

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในช่วงเวลาที่ผ่านมาได้มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่าน ให้ความสนใจในการศึกษาค้นคว้างานวิจัยเกี่ยวกับพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตอย่างกว้างขวาง โดยตัวอย่างงานวิจัยมีดังนี้

Lertwimolnun W. และ Vergnes B. [3] ได้ทำการศึกษาพอลิพรอพิลีนนาโนคอมโพสิต (Polypropylene nanocomposites : PP/m-MMT) โดยใช้พอลิพรอพิลีนกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Polypropylene grafted Maleic Anhydride : PP-g-MA) เป็นสารช่วยผสม เพื่อพัฒนาความสามารถในการกระจายตัวของเคลย์ (Clay) โดยศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของสารช่วยผสมและสถานะของกระบวนการผลิต พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารช่วยผสมจะทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นของเคลย์ (D-spacing) เพิ่มขึ้น และการใช้เวลาในการผสมนานขึ้นจะเป็นการพัฒนาการระดับการแตกตัวออกจากกันอย่างอิสระ (Exfoliation) ของเคลย์ จากการทดลองยังพบว่าการใช้อัตราเร็วของสกรู (Screw speed) เท่ากับ 150 rpm เวลาในการผสม 20 นาที และอุณหภูมิในการผสมเท่ากับ 180°C จะทำให้ฟิล์ม PP/m-MMT มีการพัฒนาสมบัติเชิงกลและประสิทธิภาพในการกระจายตัวของเคลย์ดีที่สุด ดังนั้นการเพิ่มแรงเฉือน เวลาในการผสมและการลดอุณหภูมิในการผสมจะนำไปสู่การแตกตัวออกจากกันอย่างอิสระของเคลย์

Nam P.H. และคณะ [4] ศึกษา PP/m-MMT โดยใช้ PP-g-MA เป็นสารช่วยผสม โดยผ่านกระบวนการหลอมเหลว (Melt casting) พบว่าการที่สายโซ่ของพอลิเมอร์สามารถแทรกสอด (Intercalation) เข้าไปในพื้นที่ระหว่างชั้นผลึกซิลิเกตจะส่งผลให้สมบัติเชิงกลสูงขึ้น เมื่อเทียบกับพอลิพรอพิลีนที่ไม่มีการเติมเคลย์ แต่ในอีกทางหนึ่งเมื่อทำการเพิ่มปริมาณเคลย์ขึ้นเรื่อยๆ ตำแหน่งการแทรกสอดจะเพิ่มขึ้นตาม ซึ่งการเพิ่มขึ้นของตำแหน่งการแทรกสอดจะนำไปสู่การจำกัดการแตกออกจากกันอย่างอิสระของชั้นซิลิเกต นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของระดับการแทรกสอดของสายโซ่ของสารช่วยผสมและสัดส่วนระหว่างความยาวต่อความหนา (Aspect ratio) ของอนุภาคเคลย์ที่กระจายตัวอยู่

Yuan Q. และ Misra R.D.K. [5] ศึกษาสมบัติเชิงกลของ PP/m-MMT เปรียบเทียบกับพอลิพรอพิลีนภายใต้สภาวะเดียวกัน พบว่าการเติมเคลย์ 4 % โดยน้ำหนัก จะทำให้ PP/m-MMT มีสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิพรอพิลีนที่ไม่มีการเติมเคลย์ และจากการศึกษาพบว่าเคลย์ที่กระจายอนุภาคอยู่ในพอลิพรอพิลีนเมตริกซ์จะสามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) ได้ ดังจะเห็นได้จากการที่อุณหภูมิเริ่มตกผลึก ($T_{c \text{ onset}}$) ของ PP/m-MMT มีค่าสูงขึ้น และผลึกสเฟียรูไลต์ (Spherulite) มีขนาดลดลง ซึ่งน่าจะส่งผลให้สมบัติเชิงกลของ PP/m-MMT มีค่าลดลงตามไป

ด้วย แต่จากผลการทดลองแสดงว่าสมบัติเชิงกลของ PP/m-MMT ขึ้นอยู่กับปรากฏการณ์เสริมแรง (Reinforcing effect) ของเคลย์มากกว่าผลของขนาดผลึก นอกจากนี้ยังพบว่าเคลย์กระจายตัวในพอลิพรอพิลีนเมตริกซ์ได้ดีกว่าในพอลิเอทิลีน (Polyethylene) เมตริกซ์ โดยตรวจสอบจากเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) แสดงว่าสายโซ่พอลิพรอพิลีนสามารถเคลื่อนที่ไปจัดเรียงโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบในระหว่างการเกิดผลึกได้ดีกว่า

Modesti M. และคณะ [6] ศึกษาสภาวะการเตรียม PP/m-MMT ที่มี PP-g-MA เป็นสารช่วยผสมต่อการเพิ่มระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกต ซึ่งนำไปสู่การแตกตัวออกจากกันอย่างอิสระของเคลย์ และการพัฒนาสมบัติเชิงกล โดยศึกษาถึงผลของอัตราเร็วสกรูระหว่าง 250 และ 350 rpm อุณหภูมิในการผสมระหว่าง 170°C และ 200°C และผลของสารช่วยผสม พบว่าการใช้อัตราเร็วของสกรูเท่ากับ 350 rpm อุณหภูมิในการผสมเท่ากับ 170°C และการใช้สารช่วยผสมจะมีการพัฒนาสมบัติเชิงกลจากการแตกตัวออกจากกันอย่างอิสระของเคลย์ ซึ่งการใช้อุณหภูมิในการผสมต่ำและอัตราเร็วของสกรูสูงจะส่งผลให้แรงเฉือนสูงขึ้น นอกจากนี้การพัฒนาความสามารถในการเข้ากันได้ระหว่างพอลิพรอพิลีนและเคลย์จากการเติมสารช่วยผสมส่งผลต่อการพัฒนาสมบัติเชิงกลด้วย โดย PP/m-MMT ที่ไม่ได้เติมสารช่วยผสมจะมีสมบัติเชิงกลในระดับที่ต่ำกว่า

Zhou Y. และคณะ [7] ศึกษาสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของพอลิพรอพิลีน พอลิพรอพิลีนทาวคัมมาโนคอมโพสิต (Polypropylene-talc nanocomposites) ที่มีทาวคัม (Talc) ผสมอยู่ 40 % โดยน้ำหนัก และ PP/m-MMT ที่มีเคลย์ผสมอยู่ 5 % โดยน้ำหนักพบว่า การเติมทาวคัมและเคลย์ในคอมโพสิตจะเป็นการเพิ่มอุณหภูมิเริ่มสลายตัว ($T_{d \text{ onset}}$) แต่ไม่มีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) นอกจากนี้การเติมทาวคัม 40 % โดยน้ำหนัก จะทำให้พอลิพรอพิลีนทาวคัมมาโนคอมโพสิตมีค่ามอดุลัส (Modulus) สูงขึ้น แต่มีค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength) ลดลง ส่วนการเติมเคลย์ 5 % โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ PP/m-MMT มีค่ามอดุลัสและค่าความแข็งแรงดึงเพิ่มขึ้น

Wang S. และคณะ [8] ศึกษาถึงผลของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ (Organoclay) ที่มีต่อสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล และสมบัติการโปร่งแสงของพอลิบิวทาไดอินเคลย์นาโนคอมโพสิต (Cis-1,4-Polybutadiene/clay nanocomposites) พบว่าเคลย์มีประสิทธิภาพการกระจายตัวในเมตริกซ์ต่ำ จึงส่งผลให้พอลิบิวทาไดอินเคลย์นาโนคอมโพสิตมีสมบัติเชิงกลลดลงและมีความขุ่นเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีเติมออร์กาโนเคลย์ที่มีประสิทธิภาพในการกระจายตัวที่ดี จึงมีการพัฒนาสมบัติเชิงกลและสมบัติการโปร่งแสงที่ดีกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมออร์กาโนเคลย์มากกว่า 5 phr จะทำให้ความขุ่นเพิ่มขึ้นทั้งนี้เนื่องมาจากออร์กาโนเคลย์เกิดการรวมตัวกัน (Aggregation)

Filho F.G.R. และคณะ [9] ศึกษาถึงผลของเคลย์และออร์กาโนเคลย์ที่มีต่อสัณฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน และสมบัติการโปร่งแสงของพอลิพรอพิลีนเบนโทไนต์นาโนคอมโพสิต (Polypropylene/bentonite nanocomposites) พบว่าการใช้ออร์กาโนเคลย์มีประสิทธิภาพการกระจาย

