



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เทคโนโลยีการบรรจุ)

ปริญญา

เทคโนโลยีการบรรจุ เทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุ

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การเตรียมและคุณสมบัติของพอลิ(แลคติก แอซิด) / ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ /
ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต

Preparation and Properties of Poly(lactic Acid) / Epoxidized Natural Rubber /
Organoclay Nanocomposites

นามผู้วิจัย นางสาวเรณูมาศ ทิพย์มณี

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(อาจารย์ธาริณี นามพิชญ์, D.Eng.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(อาจารย์เลอพงศ์ จารุพันธ์, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ชญารัตน์ จิฎกานจน์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การเตรียมและสมบัติของพอลิ(แลคติก แอซิด) / ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ / ออร์กาโนเคลย์
นาโนคอมโพสิต

Preparation and Properties of Poly(lactic Acid) / Epoxidized Natural Rubber / Organoclay
Nanocomposites

โดย

นางสาวเรณูมาศ ทิพย์มณี

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีการบรรจุ)

พ.ศ. 2553

เรณูมาศ ทิพย์มณี 2553: การเตรียมและสมบัติของพอลิ(แลคติก แอซิด) /
ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ / ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต ปริญญาวิทยาศาสตร
มหาบัณฑิต(เทคโนโลยี การบรรจุ) สาขาเทคโนโลยีการบรรจุ ภาควิชาเทคโนโลยีการ
บรรจุและวัสดุ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อาจารย์ธาริณี นามพิชญ์, D.Eng.
82 หน้า

พอลิ(แลคติก แอซิด) เป็นพอลิเมอร์ที่เหมาะสมกับการใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้ แต่อย่างไรก็ตามพอลิ(แลคติก แอซิด) มีลักษณะที่เปราะ ดังนั้นการเพิ่มความเหนียวแก่พอลิ(แลคติก แอซิด) จะทำให้ลดข้อจำกัดในการใช้งานได้ โดยโครงการวิทยานิพนธ์นี้ นำยางธรรมชาติอิพอกไซค์มาผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด) เพื่อปรับปรุงสมบัติความเปราะให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ด้วยวิธีการหลอมผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ โดยพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่อัตราส่วน 90/10 ให้ค่าความทนแรงดึง มอดูลัสและค่าการยืดตัว ณ จุดขาดที่สูงที่สุดที่ 18.67 เมกะปาสกาล 1232.2 เมกะปาสกาล และ 2.92 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ดังนั้นอัตราส่วนดังกล่าวจึงถูกเลือกเพื่อนำมาศึกษาเปรียบเทียบอิทธิพลของการผสมออร์กาโนเคลย์ 2 ชนิด คือ Cloisite® 25A (C25A) และ Twice functionalized organoclay (TFC) พบว่าการเติมออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดให้แนวโน้มในการปรับปรุงค่าความทนแรงดึง มอดูลัสและค่าความทนต่อแรงกระแทกให้แก่พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติอิพอกไซค์ เพราะออร์กาโนเคลย์จะทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์ผสม โดยการเติม TFC เข้าไปจะสามารถปรับปรุงคุณสมบัติค่าความทนแรงดึง มอดูลัสและค่าการยืดตัว ณ จุดขาดให้แก่พอลิเมอร์ผสมดีกว่า C25A โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณการผสมที่ 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เนื่องจากหมู่อิพอกซี่ที่กราฟบน TFC สามารถช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติอิพอกไซค์ นอกจากนี้พอลิเมอร์ออร์กาโนเคลย์นาโนคอมโพสิตได้ถูกตรวจสอบคุณสมบัติทางสัณฐานวิทยา คุณสมบัติทางความร้อน อัตราการซึมผ่านของไอน้ำและอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Ranumas Thipmanee 2010: Preparation and Properties of Poly(lactic Acid) / Epoxidized Natural Rubber / Organoclay Nanocomposites. Master of Science (Packaging Technology), Major Field: Packaging Technology, Department of Packaging Technology and Materials. Thesis Advisor: Ms. Tarinee Nampitch, D.Eng. 82 pages.

Poly(lactic acid) (PLA) is well suited for packaging application because of its biodegradability. However, PLA is brittleness. The poly(lactic acid) was blended with epoxidized natural rubber (ENR) to increase toughness of poly(lactic acid) by melt compounding in twin-screw extruder. The 90/10 composition of the PLA/ENR blend gave the highest tensile strength, modulus and elongation at break as 18.67 MPa, 1232.2 MPa and 2.92 % respectively; therefore, this composition was selected to blend with organoclay. The addition of both organoclay, Cloisite® 25A (C25A) and twice functionalized organoclay (TFC), improved the tensile strength, modulus and impact strength of the PLA/ENR blend because the organoclay acted as reinforcing agent. The addition of TFC greater improved tensile strength, modulus and elongation at break than C25A, especially at TFC content of 5 and 7 wt%. This result suggested that the epoxy group grafted onto TFC could react with functional group of both PLA and ENR, then resulting in increased the compatibility of PLA and ENR. Furthermore, the morphology, thermal properties, water vapor transmission rate and oxygen permeability of organoclay nanocomposites were investigated and compared with unfilled polymer matrix.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ ดร. ชาริณี นามพิชญ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลักที่
กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำระหว่างดำเนินการวิจัย ตลอดจนให้คำปรึกษาและพิจารณาแก้ไข
ข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ ขอกราบขอบพระคุณดร. เลอพงศ์ จารุพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยา
นิพนธ์ร่วมที่กรุณาให้คำปรึกษาและช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์

นอกจากนี้ขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุที่กรุณา
ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และคำแนะนำต่างๆ แก่ข้าพเจ้าและขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ของ
ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุทุกท่านที่ให้คำแนะนำตลอดจนคอยช่วยเหลือในการ
ปฏิบัติงานจนสามารถผ่านไปได้อย่างดี และขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และบุคคลใน
ครอบครัวที่ให้การสนับสนุนทั้งค่าใช้จ่ายระหว่างการศึกษา และกำลังใจในการศึกษาตลอดการ
เรียนและการทำวิทยานิพนธ์ด้วยดีตลอดมา รวมถึงผู้มีพระคุณท่านอื่น ๆ ที่มีได้เอ่ยนาม ณ ที่นี้ ผู้ซึ่ง
ให้ความช่วยเหลือในทุก ๆ เรื่องจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ประสบความสำเร็จ

สุดท้ายขอขอบพระคุณสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่สนับสนุนทุนวิจัยทำให้
วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

เรณูมาศ ทิพย์มณี

พฤษภาคม 2552

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(4)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(6)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	3
การตรวจเอกสาร	4
อุปกรณ์และวิธีการ	29
อุปกรณ์	29
วิธีการ	31
ผลและวิจารณ์	38
สรุปและข้อเสนอแนะสรุป	64
สรุป	64
ข้อเสนอแนะ	67
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	68
ภาคผนวก	76
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	82

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	แสดงสาร epoxidizing agent ในการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน	11
2	แสดงสมบัติทางกายภาพ (physical properties) ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ระดับอีพอกซิเดชันร้อยละ 25 และ 50 ตามลำดับ	12
3	แสดงปริมาณของพอลิ(แลคติก แอซิด) ที่ผสมกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่	35
4	แสดงระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d_{001}) ของ C25A ที่ทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 0, 1, 4, 8 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ	42
5	แสดงสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงและค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมกับยางธรรมชาติในอัตราส่วนที่ต่างกัน	43
6	แสดงอัตราส่วนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ให้ความทนต่อแรงดึงสูงสุดผสม TFC (ที่ทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบเป็นเวลา 12 ชั่วโมง) และ C25A ที่ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%)	44
7	พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสม C25A ในปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%) ตามลำดับ	47
8	แสดงสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงและค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสม C25A ในปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%) ตามลำดับ	51

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
9	แสดงสมบัติเชิงความร้อนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ เปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม C25A ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักตามลำดับ	55
10	แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ เปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม C25A ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ	60
11	แสดงอุณหภูมิการโก่งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกด ของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม C25A ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ	59
12	แสดงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำและของพอลิ(แลคติก แอซิด) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์แกนอเคลย์นาโนคอมโพสิต	61
13	การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนพอลิ(แลคติก แอซิด) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม C25A	62

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างทางเคมีของพอลิ(แลคติก แอซิด)	5
2	กระบวนการสังเคราะห์พอลิ(แลคติก แอซิด)	6
3	โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติอีพอกไซค์	11
4	(ก) แสดงหน่วยเตตระฮีดรัลและ (ข) แผ่นซิลิกาเตตระฮีดรัล	16
5	(ก) แสดงหน่วยอะลูมินาออกตาฮีดรัลและ (ข) แผ่นอะลูมินาออกตาฮีดรัล	17
6	โครงสร้างทางเคมีของมอนท์มอริลโลไนต์	19
7	โครงสร้างทางเคมีของแอม โมเนียม ไอออน	20
8	แสดงแอมโมเนียมไอออนสายโซ่สั้น (b) แสดงแอมโมเนียมไอออนสายโซ่ยาวปานกลาง และ (c) แสดงแอมโมเนียมไอออนสายโซ่ยาว	21
9	แสดงลักษณะของนาโนคอมแบบแทรกสอด (intercalation) และแบบแตกกระเจิง (exfoliation)	23
10	(ก) แสดงการผสมไม่เข้ากันของพอลิเมอร์และแร่ดินเหนียว (ข) ลักษณะของนาโนคอมโพสิทแบบแทรกสอด และ (ค) แบบแตกกระเจิง	24
11	แสดงโครงสร้างทางเคมีของ Cloisite® 25A (C25A)	28
12	แสดงการติดตั้งอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาของ C25A กับสารคู่ควบไซเลน	32
13	แสดงคุณสมบัติของส่วนต่างๆที่ใช้ในการขึ้นรูปพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์โดยกระบวนการอัดรีดแบบสกรูคู่	33
14	แสดงสเปกตรัม FTIR ของ C25A ที่ทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนที่ pH 4 ในเวลาทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน (ก) 0 (ข) 1 (ค) 4 (ง) 8 และ (จ) 12 ชั่วโมง ตามลำดับ	38
15	ศึกษาผลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ Cloisite® 25A ที่ทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนที่ pH 4 ในเวลาทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน (ก) 0 (ข) 1 (ค) 4 (ง) 8 และ (จ) 12 ชั่วโมงตามลำดับ	39
16	แสดงไซเลน โมเลกุลที่เกิดบริเวณขอบนอกของ Cloisite 25A	40

สารบัญภาพ (ต่อ)

(5)

ภาพที่		หน้า
17	ลักษณะทางกายภาพของเม็ดพอลิ(แลคติก แอซิด) และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์	41
18	แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติอิพอกไซค์	45
19	สัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของออร์กาโนเคลย์ (บน) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC (กลาง) และ พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม C25A (ล่าง) ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 wt% ตามลำดับ	48
20	แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม C25A (ก และ ข) ที่ 7 wt% และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC ที่ 7 wt% โดยภาพทางซ้ายกำลังขยายต่ำ (สเกล 0.5 ไมโครเมตร) และภาพทางขวากำลังขยาย (สเกล 100 ไมโครเมตร)	48
21	แสดงเทอร์โมแกรมของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ (P/E10) เปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC (ภาพบ และ C25A (ภาพล่าง) ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ	54
22	แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ เปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสมออร์กาโนเคลย์ที่ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ	57
23	แสดงผลทัศนัณฑ์จากรองแก้ว (ก) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ (ข) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC และ (ค) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม C25A จากเครื่องขึ้นรูปแบบแม่พิมพ์ฉีด	63
ภาพผนวกที่		
1	แสดงขนาดของชิ้นงานรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D638-03	78
2	แสดงลักษณะรอยบากตามมาตรฐาน ASTM D256	79

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

C25A	=	Cloisite®25A
d	=	ระยะห่างระหว่างระนาบเลี้ยวเบนของผลึก
ENR	=	ยางธรรมชาติอีพอกไซค์
PLA	=	พอลิ(แลคติก แอซิด)
OTR	=	อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน
TFC	=	Twice functionalized organoclay
T_g	=	อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว
T_m	=	อุณหภูมิหลอมเหลว
T_c	=	อุณหภูมิเกิดผลึก
T_5	=	อุณหภูมิที่ทำให้วัสดุเหลือน้ำหนักอยู่ 5 เปอร์เซ็นต์
T_{95}	=	อุณหภูมิที่ทำให้วัสดุเหลือน้ำหนักอยู่ 95 เปอร์เซ็นต์
WVTR	=	อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ
X_c	=	เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึก
ΔH_m	=	พลังงานที่ใช้หลอมเหลว
ΔH_m^*	=	พลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลวตัวอย่างบริสุทธิ์
ϕ	=	เศษส่วนน้ำหนัก
λ	=	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ในการทำการทดสอบ
θ	=	มุมระหว่างลำแสงเอ็กซ์เรย์ ตกกระทบ และระนาบเลี้ยวเบน

การเตรียมและสมบัติของพอลิ(แลคติก แอซิด) / ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ /
ออร์กาโนคลย์ นาโนคอมโพสิต

Preparation and Properties of Poly(lactic Acid) / Epoxidized Natural Rubber /
Organoclay Nanocomposites

คำนำ

พลาสติกในปัจจุบันผลิตหรือกำเนิดมาจากแหล่งวัตถุดิบที่ไม่สามารถหาทดแทนได้ ได้แก่ แหล่งวัตถุดิบปิโตรเลียม ซึ่งถูกใช้เป็นที่ตั้งให้พลังงานและแหล่งวัตถุดิบในกระบวนการผลิต โดยเป็นแหล่งวัตถุดิบที่ใช้แล้วหมดไป นอกจากนี้กระบวนการผลิตและผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้ยังก่อให้เกิดผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นพลาสติกชีวภาพ (Bioplastic) ที่ได้จากแหล่งวัตถุดิบที่สามารถปลูกทดแทนใหม่ได้ จึงเป็นทางเลือกใหม่ที่จะนำไปใช้แทนวัสดุปิโตรเลียมเพื่อลดปัญหาเรื่องการขาดแคลนด้านวัตถุดิบและเรื่องผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อม

พอลิ(แลคติก แอซิด) (Poly(lactic acid), PLA) จัดเป็นพลาสติกชีวภาพที่อยู่ในกลุ่มอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ (aliphatic polyester) ซึ่งผลิตได้จากการสังเคราะห์ทางเคมีของมอนอเมอร์จากแหล่งวัตถุดิบทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง หรืออ้อย ซึ่งพอลิ(แลคติก แอซิด) นั้นนิยมนำใช้งานทางด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น ถ้วย จาน ขวดบรรจุน้ำดื่ม เป็นต้น เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลใกล้เคียงกับพลาสติกผลิตจากวัตถุดิบปิโตรเลียมบางชนิด เช่น พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET) พอลิโพรพิลีน (PP) เป็นต้น และสามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการเดียวกันกับพลาสติกจากวัตถุดิบปิโตรเลียม เช่น การอัดรีด (extrusion) แม่พิมพ์แบบฉีด (injection molding) และกระบวนการอัด (compression) เป็นต้น แต่พอลิ(แลคติก แอซิด) มีข้อจำกัดในเรื่องของสมบัติความเปราะ (brittle) หรือมีค่าความทนต่อแรงกระแทก (Impact Strength) ที่ต่ำ ดังนั้นการนำพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความยืดหยุ่นมาผสม เช่น ยางธรรมชาติ (Jim *et al.*, 2000) หรือยางธรรมชาติอีพอกไซด์ เพื่อมาปรับปรุงสมบัติของพอลิ(แลคติก แอซิด) ให้มีความเหนียว (toughness) หรือความยืดหยุ่นที่ดีขึ้น

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber, ENR) เป็นยางธรรมชาติดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลทำให้เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์บริเวณพันธะคู่ และสามารถทนความร้อนได้สูง

และเมื่อผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ขยายธรรมชาติอิพอกไซค์จะไปทำให้กลไกทางด้านพลังงานของพอลิ(แลคติก แอซิด) ลดลง โดยจะไปหน่วงการเกิดการแตกร้าวซึ่งจะเป็นผลให้สามารถปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ แต่อย่างไรก็ตามการผสมพอลิ(แลคติก แอซิด) กับขยายธรรมชาติอิพอกไซค์อาจเกิดปัญหาเรื่องความไม่เข้ากัน (immiscible) เนื่องจากพอลิเมอร์ ทั้งสองชนิดมีลักษณะและโครงสร้างที่แตกต่างกัน แนวทางในการเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดดังกล่าว อาจทำได้โดยการเติมองค์ประกอบที่สามหรือตัวผสม (compatibilizer) เข้าไป (Zhu *et al.*, 2008) ซึ่งวิธีการที่ไม่ยุ่งยากและ ซับซ้อนนัก

ในปัจจุบันนี้แร่ดินเหนียวถูกนำมาใช้เพื่อเป็นตัวผสมให้กับพอลิเมอร์ผสมและปรับปรุงสมบัติเชิงกล เชิงความร้อน (Gregoriou *et al.*, 2005) และด้านการนำไฟฟ้า (conducting properties) ป้องกันการกัดกร่อนให้กับพอลิเมอร์ผสมได้ เพราะแร่ดินเหนียวมีลักษณะเป็นชั้นประกอบด้วยแร่ซิลิเกตเรียงซ้อนกัน และเมื่อชั้นของซิลิเกตขยายห่างออกจากกัน ทำให้พอลิเมอร์สามารถแทรกสอดเข้าไปในระหว่างชั้นของซิลิเกตได้ เป็นผลให้สามารถปรับปรุงสมบัติต่างๆ ได้ ซึ่งวิธีการดังกล่าวนี้ถูกเรียกว่าพอลิเมอร์-เลเยอร์ซิลิเกตนาโนคอมโพสิต (polymer-layered silicate nanocomposites, PLS) เพราะมีอนุภาคขนาดนาโนเมตรผสมทั่วไปในเนื้อพอลิเมอร์

โดยในงานวิจัยนี้ได้ผลิตเม็ดพลาสติกจากพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมกับขยายธรรมชาติอิพอกไซค์ด้วยกระบวนการอัดรีด เพื่อหาอัตราส่วนของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่ให้ค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) และค่าความทนต่อแรงกระแทกที่เหมาะสม จากนั้นจะนำอัตราส่วนดังกล่าวมาผสมกับและออร์กาโนคลย์ (organoclay) (แร่ดินเหนียวที่ทำการดัดแปรพื้นผิวให้มีความชอบสารอินทรีย์) ซึ่งเป็นตัวผสมให้กับพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด โดยเลือกใช้ออร์กาโนคลย์สองชนิด คือออร์กาโนคลย์ชนิด Cloisite® 25A (C25A) และ TFC (C25A ที่ถูกเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยสารคู่ควบไซเลน) โดยพบว่าออร์กาโนคลย์ดังกล่าวสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างหมู่ฟังก์ชันของออร์กาโนคลย์กับพอลิ(แลคติก แอซิด) โดยสามารถทำปฏิกิริยาได้ทั้งพอลิ(แลคติก แอซิด) และขยายธรรมชาติอิพอกไซค์

วัตถุประสงค์

1. เพื่อผลิตเม็ดวัสดุผสมพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิตที่พร้อมขึ้นรูป
2. เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสมของพอลิ(แลคติก แอซิด) กับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่สามารถปรับปรุงสมบัติความเปราะของพอลิ(แลคติก แอซิด) และให้ค่าสมบัติการทนแรงดึงสูงที่สุด
3. เพื่อศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมของออร์กาโนเคลย์ในการผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด) และกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์
4. เพื่อนำสัดส่วนที่เหมาะสมของออร์กาโนเคลย์จากข้อ 3 เพื่อนำมาทำการทดสอบสมบัติเชิงกล เชิงความร้อน สัมฐานวิทยา และค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (oxygen transmission rate, OTR) และอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor transmission rate, WVTR)
5. ศึกษาความเป็นไปได้ในการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบแม่พิมพ์ฉีดของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต

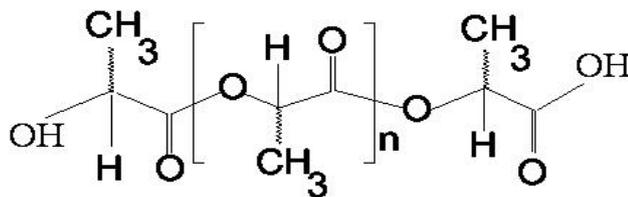
การตรวจเอกสาร

พอลิเมอร์ผสม (polymer blend) เป็นวิธีการหนึ่งที่มีนิยมนำมาใช้ในการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ โดยการนำพอลิเมอร์ 2 ชนิด ที่อยู่ในสถานะที่เป็นของไหล ได้แก่ เป็นสารละลาย (solution) หรือสารหลอมเหลว (molten) ผสมให้รวมเป็นเนื้อเดียวกันได้เป็นพอลิเมอร์ผสม (polymer blend) ที่ให้สมบัติที่ดีของพอลิเมอร์แต่ละชนิดรวมกัน ดังนั้นพอลิเมอร์ผสมสามารถช่วยลดขีดจำกัดในการใช้งานของพอลิเมอร์ได้

พอลิ(แลคติก แอซิด) (poly(lactic acid)) หรือ (PLA) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ และสามารถนำไปขึ้นรูปและนำไปใช้งานได้หลายประเภท เช่น ใช้ในด้านการแพทย์ ด้านการเกษตร ด้านบรรจุภัณฑ์ซึ่งสามารถทดแทนพลาสติกจากปิโตรเลียมได้ ถึงแม้ว่าพอลิ(แลคติก แอซิด) จะมีการใช้งานที่หลากหลายก็ตาม แต่ก็ยังมีข้อด้อยที่ทำให้เกิดขีดจำกัดในการใช้งานเช่นกัน คือสมบัติที่เปราะ (brittle) หรือมีค่าความทนต่อแรงกระแทก (Impact Strength) ต่ำ ดังนั้นการผสมพอลิเมอร์ที่ต่างชนิดกันจะสามารถปรับปรุงสมบัติของพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ โดยพอลิเมอร์ที่ถูกเลือกนำมาผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด) นั้น จะต้องไปหน่วงการแตกร้าวให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ซึ่งยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่มีความเป็นขี้ผึ้งสูงกว่ายางธรรมชาติสามารถหน่วงการแตกร้าวหรือช่วยลดความเปราะให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ และการใช้ออร์แกนอเคลย์มาผสมร่วมด้วยนั้นจะช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความเข้ากันได้ของพอลิ(แลคติก แอซิด) กับยางธรรมชาติอีพอกไซค์ และยังช่วยปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวอีกด้วย เช่น โมดูลัส (modulus) ความแข็งแรง (strength) ความแข็ง (stiffness) การป้องกันการซึมผ่านของก๊าซ (gas barrier) ได้สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ธรรมดา เป็นต้น

พอลิ(แลคติก แอซิด)

พอลิ(แลคติก แอซิด) (poly(lactic acid)) หรือ (PLA) จัดเป็นอะลิฟาติก พอลิเอสเตอร์ โดยโครงสร้างทางเคมีของพอลิ(แลคติก แอซิด) แสดงดังภาพที่ 1 โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถเตรียมได้จากแหล่งวัตถุดิบที่สามารถปลูกทดแทนใหม่ได้ (renewable resource) ซึ่งได้แก่พืชที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด และมันสำปะหลัง เป็นต้น ทำโดยการย่อยแป้งให้ได้เป็นน้ำตาลและนำไปหมัก (fermentation) ด้วยจุลินทรีย์เกิดเป็นกรดแลคติก (lactic Acid)



ภาพที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิ(แลคติก แอซิด)

ที่มา: Yew (2005)

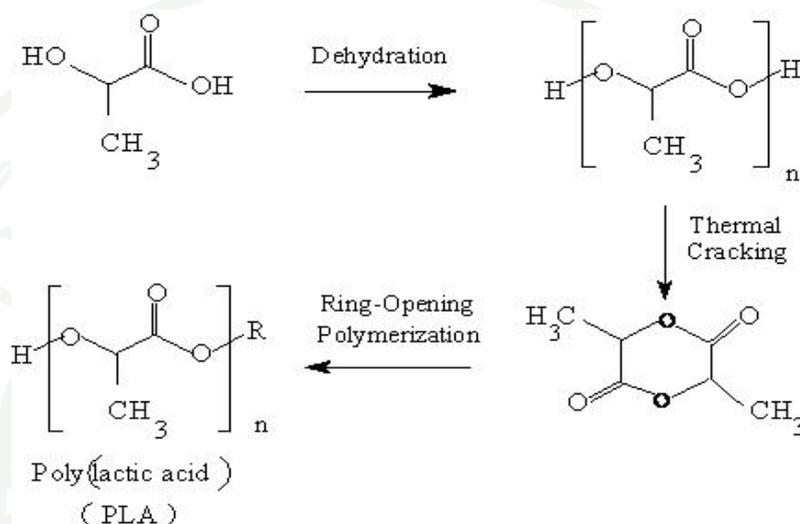
1. ความเป็นมาของพอลิ(แลคติก แอซิด)

พอลิ(แลคติก แอซิด) ถูกคิดค้นขึ้นครั้งแรกโดยนักวิจัยของบริษัท Dupont ประเทศสหรัฐอเมริกาในปี 1932 โดยการให้ความร้อนแก่กรดแลคติกภายใต้สุญญากาศ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิ(แลคติก แอซิด) น้าหนักโมเลกุลต่ำ การนำไปใช้งานมุ่งเน้นไปทางด้านการแพทย์และเภสัชกรรม ต่อมาบริษัท Shimadzu และ Mitsui Tuatsu ของประเทศญี่ปุ่นได้พัฒนาพอลิ(แลคติก แอซิด) ให้เหมาะกับการใช้งานทางด้านพลาสติก (Lunt and Shafer, n.d.) โดยบริษัท Cargill, Inc ของประเทศสหรัฐอเมริกาได้มีการผลิตพอลิ(แลคติก แอซิด) เป็นโรงงานต้นแบบ ในปี 1992 หลังจากนั้นได้มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่องและบริษัท Cargill, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกาได้ ร่วมลงทุนกับบริษัท Dow Chemical Company, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา แล้วสร้างบริษัท Cargill Dow LLC ขึ้นมาเพื่อทำการพัฒนาเทคโนโลยีและผลิตภัณฑ์ PLA เพื่อการค้าอย่างเต็มรูปแบบและ ในปี 2001 ได้ส่งผลิตภัณฑ์ที่มีชื่อทางการค้าว่า NatureWorks® ออกมาสู่ตลาดบริษัท ในปี 2005 บริษัท Dow Chemical Company, Inc. ได้ถอนตัวออก จึงมีการเปลี่ยนชื่อเป็นบริษัท NatureWorks®

