) แยกออกและชั้นของนาโนเคลย์เกิดการโครงสร้างแบบเอกโพลีเอตในพอลิเมอร์เมทริกซ์ในระดับ นาโนเมตรเพียงบางส่วน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความหนืดและสภาวะการผสมไม่ได้เป็นปัจจัยที่ทำให้ นาโนเคลย์เกิดการแตกตัวแบบเอกโพลีเอตเพียงอย่างเดียวแต่ยังขึ้นกับความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์และนาโนเคลย์ด้วยดังตัวอย่างเช่น PBS เป็นพอลิเอสเทอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นคาร์บอนิลจะเกิดอันตรกิริยาที่ติดกับออร์แกนอเคลย์ชนิด Cloisite30B ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล [29] ในขณะที่ CloisiteNa จะมีไอออนบวกอยู่ระหว่างชั้นนาโนเคลย์ ทำให้มีจำนวนมากจะเข้ากันได้ดีกับ TPS [28] ซึ่งมีโครงสร้างเป็น อะไมโลส อะไมโลเพคติน ในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะศึกษาในกรณีของการเลือกชนิดของนาโนเคลย์ที่มีความเหมาะสมกับพอลิเมอร์เป็นหลัก

อย่างไรก็ตามในกรณีที่เมทริกซ์ที่ใช้เป็นพอลิเมอร์ผสม ชนิดของสารนาโนเคลย์ที่เหมาะสมอาจแตกต่างไปจากกรณีที่เมทริกซ์เป็นพอลิเมอร์ชนิดเดียว โดยในกรณีแรกอาจเป็นไปได้ว่าการกระจายตัวของสารนาโนเคลย์ในพอลิเมอร์ผสมแต่ละเฟสอาจจะมีความไม่สม่ำเสมอเท่าเทียมกัน (รูป 1.5 (ก)) และส่งผลให้ได้วัสดุเชิงประกอบนาโนที่มีสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสมบัติด้านทานการฉีกผ่านเท่าที่ควร

ดังตัวอย่างเช่น ในงานวิจัยของ Park และคณะฯ [16] ได้ทำการเตรียมวัสดุเชิงประกอบนาโนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PBSA กับ TPS และเติมสารนาโนเคลย์ชนิด Cloisite30B จากผลของภาพถ่าย TEM พบว่าวัสดุเชิงประกอบไม่เป็นเนื้อเดียวกันและการกระจายตัวของนาโนเคลย์ไม่สม่ำเสมอ อันเนื่องมาจาก TPS มีความเข้ากันได้กับ Cloisite30B น้อยกว่า PBSA (ถึงแม้ว่า Cloisite30B จะมีสารแลกเปลี่ยนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลก็ตาม) ส่งผลให้สมบัติด้านการขวางกั้นแก๊สและไอน้ำไม่ดี



1.5 (ก)



1.5 (ข)

**รูปที่ 1.5** แสดงการกระจายตัวของสารนาโนเคลย์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นเมื่อมีการเติมเคลย์ในพอลิเมอร์ผสม (ก) เคลย์มีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอ (ข) เคลย์กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาหาแนวทางในการควบคุมการกระจายตัวของสารนาโนเคลย์ในแต่ละเฟสให้มีความสม่ำเสมอ (รูปที่ 1.5 (ข)) ซึ่งคาดว่าจะส่งผลให้วัสดุเชิงประกอบนาโนในระบบพอลิเมอร์ดังกล่าวมีโครงสร้างแบบเอกโฟลิเอต และมีสมบัติสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสมบัติต้านทานการซึมผ่านที่ดีขึ้น โดยแนวทางในการควบคุมโครงสร้างดังกล่าวจะอาศัยการออกแบบสูตรคอมพาวด์ (ศึกษาผลของชนิดของสารนาโนเคลย์) และวิธีการผสม (ศึกษาผลของลำดับวิธีการผสม) โดยมีรายละเอียดดังที่จะได้กล่าวถึงต่อไป

### 1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของสัดส่วนผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตกับแป้งเทอร์โมพลาสติกที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติต้านการขวางกันแก๊สและไอน้ำของวัสดุเชิงประกอบพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและแป้งเทอร์โมพลาสติก
2. เพื่อศึกษาผลของชนิดสารนาโนเคลย์ที่มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติดังกล่าวของวัสดุเชิงประกอบนาโนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและแป้งเทอร์โมพลาสติก
3. เพื่อศึกษาผลของวิธีการผสมที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติดังกล่าวของวัสดุเชิงประกอบนาโนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและแป้งเทอร์โมพลาสติก

## 1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมพอลิเมอร์ผสมกับเคลย์โดยใช้พอลิเมอร์และเคลย์ชนิดต่างๆ ดังนี้
  - พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (เกรด AZ-91TN จากบริษัท Mitsubishi Chemical Corporation)
  - แป้งมันสำปะหลัง จากบริษัท E.C.T. international Co.Ltd
  - นาโนเคลย์ชนิด Cloisite30B (บริษัท Southern Clay Products)
  - นาโนเคลย์ชนิด CloisiteNa (บริษัท Southern Clay Products )
  
2. ศึกษาผลของการปรับเปลี่ยนสัดส่วนผสมของ PBS และ TPS (ที่อัตราส่วนร้อยละ 25/75 50/50 75/25 โดยน้ำหนัก) ที่มีต่อสมบัติพอลิเมอร์ผสมและวัสดุเชิงประกอบนาโนที่เกี่ยวข้อง
  
3. ศึกษาผลของสารนาโนเคลย์ชนิด CloisiteNa และ Cloisite30B โดยใช้ปริมาณสารนาโนเคลย์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก
  
4. ศึกษาผลของวิธีการผสม (ในกรณีที่ใช้นาโนเคลย์ 2 ชนิดร่วมกันในการพัฒนาวัสดุเชิงประกอบ) 2 รูปแบบ คือ
  - 4.1 การผสมผ่านการเตรียมมาสเตอร์แบชของพอลิเมอร์และนาโนเคลย์แต่ละชนิด
  - 4.2 การผสมโดยการเติมนาโนเคลย์ 2 ชนิดลงไปในพอลิเมอร์ผสมพร้อมกัน
  
5. ดำเนินการเตรียมพอลิเมอร์ผสมโดยใช้เครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งและขึ้นรูปฟิล์มโดยใช้เครื่องอัดรีดแบบไฮดรอลิก
  
6. ศึกษาพื้นฐานวิทยา สมบัติด้านการขวางกั้นแก๊ส สมบัติทางกล สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมและวัสดุเชิงประกอบนาโนที่เตรียมได้

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้ทราบถึงวิธีการและสูตรที่เหมาะสมสำหรับเตรียมวัสดุเชิงประกอบนาโนจากพอลิบิวทิลีน ซักซิเนตและแป้งเทอร์โมพลาสติกที่มีสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติด้านการขวางกั้นของแก๊สที่ดี
2. เป็นแนวทางในการนำความรู้ไปขยายสเกลและพัฒนาผลิตภัณฑ์กลุ่มบรรจุภัณฑ์อาหารบรรจุภัณฑ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ต่อไป เป็นต้น

## บทที่ 2 ทฤษฎี

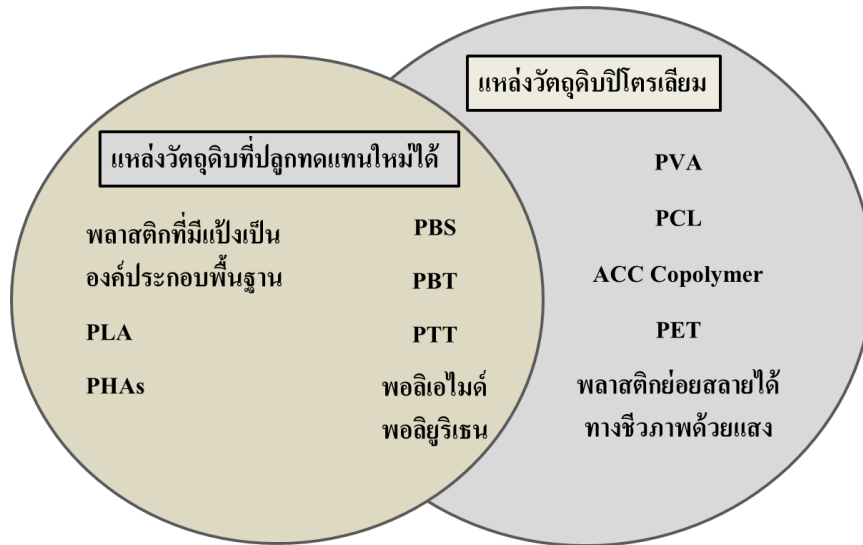
### 2.1 พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable plastic) หมายถึงพลาสติกที่สามารถถูกย่อยสลายด้วยเอนไซม์และแบคทีเรียในธรรมชาติ โดยเมื่อย่อยสลายหมดแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมวลชีวภาพ แก๊สมีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ [7] ซึ่งเป็นสิ่งจำเป็นในการเจริญเติบโตและดำรงชีวิตของพืช ทั้งนี้พลาสติกย่อยสลายได้สามารถแบ่งย่อยตามสารตั้งต้นในการผลิตได้ 2 ประเภท (รูปที่ 2.1) ได้แก่

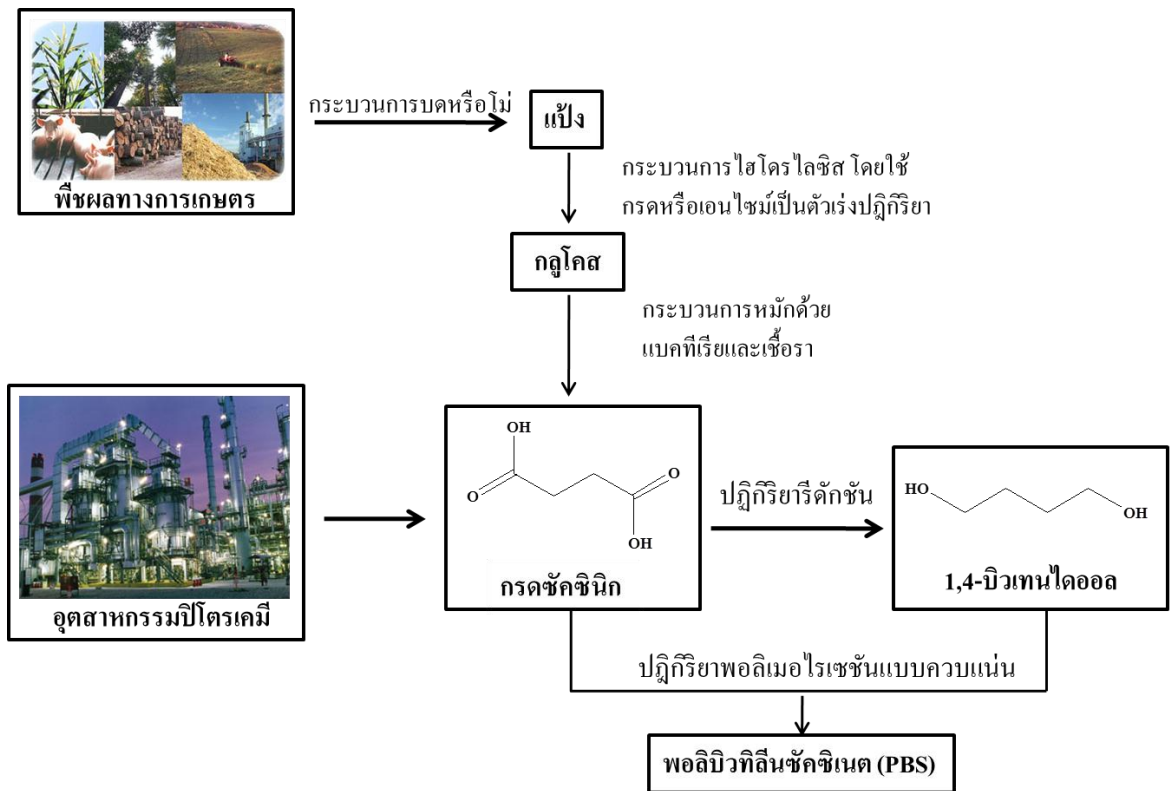
1. พลาสติกย่อยสลายได้ที่ผลิตจากจากแหล่งวัตถุดิบปิโตรเลียม (Petroleum-based resource) เช่น น้ำมันดิบ ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหินที่ใช้แล้วหมดไป ตัวอย่างของพลาสติกกลุ่มนี้ได้แก่ พอลิ ไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) พอลิคาร์โพรแลกโตน (PCL) เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ข้อเสียของการใช้พลาสติกกลุ่มนี้คือ แหล่งให้พลังงานและแหล่งวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตนอกจากจะใช้หมดไปแล้วยังก่อให้เกิดผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อมในระหว่างกระบวนการผลิตอีกด้วย [7]

2. พลาสติกย่อยสลายได้จากแหล่งวัตถุดิบที่ได้จากธรรมชาติหรือสิ่งมีชีวิต (Bio-based materials) เช่น แป้งและน้ำตาลซึ่งมาจาก กระบวนการแปรรูป ข้าวโพด มันฝรั่ง มันสำปะหลัง และพืชผลทางการเกษตรชนิดอื่นๆ ซึ่งสามารถนำไปแปรรูปเป็นสารตั้งต้นเพื่อเข้าสู่กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดได้ [7] นอกจากนี้ วัตถุดิบในกลุ่มนี้ยังรวมไปถึงเซลลูโลส และลิกโนเซลลูโลซิก (Lignocellulosic) ที่มีอยู่ในพืชซึ่งสามารถนำไปย่อยเป็นน้ำตาลได้เช่นกัน อย่างไรก็ตามเทคโนโลยีสำหรับการย่อยเซลลูโลส และลิกโนเซลลูโลซิกไปเป็นน้ำตาลในระดับอุตสาหกรรมยังอยู่ในขั้นตอนการพัฒนา [7]

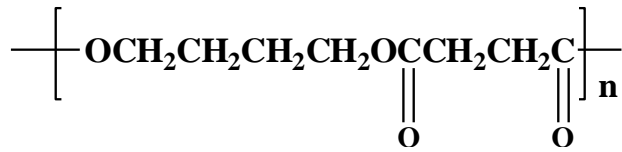
พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) เป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึกประเภทอะลิฟาติกพอลิเอสเตอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพโดยผลิตได้จากแหล่งวัตถุดิบทั้งจากปิโตรเคมีโดยตรงหรือวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ (รูปที่ 2.1) โดยในกรณีหลังจะเริ่มจากจากกระบวนการทางชีวภาพโดยการหมักตามด้วยการเปลี่ยนกลูโคสเป็นกรดซัคซินิกและ 1,4-บิวเทนไดออลตามลำดับ (รูปที่ 2.2) จากนั้นมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นเชื่อมต่อกันเป็นสายโซ่ยาวของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต โดยมีโครงสร้างทางเคมีและสมบัติต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 และตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.1 พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพจากแหล่งวัตถุดิบต่างๆ [7]



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต [7]



รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบีวาทิลีนซักซิเนต

ตารางที่ 2.1 สมบัติของพอลิบีวาทิลีนซักซิเนต [6]

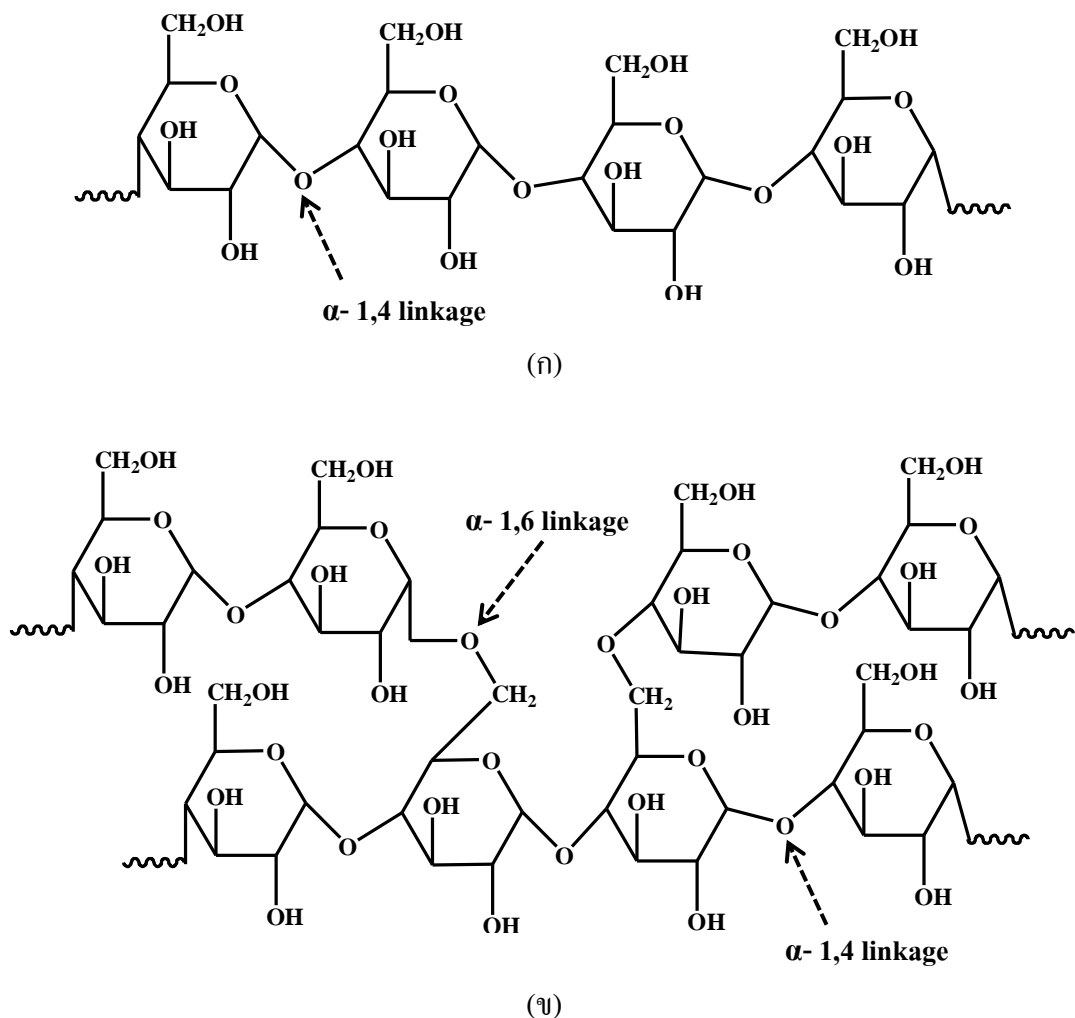
การทดสอบ	สมบัติ
ค่าดัชนีการไหล (190 °C) g 10/min	1.5
ความหนาแน่น (G/cm <sup>3</sup> )	1.26
อุณหภูมิหลอมเหลว (T <sub>m</sub> , °C)	114
อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T <sub>g</sub> , °C)	-32
อุณหภูมิการเกิดผลึก (T <sub>c</sub> , °C)	75
ความทนแรงโค้งงอ (MPa)	660
ค่าความแข็งแรงสูงสุด (MPa)	32
ค่าความแข็งแรง ณ จุดขาด (MPa)	57
ค่าการดึงยืด ณ จุดขาด (%)	700
ปริมาณผลึก (%)	35-45

ด้วยสมบัติความทนแรงดึงและความสามารถในการย่อยสลายได้ของพอลิบีวาทิลีนซักซิเนตจึงมีการนำไปใช้งานแทนที่ พอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต (PET) [6] พอลิโพลีเอทิลีน พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) [7] เพื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ เช่น หลอดชนิดยา [6] ฟิล์มบรรจุภัณฑ์อาหาร [7] ฟิล์มคลุมดินสำหรับวัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืชหรือปุ๋ย [7] รวมไปถึงวัสดุที่ใช้ในงานทางด้านวิศวกรรมต่างๆ เช่น ส่วนประกอบและชิ้นส่วนตกแต่งภายในยานยนต์ [7]

## 2.2 แป้ง

แป้งเป็นสารจำพวกพอลิแซ็กคาไรด์ที่ได้มาจากส่วนต่างๆของพืช เช่น ข้าวเจ้า ข้าวโพด ข้าวสาลีและบางส่วนได้มาจากหัวและรากของพืช เช่น มันเทศ และมันสำปะหลัง ซึ่งแป้งที่ได้จากพืชแต่ละชนิดจะ

มีขนาดและรูปร่างเม็ดแป้งต่างกัน โดยทั่วไปแล้วโครงสร้างโมเลกุลของแป้งประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน มีสูตรเคมีโดยทั่วไป คือ  $(C_6H_{10}O_5)_n$  ซึ่งจะเห็นได้ว่าเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยหน่วยซ้ำของแอนไฮโดรกลูโคส (Anhydroglucose unit) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะกลูโคซิดิก (Glucosidic linkage) ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 นอกจากนั้นโครงสร้างของแป้งยังสามารถแบ่งย่อยได้เป็น 2 ชนิดบนพื้นฐานของการเรียงตัวของสายโซ่คือ อะไมโลส และอะไมโลเพคติน [8] (รูปที่ 2.4)



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของอะไมโลส(ก) และอะไมโลเพคติน(ข)

โดยอะไมโลส (รูป 2.4 (ก)) จะเป็นโครงสร้างของแป้งที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นสายโซ่ตรง มีการเชื่อมต่อกันของกลูโคสแต่ละหน่วยด้วยพันธะกลูโคซิดิกที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 1 และ 4 ซึ่งปริมาณอะไมโลสในแป้งแต่ละชนิดนั้นจะแตกต่างกัน โดยแป้งที่ผลิตจากจากรากและหัว เช่น แป้งมันสำปะหลัง จะมีปริมาณอะไมโลสต่ำประมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก แต่สำหรับแป้งที่ผลิตจากพวกธัญพืช เช่น แป้งข้าวโพด แป้งสาลี จะมีปริมาณอะไมโลสอยู่ที่ประมาณร้อยละ 28 โดยน้ำหนัก [8]

และเนื่องจากโครงสร้างอะไมโลสที่มีความเป็นเส้นตรงสูงส่งผลให้แป้งที่มีปริมาณอะไมโลสสูงมีโอกาสดึงตัวได้สูง

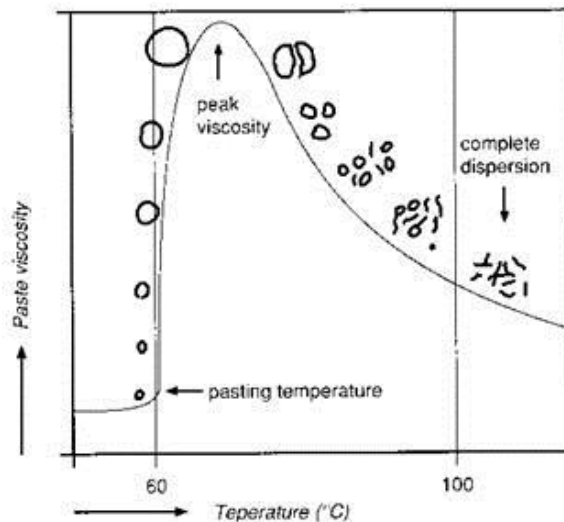
ในขณะที่อะไมโลเพคติน (รูปที่ 2.4 (ข)) จะเป็นโครงสร้างของแป้งที่มีการจัดเรียงตัวแบบสายโซ่ตรงและเป็นกิ่ง โดยมีการเชื่อมต่อแต่ละหน่วยของกลูโคสด้วยพันธะที่แตกต่างกัน 2 แบบคือ การเชื่อมต่อดัวยพันธะกลูโคซิดิกที่ตำแหน่งคาร์บอนที่ 1 กับ 4 และพันธะกลูโคซิดิกที่ตำแหน่งคาร์บอนที่ 1 กับ 6 ด้วยโครงสร้างในลักษณะดังกล่าวส่งผลให้แป้งมีการคืนตัวต่ำ

อนึ่ง การที่โมเลกุลของแป้งนั้นประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก ยึดเกาะกันด้วยพันธะไฮโดรเจน ทำให้แป้งมีสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilic) แต่เนื่องจากเม็ดแป้งอยู่ในรูปของร่างแหหรือที่เรียกว่า ไมเซลล์ (Micelles) ดังนั้นการจัดเรียงตัวในลักษณะนี้จะทำให้แป้งละลายในน้ำเย็นได้ยาก ดังนั้นขณะที่แป้งอยู่ในน้ำเย็นเม็ดแป้งจะดูดซึมน้ำและพองตัวได้เล็กน้อย แต่เมื่อให้ความร้อนกับสารละลายน้ำแป้ง พันธะไฮโดรเจนจะคลายตัวลง เม็ดแป้งจะดูดน้ำและพองตัว ส่วนผสมของน้ำแป้งจะมีความหนืดมากขึ้นและใสขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของน้ำอิสระที่เหลื่ออยู่รอบ ๆ เม็ดแป้งเหลือน้อยลงเม็ดแป้งเคลื่อนไหวได้ยากขึ้นทำให้เกิดความหนืด ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า การเกิดเจลลาทีไนเซชัน (Gelatinization) ซึ่งปรากฏการณ์นี้จะทำให้แป้งสามารถไหลและขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้

พฤติกรรมความหนืด (รูปที่ 2.5) เป็นสมบัติเฉพาะตัวและแตกต่างกันไปตามชนิดและสายพันธุ์ของแป้ง [8] เมื่อเม็ดแป้งซึ่งแขวนลอยในน้ำได้รับความร้อนจนถึงระดับหนึ่งจะพองตัวได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นเร็วมาก อุณหภูมิที่ความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ความหนืดจนถึงความหนืดสูงสุด (peak viscosity) จากนั้นอาจลดลงหรือคงที่ขึ้นกับชนิดของแป้ง [40] (รูปที่ 2.5) การที่แป้งมีความหนืดสูงสุดเนื่องจากเมื่อเม็ดแป้งมีการพองตัวมากขึ้น และมีชิ้นส่วนของเม็ดแป้ง และหรือโมเลกุลของอะไมโลสและอะไมโลเพคตินบางส่วนที่แตกสลายออกมาอยู่ในสารละลาย เมื่อส่วนที่แตกสลายและละลายออกมามีมากกว่าการพองตัวที่เพิ่มความหนืดจะเริ่มลดลง ดังนั้นค่าความหนืดของน้ำแป้งสุกจะเป็นผลมาจากการพองตัวของเม็ดแป้ง และการแตกหักของเม็ดแป้งร่วมกับการละลายออกมาของโมเลกุลแป้ง

การคืนตัว (Retrogradation) หรือปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อน้ำแป้งสุกซึ่งร้อนมีอุณหภูมิลดต่ำลงขณะที่อุณหภูมิลดลง โมเลกุลอิสระของอะไมโลสซึ่งอยู่ใกล้กันจะเคลื่อนที่เข้ามาใกล้กันและจับตัวกันด้วยพันธะไฮโดรเจน ทำให้เกิดสภาพการจัดเรียงตัวของโมเลกุลขึ้นใหม่ โดยเปลี่ยนจากลักษณะการกระจายตัวของโมเลกุลมาเป็นส่วนที่เป็นผลึก แป้งแต่ละชนิดมีอัตราการคืนตัวต่างกัน [8] โดยทั่วไป

แป้งจากราก หัว เช่นแป้งมันสำปะหลังนั้นมียัตราการคืนตัวช้ากว่าแป้งจากธัญพืช ทั้งนี้เป็นเพราะแป้งจากราก/หัว เมื่อได้รับความร้อนจะพองตัวมากและเร็ว และเม็ดแป้งแตกง่าย ทำให้โมเลกุลแป้งทั้งหมดกระจายอยู่ทั่วไปในน้ำแป้ง ยากที่โมเลกุลอะไมโลสจะมาจัดเรียงตัวกันได้ใหม่ แต่แป้งจากธัญพืช เมื่อได้รับความร้อนจะพองตัวน้อยกว่า เม็ดแป้งแตกน้อย โมเลกุลที่คลายตัวยังอยู่ใกล้ชิดกันจึงเคลื่อนที่จับกันใหม่ได้ง่าย ซึ่งอาจจับตัวกันระหว่างเม็ดแป้งที่พองตัวซึ่งอยู่ใกล้กัน หรือระหว่างชิ้นส่วนของเม็ดแป้งหรือโมเลกุลอะไมโลสอิสระที่หลุดออกมา แป้งชนิดที่มีอะไมโลเพคตินอยู่ในปริมาณมากให้อัตราการคืนตัวของน้ำแป้งสูงช้าลง เนื่องจากโมเลกุลของอะไมโลเพคตินมีกิ่งก้านสาขาทำให้เกาะเกาะ ยากที่โมเลกุลจะเคลื่อนที่เข้ามาจับกันใหม่ได้และระหว่างเคลื่อนที่เข้ามาจับกันจะสามารถเก็บกักน้ำไว้ได้ ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น และในที่สุดเกิดลักษณะเจลที่อ่อนนุ่ม ซึ่งเป็นลักษณะของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ผ่านกระบวนการผลิต



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงความหนืดของแป้งเมื่อให้ความร้อน [8]

### 2.2.1 แป้งมันสำปะหลัง

แป้งมันสำปะหลังจัดเป็นแป้งที่มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากองค์ประกอบในหัวมันสำปะหลังประกอบด้วยแป้งมากกว่า ร้อยละ 90 โดยน้ำหนักมีโปรตีน และไขมันในปริมาณที่น้อยกว่าแป้งจากพืชหลายชนิด [8] ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการที่แป้งมีความบริสุทธิ์สูงจะมีประโยชน์สำหรับการนำไปใช้งานอุตสาหกรรม เนื่องจากจะทำให้ง่ายต่อการสกัดและลดต้นทุนของกระบวนการกำจัดโปรตีนและไขมัน นอกจากนี้ยังเอื้อต่อการเก็บรักษาและการนำไปใช้ประโยชน์ด้วย สมบัติของแป้งมันสำปะหลัง แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบและสมบัติของแป้งมันสำปะหลัง [33]

