ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีการบรรจุ)
ปริญญา

เทคโนโลยีการบรรจุ — **สาขา**

เทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุ — **ภาควิชา**

เรื่อง การเคลือบพอลิเมอร์ชีวภาพด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต

Coating of Biopolymer with Poly(Trifluoroethyl Methacrylate) using Rapid Expansion of Supercritical Solutions Process

นามผู้วิจัย นางสาวอรวรีย์ ราชรักษ์

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ....

(อาจารย์อำพร เสน่ห์, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์รังรอง ยกส้าน, วท.ด.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธัญญารัตน์ จิญกาญจน์, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา ....

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธัญญารัตน์ จิญกาญจน์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

....

(รองศาสตราจารย์กัญจนา ธีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ .... **เดือน** .... **พ.ศ.** ....

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การเคลือบพอลิเมอร์ชีวภาพด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต

Coating of Biopolymer with Poly(Trifluoroethyl Methacrylate) using Rapid Expansion of Supercritical Solutions Process

โดย

นางสาวอรวรีย์ ราชรักษ์

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีการบรรจุ)
พ.ศ. 2554

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อรวรีย์ ราชรักษ์ 2554: การเคลือบพอลิเมอร์ชีวภาพด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีการบรรจุ) สาขาเทคโนโลยีการบรรจุ ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อาจารย์อำพร เสน่ห์, Ph.D. 88 หน้า

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงความสามารถในการต้านทานความชื้นของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท (TPS/PBAT) ด้วยการเคลือบพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท (PTFEMA) โดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต โดยในการศึกษาประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก ส่วนแรกเน้นการศึกษาความเป็นไปได้ในการเคลือบด้วยของกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตและการศึกษาอิทธิพลของสภาวะที่ใช้ในการเคลือบต่อขนาดและลักษณะของอนุภาค PTFEMA และลักษณะของพื้นผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วย PTFEMA และส่วนที่ 2 มีการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบ โดยการตรวจสอบมุมสัมผัสน้ำและน้ำมัน สภาพการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจน สมบัติทางเคมี สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติเชิงกล และพบว่าอนุภาค PTFEMA ที่ได้จากการขยายตัวของสารละลายเหนือวิกฤตมีลักษณะกลมและขนาดอยู่ในช่วง ~20–2,500 นาโนเมตร และความหนาของชั้นเคลือบอยู่ในช่วง ~60–740 นาโนเมตร ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ PTFEMA และอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวของสารละลาย ($T_{pre,}$ P_{pre}) ที่ใช้ในการเคลือบ โดยการเพิ่มความเข้มข้นของ PTFEMA ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงและปกคลุมบนพื้นผิวแผ่นหนาแน่นมากขึ้น ในขณะที่การเพิ่ม T_{pre} เป็นผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่และกระจายตัวอยู่ห่างกัน ส่วนการเพิ่ม P_{pre} มีผลให้อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กลงและมีการเกาะกลุ่มกันในลักษณะโครงร่างตาข่ายมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ PTFEMA และ T_{pre} และ P_{pre} ส่งผลให้ความหนาของชั้นเคลือบเพิ่มขึ้น และสภาวะการเคลือบที่ให้ลักษณะพื้นผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT เรียบที่สุดได้จากการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA เข้มข้น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 331 บาร์ ตามลำดับ อีกทั้งยังพบว่าการเคลือบด้วย PTFEMA โดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตสามารถปรับปรุงความเป็นไฮโดรโฟบิกและความสามารถในการต้านทานความชื้นของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ได้ โดยแสดงค่ามุมสัมผัสน้ำที่เพิ่มขึ้นและสภาพการซึมผ่านของไอน้ำที่ลดลง ในขณะที่ไม่มีผลต่อสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติเชิงกลของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT

______________________ ______________________ ___ / ___ / ___

ลายมือชื่อนิสิต ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Ornwaree Ratcharak 2011: Coating of Biopolymer with Poly(Trifluoroethyl Methacrylate) using Rapid Expansion of Supercritical Solutions Process. Master of Science (Packaging Technology), Major Field: Packaging Technology, Department of Packaging and Materials Technology. Thesis Advisor: Ms. Amporn Sane, Ph.D. 88 pages.

The objective of this research was to improve moisture barrier property of a polymer blend consisting of thermoplastic starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (TPS/PBAT) with poly(trifluoroethyl methacrylate) (PTFEMA) using rapid expansion of supercritical solutions process. This work was composed of two main sections. First, the study focused on determination of coating capacity of rapid expansion of supercritical solutions process and investigation of the effect of coating conditions on PTFEMA particle sizes and morphology, as well as the PTFEMA-coated surface characteristics of TPS/PBAT blend sheets. The second part involved the measurements of water and oil contact angle, water vapor and oxygen permeabilities, as well as chemical, thermal, and mechanical properties. It was found that PTFEMA particles obtained from the rapid expansion of supercritical solutions were spherical with a size range of ~20–2,500 nm and the coating layer thickness was ~60–740 nm, depending on the PTFEMA concentration and pre-expansion temperature and pressure (T_{pre}, P_{pre}). Increasing the concentration of PTFEMA resulted in decreasing particle sizes while increasing the surface coverage of PTFEMA coating. However, increasing T_{pre} resulted in significantly increased the particle sizes and the particles were further apart from each other. In addition, increasing P_{pre} resulted in decreased particle sizes whereas increased the particle agglomeration in network form. Coating layer thickness increased with increasing PTFEMA concentration, T_{pre} and P_{pre}. Coating by rapid expansion of 1.0 wt% PTFEMA solution at T_{pre} and P_{pre} of 40°C and 331 bar, respectively, provided the smoothest coating layer. Moreover, it was found that coating with PTFEMA using rapid expansion of supercritical solutions process can improve hydrophobicity and moisture barrier property of TPS/PBAT blend sheet, as shown by the increase of water contact angle and the decrease in water vapor permeability, without affecting oxygen permeability as well as thermal and mechanical properties.

______________________ ______________________ ___ / ___ / ___

Student’s signature Thesis Advisor’s signature

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณอาจารย์อำพร เสน่ห์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ให้คำแนะนำและเป็นที่ปรึกษาในทุกเรื่อง ตลอดจนสนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา และขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์รังรอง ยกส้าน และผู้ช่วยศาสตราจารย์ธัญญารัตน์ จิญกาญจน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม สำหรับคำปรึกษาและแนะนำระหว่างการดำเนินงานวิจัย นอกจากนี้ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ชิราวุฒิ เพชรเย็น ประธานสอบวิทยานิพนธ์ และอาจารย์สุพจน์ ประทีปถิ่นทอง ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำแนะนำเพิ่มเติมจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุทุกท่านที่ให้ความกรุณาอบรมสั่งสอนและให้ความรู้ตลอดการศึกษา รวมทั้งเจ้าหน้าที่ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุทุกท่านที่ให้ความเอื้อเฟื้อและการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือทดสอบ และขอขอบคุณเพื่อนๆและพี่ๆปริญญาเอก ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุทุกท่าน สำหรับคำแนะนำและปรึกษา ตลอดจนน้ำใจช่วยเหลือตลอดมา

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อสุภร และคุณแม่เสาวนิต ราชรักษ์ ที่คอยให้กำลังและห่วงใยอยู่เสมอ ตลอดจนสนับสนุนทุนการศึกษาตลอดมา ซึ่งเป็นแรงผลักดันอันยิ่งใหญ่สำหรับความสำเร็จในการศึกษานี้ และขอขอบคุณคุณปิ่นกาญจน์ ราชรักษ์ พี่สาวซึ่งคอยให้คำแนะนำและปรึกษา ตลอดจนอำนวยความสะดวกในการเดินทาง ขอขอบคุณคุณปัลลพ หุ้นเหี้ยง ที่คอยให้กำลังใจและให้คำปรึกษา ตลอดจนให้ความช่วยเหลือในทุกเรื่องตลอดมา

อรวรีย์ ราชรักษ์
ตุลาคม 2554

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(7)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	29
อุปกรณ์	29
วิธีการ	31
ผลและวิจารณ์	41
สรุปและข้อเสนอแนะ	76
สรุป	76
ข้อเสนอแนะ	77
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	78
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	88

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

ตารางที่		หน้า
1	สภาวะ ณ จุดวิกฤตของสารชนิดต่างๆ	9
2	สภาวะของกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต ที่ใช้ในการเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT	35
3	ลักษณะพื้นผิวแผ่น TPS/PBAT ก่อนและหลังการเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA ที่ได้จากกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ	48
4	ขนาดของอนุภาค PTFEMA ที่ได้จากกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ	50
5	ความหนาของชั้นเคลือบที่ผลิตโดยกระบวนการ RESS ที่สภาวะต่างๆ	66
6	มุมสัมผัสน้ำของแผ่น TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบด้วย PTFEMA โดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ	70
7	มุมสัมผัสน้ำมันของตัวอย่างแผ่น TPS/PBAT ก่อนเคลือบและหลังเคลือบที่สภาวะต่างๆ	71
8	สภาพการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่น TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA	73
9	สภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของแผ่น TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA	74

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	แผนผังเครื่องมือที่ใช้ในกระบวนการอิเล็กโตรสเปรย์ (Electrospraying)	5
2	แผนผังเครื่องมือที่ใช้ในกระบวนการขยายตัวของสารละลายเหนือวิกฤต (RESS)	7
3	เฟสไดอะแกรม (Phase diagram) ของสสาร	8
4	ลักษณะพฤติกรรมเฟสของระบบที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์และตัวทำละลายซึ่งมีผลมาจาก: (a) น้ำหนักโมเลกุล, (b) ความดัน	11
5	พฤติกรรมเฟสของระบบที่มีองค์ประกอบระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลายซึ่งแสดงบนแกนความดัน-อุณหภูมิ	11
6	โครงสร้างทางเคมีของพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE)	22
7	วัสดุชีวฐาน (Biobased materials)	23
8	โครงสร้างทางเคมีของแอมิโลส (Amylose)	24
9	โครงสร้างทางเคมีของแอมิโลเพกติน (Amylopectin)	24
10	โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท	25
11	เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาพฤติกรรมเฟสและการเคลือบ	30
12	อุณหภูมิในแต่ละโซนของเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) ที่ใช้เตรียมเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช	33
13	อุณหภูมิในแต่ละโซนของเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ที่ใช้ในการเตรียมแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท	34
14	กราฟคลาวด์พอยท์ของพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท (PTFEMA) ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความเข้มข้น 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เทียบกับข้อมูลของ Kwon et al. (2007)	43
15	สภาวะในกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงเทียบกับกราฟคลาวด์พอยท์ของ PTFEMA ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต	44

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
16	ภาพ FESEM ของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT (a) ก่อนเคลือบ และหลังเคลือบที่สภาวะต่างๆ (b, c) T_{pre}=40 องศาเซลเซียส, P_{pre}=172 บาร์, (d, e) T_{pre}=40 องศาเซลเซียส, P_{pre}=331 บาร์ และ (f, g) T_{pre}=80 องศาเซลเซียส, P_{pre}=172 บาร์	46
17	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ และความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ (a) 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (b) 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	52
18	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 331 บาร์ และความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ (a) 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (b) 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	53
19	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ และความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ (a) 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (b) 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	54
20	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ระดับความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ P_{pre} คงที่ เท่ากับ 172 บาร์ และ T_{pre} เท่ากับ (a) 40 องศาเซลเซียส และ (b) 80 องศาเซลเซียส	56
21	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ระดับความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ P_{pre} คงที่ เท่ากับ 172 บาร์ และ T_{pre} เท่ากับ (a) 40 องศาเซลเซียส และ (b) 80 องศาเซลเซียส	57

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ หน้า

22 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ระดับความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ T_{pre} คงที่ เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ P_{pre} เท่ากับ (a) 172 บาร์ และ (b) 331 บาร์ 59

23 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ระดับความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ T_{pre} คงที่ เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ P_{pre} เท่ากับ (a) 172 บาร์ และ (b) 331 บาร์ 60

24 ภาพ FT–IR ของฟิล์มพอลิเอทิลีนก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ 62

25 DSC เทอร์โมแกรมของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ 63

26 TGA เทอร์โมแกรมของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ 65

27 เทอร์โมแกรมอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ 66

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ **หน้า**

28 TGA เทอร์โมแกรมของแผ่นอลูมิเนียมก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ 67

29 TGA เทอร์โมแกรมของแผ่นอลูมิเนียมก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ 68

30 สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ตามลำดับ 75

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

AFM	=	Atomic force microscope
atm	=	atmosphere
°C	=	degree celsius
cc	=	cubic centimeter
cm	=	centimeter
CP	=	cloud point
DMRT	=	Duncant's multiple range tests
DSC	=	Differential scanning calorimeter
FE-SEM	=	Field-emission scanning electron microscope
FT-IR	=	Fourier transform infrared spectroscope
g	=	gram
m^2	=	square meter
nm	=	nanometer
P_{pre}	=	pre-expansion pressure
PBAT	=	poly(butylene adipate-co-terephthalate)
PTFEMA	=	poly(trifluoroethyl methacrylate)
RESS	=	rapid expansion of supercritical solutions
sec	=	second
T_d	=	degradation temperature
T_g	=	glass transition temperature
T_m	=	melting temperature
T_{pre}	=	pre-expansion temperature
TGA	=	Thermogravimetric analyzer
TPS	=	thermoplastic starch
wt%	=	weight percent

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การเคลือบพอลิเมอร์ชีวภาพด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต

Coating of Biopolymer with Poly(Trifluoroethyl Methacrylate) using Rapid Expansion of Supercritical Solutions Process

คำนำ

ในปัจจุบันสารที่นิยมใช้ในการเคลือบผิววัสดุมีหลากหลายชนิด ได้แก่ ไคโตซาน พอลิแลคติกแอซิด ซีนจากข้าวโพด แอลจิเนท และโปรตีนถั่วเหลือง เป็นต้น เนื่องจากสารเคลือบเหล่านี้มีความเป็นไฮโดรโฟบิกจึงสามารถเพิ่มความต้านทานความชื้นให้กับวัสดุได้ อย่างไรก็ตามสารดังกล่าวยังมีประสิทธิภาพในการต้านทานการซึมผ่านของความชื้นไม่สูงนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเคลือบวัสดุที่มีความเป็นไฮโดรฟิลิกสูง ดังนั้นจึงมีการนำฟลูออโรพอลิเมอร์ซึ่งมีพลังงานพื้นผิวต่ำและมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงมาใช้ในการเคลือบวัสดุ อย่างไรก็ตามสารกลุ่มนี้มีข้อจำกัดในการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปที่ใช้ในกระบวนการเคลือบ นอกจากนี้กระบวนการเคลือบแบบดั้งเดิม เช่น การเคลือบแบบจุ่ม (Immersion coating) การเคลือบโดยใช้แท่งปาด (Rod coating) และการเคลือบโดยใช้มีดปาด (Blade coating) ยังคงมีข้อจำกัดในการประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากหลังการเคลือบต้องมีการระเหยตัวทำละลายอินทรีย์ออกไป ซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมได้ อีกทั้งใช้ปริมาณสารเคลือบค่อนข้างสูง และการเคลือบผิวที่มีรายละเอียดสูงหรือมีรูพรุนมากนั้นทำได้ยาก ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาเทคนิคการเคลือบที่ปลอดภัยและมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยกระบวนการหนึ่งที่ได้รับความสนใจ คือ กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต เนื่องจากใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลายและไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นพิษ โดยละลายตัวถูกละลายในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต จากนั้นทำให้สารละลายเหนือวิกฤตขยายตัวผ่านหัวฉีด (Nozzle) ขนาดเล็ก ทำให้ความดันของสารละลายลดลงอย่างรวดเร็ว (~10^{-6} วินาที) ส่งผลให้ตัวทำละลายเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นก๊าซทันที และเกิดการตกสะสมของตัวถูกละลายออกมาในรูปอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งขนาดและลักษณะของอนุภาคขึ้นอยู่กับชนิดของตัวถูกละลาย สภาวะของกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตและลักษณะของหัวฉีด เทคนิคนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเคลือบผิววัสดุที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ โดยสามารถใช้สารที่มีความหนืดสูงในการเคลือบได้ เนื่องจากของ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ไหลเหนือวิกฤตมีความสามารถในการแพร่เข้าไปในเนื้อของสารเคลือบได้ดี จึงสามารถช่วยลดความหนืดของสารเคลือบได้ นอกจากนี้อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตค่อนข้างต่ำจึงสามารถเคลือบวัสดุที่ไม่ทนต่อความร้อนได้

ในโครงการวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการเคลือบผิววัสดุด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์โดยใช้กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต สำหรับสารเคลือบที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ คือ พอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท เนื่องจากในการศึกษาเบื้องต้นพบว่าสารชนิดนี้สามารถละลายได้ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและมีความเป็นไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) สูง ส่วนวัสดุที่นำมาเคลือบ คือ พอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท เนื่องจากเป็นพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีความสามารถในการต้านทานความชื้นต่ำ ดังนั้นการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติความต้านทานความชื้นให้กับพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตในการเคลือบพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท

2. เพื่อศึกษาอิทธิพลของสภาวะที่ใช้ในการเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตต่อขนาดและลักษณะของอนุภาคพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท และลักษณะของพื้นผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท

3. เพื่อศึกษาอิทธิพลของสภาวะที่ใช้ในกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตต่อค่ามุมสัมผัสน้ำ สภาพการซึมผ่านได้ของไอน้ำและก๊าซออกซิเจน สมบัติทางเคมี สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงความร้อนของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การตรวจเอกสาร

1. กระบวนการเคลือบ

ในปัจจุบันกระบวนการเคลือบที่ใช้โดยทั่วไปมีหลากหลายวิธี ได้แก่ กระบวนการเคลือบแบบดั้งเดิม กระบวนการเคลือบแบบอิเล็กโตรสเปรย์ กระบวนการเคลือบแบบพลาสมา และกระบวนการเคลือบโดยอาศัยการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต เป็นต้น

1.1 กระบวนการเคลือบแบบดั้งเดิม (Conventional coating processes)

กระบวนการเคลือบที่นิยมใช้ในปัจจุบัน สามารถแบ่งออกเป็น 4 วิธี (อรสิริ, 2545; Cohen and Gutoff, 1992) ดังนี้

1.1.1 การเคลือบโดยใช้แปรง (Brush application) ทำโดยการทาสารเคลือบด้วยแปรงที่หมุนต่อเนื่องลงบนพื้นผิววัสดุ

1.1.2 การเคลือบโดยลูกกลิ้ง (Roll application) เป็นเทคนิคที่ใช้ลูกกลิ้งในการพาสารเคลือบไปยังพื้นผิววัสดุ เช่น วิธีการเคลือบแบบจุ่ม (Dip coating) การเคลือบโดยใช้มีดปาดสารเคลือบ (Knife over roll coating) การเคลือบโดยการใช้ลมในการเป่าสารเคลือบ (Air knife coating) การเคลือบโดยใช้แท่งปาด (Rod coating) เป็นต้น

1.1.3 การเคลือบโดยการพ่นฝอย (Spray application) ทำโดยการพ่นสารเคลือบลงบนพื้นผิววัสดุโดยตรง

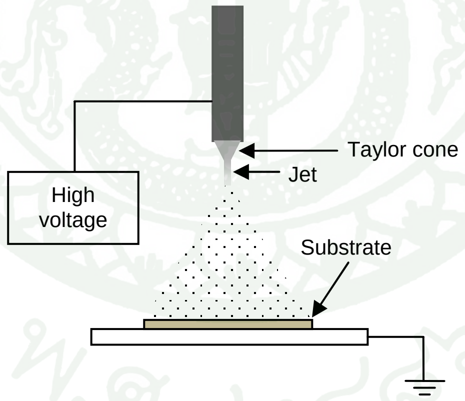
1.1.4 การเคลือบโดยวิธีการหล่อ (Casting) ทำโดยการเทสารละลายลงบนวัสดุและทำให้สารเคลือบแห้งโดยใช้ความร้อนจากลมร้อนหรือลูกกลิ้งร้อน

อย่างไรก็ตามแม้ว่ากระบวนการเคลือบเหล่านี้สามารถทำได้ง่าย แต่การใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ในกระบวนการเคลือบอาจก่อให้เกิดอันตรายต่อมนุษย์ได้ นอกจากนี้หลังจากที่วัสดุผ่านการเคลือบแล้วจะต้องทำการระเหยตัวทำละลายอินทรีย์เหล่านั้นออกไป หากทำการระเหยออกไม่หมดจะเกิดการตกค้างในผลิตภัณฑ์และก่อให้เกิดอันตรายต่อผู้บริโภคได้

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

1.2 กระบวนการเคลือบแบบอิเล็กโตรสเปรย์

กระบวนการอิเล็กโตรสเปรย์ (Electrospraying) หรืออิเล็กโตรไฮโดรไดนามิกส์ (Electrohydrodynamic) มีหลักการคล้ายกับกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิ่ง (Electrospinning) หรือการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตย์ แต่ใช้ความเข้มข้นของตัวถูกละลายต่ำกว่า อุปกรณ์หลักที่ใช้ในกระบวนการนี้ประกอบด้วย 3 ส่วน คือ แหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (High voltage power supply) หลอดบรรจุสารละลายพร้อมเข็มโลหะ (Syringe with needle) และแท่นรองรับทำจากโลหะ (Metal collector) ดังแสดงในภาพที่ 1 กระบวนการนี้อาศัยแรงทางไฟฟ้าที่เกิดจากศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (High voltage) ทำให้เกิดสนามไฟฟ้า (Electric field) ขึ้นรอบๆปลายเข็มโลหะ และมีประจุเกิดขึ้นที่ผิวของหยดสารละลาย ทำให้เกิดเป็นแรงผลักทางไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic repulsion) ขึ้นในทิศทางตรงกันข้ามกับแรงตึงผิวของของเหลว และเมื่อเพิ่มสนามไฟฟ้ามากขึ้นจนถึงค่าวิกฤตค่าหนึ่ง จะทำให้เกิดแรงผลักดันให้สารละลายพุ่งออกมาเป็นลำ (Jet) ของหยดของเหลวขนาดเล็ก ในระหว่างนี้ตัวทำละลายจะระเหยไปจากหยดของเหลว และเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตร เคลือบอยู่บนผิวของวัสดุ (Arya *et al*., 2009; Park and Lee, 2009; Prajapati and patel, 2010; Bock *et al*., 2011)



ภาพที่ 1 แผนผังเครื่องมือที่ใช้ในกระบวนการอิเล็กโตรสเปรย์ (Electrospraying)

ที่มา: ดัดแปลงจาก Zhang *et al*. (2011)

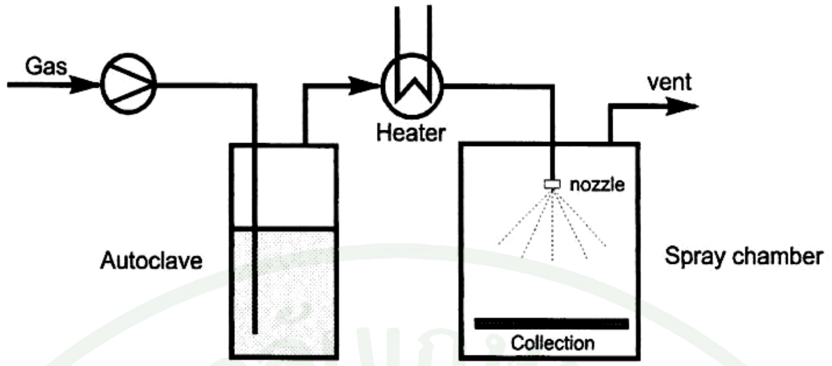
1.3 กระบวนการเคลือบแบบพลาสมา (Plasma coating process)

พลาสมา เป็นสถานะที่สี่ของสสารซึ่งได้จากการให้ความร้อนจนกระทั่งก๊าซเกิดการแตกตัวเป็นอิเล็กตรอนอิสระและไอออนที่มีพลังงานสูง โดยทั่วไปกระบวนการเคลือบแบบพลาสมา ทำโดยการส่งก๊าซเข้าไปประหว่างขั้วอิเล็กโทรด และมีการให้พลังงานไฟฟ้าเพื่อให้เกิดความต่างศักย์สูง ส่งผลให้กระแสไฟฟ้าจากขั้วลบถูกส่งไปยังขั้วบวก และเกิดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าขึ้น ทำให้ก๊าซที่อยู่ในบริเวณนี้เกิดการแตกตัวเป็นพลาสมาซึ่งมีความไม่เสถียรสูง และสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลที่ผิวของวัสดุเกิดเป็นชั้นฟิล์มบางระดับนาโนถึงไมโครเมตร (สุชาดา, 2551; Bunshah, 1994; Gomathi *et al*., 2008) สารตั้งต้นที่ใช้ในการเคลือบ ได้แก่ ผงแมกนีเซียมเซอโคเนียมออกไซด์ (Magnesium zirconiumoxide, $MgZrO_3$) (Demirkıran and Avcı, 1999) อลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminium oxide, Al_2O_3) (Gao *et al*., 2002) เปอร์ฟลูออโรออกทิลอคริเลท (Perfluorooctyl acrylate) (Teare *et al*., 2002) เปอร์ฟลูออโรไซโคลบิวเทน (Perfluorocyclobutane) (Gnanappa *et al*., 2008) และก๊าซซัลเฟอร์เฮกสะฟลูออไรด์ (Sulphur hexa fluoride, SF_6) (Thawornwiriyanan *et al*., 2008) เป็นต้น

1.4 กระบวนการเคลือบโดยอาศัยการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต

กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต (Rapid expansion of supercritical solutions, RESS) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการลดความดันของสารละลายเหนือวิกฤตลงอย่างฉับพลัน (~10^{-6} วินาที) จากความดันเหนือวิกฤตไปยังความดันบรรยากาศโดยให้สารละลายไหลผ่านช่องเปิดที่มีขนาดเล็ก (Nozzle) และเกิดการตกสะสมของตัวถูกละลายออกมาในรูปของอนุภาคที่มีขนาดระดับนาโนถึงไมโครเมตร (ภาพที่ 2) สำหรับข้อดีของกระบวนการนี้ คือ เป็นวิธีที่ง่ายและมีประสิทธิภาพโดยสามารถผลิตอนุภาคขนาดเล็กได้ โดยมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคค่อนข้างแคบ อีกทั้งยังเหมาะสำหรับการผลิตอนุภาคของสารอินทรีย์ที่ไม่ทนต่อความร้อน เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการค่อนข้างต่ำ ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ และสามารถกำจัดตัวทำละลายออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ดังนั้นเทคนิคนี้จึงมีความปลอดภัยและช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ยังคงมีข้อจำกัด คือ สารเคลือบที่เลือกใช้ต้องละลายได้ในของไหลเหนือวิกฤต (Marr and Gamse, 2000; Hakuta *et al*., 2003; Yeo and Kiran, 2005)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



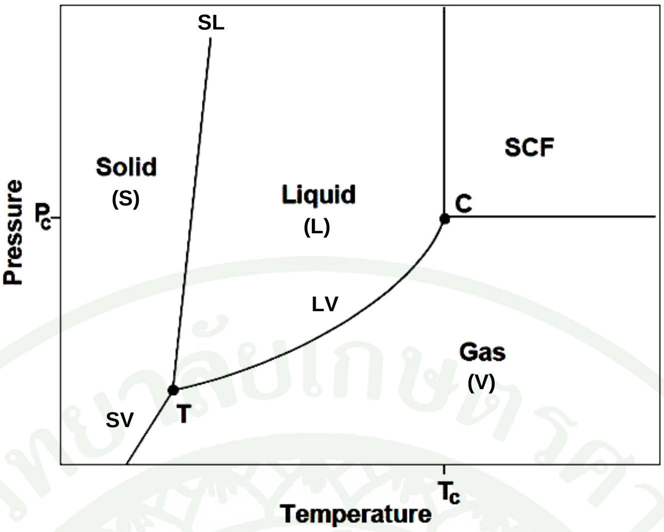
ภาพที่ 2 แผนผังเครื่องมือที่ใช้ในกระบวนการขยายตัวของสารละลายเหนือวิกฤต (RESS)

ที่มา: Marr and Gamse (2000)

