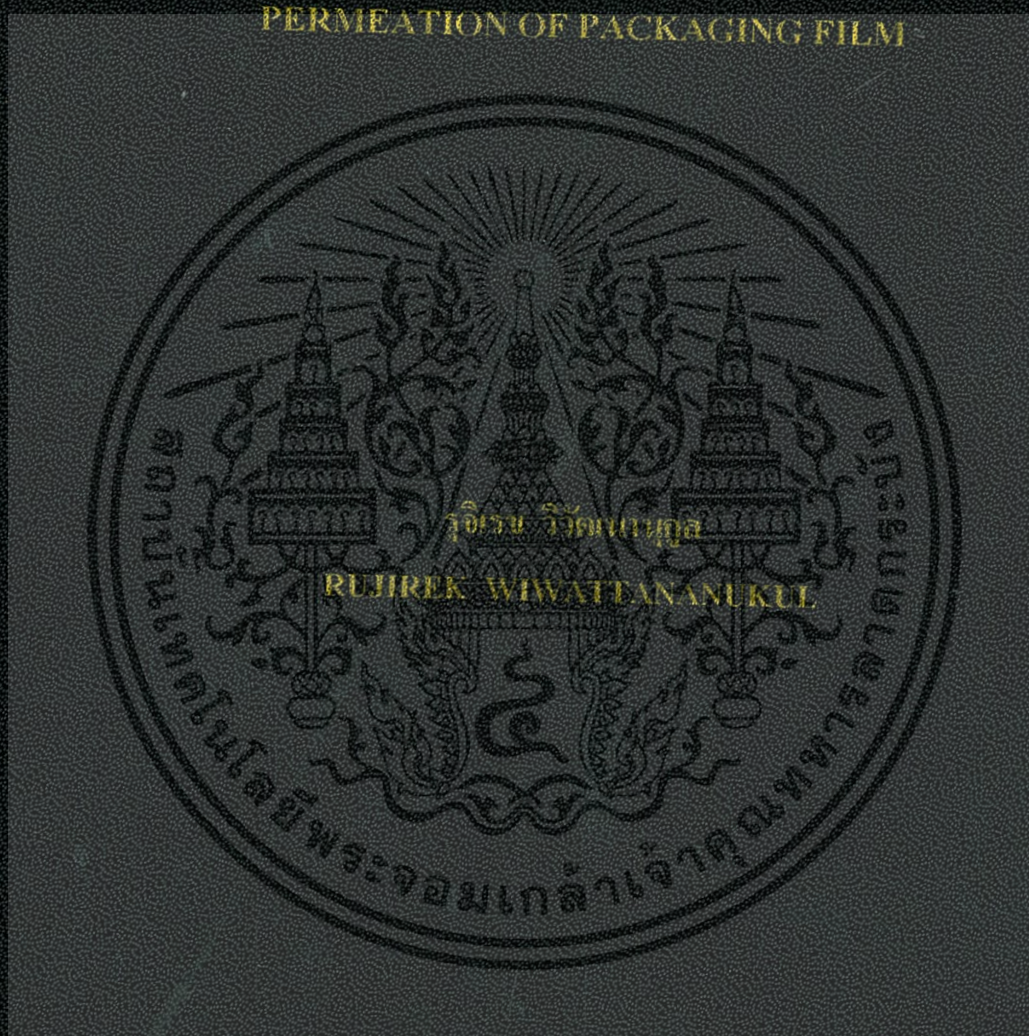


การศึกษาพอลิเมอร์ผสมของแอลแอลดีพีอี/เอสอีบีเอส  
เพื่อเพิ่มการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มบรรจุภัณฑ์

STUDY ON LLDPE/SEBS BLENDS FOR IMPROVING ETHYLENE  
PERMEATION OF PACKAGING FILM



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของ การศึกษาระดับปริญญาตรี สาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2556

KMITL-2013-SC-M-013-0388

การศึกษาพอลิเมอร์ผสมของแอลแอลดีพีอี/เอสอีบีเอส  
เพื่อเพิ่มการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มบรรจุภัณฑ์

**STUDY ON LLDPE/SEBS BLENDS FOR IMPROVING ETHYLENE  
PERMEATION OF PACKAGING FILM**



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์  
คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2556

**KMITL-2013-SC-M-013-038**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**STUDY ON LLDPE/SEBS BLENDS FOR IMPROVING ETHYLENE  
PERMEATION OF PACKAGING FILM**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE IN POLYMER TECHNOLOGY**

**FACULTY OF SCIENCE**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**2013**

**KMITL-2013-SC-M-013-038**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**COPYRIGHT 2013**

**FACULTY OF SCIENCE**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาพอลิเมอร์ผสมของแอลแอลดีพีอี/เอสอีบีเอสเพื่อเพิ่ม  
การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มบรรจุภัณฑ์  
Study on LLDPE/SEBS Blends for Improving Ethylene  
Permeation of Packaging Film

นักศึกษา นางสาวรุจิเรข วิวัฒนานุกุล  
รหัสประจำตัว 53651012  
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชา เทคโนโลยีพอลิเมอร์  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
รศ.ดร.อิทธิพล	แจ้งชัด	
รศ.ดร.จุฑารัตน์	ปรัชญาวรากร	
รศ.ดร.กัลยาณี	สิริสิงห์	
รศ.ดร.ตะวัน	สุขน้อย	
ผศ.ดร.สุภารัตน์	รักชลธิ์	
ผศ.ดร.ชลลดา	ฤตวิรุฬห์	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ 18 กันยายน พ.ศ. 2556 เวลา 09.00 - 12.00 น.  
สถานที่สอบ ณ ห้อง 305 ชั้น 3 อาคารปฏิบัติการใหม่

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร. ดุษณี ธนะบริพัฒน์)  
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 1 เดือน 09 พ.ศ. 56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การศึกษาพอลิเมอร์ผสมของแอลแอลดีพีอี/เอสอีบีเอส เพื่อเพิ่มการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มบรรจุภัณฑ์

นักศึกษา

นางสาวรุจิเรข วิวัฒน์นุกุล

รหัสประจำตัว

53651012

ปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

สาขาวิชา

เทคโนโลยีพอลิเมอร์

พ.ศ.

2556

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร. ชลลดา ฤตวิรุพห์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

รศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย

ผศ.ดร. สุภารัตน์ รักชลธิ

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) และบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/บิวทิลีน-สไตรีน (SEBS) เพื่อเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนในงานบรรจุภัณฑ์ โดยศึกษาผลของกระบวนการและความเร็วในการผสม ผลขององค์ประกอบของฟิล์ม เช่น อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม เกรดของ SEBS และชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซอร์ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ผสม รวมทั้งศึกษาการซึมผ่านของก๊าซชนิดต่างๆ สำหรับใช้ในงานบรรจุภัณฑ์ โดยเตรียมพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่หรือเครื่องผสมแบบปิด จากนั้นขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการกดอัด นำฟิล์มที่ได้มาศึกษาสมบัติการไหล สัมฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน ความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซ และสมบัติเชิงกล จากผลการทดสอบพบว่า การเตรียมพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่หรือเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิและความเร็วในการผสมเท่ากัน (190°C, 60 rpm) ฟิล์มที่เตรียมได้จากการกดอัดมีสมบัติเชิงกลและการซึมผ่านของก๊าซใกล้เคียงกัน การลดความเร็วในการผสม (40-80 rpm) ในเครื่องผสมแบบปิดทำให้ขนาดของภูมิภาคกระจาย SEBS ใหญ่ขึ้นและมีความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงขึ้น การเพิ่มปริมาณ SEBS ทำให้ขนาดของ SEBS มีแนวโน้มใหญ่และมีความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงขึ้น ค่ามอดูลัส ร้อยละการยืด ณ จุดขาดและความเค้น ณ จุดครากของฟิล์มลดลง แต่ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดสูงขึ้น ขนาดของภูมิภาค SEBS ในฟิล์ม LL72S28 (G1657) มีขนาดใหญ่กว่าฟิล์ม LL72S28 (G1652) ส่งผลให้ฟิล์มมีความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงขึ้นอย่างชัดเจน (จาก 8,207 เป็น 28,411  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) นอกจากนี้ พบว่าจากการใช้พลาสติกไซเซอร์ในกลุ่มที่เลือกมาศึกษานี้ การเติม DOA ปริมาณ 10%wt ลงในสูตร LL72S28 (G1652) ให้ค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงสุด (29,353  $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) แต่การเติมพลาสติก-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาร่วมกัน ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไซเซออร์ 10%wt ทำให้ฟิล์มมีความแข็งแรงถึง ๓ จุดขาดต่ำกว่ามาตรฐานของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ (7 MPa) ในขณะที่การใช้ DOP 5%wt ให้ความแข็งแรงถึง ๓ จุดขาดของฟิล์มเท่ากับ 11.9 MPa ในแง่ของงานบรรจุภัณฑ์ พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS มีการเลือกผ่านก๊าซเอทิลีนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าก๊าซออกซิเจน ทำให้ฟิล์มมีค่า  $P(C_2H_4)/P(O_2)$  และ  $P(CO_2)/P(O_2)$  สูงกว่าฟิล์ม LLDPE ฟิล์มในงานวิจัยนี้จึงมีศักยภาพที่จะนำมาใช้เพื่อยืดอายุในการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์



**คำสำคัญ :** พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น, บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/

บิวทิลีน-สไตรีน (SEBS), การซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน และฟิล์มบรรจุภัณฑ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<b>Thesis Title</b>	Study on LLDPE/SEBS blends for improving ethylene permeation of packaging film
<b>Student</b>	Miss Rujirek Wiwattananukul
<b>Student ID</b>	53651012
<b>Degree</b>	Master of Science
<b>Program</b>	Polymer Technology
<b>Year</b>	2013
<b>Thesis Advisor</b>	Asst. Prof. Dr. Chonlada Ritvirulh
<b>Thesis Coadvisors</b>	Assoc.Prof. Dr. Tawan Sooknoi Asst. Prof. Dr. Suparat Rukchonlatee

### ABSTRACT

In this research linear low density polyethylene (LLDPE)/styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS) blend films were prepared for packaging films with improved ethylene permeability. The factors affecting properties of the LLDPE/SEBS blend films, such as processing technique and film formulation, i.e., blend composition, grade of SEBS and plasticizer type and loading, were investigated. In addition, gas permeability of the packaging films was carried out. The blends were prepared using either a twin-screw extruder or an internal mixer. The films were then fabricated using compression molding, and the film properties including rheological, morphological, thermal, gas permeability and mechanical properties were examined. It was found that, using the same mixing conditions (190°C, 60 rpm) for the twin-screw extruder or the internal mixer, the film obtained compression molding, showed insignificant effect on mechanical properties and gas permeability. However, a decrease in mixing speeds (40-80 rpm) in the internal mixer resulted in enlarged SEBS dispersed phase size leading to higher ethylene permeability. An increase in SEBS content generally increased SEBS dispersed phase size and hence ethylene permeability. Young's modulus, elongation at break and stress at yield of the films were decreased with increasing SEBS contents, while tensile strength at break of the film was increased. The dispersed sizes of SEBS in LL72S28 (G1657) film was larger than that in LL72S28 (G1652) film. Accordingly, the ethylene permeability of the former was largely enhanced (from 8,207 to 28,411 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.day.atm). Moreover, among the plasticizers used in this study, the addition of 10%wt DOA into the LL72S28 (G1652) shows the highest ethylene

permeability ( $29,353 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ). However, the tensile strength at break of the films with 10%wt plasticizer was lower than that of the standard value of the commercial packaging film (7 MPa) whereas 5%wt DOP film showed higher tensile strength at break (11.9 MPa). For packaging application, the LLDPE/SEBS films showed higher gas permeability in both of ethylene and carbon dioxide as compared to those of oxygen. These resulted in the higher values of the  $P(\text{C}_2\text{H}_4)/P(\text{O}_2)$  and  $P(\text{CO}_2)/P(\text{O}_2)$ , compared to those of LLDPE film. Therefore, it had a potential of using the LLDPE/SEBS films in this study for extending the shelf-life of fresh produces.



**Keywords:** linear low density polyethylene (LLDPE), styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS), ethylene permeability and packaging film

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ชลลดา ฤทธิวิรุฬห์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย และ ผศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษาและข้อเสนอแนะต่างๆ เกี่ยวกับงานวิจัยนี้จนสำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดี

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. อิทธิพล แจ่มชัด รศ.ดร. จุฬารัตน์ ปรัชญาวารากร และ รศ.ดร. กัลยาณี สิริสิงห์ อาจารย์คณะกรรมกรตรวจสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำต่างๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ และช่วยตรวจทาน และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ศ.ดร. สุวบุญ จิระชาญชัย วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ คุณปิยะวณิ จริยะสกุลโรจน์ ที่ได้กรุณาเอื้อเฟื้อเครื่องมือและให้ความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือสำหรับทำงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ ดร. อศิรา เฟื่องฟูชาติ นักวิจัยหน่วยวิจัยพอลิเมอร์ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ และ คุณพัชรินา รักษา ที่ได้กรุณาเอื้อเฟื้อสารเคมีและให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณ คุณกฤษณะ เกษประดิษฐ์ และ คุณสุจิตใจ สอนสะอาด เจ้าหน้าที่อาคารฝึกงานทางอุตสาหกรรมเคมีและพอลิเมอร์ที่คอยอำนวยความสะดวกและให้ความช่วยเหลือ รวมถึงให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือ ตลอดการดำเนินงานวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และบุคคลในครอบครัว ที่คอยไต่ถามและให้กำลังใจตลอดมา ตลอดจนเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกท่านที่คอยช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกให้การทำวิจัยนี้ดำเนินไปด้วยดี

นอกจากนี้ยังมีบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลืออีกมากมายที่ยังมิได้กล่าวถึง ณ ที่นี้ ซึ่งผู้จัดทำขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงมา ณ โอกาสนี้ด้วย

นางสาวรุจิเรข วิวัฒนานุกูล

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
กิตติกรรมประกาศ	V
สารบัญ	VI
สารบัญตาราง	XI
สารบัญรูป	XIII

## บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	4
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5

## บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การเปลี่ยนแปลงหลังการเก็บเกี่ยวของผลผลิต	6
2.1.1 การหายใจ	7
2.1.2 การสุก	10
2.2 การยืดอายุการเก็บรักษาผักผลไม้สดด้วยภาชนะบรรจุตัดแปลงบรรยากาศ	12
2.2.1 หลักการตัดแปลงบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์	12
2.2.2 การสร้างบรรยากาศตัดแปลงภายในบรรจุภัณฑ์	13
2.3 เทคโนโลยีเมมเบรน	15
2.3.1 เทคโนโลยีการแยก	15
2.3.2 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน	16
2.3.3 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน	17
2.3.4 โครงสร้างของเมมเบรน	18
2.3.4.1 วัสดุสำหรับผลิตเมมเบรน	19
2.3.4.2 ผลของโครงสร้างพอลิเมอร์ต่อสมบัติของเมมเบรน	20
2.3.4.3 การละลายและการซึมผ่านของก๊าซในเมมเบรน	21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3.4.4 วิธีการผลิตเมมเบรนแบบเนื้อแน่น	22
2.3.5 กระบวนการแยกก๊าซด้วยเมมเบรน	23
2.3.5.1 กลไกการแพร่ผ่านของก๊าซ	23
2.3.5.2 กลไกการซึมผ่านของก๊าซ	24
2.3.5.3 ข้อดีของการแยกก๊าซด้วยเมมเบรน	25
2.3.6 สมรรถนะของกระบวนการ	26
2.4 พอลิเมอร์ผสม	26
2.5 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น	33
2.5.1 กระบวนการผลิต LLDPE	34
2.5.2 สมบัติของ LLDPE และการนำไปใช้งาน	35
2.6 บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/บิวทิลีน-สไตรีน	37
2.6.1 สมบัติของ SEBS และการนำไปใช้งาน	38
2.7 พลาสติกไฮเซอร์	39
2.8 เครื่องผสมแบบปิด	41
2.9 เครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่	42
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	43
<b>บทที่ 3 การทดลอง</b>	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	47
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	49
3.3 การเตรียมสูตรพอลิเมอร์	50
3.3.1 การเตรียมสูตรพอลิเมอร์ผสม	50
3.3.2 การเตรียมสูตรพอลิเมอร์ผสมที่มีพลาสติกไฮเซอร์	51
3.4 การเตรียมฟิล์ม	51
3.5 การวิเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	52
3.5.1 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน	52
3.5.2 การวิเคราะห์หาปริมาณ SEBS ในฟิล์ม	52
3.6 การศึกษาชั้นฐานวิทยา	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.7 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน	53
3.7.1 การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย DSC	53
3.7.2 การศึกษาสมบัติความร้อนแบบพลวัตด้วย DMA	53
3.8 การศึกษาพฤติกรรมการไหล	54
3.9 การทดสอบการซึมผ่านก๊าซ	54
3.9.1 การทดสอบการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน	54
3.9.2 การทดสอบสมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจน	56
3.9.3 การทดสอบสมบัติการซึมผ่านก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์	57
3.10 การทดสอบสมบัติการรับแรงดึง	57
<b>บทที่ 4 ผลการทดลอง</b>	
4.1 การศึกษาผลของกระบวนการและสภาวะในการผสม	59
4.1.1 การศึกษาผลของเครื่องมือผสม	59
4.1.1.1 การวิเคราะห์หาปริมาณ SEBS ในฟิล์ม LLDPE/SEBS	59
4.1.1.2 สัณฐานวิทยาของ LLDPE/SEBS จากเครื่องมือผสม 2 ชนิด	62
4.1.1.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LLDPE/SEBS จากเครื่องมือผสม 2 ชนิด	64
4.1.1.4 การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มตัวอย่างจากเครื่องมือผสม 2 ชนิด	67
4.1.2 การศึกษาผลของการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม	67
4.1.2.1 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม LL56S44	68
4.1.2.2 พฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์ม LL56S44	69
4.1.2.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL56S44	69
4.1.2.4 การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL56S44	72
4.2 ผลขององค์ประกอบของฟิล์ม LLDPE/SEBS	73
4.2.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนผสม LLDPE/SEBS	73

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.1.1 พฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วน ต่างๆ	73
4.2.1.2 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วนต่างๆ	74
4.2.1.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วนต่างๆ	76
4.2.1.4 การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่ปริมาณ SEBS ต่างๆ	78
4.2.2 การศึกษาผลของการใช้ SEBS เกรดต่างกัน	79
4.2.2.1 พฤติกรรมทางความร้อนแบบพลวัตของฟิล์ม LL72S28	80
4.2.2.2 พฤติกรรมการไหลของ LLDPE, SEBS และ LL72S28	82
4.2.2.3 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม LL72S28	84
4.2.2.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL72S28	86
4.2.2.5 การซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28	88
4.2.3 การศึกษาผลของการใช้พลาสติกไซเซออร์	89
4.2.3.1 พฤติกรรมทางความร้อนเชิงพลวัตของฟิล์ม LL72S28 (G1652) ที่เติมพลาสติกไซเซออร์	91
4.2.3.2 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม LL72S28 (G1652) ที่เติมพลาสติกไซเซออร์	99
4.2.3.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL72S28 (G1652) ที่เติมพลาสติกไซเซออร์	100
4.2.3.4 การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 (G1652) ที่เติม พลาสติกไซเซออร์	103
4.2.3.5 พฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ใน ปริมาณต่างๆ	104
4.2.3.6 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ	105
4.2.3.7 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ	106
4.2.3.8 การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ใน ปริมาณต่างๆ	108
4.3 การศึกษาการซึมผ่านของก๊าซชนิดต่างๆ เพื่อการใช้งานบรรจุภัณฑ์	109

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการวิจัย	115
5.2 ข้อเสนอแนะ	116
เอกสารอ้างอิง	117
ภาคผนวก	124
ประวัติผู้เขียน	144



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมีในระหว่างการสุกของผลิตผล	6
2.2	การจำแนกผลิตผลบางชนิดตามการหายใจ	8
2.3	ตัวอย่างของผลไม้อายุที่มีรูปแบบการหายใจแบบ Climacteric และ Non-climacteric	9
2.4	ความแตกต่างระหว่างผลิตผลแบบ Climacteric กับ Non-climacteric ในการสังเคราะห์เอทิลีนและการตอบสนองต่อการได้รับเอทิลีน	10
2.5	การจัดกลุ่มของผลิตผลตามอัตราการผลิตก๊าซเอทิลีน	11
2.6	สัดส่วนของบรรยากาศใน MAP และอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับผลิตผลสด	14
2.7	ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน	17
2.8	ชนิดของพอลิเมอร์สำหรับการผลิตเมมเบรนทางการค้า	20
2.9	ปัจจัยที่มีผลต่อสภาพการซึมผ่านของตัวถูกละลายในเมมเบรนพอลิเมอร์	22
2.10	ค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์และตัวทำละลายชนิดต่างๆ	30
2.11	ตัวอย่างของพอลิเมอร์ผสมที่เลือกใช้สารช่วยผสมประเภทที่มีโครงสร้างที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมี	31
2.12	สมบัติบางประการของ LLDPE	36
2.13	สมบัติของฟิล์ม LLDPE และ LDPE จากวิธีการเป่าขึ้นรูป	36
2.14	กระบวนการผลิตและผลิตภัณฑ์ของ PE ชนิดต่างๆ	37
2.15	สถานะการขึ้นรูป SEBS ด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูป (Injection Molding) และกระบวนการอัดรีด (Extrusion process)	39
3.1	สมบัติบางประการของ LLDPE	47
3.2	สมบัติบางประการของ SEBS	47
3.3	สมบัติบางประการของพลาสติกไฮเซอร์	48
3.4	อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS G1652 (โดยน้ำหนัก) สำหรับการผสมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่	50
3.5	อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS G1652 (โดยน้ำหนัก) และความเร็วรอบที่ใช้สำหรับเครื่องผสมแบบปิด	51
4.1	ปริมาณ SEBS ที่มีอยู่จริงในฟิล์มตัวอย่าง	61
4.2	$T_m$ , $T_c$ และความเป็นผลึกของ LLDPE ในฟิล์ม LL56S44	69
4.3	$T_m$ , $T_c$ และความเป็นผลึกของ LLDPE ในฟิล์ม LLDPE/SEBS	74

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4.4	อักษรย่อแทนสูตร LL72S28 ที่เติมพลาสติกไซเซออร์ชนิดต่างๆ ในปริมาณ 10%wt ของ SEBS	91
4.5	อักษรย่อแทนสูตรพอลิเมอร์ที่เติมพลาสติกไซเซออร์ปริมาณ 10%wt	91
4.6	ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ ) ของพอลิเมอร์และพลาสติกไซเซออร์	94
4.7	พื้นที่ของวัฏภาค SEBS ในฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์	100
4.8	$T_m$ , $T_c$ และความเป็นผลึกของ LLDPE ในฟิล์ม LL72S28	104
4.9	พื้นที่ของวัฏภาค SEBS ในฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ	106
4.10	สมบัติของฟิล์มพลาสติกที่ไม่มีเจาะรู (Continuous films) และฟิล์มพลาสติกที่มีการเจาะรูขนาดเล็ก (Microperforation)	113
4.11	สัดส่วนค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซของฟิล์มชนิดต่างๆ	114
ก.1	ความเป็นผลึก (%Crystallinity)	125
ง.1	สมบัติเชิงกลของฟิล์มตัวอย่างในอัตราส่วนต่างๆ	136
ง.2	สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL72S28 ที่เติมพลาสติกไซเซออร์ในปริมาณต่างๆ	137
ง.3	สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL56S44 ที่ผสมด้วยความเร็วโรเตอร์ต่างกัน	137
จ.1	อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มตัวอย่าง	138
จ.2	การซึมผ่านก๊าซออกซิเจน	141
จ.3	การซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์	142

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1.1	ความสัมพันธ์ระหว่างราคาพลาสติก LDPE และ LLDPE ในช่วงเดือนกันยายน-พฤศจิกายน ปี 2553	3
1.2	ปริมาณการใช้และการผลิตเม็ดพลาสติก LLDPE ในประเทศจีนตั้งแต่ปี 2545-2552	3
2.1	แผนผังแสดงการหายใจของพืชทั้งแบบใช้และไม่ใช้ออกซิเจน	7
2.2	รูปแบบการหายใจแบบ Climacteric และ Non-climacteric	9
2.3	ปริมาณก๊าซเอทิลีนและก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์ที่ผลไม้ผลิตออกมาขณะยังดิบอยู่และเริ่มสุกจนกระทั่งสุกงอม	11
2.4	บรรยากาศตัดแปลงภายในบรรจุภัณฑ์	13
2.5	เทคโนโลยีการแยก	15
2.6	หลักการของกระบวนการแยกโดยใช้เมมเบรน	16
2.7	การแบ่งประเภทของเมมเบรนตามโครงสร้างของเมมเบรน	19
2.8	ลักษณะการแพร่ของก๊าซผ่านเมมเบรนที่มีรูพรุน	24
2.9	ลักษณะการซึมของก๊าซผ่านเมมเบรนเนื้อแน่น	25
2.10	ลักษณะการเคลื่อนที่ของตัวทำละลาย อธิบายโดยแบบจำลองการแพร่ผ่าน	25
2.11	ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม	27
2.12	สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีผสมเป็นเนื้อเดียวกัน	28
2.13	สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน	29
2.14	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของวัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) กับค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter)	29
2.15	ลักษณะการทำงานของสารช่วยผสมในพอลิเมอร์ผสม	31
2.16	ลักษณะพื้นฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงจากการเพิ่มอัตราส่วนของพอลิเมอร์ A/B	33
2.17	โครงสร้างของพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ	34
2.18	กระบวนการผลิต LLDPE แบบ Slurry polymerization	35
2.19	สูตรโครงสร้างของ SEBS	37
2.20	แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของ SEBS	38
2.21	การแทรกตัวของพลาสติกไซเซออร์ในสายโซ่พอลิเมอร์	40
2.22	เครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer)	41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
2.23	ภาพตัดขวางเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่	42
3.1	เซลล์เมมเบรน ซึ่งฟิล์มถูกติดอยู่ระหว่างวงแหวน โลหะ	54
3.2	เซลล์เพอร์มิเอชัน (Permeation cell)	55
3.3	แผนภาพทิศทางการซึมผ่านก๊าซในเซลล์เพอมีเอชัน	56
3.4	แผนภาพทดสอบการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน	56
3.5	ชิ้นงานตัวอย่างรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า	57
4.1	สเปกตรัมของฟิล์ม LLDPE, SEBS และ LL80S20	60
4.2	กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนค่าการดูดกลืนแสงกับปริมาณ SEBS ในฟิล์ม LLDPE/SEBS	61
4.3	ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วน LL90S10 และ LL80S20 ที่สกัด SEBS ออกด้วยไซลีน ที่กำลังขยาย 3500 เท่า	64
4.4	ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์มสูตร LL90S10 และ LL80S20	65
4.5	ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์มสูตร LL90S10 และ LL80S20	65
4.6	ความเค้น ณ จุดครากของฟิล์มสูตร LL90S10 และ LL80S20	66
4.7	มอดุลัสของยังของฟิล์มสูตร LL90S10 และ LL80S20	66
4.8	อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL90S10 และ LL80S20	67
4.9	ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ ในการผสมที่มีการสกัด SEBS ออกด้วย THF ที่กำลังขยาย 3500 เท่า	68
4.10	ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม	70
4.11	ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ ในการผสม	70
4.12	ความเค้น ณ จุดครากของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม	71
4.13	มอดุลัสของยังของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม	71
4.14	อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม	72

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.15	แบบจำลองการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนในฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่มีปริมาณ SEBS เท่ากัน	73
4.16	ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LLDPE/SEBS ในอัตราส่วนต่างๆ ที่มีการสกัด SEBS ออกด้วยไซลีน ที่กำลังขยาย 3500 เท่า	75
4.17	ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่มีปริมาณ SEBS ต่างๆ	76
4.18	ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่มีปริมาณ SEBS ต่างๆ	77
4.19	ความเค้น ณ จุดครากของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่มีปริมาณ SEBS ต่างๆ	77
4.20	มอดุลัสของยังของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่มีปริมาณ SEBS ต่างๆ	78
4.21	อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่มีปริมาณ SEBS ต่างๆ	79
4.22	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสม (E') กับอุณหภูมิของ LLDPE, SEBS G1652, SEBS G1657, LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657)	81
4.23	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสูญเสีย (E'') กับอุณหภูมิของ LLDPE, SEBS G1652, SEBS G1657, LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657)	81
4.24	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\tan \delta$ กับอุณหภูมิของ LLDPE, SEBS G1652, SEBS G1657, LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657)	82
4.25	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสม (G') กับความถี่เชิงมุมของฟิล์มชนิดต่างๆ	83
4.26	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสูญเสีย (G'') กับความถี่เชิงมุมของฟิล์มชนิดต่างๆ	83
4.27	ลักษณะวิทยาของ LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657) ที่มีการสกัด SEBS ออกด้วยไซลีน ที่กำลังขยาย 3500 เท่า	85
4.28	ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 และ SEBS : ผลของเกรดของ SEBS	86
4.29	ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 และ SEBS : ผลของเกรดของ SEBS	87
4.30	ความเค้น ณ จุดครากของ LL72S28 และ SEBS : ผลของเกรดของ SEBS	87

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.31	มอดูลัสของยังของฟิล์ม LL72S28 และ SEBS : ผลของเกรดของ SEBS	88
4.32	อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 และ SEBS : ผลของเกรดของ SEBS	89
4.33	สูตรโครงสร้างของพลาสติกไซเซออร์ DOP, Cereclor, DBP, TCP และ DOA	90
4.34	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสม (E') กับอุณหภูมิของ LLDPE และ SEBS ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์	93
4.35	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสูญเสีย (E'') กับอุณหภูมิของ LLDPE และ SEBS ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์	93
4.36	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\tan \delta$ กับอุณหภูมิของ LLDPE และ SEBS ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์	94
4.37	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสม (E') กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DOP, LL72S28+Cereclor และ LL72S28+DOA	95
4.38	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสูญเสีย (E'') กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DOP, LL72S28+Cereclor และ LL72S28+DOA	96
4.39	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\tan \delta$ กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DOP, LL72S28+Cereclor และ LL72S28+DOA	96
4.40	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสม (E') กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DBP และ LL72S28+TCP	97
4.41	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสูญเสีย (E'') กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DBP และ LL72S28+TCP	98
4.42	เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\tan \delta$ กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DBP และ LL72S28+TCP	98
4.43	ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LL72S28 ที่เติมพลาสติกไซเซออร์ชนิดต่างๆ ที่มีการสกัด SEBS ออกด้วย THF ที่กำลังขยาย 3500 เท่า	99
4.44	ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ที่ 10%wt ของ SEBS	101
4.45	ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ที่ 10%wt ของ SEBS	102

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.46	ความเค้น ณ จุดครากของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ที่ 10%wt ของ SEBS	102
4.47	มอดูลัสของยังของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ที่ 10%wt ของ SEBS	103
4.48	อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ที่ 10%wt ของ SEBS	104
4.49	ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ ที่มีการสกัด SEBS ออกด้วย THF ที่กำลังขยาย 3500 เท่า	105
4.50	ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ	106
4.51	ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ	107
4.52	ความเค้น ณ จุดครากของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ	107
4.53	มอดูลัสของยังของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ	108
4.54	อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ	108
4.55	อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม LLDPE, SEBS G1652 และ SEBS G1657	109
4.56	อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657)	111
4.57	อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม	111
ข.1	เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LLDPE	127
ข.2	เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL90S10	128
ข.3	เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL80S20	128
ข.4	เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL72S28	129
ข.5	เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL72S28+5%wt DOP	129
ข.6	เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL72S28+DOP	130
ข.7	เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL63S37	130
ข.8	เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL56S44 (40 rpm)	131
ข.9	เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL56S44 (60 rpm)	131

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
ข.10	เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL56S44 (80 rpm)	132
ค.1	ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เต็มและเต็มพลาสติกไซเซออร์ชนิดต่างๆ	135



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ระบบการจัดจำหน่ายและขนส่งสินค้าในปัจจุบันนั้น มีการใช้งานพลาสติกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว พลาสติกบรรจุภัณฑ์พลาสติกจึงกำลังได้รับความนิยมสูง เนื่องจากความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีที่สามารถผลิตพลาสติกได้หลายรูปแบบที่มีสมบัติแตกต่างกันไป และสามารถเลือกใช้ตามความเหมาะสม ดังนั้นพลาสติกจึงใช้ในการบรรจุสินค้าต่างๆ เช่น ขนมหอบบี้ อาหารแช่แข็งและผลิตผลสดทางเกษตร เป็นต้น โดยส่วนใหญ่พลาสติกถูกใช้ในลักษณะของถุงหรือฟิล์มห่อสินค้า ซึ่งการบรรจุผลิตผลสดด้วยพลาสติกสามารถป้องกันสิ่งปนเปื้อนและแมลง ผู้บริโภคสามารถมองเห็นและจับต้องตัวสินค้าได้ ทำให้น่าเลือกซื้อมากขึ้น อย่างไรก็ตามผลิตผลทางเกษตรมีอัตราการสูญเสียทั้งก่อนและระหว่างการขนส่งมากถึง 40% [1] ซึ่งสาเหตุหนึ่งของความเสียหายคือ การเลือกใช้ฟิล์มบรรจุภัณฑ์พลาสติกที่มีการซึมผ่านของก๊าซที่ไม่เหมาะสมกับผลิตผลทางการเกษตรนั้นๆ ทำให้ผลิตผลเสียหายเร็วขึ้น เนื่องจากภายหลังการเก็บเกี่ยวผลิตผลยังมีกระบวนการเมตาบอลิซึมต่างๆ เกิดขึ้น เช่น การหายใจ การคายความร้อน การคายน้ำและการผลิตก๊าซเอทิลีน เป็นต้น เนื่องจากก๊าซเอทิลีนเป็นฮอร์โมนเร่งการเจริญเติบโตของพืชสามารถช่วยเร่งกระบวนการสุกและการชราภาพ (Ripening and aging) ของผักและผลไม้ จนกระทั่งเกิดการเน่าเสียขึ้น [2] ดังนั้นการกำจัดก๊าซเอทิลีนในบรรจุภัณฑ์ จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญอีกประการหนึ่งของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ที่ใช้สำหรับบรรจุผักและผลไม้สด ซึ่งฟิล์มควรต้องมีประสิทธิภาพที่สามารถช่วยลดการสะสมของก๊าซเอทิลีนในบรรจุภัณฑ์ จึงได้มีการนำด่างทับทิม ผงถ่านกัมมันต์และซิลิกาเจลมาใช้เป็นวัสดุสำหรับดูดซับก๊าซเอทิลีนภายในบรรจุภัณฑ์ อย่างไรก็ตามอาจเกิดการปนเปื้อนของสารเหล่านี้ในผลิตผลสดได้ [3] ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการพัฒนาปรับสภาวะภายในของบรรจุภัณฑ์ เพื่อเป็นการเพิ่มหรือลดสัดส่วนก๊าซที่ต้องการควบคุมให้เป็นไปตามความต้องการ ซึ่งจะช่วยให้ชะลอการเน่าเสียและรักษาความสดใหม่ของผลิตผลสด [4]

ในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์นิยมผลิตฟิล์มจากพอลิโอเลฟิน (Polyolefin) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถนำมาทำเป็นฟิล์มได้หลากหลายตามสมบัติและประเภทของการนำไปใช้งาน ที่นิยมใช้กันในปัจจุบันคือ ฟิล์มพอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) โดยฟิล์ม PE ให้สมบัติยืดหยุ่นได้ดี ทนความร้อนได้ สามารถใช้กับกระบวนการปิดผนึกด้วยความร้อน (Heat sealing) และยังสามารถต้านทานต่อการกัดกร่อนจากสารเคมีและไม่ทำปฏิกิริยาเคมีกับตัวทำลายที่อุณหภูมิห้อง จึงปลอดภัยเหมาะสำหรับการบรรจุหรือสัมผัสกับอาหาร [5] แต่มีความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนในระดับต่ำ ทำให้ไม่เหมาะที่จะใช้เป็นบรรจุภัณฑ์

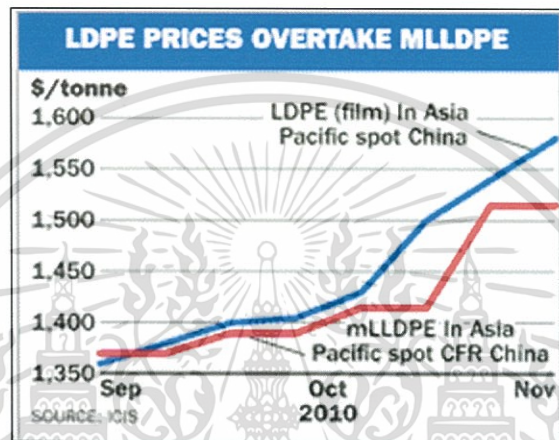
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นต้นการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับยืดอายุของผลิตภัณฑ์ จึงมีการเจาะรูที่บรรจุภัณฑ์เพื่อช่วยแก้ปัญหาเหล่านี้ แต่การเจาะรูที่บรรจุภัณฑ์ทำให้ไม่สามารถควบคุมสภาวะบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์และอาจเกิดการปนเปื้อนของผลิตภัณฑ์ได้ง่ายขึ้น [6-7]

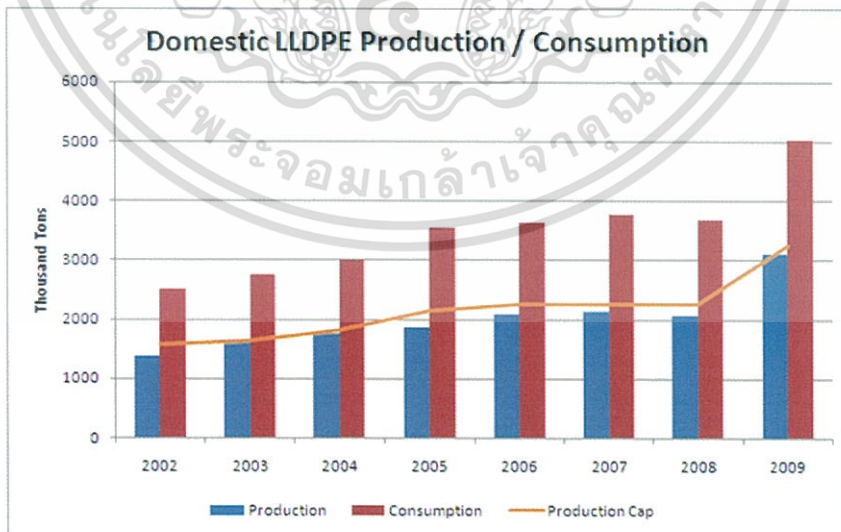
จากงานวิจัยของพรพรรณ มั่นประสิทธิ์ [8] ได้มีการเตรียมฟิล์มคอมโพลีเมอร์สองชั้นของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) กับบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/บิวทิลีน-สไตรีน (SEBS) ซึ่ง SEBS เป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ ประกอบด้วยเอทิลีน/บิวทิลีนที่มีความยืดหยุ่น มีลักษณะเป็นอสัณฐานและไม่มีขั้วเหมือนก๊าซเอทิลีน ก๊าซเอทิลีนจึงสามารถซึมผ่าน SEBS ได้ดี นอกจากนี้มีการเติมซีโอไลต์ ZSM-5 (ชนิดไม่มีขั้ว) ในปริมาณ 5, 10, 20 และ 30%wt โดยน้ำหนักลงในฟิล์ม SEBS โดยเตรียมให้ซีโอไลต์ ZSM-5 มีการกระจายตัวในชั้น SEBS 2 แบบ (แบบ Surface-rich ทำให้ซีโอไลต์กองรวมกันอยู่ด้านหนึ่งของผิวฟิล์ม และแบบ Well-dispersed ทำให้ซีโอไลต์กระจายตัวอยู่ทั่วเนื้อฟิล์ม) พบว่าการเติมซีโอไลต์ ZSM-5 ในปริมาณ 5-10%wt สามารถเพิ่มการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน แต่ถ้าปริมาณที่เติมมากกว่า 10%wt การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มคอมโพลีเมอร์สองชั้นเพิ่มไม่มากนัก และการกระจายตัวที่ต่างกันของซีโอไลต์ไม่ส่งผลต่อการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนในฟิล์มคอมโพลีเมอร์สองชั้น เนื่องจากชั้น LDPE ที่มีความเป็นผลึก (Crystallinity) ขัดขวางการซึมผ่านของก๊าซ (Gas barrier) ทำให้ก๊าซซึมผ่านได้ช้า จากปัญหาดังกล่าวในงานวิจัยของศราวุธ เลาวกุล [9] จึงมีการเตรียมฟิล์มคอมโพลีเมอร์สองชั้นของพอลิเอทิลีน (LDPE) และพอลิพรอพิลีนชนิดจัดเรียงโมเลกุลสองทิศทาง (Biaxial oriented polypropylene, BOPP) กับ SEBS ที่มีการเติมซีโอไลต์ ZSM-5 ปริมาณ 5%wt ลงในฟิล์ม SEBS โดยทำการเจาะรูฟิล์มในชั้นของ LDPE และ BOPP ให้มีปริมาตรรูที่เจาะ (0-100%) และขนาดของรู (2-5 mm) ก่อนนำไปประกบติดกับชั้น SEBS ทั้งนี้เพื่อเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม พบว่าการเจาะรูที่ฟิล์มจะช่วยเพิ่มการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนได้ แต่การเจาะรูทำให้ฟิล์มมีการกระจายแรงไม่ทั่วทั้งชิ้นงาน ความแข็งแรงของฟิล์มจึงลดลงและขาดง่ายขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยเรื่องนี้ได้สรุปว่าฟิล์มที่เหมาะสมคือ ฟิล์มที่มีการเจาะรู 40 เปอร์เซ็นต์ของพื้นที่และมีขนาดรู 2 มิลลิเมตร มีความสามารถในการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงและการเติมซีโอไลต์ 5%wt ช่วยเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเนื่องจากการเตรียมฟิล์มคอมโพลีเมอร์สองชั้นมีขั้นตอนการเตรียมฟิล์มหลายขั้นตอนและใช้เวลานาน เพื่อความสะดวกในการเตรียมฟิล์มและลดเวลาในกระบวนการผลิต งานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสม เพราะสามารถเตรียมได้ในขั้นตอนเดียว โดยฟิล์มที่เตรียมขึ้นมุ่งเน้นที่จะศึกษาและพัฒนาการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนได้ดี ในงานวิจัยนี้เลือกใช้พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) เป็นวัสดุหลัก เนื่องจากพอลิเมอร์ชนิดนี้มีสมบัติเชิงกลดีกว่า LDPE เช่น ทนแรงฉีกขาด แรงทิ่มทะลุได้ดีกว่า และมีแนวโน้มการใช้งานเพิ่มสูงขึ้น [10] เนื่องมาจากราคาที่ถูกลงกว่า LDPE ดังแสดงในรูปที่ 1.1 และ 1.2 ทำการปรับปรุงสมบัติการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนโดยการผสม LLDPE กับ SEBS ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์ การค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเครื่องผสมแบบปิด แล้วศึกษาผลของการปรับเปลี่ยนความเร็วในการผสมในเครื่องผสมแบบปิด เพราะความเร็วในการผสมมีอิทธิพลต่อแรงกระทำที่พอลิเมอร์ผสมได้รับ ซึ่งมีผลต่อพื้นฐานวิทยาและความสามารถในการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม จากนั้นศึกษาผลของอัตราส่วน LLDPE/SEBS ศึกษาผลของการผสมด้วย SEBS เกรดต่างกัน เนื่องจาก SEBS แต่ละเกรดประกอบด้วยปริมาณของพอลิสไตรีน และเอทิลีน/บิวทิลีนแตกต่างกัน ซึ่งก๊าซเอทิลีนสามารถซึมผ่านได้ดีในส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีน เพราะเป็นส่วนอสังฐานที่มีความยืดหยุ่นและมีปริมาตรอิสระสูง



รูปที่ 1.1 ความสัมพันธ์ระหว่างราคาพลาสติก LDPE และ LLDPE ในช่วงเดือนกันยายน-พฤศจิกายน ปี 2553 [11]



รูปที่ 1.2 ปริมาณการใช้และการผลิตเม็ดพลาสติก LLDPE ในประเทศจีนตั้งแต่ปี 2545-2552 [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากการเลือกใช้ SEBS เกรดที่มีปริมาณเอทิลีน/บิวทิลีนมาก ซึ่งช่วยเพิ่มการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนให้สูงขึ้นแล้ว การเติมพลาสติกไซเซอรลงไปในพอลิเมอร์ผสมเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระให้สูงขึ้น เพราะพลาสติกไซเซอรสามารถแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างสายโซ่ของ SEBS ส่งผลให้ก๊าซเอทิลีนซึมผ่านฟิล์มได้ดีขึ้น โดยทำการศึกษาทั้งชนิดและปริมาณพลาสติกไซเซอรที่เติมเพื่อศึกษาผลของโครงสร้างพลาสติกไซเซอรและปริมาณการเติมที่อาจส่งผลต่อปริมาตรอิสระของ SEBS

## 1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อเตรียมฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) ผสมกับบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/บิวทิลีน-สไตรีน (SEBS) ที่มีการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนได้ดี โดยปรับปรุงการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนด้วยการเติมพลาสติกไซเซอร เพื่อช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระให้กับวัสดุ SEBS ซึ่งส่งผลให้ฟิล์มมีการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนดีขึ้น

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษากระบวนการเตรียมพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ในอัตราส่วน 100/0, 90/10, 80/20, 75/25, 70/30 และ 60/40 โดยน้ำหนัก โดยใช้เครื่องอัดรีดเกลียวหอนคู่ (Twin-screw extruder) และเครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer)
2. ศึกษาผลของปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์เป็น 40, 60, 80 rpm ในพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วน 60/40
3. ศึกษาผลของการใช้ SEBS เกรดต่างกันคือ เกรด Kraton<sup>®</sup> G1652 และ เกรด Kraton<sup>®</sup> G1657 ในพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วน 70/30
4. ศึกษาผลของการเติมพลาสติกไซเซอร DOP, Cereclor, DBP, TCP และ DOA ในปริมาณ 5-10%wt ลงในพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วน 70/30
5. ขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการกดอัด (Compression molding)
6. หาปริมาณของ SEBS ในพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) โดยใช้เทคนิค Attenuated Total Reflectance (ATR)
7. ศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Dynamic Mechanical Analysis (DMA)
8. ศึกษาพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์หลอมเหลวด้วยเครื่อง Cone and Plate Rheometer
9. ศึกษาสัณฐานวิทยาของฟิล์มด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)
10. ศึกษาสมบัติการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน, ก๊าซออกซิเจน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของฟิล์มในสูตรต่างๆ

11. ศึกษาสมบัติความแข็งแรงดึงของฟิล์มในสูตรต่างๆ ด้วยเครื่อง Universal Testing Machine

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถเข้าใจในกระบวนการผลิตและปัจจัยอื่นๆ ที่มีผลต่อสัณฐานวิทยาและการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มคอมโพสิตได้ดี สามารถนำความรู้ที่ได้ไปใช้ประยุกต์และพัฒนาฟิล์มบรรจุผลิตภัณฑ์ผลสดในเชิงพาณิชย์ รวมถึงบทบาทต่องานวิจัยในอนาคตเพื่อยืดอายุการเก็บรักษาผลผลิตสดให้ยาวนานมากขึ้น ค้ำค่าทางเศรษฐกิจ และมีความปลอดภัยต่อการบริโภคสูงสุด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 การเปลี่ยนแปลงหลังการเก็บเกี่ยวของผลิตผล [2, 13-14]

เมื่อผลิตผลถูกเก็บเกี่ยวผลิตผลจะเกิดความเครียดขึ้นภายในเนื่องจากผลิตผลยังคงมีชีวิตอยู่ แต่ถูกตัดขาดจากแหล่งอาหารและน้ำ จึงต้องมีการนำอาหารและน้ำที่สะสมอยู่มาใช้ควบคู่ไปกับการสร้างสารประกอบชนิดต่างๆ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นกับผลิตผลหลังการเก็บเกี่ยว ได้แก่

1. การหายใจ (Respiration) เป็นกระบวนการเปลี่ยนสารอินทรีย์ที่พืชสะสมไว้ (Catabolic) ให้เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างไม่ซับซ้อน พร้อมกับมีการปลดปล่อยพลังงานออกมา กระบวนการนี้มีการใช้ออกซิเจนและมีการสร้างคาร์บอนไดออกไซด์ การหายใจทำให้เกิดการสูญเสียของอาหารที่สะสมในเนื้อเยื่อ สูญเสียน้ำหนักและอาจทำให้รสชาติเปลี่ยนไป เป็นผลให้สูญเสียคุณค่าทางอาหาร ตลอดจนพลังงานที่ผู้บริโภคควรจะได้รับ

2. การคายน้ำ (Transpiration) ทำให้น้ำหนักของผลิตผลลดลงและทำให้พื้นผิวของผลเหี่ยวแห้ง เป็นผลให้คุณภาพของผลิตผลลดลงทั้งในด้านน้ำหนักของผลดั้งเดิมที่ควรจะได้รับ และมูลค่าต่อหน่วยที่ลดลง

3. การเปลี่ยนแปลงในด้านสีของผล (Color change)

4. การสลายตัวขององค์ประกอบในผนังเซลล์ของผลิตผล ทำให้ผลนิ่มลง (Softening)

5. การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบเคมีที่สะสม เช่น แป้ง กรดอินทรีย์และไขมัน เป็นต้น

#### ตารางที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมีในระหว่างการสุกของผลิตผล [2]

การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น	คุณภาพที่เปลี่ยนไป
1. การเปลี่ยนแปลงของรงควัตถุ (Pigments)	สีของผล
2. การนิ่มของผล (Softening)	เนื้อของผล
3. การเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของคาร์โบไฮเดรต (Carbohydrate)	รสชาติ
4. การสร้างสารที่ทำให้เกิดกลิ่น (Volatile substances)	กลิ่นรส
5. การเปลี่ยนแปลงของกรดอินทรีย์ (Organic acids)	รสชาติ
6. การเปลี่ยนแปลงอัตราการหายใจ	สีของผล
7. การเปลี่ยนแปลงอัตราการสังเคราะห์เอทิลีน (Ethylene)	สีของผล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.1 การหายใจ

ผลิตผลสดทั้งก่อนและหลังการเก็บเกี่ยวยังคงมีการหายใจ (Respiration) อยู่ตลอดเวลาที่ยังมีชีวิตอยู่ เนื่องจากสิ่งมีชีวิตต้องการพลังงานในการดำเนินปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญ พลังงานที่ได้มานั้นมาจากการหายใจ ซึ่งอัตราการหายใจนั้นแตกต่างกันไปตามระยะเวลาในการเก็บรักษาและสภาพแวดล้อม โดยการหายใจเป็นการสลายอาหารที่สะสมเพื่อการสร้างพลังงานและเพื่อสร้างสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบต่างๆ ที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโต ผลิตผลสดที่ยังมีชีวิตอยู่มีการหายใจตลอดเวลา ซึ่งการหายใจของผลิตผลสดนั้นมี 3 ขั้นตอน คือ

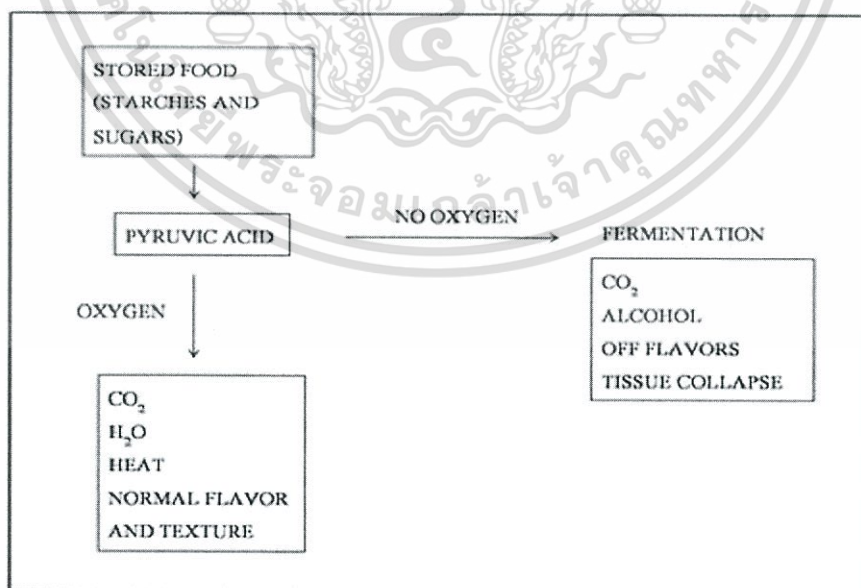
- การย่อยคาร์โบไฮเดรตพวกที่ประกอบด้วยน้ำตาลหลายๆ โมเลกุลให้กลายเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว

- ขั้นตอนการเปลี่ยนน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวที่เกิดขึ้นให้เป็นกรดไพรูวิก ( $C_3H_4O_3$ )

- ขั้นตอนการเปลี่ยนกรดไพรูวิกและกรดอินทรีย์อื่นๆ ที่เกิดขึ้นให้กลายเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และพลังงานซึ่งเกิดในการหายใจของผลิตผลหรือสิ่งมีชีวิตอื่นๆ สรุปได้เป็นสมการอย่างง่ายคือ



โดยที่การหายใจในสภาพที่มีออกซิเจนสมบูรณ์จะได้พลังงาน ATP มากกว่าการหายใจในสภาพที่มีออกซิเจนน้อยหรือไม่มีออกซิเจน



รูปที่ 2.1 แผนผังแสดงการหายใจของพืชทั้งแบบใช้และไม่ใช้ออกซิเจน [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราการหายใจของพืชหลังการเก็บเกี่ยวจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของพืช (ตารางที่ 2.2) อัตราการหายใจของผลผลิตโดยทั่วไปจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอัตราการนำเสีย ดังนั้นจึงใช้เป็นเครื่องแสดงให้เห็นถึงอายุการเก็บรักษาของผลผลิตภายหลังการเก็บเกี่ยวได้เป็นอย่างดี โดยผลผลิตที่มีอัตราการหายใจในระดับที่สูงกว่ามีแนวโน้มที่จะมีอายุการเก็บรักษาที่สั้นกว่าผลผลิตที่มีอัตราการหายใจที่ต่ำกว่า

ตารางที่ 2.2 การจำแนกผลผลิตบางชนิดตามการหายใจ [13]

ระดับการหายใจ	ปริมาณการหายใจที่ 5°C (mg CO <sub>2</sub> /Kg Hr)	ชนิดผลผลิต
ต่ำมาก	น้อยกว่า 5	แตงโม แตงไทย (Honeydew) ถั่ว (Nut)
ต่ำ	5-10	ส้ม องุ่น มะเขือเทศ แตงกวา พริก แอปเปิ้ล กีวี แคนตาลูป พืชตระกูลน้ำเต้า (Squash)
ปานกลาง	10-20	กล้วย มะเขือ มะเดื่อฝรั่ง ท้อ สาลี่ แอปริคอต เซอร์รี่ เนคทารีน พลัม
สูง	20-40	พาสชั่นฟรุต
สูงมาก	มากกว่า 40	ถั่วเมล็ดกลม (Pea) ข้าวโพดหวาน

รูปแบบการหายใจของพืชแต่ละชนิดจะมีอัตราการหายใจที่ไม่เท่ากัน ซึ่งแบ่งตามชนิดของพืช [2] ดังต่อไปนี้

1. Climacteric fruit คือผลไม้ที่มีการสุกเมื่อแก่จัด หลังจากผลไม้แก่จัดจะมีอัตราการหายใจต่ำลงมาก เมื่อเริ่มเข้าสู่กระบวนการสุกอัตราการหายใจจะสูงขึ้นอีกครั้ง ซึ่งการเพิ่มอัตราการหายใจทำให้เกิดการสร้างก๊าซเอทิลีน (Ethylene) เพิ่มขึ้น ก๊าซเอทิลีนที่ถูกสร้างจะไปกระตุ้นให้ผลไม้สุกอย่างรวดเร็ว เมื่อสุกเต็มที่แล้วอัตราการหายใจจะค่อยๆ ลดต่ำลงจนเข้าสู่ระยะเสื่อมสลาย ดังนั้นผลไม้พวกนี้สามารถเก็บแล้วนำมาบ่มให้สุกได้ภายหลังการเก็บเกี่ยว เช่น มะเขือเทศ มังคุด ละมุด กล้วย ทูเรียน เป็นต้น

2. Non-climacteric fruit คือผลไม้ที่ไม่มีการสุกเมื่อแก่จัด หลังจากผลไม้แก่จัดจะมีอัตราการหายใจต่ำลงในระยะเก็บเกี่ยว หลังเก็บเกี่ยวแล้วผลจะเกิดการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก คืออัตราการหายใจค่อนข้างคงที่ มีการสร้างก๊าซเอทิลีนในอัตราหรือปริมาณต่ำ ทำให้การสุกเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ตั้งแต่เก็บเกี่ยวจนถึงระยะเสื่อมสลาย รสชาติของผลไม้จึงคงที่ อายุเก็บรักษาค่อนข้างยาว ฉะนั้นถ้าเก็บเกี่ยวผลที่ยังไม่แก่จัดเต็มที่ทำให้ผลไม้ที่ได้จะมีรสชาติเหมือนเดิม จึงจำเป็นต้องเก็บเกี่ยวเมื่อผล

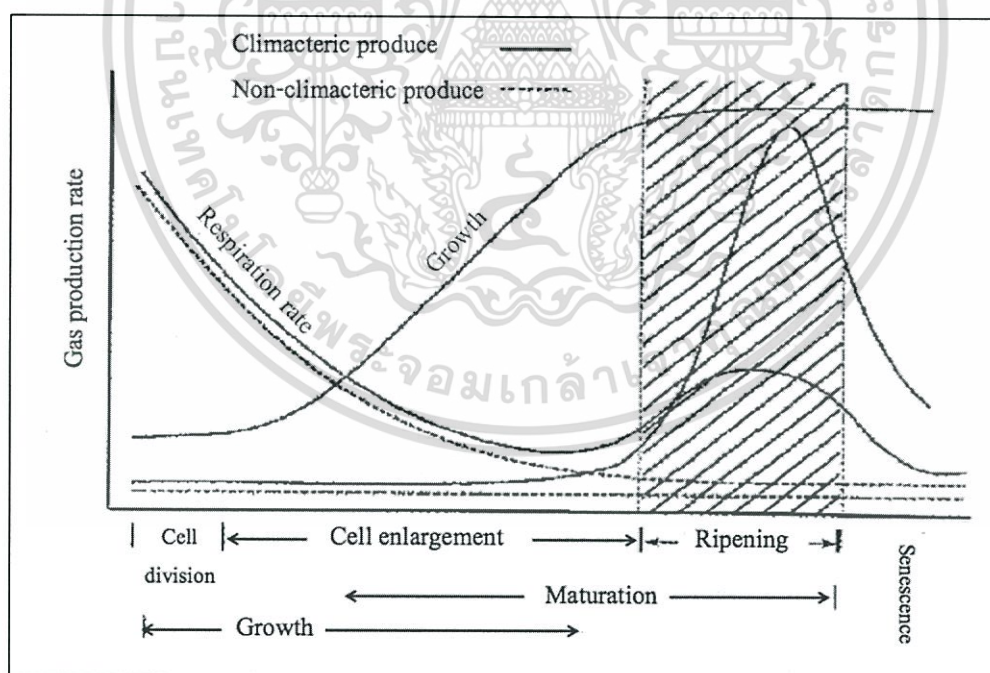
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แก่จัด เช่น ส้ม สับปะรด มะนาว เงาะ ลิ้นจี่ ลำไย แดงกวาง เป็นต้น

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างของผลไม้ที่มีรูปแบบการหายใจแบบ Climacteric และ Non-climacteric [15]

Climacteric	Non-climacteric
กล้วย ท้อ สาลี่ มะละกอ สากะ พลับ ฝรั่ง น้อยหน่า ขนุน มะเขือเทศ มะเดื่อฝรั่ง ละมุด แตงโม มะม่วง แอปเปิ้ล แอปริคอต เนคทารีน กีวี พลัม อะโวคาโด พาสชั่นฟрут แดงลาย (Muskmelon) บลูเบอร์รี่ (Blueberry)	ส้ม พริก ทับทิม ผลมะม่วงหิมพานต์ สับปะรด แตงกวา มะเขือ ส้มเขียวหวาน องุ่น มะนาว ลิ้นจี่ ลำไย มะกอก พุทรา เชอร์รี่ โกโก้ สตอเบอร์รี่ เกรฟฟรุท ราสเบอร์รี่ (Raspberry) แบล็คเบอร์รี่ (Blackberry)

ผลไม้ที่มีรูปแบบการหายใจแบบ Climacteric (ดังตารางที่ 2.3) เมื่อถูกเก็บเกี่ยวแล้วเข้าสู่ระยะของการสุก ทำให้มีอัตราการหายใจที่สูงขึ้น ซึ่งในระยะนี้คือการเข้าสู่ระยะชรา (Senescence) เมื่อผลไม้สุกเต็มที่ (Ripening) เรียกว่า Climacteric peak หลังจากนั้นอัตราการหายใจลดลง ซึ่งเป็นการเข้าสู่ระยะสุกงอม (Over ripening) และตายในที่สุด ซึ่งแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 รูปแบบการหายใจแบบ Climacteric และ Non-climacteric [13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.2 การสุก

การสุก (Ripening) เป็นการพัฒนาขั้นสุดท้ายของผลิตผลก่อนเข้าสู่ระยะร่วงโรย การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการนี้เป็นการเปลี่ยนแปลงที่ผันกลับไม่ได้และเป็นการเปลี่ยนแปลงที่ซับซ้อนหลายขั้นตอน ซึ่งเป็นผลจากก๊าซเอทิลีน (Ethylene) ที่ถูกผลิตขึ้นจากตัวของผลิตผลเอง [2]

เอทิลีน (Ethylene) เป็นก๊าซที่ไม่มีสี มีกลิ่นหอมเล็กน้อย ติดไฟได้ง่าย จัดเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีผลต่อกระบวนการทางสรีระวิทยาของพืช เป็นสารที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากกระบวนการเมทาบอลิซึมของพืชชั้นสูงและจากจุลินทรีย์บางชนิด เอทิลีนถือว่าเป็นฮอร์โมนธรรมชาติที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางสรีระวิทยาหลายอย่างในผลิตผล เช่น ทำให้เกิดการแก่ (Aging) การสุก (Ripening) และ/หรือการแยกตัว (Abscission) ของอวัยวะของพืชและมีการสร้างสารให้กลิ่นรส แม้ว่าจะมีปริมาณน้อยเพียง 1 ส่วนในล้านส่วน (0.1ppm) [16]

ผลไม้ที่มีรูปแบบการหายใจแบบ Climacteric และ Non-climacteric จะมีการตอบสนองต่อก๊าซเอทิลีนและมีอัตราการสังเคราะห์เอทิลีนแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ความแตกต่างระหว่างผลิตผลแบบ Climacteric กับ Non-climacteric ในการสังเคราะห์เอทิลีนและการตอบสนองต่อการได้รับเอทิลีน [2]

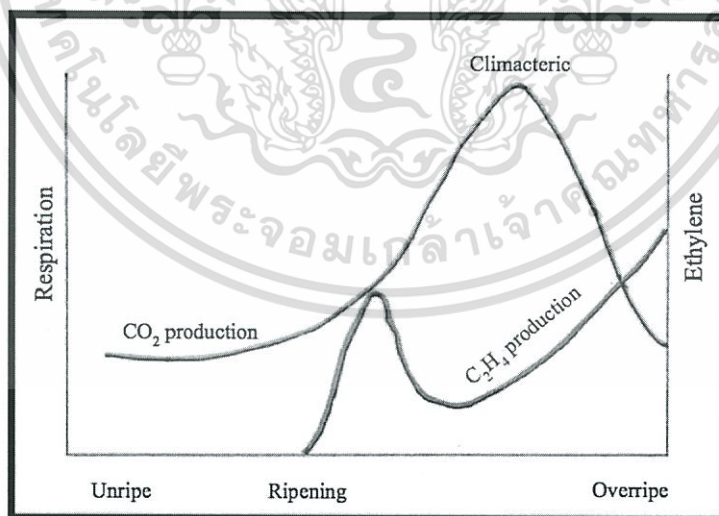
อิทธิพลของเอทิลีน	Climacteric	Non-climacteric
1. การตอบสนองต่อการใช้เอทิลีนในการเพิ่มการหายใจ	กระตุ้นเพียงครั้งเดียว	ต้องกระตุ้นตลอดระยะ หลังการเก็บเกี่ยว
2. อิทธิพลของเอทิลีนในการเพิ่มการหายใจ	ขึ้นกับความเข้มข้น	ไม่ขึ้นกับความเข้มข้น
3. การย้อนกิจกรรมกับการเพิ่มการหายใจ โดยเอทิลีน	ไม่ย้อนกลับและมีการเพิ่มการหายใจต่อไป	ย้อนกลับและการหายใจเกิดต่อไป เมื่อยังมีการใช้เอทิลีนอยู่
4. การสร้างเอทิลีนต่อเนื่อง	มีการสร้าง	ไม่มีการสร้าง
5. ความเข้มข้นของเอทิลีนภายใน	แปรปรวนมากตั้งแต่ต่ำไปจนสูงมาก	ความเข้มข้นต่ำ

ดังที่กล่าวมาแล้ว ก๊าซเอทิลีนสามารถถูกผลิตขึ้นจากตัวของผลิตผล ดังนั้นการปล่อยให้ผลิตผลได้รับก๊าซเอทิลีนมีแนวโน้มที่จะทำให้อายุการเก็บรักษาผลิตผลสั้นลง การจัดกลุ่มของผลิตผลพืชสวนโดยอาศัยอัตราการผลิตก๊าซเอทิลีนเป็นเกณฑ์แสดงดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 การจัดกลุ่มของผลิตผลตามอัตราการผลิตก๊าซเอทิลีน [15]

กลุ่ม	ช่วงการผลิต ที่ 20°C ( $\mu\text{l C}_2\text{H}_4/\text{Kg-hr}$ )	ชนิดของผลิตผล
ต่ำมาก	ต่ำกว่า 0.1	ส้ม องุ่น พุทรา ทับทิม เซอร์รี่ สตรอเบอร์รี่
ต่ำ	0.1-1.0	แตงกวา มะเขือ กระจับปรี ฟริก พลับ สับปะรด พักทอง โอลีฟ ราสเบอร์รี่ บลูเบอร์รี่
ปานกลาง	1.0-10.0	กล้วย มะเดื่อฝรั่ง ฝรั่ง มะม่วง มะเขือเทศ แตงไทย
สูง	10.0-100.0	มะละกอ สาลี่ ท้อ แอปเปิ้ล แอปริคอต อะโวคาโด แคนตาลูป กีวี (ผลสุก) เนคทารีน พลัม
สูงมาก	มากกว่า 100.0	น้อยหน่า ละมุด พาสชันฟรุต

นอกจากนี้ก๊าซเอทิลีนที่ถูกปล่อยออกมา หากมีปริมาณมากสามารถกระตุ้นผลไม้สร้างก๊าซเอทิลีนมากขึ้นทำให้ผลไม้สุกพร้อมกัน ขณะที่ผลไม้เริ่มจะสุกจะมีการสร้างเอทิลีนออกมาจำนวนมาก ขณะเดียวกันผลไม้ก็สร้างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาด้วย เมื่อปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์มีระดับสูงจะไปยังยังการสร้างเอทิลีนทำให้ผลไม้ยังไม่สุกเต็มที่ เมื่อคาร์บอนไดออกไซด์มีปริมาณลดลง ก๊าซเอทิลีนจะมีปริมาณสูงขึ้นทันทีทำให้ผลไม้สุกเต็มที่จนสุกงอมและเริ่มเน่า [17] ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปริมาณก๊าซเอทิลีนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผลไม้ผลิตออกมาขณะยังดิบอยู่และเริ่มสุกจนกระทั่งสุกงอม [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทบาทของก๊าซเอทิลีนมีความสัมพันธ์โดยตรงต่อความเสียหายทางกายภาพของผลิตผลสด เช่น การทำให้เกิดบาดแผล ซึ่งเป็นการเร่งกระบวนการสุกด้วยเหมือนกัน เพราะฉะนั้นการระบายอากาศจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งในการป้องกันการสะสมเอทิลีนจากผลไม้ที่เสียหายหรือกำลังสุก การระบายอากาศไม่เพียงใช้ในการป้องกันความร้อนที่มีผลมาจากอัตราการหายใจที่เพิ่มขึ้น แต่ยังใช้ในการป้องกันการสุกเพิ่มขึ้นหรือกระตุ้นผลไม้ให้สุก ก๊าซเอทิลีนจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่ต้องนำมาพิจารณาอย่างรอบคอบระมัดระวังขณะเก็บเกี่ยว ซึ่งเกี่ยวข้องกับอายุความแก่ของผลไม้ การบรรจุหีบห่อและการขนส่งด้วย

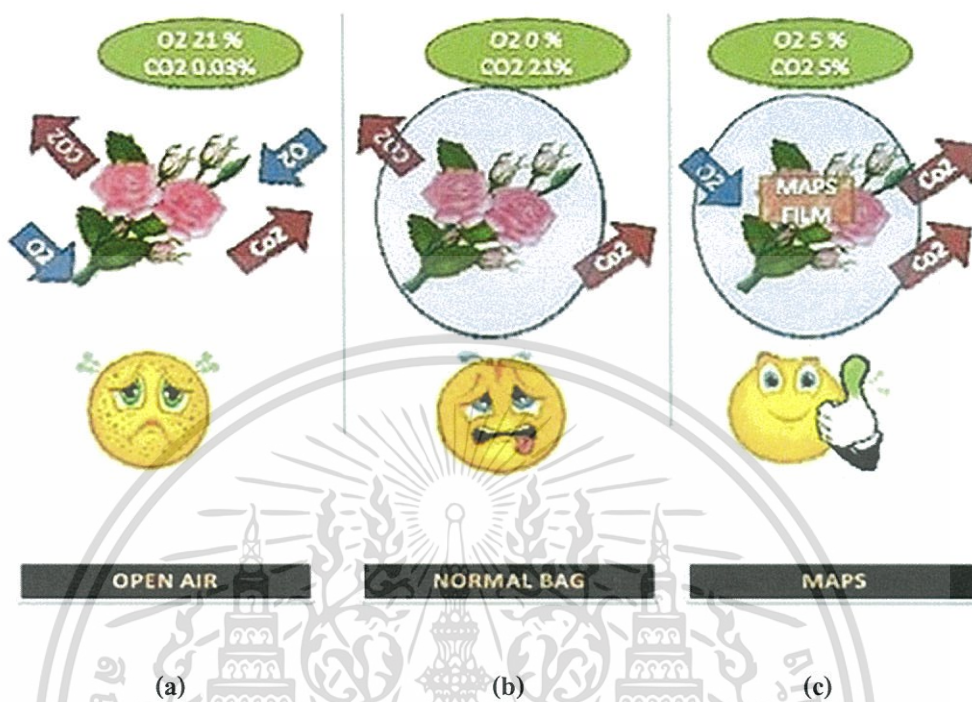
## 2.2 การยืดอายุการเก็บรักษาผักผลไม้สดด้วยภาชนะบรรจุตัดแปลงบรรยากาศ

การยืดอายุการเก็บรักษาผักผลไม้สดด้วยภาชนะบรรจุตัดแปลงบรรยากาศ (Modified Atmosphere Packaging, MAP) หมายถึงการเก็บรักษาผลิตผลไว้ในภาชนะบรรจุปิดสนิทที่ภายในมีสัดส่วนขององค์ประกอบของก๊าซที่แตกต่างไปจากบรรยากาศปกติ (ไนโตรเจน 78% ออกซิเจน 21% คาร์บอนไดออกไซด์ 0.03% และก๊าซเฉื่อยเล็กน้อย) การใช้ MAP ในการยืดอายุการเก็บรักษาผักผลไม้ให้ได้ผลดีและสามารถคงคุณภาพของผักผลไม้ให้นานขึ้นขึ้นอยู่กับสัดส่วนของก๊าซภายในภาชนะบรรจุเป็นหลัก สัดส่วนที่เหมาะสมสามารถยืดอายุการเก็บรักษาของผักผลไม้ให้ยาวนาน แต่หากเลือกใช้ภาชนะบรรจุที่ไม่ถูกต้อง สิ่งตามมาคือความเสียหายที่เกิดขึ้นกับผักผลไม้และอายุการเก็บรักษาที่ยังสั้นลงกว่าเดิม ก๊าซที่นิยมใช้ในการตัดแปลงบรรยากาศในปัจจุบันคือ ออกซิเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และไนโตรเจน ในขณะที่ก๊าซชนิดอื่น เช่น ไนตรัส ไนตริกออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เอทิลีน คลอรีน โอโซน และพรอพิลีนออกไซด์ เคยมีการทดลองนำมาใช้และพบว่ายังไม่เป็นที่นิยมนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากข้อจำกัดในด้านความปลอดภัยต่อการบริโภค กวาระเบียบ และต้นทุนการผลิต [18, 19]

### 2.2.1 หลักการตัดแปลงบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์ [18, 20-21]

หลักการสำคัญของการตัดแปลงบรรยากาศที่ทำให้สามารถยืดอายุการเก็บรักษาผลไม้ คือ การเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของก๊าซในบรรยากาศภายในภาชนะบรรจุผักผลไม้ จนสามารถยับยั้งหรือชะลอกระบวนการหายใจตามธรรมชาติของผักผลไม้ ซึ่งยังคงสามารถดำเนินต่อไปหลังการเก็บเกี่ยวแล้ว จากการศึกษาพบว่าการยับยั้งการหายใจของผักผลไม้สดให้ได้ผลดี จำเป็นต้องลดปริมาณออกซิเจนและเพิ่มปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศภายในภาชนะบรรจุ รวมทั้งเก็บผักผลไม้ในอุณหภูมิที่ต่ำตลอดระยะเวลาการเก็บรักษา สามารถช่วยชะลออัตราการหายใจได้นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันความเสียหายของเนื้อเยื่อและกลิ่นเหม็นจากกระบวนการหายใจแบบไม่ใช้ออกซิเจนของผักผลไม้ และการเจริญของแบคทีเรียที่ผลิตกรดแลกติกอีกด้วย จากรูปที่ 2.4 (a) ผลิตผลที่ไม่ใช่บรรจุภัณฑ์ ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเพราะสูญเสียน้ำมาก (b) ผลิตผลที่บรรจุด้วยฟิล์มพลาสติกทั่วไปที่ยอมให้ก๊าซผ่านน้อยเกินไป ทำให้กลิ่นและรสชาติอาจผิดปกติและเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(c) ผลผลิตที่บรรจุด้วยดัดแปลงสภาวะบรรยากาศ สามารถช่วยชะลอการหายใจและยืดอายุของผลิตผลสด



รูปที่ 2.4 บรรยากาศดัดแปลงภายในบรรจุภัณฑ์ [20]

### 2.2.2 การสร้างบรรยากาศดัดแปลงภายในบรรจุภัณฑ์

วิธีการสร้างบรรยากาศดัดแปลงภายในภาชนะบรรจุให้มีสัดส่วนตามที่ต้องการนั้นมี 2 วิธี

คือ

1. การแทนที่อากาศภายในภาชนะบรรจุด้วยก๊าซผสม ที่มีสัดส่วนขององค์ประกอบของก๊าซแต่ละชนิดตามต้องการเรียกว่า Active modification
2. การอาศัยสมบัติของฟิล์มพลาสติกที่ใช้เป็นภาชนะบรรจุเป็นตัวกำหนดสัดส่วนของก๊าซชนิดต่างๆ ที่อยู่ภายในภาชนะบรรจุ ตามปกติแล้วฟิล์มพลาสติกที่ใช้จะมีความสามารถในการยอมให้ก๊าซชนิดต่างๆ แพร่ผ่านได้ในอัตราที่แตกต่างกัน ดังนั้นควรเลือกฟิล์มพลาสติกที่สามารถทำให้ระดับออกซิเจนภายในภาชนะบรรจุน้อยลง และเพิ่มระดับคาร์บอนไดออกไซด์ให้สูงขึ้น วิธีการดังกล่าวนี้เรียกว่า Passive modification

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาพบว่า การลดออกซิเจนหรือเพิ่มคาร์บอนไดออกไซด์อย่างใดอย่างหนึ่งให้ผลที่ไม่ดีเท่ากับการใช้ทั้งสองปัจจัยร่วมกัน การลดออกซิเจนสามารถช่วยลดอัตราการหายใจได้โดยตรง ในขณะที่การเพิ่มคาร์บอนไดออกไซด์จะให้ผลในการยับยั้งการเจริญของเชื้อจุลินทรีย์ในผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้พบว่าบรรยากาศตัดแปลงที่มีปริมาณออกซิเจนในภาชนะบรรจุอยู่ในระดับต่ำจะสามารถช่วยลดอัตราการหายใจของผักผลไม้ และลดอัตราการผลิตก๊าซเอทิลีน ทำให้สามารถยืดอายุการเก็บรักษาผลิตผลสดได้นานขึ้น แต่การลดระดับออกซิเจนในบรรยากาศมากจนเกินไป (<1%) ทำให้ผักผลไม้เกิดการหายใจแบบไม่ใช้ออกซิเจนแทน (Anaerobic respiration) ซึ่งก่อให้เกิดความเสียหายต่อเนื้อเยื่อและทำให้เกิดกลิ่นเหม็น ดังนั้นระดับออกซิเจนที่ใช้ในการตัดแปลงบรรยากาศสำหรับเก็บรักษาผักผลไม้ควรอยู่ในช่วง 1-5% สำหรับสัดส่วนของบรรยากาศใน MAP

ตารางที่ 2.6 สัดส่วนของบรรยากาศใน MAP และอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับผลิตผลสด [22]

ชนิดของผลิตผล	อุณหภูมิ (°C)	สัดส่วนของบรรยากาศ (%)		ประสิทธิผล
		ออกซิเจน	คาร์บอนไดออกไซด์	
หัวบีท (แดง) บูด, หั่นเต๋า, ปอกเปลือก	0-5	5	5	ปานกลาง
บรอกโคลี	0-5	2-3	6-7	ดี
กะหล่ำปลี (หั่นฝอย)	0-5	5-7.5	15	ดี
แครอทหั่น	0-5	2-5	15-20	ดี
ต้นหอมหั่น	0-5	5	5	ปานกลาง
ผักกาดหอมหั่น	0-5	0.5-3	5-10	ดี
เห็ดสไลด์	0-5	3	10	ไม่รับรอง
หัวหอมหั่น	0-5	2-5	10-15	ดี
พริกหั่น	0-5	3	5-10	ปานกลาง
มันฝรั่งทั้งลูกปอกเปลือก, สไลด์	0-5	1-3	6-9	ดี
มะเขือเทศสไลด์	0-5	3	3	ปานกลาง
แอปเปิ้ลสไลด์	0-5	<1	-	ปานกลาง
แคนตาลูปหั่นเต๋า	0-5	3-5	6-15	ดี
กีวีสไลด์	0-5	2-4	5-10	ดี
ส้มสไลด์	0-5	14-21	7-10	ปานกลาง
พีชสไลด์	0-5	1-2	5-12	ไม่ค่อยดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

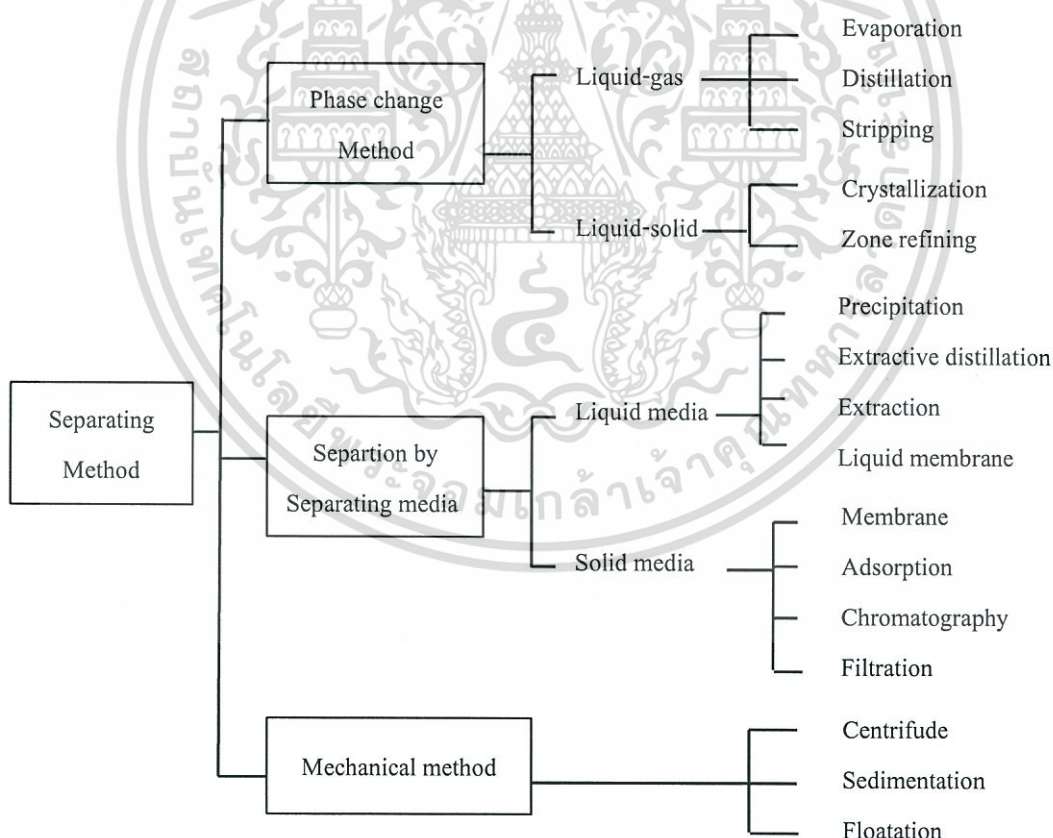
ตาราง 2.6 (ต่อ)

ชนิดของผลิตภัณฑ์	อุณหภูมิ (°C)	สัดส่วนของบรรยากาศ (%)		ประสิทธิภาพ
		ออกซิเจน	คาร์บอนไดออกไซด์	
ลูกแพร์สไลด์	0-5	0-5	<10	ไม่ค่อยดี
สตรอเบอร์รี่สไลด์	0-5	1-2	5-10	ดี

## 2.3 เทคโนโลยีเมมเบรน (Membrane technology)

### 2.3.1 เทคโนโลยีการแยก

เทคโนโลยีการแยกสารออกจากกันมีหลายวิธี ดังแสดงในรูปที่ 2.5 แบ่งออกเป็นวิธีการแยกโดยการเปลี่ยนเฟส การแยกโดยใช้ตัวกลาง และการแยกเชิงกล เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรนเป็นวิธีการแยกโดยใช้ตัวกลาง ตัวกลางที่ใช้อาจเป็นของเหลวหรือของแข็ง [23]



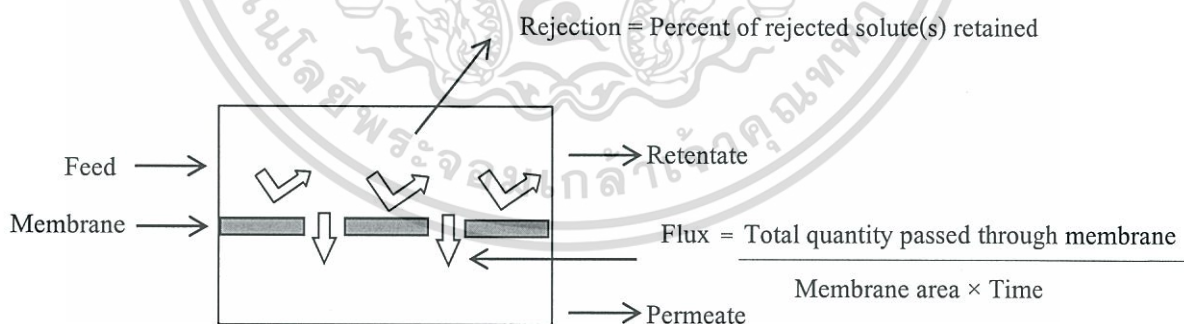
รูปที่ 2.5 เทคโนโลยีการแยก [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.2 เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน [24-26]

เมมเบรน (Membrane) คือตัวกลางซึ่งอาจเป็นแผ่นฟิล์มบางๆ ของสารอินทรีย์สังเคราะห์หรือสารอนินทรีย์ที่ทำหน้าที่กั้นระหว่างสองภูมิภาคที่จะทำให้เกิดการแยกตัวของอนุภาคในของไหล ของไหลในที่นี้คือก๊าซและของเหลว ซึ่งการแยกด้วยเมมเบรนเป็นกระบวนการที่อาศัยเมมเบรนในการแยกสารหรือเพิ่มความเข้มข้นหรือทำสารให้บริสุทธิ์ขึ้น สำหรับกระบวนการแยกสารละลายหรือก๊าซผสมมีความแตกต่างจากกระบวนการแยกทั่วไป เช่น กระบวนการดูดซับ (Adsorption) กระบวนการไล่ออก (Stripping) กระบวนการสกัดของเหลวด้วยของเหลว (Liquid-liquid extraction) และการกลั่น (Distillation) ลักษณะที่สำคัญที่สุดของเมมเบรนคือ มีสมบัติในการเลือกผ่านโดยสมบัติทางเคมีหรือทางกายภาพ (Semi-permeable) เช่น ความสามารถในการละลายและการมี/ไม่มีขั้วของสารนั้นๆ ในเมมเบรนและซึมผ่านออกไป หรือจากขนาดรูพรุนของเมมเบรน หรือจากการมีประจุของแผ่นเมมเบรน เป็นต้น

เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรนมีหลักการดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยมีสารละลายป้อน (Feed) ไหลผ่านเมมเบรนโดยแรงขับเคลื่อน (Driving force) ได้แก่ ความดัน ความเข้มข้น หรือแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ทำให้เกิดการถ่ายมวล ตัวถูกละลายที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าเมมเบรนหรือละลายในเนื้อเมมเบรนได้น้อยจะถูกกักไว้ สารที่ไม่สามารถผ่านเมมเบรนได้ เรียกว่า รีเทนเตต (Retentate) หรือสารละลายเข้มข้น (Concentrate) ส่วนตัวทำละลายหรือสารโมเลกุลที่มีขนาดเล็กหรือละลายในเนื้อเมมเบรนได้ดีสามารถผ่านเมมเบรนได้ เรียกว่า เพอร์มิเอต (Permeate) ซึ่งส่วนที่ต้องการนำไปใช้ประโยชน์อาจเป็นส่วนรีเทนเตตหรือเพอร์มิเอตก็ได้



รูปที่ 2.6 หลักการของกระบวนการแยกโดยใช้เมมเบรน [25]

เมมเบรนที่มีสมรรถนะสูง คือ เมมเบรนที่มีสมบัติดังต่อไปนี้

- 1) มีฟลักซ์และค่าการเลือกผ่านสูง (High flux and selectivity)
- 2) มีความแข็งแรงเชิงกล (Good mechanical strength)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3) ทนต่อสารเคมีและความร้อนภายใต้สภาวะดำเนินการได้ (Chemical and thermal stability under operating conditions)
- 4) มีแนวโน้มจับสิ่งสกปรกไว้ที่ผิวต่ำ (Low fouling tendency)
- 5) ราคาไม่แพง (Cost effective)

### 2.3.3 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน [23, 27]

ลักษณะของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรนแต่ละประเภทและรายละเอียดของกระบวนการต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 ประเภทของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน [23]

กระบวนการ	สารป้อน	เพอร์มิเอต	แรงขับ
ไมโครฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
อัลตราฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
นาโนฟิลเตรชัน	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
ออสโมซิสผันกลับ	ของเหลว	ของเหลว	ความดัน
เพอร์เวปเพอเรชัน	ของเหลว	ไอ	ความดันย่อย
เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน	ของเหลว $[H^+(H_2O)_n]$	ของเหลวหรือ $H^+(H_2O)_n$	แรงเคลื่อนไฟฟ้า
แยกก๊าซด้วยเมมเบรน	ก๊าซ	ก๊าซ	ความดันย่อย

#### 1. กระบวนการไมโครฟิลเตรชัน (Microfiltration, MF)

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการแยกอนุภาคออกจากสารแขวนลอย โดยให้สารแขวนลอยไหลผ่านเมมเบรนโดยใช้ความดันเป็นแรงขับ เช่น กระบวนการฆ่าเชื้อโรคของยาและเครื่องดื่ม การทำยาปฏิชีวนะให้มีความบริสุทธิ์ขึ้น กระบวนการแยกเซลล์สัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมออกจากของเหลว เป็นต้น

#### 2. กระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration, UF)

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการแยกสารโมเลกุลใหญ่หรืออนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า 0.001-0.02  $\mu\text{m}$  เช่น โปรตีน เอนไซม์ โพลีแซกคาไรด์ เป็นต้น ออกจากน้ำและสารโมเลกุลอื่นๆ เช่น กระบวนการทำน้ำผลไม้ให้ใสขึ้น

#### 3. กระบวนการนาโนฟิลเตรชัน (Nanofiltration, NF)

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่ใช้แยกสารละลายที่มีไอออนต่างชนิดออกจากกัน เช่น สารประกอบอินทรีย์พวกน้ำตาลหรือเกลือชนิดควาเลนท์ ใช้กำจัดเกลือโซเดียม เกลือโพแทสเซียม และกรดออกจากหางนม เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4. กระบวนการออสโมซิสผันกลับ (Reverse osmosis, RO)

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการแยกตัวถูกละลายขนาดเล็ก เช่น เกลือชนิดโมโนวาเลนต์ หรือกรดที่ไม่แตกตัวออกจากตัวทำละลาย ใช้ในกระบวนการแยกแอลกอฮอล์ออกจากเบียร์แลไวน์ กระบวนการบำบัดน้ำผิวดินและน้ำใต้ดิน เป็นต้น

#### 5. กระบวนการเพอร์เวปเพอเรชัน (Pervaporation, PV)

กระบวนการนี้เป็นการแยกองค์ประกอบหนึ่งออกจากสารในรูปของไอ ด้วยกลไกการละลายและการแพร่ เช่น การแยกน้ำออกจากสารละลายเอทานอล-น้ำที่จุดอะซิโโทรอป

#### 6. กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Electrodialysis, ED)

กระบวนการนี้เป็นกระบวนการแยกองค์ประกอบที่มีประจุออกจากสารละลายอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้เมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออนมาต่ออนุกรมกันและอยู่ระหว่างขั้วบวก (Anode) และขั้วลบ (Cathod) เพื่อให้ได้สารละลายที่มีความเข้มข้นของไอออนสูงและสารละลายเจือจาง เช่น การบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการเคลือบด้วยไฟฟ้า (Electroplating) กระบวนการผลิตน้ำที่มีความบริสุทธิ์สูงเพื่อใช้ในอุตสาหกรรม Semiconductor เป็นต้น

#### 7. กระบวนการแยกก๊าซ (Gas separation, GS)

กระบวนการนี้เป็นการใช้ในการแยกก๊าซผสมแบ่งเป็น 2 ชนิด คือกลไกการซึมผ่านของก๊าซ (Gas permeation, GP) และกลไกการแพร่ผ่านของก๊าซ (Gas diffusion, GD) เช่น กระบวนการแยกไนโตรเจนและออกซิเจนในอากาศ การแยกฮีเลียมและมีเทนกลับคืนจากก๊าซชีวภาพ เป็นต้น

### 2.3.4 โครงสร้างของเมมเบรน [23]

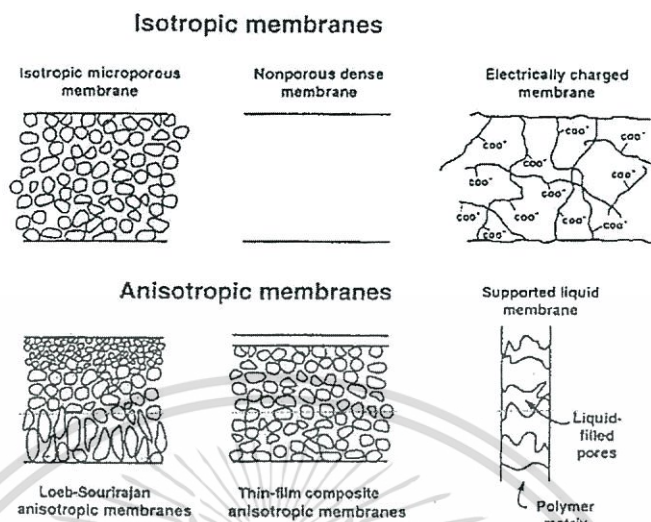
เมมเบรนสามารถแบ่งเป็น 4 กลุ่ม ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ดังนี้

- 1) เมมเบรนแบบมีรูพรุน (Porous membrane)
- 2) เมมเบรนแบบเนื้อแน่น (Dense membrane)
- 3) เมมเบรนแบบมีประจุ (Electrically charged membrane) หรือเมมเบรนแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange membrane)
- 4) เมมเบรนของเหลว (Liquid membrane) เป็นเมมเบรนที่ใช้ Liquid carrier ทำหน้าที่คัดเลือกสารหรือองค์ประกอบ

ลักษณะโครงสร้างของเมมเบรนยังแบ่งเป็น 2 ลักษณะ คือ โครงสร้างแบบสมมาตร (Symmetric structure) และ โครงสร้างแบบไม่สมมาตร (Asymmetric structure) โดยเมมเบรนแบบสมมาตรมีโครงสร้างที่แน่นอนและความหนาเท่ากัน สมบัติในการแยกก๊าซเหมือนกันตลอดภาคตัดขวางของเมมเบรน แต่เมมเบรนแบบไม่สมมาตรมีโครงสร้างไม่เหมือนกันตลอดแนว อาจมีชั้นผิวและชั้นรองรับ (Supporting state) เป็นพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน แต่โครงสร้างของชั้นผิวและชั้นรองรับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รับต่างกัน ซึ่งอาจเกิดจากกลไกในการผลิตและมีสมบัติในการแยกก๊าซแตกต่างกันไปตามลักษณะโครงสร้าง



รูปที่ 2.7 การแบ่งประเภทของเมมเบรนตาม โครงสร้างของเมมเบรน [27]

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมเมมเบรนพอลิเมอร์แบบเนื้อแน่น โดยใช้พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นและบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/บิวทิลีน-สไตรีนเป็นพอลิเมอร์คู่ผสม ซึ่งรายละเอียดของเมมเบรนแบบเนื้อแน่น ณ ที่นี้ประกอบด้วย

#### 2.3.4.1 วัสดุสำหรับผลิตเมมเบรน [28]

เมมเบรนที่ใช้ส่วนใหญ่ทำการผลิตมาจากสารอินทรีย์ที่ทำจากพอลิเมอร์ แต่ในปัจจุบันเริ่มมีการใช้สารอนินทรีย์ ได้แก่ โลหะ แก้วและเซรามิกส์ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาและพัฒนาเมมเบรนอนินทรีย์ชนิดใหม่จากซีโอไลต์ (Zeolite) การเลือกชนิดของวัสดุ เพื่อนำมาผลิตเมมเบรนขึ้นอยู่กับการใช้งานและชนิดของวัสดุที่นำมาผลิตเมมเบรนในทางการค้า มีดังนี้คือ

1. พอลิเมอร์ เป็นสาร โมเลกุลใหญ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและประกอบด้วยหน่วยย่อยที่เรียกว่า มอนอเมอร์ (Monomer) มาต่อกันเป็นสายโซ่ยาว ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุลจึงขึ้นอยู่กับจำนวนในสายโซ่และน้ำหนักโมเลกุลของหน่วยย่อย โดยที่พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยย่อยชนิดเดียวกันในสายโซ่ เรียกว่า โฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) มีพอลิเมอร์หลายชนิดที่ผลิตจากมอนอเมอร์มากกว่า 1 ชนิด เรียกว่า โคพอลิเมอร์ (Copolymer) สถานะของพอลิเมอร์มีความสำคัญอย่างมากต่อสมบัติทางกลทางความร้อนและสภาพการซึมผ่านเมมเบรน เมื่อพอลิเมอร์ได้รับความร้อนจนอุณหภูมิสูงถึงค่าหนึ่งก็จะเปลี่ยนจากสถานะคล้ายแก้วไปเป็นสถานะยืดหยุ่น อุณหภูมินั้นคือ Glass transition temperature ( $T_g$ ) ในสถานะแก้วสายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนไหวได้จำกัด คือไม่สามารถหมุนรอบแกนของสายโซ่หลักได้อย่างอิสระ มีผลทำให้สภาพการซึมผ่านสารของเมมเบรน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่ผลิตได้จากพอลิเมอร์นั้นๆ ต่ำกว่าที่อุณหภูมิเท่ากับหรือสูงกว่า  $T_g$  พอลิเมอร์มีพลังงานเพียงพอที่จะเอาชนะความแข็งแรงของพันธะได้จึงเคลื่อนไหวได้มากขึ้น ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ใช้ผลิตเมมเบรนทางการค้า แสดงในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ชนิดของพอลิเมอร์สำหรับการผลิตเมมเบรนทางการค้า [24]

Membrane material	Membrane process
Regenerated cellulose	D, UF, MF
Cellulose nitrate	MF
Cellulose acetate	GS, RO, D, UF, MF
Polyamide	RO, NF, D, UF, MF
Polysulfone	GS, UF, MF
Poly (ether sulfone)	UF, MF
Polycarbonate	GS, D, UF, MF
Poly (ether imide)	UF, MF
Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)	GS
Polyimide	GS
Poly (vinylidene fluoride)	UF, MF
Polytetrafluoroethylene	MF
Polypropylene	MF
Polyacrylonitrile	D, UF, MF
Poly (methyl methacrylate)	D, UF
Poly (vinyl alcohol)	PV
Polydimethylsiloxane	PV, GS

2. สารอนินทรีย์สำหรับผลิตเมมเบรน เมมเบรนที่ผลิตจากวัสดุอนินทรีย์มีเสถียรภาพต่อความร้อน ตัวทำละลายที่เหนียวกว่าเมมเบรนที่ผลิตจากพอลิเมอร์ สารอนินทรีย์ที่นิยมนำมาผลิตเมมเบรนสังเคราะห์ ได้แก่ เซรามิกส์ โลหะ แก้ว และซีโอไลต์ (Zeolite) ในปัจจุบันได้มีการนำเมมเบรนอนินทรีย์มาใช้ในกระบวนการไมโครฟิลเตรชัน อัลตราฟิลเตรชัน และการแยกก๊าซ

#### 2.3.4.2 ผลของโครงสร้างพอลิเมอร์ต่อสมบัติของเมมเบรน [23]

พอลิเมอร์ที่นำมาทำเป็นเมมเบรน แบ่งเป็น 3 ประเภทหลัก คือ

- 1) เทอร์โมพลาสติก (Thermoplastics) ทั้งแบบมีโครงสร้างเป็นสายโซ่เชิงเส้น หรือสายโซ่กิ่ง หรือโครงสร้างเชื่อมขวาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2) พอลิเมอร์คล้ายยาง (Rubbery polymers)
- 3) เทอร์โมเซตติง (Thermosetting) ทั้งแบบมีโครงสร้างเป็นสายโซ่เชิงเส้น หรือสายโซ่กิ่ง หรือโครงสร้างเชื่อมขวาง

ลักษณะโครงสร้างของพอลิเมอร์ มีผลต่อสมบัติของเมมเบรนที่เตรียมได้ในด้านเสถียรภาพทางเคมีและทางความร้อน (Chemical and thermal stability) ความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical strength) ค่าการซึมผ่าน/การคัดเลือกของเมมเบรน (Membrane permeability/selectivity) และค่าการนำไฟฟ้าของเมมเบรน (Membrane conductivity) ดังนั้นจึงมีความสำคัญต้องเลือกชนิดของพอลิเมอร์ให้มีสมบัติเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งาน

สมรรถนะของเมมเบรนแบบเนื้อแน่น ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ได้แก่

- 1) ระยะห่างระหว่างสายโซ่ (Interchain distance) หรือปริมาณอิสระของพอลิเมอร์ (Free volume) ซึ่งมีผลต่อค่าการซึมผ่านได้ของก๊าซ (Gas permeability)
- 2) อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature;  $T_g$ ) ซึ่งเป็นการกำหนดว่าพอลิเมอร์มีลักษณะทางกายภาพแข็งคล้ายแก้ว (Glassy state) หรือมีลักษณะอ่อนนุ่มยืดหยุ่นคล้ายยาง (Rubbery state)
- 3) องศาความเป็นผลึก (Degree of crystallinity) เนื่องจากการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสารเกิดขึ้นผ่านส่วนที่เป็นพอลิเมอร์อสัณฐานเท่านั้น
- 4) อันตรกิริยาของสายโซ่ (Chain interaction) หรือความชอบน้ำ (Hydrophilicity)
- 5) การเชื่อมขวาง (Crosslinking)
- 6) การบวม (Swellability)

#### 2.3.4.3 การละลายและการซึมผ่านของก๊าซในเมมเบรน

พอลิเมอร์ที่ใช้ในการผลิตเมมเบรนสำหรับกระบวนการแยกก๊าซ ส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งโมเลกุลมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม (Random orientation) ขนาดของช่องว่างระหว่างโมเลกุลสามารถเปลี่ยนแปลงได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $T_g$  โมเลกุลของพอลิเมอร์อสัณฐานเคลื่อนที่ได้จำกัด มีการซึมผ่านต่ำขณะที่อุณหภูมิสูงกว่า  $T_g$  โมเลกุลจะมีความยืดหยุ่นสูง ปริมาตรอิสระสูง และการซึมผ่านสูง

สภาพการซึมผ่าน (Permeability) เป็นตัวแปรที่ขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์การละลายขององค์ประกอบของก๊าซและสัมประสิทธิ์การซึมขององค์ประกอบนั้นในเมมเบรน อัตราการเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรนสามารถทำได้โดยใช้เมมเบรนที่บางมากๆ และความดันด้านสารป้อนสูง สภาพการซึมผ่านขององค์ประกอบก๊าซในเมมเบรนพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ดังตารางที่ 2.9 การละลายของโมเลกุลของก๊าซในพอลิเมอร์มีค่าต่ำกว่าของเหลวมาก โมเลกุลของก๊าซที่รวมตัวกันได้ดี

สามารถละลายในเมมเบรนได้ดีขึ้น ถ้าก๊าซมี affinity กับพอลิเมอร์สูง และสำหรับพอลิเมอร์ในสถานะแก้ว ไม่ว่าก๊าซละลายในเมมเบรนได้มากหรือน้อย ความสามารถในการซึมผ่านในเมมเบรนจะเพิ่มขึ้นขึ้นกับความเข้มข้น ผลของอุณหภูมิต่อค่าสัมประสิทธิ์การซึมและสัมประสิทธิ์การละลาย

ตารางที่ 2.9 ปัจจัยที่มีผลต่อสภาพการซึมผ่านของตัวถูกละลายในเมมเบรนพอลิเมอร์ [24]

ปัจจัย	สภาพการซึมผ่าน
High polymer density	ต่ำ
High degree of crystallinity	ต่ำ
High degree of crosslinking	ต่ำ
High degree of vulcanization	ต่ำ
High amount of plasticizers	สูง
High amount of fillers	ต่ำ
High chemical affinity of solute for polymer (solubility)	สูง

#### 2.3.4.4 วิธีการผลิตเมมเบรนแบบเนื้อแน่น [28]

การเตรียมเมมเบรนแบบเนื้อแน่น สามารถผลิตได้หลายวิธี ดังนี้คือ

##### 1. เมมเบรนผลิตจากสารละลายพอลิเมอร์

การผลิตเมมเบรนจากสารละลายพอลิเมอร์ประกอบด้วยพอลิเมอร์และตัวทำละลายและ/หรืออาจมีสารบวมตัว (Swelling agent) และสารอื่นๆ นำสารละลายมาทำเป็นแผ่นบางๆ หรือหล่อบนแผ่นรองรับแล้วปล่อยให้ตัวทำละลายระเหยจนหมด ได้เมมเบรนแบบเนื้อแน่นที่มีช่องว่างน้อย ความเป็นผลึกสูงเมื่อเปรียบเทียบกับเมมเบรนชนิดอื่นๆ ตัวแปรสำคัญที่กำหนดคุณสมบัติของเมมเบรนแบบนี้คือ อัตราการระเหยของตัวทำละลาย (Evaporation) องค์ประกอบของสารละลายและความชื้นสัมพัทธ์ของบรรยากาศขณะระเหย