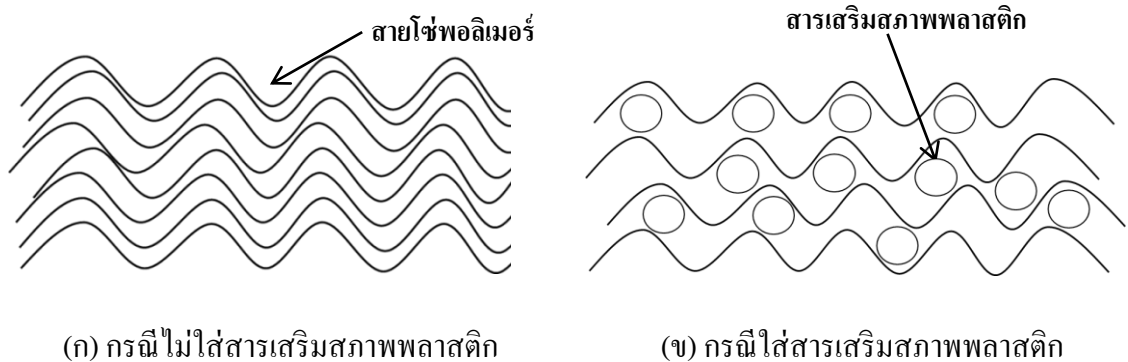
การทดสอบ	ปริมาณและสมบัติ
ขนาดเม็ดแป้ง(ไมครอน)	4-35
ขนาดเม็ดแป้งเฉลี่ย(ไมครอน)	20
ไขมัน (ร้อยละ)	0.1
โปรตีน (ร้อยละ)	0.10
อะมิโลเพคติน (ร้อยละ)	80
อุณหภูมิเริ่มต้นที่ทำให้เกิดเจลลาทีไนซ์ (°C)	65-70
ค่าความหนืดสูงสุด	1000
กำลังการพองตัว ที่ 95 °C	71
ความหนืดของน้ำแป้ง	สูง
ความใสของน้ำแป้งและฟิล์ม	ใส
อัตราการคืนตัว	ต่ำ

### 2.2.2 แป้งเทอร์โมพลาสติก (TPS)

โดยทั่วไปแล้วแป้งปกติที่ปราศจากการดัดแปลงจะไม่สามารถขึ้นรูปให้เป็นผลิตภัณฑ์ได้เหมือนกับเทอร์โมพลาสติกทั่วไปเนื่องจากแป้งจะไม่เกิดการไหลเมื่อได้รับความร้อน ดังนั้นในการนำไปใช้งานมักจะมีการเติมสารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticizer) ลงไปและใช้กระบวนการผลิตภายใต้อุณหภูมิ 90-180 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งให้ที่แรงเฉือนเพียงพอที่จะทำให้แป้งสามารถหลอมและไหลได้ [35] ซึ่งเรียกแป้งที่ได้จากกระบวนการนี้ว่าแป้งเทอร์โมพลาสติก ทั้งนี้สารเสริมสภาพพลาสติกที่นิยมใช้สำหรับแป้ง ได้แก่ น้ำ แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากน้ำระเหยได้ง่ายทำให้พลาสติกที่ได้มีลักษณะเปราะ จึงนิยมใช้กลีเซอรอลมากกว่า โดยปริมาณกลีเซอรอลที่นิยมใช้อยู่ในต้องมากกว่า ร้อยละ 15-30 โดยน้ำหนักจึงจะสามารถทำให้แป้งเป็น TPS ได้ [36]

### 2.3 สารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticizers)

สารเสริมสภาพพลาสติก หมายถึงสารที่ทำหน้าที่ช่วยเพิ่มความสามารถในการไหลแบบพลาสติก เป็นการไหลที่ต้องอาศัยความเค้นหรือแรงน้อยที่สุดขนาดหนึ่งมากระทำต่อวัสดุนั้น [37] โดยทั่วไปแล้ว สารเคมีที่ใช้เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกนั้นควรเป็นของเหลวและ/หรือของแข็งที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ น้ำหนักโมเลกุลอย่างต่ำประมาณ 300 และควรมีค่าพารามิเตอร์การละลายใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ที่จะผสม รวมทั้งไม่ควรที่จะเกิดการตกผลึกในช่วงอุณหภูมิการใช้งาน [37] ซึ่งผลจากการใช้สารเสริมสภาพพลาสติกจะทำให้พอลิเมอร์ที่แต่เดิมมีลักษณะแข็งเปราะเปลี่ยนเป็นอ่อนตัวและมีความยืดหยุ่นตัวมากขึ้น โดยสารเสริมสภาพพลาสติกจะไปลดแรงระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์และเพิ่มปริมาตรอิสระ (Free volume) (รูปที่ 2.6) ส่งผลทำให้ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature,  $T_g$ ) ของพอลิเมอร์ลดลง [37]



รูปที่ 2.6 ลักษณะการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ ทั้งกรณีที่ไม่ใส่สารเสริมสภาพพลาสติก (ก) และใส่สารเสริมสภาพพลาสติก (ข)

โดยสารเสริมสภาพพลาสติกที่ดีควรมีสมบัติที่สำคัญคือ สามารถผสมเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ในระดับโมเลกุลทั้งในระหว่างการผสมและหลังการขึ้นรูป และสามารถกระจายตัวในพอลิเมอร์ได้อย่างสม่ำเสมอ เกิดเป็นสารผสมที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous) ผลของการทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกจะทำให้ค่ามอดูลัสหรือค่า  $T_g$  ของพอลิเมอร์ลดลง อย่างไรก็ตามสารเสริมสภาพพลาสติกเกิดการสลายตัวหรือแพร่หลุดออกจากเนื้อพอลิเมอร์ จะทำให้พอลิเมอร์มีความอ่อนตัวลดลง [38] นอกจากนี้สารเสริมสภาพพลาสติก สามารถแบ่งเป็น 2 ประเภทตามความยาวของโมเลกุล คือ สารเสริมสภาพพลาสติกแบบโมเลกุลเล็กและสารเสริมสภาพพลาสติกแบบพอลิเมอร์ [39]

ตัวอย่างของสารเสริมสภาพพลาสติกแบบโมเลกุลเล็ก (Monomeric plasticizers) ได้แก่

- **สารกลุ่มพทาเลตเอสเทอร์** เป็นกลุ่มที่ใช้งานมากที่สุด สำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ ซึ่งสารดังกล่าวเป็นสารประกอบอะโรมาติกที่มีหมู่คาร์บอกซิเลต 2 หมู่ มีลักษณะเป็นของเหลวมีจุดเดือดสูงและความดันไอต่ำ เป็นสารที่เสถียรและละลายในไขมันได้ดี ตัวอย่างเช่นเช่น ไดเมทิลพทาเลต (dimethyl phthalate, DMP) ไดเอทิลพทาเลต (diethyl phthalate, DEP) [39]
- **กลุ่มอดิเพต (adipates) และอะซีเลต (azelates)** เช่น ไดทูเอทิลเฮกซิลอดิเพต (di-2-ethylhexyl adipate, DOA), ไดไอโซเดซิลอดิเพต (diisodecyl adipate, DIDA) สังเคราะห์จากกรดอะดิพิค หรือกรดอะซีเลอิกกับแอลกอฮอล์ รวมไปถึงสารกลุ่มอะซีเลต เช่น ไดทูเอทิลเฮกซิลอะซีเลต (di-2-ethylhexyl azelate, DOZ), ไดไอโซออกทิลอะซีเลต (diisooctyl azelate, DIOZ) ซึ่งเป็นสารที่องค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกาอนุญาตให้ใช้ในผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอาหาร [39]
- **กลุ่มฟอสเฟต** ได้แก่ ออกทิลไดเฟนิลฟอสเฟต (octyl diphenyl phosphate) โดยเป็นสารชนิดเดียวเท่านั้นที่องค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกา อนุญาตให้ใช้ในผลิตภัณฑ์สำหรับบรรจุอาหารสำหรับกลุ่มนี้ [39]

ตัวอย่างของสารเสริมสภาพพลาสติกแบบพอลิเมอร์ (Polymeric plasticizers) เช่น พรอพิลีนไกลคอล (Propylene glycol) ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดไดเบสิก (dibasic acid) เช่น กรดอะดิพิค หรือกรดอะซีเลอิกกับไกลคอล (glycol) จะได้สารเสริมสภาพพลาสติกที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 20 เท่าของสารเสริมสภาพพลาสติกชนิดโมเลกุลเล็ก และจะมีโอกาสหลุดจากพลาสติกได้น้อยกว่าที่อุณหภูมิสูง ๆ นอกจากนั้นสารประเภทดังกล่าวยังทนต่อการละลายของน้ำมันและตัวทำละลาย ส่วนราคาของสารเสริมพลาสติกชนิดนี้นั้นจะสูงกว่าพวกรพทาเลตเอสเทอร์ประมาณ 1.5-2 เท่า [39]

## 2.4 สารประกอบเปอร์ออกไซด์ (Peroxide Compounds)

สารประกอบเปอร์ออกไซด์เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนสองอะตอมติดกันหรือเรียกว่าหมู่เปอร์ออกไซด์ (-O-O-) ซึ่งสารดังกล่าวมีความไวต่อการแตกตัวด้วยความร้อนผ่านพันธะดังกล่าว (ดังตัวอย่างในสมการที่ 2.1 และ 2.2) จึงนิยมนำมาใช้เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ นอกจากนั้นสารประกอบเปอร์ออกไซด์ยังสามารถใช้ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมโยง (Crosslinking agent) ระหว่างโมเลกุลของยางส่งผลให้เกิดเป็นโครงสร้างแบบร่างแห (Crosslink) ทำให้ยางเกิดการคงรูปและมีสมบัติด้านความร้อนและเชิงกลที่ดี (สมการ ที่ 2.3) สำหรับตัวอย่างของสารประกอบเปอร์ออกไซด์ที่นิยมใช้กับพอลิเอสเทอร์กลุ่มซัคซิเนตได้แก่ ไดคลิวมีลเปอร์ออกไซด์ (DCP) ซึ่งสาร



ความสำคัญในการจัดเก็บ การควบคุมอุณหภูมิให้เหมาะสมเพื่อป้องกันการสลายตัวสารเคมีโดยต้องเก็บให้ห่างจากความร้อนทุกรูปแบบ เช่น ท่อ ใอน้ำ แสงแดด หม้อน้ำ เพลวไฟ เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของสารประกอบเปอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆ [40]

สารเปอร์ออกไซด์	อุณหภูมิที่แตกตัว (°C)
Dibenzoyl peroxide	40-90
Di-t-butyl peroxide	80-150
Azo-bisisobutyronitrile (AIBN)	20-100
Hydrogen peroxide	30-80
Cumene hydroperoxide	50-100

## 2.5 พอลิเมอร์ผสม (Polymer blends)

พอลิเมอร์ผสม หมายถึงวัสดุที่เกิดจากการผสมของพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปเพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่ให้สมบัติที่ต่างจากเดิมเพื่อตอบสนองต่อเงื่อนไขของการใช้งาน [41]

ความสามารถในการผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ (Miscibility of polymer blend) พิจารณาได้ตามหลักของอุณหพลศาสตร์ที่ประกอบด้วยความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปีและเอนทัลปีของการผสม ซึ่งนำไปสู่ค่าพลังงานอิสระของการผสม ดังสมการที่ 2.4 [42]

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{สมการที่ 2.4}$$

โดยที่  $\Delta G_m$  คือ การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของการผสม (gibbs free energy of mixing)

$\Delta H_m$  คือ การเปลี่ยนแปลงความร้อนของการผสม

$\Delta S_m$  คือ การเปลี่ยนแปลงความไม่เป็นระเบียบของสายโซ่พอลิเมอร์ในการผสม

(entropy of mixing)

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature)

ในการที่พอลิเมอร์ผสมจะผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้นั้น ค่า  $\Delta G_m$  จะต้องเป็นค่าลบ ซึ่งค่า  $\Delta G_m$  จะสัมพันธ์กับสัดส่วนของพอลิเมอร์ผสม (Volume fraction,  $\phi$ ) ดังสมการ 2.5 [42]

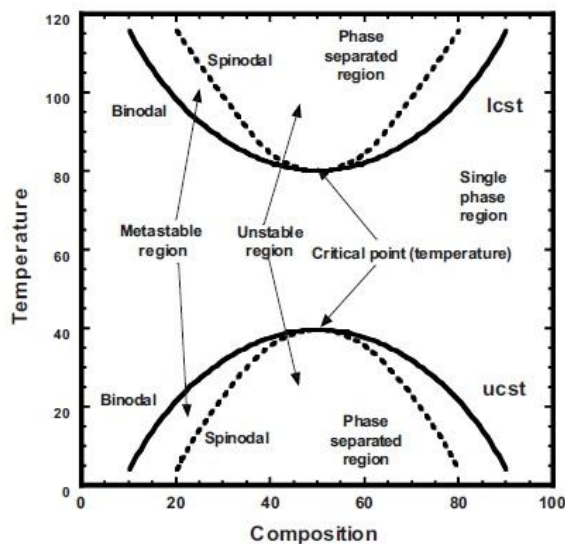
$$[(\partial^2 \Delta G_m) / (\partial \phi_2^2)]_{P,T} > 0 \tag{สมการที่ 2.5}$$

โดยทั่วไปสำหรับการผสมพอลิเมอร์ซึ่งมีสายโซ่โมเลกุลที่ยาวมาก ดังนั้นค่าการเปลี่ยนแปลงความไม่เป็นระเบียบของสายโซ่พอลิเมอร์ในการผสม ( $\Delta S_m$ ) ดังนั้น ( $\Delta S_m$ ) จะเป็นศูนย์ ดังนั้นความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ผสม จึงขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงพลังงานของระบบหรือค่า  $\Delta G_m$  นี้จะสัมพันธ์กับค่าพารามิเตอร์ในการละลายของพอลิเมอร์ (Solubility parameter,  $\delta$ ) ดังสมการที่ 2.6[42]

$$\Delta H_m = V (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \tag{สมการที่ 2.6}$$

โดย  $V$  คือ Molar volume ของการผสม  
 $\phi_1, \phi_2$  คือ สัดส่วนของพอลิเมอร์ชนิดที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

จากสมการที่ 2.6 จะเห็นได้ว่าถ้าในกรณีที่พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันนั้นมีค่า  $\delta$  ที่ใกล้เคียงกันก็จะทำให้ค่า  $\Delta H_m$  มีค่าเป็นลบได้ซึ่งจะทำให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน โดยทั่วไปโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมจะขึ้นอยู่กับสัดส่วนของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมาผสมและอุณหภูมิในการผสม ในกรณีการเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยวิธีการให้ความร้อน มักจะพิจารณาถึงโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมได้จากเฟสไดอะแกรมดังรูป 2.8



รูปที่ 2.8 เฟสไดอะแกรมของพอลิเมอร์ผสม [43]

จากรูปที่ 2.8 เมื่อทำการผสมพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเส้น Lower Critical solution temperature (LCST) และสูงกว่าเส้น Upper Critical solution temperature (UCST) พอลิเมอร์ผสมที่ได้จะมีเฟส

เดี่ยวทุกสัดส่วนของการผสม ซึ่งส่วนมากเฟสไดอะแกรมของพอลิเมอร์ผสมจะเป็นแบบ LCST [42] ซึ่งถ้าทำการผสมพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเส้น LCST จะได้พอลิเมอร์ผสมที่มีเฟสเดียว แต่ถ้าทำการผสมที่อุณหภูมิสูงกว่า LCST จะเกิดการแยกเฟสของพอลิเมอร์ผสม

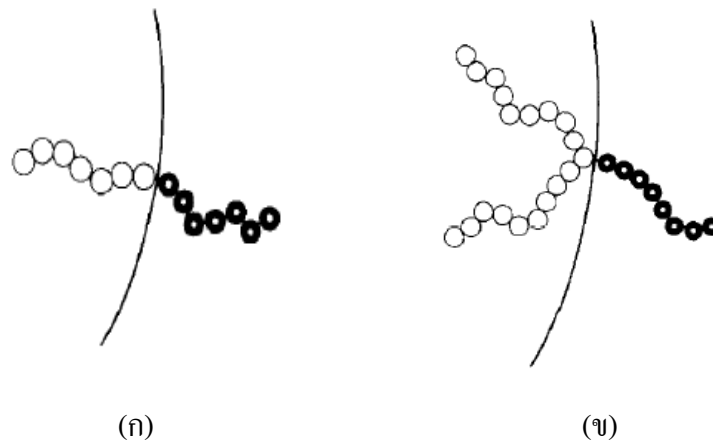
พอลิเมอร์ผสมสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทหลักๆ คือ พอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันเป็นเนื้อเดียวระดับโมเลกุล (Miscible blends) และประเภทที่สองคือ พอลิเมอร์ผสมที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและมีการแยกเฟส (Immiscible blends) พอลิเมอร์ผสมกลุ่มที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ยังสามารถแบ่งออกได้อีกเป็น 2 ประเภทคือ พอลิเมอร์ผสมที่เข้ากันได้ (Compatible blends) ซึ่งจะมีการยึดเกาะระหว่างเฟสที่ดีและมีสมบัติเชิงกลที่แข็งแรงอีกประเภทหนึ่งคือพอลิเมอร์ผสมที่ไม่เข้ากัน (Incompatible blends) ซึ่งพอลิเมอร์ผสมประเภทหลังนี้สามารถปรับปรุงให้มีสมบัติและการใช้งานที่ดีและมีสมบัติเชิงกลที่แข็งแรงโดยการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (Compatibilizers) เพื่อให้มีการยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น [41]

### 2.5.1 สารเสริมสภาพเข้ากันได้ (Compatibilizers)

สารเสริมสภาพเข้ากันได้ หมายถึง สารที่เติมลงไปในพอลิเมอร์ผสมเพื่อลดแรงตึงผิวระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดลง ช่วยทำให้พอลิเมอร์ผสมมีวัฏภาคการกระจาย (Disperse phase) ที่มีขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดีในพอลิเมอร์หลักและทำให้สมบัติเชิงกล เช่น การทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น [41] ทั้งนี้ประเภทสารเสริมสภาพเข้ากันได้นี้มีรายละเอียดดังนี้

#### 1. การเติมพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกหรือแบบกราฟ

พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกจะมีส่วนประกอบของกลุ่มของโมโนเมอร์ A และ B ที่เรียงสลับกันเป็นกลุ่ม และพอลิเมอร์ร่วมแบบกราฟจะมีส่วนประกอบสองส่วน คือ ส่วนที่เป็นโซ่หลักและส่วนที่เป็นโซ่กิ่ง โดยสารเสริมสภาพเข้ากันได้แบบบล็อกหรือกราฟจะอยู่บริเวณรอยต่อระหว่างพอลิเมอร์ช่วยเพิ่มแรงยึดเหนี่ยวระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองเฟสและป้องกันการเกาะเป็นกลุ่มก้อนของเฟสรอง[40] (รูปที่ 2.9)



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของสารเสริมสภาพเข้ากันได้ที่อยู่ระหว่างเฟสของพอลิเมอร์

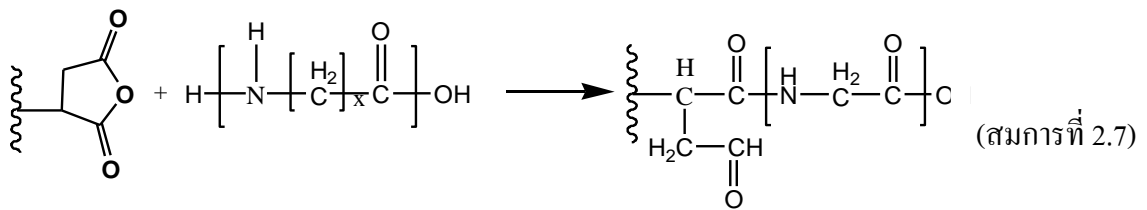
(ก) พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก (ข) พอลิเมอร์ร่วมแบบกราฟ [41]

สารเสริมสภาพเข้ากันได้ในกลุ่มนี้มีหลายประเภทเมื่อแบ่งตามโครงสร้างทางเคมี ได้แก่

- สารเสริมสภาพเข้ากันได้พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกหรือกราฟที่มีโครงสร้างเหมือนกับพอลิเมอร์ที่จะนำมาผสมทั้งสองเฟส เช่น พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนและพอลิสไตรีน สารเสริมสภาพเข้ากันได้ที่ใช้ได้แก่ พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกสไตรีนบิวตะไดอินสไตรีน(SBS) [44]
- สารเสริมสภาพเข้ากันได้พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกหรือกราฟที่มีโครงสร้างบางส่วนเหมือนกับพอลิเมอร์ชนิดใดชนิดหนึ่งในพอลิเมอร์ผสม เช่น พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนเทอร์พทาเลตกับพอลิสไตรีนจะใช้สารเสริมสภาพเข้ากันได้ชนิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกพอลิสไตรีนพอลิคาร์โพรแลคโตน (PS-*b*-PCL) [42]หรือการใช้สารเสริมสภาพเข้ากันได้ชนิดพอลิเมอร์ร่วมแบบกราฟ พอลิเอทิลีนกราฟท์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PE-*g*-MA) ที่ใช้เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ในระบบพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนและเป็งเทอร์โมพลาสติก [45]
- สารเสริมสภาพเข้ากันได้ร่วมแบบบล็อกหรือกราฟที่มีโครงสร้างไม่เหมือนกับพอลิเมอร์ที่นำมาทำเป็นพอลิเมอร์ผสม เช่น การใช้พอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกพอลิสไตรีนพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PS-*b*-PMMA) ในพอลิเมอร์ผสมระหว่างสไตรีนอะคริโลไนไตรล์พอลิเมอร์ (SAN) และ พอลิฟีนีลีนออกไซด์ (PPO) [42]

นอกจากนี้สารเสริมสภาพเข้ากันได้ชนิดพอลิเมอร์ร่วมสามารถแบ่งเป็นประเภทที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์และไม่เกิดกับพอลิเมอร์ได้อีก สำหรับชนิดที่เกิดปฏิกิริยา (Reactive Compatibilizer) เช่นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ชนิด พอลิพรอพิลีนกราฟท์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (PP-*g*-MA) ที่เติมลงในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิพรอพิลีนและพอลิเอไมด์ที่มีหมู่ปลายสายโซ่เป็น

หมู่เอมีนที่จะเกิดปฏิกิริยากับหมู่แอนไฮโดรด์ที่อยู่บนสายโซ่พอลิพรอพิลีน [47] ดังสมการที่ 2.7 ข้อดีของสารเสริมสภาพชนิดนี้คือสามารถเติมลงไปเป็นปริมาณน้อยแต่ให้ประสิทธิภาพที่ดีแต่มีข้อด้อยคืออาจจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงหรือได้ผลิตภัณฑ์พลอยได้ สำหรับชนิดที่ไม่เกิดปฏิกิริยา (Non-reactive compatibilizer) จะใช้สารเสริมสภาพในปริมาณที่มากกว่าชนิดที่เกิดปฏิกิริยาคือร้อยละ 3-10 โดยน้ำหนักของเฟสรองขึ้นกับระบบพอลิเมอร์ผสม [42] ประสิทธิภาพของชนิดไม่เกิดปฏิกิริยานี้ขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุลและสัดส่วนที่ใช้ [42]



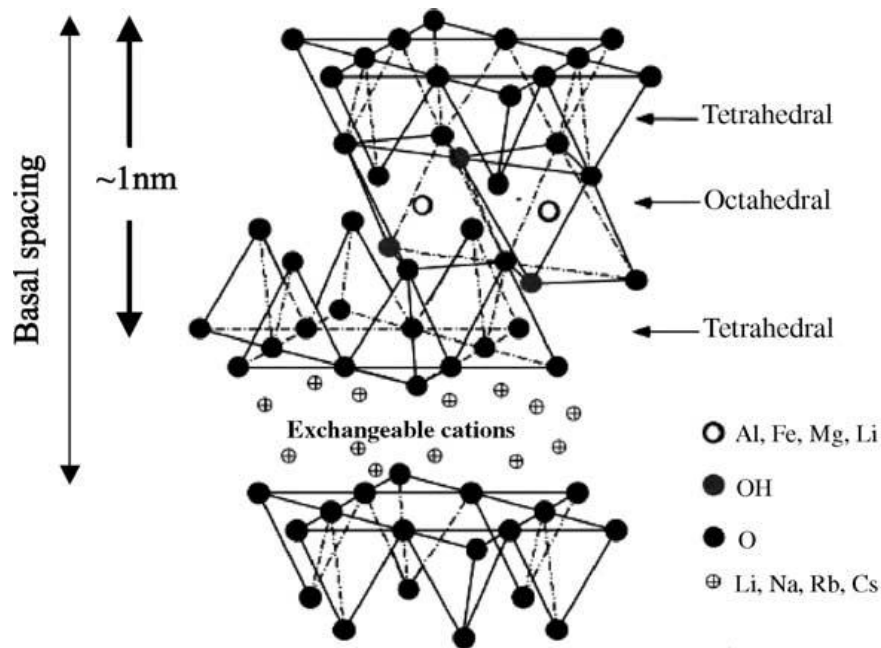
## 2. การผสมผ่านปฏิกิริยาเคมี (Reactive blending)

การผสมผ่านปฏิกิริยาเคมี เป็นอีกหนึ่งวิธีที่ใช้ในการผสมพอลิเมอร์ผสมให้เข้ากันได้ และมีจุดเด่นไม่จำเป็นต้องเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ เช่นการผสมพอลิบิวทิลีนเทอพทาเลต (PBT) กับพอลิฟีนิลีนออกไซด์ (PPO) จะเกิดสารเสริมสภาพพลาสติกชนิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อกพอลิฟีนิลีนออกไซด์พอลิบิวทิลีนเทอพทาเลต (PPO-b-PBT) ขึ้นระหว่างเฟสทั้งสองของพอลิเมอร์ขณะทำการผสมและให้ความร้อน โดยพอลิเมอร์ร่วมที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวกลางเชื่อมระหว่างเฟสของ พอลิฟีนิลีนออกไซด์และพอลิบิวทิลีนเทอพทาเลต [48] หรือจะเป็นการเกิดพอลิเมอร์ร่วมแบบบล็อก พอลิฟีนิลีนออกไซด์พอลิเอไมด์ขึ้นเมื่อทำการผสมพอลิฟีนิลีนออกไซด์กับพอลิเอไมด์โดยที่หมู่แอนไฮโดรด์ของพอลิฟีนิลีน ออกไซด์ที่ปลายสายโซ่จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่เอมีนที่อยู่ปลายสายโซ่ของพอลิเอไมด์ [43] เป็นต้น โดยกระบวนการผสมที่นิยมใช้ประกอบด้วย การผสมแบบปิด (internal mixer) การอัดรีดแบบสกรูเดี่ยว (single-screw extruder) และการอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-screw extruder) เพราะกระบวนการดังกล่าวสามารถควบคุมอุณหภูมิและเวลาในการผสมได้ดี

## 2.6 เลเยอร์ซิลิเกตเคลย์ (Layered silicate clay)

เลเยอร์ซิลิเกตเคลย์ (Layered silicate clay) หรือซิลิเกตชนิด 2:1 phyllosilicates (รูป 2.10) เป็นนาโนเคลย์ชนิดหนึ่งที่ยุมนำมาผสมกับพอลิเมอร์เพื่อใช้ในการเสริมแรง [47] เนื่องมาจากการที่มีค่าอัตราส่วนความยาวต่อความหนา (Aspect ratio) สูงมากคืออยู่ในช่วงตั้งแต่ 1000 ขึ้นไป

โครงสร้างผลึกของเลเยอร์ซิลิเกตประกอบด้วยชั้นเตตระฮีดรอล (tetrahedral) ของอะตอมซิลิกอน 2 ชั้นต่อกับปลายของชั้นออกตะฮีดรอล (octahedral) ของอะตอมอะลูมิเนียม ที่มีความหนาของชั้นประมาณ 1 นาโนเมตร และความยาวประมาณ 30 นาโนเมตร ทั้งนี้ทั้งนั้นขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะของเลเยอร์ซิลิเกต การแทนที่กันภายในชั้นของเลเยอร์ซิลิเกตเคลย์ ของประจุบวกเช่น  $Al^{3+}$  ถูกแทนที่โดย  $Mg^{+2}$  ก่อให้เกิดประจุลบขึ้นและการที่มีอัลคาไลน์เพื่อทำให้เกิดความสมดุลในระบบภายในดังรูปที่ 2.10 เลเยอร์ซิลิเกตเคลย์สามารถแบ่งตามสูตรโมเลกุล ความจุในการแลกเปลี่ยนประจุบวก (CEC) และขนาดของอนุภาคนาโนเคลย์ได้ 3 ชนิดตามตารางที่ 2.4



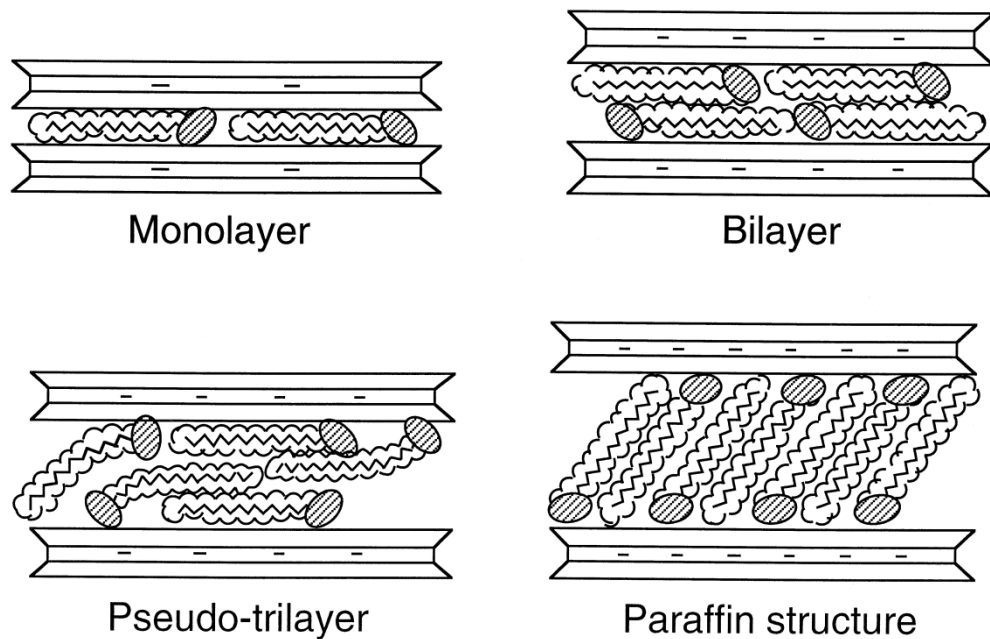
รูปที่ 2.10 โครงสร้างของ 2:1 phyllosilicates [49]

ตารางที่ 2.4 สูตรโมเลกุลและค่าการแลกเปลี่ยนไอออนของ 2:1 phyllosilicates [49]

ชนิดของ 2:1 phyllosilicates	สูตรโมเลกุล	ค่าการแลกเปลี่ยนไอออน (mequiv/100g)	ขนาดของนาโนเคลย์ (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

ข้อดีของเลเยอร์ซิลิเกต คือ สามารถนำไปผ่านการตัดแปลงพื้นผิวผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange reaction) กับสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ได้ [48] โดยเฉพาะเลเยอร์ซิลิเกตชนิด