2. ของไหลเหนือวิกฤต

โดยทั่วไปสสารแบ่งออกเป็น 3 สถานะ คือ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ และสามารถเปลี่ยนแปลงจากสถานะหนึ่งเป็นอีกสถานะหนึ่งได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน เมื่อพิจารณาเฟสไดอะแกรมในภาพที่ 3 เห็นได้ว่าพื้นที่ของไดอะแกรมถูกแบ่งออกเป็น 3 ส่วน (ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ) ด้วยเส้นทึบหรือที่เรียกว่า เส้นสมดุลเฟส (Phase equilibrium) ซึ่งแสดงถึงสภาวะที่อยู่ในสมดุลเฟสระหว่างของแข็งกับของเหลว (S-L) ระหว่างของเหลวกับก๊าซ (L-V) และระหว่างของแข็งกับก๊าซ (S-V) โดยจุดที่เส้นสมดุลทั้งสามเส้นมาตัดกันแสดงถึงอุณหภูมิและความดันที่สสารทั้ง 3 สถานะอยู่ร่วมกันในสภาวะสมดุล หรือเรียกว่า จุดร่วมสาม (Triple point, T) หากมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพียงเล็กน้อยจะทำให้ความสมดุลของ 3 สถานะนี้หมดไป เมื่อมีการให้ความร้อนกับสสารในสถานะของแข็งจนถึงจุดหลอมเหลว ของแข็งจะเปลี่ยนสถานะกลายเป็นของเหลว และเมื่อให้ความร้อนต่อจนกระทั่งถึงจุดเดือดหรือมีการลดความดันลงจะทำให้ของเหลวเปลี่ยนสถานะเป็นก๊าซ หากมีการเพิ่มอุณหภูมิและความดันต่อไปจนสูงกว่าจุดวิกฤต (Critical point, C) (อุณหภูมิและความดันสูงสุดที่ของเหลวและก๊าซยังคงอยู่ในสภาวะสมดุลกัน) สสารจะอยู่ในรูปของไหลเหนือวิกฤต ซึ่งมีสมบัติอยู่ระหว่างของเหลวและก๊าซ โดยมีความสามารถในการเป็นตัวทำละลายคล้ายกับของเหลว และมีความหนืดต่ำใกล้เคียงกับก๊าซ จึงทำให้สามารถละลายสารต่างๆและแพร่ผ่านได้ดี (Nalawade *et al.*,2006)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 3 เฟสไดอะแกรม (Phase diagram) ของสสาร

ที่มา: Nalawade *et al.* (2006)

ปัจจุบันเทคโนโลยีของไหลเหนือวิกฤตถูกนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆมากมาย เช่น อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมทางเภสัชกรรม อุตสาหกรรมพอลิเมอร์ และอุตสาหกรรมสิ่งทอ เป็นต้น เนื่องจากสามารถช่วยลดปัญหาการตกค้างของตัวทำละลายอินทรีย์ในผลิตภัณฑ์สุดท้าย สำหรับตัวทำละลายเหนือวิกฤตที่นิยมใช้ คือ คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide, CO_2) เนื่องจากมีความบริสุทธิ์สูง ราคาถูก ไม่มีพิษ ไม่ติดไฟ มีอุณหภูมิและความดันวิกฤต (31.8 องศาเซลเซียส และ 73.8 บาร์) ที่ค่อนข้างต่ำ ดังแสดงในตารางที่ 1 อีกทั้งสามารถนำคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ใช้ในกระบวนการแล้วกลับมาใช้ใหม่ได้ นอกจากนี้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตยังจัดเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและไม่มีขั้ว/หรือมีขั้วเพียงเล็กน้อย และสามารถละลายพอลิเมอร์บางชนิดได้ เช่น ฟลูออโรพอลิเมอร์ที่มีความเป็นอสัณฐาน (Amorphous) และซิลิโคน (Silicones) ทั้งนี้ความสามารถในการละลายขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน อย่างไรก็ตามตัวทำละลายเหนือวิกฤตดังกล่าวยังคงมีข้อจำกัด คือ ตัวถูกละลายที่ใช้จะต้องสามารถละลายได้ในตัวทำละลายเหนือวิกฤตนั้น (Sihvonen *et al.*, 1999; Hay and Khan, 2002; Hakuta *et al.*, 2003; Nalawade, 2006)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 1 สภาวะ ณ จุดวิกฤตของสารชนิดต่างๆ

ชนิด	อุณหภูมิวิกฤต (°C)	ความดันวิกฤต (bar)	ความหนาแน่น (g/ml)
คาร์บอนไดออกไซด์	31.8	73.8	0.448
เอทิลีน	9.21	49.7	0.218
แอมโมเนีย	132.4	112.5	0.235
เมทานอล	240.5	78.9	0.272
เอทานอล	243.0	63.0	0.276
น้ำ	374.2	218.3	0.315

ที่มา: ดัดแปลงจาก Yoshiaki (1999)

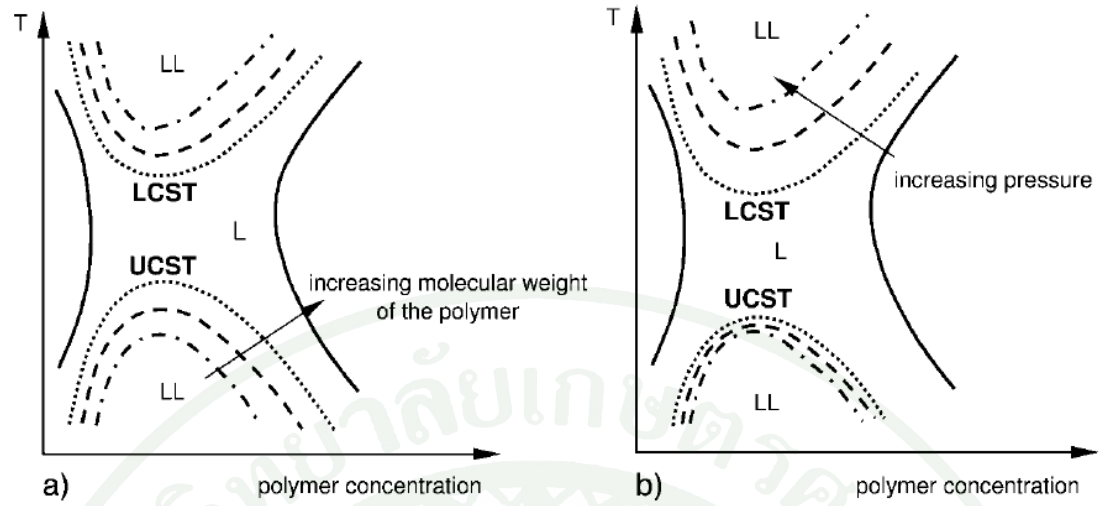
3. พฤติกรรมเฟสของพอลิเมอร์ในสารละลายเหนือวิกฤต

โดยทั่วไปพอลิเมอร์สามารถละลายในตัวทำละลายของเหลวและของไหลเหนือวิกฤตได้จำกัด ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมี ระดับความเป็นผลึก ความเข้มข้น น้ำหนักโมเลกุลและดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับสภาวะ เช่น อุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการละลาย ดังแสดงในภาพที่ 4 และ 5 โดยที่อุณหภูมิต่ำและความดันคงที่สารละลายพอลิเมอร์เจือจางมีเฟสเดียว คือ เฟสของเหลว (L) เมื่อความเข้มข้นของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเกินค่าการละลายได้ พอลิเมอร์อาจปรากฏอยู่ในรูปของของผสมที่ประกอบด้วยของเหลวสองเฟส (LL) คือ เฟสของของเหลวที่มีพอลิเมอร์เข้มข้นสูง (Polymer-rich phase) และเฟสของตัวทำละลายเข้มข้น (Solvent–rich phase) และเมื่อมีการให้ความร้อนแก่ระบบ จะทำให้ของผสมละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งเป็นพฤติกรรมเฟสแบบ Upper critical solution temperature (UCST) อย่างไรก็ตามหากมีการให้ความร้อนเพิ่มขึ้นอีก ของเหลวเฟสเดียวจะเปลี่ยนเป็นของเหลวสองเฟส ซึ่งเป็นพฤติกรรมเฟสแบบ Lower critical solution temperature (LCST) เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ปริมาตรอิสระ (Free-volume) ของตัวทำละลายเพิ่มขึ้นมากกว่าเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ จึงทำให้ตัวทำละลายมีการขยายตัวสูงกว่าตัวถูกละลาย และความสามารถในการทำละลายลดลง ส่งผลให้พอลิเมอร์เกิดการแยกเฟสออกมาจากสารละลายในรูปหยดของเหลวที่มีพอลิเมอร์เข้มข้น นอกจากนี้ความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ยังขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์และความดันที่ให้แก่ระบบ โดยพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะละลายได้ยากกว่าพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

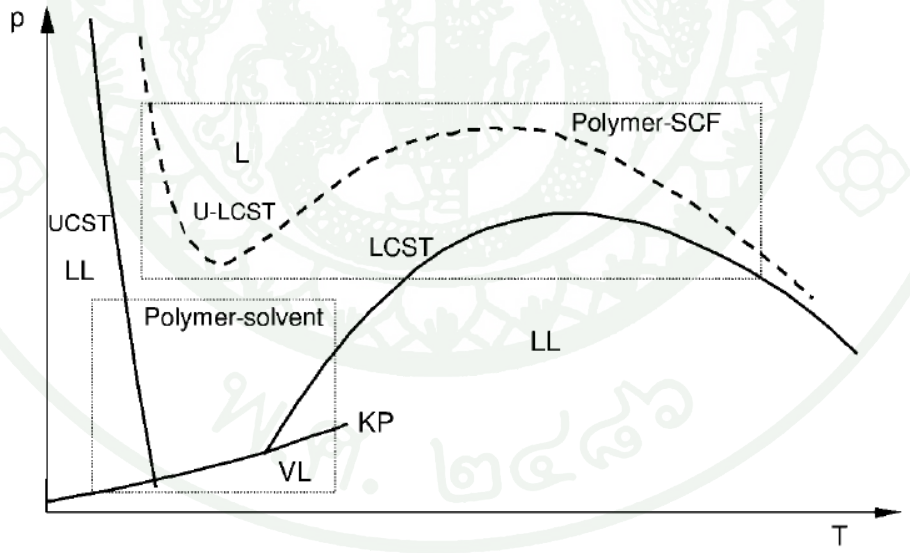
ต่ำ (ภาพที่ 4a) ส่วนความดันมีผลต่อพฤติกรรมเฟสของสารละลายพอลิเมอร์ที่มีพฤติกรรมแบบ LCST มากกว่าพฤติกรรมเฟสแบบ UCST (ภาพที่ 4b) เนื่องจากที่อุณหภูมิสูง การเปลี่ยนแปลงความดันส่งผลต่อความหนาแน่นของตัวทำละลายมาก โดยการเพิ่มความดันส่งผลให้ปริมาตรอิสระของตัวทำละลายและพอลิเมอร์มีความแตกต่างกันลดลง ดังนั้นความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์จึงสูงขึ้นหรือเปลี่ยนจากของเหลวสองเฟสเป็นของเหลวเฟสเดียว ดังแสดงในภาพที่ 4b และ 5 เมื่อพล็อตพฤติกรรมเฟสของสารละลายพอลิเมอร์ ณ ความเข้มข้นหนึ่งๆ โดยอุณหภูมิเป็นแกน x และความดันเป็นแกน y พบว่าให้ลักษณะกราฟแตกต่างกัน 2 แบบ คือ แบบที่ 1 เส้น LCST และ UCST ของสารละลายพอลิเมอร์บรรจบกับเส้นสมดุลระหว่างของเหลวและก๊าซ (LV) ของตัวทำละลาย มักพบในระบบที่พอลิเมอร์สามารถละลายในตัวทำละลายได้ดี ส่วนแบบที่ 2 เส้น LCST มาเชื่อมต่อกับเส้น UCST (U-LCST) โดยไม่บรรจบกับเส้น LV ของตัวทำละลาย มักพบในระบบสารละลายพอลิเมอร์ที่มีการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลาย พฤติกรรมเฟสของสารละลายพอลิเมอร์ที่มีการรายงานโดยทั่วไปมีเพียงส่วนที่เป็นพฤติกรรมแบบ LCST เนื่องจากสามารถสังเกตได้ง่าย โดยเมื่อมีการลดความดันของสารละลายพอลิเมอร์ลง ที่อุณหภูมิคงที่สารละลายจะเกิดการเปลี่ยนแปลงจากของเหลวเฟสเดียวเป็นของเหลวสองเฟส ซึ่งสามารถสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงลักษณะของสารละลายจากใสเป็นขุ่น หรือที่เรียกว่า คลาวด์พอยท์ (Cloud point) (Kemmere and Meyer, 2005)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 4 ลักษณะพฤติกรรมเฟสของระบบที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์และตัวทำละลายซึ่งมีผลมาจาก: (a) น้ำหนักโมเลกุล, (b) ความดัน

ที่มา: Kemmere and Meyer (2005)



ภาพที่ 5 พฤติกรรมเฟสของระบบที่มีองค์ประกอบระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลายซึ่งแสดงบนแกนความดัน-อุณหภูมิ

ที่มา: Kemmere and Meyer (2005)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

จากการศึกษาวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีการศึกษาพฤติกรรมเฟสของพอลิเมอร์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ดังนี้

Blasig *et al.* (2002) ศึกษาพฤติกรรมเฟสของพอลิเฮปตะเดคะฟลูออโรเดซิลอะคริเลท (Poly(heptadecafluorodecyl acrylate))ในคาร์บอนไดออกไซด์ โดยพอลิเมอร์ที่ศึกษามีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนัก เท่ากับ 254,000 กรัมต่อโมล (ดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 2.95) และความเข้มข้นของพอลิเฮปตะเดคะฟลูออโรเดซิลอะคริเลทที่ใช้ เท่ากับ 0.1–6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยทำการศึกษาพฤติกรรมเฟสในช่วงอุณหภูมิและความดัน เท่ากับ 25–100 องศาเซลเซียส และ ~80–250 บาร์ ตามลำดับ พบว่าสารละลายฟลูออโรพอลิเมอร์มีพฤติกรรมเฟสแบบ LCST และการเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเฮปตะเดคะฟลูออโรเดซิลอะคริเลทจาก 0.1 ถึง 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ความดัน ณ คลาวด์พอยท์สูงขึ้น (ความชันของกราฟคลาวด์พอยท์ในช่วงอุณหภูมิ 25–70 องศาเซลเซียส เท่ากับ 2.9–3.5 บาร์ต่อองศาเซลเซียส) และมีค่าสูงสุดเมื่อใช้พอลิเฮปตะเดคะฟลูออโรเดซิลอะคริเลทที่ระดับความเข้มข้นระหว่าง 2 และ 4 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามยังพบว่าการเพิ่มความเข้มข้นต่อไปไม่มีผลต่อความดัน ณ คลาวด์พอยท์ของสารละลาย

Lee *et al.* (2003) ศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิ(แอล-แลคไทด์) (Poly(L-lactide); PLLA) และสัดส่วนของตัวทำละลาย (คาร์บอนไดออกไซด์และคลอโรไดฟลูออโรมีเทน) ต่อความดัน ณ คลาวด์พอยท์ โดยใช้ความเข้มข้นของ PLLA ~0.03 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีการผันแปรน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนักของ PLLA (2,000, 50,000 และ 100,000 กรัมต่อโมล) และอัตราส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวทำละลายผสม (0.0–0.6) โดยศึกษาที่อุณหภูมิในช่วง ~27–102 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่า PLLA มีพฤติกรรมเฟสแบบ LCST และความดัน ณ คลาวด์พอยท์ที่วัดได้ เท่ากับ ~40–650 บาร์ นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนักเพิ่มขึ้นและการเพิ่มสัดส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ในตัวทำละลาย ส่งผลให้ความดัน ณ คลาวด์พอยท์เพิ่มขึ้น

Shin *et al.* (2006) ศึกษาพฤติกรรมเฟสของพอลิเฮปตะเดคะฟลูออโรเดซิลอะคริเลทในคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ฟลูออโรพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่มีค่าความหนืด (Inherent viscosity) อยู่ในช่วง 0.025–0.649 เดซิลิตรต่อกรัม และในการศึกษาพฤติกรรมเฟสใช้ฟลูออโรพอลิเมอร์ที่ระดับความเข้มข้น ~0.9–9.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในช่วงอุณหภูมิ เท่ากับ ~30–90 องศาเซลเซียส พบว่าระบบสารละลายที่ศึกษามีพฤติกรรมเฟสแบบ LCST และการใช้ฟลูออโรพอลิเมอร์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ที่มีความหนืดสูงขึ้นส่งผลให้ความดัน ณ คลาวด์พอยท์เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มความเข้มข้นยังส่งผลให้ความดัน ณ คลาวด์พอยท์เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 80–260 บาร์

Kwon *et al.* (2007) ศึกษาพฤติกรรมเฟสของสารละลายผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิล เมทาคริเลท) (Poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate); Poly(TFEMA)) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนัก เท่ากับ 268,000 กรัมต่อโมล (ดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 1.63) ที่ช่วงอุณหภูมิ ~47–177 องศาเซลเซียส โดยความเข้มข้นของพอลิ(2,2,2-ไตรฟลูออโรเอทิล เมทาคริเลท) ที่ใช้คงที่ เท่ากับ 3.91 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งพบว่าระบบสารละลายนี้มีพฤติกรรมเฟสแบบ LCST และความดัน ณ คลาวด์พอยท์ที่ได้อยู่ในช่วง ~250–600 บาร์

Sane and Thies (2007) ได้รายงานพฤติกรรมเฟสของสารละลายผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์และ PLLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนัก เท่ากับ 1,340 (T_m เท่ากับ 121 องศาเซลเซียส) และ 6,050 (T_m เท่ากับ 162 องศาเซลเซียส) กรัมต่อโมล ในการศึกษาได้มีการผันแปรความเข้มข้นของเทตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran, THF) ซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายร่วมในปริมาณ 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ PLLA ความเข้มข้น 0.1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และทำการศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิและความดัน ~45–115 องศาเซลเซียส และ ~50–650 บาร์ ตามลำดับ พบว่าระบบสารละลายนี้มีพฤติกรรมเฟสแบบ LCST (ความชันของกราฟคลาวด์พอยท์เท่ากับ 2.2–2.8 บาร์ต่อองศาเซลเซียส) และการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนักและความเข้มข้นของ PLLA ส่งผลให้ความดัน ณ คลาวด์พอยท์สูงขึ้น ส่วนการเพิ่มความเข้มข้นของ THF จาก 10 เป็น 20 เปอร์เซ็นต์ ส่งผลให้ความดัน ณ คลาวด์พอยท์ลดลง ~50–150 บาร์

จากการศึกษาพฤติกรรมเฟสที่ผ่านมาพบว่าชนิด น้ำหนักโมเลกุลและความเข้มข้นของพอลิเมอร์ รวมถึงชนิดและความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วม ตลอดจนอุณหภูมิและความดัน มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความดัน ณ คลาวด์พอยท์ของสารละลายเหนือวิกฤต ซึ่งสามารถนำมาใช้ประกอบการพิจารณาเลือกสภาวะในการศึกษาการผลิตอนุภาค

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

4. กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต

กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต (Rapid expansion of supercritical solutions, RESS) เป็นกระบวนการที่สามารถผลิตอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตรได้ โดยทำให้สารละลายเหนือวิกฤตซึ่งประกอบด้วยตัวถูกละลาย (ของแข็ง) และตัวทำละลายที่สภาวะเหนือวิกฤต (โดยทั่วไปนิยมใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลาย) ขยายตัวอย่างรวดเร็ว (~10^{-6} วินาที) ผ่านหัวฉีดไปยังอากาศ ส่งผลให้ความดันของสารละลายลดลงอย่างฉับพลัน และทำให้ตัวทำละลายเปลี่ยนสถานะจากของไหลเหนือวิกฤตเป็นก๊าซทันที และเกิดการตกสะสมของตัวถูกละลายออกมาอยู่ในรูปของอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตร ในขณะที่สารละลายเหนือวิกฤตเกิดการขยายตัว ความหนาแน่นของสารละลายจะลดลง ส่งผลให้ค่าการละลายได้ (Solubility) ของตัวถูกละลายลดลงและเกิดสภาวะการอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersatura-tion) ของสารละลาย ทำให้โมเลกุลของตัวถูกละลายรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Clusters) หรือนิวเคลียส (Nuclei) จากนั้นมีการขยายขนาดหรือเติบโตขึ้นเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็ก โดยกลไกการเติบโตของอนุภาคสามารถจำแนกได้เป็น 2 กระบวนการ คือ กระบวนการควบแน่น (Condensation) ซึ่งโมเลกุลเดี่ยวๆมาสะสมอยู่บนผิวของอนุภาค และกระบวนการโคแอกกูเลชั่น (Coagulation) ซึ่งอนุภาคมีการรวมตัวกันเองและหลอมเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (Coagulation) (Marr and Gamse, 2000; Hakuta *et al.*, 2003; Helfgen *et al.*, 2003; Yeo and Kiran, 2005)

สำหรับงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าอนุภาคที่ผลิตได้จากกระบวนการขยายตัวของสารละลายเหนือวิกฤตมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรถึงไมโครเมตร เช่น อนุภาคของพอลิเตตระไฮโดรเปอร์ฟลูออโรเดซิลอะคริเลท (Poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate)) ที่มีขนาด 0.3–50 ไมโครเมตร (Mawson *et al.*, 1995) อนุภาคของคลอเลสเตอรอล (Cholesterol) กรดเบนโซอิค (Benzoic acid) และกริสิโอฟูลวิน (Griseofulvin) มีขนาดประมาณ 200 นาโนเมตร (Halfgen *et al.*, 2001) อนุภาคของฟลูออโรพอร์ไฟริน (Fluoroporphyrin) มีขนาด 40–80 นาโนเมตร (Sane *et al.*, 2003; Sane and Thies, 2005) และอนุภาคของพอลิ(แอล-แลคไทด์) (Poly(L-lactide)) มีขนาด 30–100 นาโนเมตร (Sane and Thies, 2007) เป็นต้น โดยทั่วไปกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตสามารถควบคุมขนาดและลักษณะของอนุภาคได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวถูกละลายและตัวทำละลาย ความเข้มข้นของตัวถูกละลาย อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว (Pre-expansion temperature and pressure) ของสารละลายเหนือวิกฤต ระดับความอิ่มตัว (Degree of saturation) และลักษณะของหัวฉีด (Matson *et al.*, 1987; Mawson *et al.*, 1995; Chernyak *et al.*,

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2001; Halfgen *et al.*, 2001; Blasig *et al.*, 2002; Sane and Thies, 2005; Reverchon and Adami, 2006)

จากการตรวจเอกสารพบว่ามีงานวิจัยที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับการผลิตอนุภาคจากพอลิเมอร์โดยอาศัยการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ดังนี้

Mawson *et al.* (1995) ศึกษาผลของสภาวะที่ใช้ในการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายพอลิเตตระไฮโดรเปอร์ฟลูออโรเดซิลอะคริเลท (Poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate)) ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายลายฟลูออโรพอลิเมอร์เท่ากับ 0.5 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิก่อนการขยายตัวในช่วง 45–105 องศาเซลเซียส ที่ความดันก่อนการขยายตัวคงที่เท่ากับ 206 บาร์ และหัวฉีดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 30 และ 50 ไมโครเมตร (L/D เท่ากับ 8.5 และ 508 ตามลำดับ) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ในรูปอนุภาคกลมและเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 0.3–50 และ 0.3–2.0 ไมโครเมตร ตามลำดับ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของพอลิเมอร์ อุณหภูมิก่อนการขยายตัวและขนาดของหัวฉีด โดยการเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์และอุณหภูมิก่อนการขยายตัว ส่งผลให้ขนาดของอนุภาคที่ได้เพิ่มขึ้น แต่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของลักษณะผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มอัตราส่วน L/D ของหัวฉีดจาก 8.5 เป็น 508 ส่งผลให้ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนจากอนุภาคกลมเป็นเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 0.3–2.0 ไมโครเมตร

Blasig *et al.* (2002) ศึกษาผลของความเข้มข้นและระดับความอิ่มตัว (Degree of saturation, S) ของสารละลายพอลิเฮปตะเดคะฟลูออโรเดซิลอะคริเลท (Poly(heptadecafluorodecyl actylate); M_w 254,000; M_w/M_n=2.95) ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยใช้ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ในช่วง 0.5–5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หัวฉีดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 50 ไมโครเมตร (L/D เท่ากับ 5.08) และระยะห่างในเก็บตัวอย่างจากปลายหัวฉีด 2 ระดับ คือ 1 และ 10 เซนติเมตร พบว่าความเข้มข้นของพอลิเมอร์มีผลต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์จาก 0.5 เป็น 2.0–5.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนจากอนุภาคกลมเป็นเส้นใย ซึ่งมีขนาดต่ำกว่าระดับไมครอน (Submicron fibers) นอกจากนี้การขยายตัวของสารละลายจากสภาวะที่ไม่อิ่มตัวให้อนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่า (ขนาดต่ำกว่าไมครอน) เมื่อเทียบกับการขยายตัวของสารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวด (ขนาดระดับไมครอน) อีกทั้งยังพบว่าระดับความอิ่มตัว และความดันและอุณหภูมิก่อนการขยายตัวไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะของผลิตภัณฑ์และขนาดของอนุภาคที่ได้

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Breininger *et al.* (2009) ศึกษาผลของสภาวะที่ใช้ในการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตและสมบัติของพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Poly(vinylidene fluoride)) ต่อลักษณะอนุภาคที่ผลิตได้ โดยใช้อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว เท่ากับ 60 องศาเซลเซียส และ 200 บาร์ ตามลำดับ และหัวฉีดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาว เท่ากับ 50 และ 500 ไมโครเมตร ตามลำดับ พบว่าอนุภาคที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 56–226 นาโนเมตร ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในกระบวนการ ค่าการละลายได้ของพอลิเมอร์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และสมบัติของพอลิเมอร์ เช่น ความเป็นผลึก มวลโมเลกุล และหมู่ที่ปลายสายโซ่ (End group) โดยการเพิ่มมวลโมเลกุลและระดับความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ส่งผลให้ความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ลดลง จึงทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดลดลง

Imran ul-haq *et al.* (2010) ศึกษาอิทธิพลของดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Polydispersity index, PDI) ของพอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) ต่อลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต โดยใช้ PLA ที่มีค่า PDI เท่ากับ 1.4 และ 2.4 มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน (Number average molecular weight) ใกล้เคียงกันในช่วง 30,000-35,000 กรัมต่อโมล และหัวฉีดที่ใช้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาว เท่ากับ 400 และ 250 ไมโครเมตร ตามลำดับ พบว่าค่า PDI ของพอลิเมอร์มีผลต่อขนาดของอนุภาคที่ได้ โดยอนุภาคของพอลิแลคติกแอซิดที่มีค่า PDI เท่ากับ 2.4 มีขนาดประมาณ 730 นาโนเมตร ซึ่งใหญ่กว่าอนุภาคที่ได้จากพอลิแลคติกแอซิดที่มีค่า PDI เท่ากับ 1.4 ซึ่งมีขนาดประมาณ 270 นาโนเมตร เนื่องจากโมเลกุลขนาดเล็กของ PLA ที่มีค่า PDI สูงสามารถละลายในคาร์บอนไดออก-ไซด์เหนือวิกฤตได้ดีกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าพอลิเมอร์ที่มีค่า PDI ต่ำมีความเหมาะสมสำหรับกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตมากกว่าพอลิเมอร์ที่มีค่า PDI สูง เนื่องจากให้อนุภาคที่มีขนาดสม่ำเสมอตลอดกระบวนการ RESS

Sane and Thies (2007) ศึกษาอิทธิพลของสภาวะที่ใช้ในกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตต่อขนาดและลักษณะของอนุภาคของพอลิ(แอล-แลคไทด์) (Poly(L-lactide), PLLA) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนัก เท่ากับ 1340 (T_m เท่ากับ 121 องศาเซลเซียส) และ 6050 (T_m เท่ากับ 162 องศาเซลเซียส) กรัมต่อโมล ในการศึกษาได้มีการผันแปรความเข้มข้นของเทตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran, THF) ซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายร่วม (10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ความเข้มข้นของ PLLA (0.1 และ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) อุณหภูมิก่อนการขยายตัวของสารละลาย (70 และ 100 องศาเซลเซียส) และความดันก่อนการขยายตัวของสารละลาย (309 และ 517 บาร์) โดยหัวฉีดที่ใช้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง เท่ากับ 50 ไมโครเมตร

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

(L/D เท่ากับ 4) จากการศึกษาพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีทั้งอนุภาคเดี่ยวและรวมกลุ่ม โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 30 นาโนเมตร ถึงระดับไมครอน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ (หรืออุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิเมอร์) ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ และอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวของสารละลาย โดยการเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์และความดันก่อนการขยายตัว ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่และรวมกลุ่มกันมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้ PLLA ที่มีจุดหลอมเหลวสูงขึ้น การลดอุณหภูมิก่อนการขยายตัวของสารละลาย และการลดความเข้มข้นของ THF ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดเพิ่มขึ้นและมีการหลอมติดกันลดลง