ตัวในเมตริกซ์ที่ดี ทำให้พอลิพรอพิลีนเบนโทไนด์นาโนคอมโพสิตมีการพัฒนาความเสถียรทางความร้อน (Thermal stability) ได้ดีกว่า และยังส่งผลให้ขนาดของผลึกสเฟียรูไลต์ลดลง ชิ้นงานจึงมีความโปร่งแสงเพิ่มมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีเติมเคลย์ที่มีประสิทธิภาพการกระจายตัวในเมตริกซ์ต่ำและมีผลึกสเฟียรูไลต์ขนาดใหญ่ทำให้ชิ้นงานมีความขุ่นเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าออร์กาโนเคลย์ที่กระจายอนุภาคอย่างมีประสิทธิภาพในเมตริกซ์ มีแนวโน้มที่จะสามารถลดการซึมผ่านของก๊าซได้เป็นอย่างดี

Garcia-Lopez D. และคณะ [10] ศึกษาผลของสารช่วยผสมจำพวกพอลิพรอพิลีนกราฟต์ไดเอทิลมาเลเอต (Polypropylene grafted diethyl maleate : PP-g-DEM) และ PP-g-MA รวมทั้งผลของออร์กาโนเคลย์ชนิดมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) เกรด Nanomer I30.TC และเบนโทไนต์ (Bentonite) ซึ่งผ่านการดัดแปรด้วย Octadecylammonium ions ที่มีต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของ PP/m-MMT พบว่าการเติมสารช่วยผสมชนิด PP-g-MA จะทำให้ชั้นผลึกซิติเกิดขยายตัวกว้างออกหรือแยกห่างจากกันมากขึ้นไปอีกจนถึงชั้นแตกตัวออกจากกันอย่างอิสระ แต่สารช่วยผสมชนิด PP-g-DEM จะมีผลทำให้ชั้นผลึกซิติเกิดขยายตัวกว้างออกเท่านั้นเนื่องจากหมู่ฟังก์ชันมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) ที่กราฟต์อยู่กับสารช่วยผสมชนิด PP-g-MA มีความเป็นขั้วสูงกว่าหมู่ฟังก์ชันไดเอทิลมาเลอิก (DEM) ที่กราฟต์อยู่กับสารช่วยผสมชนิด PP-g-DEM จึงสามารถเกิดอันตรกิริยากับส่วนที่มีขั้วของออร์กาโนเคลย์ได้ดีกว่า จากนั้นสายโซ่พอลิพรอพิลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่กราฟต์อยู่กับสารช่วยผสมจะแทรกเข้าไปในระหว่างชั้นของผลึกซิติเกิด ส่งผลให้ระยะห่างระหว่างชั้นผลึกซิติเกิดเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) นอกจากนี้การเติมมอนต์มอริลโลไนต์ เกรด Nanomer I30.TC จะทำให้ PP/m-MMT มีสมบัติเชิงกลดีกว่าการเติมเบนโทไนต์ จะเห็นได้ว่าความสามารถในการยึดติดระหว่างวัฏภาค (Interfaces) ขึ้นอยู่กับสมบัติของสารช่วยผสมและการดัดแปรเคลย์ควบคู่กันไป

Wang Y. และคณะ [11] ศึกษาผลของสารช่วยผสมชนิด PP-g-MA ที่มีต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของ PP/m-MMT พบว่าการเตรียมคอมโพสิตโดยใช้อัตราส่วนระหว่างสารช่วยผสมต่อออร์กาโนเคลย์เท่ากับ 3 ต่อ 1 จะทำให้ออร์กาโนเคลย์มีประสิทธิภาพการกระจายตัวในระดับที่เหมาะสม และการเติมสารช่วยผสมที่มีโครงสร้างสายโซ่หลักเป็นสายโซ่พอลิพรอพิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีหมู่ฟังก์ชันมาเลอิกแอนไฮไดรด์ปริมาณมาก จะทำให้ออร์กาโนเคลย์มีประสิทธิภาพในการกระจายตัวที่ดี แต่ในทางกลับกันการเติมสารช่วยผสมที่มีโครงสร้างสายโซ่หลักเป็นสายโซ่พอลิพรอพิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะส่งผลให้สมบัติเชิงกลของ PP/m-MMT ลดลง

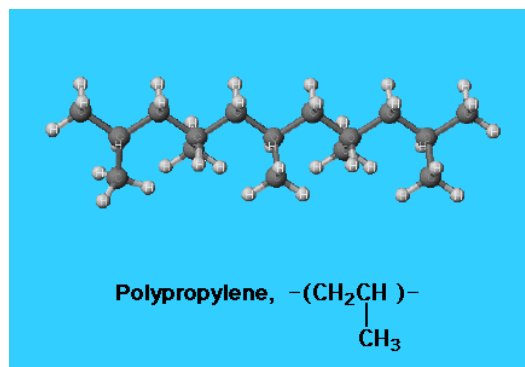
Sangrungsri P. [12] ศึกษาผลของสารช่วยผสมจำพวกพอลิพรอพิลีนกราฟต์อะคริลิกแอซิก (Polypropylene grafted Acrylic Acid : PP-g-AA) และ PP-g-MA รวมทั้งผลของออร์กาโนเคลย์ที่มี

ต่อสมบัติการด้านการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนและสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PP/m-MMT พบว่าการเติมสารช่วยผสมชนิด PP-g-AA และการเติมออร์กาโนเคลย์ 6 % โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนระหว่างสารช่วยผสมต่อเคลย์เท่ากับ 2.5 ต่อ 1 จะสามารถพัฒนาสมบัติการด้านการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนและสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PP/m-MMT ได้ใกล้เคียงกับฟิล์มพอลิพรอพิลีนที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลสองทิศทาง (Biaxially Oriented Polypropylene : BOPP)

Nakajima H. และคณะ [13] ศึกษาประสิทธิภาพการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์โดยการเลือกใช้พอลิพรอพิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันในการเจือจาง PP/m-MMT มาสเตอร์แบทช์ (Master batch) ที่มีความเข้มข้นของออร์กาโนเคลย์ 15 % โดยน้ำหนัก เพื่อให้ได้ PP/m-MMT ที่มีความเข้มข้นของออร์กาโนเคลย์เท่ากับ 5 % โดยน้ำหนัก จากการศึกษาสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลพบว่าการเจือจางมาสเตอร์แบทช์ด้วยพอลิพรอพิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ออร์กาโนเคลย์จะมีประสิทธิภาพในการกระจายตัวดีที่สุด ซึ่งสามารถยืนยันผลการศึกษาด้วยเทคนิค TEM และสมบัติการไหล (Rheological properties) นอกจากนี้การใช้พอลิพรอพิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเป็นเมทริกซ์จะทำให้ค่ามอดูลัสสูงขึ้น

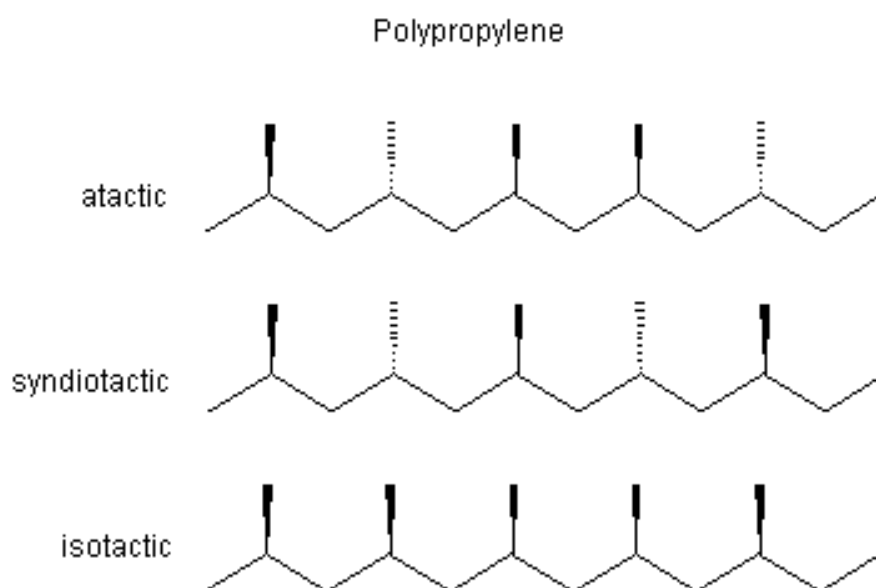
2.2 พอลิพรอพิลีน [14]