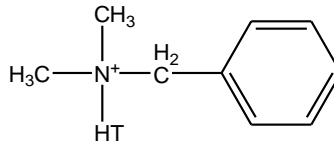
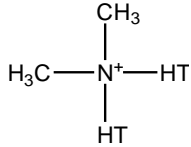
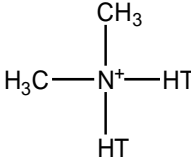
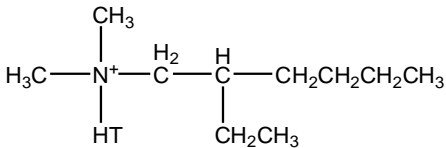
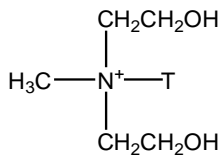
มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite, MMT) [48] จะถูกนิยมนำมาเตรียมเป็นออร์แกโนเคลย์โดยจะผ่านการแลกเปลี่ยนประจุบวกกับสารอื่น อาทิ อัลคิลแอมโมเนียม (Alkylammonium) หรือ อัลคิลฟอสโฟเนียม (Alkylphosphonium) [48] ทั้งนี้เนื่องจากเคลย์ชนิด MMT ดังกล่าว มีค่า Cation exchange capacity สูงมีสมบัติการดูดซับและมีพื้นที่ผิวมาก [48] โดยประจุบวกที่กล่าวถึงข้างต้นจะเกิดการจัดเรียงตัวในโครงสร้างเคลย์ได้หลากหลายแบบดังรูปที่ 2.11



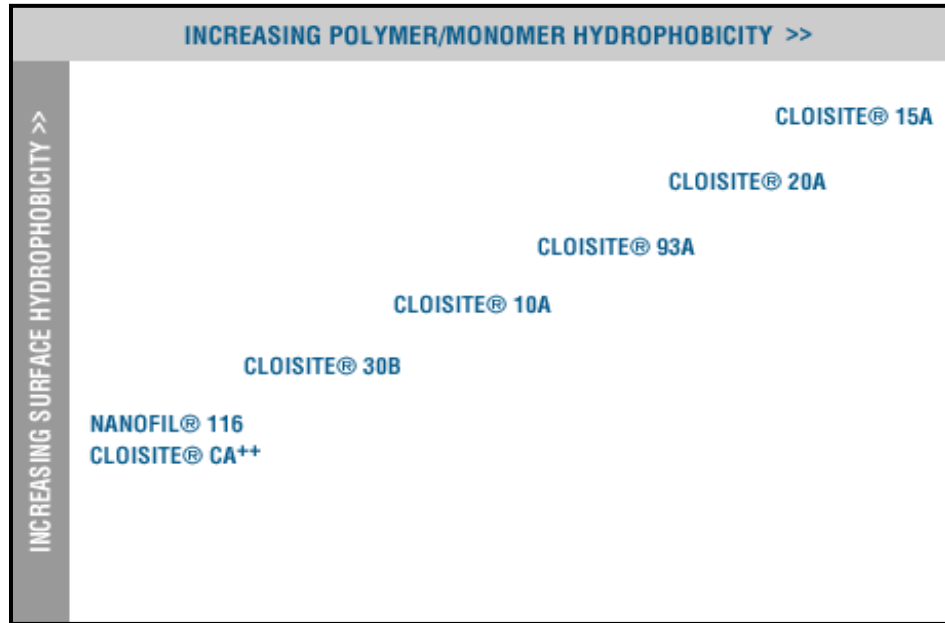
รูปที่ 2.11 โครงสร้างเคลย์ที่มีหมู่อัลคิลแอมโมเนียมแคทไอออนจัดเรียงตัวต่างๆกัน [50]

โดยออร์แกนิกแคทไอออนที่ใช้ในการดัดแปลง MMT จะไปปรับปรุงพื้นที่ผิวของนาโนเคลย์ให้มีโอกาสสัมผัสกับโมเลกุลของพอลิเมอร์มากขึ้น เนื่องมาจากการที่ปลายสายโซ่ของสารเหล่านี้เป็นประจุบวกจึงสามารถที่จะเพิ่มพื้นที่ระหว่างชั้นของนาโนเคลย์ให้มากขึ้น โอกาสที่โมเลกุลของพอลิเมอร์จะสามารถแพร่ผ่านเข้ามาอยู่ระหว่างชั้นเคลย์ได้มากขึ้น และนอกจากนั้นการที่มีหมู่อัลคิลแอมโมเนียมแคทไอออนมีหมู่ฟังก์ชันดังนั้นก็ยังสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่แพร่ผ่านเข้ามาหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวอาจเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโมเลกุลมอนอเมอร์ที่แพร่เข้ามาได้ และแคทไอออนเหล่านี้ยังสามารถทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ให้กับนาโนเคลย์ที่มีความชอบน้ำ (Hydrophilic) กับพอลิเมอร์ที่มีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) อีกด้วย การใช้สารแลกเปลี่ยนอัลคิลแอมโมเนียมแคทไอออนชนิดต่างกันจะทำให้สารนาโนเคลย์มีความชอบน้ำและไม่ชอบน้ำแตกต่างกันดังรูปที่ 2.12 ซึ่งจะเห็นได้ว่า Cloisite30B มีความชอบน้ำมากที่สุดในกลุ่มของการใช้สารแลกเปลี่ยน ทั้งนี้เนื่องมาจากสารแลกเปลี่ยนมีหมู่ไฮดรอกซิล และจากโครงสร้างดังกล่าว นาโนเคลย์ชนิดนี้จะสามารถเกิดอันตรกิริยากับพอลิเมอร์ที่มีความหมู่คาร์บอนิล เช่น พอลิเอสเทอร์ พอลิเอไมด์ [29]

ตารางที่ 2.5 ชนิดสมบัติของและโครงสร้างของนาโนเคลย์ [51]

ชื่อทางการค้า	โครงสร้างเคมีของไอออน ที่อยู่ระหว่างชั้นเคลย์	ความหนาแน่น (g/cc)
Cloisite® 10A		1.90
Cloisite® 15A		1.66
Cloisite® 20A		1.77
Cloisite® 25A		1.87
Cloisite® 30B		1.98

หมายเหตุ HT is Hydrogenated Tallow (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)



รูปที่ 2.12 ความเป็นขั้วของสารนาโนเคลย์แต่ละชนิด [52]

## 2.7 โครงสร้างพอลิเมอร์เลเยอร์ซิลิเกต

วัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์เลเยอร์ซิลิเกต (PLS) ได้รับความสนใจอย่างมากจากภาคอุตสาหกรรม เพราะวัสดุชนิดนี้จะมีค่ามอดูลัส [48-50] มีความแข็งแรงและมีความต้านทานต่อความร้อนสูง มีความสามารถในการขวางกั้นการซึมผ่านของแก๊สและมีอัตราการย่อยสลายทางธรรมชาติ โดยโครงสร้าง PLS มีความแตกต่างกัน 3 แบบคือ

### 2.7.1 โครงสร้างแบบดั้งเดิม (Conventional composite)

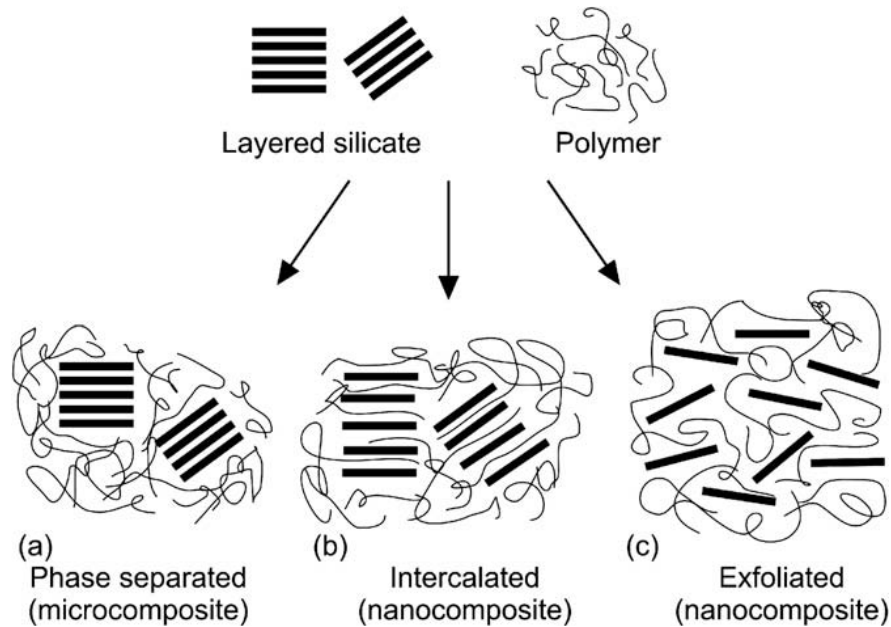
ในกรณีนี้ นาโนเคลย์แยกเฟสกับพอลิเมอร์ (รูปที่ 2.13) เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างนาโนเคลย์กับพอลิเมอร์ต่ำ ซึ่งส่งผลให้ PLS ชนิดนี้มีสมบัติทางกลที่ต่ำ นอกจากนั้นแล้วอนุภาคของนาโนเคลย์จะเกิดการเกาะกลุ่มกัน (Agglomeration) ซึ่งนำไปสู่การทำให้วัสดุมีค่าความแข็งแรงลดลง

### 2.7.2 โครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลต (Intercalated nanocomposite)

โครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบ PLS ในกรณีนี้สายโซ่พอลิเมอร์จะแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของนาโนเคลย์ โดยที่ชั้นของนาโนเคลย์จะไม่แยกออกจากกันแต่ชั้นของนาโนเคลย์จะอยู่ห่างกันมากขึ้น โดยมีระยะห่างแต่ละชั้นอยู่ที่ประมาณ 20–30 Å [54] (รูปที่ 2.13)

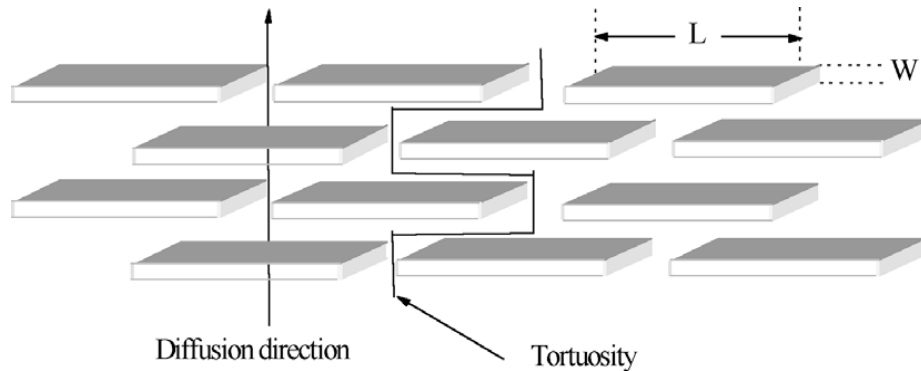
### 2.7.3 โครงสร้างแบบเอกโฟลิเอต (Exfoliated nanocomposite)

โครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบ PLS กรณีนี้ชั้นของนาโนเคลย์จะแยกออกจากกันกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ของพอลิเมอร์อย่างสม่ำเสมอ โดยมีระยะห่างของแต่ละชั้นอยู่ที่ประมาณ  $80-100 \text{ \AA}$  หรือมากกว่า [53] (รูปที่ 2.13)



รูปที่ 2.13 ภาพของชนิดนาโนคอมโพสิตแบบ intercalation และ exfoliation [53]

โดยปกติแล้วปริมาณการเกิดโครงสร้างแบบเอกโฟลิเอตใน PLS จะมีน้อยกว่าโครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลต [53] เนื่องมาจากการจะทำให้หน้าโนเคลย์ไปกระจายตัวอย่างสม่ำเสมออยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ซึ่งมีส่วนมากกว่าเป็นไปได้ยาก นอกจากนั้นสายโซ่พอลิเมอร์อาจเกิดการเกี่ยวพันกับนาโนเคลย์ ทำให้โอกาสที่วัสดุเชิงประกอบจะเกิดโครงสร้างการกระจายตัวแบบเอกโฟลิเอตแบบสมบูรณ์จึงเป็นไปได้ยาก โดยทั่วไปแล้วจะพบการเกิดโครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลตผสมควบคู่ไปกับเอกโฟลิเอต ซึ่งโครงสร้างการกระจายตัวแบบเอกโฟลิเอตส่งผลให้ PLS มีสมบัติการต้านทานการซึมผ่านของแก๊สและไอน้ำที่ดี [32] อันเนื่องมาจากโครงสร้างแบบเอกโฟลิเอตทำให้ PLS มีโครงสร้างแบบคดเคี้ยว (Tortuosity) (รูปที่ 2.14)



รูปที่ 2.14 ภาพของโครงสร้างที่คิดเคี้ยวของ PLS (Tortuosity) [32]

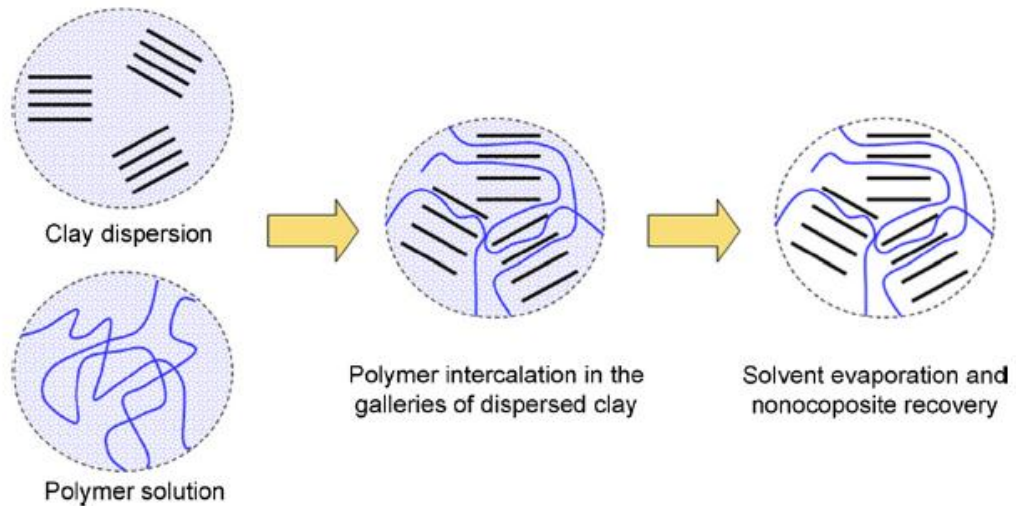
ซึ่งปัจจัยที่สำคัญที่ทำให้โครงสร้างของ PLS มีโครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลตหรือเอกโพลิเอต นั้นมีอยู่ 2 ประการหลักคือ

1. ความเหมาะสมของชนิดนาโนเคลย์และพอลิเมอร์ กล่าวคือจะต้องเลือกชนิดนาโนเคลย์ให้มีความเหมาะสมกับสภาพขั้วของพอลิเมอร์ชนิดที่ใช้เป็นเมทริกซ์เพื่อเอื้อให้สารแลกเปลี่ยนที่อยู่ระหว่างชั้นนาโนเคลย์เกิดอันตรกิริยากับหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่แทรกสอดเข้ามาอยู่ระหว่างชั้นของนาโนเคลย์ได้ นาโนเคลย์ที่ได้จากธรรมชาตินั้นมีสภาพมีขั้วสูง ดังนั้นสำหรับพอลิเมอร์ที่ขั้วต่ำ เช่น พอลิพรอพิลีน พอลิเอทิลีน มักจะผสมกับนาโนเคลย์ที่ดัดแปรด้วยไดเมทิลไดออกซิลแอมโมเนียม แอสไลด์ อาทิเช่น Cloisite 15A Cloisite 20A [53]

2. วิธีการผสมนาโนเคลย์กับพอลิเมอร์นำมาซึ่งความแตกต่างของโครงสร้างของ PLS ดังนี้

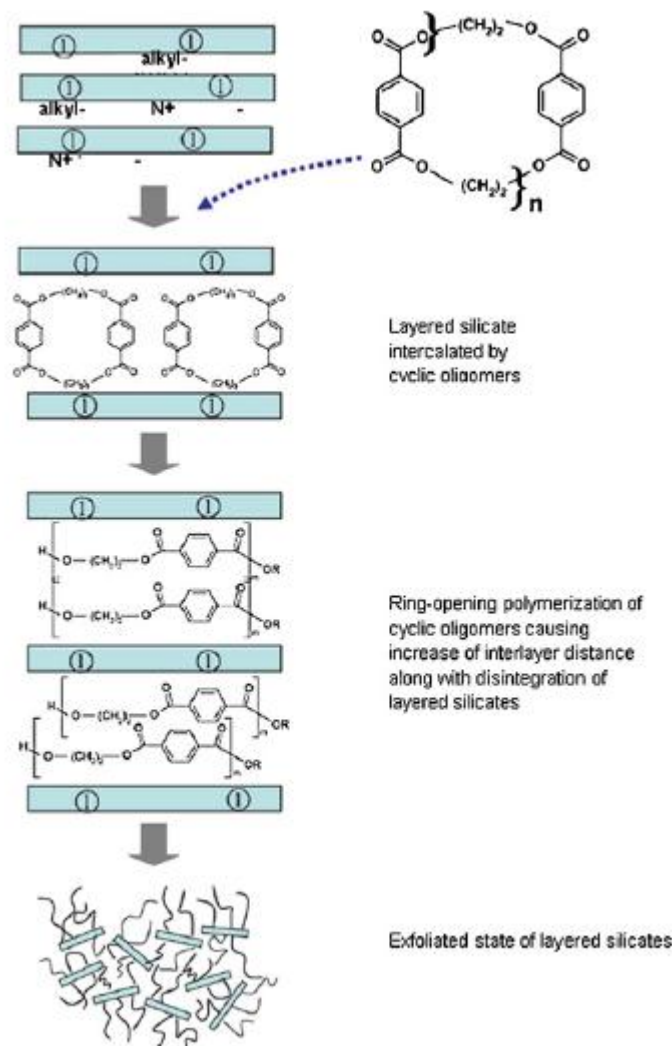
- การผสมผ่านการสังเคราะห์นาโนเคลย์ในระบบ (In situ template synthesis) นาโนเคลย์จะถูกสังเคราะห์ภายในพอลิเมอร์เมทริกซ์โดยใช้สารละลายที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์ร่วมของพอลิเมอร์และซิลิเกตเคลย์ ทำให้เกิดการกระจายตัวของเคลย์ขึ้น แต่มีวิธีการนี้มีข้อด้อยที่จะต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเกิดปฏิกิริยาอาจทำให้พอลิเมอร์เกิดการสลายตัวและจะเกิดการเกาะกลุ่มกันของผลึกนาโนเคลย์ที่เติบโตขึ้น ตัวอย่าง PLS ที่เตรียมโดยวิธีการนี้คือการสังเคราะห์เฮกโตไลต์ (Hectorite) จากสารละลายที่ประกอบด้วยซิลิกาเจล แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ลิเทียมฟลูออไรด์ภายในพอลิเมอร์ชนิดพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ [54]
- การทำให้เกิดโครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลตผ่านการใส่สารละลาย (Intercalation of polymer from solution) วิธีการนี้จะทำให้ชั้นของนาโนเคลย์ถูกแยกออกจากกันโดยใช้ตัวทำละลายที่พอลิเมอร์สามารถละลายได้ โดยนาโนเคลย์มีแรงระหว่างชั้นที่อ่อนทำให้ง่ายต่อการกระจายตัวในตัวทำละลายอย่างสม่ำเสมอ หลังจากนั้นนำนาโนเคลย์ที่บวมตัวในตัวทำละลายเดิมลง

ในสารละลายพอลิเมอร์ จากนั้นระเหยตัวทำละลายออก (รูปที่ 2.15) ข้อดีของวิธีการนี้คือทำให้ PLS เกิดโครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลตได้ง่ายแต่มีข้อด้อย ต้องใช้สารละลายในปริมาณมากทำให้สิ้นเปลืองวัตถุดิบและไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ตัวอย่าง PLS ที่เตรียมได้จากวิธีการนี้เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์กับนาโนเคลย์ธรรมชาติในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ และพอลิเอธิลีนออกไซด์กับนาโนเคลย์ธรรมชาติโดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลาย [48]



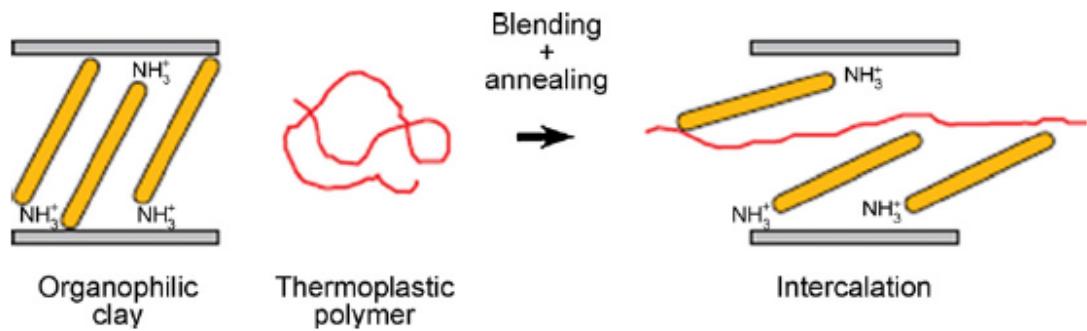
รูปที่ 2.15 การเตรียม PLS ด้วยวิธีใช้สารละลาย [48]

- การผสมผ่านปฏิกิริยาในระบบ (In situ intercalative polymerization) เป็นวิธีการที่ทำให้ PLS เกิดโครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลตหรือเอกโฟลิตโดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่ง นาโนเคลย์จะถูกทำให้บวมตัวในสารละลายมอนอเมอร์ จากนั้นสายโซ่มอนอเมอร์จะสามารถเคลื่อนที่เข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของนาโนเคลย์เมื่อให้ความร้อนหรือแสงจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นพอลิเมอร์ที่แทรกตัวอยู่ระหว่างชั้นของนาโนเคลย์ เช่น ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของโอลิโกเมอร์ระหว่างชั้นของนาโนเคลย์ธรรมชาติ (รูปที่ 2.16) [55]



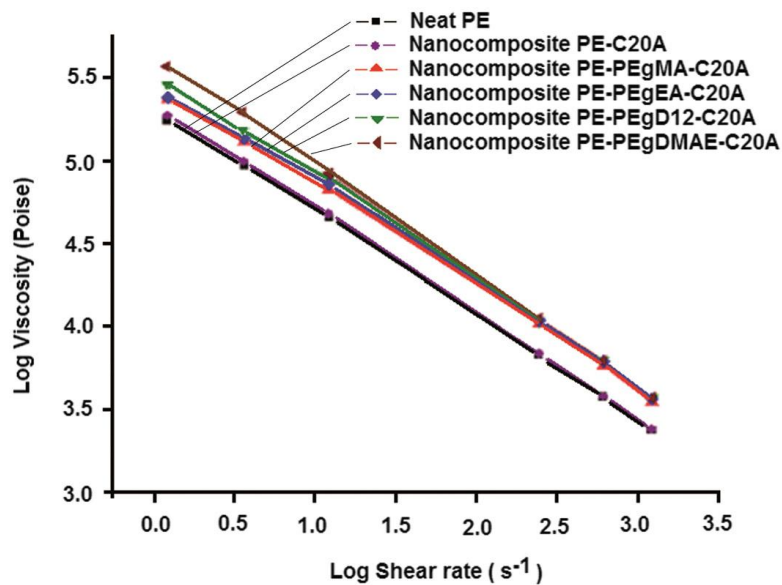
รูปที่ 2.16 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงที่ระหว่างชั้นของนาโนเคลย์ [55]

- การผสมโดยการหลอม (Melt intercalation) เป็นการผสมนาโนเคลย์กับพอลิเมอร์ที่อยู่ในสถานะหลอมเหลว (รูปที่ 2.17) โดยจะนาโนเคลย์มีความเข้ากันได้กับพอลิเมอร์แล้วพอลิเมอร์จะสามารถเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปอยู่ระหว่างชั้นของนาโนเคลย์และด้วยแรงเฉือนของเครื่องผสมที่ใช้มีค่าสูงจะทำให้ชั้นของเคลย์แยกจากกันได้ง่าย เกิดโครงสร้าง PLS เป็นแบบอินเตอร์คัลเลตและเอกโฟลิเอตได้ง่าย เครื่องผสมที่ใช้ในวิธีการนี้ เช่น เครื่องผสมแบบเกลียวหนอนคู่ (Extruder) เครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง (Two roll mill) เป็นต้น ซึ่งจุดเด่นของวิธีการนี้คือไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย แต่ข้อเสียคืออาจเกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์หรือนาโนเคลย์เพราะการผสมที่อุณหภูมิสูง ตัวอย่างของ PLS ที่ได้จากการเตรียมจากวิธีนี้ เช่น วัสดุเชิงประกอบพอลิเอไมด์กับนาโนเคลย์ธรรมชาติ [56] และ พอลิแลคติกแอซิดกับออร์แกโนเคลย์ C18-MMT เป็นต้น [57]



รูปที่ 2.17 การเตรียม PLS ด้วยวิธีการหลอมผสม [48]

นอกจากนั้นในการผสมพอลิเมอร์และสารนาโนเคลย์โดยวิธีการหลอม ความหนืดและเทคนิคเครื่องมือที่ใช้ผสมเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการกระจายตัวของของสารนาโนเคลย์ [58-59] ยกตัวอย่างเช่นในงานวิจัยของ Saul [58] ที่ศึกษาการกระจายตัวของนาโนเคลย์ชนิด Cloisite20A ในพอลิเอธิลีน พบว่าการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับสารนาโนเคลย์จะทำให้เกิดการกระจายตัวแบบเอกโพลิเอตขึ้นในวัสดุเชิงประกอบต่างจากการเติมนาโนเคลย์ลงใน PE เพียงอย่างเดียว ซึ่งผลที่เกิดขึ้นอธิบายได้ในด้านของความหนืดที่เปลี่ยนแปลงไปในระหว่างผสม เมื่อมีการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (รูปที่ 2.18) โดยสูตรที่มีการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้จะมีความหนืดมากกว่าสูตรที่ไม่เติม เนื่องจากการเกิดอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นทำให้ไปยับยั้งการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้ค่าความหนืดมีค่าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.18 ความหนืดของวัสดุเชิงประกอบที่มีการนาโนเคลย์เปรียบเทียบกับที่ไม่เติม [58]

## 2.8 สมบัติด้านการขวางกั้นแก๊สและไอน้ำของ PLS

พอลิเมอร์แต่ละชนิดนั้นมีสมบัติการขวางกั้นแก๊สและไอน้ำแตกต่างกันขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ [60] ยกตัวอย่างเช่น พอลิเอธิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) มีอัตราการซึมผ่านไอน้ำ (WVTR) อยู่ที่ 50 (g/m<sup>2</sup>.d) ซึ่งต่ำกว่าพอลิเมอร์เอสเทอร์ เช่น พอลิเอธิลีนเทอเรฟทาเลต (PET) หรือพอลิเอไมด์ (PA) ที่มีสภาพความเป็นขั้วมากกว่าและสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ แต่ในทางตรงข้ามจะมีอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (OTR) ที่สูงกว่าพอลิเอสเทอร์หรือพอลิเอไมด์ [20] โดยอัตราการซึมผ่านของไอน้ำและแก๊สชนิดต่างๆ ของพอลิเมอร์บางชนิดแสดงดังตารางที่ 2.17

เพื่อที่จะปรับปรุงการสมบัติด้านการขวางกั้นแก๊สและไอน้ำของพอลิเมอร์โดยการเติมอนุภาคบางอย่างลงไป [61] เพื่อนำบรรจุภัณฑ์ไปใช้ในงานที่เกี่ยวข้องกับอาหารและอุปกรณ์ต่างๆ จะต้องคำนึงถึงปัจจัยหลัก 3 ประการที่สำคัญคือ ปริมาณของอนุภาคที่เติมลงไปจะต้องเพียงพอและเหมาะสมเพื่อให้เกิดการจัดเรียงตัวให้ได้โครงสร้างที่มีความคดเคี้ยว (Tortuosity) ดังรูปที่ 2.12 รวมถึงขนาดของอนุภาคที่เติมลงไปในพอลิเมอร์เมทริกซ์

การซึมผ่านของแก๊สผ่านพอลิเมอร์เมทริกซ์อธิบายได้ด้วยกฎของ Fick's law (สมการที่ 2.8) ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้กับระบบวัสดุเชิงประกอบนาโนพอลิเมอร์ด้วยเช่นกัน [60]

$$J = DA (C_1 - C_2) / X$$

สมการที่ 2.8

เมื่อ  $J$  คือ อัตราการแพร่ผ่านเท่ากับจำนวนปริมาตรของแก๊สหรือมวลของแก๊สต่อหนึ่งหน่วยเวลา

$$(\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}))$$

$D$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านแก๊สในฟิล์ม (m<sup>2</sup>/s)

$A$  คือ พื้นที่ผิวของฟิล์ม (m)

$C_1$  คือ ความเข้มข้นขององค์ประกอบด้านนอกฟิล์ม (mol/m<sup>3</sup>)

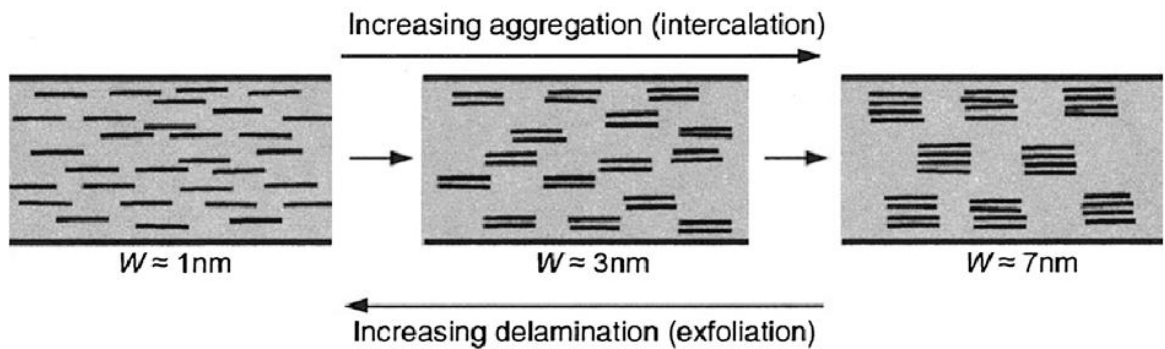
$C_2$  คือ ความเข้มข้นขององค์ประกอบด้านในฟิล์ม (mol/m<sup>3</sup>)

$X$  คือ ความหนาของฟิล์ม (m)

การลดการซึมผ่านสามารถทำได้โดยการเพิ่มปริมาณสารนาโนเคลย์ [32] และการทำให้โครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบเป็นแบบคดเคี้ยว (Tortuosity) [32]ซึ่งจะทำให้โมเลกุลของแก๊สเคลื่อนที่ผ่านได้ยากมากขึ้น แต่วิธีแรกมีผลน้อยมากเนื่องจากปริมาณนาโนเคลย์ที่มากเกินไปจะก่อให้เกิดผลให้สมบัติ