นอกจากการศึกษาการผลิตอนุภาคด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตแล้ว ยังพบว่ามีการนำกระบวนการนี้ไปใช้ในการเคลือบผิววัสดุต่างๆ เช่น เส้นใย (Ma and Tomasko, 1997) กระดาษ (Gallyamov et al., 2007) และโลหะ (Fulton et al., 2003) เป็นต้น โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าการเคลือบผิวด้วยกระบวนการนี้ให้ชั้นเคลือบที่บางและสม่ำเสมอกว่าการเคลือบด้วยเทคนิคแบบดั้งเดิม (Fulton *et al.*, 2003)

สำหรับงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต มีดังนี้

Chernyak *et al.* (2001) ศึกษาผลของสภาวะการเคลือบสารเปอร์ฟลูออโรพอลิอีเทอร์ไดเอไมด์ (Perfluoropolyether diamide, PFD; Mw 2500) ด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต โดยเคลือบบนหินทราย (Sandstone) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุน และใช้ความเข้มข้นของสารละลายลายฟลูออโรพอลิเมอร์เท่ากับ 0.7–5.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวเท่ากับ 25–67 องศาเซลเซียส และ 165 บาร์ ตามลำดับ และหัวฉีดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวเท่ากับ 150 ไมโครเมตร และ 11 มิลลิเมตร ตามลำดับ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้อยู่ในรูปหยดของเหลว ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง 2–4 ไมโครเมตร ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของพอลิเมอร์และอุณหภูมิก่อนการขยายตัว โดยการเพิ่มความเข้มข้นของพอลิเมอร์ และการลดอุณหภูมิก่อนการขยายตัว ส่งผลให้ขนาดเฉลี่ยของหยดของเหลวเพิ่มขึ้น และขนาดหยดของเหลวมีความสม่ำเสมอมากขึ้น

Wang *et al.* (2001) ศึกษาการเคลือบอนุภาคแกน (Core particles) ด้วยพาราฟิน (Parrafin) โดยใช้กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตร่วมกับระบบฟลูอิดไดเซชั่น (Fluidization) เพื่อช่วยให้การเคลือบผิวสม่ำเสมอมากขึ้น โดยอนุภาคแกนประกอบด้วยอนุภาคแก้ว (Glass beads) ขนาด 130 ไมครอน ที่ปกคลุมด้วยอนุภาคซิลิกา (Silicon dioxide, SiO_2) ขนาด 1

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ไมครอน และใช้อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวของสารละลาย เท่ากับ 60 องศาเซลเซียส และ 20 เมกะปาสคาล ตามลำดับ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าอนุภาคแก้วที่ปกคลุมด้วยอนุภาค SiO_2 ถูกเคลือบอย่างความสม่ำเสมอด้วยพาราฟิน โดยชั้นเคลือบมีลักษณะเป็นฟิล์มบางและมีความหนาต่ำกว่า 40 นาโนเมตร

Fulton *et al.* (2003) ศึกษาการเคลือบวัสดุโลหะและสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์โดยใช้กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วมกับการดักจับอนุภาคด้วยไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic collection) วัสดุที่นำมาเคลือบ ได้แก่ ตะแกรงสแตนเลส (Stainless steel screen) ขดลวดสแตนเลสสำหรับขยายหลอดเลือด (Stainless steel arterial stent) แผ่นซิลิกอนเวเฟอร์ (Silicon wafer) และอุปกรณ์สะท้อนคลื่นเสียงที่ผิวของหน้าจอ (Surface acoustic wave) ส่วนสารเคลือบที่ใช้ ได้แก่ โคพอลิเมอร์ระหว่างเตตระฟลูออโรเอทิลีนและเฮกสะฟลูออโรโพรพิลีน (Tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, TFE-HFP) โคพอลิเมอร์ระหว่างเตตระฟลูออโรเอทิลีน-เฮกสะฟลูออโรโพรพิลีน-ไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene-vinylidene fluoride copolymer, THV) และพอลิไดไฮโดรเปอร์ฟลูออโรออกทิลอคริเลท (Poly(1,1-dihydroperfluorooctylacrylate), PFOA) สำหรับสภาวะที่ใช้ในการเคลือบแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสารเคลือบ โดยความเข้มข้นของฟลูออโรพอลิเมอร์อยู่ในช่วง 0.06–5 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวอยู่ในช่วง 70–245 องศาเซลเซียส และ 310–1000 บาร์ ตามลำดับ และใช้หัวฉีดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง เท่ากับ 50 ไมโครเมตร (L/D เท่ากับ 2000) โดยมีระยะห่างในการพ่นจากปลายหัวฉีดเท่ากับ 7 เซนติเมตร ซึ่งจากการศึกษาพบว่าชั้นเคลือบที่ได้มีความบางอยู่ในช่วง 10 นาโนเมตรถึงหลายไมโครเมตร และพื้นผิววัสดุหลังการเคลือบมีความสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังได้มีการเปรียบเทียบกับการเคลือบตะแกรงสแตนเลสด้วยวิธีจุ่มเคลือบ (Immersion coating) ด้วยสารเคลือบชนิด THV พบว่าชั้นเคลือบที่ได้จากกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตหนาเพียง 4 ไมโครเมตร ซึ่งบางกว่าเมื่อเทียบวิธีจุ่มเคลือบซึ่งให้ชั้นเคลือบที่มีความหนา 6 ไมโครเมตร

Schreiber *et al.* (2003) ศึกษาการเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตควบคู่กับระบบฟลูอิดไดเซชัน (Fluidization) และใช้พาราฟินเป็นสารเคลือบ ซึ่งพาราฟินที่นำมาศึกษานั้นมี 2 ชนิด คือ พาราฟิน 55 (T_g = 51.4 องศาเซลเซียส และ T_m = 54.8 องศาเซลเซียส) และพาราฟิน 60 (T_g = 55.2 องศาเซลเซียส และ T_m = 59.8 องศาเซลเซียส) ส่วนวัสดุที่นำมาเคลือบ ได้แก่ อนุภาคแก้ว (Glass bead) ผลึกโปแทสเซียมคลอไรด์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

(Potassium chloride crystal) อนุภาคเซรามิก (Ceramic bead) แกรนูลพลาสติก (Plastic granule) และกลุ่มอนุภาคแลคโทส (Lactose agglomerate) และใช้ความเข้มข้นของสารเคลือบพาราฟินเท่ากับ 0.61 และ 0.91 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว เท่ากับ 60–65 องศาเซลเซียส และ 190–280 บาร์ ตามลำดับ และหัวฉีดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง เท่ากับ 50, 75 และ 100 ไมโครเมตร ส่วนสภาวะที่ใช้ในระบบฟลูอิดไดเซชัน คือ ที่ความดันและอุณหภูมิ เท่ากับ 80 บาร์ และ 40 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งจากการศึกษาพบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของพาราฟินและความดันก่อนการขยายตัว ส่งผลให้ความหนาของชั้นเคลือบเพิ่มขึ้น เนื่องจากหยดของเหลวขนาดเล็กรวมตัวกันก่อนที่จะยึดติดบนวัสดุเคลือบ โดยจากการเคลือบผิวอนุภาคแก้วด้วยพาราฟิน 60 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นจาก 0.61 เป็น 0.91 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ความหนาเฉลี่ยของชั้นเคลือบเพิ่มขึ้นจาก 0.79 เป็น 2 ไมโครเมตร ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperatures, T_g) ยังมีผลต่อลักษณะการกระจายตัวของสารเคลือบบนพื้นผิววัสดุอีกด้วย โดยการใช้พาราฟินที่มี T_g ต่ำ มีแนวโน้มในการรวมกลุ่มของอนุภาคที่สูงกว่า สำหรับการเคลือบบนผลึกโปแตสเซียมคลอไรด์ อนุภาคเซรามิก และกลุ่มอนุภาคแลคโทส พบว่าสามารถเคลือบติดได้ดีซึ่งต่างจากพลาสติกซึ่งมีการกระจายตัวของสารเคลือบไม่ดีนัก ทั้งนี้เนื่องจากมีพื้นผิวที่ขรุขระและมีพลังงานพื้นผิว (Surface energy) ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุชนิดอื่น

Tsutsumi *et al.* (2003) ศึกษาการเคลือบอนุภาคด้วยพาราฟินโดยใช้การขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต โดยอนุภาคที่นำมาเคลือบ ได้แก่ อนุภาคซิลิกา (Silica) และอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยเท่ากับ 1 ไมโครเมตร และ 20 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยสภาวะในการขยายตัวของสารละลายเหนือวิกฤตเป็นดังนี้ อัตราส่วนระหว่างพาราฟินต่ออนุภาคเท่ากับ 1:1 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิและความดันของสารละลายก่อนการขยายตัวเท่ากับ 180 องศาเซลเซียส และ 170 บาร์ ตามลำดับ โดยใช้หัวฉีดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 0.1 มิลลิเมตร จำนวน 2 หัวฉีด ซึ่งตั้งอยู่ในตำแหน่งที่ตรงข้ามกัน และระยะห่างระหว่างสองหัวฉีดเท่ากับ 30, 50 และ 80 มิลลิเมตร จากการศึกษาพบว่าหลังจากการเคลือบด้วยพาราฟิน อนุภาคซิลิกาไม่เกิดการเกาะกลุ่มแต่อนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ยังมีการเกาะติดกันเป็นกลุ่มก้อน และชั้นเคลือบพาราฟินที่ได้มีความหนาประมาณ 50-60 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าระยะห่างของการพ่นเคลือบที่เหมาะสมเท่ากับ 50 มิลลิเมตร

Shu-hai (2006) ศึกษาการเคลือบผงแมกนีเซียม (Magnesium powder) ซึ่งเป็นส่วนประกอบในการทำดอกไม้ไฟ (Pyrotechnic) โดยใช้กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิกฤต โดยใช้ผงแมกนีเซียมที่มีขนาดเฉลี่ย เท่ากับ 200 ไมโครเมตร อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส และ 13 เมกะปาสคาล ตามลำดับ และหัวฉีดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 100 ไมโครเมตร (L/D = 200) พบว่าผงแมกนีเซียมหลังการเคลือบด้วยพาราฟินในปริมาณ 1.5 เปอร์เซ็นต์ มีชั้นเคลือบที่มีความสม่ำเสมอ และสามารถต้านทานความชื้นได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากความเป็นไฮโดรโฟบิกของพาราฟินที่เคลือบอยู่บนผงแมกนีเซียม นอกจากนี้ยังพบว่าผงแมกนีเซียมหลังการเคลือบมีความไวต่อการติดไฟ (Flame sensitivity) และมีอัตราเร็วในการเผาไหม้ (Burning velocity) ลดลง ประมาณ 4.8 และ 4.7 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

Rodriguez-Rojo *et al.* (2008) ศึกษาการเคลือบพาราฟินบนอนุภาคแก้วที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 176 ไมครอนด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตร่วมกับเทคนิคฟลูอิดไดเซชั่น ที่ความดันเท่ากับ 80-100 บาร์ และอุณหภูมิ 35-50 องศาเซลเซียส เวลาในการพ่นเคลือบอยู่ในช่วง 10-30 นาที โดยมีอัตราการไหลของสารละลายเท่ากับ 0.75-2.5 กิโลกรัมต่อชั่วโมง และใช้หัวฉีดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง เท่ากับ 0.18 มิลลิเมตร (L/D เท่ากับ 38.89) จากผลการทดลองพบว่าการเพิ่มความดันส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเคลือบเพิ่มขึ้น และอนุภาคแก้วถูกเคลือบอย่างสมบูรณ์และไม่เกาะติดกันเป็นกลุ่มก้อน

Quan *et al.* (2009) ศึกษาผลของสภาวะที่ใช้ในการเคลือบกระดาษโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตต่อขนาดของอนุภาคแอลคิลคีทีนไดเมอร์ (Alkyl ketene dimer, AKD) ซึ่งเป็นสารอุดรูพรุน (Sizing agent) ในกระดาษ และศึกษาความเป็นไฮโดรโฟบิกของพื้นผิวกระดาษที่ผ่านการเคลือบ โดยใช้ปริมาณของ AKD เท่ากับ 300 มิลลิกรัม และผันแปรอุณหภูมิก่อนการขยายตัว (40 และ 60 องศาเซลเซียส) ความดันก่อนการขยายตัว (100–300 บาร์) และระยะห่างในการพ่นเคลือบจากปลายหัวฉีด (10 และ 50 มิลลิเมตร) พบว่าขนาดเฉลี่ยของอนุภาค AKD อยู่ในช่วง 1–2 ไมโครเมตร ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว และระยะห่างในการพ่นเคลือบ โดยการเพิ่มอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวและการลดระยะห่างในการพ่นเคลือบ ส่งผลให้อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กลง นอกจากนี้ยังพบว่ากระดาษหลังการเคลือบมีความเป็นไฮโดรโฟบิกเพิ่มขึ้นและมีค่ามุมสัมผัสน้ำสูงถึง 173 องศา และการเคลือบด้วยเทคนิคนี้มีประสิทธิภาพสูงกว่าเมื่อเทียบกับเทคนิคการเคลือบแบบดั้งเดิม (Conventional method) ซึ่งทำโดยการเคลือบด้วยสารละลาย AKD ในอะซิโตน (Acetone) และวิธีการพ่นเคลือบผง AKD ที่ผ่านการบด ซึ่งกระดาษที่ผ่านการเคลือบด้วยมีความเป็นไฮโดรโฟบิกต่ำกว่าและมีค่ามุมสัมผัสน้ำเพียง 109 องศา

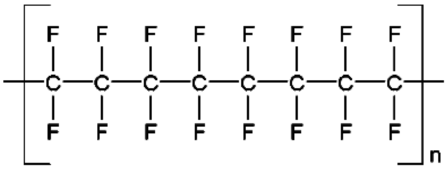
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

5. ฟลูออโรพอลิเมอร์

ฟลูออโรพอลิเมอร์ (Fluoropolymer) เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีความเป็นไฮโดรโฟบิกซึ่งโครงสร้างประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน (Carbon) ฟลูออรีน (Fluorine) และไฮโดรเจน (Hydrogen) ฟลูออโรพอลิเมอร์มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น สามารถต้านทานน้ำ สามารถใช้ในการหล่อลื่น และลดแรงเสียดทาน อีกทั้งมีความทนต่อสารเคมีและตัวทำละลายอินทรีย์ และเสถียรต่อความร้อนสูง (Tuminello *et al*., 1998; Rojas, 2003) ด้วยสมบัติที่ดีเหล่านี้ทำให้มีการนำฟลูออโรพอลิเมอร์ไปใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น ยานอวกาศ ยานยนตร์ ปิโตรเคมี การแพทย์ และอิเล็คทรอนิคส์ เป็นต้น อย่างไรก็ตามฟลูออโรพอลิเมอร์ส่วนใหญ่ยังมีข้อจำกัดเนื่องจากไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปได้ (Kaushiva *et al*., 2001; Rojas, 2003; Nikitin *et al*., 2009)

ปัจจุบันสารกลุ่มฟลูออโรพอลิเมอร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มหลัก กลุ่มแรก คือ โฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymers) ได้แก่ พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoro -ethylene) พอลิคลอโรไตรฟลูออโรเอทิลีน (Polychlorotrifluoroethylene) และพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (Polyvinylidene fluoride) ส่วนกลุ่มที่สอง คือ โคพอลิเมอร์ (Copolymers) ได้แก่ ฟลูออ ริเนตเต็ดเอทิลีนโพรพิลีน (Fluorinated ethylene propylene) เอทิลีนเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Ethylene tetrafluoroethylene) เอทิลีนคลอโรไตรฟลูออโรเอทิลีน (Ethylene chlorotrifluoro-ethylene) เปอร์ฟลูออโรแอลคิลไวนิลอีเทอร์ (Perfluoroalkyl-vinyl-ether) และโคพอลิเมอร์ระหว่างเตตระฟลูออโรเอทิลีน-เฮกสะฟลูออโรโพรพิลีน-ไวนิลลิดีน (Tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene-vinylidene fluoride copolymer) สำหรับฟลูออโรพอลิเมอร์ที่นิยมใช้โดยทั่วไป ได้แก่ พอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน หรือ “เทฟลอน” (Teflon) ซึ่งโครงสร้างทางเคมีประกอบด้วยคาร์บอน (C) และฟลูออรีน (F) (McKeen, 2006) ดังแสดงในภาพที่ 6 มีสมบัติในการต้านทานน้ำและน้ำมันได้ดี สามารถต้านทานการยึดเกาะ ทนต่อการกัดกร่อนของสารเคมีได้ ทนต่อความร้อนได้สูงประมาณ 300 องศาเซลเซียส มีความแข็งแรง เหนียว และทนต่อรอยขีดข่วน จึงทำให้ฟลูออโรพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้รับความนิยมและนำไปใช้ในการเคลือบผิวอุปกรณ์เครื่องครัว เคลือบสายไฟฟ้า ผลิตเป็นวงจรไฟฟ้าขนาดเล็ก อวัยวะเทียม และสิ่งทอ เป็นต้น อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ดังกล่าวยังมีข้อจำกัดเนื่องจากไม่ละลายในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ (Kaushiva *et al*., 2001; Rojas, 2003)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 6 โครงสร้างทางเคมีของพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (Polytetrafluoroethylene, PTFE)

ที่มา: McKeen (2006)

ที่ผ่านมามีการศึกษาการใช้ฟลูออโรพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มความสามารถในการต้านทานน้ำ โดยการเตรียมให้อยู่ในรูปของฟิล์ม และการเคลือบผิววัสดุ โดยฟลูออโรพอลิเมอร์ที่ทำการศึกษา ได้แก่ เฮปตะเดคะฟลูออโรเดซิลอคริเลท (1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-heptadecafluorodecyl acrylate) (Coulson *et al.*, 2000) พอลิเปอร์ฟลูออโรเดซิลอคริเลท (Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate)) (Gupta and Gleason, 2009) โคพอลิเมอร์ระหว่างสไตรีน (Styrene) และเฮกสะฟลูออโรบิวทิลเมทาคริเลท (2,2,3,4,4,4-hexafluoro-butyl methacrylate) (Wei *et al.*, 2010) ไดบล็อกโคพอลิเมอร์ (Diblock copolymer) ระหว่างสไตรีนกับเฮกสะฟลูออโรบิวทิลเมทาคริเลท (Polystyrene-block-poly(2,2,3, 4,4,4–hexafluorobutyl methacrylate) (Wei *et al.*, 2010)

6. เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

ในปัจจุบันบรรจุภัณฑ์มีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมอาหาร เนื่องจากใช้ในการแสดงข้อมูล เพิ่มมูลค่าให้แก่ผลิตภัณฑ์ และปกป้องผลิตภัณฑ์จากการเสื่อมเสียอันเนื่องมาจากจุลินทรีย์ โดยทั่วไปบรรจุภัณฑ์ที่นิยมใช้ผลิตจากพลาสติกสังเคราะห์ที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม เช่น พอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP) และพอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลท (Polyethylene terephthalate, PET) เนื่องจากมีความแข็งแรง สามารถต้านทานการซึมผ่านของความชื้นและก๊าซออกซิเจนได้ดี และสามารถปิดผนึกด้วยความร้อนได้ อย่างไรก็ตามพลาสติกประเภทดังกล่าวไม่สามารถย่อยสลายได้จึงส่งผลให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ดังนั้นเพื่อเป็นการลดปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการพัฒนาพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradable polymers) จากวัสดุชีวฐาน (Bio-based materials) โดยทั่วไปวัสดุประเภทนี้แบ่งออกเป็น 3 ประเภทหลักตามแหล่งกำเนิด คือ พอลิเมอร์ที่สกัดจากชีวมวล (Biomass) พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์ชีวฐาน และพอลิเมอร์ที่ผลิตโดยจุลินทรีย์ (Weber, 2000) ดังแสดงในภาพที่ 7 อย่างไรก็ตาม

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

พลาสติกที่ผลิตได้จากวัสดุชีวฐานโดยส่วนใหญ่ยังคงมีสมบัติในการต้านทานการซึมผ่านของก๊าซและสมบัติเชิงกลด้อยกว่าเมื่อเทียบกับพลาสติกที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม โดยเฉพาะอย่างยิ่งเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ผลิตได้จากสตาร์ชหรือฟลาวร์ซึ่งมีความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของความชื้นและมีความแข็งแรงต่ำ

วัสดุชีวฐาน

- สกัดจากชีวมวล
  - พอลิแซกคาร์ไรด์ (Polysaccharides)
    - สตาร์ช (Starch)
    - เซลลูโลส (Cellulose)
    - กัม (Gum)
    - ไคโตซาน (Chitisan)/ ไคติน (Chitin)
  - โปรตีน (Proteins)
    - เคซีน (Casein)
    - ซีน (Zein)
    - ถั่วเหลือง (Soya)
    - เวย์ (Whey)
    - กลูเต็น (Gluten)
    - คอลลาเจน (Collagen)/ เจลาติน (Gelatin)
  - ไขมัน (Lipids)
    - ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride)
- สังเคราะห์จากมอนอเมอร์ชีวฐาน
  - พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid)
- ผลิตจากจุลินทรีย์
  - พอลิไฮดรอกซีแอลคาโนเอท (Poly(hydroxyalkanoates))
  - เส้นใยเซลลูโลสจากแบคทีเรีย (Bacterial cellulose)

ภาพที่ 7 วัสดุชีวฐาน (Bio-based materials)

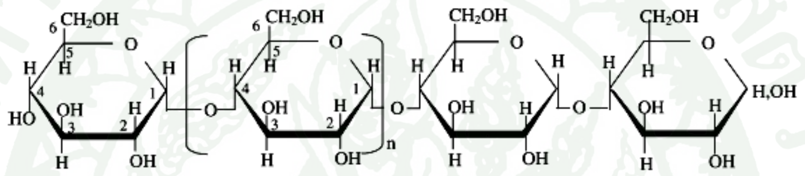
ที่มา: Weber (2000)

เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (Thermoplastic starch, TPS) เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ สามารถผลิตได้จากสตาร์ช (Starch) หรือฟลาวร์ (Flour) โดยอาศัยการเติมพลาสติไซเซอร์ (Plasticizers) เช่น กลีเซอรอล (Glycerol) เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) ซอร์บิทอล (Sorbitol) และน้ำ เป็นต้น ร่วมกับการให้ความร้อน แรงเฉือน และความดัน ด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชั่น (Extrusion)

ฟลาวร์เป็นอาหารสะสมในเซลล์พืชที่พบมากในพืชหัวและธัญพืช (เช่น มันสำปะหลัง ข้าว ข้าวโพด ถั่ว เป็นต้น) โดยประกอบด้วยคาร์โบไฮเดรต โปรตีน ไขมัน และเกลือแร่ต่างๆ สำหรับ

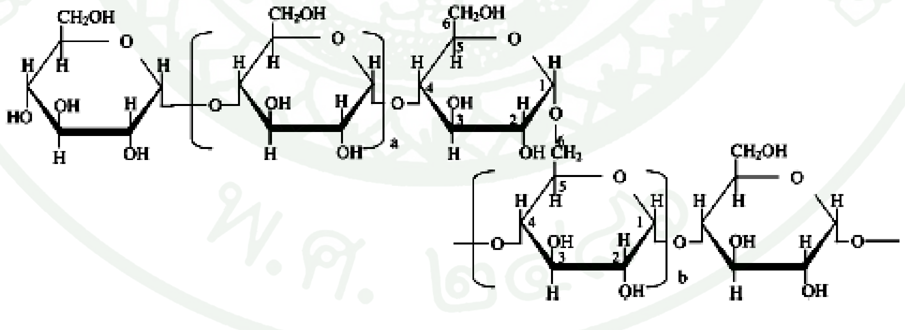
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สตาร์ชผลิตได้จากการนำฟลาวร์มาผ่านกระบวนการสกัดเพื่อแยกส่วนประกอบอื่นๆออกไปเหลือแต่ส่วนของคาร์โบไฮเดรต โดยมีปริมาณโปรตีนต่ำกว่าหรือเท่ากับ 0.5 เปอร์เซ็นต์ และมีปริมาณไขมันต่ำกว่า 1.0 เปอร์เซ็นต์ โดยทั่วไปโมเลกุลของสตาร์ชประกอบด้วยแอมิโลส (Amylose) และแอมิโลเพกติน (Amylopectin) โดยแอมิโลสเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นที่ประกอบด้วยกลูโคส (D–glucose) หลายๆหน่วยเชื่อมต่อกันด้วยพันธะกลูโคซิดิก (Glucosidic linkage) ชนิด
α–1, 4 (ภาพที่ 8) ส่วนแอมิโลเพกตินเป็นพอลิเมอร์เชิงกิ่งที่ประกอบด้วยหน่วยของกลูโคสเชื่อมต่อกันด้วยพันธะกลูโคซิดิกชนิด α–1, 4 และพันธะกลูโคซิดิกชนิด α–1, 6 (ภาพที่ 9) โดยอัตราส่วนของแอมิโลสและแอมิโลเพกตินจะแตกต่างกันไปตามชนิดของแป้ง ทำให้สมบัติของสตาร์ชแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน



ภาพที่ 8 โครงสร้างทางเคมีของแอมิโลส (Amylose)

ที่มา: Tester *et al*. (2004)



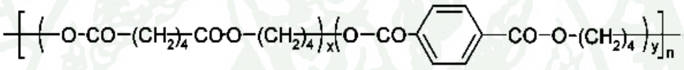
ภาพที่ 9 โครงสร้างทางเคมีของแอมิโลเพกติน (Amylopectin)

ที่มา: Tester *et al*. (2004)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

7. พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท

พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท (Poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) เป็นพอลิเมอร์กลุ่มโคพอลิเอสเทอร์ประเภทอะลิฟาติก-อะโรมาติก (Aliphatic-aromatic copolyester) ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์ 3 ชนิด คือ กรดเทอเรฟทาลิก (Terephthalic acid) กรดอะดิพิค (Adipic acid) และบิวเทนไดออล (1,4–Butanediol) (Raquez *et al.*, 2008) พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทมีสมบัติคล้ายกับพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene, LDPE) (Mohanty and Nayak, 2010) โดยมีความยืดหยุ่น (Flexible) และความเหนียว (Toughness) สูง (Jiang *et al.*, 2006; Ren *et al.*, 2009) นอกจากนี้ยังมีความสามารถต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำได้ เนื่องจากมีความเป็นไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) (Brandelero *et al.*, 2010) และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ



ภาพที่ 10 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท

ที่มา: Raquez *et al.* (2008)

8. พอลิเมอร์ผสมที่มีเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทเป็นองค์ประกอบ

โดยทั่วไปเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชมีสมบัติเชิงกลต่ำ และไวต่อความชื้นสูง (Tharanathan, 2003; Mali *et al.*, 2005; Vroman and Tighzert, 2009; Vieira, 2011) ดังนั้นจึงได้มีการปรับปรุงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชโดยการผสมกับพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีและมีความเป็นไฮโดรโฟบิกให้อยู่ในรูปของพอลิเมอร์ผสม (Polymer blends) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ามีการปรับปรุงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชโดยการผสมกับพอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) และพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท (Poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) (Mohanty and Nayak, 2009; Ren *et al.*, 2009) เป็นต้น โดยศึกษาถึงสมบัติทางสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล และสมบัติการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำ เป็นต้น

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สำหรับงานวิจัยที่ทำการศึกษาเกี่ยวกับการผลิตพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท มีดังนี้

Brandelero *et at.* (2010) ศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวทวีน 80 (Tween 80) ต่อสภาพการซึมผ่านของไอน้ำ และสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท และสตาร์ชมันสำปะหลัง ซึ่งเตรียมโดยกระบวนการเป่าอัดรีด (Blow extrusion process) โดยสภาวะที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม เป็นดังนี้ อุณหภูมิจากโซนป้อนของแข็งถึงหัวดายอยู่ในช่วง 120–130 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 30 รอบต่อนาที และมีการผันแปรปริมาณสตาร์ชในช่วง 50–80 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และใช้ทวีน 80 ปริมาณ 2 กรัมต่อ 100 กรัมของพอลิเมอร์ผสม พบว่าสมบัติเชิงกลและความเป็นไฮโดรฟิลิกของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท โดยการเพิ่มความเข้มข้นของพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท ส่งผลให้ความสามารถในการต้านทานแรงดึงและค่าการดึงยืดเพิ่มขึ้นถึงประมาณ 5 เมกกะปาสคาล และ 17.5 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังส่งผลให้สภาพการซึมผ่านของไอน้ำลดลงจาก 7.52 เป็น 0.80×10^{-7} กรัม/วัน.ปาสคาล.เมตร และการเติมสารลดแรงตึงผิวไม่มีผลต่อความสามารถในการต้านทานไอน้ำ