##### 2. เมมเบรนที่ผลิตจากพอลิเมอร์หลอมเหลว

พอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติก เมื่อหลอมเหลวสามารถทำให้มีรูปร่างตามความต้องการได้ เมื่อทำให้เย็นตัวเป็นเมมเบรนจะมีรูปร่างที่ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของพอลิเมอร์ชนิดนั้นๆ (เช่น แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลและน้ำหนักโมเลกุล เป็นต้น) และการเปลี่ยนแปลงอื่นๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการเย็นตัวหรือทำให้หลอมเหลว

##### 3. เมมเบรนที่เกิดระหว่างพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization membrane)

การผลิตเมมเบรนที่เกิดระหว่างพอลิเมอไรเซชัน หมายถึงในขณะเกิดพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งอาจมีการเชื่อมขวาง (Crosslinking) และเกิดการเคลื่อนย้ายของสายโซ่โมเลกุลของพอลิ-

เมอร์ (Chain transfer) มีการทำให้พอลิเมอร์แตกสลายอย่างช้าๆ และทำให้เป็นแผ่นฟิล์ม อัตราเร็วของปฏิกิริยามีผลต่อโครงสร้างของเมมเบรน ถ้าเกิดพอลิเมอร์เชนสั้นๆ จะได้เมมเบรนเนื้อแน่นหรือมีความเป็นผลึกสูง

#### 4. เมมเบรนแบบบางมาก (Ultrathin membrane)

การผลิตเมมเบรนแบบบางมาก เป็นเมมเบรนเนื้อแน่นที่มีความหนาระหว่าง 50-5,000 Å ข้อดีของเมมเบรนแบบนี้ คือมีสัมประสิทธิ์การซึมผ่าน (Permeability coefficient) สูงเพราะเมมเบรนมีความบางมาก การพัฒนาเมมเบรนแบบนี้นำไปสู่การผลิตเมมเบรนแบบไม่สมมาตรซึ่งใช้กันอยู่เป็นส่วนใหญ่ การผลิตเมมเบรนแบบบางมาก อาจเตรียมจากสารละลายพอลิเมอร์เจือจางโดยการจุ่ม (Dipping) แผ่นแก้วลงในสารละลาย สารละลายจะเกาะบนแผ่นแก้วเมื่อแช่ลงในน้ำเมมเบรนจะลอกหลุดออก หรืออาจทำเป็นแผ่นบางบนแผ่นรองรับ

### 2.3.5 กระบวนการแยกก๊าซด้วยเมมเบรน [23, 29]

กระบวนการแยกก๊าซด้วยเมมเบรน (Gas separation) เป็นกระบวนการแยกของผสมโดยใช้เมมเบรนที่แตกต่างจากกระบวนการอื่นๆ คือใช้แยกของผสมโดยทั้งสารป้อน (Feed) และเพอร์มิเอต (Permeate) อยู่ในสถานะก๊าซ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือกลไกการแพร่ผ่านของก๊าซ (Gas diffusion) และกลไกการซึมผ่านของก๊าซ (Gas permeation)

#### 2.3.5.1 กลไกการแพร่ผ่านของก๊าซ

กลไกการแพร่ผ่านของก๊าซ (Gas diffusion) เป็นการแยกก๊าซโดยใช้เมมเบรนที่มีรูพรุน โดยใช้หลักการของอนุภาคขนาดเล็กของสารที่ต้องการคัดกรองเคลื่อนที่ผ่านรูพรุนของเมมเบรน แล้วเกิดการชนปะทะกับผนังของรูพรุน เกิดเป็นความเสียดทานต้านทานการไหลของอนุภาคผ่านรูพรุนของเมมเบรน แสดงได้ดังรูปที่ 2.8 และแบ่งออกเป็น 3 กรณี ดังนี้

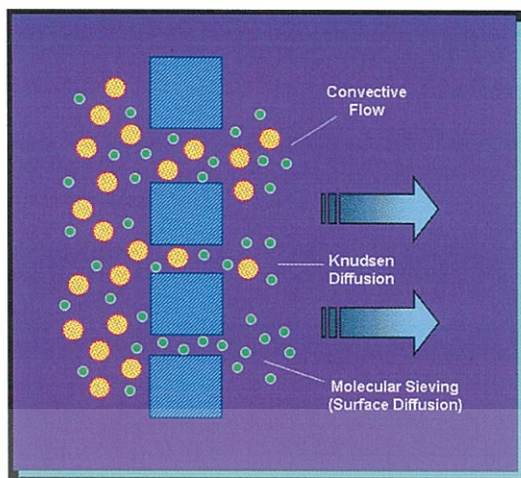
1) ถ้ารูพรุนของเมมเบรนค่อนข้างใหญ่คือ ในช่วง 0.1-10  $\mu\text{m}$  โมเลกุลของก๊าซภายใต้ความดันสามารถเคลื่อนที่ผ่านรูพรุนโดยกลไกการพาและไม่มีการแยกเกิดขึ้น

2) ถ้ารูพรุนของเมมเบรนมีขนาดเล็กกว่า 0.1  $\mu\text{m}$  ซึ่งทำให้เส้นผ่านศูนย์กลางของรูมีขนาดเท่ากับหรือเล็กกว่าระยะทางเฉลี่ยที่โมเลกุลของก๊าซเคลื่อนที่ได้โดยไม่ชนกัน (Mean free path) กลไกการเคลื่อนที่ของโมเลกุลผ่านรูเป็นแบบ Knudsen diffusion

3) ถ้ารูของเมมเบรนเล็กมากในระดับ 5-20 Å การแยกก๊าซเกิดขึ้นด้วยกลไกการคัดขนาดโมเลกุล ซึ่งมีทั้งการแพร่ในเฟสก๊าซและการแพร่ของโมเลกุลที่ถูกดูดซับอยู่ตามผนังของรูเรียกว่า Surface diffusion

ดังนั้นการทำให้อนุภาคเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรน จึงต้องใช้แรงดันเป็นตัวขับเคลื่อนให้อนุภาคเคลื่อนที่ผ่านรูพรุน ความเร็วในการเคลื่อนที่ของอนุภาคผ่านรูพรุนจึงขึ้นอยู่กับความแตกต่างของความดัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.8 ลักษณะการแพร่ของก๊าซผ่านเมมเบรนที่มีรูพรุน [30]

### 2.3.5.2 กลไกการซึมผ่านของก๊าซ

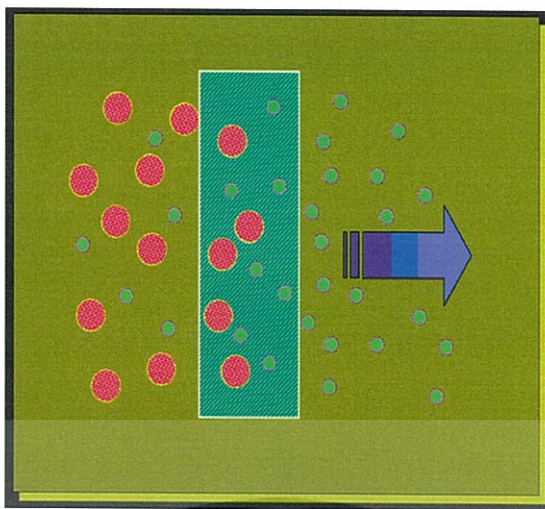
กลไกการซึมผ่านของก๊าซ (Gas permeation) เป็นการแยกก๊าซโดยใช้เมมเบรนแบบเนื้อแน่น (Dense membrane) โดยใช้แรงขับเคลื่อนในการเคลื่อนที่ผ่านเมมเบรน สามารถอธิบายด้วยกลไกการละลาย-การแพร่ (Solution-diffusion mechanism) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 กล่าวคือสารที่ต้องการแยกหรือเพอร์มิเอต (Permeate) ต้องละลายเข้าไปในเมมเบรนก่อนแล้วซึมผ่าน โดยใช้แรงขับเคลื่อนจากความแตกต่างของความเข้มข้นของสาร (Concentration gradient) โดยสารที่ละลายในเนื้อเมมเบรนสามารถเกิดการแพร่จากตำแหน่งที่มีความเข้มข้นสูงไปยังตำแหน่งที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า ความสามารถในการคัดกรองแยกสารเกิดจากความแตกต่างของความสามารถในการละลายของสารและความเร็วในการซึมผ่านของสารเข้าไปในเนื้อเมมเบรนแต่ละชนิด ทำให้สารแต่ละชนิดมีการซึมผ่านเมมเบรนได้ต่างกัน ซึ่งหลักการนี้ต้องอยู่ภายใต้สมมติฐานต่อไปนี้

1) ที่ผิวสัมผัสของสารละลายกับผิวหน้าเมมเบรนของทั้ง 2 ด้านของเมมเบรน ต้องอยู่ในภาวะสมดุล

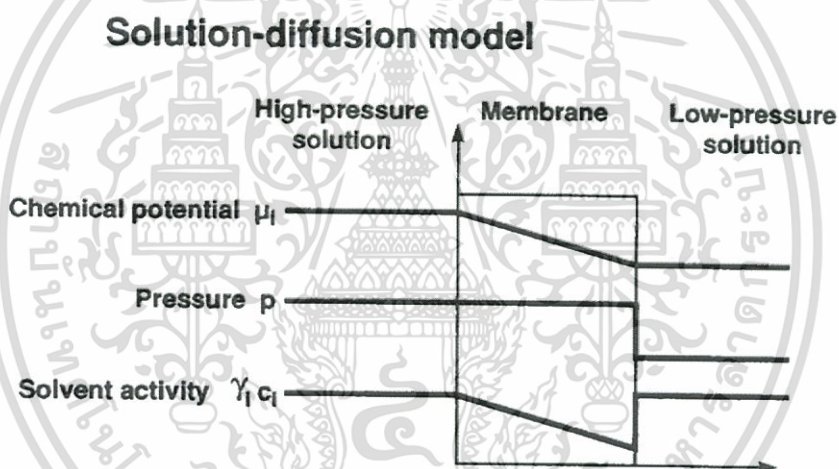
2) ศักย์ทางเคมีของสารละลายที่ซึมผ่านเมมเบรนต้องต่อเนื่อง เป็นการบ่งบอกถึงการดูดซึมที่ผิวหน้าเมมเบรนสูงกว่าอัตราการซึมผ่านของสารภายในเนื้อวัสดุที่ใช้ทำเมมเบรน

3) ความดันที่ใช้ทั้งสองข้างของเมมเบรนคงที่ ดังแสดงในรูปที่ 2.10

ซึ่งอัตราการซึมผ่านของสารแต่ละชนิดผ่านเมมเบรน ขึ้นอยู่กับความต่างของความเข้มข้น ถ้าความแตกต่างของความเข้มข้นสูงๆ อัตราการซึมผ่านเมมเบรนจะสูง ระยะเวลาที่ใช้ในการซึมผ่านขึ้นกับความหนา ถ้าความหนาของเมมเบรนน้อยๆ จะทำให้การซึมผ่านเร็วขึ้นหรือฟลักซ์ (Flux) สูง



รูปที่ 2.9 ลักษณะการซึมของก๊าซผ่านเมมเบรนเนื้อแน่น [30]



รูปที่ 2.10 ลักษณะการเคลื่อนที่ของตัวทำละลาย อธิบาย โดยแบบจำลองการแพร่ผ่าน [23]

### 2.3.5.3 ข้อดีของการแยกก๊าซด้วยเมมเบรน

1) ใช้พลังงานในการแยกค่อนข้างต่ำ สามารถแยกโดยใช้อุณหภูมิและความดันต่ำ เนื่องจากเป็นการแยกสารตามคุณสมบัติการเลือกผ่านของเมมเบรนต่อสารละลายป้อนที่ต้องการแยก เหมาะสำหรับการแยกสารที่อาจเสื่อมสภาพเพราะร้อน

2) ไม่ก่อให้เกิดของเหลือทิ้ง สามารถนำมาใช้ประโยชน์ทั้งเพอร์มิเอตและรีเทน-เทต ในกระบวนการนี้ไม่มีการใช้สารเคมี จึงไม่มีปัญหาการปนเปื้อนและไม่มีปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม

3) การลงทุนในกระบวนการติดตั้งง่าย สามารถควบคุมการทำงานได้ง่าย มีขนาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เล็กกะทัดรัดและไม่เปลืองพื้นที่ในการดำเนินการ

### 2.3.6 สมรรถนะของกระบวนการ [23]

โดยทั่วไปการประเมินสมรรถนะของกระบวนการซึมผ่านของก๊าซ นิยมใช้ค่าฟลักซ์ของเพอร์มิเอตเป็นตัวบ่งชี้ค่าฟลักซ์ของเพอร์มิเอตคือ ปริมาตรของเพอร์มิเอตที่ผ่านเมมเบรนต่อหน่วยพื้นที่ต่อเวลา  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$  หรือ  $\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  ซึ่งสามารถเขียนสมการความสัมพันธ์ดังสมการ (2.1)

$$J_v = \frac{V_p}{A \cdot t} \quad (2.1)$$

เมื่อ  $J_v$  = ฟลักซ์ของเพอร์มิเอตของตัวทำละลาย ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )

$V_p$  = ปริมาตรของเพอร์มิเอต ( $\text{m}^3$ )

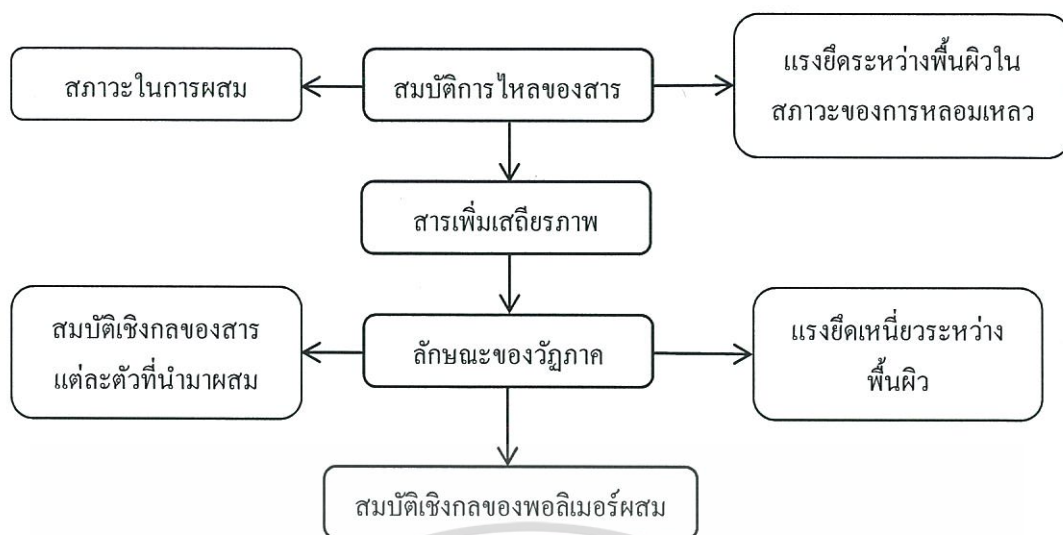
$A$  = พื้นที่เมมเบรน ( $\text{m}^2$ )

$t$  = เวลา (s)

ฟลักซ์ (Flux) ที่ได้จะขึ้นอยู่กับการที่โมเลกุลของก๊าซต่างชนิดมีการละลายในเมมเบรนและสัมประสิทธิ์การแพร่ผ่านที่แตกต่างกัน

## 2.4 พอลิเมอร์ผสม [31-33]

พอลิเมอร์ผสม (Polymer blend) คือการนำพอลิเมอร์สองชนิดหรือมากกว่าสองชนิดขึ้นไปมาผสมกัน (Combining) โดยวิธีทางกายภาพซึ่งส่วนมากจะปราศจากการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยวัตถุประสงค์ของการทำพอลิเมอร์ผสม คือปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ให้มีความหลากหลายมากขึ้น โดยไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ซึ่งมีความยุ่งยากและซับซ้อนมากกว่า แต่การผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ต่างชนิดกันนั้น โดยธรรมชาติแล้วเป็นไปได้ยาก อาจทำให้เกิดเป็นข้อบกพร่อง (Defects) ของผลิตภัณฑ์และส่งผลให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมด้อยกว่าพอลิเมอร์เดิมได้ ดังนั้นจึงต้องพิจารณาถึงความเข้ากันได้ (Compatibility) ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน ซึ่งบางชนิดสามารถเข้ากันได้ดี บางชนิดไม่สามารถเข้ากันได้ เนื่องจากโครงสร้างสายโซ่ต่างกันจึงไม่สามารถกระจายตัวอย่างอิสระเกิดการแยกชั้น โดยปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการผสมและสมบัติของพอลิเมอร์ผสม แสดงตามแผนภาพในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสม [34]

จากการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์ผสมส่วนใหญ่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียว หรือไม่สามารถผสมรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวได้ (Immiscible) ซึ่งสาเหตุที่ทำให้พอลิเมอร์ผสมไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน คือ พลังงานอิสระในการผสม (Free energy of mixing) มีค่าเป็นบวก ทำให้เกิดการแยกชั้นของวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์ที่ไม่ผสมกัน สมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์จึงเป็นสิ่งที่ต้องพิจารณาในการผลิตพอลิเมอร์ผสม ซึ่งความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมจะถูกกำหนดโดยสมดุลของเอนทัลปี (Enthalpy) และเอนโทรปี (Entropy) สำหรับสารที่มีโมเลกุลใหญ่อย่างพอลิเมอร์นั้นจะมีค่าเอนโทรปีใกล้เคียงศูนย์ ทำให้โอกาสที่พอลิเมอร์จะผสมเข้ากันได้ลดลง ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมจึงถูกกำหนดโดยเอนทัลปีเพียงอย่างเดียว การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระในการผสมสามารถพิจารณาได้จากสมการ (2.2)

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (2.2)$$

เมื่อ  $\Delta G$  คือ พลังงานอิสระในการผสม (kJ/mol)

$\Delta H$  คือ ความแตกต่างของเอนทัลปีในการผสม (kJ/mol)

$\Delta S$  คือ ความแตกต่างของเอนโทรปีในการผสม (kJ/mol)

$T$  คือ อุณหภูมิ (K)

โดยความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน สามารถจำแนกได้จากค่าความแตกต่างของพลังงานอิสระในการผสม ( $\Delta G$ ) ดังนี้ [34]

1. พอลิเมอร์ผสมรวมเป็นเนื้อเดียว (Miscible blend) มีค่า  $\Delta G$  เป็นลบ นั่นคือ  $\Delta H - T\Delta S < 0$  เป็นผลให้พอลิเมอร์ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous)

2. พอลิเมอร์ผสมไม่รวมเป็นเนื้อเดียว (Immiscible blend) มีค่า  $\Delta G$  เป็นบวก นั่นคือ  $\Delta H - T\Delta S > 0$

เมื่อพิจารณาพลังงานอิสระในการผสม สมบัติและอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองที่นำมาผสมกันมาเขียนกราฟ จะได้พฤติกรรมของพอลิเมอร์ผสมเป็น 2 กรณี [32] คือ

### 1. ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน (Miscible)

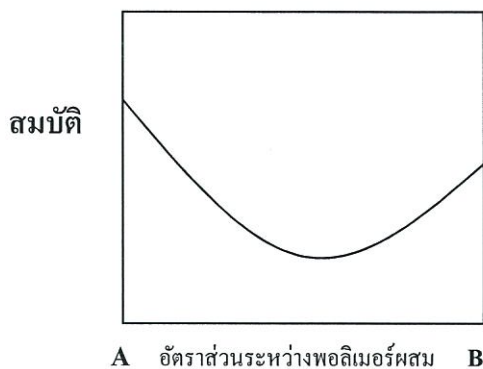
ถ้าพอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยทั่วไปสมบัติที่ได้ขึ้นกับอัตราส่วนของพอลิเมอร์ทั้งสองในพอลิเมอร์ผสม ทำให้ได้กราฟเป็นเส้นตรงหรืออย่างน้อยที่สุดเป็นเส้นโค้งสม่ำเสมอ แสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีผสมเป็นเนื้อเดียวกัน [32]

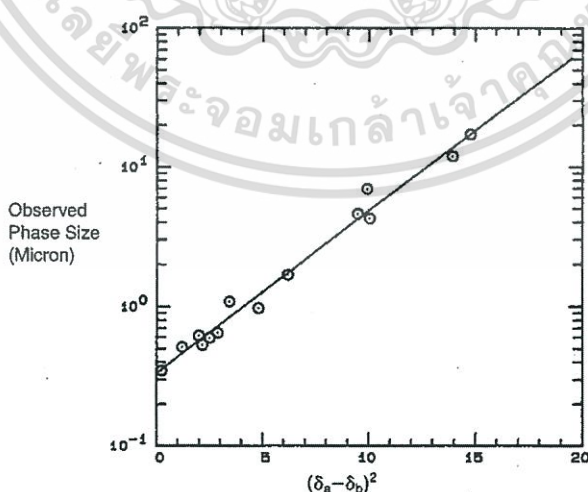
### 2. ผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Immiscible)

ถ้าพอลิเมอร์สองชนิดไม่สามารถผสมเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์และแยกออกเป็นวัฏภาค โดยระหว่างผิวของวัฏภาค (Interphase) มีแรงดึงดูดระหว่างกันน้อยมาก ดังนั้นอาจทำให้สมบัติของพอลิเมอร์ผสมลดต่ำลงมากกว่าพอลิเมอร์เดิม จึงทำให้กราฟที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นโค้งหงายขึ้น ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 สมบัติของพอลิเมอร์ผสมในกรณีผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน [32]

นอกจากการพิจารณาค่าพลังงานอิสระในการผสมแล้ว ยังสามารถพิจารณาจากค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter,  $\delta$ ) โดยเลือกพอลิเมอร์ที่มีค่าความสามารถในการละลายที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากค่าดังกล่าวเกี่ยวข้องกับแรงตึงผิว (Surface tension) ของพอลิเมอร์ โดยถ้าหากพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าความสามารถในการละลายต่างกันมาก ทำให้มีแรงตึงผิวระหว่างกันสูง ทำให้ผสมเข้ากันได้ยากและเกิดวิกฤตภาคใหญ่เพื่อลดพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างวิกฤต ดังนั้นในการเลือกคู่ผสมจะต้องเลือกคู่ที่มีค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียงกัน เพื่อให้เกิดการกระจายตัวที่ดี จากรูปที่ 2.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคและความแตกต่างของค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน พบว่าขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นตามความแตกต่างของค่าความสามารถในการละลายที่เพิ่มขึ้น ในตารางที่ 2.10 แสดงตัวอย่างค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์และตัวทำละลายบางชนิด



รูปที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของวิกฤตกระจาย (Dispersed phase) กับค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter) [35]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.10 ค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์และตัวทำละลายชนิดต่างๆ [36]

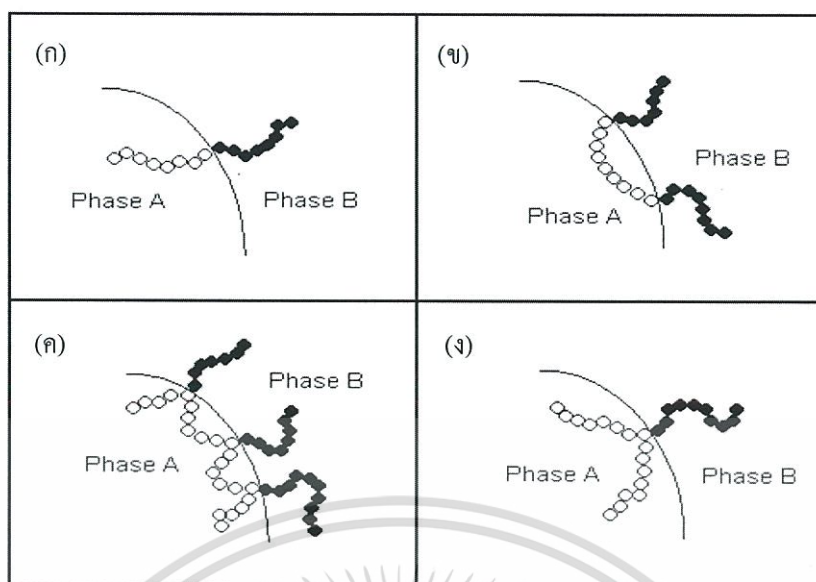
Solvent	$\delta_1$ (cal/cm <sup>3</sup> )	Polymer	$\delta_2$ (cal/cm <sup>3</sup> )
n-Hexane	7.24	Polyethylene	7.90
CCl <sub>4</sub>	8.58	Polybutadiene	8.40
Xylene	8.80	Polystyrene	8.60
2-Butanone	9.04	Poly(methyl methacrylate)	9.10
Benzene	9.15	Poly(vinyl chloride)	9.50
Cholroform	9.24	Poly(ethylene terephthalate)	10.70
Acetone	9.71	Nylon 66	13.60
Methanol	14.50	Polyacrylonitrile	15.40

หากคู่พอลิเมอร์ที่นำมาผสมมีค่าความสามารถในการละลายต่างกันมาก หรือหาสารที่มี ความสามารถในการละลายใกล้เคียงกันยาก จะทำให้เกิดพอลิเมอร์ผสมแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Immiscible blend) มีรอยต่อระหว่างวัฏภาคซึ่งเป็นข้อบกพร่องในชิ้นงาน จากข้อบกพร่องที่เกิดขึ้น ทำให้มีความสนใจในการแก้ไขปัญหาล่าช้า โดยมีการนำเสนอสารช่วยผสม (Compatibilizer) มา ใช้เพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้และให้ผลในการช่วยลดแรงตึงผิวที่พื้นผิวระหว่างสอง วัฏภาค ทำให้พอลิเมอร์ผสมมีเสถียรภาพที่เสถียรขณะผ่านกระบวนการแปรรูป มีวัฏภาคกระจาย ตัวที่มีขนาดเล็กและทำให้สมบัติยึดติดที่พื้นผิวระหว่างวัฏภาคดีขึ้น ซึ่งวิธีการที่สามารถทำให้ พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้ดีขึ้น แบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ [37]

1) การเติมสารช่วยผสมก่อนหรือขณะทำการผสม สามารถแบ่งได้ 2 กรณี

1.1) Non-reactive blending คือการเติมสารช่วยผสมลงไปในพอลิเมอร์ผสมที่ผ่าน การผสมแล้ว ทั้งนี้สารช่วยผสมที่ใช้ควรมีสถูตรทางโครงสร้างที่เหมือนกับ พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน เพื่อให้เกิดการเกี่ยวพัน (Entanglement) กับวัฏภาค ทั้งสองของพอลิเมอร์ผสม สารช่วยผสมที่นิยมใช้ ได้แก่ พอลิเมอร์ร่วมแบบ ไคบล็อค แบบไตรบล็อค แบบกราฟท์ หรือแบบส้อม สามารถจำลองการ ทำงานของสารช่วยผสมประเภทนี้ได้ ดังรูปที่ 2.15

1.2) Reactive blending เป็นวิธีการที่ไม่มีการแยกขั้นตอนการเติมสารช่วยผสม เนื่องจากพอลิเมอร์ที่นำมาผสมนั้นมีหมู่ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีขณะ ผสม หรืออาจเกิดการกราฟต์พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งให้หมู่ที่ว่องไวในการทำ ปฏิกิริยาเคมีกับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ซึ่งตัวอย่างของพอลิเมอร์ผสมที่ เลือกลงใช้สารช่วยผสมประเภทนี้ แสดงดังตารางที่ 2.11



รูปที่ 2.15 ลักษณะการทำงานของสารช่วยผสมในพอลิเมอร์ผสม (ก) ไคบล็อค (ข) ไตรบล็อค (ค) กราฟต์หลายตัว และ (ง) กราฟต์ตัวเดียว [38]

ตารางที่ 2.11 ตัวอย่างของพอลิเมอร์ผสมที่เลือกใช้สารช่วยผสมประเภทที่มีโครงสร้างที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมี [39]

Major component	Minor component	Compatibilizer
Isotactic polypropylene (iPP) or Nylon 66 (PA66)	Nylon 66 (PA66) or Isotactic polypropylene (iPP)	iPP-g- Maleic anhydride (MA)
Polyethylene (PE)	Polystyrene (PS)	Poly (styrene-ethylene/butylene-styrene) (SEBS)
Low density polyethylene (LDPE)	Nylon (PA)	PE-g- Maleic anhydride (MA)
Polypropylene (PP)	Nylon (PA)	PP-g-Maleic anhydride (MA)

2) การปรับอัตราส่วนความหนืด (Viscosity ratio,  $\lambda$ ) [40-42]

การปรับอัตราส่วนความหนืด (Viscosity ratio,  $\lambda$ ) ระหว่างวัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) กับวัฏภาคต่อเนื่อง (Matrix, Continuous phase) คำนวณได้จากสมการที่ 2.3

$$\lambda = \eta_2/\eta_1 \quad (2.3)$$

เมื่อ  $\lambda$  = อัตราส่วนความหนืด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\eta_1$  = ความหนืดของวัฏภาคต่อเนื่อง

$\eta_2$  = ความหนืดของวัฏภาคกระจาย

โดยเลือกพอลิเมอร์ที่เป็นวัฏภาคหลักให้มีความหนืดสูงกว่าหรือเท่ากับพอลิเมอร์ที่เป็นวัฏภาคกระจาย เพื่อให้มีค่า Viscosity ratio  $\approx 1$  และมี Surface tension ใกล้เคียงกัน เพื่อช่วยลดความตึงที่พื้นผิวระหว่างสองวัฏภาคและเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสม โดยช่วยปรับให้พอลิเมอร์ผสมเข้าสู่สัณฐานวิทยาที่เสถียร คือมีวัฏภาคกระจายขนาดเล็กและมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ (Fine dispersion and well distribution) เรื่อยยิ่งขึ้น ในทางตรงข้าม ถ้าวัฏภาคกระจายมีความหนืดสูงกว่าวัฏภาคหลัก ( $\lambda > 1$ ) ขนาดของวัฏภาคกระจายในพอลิเมอร์ผสมจะไม่สม่ำเสมอ (Coarse dispersion) [43-44] โดยการปรับอัตราส่วนความหนืดมีผลต่อพฤติกรรมการไหลและพฤติกรรมการคลายตัว (Relaxation) ของพอลิเมอร์ผสม สามารถแบ่งได้ 2 กรณี คือ

กรณีที่ 1 วัฏภาคหลักและวัฏภาคกระจายมีความหนืดใกล้เคียงกัน หรือวัฏภาคหลักมีความหนืดสูงกว่าวัฏภาคกระจาย ( $\lambda \leq 1$ )

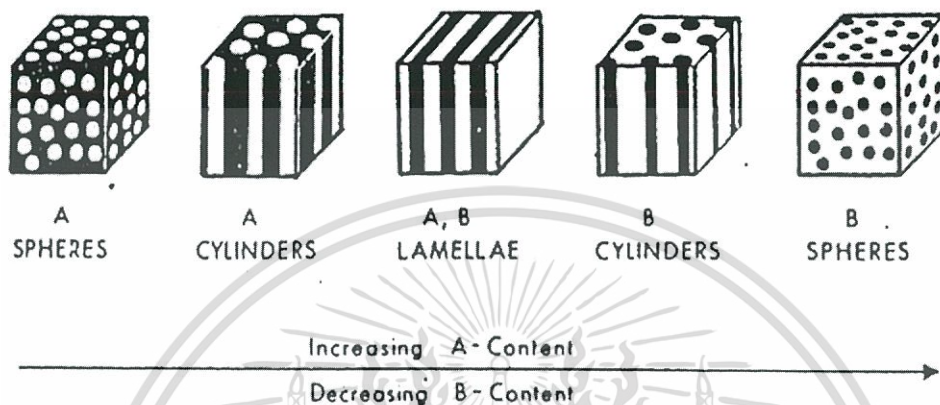
ในระบบนี้พอลิเมอร์ผสมมีพฤติกรรมการคลายตัวใช้เวลานาน (Long-time relaxation behavior) เนื่องจากผลของ Surface tension และ/หรือ Localized distribution of the dispersed droplets เพราะความหนืดและ Surface tension ของพอลิเมอร์ใกล้เคียงกัน ทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองเคลื่อนที่ไปด้วยกัน ความหนืดของพอลิเมอร์ผสมจึงสูงขี้นมากกว่าพอลิเมอร์แต่ละตัวที่มาผสมกัน พอลิเมอร์ผสมในกรณีนี้ให้วัฏภาคกระจายที่มีขนาดเล็ก มีการกระจายตัวสม่ำเสมอและเสถียรภาพสูง

กรณีที่ 2 วัฏภาคกระจายมีความหนืดสูงกว่าวัฏภาคหลัก ( $\lambda > 1$ )

ในระบบนี้พอลิเมอร์ผสมมีพฤติกรรมการคลายตัวใช้เวลานาน เนื่องจากผลของ Localized distribution of the dispersed droplets เท่านั้น วัฏภาคกระจายที่มีความหนืดสูงจึงประพฤติตัวคล้ายเป็นเม็ดของแข็ง (Particulated solid) กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคหลัก คล้ายกันกับกรณีใช้สารเติมแต่งที่เป็นของแข็งในพอลิเมอร์หลอมเหลว วัฏภาคกระจายที่เป็นพอลิเมอร์ซึ่งมีความหนืดมากกว่าสามารถคงอยู่ได้เมื่อปล่อยแรงกระทำ ไม่เคลื่อนที่ตามวัฏภาคหลักในทันที แต่ค่อยๆ เกิดการคลายตัวและหดตัวกลับมาเป็นสายโซ่เหมือนเดิม ความหนืดของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จึงมีค่าอยู่ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองที่มาผสมกัน

อัตราส่วนของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม ส่งผลต่อการเปลี่ยนรูปร่างของสัณฐานวิทยา โดยพอลิเมอร์ที่มีอยู่ในอัตราส่วนที่มากกว่าเป็นวัฏภาคหลัก (Major phase) จะเป็นวัฏภาคต่อเนื่องทำหน้าที่ควบคุมสมบัติส่วนใหญ่ของพอลิเมอร์ผสมไว้ ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนน้อยกว่าเป็นวัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) กระจายตัวอยู่ในวัฏภาคหลัก ด้วยเหตุนี้ถ้าอัตราส่วน A/B มีค่าเพิ่มขึ้น ลักษณะทางสัณฐานวิทยาจะเปลี่ยนไปจากเดิมที่มีการกระจายตัวอนุภาคทรงกลม A (Sphere A)

ในวัฏภาคต่อเนื่อง B ไปเป็นแบบแท่ง A (Cylinder A) ที่กระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่อง และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ A/B ให้สูงขึ้น จะได้โครงสร้างของ A และ B ซ้อนกันเป็นชั้นๆ ที่เรียกว่า Lamellae และเมื่อเพิ่มสัดส่วนให้มากขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคกลับ (Phase reversion) นั่นคืออนุภาค B จะกระจายตัวในวัฏภาคต่อเนื่องของ A ดังแสดงในรูปที่ 2.16



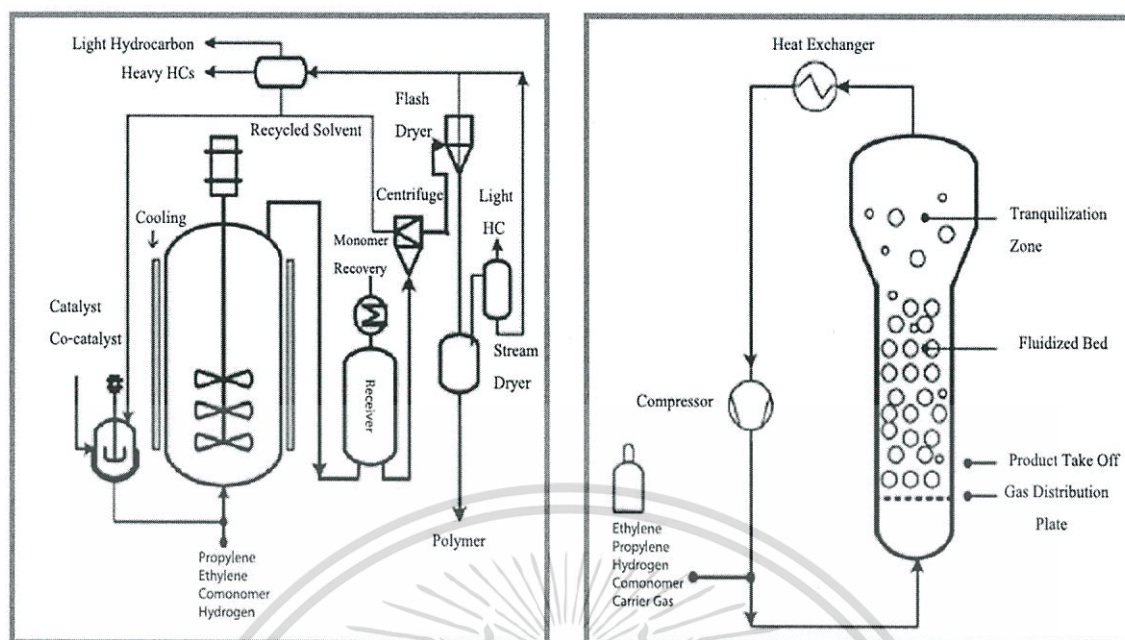
รูปที่ 2.16 ลักษณะสัณฐานวิทยาที่เปลี่ยนแปลงจากการเพิ่มอัตราส่วนของพอลิเมอร์ A/B [45]

## 2.5 พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น [10, 46-47]

พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (Linear low-density polyethylene, LLDPE) จัดเป็นพอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) ชนิดหนึ่ง พอลิเอทิลีนได้จากการสังเคราะห์สารปิโตรเลียมด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน ทำให้ได้พอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ ซึ่งพอลิเอทิลีนจัดเป็นพลาสติกที่ใช้งานทั่วไป (Commodity plastics) สามารถแปรรูปได้หลากหลายตอบสนองความต้องการของมนุษย์ จึงมีการนำไปใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมครัวเรือน อุตสาหกรรมยานยนต์ หรืออุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากมีราคาถูกและมีสมบัติที่เอื้อต่อการใช้งานหลายๆ ด้าน เช่น แข็งแรงเหนียว กันการสึกกร่อนได้ดี ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส ไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ ที่อุณหภูมิห้อง แต่ถ้าใช้อุณหภูมิที่สูงพอลิเอทิลีนสามารถบวมตัวและละลายในพาราไซลีน (p-Xylene) ไตรคลอโรเบนซีน (Trichlorobenzene) เดเคน (Decane) และเดคาลิน (Decalin) ความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซต่ำ และง่ายต่อการขึ้นรูป นอกจากนี้โครงสร้างของพอลิเอทิลีนมีลักษณะเป็นเส้นตรงทำให้มีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง (Semi-crystalline) จุดหลอมเหลวขึ้นกับความหนาแน่นของพอลิเมอร์ และมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วอยู่ในช่วง 130°C ถึง 60°C พอลิเอทิลีนสามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิดตามโครงสร้าง คือ

1. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (High density polyethylene หรือ HDPE) มีความหนาแน่น 0.941-0.965 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร





รูปที่ 2.18 กระบวนการผลิต LLDPE แบบ Slurry polymerization (ซ้าย) และ Gas-phase polymerization (ขวา) [46]

### 2.5.2 สมบัติของ LLDPE และการนำไปใช้งาน

LLDPE มีความหนาแน่น  $0.916 - 0.930 \text{ g/cm}^3$  และมีสมบัติต่างๆ ดังตารางที่ 2.12 ซึ่ง LLDPE มีสมบัติคล้าย LDPE มาก กล่าวคือมีความนิ่ม ลักษณะการใช้งานของ LLDPE ส่วนใหญ่นิยมนำมาทำเป็นแผ่นฟิล์ม หรือแผ่นพลาสติก หรือนำมาผสม LDPE เพื่อจุดประสงค์ในการเพิ่มความเหนียวและสามารถเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มจากวิธีการเป่าขึ้นรูป (Blown film) ของ LLDPE และ LDPE ดังแสดงในตารางที่ 2.13 และสมบัติเด่นของฟิล์ม LLDPE คือมีความสามารถในการทนต่อแรงดึงและแรงกระแทกได้มาก ทำให้สามารถผลิตฟิล์มที่มีความบางกว่าโดยไม่เกิดการฉีกขาด มีความทนทานต่อการเจาะทะลุสูง มีความยืดหยุ่นดี ทนต่อรังสีอัลตราไวโอเลตและสารเคมีได้ดีและมีความเป็นผลึก (Crystallinity) สูงกว่า LDPE

ตารางที่ 2.12 สมบัติบางประการของ LLDPE [47]

Properties	LLDPE
Density, g/cm <sup>3</sup>	0.926
Tensile strength, MPa	20
Flexural modulus, GPa	0.35
Notched izod, kJ/m	1.06
Elongation at break, %	500
Strain at yield, %	20
Max. operating temp., °C	50
Water absorption, %	0.01
Oxygen index, %	17
Dielectric strength	25
Dielectric constant 1 kHz	2.3
Melting temp. range	120 ถึง 160°C

ตารางที่ 2.13 สมบัติของฟิล์ม LLDPE และ LDPE จากวิธีการเป่าขึ้นรูป [48]

Properties	LLDPE	LDPE
Density, g/cm <sup>3</sup>	0.926	0.918
Melt index, g/10 min	0.8	2.0
Dart impact, g	210	110
Puncture energy, J/mm	60	25
Tensile strength (MD), MPa	33	20
Tensile strength (TD), MPa	25	18
Tensile elongation (MD), %	690	300
Tensile elongation (TD), %	740	500
Modulus (MD), MPa	210	145
Modulus (TD), MPa	250	175

ในปัจจุบันสัดส่วนการใช้งานของ PE แต่ละชนิดในสหรัฐอเมริกาโดยประมาณต่อปีนั้นพบว่า LDPE มีส่วนแบ่ง 30%, HDPE 45% และ LLDPE 25% [31] โดยลักษณะของการนำไปใช้งานแสดงดังตารางที่ 2.14 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า LLDPE ถูกนำมาผลิตฟิล์มมากกว่า LDPE ในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

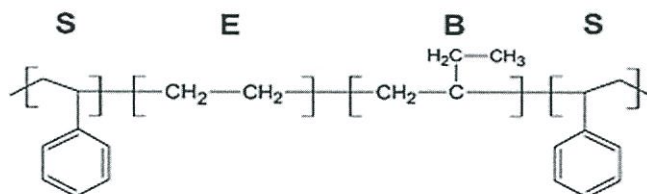
ปัจจุบันเพราะ LLDPE มีสมบัติโดยทั่วไปเหมือนกับ LDPE มีค่า Melt viscosity สูงกว่า LDPE ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป ความแข็งแรงของ LLDPE ในระหว่างการผลิตขึ้นรูปเป็นฟิล์มจึงสูงกว่า LLDPE จึงได้รับความนิยมในการผลิตเป็นฟิล์มมากกว่า

ตารางที่ 2.14 กระบวนการผลิตและผลิตภัณฑ์ของ PE ชนิดต่างๆ [33]

Market area	LDPE (%)	HDPE (%)	LLDPE (%)
Film	58	19	66
Extrusion coating	13	7	<1
Injection molding	6	18	10
Blow molding	<1	35	<1
Wire and cable	4	<1	3
Others	19	20	22

## 2.6 บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/บิวทิลีน-สไตรีน [49-52]

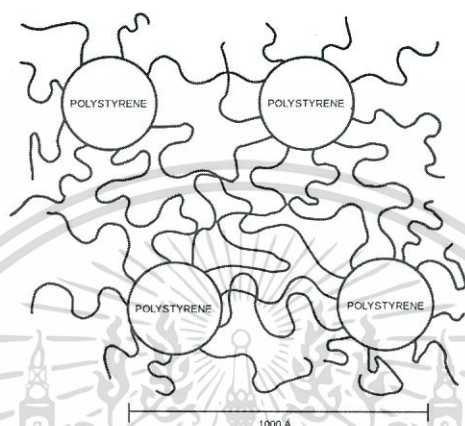
บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/บิวทิลีน-สไตรีน (Poly(styrene-ethylene/butylene-styrene), SEBS) จัดเป็นยางเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic elastomers, TPEs) ชนิดหนึ่งที่มีจำนวนบล็อกทั้งหมดสามบล็อก (Triblock copolymer) มีลักษณะคล้ายยาง สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ง่ายเมื่อได้รับแรงกระทำ และสามารถกลับคืนสู่สภาพเดิมได้เมื่อเอาแรงกระทำออก ในขณะที่เดียวกันก็สามารถขึ้นรูปได้หลายครั้งคล้ายเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastics) โดย SEBS มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นสายโซ่ยาวที่มีเฉพาะพันธะเดี่ยว ในแต่ละสายโซ่โมเลกุลจะประกอบด้วยบล็อกของพอลิสไตรีน (Polystyrene block) ซึ่งมีความแข็ง (Rigid) ทำหน้าที่เป็นส่วนแข็ง (Hard segment) อยู่ที่ปลายทั้งสองของโมเลกุล ในขณะที่โคพอลิเมอร์ของเอทิลีน/บิวทิลีน (Ethylene/butylene copolymer) ซึ่งมีความยืดหยุ่น ทำหน้าที่เป็นส่วนอ่อน (Soft segment) ดังแสดงสูตรโครงสร้างในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 สูตรโครงสร้างของ SEBS [50]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Hard segment จะทำหน้าที่เหมือนจุดเชื่อมโยงทางกายภาพ (Physical crosslinks) ยึดให้สายโซ่โพลีเมอร์ที่ยืดหยุ่นของส่วนอ่อน (Soft segment) ติดกันคล้ายโครงสร้างร่างแหสามมิติของยางที่มีการเชื่อมโยงด้วยปฏิกิริยาเคมี (Vulcanization) ทำให้สายโซ่โพลีเมอร์เคลื่อนหลุดออกจากกันยากเมื่อได้รับแรง โดย SEBS จะอยู่ในรูปอสัณฐานที่มีสายโซ่โพลีเมอร์แบบบีดงอและม้วนขดภายใต้สภาวะไร้แรงกระทำจึงทำให้เกิดผลึกได้ยาก ซึ่งแบบจำลองโครงสร้างโพลีเมอร์ของ SEBS แสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 แบบจำลอง โครงสร้าง โพลีเมอร์ของ SEBS [50]

สำหรับการเสียรูปสามารถเกิดการเสียรูปแบบอิลาสติกได้ค่อนข้างสูง และมีการเสียรูปแบบพลาสติกแบบค่อยเป็นค่อยไป (Delay) โดยการเคลื่อนตัวของสายโซ่จะถูกจำกัดด้วยการเชื่อมโยงทางกายภาพ

### 2.6.1 สมบัติของ SEBS และการนำไปใช้งาน

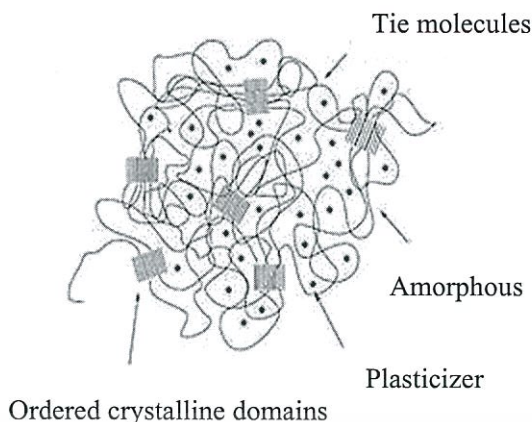
SEBS มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ประมาณ  $-43$  ถึง  $-50^{\circ}\text{C}$  ที่มาจากส่วนของ Ethylene/butylene (Soft segment) และที่  $100^{\circ}\text{C}$  มาจากส่วนของ Polystyrene (Hard segment) จากสององค์ประกอบนี้ ส่งผลให้ SEBS มีความแข็งแรงสูง มีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากออกซิเจนและโอโซนสูง มีความเหนียวต่ำ และยังสามารถในการรักษาสมบัติความแข็งแรงที่อุณหภูมิสูงได้ดี โดยทั่วไป SEBS สามารถใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย เนื่องจากมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ จึงเหมาะที่จะใช้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องใช้งานกลางแจ้ง SEBS สามารถขึ้นรูปได้โดยใช้กระบวนการต่างๆ เช่น กระบวนการฉีดขึ้นรูป (Injection Molding) และกระบวนการอัดรีด (Extrusion process) ในสถานะที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.15

ตารางที่ 2.15 สภาวะการขึ้นรูป SEBS ด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูป (Injection Molding) และ  
กระบวนการอัดรีด (Extrusion process) [53]

กระบวนการฉีดขึ้นรูป (Injection molding)	
Barrel settings	205 - 245°C
Injection speed	ปานกลาง
Injection pressure	350 ถึง 1500 kg/cm <sup>2</sup>
Back pressure	ปานกลางถึงสูง
Screw speed	25 ถึง 75 rpm
Tool temperature	35 - 65°C
Melt temperature	175 - 200°C
Processing stability	ดีเยี่ยม
กระบวนการอัดรีด (Extrusion process)	
Barrel settings	160 - 210°C
Screw speed	50 - 100 rpm
Haul-off/Cooling	Water bath chilled 10°C

## 2.7 พลาสติไซเซอร์ [54-57]

พลาสติไซเซอร์ (Plasticizer) คือสารเติมแต่งที่เติมลงไปในพอลิเมอร์หรือพลาสติกภายใต้สภาวะที่กำหนด โดยพลาสติไซเซอร์สามารถแทรกตัวอยู่ระหว่างโมเลกุลพอลิเมอร์ ลดพันธะไฮโดรเจนหรือแรงแวนเดอร์วาลส์ (Vander Waal) ระหว่างโมเลกุลของสายโซ่พอลิเมอร์ และลดการเกี่ยวพันกันระหว่างสายโซ่โมเลกุล ทำให้สายโซ่อยู่ห่างกันมากขึ้น (ดังแสดงในรูปที่ 2.21) ส่งผลให้ปริมาตรอิสระสูงขึ้น โมเลกุลจึงสามารถเคลื่อนที่ผ่านกันและกันได้มากขึ้น อุณหภูมิการอ่อนตัว (Flexing temperature) และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature,  $T_g$ ) จึงลดลง ทำให้พลาสติกมีความยืดหยุ่นและอ่อนนุ่มขึ้น



รูปที่ 2.21 การแทรกตัวของพลาสติกไซเซอร์ในสายโซ่พอลิเมอร์ [57]

### ชนิดของพลาสติกไซเซอร์

พลาสติกไซเซอร์สามารถแบ่งเป็น 2 ชนิด ได้แก่

1. มอนอเมอร์พลาสติกไซเซอร์ (Monomeric plasticizers) มีอยู่หลายกลุ่ม ได้แก่

1) กลุ่มพทาเลตเอสเทอร์ (Phthalate ester) เป็นสารประกอบอะโรมาติกที่มีหมู่คาร์บอนิล 2 หมู่ มีลักษณะเป็นของเหลว มีจุดเดือดสูงและความดันไอต่ำ เป็นสารที่เสถียรและละลายในไขมันได้ดี จัดเป็นกลุ่มที่ใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์มากที่สุด พทาเลตเอสเทอร์ที่ผลิตในอุตสาหกรรมมาจากการทำปฏิกิริยาระหว่างพทาลิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride) กับแอลกอฮอล์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดซัลฟูริก หรือกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิค พทาเลตเอสเทอร์ที่ใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์ เช่น

- ไดเมทิลพทาเลต (Dimethyl phthalate, DMP)
- ไดเอทิลพทาเลต (Diethyl phthalate, DEP)
- ไดบิวทิลพทาเลต (Dibutyl phthalate, DBP)
- บิวทิลเบนซิลพทาเลต (Butylbenzyl phthalate, BBP)
- ไดออกทิลพทาเลต (Diocetyl phthalate, DOP)
- ไดไอโซโนนิลพทาเลต (Diisononyl phthalate, DINP)