เชิงกลของวัสดุเชิงประกอบลดลงเนื่องมาจากการเกาะกลุ่มของเคลย์ที่อาจจะเกิดขึ้น [32] ดังนั้นวิธีการหลักที่จะลดการซึมผ่านของแก๊สได้คือการทำให้โครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบเป็นแบบคดเคี้ยว

ในการที่จะทำให้ PLS มีโครงสร้างแบบคดเคี้ยวขึ้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างการกระจายตัวของนาโนเคลย์ (รูปที่ 2.19) จะเห็นได้ว่าเมื่อค่าความหนา ( $W$ ) ของชั้นนาโนเคลย์ลดลงจากการที่ชั้นของนาโนเคลย์แยกออกจากกัน (จาก  $W = 7$  นาโนเมตรเป็น 1 นาโนเมตร) โครงสร้างการกระจายตัวของนาโนเคลย์จะอยู่ในลักษณะเป็นโครงสร้างแบบเอกโฟลิเอตเพิ่มขึ้นซึ่งโครงสร้างแบบเอกโฟลิเอตนั้นให้ความคดเคี้ยวมากกว่าโครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลตซึ่งจะทำให้โครงสร้างนี้มีประสิทธิภาพในการเป็นตัวขวางกั้นแก๊สและไอน้ำที่ดี [32]



รูปที่ 2.19 การกระจายตัวของนาโนเคลย์ในแบบต่างๆ[50]

ตารางที่ 2.6 อัตราการซึมผ่านไอน้ำและแก๊สของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ [52]

พอลิเมอร์	อัตราการซึมผ่านของแก๊ส			อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-3}$ )
	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{N}_2$	
LDPE	4000	1400	18500	18
HDPE	600	220	3000	5-10
PP	860	200	3000	19
PET	60	25	420	15
PA	60	16	253	300

## บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย

### 3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS ที่มีการใช้นาโนเคลย์ 2 ชนิดในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เพื่อเตรียมเป็นพอลิเมอร์เชิงประกอบนาโนชนิดต่างๆ ก่อนนำไปศึกษาและทดสอบสมบัติเชิงกล ความร้อนและการซึมผ่าน โดยมีรายละเอียดวัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้วิจัย แสดงดังตารางที่ 3.1 และ 3.2

ตารางที่ 3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

วัสดุและสารเคมี	เกรดและหรือชื่อทางการค้า	ผู้ผลิตหรือผู้จำหน่าย
พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	AZ-91TN	Mitsubishi Chemical Corporation.
แป้งมันสำปะหลัง	ตราปลาไทยห้าดาว	E.C.T. international Co.Ltd.
กลีเซอรอล	เกรดการค้า	Lab system Co. Ltd
มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA)	Laboratory grade 98% (NT)	Fluka analytical/ACS Co.Ltd.
ไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (DCP)	Laboratory grade 98%	Sigma-Aldrich
นาโนเคลย์ชนิด Na <sup>+</sup>	Cloisite Na <sup>+</sup>	Southern Clay Products
นาโนเคลย์ชนิด 30B	Cloisite 30B	Southern Clay Products

ตารางที่ 3.2 รายการอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

อุปกรณ์และเครื่องมือ	ยี่ห้อ/รุ่น	รายละเอียด
เครื่องผสมระบบปิด (Internal mixer)	Brabender 350/350E	ใบกวนแบบ Roller blade ปริมาตรห้องผสม 370 cm <sup>3</sup>
เครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง (Two roll mill)	Chaichareon Karnchang Co. Ltd.,	เส้นผ่านศูนย์กลาง 5 นิ้ว ยาว 10 นิ้ว อัตราเร็วของ ลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลัง เท่ากับ 1:1.25
เครื่องขึ้นรูปกดอัดแบบให้ความร้อน (Compression moulding)	CHAREON TUT Co. Ltd.,	อุณหภูมิสูงสุด 350°C ความดัน สูงสุดที่กดอัดได้ 250 bar
เครื่องทดสอบการทนแรงดึง	LLOYD, LR50K	ช่วงค่าการทนแรงดึง อยู่ในช่วง 0 – 1000 N

ตารางที่ 3.2 รายการอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย (ต่อ)

อุปกรณ์และเครื่องมือ	ยี่ห้อ / รุ่น	รายละเอียด
Dynamic Mechanical thermal Analyzer (DMTA)	GABO/EPLEXOR QC25	ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบ (-80) °C ถึง 100 °C
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	Jeol/JSM-5800	กำลังขยายสูงสุด 20,000 เท่า detector แบบ secondary electron และแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนเป็นทั้งสแตนท์ฟิลาเมนต์
เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี ( <sup>1</sup> H-NMR)	Bruker instrument /DPX300 Ultrashield	ทดสอบด้วยความถี่ 300.1 MHz ที่ 20 องศาเซลเซียส
X-ray diffractometer (XRD)	BRUKER/AXS/D8DISCOVER	กระแสที่ใช้ 40mA โวลต์เตจของกระแส 40 kv ความยาวคลื่นคอปเปอร์ 0.15406 nm
Thermogravimetric Analyzer (TGA)	Mettler Toledo /DSC1HT/1600/673/13558	ช่วงอุณหภูมิทดสอบ 25 – 700 °Cภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

แผนการดำเนินงานวิจัยโดยรวม สามารถแบ่งได้เป็น 4 ส่วนหลักดังนี้

- ส่วนที่ 1 การเตรียมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ชนิด PBS-g-MA รวมทั้งวิเคราะห์โครงสร้างและปริมาณหมู่แทนที่ในผลิตภัณฑ์
- ส่วนที่ 2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS แบบปกติและแบบที่เติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ วิเคราะห์โครงสร้างและทดสอบสมบัติของวัสดุเชิงประกอบ
- ส่วนที่ 3 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ PBS/TPS ที่มีการเติมนาโนเคลย์ชนิด Cloisite30B และ/ หรือ CloisiteNa
- ส่วนที่ 4 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ PBS/TPS ที่ใช้สารนาโนเคลย์ 2 ชนิดร่วมกัน วิเคราะห์โครงสร้างและทดสอบสมบัติของวัสดุเชิงประกอบ

โดยมีรายละเอียดของการทดลองแต่ละขั้นตอนดังนี้

### 3.2 การเตรียมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ชนิด PBS-g-MA

- 3.2.1 อบเม็ด PBS 285 กรัม ในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสประมาณ 2 ชั่วโมง
- 3.2.2 ผสมเม็ด PBS 285 กรัม กับสารประกอบเปอร์ออกไซด์ DCP ในปริมาณ 2.2 กรัมและมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) 8.8 กรัมโดยใช้เครื่องผสมระบบปิดที่อุณหภูมิ 140 °C ความเร็วรอบ 40 รอบต่อนาที ใช้ fill factor ในการผสมเท่ากับ 0.8
- 3.2.3 จากนั้นนำสาร PBS-g-MA ดังกล่าวไปทำการสกัดให้มีความบริสุทธิ์มากขึ้น โดยการล้างด้วยเมทานอล[14] พร้อมกับการวัดค่า pH จนกระทั่งคงที่ ซึ่งใช้เวลาประมาณ 3 วัน

### 3.3 การหาปริมาณหมู่แทนที่ MA บนสายโซ่ PBS ของ PBS-g-MA

- 3.3.1 นำเม็ด PBS-g-MA ที่ทำให้บริสุทธิ์แล้วชั่งปริมาณ 1 กรัม เติมลงในไคคลอโรมีเทนปริมาตร 100 มิลลิลิตร
- 3.3.2 รีฟลักซ์โดยใช้ระยะเวลา 30 นาที จากนั้นเติมน้ำกลั่น 5 มิลลิลิตรลงในสารละลายทันที
- 3.3.3 จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไตเตรตกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.025 นอร์มอล โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ (รูปที่ 3.1) จากนั้นคำนวณหาปริมาณการกราฟโดยใช้สมการที่ 3.1

$$\text{ปริมาณการแทนที่ MA} = [98.06 \times C \times (V - V_0)] / 2 \times 1000 \times m \quad (\text{สมการที่ 3.1})$$

เมื่อ C	คือ	ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
V	คือ	ปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรตกับ PBS-g-MA
V <sub>0</sub>	คือ	ปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรตกับแบลงค์
98.06	คือ	น้ำหนักโมเลกุลของมาเลอิกแอนไฮไดรด์
m	คือ	น้ำหนักของตัวอย่าง PBS-g-MA



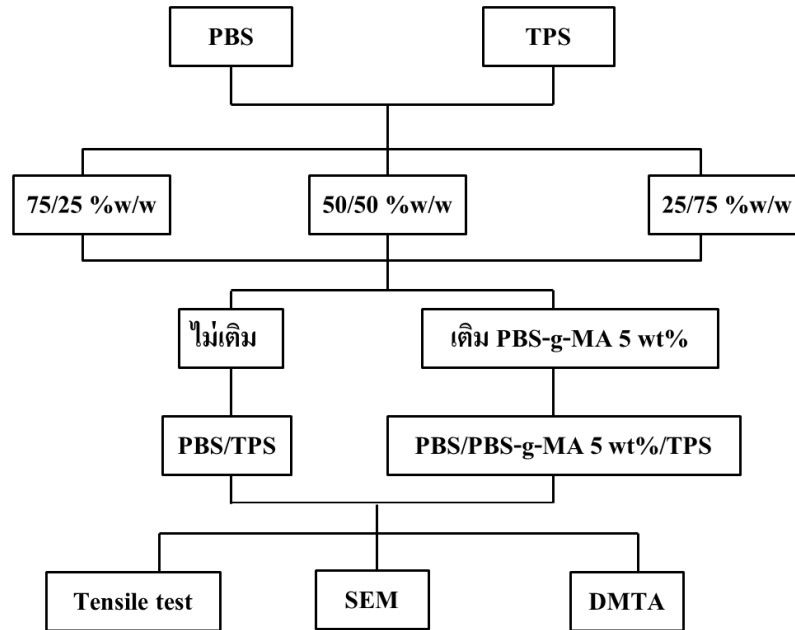
รูปที่ 3.1 การทดลองการรีฟลักซ์หาปริมาณการแทนที่ของ MA

### 3.4. การเตรียมแป้งเทอร์โมพลาสติก (TPS)

- 3.4.1 อบแป้งมันสำปะหลัง 262.5 กรัมในเตาอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น
- 3.4.2 นำแป้งมันสำปะหลังมาผสมกับกลีเซอรอลปริมาณ 87.5 กรัม โดยใช้เครื่องผสมระบบปิดที่อุณหภูมิผสม 110 องศาเซลเซียส เวลาในการผสม 25 นาที ความเร็วรอบในการหมุนของใบพัดผสมเท่ากับ 60 รอบต่อนาทีและใช้ fill factor ในการผสมเท่ากับ 0.6

### 3.5 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS

- 3.5.1 อบเม็ด PBS ในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสประมาณ 2 ชั่วโมง
- 3.5.2 ผสมเม็ด PBS กับ TPS ที่อัตราส่วนต่างๆ (75/25 50/50 และ 25/75 โดยน้ำหนัก) ด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 140 °C โดยใช้ระยะเวลาทั้งหมด 10 นาที
- 3.5.3 ผสมผสมเม็ด PBS กับ TPS ที่อัตราส่วนต่างๆ (75/25 50/50 และ 25/75 โดยน้ำหนัก) และเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ PBS-*g*-MA ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง (รูปที่ 3.2) ที่อุณหภูมิ 140 °C โดยใช้ระยะเวลาทั้งหมด 10 นาที



รูปที่ 3.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS

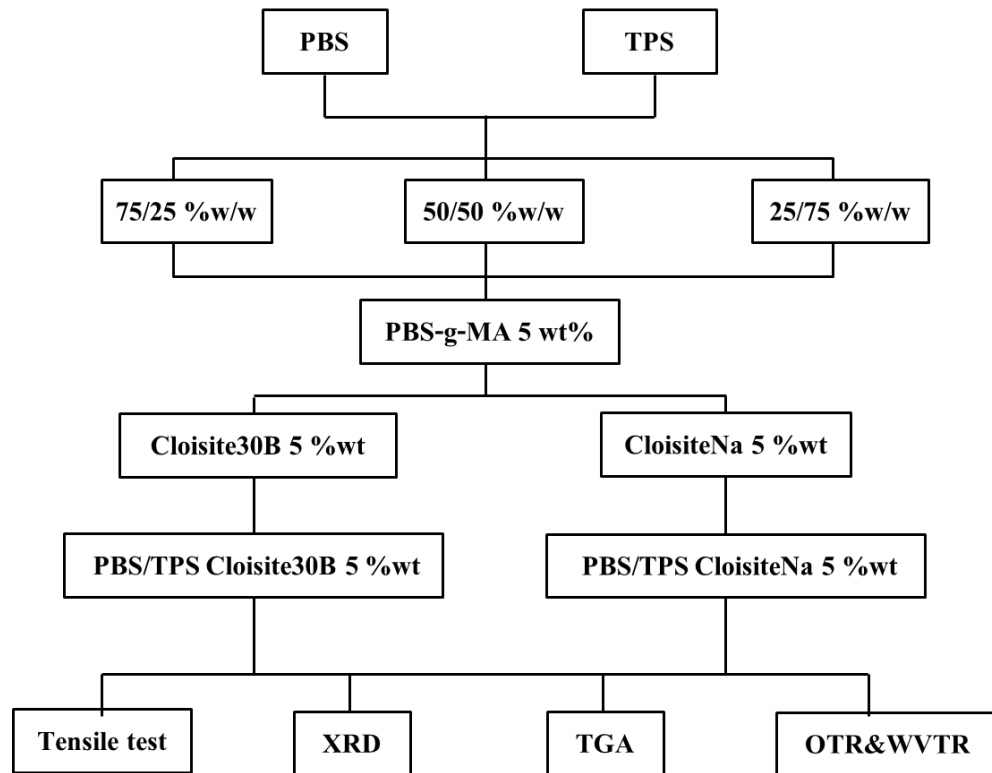


รูปที่ 3.3 เครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง

### 3.6 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS ที่เติมนาโนเคลย์ 1 ชนิด

3.6.1 อบเม็ด PBS และสารนาโนเคลย์ในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสประมาณ 2 ชั่วโมง

3.6.2 ผสมผสมเม็ด PBS กับ TPS ที่อัตราส่วนต่างๆ (75/25 50/50 และ 25/75) และเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ PBS-g-MA ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และเติมนาโนเคลย์ (Cloisite30B หรือ CloisiteNa) ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก(รูปที่ 3.3) ด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 140 °C โดยใช้ระยะเวลาทั้งหมด 10 นาที



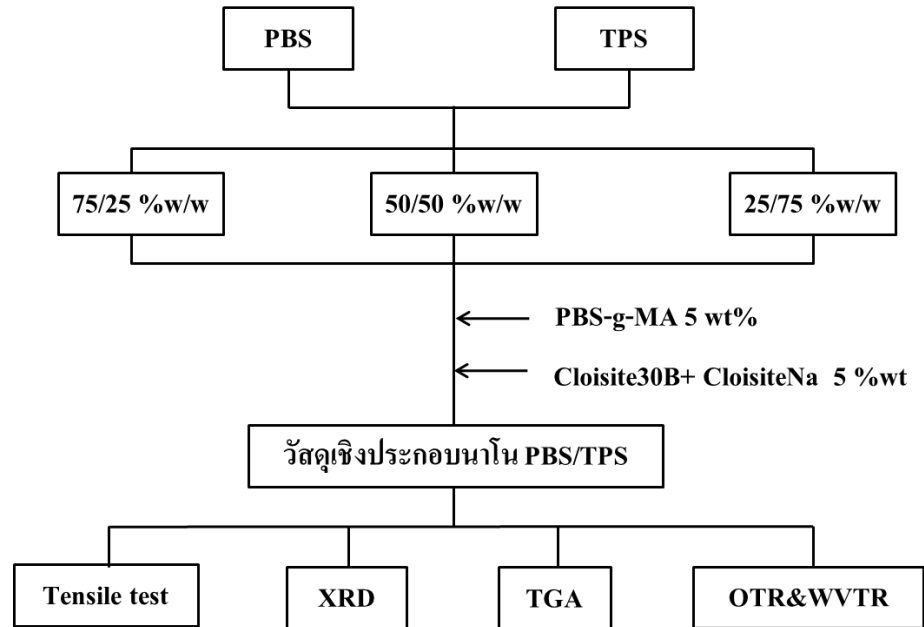
รูปที่ 3.4 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ PBS/TPS

### 3.7 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ PBS/TPS ที่ใช้สารนาโนเคลย์ 2 ชนิดร่วมกัน

#### 3.7.1 การผสมแบบปกติ

3.7.1.1 อบเม็ด PBS TPS และสารนาโนเคลย์ทั้ง 2 ชนิดคือ Cloisite30B และ CloisiteNa ในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสประมาณ 2 ชั่วโมง

3.7.1.2 ทำการผสม PBS และ TPS ที่อัตราส่วน (75/25 50/50 และ 25/75) โดยเติม PBS-g-MA ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ นาโนเคลย์ผสมของ Cloisite30B กับ CloisiteNa ลงไปร้อยละ 5 โดยน้ำหนักผสมด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 140 °C โดยใช้ระยะเวลาทั้งหมด 10 นาที (รูปที่ 3.4)



รูปที่ 3.5 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ PBS/TPS ที่เติมนาโนเคลย์ 2 ชนิด

### 3.7.2 การผสมผ่านการเตรียมนาโนเคลย์คอมปาวด์

ในขั้นตอนนี้ จะทำการเตรียมผ่านวิธีการทำเป็น PBS มาสเตอร์แบชก่อน เป็นอันดับแรกเนื่องจากในงานวิจัยที่ผ่านมา [38] พบว่าด้วยวิธีดังกล่าวจะช่วยทำให้สายโซ่ของ PBS สามารถแทรกตัวเข้าไปอยู่ในนาโนเคลย์ได้ดีกว่าแบบปกติ โดยมีวิธีการดังนี้

#### 3.7.2.1 การเตรียม PBS คอมปาวด์

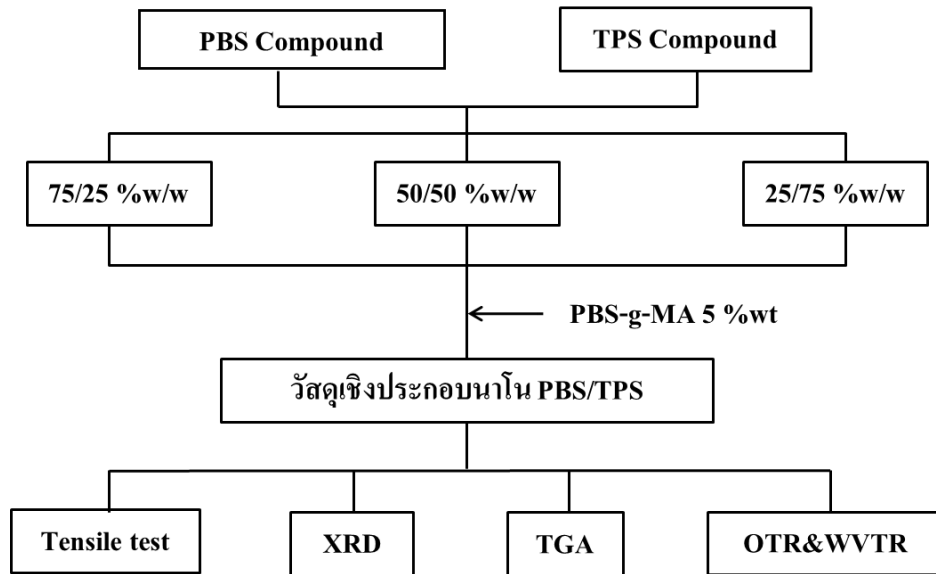
- อบสาร PBS-g-MA และสารนาโนเคลย์ Cloisite30B ในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงหรือจนกระทั่งน้ำหนักคงที่
- เตรียมมาสเตอร์แบชโดยการผสม PBS-g-MA และสารนาโนเคลย์ ในอัตราส่วน 2: 1 โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง ที่อุณหภูมิ 140 °C โดยใช้ระยะเวลาผสม 10 นาที
- นำมาสเตอร์แบชดังกล่าวไปผสมกับ PBS เพื่อเจือจางให้ปริมาณความเข้มข้นของ Cloisite30B เท่ากับร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 140 °C โดยใช้ระยะเวลาผสม 10 นาที

#### 3.7.2.2 การเตรียม TPS คอมปาวด์

- อบ TPS และสารนาโนเคลย์ CloisiteNa ในเตาอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำ TPS ผสมกับ CloisiteNa ให้ได้ปริมาณความเข้มข้น CloisiteNa เท่ากับ

ร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนัก ด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 140 °C โดยใช้ระยะเวลาผสม 10 นาที

- ทำการผสม PBS คอมปาวด์และ TPS คอมปาวด์ที่อัตราส่วนต่างๆ (75/25 50/50 และ 25/75 โดยน้ำหนัก) และ PBS-g-MA (ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) ลงไปในการผสมด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 140 °C ใช้ระยะเวลาผสม 10 นาที (รูปที่ 3.5)



รูปที่ 3.6 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS โดยเตรียมผ่าน PBS นาโนเคลย์คอมปาวด์

### 3.8 การขึ้นรูปชิ้นงานเพื่อการวิเคราะห์และทดสอบ

วัสดุเชิงประกอบนาโนชนิดต่างๆนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นขนาด ความหนา x ความกว้าง x ความยาว เท่ากับ 0.5x150x150 ลูกบาศก์มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปร้อน (รูปที่ 3.6) โดยมีขั้นตอน ดังนี้

3.8.1 ชั่งเม็ดพอลิเมอร์ 15 กรัม จัดวางไว้ในแม่พิมพ์ที่มีความหนา x ความกว้าง x ความยาว เท่ากับ 0.5 x 185 x 185 ลูกบาศก์มิลลิเมตร

3.8.2 นำแม่พิมพ์เข้าเครื่องอัดขึ้นรูปร้อนที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส โดยทำการให้ความร้อนกับเม็ดพลาสติกให้อ่อนตัว เป็นเวลา 7 นาที

3.8.3 ทำการกดอัดด้วยความดัน 100 บาร์ เป็นเวลา 2 นาที และ 150 บาร์ เป็นเวลา 3 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำแม่พิมพ์ไปหล่อเย็นเป็นเวลา 5 นาที อุณหภูมิหล่อเย็นประมาณ 40 องศาเซลเซียส เพื่อให้พอลิเมอร์หลอมเหลวในแม่พิมพ์เกิดการแข็งตัว



รูปที่ 3.7 เครื่องอัดขึ้นรูปร้อน

### 3.9 การวิเคราะห์และทดสอบ

#### 3.9.1 สมบัติเชิงกล

ทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง Universal testing machine (LLOYD, LR50K) (รูปที่ 3.9) ตามมาตรฐาน ASTM D-638 ใช้ความเร็วในการดึง 100 มิลลิเมตรต่อนาที จากนั้นนำค่าที่ได้จากการทดสอบมาหาค่า ความแข็งแรงขณะดึงยึด ค่าการยืดตัว ค่ามอดูลัส และค่าความเหนียว ตามสมการที่ 3.2, 3.3 และ 3.4

$$\sigma \text{ (N/m}^2\text{)} = F / A \quad \text{(สมการที่ 3.2)}$$

เมื่อ  $F$  = แรงการที่ใช้ในการดึง (N)

$A$  = พื้นที่หน้าตัดเริ่มต้น ( $\text{m}^2$ )

$$\text{ค่าการยืดตัว (\%)} = \Delta L \times 100 \% L_0 \quad \text{(สมการที่ 3.3)}$$

เมื่อ  $L_0$  = ความยาวเริ่มต้นของชิ้นงาน (m)

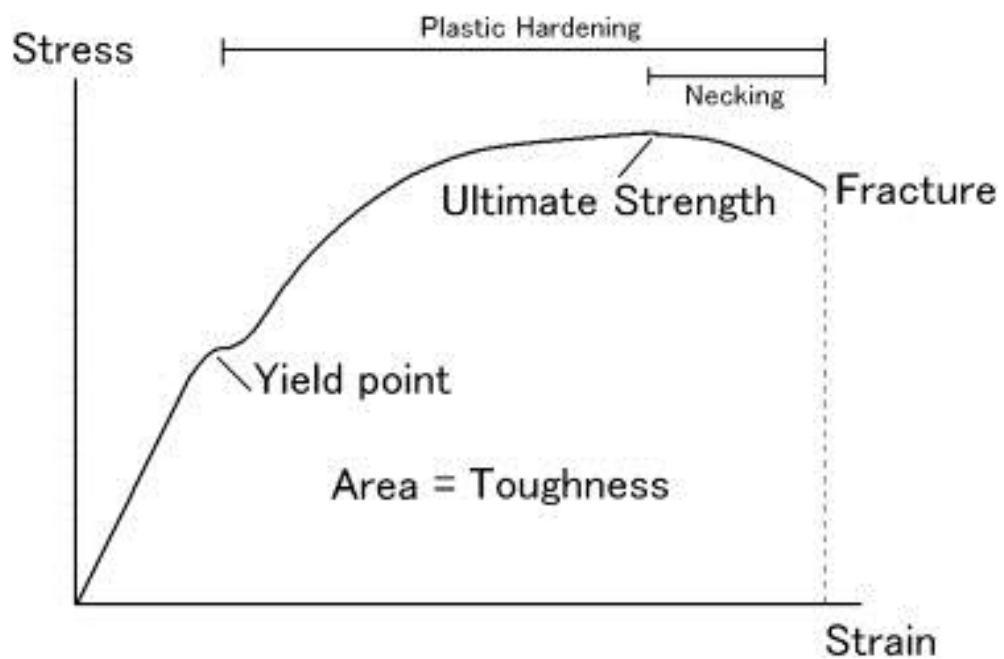
$\Delta L$  = ผลต่างของความยาวชิ้นงานเมื่อได้รับแรงกระทำกับความยาวชิ้นงานเริ่มต้น (m)

$$\text{ค่ามอดุลัส (N/m}^2\text{)} = (\sigma)/(\epsilon)$$

(สมการที่ 3.4)

เมื่อ  $\sigma$  = แรงเค้น (N/m<sup>2</sup>) $\epsilon$  = ความเครียด

นอกจากนั้นค่าความเหนียว (Tensile toughness) ของชิ้นงานสามารถคำนวณได้จากการหาปริพันธ์ (Integration) จากพื้นที่ใต้กราฟระหว่างความเค้นกับความเครียด (รูปที่ 3.8) ซึ่งค่าดังกล่าวจะมีหน่วยเป็นจูล(J)



รูปที่ 3.8 การหาค่าความเหนียวจากการหาพื้นที่ใต้กราฟระหว่างความเค้นและความเครียด [62]



รูปที่ 3.9 เครื่อง Universal Testing Mechine

### 3.9.2 โครงสร้างทางเคมี

ทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของสารเสริมสภาพเข้ากันได้โดยใช้เทคนิค  $^1\text{H}$  NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, Bruker instrument DPX300 Ultrashield) โดยละลายสารตัวอย่าง (PBS-g-MA) 5 มิลลิกรัมในดิวทีเรตคลอโรฟอร์ม ( $\text{CDCl}_3$ ) 10 มิลลิเมตร เตรียมใส่หลอด NMR โดยใช้ปริมาตร 0.5 มิลลิตร จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเทคนิค NMR โดยใช้ความถี่ 300 MHz วิเคราะห์ค่า Chemical shift เพื่อยืนยันโครงสร้างของสารเสริมสภาพเข้ากันได้

### 3.9.3 สมบัติทางความร้อน

1. ทำการวิเคราะห์อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ของ พอลิเมอร์ผสม PBS/TPS โดยใช้เทคนิค Dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) (Netzsch, 242) โดยเตรียมชิ้นงานขนาดกว้าง 5 มิลลิเมตร ยาว 40 มิลลิเมตร และหนา 0.5 มิลลิเมตร และใช้รูปแบบแรงดึงในการทดสอบ (Tension mode) โดยใช้แรง 2 นิวตัน ความถี่ 1 ครั้งต่อวินาที (Hz) แอมพลิจูด 10 ไมโครเมตร และอัตราการให้ความร้อน 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบในช่วงระหว่าง (-80) ถึง 100 องศาเซลเซียส

2. วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบ PBS/TPS โดยใช้เครื่อง Thermo-gravimetric analyzer (TGA) Mettler Toledo รุ่น DSC1HT/1600/673/13558 ซึ่งวัสดุเชิงประกอบ 5 มิลลิกรัมจากนั้นทดสอบโดยใช้สภาวะภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ระหว่างอุณหภูมิ 25 ถึง 700 องศาเซลเซียส

### 3.9.4 โครงสร้างสัณฐานวิทยา

ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมและวัสดุเชิงประกอบด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM), (Jeol, JSM-5800) (รูปที่ 3.10) ซึ่งจะเตรียมชิ้นงานโดยการหักชิ้นงานตัวอย่างภายใต้ไนโตรเจนเหลว หลังจากนั้นนำชิ้นงานมาทำการเคลือบผิวด้วยทองโดยใช้เครื่อง Gold sputtering (SPI-moduleTMcoater, S/N 10081 MODEL) ทั้งนี้เพื่อป้องกันการสะสมของประจุบริเวณผิวของชิ้นงาน (Charging) ก่อนที่จะนำไปทดสอบด้วยเทคนิค SEM โดยใช้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนเป็นทั้งสแตนด์ฟิลาเมนต์ และใช้ Detector แบบ Secondary electron



รูปที่ 3.10 เครื่อง Scanning electron microscope

### 3.9.5 โครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบ

วิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบด้วยเครื่อง X-ray diffraction โดยเตรียมชิ้นงานให้มีขนาดความกว้าง x ความยาว เท่ากับ 30x30 มิลลิเมตร และทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส นำค่า  $2\theta$  ที่ได้มาคำนวณหาความกว้างของชั้นนาโนเคลย์ (d) ตามสมการของแบรกก์ (Bragg's Law) ตามสมการที่ 3.5 [60]

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

(สมการที่ 3.5)

เมื่อ  $\lambda$  = ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ $D$  = ความกว้างของชั้นนาโนเคลย์ $\theta$  = องศาในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้จากกราฟ XRD