2. การสังเคราะห์พอลิ(แลคติก แอซิด)

การสังเคราะห์พอลิ(แลคติก แอซิด) สามารถทำได้โดยนำกรดแลคติก ซึ่งเป็นมอนอเมอร์มาผ่านกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยสามารถทำได้ 2 วิธี คือ (1) กระบวนการควบแน่นโดยตรง (direct condensation) โดยนำมอนอเมอร์ของกรดแลคติกมาต่อให้เป็นสายยาวเกิดเป็นพอลิ(แลคติก แอซิด) แต่จะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนัก โมเลกุลต่ำ (2) กระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิด

วง (Ring-opening polymerization) (ภาพที่ 2) ได้จากการนำแลคไทด์ (โครงสร้างแบบวงแหวนได้ จาก ปฏิกิริยาการรวมตัวของกรดแลคติก 2 โมเลกุล) มาทำให้เกิดปฏิกิริยาแบบเปิดวงเชื่อมต่อกัน เป็นโซ่ยาวพอลิแลคไทด์ โดยใช้สารประกอบดีบุกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้พอลิ(แลคติก แอซิด) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง



ภาพที่ 2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิ(แลคติก แอซิด)

3. สมบัติและการขึ้นรูปของพอลิ(แลคติก แอซิด)

พอลิ(แลคติก แอซิด) สามารถย่อยสลายได้ มีลักษณะใส กักกันกลิ่นและรสชาติได้ดี (Holm *et al.*, 2005) ในขณะที่ก้าชออกซิเจน ก้าซคาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำสามารถแพร่ผ่านได้ดีมีความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) ต่ำ (Rhim *et al.*, 2009) ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับพอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinylchloride) ที่ไม่มีการเติมสารตัวเติม (filler) โดยมีความแข็งและความยืดหยุ่นใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลท (polyethylene terephthalate) นอกจากนี้ พอลิ(แลคติก แอซิด) ยังสามารถนำไปดัดแปรให้มีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีน (polyethylene) หรือพอลิโพรพิลีน (polypropylene) โดยสมบัติทั่วไปของพอลิ(แลคติก แอซิด) จะเกี่ยวข้องกับลักษณะโครงสร้างของกรดแลคติก เนื่องจากกรดแลคติกนั้นมีลักษณะเป็นไครัลโมเลกุล (Chiral molecule) (โมเลกุลที่มีการจัดเรียงอะตอมต่างๆรอบคาร์บอนต่างกัน) ทำให้คุณสมบัติต่างๆ เกี่ยวข้องกับอัตราส่วนของแอล-แลคไทด์ (L-lactides) มอนอเมอร์และ ดี-แอลแลคไทด์ (D,L-lactides) มอนอเมอร์ โดยพอลิ(แลคติก แอซิด) ที่ใช้กันในเชิงการค้าคือ โคพอลิเมอร์ (copolymer) ของพอลิแอล(แลคติก แอซิด)

(Poly(L-lactic acid), PLLA) และพอลิดี-แอล(แลคติก แอซิด) (D,L- (polylactic acid), PDLLA) ซึ่งถ้าพอลิ(แลคติก แอซิด) ประกอบด้วยแอลแลคไทด์มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์มีแนวโน้มของความเป็นผลึกสูง แต่ถ้าเปอร์เซ็นต์แอลแลคไทด์ลดลงมีผลให้ความเป็นผลึกของอนุกรมของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) ลดลงตามไปด้วย (Urayama *et al.*, 2003) ดังนั้นพอลิ(แลคติก แอซิด) ที่มีแอลแลคไทด์สูงจึงมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า นอกจากนั้นแอล-แลคไทด์ และดี-แลคไทด์ยังส่งผลต่ออุณหภูมิในการขึ้นรูปอีกด้วย เช่น ถ้าต้องการขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ฉีด (injection molding) พอลิ(แลคติก แอซิด) ควรประกอบด้วยดี-แลคไทด์น้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ เพราะต้องทนความร้อนได้สูง ดังนั้นถ้ามีเปอร์เซ็นต์แอล-แลคไทด์สูงจึงมีความเป็นผลึกที่สูงด้วยจึงทำให้ทนความร้อนได้ดีกว่าเปอร์เซ็นต์ แอล-แลคไทด์ต่ำ ในทางตรงกันข้ามพอลิ (แลคติก แอซิด) ที่มีดี-แลคไทด์ 4-8 เปอร์เซ็นต์ เหมาะกับการขึ้นรูปด้วยวิธีเทอร์โมฟอร์ม (thermoforming) การอัดรีด (extrusion) และกระบวนการเป่า (blow molding) เนื่องจากทำให้ขึ้นรูปได้ง่ายเพราะมีความเป็นผลึกต่ำ (Drumright *et al.*, 2000) และก่อนที่จะนำพอลิ (แลคติก แอซิด) มาขึ้นรูปจะต้องทำการอบแห้งเพื่อไล่ความชื้นในพอลิ(แลคติก แอซิด) เสียก่อน เนื่องจากความชื้นจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่เรียกว่าไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ซึ่งจะมีผลต่อ สมบัติเชิงกล โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมในการอบแห้งอยู่ที่ 80–100 องศาเซลเซียส (เกรดทางการค้า) โดยเวลาที่ใช้ในการอบจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ คือถ้าใช้อุณหภูมิในการอบสูงระยะเวลาของการอบก็จะลดลงด้วย ในทางตรงกันข้ามถ้าใช้พอลิ(แลคติก แอซิด) ที่มีโครงสร้างของอสัณฐาน (amorphous) มากกว่าก็จะต้องอบที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (~60 องศาเซลเซียส) เพื่อป้องกันการเกิดเหนียวติดกันและป้องกันการเกิดเสื่อมสลายจากอุณหภูมิสูง นอกจากนี้พอลิ(แลคติก แอซิด) ยังสามารถนำมาขึ้นรูปด้วยวิธีการเช่นเดียวกับพลาสติกจากปิโตรเคมีได้อีกด้วยเช่น กระบวนการขึ้นรูปฉีด และฟิล์มแบบหล่อ (cast films and sheets) การทำฟิล์มโดยการเป่าและรีด (extrusion blown film) การขึ้นรูปเป็นเส้นใย (Fiber spinning) อิเล็กโตรสปินนิงของเส้นใย (electrospinning of ultrafine fibers) เป็นต้น (Lim *et al.*, 2008)

4. การปรับปรุงสมบัติพอลิ(แลคติก แอซิด)

จากสมบัติต่างๆข้างต้นทำให้พอลิ(แลคติก แอซิด) สามารถดัดแปลงนำมาใช้งานได้หลากหลายด้าน เช่น การแพทย์ การเกษตร บรรจุภัณฑ์ เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามการใช้ประโยชน์ของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยังคงค่อนข้างจำกัด ทั้งนี้เนื่องจากพอลิ(แลคติก แอซิด) มีลักษณะที่เปราะหรือมีค่าความทนต่อแรงกระแทกต่ำ ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติดังกล่าวจะทำให้ลดข้อจำกัดในการใช้งานของพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ (Oyama, 2009) โดยแนวทางในการปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรง

กระแทกรวมไปถึง สมบัติทางกายภาพ (physical properties) และสมบัติเชิงกลสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การนำพอลิ(แลคติก แอซิด) มาผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น การนำพอลิ(แลคติก แอซิด) มาคอมพาวนด์กับวัสดุคอมโพสิต และพอลิ(แลคติก แอซิด) นาโนคอมโพสิต เป็นต้น โดยโครงการงานวิทยานิพนธ์นี้ได้เลือกวิธีการในการทำพอลิเมอร์ผสมเพื่อมาปรับปรุงค่าความทนต่อแรงกระแทกให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) เพราะเป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อนและทำให้ได้สมบัติที่ดีของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่นำมาผสมกัน

พอลิเมอร์ที่นิยมนำมาผสมเพื่อปรับปรุงสมบัติของพอลิ(แลคติก แอซิด) มีอยู่หลากหลาย เช่น อีลาสโตเมอร์ (elastomers) (Randall *et al.*, 2002) เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (thermo-plastic starch) ไตรอะเซทิน (Triacetin) และ ไตรบิวทิลซิเตรต (tributyl citrate) (Nadia and Bengt, 2002) พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอท (poly(hydroxyalkanoates), PHA) และ พอลิเอทิลีนไกลคอล (poly(ethylene glycol), PEG) เป็นต้น

จากการตรวจเอกสารพบว่าได้มีนักวิจัยศึกษาการปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกของพอลิ(แลคติก แอซิด) ด้วยวิธีการพอลิเมอร์ผสมโดยผสมกับพอลิเมอร์ต่างๆ ดังนี้

Sheth *et al.* (1997) ได้ทำการศึกษาถึงการผสมพอลิ(แลคติก แอซิด) เข้ากับพอลิเอทิลีนไกลคอล โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder) ที่อุณหภูมิ 120-180 องศาเซลเซียส พบว่าพอลิเอทิลีนไกลคอลสามารถ เข้ากันได้กับ พอลิ(แลคติก แอซิด) แต่จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของพอลิเอทิลีนไกลคอล ซึ่งถ้าทำการผสมพอลิเอทิลีนไกลคอล ในปริมาณที่ต่ำกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ พบว่าระยะยืดออกจะมีค่าสูงขึ้นมอดูลัสมีค่าลดลงแต่ถ้าพอลิเอทิลีนไกลคอลมากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ จะทำให้เกิดเป็นผลึกขึ้นในพอลิเมอร์ผสมจึงเป็นเหตุให้มอดูลัส เพิ่มขึ้นแต่ระยะยืดออกจะลดลง ซึ่งพอลิเอทิลีนไกลคอลนั้นจะมีประสิทธิภาพ ในการเพิ่มค่าความทนต่อแรงกระแทกให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด)

McCarthy *et al.* (1999) ได้อธิบายถึงการผสมเทอร์โมพลาสติกยูรีเทนอีลาสโตเมอร์กับ พอลิ(แลคติก แอซิด) ซึ่งพบว่าจะมีค่าความทนต่อการกระแทกที่เพิ่มขึ้นและคุณสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงที่ดีขึ้นด้วย เมื่อทำการผสมเทอร์โมพลาสติกยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ในปริมาณ 5-10 เปอร์เซ็นต์

Jin *et al.* (2000) ทำการผสมพอลิ(แอล-แลคไทด์) กับน้ำยางธรรมชาติ (poly(*cis*-1,4-isoprene) แต่เนื่องจากเกิดความไม่เข้ากัน จึงต้องนำน้ำยางธรรมชาติมาทำการกราฟต์ (graft) กับไวนิลอะซิเตต โมโนเมอร์ (vinyl acetate monomer) จะได้เป็นยางธรรมชาติกราฟกับไวนิลอะซิเตต โมโนเมอร์ เมื่อทำการผสมกับพอลิ(แอล-แลคไทด์) พบว่าระยะยืดออก ความเหนียวและค่าความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น

Noda *et al.* (2004) ได้ทำการศึกษาถึงการผสมพอลิ(แลคติก แอซิด) กับเมทิลเมทาคริเลต กราฟต์กับพอลิบิวตาไดอินและอะไครเลต พบว่าสามารถเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ พบว่ามีค่าความทนต่อแรงกระแทกอยู่ที่ 5-15 ฟุต-ปอนด์/นิ้ว

Semba *et al.* (2005) ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติความเปราะของพอลิ(แลคติก แอซิด) โดยการผสมกับพอลิคาโพรแลคโตน พบว่าความทนแรงดึงและความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้นที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด) เดิม แต่เนื่องจากค่าความแข็งแรงสูงสุดของวัสดุ (ultimate tensile strain) มีค่าต่ำ ดังนั้นจึงได้ทำการผสมไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide, DCP) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์สำหรับพอลิเอสเทอร์และเป็นสารเชื่อมขวาง (cross-linking agent) สำหรับพอลิโอฟีนร่วมด้วยซึ่งผลที่ได้ พบว่าค่าความแข็งแรงสูงสุดของ วัสดุมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณของ DCP ต่ำและพบว่าค่าความทนต่อการกระแทก (Impact strength) นั้นเพิ่มขึ้นจากเดิมเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด)

NatureWorksTM internal data. (2007) ได้ทำการศึกษาการผสมพอลิ(แลคติก แอซิด)กับยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่มีระดับอีพอกซิเดชันร้อยละ 25 (ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ 25) และร้อยละ 50 (ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ 50) พบว่าการผสมยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่มีระดับอีพอกซิเดชันร้อยละ 25 ในปริมาณ 20 เปอร์เซ็นต์กับพอลิ(แลคติก แอซิด) สามารถเพิ่มความเหนียวจาก 0.2 เป็น 1.0 ฟุตปอนด์ต่อนิ้วและ พบว่าถ้าใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่มีระดับอีพอกซิเดชันร้อยละ 50 สามารถเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) มากกว่ายางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่ระดับอีพอกซิเดชันร้อยละ 25 แต่ถ้า ผสมยางธรรมชาติอีพอกไซค์ในปริมาณมากก็จะไปลดมอดูลัสของพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้

Oyama. (2009) ทำการศึกษาถึงการปรับปรุงความเปราะและสมบัติเชิงกลให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ด้วยการนำมาผสมกับ poly(ethylene-glycidyl methacrylate) (EGMA) ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ พบว่า EGMA สามารถเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ และพบว่าค่า

เปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาดของพอลิ(แลคติก แอซิด) เดิมมีค่าเพียง 5-11 % แต่เมื่อผสมกับ EGMA ค่าเปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาดจะเพิ่มสูงขึ้นมากกว่า 200 % และค่าความทนต่อแรงดึงก็เพิ่มขึ้นสูงกว่าพอลิ(แลคติก แอซิด) ด้วยเช่นกัน

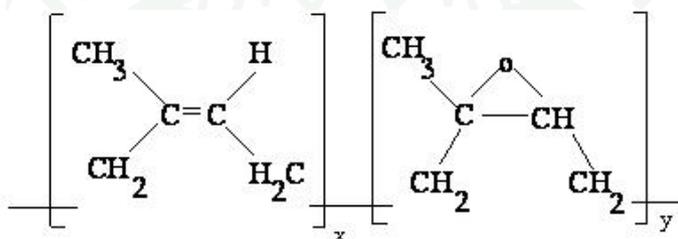
จะเห็นได้ว่าการผสมพอลิเมอร์ชนิดอื่นเข้ากับพอลิ(แลคติก แอซิด) สามารถปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกได้ และยังสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลอื่นๆ ได้อีกด้วย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมาผสมเข้าด้วยกัน

จากการตรวจเอกสารข้างต้นจะเห็นได้ว่าวิธีการของพอลิเมอร์ผสมสามารถปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ และยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจศึกษาเพื่อนำมาผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นอิลาสโตเมอร์ จึงสามารถไปลดกลไกทางด้านพลังงานทำให้เกิดการหน่วงการแตกร้าวได้ (Parulekar and Mohanty, 2006) และยางธรรมชาติยังเป็นวัสดุจากธรรมชาติและประเทศไทยสามารถผลิตและส่งออกได้เป็นอันดับหนึ่งของโลก โดยในปี 2550 ไทยสามารถผลิตยางธรรมชาติได้ถึง 3.123 ล้านตัน แต่มีปริมาณการใช้งานในประเทศเพียง 11 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น จึงมีความเป็นไปได้ในการพัฒนาประเทศไทยให้ป็นศูนย์กลางการผลิตและส่งออกผลิตภัณฑ์แปรรูปจากยางธรรมชาติ (สำนักงานกองทุนสงเคราะห์การทำสวนยาง, 2551) ดังนั้นการนำมาผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ไม่เพียงแต่จะช่วยปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ แต่ยังสามารถสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับยางธรรมชาติและป็นแนวทางในการผลิตเม็ดพลาสติกเพื่อให้เกิดการแปรรูปต่อไปได้ แต่เนื่องมาจากว่ายางธรรมชาติมีอนุภาคขนาดใหญ่ (7.28-12.00 μm) (Tanrattanakul *et al.*, 2008) ไม่มีขั้ว จึงทำให้เกิดการเชื่อมติดกันระหว่างผิวสัมผัสต่าเป็นผลให้เกิดความไม่เข้ากันเมื่อผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ดังนั้นจึงต้องทำการดัดแปรยางธรรมชาติให้มีอนุภาคที่มีขนาดเล็กและมีความเป็นขั้วสูง ซึ่งยางธรรมชาติอโฟกไซค์ (ยางธรรมชาติดัดแปร) มีความเป็นขั้วสูงและมีอนุภาคขนาดเล็ก (1.13-1.70 μm) กว่ายางธรรมชาติ ป็นผลให้ยางธรรมชาติอโฟกไซค์มีการเชื่อมติดกันระหว่างผิวสัมผัสสูง จึงสามารถผสมเข้ากับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ (NatureWorks TM internal data, 2007)

ดังนั้นในโครงการวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จึงเลือกศึกษาการผสมพอลิ(แลคติก แอซิด) กับยางธรรมชาติอโฟกไซค์ เพื่อปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงดึงให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด)

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidised natural rubber, ENR) เป็นยางที่นำยางธรรมชาติมาปรับโครงสร้างโดยใช้สารเคมีจำพวกกรดเปอร์ออกซี (peroxy acid) หรือ epoxidizing agent (ตาราง ที่ 1) เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์ซึ่งบริเวณพันธะคู่ (ภาพที่ 3) โดยผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) โดยมีระดับของการเกิดอีพอกซิเดชันตั้งแต่ร้อยละ 10-50



ภาพที่ 3 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

ตารางที่ 1 แสดงสาร epoxidizing agent ในการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน

Epoxidizing agent	Reaction
Perbenzoic acid	Solution
Monoperphthalic acid	Solution
m-Chloroperbenzoic acid	Solution
Peracetic acid	Solution latex
Hydrogen peroxide + acetic acid	Solution
Hydrogen peroxide and acetic acid + toluene- <i>p</i> - sulfonic acid	Solution
Hydrogen peroxide + formic acid	Solution

ที่มา: Roy (2003)

การนำยางธรรมชาติมาปรับโครงสร้างให้เป็นยางธรรมชาติอีพอกไซค์เกิดขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1922 โดย Pummer และ Burkhard โดยการทำให้เกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันบริเวณพันธะคู่และเกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซค์ (Roy *et al.*, 2003) โดยซึ่งยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่ได้จะมีความเป็นขั้วสูงกว่ายางธรรมชาติทั่วไปซึ่งหมู่เอออกซิเรน (oxirane groups) ในยางธรรมชาติอีพอกไซค์จะเป็นสิ่งที่ก่อให้เกิดความเป็นขั้ว (polarity) จึงทำให้ยางธรรมชาติอีพอกไซค์นั้นมีประโยชน์หลากหลายสำหรับยาง-ยาง หรือ ยาง-พอลิเมอร์ผสม ซึ่งยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่นิยมใช้กันในปัจจุบันนั้นจะมีระดับอีพอกซิเดชันอยู่ที่ร้อยละ 25 และ 50 โดยเรียกแทนว่า ENR25 และ ENR50 ตามลำดับ ซึ่ง ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ทั้งสองชนิดมีสมบัติที่ต่างกันแสดงดังตารางที่ 2 โดยยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่มีระดับอีพอกซิเดชันร้อยละ 50 จะมีความเป็นขั้วสูงเทียบเท่ากับยางไนไตรล์ที่มีปริมาณอะคริโลไนไตรล์ปานกลาง (Ishiaku *et al.*, 1997) และมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า และทนต่อความร้อน และน้ำมัน ได้ดีกว่ายางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่มีระดับอีพอกซิเดชันร้อยละ 25

ตารางที่ 2 แสดงสมบัติทางกายภาพ (physical properties) ของยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่ระดับอีพอกซิเดชันร้อยละ 25 และ 50 ตามลำดับ

Property	ENR25	ENR50
Modulus 100% (MPa)	0.69	0.74
Modulus 300% (MPa)	1.5	1.56
Tensile strength (MPa)	24.3	28.3
Elongation at break (%)	770	770
Hardness	34	36
Akron abrasion (mm ³ /500 rev)	160	20

ที่มา: คัดแปลงจาก Roy (2003)

ในการใช้งานยางธรรมชาติอีพอกไซค์ เนื่องจากมีสมบัติที่ทนต่อน้ำมันจึงนำมาใช้งานได้หลากหลายด้าน เช่น ซีล (seals) ตัวเชื่อม (connectors) และท่อลำเลียงก๊าซหุงต้มที่ใช้ในครัวเรือน นอกจากนี้ถ้านำมาผสมกับยางธรรมชาติหรือยางสไตรีนบิวตาไดอีน หรือยาง SBR (styrene butadiene rubber) จะทำให้เพิ่มคุณสมบัติในการป้องกันการซึมผ่านจึงนิยมนำมาทำยางรถยนต์และยางในรถยนต์

ซึ่งพบว่ายางธรรมชาติอิพอกไซค์ซึ่งมีสมบัติที่มีขี้และมือนุภาคที่เล็กกว่ายางธรรมชาติ จึงสามารถผสมเข้ากับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ดีกว่ายางธรรมชาติและสามารถปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกได้ดีกว่ายางธรรมชาติอีกด้วย นอกจากนี้จะปรับปรุงสมบัติความเปราะให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) แล้วยางธรรมชาติอิพอกไซค์ยังทำหน้าที่เป็นตัวผสม (Xie *et al.*, 2003) ให้กับพอลิเมอร์ผสมอื่น ได้อีกด้วย จากการตรวจเอกสารพบว่า ได้มีนักวิจัยศึกษานำยางธรรมชาติอิพอกไซค์มาผสมกับพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติ ดังนี้

Tanrattanakul *et al.* (2008) ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงคุณสมบัติของไนลอน 6 (nylon 6) โดยการผสมไนลอน 6 กับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ พบว่าความเหนียวและค่าความทนต่อแรงกระแทกจะเพิ่มขึ้นเมื่อผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ลงไป ทั้งนี้เนื่องจากขนาดอนุภาคของยางที่มีขนาดเล็ก ซึ่งทำให้สามารถผสมเข้ากันได้ดีกับไนลอน 6 รวมถึงยังมีแรงยึดติดระหว่างผิวหน้าที่ดีจึงเป็นผลทำให้ช่วยปรับปรุงความทนต่อแรงกระแทกและระยะยืดออกของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นได้มาก และยังพบอีกว่าค่าความทนต่อแรงกระแทกจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของยางธรรมชาติอิพอกไซค์เพิ่มขึ้น ซึ่งปริมาณของยางอิพอกไซค์ที่ 40 เปอร์เซ็นต์ จะให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกที่สูงที่สุด

Teh *et al.* (2004) ได้ทำการศึกษาถึงผลของยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีระดับอิพอกซิเดชันร้อยละ 25 และร้อยละ 50 ในการเป็นสารช่วยผสมและการทำให้เกิดการคงรูป (cure characteristics) ให้กับยางธรรมชาติร่วมกับออร์กาโนเคลย์ ซึ่งพบว่ายางธรรมชาติอิพอกไซค์ ที่มีระดับอิพอกซิเดชันร้อยละ 50 มีระยะเวลาที่ทำให้ยางคงรูปก่อนเวลา (scorch times) และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันที่อุณหภูมิที่กำหนด (cure times) ที่ลดลงกว่ายางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีระดับอิพอกซิเดชันร้อยละ 25 รวมถึงสมบัติด้านแรงดึงและสมบัติความทนทานต่อการฉีกขาด (tear properties) ที่มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย และผลของการเติมออร์กาโนเคลย์กับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพอกไซค์ นั้นพบว่าระยะเวลาที่ทำให้ยางคงรูปก่อนเวลาและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันที่อุณหภูมิที่กำหนดจะลดลงมากกว่ายางธรรมชาติผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีระดับอิพอกซิเดชันร้อยละ 50 และยางธรรมชาติผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีระดับอิพอกซิเดชันร้อยละ 25 รวมถึงสมบัติความทนทานต่อแรงดึง และสมบัติความทนต่อแรงฉีกขาดและจะเกิดการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์แบบแทรกสอด และแบบแตกกระเจิงในบางส่วน ซึ่งออร์กาโนเคลย์ที่ผสมกับยางธรรมชาติ และกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีระดับ อิพอกซิเดชันร้อยละ 50 จะเกิดการกระจายตัวที่ดีกว่าในออร์กาโนเคลย์ที่ผสมกับยางธรรมชาติและกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีระดับอิพอกซิเดชันร้อยละ 25 และ ออร์กาโนเคลย์ที่ผสมกับยางธรรมชาติจะเกิดการจับตัวเป็นก้อนของออร์กาโนเคลย์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีระดับอิพอกซิเดชันที่สูงกว่า (มีขี้สูงกว่า)

จะมีประสิทธิภาพในการเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ให้กับพอลิเมอร์มากกว่าและการผสมออร์กาโนเคลย์จะส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้วย

จากการตรวจเอกสารข้างต้นพบว่ายางธรรมชาติอพอกไซค์สามารถปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) หรือพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ ได้ โดยยางธรรมชาติอพอกไซค์ที่มีระดับอีพอกซิเดชันร้อยละ 50 จะสามารถปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกได้ดีกว่ายางธรรมชาติอพอกไซค์ที่มีระดับอีพอกซิเดชันที่ต่ำกว่า ทั้งนี้เนื่องจากความเป็นขั้วที่มีสูงกว่าจึงทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกได้ดีกว่า แต่การผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ต่างชนิดกันนั้น โดยธรรมชาติแล้วจะเป็นไปได้ยาก ซึ่งการผสมออร์กาโนเคลย์ (organoclay) จะไปช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ผสม ดังนั้นเมื่อผสมยางธรรมชาติอพอกไซค์ลงไป ในพอลิ(แลคติก แอซิด) ถึงแม้จะสามารถปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ แต่ความไม่เข้ากันก็เป็นผลให้สมบัติต่างๆ ลดลงเช่นกัน ซึ่งการเติมตัวผสม (compatibilizer) ลงไปก็จะเป็นวิธี การแก้ปัญหาดังกล่าวได้ โดยตัวผสมที่เลือกใช้ในโครงการวิทยานิพนธ์นี้คือออร์กาโนเคลย์สอง ชนิดคือ Cloisite® 25A (C25A) และ Twice functionalized organoclay (TFC) ซึ่งคือ C25A ที่ทำการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยสารคู่ควบไซเลน (silane coupling agent) ซึ่งเทคโนโลยีที่นำออร์กาโนเคลย์มาผสมกับพอลิเมอร์นี้เรียกว่าพอลิเมอร์ เลเยอร์ซิลิเกต นาโนคอมโพสิต (polymer layered-silicate nanocomposites, PLSN)