2) กลุ่มอะดิเพต (Adipates) และอะซีเลต (Azelates) ผลิตจากกรดอะดิพิค (Adipic acid) หรือกรดอะซีลิกกับแอลกอฮอล์ เช่น ไดออกทิลอะดิเพต (Diocetyl adipate, DOA) และไดไอโซเดซิลอะดิเพต (Diisodecyl adipate, DIDA) ตัวที่สำคัญที่สุด คือ DOA ซึ่งองค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกาอนุญาตให้ใช้ในผลิตภัณฑ์ที่บรรจอาหาร

ส่วนกลุ่มอะซีเลตนั้น เช่น ไดเอทิลเฮกซิลอะซีเลต (Di-2-ethylhexyl azelate, DOZ), เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

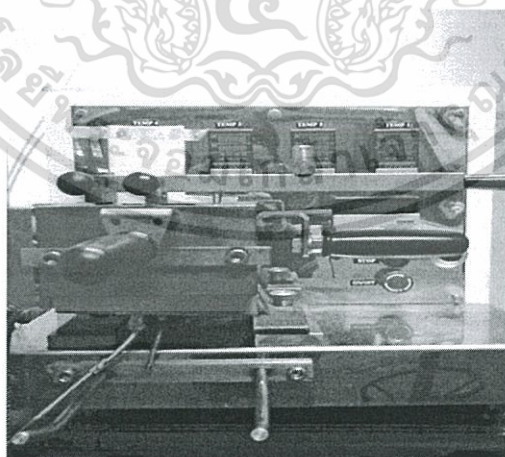
ไดไอโซออกทิลอะซีเลต (Diisooctyl azelate, DIOZ) และไดเฮกซิลอะซีเลต (Dihexyl azelate, DHZ) ซึ่งเป็นตัวที่องค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกาอนุญาตให้ใช้ในผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอาหารเช่นกัน

3) กลุ่มฟอสเฟต มีออกทิลไดฟีนิลฟอสเฟต (Octyl diphenyl phosphate) ตัวเดียวเท่านั้นที่องค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกา อนุญาตให้ใช้ในผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอาหาร

2. พอลิเมอร์พลาสติกไซเซออร์ (Polymeric plasticizers) ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดไดเบสิก (Dibasic acid) เช่น กรดอะดิพิค หรือกรดอะซีเลอิกกับไกลคอล (Glycol) เช่น พรอพิลีนไกลคอล (Propylene glycol) ซึ่งเป็นพลาสติกไซเซออร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 20 เท่าของชนิดมอนอเมอร์ สามารถใช้ในกระบวนการแปรรูปที่อุณหภูมิสูงได้ และทนต่อการละลายของน้ำมันและตัวทำละลาย ส่วนราคาของพอลิเมอร์พลาสติกไซเซออร์นั้นสูงกว่ากลุ่มพทาเลตเอสเทอร์ประมาณ 1.5-2 เท่า

ในการเลือกใช้พลาสติกไซเซออร์ต้องเป็นสารที่สามารถผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับพอลิเมอร์ที่เลือกใช้ละลายในตัวทำละลายที่ใช้ และคงทนต่อตัวทำละลายและสภาวะที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มพลาสติกไซเซออร์ส่วนใหญ่ประมาณ 65% ของทั้งหมดใช้กับพลาสติกประเภทไวนิลและใน 85% ของจำนวนนี้ใช้กับพีวีซี นอกจากนี้สามารถใช้กับพลาสติกชนิดอื่นๆ ได้แก่ เซลลูโลส ไนลอน เป็นต้น

## 2.8 เครื่องผสมแบบปิด [58]



รูปที่ 2.22 เครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer)

เครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) ประกอบด้วยโรเตอร์ (Rotor) จำนวนสองชุดบรรจุอยู่ในห้องผสมที่สามารถปรับอุณหภูมิได้ โรเตอร์ทั้งสองหมุนสวนทางกันด้วยความเร็วที่สามารถเลือกปรับเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวเพื่อการผสมที่เหมาะสม เมื่อผู้ดูแลเห็นใบเซอร์เวย์ขึ้นที่ในการคำนวณว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรับได้ การหมุนของโรเตอร์ภายในห้องผสมทำให้เกิดแรงเฉือนภายในห้องผสมสูง จึงทำให้การกระจายตัวของสารเติมแต่งในพลาสติกเกิดขึ้นได้ดี

สำหรับข้อดีของเครื่องผสมแบบนี้ ได้แก่

- ผู้ปฏิบัติไม่จำเป็นต้องมีทักษะสูง
- ไม่มีการสูญเสียวัสดุหรือเกิดการปนเปื้อนเนื่องจากการผสมทำในระบบปิด
- สามารถควบคุมอัตราส่วนผสมของสารในแต่ละครั้งค่อนข้างแน่นอน

สำหรับข้อเสียของเครื่องผสมแบบนี้ ได้แก่

- การทำความสะอาดห้องผสมทำได้ยาก
- เป็นการผสมแบบกะ (Batch) ทำให้ปริมาณของการผสมในแต่ละครั้งมีปริมาณจำกัด

## 2.9 เครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่ [59]

เครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่ (Twin-screw extruder) เป็นเครื่องผสมสำหรับผสมสารเติมแต่งเข้ากับพอลิเมอร์ในลักษณะแบบต่อเนื่อง (Continuous compounding) ประกอบด้วยสกรูคู่ที่หมุนอยู่ภายในกระบอกอัดรีด การหมุนของสกรูทำให้เกิดแรงเฉือนและการเคลื่อนตัวไปทุกทิศทางของส่วนผสม การผสมจึงมีประสิทธิภาพสูงเนื่องจากแรงเฉือนที่เกิดขึ้นจากการหมุนของสกรูคู่สูง โดยลักษณะการหมุนของสกรูคู่มีสองแบบคือ การหมุนในทิศทางเดียวกัน (Co-rotating screw) และการหมุนสวนทางกัน (Counter-rotating screw) โดยแสดงภาพตัดขวางของเครื่องอัดรีด ดังรูปที่

2.23



รูปที่ 2.23 ภาพตัดขวางเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่

สำหรับข้อดีของเครื่องผสมแบบนี้ ได้แก่

- เป็นการผสมแบบต่อเนื่อง (Continuous process) ทำให้ได้อัตราการผลิตสูง
- สามารถควบคุมอัตราการผลิต โดยการปรับความเร็วของสกรู

สำหรับข้อเสียของเครื่องผสมแบบนี้ ได้แก่

- การปรับความเร็วสกรูสูงเกินไป ทำให้พอลิเมอร์มีเวลาในการผสมน้อย จนเกิดการผสมที่ไม่ดี

นอกจากนี้เพื่อให้การผสมมีประสิทธิภาพสูงสุด ต้องคำนึงถึงการกำหนดตัวแปรต่างๆ ของเครื่องผสมด้วย ได้แก่ ความเร็วรอบสกรู (Screw speed) เวลาในการผสม (Time) อุณหภูมิ (Temperature) ความดัน (Pressure) ขนาดของสกรู (Size) โดยนิยมแสดงด้วยอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของ สกรู (L/D)

## 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ก๊าซเอทิลีนเป็นฮอร์โมนที่พืชสร้างขึ้น ซึ่งมีบทบาทสำคัญต่อการควบคุมการเจริญเติบโตและพัฒนาของผลิตผลภายหลังการเก็บเกี่ยว เช่น การออกดอก การสุกของผลไม้ และการหลุดร่วงของใบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลไม้ประเภท Climacteric มีการผลิตก๊าซเอทิลีนเมื่อเริ่มสุกสูงกว่าผลไม้ประเภท Non-climacteric ทำให้การหายใจสูงขึ้นและผลิตผลเกิดการเน่าเสียเร็วขึ้น [60] ด้วยเหตุนี้จึงมีการนำเอาสารยับยั้งหรือกำจัดเอทิลีนมาใช้เพื่อชะลอการเสื่อมเสียของผลิตผลสด โดยสารดูดซับเอทิลีนที่นิยมใช้ ได้แก่ พงถ่านกัมมันต์ ค่างทับทิม (Potassium permanganate,  $\text{KMnO}_4$ ) โดยพบว่าเมื่อเก็บรักษาผลิตผล เช่น กล้วย มะม่วง กล้วย ร่วมกับการใช้ค่างทับทิม ผลิตผลมีอายุการเก็บรักษานานขึ้นและช่วยชะลอการเปลี่ยนแปลงสีของผลิตผล เนื่องจากค่างทับทิมทำปฏิกิริยากับเอทิลีนที่มีในบรรยากาศ เกิดเป็นสารประกอบของแมงกานีสออกไซด์ ( $\text{MnO}_2$ ) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีสีน้ำตาล ทำให้ช่วยลดระดับความเข้มข้นของเอทิลีนที่มีอยู่ในบรรยากาศได้ [61]

แต่อย่างไรก็ตามค่างทับทิมเป็นพิษ สามารถทำลายเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิตได้ และสามารถละลายน้ำได้ง่ายจึงเกิดการปนเปื้อนในผลิตผลสด ทำให้ไม่เป็นที่ยอมรับต่อการบริโภค ต่อมามีการค้นพบ 1-methylcyclopropene (1-MCP) ซึ่งเป็นสารควบคุมการเจริญเติบโตของพืช มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{C}_4\text{H}_6$  มีสมบัติในการยับยั้งการทำงานของเอทิลีนทั้งในผัก ผลไม้ และไม้ดอกไม้ประดับได้อย่างมีประสิทธิภาพ แม้การใช้งานในระดับความเข้มข้นเพียง 2.5 ml/l ถึง 1  $\mu\text{l/l}$  ทำให้เอทิลีนไม่สามารถทำงานได้ [62] โดยมีการศึกษาผลของการใช้ 1-MCP ที่มีต่อการเน่าเสียของใบโหระพา โดยนำใบโหระพามารมด้วย 1-MCP ที่ความเข้มข้น (0) ชุดควบคุม, 0.2, 0.4 และ 0.6  $\text{g/cm}^3$  ที่อุณหภูมิ  $15^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมาบรรจุด้วยถุง LDPE ที่ผนึกด้วยความร้อนแล้วเก็บไว้ที่อุณหภูมิ  $20^\circ\text{C}$  พบว่าการใช้ 1-MCP ช่วยชะลออัตราการสูญเสียน้ำหนัก การเน่าเสียของใบโหระพา และลดการหลุดร่วงของใบเนื่องจากก๊าซเอทิลีนได้ดีกว่าชุดควบคุม และการใช้ 1-MCP ที่ความเข้มข้น 0.4  $\text{g/cm}^3$  ให้ผลที่ดีที่สุด นอกจากนี้เมื่อนำ 1-MCP มาใช้กับแอปเปิ้ล พบว่าอัตราการผลิตเอทิลีน การเปลี่ยนแปลงของเนื้อเยื่อและสี ตลอดจนการสังเคราะห์สารประกอบของกลิ่นลดลง [63] และเมื่อนำมาใช้รมพุทรา พบว่าการสูญเสียน้ำหนัก อัตราการหายใจ และการผลิตเอทิลีนลดลง [64]

นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการซึมผ่านก๊าซของฟิล์มที่ผลิตจากพอลิเมอร์ต่างๆ เช่น พอลิเอทิลีน พอลิพรอพิลีน พอลิเอสเตอร์ และพอลิไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น โดยพอลิเอทิลีนจัดเป็นพลาสติกที่สามารถแปรรูปได้ง่ายและหลากหลายตอบสนองความต้องการของมนุษย์ จึงมีการนำไปใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เนื่องจากมีราคาถูกและมีสมบัติที่เอื้อต่อการใช้งานหลายๆ ด้าน [5] จึงมีการศึกษาความสามารถในการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มพอลิเอทิลีน (LDPE, LLDPE และ HDPE) และการใช้ฟิล์มที่มีความหนาแตกต่างกัน (50, 80 และ 100  $\mu\text{m}$ ) พบว่าฟิล์ม LDPE มีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน ( $30.8 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) และก๊าซออกซิเจน ( $16.6 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ) สูงกว่าฟิล์ม LLDPE และ HDPE เนื่องจาก LDPE มีสายโซ่กิ่งสูง จึงส่งผลให้มีความเป็นผลึกต่ำกว่า LLDPE และ HDPE ก๊าซจึงสามารถซึมผ่านได้ดีกว่าและการใช้ฟิล์มที่มีความหนาแตกต่างกัน มีผลต่อการซึมผ่านของก๊าซ [65] นอกจากนี้ได้มีการได้ศึกษาการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มกลูเตน (Wheat gluten film) โดยศึกษาผลของความชื้นสัมพัทธ์ (0-100%) และอุณหภูมิ ( $3-45^\circ\text{C}$ ) ที่มีต่อการซึมผ่านก๊าซ โดยมีฟิล์ม LDPE เป็นชุดควบคุม พบว่าฟิล์มกลูเตนมีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนในช่วงกว้างตั้งแต่ 1 ถึง  $3098 \text{ amol}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  ซึ่งปริมาณก๊าซเอทิลีนที่ซึมผ่านฟิล์มขึ้นกับความชื้นสัมพัทธ์ คือที่อุณหภูมิเดียวกันภายใต้สภาพความชื้นสัมพัทธ์สูง ก๊าซเอทิลีนสามารถซึมผ่านฟิล์มได้สูงกว่าสภาพความชื้นสัมพัทธ์ต่ำ โดยพบว่าสภาวะที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  ความชื้นสัมพัทธ์ 75% ฟิล์มกลูเตนมีการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงสุด อย่างไรก็ตามค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มกลูเตนไม่แตกต่างไปจากฟิล์ม LDPE (ชุดควบคุม,  $3110 \text{ amol}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ) [66]

การยืดอายุการเก็บรักษาผักผลไม้สดด้วยภาชนะบรรจุตัดแปลงบรรยากาศ (MAP) เป็นเทคนิคหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการสร้างสภาวะบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์ระหว่างการเก็บรักษาเพื่อชะลอการเปลี่ยนแปลงของผลิตผลสด ทำให้ผลิตผลยังคงความสดใหม่และรักษาคุณภาพทางโภชนาการ โดยมีการศึกษาผลของการใช้สภาพบรรยากาศที่มีก๊าซออกซิเจนต่ำต่อคุณภาพหลังเก็บเกี่ยวของมะม่วงมหาชนก โดยการเก็บมะม่วงในกล่องพลาสติกที่มีการผ่านก๊าซที่ความเข้มข้นที่ต้องการ ได้แก่ สภาพบรรยากาศปกติ (ชุดควบคุม), ก๊าซไนโตรเจนร้อยละ 100 (ชุดที่ 2) และก๊าซออกซิเจนร้อยละ 5 ร่วมกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 (ชุดที่ 3) เป็นเวลา 2 วัน ที่อุณหภูมิ  $25^\circ\text{C}$  ความชื้นสัมพัทธ์ 85-90% แล้วย้ายมาเก็บในสภาพบรรยากาศปกติเป็นเวลา 4 วัน พบว่าอัตราการหายใจของมะม่วงที่เก็บในสภาพตัดแปลงบรรยากาศที่มีก๊าซไนโตรเจนร้อยละ 100 (ชุดที่ 2) มีอัตราการหายใจต่ำกว่าชุดควบคุมในช่วง 2 วันแรก และมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อนำมะม่วงมาเก็บในสภาพบรรยากาศปกติ ส่วนมะม่วงที่เก็บในสภาพที่มีก๊าซออกซิเจนร้อยละ 5 ร่วมกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 10 (ชุดที่ 3) มีอัตราการหายใจเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จากนั้นมีค่าลดลงเมื่อนำมะม่วงมาเก็บในสภาพบรรยากาศปกติ โดยมะม่วงชุดนี้มีอัตราการหายใจต่ำที่สุดและพบว่ามะม่วงทั้ง 3 ชุด มีอัตราการผลิตก๊าซเอทิลีนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในช่วง 2 วันแรกของการเก็บรักษา หลังจากนั้นมะม่วงมีการผลิตก๊าซเอทิลีนเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วโดยชุดควบคุมมีการผลิตเพิ่มมากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[67] นอกจากนี้ยังมีการใช้สารดูดซับเอทิลีนทางการค้าผสมต่างทับทิม เพื่อช่วยให้การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงขึ้น [63] และได้มีการศึกษากระบวนการผลิตสารดูดซับเอทิลีนโดยใช้ดินสอพองและต่างทับทิมเป็นส่วนประกอบหลักเปรียบเทียบกับสารดูดซับเอทิลีนทางการค้า 2 ชนิด โดยผสมดินสอพองกับน้ำในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:1, 1:2, 1:3, 2:1 และ 2:3 จากนั้นผสมสารละลายต่างทับทิม 1, 3, 5 และ 7% กับดินสอพองตามอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุด และไม่ใช่สารดูดซับเอทิลีน (ชุดควบคุม) ทำการบรรจุสารดูดซับเอทิลีนที่ผลิตขึ้นในช่องที่ทำจากกระดาษสาแบบบาง กระดาษพรูฟ และกระดาษทำโคม แล้วหุ้มด้วยถุงพลาสติกชนิดพอลิพรอพิลีนที่จัดเรียงโมเลกุลสองทิศทาง (Biaxial oriented polypropylene, BOPP) เจาะรู แล้วนำมาเก็บรักษามะม่วงพันธุ์น้ำดอกไม้ พบว่าสารดูดซับเอทิลีนที่ใช้ต่างทับทิม 3% ในอัตราส่วนน้ำหนัก 2:1 มีอัตราการดูดซับเอทิลีนใกล้เคียงกับสารดูดซับเอทิลีนในท้องตลาด เมื่อนำสารดูดซับเอทิลีนที่ผลิตขึ้นบรรจุในช่องกระดาษ 3 ชนิด ได้แก่ กระดาษสาแบบบาง กระดาษพรูฟ และกระดาษทำโคม ไปวัดอัตราการดูดซับเอทิลีน พบว่าการบรรจุสารดูดซับเอทิลีนในช่องที่ทำจากกระดาษพรูฟ มีอัตราการดูดซับเอทิลีนสูงที่สุด หลังจากนั้นนำสารดูดซับเอทิลีนที่บรรจุในช่องกระดาษพรูฟหุ้มด้วยถุงพลาสติกชนิด BOPP เจาะรู ไปวัดอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนเปรียบเทียบกับสารดูดซับเอทิลีนที่จำหน่ายในท้องตลาด 2 ชนิด พบว่าสารดูดซับเอทิลีนที่ผลิตขึ้นสามารถซึมผ่านก๊าซเอทิลีนได้เร็วกว่าสารดูดซับเอทิลีนที่จำหน่ายในท้องตลาด นอกจากนี้สารดูดซับเอทิลีนที่ผลิตขึ้นและสารดูดซับเอทิลีนทางการค้า 2 ชนิด สามารถยืดอายุการเก็บรักษามะม่วงพันธุ์น้ำดอกไม้จากระยะเวลา 3 วัน เป็น 12 วัน [68]

อย่างไรก็ตามพบว่าการใช้ช่องบรรจุสารดูดซับก๊าซเอทิลีน มักทำให้ผลิตผลสดเกิดจุดช้ำเนื่องจากผลิตผลสดกระทบกับช่องบรรจุสารดูดซับ และเกิดการละลายของสารดูดซับในบรรยากาศที่มีความชื้นสูง จึงมีการนำเอาซีโอไลต์ที่เป็นผลึก มีรูพรุน และเหมาะสำหรับใช้เป็นสารดูดซับก๊าซเอทิลีนมาประยุกต์ใช้แทนสารดูดซับเอทิลีนทางการค้าที่มีต่างทับทิมเป็นองค์ประกอบ สำหรับการเก็บรักษาผลิตผลทางการเกษตร [69] ซึ่งได้มีการศึกษาการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนโดยใช้ซีโอไลต์ชนิด Chabazite และ Clinoptilolite พบว่า Clinoptilolite ไม่สามารถดูดซับเอทิลีนได้ ในขณะที่ Chabazite แสดงสมบัติในการดูดซับเอทิลีนได้เป็นอย่างดี [70]

การศึกษาฟิล์มคอม โพลีเอทิลีน-พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) และซีโอไลต์-บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/บิวทิลีน-สไตรีน (SEBS) โดยเลือกสารดูดซับเป็นซีโอไลต์ทางการค้าคือ ZSM-5(280), ZSM-5(50), และซิลิกาไลต์สังเคราะห์ พบว่าการเติม ZSM-5(280) ในฟิล์ม LDPE ทำให้ฟิล์มที่เตรียมได้มีการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงขึ้นเนื่องจาก ZSM-5(280) มีโครงสร้างรูพรุนขนาดเล็ก และการเติม ZSM-5(280) ในฟิล์มคอม โพลีเอทิลีนช่วยให้การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนดีกว่าการเติม ZSM-5(50) เนื่องจากความมีขั้วต่ำกว่า และการเติมซิลิกาไลต์ลงในฟิล์ม SEBS G1652 โดยการหล่อแบบสารละลาย พบว่าการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงขึ้นแต่มีแรงยึดติดระหว่างวัสดุ SEBS และอนุภาคซิลิกาไลต์ต่ำ เนื่องจากเกิดช่องว่างที่พื้นผิวของ SEBS และเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคซิลิกาไลต์และยังพบว่าค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนในฟิล์ม ZSM-5(280)/SEBS มีค่าสูงกว่าฟิล์ม ZSM-5(280)/LDPE แต่อย่างไรก็ตาม SEBS มีความเหนียวตืดสูงและขึ้นรูปยาก [71] จึงมีการนำพอลิโอเลฟินมาใช้เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและทำให้ขึ้นรูปฟิล์มง่ายขึ้น โดยเตรียมฟิล์มคอมโพสิตสองชั้นของ LDPE กับ SEBS ที่มีการเติมซีโอไลต์ชนิดไม่มีขั้ว ZSM-5(280) ในปริมาณ 5, 10, 20 และ 30% โดยน้ำหนัก ลงในฟิล์ม SEBS และทำการเตรียมให้ซีโอไลต์ ZSM-5(280) มีการกระจายตัวในชั้น SEBS 2 แบบ (แบบ Surface-rich และแบบ Well-dispersed) พบว่าการเติมซีโอไลต์ ZSM-5 ในปริมาณ 5-10%wt สามารถเพิ่มการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน แต่ถ้าปริมาณที่เติมมากกว่า 10%wt การซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนของฟิล์มคอมโพสิตเพิ่มไม่มากนัก และการกระจายตัวที่ต่างกันของซีโอไลต์ไม่ส่งผลต่อการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน เนื่องจากมีชั้น LDPE ที่มีความเป็นผลึก (Crystallinity) ขัดขวางการซึมผ่านของก๊าซ ทำให้ก๊าซซึมผ่านได้ช้า [8] จากปัญหาดังกล่าว ในงานวิจัยต่อมาได้มีการเตรียมฟิล์มคอมโพสิตสองชั้นของพอลิโอเลฟิน (LDPE และ BOPP) กับ SEBS ที่มีการเติมซีโอไลต์ ZSM-5(280) ปริมาณ 5%wt ลงในฟิล์ม SEBS โดยทำการเจาะรูฟิล์มในชั้น LDPE และ BOPP ให้มีปริมาณรูที่เจาะ 0-100% และขนาดของรู 2-5 mm เพื่อเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม ก่อนนำไปประกบติดกับชั้น SEBS พบว่าฟิล์มที่มีการเจาะรู 40% ของพื้นที่และมีขนาดรู 2 mm มีค่าความแข็งแรงเชิงกลดีและมีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูง และการเติมซีโอไลต์ ZSM-5 5%wt ช่วยเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการเจาะรูที่ฟิล์มทำให้ฟิล์มมีความแข็งแรงลดลงและขาดง่ายขึ้น [9]

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะศึกษาและพัฒนาฟิล์มที่มีการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนได้ดีด้วยระบบพอลิเมอร์ผสม โดยเลือกใช้พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) เพราะพอลิเมอร์ชนิดนี้มีแนวโน้มการใช้งานเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากราคาที่ถูกลงและมีสมบัติเชิงกลดีกว่า LDPE เช่น ทนแรงฉีกขาดและแรงที่มดทะลุได้ดีกว่า อย่างไรก็ตามความเป็นผลึกของ LLDPE ทำให้มีความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนต่ำ จึงทำการปรับปรุงสมบัติการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนโดยการผสม LLDPE กับ SEBS แล้วศึกษากระบวนการผสม 2 แบบ เพื่อดูการกระจายตัวและขนาดของวัฏภาคกระจายในวัฏภาคหลักเมื่อได้รับแรงจากเครื่องผสมที่ต่างกัน ศึกษาผลของการเตรียมตัวอย่างด้วยการปรับเปลี่ยนความเร็วในการผสมในเครื่องผสมแบบปิด ซึ่งมีผลต่อสัณฐานวิทยาและการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน ศึกษาผลของอัตราส่วน LLDPE/SEBS เพราะปริมาณ SEBS ที่เพิ่มขึ้นสามารถช่วยเพิ่มการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนให้สูงขึ้น รวมทั้งศึกษาผลของการเติมพลาสติกไซเซอร์ทั้งชนิดและปริมาณที่เติม ซึ่งช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระ (Free volume) ให้กับวัฏภาคของ SEBS ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (Linear low-density polyethylene, LLDPE) เกรดเป่าฟิล์ม PE 1220G1 จากบริษัท ดาวเคมีคอล (ประเทศไทย) จำกัด

ตารางที่ 3.1 สมบัติบางประการของ LLDPE

สมบัติ	PE 1220G1
ดรรชนีการไหล (Melt flow rate, g/10 min) (2.16 kg/190°C)	2
ความหนาแน่น (Density, g/cm <sup>3</sup> )	0.919

2. บล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/บิวทิลีน-สไตรีน (Poly(styrene-ethylene/butylene-styrene, SEBS) เกรด G1652 และ G1657 จากบริษัท Kraton Performance Polymers จำกัด

ตารางที่ 3.2 สมบัติบางประการของ SEBS

สมบัติ	G1652	G1657
ปริมาณสไตรีน (Styrene content, %wt)	29.0 ถึง 30.8	12.3 ถึง 14.3
ดรรชนีการไหล (Melt flow rate, g/10 min) (5 kg/230°C)	5	22
ความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity)	0.910	0.888
การยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break, %)	500	750
ความแข็งแรงดึง (Tensile strength, psi)	4500	3400
ความเค้นดึงเมื่อมีการยืดร้อยละ 300 (300% Modulus, psi)	700	350
ความแข็งกด (Hardness) ด้วย Shore A, 10 วินาที	69	47

3. ไดออกทิลฟทาเลต (Diocetyl phthalate, DOP) เกรดการค้า จากบริษัท เซ้าท์ ซีดี ปีโตรเคมี จำกัด
4. ซีรีคลอร์ (Cereclor) เกรดอุตสาหกรรม จากบริษัท ศรีเทพไทยเคมี จำกัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ไดบิวทิลฟทาเลต (Dibutyl phthalate, DBP) เกรดห้องปฏิบัติการ จากบริษัท Sigma-Aldrich จำกัด
6. ไตรครีซิลฟอสเฟต (Tricresyl phosphate, TCP) เกรดห้องปฏิบัติการ จากบริษัท Sigma-Aldrich จำกัด
7. ไดออกทิลอะดิเพต (Diocetyl adipate, DOA) เกรดห้องปฏิบัติการ จากบริษัท Sigma-Aldrich จำกัด

ตารางที่ 3.3 สมบัติบางประการของพลาสติกไซเซอร

สมบัติ	DOP	Cereclor	DBP	TCP	DOA
ความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity)	0.985	1.491	1.042	1.1701	0.926
จุดเดือด (Boiling point, °C)	231	200	340	255	214
จุดวาบไฟ (Flash point, °C)	218	150	189	>225	196
ความหนืด (Viscosity, cPs)	78	25	15	63	14
ค่าดัชนีการหักเหของแสง (Refractive index) ที่ 20°C	1.483	1.491	1.491	1.550	1.447

หมายเหตุ ข้อมูลในตารางที่ 3.1 ถึง 3.3 เป็นข้อมูลจากบริษัทผู้ผลิต

8. ก๊าซ Air Zero ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 99.9% จากบริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด
9. น้ำกลั่น (Distilled water)
10. ก๊าซเอทิลีน (Ethylene gas) ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 99.9% จากบริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด
11. ก๊าซเอทิลีนมาตรฐาน (Standard ethylene gas) ความเข้มข้น 589 ppm จากบริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด
12. ก๊าซไนโตรเจน (Nitrogen gas) ความบริสุทธิ์อย่างน้อย 99.9% จากบริษัท ไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด
13. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) เกรดการค้า ปริมาณแอลกอฮอล์ 95% จากองค์การสุรา กรมสรรพสามิต
14. ไซลีน (Xylene) เกรดการค้า จากบริษัท Lab System จำกัด
15. เททระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran) เกรดการค้า จากบริษัท Lab System จำกัด
16. ไนโตรเจนเหลว (Liquid N<sub>2</sub>) จากบริษัท แล็บไซลูชั่นแอนด์เอ็นจิเนียริง จำกัด
17. กาวอีพอกซี (Epoxy adhesive) จากบริษัท ออลทีโก้ เคมีเคิล ไซท์เวท จำกัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องอัดรีดชนิดเกลียวทวนคู่ (Twin-screw extruder) บริษัท Collin จำกัด รุ่น T-20
2. เครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) บริษัท C. Melchers (ประเทศไทย) จำกัด รุ่น PL 2000/PL 2001
3. เครื่องบดพลาสติก (Plastic grinder) บริษัท Bosco Engineering จำกัด รุ่น Bosco A600
4. เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding machine) บริษัท แมช กรู๊ป (1992) จำกัด รุ่น MGLP 20 AT
5. เครื่องทดสอบแรงดึง (Universal testing machine, UTM) บริษัท LLOYD Instrument จำกัด รุ่น LR 5K
6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) บริษัท JEOL จำกัด รุ่น JSM-5410LV
7. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) บริษัท Perkin Elmer จำกัด รุ่น FTIR Spectrum Gx
8. เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter) บริษัท Perkin Elmer จำกัด รุ่น DSC 7
9. เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (Differential mechanical analyzer) บริษัท UBM จำกัด รุ่น Rheogel-E4000
10. เครื่องวัดความหนืดแบบโคนและแผ่นเรียบ (Cone and plate rheometer) บริษัท TA Instruments จำกัด รุ่น AR 2000 ex
11. เครื่องทดสอบการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน (เครื่องประกอบ Home-made)
12. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) บริษัท Varian จำกัด รุ่น CP-3800
13. เครื่องทดสอบการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide permeability analyzer) บริษัท Mocon จำกัด รุ่น CO<sub>2</sub>-TRAN
14. เครื่องทดสอบการซึมผ่านก๊าซออกซิเจน (Oxygen permeability analyzer) บริษัท Mocon จำกัด รุ่น O<sub>2</sub>-TRAN
15. เครื่องชั่งแบบดิจิตอล ความละเอียด 4 ตำแหน่ง (g)
16. เครื่องปั๊มสุญญากาศ
17. เครื่องปั๊มลม บริษัท ฮิตาชิ จำกัด รุ่น BEBICON 400
18. ตู้อบความร้อน
19. อ่างควบคุมอุณหภูมิแบบเขย่า
20. แท่นให้ความร้อน พร้อมแท่งแก้วคน
21. บริษัทเครื่องแก้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

22. ครอบอกใส่ในโตรเจนเหลว
23. เซลล์เพอร์มิเอชัน (Permeation cell)
24. วงแหวนทดสอบการซึมผ่านก๊าซ (Permeation ring)
25. ไมโครมิเตอร์

### 3.3 การเตรียมสูตรพอลิเมอร์

#### 3.3.1 การเตรียมสูตรพอลิเมอร์ผสม

การเตรียมสูตรพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่หรือเครื่องผสมแบบปิด

1) เตรียมพอลิเมอร์ผสม โดยซึ่งให้ได้อัตราส่วนโดยน้ำหนักตามสัดส่วนดังตารางที่ 3.4 ผสมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่

ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS G1652 (โดยน้ำหนัก) สำหรับการผสมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่

อัตราส่วน LLDPE/SEBS	LLDPE	SEBS G1652
100/0	100	0
90/10	90	10
80/20	80	20
75/25	75	25

นำ LLDPE และ SEBS ใส่ลงไปในเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่ โดยใช้อุณหภูมิจาก Feed zone ถึง Die zone เป็น 140/150/160/160/170/170/180/180/190/190°C ตามลำดับ และใช้ความเร็วสกรู 60 rpm ผ่านพอลิเมอร์หลอมเหลวที่ถูกอัดรีดในน้ำที่อุณหภูมิ 6°C เพื่อหล่อเย็นแล้วตัดเป็นเม็ด จากนั้นนำเม็ดพอลิเมอร์ผสมไปอบที่ 60°C นาน 24 ชั่วโมง เพื่อเตรียมสำหรับขึ้นรูปฟิล์ม

2) เตรียมพอลิเมอร์ผสม โดยซึ่งให้ได้อัตราส่วนโดยน้ำหนักตามสัดส่วนดังตารางที่ 3.5 ด้วยเครื่องผสมแบบปิด

นำ LLDPE และ SEBS G1652 ใส่ลงไปในเครื่องผสมแบบปิด โดยตั้งสถานะของเครื่องดังนี้

- Front plate 190°C
- Mixer chamber 190°C
- Rear panel 190°C
- เวลาที่ใช้ในการผสม 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นนำพอลิเมอร์ผสมที่ได้มาคให้เป็นเม็ดละเอียด เพื่อเตรียมพอลิเมอร์ผสมสำหรับขึ้นรูปฟิล์ม

ตารางที่ 3.5 อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS G1652 (โดยน้ำหนัก) และความเร็วจีโรบที่ใช้ สำหรับเครื่องผสมแบบปิด

อัตราส่วน LLDPE/SEBS	LLDPE	SEBS G1652	Rotor speed (rpm)
90/10	90	10	60
80/20	80	20	60
70/30	70	30	60
65/35	65	35	60
55/45	55	45	60
55/45	55	45	40
55/45	55	45	80

นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาผลของเกรด SEBS G1657 ซึ่งเตรียมให้มีอัตราส่วนของ LLDPE/SEBS G1657 เป็น 70/30 ด้วยเครื่องผสมแบบปิด โดยใช้สภาวะในการผสมเช่นเดียวกับการเตรียมสูตรผสม LLDPE/SEBS G1652

### 3.3.2 การเตรียมสูตรพอลิเมอร์ผสมที่มีพลาสติกไซเซอร์

การเตรียมสูตรพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS G1652 ที่มีพลาสติกไซเซอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ DOP, Cereclor, DBP, TCP และ DOA ทำได้โดยผสม SEBS G1652 และพลาสติกไซเซอร์ก่อน โดยชั่งน้ำหนักพลาสติกไซเซอร์เป็น 10% ของน้ำหนัก SEBS G1652 ทำการกวนของผสมให้ผสมกันในบีกเกอร์ด้วยแท่งแก้วจนเป็นเวลา 5 นาที ก่อนนำไปคลุกผสมกับเม็ด LLDPE โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ LLDPE/SEBS G1652 เป็น 70/30 ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.3.1 ข้อย่อย 2

## 3.4 การเตรียมฟิล์ม

การเตรียมฟิล์มบางแบ่งกลุ่มฟิล์มตามการทดสอบดังนี้

- 1) ฟิล์มเพื่อทดสอบการซึมผ่านของก๊าซ เตรียมให้มีความหนาในช่วง 30-40  $\mu\text{m}$  ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 cm โดยชั่งพอลิเมอร์ผสมประมาณ 0.2 กรัม
- 2) ฟิล์มเพื่อการวิเคราะห์และทดสอบอื่นๆ เตรียมให้มีความหนาในช่วง 50-70  $\mu\text{m}$  ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 11 cm โดยชั่งพอลิเมอร์ผสมประมาณ 0.6 กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำการขึ้นรูปด้วยกระบวนการกดอัดโดยใช้สภาวะของเครื่องกดอัด ดังนี้

- ขนาดแม่พิมพ์แผ่นเรียบ	20 × 20 × 1 cm <sup>3</sup>
- ความดันในการกดอัด	1800 psi
- อุณหภูมิในการกดอัดร้อน	200°C
- เวลาในการอุ่นแม่พิมพ์	5 นาที
- เวลาในการอุ่นพอลิเมอร์ผสม	5 นาที
- เวลาในการกดอัดร้อน	5 นาที
- อุณหภูมิในการกดอัดเย็น	12°C
- เวลาในการกดอัดเย็น	5 นาที

### 3.5 การวิเคราะห์ฟิล์มด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

#### 3.5.1 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชัน

นำฟิล์มตัวอย่างมาทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ในช่วงเลขคลื่น 4000 cm<sup>-1</sup> ถึง 650 cm<sup>-1</sup> โดยใช้เทคนิค Attenuated total reflectance (ATR)

#### 3.5.2 การวิเคราะห์หาปริมาณ SEBS ในฟิล์ม

การสร้างกราฟมาตรฐาน ทำโดยเตรียมพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS G1652 ในอัตราส่วน 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 40/60 และ 0/100 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคการหล่อแบบสารละลาย (Solution casting) โดยชั่งน้ำหนัก LLDPE และ SEBS รวม 10 กรัม ละลายด้วยตัวทำละลายไซลีน 60 มิลลิลิตรในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C พร้อมคนด้วยแท่งแก้ว จากนั้นเทใส่จานเพาะเชื้อแล้วตั้งทิ้งไว้ในตู้ดูดควัน 12 ชั่วโมง เพื่อให้ระเหยตัวทำละลายบางส่วน จากนั้นนำไปอบในตู้อบสูญญากาศที่ 40°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปกดอัดเป็นฟิล์มโดยใช้สภาวะเครื่องกดอัดตามข้อ 3.4 เพื่อให้ฟิล์มเรียบ นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR โดยใช้เทคนิค ATR และนำข้อมูลที่ได้นำมาสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างค่าการดูดกลืนคลื่นแสง (Absorbance) กับปริมาณ SEBS (% โดยน้ำหนัก)

ในการวิเคราะห์หาปริมาณ SEBS ที่มีอยู่จริงในฟิล์มตัวอย่างสูตรต่างๆ ให้นำค่าดูดกลืนคลื่นแสงที่ได้มาเทียบกับกราฟมาตรฐานเพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณ SEBS ที่มีอยู่จริงในฟิล์มตัวอย่าง

### 3.6 การศึกษาพื้นฐานวิทยา

นำแผ่นฟิล์มตัวอย่างมาตัดให้มีขนาด  $1 \times 3 \text{ cm}^2$  แล้วนำไปแช่ในไนโตรเจนเหลว หักชิ้นงาน ในขณะที่ชิ้นงานเย็น (Cryogenic crack) จากนั้นนำแผ่นฟิล์มใส่ในขวดรูปชมพู่และแช่ด้วยตัวทำละลายไซลีนหรือเทระไฮโดรฟูราน (THF ใช้สำหรับการศึกษาผลของการเติมพลาสติกไซเซอร์และผลการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในเครื่องผสมแบบปิด) แล้วเขย่าเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ  $50^\circ\text{C}$  เพื่อสกัดตัวภาค SEBS ออกจากชิ้นงาน นำฟิล์มไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ  $40^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเคลือบด้วยทองคำ แล้วนำไปศึกษาการกระจายตัวของ SEBS ใน LLDPE ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

### 3.7 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน

#### 3.7.1 การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วย DSC

ทำการตรวจสอบอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก ( $T_m$ ) อุณหภูมิการตกผลึก ( $T_c$ ) และปริมาณผลึกของ LLDPE ด้วยเครื่อง DSC โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิในช่วง  $25\text{-}160^\circ\text{C}$  ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ  $10^\circ\text{C}$  ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) โดยใช้น้ำหนักตัวอย่าง  $5\text{-}10$  มิลลิกรัม นำข้อมูลที่ได้มาหาค่า  $T_m$ ,  $T_c$  และเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของ LLDPE ตามมาตรฐาน ASTM E794 โดยนำค่า Heat of fusion ( $\Delta H_f$ ) มาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก สามารถหาได้จากสมการ ดังนี้

$$\Delta H_f = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟ (mJ)}}{\text{น้ำหนักสารตัวอย่าง (mg)}} \quad (3.1)$$

$$\text{เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก} = \frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_f^\circ} \times \frac{100}{\% \text{โดยน้ำหนักของ PE ที่มีอยู่จริง}} \quad (3.2)$$

เมื่อ  $\Delta H_f$  คือพื้นที่ใต้กราฟของ  $T_m$

$\Delta H_f^\circ$  คือพลังงานความร้อนในการหลอมผลึกของ PE ที่มีความเป็นผลึก 100% มีค่า  $293 \text{ J/g}$  [72]

#### 3.7.2 การศึกษาสมบัติความร้อนแบบพลวัตด้วย DMA

ทำการตรวจสอบค่ามอดุลัสสะสม ( $E'$ ) ค่ามอดุลัสสูญเสีย ( $E''$ ) และค่า  $\tan \delta$  ของฟิล์ม LLDPE/SEBS ด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyzer (DMA) ใน Tension mode สำหรับทำการทดสอบ ชิ้นงานที่ทดสอบมีขนาด  $0.5 \times 1 \times 0.1 \text{ cm}^3$  โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิในช่วง  $-100$  ถึง  $120^\circ\text{C}$  ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ  $2^\circ\text{C}$  ต่อนาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) ความถี่ในการทดสอบ  $10 \text{ Hz}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.8 การศึกษาพฤติกรรมการไหล

ทำการวัดค่ามอดูลัสสะสม (G') และค่ามอดูลัสสูญเสีย (G'') ของพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ด้วยเครื่อง Cone and plate rheometer เพื่อศึกษาพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์ หลอมเหลว โดยทำการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิ 190°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (N<sub>2</sub>) ความถี่เชิงมุม ในการทดสอบอยู่ในช่วง 0.01-100 rad/s

### 3.9 การทดสอบการซึมผ่านก๊าซ

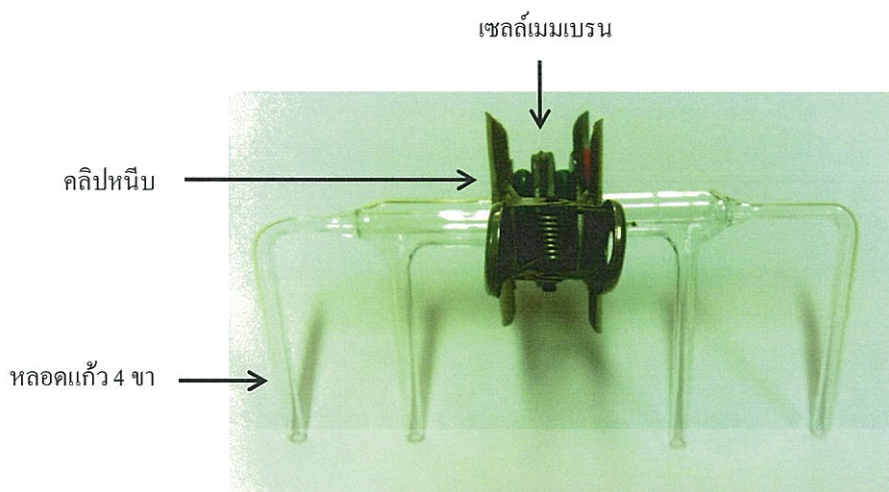
#### 3.9.1 การทดสอบการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน

การทดสอบการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน เตรียมได้โดยนำฟิล์มมาประกบระหว่างวงแหวนโลหะ ที่ภายในมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 mm ด้วยกาวอีพอกซี (Epoxy adhesive) ส่วนประกอบนี้ เรียกว่าเซลล์เมมเบรน (Membrane cell) แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เซลล์เมมเบรน ซึ่งฟิล์มถูกติดอยู่ระหว่างวงแหวนโลหะ

นำเซลล์เมมเบรนต่อกับหลอดแก้วไพเร็กซ์ (Pyrex) 4 ขา โดยใช้ยางรองแหวน O-ring ที่ทำจากยาง ไวตัน (Viton) รองระหว่างเซลล์เมมเบรนกับหลอดแก้ว 4 ขา ส่วนนี้เรียกว่าเซลล์เพอร์มิเอชัน (Permeation cell) แสดงดังรูปที่ 3.2 และรูปการทดสอบการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนแสดงในรูปที่ 3.3 และ 3.4



รูปที่ 3.2 เซลล์เพอร์มิเอชัน (Permeation cell)

การทดสอบการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน ทำตามลำดับขั้นตอนดังนี้

1) ปรับอัตราการไหลของก๊าซ

อัตราการไหล (Flow rate) ของสารป้อน (Feed; ก๊าซเอทิลีน) และก๊าซพา (Carrier gas; ก๊าซไนโตรเจน) ถูกควบคุมด้วยเครื่องวัดอัตราการไหล (Mass flow controller) ให้มีอัตราการไหลเท่ากับ 30 ml/min

2) ปรับความดันฝั่งเพอร์มิเอตและรีเทนเทต

การปรับความดันฝั่งเพอร์มิเอตและรีเทนเทตให้เท่ากัน ใช้เมมเบรนเนื้อแน่นที่ทำจากแผ่นเปลวอะลูมิเนียม (Aluminium foil) แล้วดูระดับน้ำที่เปลี่ยนแปลงในหลอดแก้วรูปตัวยู (U-tube) ดังรูปที่ 3.4 โดยทำการปรับความดันฝั่งรีเทนเทตให้เท่าความดันฝั่งเพอร์มิเอตด้วยวาล์วเข็ม (Needle valve) ตามหลักการสมดุลความดัน (Balance pressure)

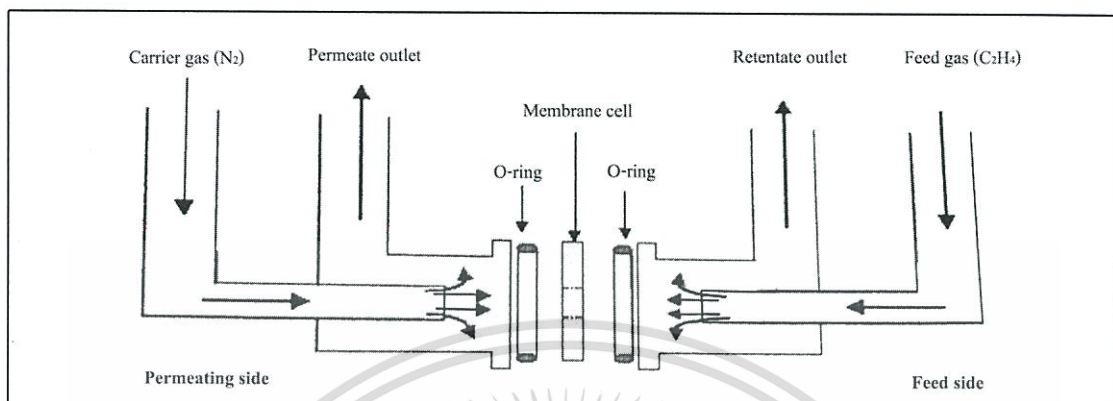
3) การทดสอบการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มตัวอย่าง

เมมเบรนเนื้อแน่น (แผ่นเปลวอะลูมิเนียม) ถูกแทนที่ด้วยฟิล์มตัวอย่างเพื่อทดสอบการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน เมื่อสารป้อนไหลผ่านฟิล์มก๊าซบางส่วนซึมผ่านฟิล์มใน Membrane cell ไปยังฝั่งเพอร์มิเอตที่ต่อเข้ากับวาล์วของเครื่อง Gas chromatograph (GC) ที่บรรจุคอลัมน์ชนิดแพ็ค (Porapak Q column) โดยมีก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซพา สำหรับก๊าซที่ไม่สามารถซึมผ่านไปได้ไหลไปยังฝั่งรีเทนเทตสู่ช่องระบายทิ้ง (Vent) สภาวะเครื่อง GC ที่ใช้มีดังนี้

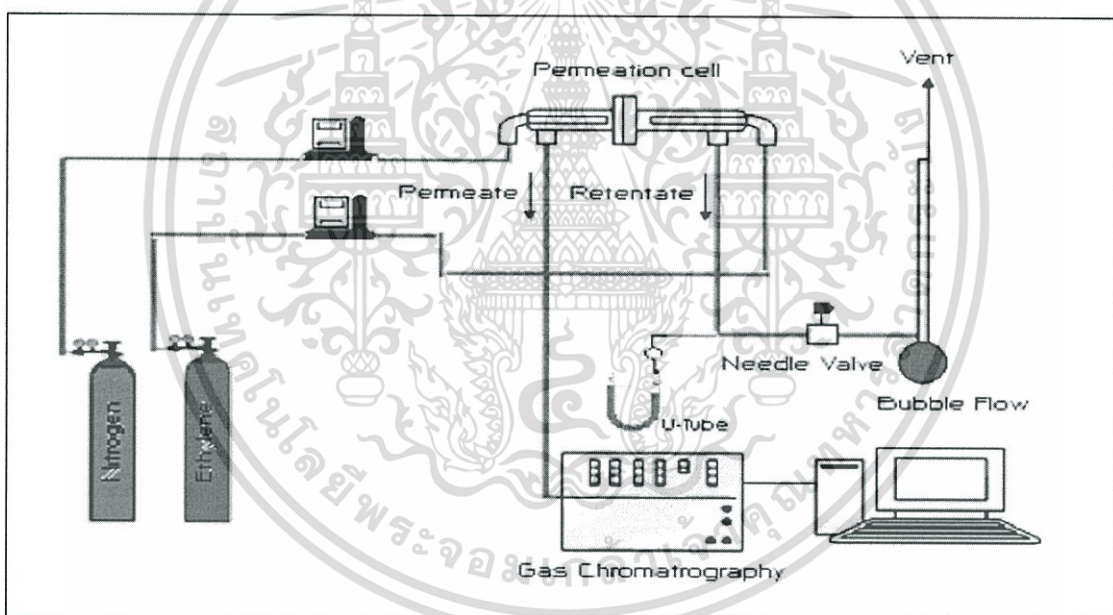
- Injector port	200°C
- Column oven	150°C
- Flame ionization detector (FID)	200°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพอร์มิเอตจะถูกรวบรวมด้วย FID ทุกๆ 10 นาที เพื่อหาค่าการซึมผ่าน (Permeability) จนเข้าสู่สภาวะคงที่ (Steady state) สังเกตได้จากพิกที่มีความสูงไม่เปลี่ยนแปลง



รูปที่ 3.3 แผนภาพทิศทางการซึมผ่านก๊าซในเซลล์เพอร์มิเอชัน



รูปที่ 3.4 แผนภาพทดสอบการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน

### 3.9.2 การทดสอบสมบัติการซึมผ่านก๊าซออกซิเจน

ฟิล์มที่ใช้มีขนาด  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  ส่งตัวอย่างทดสอบที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ทำการหาปริมาณก๊าซออกซิเจนที่ซึมผ่านฟิล์มภายใต้สภาวะคงที่ที่อุณหภูมิ  $23^\circ\text{C}$  โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซพา ด้วยเครื่อง Oxygen permeability analyzer รุ่น  $\text{O}_2\text{-TRAN}$

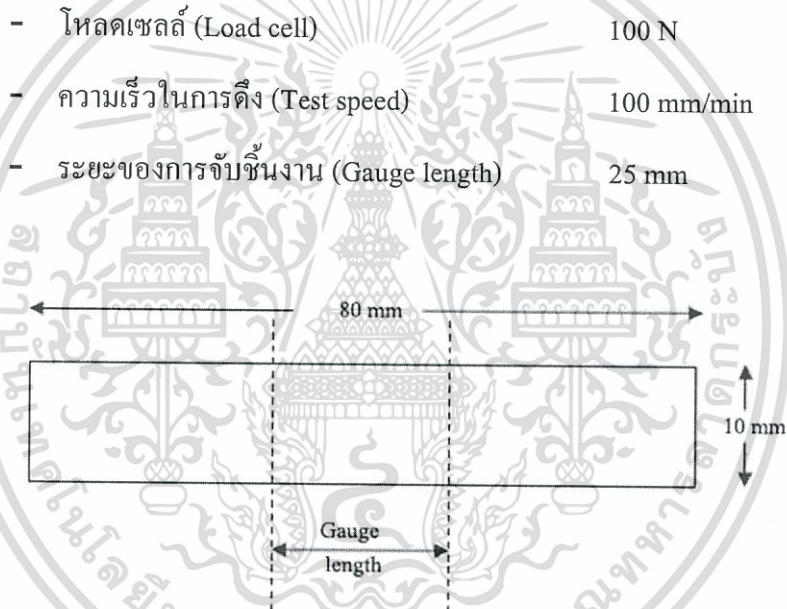
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.9.3 การทดสอบสมบัติการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ฟิล์มที่ใช้มีขนาด  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  ส่งตัวอย่างทดสอบที่ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ทำการหาปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ซึมผ่านฟิล์มภายใต้สภาวะคงที่ที่อุณหภูมิ  $23^\circ\text{C}$  โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นก๊าซพาด้วยเครื่อง Carbon dioxide permeability analyzer รุ่น  $\text{CO}_2\text{-TRAN}$