พอลิพรอพิลีน (Polypropylene : PP) เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง มีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ประมาณ 165°C มีความหนาแน่น 0.905 g/cm^3 ซึ่งถือได้ว่าเป็นพลาสติกที่มีน้ำหนักเบา และเนื่องจากมีความเป็นผลึกสูงนี้เองจึงเป็นสาเหตุทำให้พอลิเมอร์ชนิดนี้มีสมบัติเชิงกลที่ดี เช่น ค่ามอดูลัส ค่าความแข็งแรงดึง และความเหนียว (Toughness) สูง การที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกสูงกว่าพอลิเอทิลีน (Polyethylene : PE) ทำให้พอลิพรอพิลีนเหมาะสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า วัตถุที่ทำจากพอลิพรอพิลีนยังคงรักษารูปทรงไว้ได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 140°C พอลิพรอพิลีนไม่สามารถละลายในตัวทำละลายใดๆ ทั้งสิ้น ณ อุณหภูมิห้อง แต่จะละลายได้ในตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนและคลอรีเนตไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิสูงกว่า 80°C นอกจากนี้พอลิพรอพิลีนสามารถทนต่อกรดและเบสได้เป็นอย่างดี และเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมีทั่วไป อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ชนิดนี้มีเสถียรภาพทางความร้อน แสง และตัวออกซิไดซ์น้อยกว่าพอลิเอทิลีน ดังนั้นก่อนนำพอลิพรอพิลีนไปใช้งานต้องมีการเติมสารแอนติออกซิแดนต์ (Antioxidant) และสารเพิ่มเสถียรภาพแสงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet stabilizer)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพอลิพรอพิลีน [15]

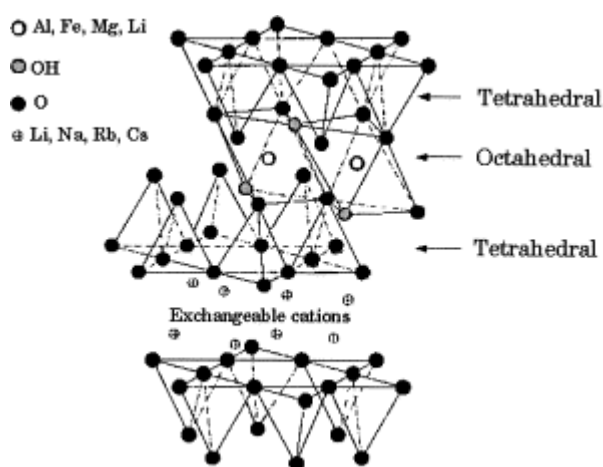
พอลิพรอพิลีนสามารถเตรียมโดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (Free radical) หรือแบบไอออนิก (Ionic) การพอลิเมอไรซ์พอลิพรอพิลีนโดยวิธีการข้างต้นจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเท่านั้น กล่าวคือได้โครงสร้างโมเลกุลแบบซินดิโอแทกติก (Syndiotactic) และอะแทกติก (Atactic) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ต่อมา มีการค้นพบตัวเร่งซีเกลอร์-นัตตา (Ziegler-Natta) ในปี ค.ศ. 1953 และในปี ค.ศ. 1954 นัตตาประสบความสำเร็จในการเตรียมพอลิพรอพิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีโครงสร้างแบบไอโซแทกติก (Isotactic) และด้วยตัวเร่งซีเกลอร์-นัตตาตัวเอง อุตสาหกรรมจึงเริ่มผลิตพอลิพรอพิลีนเชิงการค้าในปี ค.ศ. 1957 ตั้งแต่นั้นเป็นต้นมาพอลิพรอพิลีนจึงกลายเป็นพลาสติกที่สำคัญที่สุดชนิดหนึ่ง



รูปที่ 2.2 โครงสร้างการจัดเรียงตัวของพอลิพรอพิลีนแบบต่างๆ [16]

2.3 เคลย์ (Clay) [19]

เคลย์ในภาษาไทยแปลว่า ดินขาว ดินเหนียว หรือดินโคลน ประกอบด้วยแร่ธาตุหลากหลายชนิดขึ้นอยู่กับแหล่งกำเนิด ซึ่งแร่ดินที่นำไปสู่เทคโนโลยีของนาโนเคลย์และนาโนคอมโพสิตเป็นแร่ที่มีจุดเด่น คือมีโครงสร้างผลึกที่แผ่เป็นแผ่นหรือชั้นเรียงซ้อนกัน ทำให้มีความยืดหยุ่นและมีความเป็นขั้วหรือประจุ (Polarity) เรียกว่ากลุ่ม Smectite clay และเคลย์ที่ได้รับการพัฒนามากที่สุดในกลุ่มนี้ก็คือแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) มีสูตรโครงสร้างเคมีทั่วไป $\text{Na}_{0.2} \text{Ca}_{0.1} \text{Al}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 (\text{H}_2\text{O})_{10}$ หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าเบนโทไนต์หรือเบนโทน (Bentonite หรือ Benton) ซึ่งอยู่ในตระกูล Phyllosilicate มีต้นกำเนิดจากฝุ่นภูเขาไฟ แหล่งที่พบมากอยู่ในอเมริกาเหนือ จีน ญี่ปุ่น ฝรั่งเศส แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มีลักษณะโครงสร้างชั้นผลึกที่เรียกว่า 2:1 ประกอบด้วยชั้นออคตาฮีดรอล (Octahedral) ที่ถูกประกบอยู่ตรงกลางระหว่างชั้นซิลิเกตเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ความหนาของชั้นผลึก 2:1 ประมาณ 0.7-1.0 nm ในขณะที่ความยาวด้านข้างเป็นไมครอน มีประจุลัพท์เป็นลบ มักจะมีประจุบวกของแมกนีเซียม อลูมิเนียม โซเดียม หรือแคลเซียม และอื่นๆ เข้ามาแทรกอยู่ระหว่างชั้นผลึกเพื่อให้เกิดสมดุลของประจุ (ไม่มีประจุ) ดังในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างผลึกของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ [20]

เนื่องจากสมบัติความเป็นขั้วทำให้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ชอบน้ำ (โดยทั่วไปพบว่าความหนาของชั้นผลึกสามารถขยายได้ถึง 1.2 nm เมื่อมีความชื้น) และดูดน้ำได้มาก เพราะสามารถขยายตัวได้มาก จึงเป็นที่รู้จักดีและนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมอาหาร เคมีภัณฑ์ เครื่องสำอาง เพราะสามารถดูดซับต่างๆ ได้ดี นอกจากนี้ยังใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเพื่อปรับความหนืดหรือใช้เป็นสารดูดกลืน (ในภาคปฏิภณของสัตว์เลี้ยง เช่น แมว) รวมถึงในงานบำบัด

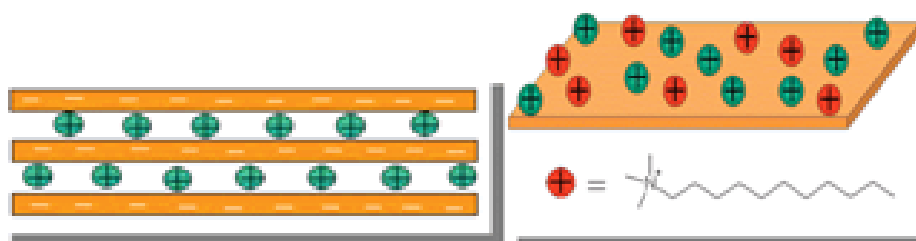
น้ำเสีย ปัจจุบันสามารถสังเคราะห์แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ขึ้นมาได้โดยเลียนแบบโครงสร้างในธรรมชาติ ทำให้สามารถเปลี่ยนชนิดประจุได้ เช่น ประจุบวก

2.3.1 ข้อดีของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ [2]

1. สามารถใช้แร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์เพียงเล็กน้อยในอัตราส่วนเพียง 2-10 % โดยน้ำหนัก เพื่อปรับปรุงสมบัติพอลิเมอร์
2. รักษาความโปร่งแสงของพลาสติก
3. ผสมร่วมกับพอลิเมอร์ได้ง่าย ทั้งในกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Polymerization) หรือเตรียมคอมพาวด์ (Compounding)
4. ปกป้องภัยต่อการใช้งาน
5. สามารถผสมร่วมกับสารเติมแต่งอื่น ๆ
6. ราคาไม่แพง

2.4 นาโนเคลย์หรือออร์กาโนเคลย์ (Nanoclay หรือ Organoclay) [19]