ออร์กาโนเคลย์

ออร์กาโนเคลย์ (organoclay) คือแร่ดินเหนียว (clay) ที่ถูกเปลี่ยนให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ หรือชอบสารอินทรีย์ โดยการแทนที่ประจุด้วยประจุของสารอินทรีย์จะได้แร่ดินเหนียวที่เรียกว่า โมดิฟายด์เคลย์ (modified clay) หรือออร์กาโนเคลย์ (organoclay)

1. แร่ดินเหนียว

แร่ดินเหนียว (clay mineral) เป็นแร่ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ ซึ่งเกิดจากการผุพังของหินโดยทั่วไปมีอนุภาคขนาดเล็กมากระดับไมครอน ประกอบด้วยแร่ธาตุหลากหลายชนิดขึ้นอยู่กับแหล่งกำเนิด ซึ่งองค์ประกอบที่สำคัญ ได้แก่ สารอินทรีย์ (Organic matters) สารอนินทรีย์ (Inorganic matters) และความชื้น (น้ำ) สารอนินทรีย์มีแร่ธาตุสำคัญหลายชนิด มีธาตุอลูมิเนียม ซิลิกอน และ

ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบหลักทางเคมี จากโครงสร้างและองค์ประกอบที่แตกต่างกันนี้ทำให้สามารถจำแนกชนิดของแร่ดินเหนียวออกได้เป็น 5 ประเภท (Deer *et al.*, 1992) ดังนี้

1.1 กลุ่มแร่เคโอลินไนต์ (kaolinite) มีโครงสร้างชนิด 1:1 โดยแผ่นของซิลิกาเตตระฮีดรอล (silica tetrahedral sheet) หรือเรียกว่า แผ่นซิลิกา (silica sheet) 1 แผ่นประกบกับแผ่นของอลูมินาออกตาฮีดรอล (alumina octahedral sheet) หรือแผ่นอลูมินา (alumina sheet) อีก 1 แผ่น

1.2 กลุ่มแร่อิลไลต์ (Illite) เป็นแร่ดินเหนียวชนิด 2:1 ในหน่วยโครงสร้างจะมีชั้นซิลิกา 2 ชั้นประกบชั้นอลูมินา 1 ชั้น มีสมบัติไม่สามารถพองตัวในน้ำได้

1.3 กลุ่มแร่สเมคไทต์ (smectite) มีโครงสร้างเป็นชนิด 2:1 หรือเรียกว่า ฟิลโลซิลิเกต (phyllosilicate) ในชั้นโครงสร้างมีโมเลกุลของน้ำแทรกอยู่และมีไอออนบวกด้วย จึงทำให้สามารถพองตัวในน้ำได้ดี

1.4 กลุ่มแร่เวอร์มิคูไลต์ (vermiculite) มีโครงสร้างเป็นชนิด 2:1 เมื่อเผาแล้วมีลักษณะคล้ายตัวหนอน

1.5 กลุ่มแร่ปาลิโกร์สไกต์ (palygorskite) มีโครงสร้างต่อเนื่องเป็นลูกโซ่

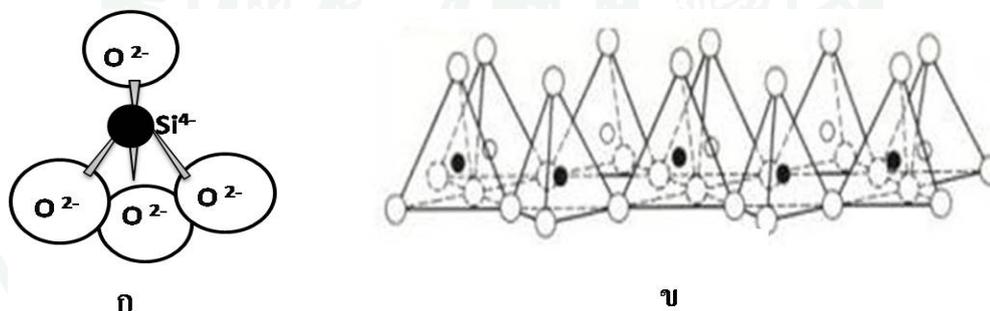
โดยแร่ดินเหนียวที่นิยมใช้ในกลุ่มของนาโนคอมโพสิต คือ แร่ดินเหนียวในกลุ่มแร่สเมคไทต์ หรือที่เรียกว่ากลุ่มฟิลโลซิลิเกต ซึ่งมีโครงสร้างเป็น 2:1 เช่น มอนมอริลโลไนท์ เกาลีไนท์ (kaolinite) เป็นต้น ซึ่งประกอบด้วยแผ่นของซิลิกาเตตระฮีดรอล 2 แผ่นและแผ่นอลูมินาออกตาฮีดรอล 1 แผ่น โดยแร่ในกลุ่มนี้จะมีซิลิเกตเป็นองค์ประกอบหลัก โดยมีโครงสร้างผลึกที่แผ่เป็นแผ่นหรือชั้นเรียงซ้อนกัน ชั้นผลึกเหล่านี้มีความยืดหยุ่นและมีความเป็นขี้หรือประจุ จึงทำให้ถูกเรียกว่าแร่ดินเหนียวซิลิเกต (silicate clay) (สาทิทธิ, 2510)

2. แร่ดินเหนียวซิลิเกต

แร่ดินเหนียวซิลิเกต (silicate clay) หมายถึงกลุ่มอะลูมิโนซิลิเกต (aluminosilicate minerals) ซ้อนทับกันแบบ 1:1 หรือ 2:1 มีทั้งชนิดที่สามารถขยายตัวได้และขยายตัวไม่ได้ โดยจะมีรูปร่างเป็นแผ่นบางๆวางซ้อนกัน มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงเนื่องอนุภาคมีขนาดเล็กและรูปร่างเป็นแผ่น

2.1 โครงสร้างของแร่ดินเหนียวซิลิเกตมีอยู่ 2 รูปแบบ ได้แก่ (Miranda-Trevino and Coles, 2003)

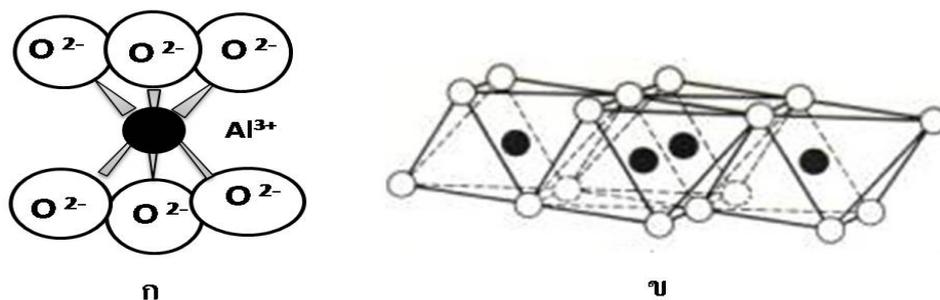
2.1.1 หน่วยซิลิกาเตตระฮีดรัล (silica tetrahedral unit) (ภาพที่ 4) ประกอบด้วยธาตุซิลิกา (silica) 1 อะตอมล้อมรอบด้วย ออกซิเจน 4 อะตอมเป็นรูปทรงที่สี่ด้านเชื่อมต่อกันเรียกว่าหน่วยของเตตระฮีดรัล โดยแต่ละหน่วยนี้จะเกาะเชื่อมกันเข้าต่อกันเป็นแผ่น โดยมีการเกาะหรือใช้ออกซิเจนร่วมกันเกิดเป็นวง หรือ ช่องรูปหกเหลี่ยมเรียกว่าแผ่นของซิลิกาเตตระฮีดรัล



ภาพที่ 4 (ก) แสดงหน่วยเตตระฮีดรัลและ (ข) แผ่นซิลิกาเตตระฮีดรัล

ที่มา: ดัดแปลงจาก ขงยุทธ และคณะ (2000)

2.1.2 หน่วยอลูมินาออกตาฮีดรัล (alumina octahedral unit) (ภาพที่ 5) ประกอบด้วยธาตุอลูมินัม 1 อะตอม อยู่ตรงกลางล้อมรอบด้วยออกซิเจน 6 อะตอมมีการจัดเรียงตัวแบบเฮกซาโกนอล (hexagonal) เมื่อหน่วยของอลูมินาออกตาฮีดรัลเรียงต่อกันโดยมีการเกาะหรือใช้ออกซิเจนร่วมกันเรียกแผ่นที่มีลักษณะเป็นวงหรือช่องรูปหกเหลี่ยมว่าแผ่นอลูมินาออกตาฮีดรัล หรือ แผ่นอลูมินา



ภาพที่ 5 (ก) แสดงหน่วยอะลูมินาออกตาฮีดรัลและ (ข) แผ่นอะลูมินาออกตาฮีดรัล

ที่มา: คัดแปลงจาก ขงยุทธ และคณะ (2000)

2.2 รูปแบบที่สำคัญของแร่ดินเหนียวซิลิเกต มีอยู่ 2 รูปแบบ ดังนี้

2.2.1 รูปแบบ 1:1 (1:1 Type Minerals) ประกอบด้วย โครงสร้างของซิลิเกตเคลย์ที่มี แผ่นเตตระฮีดรัล 1 แผ่น (Tetrahedral sheet) และแผ่นของออกตาฮีดรัล 1 แผ่น (Octahedral sheet) (ภาพที่ 6) โดยมีซิลิกอน (Si) และอะลูมิเนียม (Al) จะร่วมเกาะออกซิเจนตัวเดียวกันในด้านที่ประกบเข้าหากันจึงทำให้แผ่นทั้งสองประสานกันรวมกันเข้าเป็นผลึก เช่น เคโอลิไนต์ (kaolinite) เป็นต้น

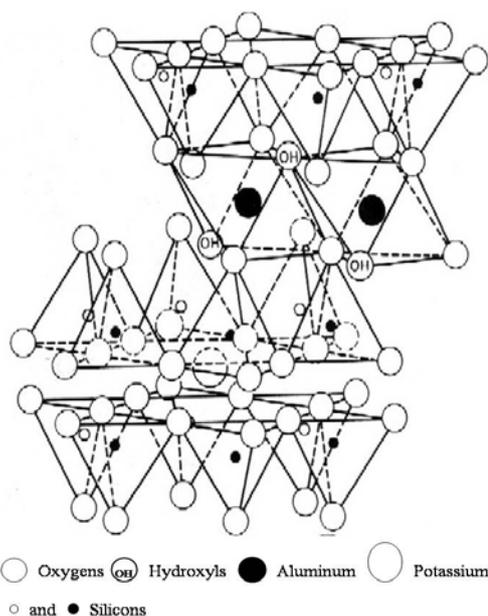
2.2.2 รูปแบบ 2:1 หรือที่เรียกว่าสเมกไทต์ ประกอบด้วยเตตระฮีดรัล 2 แผ่น (Tetrahedral sheet) และแผ่นออกตาฮีดรัล 1 แผ่น (Octahedral sheet) โดยลักษณะจะเป็นแบบแซนวิช มีแผ่นออกตาฮีดรัลอยู่ตรงกลางโดยจะมีซิลิกอน (Si) และอะลูมิเนียม (Al) อะตอมในแผ่นเหล่านี้ต่างก็เกาะยึดออกซิเจนร่วมกันประกอบกันเป็น เช่น มอนท์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) เป็นต้น

โดยรูปแบบที่นิยมใช้ในงานด้านนาโนคอมโพสิตคือรูปแบบ 2:1 คือ มอนโมริลโลไนต์ ซึ่งเป็นแร่ดินเหนียวที่นิยมนำมาทำการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) เพื่อให้สามารถผสมกับพอลิเมอร์และปรับปรุงสมบัติตามต้องการได้ เนื่องจากมีความจุแลกเปลี่ยนแคตไอออน (cation exchange capacity) ที่ 80-100 มิลลิเอควิวาเลนต์/ดิน 100 กรัม (me/100gm) ซึ่งสูงกว่ารูปแบบอื่นๆ

3. มอนท์มอริลโลไนต์

มอนท์มอริลโลไนต์มีโครงสร้างประกอบด้วยแผ่นเตตระฮีดรอล 2 แผ่น (Tetrahedral sheet) และแผ่นออกตาฮีดรอล 1 แผ่น (Octahedral sheet) โดยลักษณะจะเป็นแบบแซนวิชมีแผ่นออกตาฮีดรอลอยู่ตรงกลางระหว่างแผ่นเตตระฮีดรอล มีความหนาของชั้นผลึก 1.0 นาโนเมตร (Alexandre and Dubois, 2000) (ภาพที่ 6) ในขณะที่ความยาวด้านข้างเป็นไมครอน มีประจุลัพท์เป็นลบจึงมักจะ มีประจุบวกของแมกนีเซียม อลูมิเนียม โซเดียม หรือแคลเซียมและอื่นๆ เข้ามาแทรกอยู่ระหว่างชั้น เพื่อให้เกิดสมดุลย์ของประจุลัพท์ของมอนท์มอริลโลไนต์นี้จะเชื่อมต่อกันในแนวระดับและจะซ้อนกันเป็นชั้นๆ ช่องว่างระหว่างชั้นนั้นจะมีระยะห่างไม่คงที่ โดยช่องว่างระหว่างชั้นนี้อาจเรียกว่า ระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกต หรือหลิบระหว่างแผ่นผลึก (inter layer) คือ ระยะทางที่วัดจากขอบบนของผลึกแผ่นบนจนถึงขอบบนของผลึกแผ่นล่างถัดลงมา ซึ่งรวมทั้งระยะกว้างของหลิบนั้นเรียกว่า basal spacing ซึ่งหลิบระหว่างแผ่นที่ซ้อนทับกันนี้มีความกว้าง 9-21 อังสตรอม (Å) โดยวัดจากขอบบนของผลึกอันบนถึงขอบบนของ ผลึกอันล่าง และหลิบนี้อาจขยายให้กว้างหรือแคบได้ทำให้ โมเลกุลของน้ำและไอออนต่างๆ สามารถแทรกตัวอยู่ภายในพื้นที่ผิวภายใน (internal surface) ได้ โดยง่าย เช่น ในชั้นออกตาฮีดรอลนั้นอลูมิเนียมอาจจะถูกแทนที่โดยแมกนีเซียม ลิเทียม หรือ นิเกิล เป็นต้น ความแตกต่างในการแทนที่กันภายในชั้นของธาตุต่างๆนี้เอง ทำให้มอนท์มอริลโลไนต์เป็นแร่ ดินเหนียวที่มีความหลากหลายมาก นอกจากนี้มอนท์มอริลโลไนต์ยังมีความสามารถดูดซับน้ำและ ไอออนบวกได้สูงและยังมีพื้นที่ผิวสูงมากอีกด้วย (คูสิต, 2535)

ในด้านการใช้งานทางนาโนคอมโพสิทมอนท์มอริลโลไนต์จะถูกนิยมนำมาใช้มาก เนื่อง มาจากการที่ระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตหรือหลิบของมอนท์มอริลโลไนต์สามารถขยายให้กว้าง หรือทำให้แคบได้ เพราะไม่มีพันธะไฮโดรเจนระหว่างแผ่นผลึกที่ซ้อนทับกันทำให้โมเลกุลของน้ำ และแคตไอออนต่างๆ เข้าไปดูดซับอยู่ที่ผิวภายในและเมื่อระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตนี้ขยายกว้าง ซึ่งเมื่อนำมาผสมเข้ากันกับพอลิเมอร์ก็จะสามารถปรับปรุงข้อด้อยของพอลิเมอร์ได้



ภาพที่ 6 โครงสร้างทางเคมีของมอนต์มอริลโลไนต์

ที่มา: ดัดแปลงจาก Pavlidou and Papaspyrides (2008)

อย่างไรก็ตามมอนต์มอริลโลไนต์ไม่สามารถที่จะผสมเข้ากับพลาสติกวิศวกรรม (engineering plastics) ได้ เนื่องจากมอนต์มอริลโลไนต์นั้นมีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิก แต่พลาสติกวิศวกรรมเป็นไฮโดรโฟบิก ดังนั้นจึงต้องมีการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของมอนต์มอริลโลไนต์ (Zerda and Lesser, 2001) โดยใช้การแทนที่ประจุด้วยประจุของสารอินทรีย์จำพวกแอลคิลแอมโมเนียมไอออน (alkyl ammonium ion) ซึ่งเรียกวิธีการดังกล่าวว่าการแลกเปลี่ยนแคตไอออน (cation exchange) หรือจะเรียกว่าปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุไอออน (Ion exchange reaction)

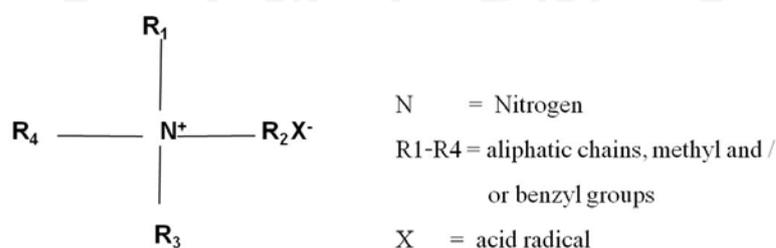
ขงยุทธ และคณะ (2541) ได้กล่าวถึงการแลกเปลี่ยนแคตไอออนในแร่ดินเหนียวซิลิเกตไว้ว่า จากการที่อนุภาคของแร่ดินเหนียวซิลิเกตมีประจุลบอยู่เป็นจำนวนมาก และมีการดูดซับแคตไอออน (cation) หรือประจุบวกไว้เพื่อให้เกิดความสมดุล จึงทำให้เกิดสภาพที่เรียกว่า ionic double layer คือสภาพที่มีประจุสองชั้น โดยชั้นในเป็นชั้นของประจุลบที่อยู่ตรงบริเวณผิวของแร่ดินเหนียวซิลิเกตและชั้นนอกก็จะเป็นชั้นของแคตไอออนที่ถูกดูดซับอยู่ที่ผิวของแร่ดินเหนียวซิลิเกต ซึ่งแคตไอออนที่ถูกดูดซับอยู่ที่ผิวของแร่ดินเหนียวซิลิเกตเป็นการดูดซับแบบหลวมๆ จึงสามารถถูกแทนที่ด้วยแคตไอออนชนิดอื่น จึงเรียกได้ว่าเป็นการแลกเปลี่ยนแคตไอออน ซึ่งแร่ดินเหนียวซิลิเกตจะมีแคตไอออนพวก ไฮโดรเจนไอออน (H^+) อลูมิเนียมไอออน (Al^{3+}) แคลเซียมไอออน (Ca^{2+}),

แมกนีเซียม (Mg^{2+}) โพแทสเซียมไอออน (K^+) และ โซเดียมไอออน (Na^+) เกาะยึดอยู่ที่ผิวของแร่ดินเหนียวซิลิเกตเป็นส่วนใหญ่

จะเห็นว่ามอนต์มอริลโลไนต์หรือแร่ดินเหนียวซิลิเกตชอบน้ำ จึงไม่สามารถผสมเข้ากับพอลิเมอร์ที่มีสมบัติไม่ชอบน้ำได้ ดังนั้นการที่มอนต์มอริลโลไนต์สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้จึงนำมาแทนที่ประจุด้วยประจุของสารอินทรีย์ทำให้มอนต์มอริลโลไนต์เปลี่ยน สมบัติเป็นชอบสารอินทรีย์แทน ซึ่งก็คือการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของมอนต์มอริลโลไนต์หรือ แร่- ดินเหนียวซิลิเกตนั่นเองจะได้แร่ดินเหนียวที่เรียกว่า โมดิฟายด์เคลย์ (modified clay) หรือออร์กาโนเคลย์ (organoclay) ซึ่งจะทำให้มอนต์มอริลโลไนต์สามารถผสมเข้ากับพอลิเมอร์ได้ (รัตนวรรณ, 2004)

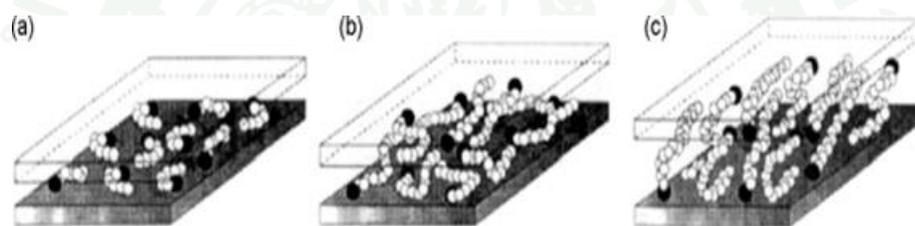
4. การเปลี่ยนแปลงพื้นผิวของแร่ดินเหนียวซิลิเกต

เนื่องจากแร่ดินเหนียวซิลิเกตสามารถผสมเข้ากับพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิกได้เท่านั้น เช่น พอลิเอทิลีนออกไซด์ (poly(ethylene oxide)) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly (vinyl alcohol)) จึงต้องทำการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวโดยการแลกเปลี่ยนไอออนเกิดเป็นออร์กาโนเคลย์ ซึ่งปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนจะมี 2 ขั้นตอนอย่างต่อเนื่อง (Fischer, 2003) คือ ขั้นตอนแรกช่องว่างระหว่างแผ่นของแร่ดินเหนียวขยายกว้างขึ้นทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์เข้าไปภายในระหว่างช่องว่างนั้นได้และขั้นตอนที่สองสมบัติของพื้นผิวแต่ละแผ่นก็จะถูกเปลี่ยนจากไฮโดรฟิลิกไปเป็นไฮโดรโฟบิก โดยสารที่นิยมในการนำมาทำการแลกเปลี่ยนไอออนคือกลุ่มอะมิโนแอซิด (amino acids) เพื่อให้สามารถผสมเข้ากับพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้ โดยตัวที่นิยมใช้มากที่สุดก็คือ แอลคิลแอมโมเนียมไอออน (alkyl ammonium ion) (Zanett *et al.*, 2000) ภาพที่ 7 แสดง โครงสร้างทางเคมีของแอมโมเนียมไอออน



ภาพที่ 7 โครงสร้างทางเคมีของแอมโมเนียมไอออน

โดยแอมโมเนียมไอออนจะมีคาร์บอนอะตอมอยู่ที่ 1-18 ซึ่งโซ่ของแอมโมเนียมไอออนที่มีประจุบวกจะถูกเชื่อมต่อกับชั้นผิวของแร่ดินเหนียวซิลิเกตที่มีประจุลบ เป็นผลให้ช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวเพิ่มสูงขึ้น (kim *et al.*, 2001) และ ถ้าความแอมโมเนียมไอออนมีจำนวนคาร์บอนอะตอมที่สูงก็จะส่งผลให้ช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวขยายสูงขึ้นด้วย (ภาพที่ 8) จากงานวิจัยของ Wang *et al.*, 2001 ได้ทำการเตรียมออร์กาโนเคลย์ด้วยแอมโมเนียมไอออนที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมที่แตกต่างกัน โดยใช้จำนวนคาร์บอนอะตอมเป็น 12, 16, 18 และ 20 พบว่าให้ช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวขยายตัวสูงขึ้นวัดค่าได้ 1.36, 1.79, 1.85 และ 2.47 นาโนเมตรตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเมื่อจำนวนคาร์บอนอะตอมมากขึ้นจะเป็นผลทำให้ช่องว่างระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวขยายตัวสูงขึ้นด้วยเป็นผลให้พอลิเมอร์สามารถเข้าไปกระจายตัวได้ดีในระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวทำให้เกิดความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์และออร์กาโนเคลย์



ภาพที่ 8 (a) แสดงแอมโมเนียมไอออนสายโซ่สั้นทำให้ระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวขยาย ได้น้อย (b) แสดงแอมโมเนียมไอออนสายโซ่ยาวปานกลาง และ (c) แสดงแอมโมเนียมไอออนสายโซ่ยาว ทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตขยายตัวได้สูง

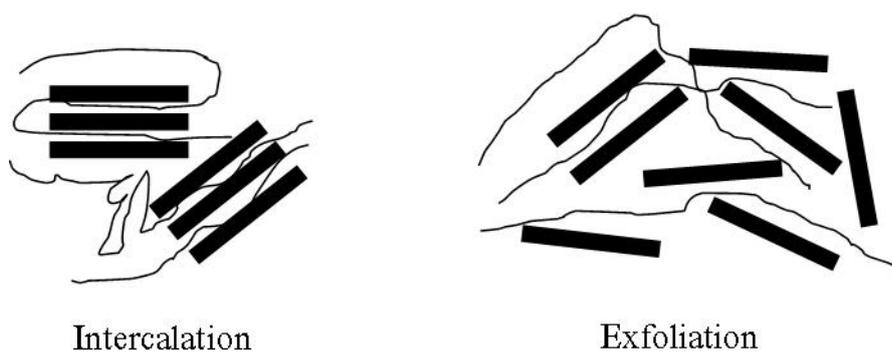
ที่มา: Alexandre and Dubois (2000)

นอกจากจะใช้สารในกลุ่มแอมโมเนียมไอออนเพื่อทำการแลกเปลี่ยนไอออนให้กับแร่ดินเหนียวซิลิเกตได้ นอกจากนี้ยังใช้หมู่ฟังก์ชัน (functional group) ในการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนให้กับแร่ดินเหนียวซิลิเกตอีกด้วย ซึ่งพบว่าสามารถปรับปรุงความแข็งแรงให้กับพอลิเมอร์ที่นำมาผสมได้อีกด้วย (wang *et al.*, 2003) เช่น สารคู่ควบไซเลน (Liu *et al.*, 2001; Park *et al.*, 2009) เป็นต้น