### 3.10 การทดสอบสมบัติการรับแรงดึง

ทำการทดสอบสมบัติการรับแรงดึงของฟิล์มตัวอย่างตามมาตรฐาน ASTM D 882 โดยใช้เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ ตัดฟิล์มตัวอย่างให้มีขนาด  $10 \times 80 \text{ mm}^2$  โดยใช้สภาวะในการทดสอบดังนี้



รูปที่ 3.5 ชิ้นงานตัวอย่างรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า

ค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด, ร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด, ความเค้น ณ จุดคราก และค่ามอดุลัสของยัง สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\text{ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile strength at break)} = \frac{F_{\text{at break}}}{A} \quad (3.3)$$

$$\text{ร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด (Elongation at break)} = \left[ \frac{l-l_0}{l_0} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{ความเค้น ณ จุดคราก (Stress at yield)} = \frac{F_{\text{at yield}}}{A} \quad (3.5)$$

$$\text{มอดูลัสของยัง (Young's Modulus)} = \text{ความเค้น (Stress)} / \text{ความเครียด (Strain)} \quad (3.6)$$

เมื่อ  $F$  = แรงดึงยึดชิ้นงาน ณ จุดนั้นๆ

$A$  = พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานตัวอย่าง ( $\text{mm}^2$ )

$l$  = ระยะห่างระหว่างหัวจับชิ้นงานหลังทำการดึงชิ้นงานตัวอย่าง ณ จุดขาด

$l_0$  = ระยะห่างระหว่างหัวจับชิ้นงานก่อนดึงชิ้นงาน (Gauge length)

หมายเหตุ: ค่ามอดูลัสของยังคำนวณจากค่าความชันเริ่มต้น (ที่ 0.5 และ 1% การดึงยึด)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเพื่อพัฒนาฟิล์มที่มีการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนได้ดี โดยทำการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (LLDPE) กับบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีน-เอทิลีน/บิวทิลีน-สไตรีน (SEBS) โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ส่วนคือ ผลของกระบวนการผสม, ผลขององค์ประกอบของฟิล์มและผลการซึมผ่านของก๊าซชนิดต่างๆ เพื่อใช้ในงานบรรจุภัณฑ์ ในการศึกษาผลของกระบวนการผสม เริ่มศึกษาผลของเครื่องมือผสมระหว่างเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่ (Twin-screw extruder) หรือเครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) และผลของการใช้สภาวะในการผสมต่างกัน ส่วนการศึกษาผลขององค์ประกอบต่างๆ ที่มีอยู่ในฟิล์ม LLDPE/SEBS ประกอบด้วยผลของอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสม ผลของเกรด SEBS ที่มีปริมาณสไตรีนต่างกัน และผลของการใช้พลาสติกไซเซอร์ทั้งชนิดและปริมาณต่างกัน และเลือกบางสูตรผสมในการศึกษาการซึมผ่านของก๊าซชนิดต่างๆ เพื่อใช้ในงานบรรจุภัณฑ์

#### 4.1 การศึกษาผลของกระบวนการและสภาวะในการผสม

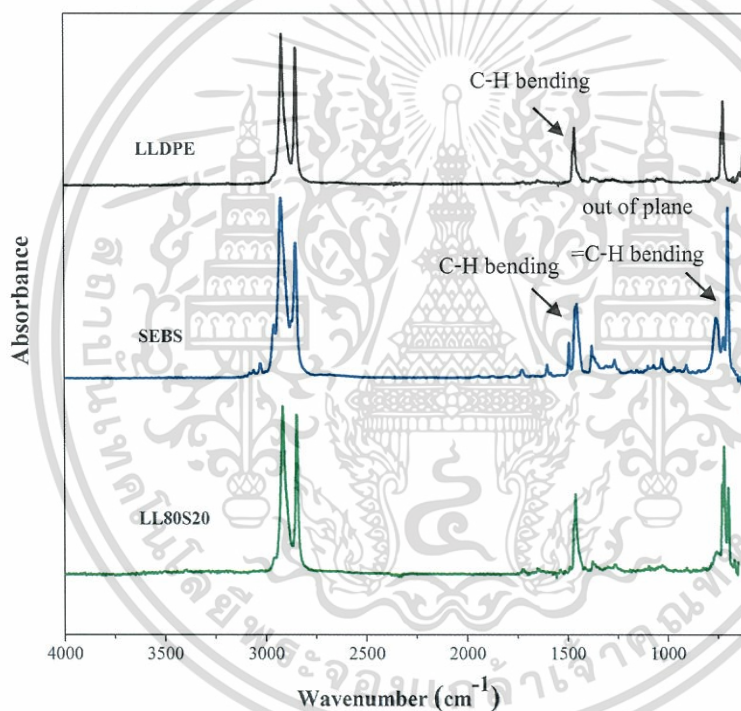
##### 4.1.1 การศึกษาผลของเครื่องมือผสม

การผสม LLDPE กับ SEBS เกรด Kraton G1652 ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการใช้เครื่องมือผสม 2 ชนิดคือ เครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่รุ่น T-20 ของบริษัท Collin จำกัด และเครื่องผสมแบบปิดรุ่น PL2000/PL2001 ของบริษัท C. Melchers (ประเทศไทย) จำกัด ซึ่งเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่เป็นเครื่องมือผสมแบบต่อเนื่อง (Continuous process) ทำให้ได้อัตราการผลิตสูง เครื่องรุ่นนี้มีอัตราส่วนของความยาวต่อความกว้าง (L/D) ของสกรูเท่ากับ 40 จัดเป็นค่าที่สูง ผสมด้วยความเร็วรอบสกรู (Screw speed) ที่ 60 rpm และอุณหภูมิที่ 190°C สำหรับเครื่องผสมแบบปิดเป็นการผสมแบบระบบปิด เครื่องรุ่นนี้มีห้องผสมขนาด 50 cm<sup>3</sup> ผสมโดยใช้ความเร็วโรเตอร์ (Rotor speed) ที่ 60 rpm และอุณหภูมิ 190°C การผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดสามารถกำหนดเวลาในการผสมได้ตามต้องการ แต่ปริมาณของการผสมในแต่ละครั้งมีปริมาณจำกัด

##### 4.1.1.1 การวิเคราะห์หาปริมาณ SEBS ในฟิล์ม LLDPE/SEBS

การตรวจสอบปริมาณ SEBS ที่มีอยู่ในฟิล์ม LLDPE/SEBS ทำเพื่อตรวจสอบปริมาณของพอลิเมอร์ผสมที่ผ่านกระบวนการผสมจากเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่และเครื่องผสมแบบปิด เนื่องจากลักษณะทางกายภาพของ LLDPE และ SEBS ต่างกันคือ LLDPE เป็นเม็ด ส่วน SEBS เป็นผง มีน้ำหนักเบา และฟุ้งกระจายได้ง่าย ในขั้นตอนการป้อนสารของเครื่องมือผสมทั้ง 2 ชนิด มีความแตกต่างกันคือ เครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่ที่เป็นระบบต่อเนื่อง ขณะทำการคำนวณปริมาณ SEBS ในฟิล์ม SEBS จะน้อยกว่าฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่ผลิตด้วยเครื่องผสมแบบปิด เพราะว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

LLDPE และ SEBS ลงไปในกรวยบรรจุ (Hopper) พบว่ามีผง SEBS บางส่วนติดรอบๆ กรวยบรรจุ ส่วนเครื่องผสมแบบปิดนั้นสารที่ต้องการผสมถูกเทลงไปในห้องผสม (Chamber) แล้วปิดก่อนทำการผสม ด้วยวิธีการที่ต่างกันจึงอาจส่งผลต่ออัตราส่วนพอลิเมอร์ผสมที่ได้ ดังนั้นจึงต้องทำการตรวจสอบปริมาณของ SEBS ในพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่และเครื่องผสมแบบปิด โดยอ้างอิงจากผลของ FT-IR (ดังรูปที่ 4.1) แสดงตัวอย่างฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วน 100/0 (LLDPE), 80/20 (LL80S20) และ 0/100 (SEBS) ถูกวิเคราะห์จาก ATR-FTIR ในช่วงเลขคลื่น 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  พบว่าฟิล์ม LLDPE แสดงสเปกตรัมในช่วง 1475-1450  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นสัญญาณหมู่ C-H bending ของ  $\text{CH}_2$  ที่เป็นองค์ประกอบของ LLDPE และเอทิลีน/บิวทิลีนใน SEBS และสัญญาณในช่วง 900-675  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นสัญญาณหมู่ out of plane =C-H bending ของสไตรีนใน SEBS [73] ส่วนฟิล์ม LL80S20 ที่เตรียมได้แสดงพีคของสัญญาณหมู่ทั้งสอง



รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของฟิล์ม LLDPE, SEBS และ LL80S20

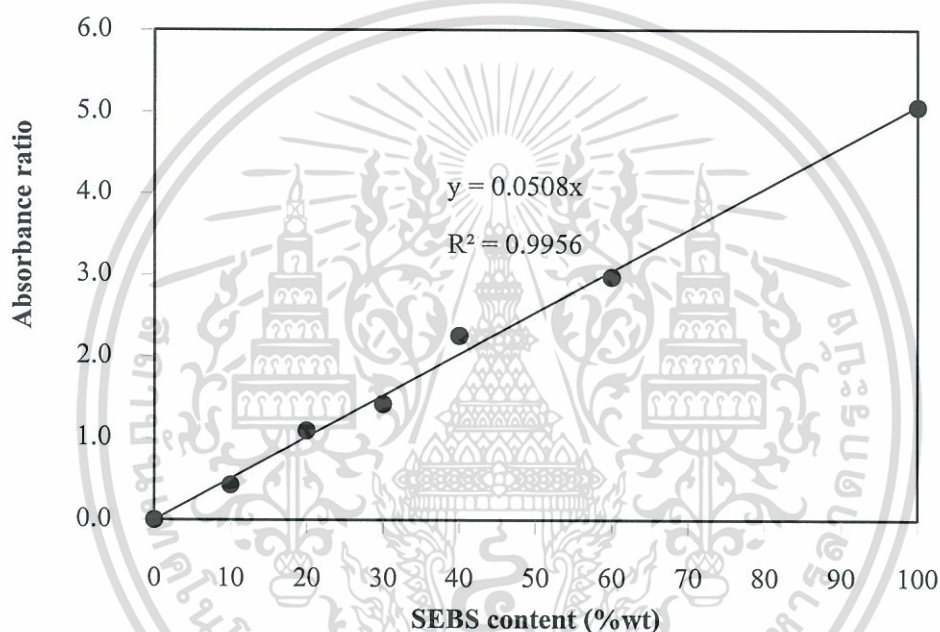
การหาปริมาณ SEBS ที่มีอยู่ในฟิล์ม LLDPE/SEBS จากกราฟมาตรฐาน (รูปที่ 4.2) ของพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ในอัตราส่วน 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 และ 0/100 โดยน้ำหนัก ซึ่งเตรียมโดยวิธีหล่อแบบสารละลาย (Solution casting) โดยสร้างกราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance ratio) กับปริมาณ SEBS

$$\text{โดย Absorbance ratio} = \frac{\text{Absorbance at } 698 \text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbance at } 1462 \text{ cm}^{-1}}$$

เมื่อ Absorbance at  $698 \text{ cm}^{-1}$  คือค่าการดูดกลืนแสงของ out of plane =C-H bending

และ Absorbance at  $1462 \text{ cm}^{-1}$  คือค่าการดูดกลืนแสงของ C-H bending

กราฟที่ได้เป็นกราฟเส้นตรงและมีค่าสัมประสิทธิ์การตัดกันใจ ( $R^2$ ) เท่ากับ 0.9956 ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ 1 แสดงถึงความแม่นยำของการนำสมการเส้นตรงไปใช้ตรวจสอบปริมาณ SEBS ที่มีอยู่จริงในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ต้องการวิเคราะห์ ดังแสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.2 กราฟมาตรฐานระหว่างอัตราส่วนค่าการดูดกลืนแสงกับปริมาณ SEBS ในฟิล์ม LLDPE/SEBS

ตารางที่ 4.1 ปริมาณ SEBS ที่มีอยู่จริงในฟิล์มตัวอย่าง

สูตร	ปริมาณ SEBS ที่กำหนด (%wt)	ปริมาณ SEBS ที่พบ (%wt)	
		ผสมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่	ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด
LLDPE	0	0	0
LL90S10	10	10	10
LL80S20	20	20	20
LL70S30	30	21	28

ตารางที่ 4.1 ปริมาณ SEBS ที่มีอยู่จริงในฟิล์มตัวอย่าง (ต่อ)

สูตร	ปริมาณ SEBS ที่กำหนด (%wt)	ปริมาณ SEBS ที่พบ (%wt)	
		ผสมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่	ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด
LL60S40	40	24	37
LL50S50	50	-	44

จากการตรวจสอบปริมาณ SEBS ที่มีอยู่จริงในฟิล์ม LLDPE/SEBS พบว่าปริมาณ SEBS ที่ได้จากการผสมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่ใกล้เคียงกับปริมาณที่ต้องการในช่วง 10-20%wt แต่ที่ปริมาณมากขึ้นพบว่าค่าที่พบจริงน้อยกว่าค่าที่ต้องการ เนื่องจากลักษณะทางกายภาพของ LLDPE กับ SEBS ต่างกัน เมื่อเท LLDPE และ SEBS ลงไปในเครื่องผสมพร้อมกันพบว่า LLDPE ที่เป็นเม็ดและมีน้ำหนักมากกว่าสามารถเคลื่อนลงไปตามแรงโน้มถ่วงได้ง่ายกว่า SEBS ที่เป็นผงมีการฟุ้งกระจายติดรอบกรวยบรรจุบางส่วน เม็ดพอลิเมอร์ที่ลงไปบรรจุจะไหลไปตามสกรูส่วนด้านหน้าตามความสามารถในการกลิ้งของเม็ดพอลิเมอร์ SEBS เป็นผงละเอียดมีบางส่วนเกาะติดข้างผนังกรวยบรรจุและเคลื่อนที่ยากกว่าเม็ด LLDPE ทำให้ปริมาณ SEBS ในพอลิเมอร์ผสมที่ผสมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่น้อยกว่าปริมาณที่กำหนด ส่วนการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดเป็นแบบกะ เมื่อเทสารลงไปในห้องผสม สารสามารถเคลื่อนที่ในพื้นที่จำกัดทำให้ควบคุมปริมาณสารที่ต้องการได้ค่อนข้างแน่นอน SEBS ที่ตรวจพบจึงมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณที่ต้องการจริง

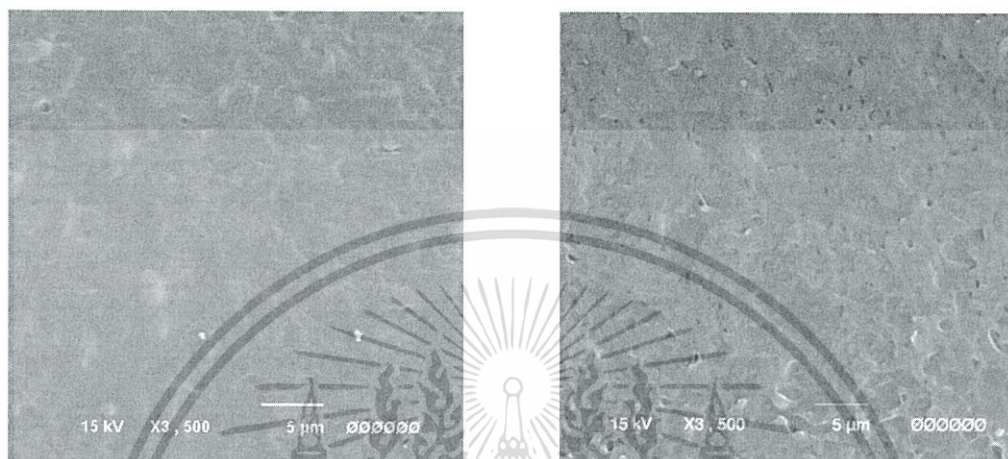
#### 4.1.1.2 ลักษณะวิทยาของ LLDPE/SEBS จากเครื่องมือผสม 2 ชนิด

การศึกษาลักษณะวิทยาของ LLDPE/SEBS เพื่อดูผลของการใช้เครื่องมือผสมที่มีต่อลักษณะวิทยาของพอลิเมอร์ผสม ทำการเลือกสูตรที่มีปริมาณ SEBS เท่ากันมาทำการศึกษาคือ LL90S10 และ LL80S20 เพื่อศึกษาการกระจายตัวของ SEBS ใน LLDPE/SEBS โดยนำฟิล์มตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วย SEM แสดงในรูปที่ 4.3

จากรูปที่ 4.3 แสดงลักษณะลักษณะวิทยาของฟิล์ม LL90S10 และ LL80S20 โดยรูป (a) และ (b) แสดงลักษณะลักษณะวิทยาภาคตัดขวางของฟิล์มก่อนทำการสกัดวัฏภาค SEBS ออก สามารถเห็นได้ชัดว่ารูปทั้งสองเหมือนกันคือ เป็นรูปสี่เหลี่ยม ไม่สามารถระบุวัฏภาคของ LLDPE และ SEBS ได้ เมื่อทำการสกัดวัฏภาค SEBS ออกด้วยตัวทำละลายไซลีน จากรูปพบว่า LLDPE เป็นวัฏภาคต่อเนื่องหรือเมทริกซ์ (Matrix) และช่องว่างสีดำคือ วัฏภาคกระจาย (Dispersed phase) ของ SEBS ซึ่งเป็นลักษณะวิทยาแบบทรงกลม (Spherical) เมื่อพิจารณาทั้งสูตร LL90S10

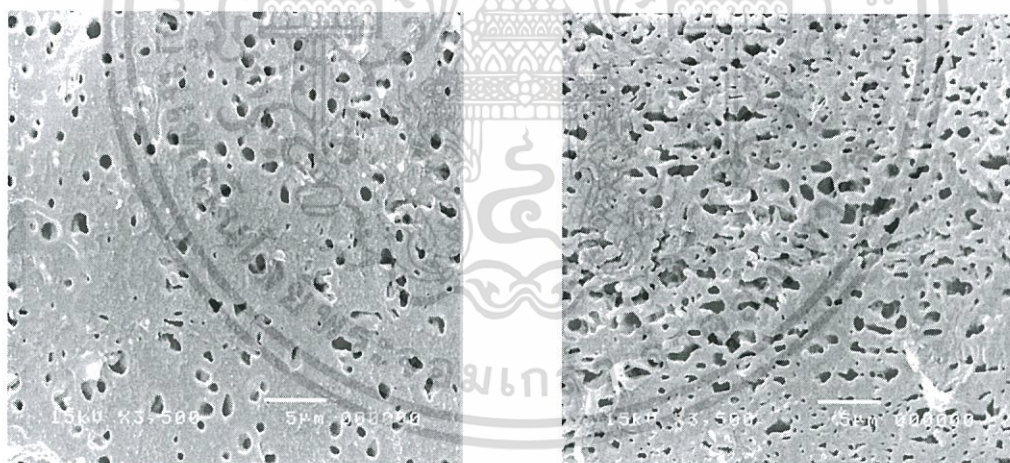
และ LL80S20 พบว่า SEBS มีการกระจายตัวที่อยู่ในวัฏภาค LLDPE และ มีขนาดของวัฏภาคคาร์บอนต่ำกว่าคาร์บอนอีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระจายที่ใกล้เคียงกันทั้งสองเครื่องมือผสม อาจเนื่องจากสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ที่เกิดจากกระบวนการผสมในเครื่องไม่เสถียร และเปลี่ยนแปลงไปเมื่อขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการกดอัด เนื่องจากมีการหลอมพอลิเมอร์ผสมอีกครั้งระหว่างการกดอัด SEBS อาจเคลื่อนที่และไหลมารวมกันทำให้มีขนาดและการกระจายตัวของ SEBS ใน LLDPE ที่คล้ายคลึงกันดังรูปที่ 4.3 (c)-(f)



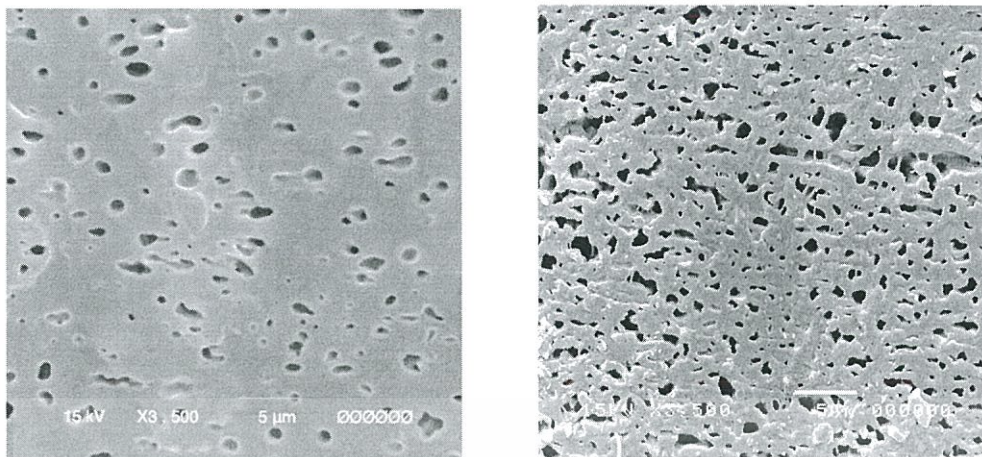
(a) Non-extracted LL90S10

(b) Non-extracted LL80S20



(c) Extracted LL90S10 (Twin-screw extruder) (d) Extracted LL80S20 (Twin-screw extruder)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



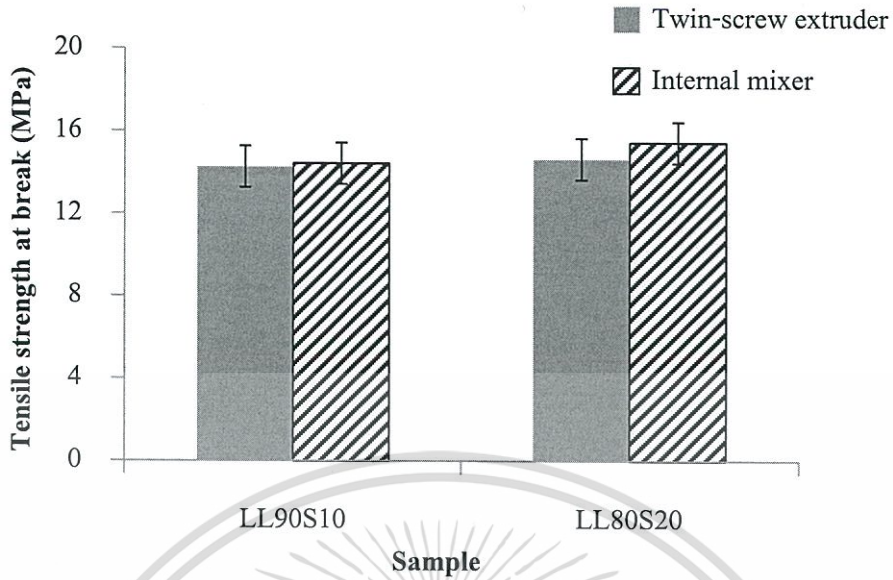
(e) Extracted LL90S10 (Internal mixer)

(d) Extracted LL80S20 (Internal mixer)

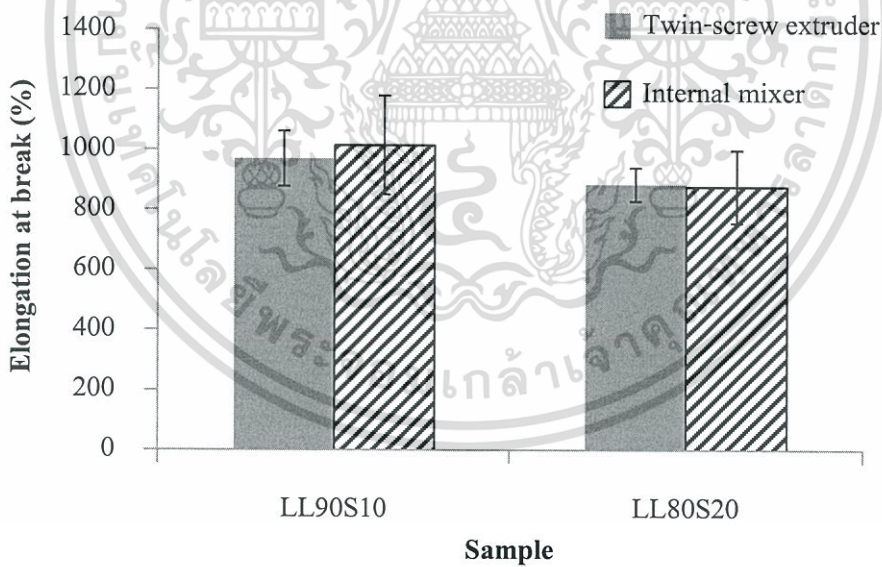
รูปที่ 4.3 ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วน LL90S10 และ LL80S20 ที่สกัด SEBS ออกด้วยไซลีน ที่กำลังขยาย 3500 เท่า

#### 4.1.1.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LLDPE/SEBS จากเครื่องมือผสม 2 ชนิด

จากรูปที่ 4.4-4.7 เป็นผลสมบัติเชิงกลของฟิล์มสูตร LL90S10 และ LL80S20 ที่เตรียมจากเครื่องมือผสมแตกต่างกัน พบว่าฟิล์มแต่ละสูตรมีค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile strength at break), ร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด (Elongation at break), ความเค้น ณ จุดคราก (Stress at yield) และมอดูลัสของยัง (Young's modulus) ใกล้เคียงกัน เนื่องจากฟิล์มแต่ละสูตรที่เตรียมจากเครื่องมือผสมต่างกันมีปริมาณ SEBS เท่ากันและผ่านการเตรียมเป็นฟิล์มตัวอย่างด้วยกระบวนการกดอัดที่สภาวะเดียวกัน ทำให้มีการกระจายตัวและขนาดของ SEBS คล้ายคลึงกัน นอกจากนี้เมื่อมีปริมาณ SEBS มากขึ้น ทำฟิล์มนี้มึนคล้ายมากขึ้น เมื่อได้รับแรงจากการดึงยืด ฟิล์มจึงเสียรูปได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ความเค้น ณ จุดครากและมอดูลัสของยังลดลง ขณะเดียวกัน SEBS ที่มากขึ้น ทำให้มีปริมาณของสไตรีนที่ทำหน้าที่เหมือนจุดเชื่อมโยงทางกายภาพ (Physical crosslink) ยึดให้สายโซ่โมเลกุลของเอทิลีน/บิวทิลีนติดกันคล้ายโครงสร้างร่างแหสามมิติมากขึ้น ฟิล์มมีความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดสูง แต่มีร้อยละการยืด ณ จุดขาดลดลง

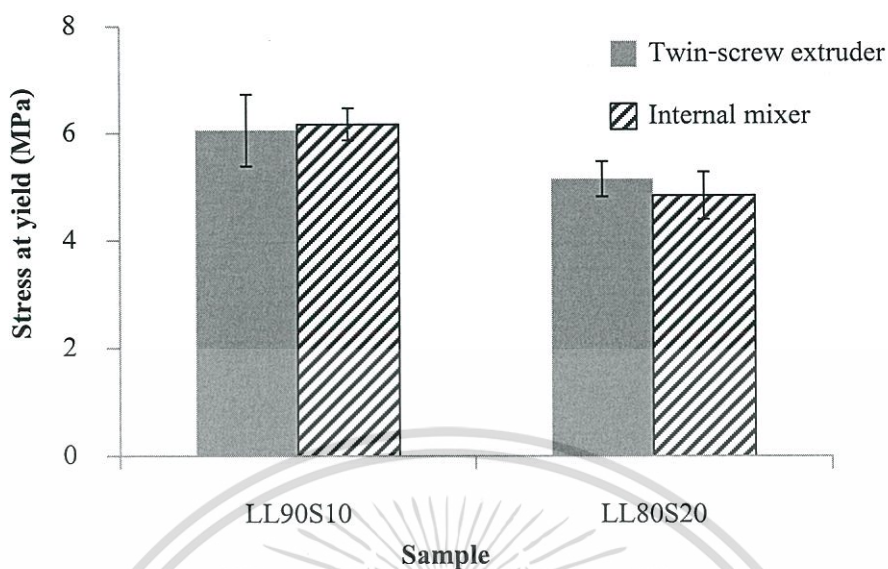


รูปที่ 4.4 ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์มสูตร LL90S10 และ LL80S20

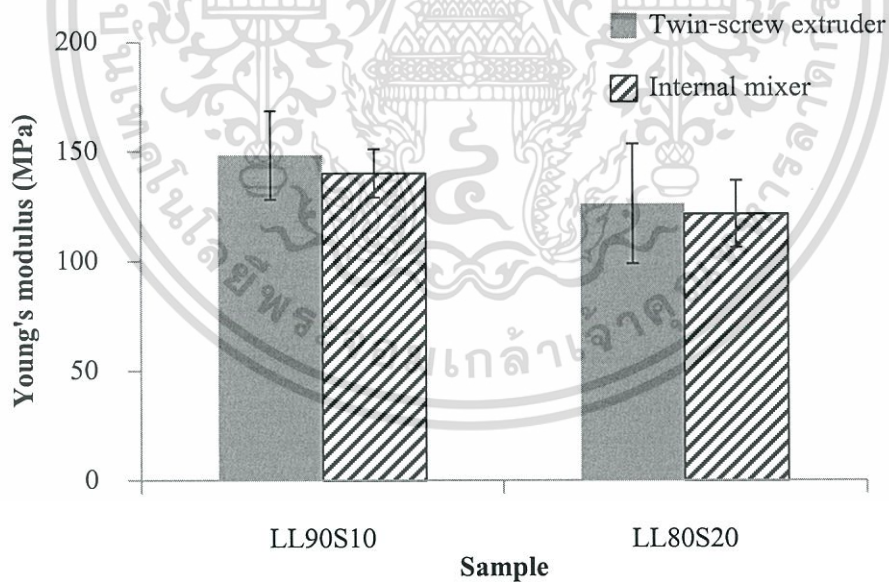


รูปที่ 4.5 ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์มสูตร LL90S10 และ LL80S20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 ความเค้น ณ จุดครากของฟิล์มสูตร LL90S10 และ LL80S20

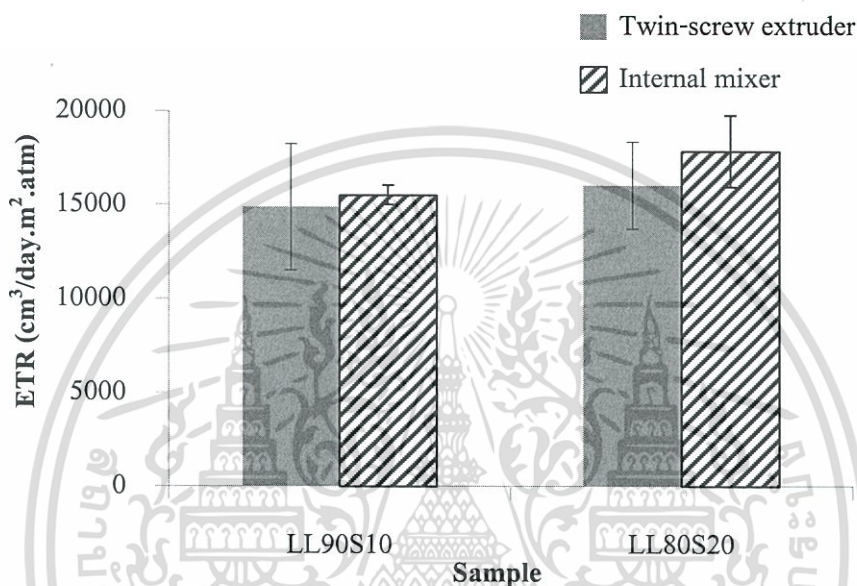


รูปที่ 4.7 มอดุลัสของยังของฟิล์มสูตร LL90S10 และ LL80S20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.1.4 การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มตัวอย่างจากเครื่องมือผสม 2 ชนิด

จากรูปที่ 4.8 พบว่าอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL90S10 และ LL80S20 ที่เตรียมจากเครื่องมือผสมต่างกันแต่ละสูตรให้ค่าที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากมีปริมาณ SEBS เท่ากัน SEBS มีการกระจายตัวและมีขนาดที่ใกล้เคียงกัน ก๊าซเอทิลีนจึงสามารถซึมผ่านวัฏภาคอสัณฐานของ SEBS ได้ดีเหมือนกัน



รูปที่ 4.8 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL90S10 และ LL80S20

จากผลของสัณฐานวิทยาของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ในอัตราส่วน 90/10 และ 80/20 พบว่าการผสมด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่และเครื่องผสมแบบปิด แล้วขึ้นรูปฟิล์มด้วยสภาวะเดียวกัน ทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีลักษณะการกระจายตัวและขนาดของวัฏภาคกระจาย SEBS คล้ายคลึงกัน ส่งผลให้สมบัติเชิงกลและอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนมีค่าการทดสอบที่ได้ใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามจากการวิเคราะห์หาปริมาณของ SEBS ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าเมื่อผสม SEBS ในปริมาณมากกว่า 20%wt ด้วยเครื่องอัดรีดชนิดเกลียวหนอนคู่ได้ปริมาณ SEBS น้อยกว่าที่ต้องการมาก ส่วนเครื่องผสมแบบปิดได้ปริมาณของ SEBS ที่ใกล้เคียงกับที่ต้องการทุกสูตรผสม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกเตรียมพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ด้วยเครื่องผสมแบบปิดในการศึกษาปัจจัยอื่นๆ ต่อไป

#### 4.1.2 การศึกษาผลของการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม

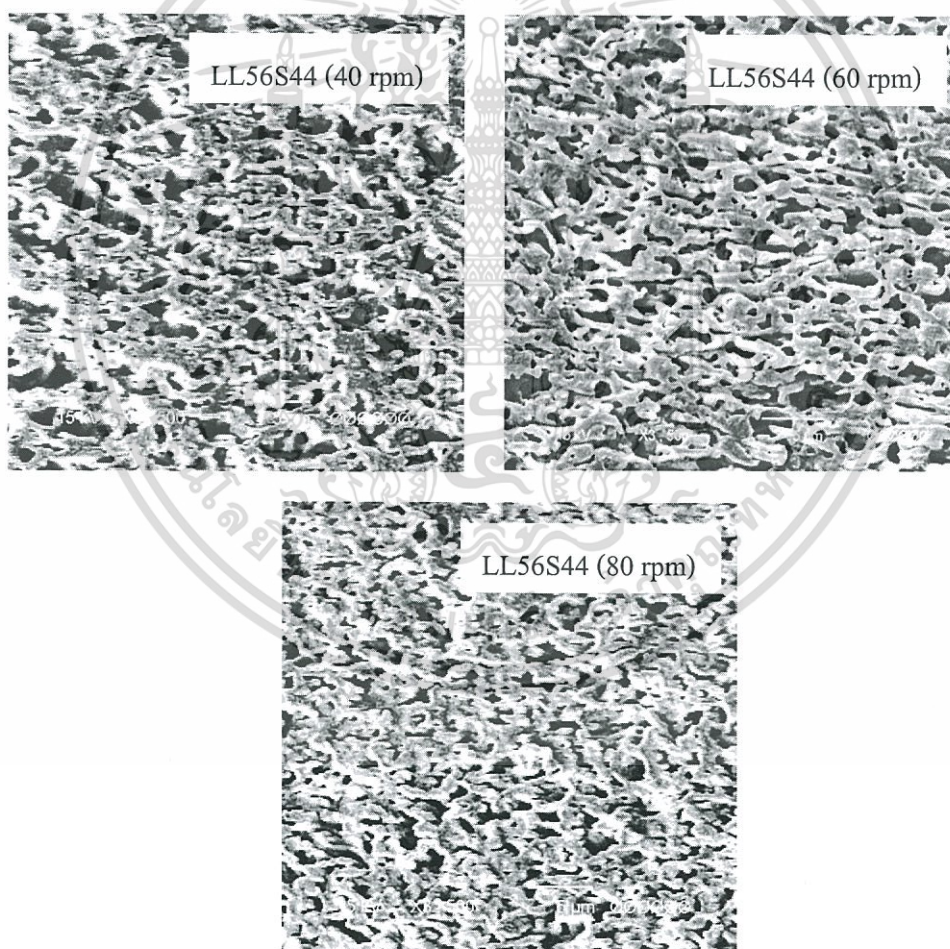
นอกจากการเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด สามารถให้ปริมาณ SEBS ใกล้เคียงตามที่ต้องการแล้ว การปรับเปลี่ยนความเร็วในการผสมอาจมีผลต่อขนาดของวัฏภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการวิจัยเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นประโยชน์ใดๆ ในการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสาร กรุณาแจ้งเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระจาย SEBS ที่ได้ เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมได้รับแรงเฉือนในการผสมแตกต่างกัน ดังนั้นจึงเลือกเตรียมพอลิเมอร์ผสมสูตร LL56S44 ที่มีปริมาณ SEBS และมีความหนืดสูงด้วยความเร็วโรเตอร์ที่แตกต่างกันคือ 40, 60 และ 80 rpm เพื่อศึกษาผลของความเร็วโรเตอร์ที่มีต่อสัณฐานวิทยาและสมบัติอื่นๆ ของฟิล์ม

#### 4.1.2.1 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม LL56S44

จากรูปที่ 4.9 แสดงสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ พบว่าเมื่อปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสมเป็น 40, 60 และ 80 rpm ขนาดวิกฤตกระจาย SEBS มีแนวโน้มเล็กลงเมื่อผสมที่ความเร็วสูง เพราะที่ความเร็วโรเตอร์สูง ทำให้พอลิเมอร์ได้รับแรงเฉือนสูงและมากจนทำให้เกิดการแตกออก (Break up) ของ SEBS ให้มีขนาดเล็กในเวลาผสมที่เท่ากัน (10 นาที)



รูปที่ 4.9 ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสมที่มีการสกัด SEBS ออกด้วย THF ที่กำลังขยาย 3500 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การกระจายตัวของ SEBS ในฟิล์มที่ปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ทั้ง 3 รอบ พบว่า SEBS มีการกระจายตัวทั่วทั้งภูมิภาค LLDPE รูปร่างของภูมิภาคกระจายมีทั้งคล้ายจะเป็นวงรีและทรงกลมหลายขนาดผสมกัน อย่างไรก็ตามภูมิภาคกระจาย SEBS (MFI (5 kg, 230°C) 5 g/10 min) มีความหนืดสูงกว่าภูมิภาคหลัก LLDPE (MFI (2.16 kg, 190°C) 2 g/10 min) การเลือกสูตร LL56S44 ซึ่งมีปริมาณ LLDPE กับ SEBS ใกล้เคียงกัน ความหนืดของฟิล์มสูตรนี้จึงสูง เห็นได้จากการเปลี่ยนรูปร่างของสัณฐานวิทยาจึงทำได้ยากแม้จะปรับเปลี่ยนความเร็วในการผสม ลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์มที่ผสมด้วยความเร็วโรเตอร์ 3 รอบนี้จึงคล้ายคลึงกัน แตกต่างกันที่ขนาดของภูมิภาคกระจายเท่านั้น คือสูตร LL56S44 (40 rpm) มีภูมิภาค SEBS ใหญ่ที่สุด ส่วนที่ความเร็ว 60 และ 80 rpm ให้ขนาดของภูมิภาคกระจายที่ใกล้เคียงกัน

#### 4.1.2.2 พฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์ม LL56S44

การทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์ม LL56S44 ที่ปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสมด้วย DSC แสดงผลการทดสอบดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2  $T_m$ ,  $T_c$  และความเป็นผลึกของ LLDPE ในฟิล์ม LL56S44

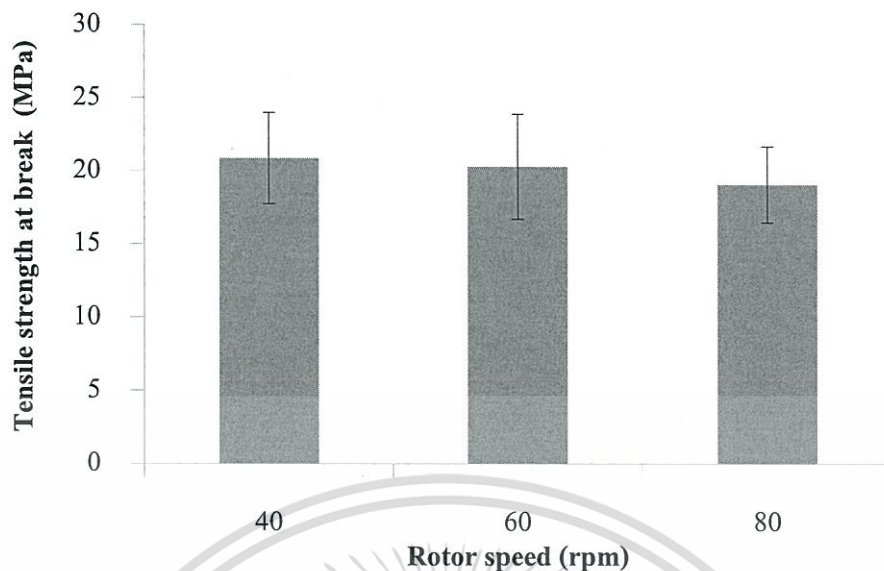
ความเร็วโรเตอร์ (rpm)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	ความเป็นผลึก (%)
40	117	98	20.2
60	119	100	22.0
80	118	98	19.5

จากผลการทดลอง พบว่าทั้งอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกและอุณหภูมิการเกิดผลึกของ LLDPE ในฟิล์มตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกันแม้มีการปรับเปลี่ยนความเร็วในการผสม เนื่องจากผลของสัณฐานวิทยา เห็นได้ชัดว่าพอลิเมอร์ผสมในระบบ LLDPE/SEBS เป็นระบบผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Immiscible blend) SEBS จึงไม่เข้าไปรบกวนการเกิดผลึกของ LLDPE ปริมาณผลึก LLDPE ที่ถูกวิเคราะห์จึงมีค่าใกล้เคียงกัน

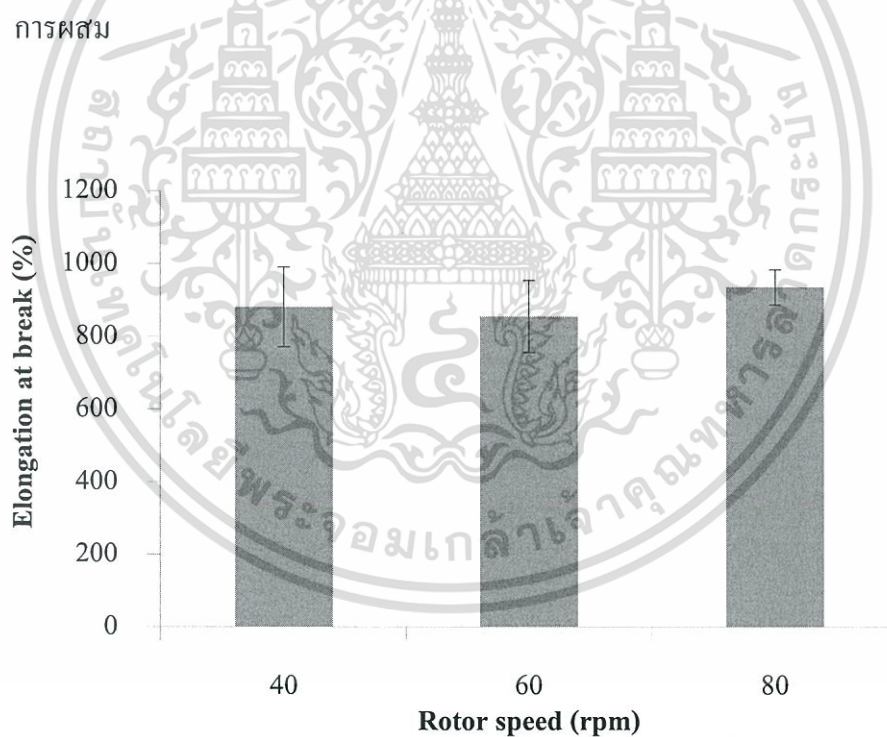
#### 4.1.2.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL56S44

จากรูปที่ 4.10-4.13 แสดงสมบัติเชิงกลของฟิล์มสูตร LL56S44 ที่ปรับเปลี่ยนความเร็วในการผสม พบว่าสมบัติเชิงกลทุกประเภทของฟิล์มที่ผสมด้วยความเร็วโรเตอร์ทั้ง 3 รอบมีค่าใกล้เคียงกัน เพราะฟิล์มตัวอย่างประกอบด้วย SEBS ปริมาณเท่ากันและผ่านการขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการกดอัดในสถานะเดียวกัน ทำให้ฟิล์ม LL56S44 มีลักษณะของสัณฐานวิทยาและความสามารถในการรับแรงกระทำคล้ายคลึงกัน การปรับเปลี่ยนความเร็วในการผสมจึงไม่มีผลต่อสมบัติในการรับแรงดึงของฟิล์มอย่างมีนัยสำคัญ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในวงการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

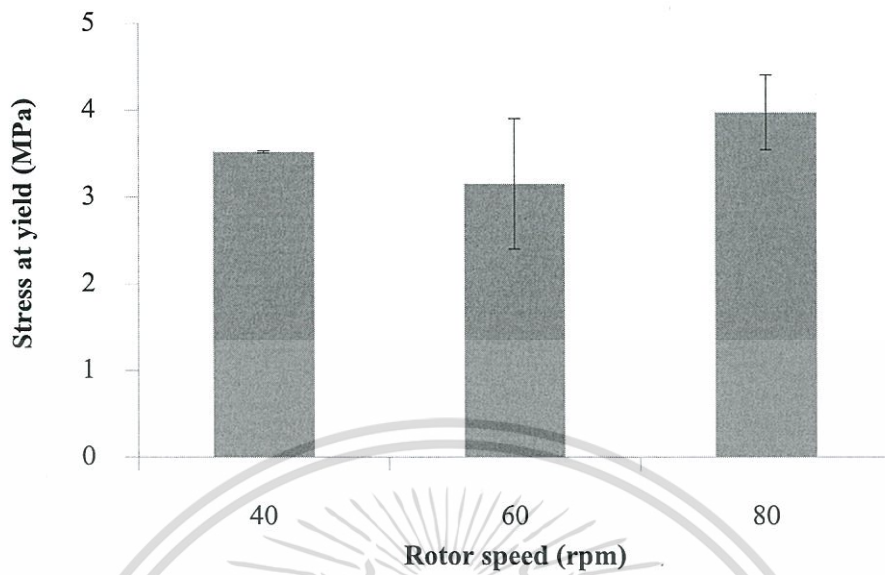


รูปที่ 4.10 ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม

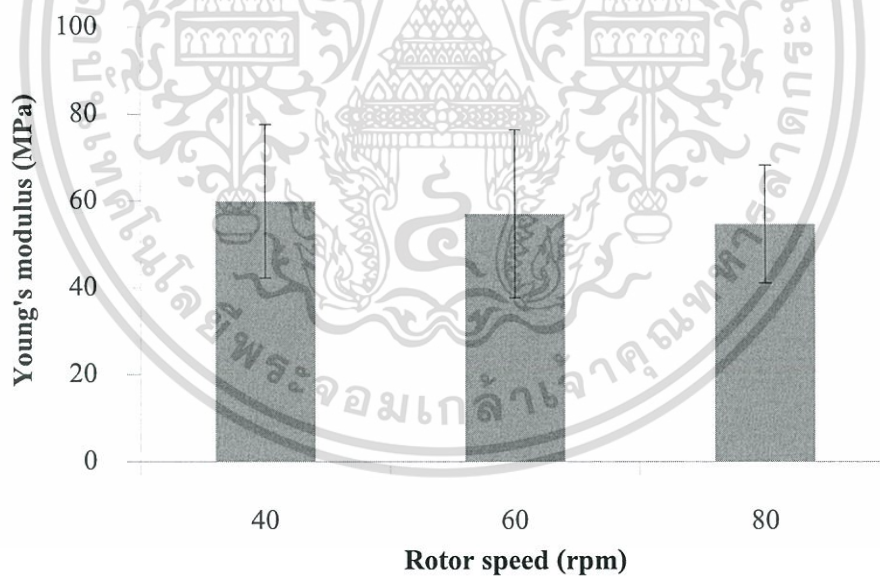


รูปที่ 4.11 ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ความเค้น ณ จุดครากของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม

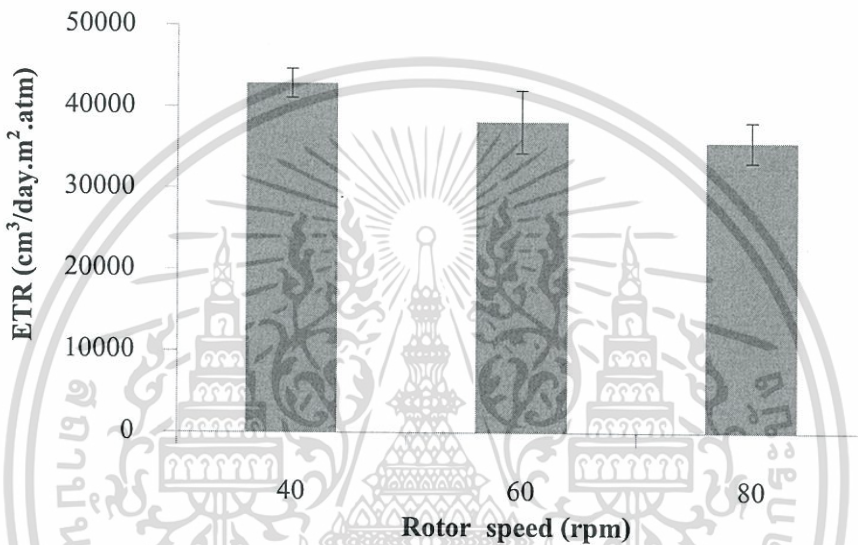


รูปที่ 4.13 โมดูลัสของยังของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

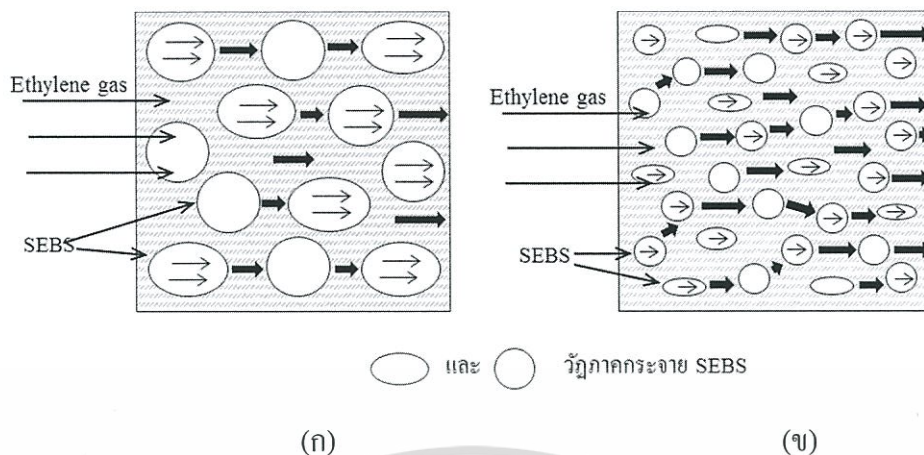
#### 4.1.2.4 การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL56S44