### 3.9.6 สมบัติการซึมผ่านไอน้ำและแก๊สออกซิเจนของวัสดุเชิงประกอบ

ทดสอบอัตราการซึมผ่านแก๊สออกซิเจนของวัสดุเชิงประกอบด้วยเครื่อง Oxygen permeation tester (Illinois, 8000) ที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 0% ตามมาตรฐาน ASTM D3985-05 และทดสอบอัตราการซึมผ่านของไอน้ำของวัสดุเชิงประกอบด้วยเครื่อง Water vapor permeation (Lyssy, L80-4000) ที่อุณหภูมิ 38 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 90% ตามมาตรฐาน ISO 15106-1: 2003 (E). โดยใช้ขนาดชิ้นงานความหนา x ความ กว้าง x ความยาว เท่ากับ 0.5x150x150 มิลลิเมตร จากนั้นนำค่าที่ได้มาคำนวณค่าการซึมผ่านแก๊สออกซิเจนและการซึมผ่านของไอน้ำตามสมการที่ 3.6 และ 3.7 [62] [63]

$$\text{OTR} [\text{cm}^3 (\text{STP})/(\text{m}^2 \cdot \text{d})] = [(E_c - E_0) \times Q]/(A \times R_L) \quad (\text{สมการที่ 3.6})$$

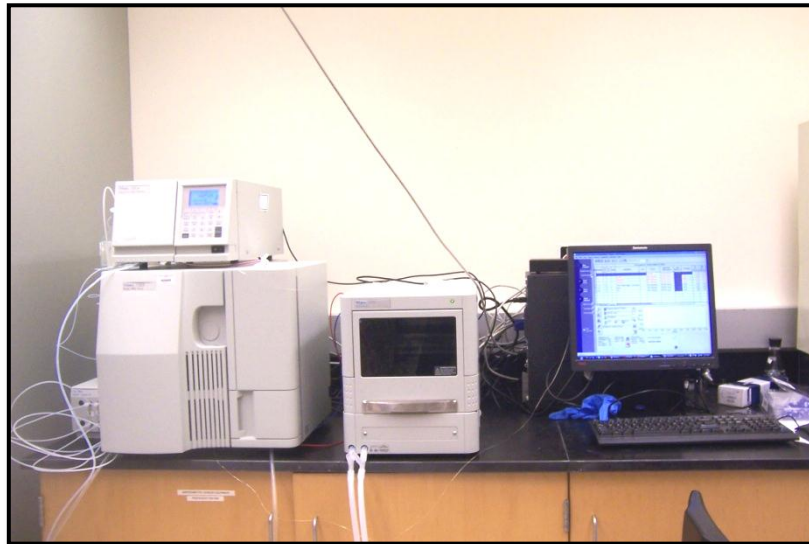
เมื่อ  $E_c$  = ค่ากระแสไฟฟ้าที่สภาวะอิมิตัวหลังการทดสอบ $E_0$  = ค่ากระแสไฟฟ้าก่อนเริ่มการทดสอบ $Q$  = ค่าคงที่จากการเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน $A$  = พื้นที่ของตัวอย่างที่ใช้ทดสอบ $R_L$  = ค่าความต้านทานกระแสไฟฟ้า

$$\text{WVTR} (\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}) = M_{\text{H}_2\text{O}} / (t \times A) \quad (\text{สมการที่ 3.7})$$

เมื่อ  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  = น้ำหนักของไอน้ำที่สูญเสียไป $t$  = เวลาที่ใช้ทดสอบ $A$  = พื้นที่ของตัวอย่างที่ใช้ทดสอบ

### 3.9.7 น้ำหนักโมเลกุล

วัดค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้เครื่องวัดน้ำหนักโมเลกุล (GPC), (Waters, Breeze2 HPLC System) (รูปที่ 3.11) ประกอบด้วย Waters 1525 Binary HPLC Pump (100 ul); 2707 Autosampler ใช้ detector ชนิด refractive index (Waters, 2414) ใช้คอลัมน์ (Waters Styragel) ที่บรรจุสาร crosslinked styrene-divinyl benzene copolymer ที่มีช่วงการคัดแยกน้ำหนักโมเลกุล ตั้งแต่ 100-500,000 กำหนดให้ eluent rate เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งงานทดสอบเตรียมด้วยการละลายสารตัวอย่างในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) ความเข้มข้น 1 ppm และใช้พอลิสไตรีนเป็นมาตรฐานในการสอบเทียบ

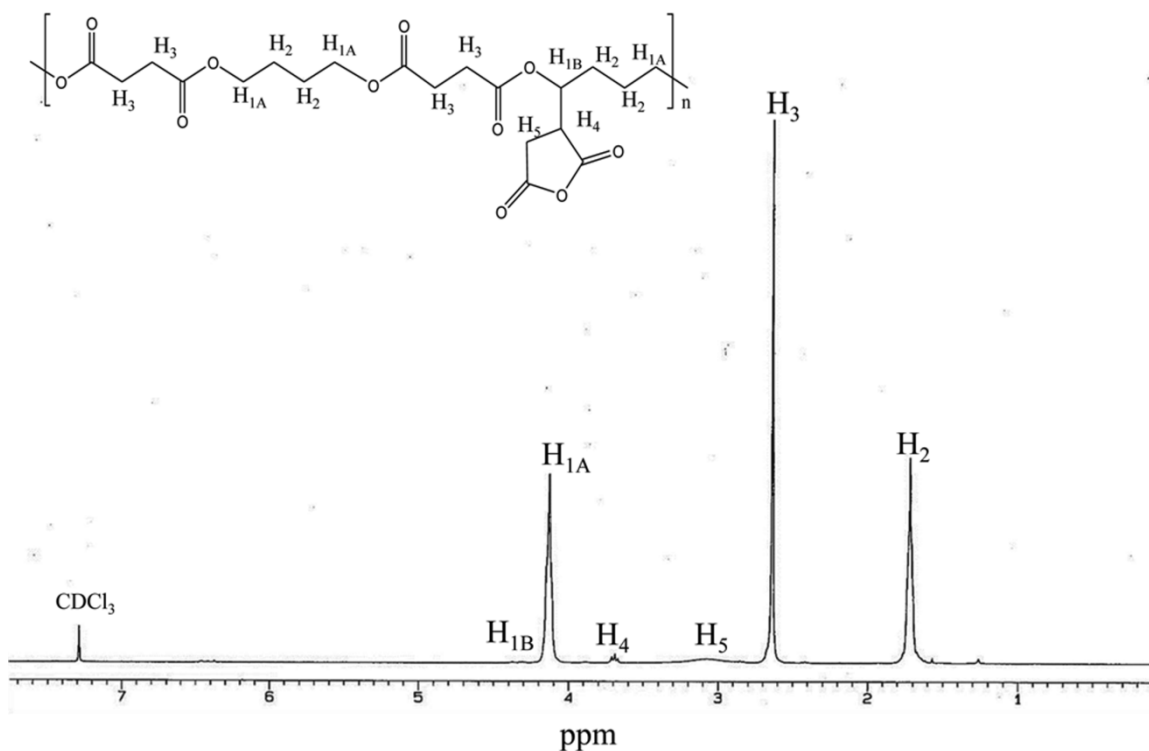


รูปที่ 3.11 เครื่องวัดค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย (Waters, Breeze2 HPLC System)

## บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

### 4.1 ผลของการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี

รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของสารเสริมสภาพเข้ากันได้ชนิด PBS-g-MA ซึ่งจะพบว่ามีพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 4.13 1.72 และ 2.64 ppm (ตำแหน่ง  $\text{H}_{1\text{A}}$ ,  $\text{H}_2$  และ  $\text{H}_3$  ตามลำดับ) ซึ่งแสดงถึงโปรตอนต่างๆของสายโซ่ PBS และจะเห็นพีคที่ตำแหน่ง 3.7 ppm ( $\text{H}_4$ ) และพีคของเมไธนโปรตอนของ MA ที่เกิดการกราฟกับสายโซ่ PBS ที่ตำแหน่ง 3.1 ppm ( $\text{H}_5$ ) ซึ่งแสดงถึงเมธิลีนโปรตอนในวง MA นอกจากนี้ยังพบพีคที่ตำแหน่ง  $\text{H}_{1\text{B}}$  ซึ่งเป็นของเมไธนโปรตอนที่เกิดขึ้นจากการที่สายโซ่ PBS ถูกกราฟด้วย MA ทำให้ตำแหน่ง  $\text{H}_{1\text{A}}$  เปลี่ยนไปโดยขยับจาก 4.13 เป็น 4.4 ppm



รูปที่ 4.1 สเปกตรัม  $^1\text{H-NMR}$  ของ PBS-g-MA

จากการไตเตรตผลิตภัณฑ์ดังกล่าวพบว่าปริมาณ KOH ที่ใช้ในการไตเตรต PBS-g-MA มีค่าเท่ากับ 30.5 มิลลิกรัม ในขณะที่ปริมาณ KOH ที่ทำปฏิกิริยากับ PBS ปกติมีค่าเท่ากับ 5 มิลลิกรัม ซึ่งกรณีหลังอาจเป็นผลมาจากการมีหมู่ปลายสายโซ่ของ PBS เป็นหมู่คาร์บอกซิลิก และจากการคำนวณหาปริมาณ

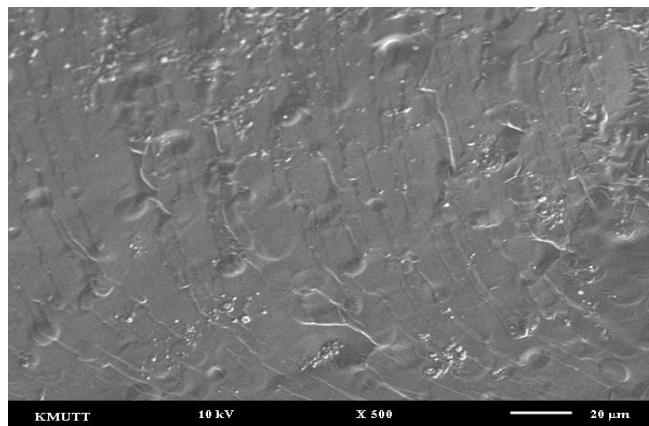
หมู่แทนที่ MA ในโมเลกุลของ PBS-g-MA โดยอาศัยสมการที่ 3.1 พบว่ามีค่าเท่ากับร้อยละ 3.07 ซึ่งมีข้อสังเกตว่าค่าดังกล่าวจะสูงกว่าปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของ MA ที่เติมลงไป ซึ่งสันนิษฐานว่าความแตกต่างที่เกิดขึ้นมีสาเหตุมาจากปริมาณ MA ที่หลงเหลือปนอยู่ในผลิตภัณฑ์

## 4.2 ผลการเตรียมแป้งเทอร์โมพลาสติก

รูปที่ 4.2 แสดงภาพของ TPS ที่เตรียมได้จากระบวนการผสม โดยใช้อัตราส่วนแป้งมันสำปะหลังต่อกลีเซอรอลเท่ากับ 70 ต่อ 30 ซึ่งพบว่า มีลักษณะนิ่มหยุ่นคล้ายยางและมีลักษณะใส (รูปที่ 4.2) เมื่อตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน พบว่ามีผิวเรียบแสดงความเป็นเนื้อเดียวกัน (รูปที่ 4.3) แสดงให้เห็นว่ากลีเซอรอลสามารถทำลายแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของแป้ง จึงทำให้โมเลกุลของแป้งสามารถเคลื่อนที่และหลอมเข้าหากัน [34] มีผลทำให้ TPS สามารถไหลได้คล้ายกับเทอร์โมพลาสติกทั่วไปและมีความเหมาะสมที่จะนำไปผ่านกระบวนการผสมและขึ้นรูปต่อไป



รูปที่ 4.2 ลักษณะของ TPS ที่ได้จากการผสมด้วยเครื่องผสมระบบปิด



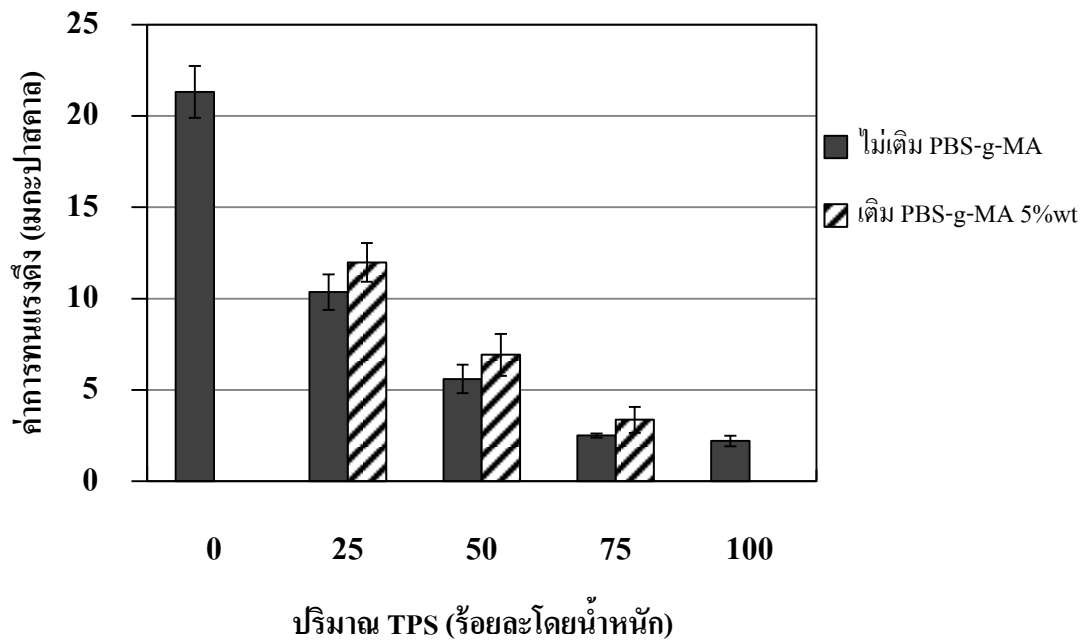
รูปที่ 4.3 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ TPS

### 4.3 สมบัติของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS

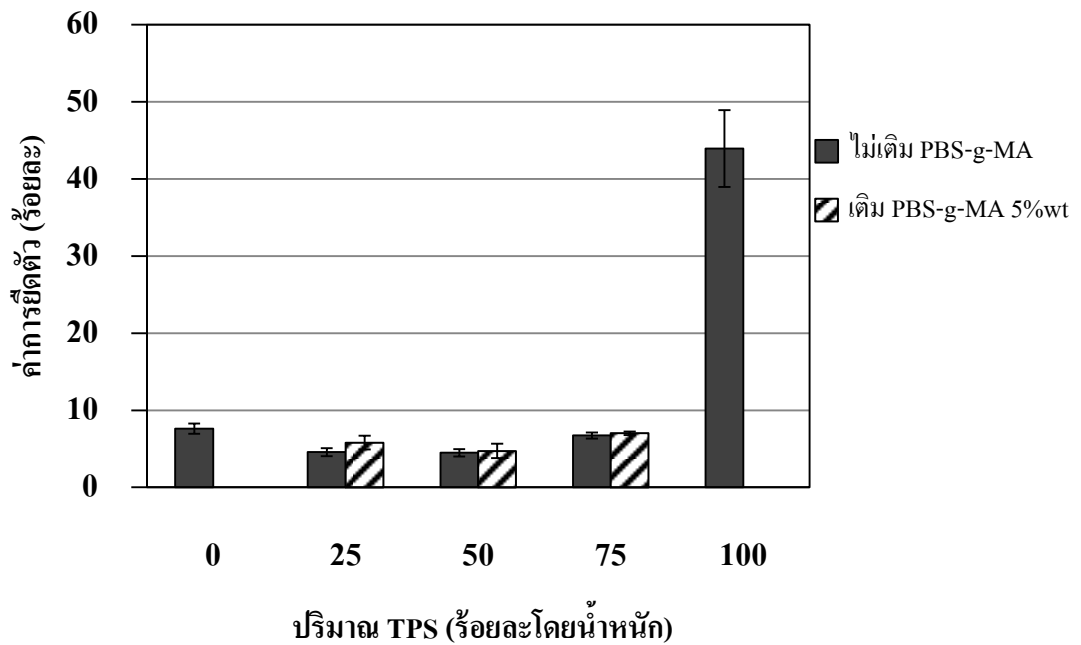
#### 4.3.1 ผลของสัดส่วนผสม

รูปที่ 4.4 - 4.7 แสดงค่าการทนแรงดึง ค่าการยืดตัว ค่าความเหนียว และค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS ที่ไม่เติมและเติม PBS-*g*-MA ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าการทนแรงดึง ค่ามอดูลัสและค่าความเหนียวดังกล่าวของพอลิเมอร์ผสมมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ TPS เพิ่มสูงขึ้น คาดว่าเกิดจากความไม่เข้ากันระหว่าง TPS ที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) กับ PBS ที่มีความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) สูงกว่า ดังนั้นเมื่อปริมาณ TPS มากขึ้น ส่งผลให้รอยต่อระหว่างเฟสมากขึ้นและจุดอ่อน (Defects) ในชิ้นงานมีมากขึ้น ทำให้สมบัติด้านการทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมในระบบดังกล่าวลดลงตามไปด้วย สอดคล้องกับภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์ผสม (รูปที่ 4.8) แนวโน้มดังกล่าวสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Mani และคณะ[13] ที่ศึกษาพอลิเมอร์ผสมระบบ PBS/TPS และพบว่า เมื่อผสม TPS ลงในระบบมากขึ้น จำนวนอนุภาคของแข็งจะเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมจะมีค่าลดลง สำหรับค่าการยืดตัวนั้นพบว่ามีค่าไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อปรับเปลี่ยนปริมาณ TPS (รูปที่ 4.5) ทั้งนี้เนื่องมาจากการแยกตัวของเฟสระหว่าง PBS กับ TPS และแรงยึดติดระหว่างเฟสต่ำ (รูปที่ 4.8) ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Park และคณะ[14] ที่ศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสม PBSA/TPS พบว่าการที่พอลิเมอร์ผสมไม่มีแรงยึดติดระหว่างเฟสทำให้ค่าการยืดตัวลดลง

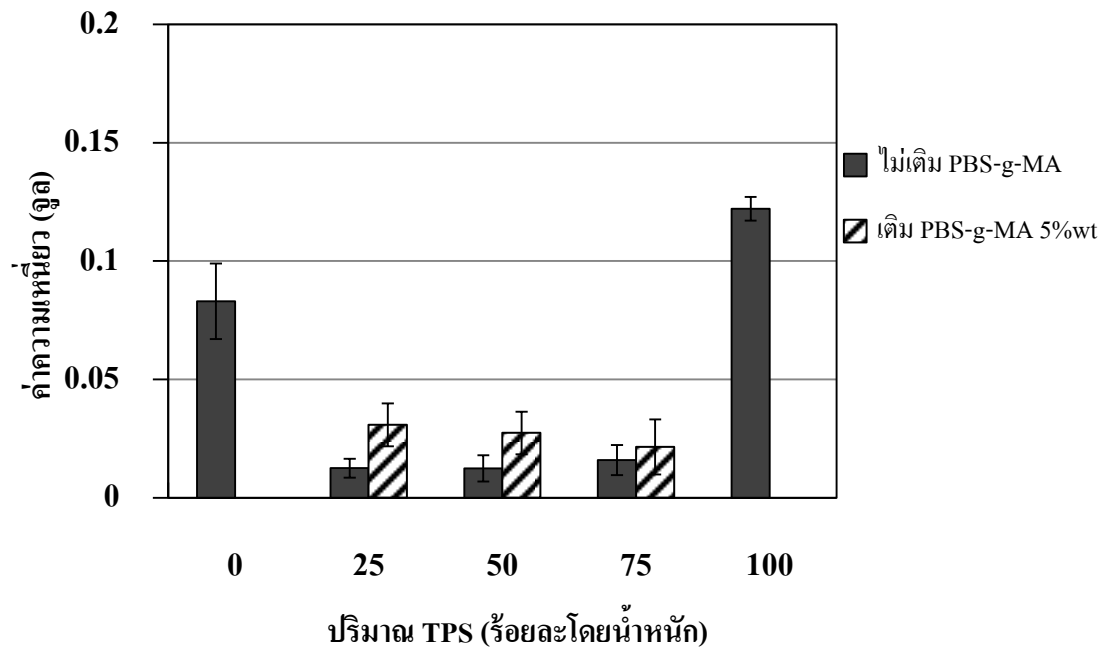
อนึ่งมีข้อสังเกตว่าค่าการยืดตัวของ PBS ในที่นี้มีค่าต่ำมาก เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ [6][13] อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของ PBS ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการผสมและขึ้นรูป (ภาคผนวก ง.1 และ ง.2) พบว่ามีค่า  $M_n$  เท่ากับ 2,510 และ 2,398 กรัมต่อโมลตามลำดับ ผลการทดลองข้างต้นชี้ให้เห็นว่าสมบัติเชิงกลโดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าการยืดตัวของ PBS ซึ่งมีค่าต่ำในที่นี้ไม่ได้มีสาเหตุมาจากการเสื่อมสภาพแบบ Chain scission ในระหว่างการผสมแต่อาจจะเกิดจากข้อจำกัดของวัตถุดิบที่มีน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดต่ำ



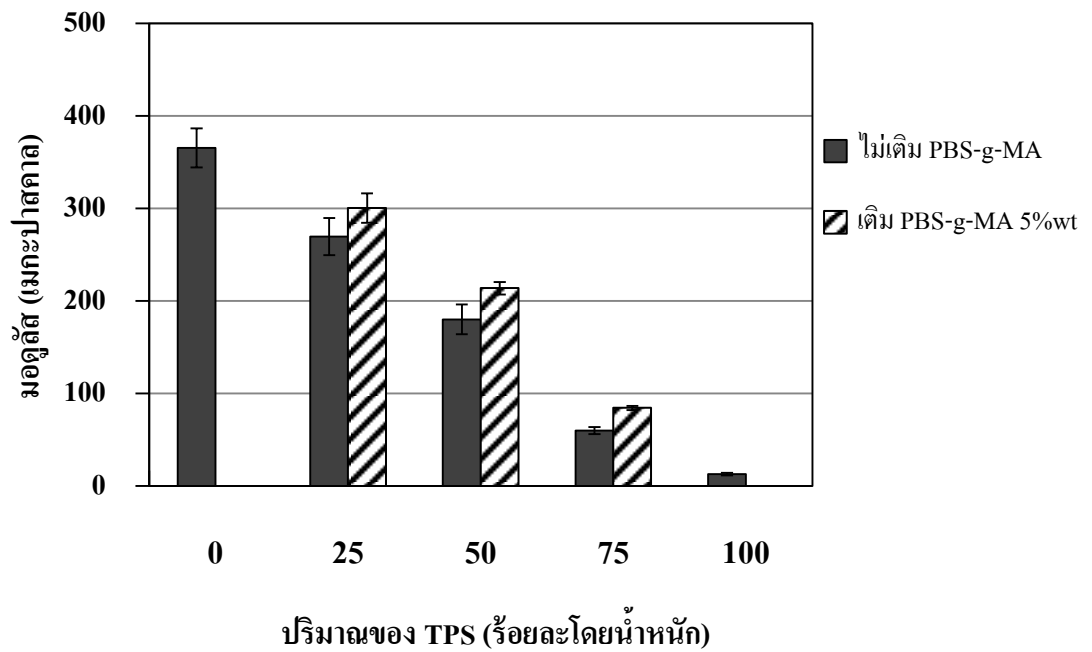
รูปที่ 4.4 ค่าการทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS



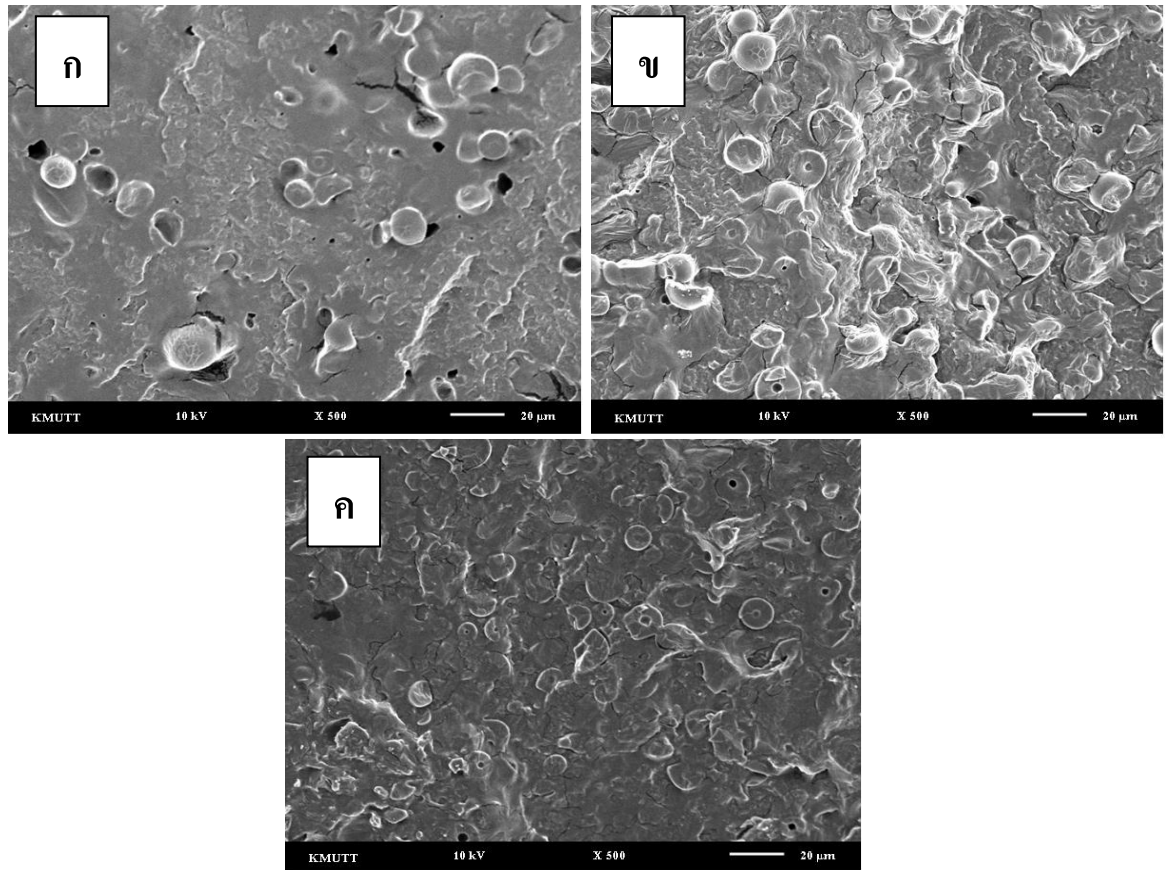
รูปที่ 4.5 ค่าการยืดตัวของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS



รูปที่ 4.6 ค่าความหนึบของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS

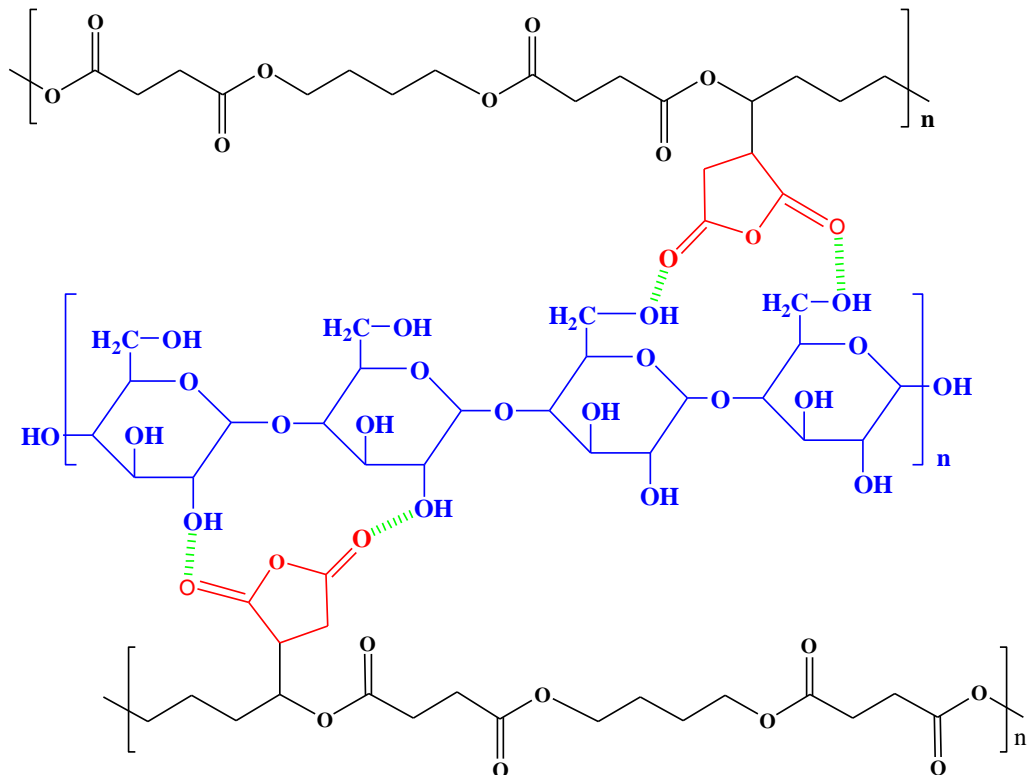


รูปที่ 4.7 ค่ามอดุลัสของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS

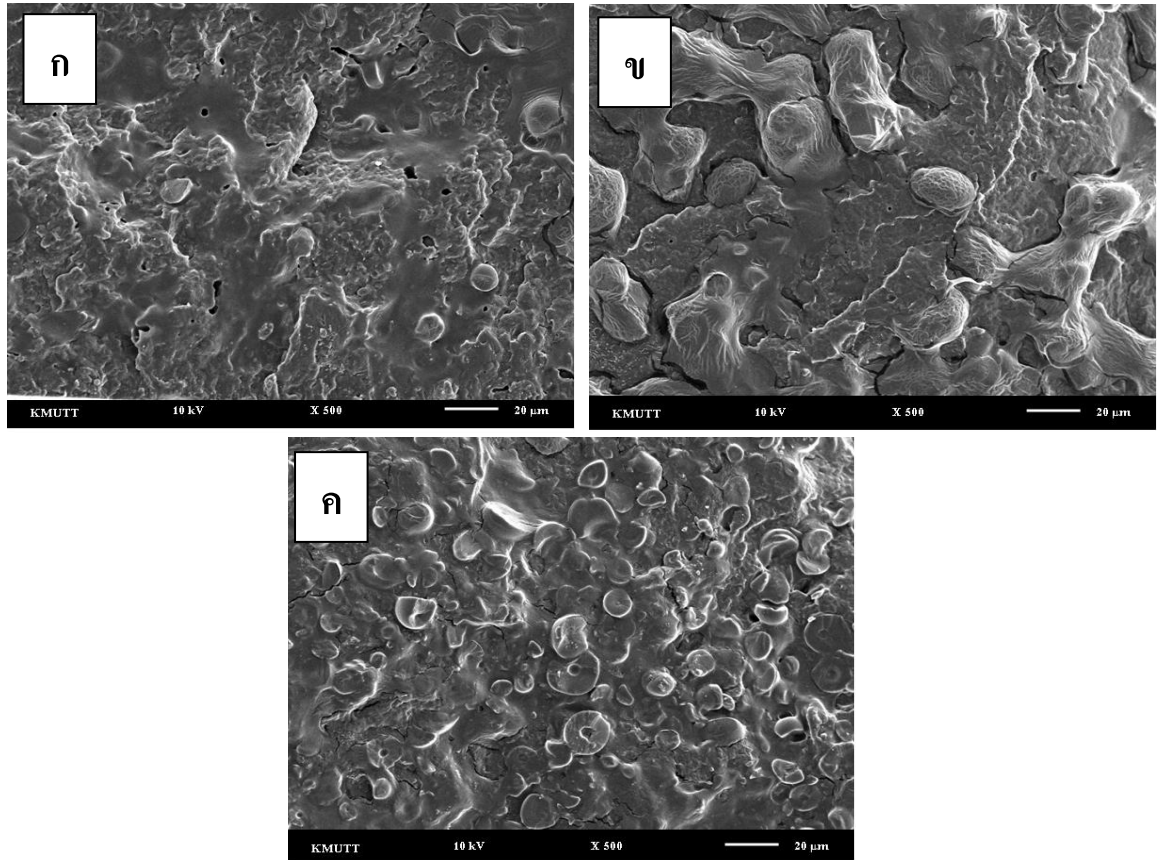


**รูปที่ 4.8** ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS (ปราศจากสารเสริมสภาพเข้ากันได้) ณ สัดส่วนผสมต่างๆ (ก) 75/25 (ข) 50/50 (ค) 25/75 ร้อยละโดยน้ำหนัก