เมื่อเคลย์มีความเป็นขั้วหรือชอบน้ำ ถูกเปลี่ยนให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำหรือชอบสารอินทรีย์แทนโดยการแทนที่ประจุต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ด้วยประจุของสารอินทรีย์ จะได้เคลย์ที่เรียกว่าเคลย์ชนิดดัดแปร (Modified clay) หรือออร์กาโนฟิลิกเคลย์ (Organophilic clay) หรือเรียกสั้นๆ ว่าออร์กาโนเคลย์ (Organoclay) ซึ่งมีลักษณะเด่นคือมีความชอบสารอินทรีย์อยู่ด้านในระหว่างชั้นซิลิเกต แต่ขอบนอกของแผ่นซิลิเกตยังมีความเป็นขั้วเหลืออยู่ จึงเกิดการขยายตัวของระยะห่างระหว่างชั้นผลึก ส่งผลให้ชั้นผลึกห่างกัน เกะก้างอย่างหลวมๆ ประมาณว่าเป็นอนุภาคขนาดนาโนเมตรของซิลิเกต (เพราะชั้นซิลิเกตแต่ละแผ่นมีความหนาประมาณ 1 nm) ที่มีสัดส่วนระหว่างความยาวต่อความหนาสูงมากในสองมิติ



รูปที่ 2.6 (ซ้าย) แสดงเคลย์ที่มีชั้นซิลิเกตและประจุบวก (ขวา) แสดงออร์กาโนเคลย์ที่ประจุเดิมถูกแทนที่ด้วยประจุบวกของสารอินทรีย์ [19]

หลักการนี้จึงเป็นกลไกสำคัญในการเตรียมอนุภาคนาโนเมตรจากธรรมชาติ จึงเรียกว่านาโนเคลย์ ซึ่งมีประโยชน์มากในงานบำบัดน้ำเสีย ที่มีองค์ประกอบของสารอินทรีย์ โลหะหนัก สีย้อมผ้า เป็นต้น

2.5 พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต (Polymer Nanocomposites) [21]

คอมโพสิต (Composite) คือวัสดุที่เกิดจากวัสดุสองชนิดขึ้นไป และมีโครงสร้างในแบบต่างๆ โดยที่เนื้อของคอมโพสิตจะประกอบด้วยวัสดุต่างชนิดกัน ไม่กลมกลืนเป็นเนื้อเดียวกัน มีสมบัติร่วมของวัสดุที่นำมาอยู่ร่วมกันและไม่สามารถหาได้จากวัสดุเพียงชนิดเดียว โดยวัสดุหนึ่งจะทำหน้าที่เสริมแรง (Reinforcement) ได้แก่ วัสดุพวกเส้นใย (Fibers) เส้นหรือยาว องค์ประกอบอีกส่วนหนึ่งที่สำคัญคือเมตริกซ์ (Matrix) เป็นองค์ประกอบหลักที่ทำหน้าที่ยึดส่วนเสริมแรงไว้ด้วยกัน และทำหน้าที่ปกป้อง รับแรงและถ่ายเทแรงที่ได้รับไปยังเส้นใยหรือส่วนเสริมแรง วัสดุที่ใช้เป็นเมตริกซ์ที่สำคัญได้แก่ พอลิเมอร์ เซรามิก และโลหะ

นาโนคอมโพสิต (Nanocomposite) คือวัสดุประกอบที่เกิดจากวัสดุสองชนิดขึ้นไป โดยมีวัสดุที่เป็นองค์ประกอบอย่างน้อยหนึ่งชนิด ที่เป็นของแข็งขนาดเล็กมากในช่วงนาโนเมตร (10^{-9} เมตร) ปกติแล้วนาโนคอมโพสิตมีส่วนเสริมแรงขนาดเล็กในช่วง 1-20 nm อาจอยู่ในสถานะที่เป็นได้ทั้งอสัณฐาน (Amorphous) กึ่งผลึก (Semi-crystalline) หรือเป็นผลึก (Crystalline) ก็ได้



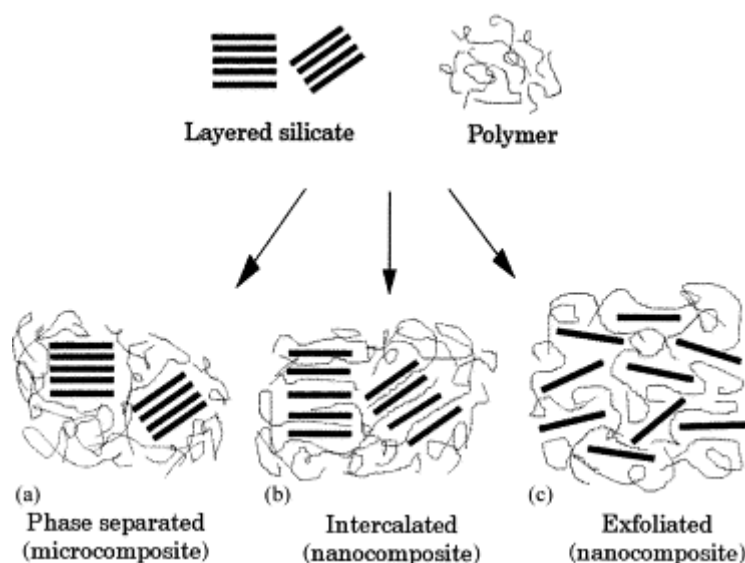
รูปที่ 2.7 ตัวอย่างแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ [22]

วัสดุนาโนคอมโพสิตได้รับการพัฒนาขึ้นมาเพื่อลดข้อด้อยของวัสดุคอมโพสิตทั่วไป ที่มักจะเปราะ ขุ่น และมีสมบัติขึ้นอยู่กับการกระจายรวมทั้งการเรียงตัวของส่วนเสริมแรง วัสดุนาโนคอมโพสิตที่พัฒนาขึ้นมานั้น มีสมบัติที่ดีว่าเป็นสมบัติเด่นของวัสดุคอมโพสิตเหนือกว่าวัสดุพลาสติกเสริมแรงทั่วไปคือ

1. มีความแข็งแรง (Strength) และความแข็งแกร่ง (Stiffness) เทียบเท่ากับวัสดุพลาสติกเสริมแรงที่มีส่วนเสริมแรงมากกว่า 30 % โดยน้ำหนักโดยไม่เสียความเหนียวไป

2. เหมาะในงานอุณหภูมิสูง เช่น ชิ้นส่วนในเครื่องยนต์ เนื่องจากวัสดุนาโนคอมโพสิตมีอุณหภูมิการอ่อนตัวภายใต้น้ำหนัก (Heat Deflection Temperature) สูง เช่น พอลิพรอพิลีนนาโนคอมโพสิตมีอุณหภูมิการอ่อนตัวภายใต้น้ำหนักสูงถึง 50°C เมื่อเทียบกับพอลิพรอพิลีน
3. มีการหดตัวในแม่พิมพ์ต่ำ เนื่องจากมีอนุภาคนาโนขนาดเล็กขวางการจัดเรียงโมเลกุลของพอลิเมอร์กระจายอยู่ในเนื้อพลาสติก จึงเหมาะสำหรับการผลิตชิ้นส่วนที่ต้องการความแม่นยำสูง
4. มีสมบัติการป้องกันการซึมผ่าน (Barrier) ของความชื้น ก๊าซและไอระเหยต่าง ๆ เนื่องจากโครงสร้างภายในขวางกั้นเส้นทางการซึมผ่าน
5. แสดงสมบัติการหน่วงไฟ โดยมีสมมุติฐานว่าเกิดการก่อตัวของพลาสติกไหม้ (Char formation) รอบ ๆ อนุภาคตัวเสริมแรง ซึ่งพลาสติกไหม้เป็นฉนวนความร้อนและ/หรืออนุภาคนาโนขนาดเล็กที่กระจายอยู่ จะขวางการซึมผ่านของไอระเหยที่ติดไฟง่าย ที่ได้จากการสลายตัวภายในวัสดุเมื่อถูกเผาไหม้ ทำให้การเผาไหม้ไม่ลุกลาม [23]