จากรูปที่ 4.14 แสดงอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม พบว่าฟิล์มที่เตรียมโดยการผสมที่ความเร็วโรเตอร์ 40 rpm มีอัตราการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูง เพราะวัฏภาคกระจายที่ได้มีขนาดใหญ่ เมื่อเพิ่มความเร็วโรเตอร์ในการผสมสูงขึ้น พบว่าอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มตัวอย่างมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากขนาดของวัฏภาค SEBS เล็กลง (จากผล SEM ในรูปที่ 4.9)



รูปที่ 4.14 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม

จากรูปที่ 4.15 แสดงแบบจำลองการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม โดยวัฏภาคกระจาย SEBS มีทั้งทรงกลมและทรงรีกระจายตัวอยู่ในวัฏภาคต่อเนื่อง LLDPE รูปที่ 4.15 (ก) แสดงการมี SEBS ขนาดใหญ่ และรูปที่ 4.15 (ข) แสดงการมี SEBS ขนาดเล็ก ลูกศรบาง (→) แสดงการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนในวัฏภาค SEBS และลูกศรทึบ (→) แสดงการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนในวัฏภาค LLDPE โดยพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ที่มี SEBS เป็นวัฏภาคกระจายขนาดใหญ่ ก๊าซเอทิลีนสามารถซึมผ่านวัฏภาคออสถฐานนี้ได้ดีและเร็วกว่าวัฏภาคกระจายของ SEBS ที่มีขนาดเล็ก ทำให้ฟิล์มมีอัตราการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูง



รูปที่ 4.15 แบบจำลองการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนในฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่มีปริมาณ SEBS เท่ากัน;  
(ก) ภูมิภาค SEBS ขนาดใหญ่ และ (ข) ภูมิภาค SEBS ขนาดเล็ก

จากผลการทดสอบ พบว่าการเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยความเร็วโรเตอร์ต่างกัน ไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL56S44 เพราะประกอบด้วยปริมาณของ SEBS ที่เท่ากัน จึงสามารถรับแรงได้ใกล้เคียงกัน แต่ความเร็วโรเตอร์ส่งผลโดยตรงต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนที่วิเคราะห์ คือการใช้ความเร็วโรเตอร์ต่ำ (40 rpm) ทำให้ได้ภูมิภาค SEBS ขนาดใหญ่และมีความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงกว่าการใช้ความเร็วโรเตอร์สูง

## 4.2 ผลขององค์ประกอบของฟิล์ม LLDPE/SEBS

การศึกษาผลขององค์ประกอบที่มีอยู่ในพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS อาจส่งผลโดยตรงต่อสมบัติต่างๆ ของฟิล์มตัวอย่างได้ เพราะ LLDPE และ SEBS มีสมบัติที่แตกต่างกัน เมื่อนำมาเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนต่างกัน จึงน่าจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติต่างๆ ของฟิล์ม เช่น สมบัติการรับแรงดึง ความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน เป็นต้น จากผลดังกล่าวจึงเลือกศึกษาผลของอัตราส่วนผสม LLDPE/SEBS ต่อไป

### 4.2.1 การศึกษาผลของอัตราส่วนผสม LLDPE/SEBS

การศึกษาผลของอัตราส่วน LLDPE/SEBS โดยใช้ SEBS เกรด Kraton G1652 ที่ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดแล้วขึ้นรูปด้วยกระบวนการกดอัด นำฟิล์มมาทดสอบสมบัติต่างๆ โดยการเขียนสูตรฟิล์มจะระบุปริมาณพอลิเมอร์ที่มีอยู่จริงในฟิล์ม ดังแสดงตามตารางที่ 4.1 เช่น ในสูตรที่มี SEBS อยู่ 28% เขียนเป็นสูตร LL72S28

#### 4.2.1.1 พฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วนต่างๆ

การทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์ม LLDPE/SEBS ด้วย DSC แสดงผล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และสงวนสิทธิ์ในเนื้อหา การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

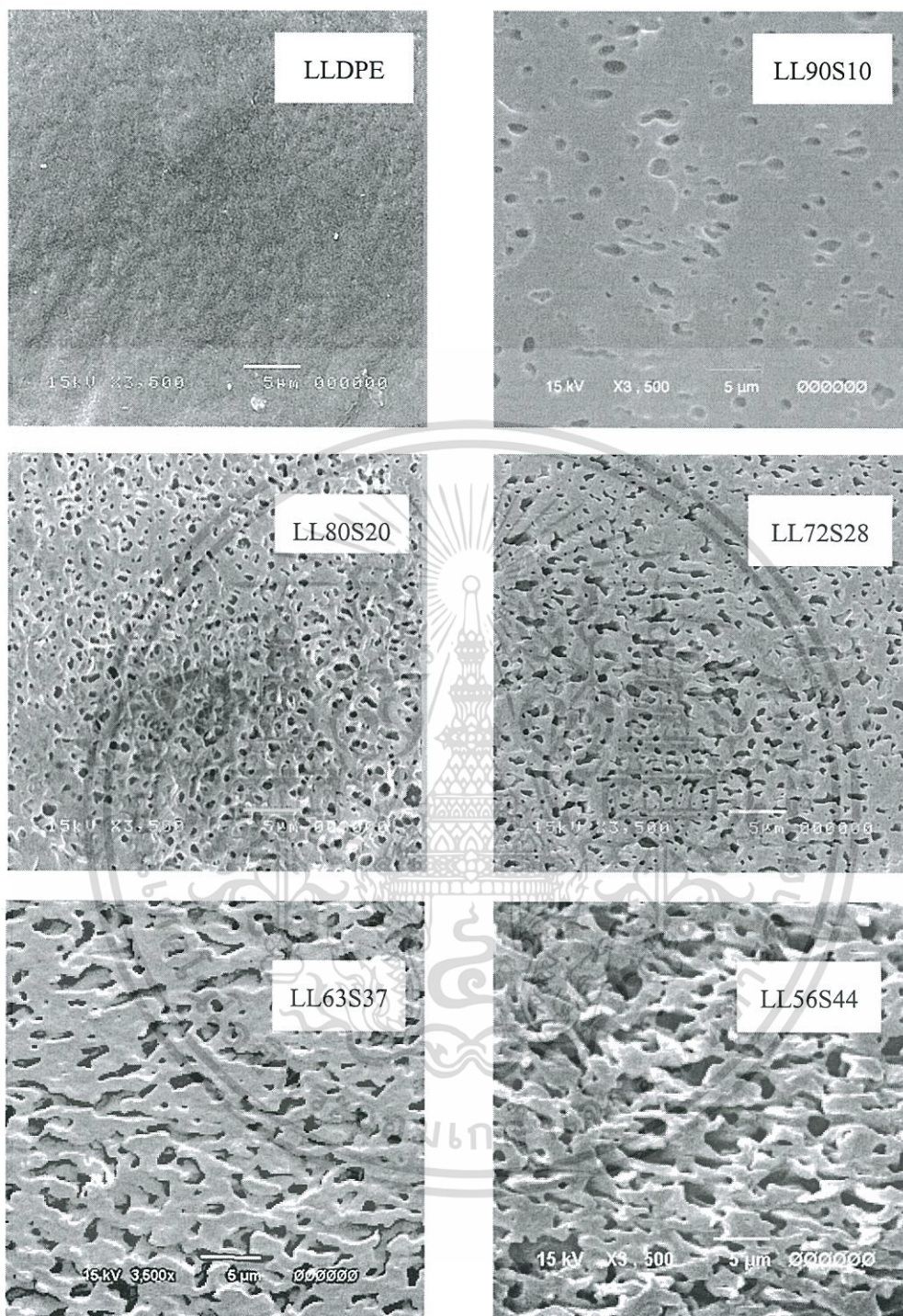
( $T_c$ ) ของ LLDPE มีค่าใกล้เคียงกันในทุกสูตรฟิล์ม อาจเนื่องมาจาก LLDPE และ SEBS มีแรงยึดติดที่พื้นผิวระหว่างวัฏภาคที่ไม่ดี จึงมีความเข้ากันได้ต่ำ ทำให้การเติม SEBS ไม่มีผลต่อขนาดของผลึก LLDPE ยังสามารถเกิดผลึกที่มีขนาดใกล้เคียงกับสูตรที่ไม่ได้เติม SEBS แต่เมื่อเติม SEBS ในปริมาณตั้งแต่ 20%wt ความเป็นผลึกของ LLDPE ลดลง เนื่องจาก SEBS เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วและมีส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีนที่มีโครงสร้างคล้ายกับ LLDPE จึงมีความเข้ากันได้บางส่วนเมื่อมีปริมาณ SEBS มากขึ้น จึงมี SEBS กระจายตัวอยู่ในวัฏภาค LLDPE ทำให้ความต่อเนื่องของเมทริกซ์ LLDPE ลดลง และทำให้ระบบมีความหนืดสูง สายโซ่โมเลกุลของ LLDPE จึงเคลื่อนที่มาจัดเรียงตัวให้เป็นระเบียบเพื่อสร้างผลึกยากขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อเติม SEBS 20-44%wt พบว่าไม่ส่งผลต่อความเป็นผลึก (ซึ่งมีค่าในช่วง 22-24%)

ตารางที่ 4.3  $T_m$ ,  $T_c$  และความเป็นผลึกของ LLDPE ในฟิล์ม LLDPE/SEBS

สูตร	$T_m$ (°C)	$T_c$ on set (°C)	ความเป็นผลึก (%)
LLDPE	117	105	29.3
LL90S10	119	104	26.6
LL80S20	118	102	22.2
LL72S28	118	103	23.4
LL63S37	116	102	24.2
LL56S44	119	100	22.0

#### 4.2.1.2 ลักษณะวิทยาของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วนต่างๆ

จากรูปที่ 4.16 แสดงลักษณะวิทยาภาคตัดขวางของ LLDPE/SEBS ในอัตราส่วนต่างๆ หลังสกัดด้วยตัวทำละลายไซลีน โดย LLDPE ทำหน้าที่เป็นวัฏภาคต่อเนื่อง และมี SEBS ทำหน้าที่เป็นวัฏภาคกระจาย พบว่าฟิล์ม LLDPE เป็นรูปสี่เหลี่ยมและมีผิวเรียบ แสดงว่าไม่มีการละลายออกของ LLDPE ในตัวทำละลายไซลีน เมื่อปริมาณของ SEBS เพิ่มมากขึ้น ทำให้มีวัฏภาคของ SEBS กระจายตัวในวัฏภาค LLDPE มากขึ้นและมีโอกาสที่ SEBS จะรวมตัวกัน (Coalescence) ขณะผสมสูงกว่าการมีปริมาณ SEBS น้อย จึงทำให้ขนาดวัฏภาค SEBS มีแนวโน้มใหญ่ขึ้น โดยลักษณะของวัฏภาค SEBS เปลี่ยนจากทรงกลมขนาดเล็กเป็นใหญ่และมีความต่อเนื่องกันมากขึ้น สังเกตได้ชัดเจนในฟิล์มสูตร LL63S37 และ LL56S44

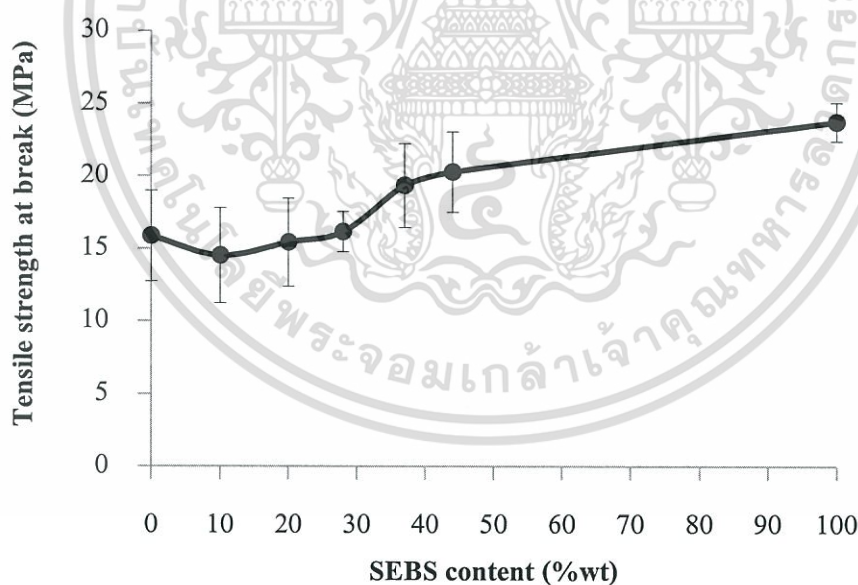


รูปที่ 4.16 ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LLDPE/SEBS ในอัตราส่วนต่างๆ ที่มีการสกัด SEBS ออกด้วยไซลีน ที่กำลังขยาย 3500 เท่า

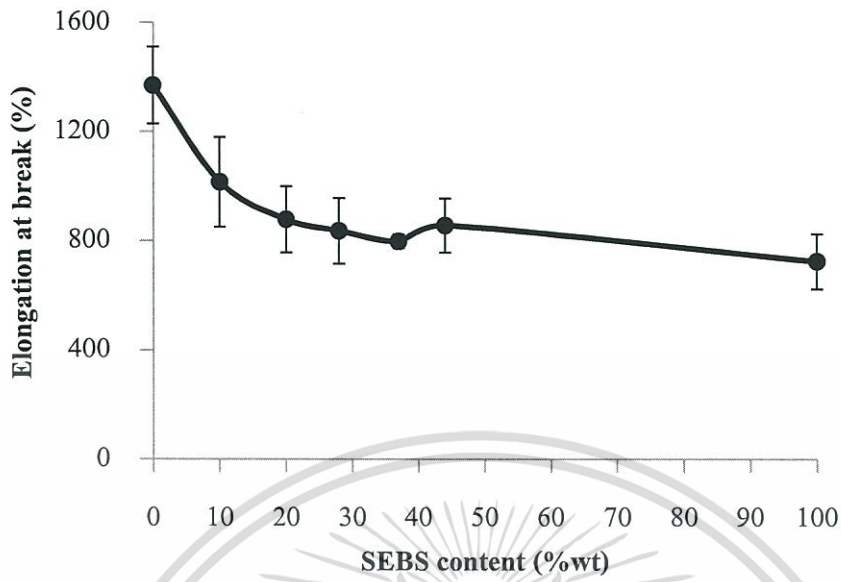
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.1.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วนต่างๆ

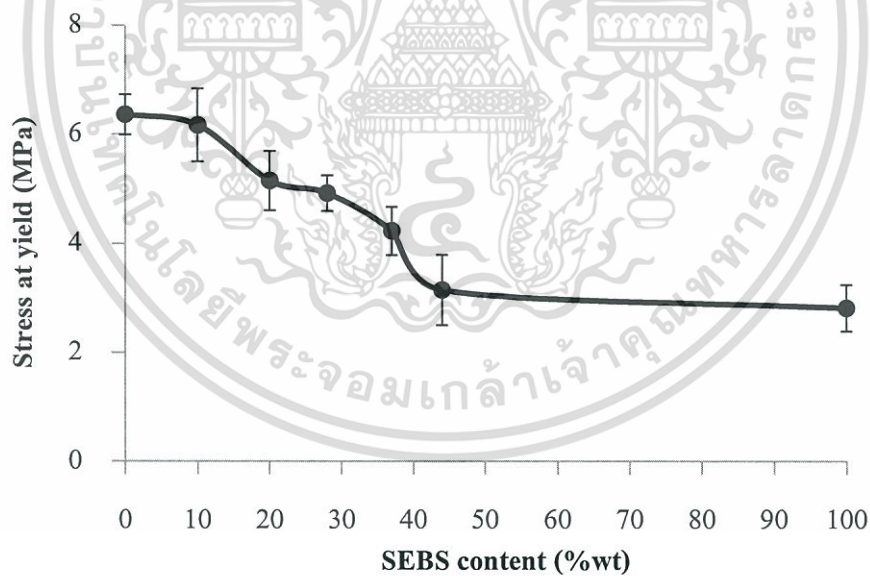
จากรูปที่ 4.17-4.20 แสดงสมบัติเชิงกลของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่มีปริมาณ SEBS ต่างๆ พบว่าฟิล์ม SEBS (100%wt SEBS content) มีค่าความเค้น ณ จุดคราก และค่ามอดุลัสของยังต่ำกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์ม LLDPE (0%wt SEBS content) เนื่องจาก SEBS เกรด Kraton G1652 ที่ใช้เป็นพอลิเมอร์ออสถฐาน ประกอบด้วยส่วนของพอลิสไตรีน 30%wt ที่มีความแข็ง และเอทิลีน/บิวทิลีน 70%wt ที่มีความนิ่มคล้ายยาง ซึ่งส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีนที่มีความอ่อนนุ่ม ทำให้เกิดการเสียรูปได้ง่ายเมื่อได้รับแรงกระทำ ขณะที่ LLDPE เป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึก มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลที่เป็นระเบียบจึงสามารถรับแรงได้มากกว่าก่อนเกิดการเสียรูป สำหรับค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม SEBS สูงกว่าฟิล์ม LLDPE เนื่องจากพอลิสไตรีนในโครงสร้าง SEBS ทำหน้าที่เหมือนจุดเชื่อมโยงทางกายภาพ ยึดให้สายโซ่โมเลกุลของเอทิลีน/บิวทิลีนติดกันคล้ายโครงสร้างร่างแหสามมิติ ทำให้สายโซ่เคลื่อนที่หลุดออกจากกันยากขึ้น เป็นผลให้ฟิล์มมีความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดสูงขึ้น แต่มีรอยละการยืด ณ จุดขาดต่ำ อย่างไรก็ตาม SEBS มีความนิ่มคล้ายยางและเหนียวติดสูง (Sticky) ขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ยาก จึงต้องนำมาเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมกับ LLDPE เพื่อช่วยในการขึ้นรูป



รูปที่ 4.17 ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่มีปริมาณ SEBS ต่างๆ

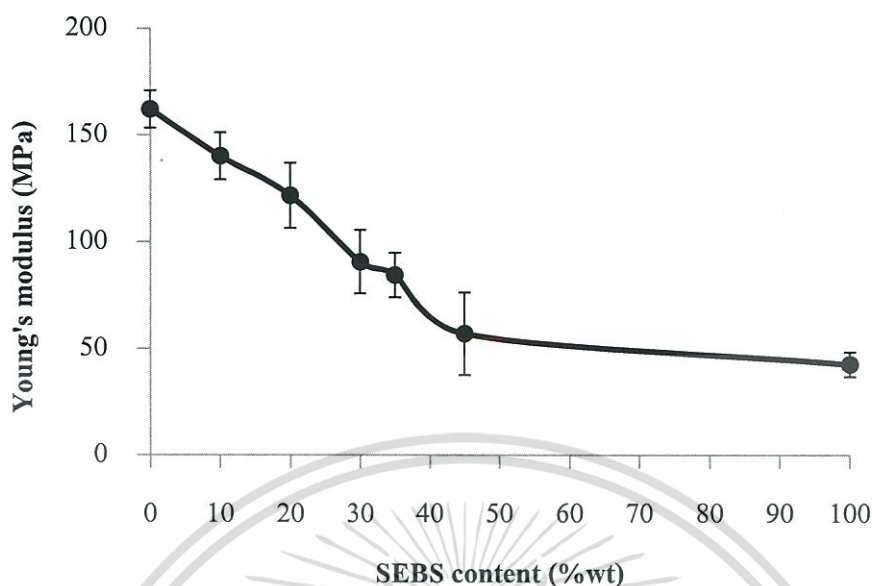


รูปที่ 4.18 ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่ปริมาณ SEBS ต่างๆ



รูปที่ 4.19 ความเค้น ณ จุดครากของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่ปริมาณ SEBS ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 มอดูลัสของยังของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่ปริมาณ SEBS ต่างๆ

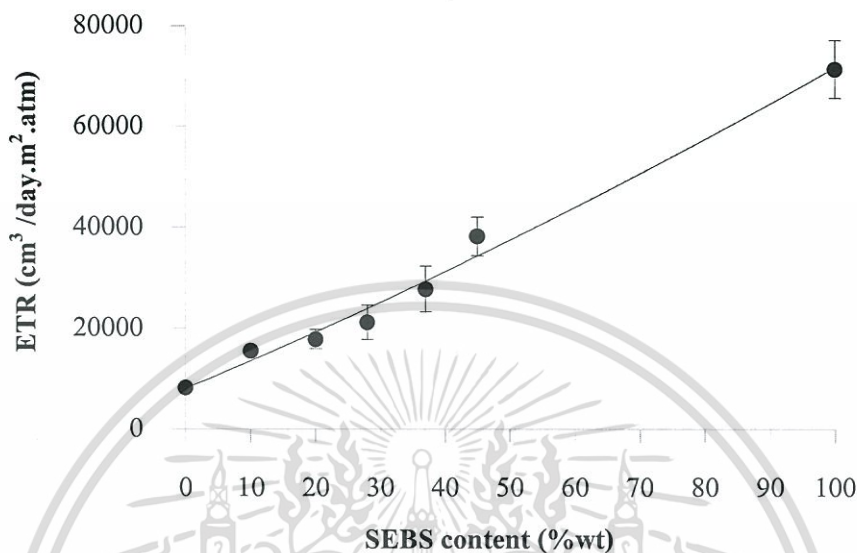
จากผลการทดลอง พบว่าการเพิ่มปริมาณ SEBS ลงไปใน LLDPE/SEBS ทำให้ฟิล์มมีความนิ่มคล้ายยางมากขึ้น เมื่อดึงฟิล์มตัวอย่าง ฟิล์มมีการเสียรูปร่างแบบอลาสติก เมื่อให้แรงดึงต่อไปอย่างสม่ำเสมอ ฟิล์มเกิดการคราก (Yielding) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนรูปแบบพลาสติก (Plastic deformation) ส่งผลให้ค่าความเค้น ณ จุดครากและค่ามอดูลัสของยังมีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ปริมาณ SEBS ที่มากขึ้น ทำให้ฟิล์มมีความเหนียว (Toughness) และมีความแข็งแรงดึงมากขึ้น ขณะดึงฟิล์มตัวอย่าง ภูมิภาค SEBS ที่มีสถานะฐานวิทยาแบบทรงกลมจะถูกยืดออกจนกลายเป็นทรงรี ทำให้สามารถรับและกระจายพลังงานที่ได้รับดีกว่าการมีปริมาณ SEBS น้อย เป็นผลให้ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามจุดเชื่อมโยงทางกายภาพของ SEBS ที่มากขึ้น ทำให้สายโซ่เคลื่อนที่หลุดออกจากกันยากขึ้น ส่งผลให้รอยละการยืด ณ จุดขาดลดลง

#### 4.2.1.4 การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่ปริมาณ SEBS ต่างๆ

จากรูปที่ 4.21 แสดงอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มต่างๆ พบว่าฟิล์ม LLDPE มีค่าอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนต่ำ เพราะความเป็นพอลิเมอร์กิ่งผลึกของ LLDPE มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบบางส่วน ก๊าซเอทิลีนสามารถซึมผ่านส่วนอสัณฐานได้ดีกว่าส่วนผลึก ส่วนฟิล์ม SEBS เป็นอสัณฐาน ไม่มีขั้วเหมือนก๊าซเอทิลีน และมีส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีนที่มีความนิ่มสายโซ่โมเลกุลเคลื่อนที่ได้ง่าย ก๊าซเอทิลีนจึงสามารถซึมผ่านได้ดี จากผลดังกล่าวจึงนำ SEBS มาผสมกับ LLDPE เพื่อเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน พบว่าอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณ SEBS มากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ขึ้นต้นการนำไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(เพิ่มขึ้น 4.6 เท่า เมื่อเติม SEBS 44%) เนื่องจากการมี SEBS ช่วยเพิ่มความเป็นอสัณฐานให้กับฟิล์ม LLDPE/SEBS ก๊าซเอทิลีนจึงสามารถซึมผ่านได้ดีขึ้น



รูปที่ 4.21 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่ปริมาณ SEBS ต่างๆ

จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ในอัตราส่วนต่างๆ พบว่าการเพิ่มปริมาณ SEBS ที่มีความเป็นอสัณฐาน ทำให้ฟิล์มมีวิถุภาคอสัณฐานมากขึ้น ปริมาตรอิสระของระบบจึงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงขึ้น แต่สมบัติเชิงกลของฟิล์มมีแนวโน้มลดลง ยกเว้นความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

จากผลของสัณฐานวิทยาพบว่าสูตร LL72S28 มีการกระจายตัวของวิถุภาค SEBS ในวิถุภาค LLDPE ที่ดี และมีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนที่สูง มีสมบัติการรับแรงดึงที่ดี เช่น ค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด และมอดุลัสของยัง แต่เมื่อมีปริมาณ SEBS มากกว่า 30%wt พบว่าค่ามอดุลัสของยังและความเค้น ณ จุดครากลดลงอย่างชัดเจน เนื่องจากฟิล์มนิ่มและเหนียวติดมากขึ้น การขึ้นรูปฟิล์มจึงค่อนข้างทำได้ลำบาก ดังนั้นจึงเลือกฟิล์มสูตร LL72S28 มาศึกษาผลของการใช้เกรดของ SEBS ที่ต่างกัน และผลของการใช้พลาสติกไซเซอร์ต่อไป

#### 4.2.2 การศึกษาผลของการใช้ SEBS เกรดต่างกัน

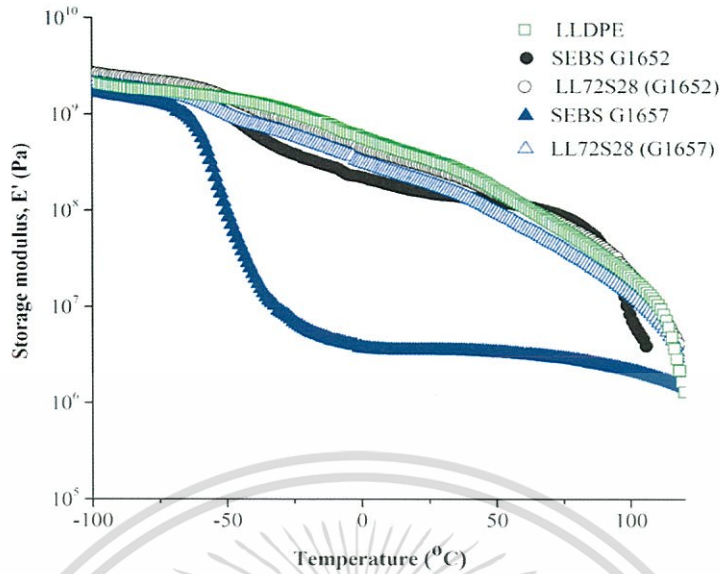
การศึกษาผลของการเลือกใช้เกรดของ SEBS ที่ต่างกันในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS เพื่อเพิ่มการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน เลือกใช้อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสมที่ 72/28 ซึ่งเกรด SEBS ที่เลือกใช้คือเกรด G1652 ที่ประกอบด้วยเอทิลีน/บิวทิลีน 70%wt และสไตรีน 30%wt เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเกรด G1657 ที่ประกอบด้วยเอทิลีน/บิวทิลีน 87%wt และสไตรีน 13%wt โดยนำเสนอัครย่อเพื่อใช้แทนสูตรต่างๆ คือ LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657)

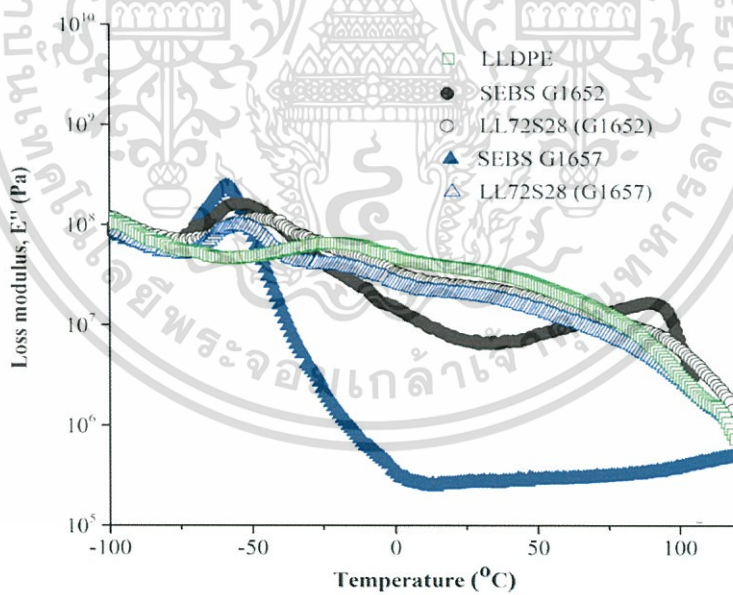
#### 4.2.2.1 พฤติกรรมทางความร้อนแบบพลวัตของฟิล์ม LL72S28

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม เลือกวเคราะห์ด้วยเทคนิค DMA ซึ่งเป็นการศึกษาความร้อนเชิงกลของวัสดุเมื่อได้รับแรงสั่นอย่างต่อเนื่อง สามารถใช้หาค่ามอดุลัสสะสม ( $E'$ ) ค่ามอดุลัสสูญเสีย ( $E''$ ) ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความถี่กับอุณหภูมิ และจากความสัมพันธ์ของอัตราส่วนระหว่างค่ามอดุลัสสูญเสียและค่ามอดุลัสสะสม (Loss modulus/Storage modulus;  $E''/E'$ ) ได้เป็นค่า  $\tan \delta$  จากค่าดังกล่าวสามารถหาอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature,  $T_g$ ) ของวัสดุได้

จากรูปที่ 4.22-4.24 แสดงเทอร์โมแกรมของ LLDPE, SEBS G1652, SEBS G1657, LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657) พบว่าในรูปที่ 4.24 LLDPE ปรากฏไหล่พิค (Shoulder) ในช่วงอุณหภูมิ -20 ถึง 80°C แสดงตำแหน่งของ  $\alpha$ -transition คือการสั่นของหมู่  $\text{CH}_2$  ของโครงสร้าง LLDPE [74] สำหรับ SEBS G1652 และ SEBS G1657 แสดง  $T_g$  สองตำแหน่งเพราะในโครงสร้างประกอบด้วยส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีน และส่วนของสไตรีน โดย SEBS G1652 และ SEBS G1657 มี  $T_g$  จากส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีนที่อุณหภูมิ -43°C และ -50°C ตามลำดับ และจากส่วนของสไตรีนที่ 100°C เมื่อพิจารณาค่า  $\tan \delta$  (รูปที่ 4.24) เห็นได้ชัดว่าพอลิเมอร์กลุ่มอิลาสโตเมอร์ (SEBS G1652 และ SEBS G1657) มีค่า  $\tan \delta$  สูงกว่าพอลิเมอร์กิ่งผลึก LLDPE เพราะอิลาสโตเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นและเป็นอสัณฐาน สายโซ่จึงสามารถเคลื่อนที่และเกิด Relaxation ง่ายกว่า LLDPE ที่มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่อย่างเป็นระเบียบและแน่น เมื่อเปรียบเทียบพอลิเมอร์ภายในกลุ่มอิลาสโตเมอร์ พบว่า SEBS G1657 มีค่า  $\tan \delta$  สูงกว่า SEBS G1652 เนื่องจากมีปริมาณเอทิลีน/บิวทิลีนในโครงสร้างมากกว่า (87%wt) ทำให้ฟิล์ม SEBS G1657 มีความอ่อนนิ่มสูง การเคลื่อนที่และเกิดการ Relaxation ของโมเลกุลจึงเกิดได้ง่ายกว่า SEBS G1652 นอกจากนี้เมื่อพิจารณา  $E'$  (รูปที่ 4.22) ในช่วง Rubbery plateau ของพอลิเมอร์ พบว่า SEBS G1657 มีค่าต่ำสุด เพราะพอลิเมอร์มีความอ่อนนิ่มมากที่สุด รองลงมาคือ SEBS G1652 และ LLDPE ตามลำดับ จากนั้นเมื่อวิเคราะห์ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทั้งสองสูตร คือ LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657) ปรากฏว่าตำแหน่งที่แสดงพิคของ LLDPE และ SEBS ในพอลิเมอร์ผสมเป็นตำแหน่งที่ใกล้เคียงกับพิคของพอลิเมอร์หลัก แสดงว่าไม่มีการเลื่อนตำแหน่งค่า  $T_g$  ของพอลิเมอร์เมื่อถูกเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสม สรุปได้ว่าพอลิเมอร์ผสมที่ได้เป็นแบบผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Immiscible blend)

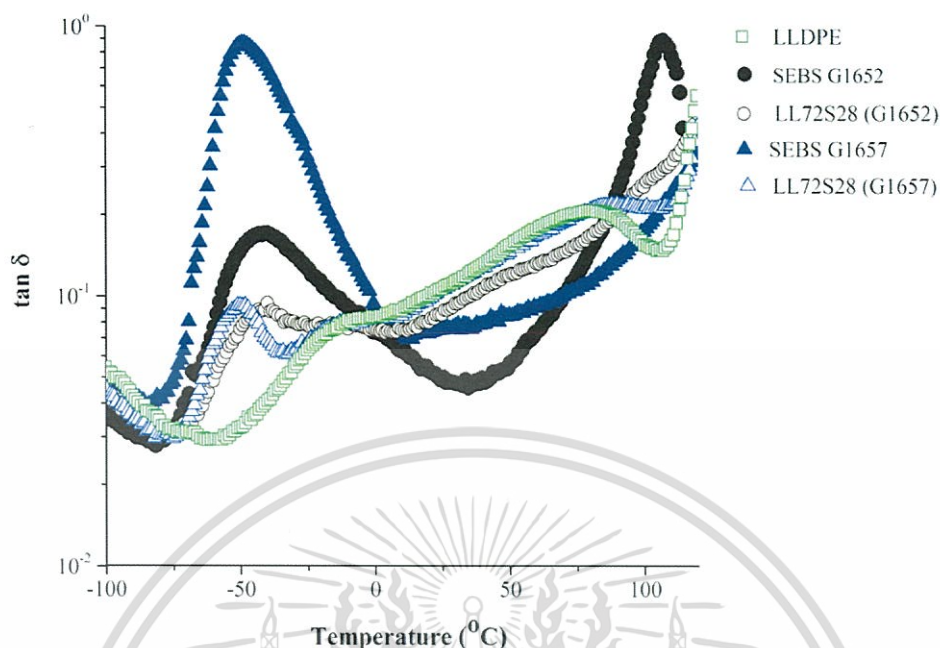


รูปที่ 4.22 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสม ( $E'$ ) กับอุณหภูมิของ LLDPE, SEBS G1652, SEBS G1657, LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657)



รูปที่ 4.23 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสูญเสีย ( $E''$ ) กับอุณหภูมิของ LLDPE, SEBS G1652, SEBS G1657, LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

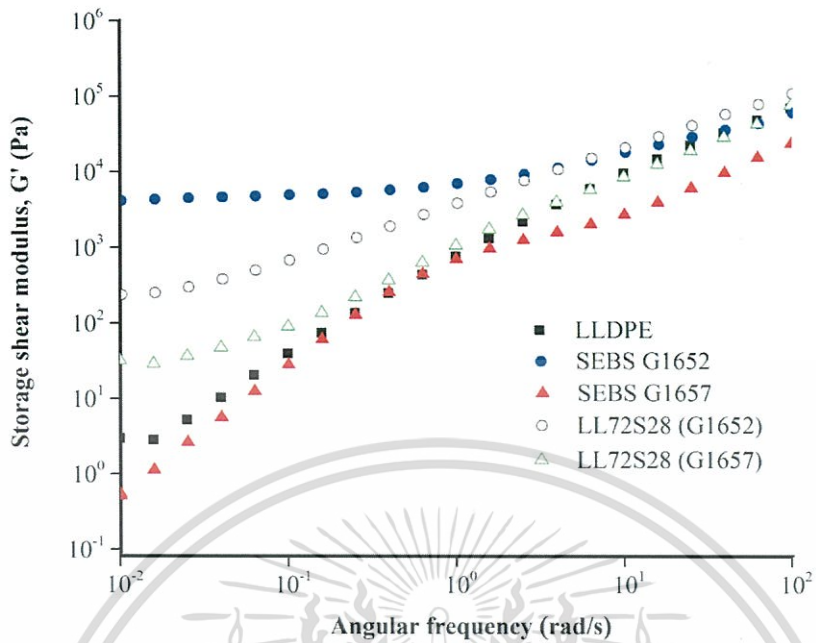


รูปที่ 4.24 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\tan \delta$  กับอุณหภูมิของ LLDPE, SEBS G1652, SEBS G1657, LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657)

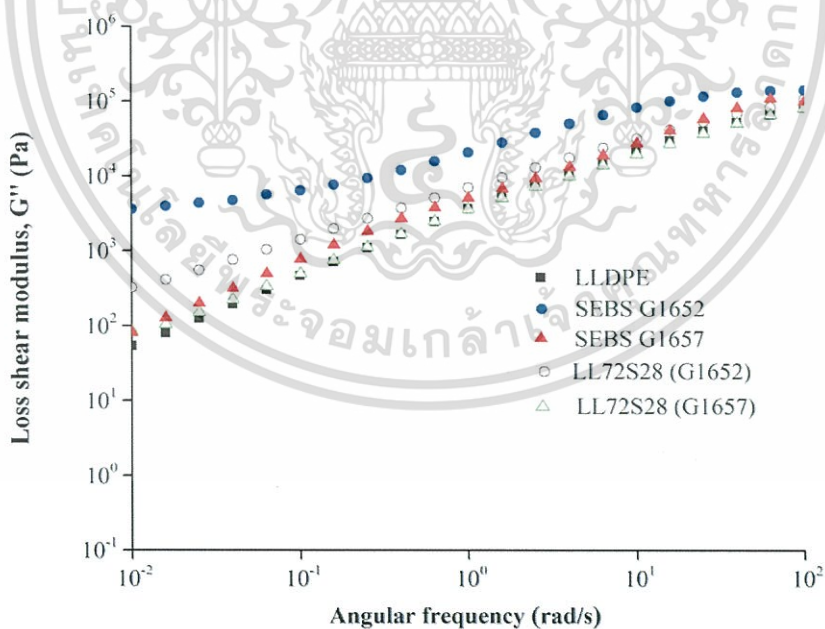
#### 4.2.2.2 พฤติกรรมการไหลของ LLDPE, SEBS และ LL72S28

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์หลอมเหลว LLDPE/SEBS ด้วยเทคนิค Cone and plate rheometer โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 190°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ผสม จากรูปที่ 4.25-4.26 แสดงค่ามอดุลัสสะสม ( $G'$ ) ซึ่งวัดส่วนที่เป็น Elastic ของพอลิเมอร์ บันทึกลงเป็นพลังงานที่พอลิเมอร์สะสมในระบบ และค่ามอดุลัสสูญเสีย ( $G''$ ) ซึ่งวัดส่วนที่เป็น Viscous ของพอลิเมอร์และบันทึกลงเป็นพลังงานที่สูญเสียไปของพอลิเมอร์ในระบบ

จากผลการทดลองพบว่า SEBS G1652 มีค่า  $G'$  และ  $G''$  สูงสุด เพราะ SEBS G1652 ประกอบด้วยเอทิลีน/บิวทิลีน 70%wt และสไตรีน 30%wt ซึ่งสไตรีนทำหน้าที่เป็นจุดเชื่อมโยงทางกายภาพ ทำให้สายโซ่โมเลกุลของ SEBS G1652 เคลื่อนที่ยากเพราะถูกยึดเหนี่ยวด้วยกันไว้ ทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงสูงและใช้เวลาในการคืนตัวกลับสู่รูปร่างเดิมยาวนาน (Long-time relaxation behavior) [75] ส่งผลให้ SEBS G1652 มี  $G'$  และ  $G''$  สูงกว่า LLDPE ที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรงและ SEBS G1657 ที่ประกอบด้วยเอทิลีน/บิวทิลีน 87%wt และสไตรีน 13%wt นั้นหมายถึง SEBS G1652 เป็นพอลิเมอร์ที่มีความหนืดสูงสุด



รูปที่ 4.25 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสม ( $G'$ ) กับความถี่เชิงมุมของฟิล์มชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.26 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสูญเสีย ( $G''$ ) กับความถี่เชิงมุมของฟิล์มชนิดต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในระบบพอลิเมอร์ผสมปัจจัยที่มีผลต่อพฤติกรรมการไหลและพฤติกรรมการคลายตัว (Relaxation) คือแรงตึงผิว (Surface tension) และการกระจายตัวของวิภาคกระจาย (Localized distribution of the dispersed droplets) [41-42] เป็นไปตามหลักของอัตราส่วนความหนืด (Viscosity ratio) ดังสมการที่ 2.3 ในบทที่ 2

$$\text{Viscosity ratio ; } \lambda = \eta_2 / \eta_1 \quad (2.3)$$

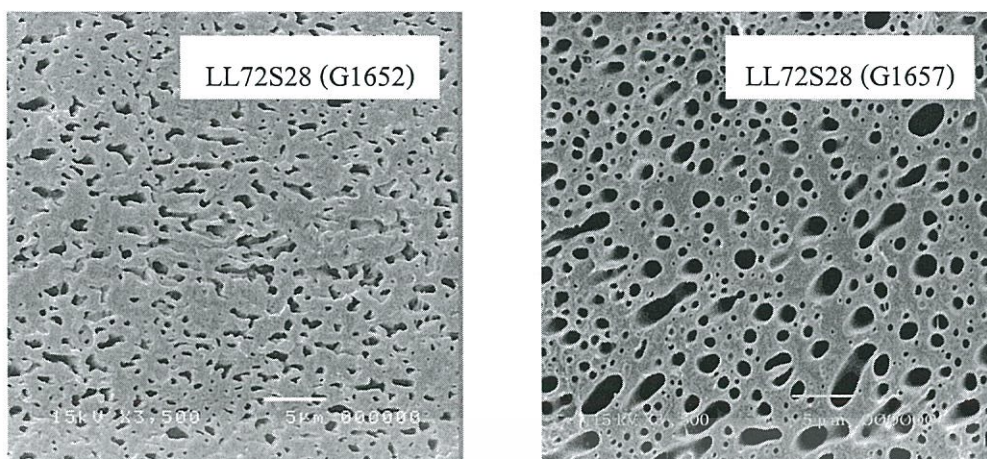
เมื่อ  $\eta_1$  คือความหนืดของวิภาคหลัก

$\eta_2$  คือความหนืดของวิภาคกระจาย

จากสมบัติความหนืดของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมมี Viscosity ratio และมีพฤติกรรมการไหลแตกต่างกัน นั่นคือ LL72S28 (G1657) มีค่า  $G'$  สูงกว่า LLDPE และ SEBS G1657 ในช่วงความถี่ต่ำ เนื่องจากพอลิเมอร์หลักทั้งสองมี  $G'$  ใกล้เคียงกัน บ่งบอกว่ามีความหนืดใกล้เคียงกัน ทำให้มี  $\lambda \approx 1$  ปัจจัยที่ส่งผลให้พอลิเมอร์มี Long-time relaxation คือผลของ Surface tension และ/หรือ Localized distribution of the dispersed droplets ซึ่งการที่พอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมี Surface tension ใกล้เคียงกัน แรงเฉือนของพอลิเมอร์ทั้งสองที่เกิดขึ้นในระหว่างการผสมจึงสูงและใกล้เคียงกัน ทำให้พอลิเมอร์ทั้งสองเคลื่อนที่ไปด้วยกัน ความหนืดของพอลิเมอร์ผสมจึงสูงขึ้นมากกว่าพอลิเมอร์แต่ละตัวที่ผสมกัน ในขณะที่ SEBS G1652 มี  $G'$  สูงกว่า LLDPE อย่างชัดเจน แสดงว่ามีความหนืดมากกว่า ทำให้มี  $\lambda > 1$  เมื่อเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสม LL72S28 (G1652) จึงมีค่า  $G'$  และ  $G''$  อยู่ระหว่าง LLDPE และ SEBS G1652 เพราะความหนืดที่สูงมากของวิภาคกระจาย SEBS G1652 จึงประพฤติตัวคล้ายเป็นเม็ดของแข็ง (Particulated solid) กระจายตัวอยู่ในวิภาคหลัก คล้ายกับกรณีใช้สารเติมแต่งที่เป็นของแข็งในพอลิเมอร์หลอมเหลว เมื่อให้และปล่อยแรงกระทำกับ LL72S28 (G1652) วิภาค SEBS G1652 ที่หนืดกว่าจึงไม่เคลื่อนที่ตามวิภาค LLDPE ในทันที แต่ค่อยๆ คลายแรงตัวและหดสายโซ่กลับมาเหมือนเดิม

#### 4.2.2.3 สันฐานวิทยาของฟิล์ม LL72S28

การศึกษาสันฐานวิทยาของฟิล์มสูตร LL72S28 ที่ผสมด้วย SEBS เกรดต่างกัน แสดงผลการทดลองในรูปแบบที่ 4.27

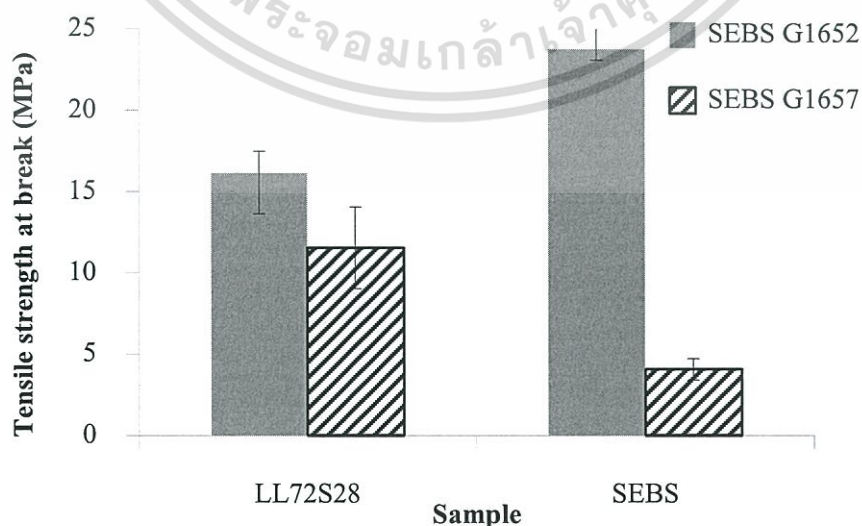


รูปที่ 4.27 สัณฐานวิทยาของ LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657) ที่มีการสกัด SEBS ออกด้วยไซลีน ที่กำลังขยาย 3500 เท่า

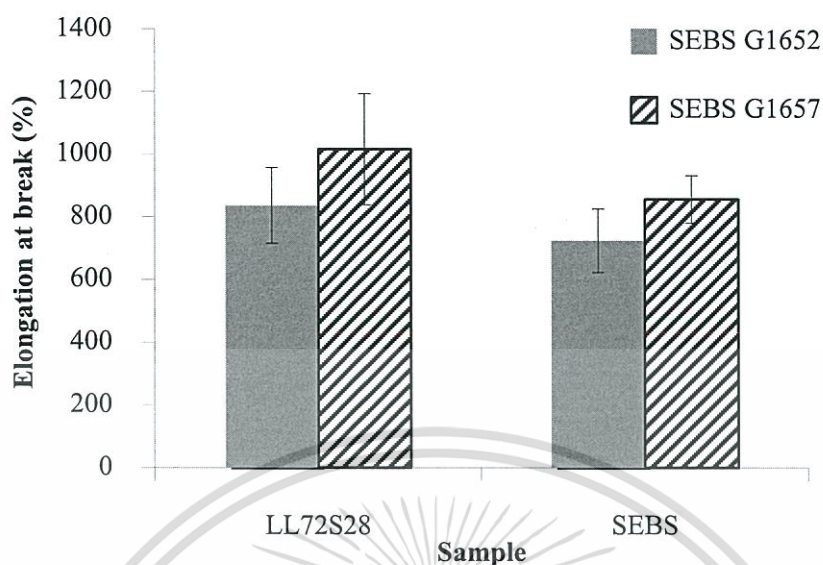
จากผลการทดลองพบว่า SEBS ทั้งสองเกรดมีการกระจายตัวในวัฏภาค LLDPE ดี แต่มีขนาดไม่สม่ำเสมอ โดยสูตร LL72S28 (G1652) มีขนาดวัฏภาคกระจายเล็กทั้งแบบทรงกลมและทรงรีปนกันแต่ไม่ชัดเจน ส่วนสูตร LL72S28 (G1657) ที่มีสัณฐานวิทยาทั้งสองแบบอย่างชัดเจน เนื่องจาก SEBS G1652 มีความหนืดและ Surface tension มากกว่าวัฏภาคหลัก LLDPE ( $\lambda > 1$ ) เมื่อพอลิเมอร์ได้รับแรงเฉือนจากเครื่องผสม วัฏภาค SEBS G1652 ที่แตกตัวเป็นทรงกลมขนาดเล็ก จึงคงตัวเป็นทรงกลมหรือรวมตัวกันเป็นทรงรีได้บ้าง ขณะที่ SEBS G1657 มีความหนืดใกล้เคียงกับ LLDPE ( $\lambda \approx 1$ ) วัฏภาคกระจายที่ได้ควรแตกออกเป็นทรงกลมขนาดเล็กที่มีความเสถียรและมีขนาดเล็กกว่า SEBS G1652 แต่จากการทดลองที่ได้ พบว่าวัฏภาค SEBS G1657 ที่ปรากฏมีทั้งแบบทรงกลมและทรงรีที่มีขนาดใหญ่กว่า SEBS G1652 อาจเกิดจากความหนืดของ SEBS G1657 ที่ต่ำกว่าและมีความอ่อนนุ่มสูงกว่า ในระหว่างกระบวนการผสม พอลิเมอร์ที่อ่อนนุ่มสูงจึงมักกลับคืนรูปเดิมได้ง่ายกว่าทำให้วัฏภาคกระจายเคลื่อนที่มารวมตัวกันจนมีขนาดใหญ่ขึ้น (Coalescence) และกลายเป็นทรงรี ซึ่งสัณฐานวิทยาที่ได้สอดคล้องกับพฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์ (รูปที่ 4.25-4.26) นั่นคือ SEBS G1652 มีความหนืดมากกว่าวัฏภาคหลัก LLDPE ทำให้นขนาดวัฏภาคกระจายในพอลิเมอร์ผสมไม่สม่ำเสมอ (Coarse morphology) สัณฐานวิทยาที่ได้ไม่เสถียร ขณะที่การใช้ SEBS G1657 ที่มีส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีนซึ่งเป็นส่วนที่มีความอ่อนนุ่มสูงและไหลได้ง่าย ขนาดของวัฏภาคกระจาย SEBS G1657 ที่ได้จึงมีขนาดใหญ่และมีการกระจายตัวของขนาด SEBS ที่แคบกว่า SEBS G1652