Chen *et al.* (2005) ได้ทำการศึกษาหุ้มอีพ็อกซีบนพื้นผิวของแร่ดินเหนียวในการปรับปรุงสถานะทางไฟฟ้าของพอลิ(แลค-แลคไทด์) โดยออร์กาโนเคลย์ที่มีหุ้มอีพ็อกซีหรือที่เรียกว่า Twice functionalized organoclay (TFC) ซึ่งได้มาจากการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของ Cloisite®25A (C25A) ด้วย (glycidoxypropyl) trimethoxysilane ซึ่งเป็นสารคู่ควบไซเลน (silane coupling agent) โดยจะทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของ C25A ให้มีหุ้มอีพ็อกซีเกิดขึ้น และถ้าเวลาในการทำ ปฏิกิริยาของสารคู่ควบไซเลนเพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณหุ้มอีพ็อกซีเพิ่มขึ้นด้วย และพบว่า TFC ที่มีปริมาณหุ้มอีพ็อกซีสูงนั้นจะเกิดการกระจายตัวแบบแตกกระเจิง (exfoliation) ในพอลิ(แลค-แลคไทด์) (Poly(L-lactide)) ในส่วนของสมบัติเชิงกลพบว่าถ้าปริมาณ TFC สูงกว่าที่ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไม่เพียงแต่ modulus แรงดึง ความทนต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้น แต่ยังให้การยึดตัว ณ จุดขาดที่สูงขึ้นด้วย ในทางตรงกันข้ามคุณสมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิ(แลค-แลคไทด์) ผสมกับ C25A จะด้อยกว่าของพอลิ(แลค-แลคไทด์) ผสมกับ TFC คุณสมบัติด้านการยึดตัว ณ จุดขาด และความทนต่อแรงดึงจะลดลงอย่างมากเมื่อปริมาณของ C25A เพิ่มขึ้น โดย TFC จะถูกใช้เป็นตัวเพิ่มแรงดึงผิวเนื่องจาก เกิดปฏิกิริยาระหว่างอีพ็อกซีของ TFC และสายโซ่ส่วนปลายของพอลิ(แลค-แลคไทด์) สำหรับ C25A จะเกิดในลักษณะที่เป็นทางกายภาพกับพอลิ(แลค-แลคไทด์) เท่านั้น ซึ่งเป็นเหตุให้สมบัติเชิงกลด้อยกว่า TFC

5. ชนิดของพอลิเมอร์-เลเยอร์ซิลิเกตนาโนคอมโพสิต

ชนิดของพอลิเมอร์-เลเยอร์ซิลิเกตนาโนคอมโพสิตอาจจำแนกได้เป็น 2 รูปแบบ (1) นาโนคอมโพสิตแบบแทรกสอด (intercalated nanocomposites) และ (2) นาโนคอมโพสิตแบบแตกกระเจิง (exfoliated nanocomposites) (Beyer, 2002) โดยนาโนคอมโพสิตแบบแทรกสอดคือ การแทรกของพอลิเมอร์เมทริกเข้าสู่ชั้นซิลิเกต (ภาพที่ 9) ซึ่งระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตอยู่ที่ 20–30 อังสตรอม (Dennis *et al.*, 2001) และนาโนคอมโพสิตแบบแตกกระเจิงเป็นนาโนคอมโพสิตที่ทำให้เกิดการเพิ่มขึ้นของคุณสมบัติต่างๆ ของคอมโพสิตที่ตีมากหรือเกิดการกระจายตัวสูงสุดของแร่ดินเหนียวซิลิเกต โดยแร่ดินเหนียวซิลิเกตที่มีลักษณะเป็นชั้นๆ จะเกิดการแตกตัวออก โดยมีระยะห่างระหว่างระนาบของผลึกที่ 80–100 อังสตรอม หรือมากกว่าโดยอนุภาคของแร่ดินเหนียวซิลิเกตจะแตกกระจายออกจากกันเป็นชั้นเดี่ยวๆ กระจายอย่างอิสระในเนื้อพอลิเมอร์ได้ ซึ่งการกระจายตัวของซิลิเกตเคลย์มีขนาดระดับนาโนเมตร ซึ่งทำให้เกิดการเสริมแรงในทุกทิศทาง



ภาพที่ 9 แสดงลักษณะของนาโนคอมโพสิตแทรกสอด (intercalation) และแบบแตกกระเจิง (exfoliation)

ที่มา: คัดแปลงจาก Ray and Bousima (2005)

โดยลักษณะของพอลิเมอร์-เลเยอร์ซิลิเกต นาโนคอมโพสิตจะเกิดขึ้นในรูปแบบใดนั้นจะขึ้นอยู่กับกระบวนการเตรียม ธรรมชาติของสารรวมไปถึงเมทริกของพอลิเมอร์ (polymer matrix) ชนิดของออร์กาโนคลย์และสารที่นำมาทำการแลกเปลี่ยนไอออน (Pavlidou and Papaspyrides , 2008) ซึ่งในระบบของนาโนคอมโพสิตแบบแตกกระเจิงจะเป็นที่ต้องการให้เกิดในระบบมากที่สุด รองลงมาจะเป็นระบบของนาโนคอมโพสิตแบบแทรกสอด ทั้งนี้ก็เพราะว่านาโนคอมโพสิตแบบแตกกระเจิงนั้นจะให้สมบัติเชิงกลที่ดีกว่านาโนคอมโพสิตแบบแทรกสอด ซึ่งการนำเอาพอลิเมอร์มาผสมกับออร์กาโนคลย์หรือแร่ดินเหนียวซิลิเกตจะเรียกวิธีการดังกล่าวนี้ว่าพอลิเมอร์เคลย์นาโนคอมโพสิต (polymer-clay nanocomposites , PNC) หรือนิยมเรียกให้ชัดเจนเป็นนาโนคอมโพสิตของพอลิเมอร์ชั้นซิลิเกต (polymer-layered silicate nanocomposites) เพราะมีอนุภาคนาโนเมตรผสมทั่วไปในเนื้อพอลิเมอร์

6. การตรวจสอบลักษณะของนาโนคอมโพสิตของพอลิเมอร์ ชั้นซิลิเกต (polymer layered-silicate nanocomposite structural characterization)

โดยทั่วไปแล้วจะมีอยู่ 2 เทคนิคที่ใช้ในการสังเกตลักษณะโครงสร้างของนาโนคอมโพสิต ซึ่งเทคนิคดังกล่าวคือ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) เนื่องจากทั้งสองเทคนิคใช้ได้ง่ายและสะดวก (Porter *et al.*, 2000)

6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะศึกษาจากจลนศาสตร์ (kinetics) นาโนคอมโพสิต ของพอลิเมอร์ชั้นซลิเกตโดยเทคนิคนี้จะให้ค่าระยะห่างระหว่างชั้นซลิเกต ซึ่งจะอาศัยกฎของ Bragg ดังสมการที่ 1 ดังนี้

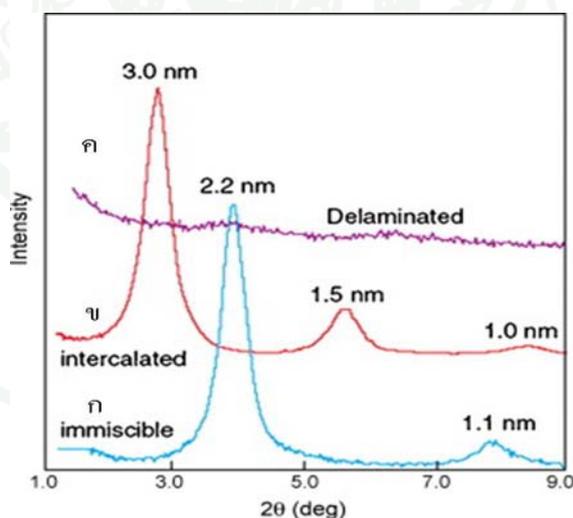
$$\sin \theta = n\lambda / 2d \quad (1)$$

เมื่อ λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ในการทำการทดสอบ

d = ระยะห่างระหว่างระนาบเลี้ยวเบนของผลึก

θ = มุมระหว่างลำแสงเอ็กซ์เรย์ ตกกระทบ และระนาบเลี้ยวเบน

โดยมุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบ ต้องอาศัยการควบคุมตำแหน่ง รูปร่าง และความเข้มของพลังงานที่จะใช้ในการทดสอบ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจุดประสงค์ของการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์กับนาโนคอมโพสิตก็เพื่อที่จะตรวจสอบความเข้ากันได้ของออร์กาโนเคลย์และพอลิเมอร์ที่นำมาทำการผสม โดยจะสังเกตได้จากพีคที่ปรากฏขึ้น (ภาพที่ 10) ถ้าออร์กาโนเคลย์สามารถกระจายตัวได้ดีในเมทริกจะทำให้พีคไม่ปรากฏขึ้น (delamination) ทั้งนี้อาจเป็นสาเหตุมาจากการที่ระยะห่าง (spacing) ระหว่างชั้นของซลิเกตนั้นกว้างมาก



ภาพที่ 10 (ก) แสดงการผสมไม่เข้ากันของพอลิเมอร์และแร่ดินเหนียว (ข) ลักษณะของนาโนคอมโพสิตแบบแทรกสอด และ (ค) แบบแตกกระเจิง

ที่มา: Beyer (2002)

6.2 เทคนิคการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับ การใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านจะ แสดงลักษณะ โครงสร้างที่ชัดเจนและเป็นจริงมากกว่า เนื่องจากในแร่ดินเหนียวจะมีพวกธาตุหนัก อยู่ (heavier elements) เช่น อลูมิเนียม ซิลิกอน และ ออกซิเจนมากกว่าเมทริกที่จะมีธาตุจำพวกคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจน ซึ่งทำให้แร่ดินเหนียวนั้นปรากฏเป็นสีดำสังเกตได้จากภาพถ่ายจาก กล้องจะเห็นเป็นเส้นดำๆ ในเมทริกโดยที่เมื่อทำการวัดภาคตัดขวางของแร่ดินเหนียวแล้วจะมีความหนาประมาณ 1 นาโนเมตร (Ma *et al.*, 2003)

จากข้างต้นจะเห็นได้ว่าออร์กาโนเคลย์สามารถเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ผสม และสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกล ความร้อน ป้องกันการกัดกร่อนได้อีกด้วย นอกจากนี้ออร์กาโนเคลย์ ยังสามารถทำหน้าที่เป็นตัวประสานให้กับพอลิเมอร์ผสมอีกด้วย (Moussaif and Groeninckx., 2003) โดยสายโซ่พอลิเมอร์สองชนิดที่เข้ากันไม่ได้ จะเข้าไปแทรกสอดอยู่ด้วยกันในระหว่างชั้นของออร์กาโนเคลย์ โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Vo and Giannelis (2007) ได้ทำการผสมพอลิไวนิลีนฟลูออไรด์กับไนลอน 6 ในอัตราส่วน 30:70 และทำการผสม Cloisite®30 B และ Cloisite® 20A ด้วย เนื่องจากพอลิไวนิลีนฟลูออไรด์เป็นกึ่งผลึก (semicrystalline) มีคุณสมบัติด้านทานด้านเคมี ออกซิเดชัน (การรวมตัวกับออกซิเจน) และป้องกันแสงยูวีที่ดี แต่ก็มีข้อเสียคือมีความแข็งแรงต่ำและเปราะในส่วนของไนลอน 6 มีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่ก็เปราะและไม่ทนต่อความร้อนและแสงยูวี ดังนั้นถ้านำพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมาทำการผสมกันนั้นก็จะได้คุณสมบัติที่ดี แต่เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองนั้นไม่สามารถเข้ากันได้ ดังนั้นการเติมออร์กาโนเคลย์ลงไปจะไปช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้รวมถึงสมบัติเชิงกลและสมบัติด้านความร้อนด้วย แต่ออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดนั้นสามารถเข้ากันได้กับพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดต่างกัน ซึ่งพบว่า Cloisite® 30B สามารถทำปฏิกิริยาได้ทั้งสองชนิดของพอลิเมอร์แต่ก็จะใช้ได้ดีกว่าไนลอน 6 แต่ Cloisite® 20B พบว่าจะกระจายตัวอยู่บริเวณผิวหน้าเท่านั้น ดังนั้น Cloisite® 30B ในปริมาณ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%) เหมาะสมที่สุดที่จะไปช่วยลดแรงดึงผิวจึงเป็นผลให้ domain size มีขนาดเล็กลง

Si *et al.* (2006) สามารถพิสูจน์ได้ว่าการผสมออร์กาโนเคลย์ลงในพอลิเมอร์ต่าง ๆ หลายชนิดสามารถเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ผสมต่างๆ ได้ ในการศึกษาครั้งนี้ได้เลือกโมเดล 2 ระบบด้วยกัน คือพอลิสไตรีนผสมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลตและพอลิคาร์บอนเตผสมกับสไตรีนอคริโลไนไตร โคพอลิเมอร์เพื่อนำมาเปรียบเทียบกัน โดยเลือกใช้ออร์กาโนเคลย์สองชนิดที่

ต่างกันคือ Cloisite® 20A และ Cloisite® 6A พบว่าออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดจะกระจายตัวแบบแตกกระเจิง (exfoliation) ในเฟสไคเฟสหนึ่งของระบบพอลิस्टาไทริน เมื่อผสมกับพอลิเมทิลเมทาคริเลต แต่จะกระจายตัวได้ทั้งสองเฟสในระบบพอลิคาร์บอนเนตผสมกับสไตรีนอคริโลไนไตรโคพอลิเมอร์การที่เกิดความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่เพิ่มขึ้นนั้นเป็นเพราะว่าออร์กาโนเคลย์นั้นไปอยู่ระหว่างผิวหน้าของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด จึงทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดเกิดการ ผสมเข้ากันได้

Kim *et al.* (2001) ทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสมพอลิโพรพิลีนออกไซด์กับพอลิเมทิลเมทาคริเลตและมอนต์โมริลโลไนต์ที่ทำการเปลี่ยนแปลงให้มีความชอบสารอินทรีย์ โดยการแทนที่ประจุ (organically modified montmorillonite) โดยมอนต์โมริลโลไนต์นั้นจะถูกเปลี่ยนแปลงให้มีความชอบสารอินทรีย์โดยใช้ $(\text{CH}_3)_2\text{HTN}(\text{C}_8\text{H}_{17})^+$ พบว่าสมบัติเชิงกลที่มีการเติมมอนต์โมริลโลไนต์จะดีขึ้นกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับที่ไม่ได้เติม และค่ามอดูลัสแรงดึง (tensile modulus) จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณพอลิโพรพิลีนออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากออร์กาโนเคลย์มีความต้านทานในการเสียรูปของพอลิเมอร์

Kim *et al.* (2005) ได้ทำการศึกษการผสมระหว่างพอลิ(แอล-แลคไทด์) กับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ซึ่งพบว่าไม่สามารถที่จะผสมเข้ากันได้ และได้ศึกษาการผสมกับออร์กาโนเคลย์ที่มีการเติมหมู่ฟังก์ชันจะได้ออร์กาโนเคลย์ที่มีชื่อเรียกว่า Twice functionalized organoclay หรือเรียกว่า TFC ซึ่งเตรียมได้จาก Cloisite® 25A (C25A) ที่ทำการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันด้วยสารคู่ควบไซเลนและเมื่อทำการผสม TFC เข้ากับพอลิ(แอล-แลคไทด์) กับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต พบว่าการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์จะแตกกระจายและก็จะอยู่ในเฟสของพอลิ(แอล-แลคไทด์) เป็นส่วนใหญ่พบว่า domain size จะลดลงเมื่อปริมาณ TFC เพิ่มขึ้นและเมื่อปริมาณ TFC สูงขึ้นออร์กาโนเคลย์จะกระจายในทั้งสองเฟสของพอลิ(แอล-แลคไทด์) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและTFC นั้นเข้ากันได้ดีกับพอลิ(แอล-แลคไทด์) การผสม TFC ลงในพอลิ(แอล-แลคไทด์) กับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไม่เพียงที่จะปรับปรุงมอดูลัสแรงดึงเท่านั้น แต่ยังช่วยปรับปรุงการยึดออกอีกด้วย ในขณะที่ C25A นั้นจะช่วยปรับปรุงเพียงมอดูลัสแรงดึงเท่านั้น

Yu *et al.* (2007) ศึกษาการผสมของพอลิ(แอล-แลคไทด์)กับพอลิเอปไซลอนคาโปรแลคโตน และมอนต์โมริลโลไนต์ที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวแล้ว เนื่องจากพอลิ(แลคติก แอซิด) และพอลิเอปไซลอนคาโปรแลคโตนนั้น มีข้อด้อยซึ่งเป็นผลให้การใช้งานนั้นไม่ครอบคลุม เช่น พอลิ(แลคติก แอซิด) จะแสดงสมบัติการย่อยสลายได้ช้าและเปราะ ในขณะที่พอลิเอปไซลอนคาโปร

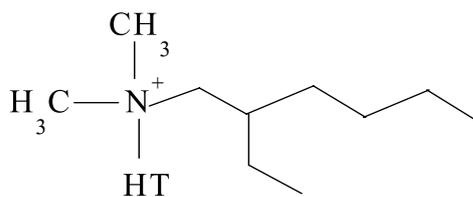
แกลกโทนนัน มีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ต่ำเพียง 60 องศาเซลเซียส ดังนั้นการผสมพอลิ(แลคติก แอซิด) เข้ากับพอลิเอปไซลอนคาโปรแลกโทนจะช่วยปรับปรุงข้อด้อยต่างๆได้ และพบว่ามอนต์โมริลโลไนต์ที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวแล้วนั้นแสดงการปรับปรุงสมบัติด้านแรงดึง การยืด ณ จุดขาด และยังปรับปรุงสมบัติพลวัตเชิงกล ทั้งนี้เป็นเพราะว่ามอนต์โมริลโลไนต์ทำให้อุณหภูมิที่เกิดผลึกต่ำลงและทำให้อุณหภูมิหลอมเหลวผลึกเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้เลเยอร์ซิลิเกต (layered silicate) ยังแสดงการปรับปรุงความเสถียรทางด้านความร้อนให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมกับพอลิเอปไซลอนคาโปรแลกโทน เมื่อปริมาณของมอนต์โมริลโลไนต์อยู่ที่ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากการศึกษาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) พบว่ามอนต์โมริลโลไนต์ไปทำให้ขนาดของอนุภาคลดลงซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิ(แลคติก แอซิด) ที่ผสมกับพอลิเอปไซลอนคาโปรแลกโทนผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดี

ในโครงการวิจัยชิ้นนี้ได้เลือกใช้ซอร์กาโนเคลย์สองชนิด คือ Cloisite® 25A (C25A) และ Twice functionalized organoclay (TFC)

7. Cloisite® 25A (C25A) และ Twice functionalized organoclay (TFC)

7.1 Cloisite® 25A (C25A) (ภาพที่ 11) คือ มอนต์โมริลโลไนต์ที่ถูกดัดแปรพื้นผิวด้วย แอลคิลแอมโมเนียม ไอออนที่มีชื่อว่า dimethyl, dehydrogenated tallow, 2-ethylhexyl quaternary ammonium

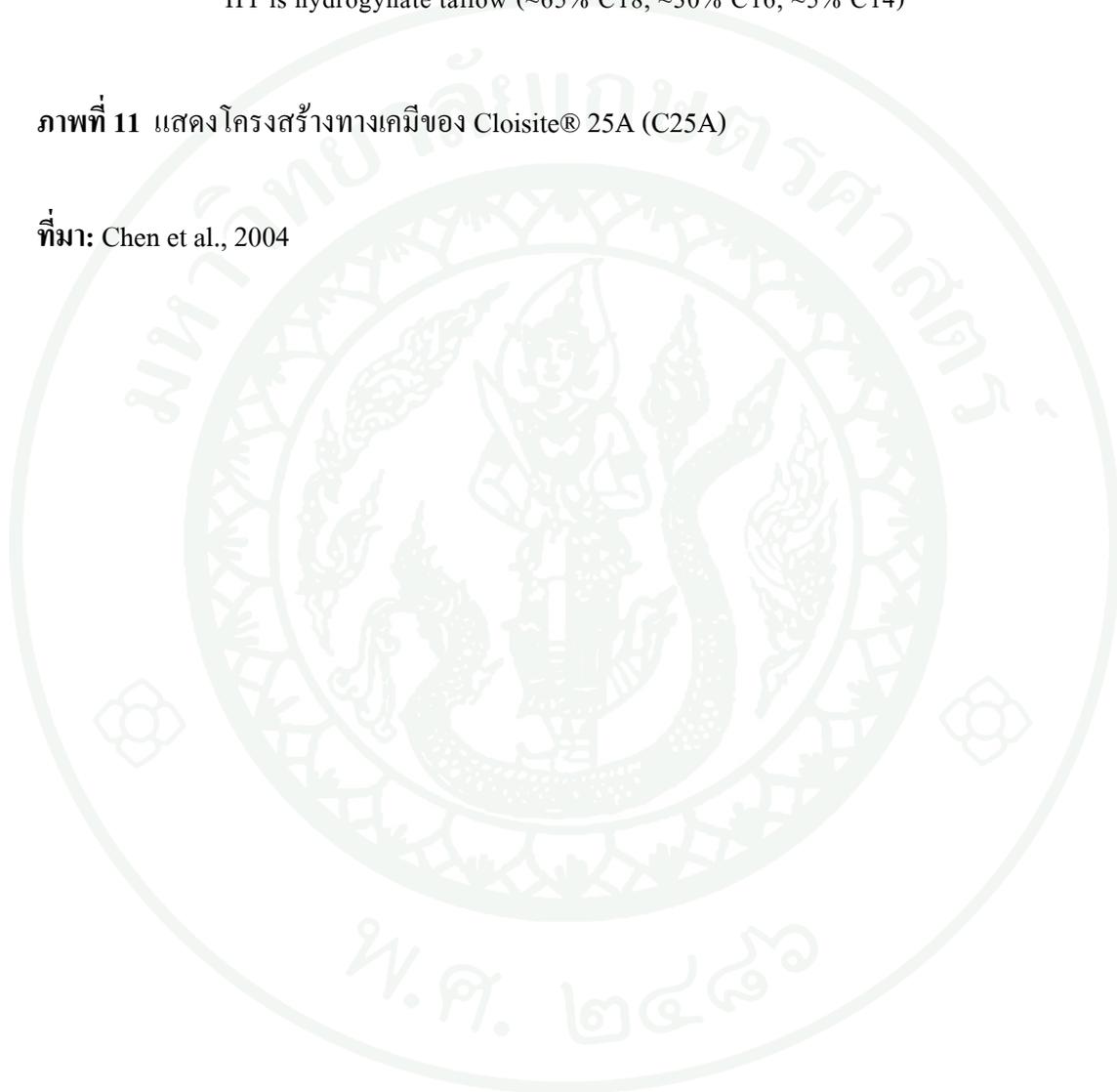
7.2 Twice functionalized organoclay (TFC) คือ C25A ที่นำมาทำปฏิกิริยากับสารกลุ่มควาไซเลนเกิดเป็นหมู่อีพอกซีขึ้นบนพื้นผิวของแร่ดินเหนียว (Chen *et al.*, 2004)



HT is hydrogynate tallow (~65% C18, ~30% C16, ~5% C14)

ภาพที่ 11 แสดงโครงสร้างทางเคมีของ Cloisite® 25A (C25A)

ที่มา: Chen et al., 2004



อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. วัสดุทดลอง

1.1 พอลิ(แลคติก แอซิด) จากบริษัท ทานตะวันอุตสาหกรรม จำกัด (มหาชน) มีอัตราการไหล (Melt flow index) 64.8 กรัม/10 นาที (ที่ 190 องศาเซลเซียส และน้ำหนัก 2.16 กิโลกรัม) และความหนาแน่น 1.23 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร

1.2 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber, ENR) ที่มีระดับอีพอกไซด์ขึ้นร้อยละ 50 จากบริษัทเมืองใหม่กัททรี จำกัด (มหาชน) น้ำหนักโมเลกุล 6.4×10^5

1.3 Cloisite® 25A (C25A) จาก Southern Clay Product Inc

1.4 สารเคมีสำหรับการสังเคราะห์ Twice functionalized organoclay (TFC)

1.4.1 สารคู่ควบไซเลน

1.4.2 Cloisite® 25A (C25A) (Southern Clay Product, Inc.)

1.4.3 กรดแอซิดิก

1.4.4 เอทานอล (Merck KgaA, เกรดวิเคราะห์ ประเทศเยอรมนี)

1.4.5 น้ำปราศจากไอออน

1.4.6 1-โพรพานอล

2. อุปกรณ์และเครื่องมือ

2.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ Twice functionalized organoclay (TFC)

2.1.1 เครื่องควบแน่นชนิดรีฟลักซ์ (reflux condenser) และ Heating mantles

2.1.2 ตู้อบลมร้อน (hot air oven)

2.1.3 เครื่องแก้ว (glassware)

2.1.4 โกร่งบดสารเคมี (Mortar and pestle)

2.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์การสังเคราะห์ Twice functionalized organoclay (TFC)

2.1.5 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD) (รุ่น JEOL JDX-3530)

2.1.6 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (รุ่น Perkin Elmer system 2000)

2.2 เครื่องมือที่ใช้ในการผลิตและขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมและพอลิเมอร์-เลเยอร์ซิลิเกตนาโนคอมโพสิต

2.2.1 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Collin / T-20)

2.2.2 เครื่องตัดเม็ดพลาสติก (Speecon 7200MA pelletizer)

2.2.3 เครื่องฉีดพลาสติก (Batter field BA 250 CDC, German)

2.2.4 เครื่องขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์แบบอัด (Wabash / Labtech)

2.2.5 เครื่องขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์แบบอัดขนาดเล็ก (Mini Test Press 10, TOYOSEIKI, inc., Japan)

2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของนาโนคอมโพสิต

2.3.1 เครื่องวัดความหนา (Thickness Tester Model 49-72 TMI)

2.3.2 เครื่องทดสอบการรับแรงดึง (Universal Testing Machine, Hounsfield H10KM)

2.3.3 เครื่องทดสอบความทนต่อแรงกระแทก (Pendulum Impact Tester, Zwick / 5113)

2.3.4 เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (Bruker รุ่น D8-Discover)

2.3.5 เครื่องทดสอบความทนความร้อนของพอลิเมอร์ (Simultaneous thermal analyzer, Netzsch รุ่น 409)

2.3.6 เครื่องวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน (Differential scanning calorimeter, Netzsch รุ่น 204 F1 Phoenix)

2.3.7 เครื่องวัดอุณหภูมิการโก่งขณะร้อนตัวภายใต้แรงกด (Heat distortion tester, Yasuda, 148-HDPC, Japan)

2.3.8 อุปกรณ์วิเคราะห์การซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor transmission rate)

2.3.9 เครื่องวัดอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

2.3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission Electron Micro scope, TEM: JEOL รุ่น JEM-2100)