Ren *et al.* (2009) ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทและพอลิแลคติกแอซิดต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (จากข้าวโพด) พอลิแลคติกแอซิด และพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท ซึ่งเตรียมโดยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชั่น โดยมีสภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม เป็นดังนี้ อุณหภูมิจากโซนป้อนของแข็งถึงหัวดายอยู่ในช่วง 155–175 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 80 รอบต่อนาที มีการผันแปรปริมาณพอลิแล็คติกแอซิดและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทในช่วง 10–50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และใช้ปริมาณเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช เท่ากับ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติไซเซอร์) พบว่าสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของพอลิแลคติกแอซิดและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท โดยการเพิ่มความเข้มข้นของพอลิแลคติกแอซิดและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท ส่งผลให้ความสามารถในการต้านทานแรงดึงของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเพิ่มขึ้นถึง 30 และ 100 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และยังพบว่าการเพิ่มปริมาณพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทเป็น 50 เปอร์เซ็นต์ ทำให้ค่าการดึงยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นถึง 22.04 เปอร์เซ็นต์ สำหรับการศึกษาผลการดูดซับน้ำของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช พบว่า เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ผสมด้วยพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทมีการดูด

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ซับน้ำลดลงมากกว่าเมื่อเทียบกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ผสมด้วยพอลิแลคติกแอซิด โดยมีค่าอยู่ในช่วง 16–20 เปอร์เซ็นต์

Suk-em *et al.* (2010) ศึกษาอิทธิพลของสตาร์ชถั่วเขียวและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจากฟลาวร์ข้าว (ใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติไซเซอร์) ซึ่งเตรียมโดยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชั่น โดยมีสภาวะในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม เป็นดังนี้อุณหภูมิจากโซนป้อนของแข็งถึงหัวดายอยู่ในช่วง 75–170 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 120 รอบต่อนาที และมีการผันแปรชนิดสตาร์ช คือ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่เตรียมจากฟลาวร์ข้าวเจ้าผสมฟลาวร์ข้าวเหนียว (อัตราส่วน เท่ากับ 70 ต่อ 30) และเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่เตรียมจากฟลาวร์ข้าวเจ้า ฟลาวร์ข้าวเหนียวและสตาร์ชถั่วเขียว (อัตราส่วนระหว่างสตาร์ชถั่วเขียวและฟลาวร์ข้าวเท่ากับ 10 ต่อ 100) สำหรับอัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทที่ใช้เท่ากับ 60 ต่อ 40 จากการศึกษาพบว่า การผสมพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท ทำให้ค่าการดึงยืด ณ จุดขาดของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเพิ่มขึ้นจากประมาณ 30 เป็น 450 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อผสมสตาร์ชถั่วเขียว ทำให้ค่าความสามารถในการต้านทานแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นจาก 3.7 เป็น 6.0 เมกกะปาสคาล นอกจากนี้ยังพบว่าการผสมพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท ทำให้สมบัติการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นประมาณ 30 และ 70 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และเมื่อผสมสตาร์ชถั่วเขียวในพอลิเมอร์ผสมทำให้สมบัติการต้านทานการซึมผ่านของออกซิเจนของพอลิเมอร์ผสมลดลงประมาณ 20 เปอร์เซ็นต์ โดยไม่ส่งผลต่อความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำ

ที่ผ่านมาพบว่ามีเพียงการรายงานถึงการศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท แต่ไม่พบการนำพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมาใช้เป็นวัสดุเคลือบ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่ามีนำกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตมาใช้ในการเคลือบวัสดุ เนื่องจากให้ชั้นเคลือบที่มีความบางและค่อนข้างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ยังพบว่ามีการนำฟลูออโรพอลิเมอร์มาใช้ในการเคลือบวัสดุ เพื่อปรับปรุงความสามารถในการต้านทานน้ำ อย่างไรก็ตามยังไม่พบการรายงานเกี่ยวกับการใช้ฟลูออโรพอลิเมอร์ชนิดพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท (Poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) ในการเคลือบวัสดุโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต ดังนั้นจึงนำฟลูออโรพอลิเมอร์ชนิดนี้

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

มาใช้ในการศึกษาการเคลือบโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตเพื่อปรับปรุงความสามารถในการต้านทานน้ำให้กับพอลิเมอร์ผสมที่มีเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งจัดว่าเป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีความเป็นไฮโดรฟิลิกสูง

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. วัตถุดิบ

1.1 พอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท (Polytrifluoroethyl methacrylate, PTFEMA) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก (Weight-average molecular weight, $\overline{M}_w$) เท่ากับ 36,500 กรัมต่อโมล และดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Polydispersity index, PDI) เท่ากับ 1.46 (P6634-MATRIF, Polymer source Inc., Canada)

1.2 คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide, CO_2) (High purity grade≥99.98%, Chattakorn Lab Center Co., Ltd., Thailand)

1.3 แป้งข้าวเจ้า (Erawan brand, Cho Heng Rice Vermicelli Factory Co., Ltd., Thailand)

1.4 แป้งข้าวเหนียว (Erawan brand, Cho Heng Rice Vermicelli Factory Co., Ltd., Thailand)

1.5 กลีเซอรอล (Glycerol) เกรดอุตสาหกรรม (United Kingdom)

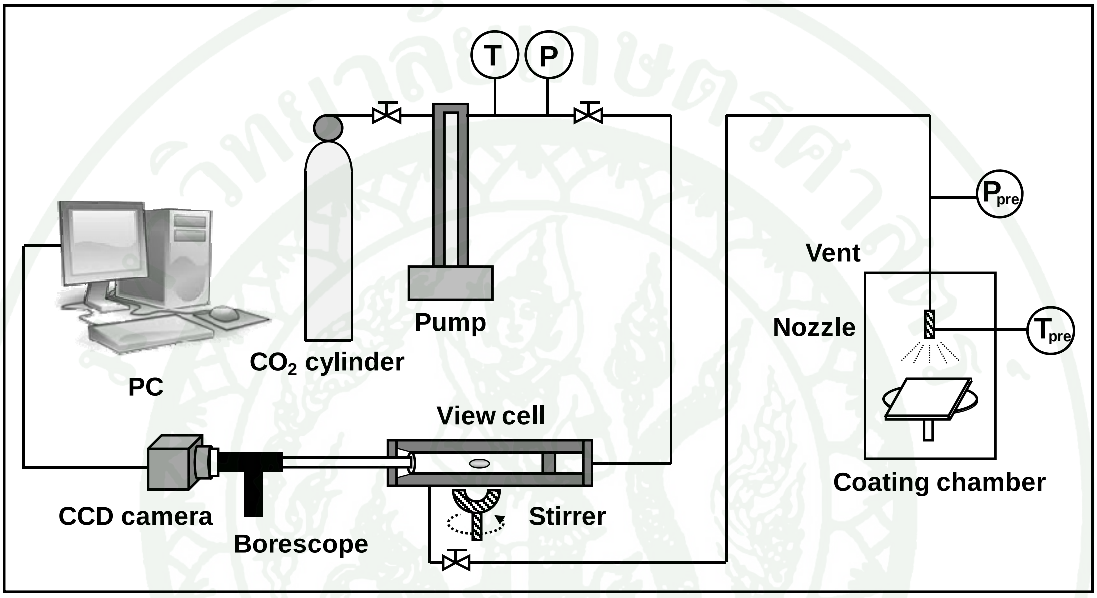
1.6 พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท (Poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) เกรด Ecoflex® F BX 7011 (BASF Corporation, United States of America)

1.7 แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride, $CaCl_2$) เกรดวิเคราะห์ (Merck KGaA, Germany)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2. เครื่องมือและอุปกรณ์

2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาพฤติกรรมเฟส (Phase behavior) ของสารละลายพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต (Rapid expansion of supercritical solutions, RESS)



ภาพที่ 11 เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาพฤติกรรมเฟสและการเคลือบ

2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน (Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) (Hitachi, S4700, Japan)

2.3 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคป (Fourier transform infrared spectroscope, FT-IR) (Bruker, Tensor 27, Germany)

2.4 เครื่องทดสอบอัตราการซึมผ่านของออกซิเจน (Oxygen permeation analyzer) (Illinois, 8501, United States of America)

2.5 เครื่องทดสอบอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeation analyzer) (Mocon, Permatran-w 398, United States of America)

2.6 เครื่องทดสอบมุมสัมผัส (Contact angle measuring instrument) (Dataphysics Instruments GmbH, OCA20, Germany)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2.7 เครื่องทดสอบการสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer, TGA) (Mettler Toledo, TGA/DSC1 STARe, Switzerland)

2.8 เครื่องทดสอบสมบัติทางความร้อน (Differential scanning calorimeter, DSC) (Mettler Toledo, DSC1 STARe, Switzerland)

2.9 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง (Universal testing machine) (Instron, 5900, United States of America)

2.10 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM) (Asylum Research, MFP-3D-BIO, United States of America)

2.11 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ชนิดสกรูหมุนไปในทิศทางเดียวกันและฟันสกรูขบกันโดยสมบูรณ์ (Fully intermeshing co-rotating twin screw extruder) (Labtech engineering, LTE-20-40, Thailand) ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรูเท่ากับ 20 มิลลิเมตร และอัตราส่วนของความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู (L/D) เท่ากับ 40:1

2.12 เครื่องตัดเม็ด (Pelletizer) (Labtech engineering, LZ-120, Thailand)

2.13 ปั๊ม (Pump) (Wason marlow 323U pump, England)

2.14 ตู้อบลมร้อน (Hot air oven) (Binder, FD 53, United States of America)

2.15 ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump) (KNF Neuberger GmbH, D-79112, Germany)

2.16 เดซิเคเตอร์ (Desicator)

2.17 เครื่องวัดความหนา (Digital micrometer) (Mitutoyo absolute, ID-C112BS, Japan)

2.18 เครื่องชั่งน้ำหนักทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Sartorius, CP 224S, Germany)

วิธีการ

1. การศึกษาพฤติกรรมเฟสของพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

เติมพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทปริมาณ 0.0380–0.1324 กรัม ลงในเซลล์ความดันสูง (Variable-volume view cell) แล้วเติมคาร์บอนไดออกไซด์ (ตัวทำละลาย) ปริมาณ ~12.3 กรัม จากปั๊ม (Syringe pump) ที่สภาวะความดัน 103.4 บาร์ และอุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการเพิ่มความดันให้แก่ระบบขึ้นไปครั้งละ 6.9 บาร์ จนถึง 331.0 บาร์ โดยการใช้คาร์บอนไดออกไซด์จากปั๊มดันผ่านลูกสูบ (Piston) ที่อยู่ตรงกลางของเซลล์และให้ความร้อนในขณะที่กวนด้วยเครื่องกวนสาร

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

(Magnetic stirrer) จนกระทั่งพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทหรือฟลูออโรพอลิเมอร์ (Fluoropolymer) ละลายในคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ จากนั้นค่อยๆลดความดันลงในอัตรา 1.4 บาร์ต่อนาที พร้อมทั้งสังเกตการเปลี่ยนแปลงของสารละลาย เมื่อสารละลายเปลี่ยนจากของเหลวเฟสเดียว (L) เป็นของเหลว 2 เฟส (LL) สามารถสังเกตได้จากสารละลายเปลี่ยนจากใสเป็นขุ่น ทำการบันทึกอุณหภูมิและความดัน ณ จุดนั้นไว้ (ความดัน ณ จุดนี้ถือเป็นความดันที่ระบบใช้ในการละลายฟลูออโรพอลิเมอร์ที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิหนึ่งๆ) จากนั้นค่อยๆเพิ่มความดันจนถึง 331.0 บาร์ อีกครั้ง แล้วทำการวัดความดันของการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิถัดไป โดยแต่ละอุณหภูมิที่ทำการวัดห่างกันประมาณ 5 องศาเซลเซียส ทำเช่นนี้จนอุณหภูมิถึง 55 องศาเซลเซียส_จากนั้นหยุดให้ความร้อน และทำการวัดความดันของการเปลี่ยนเฟสในขณะที่สารละลายเย็นตัวลง บันทึกผลและนำค่าที่ได้ไปพล็อตกราฟระหว่างอุณหภูมิ (แกน X) และความดัน (แกน Y) ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารละลายเหนือวิกฤตมีการผันแปรความเข้มข้นของฟลูออโรพอลิเมอร์ (0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และอุณหภูมิของสารละลาย (30–55 องศาเซลเซียส)

2. การเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต

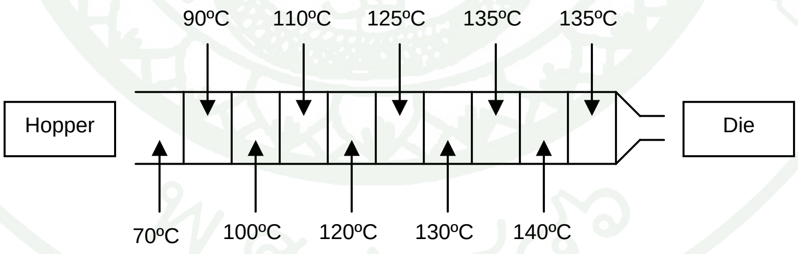
ในการศึกษาการเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตนี้ ได้มีการเตรียมแผ่นพอลิเมอร์ผสมก่อนนำไปใช้ในการเคลือบ โดยในขั้นตอนแรกจะต้องทำการเตรียมเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชก่อน จากนั้นนำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ได้ไปใช้ในการเตรียมแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2.1 การเตรียมแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท

2.1.1 การเตรียมเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (Thermoplastic starch, TPS)

นำแป้งข้าวเจ้าผสมกับแป้งข้าวเหนียวในอัตราส่วน 70 ต่อ 30 โดยน้ำหนัก โดยทำการผสมครั้งละ 1 กิโลกรัมในถุงพลาสติกใสขนาด 30×46 เซนติเมตร จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นเส้นเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ชนิดสกรูหมุนไปในทิศทางเดียวกันและฟันสกรูขบกันโดยสมบูรณ์ (Fully intermeshing co-rotating twin screw extruder) เส้นผ่านศูนย์กลางของ สกรู เท่ากับ 20 มิลลิเมตร และอัตราส่วนของความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู (L/D) เท่ากับ 40:1 อุณหภูมิในการอัดรีดอยู่ในช่วง 70–135 องศาเซลเซียส จากโซนป้อน (Hopper) ถึงหัวดาย (Die) ดังแสดงรายละเอียดในภาพที่ 12 ความดันในการขึ้นรูปอยู่ในช่วง 30–55 บาร์ อัตราเร็วของสกรู (Screw speed) เท่ากับ 170 รอบต่อนาที อัตราการป้อนกลีเซอรอลโดยปั๊มอยู่ในช่วง 3–4 รอบต่อนาที และอัตราการป้อนแป้ง เท่ากับ 7.5 รอบต่อนาที จากนั้นนำเส้นที่ขึ้นรูปได้ไปตัดด้วยเครื่องตัดเม็ด (Pelletizer) ด้วยความเร็วในการตัดเม็ด เท่ากับ 18 เมตรต่อนาที เพื่อให้ได้เม็ดพลาสติกยาว 3 มิลลิเมตร และนำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ได้ไปอบในตู้อบลมร้อน (Hot air oven) ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 5 ชั่วโมง

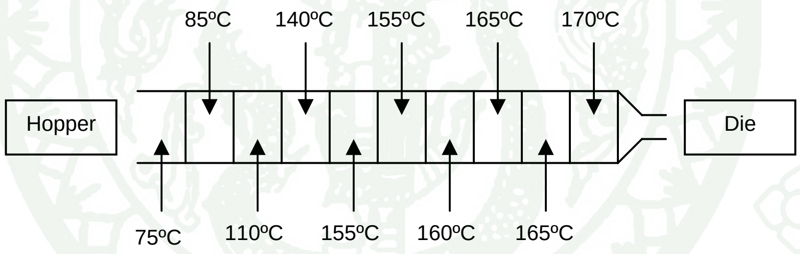


ภาพที่ 12 อุณหภูมิในแต่ละโซนของเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) ที่ใช้เตรียมเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2.1.2 การเตรียมแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท (TPS/PBAT blend sheet)

นำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่เตรียมได้ผสมกับเม็ดพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท ในอัตราส่วน 60 ต่อ 40 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่น (Sheet) ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ชนิดสกรูหมุนไปในทิศทางเดียวกันและฟันสกรูขบกันโดยสมบูรณ์ เส้นผ่านศูนย์กลางของสกรูเท่ากับ 20 มิลลิเมตร และมีอัตราส่วนของความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู (L/D) เท่ากับ 40:1 อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปอยู่ในช่วง 75–170 องศาเซลเซียส จากโซนป้อนถึงหัวดาย ดังแสดงรายละเอียดในภาพที่ 13 ความดันในการขึ้นรูปอยู่ในช่วง 80–90 บาร์ อัตราเร็วของสกรูเท่ากับ 90 รอบต่อนาที อัตราในการป้อนเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ผสมกับเม็ดพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทเท่ากับ 4.5 รอบต่อนาที อัตราในการหมุนของลูกกลิ้งหล่อเย็น เท่ากับ 0.4 เมตรต่อนาที และอุณหภูมิของลูกกลิ้งที่ใช้ เท่ากับ 30 องศาเซลเซียส โดยแผ่นพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้มีความหนาเฉลี่ยเท่ากับ 0.93±0.05 มิลลิเมตร



ภาพที่ 13 อุณหภูมิในแต่ละโซนของเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ที่ใช้ในการเตรียมแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท

2.2 การเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทด้วยอนุภาคฟลูออโรพอลิเมอร์

เติมพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทปริมาณ 0.0969–0.3300 กรัม ลงในเซลล์ แล้วเติมคาร์บอนไดออกไซด์ปริมาณ 32.0 กรัม จากปั๊ม (Syringe pump) ที่สภาวะความดัน 103.4 บาร์ และอุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการเพิ่มความดันให้แก่ระบบขึ้นไปครั้งละ 6.9 บาร์ จนถึง 331.0 บาร์ โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์จากปั๊มอัดความดันผ่านลูกสูบ (Piston) ที่อยู่ตรงกลางของเซลล์และให้ความร้อนในขณะที่กวนด้วยเครื่องกวนสาร (Magnetic stirrer) จนกระทั่งฟลูออโรพอลิเมอร์ละลาย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ในคาร์บอนไดออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ แล้วทำให้สารละลายเหนือวิกฤตนี้ขยายตัวอย่างรวดเร็วผ่านหัวฉีด (Nozzle) ขนาดเล็ก (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง เท่ากับ 50 ไมโครเมตร และมีอัตราส่วนของความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของหัวฉีด (L/D) เท่ากับ 4) ลงบนแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท เป็นเวลาคงที่ เท่ากับ 140 วินาที และมีระยะห่างจากปลายหัวฉีด เท่ากับ 10 เซนติเมตร ในการศึกษามีการผันแปรสภาวะในการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตในการเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสม ได้แก่ ความเข้มข้นของฟลูออโรพอลิเมอร์ ระยะเวลาในการเคลือบ อุณหภูมิก่อนการขยายตัว (Pre-expansion temperature, T_{pre}) และความดันก่อนการขยายตัว (Pre-expansion pressure, P_{pre}) ของสารละลายพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 สภาวะของกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ใช้ในการเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT

ความเข้มข้นของฟลูออโรพอลิเมอร์ (wt%)	อุณหภูมิก่อนการขยายตัว (°C)	ความดันก่อนการขยายตัว (bar)	ระยะเวลาในการเคลือบ (sec)
0.3	40	172	140
0.3	40	331	140
0.3	80	172	140
1.0	40	172	140
1.0	40	331	140
1.0	80	172	140

3. การตรวจสอบสมบัติของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่เคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต

ในการศึกษานี้ได้ทำการตรวจสอบสมบัติต่างๆของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT หลังการเคลือบ โดยทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟลูออโรพอลิเมอร์ที่ได้จากการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต ลักษณะพื้นผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการเคลือบด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์ รวมทั้งสมบัติทางเคมี ความสามารถในการสกัดกั้นการซึมผ่านของไอน้ำ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

และก๊าซออกซิเจน มุมสัมผัสน้ำ สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงและสมบัติทางความร้อน ดังรายละเอียดต่อไปนี้

3.1 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา

นำตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตไปผ่านการกำจัดความชื้นด้วยปั๊มสุญญากาศ จากนั้นนำไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน โดยใช้ความต่างศักย์ 5 กิโลโวลท์ ที่กำลังขยาย 300 ถึง 60,000 เท่า โดยทำการเปรียบเทียบกับตัวอย่างก่อนเคลือบ (ตัวอย่างควบคุม) จากนั้นนำภาพที่บันทึกได้ไปวัดขนาดอนุภาคโดยใช้โปรแกรม Image Pro Plus เวอร์ชั่น 6.0 นอกจากนี้ยังได้มีการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างแผ่นของพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscope, AFM) ซึ่งในการทดสอบนี้จะใช้โหมดแบบกึ่งสัมผัส (Tapping mode) โดยมีการกำหนดขนาดสแกน (Scan size) เท่ากับ 5 ไมครอน ความถี่ (Drive frequency) เท่ากับ 168.3 กิโลเฮิร์ซ แอมปลิจูด (Drive amplitude) เท่ากับ 68.7 มิลลิโวลล์ และอัตราการสแกน (Scan rate) เท่ากับ 0.59–1.0 เฮิร์ซ

3.2 การตรวจสอบสมบัติทางเคมี

เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ในเบื้องต้นแสดงให้เห็นว่าแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT มีพีคเอกลักษณ์ในช่วงเลขคลื่น (Wavenumber) เดียวกับพีคเอกลักษณ์ของ PTFEMA ดังนั้นจึงเลือกฟิล์มพอลิเอทิลีนในการตรวจสอบการยึดติดของสารเคลือบแทนแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT โดยในการตรวจสอบทำโดย นำฟิล์มพอลิเอทิลีนที่ผ่านการเคลือบด้วย PTFEMA ไปตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR ในโหมดการสะท้อนกลับ (Attenuated total reflectance, ATR) และวิเคราะห์เทียบกับพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทตั้งต้นในโหมดการส่องผ่าน (Transmission reflectance, TR) โดยเตรียมตัวอย่างในรูปแผ่นจากผงฟลูออโรพอลิเมอร์ผสมกับโปแตสเซียมโบรไมด์ (Potassium bromide, KBr) ก่อนนำไปวิเคราะห์ในโหมดการส่องผ่าน โดยใช้จำนวนครั้งที่สแกน เท่ากับ 32 ครั้ง ความละเอียดที่ใช้ในการสแกน (Resolution) เท่ากับ 4 เซนติเมตร$^{-1}$ และเลขคลื่นที่ทำการตรวจสอบอยู่ในช่วง 500–4,000 เซนติเมตร$^{-1}$

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

3.3 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

3.3.1 การตรวจสอบสมบัติเชิงความร้อน

บรรจุตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์ ปริมาณ 5–8 มิลลิกรัม ในถาดอลูมิเนียม (Aluminium pan) ขนาด 40–100 ไมโครลิตร จากนั้นนำไปทดสอบโดยใช้เครื่องดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (Nitrogen) โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์มีการให้ความร้อน 2 รอบ ในรอบแรกให้ความร้อนจากอุณหภูมิ –60 ถึง 250 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน เท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นทำให้เย็นตัวลงด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จนอุณหภูมิถึง –60 องศาเซลเซียส แล้วให้ความร้อนรอบที่สองจากอุณหภูมิ –60 ถึง 250 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน เท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.3.2 การตรวจสอบการสลายตัวเนื่องจากความร้อน

บรรจุตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์ ปริมาณ 17–20 มิลลิกรัม ลงในครูซิเบิล (Crucible) แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบการสลายตัวทางความร้อนภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ซึ่งมีอัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิ –30 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที นอกจากนั้นในการศึกษานี้ได้ทำการทดสอบเพื่อหาความหนาของชั้นเคลือบโดยนำตัวอย่างแผ่นอลูมิเนียม (Aluminum) ที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต ขนาด 2.5×2.5 มิลลิเมตร โดยใส่ตัวอย่างจำนวน 3 ชิ้น ลงในครูซิเบิล แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่องทดสอบการสลายตัวทางความร้อนและใช้สภาวะการทดสอบเช่นเดียวกับสภาวะที่ใช้กับตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสมข้างต้น จากนั้นนำค่าการสูญเสียน้ำหนัก (Weight loss) ที่ได้ไปคำนวณหาความหนาของชั้นเคลือบ (สำหรับการเลือกใช้ตัวอย่างแผ่นอลูมิเนียมเป็นวัสดุทดลองแทนการใช้แผ่นพอลิเมอร์ผสมในการศึกษานี้เนื่องจากแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก 2 ชนิด คือ TPS และ PBAT ซึ่งมีอุณหภูมิการสลายตัว (Degradation temperature, T_d) เท่ากับ 297.0 และ 412.0 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท (354.0 องศาเซลเซียส) จึงอาจทำให้การสังเกตการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเคลือบได้ไม่ชัดเจน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

$$t = \frac{m}{A \times d} \quad (1)$$

t คือ ความหนาของชั้นเคลือบฟลูออโรพอลิเมอร์ (เซนติเมตร)

m คือ น้ำหนักของชั้นเคลือบฟลูออโรพอลิเมอร์ (กรัม)

A คือ พื้นที่ผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT (ตารางเซนติเมตร)

d คือ ความหนาแน่นของฟลูออโรพอลิเมอร์ (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

3.4 การตรวจสอบมุมสัมผัสน้ำ (Water contact angle)

นำตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทไปตรวจสอบมุมสัมผัสน้ำด้วยเครื่องทดสอบมุมสัมผัสน้ำ โดยหยดน้ำปริมาตร 2 ไมโครลิตร ผ่านกระบอกฉีดขนาดเล็ก (Syringe) ลงบนแผ่นแผ่น จากนั้นทำการบันทึกภาพ และวัดมุมสัมผัสน้ำ ทำการตรวจสอบเช่นนี้อย่างน้อย 5 ตำแหน่งต่อตัวอย่าง และตัวอย่างละ 3 ซ้ำ

3.5 การตรวจสอบมุมสัมผัสน้ำมัน

นำตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทไปตรวจสอบมุมสัมผัสน้ำมันด้วยเครื่องทดสอบมุมสัมผัสของเหลว โดยหยดน้ำมันปริมาตร 2 ไมโครลิตร ผ่านกระบอกฉีดขนาดเล็ก (Syringe) ลงบนแผ่นแผ่น จากนั้นทำการบันทึกภาพ และวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำมัน ทำการตรวจสอบเช่นนี้อย่างน้อย 5 ตำแหน่งต่อตัวอย่าง และตัวอย่างละ 3 ซ้ำ

3.6 การทดสอบสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำและออกซิเจน

3.6.1 การทดสอบสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำ

นำตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตมาตัดเป็นแผ่นรูปวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 2.54 เซนติเมตร และทำการวัดความหนา (Thickness) จากนั้นนำไปเก็บในเดซิเคเตอร์ที่บรรจุสารละลายเกลือแคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride, $CaCl_2$) ซึ่งมีความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลาอย่างน้อย 48 ชั่วโมง (ตามมาตรฐาน ASTM

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

3985–05) จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปวัดอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor transmission rate, WVTR) ที่ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 90 และอุณหภูมิ 37.8 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องทดสอบอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (ตามมาตรฐาน ASTM E398–03) โดยทำการทดสอบตัวอย่างจำนวนอย่างน้อย 3 ซ้ำ จากนั้นนำค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำมาคำนวณหาสภาพการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeability, WVP) ดังสมการ

$$WVP = \frac{WVTR \times L}{\Delta P} \tag{2}$$

WVP คือ สภาพการซึมผ่านของไอน้ำ (กรัม.มิล/ตารางเมตร.วัน.บรรยากาศ)

WVTR คือ อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (กรัม/ตารางเมตร.วัน)

L คือ ความหนาของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT (มิล)

ΔP คือ ความแตกต่างของความดันย่อยของไอน้ำ (บรรยากาศ)

3.6.2 การทดสอบสมบัติการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

นำตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต มาตัดเป็นแผ่นรูปวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 5 เซนติเมตร ทำการวัดความหนา จากนั้นนำไปเก็บในเดซิเคเตอร์ที่บรรจุสารละลายเกลือแคลเซียมคลอไรด์ซึ่งมีความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลาอย่างน้อย 48 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปวัดอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen transmission rate, OTR) ด้วยเครื่องทดสอบอัตราการซึมผ่านของออกซิเจนที่ความชื้นสัมพัทธ์ 0 เปอร์เซ็นต์ และอุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส (ตามมาตรฐาน ASTM 3985–05) โดยทำการทดสอบตัวอย่างจำนวนอย่างน้อย 3 ซ้ำ จากนั้นนำค่าอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนมาคำนวณหาสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen permeability, OP) ดังสมการ

$$OP = \frac{OTR \times L}{\Delta P} \tag{3}$$

OP คือ สภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (ลูกบาศก์เซนติเมตร.มิล/ตารางเมตร.วัน.บรรยากาศ)

OTR คือ อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (ลูกบาศก์เซนติเมตร/ตารางเมตร.วัน)