#### 4.2.2.4 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL72S28

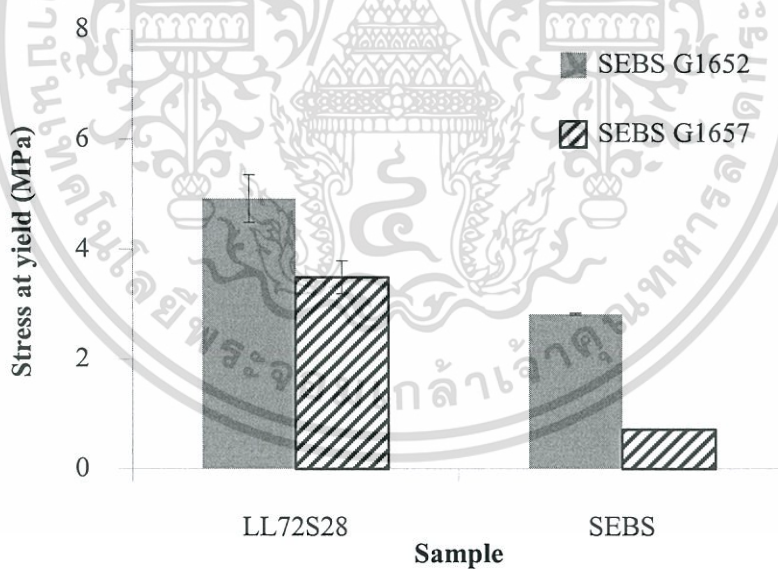
จากรูปที่ 4.28-4.31 แสดงผลของเกรดของ SEBS ต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL72S28 และ SEBS พบว่าฟิล์ม SEBS G1657 มีร้อยละการยืด ณ จุดขาดสูงกว่าฟิล์ม SEBS G1652 เพราะ SEBS G1657 ประกอบด้วยส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีน และส่วนของสไตรีนปริมาณ 87%wt และ 13%wt ตามลำดับ ปริมาณเอทิลีน/บิวทิลีนที่มากกว่า ทำให้ฟิล์มมีความนิ่มและสามารถยืดตัวได้มากกว่าฟิล์ม SEBS G1652 ที่ประกอบด้วยส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีน และพอลิสไตรีนในปริมาณ 70%wt และ 30%wt ตามลำดับ ปริมาณสไตรีนที่มากกว่า จึงทำให้ฟิล์ม SEBS G1652 มีปริมาณของจุดเชื่อมโยงทางกายภาพมาก ส่งผลให้ค่ามอดูลัสของยัง ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด และความเค้น ณ จุดครากสูงกว่าฟิล์ม SEBS G1657 ส่วนฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657) พบว่าค่าที่ได้จากการทดสอบส่วนใหญ่มีค่ามากกว่าฟิล์ม SEBS ทั้งสองเกรด เนื่องจากประกอบด้วย LLDPE ที่เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก ขณะทำการดึงยึดฟิล์มอย่างช้าๆ LLDPE สามารถเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในทิศทางเดียวกับที่ดึงฟิล์ม สังเกตได้จากฟิล์มบูนขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มสามารถยืดตัวมากขึ้นและมีสมบัติเชิงกลดีกว่า SEBS ซึ่งเป็นพอลิเมอร์กลุ่มออลิฟาติก โดย LLDPE ทำหน้าที่เป็นเมทริกซ์ควบคุมสมบัติโดยรวมของพอลิเมอร์ผสมไว้ ยกเว้นความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 (G1652) ที่มีค่าต่ำกว่าฟิล์ม SEBS G1652 เพราะการมีสไตรีนซึ่งทำหน้าที่เป็นจุดเชื่อมโยงทางกายภาพถึง 30%wt ในโครงสร้างของ SEBS ทำให้สายโซ่ของ SEBS เคลื่อนที่หลุดออกจากกันยากกว่า LL72S28 (G1652) ฟิล์มจึงมีความแข็งแรง ณ จุดขาดสูง ค่าการทดสอบที่ได้มีแนวโน้มเหมือนกับฟิล์ม SEBS G1652 และ SEBS G1657 นั่นคือฟิล์ม LL72S28 (G1652) มีความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด, ความเค้น ณ จุดคราก และมอดูลัสของยังสูงกว่าฟิล์ม LL72S28 (G1657) แต่มีค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาดต่ำกว่า



เอกสารรูปที่ 4.28 ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 และ SEBS : ผลของเกรดของ SEBS ในการคำนวณว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

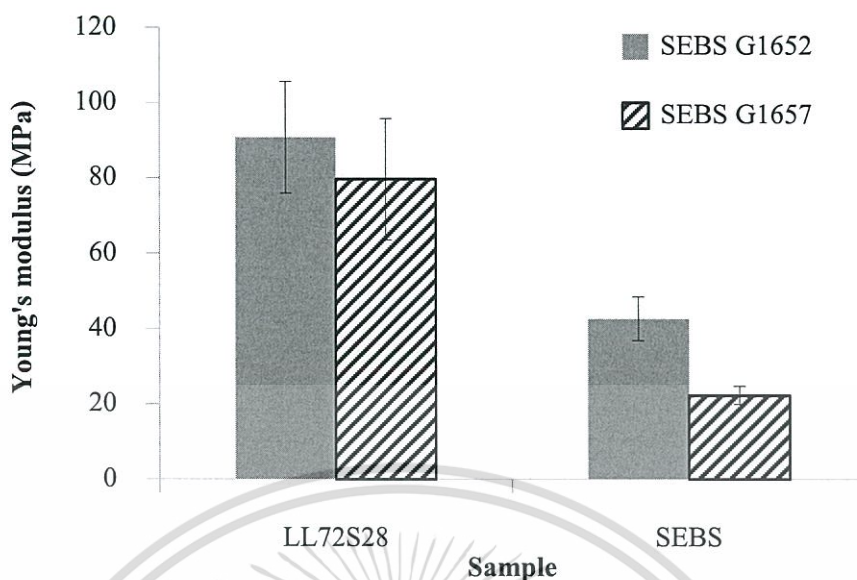


รูปที่ 4.29 ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 และ SEBS : ผลของเกรดของ SEBS



รูปที่ 4.30 ความเค้น ณ จุดครากของ LL72S28 และ SEBS : ผลของเกรดของ SEBS

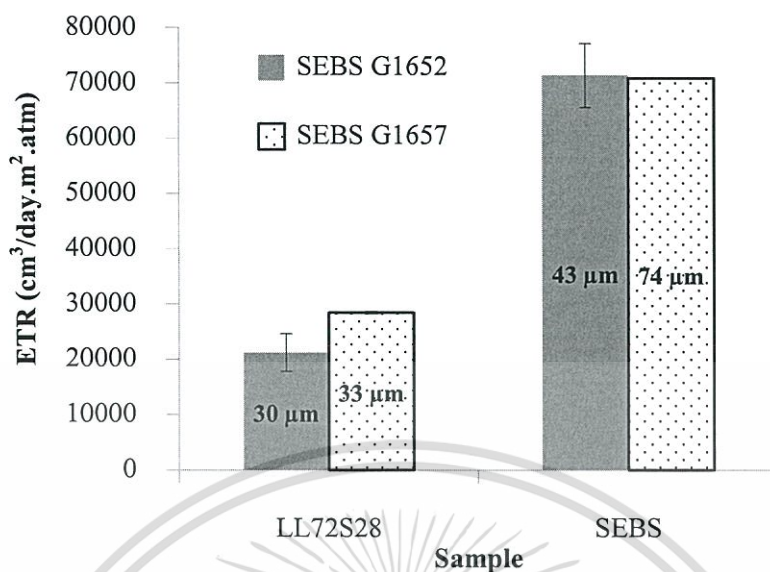
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.31 โมดูลัสของยังของฟิล์ม LL72S28 และ SEBS : ผลของเกรดของ SEBS

#### 4.2.2.5 การซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28

จากรูปที่แสดงอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มตัวอย่าง พบว่าฟิล์ม SEBS มีค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูง เพราะเป็นพอลิเมอร์ออสัญฐานที่มีความอ่อนนุ่มคล้ายยาง มีปริมาตรอิสระสูงและไม่มีขั้ว ก๊าซเอทิลีนจึงสามารถซึมผ่าน SEBS ได้ดี เมื่อเปรียบเทียบฟิล์ม SEBS ทั้งสองเกรด โดยทฤษฎีเมื่อก๊าซตัวอย่างซึมผ่านฟิล์มที่มีความหนาใกล้เคียงกัน ฟิล์ม SEBS G1657 ควรให้อัตราการซึมผ่านก๊าซมากกว่าฟิล์ม SEBS G1652 เพราะส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีนใน SEBS G1657 มี 87%wt ส่วน SEBS G1652 มี 70%wt แต่ผลการทดสอบที่ได้พบว่าการซึมผ่านของ SEBS ทั้งสองเกรดมีค่าใกล้เคียงกัน เพราะความหนามากกว่าของฟิล์ม SEBS G1657 (74 $\mu$ m) ในขณะที่ SEBS G1652 หนาเพียง 43  $\mu$ m เนื่องจากในขั้นตอนของการเตรียมฟิล์ม ฟิล์ม SEBS G1657 มีความเหนียวติดสูงมาก ยากที่จะเตรียมเป็นฟิล์มบางและมีความหนาสม่ำเสมอ จึงต้องเตรียมฟิล์มให้หนาขึ้นเพื่อให้ได้ความหนาสม่ำเสมอและสะดวกในการนำไปทดสอบ ส่วนฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LL72S28 ที่เตรียมด้วย SEBS ทั้งสองเกรดมีค่าการซึมผ่านต่ำกว่าฟิล์ม SEBS ที่เป็นออสัญฐานทั้งหมด เพราะผลจากผลึกที่มีใน LLDPE ขัดขวางการซึมผ่านของก๊าซ จากรูปที่ 4.32 เห็นได้ชัดว่าฟิล์ม LL72S28 (G1657) มีอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงกว่าฟิล์ม LL72S28 (G1652) เมื่อความหนาของฟิล์มใกล้เคียงกัน เนื่องจาก SEBS G1657 มีปริมาณเอทิลีน/บิวทิลีนในโครงสร้างมากกว่า ทำให้ฟิล์มมีความนิ่มสูง ก๊าซจึงซึมผ่านได้ดี



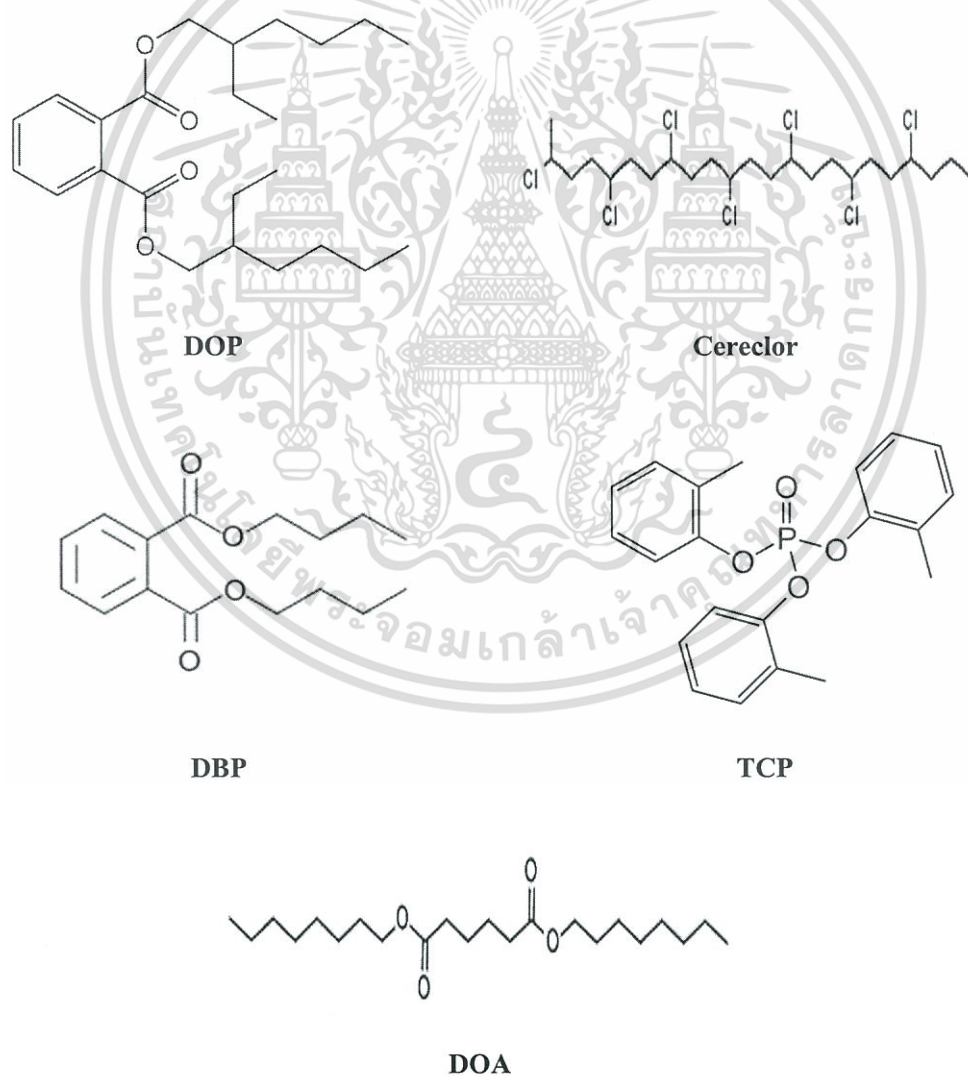
รูปที่ 4.32 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 และ SEBS : ผลของเกรดของ SEBS

#### 4.2.3 การศึกษาผลของการใช้พลาสติกไซเซออร์

จากผลของการใช้ SEBS เกรดต่างกัน พบว่าฟิล์ม LL72S28 (G1657) มีอัตราการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงกว่า LL72S28 (G1652) เนื่องจากผลของปริมาณเอทิลีน/บิวทิลีนที่มากกว่า (87%wt) และพอลิสไตรีนที่น้อยกว่า (13%wt) ของโครงสร้าง SEBS G1657 เมื่อเทียบกับโครงสร้างของ SEBS G1652 ก๊าซเอทิลีนจึงสามารถซึมผ่านฟิล์มสุตรนี้ได้ดี อย่งไรก็ตามการใช้ SEBS G1657 ทำให้ฟิล์มมีความเหนียวตืดสูง ควบคุมความหนาของฟิล์มได้ยาก และเสียรูปได้ง่ายเมื่อมีการใช้ SEBS ในปริมาณสูง แม้ว่าการใช้ SEBS G1652 จะให้ค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ต่ำกว่าการใช้ SEBS G1657 แต่การเตรียมฟิล์มสามารถควบคุมความหนาได้แน่นอน ในงานวิจัยนี้จึงเลือกพัฒนาสูตรฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS โดยใช้ SEBS G1652 ทั้งนี้การเพิ่มค่าการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มที่ใช้ LLDPE/SEBS G1652 สามารถทำได้โดยการพยายามเพิ่มปริมาตรอิสระ (Free volume) ในภูมิภาค SEBS ซึ่งมีการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนดีกว่า LLDPE เพราะความเป็นอสัณฐานและอ่อนนุ่ม จึงเลือกใช้การเติมพลาสติกไซเซออร์ลงไปในระบบ เพราะพลาสติกไซเซออร์ที่เติมลงไปจะเข้าไปแทรกตัวระหว่างสายโซ่โมเลกุลของ SEBS และช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระระหว่างโมเลกุล SEBS ให้สูงขึ้น โดยพลาสติกไซเซออร์ที่เลือกใช้ควรมีโครงสร้างคล้ายกับ SEBS เพื่อให้สามารถเข้ากันได้ดี งานวิจัยนี้จึงเลือกพลาสติกไซเซออร์ชนิดต่างๆ มาศึกษาผลของโครงสร้างและปริมาณการเติมพลาสติกไซเซออร์ที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์ม LLDPE/SEBS G1652

พลาสติกไซเซออร์ที่ใช้ ได้แก่ ไดออกทิลพทาเลต (Diocetyl phthalate, DOP), ซีรีคลอร์ (Cereclor), เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดบิวทิลพทาเลต (Dibutyl phthalate, DBP), ไตรครีซิลฟอสเฟต (Tricresyl phosphate, TCP) และ ไดออกทิลอะดิเพต (Diocetyl adipate, DOA) แสดงสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 4.33 และอักษรย่อแทนสูตรต่างๆ ตามตารางที่ 4.4 ทั้งนี้การเลือกใช้พลาสติกไซเซอรท์ทั้ง 5 ชนิด เพราะ DOP และ DBP จัดอยู่ในกลุ่มพทาเลตเอสเทอร์ที่ใช้เป็นพลาสติกไซเซอรท์มากที่สุด โครงสร้างประกอบด้วยหมู่อะโรมาติกเอสเทอร์คล้ายกับส่วนของสไตรีนในโครงสร้าง SEBS แต่มีความยาวของสายโซ่และปริมาณโซ่กิ่งอะลิฟาติกต่างกัน ส่วน TCP จัดอยู่ในกลุ่มอะโรมาติกฟอสเฟตเอสเทอร์ ประกอบด้วยวงอะโรมาติกจำนวน 3 วง และมีฟอสฟอรัสในโครงสร้าง สำหรับ Cereclor มีโครงสร้างหลักเป็นสารประกอบอะลิฟาติกคล้ายกับส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีนในโครงสร้าง SEBS และมีอะตอมคลอรีนในโครงสร้าง ส่วน DOA จัดเป็นพลาสติกไซเซอรท์กลุ่มอะดิเพต มีลักษณะโครงสร้างเป็นสารประกอบอะลิฟาติกเอสเทอร์



รูปที่ 4.33 สูตรโครงสร้างของพลาสติกไซเซอรท์ DOP, Cereclor, DBP, TCP และ DOA [76-80]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นหน้าใบเขียวสีเขียวขึ้นบนการคำนวณว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 อักษรย่อแทนสูตร LL72S28 ที่เติมพลาสติกไซเซออร์ชนิดต่างๆ ในปริมาณ 10%wt ของ SEBS

สูตร	ชนิดของพลาสติกไซเซออร์				
	DOP	Cereclor	DBP	TCP	DOA
LL72S28	-	-	-	-	-
LL72S28+DOP	✓	-	-	-	-
LL72S28+Cereclor	-	✓	-	-	-
LL72S28+DBP	-	-	✓	-	-
LL72S28+TCP	-	-	-	✓	-
LL72S28+DOA	-	-	-	-	✓

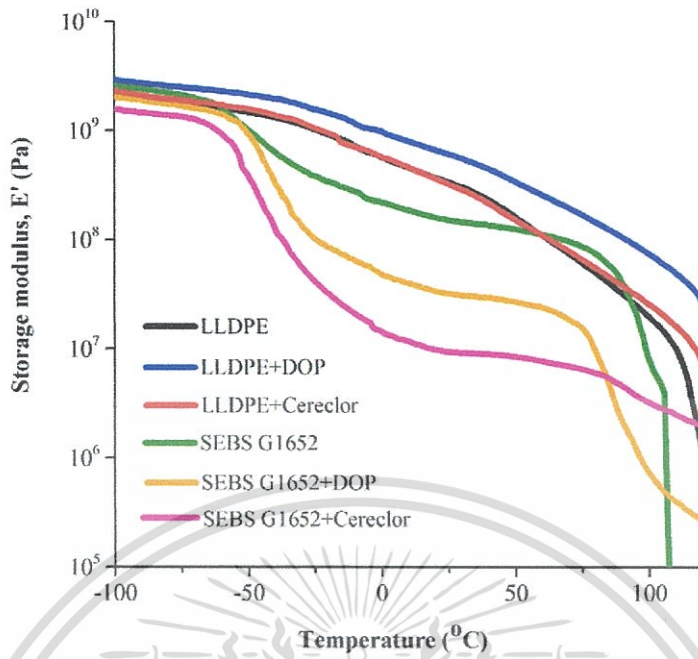
#### 4.2.3.1 พฤติกรรมทางความร้อนเชิงพลวัตของฟิล์ม LL72S28 (G1652) ที่เติมพลาสติกไซเซออร์

ในเบื้องต้นได้ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของ LLDPE และ SEBS ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ โดยเลือกพลาสติกไซเซออร์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกันสองชนิดคือ DOP (มีโครงสร้างประกอบด้วยวงอะโรมาติก) และ Cereclor (มีโครงสร้างเป็นอะลิฟาติก) มาเติมลงไป ใน LLDPE และ SEBS ในปริมาณ 10%wt โดยใช้อักษรย่อแทนสูตรต่างๆ (ตามตารางที่ 4.4) และผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 4.34-4.36

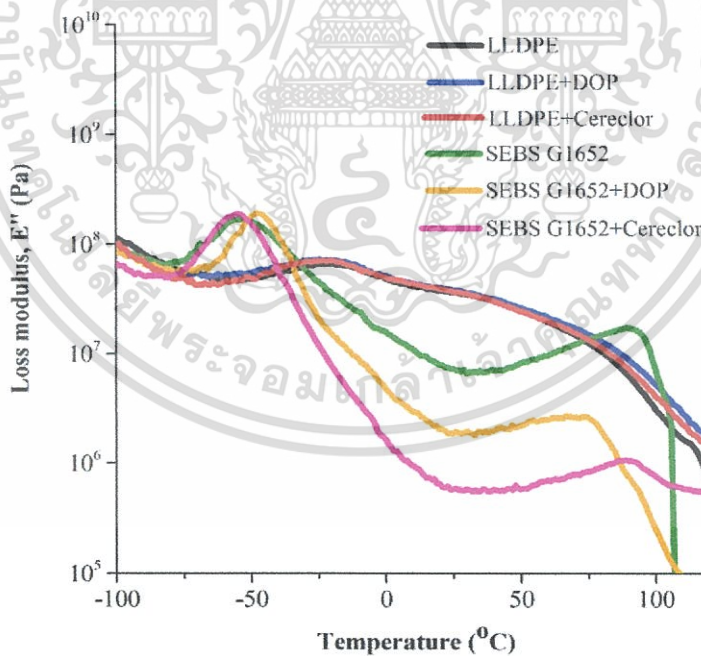
ตารางที่ 4.5 อักษรย่อแทนสูตรพอลิเมอร์ที่เติมพลาสติกไซเซออร์ปริมาณ 10%wt

สูตร	ชนิดของพลาสติกไซเซออร์	
	DOP	Cereclor
LLDPE	-	-
LLDPE+DOP	✓	-
LLDPE+Cereclor	-	✓
SEBS G1652	-	-
SEBS G1652+DOP	✓	-
SEBS G1652+Cereclor	-	✓

จากรูปที่ 4.34-4.36 แสดงเทอร์โมแกรมของฟิล์ม LLDPE และ SEBS ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ พบว่าช่วงอุณหภูมิ -20 ถึง 80°C คือตำแหน่ง  $\alpha$ -transition ของ LLDPE เมื่อเติม DOP และ Cereclor ลงไปใน LLDPE พบว่าไม่ทำให้ช่วงอุณหภูมิของ  $\alpha$ -transition ของ LLDPE เปลี่ยนแปลง เนื่องจาก LLDPE, DOP และ Cereclor มีค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ ) ต่างกันเท่ากับ 8.10 cal/cm<sup>3</sup>, 9.14 cal/cm<sup>3</sup> และ 9.30 cal/cm<sup>3</sup> ตามลำดับ [81] ความเข้ากันได้ของ LLDPE และ พลาสติกไซเซออร์ทั้งสองชนิดจึงต่ำ ทำให้ไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของ  $T_g$  ในฟิล์ม LLDPE ในกรณีของ SEBS ปรากฏ  $T_g$  2 ตำแหน่ง คือที่อุณหภูมิ -43°C และ 100°C ซึ่งเป็น  $T_g$  ของเอทิลีน/บิวทิลีน และสไตรีน ตามลำดับ เมื่อเติมพลาสติกไซเซออร์ทั้งสองชนิดลงไป SEBS พบว่าสามารถแทรกเข้าไประหว่างสายโซ่ SEBS และทำให้ค่า  $T_g$  เปลี่ยนแปลง ทั้งนี้เนื่องจากพลาสติกไซเซออร์ทั้งสองมีค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียงกับ SEBS (8.50 cal/cm<sup>3</sup>) มากขึ้น [82] เมื่อพิจารณาค่า  $T_g$  ในแต่ละส่วนของ SEBS เห็นได้ว่าการเติม DOP และ Cereclor ลงไป ทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงของ  $T_g$  ในส่วนของสไตรีนชัดเจน (ลดลงจาก 100°C ไปที่ 93°C และ 92°C ตามลำดับ) เพราะสไตรีนเป็นส่วนที่มีขั้ว จึงมีความเข้ากันได้กับ DOP และ Cereclor ซึ่งเป็นพลาสติกไซเซออร์ที่มีขั้วได้ดีกว่า ส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีนที่ไม่มีขั้ว ความเข้ากันได้ของพลาสติกไซเซออร์ทั้งสองชนิดนี้กับเอทิลีน/บิวทิลีนจึงต่ำ ทำให้ไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของ  $T_g$  ในส่วนนี้ นอกจากนี้การเติม DOP และ Cereclor ลงไปใน SEBS ทำให้ค่า  $E'$  ในช่วง Rubbery plateau มีค่าลดลงเนื่องจากพลาสติกไซเซออร์เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างสายโซ่ สายโซ่โมเลกุลจึงสามารถเคลื่อนที่ง่ายขึ้น SEBS จึงมีความแข็งลดลงและเสียรูปง่ายขึ้น

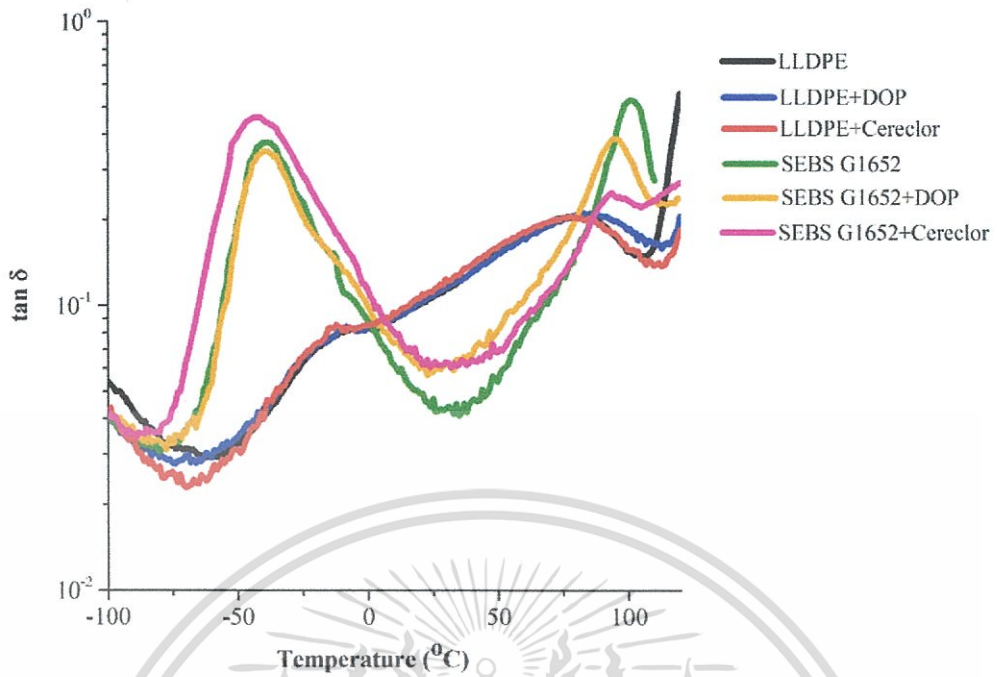


รูปที่ 4.34 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสม ( $E'$ ) กับอุณหภูมิของ LLDPE และ SEBS ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซอร์



รูปที่ 4.35 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสูญเสีย ( $E''$ ) กับอุณหภูมิของ LLDPE และ SEBS ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.36 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\tan \delta$  กับอุณหภูมิของ LLDPE และ SEBS ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์

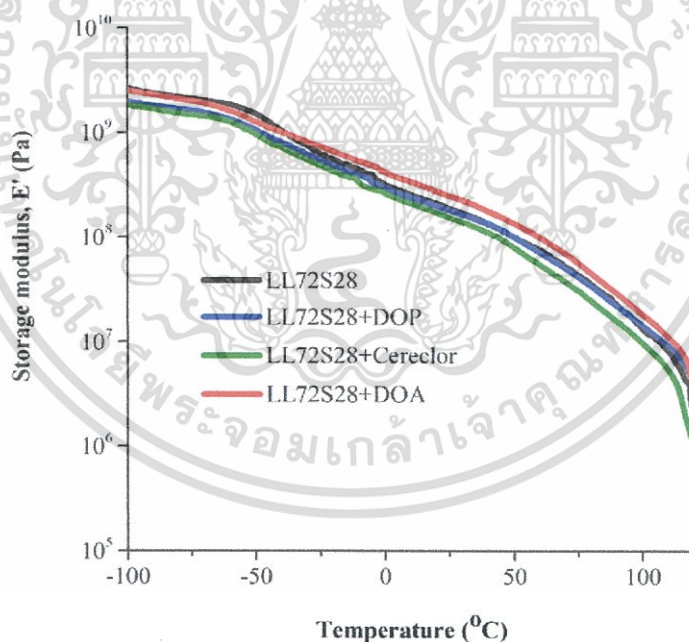
จากผลการทดลอง พบว่าการใช้พลาสติกไซเซออร์ช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระของ SEBS ได้จากผลของค่า  $T_g$  ที่ต่ำลง จึงศึกษาสมบัติความร้อนเชิงพลวัตของฟิล์ม LL72S28 (G1652) ที่เติมพลาสติกไซเซออร์ชนิดต่างๆ ในปริมาณ 10%wt ของน้ำหนัก SEBS G1652 โดยค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter,  $\delta$ ) ของพอลิเมอร์และพลาสติกไซเซออร์ในการทดลองนี้แสดงในตารางที่ 4.6 และผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.37-4.42

ตารางที่ 4.6 ค่าความสามารถในการละลาย ( $\delta$ ) ของพอลิเมอร์และพลาสติกไซเซออร์ [81-82]

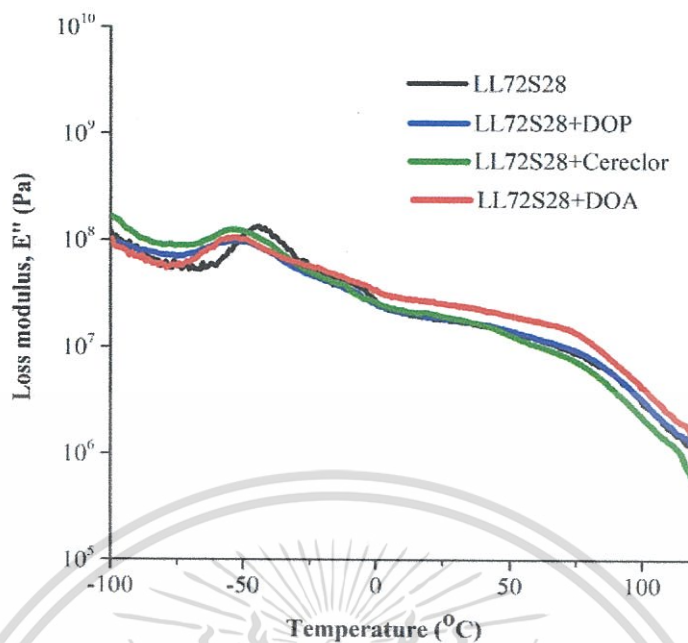
สาร	$\delta$ (cal/cm <sup>3</sup> )
PE	8.10
SEBS	8.50
DOA	8.78
DOP	9.14
Cereclor	9.30
DBP	10.09
TCP	11.54

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

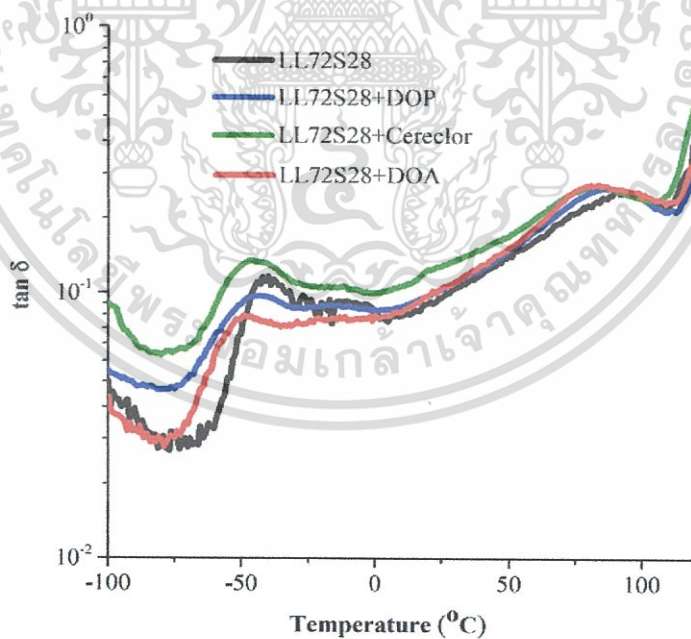
จากรูปที่ 4.37-4.39 แสดงเทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL72S28, LL72S28+DOP, LL72S28+Cereclor และ LL72S28+DOA พบว่าการใช้พลาสติกไซเซออร์ทั้ง 3 ชนิดสามารถช่วยลด  $T_g$  ของพอลิเมอร์ผสมได้ โดย DOP และ Cereclor ช่วยลด  $T_g$  ของพอลิสไตรีนใน SEBS ได้อย่างชัดเจน เนื่องจากพอลิสไตรีนเป็นส่วนที่มีขั้ว จึงมีความเข้ากันได้ดีกับ DOP และ Cereclor ซึ่งเป็นพลาสติกไซเซออร์ที่มีขั้วได้ดี ทำให้ปริมาตรอิสระเพิ่มขึ้น สายโซ่โมเลกุลของพอลิสไตรีนจึงเคลื่อนที่ง่ายขึ้น ในขณะที่การใช้พลาสติกไซเซออร์ DOP และ Cereclor ไม่มีผลทำให้ค่า  $T_g$  ของเอทิลีน/บิวทิลีนเปลี่ยนแปลง เพราะเอทิลีน/บิวทิลีนเป็นส่วนที่ไม่มีขั้ว จึงเข้ากับพลาสติกไซเซออร์ที่มีขั้วได้ไม่ดี สำหรับการเติม DOA ลงไปในฟิล์ม LL72S28 พบว่าสามารถลด  $T_g$  ทั้งในส่วนของพอลิสไตรีนและเอทิลีน/บิวทิลีน โดยลดลงจาก  $90^{\circ}\text{C}$  เป็น  $81^{\circ}\text{C}$  และ  $-43^{\circ}\text{C}$  เป็น  $-49^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับ เนื่องจาก DOA จัดเป็นสารประกอบอะลิฟาติกเอสเทอร์ ที่มีสายโซ่เป็นเส้นตรง และมีค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียงกับ SEBS มากที่สุด (ดังตารางที่ 4.6) จึงสามารถเข้ากันได้ดีและช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระให้กับ SEBS ได้สูงสุดเมื่อเทียบกับพลาสติกไซเซออร์ชนิดอื่น ส่งผลให้เห็นการเปลี่ยนแปลงค่า  $T_g$  ของ SEBS ในพอลิเมอร์ผสมได้ชัดเจน



รูปที่ 4.37 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสม ( $E'$ ) กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DOP, LL72S28+Cereclor และ LL72S28+DOA



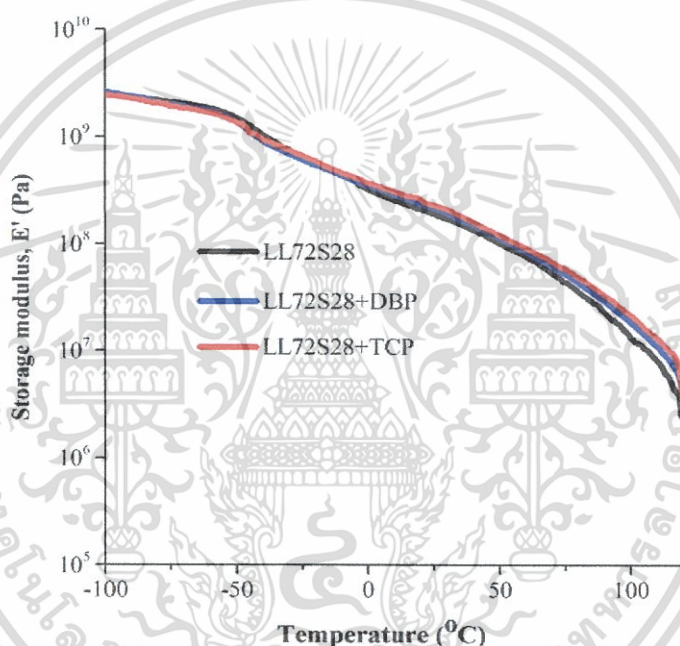
รูปที่ 4.38 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสูญเสีย ( $E''$ ) กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DOP, LL72S28+Cereclor และ LL72S28+DOA



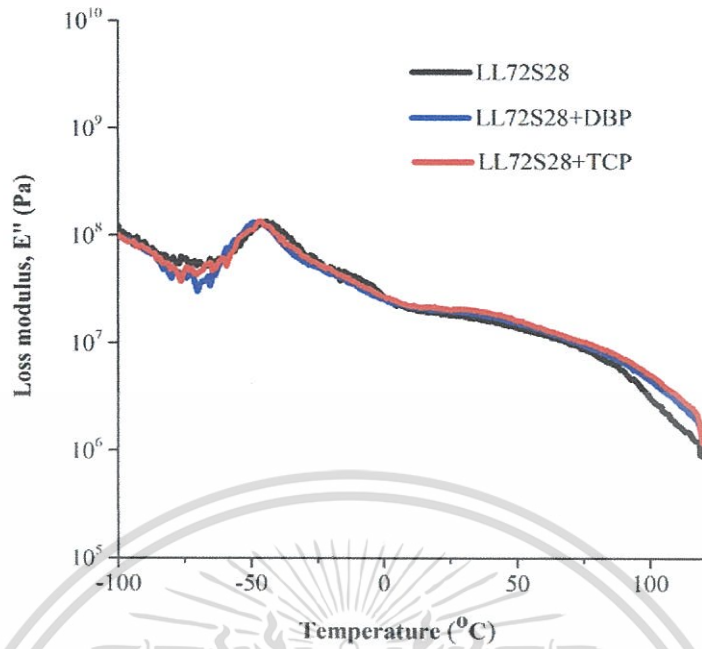
รูปที่ 4.39 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\tan \delta$  กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DOP, LL72S28+Cereclor และ LL72S28+DOA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

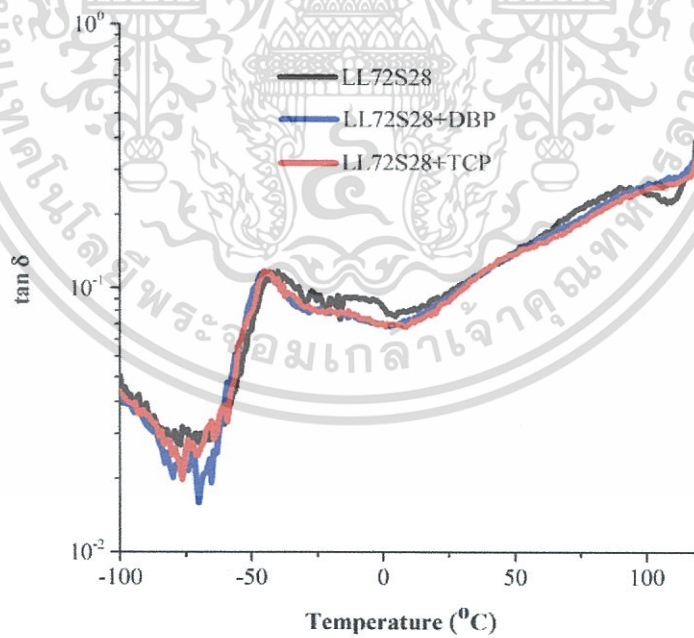
จากรูปที่ 4.40-4.42 แสดงเทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL72S28, LL72S28+DBP และ LL72S28+TCP พบว่าการใช้พลาสติกไซเซออร์ทั้งสองชนิด ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลง  $T_g$  ของ SEBS เนื่องจาก DBP และ TCP มีค่าความสามารถในการละลายต่างจาก SEBS (ดังตารางที่ 4.6) จึงมีความเข้ากันได้เล็กน้อย นอกจากนี้โครงสร้างของ DBP ประกอบด้วยวงอะโรมาติก 2 วง ส่วน TCP ประกอบด้วยวงอะโรมาติก 3 วง และมีฟอสฟอรัสในโครงสร้าง ทำให้พลาสติกไซเซออร์ทั้งสองชนิดนี้มีขั้วสูง จึงมีความเป็นไปได้อย่างผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด ห้องผสมที่เป็นเหล็กมีอันตรกิริยาที่ดีกับ DBP และ TCP ทำให้ปริมาณพลาสติกไซเซออร์ส่วนใหญ่ถูกดูดซับไว้ที่ผนังของห้องผสมมากกว่าแทรกเข้าไปในสายโซ่ SEBS จึงทำให้ไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงของ  $T_g$



รูปที่ 4.40 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดูลัสสะสม ( $E'$ ) กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DBP และ LL72S28+TCP



รูปที่ 4.41 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสูญเสีย ( $E''$ ) กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DBP และ LL72S28+TCP

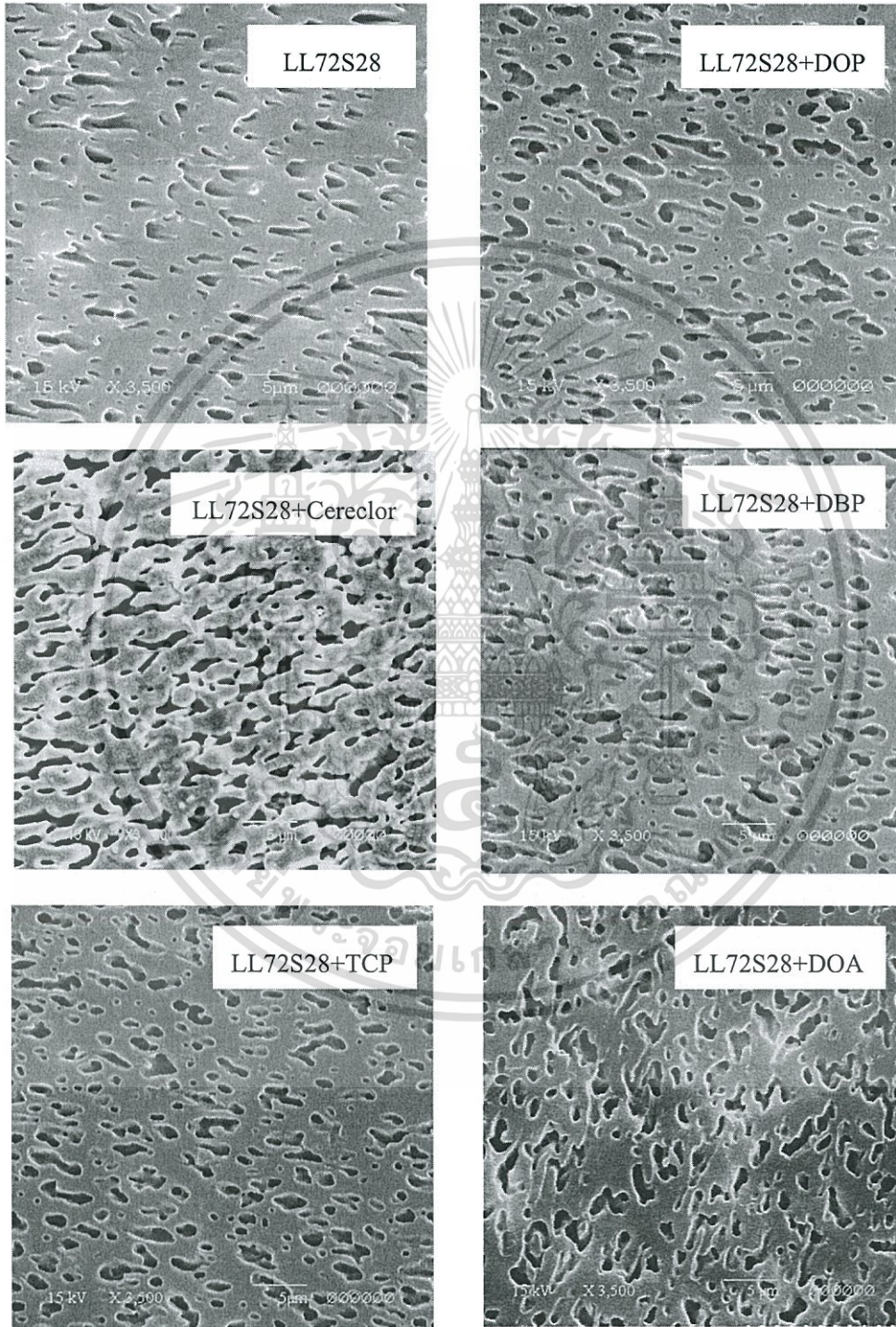


รูปที่ 4.42 เทอร์โมแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\tan \delta$  กับอุณหภูมิของ LL72S28, LL72S28+DBP และ LL72S28+TCP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.3.2 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม LL72S28 (G1652) ที่เติมพลาสติกไซเซอร์

จากรูปที่ 4.43 แสดงสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LL72S28 ที่เติมพลาสติกไซเซอร์ชนิดต่างๆ ในปริมาณ 10%wt ของน้ำหนัก SEBS



รูปที่ 4.43 ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LL72S28 ที่เติมพลาสติกไซเซอร์ชนิดต่างๆ ที่มีการสกัดเอกซสารถือเป็นเอกซสารถือ SEBS ออกด้วย THF ที่กำลังขยาย 3500 เท่าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการศึกษา พบว่าการเติมพลาสติกไซเซออร์ส่วนใหญ่ ทำให้ปริมาตรอิสระของ SEBS เพิ่มขึ้น โดยการเติม DOP, DBP, TCP และ DOA ลงไปใน LL72S28 พบว่าได้รูปร่างและการกระจายตัวของ SEBS คล้ายกัน ยกเว้นการเติม Cereclor ที่ทำให้วัฏภาค SEBS มีความต่อเนื่องมากขึ้น แสดงจากลักษณะวิทยาเป็นรูปร่างทรงรีมากขึ้น

ตารางที่ 4.7 พื้นที่ของวัฏภาค SEBS ในฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์

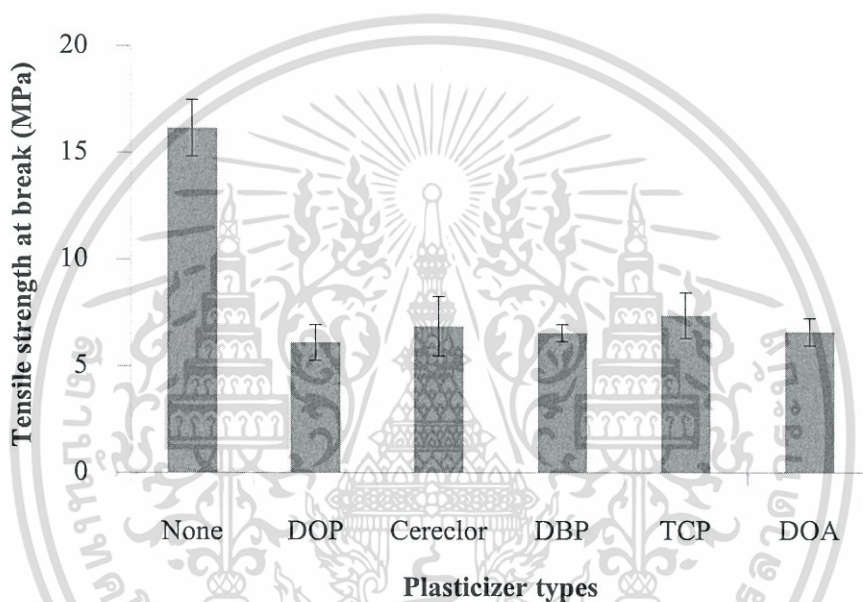
ตัวอย่าง	พลาสติกไซเซออร์ (%wt)	พื้นที่ของ SEBS	พื้นที่ทั้งหมด	% พื้นที่ของ SEBS
LL72S28	0	1202	40837	14
LL72S28+DOP	10	2387	54327	18
LL72S28+Cereclor	10	1061	66122	22
LL72S28+DBP	10	1316	50076	17
LL72S28+TCP	10	1523	41044	16
LL72S28+DOA	10	1906	68232	23

จากรูปที่ 4.43 แสดง SEM ของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ชนิดต่างๆ นำมาคำนวณ %พื้นที่ของวัฏภาคกระจาย SEBS ด้วยโปรแกรม ImageJ ได้ผลดังตารางที่ 4.7 พบว่าการเติม DOP, DBP และ TCP สามารถให้ %พื้นที่ของ SEBS ที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งสอดคล้องกับผลของลักษณะวิทยาที่วิเคราะห์ได้ ส่วนการเติม Cereclor ลงในฟิล์ม LL72S28 มี %พื้นที่ของ SEBS มาก ซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM ที่สามารถเห็นความต่อเนื่องของ SEBS ในขณะที่การเติม DOA ลงไปนั้นแม้ว่าขนาดของ SEBS เล็กกว่าการเติม Cereclor แต่จากผลของ %พื้นที่ของวัฏภาคกระจายที่คำนวณ ได้มีค่ามากที่สุด

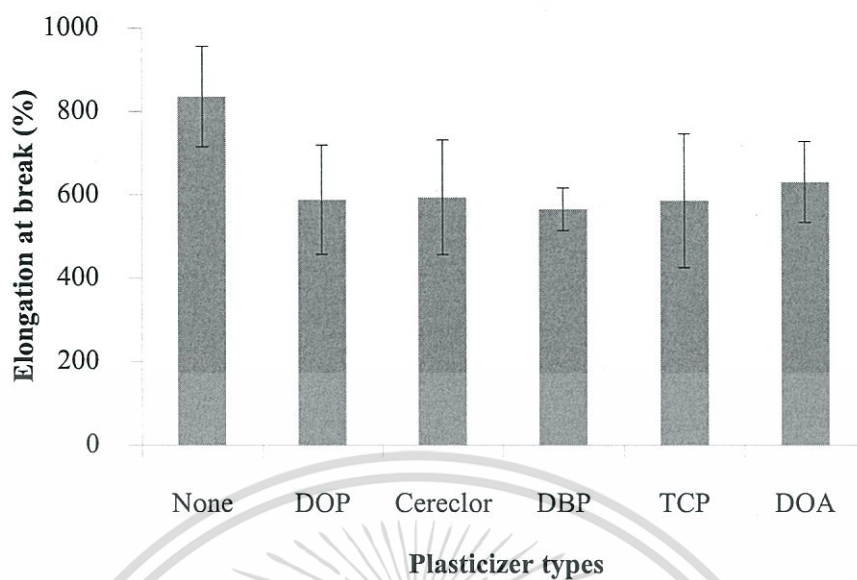
#### 4.2.3.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL72S28 (G1652) ที่เติมพลาสติกไซเซออร์

จากรูปที่ 4.44-4.47 แสดงสมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ปริมาณ 10%wt ของน้ำหนัก SEBS ในทางทฤษฎีการเติมพลาสติกไซเซออร์ ทำให้ฟิล์มนิ่มขึ้นเพราะพลาสติกไซเซออร์เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างสายโซ่ ทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนที่ง่าย ค่ามอดูลัสของยังควรลดลง แต่จากผลการทดลองพบว่า ฟิล์มที่เติมพลาสติกไซเซออร์ส่วนใหญ่มีค่ามอดูลัสของยังใกล้เคียงกับฟิล์มที่ไม่เติมพลาสติกไซเซออร์ เพราะพลาสติกไซเซออร์แทรกเข้าไปเฉพาะในส่วนของวัฏภาคกระจาย จึงไม่ส่งผลต่อค่ามอดูลัสของวัฏภาคหลัก LLDPE ทำให้ค่ามอดูลัสของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมไม่ลดลงอย่างชัดเจน ซึ่งการเติมพลาสติกไซเซออร์ลงไปทำให้รอยต่อระหว่างวัฏภาค LLDPE กับ SEBS อ่อนแอลง ฟิล์มจึงมีแนวโน้มเสียรูปและขาดง่ายขึ้น แสดงจากความเค้น ณ จุด