เนื่องจากวัสดุนาโนคอมโพสิตมีอนุภาคนาโนขนาดเล็กถึงระดับนาโนกระจายอยู่ในเนื้อพลาสติก วัสดุนี้จึงต่างจากวัสดุคอมโพสิตทั่วไปคือ ยังคงสมบัติของพลาสติกเดิมไว้ เช่น มีผิวเรียบ น้ำหนักเบา และสามารถนำกลับไปขึ้นรูปใหม่ได้ ในการที่จะแยกชั้นซิลิเกตเพื่อให้ได้อนุภาคนาโนเมตรนั้น นาโนเคลย์จะต้องสามารถเข้ากันได้ดีกับสารอินทรีย์ ดังนั้นเมื่อเติมสารอินทรีย์อื่นๆ ที่มีขนาดเล็กลงไป สารอินทรีย์จะสามารถแทรกสอดเข้าไปในพื้นที่ระหว่างชั้นผลึกซิลิเกตได้ง่าย ทำให้ชั้นผลึกซิลิเกตขยายตัวกว้างออก (Intercalation) หรือแยกห่างจากกันมากขึ้นไปอีก จนถึงชั้นแตกตัวออกจากกันโดยอิสระ (Exfoliation) วิธีการหนึ่งในการพัฒนานาโนเคลย์ไปใช้งานโดยอาศัยสมบัติความชอบสารอินทรีย์ คือการเตรียมเป็นคอมโพสิตกับสารอินทรีย์อื่นๆ ที่สำคัญคือพอลิเมอร์ วิธีการนี้ได้พัฒนาสำเร็จสู่การค้าเป็นครั้งแรกโดย Toyota Central R&D laboratory โดยใช้ Caprolactam (Nylon-clay nanocomposite) เนื่องจากพอลิเมอร์เป็นสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ เมื่อนำมาผสมกับออร์กาโนเคลย์ที่สามารถเข้ากันได้ดี ส่งผลให้ชั้นซิลิเกตขยายออกห่างจากกันเรียกว่า นาโนคอมโพสิตของพอลิเมอร์-เคลย์ (Polymer-Clay Nanocomposites : PNC) หรือนิยมเรียกให้ชัดเจนเป็นนาโนคอมโพสิตของพอลิเมอร์-ชั้นซิลิเกต (Polymer-layered silicate nanocomposites) เพราะมีอนุภาคนาโนเมตรผสมทั่วไปในเนื้อพอลิเมอร์ นาโนคอมโพสิตประเภทนี้ยังคงมีโครงสร้างของชั้นซิลิเกตที่เรียงซ้อนอย่างหลวมๆ ทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นกว้างขึ้นแต่มีระเบียบเรียกว่า นาโนคอมโพสิตชนิดแทรกสอด (Intercalated nanocomposites) เมื่อผ่านเทคนิคการเตรียมที่ดีจะสามารถทำให้ชั้นซิลิเกตแตกกระจายออกจากกันเป็นชั้นเดี่ยวๆ กระจายอย่างอิสระในเนื้อพอลิเมอร์ได้ จึงเรียกว่าเป็นพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตชนิดแตกกระจาย (Exfoliated nanocomposites) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 [19]



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของวัสดุคอมโพสิตที่มีเคลย์เป็นส่วนเสริมแรง [20]

- วัสดุคอมโพสิตที่มีเคลย์กระจายแบบแยกวัฏภาค (Phase separated microcomposite)
- นาโนคอมโพสิตชนิดแทรกสอด (Intercalated nanocomposite)
- นาโนคอมโพสิตชนิดแตกกระจาย (Exfoliated nanocomposite)

ลักษณะโครงสร้างของเคลย์แบบคัตแปรนั้น มีลักษณะเป็นสารตัวเติมขนาดเล็กที่มีสมบัติเป็นแอนไอโซทรอปิก (Anisotropic nanofillers) ก็จะมีค่าความแข็งแรงดึงและความเหนียวสูงกว่าสารตัวเติมโดยทั่วไป

2.5.1 ประโยชน์ของนาโนคอมโพสิต

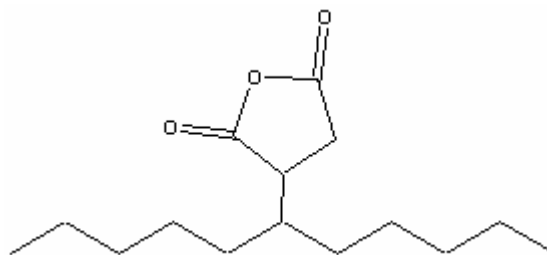
1. ได้วัสดุประกอบที่มีค่า Aspect ratio มากกว่า 100
2. เพิ่มความแข็งแรง (Stiffness) และความแข็งแรงกระแทก (Impact strength) เนื่องจากความแข็งแรงของชั้นซิลิเกต
3. เพิ่มความเสถียรทางด้านรูปร่าง (Dimensional stability) ที่อุณหภูมิสูงขึ้น
4. ทำให้มีการปรับปรุงความมันเงา (Surface gloss) ดีขึ้น
5. ทำให้มีความสามารถในการยึดติดพื้นผิวที่ดี
6. เพิ่มความแข็งแรงฉีกขาด (Tear strength) ของอีลาสโตเมอร์ (Elastomer)
7. ปรับปรุงสมบัติความหน่วงต่อการติดไฟ (Flame retardant) ทนความร้อนสูงได้ดี เพราะซิลิเกตเป็นฉนวนที่ดี

8. ลดการซึมผ่านของก๊าซและของเหลวเนื่องจากโครงสร้างผลึกที่หนาแน่นและมีสัดส่วนระหว่างความยาวต่อความหนาสูงทั้งสองมิติ จึงขวางกั้นเส้นทางการซึมผ่านของก๊าซและของเหลวได้
9. ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical properties) และสมบัติทางแสง (Optical properties)
10. ลดการหดตัว (Shrinkage) เนื่องจากมีอนุภาคนาโนขนาดเล็กขวางการจัดเรียงโมเลกุลของพอลิเมอร์
11. มีความใสเพราะอนุภาคนาโนโนเมตรจะเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงยูวีและคลื่นแสงที่มองเห็นได้จึงไม่ทำให้แสงแตกกระเจิง ไม่เกิดความขุ่น ไม่ทึบแสง แต่จะโปร่งใส [19]

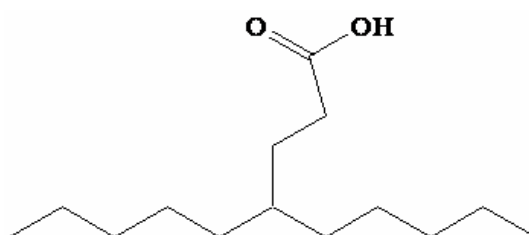
2.6 สารช่วยผสม (Compatibilizers) [24]

การเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างพลาสติกและอนุภาคนาโนเป็นปัจจัยที่สำคัญ เนื่องจากสมบัติทางเคมีของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มีความเป็นขั้ว จึงมักจะไม่สามารถผสมเข้ากับพลาสติกทั่วไปซึ่งมีความเป็นขั้วน้อยมากหรือไม่มีความเป็นขั้วเลย เช่น กรณีของพอลิโอฟีนีส สิ่งที่เกิดขึ้นระหว่างการผสมพลาสติกและแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ คืออนุภาคของแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์มักจะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนและไม่สามารถกระจายในพลาสติกอย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติทางเคมีของอนุภาคแร่ดินมอนต์มอริลโลไนต์ หรือการใช้สารช่วยผสมเพื่อเพิ่มการยึดติดระหว่างวัฏภาคของพลาสติกและพื้นผิวอนุภาคจึงเป็นปัจจัยสำคัญในกระบวนการผสม

การปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างสารตัวเติมกับเทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้ว เช่น พอลิเอทิลีนหรือพอลิพรอพิลีนสามารถทำได้ โดยการเติมสารช่วยผสมจำพวกพอลิพรอพิลีนกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Polypropylene grafted Maleic Anhydride : PP-g-MA) สังเคราะห์ได้จากการนำมาเลอิกแอนไฮไดรด์ไปกราฟต์บนสายโซ่พอลิพรอพิลีน โดยการทำให้เกิดอนุมูลอิสระ (Free radical) บนสายโซ่พอลิพรอพิลีน โครงสร้างของ PP-g-MA แสดงดังรูปที่ 2.9 และพอลิพรอพิลีนกราฟต์อะคริลิกแอซิก (Polypropylene grafted Acrylic Acid : PP-g-AA) โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.10 นอกจากนี้ PP-g-MA และ PP-g-AA ยังใช้เป็นสารช่วยผสมในการทำพอลิเมอร์ผสม (Polymer blend หรือ Polyblend หรือ Polymer alloy) ระหว่างพอลิโอฟีนีสและพอลิเอไมด์หรือพอลิเมอร์ที่มีขั้วชนิดอื่น ๆ ด้วย



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของสารช่วยผสมชนิดพอลิพรอพิลีนกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์