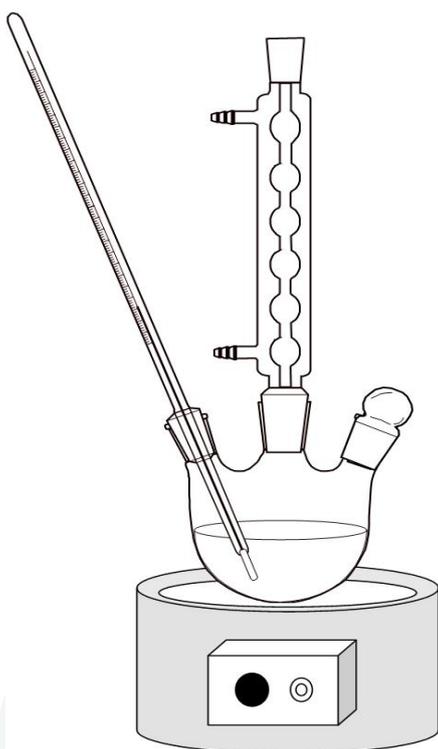
วิธีการ

1. การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ Twice functionalized organoclay (TFC)

1.1 การสังเคราะห์ Twice functionalized organoclay (TFC) จากวิธีการของ Chen *et al.* 2004

นำ C25A มาทำให้บริสุทธิ์ก่อนการทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลน ด้วยการละลายในเอทานอลที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

นำสารคู่ควบไซเลน 3.5 กรัมมาทำการไฮโดรไลซ์ (hydrolyzed) กับกรดแอสติกที่ pH 4 เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในสารละลายเอทานอล 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%) ผสมกับน้ำปราศจากไอออน 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเติม C25A 10 กรัม หลังจากนั้นนำส่วนผสมดังกล่าวมาทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 12) เป็นเวลา 1, 4, 8 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ และนำมาทำให้เจือจางใน 1-โพรพานอลและทำการกรอง โดยล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเอทานอลซ้ำหลายๆ ครั้ง อบแห้งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลอย่างน้อย 2 วัน ได้ออร์กาโนเคลย์ที่มีหมู่อีพอกซี ซึ่งเรียกว่า Twice functionalized organoclay (TFC)



ภาพที่ 12 แสดงการติดตั้งอุปกรณ์การสังเคราะห์ Twice functionalized organoclay (TFC)

1.2 การวิเคราะห์การคัดแปรหมู่ฟังก์ชันของ Twice functionalized organoclay (TFC)

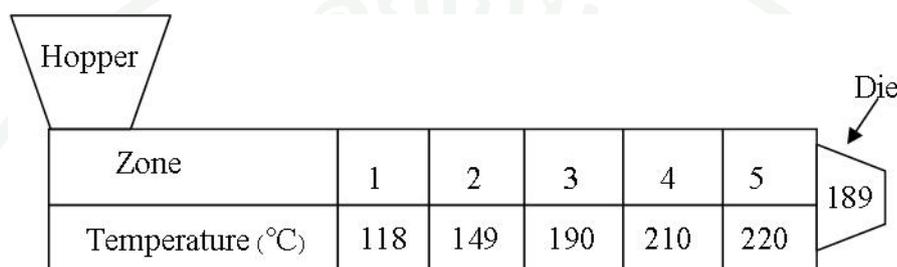
1.2.1 ศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยการศึกษาลักษณะการกราฟต์ติด (graft) ของสารกลุ่มควาไซเลน ซึ่งศึกษาจากพีคของ Si-OH โดยทำการศึกษาที่ความยาวคลื่น 500-4000 เซนติเมตร⁻¹

1.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของออร์กาโนเคลย์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสี Cu K α ความยาวคลื่น 0.154 นาโนเมตร แหล่งกำเนิดรังสีขับเคลื่อนที่ 40 กิโลโวลต์ และ 100 มิลลิแอมแปร์ โดยวัดมุม (2θ) 0 ถึง 10 องศา

2. การขึ้นรูปและการทดสอบพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์

2.1 การขึ้นรูปเม็ดพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์

ผสมพอลิ(แลคติก แอซิด) กับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ในอัตราส่วนที่ต่างกัน ดังตารางที่ 3 โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ที่มีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู (L/D ratio) เป็น 60:1 ความเร็วรอบ 50 รอบ/นาที อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปอยู่ในช่วง 118 -220 องศาเซลเซียส โดยแบ่งเป็นส่วนต่างๆ ของอุณหภูมิดังภาพที่ 13 หลังจากนั้นจึงทำการตัดเม็ดพลาสติกที่ความเร็วรอบ 60 รอบ/นาที และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 วัน และเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์เพื่อรอการวิเคราะห์และทดสอบต่อไป



ภาพที่ 13 แสดงอุณหภูมิของส่วนต่างๆที่ใช้ในการขึ้นรูปพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์โดยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน

ตารางที่ 3 แสดงปริมาณของพอลิ(แลคติก แอซิด) ที่ผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่

สูตรทดลอง	พอลิ(แลคติก แอซิด) (wt%)	ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ (wt%)
PLA	100	0
P/E10	90	10
P/E20	80	20
P/E30	70	30
P/E40	60	40
P/E50	50	50

หมายเหตุ P = พอลิ(แลคติก แอซิด) และ E = ยางธรรมชาติอิพอกไซค์

2.2 การทดสอบสมบัติของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์

นำตัวอย่างวัสดุพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ได้มาทดสอบสมบัติเชิงกล และหาอัตราส่วนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ต่อยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ให้ค่าความทนแรงดึงที่สูงที่สุด เพื่อนำอัตราส่วนดังกล่าวไปผสมกับ ออร์กาโนเคลย์ในขั้นตอนต่อไป โดยทดสอบสมบัติดังนี้

2.2.1 ทดสอบสมบัติการรับแรงดึงตามมาตรฐาน ASTM D638-03 โดยนำตัวอย่างวัสดุพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีรูปร่างคัมเบลล์ มีความหนาประมาณ 0.4 เซนติเมตร โดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Hounsfield รุ่น H 10 KM) ซึ่งกำหนดความเร็วของคานทดสอบ (crosshead speed) เท่ากับ 50 มิลลิเมตร/นาที (ภาคผนวก)

2.2.2 ทดสอบสมบัติความทนต่อแรงกระแทก ตามมาตรฐาน ASTM D256 Izod-Method A (ภาคผนวก) โดยนำเม็ดพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ผ่านการอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 50 ± 5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานโดยเครื่องขึ้นรูปแม่พิมพ์แบบอัด (compression molding) ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะปาสกาล (MPa) และนำชิ้นงานดังกล่าวมาทำการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกด้วยเครื่องทดสอบความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอด (Izod impact tester, Pendulum Impact Tester, Zwick / 5113)

วิเคราะห์ค่าความแปรปรวน (analysis of variance) และเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยที่แตกต่างกัน โดยใช้วิธี Duncan's New Multiple Range Test (DMRT) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป

3. การขึ้นรูปพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์และ ออร์กา โนเคลย์

นำอัตราส่วนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ได้จากข้อ 2.2 นำมาผสมกับ C25A ที่ปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC ที่ปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก โดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ที่มีอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู (L/D ratio) เป็น 60:1 ความเร็วรอบ 50 รอบ/นาที อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปอยู่ในช่วง 118 - 220

องศาเซลเซียส ส่วนต่างๆ ของอุณหภูมิดังภาพที่ 13 หลังจากนั้นจึงทำการตัดเม็ดพลาสติกที่ความเร็วรอบ 60 รอบ/นาที และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 และเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์เพื่อรอการวิเคราะห์และทดสอบต่อไป

4. การทดสอบสมบัติพื้นฐานวิทยา โครงสร้าง เชิงกล เชิงความร้อน และสมบัติการซึมผ่านของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต

4.1 สมบัติพื้นฐานวิทยา โครงสร้าง ของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต

4.1.1 ทดสอบสมบัติด้านพื้นฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Micro scope, JEOL รุ่น JEM-2100) ใช้ค่าแรงไฟฟ้าที่ 160 กิโลโวลต์

4.1.2 ตรวจสอบโครงสร้างของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์และออร์กาโนเคลย์นาโนคอมโพสิตด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสี Cu K α ความยาวคลื่น 0.154 นาโนเมตร แหล่งกำเนิดรังสีขับเคลื่อนที่ 40 กิโลโวลต์ และ 100 มิลลิแอมแปร์ โดยวัดมุม (2θ) 0 ถึง 30 องศา ทดสอบด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (Bruker รุ่น D8-Discover)

4.2 สมบัติเชิงกลของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต

4.2.1 ทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงตามมาตรฐาน ASTM D638-031 โดยนำตัวอย่างวัสดุพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสมออร์กาโนเคลย์ที่มีรูปร่างดัมเบลล์ โดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Hounsfield รุ่น H 10 KM) ซึ่งกำหนดความเร็วของกานทดสอบ (crosshead speed) เท่ากับ 50 มิลลิเมตรต่อนาที (ภาคผนวก)

4.2.2 ทดสอบสมบัติความทนต่อแรงกระแทกตามมาตรฐาน ASTM D256 Izod-Method A โดยนำเม็ดพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ผ่านการอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 50 ± 5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานโดยเครื่องขึ้นรูปด้วย

แม่พิมพ์แบบอัด (compression molding) และนำชิ้นงานดังกล่าวมาทำการทดสอบความทนต่อแรงกระแทกด้วยเครื่องทดสอบความทนต่อแรงกระแทกแบบไอซอด (ภาคผนวก)

วิเคราะห์ค่าความแปรปรวน (analysis of variance) และเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยที่แตกต่างกัน โดยใช้วิธี Duncan's New Multiple Range Test (DMRT) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป

4.3 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอีพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอีพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต

4.3.1 ตรวจสอบสมบัติทางความร้อนโดยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) โดยวิเคราะห์ค่าอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว อุณหภูมิเกิดผลึกและอุณหภูมิลอมเหลว โดยให้ความร้อนสองครั้งอัตราการให้ความร้อนครั้งที่ 10 องศาเซลเซียส/วินาที โดยเพิ่มอุณหภูมิจาก -40 องศาเซลเซียสถึง 200 องศาเซลเซียส จากนั้นลดอุณหภูมิจาก 200 ถึง -40 องศาเซลเซียส และให้ความร้อนอีกครั้ง -40 องศาเซลเซียสถึง 200 องศาเซลเซียส การวิเคราะห์ทำภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

4.3.2 ทดสอบการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA) อัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 20 องศาเซลเซียส/นาที ให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 25 ถึง 400 องศาเซลเซียสภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

4.3.3 ทดสอบอุณหภูมิการโก่งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกดและตัดให้มีขนาด $130 \times 127 \times 4$ มิลลิเมตร มาทดสอบอุณหภูมิการโก่งตัวเมื่อได้รับความร้อนภายใต้แรงกด ตามมาตรฐาน ASTM D648 โดยใช้เครื่องทดสอบอุณหภูมิการโก่งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกด (Heat distortion tester, Yasuda, 148-HDPC) และทำการวิเคราะห์ค่าความแปรปรวน (analysis of variance) เปรียบเทียบค่าเฉลี่ยที่แตกต่างกันโดยใช้วิธี Duncan's New Multiple Range Test (DMRT) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป

4.4 ทดสอบสมบัติการซึมผ่าน

4.4.1 อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ ตามมาตรฐาน ASTM E96 (ภาคผนวก)

4.4.2 ทดสอบการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน ตามมาตรฐาน ASTM D 3985-02 (ภาคผนวก)

วิเคราะห์ค่าความแปรปรวน (analysis of variance) และเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยที่แตกต่างกันโดยใช้วิธี Duncan's New Multiple Range Test (DMRT) ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป

5. สถานที่ทำการทดลอง

ห้องปฏิบัติการภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุ คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน กรุงเทพฯ

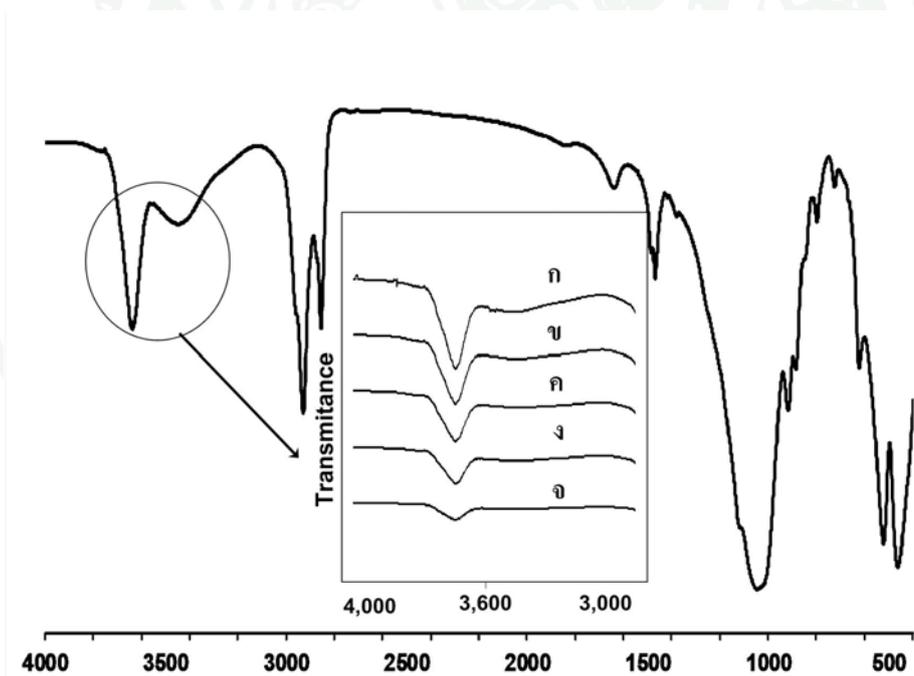
6. ระยะเวลาดำเนินการวิจัย

ตั้งแต่เดือนมกราคม 2551 ถึงสิ้นสุดเดือน พฤษภาคม 2552 รวมทั้งสิ้น 1 ปี 5 เดือน

ผลและวิจารณ์

1. การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของการเตรียม Twice functionalized organoclay (TFC)

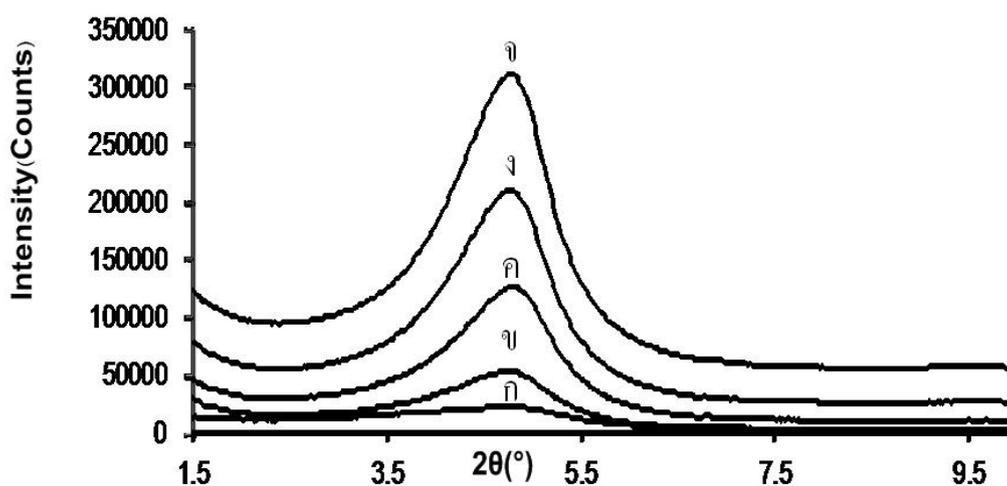
เนื่องจากแร่ดินเหนียวซิลิเกตมีหมู่ไฮดรอกซิล (silanol groups) (Si-OH) ซึ่งส่วนใหญ่อยู่ที่ขอบนอกของแร่ดินเหนียวซิลิเกต (Auerbach *et al.*, 2004) และไม่ได้ถูกทำลายหลังจากเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งสารคู่ควบไซเลนสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลเกิดเป็นหมู่อีพอกซ์บน C25A ทำให้สามารถทำปฏิกิริยาเมื่อผสมเข้ากับพอลิ(แลคติกแอซิด) และยางธรรมชาติอีพอกซ์ไซต์ได้ โดยการทำปฏิกิริยาของสารคู่ควบไซเลนบน C25A ศึกษาได้จากเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) ภาพที่ 14 แสดงสเปกตรัม FTIR



ภาพที่ 14 แสดงสเปกตรัม FTIR ของ C25A ที่ทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนที่ pH 4 ในเวลาทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน (ก) 0 (ข) 1 (ค) 4 (ง) 8 และ (จ) 12 ชั่วโมง ตามลำดับ

C25A ที่ทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนในเวลาที่แตกต่างกัน คาดว่าพันธะไฮดรอกซิลโมเลกุลของ C25A จะเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3636 cm^{-1} ซึ่งเป็นผลจากส่วนปลายหมู่

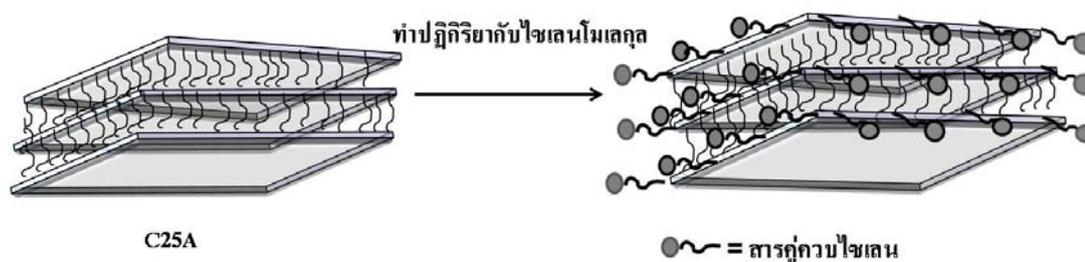
ไซลันอลบนพื้นผิวของ C25A ที่มีการยึดตัวออกโดยฟิสิกส์จะเล็กลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าสารคู่ควบไซเลนสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไซลันอลบนพื้นผิวของ C25A ได้ ทำให้เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันอีพอกซี โดยหมู่ฟังก์ชันอีพอกซีจะเกิดเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จึงทำให้เห็นฟิสิกส์ของหมู่ไซลันอลเล็กลงดังภาพที่ 14 เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันอีพอกซีเกิดขึ้นมาแทนที่หมู่ไซลันอล และเชื่อว่าไซเลนโมเลกุลของสารคู่ควบไซเลนจะเกิดปฏิกิริยาเฉพาะที่บริเวณขอบของ C25A เพราะปริมาณหมู่ไซลันอลที่ขอบของ C25A มีมากกว่าบริเวณอื่นดังที่กล่าวไว้แล้วข้างต้น เป็นผลให้ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนที่จะต้องเกิดในระหว่างชั้น (interlayer) ของแร่ดินเหนียวถูกขัดขวางทำให้ไซเลนโมเลกุลไม่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่ไซลันอลในระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวได้ เป็นผลให้ระยะห่างระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวเกิดการไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงซึ่งยืนยันผลได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังภาพที่ 15 และไซเลนโมเลกุลที่อยู่บริเวณขอบของ C25A แสดงดังภาพจำลองที่ 16



ภาพที่ 15 สัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ Cloisite® 25A ที่ทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนที่ pH 4 ในเวลาทำปฏิกิริยาที่ต่างกัน (ก) 0 (ข) 1 (ค) 4 (ง) 8 และ (จ) 12 ชั่วโมงตามลำดับ

จากภาพที่ 15 จะเห็นว่า การเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตหรือระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d_{001}) ของ C25A ที่ถูกคัดแปรด้วยสารคู่ควบไซเลนมีค่าไม่ต่างไปจาก C25A ที่ 0 ชั่วโมงซึ่งจะเห็นได้จาก C25A ที่ 1, 4, 8 และ 12 ชั่วโมงจะมี $d(001)$ 18.32, 18.55, 18.71 และ 18.79 อังสตรอม ตามลำดับ (ดังตารางที่ 4) ซึ่งก็ไม่แตกต่างจาก C25A ที่ไม่ได้ทำการโมดิฟายด้วยสารคู่ควบไซเลน ซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d_{001}) 18.24 อังสตรอม ดังนั้นการทำปฏิกิริยาระหว่างสารคู่ควบไซเลนกับ C25A ส่วนใหญ่จะอยู่บริเวณขอบนอก ซึ่งสอดคล้องกับการรายงาน

ของ Chen *et al.* (2005) ดังนั้น C25A ที่ทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนในเวลา 12 ชั่วโมงจะถูกเลือกเพื่อใช้ในการผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติอีพอกไซค์ในขั้นตอนต่อไป โดยออร์กาโนเคลย์ดังกล่าวจะถูกเรียกว่า Twice functionalized organoclay (TFC)



ภาพที่ 16 แสดงไซเลนโมเลกุลที่เกิดบริเวณขอบนอกของ Cloisite® 25A

ที่มา : ดัดแปลงจาก Chen *et al.* (2004)

ตารางที่ 4 แสดงระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d_{001}) ของ C25A ที่ทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 0, 1, 4, 8 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (h)	$2\theta(^{\circ})$	d -spacing (Å)
0	4.84	18.24 Å
1	4.8	18.32 Å
4	2.63	18.55 Å
8	2.67	18.71 Å
12	2.66	18.79 Å

2. ลักษณะทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติอิพอกไซค์

2.1 ลักษณะทางกายภาพของของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติอิพอกไซค์



ภาพที่ 17 ลักษณะทางกายภาพของเม็ดพอลิ(แลคติก แอซิด) และพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์

จากภาพที่ 17 แสดงลักษณะทางกายภาพของเม็ดพอลิ(แลคติก แอซิด) และพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ จะเห็นว่าเมื่อปริมาณยางธรรมชาติอิพอกไซค์เพิ่มมากขึ้น จนถึง 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเห็นได้ว่าเม็ดพอลิเมอร์ผสมจะมีความเหนียวมากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ ทั้งนี้จะเห็นได้จากลักษณะของเม็ดไม่สามารถตัดขาดออกจากกันได้ มีลักษณะคล้ายตัวหนอน เพราะเม็ดพอลิเมอร์ผสมมีค่าเหนียวมากกว่าอัตราส่วนอื่นๆ ดังนั้นเมื่อปริมาณยางธรรมชาติอิพอกไซค์เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จะมีผลต่อกระบวนการขึ้นรูป คือ ปริมาณยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ความเหนียวเพิ่มขึ้นด้วย จึงทำให้กระบวนการขึ้นรูปเป็นได้ยาก โดยเฉพาะปริมาณของยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ 40 และ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อนำเม็ดพอลิเมอร์ผสมไปทำการขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์แบบอัด พบว่าอัตราส่วนของยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ 20, 30, 40 และ 50

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเห็นการแยกเฟสระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดอย่างชัดเจน แต่ อัตราส่วนยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะไม่เกิดการแยกเฟส

2.2 สมบัติเชิงกลของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์

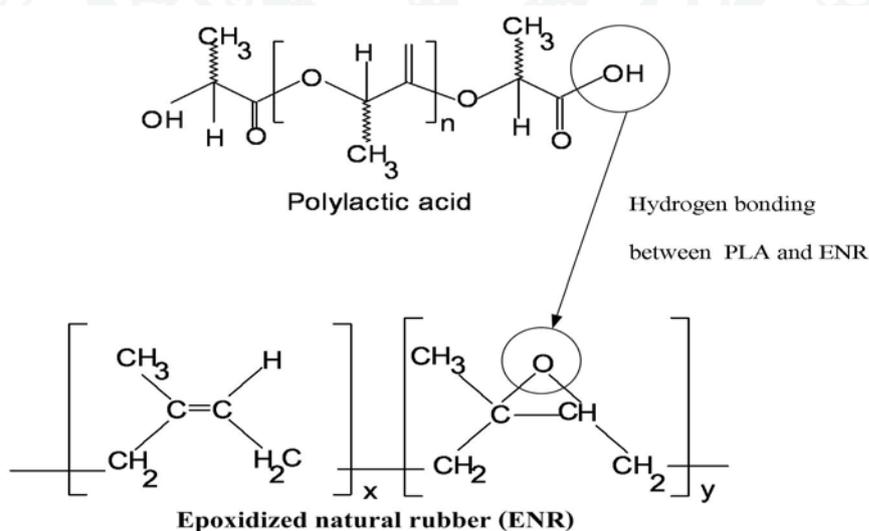
เนื่องจากพอลิ(แลคติก แอซิด) มีสมบัติเปราะและการผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ทำให้สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติความเปราะของพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ โดยค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) โมดูลัส (modulus) ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) และค่าความทนต่อแรงกระแทก (impact strength) แสดงดังตารางที่ 5 ซึ่งเห็นได้ว่าเมื่อผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ กับพอลิ(แลคติก แอซิด) แล้ว ค่าความทนต่อแรงกระแทกมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$) เมื่อปริมาณยางธรรมชาติอิพอกไซค์เพิ่มขึ้น เนื่องจากยางธรรมชาติอิพอกไซค์จะไปทำให้อ่อนตัวทางด้านพลังงานของพอลิ(แลคติก แอซิด) ลดลง โดยจะไปหน่วงการเกิดการแตกร้าวซึ่งเป็นผลให้สามารถปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกให้พอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ (Wu, 1990) ในส่วนของสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง (tensile properties) พบว่าค่าความต้านทานแรงดึง และโมดูลัสมีค่าลดลงเมื่อปริมาณยางธรรมชาติอิพอกไซค์เพิ่มขึ้น เนื่องจากยางมีพฤติกรรมแบบอีลาสโตเมอริก (elastomeric behaviour) (Yew *et al.*, 2005) โดยการที่ค่าความทนต่อแรงดึง ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด และค่าโมดูลัสจะลดลงมากเมื่อปริมาณยางธรรมชาติอิพอกไซค์มากกว่า 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทั้งนี้เนื่องมาจากความไม่เข้ากันของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด แต่จะสังเกตเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณของยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่สูงถึง 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ทำให้พอลิเมอร์ผสมแสดงสมบัติความเป็นยางได้ดีกว่าอัตราส่วนอื่นๆ จึงเป็นผลให้ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น โดยรูปแบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพอลิ(แลคติก แอซิด) กับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ แสดงดังภาพที่ 18 โดยพันธะไฮโดรเจนจะเกิดขึ้นระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของพอลิ(แลคติก แอซิด) และหมู่อีเทอร์ (ether group) ของยางธรรมชาติอิพอกไซค์