L คือ ความหนาของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT (มิล)

ΔP คือ ความแตกต่างของความดันย่อยของก๊าซออกซิเจน (บรรยากาศ)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

3.7 การทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง (Tensile test)

นำตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วยพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตมาตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมขนาด 2×10 เซนติเมตร แล้วนำไปเก็บในเดซิเคเตอร์ที่บรรจุสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride, $CaCl_2$) ซึ่งมีความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 50 ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลาอย่างน้อย 48 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างไปทดสอบความสามารถในการต้านทานต่อแรงดึงด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง โดยใช้โหลดเซลล์ (Load cell) ขนาด 5 กิโลนิวตัน และใช้อัตราเร็ว (Speed) ในการทดสอบ เท่ากับ 10 มิลลิเมตรต่อนาที (ดัดแปลงจากมาตรฐาน ASTM D 638–03)

4. การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติ

วิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติโดยการทดสอบความแปรปรวน (Analysis of variance, ANOVA) และเปรียบเทียบความแตกต่างของค่าเฉลี่ยของผล โดยวิธี Duncan’s multiple range test (DMRT) ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ด้วยโปรแกรม SPSS เวอร์ชั่น 10

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผลและวิจารณ์

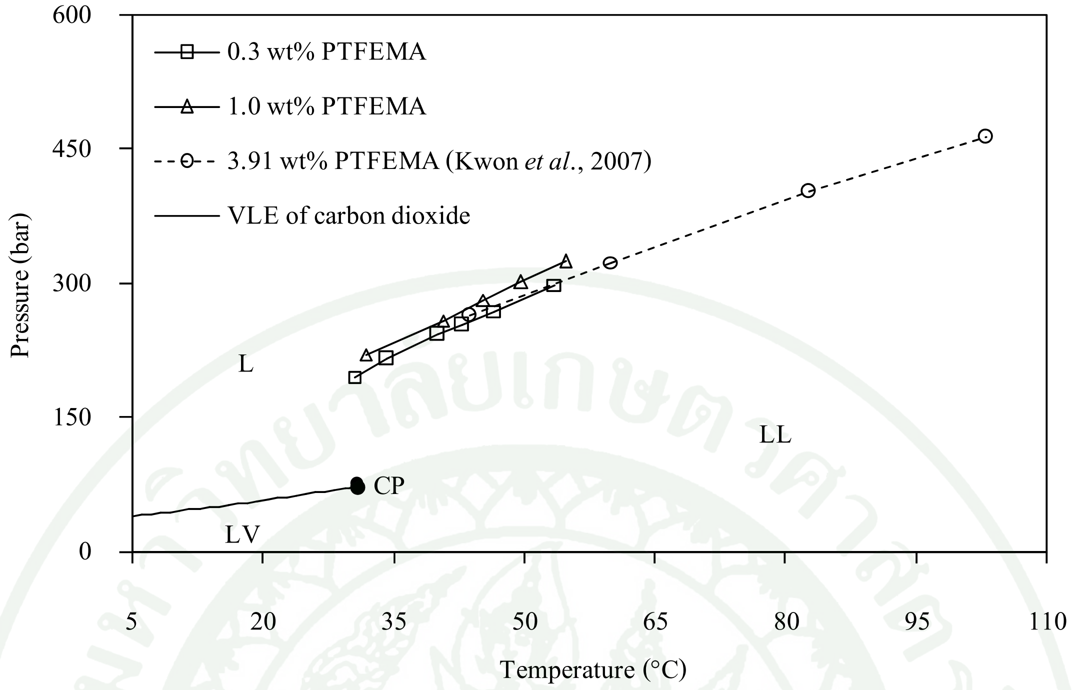
1. พฤติกรรมเฟสของสารละลายพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

การศึกษาพฤติกรรมเฟสของสารละลายพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท (PTFEMA) ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีวัตถุประสงค์เพื่อตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงของสารละลายที่อุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นต่างๆ เพื่อใช้ในการเลือกสภาวะที่เหมาะสมในการเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต ซึ่งสภาวะที่แตกต่างกันที่ได้จากพฤติกรรมเฟสนี้สามารถใช้ในการศึกษาผลของขนาดและลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค (Blasig *et al.*, 2002; Sane and Thies, 2007) สำหรับงานวิจัยนี้ในเบื้องต้นได้ทำการศึกษาพฤติกรรมเฟสของ PTFEMA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนักแตกต่างกัน 2 ระดับ คือ 7,500 กรัมต่อโมล (ดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 1.5) และ 36,500 กรัมต่อโมล (ดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 1.46) และพบว่า PTFEMA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนักต่ำละลายในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตได้น้อยมาก และต้องใช้ความดันสูงในการละลาย ซึ่งสภาวะดังกล่าวเกินขีดจำกัดของเครื่องมือที่จะทำได้ ดังนั้นจึงเลือกใช้ฟลูออโรพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนักเท่ากับ 36,500 กรัมต่อโมล ในการศึกษาพฤติกรรมเฟสของสารละลายมีการผันแปรความเข้มข้นของ PTFEMA 2 ระดับ คือ 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิของสารละลายในช่วง 30–55 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่า PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้น 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สามารถละลายได้สมบูรณ์ในคาร์บอนได ออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 35–40 องศาเซลเซียส ณ ความดัน 331 บาร์ และเมื่อทำการลดความดันลง สารละลายจะเกิดการแยกเฟสโดยเปลี่ยนจากของเหลวเฟสเดียว (L) เป็นของเหลว 2 เฟส (LL) โดยสารละลายเกิดการเปลี่ยนแปลงจากลักษณะใสเป็นขุ่น สำหรับช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการวัดความดัน ณ คลาวด์พอยท์ของสารละลายเหนือวิกฤตที่ระดับความเข้มข้น 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เริ่มตั้งแต่ 30.5 ถึง 53.6 องศาเซลเซียส ความดัน ณ คลาวด์พอยท์ที่วัดได้อยู่ในช่วง 195.1–298.5 บาร์ ส่วนที่ระดับความเข้มข้น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ได้ทำการวัดความดัน ณ คลาวด์พอยท์ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 31.8 ถึง 54.7 องศาเซลเซียส ความดัน ณ คลาวด์พอยท์ที่วัดได้อยู่ในช่วง 220.6–324.1 บาร์ โดยกราฟคลาวด์พอยท์ของสารละลาย PTFEMA ทั้ง 2 ระดับความเข้มข้นมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน โดยความดัน ณ คลาวด์พอยท์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นพฤติกรรมของสารละลายแบบ lower critical solution temperature (LCST) ดังแสดงในภาพที่ 14

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นของสารละลายมีผลต่อความดัน ณ คลาวด์พอยท์ โดยสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีความดัน ณ คลาวด์พอยท์สูงกว่าที่ระดับความเข้มข้น 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ประมาณ 15–20 บาร์ เนื่องจาก PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้นสูงกว่า ต้องใช้ความดันเพิ่มสูงขึ้นในการละลาย โดยกราฟคลาวด์พอยท์มีความชันอยู่ในช่วง 4.4–4.6 บาร์ต่อองศาเซลเซียส และเมื่อทำการเปรียบเทียบกับแนวโน้มของเส้นกราฟคลาวด์พอยท์ที่ได้กับงานวิจัยของ Kwon *et al.* (2007) ซึ่งได้ทำการศึกษาพฤติกรรมเฟสของฟลูออโรพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน โดยได้ทำการศึกษาที่ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 3.91 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และใช้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก เท่ากับ 268,000 กรัมต่อโมล (ดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 1.63) และอุณหภูมิของสารละลายที่ศึกษาอยู่ในช่วง 44–179 องศาเซลเซียส และพบว่ากราฟคลาวด์พอยท์ที่ได้มีแนวโน้มเดียวกันกับงานวิจัยนี้ โดยมีความดัน ณ คลาวด์พอยท์ใกล้เคียงกันกับสารละลายที่ระดับความเข้มข้น 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับสารละลายที่ระดับความเข้มข้น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีความชันของกราฟคลาวด์พอยท์เท่ากับ 3.6 บาร์ต่อองศาเซลเซียส ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากในงานวิจัยของ Kwon *et al.* (2007) มีการใช้พอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนักที่สูงกว่า ซึ่งอาจส่งผลให้สายโซ่มีความยืดหยุ่นมากกว่าและสามารถละลายในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตได้ง่ายขึ้น

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

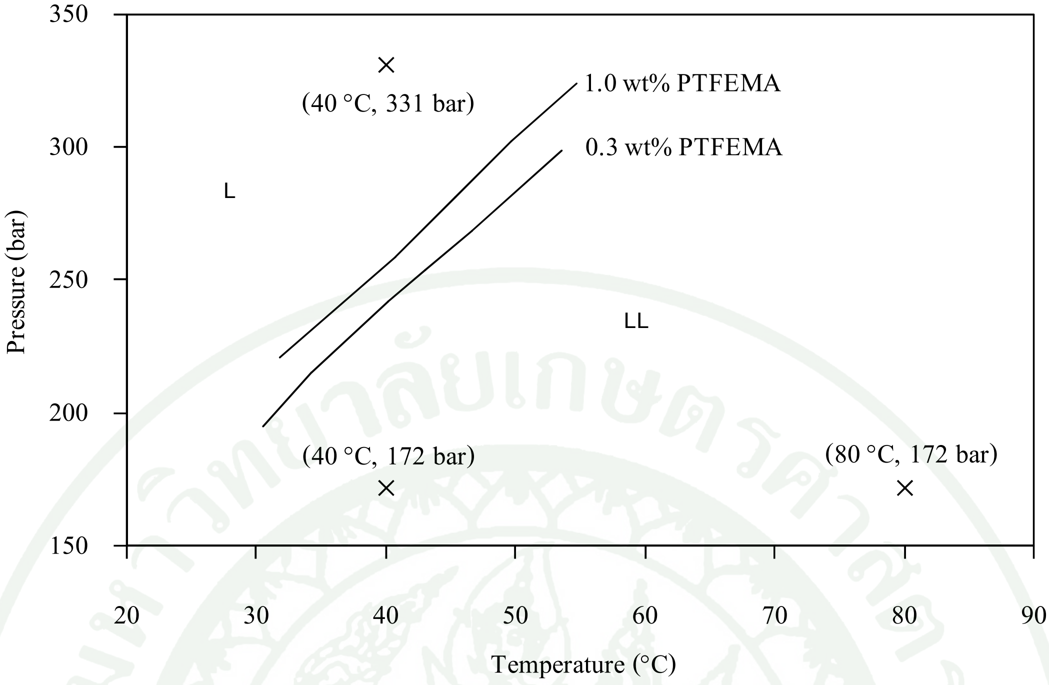


ภาพที่ 14 กราฟคลาวด์พอยท์ของพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท (PTFEMA) ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความเข้มข้น 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เทียบกับข้อมูลของ Kwon *et al.* (2007)

2. ผลของสภาวะของกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตต่อลักษณะพื้นผิวและสมบัติของแผ่นพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลทที่ผ่านการเคลือบ

จากกราฟคลาวด์พอยท์ข้างต้นสามารถนำไปใช้ในการเลือกสภาวะในการเคลือบโดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตได้ โดยการศึกษานี้ได้มีการผันแปรสภาวะในการเคลือบ ได้แก่ ความเข้มข้นของ PTFEMA 2 ระดับ คือ 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิก่อนการขยายตัว เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และความดันก่อนการขยายตัว เท่ากับ 172 และ 331 บาร์ (ภาพที่ 15) เพื่อศึกษาผลของสภาวะที่ใช้ในกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตต่อลักษณะพื้นผิวและสมบัติของแผ่น พอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทอเรฟทาเลท (TPS/PBAT) ที่ผ่านการเคลือบ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 15 สภาวะในกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงเทียบกับกราฟคลาวด์พอยท์ของ PTFEMA ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

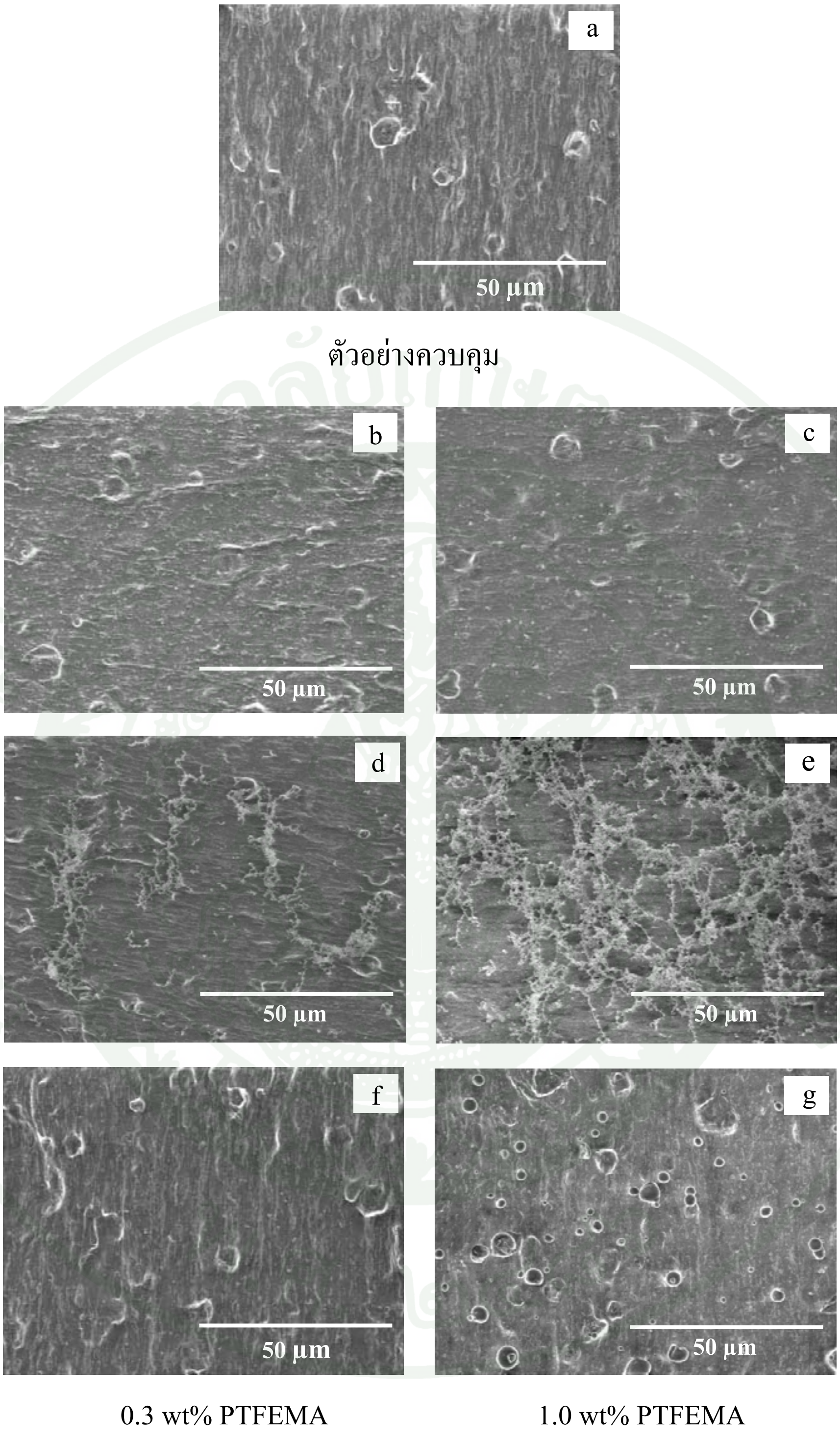
2.1 ลักษณะพื้นผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วย PTFEMA

ในการศึกษานี้ได้ทำการขยายตัวสารละลาย PTFEMA ลงบนแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่สภาวะแตกต่างกัน โดยมีระยะห่างจากปลายหัวฉีดถึงวัสดุเคลือบประมาณ 10 เซนติเมตร และใช้เวลาในการเคลือบคงที่ เท่ากับ 140 วินาที โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของสภาวะที่ใช้ในกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตต่อลักษณะของพื้นผิวแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วย PTFEMA ซึ่งเมื่อทำการตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชัน พบว่าแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT หลังการเคลือบ มีอนุภาคขนาดเล็กปรากฏอยู่ในรูปของอนุภาคเดี่ยวและอนุภาคที่เกาะกลุ่มกัน ทั้งนี้ขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในการขยายตัว โดยที่สภาวะอุณหภูมิและความดันของสารละลายก่อนการขยายตัว (T_{pre}, P_{pre}) เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ตามลำดับ ให้ชั้นเคลือบที่ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กเกาะกลุ่มกันซึ่งกระจายตัวทั่วผิวแผ่น และเมื่อเพิ่ม P_{pre} เป็น 331 บาร์ พบว่าให้ชั้นเคลือบที่ประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็กเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่นและกระจายตัวทั่วผิวแผ่นมากขึ้น ส่วนที่การเคลือบที่สภาวะ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตามลำดับ ให้ชั้นเคลือบที่ประกอบด้วยอนุภาคเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่และกระจายตัวอยู่ห่างกันทั่วพื้นผิวของแผ่น นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PTFEMA จาก 0.3 เป็น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลักษณะของอนุภาคที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง แต่ส่งผลให้ชั้นเคลือบมีอนุภาค PTFEMA ปกคลุมอยู่อย่างหนาแน่นมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 16 อย่างไรก็ตามการตรวจสอบขนาดของอนุภาค PTFEMA โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิลด์อิมิสชันที่กำลังขยายสูงไม่สามารถทำได้ เนื่องจากแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ไม่เหนี่ยวนำอิเล็กตรอน ดังนั้นจึงทำการขยายตัวสารละลายลงบนกริดทองแดง (Copper grid) แทน เพื่อให้สามารถตรวจสอบขนาดและลักษณะของอนุภาค PTFEMA ที่กำลังขยายสูงได้

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



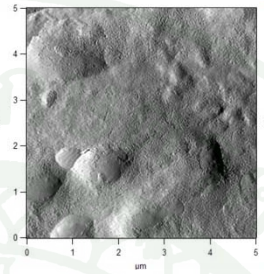
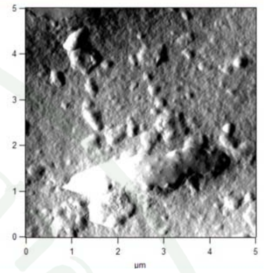
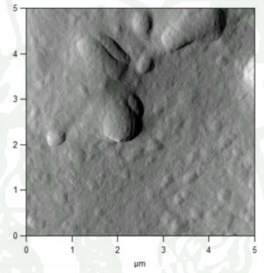
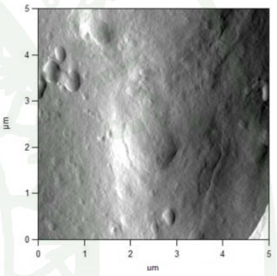
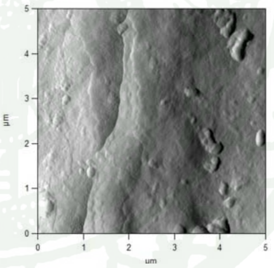
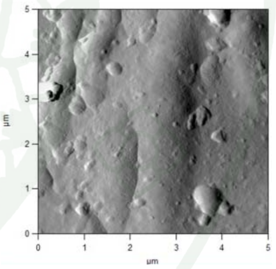
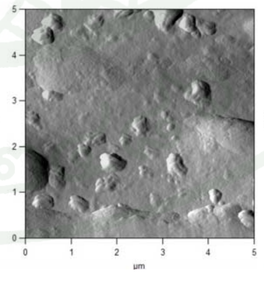
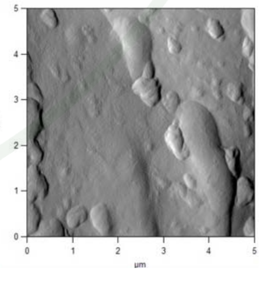
ภาพที่ 16 ภาพ FESEM ของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT (a) ก่อนเคลือบ และหลังเคลือบที่สภาวะต่างๆ (b, c) T_{pre}=40 องศาเซลเซียส, P_{pre}=172 บาร์, (d, e) T_{pre}=40 องศาเซลเซียส, P_{pre}=331 บาร์ และ (f, g) T_{pre}=80 องศาเซลเซียส, P_{pre}=172 บาร์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

นอกจากนี้ได้ทำการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วย PTFEMA โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมในโหมดแบบกึ่งสัมผัส (AFM) พบว่าตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสมก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตมีลักษณะแตกต่างกัน โดยแผ่นที่ผ่านการเคลือบด้วย PTFEMA มีพื้นผิวที่เรียบขึ้น และเมื่อทำการเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA ที่ใช้ระหว่าง 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าการเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายสูงกว่า ให้ลักษณะพื้นผิวที่เรียบกว่าตัวอย่างที่ผ่านการเคลือบที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายต่ำ เนื่องจากการเคลือบที่ระดับความเข้มข้นสูงกว่า จะให้ปริมาณอนุภาคออกมามากกว่า จนเกิดเป็นชั้นเคลือบปกคลุมพื้นผิววัสดุที่มากขึ้น และเมื่อทำการเปรียบเทียบผลของ T_{pre} และ P_{pre} ที่ใช้ในการเคลือบต่อลักษณะของพื้นผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ได้ พบว่าการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่สภาวะ T_{pre} และ P_{pre} ต่างกัน ให้ลักษณะของพื้นผิวแผ่นที่คล้ายกัน ซึ่งแตกต่างจากการเคลือบด้วยการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งให้ลักษณะพื้นผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสมแตกต่างกันขึ้นอยู่กับ T_{pre} และ P_{pre} โดยแผ่นพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านการเคลือบโดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 331 บาร์ ตามลำดับ มีพื้นผิวเรียบที่สุดเมื่อเทียบกับแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบโดยใช้ P_{pre} เท่ากับ 172 บาร์ ที่ T_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส ทั้งนี้เนื่องจากที่การขยายตัวของสารละลายที่ความดันสูง ส่งผลให้อัตราการไหลของสารละลายเหนือวิกฤตสูง ดังนั้นในเวลาที่ใช้ในการเคลือบเท่ากัน ปริมาณอนุภาคที่ตกสะสมผ่านหัวฉีดออกมาจึงมากกว่าที่สภาวะที่ใช้ P_{pre} ต่ำกว่า นอกจากนี้จากการเปรียบเทียบแผ่นพอลิเมอร์ผสมด้านหน้าและหลัง (ด้านหน้า คือ ด้านที่สัมผัสลูกกลิ้งในการขึ้นรูปแผ่นโดยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชั่นและอยู่ใกล้กับปลายหัวฉีดในขณะเคลือบ ส่วนด้านหลัง คือ ด้านที่ไม่สัมผัสลูกกลิ้งในการขึ้นรูปแผ่นโดยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชั่นและอยู่ไกลจากปลายหัวฉีดในขณะเคลือบ) ที่ผ่านการเคลือบด้วย PTFEMA พบว่าแผ่นด้านหลังมีลักษณะพื้นผิวที่เรียบกว่าด้านหน้า ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการที่พื้นผิวแผ่นด้านหลังก่อนเคลือบมีความขรุขระมากกว่าด้านหน้า ทำให้อนุภาค PTFEMA ขนาดเล็กจึงสามารถเข้าไปเกาะที่ผิวแผ่นได้มากกว่า และให้ลักษณะพื้นผิวที่เรียบกว่าแผ่นด้านหน้า ดังแสดงในตารางที่ 3

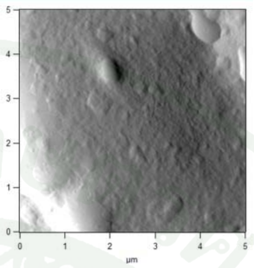
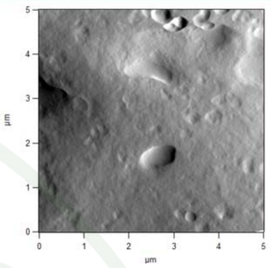
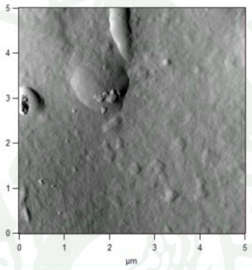
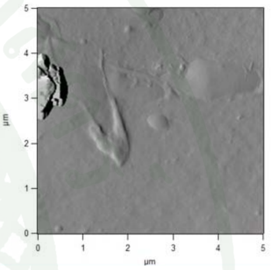
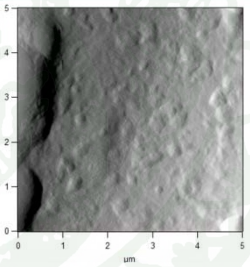
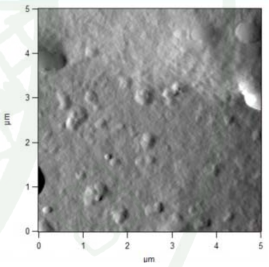
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 3 ลักษณะพื้นผิวแผ่น TPS/PBAT ก่อนและหลังการเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA ที่ได้จากกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ

ความเข้มข้นของPTFEMA (wt%)	T_{pre} (°C)	P_{pre} (bar)	ลักษณะแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ด้านหน้า	ลักษณะแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ด้านหลัง
ตัวอย่างควบคุม	-	-		
0.3	40	172		
0.3	40	331		
0.3	80	172		

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 3 (ต่อ)

ความเข้มข้นของPTFEMA (wt%)	T_{pre} (°C)	P_{pre} (bar)	ลักษณะแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT	
			ด้านหน้า	ด้านหลัง
1.0	40	172		
1.0	40	331		
1.0	80	172		

หมายเหตุ ด้านหน้า คือ ด้านที่สัมผัสลูกกลิ้งในการขึ้นรูปแผ่นด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชั่นและอยู่ใกล้กับปลายหัวฉีดในขณะเคลือบ และด้านหลัง คือ ด้านที่ไม่สัมผัสลูกกลิ้งในการขึ้นรูปแผ่นด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชั่นและอยู่ไกลจากปลายหัวฉีดในขณะเคลือบ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 4 ขนาดของอนุภาค PTFEMA ที่ได้จากกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ

ความเข้มข้นของPTFEMA (wt%)	T_{pre} (°C)	P_{pre} (bar)	ขนาดอนุภาค (nm)
0.3	40	172	30–70, 500–2,200
0.3	40	331	25–50
0.3	80	172	140–1,000
1.0	40	172	25–50, 500–2,200
1.0	40	331	20–40
1.0	80	172	400–2,500

2.2 อิทธิพลของสภาวะที่ใช้ในกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตต่อขนาดและลักษณะของอนุภาค PTFEMA ที่ได้

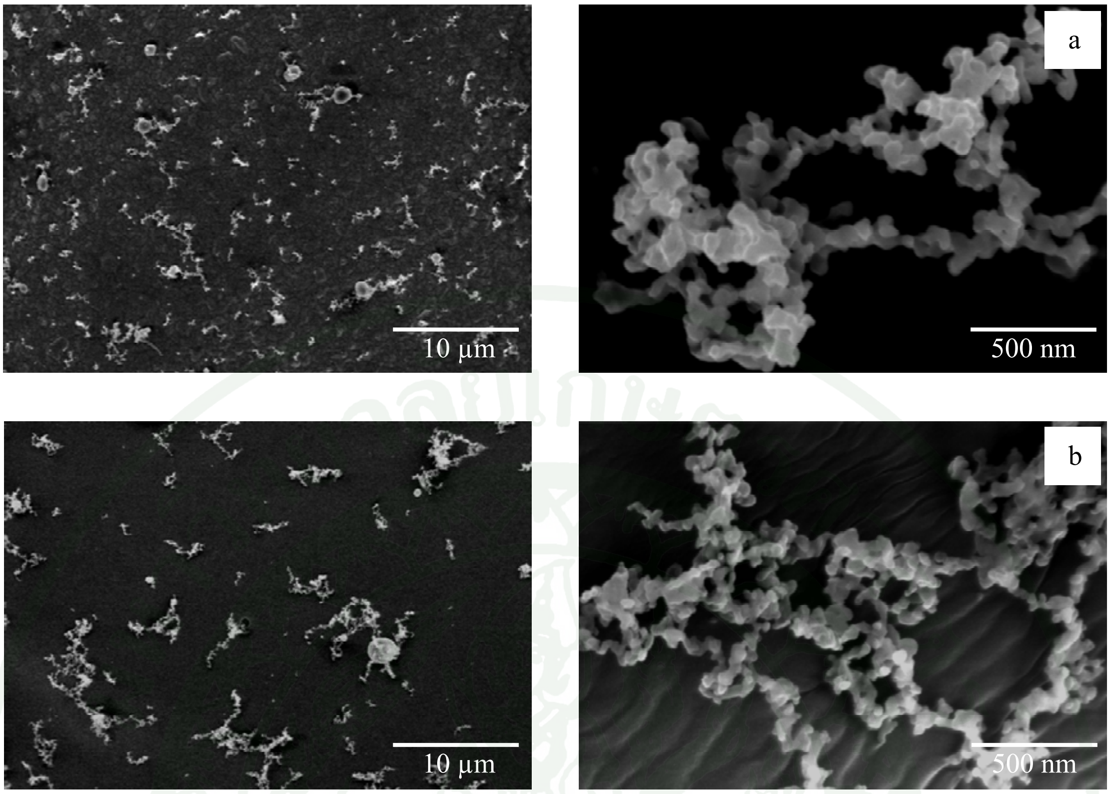
2.2.1 ผลของความเข้มข้นของพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลท

ในการศึกษาผลของความเข้มข้นของ PTFEMA ที่ใช้ในการขยายตัวของสารละลายต่อขนาดและลักษณะของอนุภาคที่ผลิตได้ มีการผันแปรความเข้มข้น 2 ระดับ คือ 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยทำการศึกษาที่สภาวะก่อนการขยายตัวต่างๆ คือ T_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ P_{pre} เท่ากับ 172 และ 331 บาร์ ซึ่งพบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะกลม โดยในการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่สภาวะ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ตามลำดับ ให้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก (30–70 นาโนเมตร) เกาะกลุ่มกันโดยส่วนใหญ่และมีบางส่วนที่เป็นอนุภาคเดี่ยวขนาดใหญ่ (500–2,200 นาโนเมตร) กระจายตัวอยู่ทั่วไป (ภาพที่ 17a) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA เป็น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าอนุภาคที่ได้มีการกระจายตัวในลักษณะเดียวกัน แต่มีขนาดที่เล็กลงเล็กน้อย (25–50 และ 500–2,200 นาโนเมตร) และมีจำนวนอนุภาคหนาแน่นมากขึ้น (ภาพที่ 17b) สำหรับการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA เข้มข้น 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่สภาวะ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 331 บาร์ ตามลำดับ พบว่าให้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก (25–50 นาโนเมตร) ซึ่งมีการเกาะกลุ่มกันเป็นจำนวนมาก (ภาพที่ 18a) เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA เป็น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กลงเล็กน้อย (20–40 นาโนเมตร)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

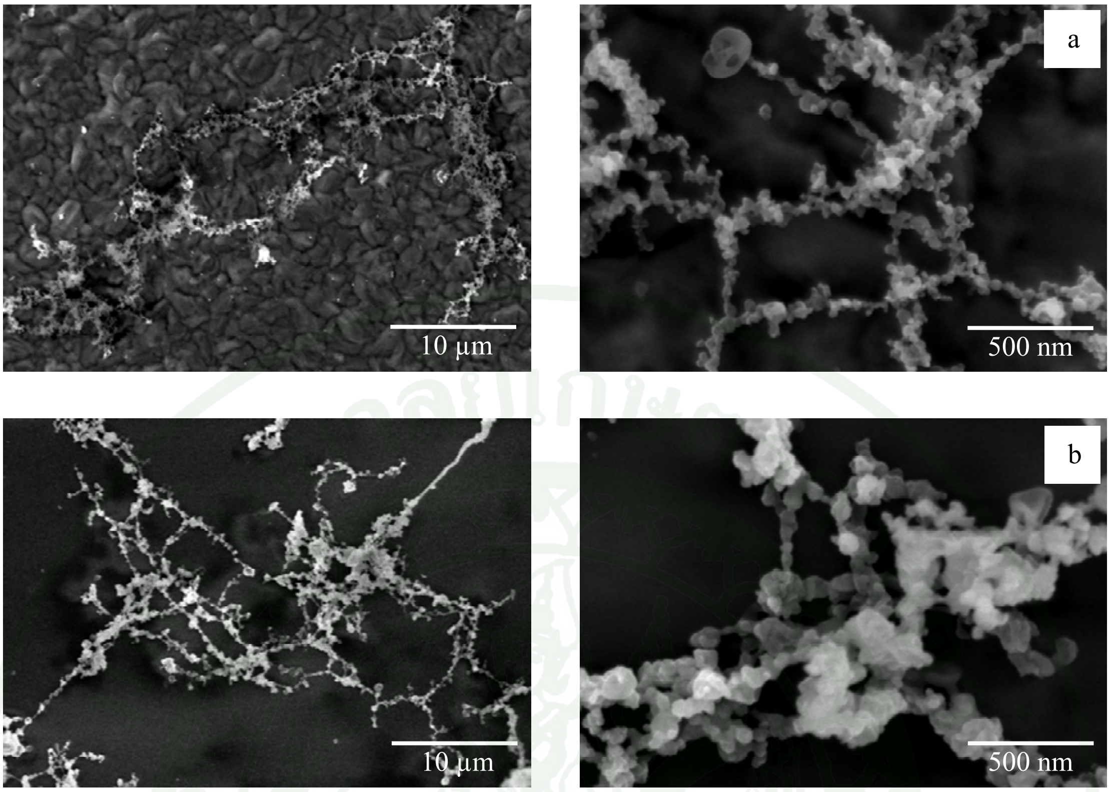
และมีอนุภาคที่เกาะกลุ่มหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น (ภาพที่ 18b) ส่วนการขยายตัวของสารละลายที่สภาวะ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ตามลำดับ พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA จาก 0.3 เป็น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้อนุภาคมีลักษณะกระจายตัวเป็นอนุภาคเดี่ยวและมีขนาดเพิ่มขึ้นจาก 140–1,000 นาโนเมตร (ภาพที่ 19a) เป็น 400–2,500 นาโนเมตร และมีปริมาณอนุภาคมากขึ้น (ภาพที่ 19b) โดยทั่วไปผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ PTFEMA ส่งผลให้อนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันเพิ่มขึ้น และทำให้ขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการขยายตัวของสารละลาย T_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส แต่อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อมีการขยายตัวของสารละลายเหนือวิกฤตที่ T_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส ทั้งนี้น่าจะเป็นผลมาจากการขยายตัวของสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง จะมีระดับความอิ่มตัวยิ่งยวด (Degree of supersaturation) ของตัวถูกละลายสูงกว่าเมื่อเทียบกับการขยายตัวของสารละลายที่ความเข้มข้นต่ำ ทำให้อัตราการเกิดนิวคลีเอชั่น (Nucleation rate) สูง และได้เป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าและมีจำนวนมากกว่า (Palakodaty and York, 1999; Sane and Thies, 2005; Sheth, 2008) สำหรับการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA ที่สภาวะ T_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส พบว่าให้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA ที่ใช้เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากการใช้ T_{pre} สูง ทำให้สารละลายที่ความเข้มข้นสูงถูกขยายตัวผ่านหัวฉีดออกมาอยู่ในรูปของหยดของเหลวที่มีอุณหภูมิสูงจำนวนมาก และเมื่อหยดของเหลวเหล่านี้เคลื่อนที่มาชนกัน จะเกิดการรวมกันและให้หยดที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และให้อนุภาคที่มีขนาดเพิ่มขึ้น

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



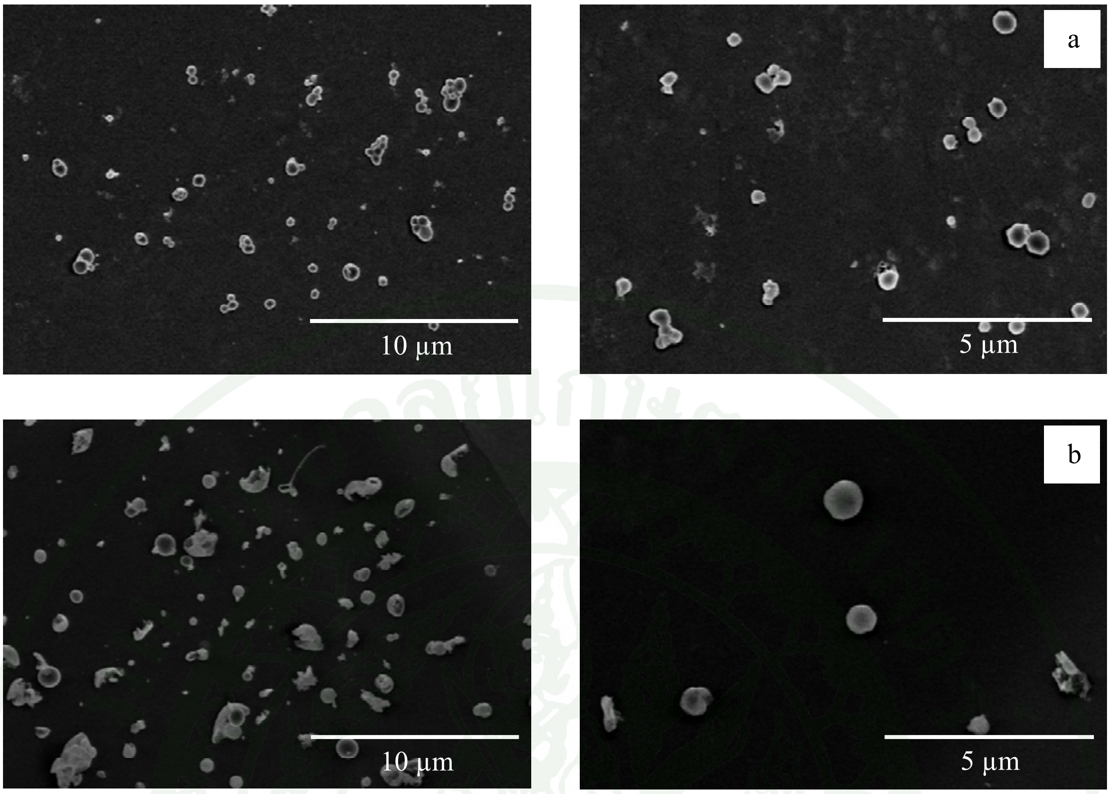
ภาพที่ 17 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ และความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ (a) 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (b) 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 18 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 331 บาร์ และความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ (a) 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (b) 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 19 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ และความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ (a) 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และ (b) 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

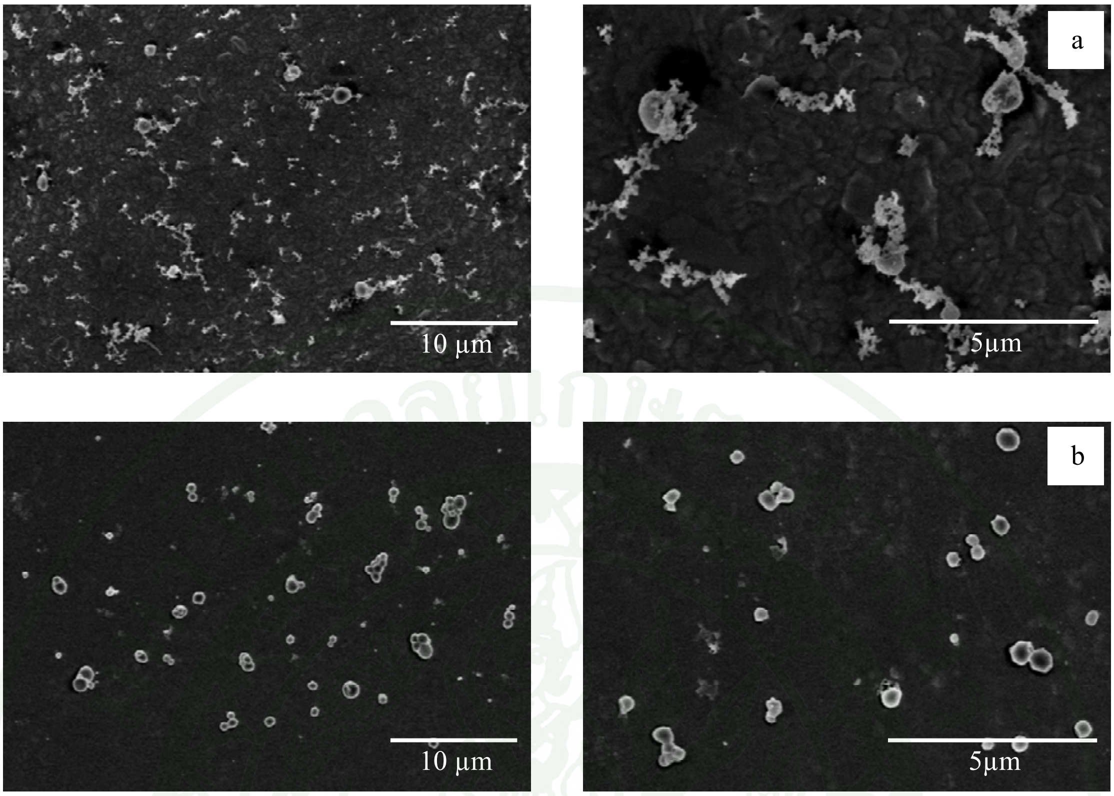
2.2.2 ผลของอุณหภูมิก่อนการขยายตัวสารละลายพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทาคริเลทในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ในการศึกษาผลของ T_{pre} ของสารละลาย PTFEMA ในสารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อขนาดและลักษณะของอนุภาคที่ผลิตได้ มีการผันแปร T_{pre} เป็น 2 ระดับ คือ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และใช้ P_{pre} คงที่ เท่ากับ 172 บาร์ (สภาวะใต้เส้นกราฟคลาวด์พอยท์) ที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งพบว่าการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่สภาวะ T_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส ให้อนุภาคขนาดเล็ก (30–70 นาโนเมตร) และเกาะกลุ่มกันเป็นส่วนใหญ่ และมีบางส่วนกระจายตัวอยู่ในรูปของอนุภาคเดี่ยวขนาดใหญ่ (500–2,200 นาโนเมตร) (ภาพที่ 20a) เมื่อเพิ่ม T_{pre} เป็น 80 องศาเซลเซียส พบว่าให้อนุภาคเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่ขึ้น (140–1,000 นาโน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

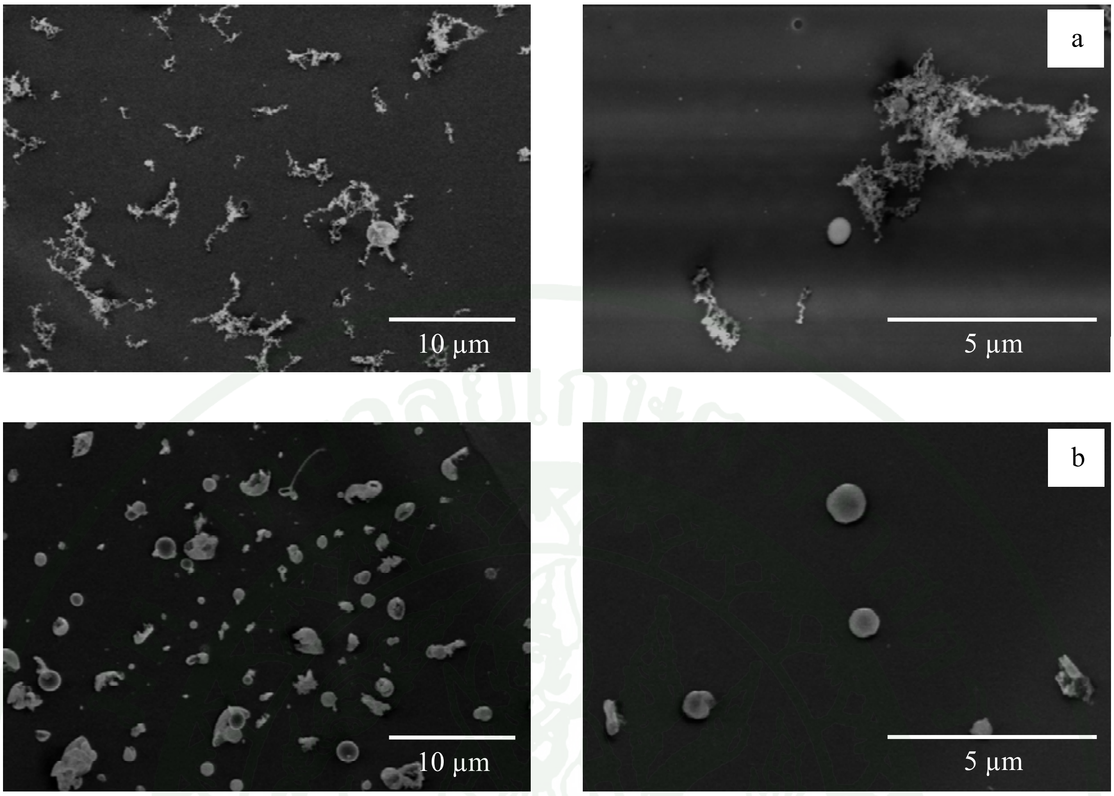
เมตร) และมีการเกาะกลุ่มลดลงอย่างเห็นได้ชัด (ภาพที่ 20b) ส่วนการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้น 1.0 เปอร์เซ็นโดยน้ำหนัก ที่ T_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส พบว่าให้อนุภาคขนาดเล็ก (25–50 นาโนเมตร) เกาะกลุ่มกันโดยส่วนใหญ่ และมีบางส่วนอยู่ในรูปของอนุภาคเดี่ยวขนาดใหญ่ (500–2,200 นาโนเมตร) (ภาพที่ 21a) และเมื่อเพิ่ม T_{pre} เป็น 80 องศาเซลเซียส พบว่าส่วนใหญ่อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นอนุภาคเดี่ยวขนาดใหญ่ (400–2,500 นาโนเมตร) (ภาพที่ 21b) การที่อนุภาคมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม T_{pre} นั้นคาดว่าเป็นผลมาจากการขยายตัวของสารละลายที่ T_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ของ PTFEMA ซึ่งอยู่ที่ 72 องศาเซลเซียส จึงส่งผลให้โมเลกุลของ PTFEMA สามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น เป็นผลให้หยดของเหลวหรืออนุภาคสามารถหลอมรวมกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 20 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ระดับความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ P_{pre} คงที่ เท่ากับ 172 บาร์ และ T_{pre} เท่ากับ (a) 40 องศาเซลเซียส และ (b) 80 องศาเซลเซียส

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 21 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ระดับความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ P_{pre} คงที่ เท่ากับ 172 บาร์ และ T_{pre} เท่ากับ (a) 40 องศาเซลเซียส และ (b) 80 องศาเซลเซียส

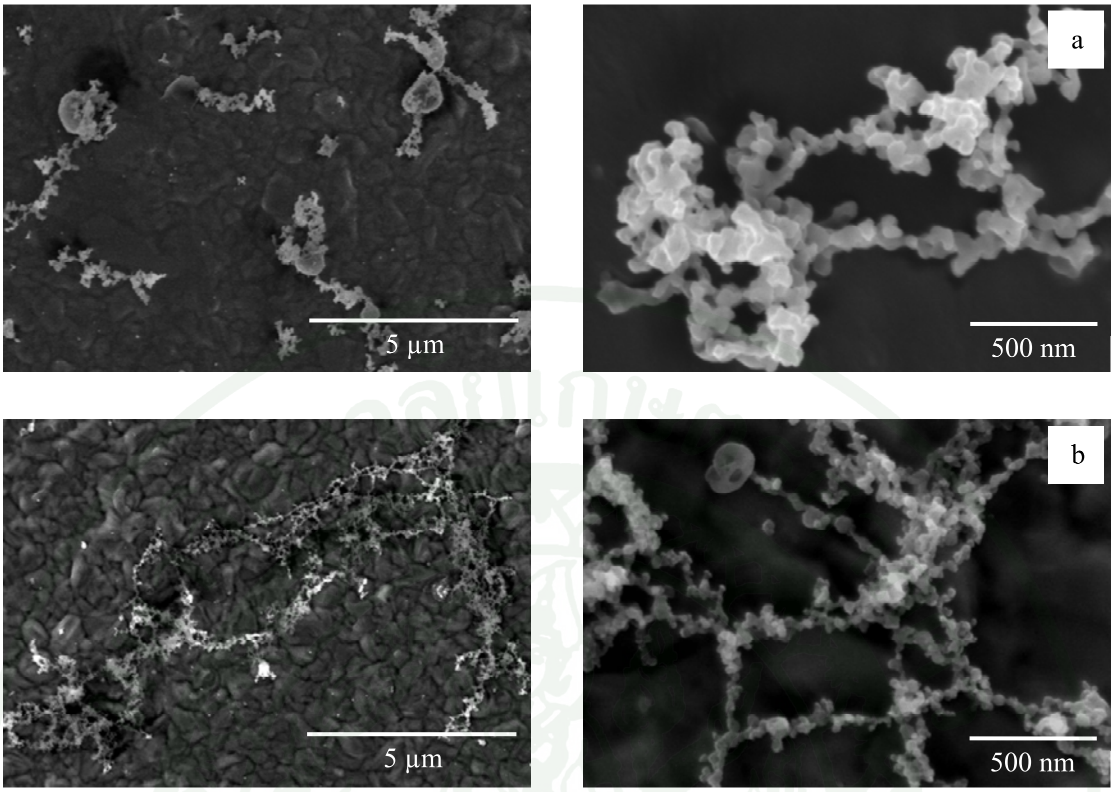
2.2.3 ผลของความดันก่อนการขยายตัวของสารละลายพอลิไตรฟลูออโรเอทิลเมทา คริเลทในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ในการศึกษาผลของ P_{pre} ของสารละลาย PTFEMA ในสารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อขนาดและลักษณะของอนุภาค PTFEMA ได้ทำการผันแปร P_{pre} เป็น 2 ระดับ คือ 172 และ 331 บาร์ และใช้ T_{pre} คงที่ เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส โดยทำการศึกษาที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งพบว่าการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA ที่ความเข้มข้น 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ P_{pre} เท่ากับ 172 บาร์ ให้อนุภาคขนาดเล็ก (30–70 นาโนเมตร) เกาะกลุ่มกันโดยส่วนใหญ่ และมีบางส่วนอยู่ในรูปของอนุภาคขนาดใหญ่ (500–2,200 นาโนเมตร) (ภาพที่ 22a) และเมื่อเพิ่ม P_{pre} เป็น 331 บาร์ พบว่าอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กลงมาก (25–50 นาโนเมตร) และเกาะกลุ่มกันหนาแน่นมากขึ้นในลักษณะโครงร่างตาข่าย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

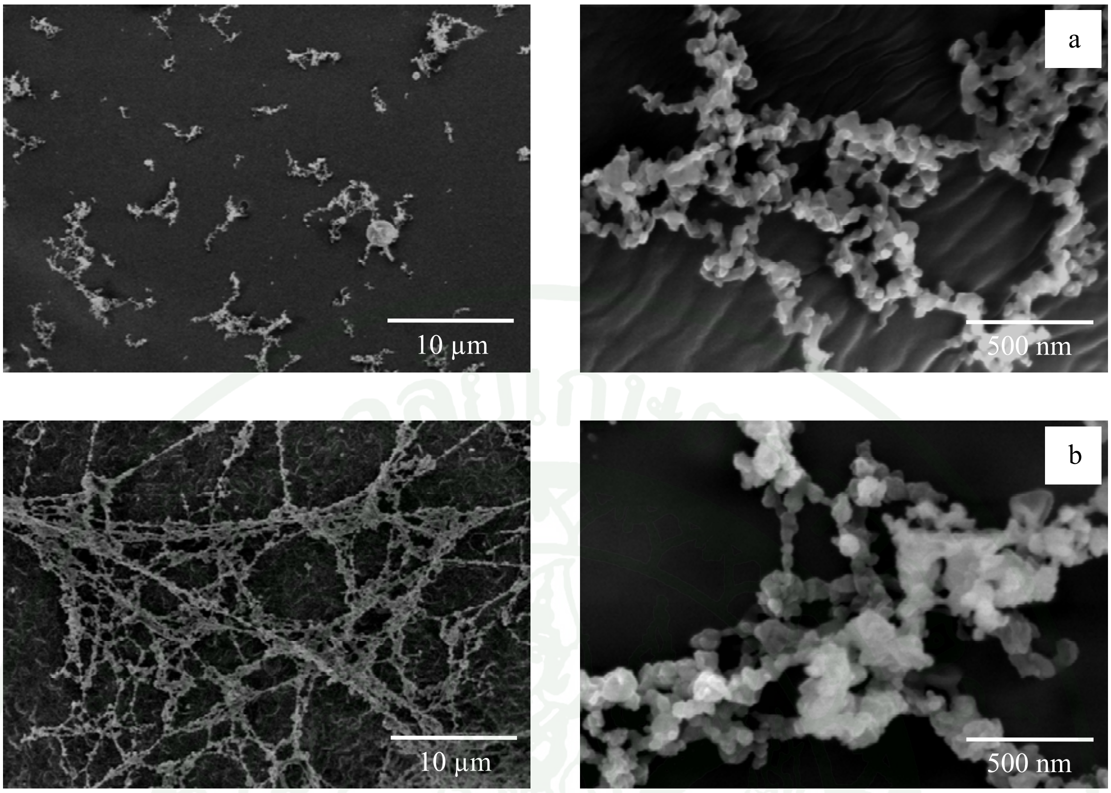
(ภาพที่ 22b) ส่วนการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ P_{pre} เท่ากับ 172 บาร์ พบว่าให้อนุภาคทั้งขนาดเล็กและใหญ่เกาะกลุ่มกัน โดยส่วนใหญ่เป็นอนุภาคขนาดเล็ก (25–50 นาโนเมตร) และส่วนน้อยเป็นอนุภาคเดี่ยวขนาดใหญ่ (500–2,200 นาโนเมตร) (ภาพที่ 23a) แต่เมื่อเพิ่ม P_{pre} เป็น 331 บาร์ พบว่าอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กลงเล็กน้อย (20–40 นาโนเมตร) และเกาะกลุ่มกันในลักษณะโครงร่างตาข่ายเป็นจำนวนมาก (ภาพที่ 23b) การที่ขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเพิ่ม P_{pre} นั้นเป็นผลมาจากความแตกต่างของเฟสของสารละลายเหนือวิกฤตก่อนการขยายตัวผ่านหัวฉีด โดยสภาวะที่ P_{pre} สูง (331 บาร์) อยู่เหนือเส้นคลาวด์พอยท์ ซึ่งสารละลายอยู่ในรูปของสารละลายเนื้อเดียวกันและอยู่ในสภาวะไม่อิ่มตัว (Unsaturated solution) ดังนั้นเมื่อสารละลายนี้ขยายตัวผ่านหัวฉีดทำให้มีอัตราการเกิดนิวคลีเอชั่นสูง ส่วนสภาวะที่ P_{pre} ต่ำ (172 บาร์) อยู่ใต้เส้นคลาวด์พอยท์ ซึ่งสารละลายก่อนการขยายตัวผ่านหัวฉีดอยู่ในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated solution) และแยกเป็น 2 เฟส คือ หยดของเหลวที่มีพอลิเมอร์เข้มข้น และเฟสของคาร์บอนไดออกไซด์เข้มข้น เมื่อของผสมนี้ขยายตัวผ่านหัวฉีดจึงให้อนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกัน 2 ระดับ (ขนาดเล็กและใหญ่) โดยอนุภาคขนาดใหญ่นั้นเกิดจากหยดของเหลวที่มีพอลิเมอร์เข้มข้น ส่วนอนุภาคขนาดเล็กนั้นเป็นผลมาจากการเกิดนิวคลีชั่นในระหว่างการขยายตัวของเฟสของคาร์บอนไดออกไซด์เข้มข้นซึ่งก็มี PTFEMA ละลายอยู่ ส่วนอนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่ม P_{pre} นั้นเป็นผลเนื่องจากการเพิ่ม P_{pre} ส่งผลให้อัตราการไหล (Flow rate) ของสารละลายผ่านหัวฉีดสูงขึ้น ทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นจำนวนมากมีโอกาสเคลื่อนที่มาชนกันมากขึ้น และเกาะกลุ่มกันมากขึ้น (Sane and Thies, 2007)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 22 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ระดับความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ T_{pre} คงที่ เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ P_{pre} เท่ากับ (a) 172 บาร์ และ (b) 331 บาร์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



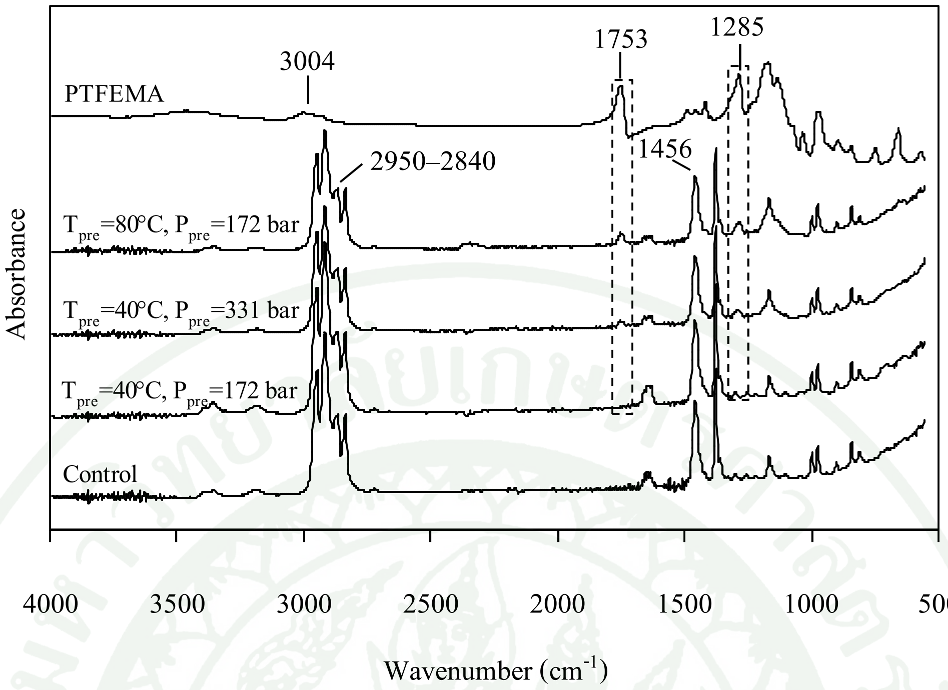
ภาพที่ 23 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของอนุภาค PTFEMA ที่เตรียมด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ระดับความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ T_{pre} คงที่ เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ P_{pre} เท่ากับ (a) 172 บาร์ และ (b) 331 บาร์