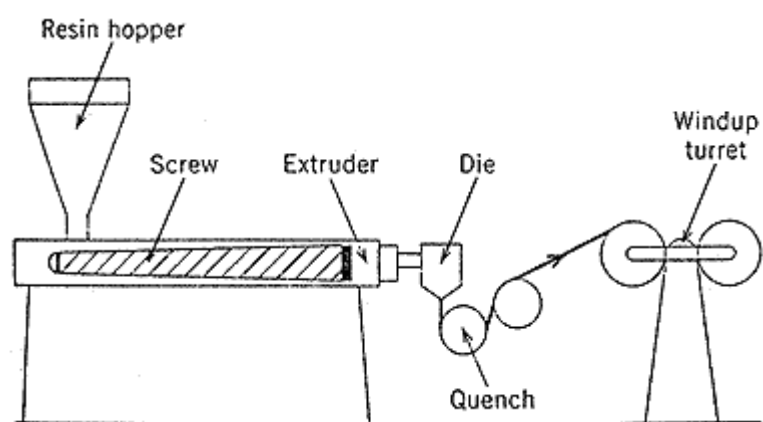


รูปที่ 2.10 โครงสร้างของสารช่วยผสมชนิดพอลิพรอพิลีนกราฟต์อะคริลิกแอซิก

2.7 เครื่องอัดรีดสำหรับกระบวนการผลิตฟิล์มแบบแผ่น [25,26]

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการขึ้นรูปฟิล์มโดยวิธีการอัดรีด (Extrusion) ผ่านหัวคายแบบแผ่น (Slit die) ในสภาวะหลอมเหลว (Melt casting) โดยหลักการพื้นฐานของกระบวนการคือนำเม็ดพลาสติกใส่ลงในช่องรับสารซึ่งมีสกรูที่กำลังหมุนอยู่ การเคลื่อนที่ของสกรูจะดันพลาสติกให้ไหลไปข้างหน้า โดยสกรูที่ใช้งานในเครื่องอัดรีดแบ่งออกเป็น 3 ช่วงตามความยาวแต่ละช่วงมีความยาวประมาณ 1 ใน 3 ของความยาวสกรู ช่วง Compression เป็นช่วงแรกของสกรูที่อยู่ใกล้ที่สุดกับช่องรับสาร เมื่อพลาสติกผ่านเข้ามาในช่วงนี้จะได้รับความร้อน และการหมุนของสกรูจะอัดให้พลาสติกแน่นขึ้น อากาศที่ตกค้างอยู่จะถูกระบายออก ช่วงที่สองคือช่วง Transition ช่วงนี้เม็ดพลาสติกแข็งจะถูกเปลี่ยนสถานะเป็นพลาสติกหลอม และช่วงสุดท้ายของสกรูคือช่วง Metering ช่วงนี้พลาสติกจะหลอมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น หลังจากนั้นพลาสติกหลอมจะเคลื่อนผ่านหัวคายแบบแผ่น (Slit die) ที่มีลักษณะแคบแต่ยาว ซึ่งเป็นตัวกำหนดรูปร่างของผลิตภัณฑ์ที่ได้ หลังจากที่พลาสติกหลอมอัดผ่านหัวแม่แบบแล้วก็จะผ่านลูกกลิ้งหล่อเย็น (Pulling roll) ซึ่งโดยปกติจะมีความเร็วมากกว่าความเร็วของพลาสติกหลอมที่ผ่านออกมาจากหัวแม่แบบ ซึ่งทำให้เกิดการยืดดึงของแผ่นฟิล์มทำให้มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุล ส่งผลให้ฟิล์มมีความแข็งแรงมากขึ้น ช่วยลดความขุ่นและเพิ่มความเงาของฟิล์ม ดังนั้นฟิล์มที่ผลิตจากกระบวนการผลิตฟิล์มแบบแผ่นจึงมีความใส

นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้โดยการควบคุมความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็น ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 เครื่องอัดรีดสำหรับกระบวนการผลิตฟิล์มแบบแผ่น [25]

ส่วนสารเติมแต่งต่าง ๆ ที่ใช้ปรับปรุงสมบัติของฟิล์ม เช่น สารเพิ่มความเสถียร สี สามารถใส่พร้อมกับเม็ดพลาสติกในช่องรับสาร หรือจะทำการผสมกับเม็ดพลาสติกมาก่อนก็ได้

ตัวแปรที่มีอิทธิพลอย่างมากในการผลิตฟิล์มแบบแผ่นคืออัตราส่วนการดึง (Draw ratio) ซึ่งจัดเป็นการวัดการดึงยืด (Stretching) [26]

เมื่อ	t_0	=	ความหนาในตอนเริ่มต้นของแผ่นพลาสติก
	t_a	=	ความหนาเฉลี่ยของฟิล์ม
	A_0	=	พื้นที่ผิวในตอนเริ่มต้น
	A	=	พื้นที่ผิวของฟิล์ม (A) ซึ่งมากกว่าพื้นที่ผิวในตอนเริ่มต้น (A_0)
	V	=	ปริมาตรของพลาสติก

จะได้ว่า

$$V = t_0 A_0 = \int t dA = t_a A \quad (2.1)$$

และอัตราส่วนการดึงโดยพื้นที่ผิว (Areal draw ratio) ; R_a

$$R_a = A / A_0 \quad (2.2)$$

และอัตราส่วนการดึงโดยความหนา (Thickness draw ratio) ; R_t

$$R_t = t_0 / t_a \quad (2.3)$$

2.8 फिल्मพอลิพรอพิลีนที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลสองทิศทาง [25]

หลักการพื้นฐานของการผลิตฟิล์มพอลิพรอพิลีนที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลสองทิศทาง (Biaxially Oriented Polypropylene : BOPP) คือการให้แรงดึงยืดแก่ฟิล์มที่อุณหภูมิที่สามารถทำให้ฟิล์มเกิดการอ่อนตัวซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของฟิล์มนั้น โมเลกุลของฟิล์มจะมีการจัดเรียงตัวในทิศที่ทำให้แรงดึง จากนั้นจึงทำให้ฟิล์มเย็นตัวอย่างรวดเร็วเพื่อคงสมบัติทางกายภาพของฟิล์มที่เกิดขึ้นขณะที่โมเลกุลจัดเรียงตัว โดยก่อนที่จะมีการจัดเรียงตัวใหม่โมเลกุลของฟิล์มจะอยู่กันอย่างอิสระ กระจายตัว ไม่มีความเป็นระเบียบ แต่เมื่อมีการดึงยืดฟิล์มส่วนที่เป็นเนื้อฟิล์มจะยืดออกและจัดเรียงตัวในทิศทางของแรงดึงที่ให้ เมื่อฟิล์มถูกทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็วโมเลกุลจะถูกจำกัดการเคลื่อนไหวทำให้โมเลกุลคงลักษณะและทิศทางการเรียงตัวนั้นไว้ ซึ่งปริมาณการจัดเรียงตัวของฟิล์มขึ้นกับอุณหภูมิการดึง ปริมาณการดึง อัตราการดึง และการทำให้เย็นลง (Quenching)