ดังนั้นยางธรรมชาติอิพอกไซค์สามารถปรับปรุงความเปราะให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ และอัตราส่วนที่เหมาะสมของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ให้ค่าความทนต่อแรงดึง และโมดูลัสที่สูงกว่าอัตราส่วนอื่นๆ คือวัสดุทดลองที่ P/E10 ซึ่งอัตราส่วนดังกล่าว เมื่อพิจารณาถึง ความสามารถในการปรับปรุงสมบัติความเปราะของพอลิ (แลคติก แอซิด) โดยสังเกตได้จากค่า ความทนต่อแรงกระแทกถึงแม้จะให้ค่าที่ต่ำกว่า อัตราส่วนอื่นๆ ที่ผสมกับยางธรรมชาติอิพอกไซค์ แต่ก็ให้ค่าสูงกว่าพอลิ(แลคติก แอซิด) 100 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 5 แสดงสมบัติเชิงกลใน โหมคแรงดึงและค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมกับยางธรรมชาติในอัตราส่วนที่ต่างกัน

สูตรทดลอง	สมบัติเชิงกลใน โหมคแรงดึง			ค่าความทนต่อแรง กระแทก (KJ/m ²)
	ค่าความทนต่อแรงดึง (MPa)	โมดูลัส (MPa)	ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	
PLA	48.97 ^a ± 1.05	1998.70 ^a ± 12.05	2.36 ^b ± 0.25	3.53 ^d ± 0.22
P/E10	18.67 ^b ± 0.84	1232.20 ^b ± 29.28	3.61 ^a ± 0.37	5.37 ^b ± 0.23
P/E20	8.34 ^c ± 0.54	995.67 ^c ± 5.67	0.89 ^c ± 0.09	4.56 ^c ± 0.29
P/E30	2.15 ^d ± 0.05	150.00 ^d ± 13.20	0.75 ^c ± 0.05	4.88 ^c ± 0.06
P/E40	0.96 ^e ± 0.05	88.33 ^{de} ± 8.58	0.63 ^c ± 0.46	10.54 ^a ± 0.05
P/E50	0.62 ^e ± 0.05	29.00 ^e ± 5.30	2.73 ^b ± 0.81	10.75 ^a ± 0.06

หมายเหตุ ^{a-f} ค่าเฉลี่ยที่ตามด้วยตัวอักษรต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างกันที่ระดับความเชื่อมั่นเท่ากับร้อยละ 95 โดยใช้วิธี Duncan's New Multiple Range Test



ภาพที่ 18 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาระหว่างพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติอีพอกไซด์

จากการศึกษาข้างต้นพบว่า อัตราส่วนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ ที่แสดงลักษณะทางกายที่ดีที่สุดไม่เกิดการแยกเฟสและให้ค่าความทนแรงดึงสูงสุดคือที่อัตราส่วนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ที่ 90 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%) และยางธรรมชาติอีพอกไซค์ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (P/E10) ดังนั้น C25A และ TFC ในปริมาณ 1, 3, 5, และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งจะถูกนำไปผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ในอัตราส่วนดังกล่าว ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 แสดงอัตราส่วนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่ให้ความทนต่อแรงดึงสูงสุดผสม TFC (ที่ทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบเป็นเวลา 12 ชั่วโมง) และ C25A ที่ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%)

สูตรทดลอง	พอลิ(แลคติก แอซิด) (wt%)	ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ (wt%)	ออร์กาโนเคลย์ (wt%)	
			TFC	C25A
P/E10	90	10	0	0
P/E/TFC 1	90	10	1	0
P/E/TFC 3	90	10	3	0
P/E/TFC 5	90	10	5	0
P/E/TFC 7	90	10	7	0
P/E/C25A 1	90	10	0	1
P/E/C25A 3	90	10	0	3
P/E/C25A 5	90	10	0	5
P/E/C25A 7	90	10	0	7

3. ศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติการป้องกันการซึมผ่านของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ออร์กาโนเคลย์ (TFC และ C25A) นาโนคอมโพสิต

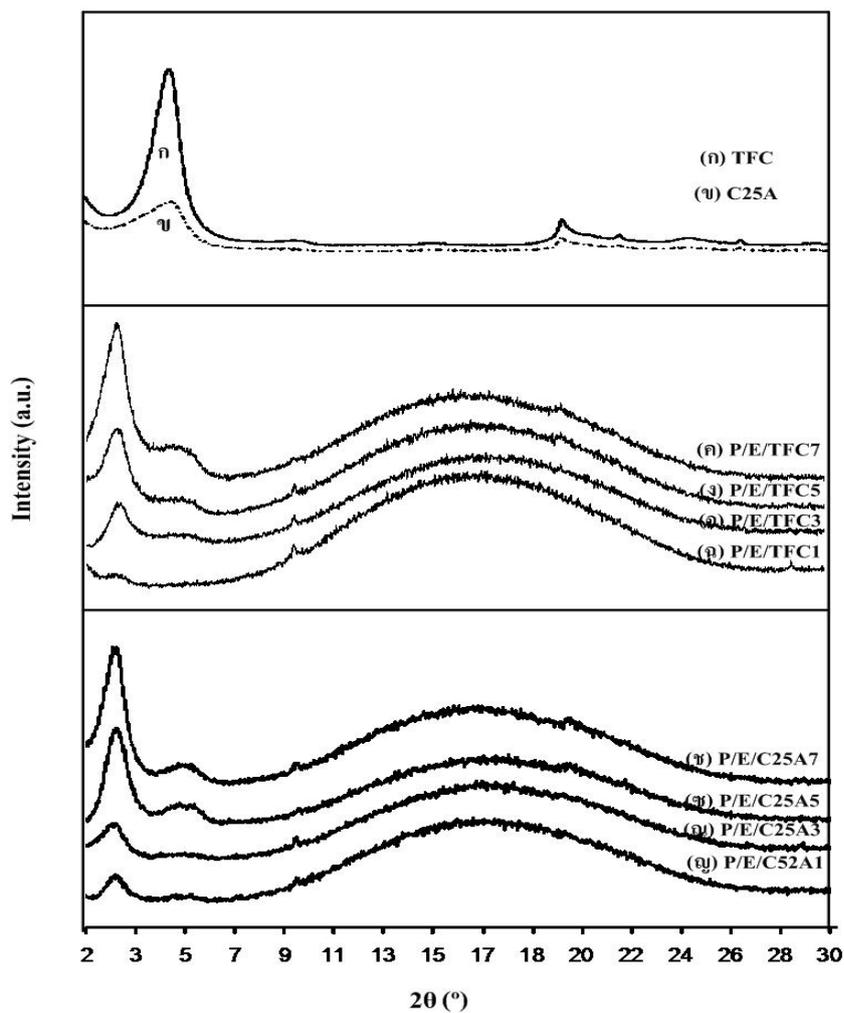
3.1 ศึกษาโครงสร้างและสมบัติทางสัณฐานวิทยาของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์และออร์กาโนเคลย์นาโนคอมโพสิต

ศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) หรือ XRD สามารถใช้ศึกษาถึงโครงสร้างและสมบัติทางสัณฐานวิทยาของนาโนคอมโพสิตได้ โดย XRD ถูกใช้ในการศึกษาถึงการกระจายตัวของออร์กาโนเคลย์ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ โดยสัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิตแสดงดังภาพที่ 19 พบว่าเส้นกราฟมีการเคลื่อนตำแหน่งไปยังค่ามุม 2θ ที่ต่ำกว่าของออร์กาโนเคลย์ (TFC และ C25A) คือค่า 2θ ของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตมีค่า 2.62 ถึง 2.69 ในขณะที่ 2θ ของออร์กาโนเคลย์มีค่า 4.80 และ 4.84 (ตารางที่ 7) และระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตของนาโนคอมโพสิตก็เพิ่มขึ้นมากกว่าเมื่อเทียบกับ TFC และ C25A ซึ่งก่อให้เกิดลักษณะของคอมโพสิตแบบแทรกสอด (intercalation) ของโมเลกุลพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ภายในช่องแกลลอรี่ (clay galleries) ออร์กาโนเคลย์ (Chen *et al.*, 2004)

ในส่วนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ที่ผสม TFC นาโนคอมโพสิต ดังภาพที่ 19 (กลาง) โดยผสม TFC ในปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกต (ดังตารางที่ 7) 33.04, 33.52, 35.21 และ 37.26 อังสตรอมตามลำดับ ซึ่งระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ TFC เพิ่มขึ้น และในกรณีของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ผสม C25A นาโนคอมโพสิตดังภาพที่ 19 (ล่าง) โดยผสม C25A ในอัตราส่วน 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกต (ตารางที่ 7) 32.91, 32.59, 33.52 และ 33.99 อังสตรอมตามลำดับ ซึ่งระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ C25A เพิ่มขึ้น เป็นเช่นเดียวกับ TFC โดยที่ปริมาณ TFC และ C25A ที่ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตสูงกว่าปริมาณอื่นๆ ซึ่งพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์สามารถแทรกสอดเข้าภายในช่องแกลลอรี่ (clay galleries) ของ TFC หรือ C25A เป็นผลให้เกิดความเข้ากันได้ระหว่างพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ ดังนั้นออร์กาโนเคลย์สามารถเป็นสารช่วยผสมให้กับพอลิเมอร์ได้

โดยพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ที่ผสม TFC แสดงค่าระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตมากกว่า C25A กล่าวคือ หมู่ฟังก์ชันของออร์กาโนเคลย์ที่ต่างกันเป็นผลให้สามารถปรับ ประสิทธิภาพเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ต่างกันด้วย เนื่องจาก TFC มีหมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถทำปฏิกิริยากับสายโซ่ส่วนปลายของพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติพอกไซค์ได้ ซึ่งจากการศึกษาสัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ดังกล่าวจะเห็นว่าแผ่นซิลิเกตที่ซ้อนกันเป็นชั้นมีระยะห่างขยายออกมากขึ้น โดยลักษณะของออร์กาโนเคลย์นาโนคอมโพสิตสามารถศึกษาได้จากเทคนิค

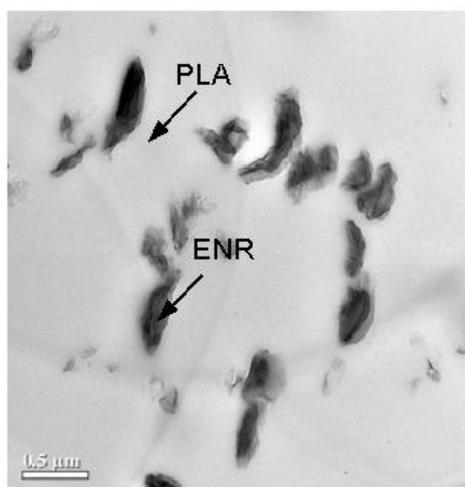
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Micro scope) หรือ TEM ดัง
ภาพที่ 20



ภาพที่ 19 สัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของออร์กาโนเคลย์ (บน) พอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติ ผสม TFC (กลาง) และ พอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติ ผสม C25A (ล่าง) ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก (wt%) ตามลำดับ

ตารางที่ 7 โพลี(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC และโพลี(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม C25A ในปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt%) ตามลำดับ

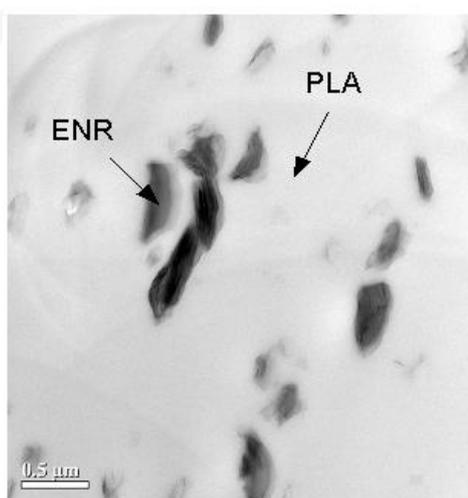
สูตรทดลอง	$2\theta(^{\circ})$	d -spacing (Å)
C25A	4.84	18.24 Å
TFC	4.80	18.79 Å
P/E/TFC 1	2.63	33.04 Å
P/E/TFC 3	2.67	33.52 Å
P/E/TFC 5	2.66	35.21 Å
P/E/TFC 7	2.69	37.26 Å
P/E/C25A 1	2.68	32.91 Å
P/E/C25A 3	2.62	32.59 Å
P/E/C25A 5	2.67	33.52 Å
P/E/C25A 7	2.67	33.99 Å



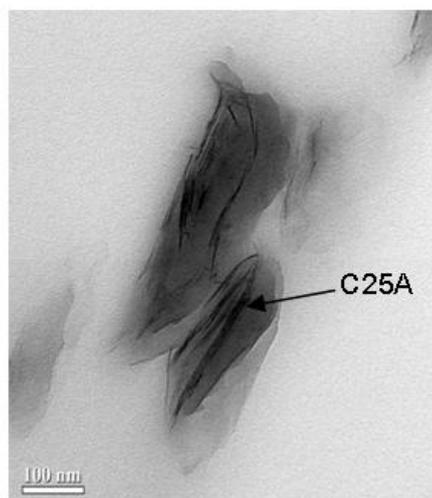
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

ภาพที่ 20 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสม TFC (ก และ ข) และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ผสม C25A (ค และ ง) ที่ปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยภาพทางซ้ายกำลังขยายต่ำ (สเกล 0.5 ไมโครเมตร) และภาพทางขวากำลังขยาย (สเกล 100 ไมโครเมตร)

จากภาพที่ 20 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ผสม TFC (ก และ ข) และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ผสม TFC (ค และ ง) ที่ปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยส่วนของขอบเขตที่มีสีขาวและสีดำแทนด้วยพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติพอกไซค์ตามลำดับ และเส้นสีดำคือลักษณะภาพตัดขวางของแผ่นซิลิเกตของออร์กาโนเคลย์ ซึ่งพบว่าชั้นซิลิเกตมีการเรียงซ้อนกันในลักษณะแทรกสอด ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกับผลของสัญญาณการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และจากลักษณะดังกล่าวจะเป็นผลให้ออร์กาโนเคลย์สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์อีกด้วย

3.2 สมบัติเชิงกลของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต

จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติพอกไซค์ในข้อ 2 พบว่าอัตราส่วนระหว่างพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ที่ให้สมบัติเชิงกลในโหมด แรงดึงที่ดีที่สุด คือ อัตราส่วนของพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติพอกไซค์ที่ 90:10 ดังนั้นอัตราส่วนดังกล่าวนี้จึงถูกเลือก เพื่อมาผสมกับออร์กาโนเคลย์ 2 ชนิด ดังตารางที่ 8 โดยออร์กาโนเคลย์ที่ใช้คือ C25A และ TFC พบว่าค่าความทนต่อแรงดึงของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ที่ผสม TFC มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$) โดยปริมาณ TFC 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ค่าความทนต่อแรงดึงที่สูงกว่าอัตราส่วนอื่นๆ และสูงกว่าพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ที่ผสม C25A ในอัตราส่วนเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องมาจากหมู่พอกไซค์ของ TFC ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยากันระหว่างพอลิเมอร์และออร์กาโนเคลย์ (Chen *et al.*, 2005)

โมดูลัสของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ที่ทำการเติมออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดพบว่าให้ค่าที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$) โดยปริมาณ TFC ทุกอัตรา ส่วนสามารถปรับปรุงค่าโมดูลัสให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติพอกไซค์ แต่ปริมาณของ C25A ที่สามารถปรับปรุงค่าโมดูลัสได้ คือ 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยการเติม TFC ในพอลิเมอร์ผสมจะให้ค่าโมดูลัสที่สูงกว่าการเติม C25A ทั้งนี้เนื่องมาจากหมู่พอกไซค์ของ TFC สามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์เมทริกได้ ในส่วนของค่าการยืดตัว ณ จุดขาดพบว่ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณ TFC และ C25A เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเติมออร์กาโนเคลย์เข้าไปในพอลิเมอร์ผสมทำให้อัตราส่วนความเป็นยางลดลง จึงทำให้ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดลดลงเมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้น

ค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิท มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้น โดยออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดสามารถปรับปรุงสมบัติความทนต่อแรงกระแทกให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ได้ ทั้งนี้เนื่องมาจากออร์กาโนเคลย์มีสมบัติเป็นสารเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์ และมีสัดส่วนระหว่างความยาวต่อความหนาสูงมากในสองมิติ ทำให้พอลิเมอร์สามารถแทรกเข้าไปในพื้นที่ระหว่างชั้นของออร์กาโนเคลย์ได้ (Randall *et al.*, 2002)

จากผลการทดลองข้างต้นจะเห็นว่าออร์กาโนเคลย์มีแนวโน้มปรับปรุงสมบัติเชิงกลในโหมคแรงดึง และสมบัติความทนต่อแรงกระแทกให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอิพอกไซค์ได้ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า TFC และ C25A สามารถเป็นตัวผสม (compatibilizer) ให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติอิพอกไซค์ โดยเฉพาะที่ปริมาณออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดที่ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ค่าความทนต่อแรงดึง โมดูลัส และค่าความทนต่อแรงกระแทกที่สูงกว่าอัตราส่วนอื่นๆ โดย TFC สามารถใช้เป็นตัวผสมระหว่างพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวได้ดีกว่า C25A เนื่องจาก TFC สามารถปรับปรุงสมบัติดังกล่าวข้างต้นได้ดีกว่า C25A ดังนั้น TFC จึงเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติอิพอกไซค์ได้ดีกว่า C25A

ตารางที่ 8 แสดงสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงและค่าความทนต่อแรงกระแทกของพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอีพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ ผสม TFC หรือ C25A ในปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

สูตรทดลอง	สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง			ค่าความทนต่อแรง กระแทก (KJ/m ²)
	ค่าความทนต่อแรงดึง (MPa)	โมดูลัส (MPa)	ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (%)	
P/E10	18.67 ^e ± 0.84	1232.20 ^d ± 29.28	3.61 ^a ± 0.37	5.37 ^h ± 0.23
P/E/TFC 1	20.55 ^d ± 0.68	1431.00 ^c ± 15.72	1.13 ^d ± 0.30	47.87 ^{df} ± 1.42
P/E/TFC 3	21.66 ^d ± 0.39	1499.00 ^c ± 38.57	1.26 ^{cd} ± 0.31	52.63 ^{cd} ± 1.10
P/E/TFC 5	25.23 ^b ± 0.71	1842.00 ^b ± 23.48	1.93 ^b ± 0.30	57.75 ^b ± 0.85
P/E/TFC 7	27.22 ^a ± 0.80	2112.30 ^a ± 30.78	1.97 ^b ± 0.40	64.10 ^a ± 0.95
P/E/C25A 1	15.17 ^g ± 0.75	1085.20 ^{de} ± 25.74	1.10 ^d ± 0.12	41.59 ^f ± 0.61
P/E/C25A 3	16.07 ^{fg} ± 1.47	1096.33 ^{de} ± 15.17	1.24 ^d ± 0.06	45.43 ^{ef} ± 1.61
P/E/C25A 5	17.15 ^{ef} ± 0.56	1247.70 ^d ± 20.34	1.36 ^{cd} ± 0.31	48.69 ^{df} ± 1.12
P/E/C25A 7	23.22 ^c ± 0.73	1704.70 ^b ± 11.65	1.77 ^{bc} ± 0.19	55.43 ^{bc} ± 0.63

หมายเหตุ ^{a-g} ค่าเฉลี่ยที่ตามด้วยตัวอักษรต่างกันในแต่ละคอลัมน์นี้มีความแตกต่างกันที่ระดับความเชื่อมั่นเท่ากับร้อยละ 95 โดยใช้วิธี Duncan's New Multiple Range Test

3.3 สมบัติเชิงความร้อนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม C25A

3.3.1 วิเคราะห์อุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิเกิดผลึก (Crystallization temperature, T_c) และอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature, T_m) ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

ภาพที่ 21 แสดงเทอร์โมแกรมของพอลิ(แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอพอก ไซค์ในอัตราส่วน 90:10 (P/E10) และพอลิ(แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอพอก ไซค์ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต โดยพอลิ(แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอพอก ไซค์มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะ คล้ายแก้วที่ 57.6 องศาเซลเซียส อุณหภูมิหลอมเหลว 151.5 องศาเซลเซียส ดังตารางที่ 9 เมื่อผสม C25A ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในพอลิ(แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอพอก ไซค์ พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วไม่มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งเป็นไปในทางเดียวกันกับ TFC ที่ผสมกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอพอก ไซค์ (ตารางที่ 9) ทั้งนี้เนื่องมาจากการผสม ออร์กาโนเคลย์นั้นไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Chow and Lok., 2008; Paul et al., 2003) ในขณะที่อุณหภูมิหลอมเหลวไม่มีการเปลี่ยนแปลง (Nam et al., 2001; Krikorian and Pochan., 2004) โดย Lee et al., (2003) ได้กล่าวถึงปัจจัยที่ส่งผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้าย แก้วคือ ความอ่อนของโซ่พอลิเมอร์ น้ำหนักโมเลกุล หมู่ที่ต่อด้านข้างของโซ่หลัก โครงสร้างแบบ ตายายสามมิติ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล และ steric effects และการผสมออร์กาโนเคลย์ในพอลิ (แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอพอก ไซค์ก็ไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์ เช่นเดียวกัน

อุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature) ของพอลิ(แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอพอก ไซค์ (P/E10) มีค่า 130.00 องศาเซลเซียส และเมื่อผสม C25A อุณหภูมิการเกิด ผลึกลดลงเหลือ 129.70, 128.60, 127.20 และ 126.20 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เมื่อมีปริมาณ C25A ที่ 1, 3, 5, และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ หรือเมื่อผสม TFC กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ขา ธรรมชาติอพอก ไซค์ พบว่าอุณหภูมิการเกิดผลึกมีค่าลดลงเช่นกัน โดยลดลงเหลือ 128.00, 126.80, 125.40 และ 124.10 องศาเซลเซียสเมื่อมีปริมาณ TFC ที่ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งอุณหภูมิการเกิดผลึกจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้น โดยลักษณะพิก ของอุณหภูมิการเกิดผลึกมีลักษณะค่อยๆ แลมนขึ้นดังภาพที่ 21 เมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้น และค่าความร้อนที่ใช้ในการเกิดผลึก (ΔH_c) มีค่าค่อยๆ เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันกับค่าความร้อนที่ใช้ใน การหลอม เหลว (ΔH_m) โดยจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้น เนื่องจากว่าออร์กา โนเคลย์ในนาโนคอมโพสิตจะทำหน้าที่เป็น heterophase crystal nucleation agent ดังนั้นการเพิ่ม ปริมาณออร์กาโนเคลย์จึงทำให้วัสดุเกิดผลึกได้เร็วขึ้น (Chow and Lok., 2008)

โดยข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC สามารถหาปริมาณค่า ปริมาณการเกิดผลึก (X_c) จากสมการที่ 2 (Yu et al., 2007) ดังนี้

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1-\phi)\Delta H_m^*} \times 100\% \quad (2)$$

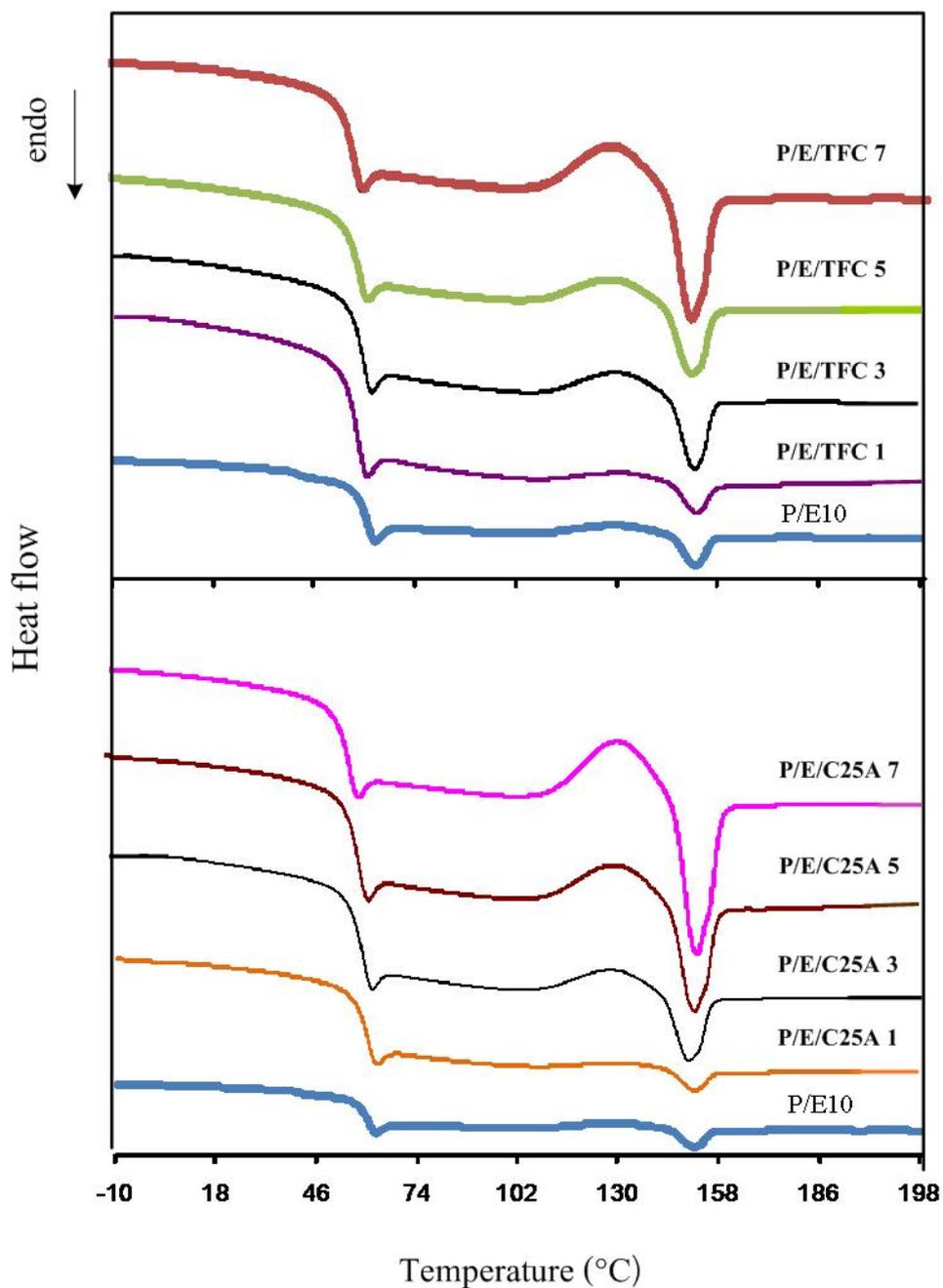
ΔH_m = ความร้อนที่ใช้ในการหลอมเหลว

ΔH_m^* = พลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลวตัวอย่างบริสุทธิ์ ซึ่งสำหรับพอลิ(แลคติก แอซิด) มีค่า