เมื่อเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (PBS-*g*-MA) ลงไปพบว่าค่าการทนแรงดึง ค่าความเหนียว และค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเล็กน้อย ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากการที่มี PBS-*g*-MA ในระบบทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้มากขึ้น โดยคาดว่าเป็นผลมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ TPS และหมู่คาร์บอกซิลของ MA ที่กราฟบนสายโซ่ PBS (รูปที่ 4.9) ทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองเฟสแสดงความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่าย SEM (รูปที่ 4.10) อย่างไรก็ตามค่าการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสมที่มีการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (รูปที่ 4.5) ได้นั้นมีค่าใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ผสมแบบปกติ ทั้งนี้เนื่องจาก PBS ซึ่งเป็นเฟสหลักมีความเปราะ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mani และคณะ [13] ที่พบว่า การเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ไม่ได้ทำให้ค่าการดึงยึดของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้น



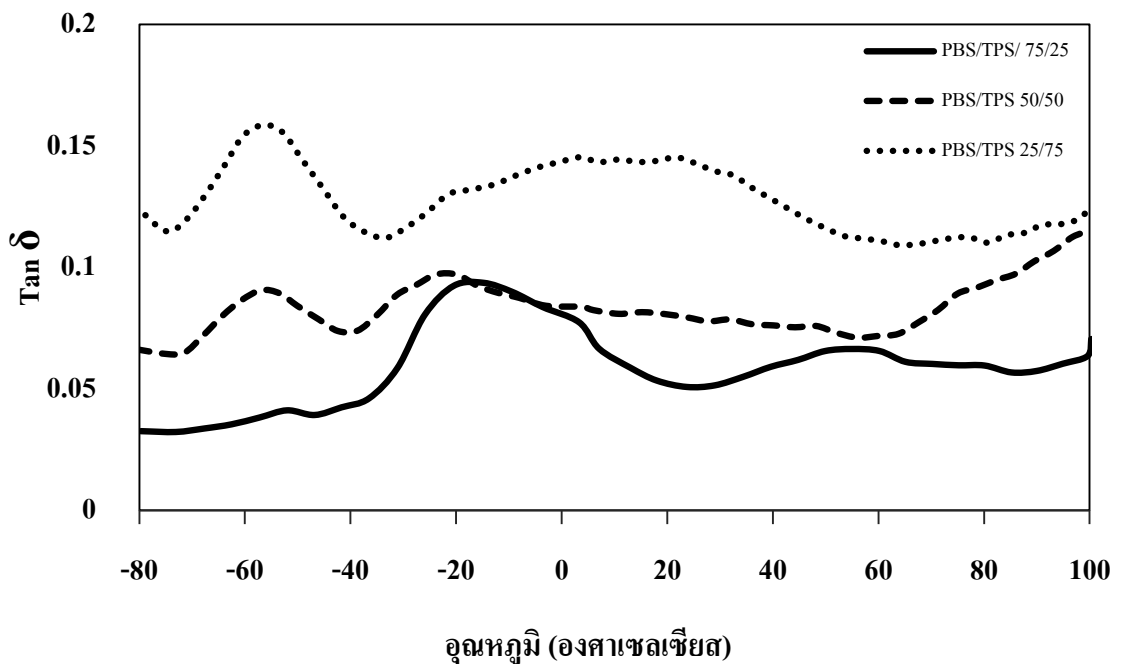
รูปที่ 4.9 อันตรกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นจากการเติม PBS-g-MA ในพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS



รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS (ที่เติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ ณ สัดส่วนผสมต่างๆ (ก) 75/25 (ข) 50/50 (ค) 25/75 ร้อยละโดยน้ำหนัก

#### 4.3.2 สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม

รูปที่ 4.11 แสดง DMTA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS สัดส่วนต่างๆที่มีการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ จากเทอร์โมแกรมพบพีคของ  $\text{Tan } \delta$  ที่ (-18) องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็น  $T_g$  ของเฟส PBS [65] นอกจากนี้ยังพบพีค  $\text{Tan } \delta$  ที่อุณหภูมิประมาณ (-60) องศาเซลเซียส ซึ่งมีแนวโน้มของค่า  $\text{Tan } \delta$  สูงขึ้นตามสัดส่วน TPS ในพอลิเมอร์ผสม ซึ่งคาดว่าเกิดจากสารเสริมสภาพพลาสติกชนิดกลีเซอรอลที่อยู่ใน TPS ซึ่งพีคดังกล่าวปรากฏให้เห็นในพอลิเมอร์ผสมแบบปกติ (ปราศจากสารเสริมสภาพการเข้ากันได้) ด้วยเช่นกัน (ภาคผนวก ก.1) และนอกจากนั้นยังสังเกตพีคกว้างในช่วงอุณหภูมิระหว่าง (-30) ถึง 55 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าเกิดจากการซ้อนทับกันของพีค  $\text{Tan } \delta$  ที่แสดงถึง  $T_g$  ของ TPS กับพีคที่แสดงถึง  $T_g$  ของ PBS



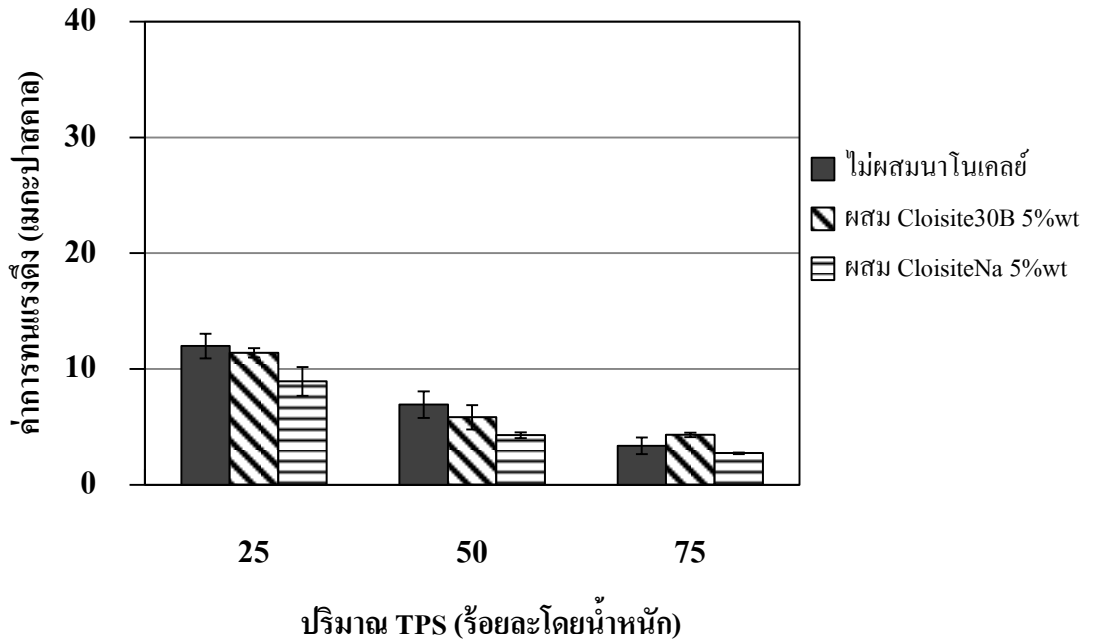
รูปที่ 4.11 เทอร์โมแกรม DMTA ของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS ที่เติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้

## 4.4 สมบัติของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS

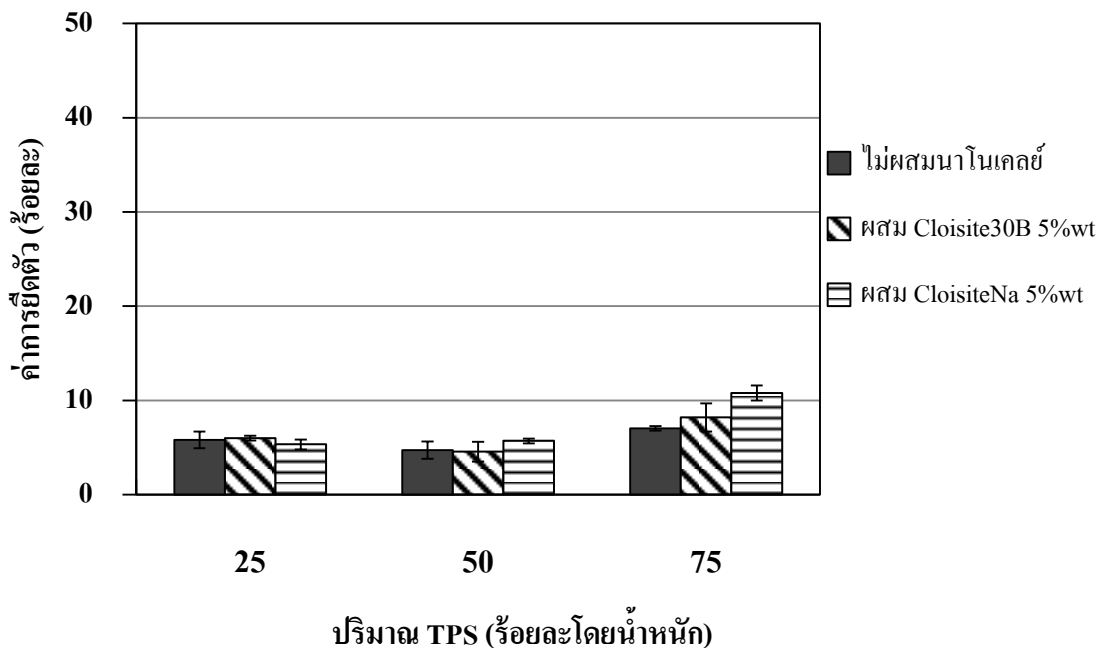
### 4.4.1 ผลของสัดส่วน TPS และชนิดของเคลย์

รูปที่ 4.12 -4.15 แสดงค่าการทนแรงดึง ค่าการยืดตัว ค่าความเหนียว และค่ามอดูลัสของวัสดุเชิงประกอบที่ผสมสารนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าค่าการทนแรงดึง ค่าการยืดตัว ค่าความเหนียวไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเติมนาโนเคลย์ลงไป ยกเว้นอัตราส่วน TPS ร้อยละ 75 โดยน้ำหนัก ค่ามอดูลัสของวัสดุเชิงประกอบนาโนเพิ่มขึ้นเมื่อเติมนาโนเคลย์ชนิด Cloisite30B เท่านั้น ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าการแตกตัวของนาโนเคลย์ 2 ชนิดในวัสดุเชิงประกอบแตกต่างกัน โดยเมื่อพิจารณาพีค XRD (รูปที่ 4.16) พบว่า CloisiteNa มีค่า 2 Theta อยู่ที่ตำแหน่ง  $7.18^\circ$  ( $d_{001}$  เท่ากับ 1.23 nm) และเมื่อผสมกับพอลิเมอร์พบว่าการขยับของพีคดังกล่าวไปอยู่ที่ตำแหน่ง  $4.80^\circ$  แสดงให้เห็นว่าชั้นของนาโนเคลย์ CloisiteNa ( $d_{001}$ ) มีความกว้างเพิ่มขึ้นจากการที่มีสายโซ่พอลิเมอร์แทรกตัวเข้าไปในชั้นเคลย์ หรืออาจกล่าวได้ว่าวัสดุเชิงประกอบเกิดโครงสร้างแบบอินเตอร์คัลเลต ซึ่งแสดงถึงความเข้ากันได้ของวัสดุเชิงประกอบนาโนและ CloisiteNa ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Park และคณะฯ [29]

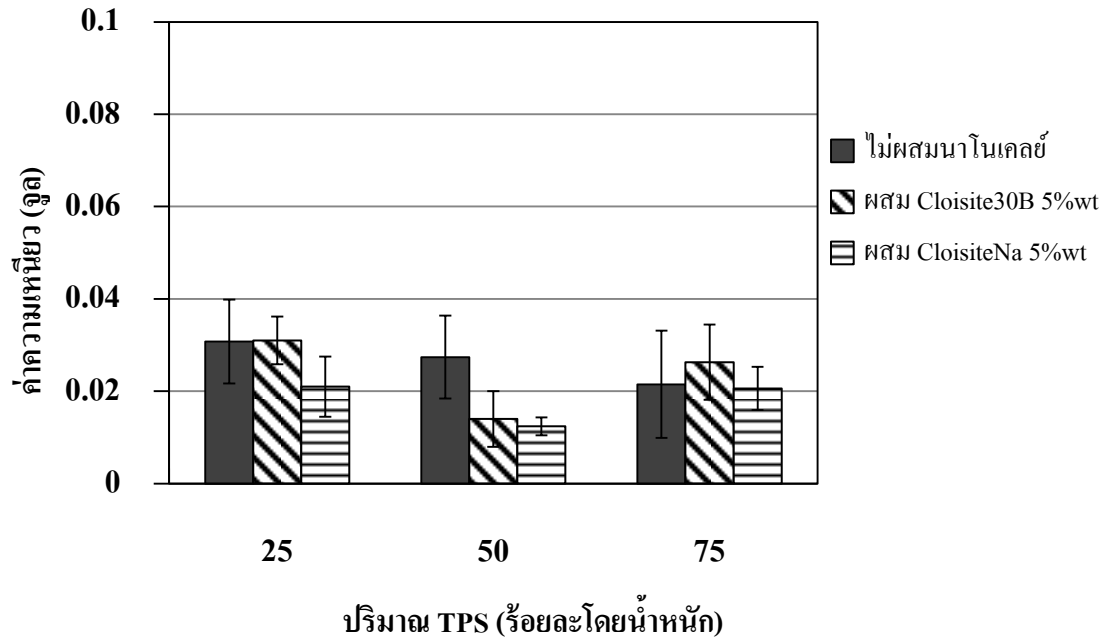
ในขณะที่เมื่อพิจารณากราฟ XRD ของวัสดุเชิงประกอบที่เติมนาโนเคลย์ Cloisite30B ไม่พบการปรากฏของพีคของ Cloisite30B ซึ่งคาดว่า การแตกตัวของนาโนเคลย์ที่อัตราส่วนผสมดังกล่าวอาจจะเกิดโครงสร้างแบบเอกโฟลิเอตขึ้น อย่างไรก็ตามเพื่อยืนยันโครงสร้างที่จะเกิดขึ้นอาจจะต้องมีการยืนยันด้วยเทคนิคอื่นประกอบ เช่น ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)



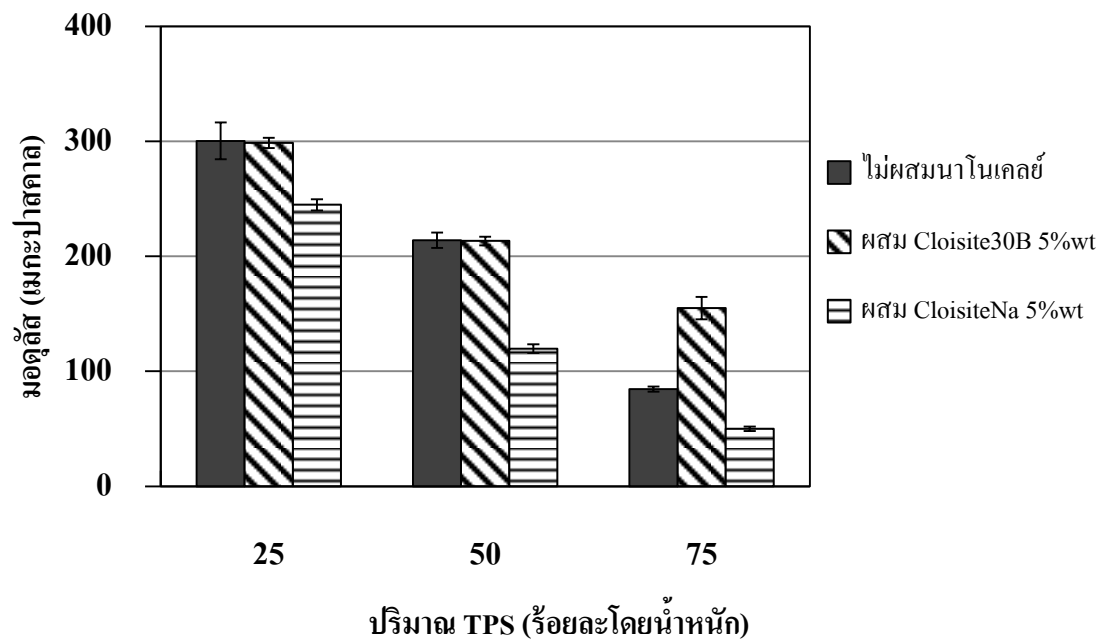
รูปที่ 4.12 ค่าการทนแรงดึงของวัสดุเชิงประกอบนาโนที่ผสมสารนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ



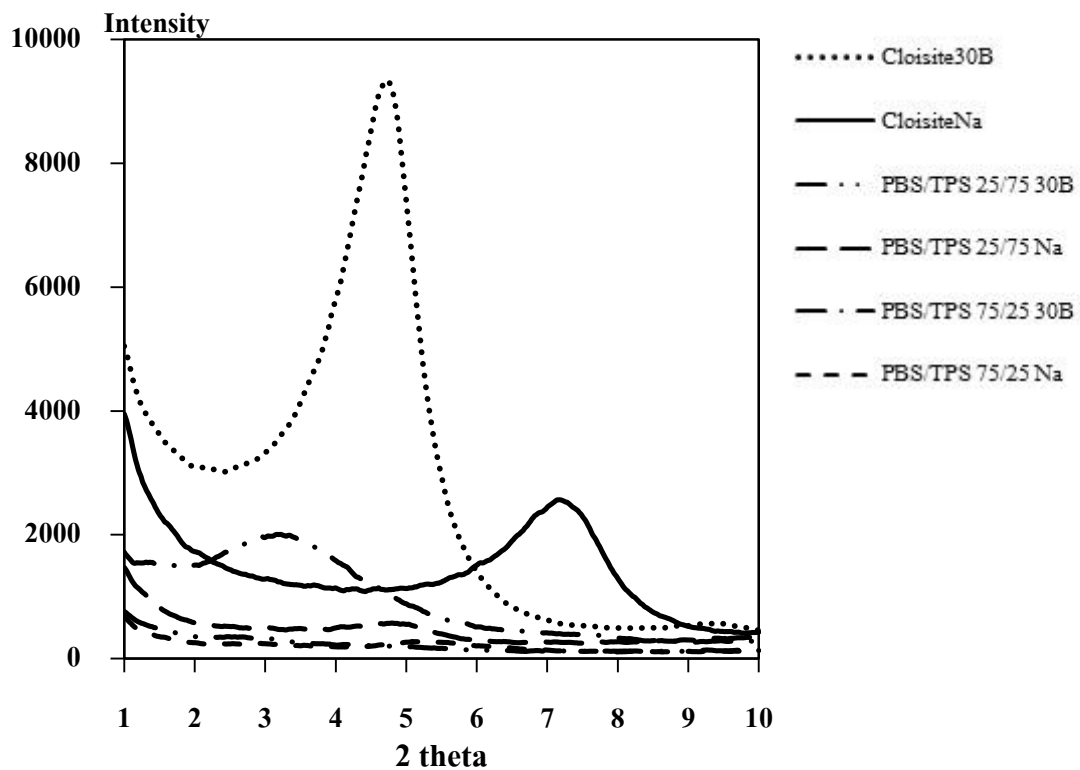
รูปที่ 4.13 ค่าการยืดตัวของวัสดุเชิงประกอบนาโนที่ผสมสารนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.14 ค่าความเหนียวของวัสดุเชิงประกอบนาโนที่ผสมสารนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.15 ค่ามอดูลัสของวัสดุเชิงประกอบนาโนที่ผสมสารนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ



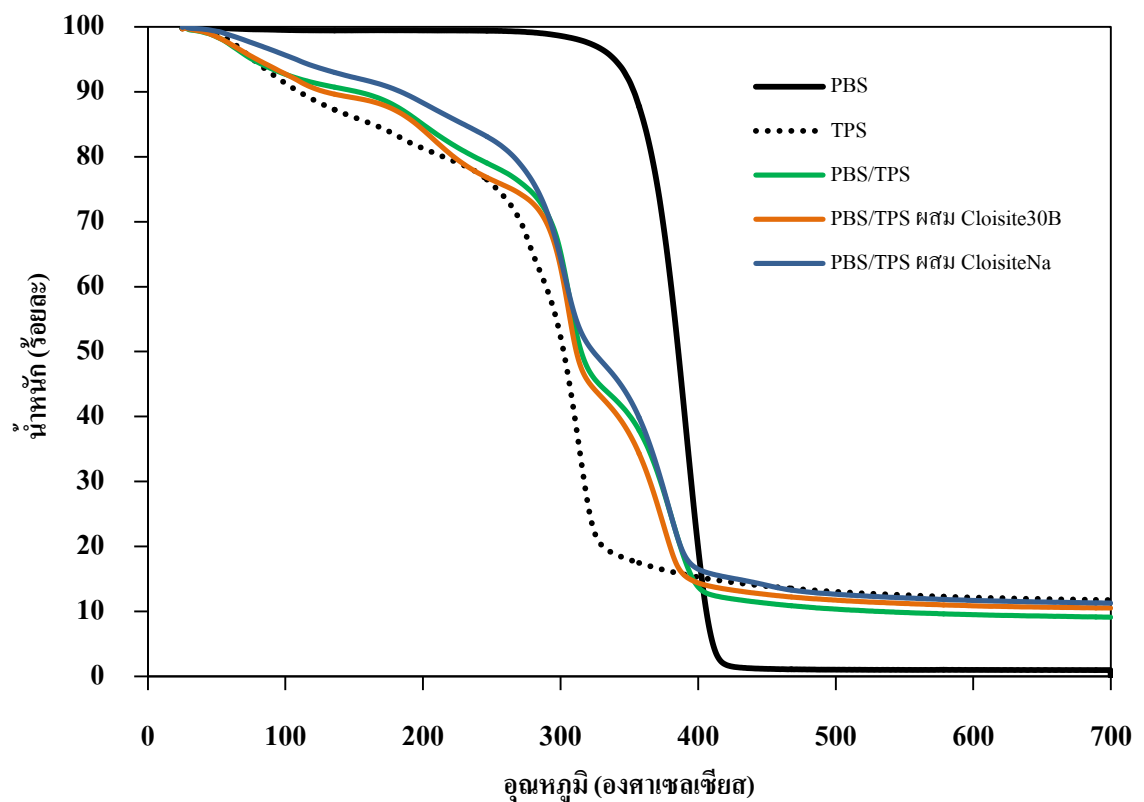
รูปที่ 4.16 กราฟ XRD ของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS

#### 4.4.2 สมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบนาโน

รูปที่ 4.17 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS ที่สัดส่วนผสม 25/75 ร้อยละโดยน้ำหนัก ที่มี การเติมนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ จากเทอร์โมแกรมพบการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักที่ช่วงอุณหภูมิ 90 ถึง 250 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นการสลายตัวของกลีเซอรอลจากการระเหยของน้ำหรือความชื้นออกไป ช่วงที่ 2 ที่อุณหภูมิระหว่าง 280 ถึง 330 องศาเซลเซียสเป็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่เกิดจากการสลายตัวของพอลิแซคคาไรด์ในเฟสของ TPS และการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียสจะเป็นการสลายตัวของ PBS ในพอลิเมอร์ผสม โดยหลังจาก 430 องศาเซลเซียส ไม่พบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเหลือเป็นเถ้าที่คาดว่ามาจากส่วนของ TPS

จากผลของ TGA พบว่าหลังจากการเติม CloisiteNa อุณหภูมิในการสลายตัวของ TPS และ PBS ชยับไปในทิศทางที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยการเติม CloisiteNa ลงไปสามารถช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับ PBS/TPS โดยทำให้วัสดุเชิงประกอบมีอุณหภูมิการสลายตัวเพิ่มขึ้น 20 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เชื่อว่าเป็นผลเนื่องจาก CloisiteNa สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับ TPS ในพอลิเมอร์ผสม ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างนาโนเคลย์และพอลิเมอร์เมทริกซ์เพิ่มขึ้นและการส่งผ่านความร้อนมี

ประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Park และคณะ [29] ที่ศึกษาสมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบนาโนจาก TPS ผสมกับนาโนเคลย์ชนิด CloisiteNa และจากการสังเกต TGA เทอร์โมแกรม (รูปที่ 4.17) ยังพบว่าการเติม Cloisite30B ทำให้วัสดุเชิงประกอบมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำกว่าทั้งนี้มีความเป็นไปได้จากการที่สารนาโนเคลย์ชนิดนี้ถูกตัดแปลงด้วยสารชนิดอัลคิลแอมโมเนียมซึ่งมีอุณหภูมิการสลายตัวอยู่ที่ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhao และคณะ [66] ที่ศึกษาสมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบ TPS ซึ่งผสมกับออร์แกโนเคลย์ชนิดที่ตัดแปลงด้วยอัลคิลแอมโมเนียม



รูปที่ 4.17 TGA เทอร์โมแกรมของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS อัตราส่วน 25/75

#### 4.4.3 สมบัติต้านทานการซึมผ่านไอน้ำและแก๊สของวัสดุเชิงประกอบนาโน

ตารางที่ 4.1 แสดงอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (OTR) และไอน้ำ (WVTR) ของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS ชนิดต่างๆ พบว่าที่อัตราส่วน 75/25 โดยน้ำหนักค่า OTR และ WVTR มีค่าลดลงเมื่อมีการเติมสารนาโนเคลย์ สันนิษฐานว่าเป็นผลเนื่องมาจากการกระตัวของนาโนเคลย์ ทำให้เกิดโครงสร้างแบบคดเคี้ยว (Tortuous pathway) ขึ้นในวัสดุเชิงประกอบทำให้โมเลกุลของน้ำและ

ออกซิเจนแพร่ผ่านเข้าไปได้ยาก [31] นอกจากนี้ยังพบว่าค่า WVTR ของวัสดุเชิงประกอบที่เติม Cloisite30B มีค่าต่ำกว่าระบบที่ใช้ CloisiteNa โดยทั่วไปแล้วนอกเหนือจากการเกิดโครงสร้างแบบคดเคี้ยวที่ทำให้การแพร่ผ่านของไอน้ำลดลงยังมีปัจจัยอื่นได้แก่แรงดึงดูดระหว่างนาโนเคลย์และพอลิเมอร์เมทริกซ์ด้วย [67] โดยพบว่านาโนเคลย์ที่มีแรงดึงดูดที่ดีกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่ดีจะทำให้พอลิเมอร์เมทริกซ์มีอัตราการซึมผ่านที่ลดลง [68] และเนื่องมาจากการวัสดุเชิงประกอบดังกล่าวมีปริมาณสัดส่วน PBS มากจึงทำให้สารแลกเปลี่ยนที่อยู่ระหว่างชั้นของเคลย์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเกิดแรงดึงดูดกับหมู่คาร์บอนิลของ PBS ได้มากทำให้ค่าการซึมผ่านลดลง

เมื่อพิจารณาค่าอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (OTR) และไอน้ำ (WVTR) ของวัสดุเชิงประกอบนาโนที่อัตราส่วน PBS/TPS เท่ากับ 25/75 โดยน้ำหนัก พบว่าการเติมนาโนเคลย์ไม่มีผลทำให้ค่า OTR ลดลง ในทางตรงข้ามกันกลับจะมีค่าสูงขึ้นเล็กน้อย ในขณะที่ค่า WVTR ของอัตราส่วนนี้ไม่สามารถทดสอบได้เนื่องจากสูตรนี้มีปริมาณ TPS สูงซึ่งมีความว่องไวต่อความชื้นและไอน้ำเป็นอย่างมากทำให้ไม่สามารถงรูปไว้ได้ตลอดการทดสอบ

ตารางที่ 4.1 แสดงอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนและไอน้ำของ PBS TPS และวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS ที่เติมนาโนเคลย์ 1 ชนิดที่อัตราส่วน 75/25 และ 25/75

ชนิดของวัสดุ	ชนิดนาโนเคลย์ (ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก)	WVTR (g/m <sup>2</sup> .d)	OTR (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .d)
PBS/TPS (75/25)	-	55.4	1,361
PBS/TPS (75/25)	Cloisite30B	17.7	3.18
PBS/TPS (75/25)	CloisiteNa	36.0	2.40
PBS/TPS (25/75)	-	n/a	5.03
PBS/TPS (25/75)	Cloisite30B	n/a	8.26
PBS/TPS (25/75)	CloisiteNa	n/a	8.94

n/a ไม่สามารถทดสอบได้

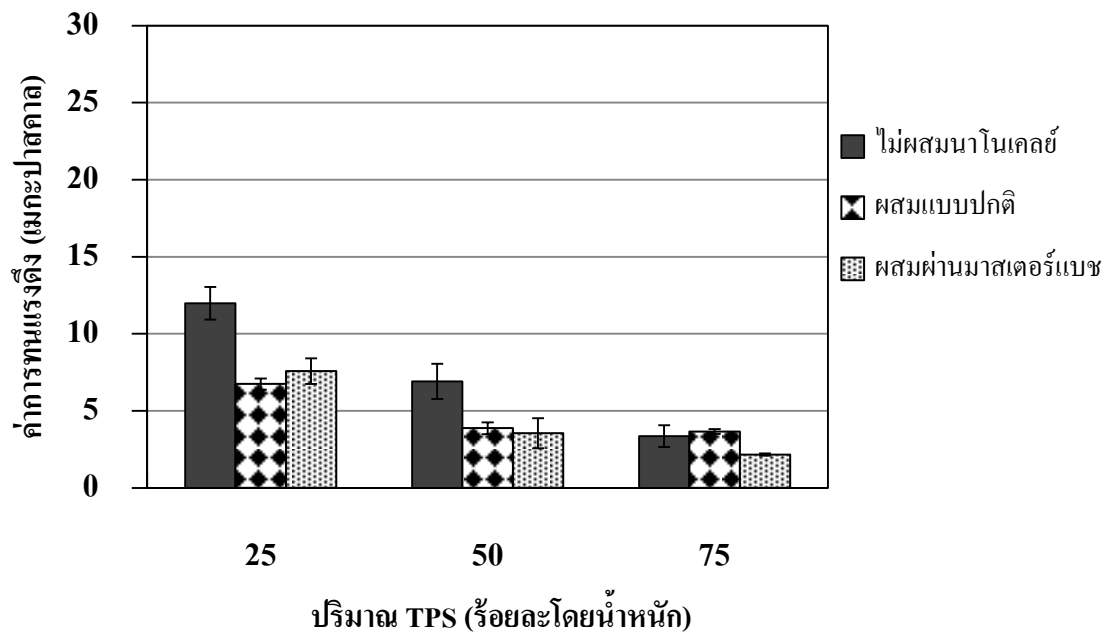
#### 4.4.4 ผลของการใช้สารนาโนเคลย์ผสมต่อสมบัติของวัสดุเชิงประกอบ