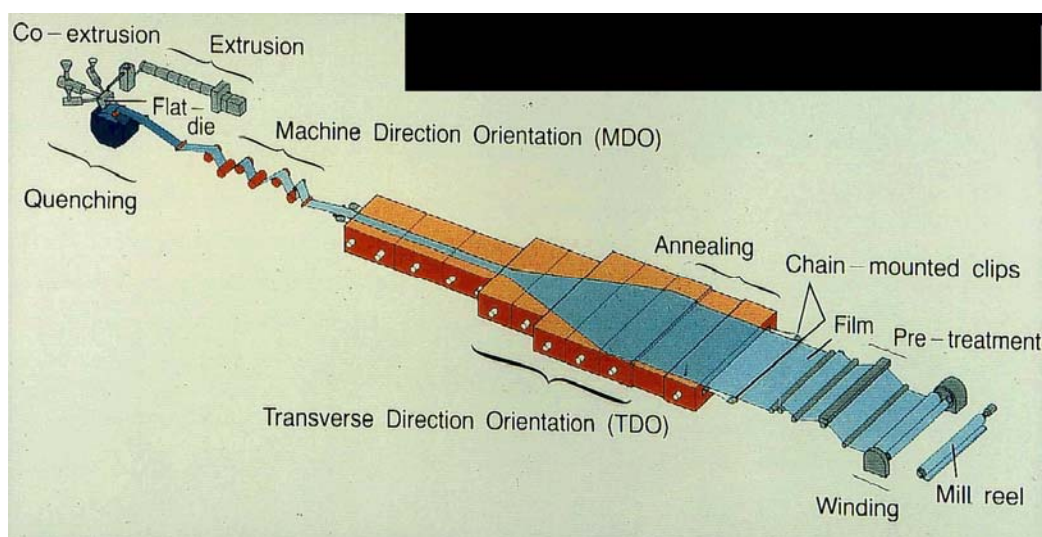
2.8.1 กระบวนการจัดเรียงโมเลกุล

การทำให้โมเลกุลของฟิล์มมีการจัดเรียงตัวนั้นทำได้ 2 วิธี คือ

1. Tentering process ใช้ผลิตผลิตภัณฑ์พวก "Heat-set" ได้มากมาย ตัวอย่างที่พบบากคือใช้ผลิตแผ่นฟิล์ม BOPP กระบวนการ Heat setting คือการให้ความร้อน (Reheat) แก่ฟิล์มอีกครั้งในสถานะที่บังคับไม่ให้ฟิล์มเกิดการหดได้อีก ยิ่งไปกว่านั้นการจัดเรียงตัวของโมเลกุลทำให้เกิดลักษณะที่สำคัญคือมีสมบัติทางแสงดีขึ้น ทนทานต่อการดึงยืดสูงขึ้นและมีความแข็งแรงสูงขึ้น ในปัจจุบันการผลิตฟิล์มโดยใช้ Tenter-frame จะทำให้ฟิล์มมีระดับการหดตัวต่ำ เนื่องจากข้อจำกัดทางด้านกลไกและเทอร์โมไดนามิกส์ของกระบวนการผลิตโดยใช้ Tenter-frame แผ่นฟิล์มที่เบบบางจะถูกผลิต และทำให้เย็นลงโดยลูกกลิ้ง (Chill roll) ที่มักจะถูกจุ่มอยู่ในอ่างน้ำ จากนั้นแผ่นฟิล์มจะถูกดึงในทิศทางของเครื่องจักรโดยหน่วยดึง (Machine-Direction Orientation unit : MDO unit) ซึ่งมีการให้ความร้อนและดึงในอัตราส่วนการดึงที่ต้องการ ขณะที่ออกจาก MDO unit แผ่นฟิล์มจะถูกส่งไปยังหน่วยดึงในทิศทางขวาง (Transverse-Direction Orientation unit : TDO unit) ซึ่งจะมีการให้ความร้อนอีกครั้งและดึงยืด โดยทั่วไปแผ่นฟิล์ม BOPP จะถูกดึงยืด 700-800 % ทั้งสองทิศทาง

หลังจากที่ฟิล์มออกจาก TDO unit แล้วถูกส่งไปม้วนบนลูกกลิ้งขนาดใหญ่ เพื่อทำการบ่ม (Aging) ทำให้เกิดผลึกเป็นครั้งที่สอง เพื่อให้แน่ใจว่าฟิล์มมีความเรียบและพันม้วนอย่างสม่ำเสมอบนลูกกลิ้ง ในบางการผลิตอาจมีเครื่องมือสำหรับทำ Heat setting หรือทำการอบร้อนหลังจากนั้นก็ได้

2. Bubble process หรือ Tubular process ทำการผลิตโดยเป่าฟิล์มลงบน External mandrel หรือหล่อบน Internal mandrel โดยใช้น้ำหล่อเย็น หลังจากฟิล์มเย็นแล้วฟิล์มที่ได้จะถูกทำให้ร้อนอีกครั้งและใช้ลมเป่าให้เป็นลูกโป่ง ซึ่งในขั้นตอนการเป่านี้เองทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของโมเลกุลทั้ง 2 ทิศทาง โดยทั่วไปในแผ่นฟิล์ม BOPP จะมีการดึงยืด 700-800 % และสำหรับฟิล์มชนิดอื่นจะมีการจัดเรียงตัว 200-1000 % ในทั้งสองทิศทาง หลังจากโมเลกุลมีการจัดเรียงตัวแล้ว ฟิล์มจะถูกทำให้เย็นโดยวงแหวนที่มีลมเป่า แล้วฟิล์มที่ได้จะถูกผ่าและฉีกเป็นทางยาวแยกออกจากกัน จากนั้นแต่ละครึ่งของท่อฟิล์มจะถูกม้วนบนลูกกลิ้งสำหรับทำการบ่มและ Converting นอกจากนี้ในการผลิตมักมีการทำ Corona treatment เพื่อเตรียมพร้อมสำหรับฟิล์มที่จะมีการพิมพ์ต่อไป



รูปที่ 2.12 กระบวนการผลิตฟิล์มพอลิพรอพิลีนที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลสองทิศทาง [27]

2.8.2 ลักษณะของฟิล์ม BOPP [28]

แผ่นฟิล์ม BOPP ผลิตจากเม็ดพลาสติกพอลิพรอพิลีนมีลักษณะที่สำคัญคือ

1. ใสคล้ายแก้ว
2. เหนียวและยืดหยุ่นสูง ทนต่อการฉีกขาด
3. ป้องกันมิให้ก๊าซออกซิเจนหรือคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ อากาศ และความชื้นผ่านเข้าสู่อาหาร

2.8.3 การนำไปใช้งานของฟิล์ม BOPP [29]

1. ใช้ในงานพิมพ์ซอง เพื่อใช้บรรจุสินค้าอุปโภคและบริโภค ทำให้เกิดสีสันและทำให้สินค้าที่บรรจุอยู่ภายในมีคุณค่ามากขึ้น ช่วยในการถนอมผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอยู่ให้มีอายุยาวขึ้น
2. ใช้ผลิตเป็นเทปกาวย
3. ใช้เคลือบกระดาษหรือลายไม้
4. ทำเป็นซองบรรจุของใช้ เช่น เสื้อผ้า ถุงเท้า ซ่อคอกไม้ ฯลฯ
5. ทำเป็นกระดาษห่อของขวัญ
6. ใช้ผลิตธนบัตร

2.9 สมบัติการด้านการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนในพลาสติกนาโนคอมโพสิต [2,30,37]

การสกัดกั้นการซึมผ่านของก๊าซในพลาสติกนาโนคอมโพสิต นิยมนำไปใช้ประยุกต์ในงานอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ โดยเฉพาะการด้านการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนหรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

2.9.1 คำจำกัดความของสมบัติการด้านการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

1. อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen Gas Transmission Rate : OTR) คือปริมาตรของก๊าซออกซิเจนที่ผ่านพื้นที่ผิวของฟิล์มพลาสติกต่อหน่วยเวลาภายใต้สภาวะการทดสอบ
2. การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen Permeance : OP) คืออัตราส่วนของอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนต่อความดันของก๊าซออกซิเจนที่แตกต่างกันของฟิล์มทั้งสองด้าน
3. สัมประสิทธิ์การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen Permeability Coefficient : OP) คือการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนต่อความหนาของฟิล์ม

2.9.2 การคำนวณสมบัติการด้านการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

1. การคำนวณอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน :

$$OTR = \left[\frac{(E_e - E_o) \times Q}{A \times R_L} \right] \quad (2.4)$$

เมื่อ E_e คือ ระดับความต่างศักย์ของกระแสไฟฟ้าที่คงที่ (Steady-state voltage)

E_o คือ ระดับความต่างศักย์ของกระแสไฟฟ้าที่ศูนย์ (Zero voltage)

Q คือ ค่าคงที่การตรวจสอบ (Calibration constant)

A คือ พื้นที่ของชิ้นงาน (Specimen area)

R_L คือ ค่าของภาวะการต้านทาน (Load resistance)

2. การคำนวณการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน :

$$OP = OTR / P \quad (2.5)$$

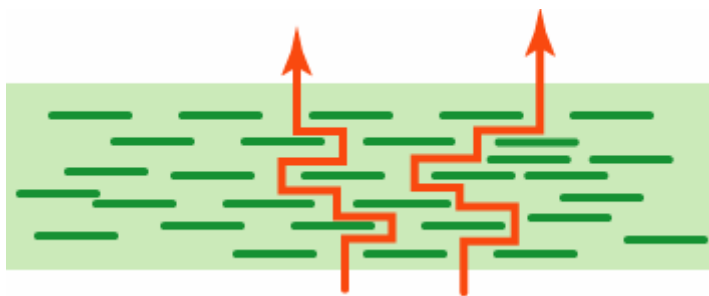
เมื่อ P คือ ความดันของก๊าซออกซิเจนหรืออัตราส่วนโดยโมลของก๊าซออกซิเจนจากความดันรวม โดยความดันของก๊าซออกซิเจนในด้านที่เป็นก๊าซนำพาให้พิจารณาเป็นศูนย์

3. การคำนวณสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน :

$$OP = OP \times t \quad (2.6)$$

เมื่อ t คือ ความหนาเฉลี่ยของชิ้นงาน

สมบัติที่เป็นประโยชน์ของพลาสติกนาโนคอมโพสิตต่ออุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ คือ ความสามารถในการสกัดกั้นการซึมผ่านของก๊าซและไอน้ำ จากโครงสร้างของเซลล์ที่การกระจายอนุภาคเป็นแผ่นบาง ซึ่งทำให้เกิดเส้นทางคดเคี้ยวสำหรับการผ่านเข้าออกของก๊าซต่างๆ หรือที่เรียกว่า “Tortuous path” ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 โครงสร้างของอนุภาคซิลิเกตที่กระจายอนุภาคอยู่ในพลาสติกนาโนคอมโพสิตเพื่อสกัดกั้นเส้นทางการซึมผ่านของก๊าซ (Tortuous path) [31]

การศึกษาสมบัติการต้านการซึมผ่านของก๊าซในพลาสติกนาโนคอมโพสิต โดยมีพื้นฐานมาจากทฤษฎี Tortuosity กล่าวคือเส้นทางการผ่านของก๊าซต้องเป็นไปตามชั้นซิลิเกตที่กระจายอนุภาคเป็นแผ่นบางกั้นขวางอยู่ ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก Tortuosity factor (τ) คือสัดส่วนระหว่างระยะทางจริงของเส้นทางการผ่านเข้าออกของก๊าซ (d') กับระยะทางที่ใกล้ที่สุดของเส้นทางการผ่านเข้าออกของก๊าซที่ไม่มีชั้นซิลิเกตกระจายอนุภาคเป็นแผ่นบางกั้นขวางอยู่ (d) หรือสามารถอธิบายในเทอมของความยาว (L), ความกว้าง (W) และสัดส่วนโดยปริมาตร (Volume fraction) ของซิลิเกต (ϕ_s) แสดงดังสมการที่ 2.7

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \left[\frac{L}{2W} \phi_s \right] \quad (2.7)$$

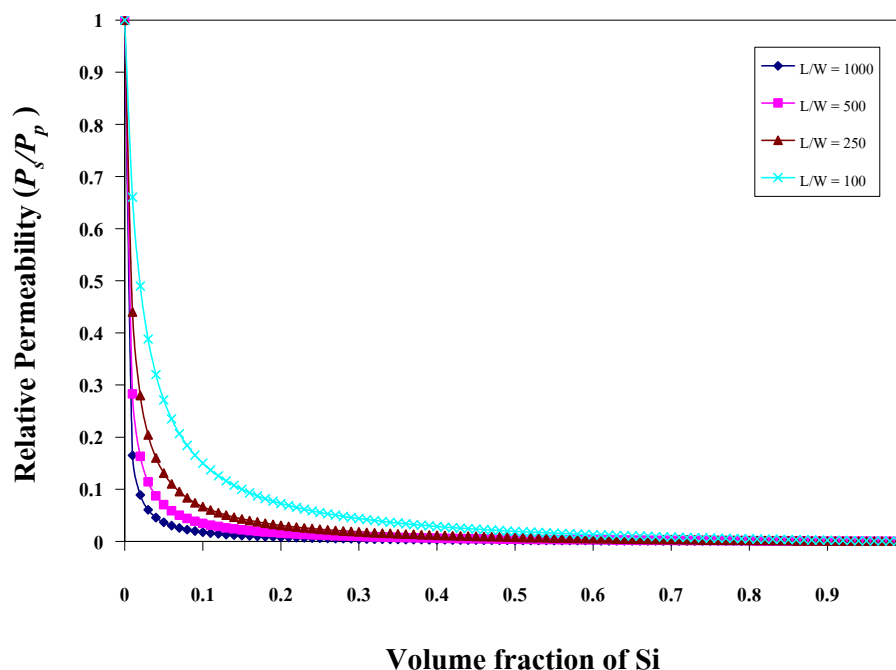
ในการศึกษานี้กำหนดให้แผ่นอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ของนาโนเคลย์มีความยาวประมาณ 100-1000 nm และความกว้าง 1 nm ผลของการเกิดเส้นทางคดเคี้ยวสำหรับการผ่านเข้าออกของก๊าซต่างๆ สามารถอธิบายดังสมการที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์การซึมผ่านของก๊าซในรูปอัตราส่วนของความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซในพอลิเมอร์ซิลิเกตนาโนคอมโพสิต ต่อความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซในพอลิเมอร์บริสุทธิ์ (P_s / P_p)

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{(1 - \phi_s)}{\tau} \quad (2.8)$$

เมื่อ P_s คือ ความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซในพอลิเมอร์ซิลิเกตนาโนคอมโพสิต

P_p คือ ความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซในพอลิเมอร์บริสุทธิ์

จากการคำนวณตามทฤษฎี Tortuosity ในสมการที่ 2.7 และ 2.8 นำไปสู่การคำนวณหาความสัมพันธ์ระหว่างการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน ในรูปอัตราส่วนของความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซในพอลิเมอร์ซิลิเกตนาโนคอมโพสิต ต่อความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซในพอลิเมอร์บริสุทธิ์ (P_s / P_p) และสัดส่วนโดยปริมาตร (Volume fraction) ของซิลิเกต (Silicate) ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนในรูปอัตราส่วนของ P_s / P_p และ สัดส่วนโดยปริมาตรของซิลิเกต (ϕ_s)

จากการคำนวณตามทฤษฎี Tortuosity ในสมการที่ 2.7 และ 2.8 สามารถทำนายปริมาณออร์กาโนเคลย์หรือสัดส่วนโดยปริมาตรของซิลิเกต ที่เหมาะสมต่อการลดการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนลงได้ตามเป้าหมาย โดยที่อนุภาคซิลิเกตมีค่า Aspect ratio ต่างๆ ซึ่งจากการทดลองทราบความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนในพอลิเมอร์บริสุทธิ์หรือพอลิพรอพิลีน (P_p) มีค่าสัมประสิทธิ์การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen Permeability Coefficient : OP) เท่ากับ 117 cc.mm/m².day และให้ความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนในฟิล์ม BOPP ซึ่งมีค่า OP เท่ากับ 48 cc.mm/m².day แทนความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนในพอลิเมอร์ซิลิเกตนาโนคอมโพสิต (P_s) เนื่องจากการลดความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนให้ใกล้เคียงกับฟิล์ม BOPP เป็นจุดประสงค์ในการทดลองนี้ ดังนั้น P_s / P_p จึงมีค่าเท่ากับ 0.41 ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งสัมพันธ์กับรูปที่ 2.14 กล่าวคือการเติมออร์กาโนเคลย์ปริมาณ 9 % โดยน้ำหนัก ลงในฟิล์ม

PP/m-MMT ออร์กาโนเคลย์ที่กระจายอนุภาคอย่างมีประสิทธิภาพและอนุภาคซิลิเกตมีค่า Aspect ratio เท่ากับ 100 หรือการเติมออร์กาโนเคลย์ปริมาณ 3 % โดยน้ำหนัก ลงในฟิล์ม PP/m-MMT และอนุภาคซิลิเกตมีค่า Aspect ratio เท่ากับ 250 หากจัดเรียงตัวขวางกั้นเส้นทางการซึมผ่านของก๊าซ ออกซิเจนตาม Tortous path ดังแสดงในรูปที่ 2.13 คาดว่าน่าจะสามารถลดการซึมผ่านของก๊าซ ออกซิเจนลงได้ใกล้เคียงกับฟิล์ม BOPP

ตารางที่ 2.1 ปริมาณออร์กาโนเคลย์ (Cloisite[®] 20A) ที่เหมาะสมต่อการลดการซึมผ่านของก๊าซ ออกซิเจนให้ใกล้เคียงกับฟิล์ม BOPP ที่อนุภาคซิลิเกตมีค่า Aspect ratio ต่างๆ ตาม ทฤษฎี Tortuosity

Aspect ratio ^a	P_s / P_p ^b	ϕ_s ^c	ออร์กาโนเคลย์ (% โดยน้ำหนัก)
100	48 / 117 = 0.41	0.03	9.00
250	48 / 117 = 0.41	0.01	3.00
500	48 / 117 = 0.41	0.006	2.00
1000	48 / 117 = 0.41	0.003	1.00

หมายเหตุ ^a คือ สัดส่วนระหว่างความยาวต่อความหนาของอนุภาคซิลิเกต

^b คือ ความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซในพอลิเมอร์ซิลิเกตนาโนคอมโพสิตต่อ
ความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซในพอลิเมอร์บริสุทธิ์

^c คือ สัดส่วนโดยปริมาตรของซิลิเกต