เท่ากับ 93.7 จูล/กรัม (Shibata *et al.*, 2005)

ϕ = เศษส่วนน้ำหนักของพอลิ(แลคติก แอซิด) และออร์กาโนเคลย์

เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์มีค่า 2.51 เปอร์เซ็นต์ และเมื่อผสม C25A ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ พบว่าเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกเพิ่มขึ้นเป็นและ 2.56, 3.25, 3.75 และ 5.68 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งเมื่อผสม TFC ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติพอกไซค์ พบว่าเปอร์เซ็นต์ การเกิดผลึกเพิ่มขึ้นเป็น 3.57, 4.21, 7.09 และ 9.26 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับแสดงดังตารางที่ 9 พบว่าค่าเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ C25A หรือ TFC เพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้เชื่อได้ว่าออร์กาโนเคลย์ทำหน้าที่เป็นสารช่วยก่อให้เกิดผลึก (nucleating agent) ให้กับพอลิเมอร์ผสม



ภาพที่ 21 แสดงเทอร์โมแกรมของพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติอีพอกไซค์ (P/E10) เปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม TFC (ภาพบน) และ C25A (ภาพล่าง) ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

ตารางที่ 9 แสดงสมบัติเชิงความร้อนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ เปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม C25A ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

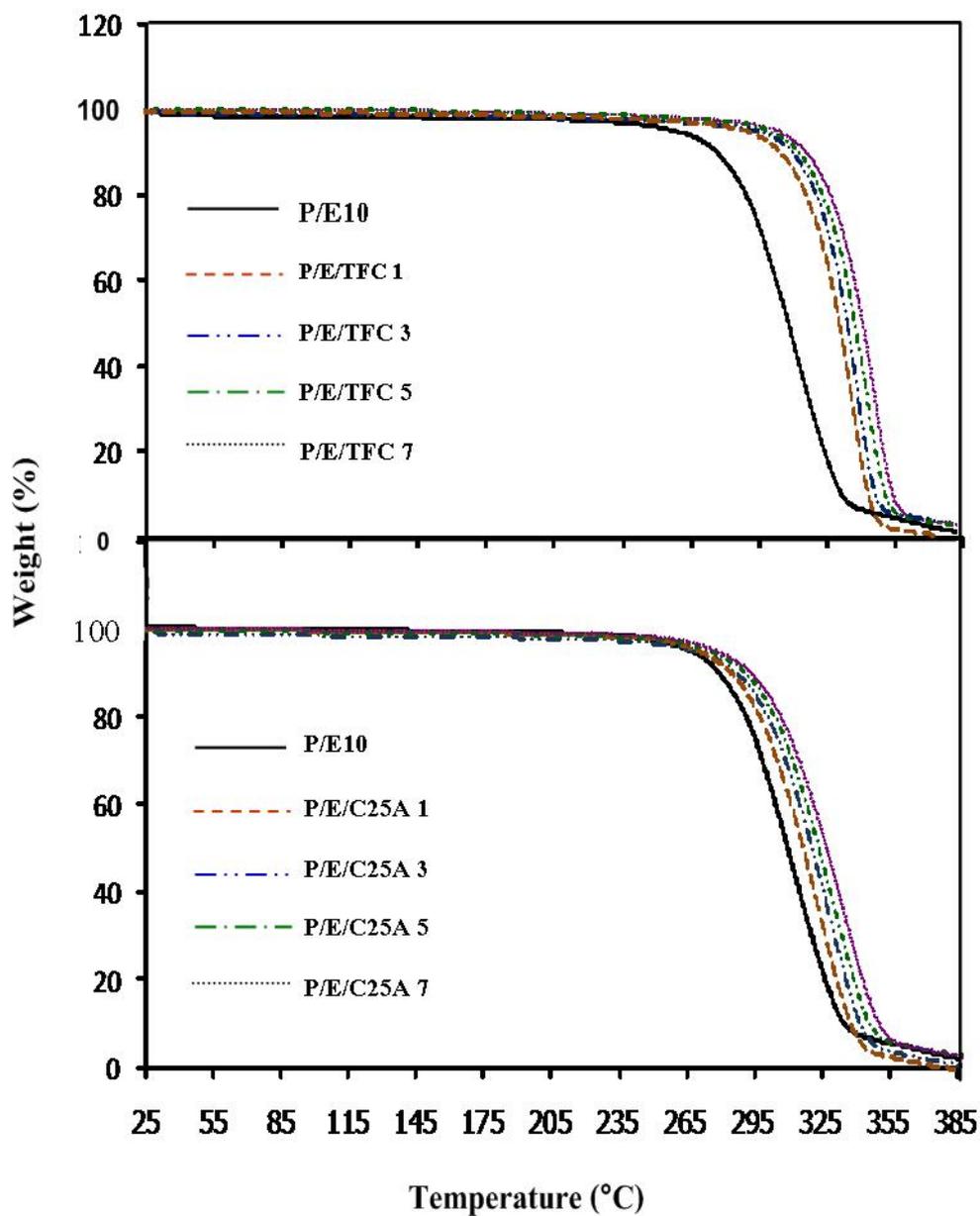
สูตรทดลอง	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
P/E10	57.60	130.00	1.72	152.20	2.12	2.51
P/E/TFC 1	56.50	128.00	3.09	151.20	2.91	3.57
P/E/TFC 3	55.90	126.80	3.19	151.40	3.43	4.21
P/E/TFC 5	55.70	125.40	5.68	151.50	5.72	7.09
P/E/TFC 7	55.40	124.10	6.40	151.40	7.30	9.26
P/E/C25A 1	57.10	129.70	1.76	151.10	2.14	2.56
P/E/C25A 3	56.70	128.60	3.04	151.10	2.72	3.25
P/E/C25A 5	56.40	127.20	2.68	151.40	3.02	3.75
P/E/C25A 7	55.80	126.20	4.01	151.60	4.48	5.68

3.3.2 ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม C25A ด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

เทคนิค TGA จะใช้ในการวิเคราะห์น้ำหนักคอมโพสิตด้วยการศึกษาการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน เนื่องจากเกิดการระเหยไปของวัสดุที่เกิดการเสื่อมสภาพขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ โดยทั่วไปนั้นการรวมออร์กาโนเคลย์เข้ากับพอลิเมอร์เมทริกซ์เป็นผลให้ความเสถียรทางความร้อน(thermal stability) เพิ่มขึ้น (Pramoda *et al.*, 2003) เพราะออร์กาโนเคลย์แสดงสมบัติเป็นฉนวนความร้อนที่ดี (Ray *et al.*, 2003; Chow and Lok., 2008;) ภาพที่ 22 แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ (P/E10) เปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC และ C25A ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเสื่อมสลายเพิ่มสูงขึ้นเมื่อปริมาณ TFC และ C25A เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า TFC และ C25A สามารถเพิ่มความเสถียรทางความร้อนให้กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ ทั้งนี้เนื่องมาจากการป้องกันของชั้นออร์กาโนเคลย์ (Zanetti

et al., 2001) ที่ทำหน้าที่เป็นสารป้องกันความร้อน (heat barrier) ให้พอลิเมอร์เมทริกซ์ ดังนั้นการเติมออร์กาโนเคลย์ในพอลิเมอร์เมทริกซ์จะทำให้การเสื่อมสลายของผลิตภัณฑ์เกิดช้าลง

จากภาพที่ 22 สามารถสรุปเป็นตารางดังตารางที่ 10 แสดง T_5 และ T_{95} ของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม C25A โดย T_5 หมายถึงอุณหภูมิที่ทำให้วัสดุเหลือน้ำหนักอยู่ 5 เปอร์เซ็นต์ และ T_{95} หมายถึงอุณหภูมิที่ทำให้วัสดุเหลือน้ำหนักอยู่ 95 เปอร์เซ็นต์ โดย T_{95} ของพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่ผสม TFC และ C25A มีค่าเพิ่มขึ้นโดยในออร์กาโนเคลย์แต่ละชนิดจะมี T_{95} สูงสุดเมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์อยู่ที่ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่ที่น่าสังเกตคือ T_5 ของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่ผสม TFC เพิ่มขึ้นจาก 348 เป็น 360 องศาเซลเซียส เมื่อปริมาณ TFC 0, 1, 3 และ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ในขณะที่พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม C25A มีค่า T_5 เพิ่มขึ้นจาก 348 เป็น 356 องศาเซลเซียส ต้องใช้ปริมาณ C25A ที่ 0, 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าปริมาณ TFC ที่ปริมาณน้อยกว่าสามารถเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนให้กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ดีกว่า C25A ทั้งนี้เนื่องจากความเข้ากันได้ของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ที่ผสม TFC มากกว่าที่ผสมกับ C25A และจะสังเกตเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดมากกว่า 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มี T_5 ที่ไม่เปลี่ยนแปลงซึ่งเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับงานวิจัยของ Chen and Yoon. (2005) ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของ T_5 เนื่องมาจากข้อจำกัดเรื่องของที่ว่างในพื้นที่ของพอลิเมอร์เมทริกซ์ จึงส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของความเสถียรทางความร้อนน้อยมาก



ภาพที่ 22 แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติ อีพอกไซค์ เปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม ออร์กาโนเคลย์ที่ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

ตารางที่ 10 แสดงผลการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ เปรียบเทียบกับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ผสม C25A ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

สูตรทดลอง	อุณหภูมิ (°C)	
	T_5	T_{95}
P/E10	348	280
P/E/TFC 1	354	287
P/E/TFC 3	357	298
P/E/TFC 5	360	309
P/E/TFC 7	361	311
P/E/C25A 1	349	282
P/E/C25A 3	352	285
P/E/C25A 5	355	289
P/E/C25A 7	355	290

หมายเหตุ T_5 หมายถึงอุณหภูมิที่ทำให้วัสดุเหลือน้ำหนักอยู่ 5 เปอร์เซ็นต์ และ T_{95} หมายถึงอุณหภูมิที่ทำให้วัสดุเหลือน้ำหนักอยู่ 95 เปอร์เซ็นต์

3.3.3 สมบัติอุณหภูมิการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกด

อุณหภูมิการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกดของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์มีค่า 55.50 องศาเซลเซียส ดังตารางที่ 11 พบว่าเมื่อผสม TFC และ C25A กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ พบว่าอุณหภูมิการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณออร์แกนิกเพิ่มขึ้น โดยปริมาณ TFC ที่สูงกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ให้อุณหภูมิการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกดที่เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p > 0.05$) เป็นเช่นเดียวกันกับ C25A ซึ่งปริมาณ TFC ที่มากกว่า 7 เปอร์เซ็นต์ให้อุณหภูมิการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกดสูงกว่า C25A ในทุกอัตราส่วน ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้ (1) TFC แสดงสมบัติความเป็นสารเสริมแรงให้กับพอลิ

เมอร์เมทริกซ์ (2) เปรอร์เซ็นต์การเกิดผลึกที่มีค่าสูงส่งผลให้ออร์กาโนเคลย์สามารถปรับปรุงสมบัติการ โกงตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกดให้กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ (3) การเกิดอันตรกิริยาระหว่าง TFC กับพอลิเมอร์เมทริกซ์อย่างแข็งแรง และการขัดขวางการเคลื่อนตัวของสายโซ่จากผลึก ดังนั้นจึงส่งผลป้องกันการเสีรูปร่างจากความร้อนภายใต้แรงกดได้ (Wang *et al.*, 2007)

ตารางที่ 11 แสดงอุณหภูมิการ โกงตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกด ของพอลิ(แลคติก แอ ซิด) ผสมกับยางธรรมชาติอีพอกไซค์และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม C25A ปริมาณ 1, 3, 5 และ 7 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

สูตรทดลอง	อุณหภูมิการ โกงตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกด (°C)
P/E10	55.50 ^{cd} ± 0.53
P/E/TFC 1	55.47 ^{cd} ± 0.49
P/E/TFC 3	55.50 ^{cd} ± 0.26
P/E/TFC 5	56.90 ^{ab} ± 0.57
P/E/TFC 7	57.96 ^a ± 0.55
P/E/C25A 1	55.47 ^{cd} ± 0.21
P/E/C25A 3	55.57 ^{cd} ± 0.65
P/E/C25A 5	56.20 ^{bc} ± 0.45
P/E/C25A 7	56.93 ^{ab} ± 0.65

หมายเหตุ ^{a-d} ค่าเฉลี่ยที่ตามด้วยตัวอักษรต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างกันที่ระดับความเชื่อมั่นเท่ากับร้อยละ 95 โดยใช้วิธี Duncan's New Multiple Range Test

3.4 สมบัติการซึมผ่านของพอลิ(แลคติก แอซิด) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ออร์กาโนเคลย์ (TFC และ C25A) นาโนคอมโพสิต

3.4.1 อัตราการซึมผ่านของไอน้ำพอลิ(แลคติก แอซิด) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต

ตารางที่ 12 แสดงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำของพอลิ(แลคติก แอซิด) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต พบว่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำของพอลิ(แลคติก แอซิด) กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติ ($p < 0.05$) ซึ่งเมื่อนำ TFC และ C25A ที่ปริมาณ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มาผสมทำให้อัตราการซึมผ่านของไอน้ำมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$) โดยค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำที่ผสม TFC หรือ C25A มีค่าที่ไม่แตกต่างกัน อัตราการซึมผ่านของไอน้ำของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์มีค่า 0.21 กรัม/24 ชั่วโมง ตารางเมตร ในขณะที่เมื่อผสมออร์กาโนเคลย์อัตราการซึมผ่านของไอน้ำลดลง 0.17-0.18 กรัม/24 ชั่วโมง ตารางเมตร ทั้งนี้เนื่องมาจากเคลย์มีความเป็นไฮโดรโฟบิกคือไม่ชอบน้ำและการที่ชั้นเคลย์กระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ทำให้เส้นทางการซึมผ่านของไอน้ำซับซ้อน เพราะจะมีชั้นของออร์กาโนเคลย์ขวางเส้นทางการซึมผ่านของไอน้ำ (Rhim *et al.*, 2009) และออร์กาโนเคลย์จะทำหน้าที่ในการขัดขวางการเสื่อมสลายของผลึกพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมออร์กาโนเคลย์ที่อุณหภูมิต่ำ (Wu *et al.*, 2006)

โดยทั่วไปแล้วพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำก็จะต่ำ ซึ่งจากการศึกษาด้วยเทคนิค DSC ชำ้ต้นพบว่าการผสม TFC และ C25A ในปริมาณ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกที่สูง ดังนั้นอัตราส่วนดังกล่าวจึงถูกเลือกเพื่อมาศึกษาสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำ และก๊าซออกซิเจน

ตารางที่ 12 แสดงอัตราการซึมผ่านของไอน้ำและของพอลิ(แลคติก แอซิด) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์นาโนคอมโพสิต

สูตรทดลอง	อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (g/24h· m ²)
PLA	0.20 ^a ± 0.01
P/E10	0.21 ^a ± 0.02
P/E/TFC 7	0.17 ^b ± 0.03
P/E/C25A 7	0.18 ^b ± 0.01

หมายเหตุ ^{a-d} ค่าเฉลี่ยที่ตามด้วยตัวอักษรต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างกันที่ระดับความเชื่อมั่นเท่ากับร้อยละ 95 โดยใช้วิธี Duncan's New Multiple Range Test

3.4.2. การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของพอลิ(แลคติก แอซิด) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม TFC และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม C25A

อัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (oxygen transmission rate, OTR) ของพอลิ(แลคติก แอซิด) (PLA) และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ (P/E10) แสดงดังตารางที่ 13 พบว่าเมื่อผสมยางธรรมชาติอีพอกไซค์แล้วทำให้ค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้นทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกไซค์มีความเป็นขั้วสูงจึงเกิดอันตรกิริยาอย่างอ่อนกับออกซิเจนเป็นผลให้ค่าการซึมผ่านของออกซิเจนสูง และโดยทั่วไปนั้นถ้าพอลิเมอร์มีความเป็นผลึกสูงก็จะมีค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนต่ำ (Zhong *et al.*, 2007) ซึ่งจากการศึกษาด้วยเทคนิค DSC พบว่าเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของพอลิ(แลคติก แอซิด) มีค่า 9.75 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์มีค่า 2.51 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีค่าน้อยกว่าพอลิ(แลคติก แอซิด) มาก จึงเป็นผลให้ค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์สูงกว่าพอลิ(แลคติก แอซิด) และเมื่อทำการผสมออร์กาโนเคลย์พบว่าค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนลดลงอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$) เมื่อเปรียบเทียบกับและพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ เพราะว่าชั้นของออร์กาโนเคลย์จะไปขวางเส้นทางการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน ซึ่งชั้นของออร์กาโนเคลย์นั้นมีสัดส่วนระหว่างความยาวต่อความหนาสูง

มากในสองมิติ ซึ่งเมื่อกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์แล้วจะไปทำให้การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนซึมผ่านเป็นได้ยากขึ้น (Lai and Kim., 2005) และจะเห็นได้ว่าค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม TFC และ C25A มีค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนระหว่างออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ($p < 0.05$) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากลักษณะของคอมโพสิตของ TFC และ C25A (ศึกษาจากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน) เป็นแบบแทรกสอดจึงทำให้ค่าการซึมผ่านของออกซิเจนระหว่างออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดนั้นมีค่าไม่แตกต่างกัน

ตารางที่ 13 การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของพอลิ(แลคติก แอซิด) พอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอีพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ผสมยางธรรมชาติอีพอกไซค์ออร์กาโนเคลย์นาโนคอมโพสิต

สูตรทดลอง	ค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)
PLA	$51.90^c \pm 0.20$
P/E10	$83.96^a \pm 0.15$
P/E/TFC 7	$81.96^b \pm 0.95$
P/E/C25A 7	$82.53^b \pm 0.50$

หมายเหตุ ^{a-d} ค่าเฉลี่ยที่ตามด้วยตัวอักษรต่างกันในแต่ละคอลัมน์มีความแตกต่างกันที่ระดับความเชื่อมั่นเท่ากับร้อยละ 95 โดยใช้วิธี Duncan's New Multiple Range Test

4. ศึกษาความเป็นไปได้ในการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบแม่พิมพ์ฉีดของพอลิ(แลคติก แอซิด) พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ และพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิต

พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์สามารถนำมาขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบแม่พิมพ์ฉีดได้ โดยได้ทำการทดลองขึ้นรูปเป็นจานรองแก้วที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.5 เซนติเมตร (ดังภาพที่ 23 ก) พบว่าสามารถขึ้นรูปได้โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูป 180-190 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในการหล่อเย็น 65 วินาที โดยเมื่อทำการผสม TFC (ภาพที่ 22 ข) และ C25A

(ภาพที่ 23 ค) ที่ปริมาณของออร์กาโนเคลย์ที่ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่าสามารถขึ้นรูปได้ และใช้เวลาในการหล่อเย็นลดลงเหลือ 45 วินาที



ก



ข



ค

ภาพที่ 23 แสดงผลิตภัณฑ์งานร่องแก้ว (ก) โพลี(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ (ข) โพลี(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม TFC (7 wt%) และ (ค) โพลี(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ผสม C25A (7 wt%) จากเครื่องขึ้นรูปแบบแม่พิมพ์ฉีด

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

จากการศึกษาการปรับปรุงสมบัติความเปราะของพอลิ(แลคติก แอซิด) พบว่ายางธรรมชาติอิพอกไซค์สามารถเพิ่มความเหนียวให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ ซึ่งการผสมกับออร์กาโนเคลย์นั้นยังช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจนได้อีกด้วย ในส่วนของเม็ดพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์และเม็ดพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมสิตสามารถนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบแม่พิมพ์ฉีดได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้สามารถสรุปประเด็นสำคัญจากผลการทดลองได้ดังนี้

1. การปรับปรุงสมบัติความเปราะของพอลิ(แลคติก แอซิด) ด้วยยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ในอัตราส่วนของพอลิ(แลคติก แอซิด) ต่อยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 และ 50: 50 ซึ่งที่อัตราส่วน 50:50 ใช้ค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงที่สุดแต่จะให้ค่าสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงต่ำที่สุด และที่อัตราส่วน 90:10 ให้ค่าสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงที่สูงที่สุด แต่ให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกที่ต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น อย่างไรก็ตามอัตราส่วน 90:10 ยังคงให้ค่าความทนต่อแรงกระแทกที่สูงกว่าพอลิ(แลคติก แอซิด) ดังนั้นเมื่อพิจารณาถึงสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงร่วมกับสมบัติความทนต่อแรงกระแทกแล้วอัตราส่วน 90:10 จะเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดในการใช้ปรับปรุงสมบัติความเปราะให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) จึงใช้อัตราส่วนดังกล่าวมาผสมกับออร์กาโนเคลย์

2. การเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของ Cloisite® 25A (C25A) ด้วยการทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนที่ pH 4 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 0, 1, 4, 8 และ 12 ชั่วโมงตามลำดับ เพื่อให้สารคู่ควบไซเลนทำปฏิกิริยากับหมู่ไซลานอลบนผิวของ C25A เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันอิพอกซึ่งส่งผลให้เกิดความเป็นไฮโดรโฟบิกให้กับ C25A ทำให้สามารถทำปฏิกิริยากับสายโซ่ส่วนปลายของพอลิ(แลคติก แอซิด) และยางธรรมชาติอิพอกไซค์ได้ ในการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของ C25A ด้วยสารคู่ควบไซเลนที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 1 ชั่วโมง เกิดหมู่ฟังก์ชันอิพอกซึ่งที่น้อยที่สุด และเวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง เกิดหมู่ฟังก์ชันอิพอกซึ่งบนผิวของ C25A มากที่สุด ทำให้สามารถเข้ากันได้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ได้ดีกว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาอื่นๆ ซึ่งออร์กาโนเคลย์ดังกล่าวจะถูกเรียกว่า Twice functionalized organoclay (TFC)

ในส่วนของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างโซเลนโมเลกุลของสารคู่ควบโซเลนจะเกิดปฏิกิริยาเฉพาะที่บริเวณขอบของแร่ดินเหนียวเป็นผลให้ระยะห่างระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง

3. พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิตเป็นคอมโพสิตแบบแทรกสอด โดยพบว่าเมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์เพิ่มมากขึ้นเป็นผลให้ระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d_{001}) เพิ่มมากขึ้นเช่นกัน ซึ่งที่ปริมาณ TFC ที่ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตเพิ่มขึ้นเป็น 37.26 อังสตรอม ในขณะที่เมื่อผสมกับ C25A ในปริมาณ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีระยะห่างระหว่างชั้นซิลิเกตเพียง 33.99 อังสตรอม ซึ่งมีค่าน้อยกว่าพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ผสม TFC แสดงให้เห็นว่า TFC สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ได้ดีกว่า C25A

4. ออร์กาโนเคลย์สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง และสมบัติความทนต่อแรงกระแทกให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ได้ ซึ่งถ้าปริมาณของ TFC และ C25A เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าของสมบัติดังกล่าวข้างต้นเพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้ TFC ที่ปริมาณ 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ค่าสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงและค่าความทนต่อแรงกระแทกแก่พอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ได้สูงกว่า C25A ในปริมาณที่เท่ากัน

5. การผสม TFC และ C25A เข้ากับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์พบว่าไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว และอุณหภูมิหลอมเหลว แต่จะส่งผลต่ออุณหภูมิการเกิดผลึก คือเมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้นอุณหภูมิในการเกิดผลึกจะลดลง และเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้น โดย TFC ที่ปริมาณ 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ค่าเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกที่สูงกว่า C25A ในทุกอัตราส่วนผสม C25A

6. การผสม TFC และ C25A เข้ากับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์พบว่าสามารถปรับปรุงความเสถียรทางความร้อนให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอิพอกไซค์ได้ โดยเมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้นอุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนจะเพิ่มขึ้นด้วย แต่เมื่อปริมาณของ TFC และ C25A มากกว่า 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อุณหภูมิสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนไม่มีการเปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตาม TFC ที่ปริมาณ 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ค่าอุณหภูมิการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนสูงกว่า C25A

7. การผสม TFC และ C25A เข้ากับพอลิ(แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอิพอกไซค์สามารถปรับปรุงสมบัติอุณหภูมิกการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกดให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอิพอกไซค์ได้ เมื่อออร์กาโนเคลย์เพิ่มขึ้นอุณหภูมิกการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกดเพิ่มขึ้น ซึ่ง TFC ที่ปริมาณ 7 เปอร์เซ็นต์จะให้อุณหภูมิกการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกดสูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนอื่นๆ โดยพบว่าการเติม TFC ในพอลิเมอร์ผสมจะให้อุณหภูมิกการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกดมากกว่าการเติม C25A