ผลการทดลองที่ผ่านมาข้างต้นแสดงให้เห็นว่านาโนเคลย์แต่ละชนิดส่งผลต่อสมบัติที่ได้ต่างกันคือ เมื่อผสมนาโนเคลย์ชนิด Cloisite30B ทำให้มอดูลัสของวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้น ในขณะที่การผสมนาโนเคลย์ชนิด CloisiteNa ส่งผลให้เสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้น ดังนั้นผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่จะมีการผสมนาโนเคลย์ทั้งสองชนิดลงไปเพื่อปรับปรุงให้วัสดุเชิงประกอบนาโนมีสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนให้มีความสมบูรณ์ต่อไป โดยในการศึกษาครั้งนี้จะมีวิธีการผสมสารนาโนเคลย์กับ PBS/TPS ที่แตกต่างกัน 2 รูปแบบคือ

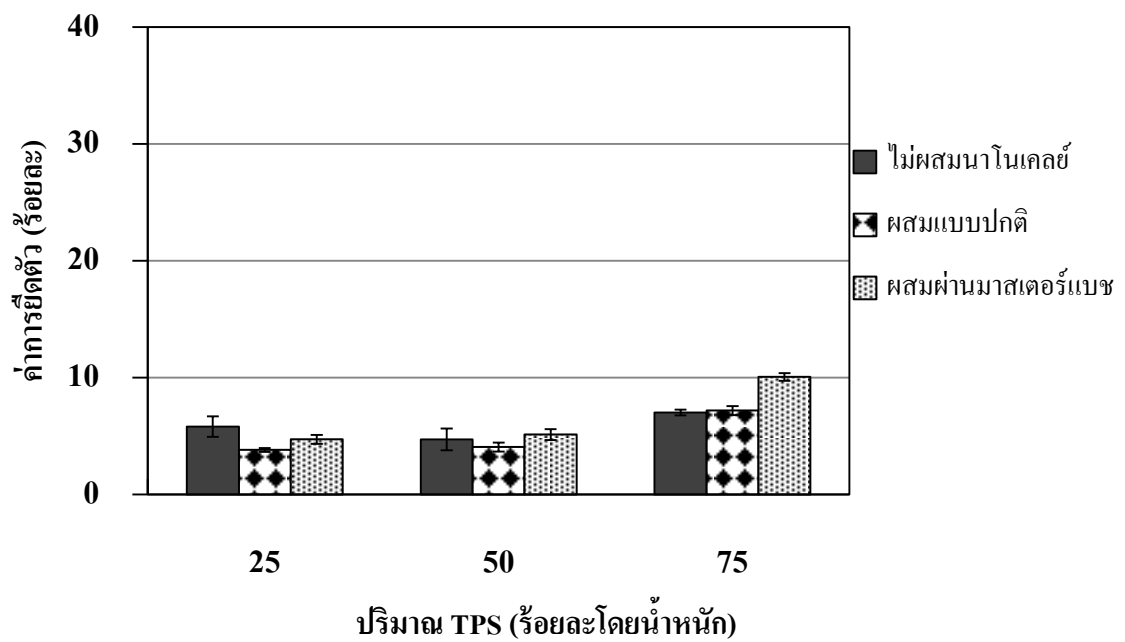
- วิธีการผสมนาโนเคลย์ทั้งสองชนิดแบบปกติ (หัวข้อ 3.6.1)
- วิธีการผสมผ่านการเตรียมนาโนเคลย์มาสเตอร์แบช (หัวข้อ 3.6.2)

รูปที่ 4.18 -4.21 แสดงสมบัติด้านการทนแรงดึงของวัสดุเชิงประกอบนาโนที่ใช้สารนาโนเคลย์ร่วมกัน 2 ชนิด พบว่าค่าการทนแรงดึง ค่าความเหนียวและค่ามอดูลัสของวัสดุเชิงประกอบที่มีแป๊ะ TPS ในปริมาณไม่เกินร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก มีค่าลดลงไม่ว่าจะใช้วิธีการผสมแบบใด อย่างไรก็ตามสำหรับค่ามอดูลัสของวัสดุเชิงประกอบที่สูตรผสมที่ TPS ร้อยละ 75 โดยน้ำหนัก การผสมนาโนเคลย์ร่วมกันแบบปกติทำให้ค่ามอดูลัสสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ได้เติมเคลย์หรือเติมผ่านการเตรียมมาสเตอร์แบชแต่ยังคงต่ำกว่ากรณีที่ใช้นาโนเคลย์ Cloisite30B เพียงชนิดเดียว

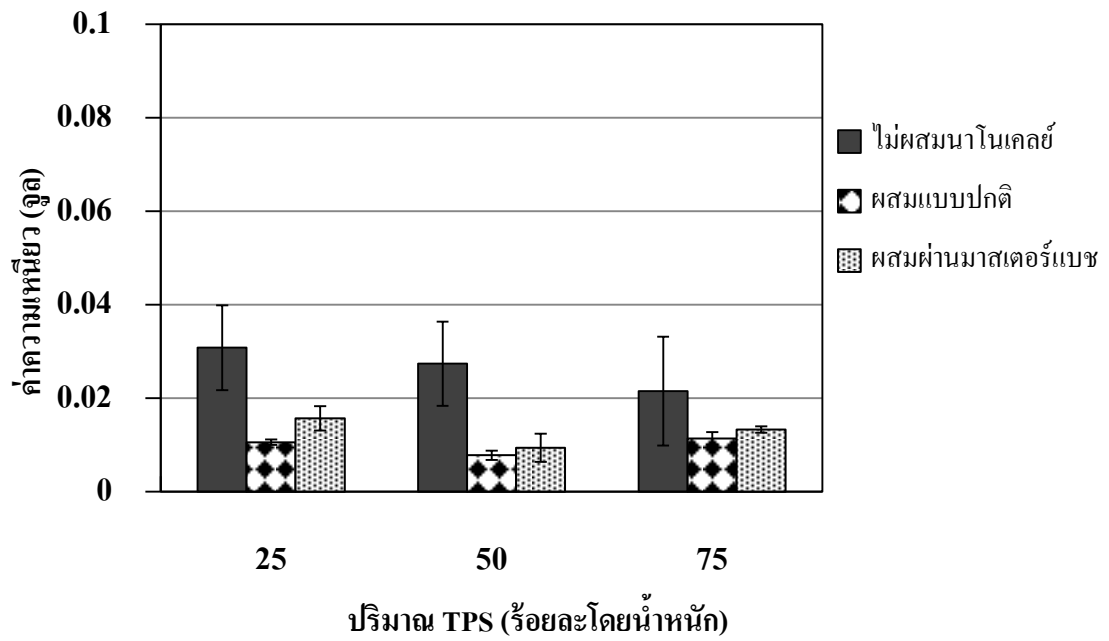
ในด้านของผลของวิธีการผสมพบว่าค่ามอดูลัสของวัสดุเชิงประกอบระบบที่ผ่านการผสมแบบปกติมีค่าสูงกว่าของระบบที่เตรียมผ่านมาสเตอร์แบช ซึ่งสันนิษฐานว่าเป็นผลเนื่องมาจากความเหนียวของพอลิเมอร์ผสมแต่ละเฟสเพิ่มขึ้นหลังจากการเตรียมเป็นมาสเตอร์แบชและคอมปาวด์ (สังเกตจากขณะทำการผสมด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง) ส่งผลให้สัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของนาโนเคลย์แตกต่างกันไปจากระบบที่ผสมแบบปกติและส่งผลโดยตรงต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบ



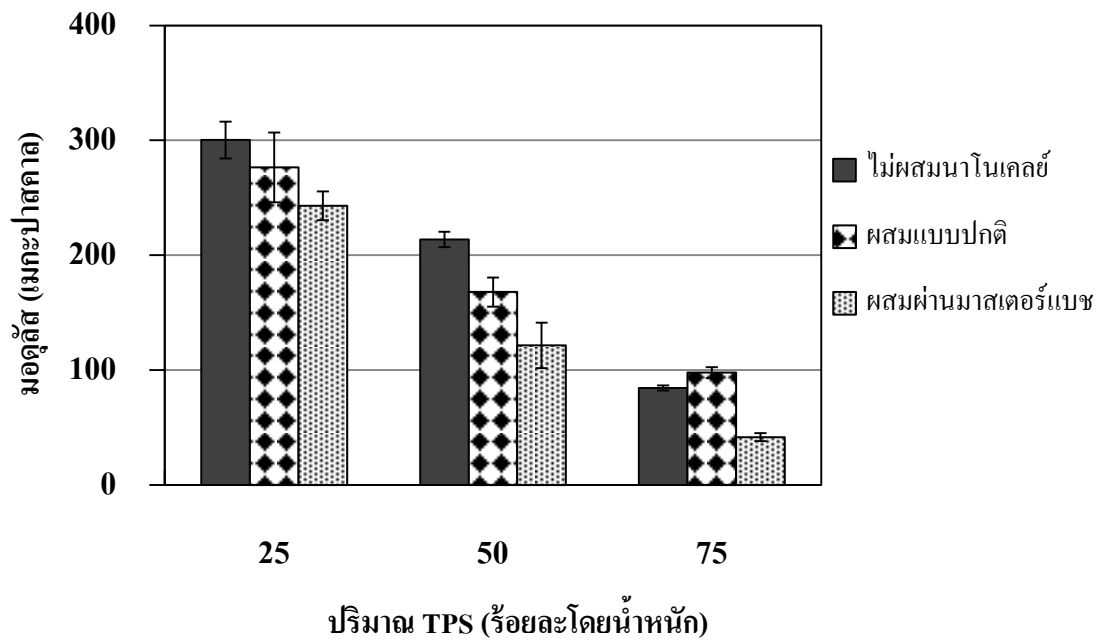
รูปที่ 4.18 ค่าการทนแรงดึงของวัสดุเชิงประกอบนาโนที่เติมเคลย์ 2 ชนิดร่วมกัน



รูปที่ 4.19 ค่าการยืดตัวของวัสดุเชิงประกอบนาโนที่เติมเคลย์ 2 ชนิดร่วมกัน



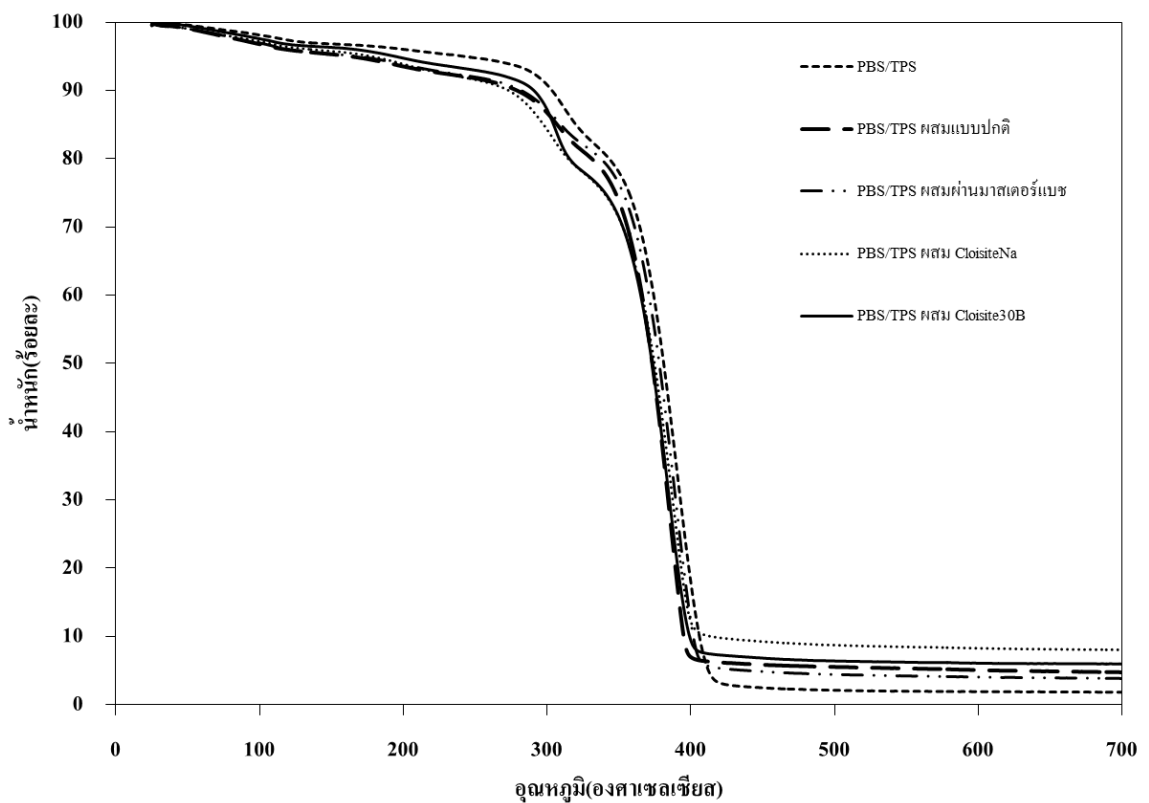
รูปที่ 4.20 ค่าความเหนียวของวัสดุเชิงประกอบนาโนที่เติมเคลย์ 2 ชนิดร่วมกัน



รูปที่ 4.21 ค่ามอดุลัสของวัสดุเชิงประกอบนาโนที่เติมเคลย์ 2 ชนิดร่วมกัน

#### 4.4.5 สมบัติทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบนาโนเคลย์ร่วมกัน 2 ชนิด

รูปที่ 4.22 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS อัตราส่วนร้อยละ 75/25 โดยน้ำหนักที่ผสมนาโนเคลย์ 2 ชนิดด้วยวิธีการต่างๆ จะเห็นได้ว่าการใช้นาโนเคลย์ร่วมกัน 2 ชนิด ยังคงมีผลทำให้อุณหภูมิในการสลายตัวของวัสดุเชิงประกอบมีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิในการสลายตัวทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบที่ผสมสารนาโนเคลย์ชนิด CloisiteNa เพียงอย่างเดียว แม้ว่าในกรณีแรกจะมีปริมาณ CloisiteNa อยู่เพียงร้อยละ 2.5 ก็ตาม นอกจากนี้ในด้านของวิธีการผสมพบว่าการผสมแบบแบบเตรียมผ่านมาสเตอร์แบชส่งผลให้อุณหภูมิการสลายตัวของวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้น 10 องศาเซลเซียสเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีผสมนาโนเคลย์ร่วมกันแบบปกติ



รูปที่ 4.22 TGA เทอร์โมแกรมของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS อัตราส่วน 75/25

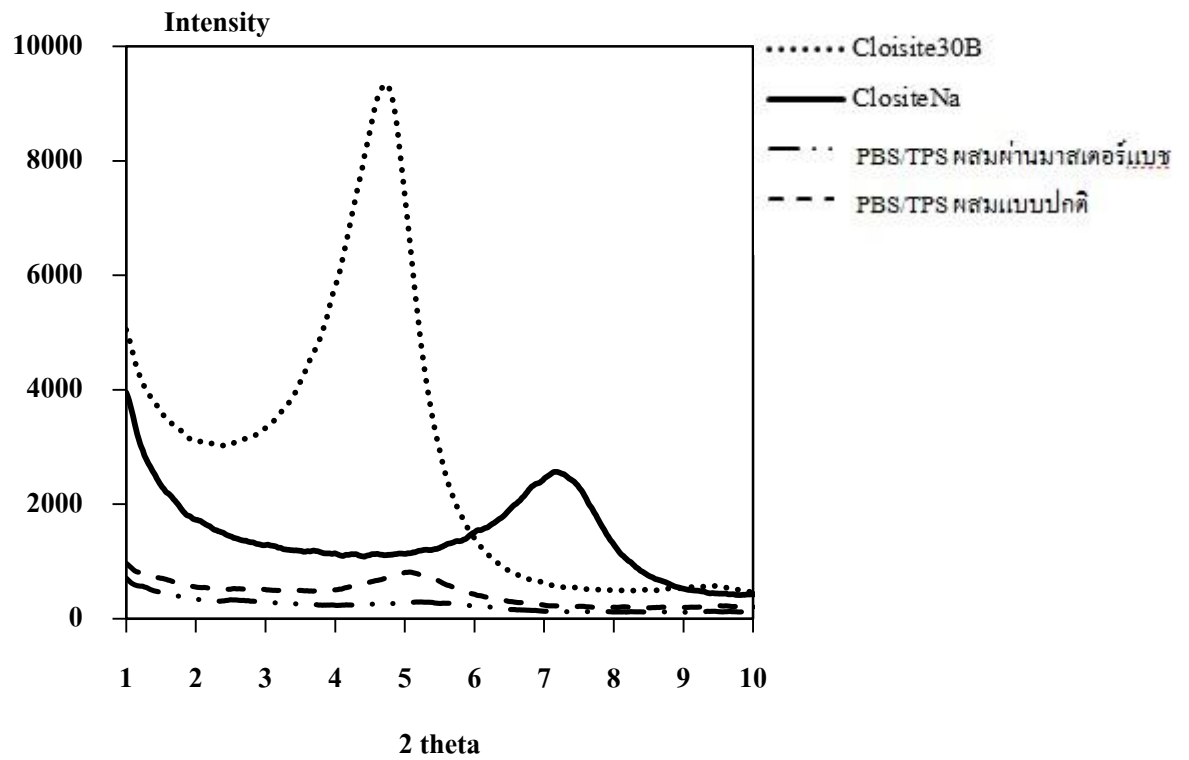
#### 4.4.6 สมบัติด้านทานการซึมผ่านไอน้ำและแก๊สออกซิเจนของการเติมนาโนเคลย์ 2 ชนิด

ตารางที่ 4.2 แสดงค่า WVTR และ OTR ของวัสดุเชิงประกอบนาโนอัตราส่วน PBS/TPS ร้อยละ 75/25 โดยน้ำหนัก ที่มีการผสมนาโนเคลย์ 2 ชนิด เมื่อพิจารณาค่า WVTR พบว่าการเติมนาโนเคลย์ผสมร่วมกัน 2 ชนิดลงไปส่งผลให้ค่า WVTR ของวัสดุลดลง แต่อย่างไรก็ตามค่าดังกล่าวยังคงสูงกว่าที่เติม Cloisite30B เพียงชนิดเดียว (ตารางที่ 4.1) ทั้งนี้เนื่องมาจากการเติม CloisiteNa ซึ่งมีความเป็นขั้วสูงอาจจะไปทำให้วัสดุเชิงประกอบว่องไวต่อความชื้นและไอน้ำมากขึ้น

และเมื่อเปรียบเทียบผลของวิธีการผสมจะพบว่าวัสดุเชิงประกอบชนิดที่เตรียมผ่านมาสเตอร์แบชนั้นมีค่า WVTR ใกล้เคียงกับระบบที่ผ่านการผสมแบบปกติ แต่จะมีค่า OTR ต่ำกว่า ทั้งนี้อาจจะเป็นผลเนื่องมาจากการแตกตัวของชั้นของสารนาโนเคลย์ของวัสดุเชิงประกอบ โดยเมื่อพิจารณาจากกราฟ XRD ของวัสดุดังกล่าว (รูปที่ 4.23) จะพบว่าระบบที่เตรียมผ่านนาโนเคลย์มาสเตอร์แบชไม่ปรากฏพีกของ Cloisite30B และ CloisiteNa ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าอาจจะเกิดโครงสร้างแบบเอกโพลีเอต ในขณะที่กราฟ XRD ของระบบที่ผ่านการผสมแบบปกติจะมีพีกที่ตำแหน่ง  $5.0^{\circ}$  ปรากฏ ซึ่งเป็นพีกของ CloisiteNa ที่ขยับจากตำแหน่งเดิมที่  $7.81^{\circ}$  ซึ่งเป็นไปได้ว่าโครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบที่อัตราส่วนผสมดังกล่าวเกิดโครงสร้างแบบอินเทอร์คัลเลต

ตารางที่ 4.2 แสดงอัตราการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนและไอน้ำของ PBS TPS และวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS ที่เติมนาโนเคลย์ 2 ชนิดที่อัตราส่วน 75/25 ร้อยละ โดยน้ำหนัก

ชนิดของวัสดุ	ชนิดนาโนเคลย์ (ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก)	WVTR	OTR
		( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )
PBS/TPS (75/25)	-	55.4	1,361
PBS/TPS (75/25)	ผสมร่วมกันแบบปกติ	35.0	354
PBS/TPS (75/25)	ผสมผ่านมาสเตอร์แบช	45.7	2.81



รูปที่ 4.23 กราฟ XRD ของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS อัตราส่วน 75/25 ที่ผสมนาโนเคลย์ 2 ชนิดร่วมกัน

## บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการดำเนินงานวิจัยที่ผ่านมาในส่วนของ การเตรียมวัสดุเชิงประกอบจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตกับแป้งเทอร์โมพลาสติกที่สัดส่วนผสมต่างๆ โดยศึกษาผลของชนิดของสารนาโนเคลย์และวิธีการผสม(ในกรณีที่ใช้นาโนเคลย์ 2 ชนิดร่วมกัน) สามารถสรุปสาระสำคัญได้ดังนี้

1. ค่าการทนแรงดึง ค่าความเหนียวและค่ามอดูลัสของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่เติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (PBS-g-MA) ลงไป มีผลทำให้พอลิเมอร์ผสมมีค่าการทนแรงดึงเพิ่มขึ้นร้อยละ 12.5 ความเหนียวเพิ่มขึ้นร้อยละ 1.7 และมอดูลัสเพิ่มขึ้นร้อยละ 7
2. การผสม Cloisite30B ลงไปมีผลให้ค่ามอดูลัสของวัสดุเชิงประกอบที่มีอัตราส่วน PBS/TPS ร้อยละ 25/75 โดยน้ำหนักเพิ่มขึ้นจาก 85 MPa เป็น 155 MPa เมื่อเปรียบเทียบกับระบบอื่นที่สัดส่วนเดียวกัน ในขณะที่การใช้ CloisiteNa มีผลทำให้วัสดุเชิงประกอบเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงขึ้น 20 องศาเซลเซียสเมื่อเปรียบเทียบกับระบบอื่นที่สัดส่วนเดียวกัน
3. สมบัติการขวางกั้นแก๊สและไอน้ำของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS ดีขึ้นเมื่อมีการผสมนาโนเคลย์ลงไป โดยที่การผสม Cloisite30B และ/หรือ CloisiteNa ทำให้ WVTR วัสดุเชิงประกอบ PBS/TPS (75/25) ลดลงร้อยละ 70 และร้อยละ 35 ตามลำดับ ในขณะที่ค่า OTR จะลดลงจากเดิมร้อยละ 99 ไม่ว่าจะใช้สารนาโนเคลย์ชนิดใดก็ตาม
4. การผสมนาโนเคลย์ร่วมกัน 2 ชนิดโดยผสมแบบปกติมีผลทำให้วัสดุเชิงประกอบ PBS/TPS (25/75) มีค่ามอดูลัสสูงขึ้นร้อยละ 10 เทียบกับระบบที่ไม่ผสมนาโนเคลย์ ในขณะที่การผสมผ่านมาสเตอร์แบชทำให้วัสดุเชิงประกอบ (75/25) มีอุณหภูมิสลายตัวทางความร้อนสูงขึ้นไป 10 องศาเซลเซียสเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเชิงประกอบระบบอื่นๆ
5. การผสมนาโนเคลย์ร่วมกัน 2 ชนิดมีผลให้วัสดุเชิงประกอบ (75/25) มีค่า WVTR ลดลง แต่ยังคงสูงกว่าการใช้ Cloisite30B เพียงชนิดเดียว ในขณะที่การเติมสารนาโนเคลย์ร่วมมีผลทำให้

ค่า OTR ของวัสดุเชิงประกอบ (75/25) ที่เตรียมผ่านมาสเตอร์แบบและเตรียมแบบปกติลดลงร้อยละ 99 และ 74 ตามลำดับ

6. จากงานวิจัยที่ผ่านมาทั้งหมดพบว่า สูตรที่เหมาะสมที่สุดได้แก่ สูตรที่มีอัตราส่วนของแป้งน้อยคือ (PBS/TPS 75/25) ที่มีการเติม Cloisite30B เมื่อเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของสูตรที่ดีที่กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ดังตารางที่ 5.1 พบว่า สูตรที่ดีที่สุดของงานวิจัยมีค่ามอดูลัสต่ำกว่า PET และ PP แต่สูงกว่า Ecoflex และมีค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนต่ำกว่าพอลิเมอร์ทั่วไปที่ใช้ในทางการค้า เช่น PET PP และ Ecoflex อย่างไรก็ตามจากสมบัติเชิงกลที่ได้พบว่ายังคงมีค่าความแข็งแรงและค่าการยึดตัวต่ำ จึงยังไม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้ เช่น ฟิล์มห่อหุ้มอาหารได้

ตารางที่ 5.1 เปรียบเทียบสมบัติต่างๆของวัสดุเชิงประกอบสูตรที่ดีที่สุดกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆทางการค้า [7][20]

สมบัติพอลิเมอร์	PET	PP	Ecoflex	PBS/TPS 75/25 Cloisite30B
ค่าความแข็งแรงสูงสุด (MPa)	48-72	31-41	36	12
ค่าการยึดตัว (%)	30-300	100-600	820	6
มอดูลัส (MPa)	>2000	>1100	80	300
ค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	60	860	-	3.18
ค่าการซึมผ่านของไอน้ำ ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	15	19	-	17.7
อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อน ( $T_d$ ) ( $^{\circ}\text{C}$ )	300	>300	280	380

7. จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใช้นาโนเคลย์สองชนิดผสมกันและการปรับรูปแบบการผสมแบบคอมปาวด์นั้นยังไม่สามารถแก้ปัญหาการกระจายตัวของสารนาโนเคลย์ตามที่ได้ตั้งสมมติฐานไว้ได้ ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่พอลิเมอร์มีการเติมนาโนเคลย์ทำให้ความหนืดต่างออกไปจากระบบปกติทำให้สัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลไม่เป็นไปตามสมมติฐานที่ตั้งไว้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของวัสดุเชิงประกอบด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่งผ่าน (TEM) เพื่อประกอบการวิเคราะห์ผลและสนับสนุนผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ในด้านของการเกิดโครงสร้างแบบเอกโฟลิเอตและอินเทอร์คัลเลตในกรณีต่างๆ
2. ควรศึกษาหาแนวทางในการวัดความหนืดพอลิเมอร์คอมพาวด์แต่ละเฟสและการวิเคราะห์โครงสร้างสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม ด้วยเทคนิคทางไมโครสโกปี เพื่อยืนยันผลของวิธีการผสม ที่มีต่อความหนืดและสัณฐานวิทยา
3. เนื่องจากข้อจำกัดทำให้งานวิจัยนี้มีความจำเป็นที่จะต้องใช้เครื่องมือชนิดเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งในการผสม ซึ่งเป็นการผสมที่อาศัยความชำนาญและเป็นระบบเปิด อย่างไรก็ตามถ้ามีการใช้เครื่องผสมที่มีความเหมาะสมมากกว่านี้ ได้แก่ เครื่องผสมระบบปิด (Internal mixer) หรือเครื่องผสมแบบอัคริด (Twin screw extruder) น่าจะทำให้การผสมทำได้สะดวกมากขึ้น มีแรงเฉือนและความร้อนที่เหมาะสมกับการเตรียมพอลิเมอร์ผสมมากขึ้น ซึ่งจะสามารถทำให้วัสดุเชิงประกอบมีการกระจายตัวของสารนาโนเคลย์ได้อย่างสม่ำเสมอมากขึ้นและมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

1. หน่วยข้อเสนอเทคโนโลยีอันตรายและความปลอดภัย ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและของเสียอันตราย, **ฐานความรู้เรื่องสารเคมีและความปลอดภัย** [Online], Available: <http://www.chemtrack.org/News-Detail.asp?TID=4&ID=17> [2012, September 21]
2. Walsh B., 2008, **The Truth about Plastic** [Online], Available <http://www.time.com/time/printout/0,8816,1821664,00.html> [2012, July 16].
3. Tokiwa Y., Calabia, B. P., Ugwu, C. U., and Aiba, S., 2009, “Biodegradability of Plastics”, **International Journal of Molecular Science**, Vol. 10, pp. 3722-3742.
4. Gross R. A., and Bhanu K., **Biodegradable Polymers for the Environment** [Online], Available [http://www.poly.edu/grossbiocat/\\_doc/publication/SCIENCE%202002%20297%20803.pdf](http://www.poly.edu/grossbiocat/_doc/publication/SCIENCE%202002%20297%20803.pdf) [2012, September 30]
5. Pacific Northwest National Laboratory, **Top Value Added Chemicals from Biomass** [Online], Available <http://www.eere.energy.gov/biomass/pdfs/3ss23.pdf> [2009, July 29]
6. Showa DenKo America, **Bionolle™** [Online], Available <http://showadenko.us/product/bionolle.php>. [2012 [2012, September 30]
7. สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ, **แผนที่นำทางแห่งชาติในการพัฒนาอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ** [Online], Available [http://www.nia.or.th/2009/pr/images/2009/6/Bioplastic %20 meeting](http://www.nia.or.th/2009/pr/images/2009/6/Bioplastic%20meeting) [2012, September 30]
8. กล้าณรงค์ ศรีรอด และ เกื้อกุล ปิยะจอมขวัญ, 2546, **เทคโนโลยีของแป้ง**, พิมพ์ครั้งที่ 3, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, หน้า 1-50