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

2.3 การตรวจสอบสมบัติทางเคมี

ในการศึกษาเบื้องต้นได้ทำการตรวจสอบสมบัติทางเคมีของตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA โดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต โดยเลือกทำการตรวจสอบตัวอย่างที่ผ่านการเคลือบด้วย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้นสูงสุด คือ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในโหมดการสะท้อนกลับ (ATR) ที่เลขคลื่นในช่วง 500–4,000 เซนติเมตร$^{-1}$ ซึ่งผลการตรวจสอบพบว่าไม่ปรากฏพีคเอกลักษณ์ของ PTFEMA ซึ่งเกิดที่ตำแหน่งเลขคลื่น เท่ากับ 1,285 เซนติเมตร$^{-1}$ (C–F stretching) และ 1753 เซนติเมตร$^{-1}$ (C=O stretching) ทั้งนี้เป็นผลมาจากพีคดังกล่าวเกิดการซ้อนทับกับพีคอื่นๆของพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์ผลการทดลองที่ชัดเจนได้ ดังนั้นจึงเลือกใช้ฟิล์มพอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) ในการศึกษาแทน โดย PE แสดงพีคเอกลักษณ์ที่เลขคลื่นในช่วง 2,840–2,950 เซนติเมตร$^{-1}$ (CH_2 stretching) และเลขคลื่น เท่ากับ 1,456 เซนติเมตร$^{-1}$ (CH_2 bending deformation) (Badrossamay and Sun, 2009) ส่วนการตรวจสอบสมบัติทางเคมีของ PTFEMA ทำโดยใช้โหมดการส่องผ่าน พบว่ามีพีคเกิดที่ตำแหน่งเลขคลื่น เท่ากับ 3,004 เซนติเมตร$^{-1}$ (C–H stretching), 1,753 เซนติเมตร$^{-1}$ (C=O stretching) และ 1,285 เซนติเมตร$^{-1}$ (C–F stretching) (Liu *et al.*, 2008) สำหรับฟิล์ม PE หลังการเคลือบด้วย PTFEMA ที่ T_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ P_{pre} เท่ากับ 172 และ 331 บาร์ พบว่ามีพีคเอกลักษณ์ของ PTFEMA เกิดขึ้น โดยมีตำแหน่งเลขคลื่น เท่ากับ 1753 เซนติเมตร$^{-1}$ (C=O stretching) และ 1,285 เซนติเมตร$^{-1}$ (C–F stretching) แสดงว่ามีการเคลือบติดของอนุภาค PTFEMA บนวัสดุเคลือบ (ยกเว้นตัวอย่างที่ผ่านการเคลือบที่สภาวะก่อนการขยายตัวที่อุณหภูมิและความดัน เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ที่ไม่ปรากฏพีคเอกลักษณ์ของ PTFEMA ที่ชัดเจน) ดังแสดงในภาพที่ 24

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 24 ภาพ FT–IR ของฟิล์มพอลิเอทิลีนก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ

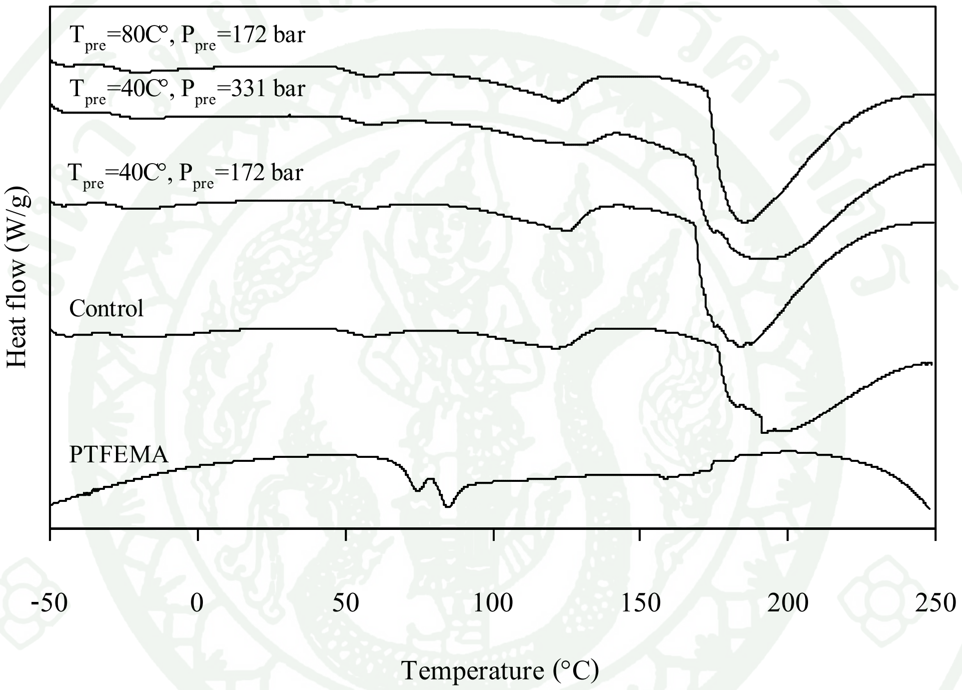
2.4 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อน

2.4.1 การตรวจสอบสมบัติเชิงความร้อน

จากการตรวจสอบสมบัติเชิงความร้อนของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบด้วย PTFEMA เทียบกับ PTFEMA ล้วน ด้วยเครื่องดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 60 –250 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน เท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) และอุณหภูมิการหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) ของ TPS เท่ากับ ~52 และ ~193 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วน T_g และ T_m ของ PBAT มีค่าเท่ากับ ~(–26) และ ~122 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วน PTFEMA พบว่ามีค่า T_g 2 ค่า คือ ~72 และ ~82 องศาเซลเซียส (Karuta and Yamazaki, 1988; Cheng *et al*., 2008; Meskini

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

et al., 2009) แต่ไม่มีค่า T_m (ภาพที่ 25) ทั้งนี้เป็นผลมาจาก PTFEMA เป็น อสัณฐานล้วน ทำให้พบเพียงค่า T_g เพียงอย่างเดียว สำหรับผลการตรวจสอบแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT หลังเคลือบด้วย PTFEMA ที่สภาวะต่างๆ พบว่ามีสมบัติทางความร้อนไม่แตกต่างจากตัวอย่างก่อนเคลือบ โดยแสดง T_g และ T_m ที่ใกล้เคียงกันกับที่พบในแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT และไม่พบ T_g ของ PTFEMA ทั้งนี้อาจเป็นผลมากจากปริมาณของอนุภาค PTFEMA ที่เคลือบอยู่บนแผ่น TPS/PBAT นั้นมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบสัดส่วนปริมาณขององค์ประกอบ TPS และ PBAT ที่อยู่ในแผ่นพอลิเมอร์ผสม



ภาพที่ 25 DSC เทอร์โมแกรมของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ

2.4.2 การตรวจสอบการสลายตัวเนื่องจากความร้อน

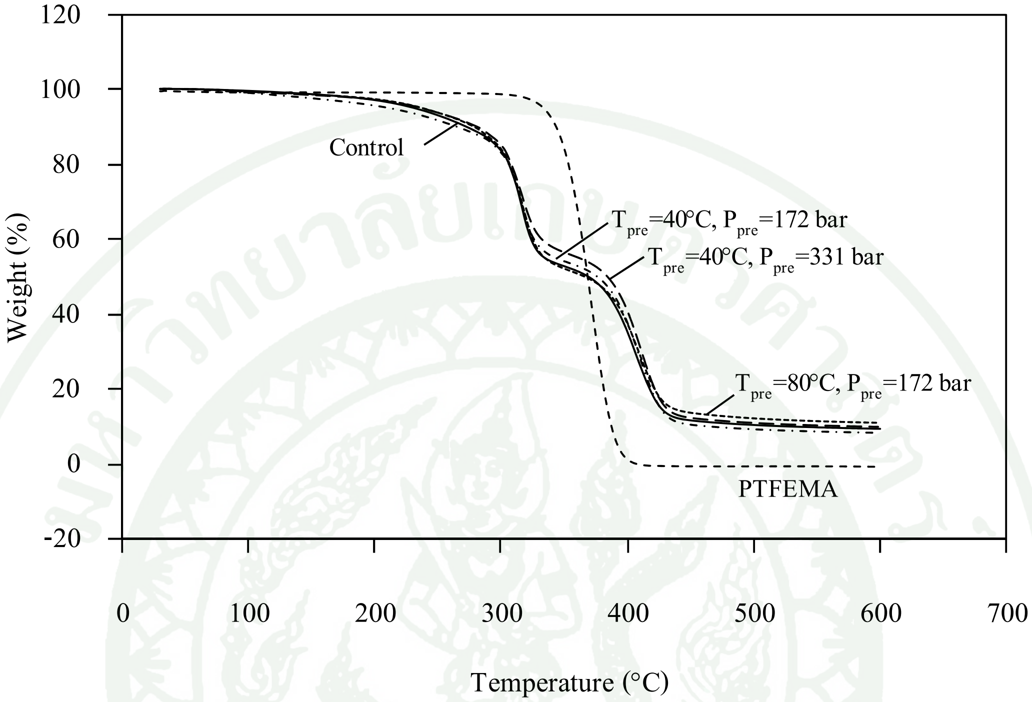
ในการตรวจสอบการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบเทียบกับ PTFEMA ด้วยเครื่องทดสอบการสลายตัวทางความร้อน (TGA) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิ –30 ถึง 600 องศาเซลเซียส ด้วย

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

อัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบมีอุณหภูมิการสลายตัว (Degradation temperature, T_d) เท่ากับ 313 และ 404 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึง T_d ของ TPS และ PBAT ตามลำดับ (Mohanty and Nayak, 2010; Rosa *et al*., 2010) สำหรับ PTFEMA มี T_d เท่ากับ 373 องศาเซลเซียส (Meskini *et al*., 2009) ส่วนการตรวจสอบการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT หลังเคลือบด้วย PTFEMA พบว่ามี T_d 2 ค่าเช่นเดียวกับตัวอย่างก่อนเคลือบ โดยไม่พบ T_d ของ PTFEMA ทั้งนี้น่าจะเป็นผลมาจากมีปริมาณของ PTFEMA น้อย และ T_d ของ PTFEMA อาจไปซ้อนทับกับพีค T_d ของ PBAT ทำให้ไม่สามารถตรวจสอบการยึดติดของ PTFEMA บนแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ตลอดจนความหนาของชั้นเคลือบด้วยเทคนิค TGA ได้ ดังนั้นในการศึกษานี้จึงเลือกใช้แผ่นอลูมิเนียม (Aluminum) แทน เพื่อคำนวณหาความหนาของชั้นเคลือบของ PTFEMA จากน้ำหนักที่สูญเสียไปในระหว่างให้ความร้อน โดยพบว่าการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ (1) 40 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์, (2) 40 องศาเซลเซียส และ 331 บาร์ และ (3) 80 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ให้ชั้นเคลือบที่มีความหนา เท่ากับ ~60, 370 และ 110 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนการขยายตัวของสารละลายที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ (1) 40 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์, (2) 40 องศาเซลเซียส และ 331 บาร์ และ (3) 80 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ให้ชั้นเคลือบที่มีความหนา เท่ากับ ~200, ~740 และ ~250 นาโนเมตร ตามลำดับ (ตารางที่ 5) ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นมีผลต่อความหนาของชั้นเคลือบ โดยการเพิ่มความเข้มข้นของ PTFEMA ให้ชั้นเคลือบที่หนามากขึ้น เนื่องจากที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายสูงมีปริมาณตัวถูกละลายมากกว่าที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายต่ำ ทำให้อนุภาคที่ขยายตัวออกมามีปริมาณมากกว่า สอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FE-SEM (ภาพที่ 17–19) นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบผลของสภาวะก่อนการขยายตัวที่ใช้ในการเคลือบต่อความหนาของชั้นเคลือบ พบว่าการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA ที่ความเข้มข้น เท่ากับ 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 331 บาร์ ตามลำดับ ให้ความหนาของชั้นเคลือบสูงสุด รองลงมา คือ ที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ตามลำดับ และที่ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ตามลำดับ (ภาพที่ 28–29) ทั้งนี้เป็นผลมาจากการขยายตัวของสารละลายที่ P_{pre} สูง ทำให้อัตราการไหลของสารละลายสูงขึ้น ส่งผลให้อนุภาคที่ถูกขยายตัวออกมามีปริมาณสูงกว่าที่ P_{pre} ต่ำ อีกทั้งยังเป็นผลให้อนุภาคเกิดการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่นมากขึ้นบนผิวแผ่นพอลิเมอร์ผสม และเมื่อเปรียบเทียบความหนาของชั้นเคลือบ PTFEMA ที่ได้จากการขยายตัวที่ T_{pre} สูง พบว่าให้ชั้นเคลือบที่มีความหนามากขึ้น เนื่องจากการขยายตัวของสารละลายที่ T_{pre} สูง อนุภาคที่ถูกขยายตัวออกมามี

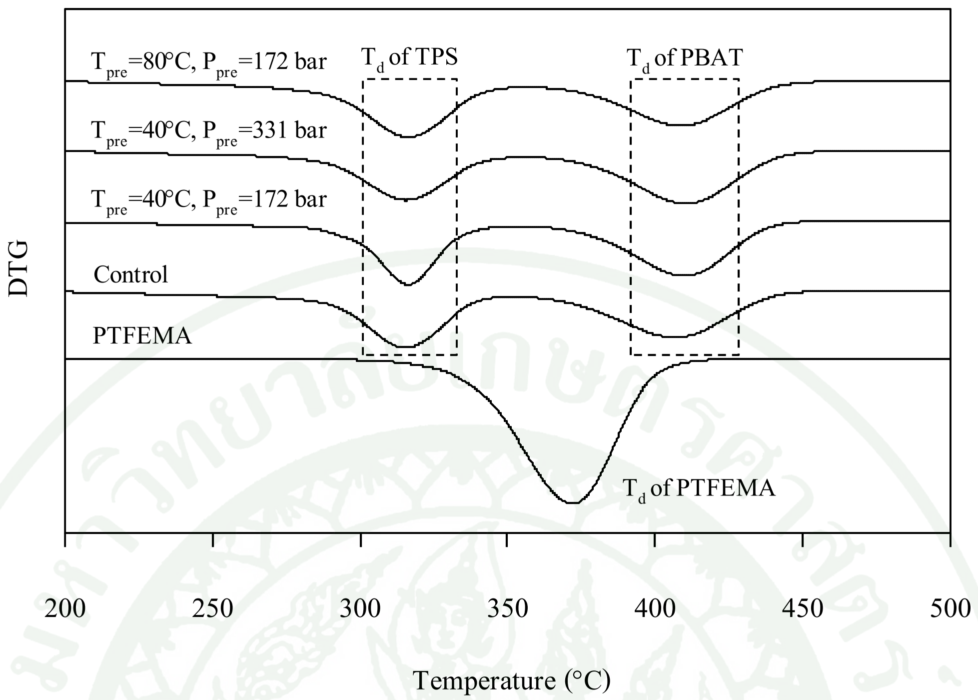
ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ขนาดใหญ่กว่าและเย็นตัวลงช้ากว่า ทำให้สามารถยึดติดกับพื้นผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสมได้มากกว่า และเกิดเป็นชั้นเคลือบปกคลุมอยู่บนผิวแผ่นที่หนามากกว่าการขยายตัวของสารละลายที่ T_{pre} ต่ำ



ภาพที่ 26 TGA เทอร์โมแกรมของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

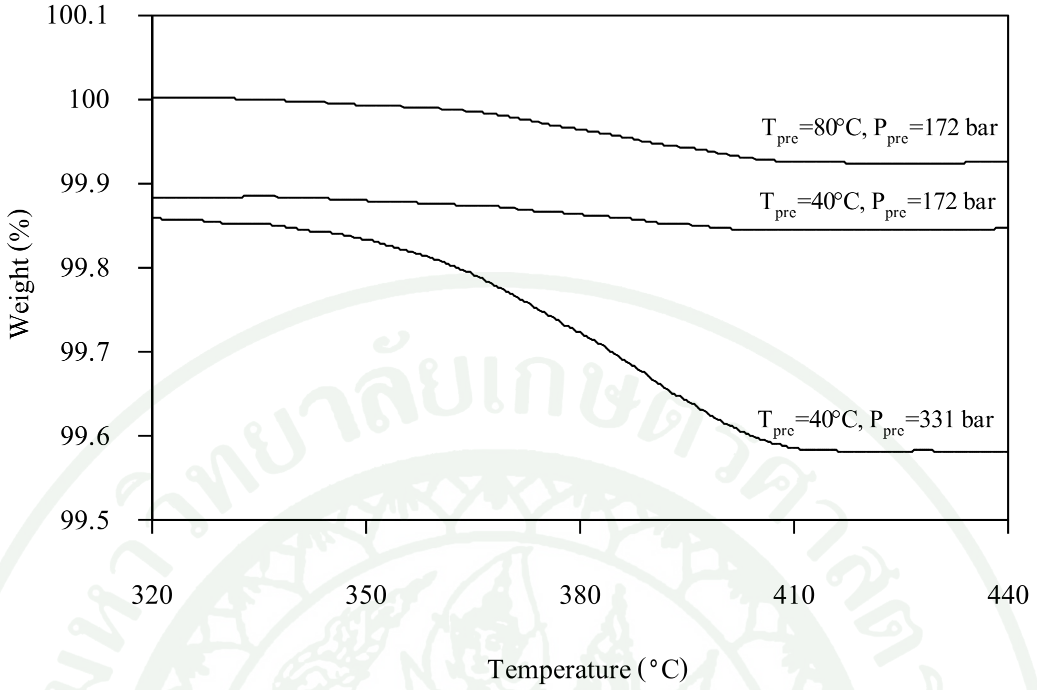


ภาพที่ 27 เทอร์โมแกรมอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ

ตารางที่ 5 ความหนาของชั้นเคลือบที่ผลิตโดยกระบวนการ RESS ที่สภาวะต่างๆ

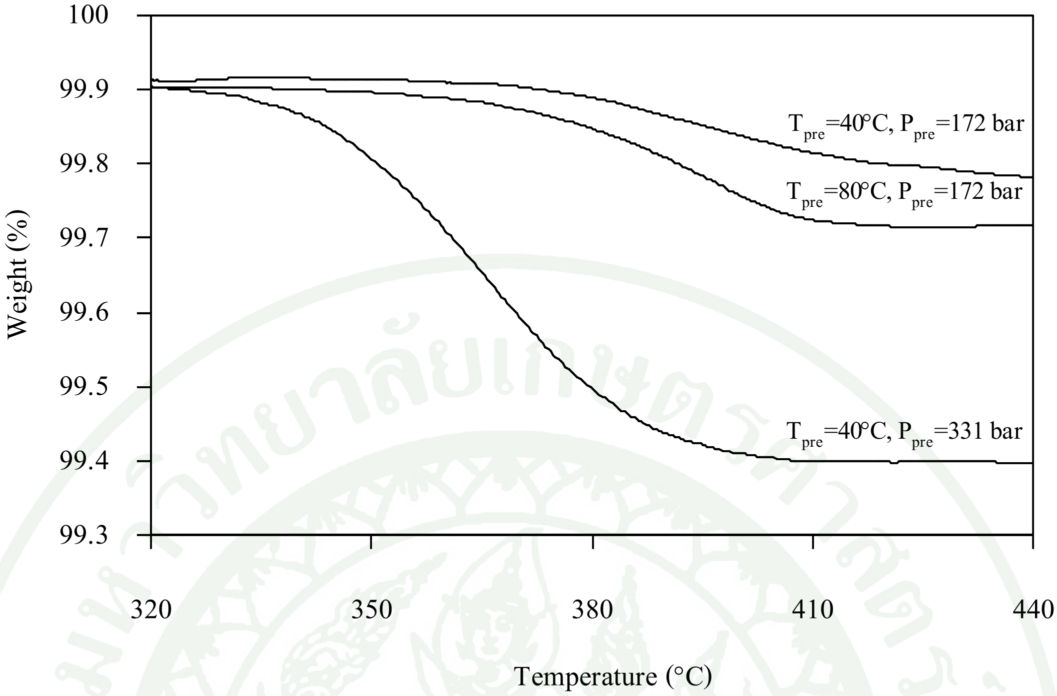
ความเข้มข้นของ PTFEMA (wt%)	T_{pre} (°C)	P_{pre} (bar)	ความหนาของชั้นเคลือบ (nm)
0.3	40	172	~60
	40	331	~370
	80	172	~110
1.0	40	172	~200
	40	331	~740
	80	172	~250

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 28 TGA เทอร์โมแกรมของแผ่นอลูมิเนียมหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์



ภาพที่ 29 TGA เทอร์โมแกรมของแผ่นอลูมิเนียมหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40 และ 80 องศาเซลเซียส และ 172 และ 331 บาร์ ตามลำดับ

2.5 การตรวจสอบมุมสัมผัสน้ำ

จากการตรวจสอบมุมสัมผัสน้ำของตัวอย่างแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบด้วย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้นของสารละลาย เท่ากับ 0.3 และ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้เครื่องทดสอบมุมสัมผัสน้ำ (ปริมาตรหยดน้ำที่ใช้ เท่ากับ 2 ไมโครลิตร) พบว่าแผ่น TPS/PBAT ก่อนเคลือบ มีค่ามุมสัมผัสน้ำเฉลี่ย เท่ากับ 76.2±3.8 องศา และหลังจากทำการเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA ที่สภาวะต่างๆ พบว่ามีมุมสัมผัสน้ำเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเป็น ~80–105 องศา โดยการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA จาก 0.3 เป็น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่ามุมสัมผัสน้ำของแผ่นหลังเคลือบ (ตารางที่ 6) สำหรับการศึกษาผลของ T_{pre} ต่อมุมสัมผัสน้ำของแผ่น TPS/PBAT หลังเคลือบด้วยสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าการเพิ่ม T_{pre} จาก 40 เป็น 80 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ค่ามุมสัมผัสน้ำเฉลี่ยของแผ่น TPS/PBAT ลดลงจาก ~98 องศา เป็น ~81 องศา ส่วนแผ่น TPS/PBAT หลังเคลือบ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ด้วยสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้น เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าให้ผลที่มีแนวโน้มเดียวกัน โดยแผ่น TPS/PBAT หลังเคลือบมีมุมสัมผัสน้ำลดลงจาก ~105 องศา เป็น ~81 องศา นอกจากนี้จากการศึกษาผลของ P_{pre} ต่อค่ามุมสัมผัสน้ำของแผ่น TPS/PBAT หลังเคลือบยังพบว่าการเพิ่มขึ้นของ P_{pre} จาก 172 เป็น 331 บาร์ ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่ามุมสัมผัสน้ำที่ได้ (~100–105 องศา) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเคลือบแผ่น TPS/PBAT ด้วยอนุภาค PTFEMA สามารถเพิ่มความเป็นไฮโดรโฟบิก (Hydrophobicity) ให้กับวัสดุได้ โดยแสดงค่ามุมสัมผัสน้ำที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก PTFEMA เป็นฟลูออโรพอลิเมอร์ที่มีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงและมีพลังพื้นผิวต่ำ (Grampel, 2002; Gupta and Gleason, 2009) นอกจากนี้ยังแสดงให้เห็นว่าการเพิ่ม T_{pre} ในการเคลือบ มีผลให้ค่ามุมสัมผัสน้ำของแผ่น TPS/PBAT ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการขยายตัวของสารละลายที่ T_{pre} ต่ำ ให้อนุภาคที่มีลักษณะรวมกลุ่มกระจายตัวปกคลุมผิวแผ่นมากกว่าการขยายตัวที่ T_{pre} สูง ซึ่งให้อนุภาคที่มีลักษณะเป็นอนุภาคเดี่ยวขนาดใหญ่กระจายตัวอยู่ห่างกัน ดังแสดงในภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด (ภาพที่ 20 และ 21) ส่วนความเข้มข้นของ PTFEMA และ P_{pre} พบว่าไม่มีผลต่อความต้านทานน้ำของวัสดุ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 6 มุมสัมผัสน้ำของแผ่น TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบด้วย PTFEMA โดยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ

ความเข้มข้นของPTFEMA (wt%)	T_{pre} (°C)	P_{pre} (bar)	มุมสัมผัสน้ำ (degree)	ลักษณะหยดน้ำบนแผ่น TPS/PBAT
ก่อนเคลือบ	-	-	76.2^{a}±3.8	
0.3	40	172	98.6^{b}±1.4	
0.3	40	331	101.9^{b}±8.0	
0.3	80	172	81.1^{a}±4.3	
1.0	40	172	105.1^{b}±4.2	
1.0	40	331	100.0^{b}±3.5	
1.0	80	172	81.0^{a}±5.0	

หมายเหตุ ค่าเฉลี่ย±ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$^{a–b}$ตัวอักษรที่ต่างกันในแถวตั้งหมายถึงค่าเฉลี่ยมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p \leq 0.05$)

2.6 การตรวจสอบมุมสัมผัสน้ำมัน

ในการศึกษาผลของสภาวะที่ใช้ในการเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ต่อความสามารถในการต้านทานน้ำมัน ได้ทำการตรวจสอบมุมสัมผัสน้ำมันโดยใช้เครื่องทดสอบมุมสัมผัส โดยน้ำมันที่ใช้ คือ น้ำมันพืช (ปริมาตรหยดน้ำมันที่ใช้ เท่ากับ 2 ไมโครลิตร) และเลือกทดสอบแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่ผ่านการเคลือบที่ระดับความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งพบว่าแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT มีค่ามุมสัมผัสน้ำมันเฉลี่ย เท่ากับ ~32.0±1.9 องศา และเมื่อทำการเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA พบว่าแผ่น TPS/PBAT มีมุมสัมผัสน้ำมันเฉลี่ยเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง ~35–40 องศา (ตารางที่ 7) ในขณะที่สภาวะก่อนการขยายตัวที่ใช้ในการเคลือบไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่ามุมสัมผัสน้ำมันที่ได้ จากการศึกษา

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

การต้านทานน้ำมัน (Oil repellence) ของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT หลังเคลือบที่สภาวะต่างๆ พบว่ามีมุมสัมผัสน้ำมันสูงกว่าแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบ ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาค PTFEMA ที่เคลือบอยู่บนแผ่นเป็นสารกลุ่มฟลูออโรพอลิเมอร์ซึ่งมีพลังงานพื้นผิว (~18.5 มิลลินิวตันต่อเมตร) ต่ำกว่าแรงตึงผิวของน้ำมัน (~20–30 มิลลินิวตันต่อเมตร) (Shibuichi *et al*., 1998) ดังนั้นแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT หลังเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA จึงมีความสามารถในการต้านทานน้ำมันมากขึ้น

ตารางที่ 7 มุมสัมผัสน้ำมันของตัวอย่างแผ่น TPS/PBAT ก่อนเคลือบและหลังเคลือบที่สภาวะต่างๆ

ความเข้มข้นของPTFEMA (wt%)	T_{pre} (°C)	P_{pre} (bar)	มุมสัมผัสน้ำมัน (degree)	ลักษณะหยดน้ำมันบนแผ่น TPS/PBAT
ก่อนเคลือบ	-	-	$32.0^{a}\pm1.9$	
1.0	40	172	$42.5^{c}\pm1.4$	
1.0	40	331	$37.8^{b}\pm1.0$	
1.0	80	172	$40.1^{bc}\pm1.2$	

หมายเหตุ ค่าเฉลี่ย±ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน
$^{a–c}$ตัวอักษรที่ต่างกันในแถวตั้งหมายถึงค่าเฉลี่ยมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p\leq0.05$)