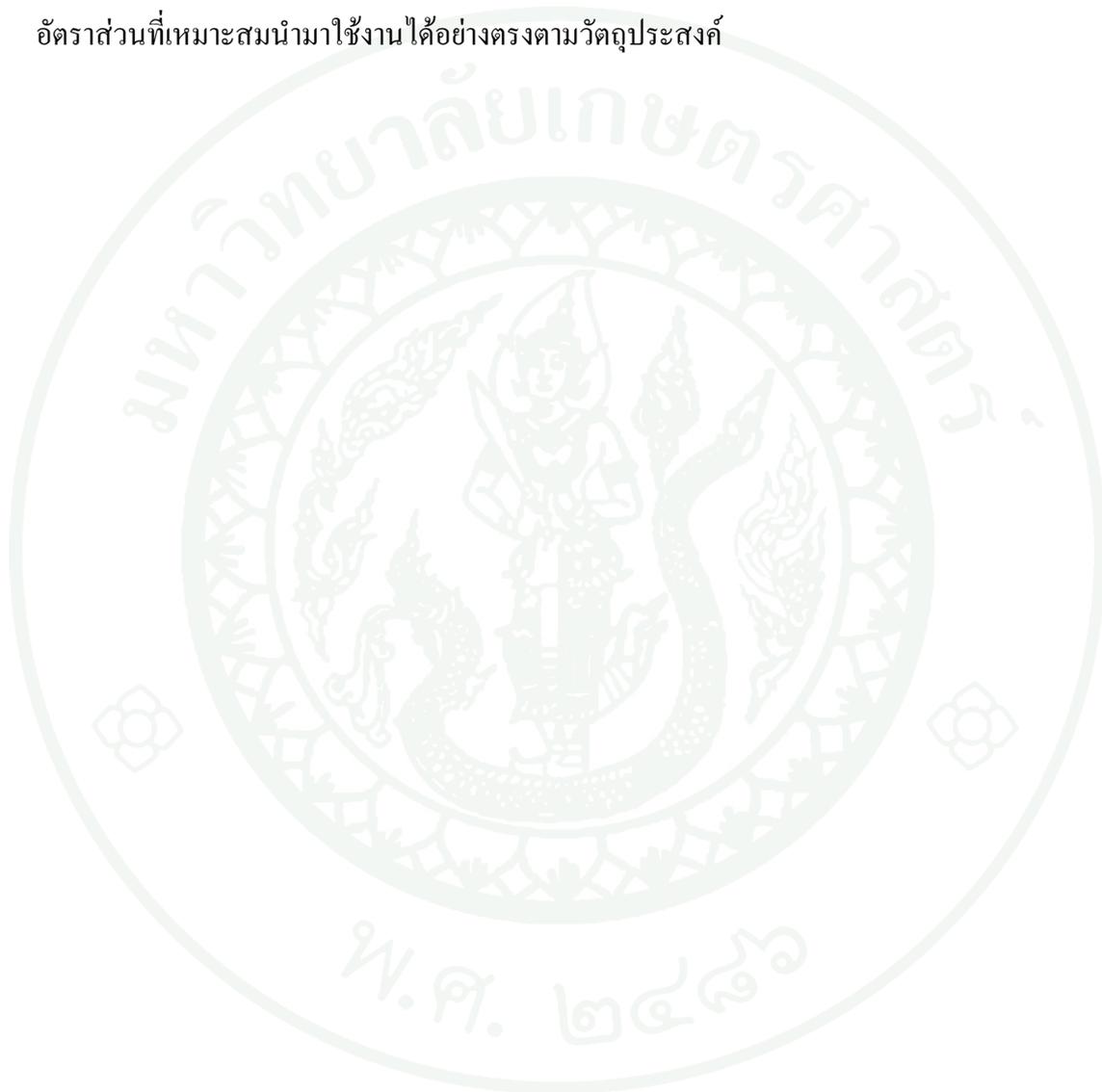
8. จากการศึกษาสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง ความทนต่อแรงกระแทก ความร้อน และสัณฐานวิทยาพบว่าการผสม TFC หรือ C25A ในปริมาณ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสามารถปรับปรุงสมบัติต่างๆ ดังกล่าวได้ค่าที่สูงกว่าอัตราส่วนอื่นๆ ดังนั้น การผสม TFC และ C25A ในปริมาณ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจึงถูกเลือกเพื่อมาศึกษาสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำ การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน และใช้อัตราส่วนดังกล่าวในการศึกษาความเป็นไปได้ในการขึ้นรูปด้วยเครื่องแบบแม่พิมพ์ฉีด

การผสม TFC และ C25A เข้ากับพอลิ(แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอิพอกไซค์สามารถปรับปรุงสมบัติการซึมผ่านของก๊าซไอน้ำและก๊าซออกซิเจน เมื่อผสม TFC หรือ C25A ที่ปริมาณ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักรวมทำให้อัตราการซึมผ่านของไอน้ำมีค่าลดลงโดยค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำและการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนที่ผสม TFC หรือ C25A มีค่าที่ไม่แตกต่างกันคือออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดมีความสามารถในการปรับปรุงการซึมผ่านของไอน้ำและการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน นอกจากนี้พอลิ(แลคติก แอซิด) ขาธรรมชาติอิพอกไซค์ นาโนคอมโพสิตสามารถนำมาขึ้นรูปด้วยเครื่องแม่พิมพ์แบบฉีดได้โดยใช้การขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 180-190 องศาเซลเซียส

ดังนั้นขาธรรมชาติอิพอกไซค์ที่ 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักสามารถปรับปรุงค่าความทนต่อแรงกระแทกให้กับพอลิ(แลคติก แอซิด) ได้ และ TFC และ C25A สามารถเพิ่มความเข้ากันได้ และสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง ค่าความทนต่อแรงกระแทก สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจนให้กับพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวได้ ซึ่ง TFC สามารถปรับปรุงสมบัติดังกล่าวข้างต้นได้ดีกว่า C25A เนื่องมาจากการทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบไซเลนที่เพิ่มความเข้ากันได้ให้กับพอลิเมอร์ผสม

ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากสมบัติของเม็ดพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิตที่อัตราส่วนต่างๆ กันนั้น จะให้คุณสมบัติที่แตกต่างกันไป ดังนั้นในการเลือกเพื่อนำมาใช้งานควรคำนึงถึงคุณสมบัติและวัตถุประสงค์ในการใช้งานประกอบกันเพื่อให้ได้อัตราส่วนที่เหมาะสมนำมาใช้งานได้ตรงตามวัตถุประสงค์



เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- คูสิต มานะจुติ. 2535. **ปฐพีวิทยาทั่วไป** คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ , เชียงใหม่.
- รัตนวรรณ มกรพันธุ์. 2547. **นาโนเคลย์ / นาโนคอมโพสิต**. วารสารเพื่อห้องปฏิบัติการ.
แหล่งที่มา: http://www.thaiscience.com/lab_vol/P18/bac.asp, 13 พฤษภาคม 2551
- สาสิทธิ์ วัชรโรทยาน. 2510. **ปฐพีวิทยาเบื้องต้น**. คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์,
กรุงเทพฯ.
- สำนักงานกองทุนสงเคราะห์การทำสวนยาง. 2552. **สถานการณ์ยางไทย**. แหล่งที่มา: <http://www.oknation.net/blog/print.php?id=277844>, 20 ตุลาคม 2552.
- ขงยุทธ โอสดสภา, สกร ศุภมาส, พนิชศักดิ์ พัดมา, อรรถศิษฐ์ วงศ์มณีโรจน์ และ ชัยสิทธิ์ ทองจ. 2541. **ปฐพีวิทยาทั่วไป** คณะเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- Alexandre, M. and P. Dubois. 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, **Mater. Sci. Eng., R.** 28: 1–63
- Auerbach, S.M., K.A. Carrado and P.K. Dutta. 2004. **Handbook of layered materials** Marcel Dekker, New York.
- Bax, B. and J. Mussig. 2008. Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites. **Compos. Sci. Technol.** 68: 1601-1607.
- Beyer, G. 2002. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. **Plast Addit Compound.** 4(10): 22–27.

- Chen, G.X., J.B. Choi and J.S. Yoon. 2004a. The Role of Functional Group on the Exfoliation of Clay in Poly(L-lactide). **Macromol. Rapid Commun.** 183-187.
- _____. 2005b. Role of Epoxy Groups on Clay Surface in the Improvement of Morphology of Poly(L-lactide)/Clay Composite. **Macromol.** 38: 3738-3744
- _____, H.S. Kim, J.H. Shim and J.S. Yoon. 2005. Role of Epoxy Groups on Clay Surface in the Improvement of Morphology of Poly(L-lactide)/Clay Composites. **Macromol.** 38: 3738-3744
- _____. and J.S. Yoon. 2005. Thermal stability of poly(L-lactide)/poly(butylene succinate)/clay Nanocomposites **Polym. Degrad. Stab.** 88: 206-212.
- Chow, W.S. and S.K. Lok. 2008. Thermal properties of poly(lactic acid)/organoclay montmorillonite nanocomposites. **J. Therm. Anal. Calorim.** 95: 627-632.
- Deer, W.A., R.A. Howie and J. Zussman. 1992. An Introduction to the rock forming minerals, 2nd ed. Longman Scientific & Technical., England.
- Dennis, H.R., D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White and J.W. Cho. 2001. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. **Polym. J.** 42: 9513-9522.
- Drumright, R.E., P.R. Gruber and D.E. Henton. 2000. Polylactic Acid Technology. **Adv. Mater.** 12 (23): 1841-1846.
- Fischer, H. 2003. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. **Mater. Sci. Eng., C.** 23: 763-772.

- Gregoriou, V. G., G. Kandilioti and S.T. Bolas. 2005. Chain conformational transformations in syndiotactic polypropylene/layered silicate nanocomposites during mechanical elongation and thermal treatment. **Polym. J.** 46(25): 11340-11350.
- Holm, V.K., G.Mortensen, M. Vishart and M.A. Petersen. 2006. Impact of poly-lactic acid packaging material on semi-hard cheese. **Int. Dairy J.** 16: 931–939.
- Jin, H.J., I.J. Chin, M.N. Kim, S.H Kim and J.S. Yoon. 2000. Blending of poly(L-lactic acid) with poly(*cis*-1,4-isoprene). **Eur. Polym. J.** 36 (1): 165–169
- Kim, C.M., D.H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler and G. Stoppelmann. 2001. Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide 12 nanocomposites. **Polymer.** 42 (2001): 1095–1100.
- _____. Choi, C. Lee, S. Lim, M. Jhon and H. Choi. 2005. Polymer blend/organoclay nanocomposite with poly(ethylene oxide) and poly(methyl methacrylate). **Eur. Polym. J.**41(4): 679 – 685.
- Krikorian, V and D.J. Pochan. 2004. Unusual Crystallization Behavior of Organoclay Reinforced poly(L-lactic acid) Nanocomposites. **Macromol.** 37: 6480 -6491.
- Lai, M. and J.K. Kim. 2005. Effects of epoxy treatment of organoclay on structure, thermo-mechanical and transport properties of poly(ethylene terephthalate-*co*-ethylene naphthalate)/organoclay nanocomposites. **Polym.** 46(13): 4722-4734.
- Lee, J.H., T.G. Park, H.S. Park, D.S. Lee, Y.K. Lee, S.C. Yoond and J.D. Nama. 2003. Thermal and mechanical characteristics of poly(l-lactic acid) nanocomposite, scaffold. **Biomaterials.** 24: 2773–2778.
- Lim, L-T., R. Auras and M. Rubino. 2008. Processing Technologies for Poly(lactic acid). **Prog. Polym. Sci.** 33 : 820-852.

- Liu, Q., D.A. Spears and Q. Liu. 2001. Mas NMR study of surface of surface-modified Calcined kaolin. **Appl. Clay Sci.** 19: 89-94.
- Lunt, J and A.L. Shafer. n.d. Polylactic Acid Polymers from Corn. **Application in the Textile Industry.** Cargill Dow Polymer LLC.
- Ma, J., J. Xu, J.-H. Ren, Z.Z. Yu and Y.-W. Mai. 2003. A new approach to polymer /montmorillonite nanocomposites. **Polym.** 44: 4619–4624.
- McCarthy, S.P., R.A. Gross and W. Ma. 1999. **Polylactic Acid Based Blends.** U. S. Patent 5, 883, 199.
- Moussaif, N. and G. Groeninckx. 2003. Nanocomposites based on layered silicate and miscible PVDF/PMMA blends: melt preparation, nanophase morphology and rheological behaviour. **Polym.** 44: 7899–7906.
- Nadia, L and W. Bengt. 2002. The effect of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). **J. Appl. Polym. Sci.** 86: 1227-1234.
- Nam, P.H., M. Okamoto, T. Kotaka, N. Hasegawa and A. Usuki. 2001. A hierarchical Structure and Properties of Intercalated Polypropylene/ Clay Nanocomposites, **Polym.** 42: 9633–9640.
- NatureWorks™ internal data. 2007. **Technology Focus Report: Toughened PLA.**
NatureWorks LLC. Available Source: http://www.natureworksllc.com/product-and-applications/ingeo-biopolymer/technical-publications/~/_/media/Files/Toughened-PLA-Technology-Focus-pdf.ashx, Mar 18, 2009.
- Noda, I., M. Satkowski, A.E. Dowrey and C. Marcott. 2004. Polymer Alloys of Nodax Copolymers and Poly(lactic acid). **Macromol. Biosci.** 4: 269–275.

- Oyama, H.T. 2009. Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. **Polym Commun.** 50(3): 747-751.
- Park, S.J., B.J. Kim, D.I. Seo, K.Y. Rhee and Y. Yeol. Effects of a Silane Treatment on the Mechanical Interfacial Properties of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites. 2009. **Mater. Sci. Eng., A.** 526: 74-78.
- Parulekar, Y and A.K. Mohanty. 2005. Biodegradable toughened polymers from renewable resources: blends of polyhydroxybutyrate with epoxidized natural rubber and maleated polybutadiene. **Green Chem.** 8: 206-213.
- Paul, M.A., M. Alexandre, P. Degée, C. Henrist, A. Rulmont and P. Dubois. 2003. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study. **Polym.** 44: 443–450
- Pavlidou, S. and C.D. Papaspyridesb. 2008. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Prog. Polym. Sci.** 33: 1119–1198.
- Porter, D., E. Metcalfe and M.J.K. Thomas. 2000. Nanocomposite fire retardants-a review. **Fire Mater.** 24: 45–52.
- Pramoda, K.P., T. Liua, Z. Liua, C. Hea and H.J. Sueb. 2003. Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites. **Polym. Degrad. Stab.** 81: 47–56.
- Randall, J. R., C.M. Ryan, J. Lunt, M.H. Hartman, E.S. Hall, J.J. Kolstad and D.R. Witzke 2002. **Impact modified melt-stable lactide polymer compositions and processes for manufacture.** US Patent 6495631.

- Ray, S.S. and M. Bousima. 2005. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. **Prog Mater Sci.** 50: 962–1079.
- _____, K. Okamoto, M. Okamoto. 2003. Structure-property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites. **Macromol.** 36 2355-2367.
- Rhim, J-W., S-I. Hong and C-S. Ha. 2009. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. **LWT - Food Sci. Technol.** 42 (2): 612-617.
- Roy, S., B.R. Gupta and S.K. De. 2003. Epoxidized natural rubber, 637-655. *In* Nicholas, P.C. and P.N.Cheremisinoffeds. **Elastomer technology handbook.** CRC Press, Inc.
- Semba, T., K. Kitagawa, U.S. Ishiaku and H. Hamada. 2005. The effect of crosslinking on the mechanical properties of polylactic acid/polycaprolactone blends. **J. Appl. Polym. Sci.** 101(3): 1816–1825.
- Sheth, M., R.A. Kumar, V. Dave, R.A. Gross and S.P. McCarthy. 1997. Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol). **J Appl Polym Sci.** 66: 1495-1505.
- Shibata, M.,Y. Someya and M. Orihara. 2005. Masanao Miyoshi Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactide) Nanocomposites with Organo-Modified Montmorillonites. **Wiley InterScience.** 2594-2602.
- Si, M., T. Araki, H. Ade, A.L.D. Kilcoyne, R. Fisher and J.C. Sokolov. 2006. Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays. **Macromol. Mater. Eng.** 39(14): 4793–4801.

- Tanrattanakul, V., N. Sungthong and P. Raksa. 2008. Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber. **Polym. Test.** 27(7): 794-800.
- Teh, P.L., Z.A.M. Ishak, A.S. Hashim, J. K. Kocsis and U.S. Ishiaku. 2004. Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber–organoclay nanocomposites. **Eur. Polym. J.** 40(11): 2513-2521
- Urayama, H., S.I. Moon and Y. Kimura. 2003. Microstructure and Thermal Properties of Polylactides with Different L- and D-Unit Sequences: Importance of the Helical Nature of the L-Sequenced Segments. **Macromol. Mater. Eng.** 288 (2): 137-143.
- Vo, L.T and E.P. Giannelis. 2007. Compatibilizing poly(vinylidene fluoride)/Nylon-6 Blends with Nanoclay. **Macromol. Mater. Eng.** 40(23): 8271–8276.
- Wang, K.H., M.H. Choi, C.M. Koo, C.M. Choi and I.J. Chung. 2001. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites, **Polym.** 42 . 9819–9826.
- _____, J.Gao, Y. Ma and U.S. Agarwal. 2007. Study on mechanical properties, thermal stability and crystallization behavior of PET/MMT nanocomposites. **Composites Part B.** 37(6) 399-407.
- _____, H. Nakajima, E. Manias and T. C. Chung. 2003. Exfoliated PP/Clay Nanocomposites Using Ammonium-Terminated PP as the Organic Modification for Montmorillonite. **Macromol.** 2003. 36 (24): 8919–8922.
- Wu, D., L. Wu, L. Wu and M. Zhang. 2006. Rheology and thermal stability of polylactide/clay nanocomposites. **Polym Degrad Stab.** 91: 3149–3155.
- _____. 1990. Chain Structure, Phase Morphology, and Toughness. Relationships in Polymers and Blends. **Polym. Eng. Sci.** 30(13): 753–761.

- Xie, B.H., M.B. Yang, S.D. Li, Z.M. Li and J.M. Feng. 2003. Studies on polyamide-6 /polyolefin blend system compatibilized with epoxidized natural rubber. **J. Appl. Polym. Sci.** 88: 398 – 403.
- Yew, G.H., A.M.M. Yusof, Z.A.M. Ishak and U.S. Ishiaku. 2005. Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. **Polym. Degrad. Stab.** 90: 488–500.
- Yu, Z., J. Yin, S. Yan, Y. Xie, J. MA and X. Chen. 2007. Biodegradable poly(L-lactide) /poly(ϵ -caprolactone) modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. 48: 6439-6447.
- Zanetti, M., S. Lomakin and G. Camino. 2000. Polymer layered silicate nanocomposites. **Macromol. Mater. Eng.** 279: 1–9.
- Zerda, A.S. and A.J. Lesser. 2001. Intercalated clay nanocomposites: morphology, mechanics and fracture behavior. **J. Polym. Sci. Polym. Phys.** 39 (2001): 1137–1146.
- Zhong, Y., D. Janes, Y. Zheng, M. Hetzer and D.D. Kee. 2007. Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films. **Polym. Eng. Sci.** 47(7): 1101 – 1107.
- Zhu, Y., H-Y. Ma, L-F. Tong and Z-P. Fang. 2008. Cutting effect” of organoclay platelets in compatibilizing immiscible polypropylene/polystyrene blends. **J. Zhejiang. Univ. Sci.** 9(11): 1614-1620.



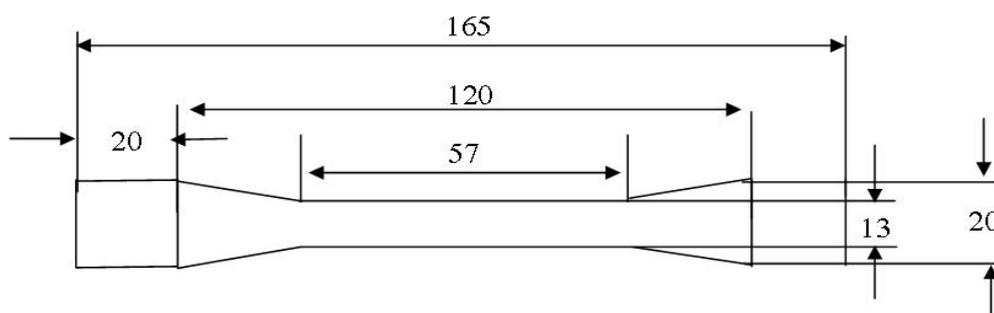


วิธีการทดสอบ

1. การทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง

การเตรียมตัวอย่าง

นำเม็ดวัสดุผสมพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติอพอกไซค์และเม็ดวัสดุผสมพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติอพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิตที่ผ่านกระบวนการอัดรีดแบบสกรูคู่ มาทำการขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์แบบอัดที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะปาสกาล (MPa) ได้ชิ้นงานเป็นแผ่นซีต 125 × 165 × 4 มิลลิเมตร และนำไปตัดเป็นรูปดัมเบลล์ด้วย Die cut โดยมีขนาดดังภาพที่ ก1



ภาพผนวกที่ 1 แสดงขนาดของชิ้นงานรูปดัมเบลล์ในหน่วยมิลลิเมตร ตามมาตรฐาน ASTM D638-03

การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง

ใช้ความเร็วในการดึง 50 มิลลิเมตร/นาที เครื่องวัดน้ำหนัก (load cell) ขนาด 50 กิโลนิวตัน ระยะจับตัวอย่าง (grip separation) เท่ากับ 120 มิลลิเมตร

การคำนวณ

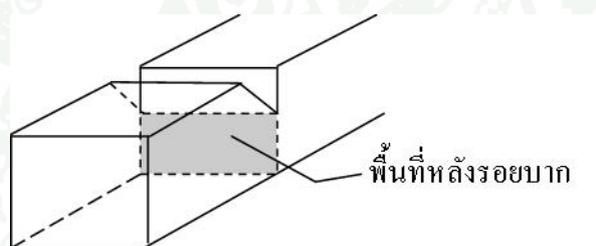
$$\text{ค่าความทน/แรงดึง (นิวตัน/ตารางเมตรหรือเมกะปาสกาล)} = \frac{\text{แรง (นิวตัน)}}{\text{พื้นที่หน้าตัดที่รับแรง (ตารางเมตร)}}$$

$$\text{ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (เปอร์เซ็นต์)} = \frac{\text{ระยะยืดของชิ้นทดสอบ} \times 100}{\text{ความยาวเดิมของชิ้นทดสอบระหว่างหัวทดสอบ}}$$

2. ค่าความทนต่อแรงกระแทก

การเตรียมตัวอย่าง

นำเม็ดวัสดุผสมพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์และเม็ดวัสดุผสมพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ยางธรรมชาติอีพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิตที่ผ่านกระบวนการอัดรีดแบบสกรูคู่ มาทำการขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์แบบอัดที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะปาสกาล (MPa) ได้ชิ้นงานเป็นแผ่นซีต 125 × 165 × 4 มิลลิเมตร และนำไปตัดให้มีขนาด 130 × 65 × 3 มิลลิเมตรและทำการบากชิ้นงานดังแสดงในภาพผนวก 2



ภาพผนวกที่ 2 แสดงลักษณะรอยบากตามมาตรฐาน ASTM D256

การวิเคราะห์ค่าความทนต่อแรงกระแทก

ใช้วิธีทดสอบแบบไอซอด โดยทำการยึดชิ้นงานกับฐานของเครื่องทดสอบให้แน่น โดยหันด้านที่มีรอยบากเข้าหาค้อนให้พลังงาน (pendulum) แล้วทำการปล่อยค้อนให้พลังงานให้ตกลงมากระแทกชิ้นงาน

3. วิธีการทดสอบอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ

การเตรียมตัวอย่างและการทดสอบ

นำเม็ดวัสดุผสมพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติอพอกไซค์และเม็ดวัสดุผสมพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติอพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิทที่ผ่านกระบวนการอัดรีดแบบสกรูคู่ มาทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแม่พิมพ์แบบอัดขนาดเล็กที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะปาสคาล หนา 0.32 ± 0.11 มิลลิเมตร และนำไปตัดให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.9 เซนติเมตร

การวิเคราะห์อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ

โดยนำตัวอย่างดังกล่าวมาทดสอบด้วยวิธีตามมาตรฐาน Dish method (ASTM E96) นำซิลิกาเจล (silica gel) ที่ผ่านการอบแห้งและทิ้งไว้ให้เย็น ประมาณ 25 ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ในถ้วยทดสอบ แล้วนำตัวอย่างที่ตัดเป็นวงกลมมาวางบนปากถ้วยที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในเท่ากับ 5.9 เซนติเมตร และวางวงแหวนโลหะตามลงไปตำแหน่งที่กำหนด จากนั้นวางแท่นกดลงบนวงแหวนเพื่อไม่ให้วงแหวนเคลื่อนที่และเทพาราฟินที่หลอมละลายลงบริเวณขอบถ้วยด้านนอก รอจนกระทั่งพาราฟินแข็งตัว จึงนำแท่นกดออกจากวงแหวน และนำถ้วยทดสอบที่ได้ไปชั่งน้ำหนักต่อจากนั้นนำถ้วยทดสอบไปเก็บในตู้ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ที่ 90 เปอร์เซ็นต์ และอุณหภูมิ 38 องศาเซลเซียส บันทึกการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทุกๆ 24 ชั่วโมง เป็นเวลา 10 วัน

การคำนวณ

$$WVTR = \left(\frac{G/t}{A} \right)$$

WVTR = อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (กรัม/(ตารางเมตร×24 ชั่วโมง))

G/t = อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่อเวลา

A = พื้นที่ของตัวอย่าง 0.0027 ตารางเมตร

4. วิธีการทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

การเตรียมตัวอย่าง

นำเม็ดวัสดุผสมพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติอิพอกไซค์และเม็ดวัสดุผสมพลาสติกพอลิ(แลคติก แอซิด) ขางธรรมชาติอิพอกไซค์ ออร์กาโนเคลย์ นาโนคอมโพสิทที่ผ่านกระบวนการอัดรีดแบบสกรูคู่ มาทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์แบบอัดขนาดเล็กที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะปาสกาล หนา 0.32 ± 0.11 มิลลิเมตร และตัดตัวอย่างเป็นรูปหกเหลี่ยม เส้นผ่านศูนย์กลาง 6 เซนติเมตร โดยตัวอย่างต้องปราศจากรอยขีดข่วนหรือรอยร้าว

การทดสอบ

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 3985-05 ทดสอบที่อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ร้อยละ 0

ประวัติการศึกษา และการทำงาน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวเรณูมาศ ทิพย์มณี
วัน เดือน ปี ที่เกิด	วันที่ 30 มกราคม 2528
สถานที่เกิด	อำเภอเมือง จังหวัดสงขลา
ประวัติการศึกษา	วท.บ. (พอลิเมอร์) มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขต หาดใหญ่
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและรางวัลทางวิชาการ	รางวัลชมเชย ประเภทนิติตการประกวดนวัตกรรม มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ปี 2552
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)