9. Lu D. R., Xiao C. M. and Xu, S. J., **Starch-based completely biodegradable polymer materials** [Online], Available [http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL0000946\\_article.pdf](http://www.expresspolymlett.com/articles/EPL0000946_article.pdf) [2010 August 17]
10. Mao, L. and Imam, S., 2000, "Extruded cornstarch-glycerol-polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology and biodegradability". **J. Polym. Environ.**, Vol. 8, pp. 205–211.
11. Park, J.W.; Im, S.S.; Kim, S.H. and Kim, Y.H., 2000, "Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch", **Polym. Eng. Sci.**, Vol. 40, pp. 2539-2550
12. Long Y., Dean K .and Lin L., 2006, "Polymer blends and composites from renewable resources", **Prog. Polym. Sci.**, Vol. 31, pp. 576–602
13. Mani R. and Bhattacharya M., 2001, "Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegrade polyesters", **European Polymer Journal**, Vol. 37, pp 515-526.
14. Maliger R.B., McGlashan S.A. and Halley P.J. , Matthew L.G., 2006, "Compatibilization of starch–polyester blends using reactive extrusion", **Polymer Engineering & Science**, Vol.46, pp. 248–263
15. Wang H, Sun X and Seib P., 2001, "Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate", **J Appl Polym Sci**, Vol. 82:pp. 1761–1771.
16. Park H.M., Kim G.H. and Ha, C.S., 2007, "Preparation and characterization of biodegradable aliphatic polyester/thermoplastic starch/organoclay ternary hybrid nanocomposites", **Composite Interfaces**, Vol.14, pp. 427-438

17. Boonsong, P., Laohakunjit, N., Kerdchoechuen, O. and Tusvil, P.,2009, “Properties and permeability of aroma compounds in food through plasticized cassava films” **International Food Research Journal**, Vol. 16, pp. 97-103
18. Langowski H.,2008, **Permeation of gases and condensable substance through monolayer and multilayer structure** , Plastic packaging , Interactions with food and Pharmaceutics 2<sup>nd</sup> edition wiley-VCH weinheim
19. Okamoto, K., SinhaRay, S., and Okamoto, M., 2003, “New Poly (butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. II. Effect of Organically Modified Layered Silicates on Structure, Properties, Melt Rheology, and Biodegradability”, **Journal of Polymer Science-Part B: Polymer Physics**, Vol. 41,pp 3160-3172.
20. **The barrier performance of common plastic film (PET,PVC,PE,BOPP,PA)** [online] Available <http://www.evergreen-packaging.com/en/ShowNews.asp?id=70> [2012, September 21
21. Compan V.;Ribes A.;Diaz-Calleja R. and Riande E.,1995, “Mechanical relaxations and diffusional characteristics of coextruded films prepared from copolymers of ethylene-1-octene”, **Polymer**, Vol. 36, pp. 323-330
22. Toselli M, Pilati F, Marini M, Doghieri F, Angelis De and Minelli M.G, 2008, “Oxygen permeability of novel organic–inorganic coatings: II. Modification of the organic component with a hydrogen-bond forming polymer, **European Polymer Journal**, Vol. 44, pp. 3256–3263
23. Avella M., Jan J, Vlieger D., Errico M. E., Fischer S., Vacca P.and Grazia M.,2005, “ Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications”, **Food Chemistry**, Vol. 93 pp. 467–474

24. Ke Z and Yongping B.,2005, "Improve gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization", **Mater Lett**, Vol. 59, pp. 3348–3351
25. Park. H.M., Lee S.R., Subhendu R. C., Kang T.K., Kim H.K., Park S. H. and Ha C.S.,2002, "Tensile Properties, Morphology, and Biodegradability of Blends of Starch with Various Thermoplastics" **J Appl Polym Sci**, Vol. 86, pp. 2907–2915
26. Dean K., Yu Long and Wu D.Y., 2007, "Preparation and characterization of melt-extruded thermoplastic starch/clay nanocomposites", **Composites Science and Technology** , Vol. 67, pp. 413–421
27. Magalhães N.F. and Andrade C.T., 2009, "Thermoplastic corn starch/clay hybrids: Effect of clay type and content on physical properties", **Carbohydrate Polymers**, Vol. 75, pp.712–718
28. Park H.M., Li X., Jin C.Y., Park C.Y., Cho W.J. and Ha C.S., 2002, "Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Strach/Clay Hybrids", **Macromol. Mater. Eng.**, Vol. 287, pp. 553-558.
29. Lee S.R., Park H.M., Lim H., Kang T., Li X., Cho W.J. and Ha,C.S., 2002, "Microstructure, tensile properties, and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites", **Polymer**, Vol. 43, pp. 2495-2500.
30. Morawiec J., Pawlak A., Slouf M. , Galeski A. , Piorowska E. and Krasnikowa N., 2005, "Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites", **European Polymer Journal**, Vol. 41, pp. 1115–1122
31. Moon B. K., Jae Y. J., Won H. J., Moo Sung Lee, 2002, "Effect of matrix viscosity on clay dispersion in preparation of polymer/organoclay nanocomposites", **Fibers and Polymers**, Vol. 3, pp. 103-108

32. Choudalakis G. and Gotsis A.D., 2009, "Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review", **European Polymer Journal**, Vol. 45, pp. 967–984
33. Alexandre M. and Dubois P., 2000 "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials Materials", **Science and Engineering Reports**, Vol. 28, pp.63
34. สมาคมแป้งมันสำปะหลัง., "มหัศจรรย์แป้งมันสำปะหลัง" [Online], Available : [http://www.thaitapiocastarch.org/article06\\_th.asp](http://www.thaitapiocastarch.org/article06_th.asp) . 2010, Aug 2555]
35. Belgacem, M. N. and Gandini, A., 2008, "Monomers, Polymer and Composites from Renewable Resources", **Elsevier Ltd**, pp.328 – 337.
36. นัตตุลา วงศ์ดี, 2554, การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างกับสมบัติของพอลิเมอร์ผสมพอลิแลคติกแอซิดกับแป้งเทอร์โมพลาสติกมาลีเอต, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, หน้า 16
37. อรุยา สรวารี, 2546, สารเติมแต่งพอลิเมอร์, พิมพ์ครั้งที่ 1, โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, หน้า 107-150.
38. อโนดา รัชเวทย์, 2552, พอลิเมอร์, พิมพ์ครั้งที่ 1, สำนักพิมพ์ดวงกมลพับบลิชชิง จำกัด, หน้า 252-253.
39. พลาสติกไซเซอร์, n.d., [Online], Available: [http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc\\_toxic/a\\_tx\\_2\\_001c.asp?info\\_id=146](http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxic/a_tx_2_001c.asp?info_id=146) [ 2012, July 8].
40. D.Braun, H. Cherdron, W. Kern, **Practical Molecular Organic Chemistry**, Harwood Academic Publishers, London, 1984, p. 135.

41. Koninka. C., Duin M. V., Pagnouille C. and Jerome. R., 1998, “Strategies for Compaibilization of Polymer Blends.” **Pmg. P&m. Sri.**, Vol. 23, pp. 707-757
42. Folkes M.J. and Hope P.S., 1993, **Polymer Blend and Alloys** , Blackie Acedamic & Professional, Chapman & Hall, Great Britain
43. E.A. Clark, J.E.G. Lipson, 2012, “LCST and UCST behavior in polymer solutions and blends”, **Polymer**, Vol. 53, pp 536–545
44. Fang Z., Xu C., Xiang Y., Wu J. and Xu H., 1998, “ Crosslinking and Compatibilization in Blends of Polystyrene and Polyethylene”, **Chinese journal of polymer science**, Vol.3, pp:207-213
45. พิมพ์ชนก แสงนิติเดช และ เพียงฤทัย บุญประสิทธิ์, 2551, “ผลของสารตัวเติมและสารช่วยผสมที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของเทอร์โมพลาสติกสตาโรซจากแป้งข้าวเจ้า” โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, หน้า 1-10
46. Chongprakobkit S., Opaprakasit M., Chuayjuljit S., 2007, “Use of PP-g-MA Prepared by Solution Process as Compatibilizer in Polypropylene/Polyamide 6 Blends”, **Journal of Metals, Materials and Minerals**, Vol.17, pp.9-16
47. Chang F.-C., Liu W.B., Kuo W.F. and Chiang C.-J., 1996, “In situ compatibilization of PBT/PPO blends”, **European Polymer Journal**, Vol. 32, pp. 91-99
48. Pavlidoua S. and Papaspyridesb C.D., 2008, “A review on polymer-layered silicate nanocomposites” **Prog Polym Sci**, Vol. 3, pp. 1119–1198
49. Ray S.S and Okamoto M., 2003, “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing”. **Prog Polym Sci**, Vol. 28, pp.1539–641.

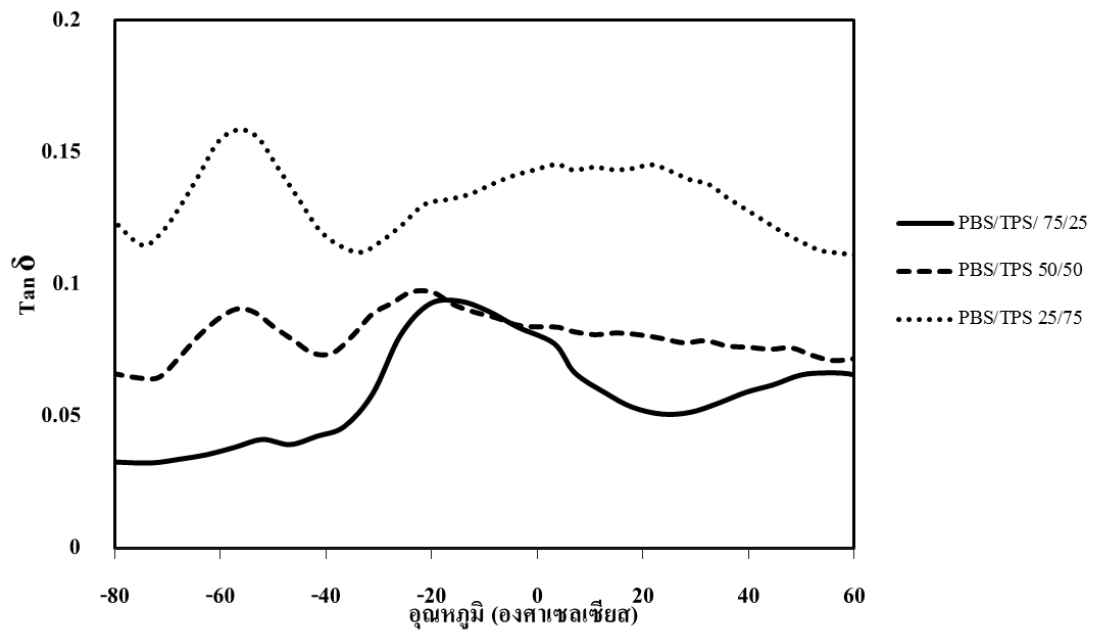
50. LeBaron P.C., Wang Z. and Pinnavaia T. J., 1999, "Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview", **Applied Clay Science**, Vol. 15, pp. 11–29
51. Southern Clay Products, "Technical Information" [Online], Available [http://www.scprod.com/product\\_bulletins.asp](http://www.scprod.com/product_bulletins.asp) [2012, Sep 30]
52. Southern Clay Products, "Nano-scale additive for reinforce plastic", [Online], [http://www.nanoclay.com/selection\\_chart.asp](http://www.nanoclay.com/selection_chart.asp) [2012, September 30]
53. Ray S.S. and Bousmina M., 2005, "Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21<sup>st</sup> century materials world", **Progress in Materials Science**, Vol. 50, pp. 962–1079.
54. Alexandre M. and Dubois P., 2000, "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials", **Mater Sci Eng**, Vol. 28, pp. 1–63.
55. Lee S-S, Ma Y.T, Rhee H-W. and Kim J., 2005, "Exfoliation of layered silicate by ring opening reaction of cyclic oligomers in PET-clay nanocomposites", **Polymer**, Vol. 46, pp. 2201–2210.
56. Hasegawa N, Okamoto H, Kato M, Usuki A and Sato N., 2003, "Nylon 6–montmorillonite nanocomposites prepared by compounding nylon 6 with Na–montmorillonite slurry", **Polymer**, Vol. 44, pp. 2933
57. Ray S.S, Maiti P, Okamoto M, Yamada K and Ueda K., 2002, "New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties", **Macromolecules**, Vol. 35, pp. 3104–10.

58. Society of plastic engineering., **“Compatibilizers improve exfoliation in polymer-clay nanocomposites”**, [Online], Available : <http://www.4spepro.org/pdf/003197/003197.pdf>. [2012, December 25]
59. Dong Y. and Bhattacharyya D., 2008, Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites”, **Composites**, Vol.39, pp. 1177–1191
60. รังสิมา หญิตสอน นฤมล เครื่ององอาจนุกูล สุพล โชติวรรณ และ วิวรรณ ชรรรมงคล, HDPE ผสมไมก้าหรือทาวกัม : สมบัติการแพร่ผ่านของแก๊สออกซิเจนและสมบัติเชิงกล, **วารสารพระจอมเกล้าพระนครเหนือ**, ปีที่ 12 ฉบับที่ 3 ก.ค-ก.ค 2545
61. Olad A., **“Polymer/Clay Nanocomposites”**, [Online], Available <http://cdn.intechweb.Org/pdfs/14377.pdf> [2012, December 25]
62. Yum J., Cheung G. S.-P. , Park J.-K, Hur B., Kim H.-C., 2011, “Torsional Strength and Toughness of Nickel-Titanium Rotary Files”, **Journal of Endodontics**, Vol. 37, pp. 382–386
63. ASTM International., **“Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor”**, [Online], Available : <http://file.yizimg.com/175706/2011120811222922.pdf> [2013, February 11]
64. Hu Y., Topolkaev V., Hiltner A.and Baer E., 2001, “Measurement of Water Vapor Transmission Rate in HighlyPermeable Films”, **Prog Polym Sci**, Vol. 81, pp. 1624–1633
65. Thabo G., Suprakas S. R., Walter W. F. and Arjun M., 2009, “Morphology and properties of nanostructured materials based on polypropylene/poly(butylene succinate) blend and organoclay”, **European Polymer Journal**, Vol. 45, pp. 353-367.

66. Zhao C., Qin H., Fangling G., Feng M. Zhang S., Yang M., 2005, “Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites”, **Polymer Degradation and Stability**, Vol. 87, pp. 183-189
67. Tang X. Z., Alavi, S. and Herald T. J., 2008, “Barrier and mechanical properties of starch–clay nanocomposite films”, **Cereal Chemistry**, Vol. 85, pp. 433–439.
68. Gusev, A. A. and Lusti, H. R., 2001., “Rational design of nanocomposites for barrier applications.” **Advanced Materials**, Vol. 13, pp. 1641–1643.

ภาคผนวก ก.

**DMTA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS  
ที่ไม่เติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้**

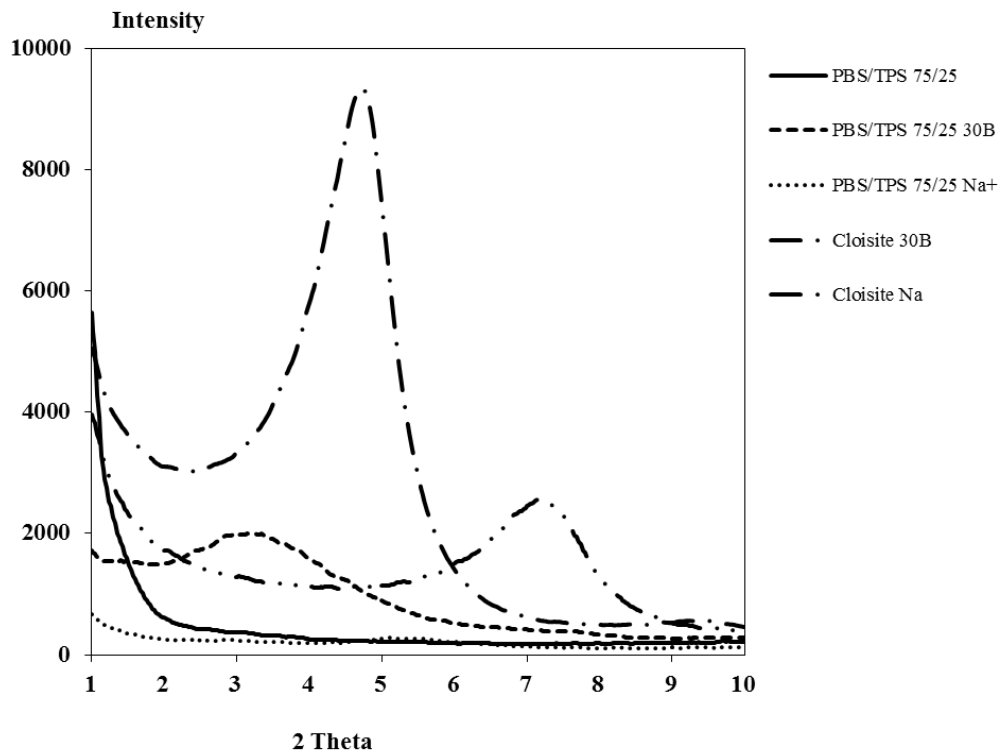


รูปที่ ก.1 DMTA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสม PBS/TPS ที่อัตราส่วนต่างๆ  
ที่ปราศจากสารเสริมสภาพเข้ากันได้

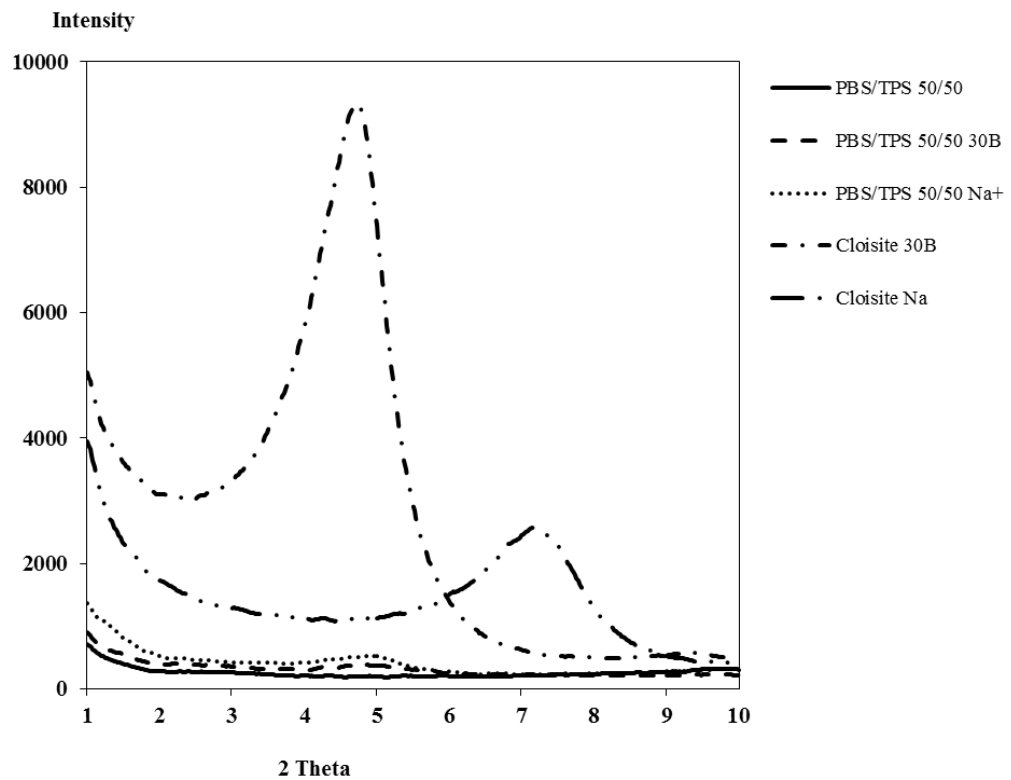
ภาคผนวก ข.

กราฟ XRD ของวัสดุเชิงประกอบ PBS/TPS ที่สัดส่วนต่างๆกัน

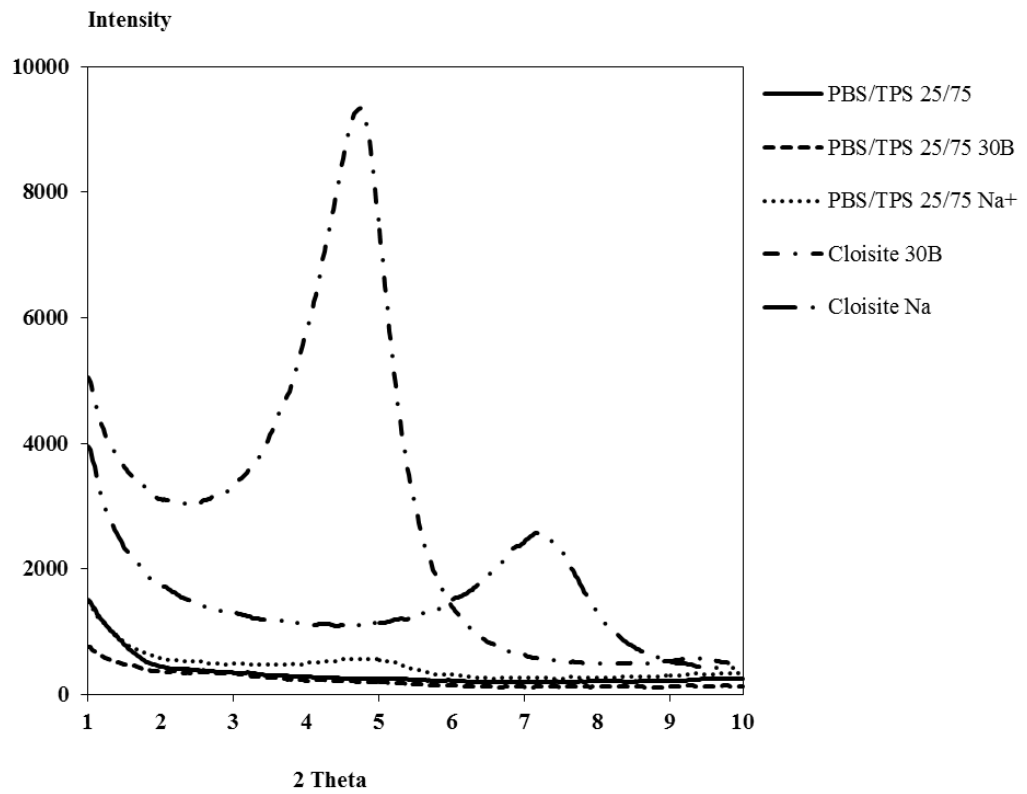
ชนิดของนาโนเคลย์และวิธีการผสมต่างกัน.



รูปที่ ข.1 กราฟ XRD ของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS อัตราส่วน 75/25



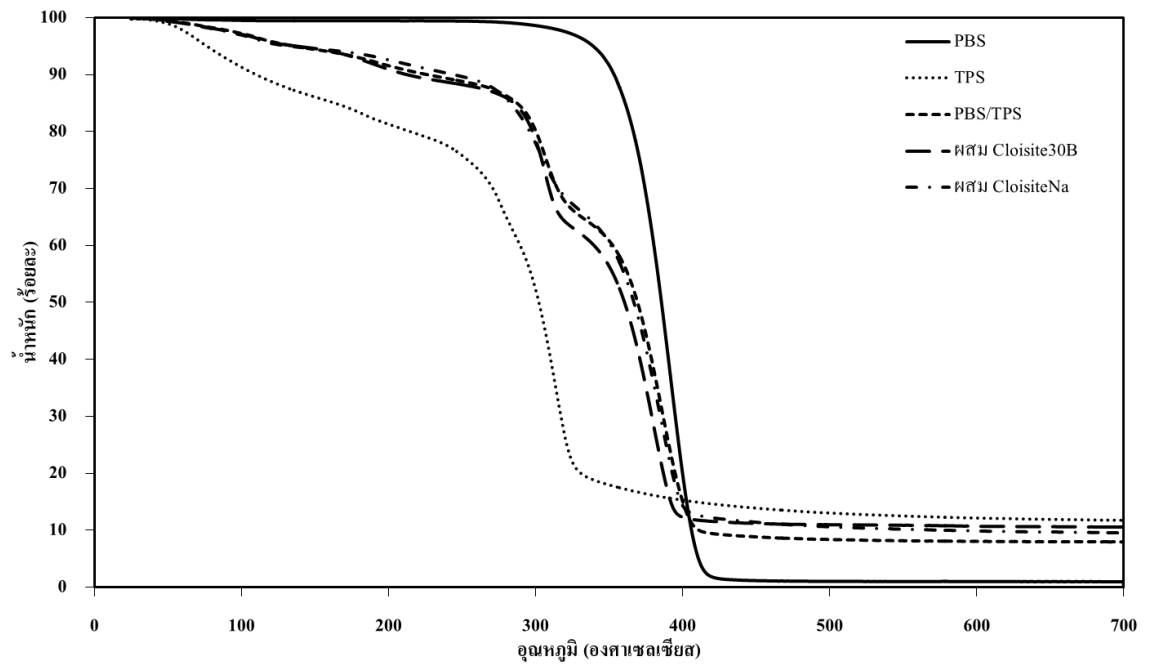
รูปที่ ข.2 กราฟ XRD ของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS อัตราส่วน 50/50



รูปที่ ข.3 กราฟ XRD ของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS อัตราส่วน 25/75

ภาคผนวก ค.

TGA เทอร์โมแกรมของวัสดุเชิงประกอบ PBS/TPS ที่สัดส่วน 50/50

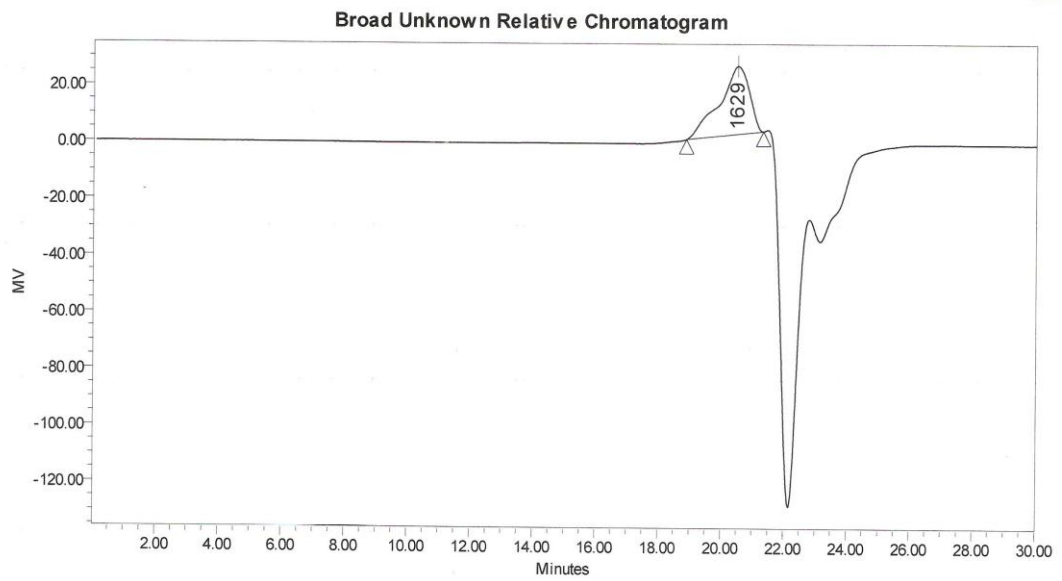


รูปที่ ค.1 TGA เทอร์โมแกรมของวัสดุเชิงประกอบนาโน PBS/TPS อัตราส่วน 50/50

ภาคผนวก ง.

น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ทดสอบด้วยเทคนิค GPC

น้ำหนักโมเลกุล (MW) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) จากถลุงบรรจุเท่ากับ 2510 กรัมต่อโมล

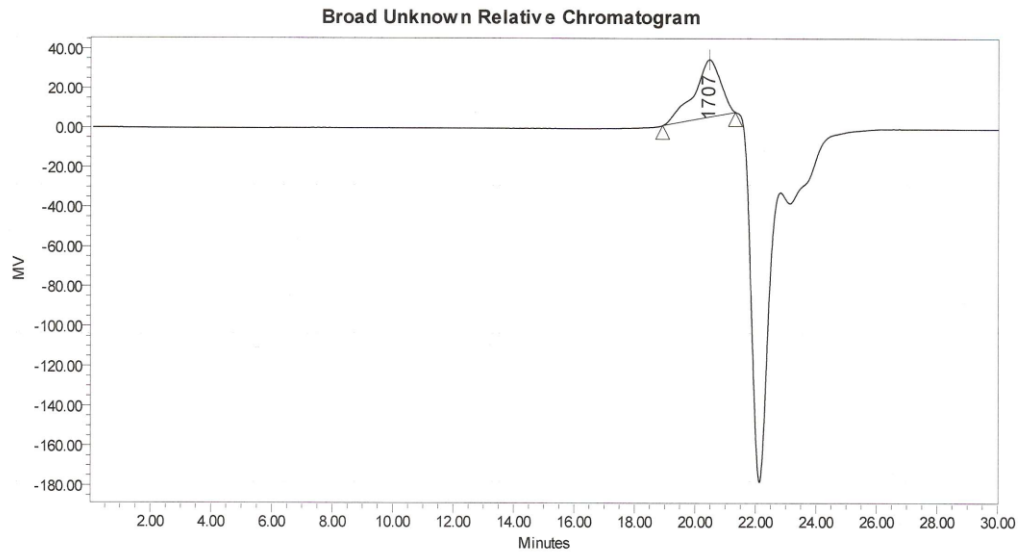


**Broad Unknown Relative Peak Table**

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	1925	2510	1629	3404	4430	1.304373	1.356077	1.764588

รูปที่ ง.1 น้ำหนักโมเลกุลของ PBS ที่ได้จากถลุงบรรจุ

น้ำหนักโมเลกุล (MW) ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) เมื่อผ่านกระบวนการผสมและขึ้นรูปเท่ากับ 2398 กรัมต่อโมล



**Broad Unknown Relative Peak Table**

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	1895	2398	1707	3166	4087	1.265637	1.320042	1.704092

รูปที่ ๓.2 น้ำหนักโมเลกุลของ PBS ที่ได้จากการผ่านกระบวนการขึ้นรูป

## ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวเพียงฤทัย บุญประสิทธิ์
วัน เดือน ปีเกิด	4 กุมภาพันธ์ 2530
ประวัติการศึกษา	
ระดับมัธยมศึกษา	โรงเรียนราชวินิตบางแก้ว พ.ศ. 2547
ระดับปริญญาตรี	วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง พ.ศ. 2551
ระดับปริญญาโท	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2555
ทุนวิจัย	ทุนมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ พ.ศ. 2553-2555
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์	Piangruetai Boonprasith, Jatuphorn Wootthikanokkhan and Nonsee Nimitsirawat, 2011, A study on Structure-Properties Relationship of Poly(butylene succinate) Thermoplastic Starch Blends, <b>The 2<sup>nd</sup> Polymer Conference of Thailand (PCT-2)</b> , October 20-21, Bangkok