2.7 การทดสอบสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำและออกซิเจน

2.7.1 การทดสอบสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำ

จากการทดสอบสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA พบว่าแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบมีค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำ เท่ากับ ~550 กรัม.มิล/ตารางเมตร.วัน.บรรยากาศ ส่วนแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT หลังเคลือบที่สภาวะต่างๆ พบว่ามีค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำลดลงอยู่ในช่วง ~270–430 กรัม.มิล/ตารางเมตร.วัน.บรรยากาศ และเมื่อทำการเปรียบเทียบผลของ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA ที่ใช้ในการเคลือบ พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ PTFEMA จาก 0.3 เป็น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่งผลให้แผ่นหลังเคลือบมีสภาพการซึมผ่านของไอน้ำลดลงจาก ~340–390 เป็น ~270–430 กรัม.มิล/ตารางเมตร.วัน.บรรยากาศ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะก่อนการขยายตัวของสารละลาย นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่ม T_{pre} ที่ใช้ในการเคลือบไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่นที่ผ่านการเคลือบที่ระดับความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (~340 กรัม.มิล/ตารางเมตร.วัน.บรรยากาศ) ในขณะที่เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA ที่ใช้ในการเคลือบเพิ่มขึ้น เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าการเพิ่ม T_{pre} จาก 40 เป็น 80 องศาเซลเซียส ส่งผลให้สภาพการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่นหลังเคลือบเพิ่มขึ้นจาก ~270 เป็น ~430 กรัม.มิล/ตารางเมตร.วัน.บรรยากาศ และยังพบว่าการเพิ่ม P_{pre} ที่ใช้ในการเคลือบจาก 172 เป็น 331 บาร์ มีผลให้ค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่นหลังเคลือบเพิ่มขึ้นเล็กน้อยสำหรับการเคลือบที่ระดับความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยมีค่าเพิ่มขึ้นจาก ~338 เป็น ~394 กรัม.มิล/ตารางเมตร.วัน.บรรยากาศ ส่วนการเคลือบที่ระดับความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าการเพิ่ม P_{pre} ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อสภาพการซึมผ่านของไอน้ำ (ตารางที่ 8) โดยทั่วไปสภาพการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ที่เคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA มีค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำลดลง ทั้งนี้เนื่องจาก PTFEMA เป็นสารกลุ่มฟลูออโรพอลิเมอร์ที่มีพลังงานพื้นผิวต่ำ (~18.5 มิลลินิวตันต่อเมตร) และมีความสามารถในการต้านทานน้ำสูง จึงทำให้แผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT หลังเคลือบมีความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำได้มากขึ้น โดยความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA ที่ใช้ในการเคลือบ เนื่องจากสารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้นสูง มีความอิ่มตัวของตัวถูกละลายสูงกว่าที่ระดับความเข้มข้นต่ำ ดังนั้นหลังการขยายตัวของสารละลายจึงให้อนุภาคออกมาในปริมาณที่มากกว่าและปกคลุมผิวแผ่นอย่างหนาแน่นมากกว่า ซึ่งสังเกตได้จากภาพถ่ายจากกล้องอิเล็คตรอนแบบส่องกราด (เปรียบเทียบภาพที่ 17a–19a กับภาพที่ 17b–19b) อย่างไรก็ตามที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายต่ำ การเพิ่ม T_{pre} ที่ใช้ในการเคลือบไม่มีผลต่อสภาพการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่น TPS/PBAT ในขณะที่เมื่อใช้สารละลาย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้นสูง พบว่าการเพิ่ม T_{pre} มีผลให้แผ่น TPS/PBAT มีสภาพการซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้น เนื่องจากการขยายตัวของสารละลายที่ T_{pre} สูง ให้อนุภาคเดี่ยวที่มีขนาดใหญ่ (400-2,500 นาโนเมตร) และกระจายตัวอยู่ห่างกันบนพื้นผิวแผ่น (เปรียบเทียบภาพที่ 17b และ 19b)

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ตารางที่ 8 สภาพการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่น TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA

ความเข้มข้นของ PTFEMA (wt%)	T_{pre} (°C)	P_{pre} (bar)	ค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่นTPS/PBAT (g.mil/m^2.day.atm)
ก่อนเคลือบ	-	-	552^{d}±15
0.3	40	172	338^{b}±10
0.3	40	331	394^{c}±49
0.3	80	172	337^{b}±3
1.0	40	172	270^{a}±11
1.0	40	331	292^{a}±19
1.0	80	172	430^{c}±16

หมายเหตุ ค่าเฉลี่ย±ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

$^{a-d}$ตัวอักษรที่ต่างกันในแถวตั้งหมายถึงค่าเฉลี่ยมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p \le 0.05$)

2.7.2 การทดสอบสมบัติการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

จากผลการทดสอบสมบัติการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบและหลังเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA พบว่าแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบมีค่าสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน เท่ากับ ~4,370 ลูกบาศก์เซนติเมตร.มิล/ตารางเมตร.วัน.บรรยากาศ ส่วนแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT หลังเคลือบที่สภาวะต่างๆ พบว่ามีค่าสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนอยู่ในช่วง ~3,470–4,660 ลูกบาศก์เซนติเมตร.มิล/ตารางเมตร.วัน.บรรยากาศ โดยจากการเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA ที่ใช้ในการเคลือบ อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวต่างๆ โดยทั่วไปพบว่าปัจจัยดังกล่าวไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของแผ่นหลังเคลือบ ยกเว้นสภาวะการเคลือบที่ระดับความเข้มของสารละลาย PTFEMA เท่ากับ 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ตามลำดับ ที่ให้ค่าเฉลี่ยของสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนลดลงเมื่อเทียบกับแผ่นก่อนเคลือบ อย่างไรก็ตามจากวิเคราะห์ทางสถิติพบว่าข้อมูลมีค่า

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เบี่ยงเบนมาตรฐานค่อนข้างสูง (ตารางที่ 9) ดังนั้นการเคลือบด้วย PTFEMA ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของแผ่น ทั้งนี้น่าจะเป็นผลมาจากการที่ PTFEMA เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงซึ่งจัดว่ามีความสามารถในการสกัดกั้นการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนต่ำ (Yoon *et al.*, 2009) ดังนั้นการเคลือบด้วย PTFEMA จึงไม่สามารถเพิ่มความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนให้กับแผ่นได้

ตารางที่ 9 สภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของแผ่น TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบด้วยอนุภาค PTFEMA

ความเข้มข้นของ PTFEMA (wt%)	T_{pre} (°C)	P_{pre} (bar)	ค่าสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของแผ่นTPS/PBAT (cc.mil/m^2.day.atm)
ก่อนเคลือบ	-	-	$4,370^{bc}$±153
0.3	40	172	$4,330^{bc}$±106
0.3	40	331	$4,045^{b}$±205
0.3	80	172	$3,470^{a}$±395
1.0	40	172	$4,310^{bc}$±108
1.0	40	331	$4,660^{c}$±197
1.0	80	172	$4,310^{bc}$±96

หมายเหตุ ค่าเฉลี่ย±ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน

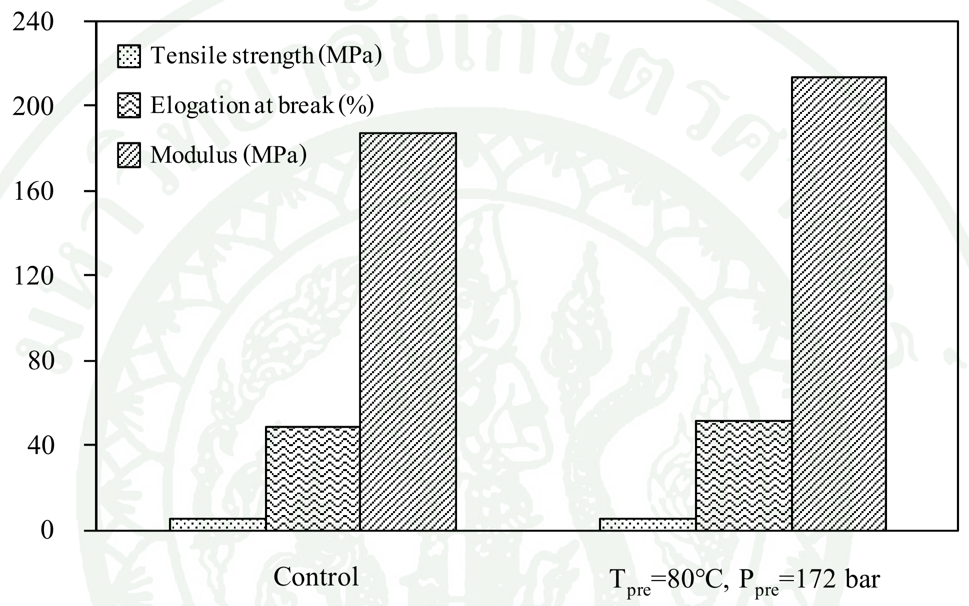
$^{a-d}$ตัวอักษรที่ต่างกันในแถวตั้งหมายถึงค่าเฉลี่ยมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p \leq 0.05$)

2.8 การทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง

ในการศึกษาสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของแผ่นของพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT พบว่าแผ่นก่อนเคลือบมีความแข็งแรงในการยืดดึง (Tensile strength) การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) และโมดูลัส (Modulus) เท่ากับ ~5.6 เมกกะปาสคาล, ~49.3 เปอร์เซ็นต์ และ ~188.0 เมกกะปาสคาล ตามลำดับ และหลังจากทำการเคลือบด้วย PTFEMA ที่ระดับความเข้มข้นของสารละลาย เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่สภาวะ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

และ 172 บาร์ ตามลำดับ พบว่าแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT มีความแข็งแรงในการยืดดึง (~5.8 เมกกะปาสคาล) การยืดตัว ณ จุดขาด (~51.8 เปอร์เซ็นต์) และโมดูลัส (~214.8 เมกกะปาสคาล) ไม่แตกต่างจากแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนเคลือบ ทั้งนี้เนื่องจากการเคลือบผิวด้วย PTFEMA ไม่ได้มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสม ดังนั้นการเคลือบด้วย PTFEMA ไม่มีผลต่อความสามารถในการต้านทานแรงดึงของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT



ภาพที่ 30 สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ก่อนและหลังเคลือบด้วยกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตที่ความเข้มข้นของ PTFEMA เท่ากับ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 80 องศาเซลเซียส และ 172 บาร์ ตามลำดับ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

ผลการศึกษาการเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ด้วย PTFEMA โดยใช้กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต สามารถสรุปได้ดังนี้

1. การขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตเป็นกระบวนการที่สามารถนำไปประยุกต์สำหรับการเคลือบผิววัสดุได้ โดยให้ลักษณะชั้นเคลือบที่บาง (~60–740 นาโนเมตร)

2. สภาวะในการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต ได้แก่ ความเข้มข้นของ PTFEMA, T_{pre} และ P_{pre} มีผลต่อขนาดและลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค PTFEMA ที่เคลือบบนพื้นผิวของแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT โดยการเพิ่มความเข้มข้นของ PTFEMA ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงและปกคลุมบนพื้นผิวของแผ่นอย่างหนาแน่นมากขึ้น ในขณะที่การเพิ่ม T_{pre} ส่งผลให้อนุภาคมีลักษณะเป็นอนุภาคเดี่ยวขนาดใหญ่และกระจายตัวอยู่ห่างๆกัน ส่วนการเพิ่ม P_{pre} มีผลให้อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กลงและมีการเกาะกลุ่มกันเป็นลักษณะโครงร่างตาข่ายมากขึ้น โดยการเคลือบด้วยการขยายตัวของสารละลาย PTFEMA เข้มข้น 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่สภาวะ T_{pre} และ P_{pre} เท่ากับ 40°C และ 331 bar ตามลำดับ ให้ลักษณะพื้นผิวแผ่นหลังการเคลือบที่เรียบที่สุด

3. การเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ด้วย PTFEMA สามารถเพิ่มความเป็นไฮโดรโฟบิก และสมบัติในการสกัดกั้นการซึมผ่านของไอน้ำได้ แต่ไม่มีผลต่อสมบัติเชิงความร้อน สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง และการต้านทานการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ข้อเสนอแนะ

1. ตู้สำหรับวางวัสดุเคลือบที่ใช้ในกระบวนการขยายตัวอย่างเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต มีขนาดเล็ก ทำให้การเคลือบแผ่นในแต่ละครั้งมีความยาวไม่เพียงพอสำหรับการทดสอบ จึงต้องทำการทดลองหลายครั้ง ดังนั้นในอนาคตจึงควรมีการพัฒนาฐานรองรับวัสดุเคลือบให้มีขนาดใหญ่มากขึ้น หรือการพัฒนาเทคนิคการป้อนแผ่นพอลิเมอร์ให้สามารถเคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องระหว่างการเคลือบ เพื่อประหยัดเวลาและสามารถเคลือบวัสดุได้ในปริมาณมากขึ้น

2. การเคลือบแผ่นพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ด้วย PTFEMA โดยใช้กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต ควรมีการศึกษาผลของระยะเวลาในการเคลือบต่อสมบัติของแผ่นพอลิเมอร์ผสม เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่ให้ประสิทธิภาพในการเคลือบสูงมากขึ้น

3. ในการเคลือบวัสดุด้วย PTFEMA โดยใช้กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต ควรมีการศึกษาที่ระดับความเข้มข้นของสารละลาย PTFEMA สูงกว่า 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หรือมีการใช้ PTFEMA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงขึ้นในการเคลือบ

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

สุชาดา ถาวรวิริยะนันท์. 2551. **การปรับปรุงสมบัติการต้านทานน้ำของกระดาษแข็งโดยพลาสมาซัลเฟอร์เฮกซะฟลูออไรด์.** วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

อรสิริ เสมรสุต. 2545. **การพัฒนากระดาษสาเพื่อการพิมพ์และการนำไปใช้ประโยชน์.** วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

Altskär, A., R. Andersson, A. Boldizar, K. Koch, M. Stading, M. Rigdahl and M. Thunwall. 2008. Some effects of processing on the molecular structure and morphology of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers.** 71: 591–597.

Arya, N., S. Chakraborty, N. Dube and D.S. Katti. 2009. Electrospraying: a facile technique for synthesis of chitosan-based micro/nanospheres for drug delivery applications. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials.** 88: 17–31.

Badrossamay, M.R. and G. Sun. 2009. A study on melt grafting of N-Halamine moieties onto polyethylene and their antibacterial activities. **Macromolecules.** 42: 1948–1954.

Blasig, A., C. shi, R.M. Enick and M.C. Thies. 2002. Effect of concentration and degree of saturation on RESS of a CO_2-soluble fluoropolymer. **Industrial and Engineering Chemistry Research.** 41: 4976–4983.

Bock, N., M.A. Woodruff, D.W. Hutmacher and T.R. Dargaville. 2011. Electrospraying, a reproducible method for production of polymeric microspheres for biomedical applications. **Polymers.** 3: 131–149.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Brandelero, R.P., F. Yamashita and M.V.E. Grossmann. 2010. The effect of surfactant tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylenes adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers.** 82: 1102–1109.

Breininger, E., M. Imran-ul-haq, M. Türk and S. Beuermann. 2009. Effect of polymer properties on poly(vinylidene fluoride) particles produced by rapid expansion of CO_2+polymer mixtures. **Journal of Supercritical Fluids.** 48: 48–55.

Bunshah, R.F. 1994. **Handbook of deposition technologies for films and coating.** Noyes publications, United State of America.

Cheng, J.A., C.S. Chuang, M.N. Chang, Y.C. Tsai and H.P.D. Shieh. 2008. Controllable carrier density of pentacene field-effect transistors using polyacrylates as gate dielectrics. **Organic Electronics.** 9: 1069–1075.

Chernyak, Y., F. Henon, R.B. Harris, R.D. Gould, R.K. Franklin, J.R. Edwards, J.M. DeSimone and R.G. Carbonell. 2001. Formation of perfluoropolyether coatings by the rapid expansion of supercritical solutions (RESS) process. Part 1: Experimental results. **Industrial and Engineering Chemistry Research.** 40: 6118–6126.

Cohen, E.D., E.B. Gutoff. 1992. **Modern coating and drying technology.** VCH publishers, United States of America.

Coulson, S.R., I. Woodward, J.P.S. Badyal, S.A. Brewer and C. Willis. 2000. Super-repellent composite fluoropolymer surfaces. **Journal of Physical Chemistry.** 104: 8836–8840.

Demirı, A.S. and E. Avcı. 1999. Evaluation of functionally gradient coatings produced by plasma-spray technique. **Surface and Coatings Technology.** 116–119: 292–295.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Fulton, J.L., G.S. Deverman, C.R. Yonker, J.W. Grate, J.D. Young and J.B. McClain. 2003. Thin fluoropolymer films and nanoparticle coatings from the rapid expansion of supercritical carbon dioxide solutions with electrostatic collection. **Polymer.** 44: 3627–3632.

Gao, Y., X. Xu, Z. Yan and G. Xin. 2002. High hardness alumina coatings prepared by low power plasma spraying. **Surface and Coatings Technology.** 154: 189–193.

Gáspár, M., Z. Benko, G. Dogossy, K. Réczey and T. Czigány. 2005. Reducing water absorbtion in compostable starch-based plastics. **Polymer Degradation and Stability.** 90: 563–569.

Gnanappa, A.K., C. O'Murchu, O. slattery, F. Peters, B. Aszalos-Kiss and S.A.M. Tofail. 2008. Effect of annealing on hydrophobic stability of plasma deposited fluoropolymer coatings. **Polymer Degradation and Stability.** 93:2119–2126.

Gomathi, N., A. Sureshkumar and S.Neogi. 2008. RF plasma-treated polymers for biomedical applications. **Current Science.** 94: 1478–1486.

Gupta, M. and K.K. Gleason. 2009. Surface modification of high aspect ratio structures with fluoropolymer coatings using chemical vapor deposition. **Thin Solid Films.** 517: 3547–3550.

Hakuta, Y., H. Hayashi and K. Arai. 2003. Fine particle formation using supercritical fluids. **Current Opinion in Solid State and Materials Science.** 7: 341–351.

Halfgen, B., P. Hils, C. Holzknecht, M. Turk and K. Schaber. 2001. Simulation of Particle Formation during the Rapid Expansion of Supercritical Solutions. **Aerosol Science.** 32: 295–319.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Hay, J.N. and A. Khan. 2002. Review environmentally friendly coatings using carbon dioxide as the carrier medium. **Journal of Materials Science.** 37: 4743–4752.

Imran ul-haq, M., A. Alberto-Ramírez, P. Mehrkhodavandi and R. Signorell. 2010. Influence of polydispersity of poly(lactic acid) on particle formation by rapid expansion of supercritical CO_2 solutions. **Journal of Supercritical Fluids.** 51: 376–383.

Jiang, L., M.P. Wolcott and J. Zhang. 2006. Study of biodegradable polylactide/poly(butylenes adipate-co-terephthalate) blends. **Biomacromolecules.** 7:199–207.

Kaushiva, B.D., G.L. Wilkes, C. Comeaux and L. Socha. 2001. Structure-property relationships of poly(tetrafluoroethylene)-poly(tetrafluoroethylene-co-vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) blends. **Polymer.** 42: 4619–4633.

Ke, T. and X. Sun. 2000. Physical properties of poly(lactic acid) and starch composites with various blending ratios. **Cereal Chemistry.** 77(6): 761–768.

Kemmere, M.F. and T. Meyer. 2005. **Supercritical carbon dioxide: in polymer reaction engineering.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany.

Kirby, C.F. and M.A. McHugh. 1999. Phase behavior of polymers in supercritical fluid solvents. **Chemical Reviews.** 99: 565–602.

Kurata, S. and N. Yamazaki. 1988. Mechanical properties of poly(alkyl a-fluoroacrylate)s as denture-base materials. **Journal of Dental Research.** 68: 481–483.

Lee, B.C., J.S. Lim and Y.W. Lee. 2003. Effect of solvent composition and polymer molecular weight on cloud points of poly(L-lactide) in chlorodifluoromethane+carbon dioxide. **Journal of Chemical and Engineering Data.** 48: 774–777.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Liu, Z.T., J.G. Chen, Z.W. Liu and J. Lu. 2008. New process for synthesizing fluorinated polymers in supercritical catbon dioxide. **Macromolecules.** 41: 6987–6992.

Ma, X. and J. Yu. 2004. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers.** 57: 197–203.

Mali, S., L.S. Sakanaka, F. Yamashita and M.V.E. Grossmann. 2005. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers.** 60: 283–289.

Marr, R. and T. Gamse. 2000. Use of supercritical fluids for different process including new developments-a review. **Chemical Engineering and Processing.** 39: 19–28.

Matson D.W., J.L. Fulton, R.C. Petersen and R.D. Smith. 1987. Rapid Expansion of Supercritical Fluid Solutions: Solute Formation of Powders, Thin Films, and Fibers. **Industrial and Engineering Chemistry Research.** 26: 2298-2306.

Mawson, S., K.P. Johnston, J.R. Combes and J.M. DeSimone. 1995. Formation of poly(1,1,2,2-tetrahydroperfluorodecyl acrylate submicron fibers and particles from supercritical carbon dioxide solutions. **Macromolecules.** 28: 3182–3191.

McKeen, L.W. 2006. **Fluorinated coatings and finishes handbook.** William Andrew publishing, New York.

Meskini, A., M. Raihane, B. Ameduri, C. Hakme, D. Sage, I. Stevenson, G. Boiteux, G. Seytre and H. Kaddmi. 2009. Dielectric behavior of copolymers based on 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate and cyano co-monomers. **European Polymer Journal.** 45: 804–812.

Mohanty, S. and S.K. Nayak. 2010. Starch based biodegradable PBAT nanocomposites: effect of starch modification on mechanical, thermal, morphological and biodegradability. **Central institute of Plastics Engineering and Technology.** 13: 163–185.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Nalawade, S.P., F. Picchioni and L.P.B.M. Janssen. 2006. Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: processing aspects and applications. **Progress in Polymer Science.** 31: 19–43.

Nikitin, L.N., M.O. Gallyamov, E.E. Said-Galiev, A.R. Khokhlov and M. Buznik. 2009. Supercritical carbon dioxide: a reactive medium for chemical processes involving fluoropolymers. **Russian Journal of General Chemistry.** 79: 578–588.

Palakodaty, S., P. York. 1999. Phase behavior effect on particle formation processes using supercritical fluids. **Pharmaceutical Research.** 16: 976–985.

Park, C.H. and J. Lee. 2009. Electrosprayed polymer particles: effect of the solvent properties. **Journal of Applied Polymer Science.** 114: 430–437.

Prajapati, B. and M. Patel. 2010. A technology update: electro spray technology. **International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research.** 1: 10–13.

Quan, C., O. Werner, L. Wågberg and C. Turner. 2009. Generation of superhydrophobic paper surfaces by a rapidly expanding supercritical carbon dioxide–alkyl ketene dimer solution. **Journal of Supercritical Fluids.** 49: 117–124.

Raquez, J.M., R. Narayan and P. Dubois. 2008. Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions. **Macromolecular Materials and Engineering.** 293: 447–470.

Ren, J., H. Fu, T. Ren and W. Yuan. 2009. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers.** 77: 576–582.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Reverchon, E. and R. Adami. 2006. Nanomaterials and Supercritical Fluids. **Journal of Supercritical Fluids.** 37: 1-22.

Rodríquez-Rojo, S., J. Marienfeld and M.J. Cocero. 2008. RESS process in coating applications in a high pressure fluidized bed environment: bottom and top spray experiments. **Chemical Engineering Journal.** 144: 531–539.

Rojas, G. 2003. **Recent advances in fluoropolymers: copolymers of tetrafluoroethylene and related fluorinated molecules.** University of Florida. United States of America.

Saiah, R., P.A. Sreekumar, N. Leblanc, J.M. Saiter. 2009. Structure and thermal stability of thermoplastic films based on wheat flour modified by monoglyceride. **Industrial Crops and Products.** 29: 241–247.

Sane, A., S. Taylor, Y.P. Sun. and M.C. Thies. 2003. RESS for the Preparation of Fluorinated Porphyrin Nanoparticles. **Chemical Communications.** 2720–2721.

Sane, A. and M.C. Thies. 2005. The formation of fluorinated Tetraphenylporphyrin nanoparticles via rapid expansion processes: RESS vs RESOLV. **Journal of Physical Chemistry.** 109: 19688–19695.

Sane, A. and M.C. Thies. 2007. Effect of material properties and processing conditions on RESS of poly(L-lactide). **Journal of Supercritical Fluids.** 40: 134–143.

Schreiber, R., B. Reinke, C. Vogt, J. Werther, G. Brunner. 2003. High-pressure fluidized bed coating utilizing supercritical carbon dioxide. **Powder Technology.** 138: 31–38.

Sheth, M.M. 2008. **Ultra-fine particle formation using principle of rapid expansion of supercritical solutions.** M.S. Thesis, New Jersey Institute of Technology.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Shibuichi, S., T. Yamamoto, T. Onda and K. Tsujii. 1998. Super water- and oil-repellent surfaces resulting from fractal structure. **Joutnal of colloid and interface science.** 208: 287–294.

Shin, J., Y.W. Lee and H. Kim. 2006. High-pressure phase behavior of carbondioxide+ heptadecafluorodecyl acrylate+poly(heptadecafluorodecyl acrylate) system. **Journal of Chemical and Engineering Data.** 51: 1571–1575.

Shu-hai, Z. 2006. Coating of magnesium powder by rapid expansion of supercritical solution method. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China.** 16: s285–s288.

Suk–em, J., R. Yoksan and A. Sane. 2010. Influence of mung bean starch and poly(butylenes adipate-co-terephthalate) on properties of thermoplastic rice starch, pp. 1–9. *In* **36th Congress on science and technology of thailand**, thailand.

Teare, D.O.H., C.G. Spanos, P. Ridley, E.J. Kinmond, V. Roucoules and J.P.S. Badyal. 2002. Pulsed plasma deposition of super-hydrophobic nanospheres. **Chemistry of Materials.** 14: 4566–4571.

Tester, R.F., J. Karkalas and X. Qi. 2004. Starch-composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science.** 39: 151–165.

Tharanathan, R.N. 2003. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science and Technology.** 14: 71–78.

Thawornwiriyanan, S., T. Jinkarn, A. Sane, P. Rachtanapun and D. Boonyawan. 2008. The improvement of water resistance property of paperboard by SF6 plasma. **Journal of Metals, Materials and Minerals.** 18: 153–156.

Thomas, R.R. 1999. **Fluoropolymer 2: properties.** Kluwer academic publishers, New York.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Tsutsumi, A., M. Ikeda, W. Chen and J. Iwatsuki. 2003. A nano-coating process by the rapid expansion of supercritical suspension in impinging-stream reactors. **Powder Technology.** 138: 211–215.

Tuminello, W.H., N. Del, M.A. McHugh, B. Md, R.C. Wheland and G.T. Dee. 1998. **Solutions of fluoropolymers in carbon dioxide.** United States Patent 6,034,170.

Vieira, M.G.A., M.A.D. Silva, L.O.D. Santos and M.M. Beppu. 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal.** 47: 254–263.

Vroman, I. and L. Tighzert. 2009. Biodegradable polymers. **Materials.** 2: 307–344.

Wang, T., A. Tsutsumi, H. Hasegawa and T. Mineo. 2001. Mechanism of particle coating granulation with RESS process in a fluidized bed. **Powder Technology.** 118: 229–235.

Weber, C.J. 2000. **Biobased packaging materials for the food industry.** The royal veterinary and agricultural university, Denmark.

Wei, Z.J., W.L. Liu, C.L. Xiao, D. Tian, Z.P. Fan, X.L. Sun and X.Q. Wang. 2010. Based on atom transfer radical polymerization method preparation of fluoropolymer superhydrophobic films. **Thin Solid Films.** 518: 6972–6976.

Wei, Z.J., W.L. Liu, D. Tian, C.L. Xiao and X.Q. Wang. 2010. Preparation of lotus-like superhydrophobic fluoropolymer films. **Applied Surface Science.** 256: 3972–3976.

Wikipedia, the free encyclopedia. 2011. **Starch.** Available Source: http://en.wikipedia.org/wiki/Starch, April 9, 2011.

Yeo, S.D. and E. Kiran. 2005. Formation of polymer particles with supercritical fluids: a review. **Journal of Supercritical Fluids.** 34: 287–308.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Yoon, G.H., S.B. Park, E.H. Kim, M.H. Oh and K.S. Cho. 2009. Novel hydrophobic coating process for gas diffusion layer in PEMFCs. **Journal of Electroceram.** 23: 110–115.

Zhang, S., K. Kawakami, M. Yamamoto, Y. Masaoka, M. Kataoka, S. Yamashita and S. Sakuma. n.d. Coaxial electrospray formulations for improving oral absorption of a poorly water-soluble drug. **Molecular Pharmaceutics.** *In press.* doi: org/10.1021/mp100401d.

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นางสาวอรวรีย์ ราชรักษ์
วัน เดือน ปี ที่เกิด	วันที่ 17 เมษายน 2529
สถานที่เกิด	สงขลา
ประวัติการศึกษา	ปริญญาตรี ภาควิชาเทคโนโลยีวัสดุภัณฑ์ คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	-

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์