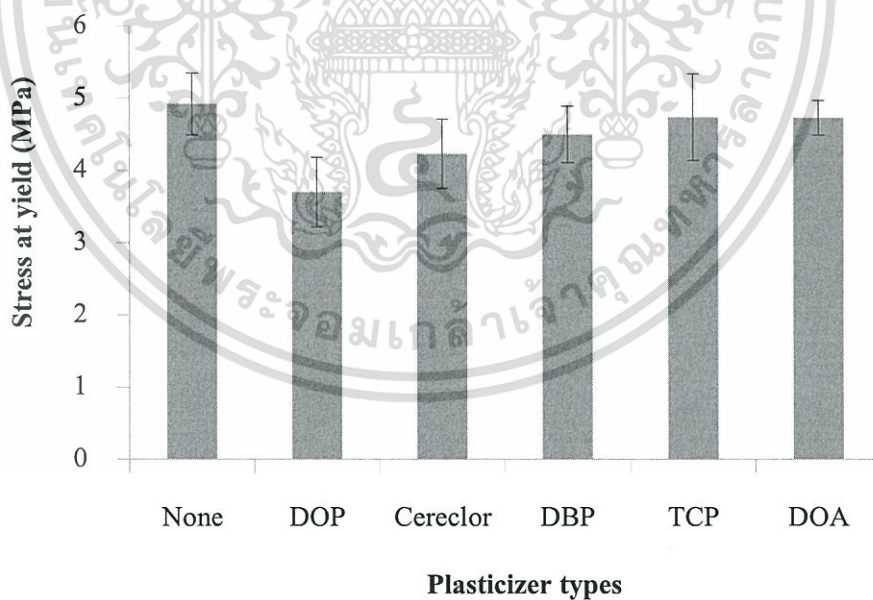
ครากของฟิล์มตัวอย่างทุกสูตรมีค่าลดลงอยู่ในช่วง 3.70-4.74 MPa และความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์มมีค่าลดลงอย่างชัดเจน โดยค่าที่ได้ต่ำกว่ามาตรฐานของฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับบรรจุอาหาร มาตรฐานเลขที่ มอก. 1027-2553 (7 MPa) [83] นอกจากนี้ค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์มควรมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมพลาสติกไซเซออร์ เพราะพลาสติกไซเซออร์ที่เติมเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างสายโซ่ สายโซ่จึงเคลื่อนที่ง่ายขึ้น แต่ผลการทดลองพบว่าฟิล์มมีร้อยละการยืด ณ จุดขาดลดลง เพราะฟิล์มมีการเสีรูปร่างง่ายขึ้น และพลาสติกไซเซออร์ที่เติมเข้าไปแทรกอยู่ในส่วนของวัฏภาคกระจายเท่านั้น (จากผล DMA ในรูปที่ 4.36)



รูปที่ 4.44 ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ที่ 10%wt ของ SEBS

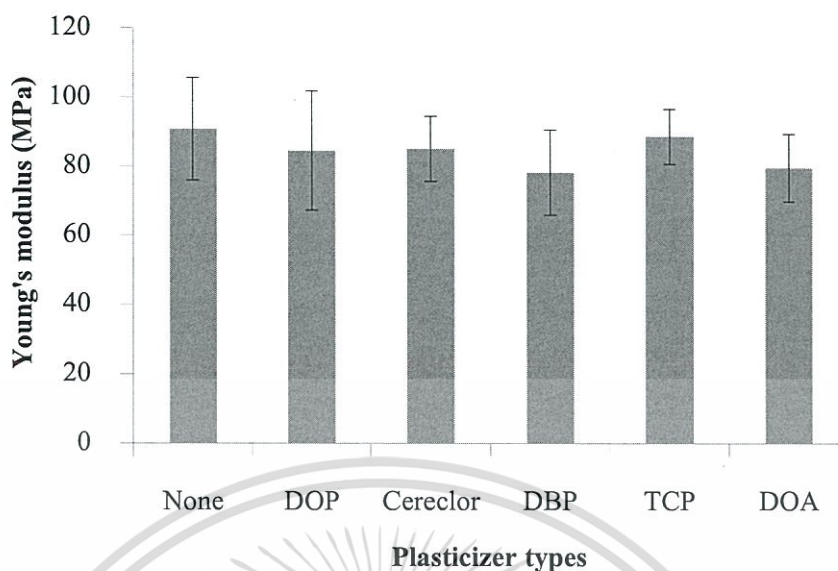


รูปที่ 4.45 ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซอร์ที่ 10%wt ของ SEBS



รูปที่ 4.46 ความเค้น ณ จุดครากของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซอร์ที่ 10%wt ของ SEBS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



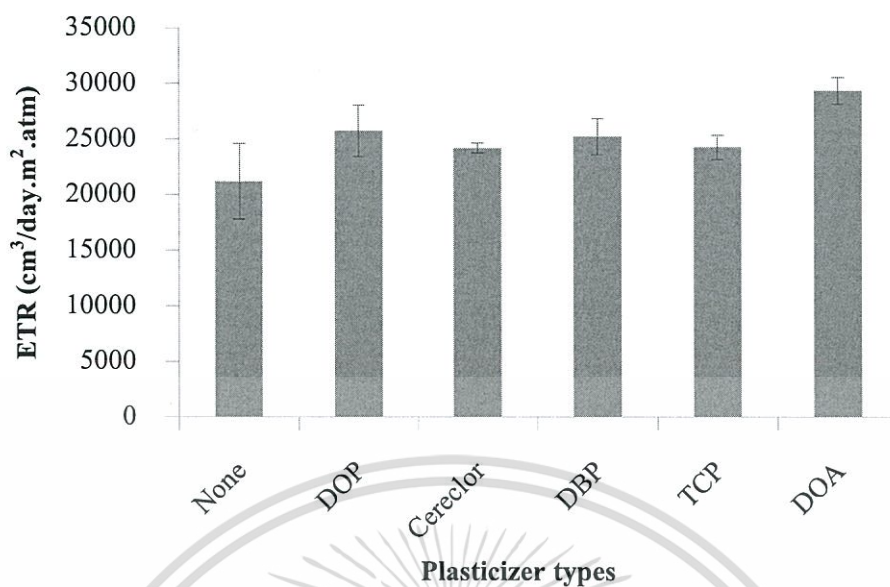
รูปที่ 4.47 มอดุลัสของยังของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซอร์ที่ 10%wt ของ SEBS

4.2.3.4 การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 (G1652) ที่เติมพลาสติกไซเซอร์ จากรูปที่ 4.48 แสดงอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซอร์ พบว่าการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไป ทำให้อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนสูงกว่าฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมพลาสติกไซเซอร์ เพราะการมีพลาสติกไซเซอร์แทรกอยู่ระหว่างสายโซ่โมเลกุล ทำให้สายโซ่เคลื่อนที่ผ่านกันง่ายขึ้นและสามารถช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระให้กับวัฏภาคกระจาย ก๊าซเอทิลีนซึ่งเป็น โมเลกุลขนาดเล็ก จึงสามารถซึมผ่านวัฏภาค SEBS ที่เป็นอสัณฐานได้ดี ทำให้อัตราการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงขึ้นเมื่อเติมพลาสติกไซเซอร์

จากผลการทดสอบ พบว่าการเติมพลาสติกไซเซอร์ส่วนใหญ่ช่วยเพิ่มอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 ได้ใกล้เคียงกัน เพราะแม้จะเติมพลาสติกไซเซอร์ที่ช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระลงไป แต่ฟิล์มยังประกอบด้วยส่วนของ LLDPE ที่มีความเป็นผลึก ขัดขวางการซึมผ่านของก๊าซ (Gas barrier) อยู่ โดยอัตราการซึมผ่านของก๊าซเพิ่มขึ้นประมาณ 14-21% ขณะที่การเติม DOA สามารถช่วยเพิ่มการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนได้สูงสุดถึง 38% เพราะในพลาสติกไซเซอร์ทั้ง 5 ชนิดที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ DOA เป็นพลาสติกไซเซอร์ที่มีค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียงกับ SEBS มากที่สุด จึงช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระได้สูงและลด  $T_g$  ทั้งในส่วนของสไตรีนและเอทิลีน/บิวทิลีนลงได้อย่างชัดเจน ส่งผลให้อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มสูตรนี้สูง นอกจากนี้ DOA เป็นพลาสติกไซเซอร์ที่องค์การอาหารและยาของสหรัฐอเมริกาอนุญาตให้ใช้ในผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอาหาร จึงมีความปลอดภัยในเลือกเติม DOA ลงไปในฟิล์มบรรจุผลิตผลสดมากกว่าการเลือกใช้

DOP, Cereclor, DBP และ TCP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.48 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซอร์ที่ 10%wt ของ SEBS

4.2.3.5 พฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ จากผลของความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 ที่เติมพลาสติกไซเซอร์ 10%wt มีค่าต่ำกว่าค่ามาตรฐานของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ (รูปที่ 4.44) จึงศึกษาผลของการลดปริมาณพลาสติกไซเซอร์ลงเป็น 5%wt ของน้ำหนัก SEBS โดยเลือกใช้ DOP เป็นตัวแทนพลาสติกไซเซอร์ เพราะเป็นพลาสติกไซเซอร์ที่หาได้ง่าย ซึ่งการทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ปริมาณ 5%wt และ 10%wt ด้วย DSC แสดงผลการทดสอบดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8  $T_m$ ,  $T_c$  และความเป็นผลึกของ LLDPE ในฟิล์ม LL72S28

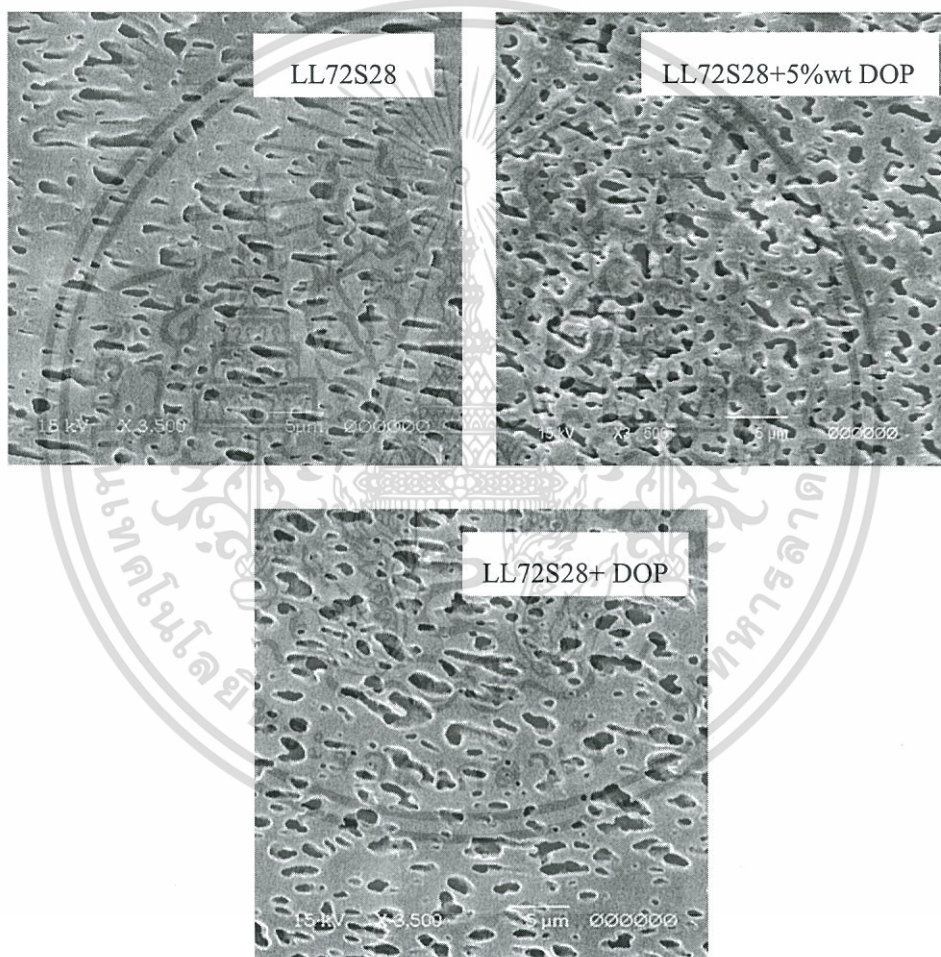
สูตร	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	ความเป็นผลึก (%)
LL72S28	118	103	23.4
LL72S28+5%wt DOP	117	102	22.8
LL72S28+DOP	116	102	23.2

จากผลการทดลอง พบว่าทั้งอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิการเกิดผลึก และความเป็นผลึกของฟิล์มตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกัน เพราะ DOP ที่เติมเข้าไปอยู่ในวัฏภาคอสัณฐาน SEBS และ LL72S28 อาจมีแรงยึดติดระหว่างวัฏภาค LLDPE กับ SEBS ที่ไม่ดี ทำให้พอลิเมอร์มีความไม่เข้ากัน จึงไม่รบกวนการสร้างผลึก และการขยายขนาดผลึกของ LLDPE (ดังเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อใดๆ) ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำอธิบายในหัวข้อ 4.2.1.1 เรื่องพฤติกรรมทางความร้อนของฟิล์ม LLDPE/SEBS ที่อัตราส่วนต่างๆ)

#### 4.2.3.6 สัณฐานวิทยาของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ

จากรูปที่ 4.49 แสดงสัณฐานวิทยาของฟิล์มตัวอย่าง พบว่าการเติม DOP ลงไปในฟิล์ม LL72S28 ทำให้ SEBS มีปริมาตรอิสระสูงขึ้น โดยการเติม DOP ที่ปริมาณ 10%wt สามารถช่วยให้ขนาดของภูมิภาค SEBS ใหญ่กว่าการเติมที่ปริมาณ 5%wt ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของ %พื้นที่ของ SEBS ที่คำนวณได้จากโปรแกรม ImageJ (ดังตารางที่ 4.9)



รูปที่ 4.49 ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ ที่มีการสกัด SEBS ออกด้วย THF ที่กำลังขยาย 3500 เท่า

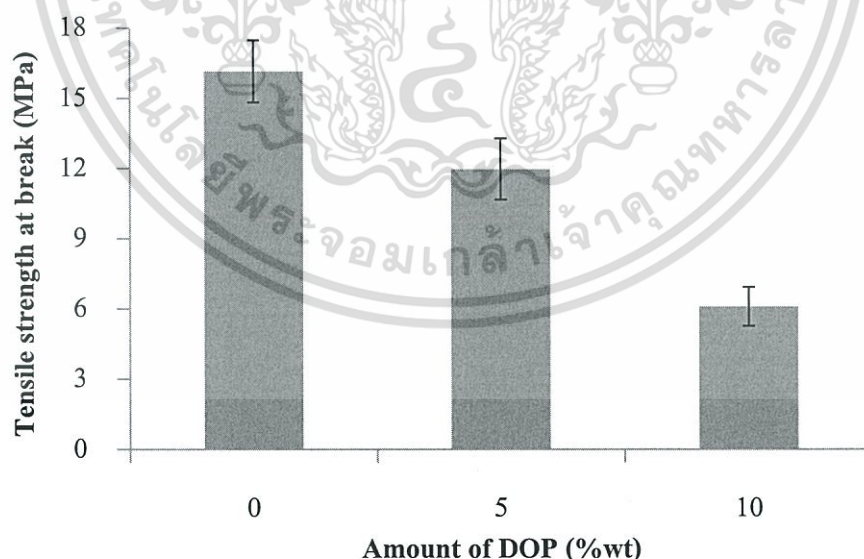
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.9 พื้นที่ของภูมิภาค SEBS ในฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ

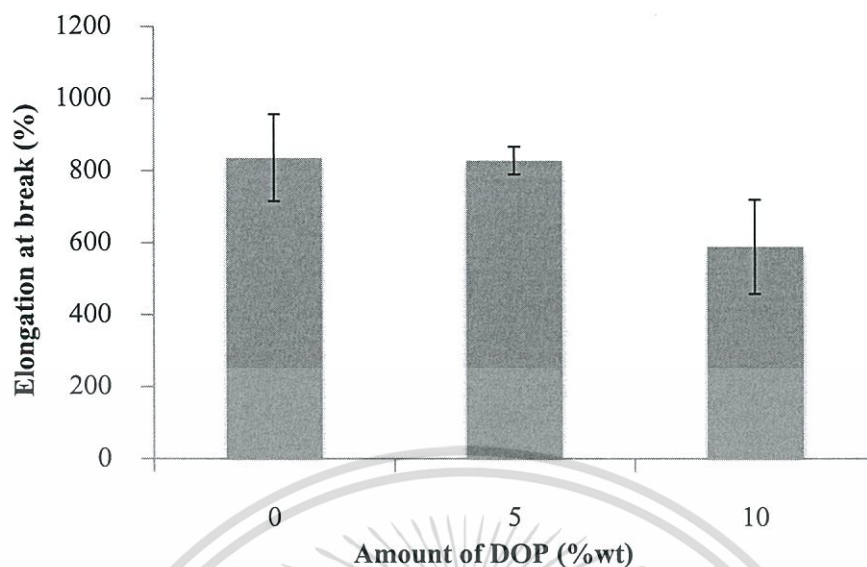
ตัวอย่าง	พลาสติกไซเซออร์ (%wt)	พื้นที่ของ SEBS	พื้นที่ทั้งหมด	% พื้นที่ของ SEBS
LL72S28	0	1202	40837	14
LL72S28+5%wt DOP	5	642	124716	16
LL72S28+DOP	10	2387	54327	18

#### 4.2.3.7 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ

จากรูปที่ 4.50-4.53 แสดงสมบัติเชิงกลของฟิล์มสูตร LL72S28 ที่ไม่เติมและเติม DOP ในปริมาณ 5%wt และ 10%wt ของน้ำหนัก SEBS พบว่าการเติม DOP ลงไปในฟิล์มไม่มีผลต่อค่ามอดุลัสของยัง ส่วนสมบัติอื่นๆ ของฟิล์มมีค่าลดลงเมื่อเติมพลาสติกไซเซออร์ โดยความแข็งแรงของฟิล์มมีแนวโน้มลดลงเพราะ DOP เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างสายโซ่โมเลกุลและช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระ เป็นผลให้สายโซ่สามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น ฟิล์มจึงเสียรูปง่ายและรับแรงดึงได้น้อยลง อย่างไรก็ตามการเติม DOP ที่ปริมาณ 5%wt ทำให้สมบัติโดยรวมของฟิล์มมีค่าสูงกว่าการเติมปริมาณ 10%wt และทำให้ค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์มตัวอย่างเป็น 11.9 MPa



รูปที่ 4.50 ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ

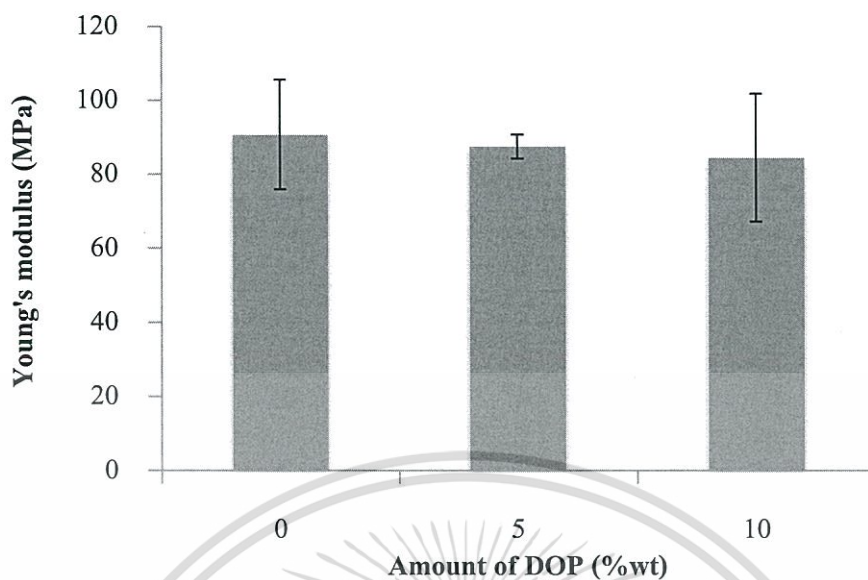


รูปที่ 4.51 ร้อยละการยืด ณ จุดขาดของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ



รูปที่ 4.52 ความเค้น ณ จุดครากของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ

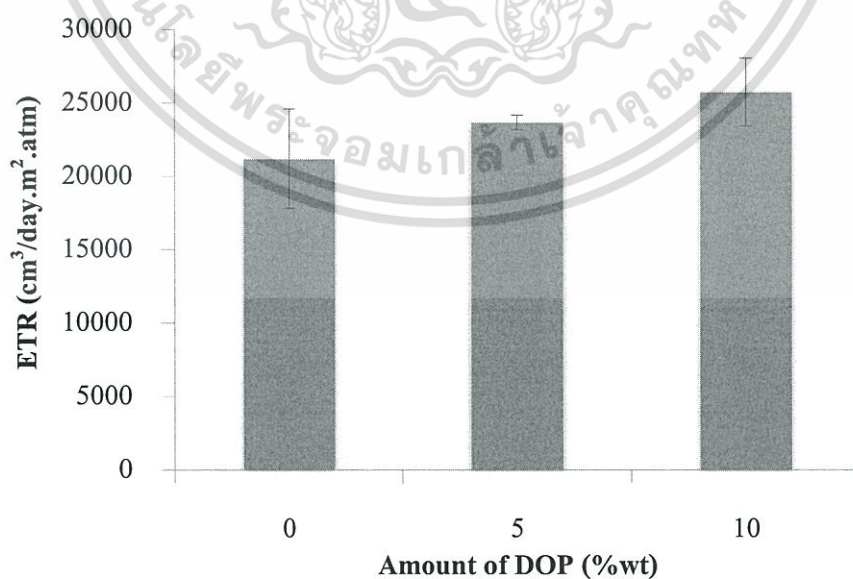
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.53 มอดุลัสของยังของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ

#### 4.2.3.8 การซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ

จากรูปที่ 4.54 แสดงอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติม DOP ในปริมาณ 5%wt และ 10%wt ของน้ำหนัก SEBS



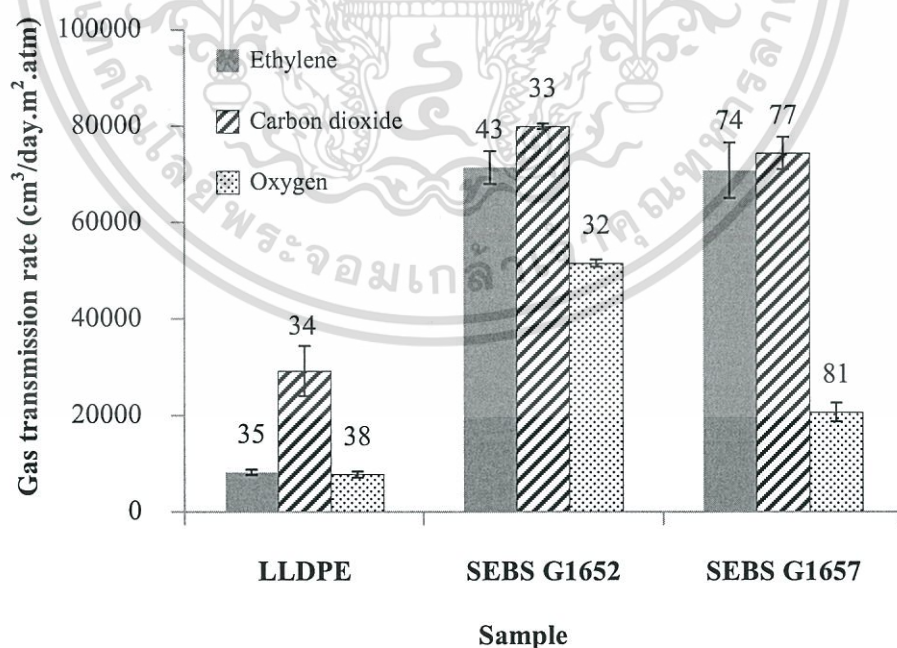
รูปที่ 4.54 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 ที่เติม DOP ในปริมาณต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดสอบ พบว่าการเติมพลาสติกไซเซออร์ DOP ช่วยให้ก๊าซเอทิลีนซึมผ่านฟิล์มตัวอย่างได้มากขึ้น เพราะ DOP ช่วยปริมาตรอิสระของวัฏภาคกระจาย SEBS ให้สูงขึ้น ทราบจากค่า  $T_g$  ของสไตรีนที่ลดลง (ในรูปที่ 4.39) ส่งผลให้ก๊าซเอทิลีนซึมผ่านส่วนอสัณฐานได้มากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับผลของปริมาณ DOP ที่เติมลงไป พบว่าอัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ DOP จาก 5%wt เป็น 10%wt เพราะปริมาณ DOP ที่มากขึ้น ทำให้สามารถแทรกระหว่างสายโซ่และช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระของ SEBS ได้มากกว่า ก๊าซเอทิลีนจึงสามารถซึมผ่านส่วนของรอยต่อวัฏภาคนี้ได้

#### 4.3 การศึกษาการซึมผ่านของก๊าซชนิดต่างๆ เพื่อการใช้งานบรรจุภัณฑ์

ในการรักษาความสดและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ตลอดช่วงระยะเวลาการเก็บรักษา นอกจากการลดหรือกำจัดก๊าซเอทิลีน ซึ่งเป็นฮอร์โมนเร่งการเจริญเติบโตและเร่งให้เกิดกระบวนการสุกของผักและผลไม้ภายในฟิล์มบรรจุภัณฑ์แล้ว การควบคุมการซึมผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซออกซิเจนภายในบรรจุภัณฑ์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สามารถช่วยยืดอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ได้ จากเหตุผลดังกล่าวจึงศึกษาการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม LLDPE, SEBS G1652, SEBS G1657 และฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LL72S28 แสดงผลการศึกษาในรูปที่ 4.55-4.57



รูปที่ 4.55 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม

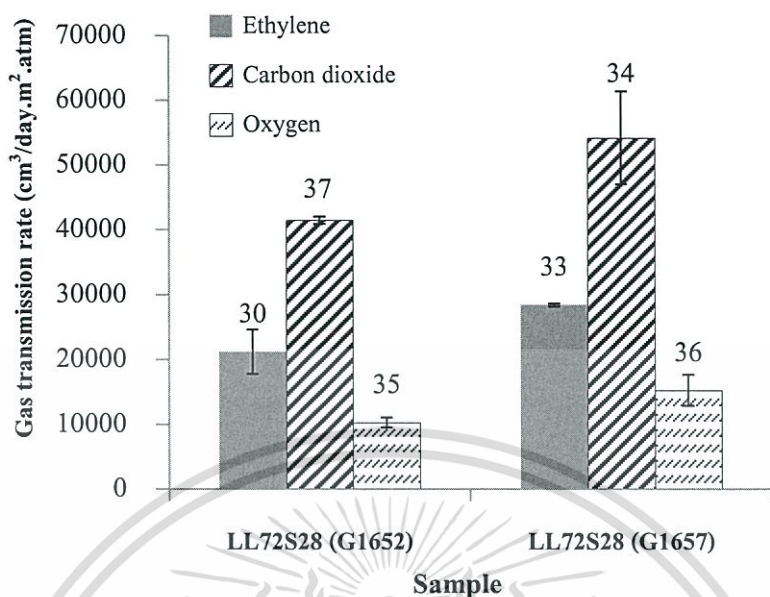
LLDPE, SEBS G1652 และ SEBS G1657 (เลขบนแท่งกราฟ คือความหนาของฟิล์มใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารตัวอย่างไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

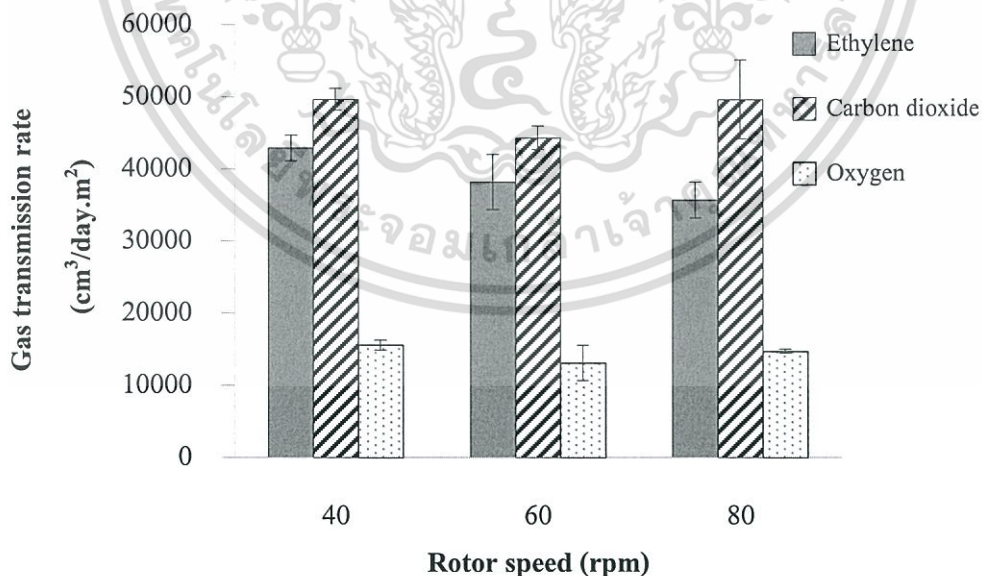
จากรูปที่ 4.55 แสดงอัตราการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซออกซิเจนในฟิล์ม LLDPE, SEBS G1652 และ SEBS G1657 พบว่าฟิล์ม LLDPE มีอัตราการซึมผ่านของก๊าซทั้งสามชนิดต่ำกว่าฟิล์ม SEBS ทั้งสองเกรด เพราะความเป็นผลึกของ LLDPE ขัดขวางการซึมผ่านของก๊าซ ส่งผลให้ฟิล์มมีอัตราการซึมผ่านของก๊าซต่ำกว่าฟิล์ม SEBS ที่เป็นอสัณฐานทั้งหมดและมีปริมาตรอิสระสูง สำหรับฟิล์ม SEBS G1657 ที่ประกอบด้วยส่วนของเอทิลีน/บิวทิลีนในปริมาณ 87%wt พบว่าอัตราการซึมผ่านของก๊าซทั้งสามชนิดใกล้เคียงหรือต่ำกว่า SEBS G1652 เนื่องมาจากความหนาของฟิล์มที่เตรียมแตกต่างกันดังที่อธิบายในหัวข้อที่ 4.2.2.5

เมื่อพิจารณาอัตราการซึมผ่านของก๊าซแต่ละชนิด เห็นได้ชัดว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีอัตราการซึมผ่านในฟิล์มทุกสูตรสูงสุด รองลงมาคือ ก๊าซเอทิลีน และก๊าซออกซิเจน ตามลำดับ เนื่องจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีความดันไอ (Vapor pressure) ต่ำสุด โดยมีจุดเดือดเท่ากับ  $-78.5^{\circ}\text{C}$  ขณะที่ก๊าซเอทิลีนและก๊าซออกซิเจนมีจุดเดือดเท่ากับ  $-103.8^{\circ}\text{C}$  และ  $-183^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับ [84] จากผลของความดันไอทำให้ทราบว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สามารถกลายเป็นไอน้อยที่สุด จึงสามารถดูดซับบนพื้นผิวของฟิล์ม ละลายเข้าไปในเนื้อและซึมผ่านออกมาได้ดีกว่าก๊าซที่มีความดันไอสูงหรือจุดเดือดต่ำ ซึ่งการซึมผ่านของก๊าซเป็นไปตาม “กฎการละลาย-การแพร่” ในกระบวนการซึมผ่านก๊าซในฟิล์มพอลิเมอร์ นอกจากนี้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ยังมีขนาดเชิงจลนศาสตร์ (Kinetic diameter) เท่ากับ  $3.3 \text{ \AA}$  ซึ่งเล็กกว่าก๊าซเอทิลีน ( $3.9 \text{ \AA}$ ) และก๊าซออกซิเจน ( $3.46 \text{ \AA}$ ) [85] ซึ่งค่า Kinetic diameter พิจารณาจากขนาดโมเลกุลจากเส้นผ่านศูนย์กลางของสารที่ถูกดูดซับในขณะเคลื่อนที่ แสดงให้เห็นว่าก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีขนาดโมเลกุลเล็กที่สุด ส่งผลให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีการซึมผ่านสูงที่สุดในทางตรงข้ามก๊าซออกซิเจนมีความดันไอสูง ระเหยกลายเป็นไอน้อย ความสามารถในการดูดซับแล้วละลายเข้าไปในเนื้อฟิล์มจึงต่ำ แม้จะมีค่า Kinetic diameter ใกล้เคียงกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และเล็กกว่าก๊าซเอทิลีน จากผลดังกล่าว ทำให้ก๊าซออกซิเจนมีอัตราการซึมผ่านในฟิล์มทุกสูตรต่ำที่สุด

จากรูปที่ 4.56 แสดงอัตราการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LL72S28 ที่เตรียมด้วย SEBS ทั้ง 2 เกรด จากผลการทดลอง พบว่าฟิล์ม LL72S28 มีค่าการซึมผ่านของก๊าซทั้ง 3 ชนิดต่ำกว่าฟิล์ม SEBS (รูปที่ 4.55) เพราะผลจากผลึกที่มีใน LLDPE จากรูปเห็นได้ชัดว่าเมื่อเตรียมฟิล์มให้มีความหนาใกล้เคียงกัน ฟิล์ม LL72S28 (G1657) มีอัตราการซึมผ่านก๊าซทั้ง 3 ชนิดสูงกว่าฟิล์ม LL72S28 (G1652) เนื่องจาก LL72S28 (G1657) ประกอบด้วย SEBS G1657 ที่มีปริมาณเอทิลีน/บิวทิลีนในโครงสร้างมากกว่า ทำให้ฟิล์มมีความนุ่มและปริมาตรอิสระสูงกว่า ก๊าซจึงสามารถซึมผ่านได้ดี สำหรับการซึมผ่านของก๊าซแต่ละชนิด เห็นได้ชัดว่ามีแนวโน้มเหมือนกับฟิล์ม LLDPE, SEBS G1652 และ SEBS G1657 นั่นคือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ > ก๊าซเอทิลีน > ก๊าซออกซิเจน



รูปที่ 4.56 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม LL72S28 (G1652) และ LL72S28 (G1657) (เลขบนแท่งกราฟ คือความหนาของฟิล์มในหน่วย  $\mu\text{m}$ )



รูปที่ 4.57 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม LL56S44 ที่มีการปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากการศึกษาการซึมผ่านของก๊าซชนิดต่างๆ ในฟิล์ม LL72S28 ที่ผสมด้วย SEBS ทั้ง 2 เกรดแล้ว ฟิล์ม LL56S44 เป็นอีกสูตรหนึ่งที่มีการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูง จึงทำการทดสอบการซึมผ่านของก๊าซชนิดอื่นๆ โดยฟิล์มที่เตรียมมีความหนาในช่วงใน 35-45  $\mu\text{m}$  ได้ผลการทดสอบดังรูปที่ 4.57

จากผลการทดลอง พบว่าฟิล์มที่เตรียมโดยการผสมที่ความเร็วโรเตอร์ 40 rpm มีอัตราการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงสุด เนื่องจากการผสมด้วยความเร็วโรเตอร์ต่ำทำให้ได้วัฏภาคกระจายที่มีขนาดใหญ่ อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มจึงสูงกว่าการผสมที่ความเร็วโรเตอร์สูง สำหรับอัตราการซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าฟิล์มที่เตรียมทุกสูตรมีอัตราการซึมผ่านของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าก๊าซชนิดอื่นๆ (ดังที่ได้อธิบายในหัวข้อที่ 4.2.2.5) ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วง 49,628-49,633  $\text{cm}^3/\text{day}\cdot\text{m}^2$  ส่วนอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์มที่เตรียมด้วยความเร็วโรเตอร์ทั้ง 3 รอบ พบว่ามีค่าการทดสอบที่ใกล้เคียงกันแม้ขนาดของวัฏภาคกระจายแตกต่างกัน อาจเนื่องมาจากการที่ก๊าซออกซิเจนเป็นก๊าซที่มีความดันไอสูง จึงระเหยเป็นไอได้ง่าย ความสามารถในการซึมผ่านฟิล์มตัวอย่างจึงต่ำ ทำให้ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของการซึมผ่านของก๊าซชนิดนี้ อย่างมีนัยสำคัญ

จากผลของอัตราการซึมผ่านของก๊าซของฟิล์มตัวอย่างเมื่อใช้ความเร็วรอบในการผสมต่างกัน สามารถนำมาคำนวณหาความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซจากสมการที่ 4.1 [86]

$$P = \frac{J\Delta x}{A\Delta p} \quad (4.1)$$

เมื่อ P คือความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซ ( $\text{cm}^3\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ )

J คืออัตราการซึมผ่านของก๊าซ ( $\text{cm}^3/\text{day}$ )

$\Delta x$  คือความหนาของฟิล์มตัวอย่าง (mm)

A คือพื้นที่ของฟิล์มตัวอย่าง ( $\text{m}^2$ )

$\Delta p$  คือความดันย่อย (atm)

โดยสัดส่วนของความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนต่อก๊าซออกซิเจน  $P(\text{C}_2\text{H}_4)/P(\text{O}_2)$  และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อก๊าซออกซิเจน  $P(\text{CO}_2)/P(\text{O}_2)$  ที่คำนวณได้ สามารถบ่งบอกได้ถึงความจำเพาะ (Selectivity) ในการเลือกผ่านของก๊าซ ซึ่งในการออกแบบบรรจุภัณฑ์เพื่อยืดอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ ควรคำนึงถึงสัดส่วนค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซชนิดต่างๆ เพราะหลังการเก็บเกี่ยวผลิตภัณฑ์ยังมีการใช้ก๊าซออกซิเจนในการหายใจตลอดเวลา แล้วเกิดกระบวนการเมตาบอลิซึมพร้อมทั้งผลิตก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซเอทิลีนออกมา ก๊าซออกซิเจนที่ผลิตผลใช้ไป ทำให้มีปริมาณก๊าซออกซิเจนภายในบรรจุภัณฑ์ต่ำ จึงสามารถช่วยลดการ

หายใจและลดการผลิตก๊าซเอทิลีน ซึ่งเป็นฮอร์โมนที่เร่งกระบวนการสุกของผักและผลไม้ได้ [2, 16-17] นอกจากนี้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกผลิตออกมาและมีอยู่ในบรรยากาศ สามารถช่วยถนอมความสดของผักและผลไม้ เพราะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สามารถช่วยยับยั้งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ต่างๆ และลดสภาพไว (Sensitivity) ของผลิตผลต่อก๊าซเอทิลีน เพราะก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีโครงสร้างทางเคมีใกล้เคียงกับเอทิลีน ทำให้สามารถเข้าไปแย่งจับบริเวณเร่ง (Active site) ในระหว่างการสังเคราะห์เอทิลีนได้ [18, 20] ทำให้การเปลี่ยนแปลงที่กระตุ้นโดยเอทิลีนเกิดช้าลง เช่น การเปลี่ยนแปลงสี รสชาติ เป็นต้น โดยสมบัติของฟิล์มพลาสติกประเภทที่ไม่มีการเจาะรู (Continuous films) และฟิล์ม พลาสติกที่มีการเจาะรูขนาดเล็ก (Microperforation) แสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 สมบัติของฟิล์มพลาสติกที่ไม่มีการเจาะรู (Continuous films) และฟิล์มพลาสติกที่มีการเจาะรูขนาดเล็ก (Microperforation) [87-88]

สมบัติ	ฟิล์มพลาสติกที่ไม่มีการเจาะรู	ฟิล์มพลาสติกที่มีการเจาะรูขนาดเล็ก
อัตราการเคลื่อนที่ของก๊าซ	ก๊าซซึมผ่านทางเนื้อพอลิเมอร์	ก๊าซซึมผ่านพอลิเมอร์และผ่านทางรูที่ถูกเจาะ
ความสามารถในการซึมผ่าน	CO <sub>2</sub> มากกว่า O <sub>2</sub> 2-8 เท่า	CO <sub>2</sub> มากกว่า O <sub>2</sub> 0.77 เท่า
อุณหภูมิ	ความสามารถในการซึมผ่านก๊าซ CO <sub>2</sub> และ O <sub>2</sub> เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น	ความสามารถในการซึมผ่านก๊าซ CO <sub>2</sub> และ O <sub>2</sub> ไม่มีผลเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ
อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ	ขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์	มาก, ขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์และปริมาณการเจาะรู

สำหรับสัดส่วนความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนต่อก๊าซออกซิเจน  $P(C_2H_4)/P(O_2)$  และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ต่อก๊าซออกซิเจน  $P(CO_2)/P(O_2)$  ของฟิล์มที่ได้จากการทดลองแสดงในตารางที่ 4.11 พบว่าฟิล์ม LLDPE และ SEBS มีค่า  $P > 1$  ซึ่งจัดเป็นผลดี เพราะฟิล์มทั้งสองชนิดมีความจำเพาะในการเลือกผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และก๊าซเอทิลีนได้ดีเมื่อเทียบกับก๊าซออกซิเจน โดย LLDPE มีค่า  $P(C_2H_4)/P(O_2)$  เท่ากับ 1 แสดงว่าการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนและก๊าซออกซิเจนใกล้เคียงกัน หากนำฟิล์ม LLDPE ที่มีความจำเพาะในการเลือกผ่านก๊าซเอทิลีนต่ำไปใช้หีบห่อ จะทำให้มีก๊าซเอทิลีนสะสมอยู่ในฟิล์มบรรจุภัณฑ์สูง เร่งให้ผลิตผลสดเกิดการสุกและเน่าเสียเร็วขึ้น ในขณะที่ฟิล์ม SEBS มีค่า  $P(C_2H_4)/P(O_2)$  สูงกว่า LLDPE นั่นคือ SEBS มี

ความจำเพาะในการเลือกผ่านก๊าซเอทิลีนสูงกว่า เมื่อเตรียมเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LL72S28 พบว่าฟิล์มมีความจำเพาะในการเลือกผ่านทั้งก๊าซเอทิลีนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูงขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากส่วนของ SEBS และ LLPDE ตามลำดับ หากนำฟิล์ม LL72S28 ไปใช้งานจริง ก๊าซเอทิลีนจะสามารถซึมผ่านออกจากฟิล์มบรรจุภัณฑ์ได้ดีขึ้น สำหรับฟิล์ม LL56S44 พบว่าฟิล์มตัวอย่างมีค่า  $P(C_2H_4)/P(O_2)$  สูงขึ้น เนื่องจากประกอบด้วยปริมาณ SEBS ที่มีความจำเพาะในการเลือกผ่านก๊าซเอทิลีนมากขึ้น ขณะเดียวกันปริมาณ LLDPE ที่ลดลง ส่งผลให้ฟิล์มมีความจำเพาะกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง เมื่อปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสม LL56S44 พบว่าการใช้ความเร็วโรเตอร์ต่ำ (40 rpm) ทำให้ได้วัฏภาคกระจาย SEBS ขนาดใหญ่ ฟิล์มจึงมีความสามารถในการซึมผ่านทั้งก๊าซเอทิลีนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สูง ดังนั้นค่า  $P(C_2H_4)/P(O_2)$  และ  $P(CO_2)/P(O_2)$  จึงสูงกว่าการผสมด้วยความเร็วโรเตอร์สูง

ตารางที่ 4.11 สัดส่วนค่าความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซของฟิล์มชนิดต่างๆ

ตัวอย่าง	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	$P(C_2H_4)/P(O_2)$	$P(CO_2)/P(O_2)$
LLDPE	34-38	1.0	3.4
SEBS G1652	33-43	1.7	1.6
SEBS G1657	74-81	3.2	3.5
LL72S28 (G1652)	30-37	2.1	4.9
LL72S28 (G1657)	33-36	2.2	4.3
LL56S44 (40 rpm)	37-41	2.8	3.5
LL56S44 (60 rpm)	37-45	2.4	2.8
LL56S44 (80 rpm)	35-36	2.2	3.0

จากผลของ  $P(C_2H_4)/P(O_2)$  และ  $P(CO_2)/P(O_2)$  ของพอลิเมอร์ผสมที่ได้ พบว่ามีค่าในช่วง 2.1-2.8 และ 2.8-4.9 ตามลำดับ ซึ่ง  $P(CO_2)/P(O_2)$  ที่ได้มีค่าอยู่ในช่วง 2-8 ตามสมบัติของฟิล์มพลาสติกที่ไม่มีการเจาะรู (ดังตารางที่ 4.10) จัดเป็นผลดีสำหรับฟิล์มบรรจุภัณฑ์ที่ใช้ในการยืดอายุผลิตภัณฑ์

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาฟิล์มที่มีการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนได้ดี โดยเตรียมเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง LLDPE และ SEBS จากผลการทำวิจัยพบว่ากระบวนการและความเร็วในการผสม รวมถึงองค์ประกอบของฟิล์ม เช่น เกรดของ SEBS, ปริมาณการเติม SEBS และชนิดและปริมาณพลาสติกไซเซอร์ ส่งผลต่อลักษณะพื้นฐานวิทยา สมบัติต่างๆ และการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ดังนี้

การเตรียมพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS ด้วยเครื่อง Twin-screw extruder และเครื่อง Internal mixer แล้วขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการกดอัดด้วยสภาวะเดียวกัน ทำให้ได้ลักษณะพื้นฐานวิทยา สมบัติการรับแรงดึงและความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนของฟิล์มที่มีปริมาณ SEBS เท่ากันใกล้เคียงกัน โดยเครื่องผสมแบบปิดสามารถให้ปริมาณ SEBS ใกล้เคียงกับปริมาณที่ต้องการมากกว่า เมื่อปรับเปลี่ยนความเร็วโรเตอร์ในการผสมสูตร LL56S44 เป็น 40, 60 และ 80 rpm พบว่าการผสมที่ความเร็วโรเตอร์ 40 rpm วัฏภาคกระจาย SEBS ที่ได้มีขนาดใหญ่และมีความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงกว่าการผสมด้วยความเร็วโรเตอร์ 60 และ 80 rpm

ผลของการเลือกใช้ SEBS เกรดที่มีปริมาณสไตรีนและเอทิลีน/บิวทิลีนต่างกัน ส่งผลโดยตรงต่อลักษณะพื้นฐานวิทยาและการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 ซึ่งการเลือกใช้ SEBS G1657 ที่ประกอบด้วยปริมาณเอทิลีน/บิวทิลีนสูง (87%wt) ทำให้ได้วัฏภาค SEBS ขนาดใหญ่และมีอัตราการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนสูงกว่าการใช้ SEBS G1652 ที่ประกอบด้วยเอทิลีน/บิวทิลีนในปริมาณน้อยกว่า (70%wt)

จากผลการศึกษาผลของปริมาณการเติม SEBS G1652 ลงในฟิล์ม LLDPE/SEBS พบว่าการเพิ่มปริมาณ SEBS ทำให้ฟิล์มมีความเค้น ณ จุดคราก ค่ามอดูลัสของยัง และร้อยละการยืด ณ จุดขาดลดลง แต่มีความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดสูงขึ้น ลักษณะของลักษณะพื้นฐานวิทยาที่ได้ พบว่าขนาดของวัฏภาคกระจายมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นและมีความต่อเนื่องมากขึ้น ส่งผลให้ฟิล์มมีความต่อเนื่องของวัฏภาคอสัณฐาน SEBS สูง ก๊าซเอทิลีนจึงสามารถซึมผ่านฟิล์มได้มากขึ้น

การเพิ่มการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม LL72S28 (G1652) โดยการเติมพลาสติกไซเซอร์ DOP, Cereclor, DBP, TCP และ DOA ในปริมาณ 10%wt พบว่าการเติม DOA สามารถเพิ่มการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนได้สูงสุด เพราะ DOA มีค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter) ใกล้เคียงกับ SEBS มากที่สุด ทำให้ DOA และ SEBS มีความเข้ากันได้ดี แต่การเติมพลาสติกไซเซอร์ที่ปริมาณ 10%wt ทำให้ฟิล์มมีความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดต่ำ จึงลดปริมาณลงเป็น 5%wt พบว่าการ

เติม DOP ที่ปริมาณ 5%wt ให้ความแข็งแรงถึง ณ จุดขาดของฟิล์มเท่ากับ 11.9 MPa ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าค่ามาตรฐานของฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับบรรจุอาหาร มาตรฐานเลขที่ มอก. 1027-2553 (7 MPa)

ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม LLDPE/SEBS สามารถให้ค่า  $P(C_2H_4)/P(O_2)$  และ  $P(CO_2)/P(O_2)$  สูง ( $P > 1$ ) ซึ่งจัดเป็นผลดีในการเก็บรักษาผลิตผลสด ช่วยลดการสะสมของก๊าซเอทิลีน หากนำฟิล์มมาหีบห่อหรือบรรจุผลิตผลสดที่ไวต่อก๊าซเอทิลีน ฟิล์มที่ถูกพัฒนาขึ้นจะสามารถช่วยยืดอายุการเก็บรักษาออกไปและช่วยเพิ่มคุณภาพของผลิตผลได้

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เลือกสูตรพอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วย SEBS ในปริมาณมากที่สามารถเป่าขึ้นรูปฟิล์มได้ เพื่อเพิ่มอัตราการผลิตฟิล์มบรรจุภัณฑ์ให้สามารถนำไปใช้ได้จริงในเชิงพาณิชย์ โดยฟิล์มบรรจุภัณฑ์นี้ใช้ในการบรรจุผลิตผลสดที่ไวต่อก๊าซเอทิลีนและมีอายุการเก็บรักษาสั้น เช่น กล้วย มะม่วง เป็นต้น
2. เลือกพลาสติกไซเซเซอร์ที่มีความปลอดภัยและมีค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียงกับ SEBS มากขึ้น มีโครงสร้างเป็นโซ่ตรง เพื่อช่วยเพิ่มความเข้ากันได้กับวัฏภาค SEBS ซึ่งช่วยเพิ่มความสามารถในการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนของฟิล์ม
3. เลือกพอลิเมอร์ที่เป็นวัฏภาคต่อเนื่องให้มีความเป็นผลึกต่ำเพื่อให้ก๊าซเอทิลีนสามารถซึมผ่านได้ดีขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. “เทคโนโลยีฟิล์มบรรจุภัณฑ์แอคทีฟ เพื่อยืดอายุและรักษาคุณภาพของผักและผลไม้สด.” [Online]. Available : <http://newstkc.stkc.go.th/flagship/sites/default/files/NSTDA10.pdf>. 2548.
- [2] สังกม เตชะวงศ์เสถียร. “สรีรวิทยาการสุกของผล (Physiology of Fruit Ripening).” การปฏิบัติหลังการเก็บเกี่ยวพืชสวน. ภาควิชาพืชสวน คณะเกษตรศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 2535. หน้า 25-32.
- [3] Abe, K. and Watada, A.E. “Ethylene Absorbent to Maintain Quality of Lightly Processed Fruits and Vegetables.” **Journal of Food Science**. 56(6) (1991) 1589–1592.
- [4] Brody, A.L. **Active Packaging for Food Applications**. New York : Technomic. 2001.
- [5] ปุ่น คงเจริญเกียรติ และสมพร คงเจริญเกียรติ. “บรรจุภัณฑ์อาหาร.” [Online]. Available : <http://www.foodnetworksolution.com/knowledge/content/101>. 2541.
- [6] Ghosh, V. and Anantheswaran, R.C., “Oxygen Transmission Rate Through Micro-Perforated Film : Measurement and Model Comparison.” **Journal of Food Process Engineering**. 24(2) (2001) 113–133.
- [7] Polymeric Film & Bag. Inc. “**Perforated Film For Food, Medical, And Industrial Application.**” [Online]. Available : <http://www.polymericfilm.com/perforated.htm>. 2005.
- [8] Monprasit, P. “**Study on Ethylene Gas Permeability of SEBS/LDPE Double-Layered Zeolite Composite.**” M.Sc. in Polymer Technology. Thesis of King Mongkut’s Institute of Technology Ladkrabang. 2009.
- [9] Laowakul, S. “**Study on Zeolite-SEBS Composite/Perforated Polyolefins (LDPE and BOPP) Double-Layered Films for Improving Ethylene Permeation.**” M.Sc. in Polymer Technology. Thesis of King Mongkut’s Institute of Technology Ladkrabang. 2011.
- [10] James, D.E. “Linear Low Density Polyethylene.” Wiley-Interscience. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 6 (1986) 429-454.
- [11] Chow, B.B. and Viswanathan, P. “**Perforated Film For Food, Medical, And Industrial Application.**” [Online]. Available : <http://www.icis.com/Articles/2010/11/15/9408773/rising-metallocene-lldpe-capacity-will-drive-prices-lower.html>. 2013.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [12] Dalian Commodity Exchange. “**LLDPE Product Guide.**” [Online]. Available : <http://www.dce.com.cn/portal/info?cid=1272429421100&iid=1292572854100&type=CMS.STD>. 2011.
- [13] จริงแท้ ศิริพานิช. **สรีรวิทยาและเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยวผักและผลไม้.** พิมพ์ครั้งที่ 4. นครปฐม : โรงพิมพ์ศูนย์ส่งเสริมและฝึกอบรมการเกษตรแห่งชาติ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2554.
- [14] Pantastico, E.B. “**Postharvest Physiology Handling and Utilization of Tropical and Sunropical Fruits and Vegetables.**” Westport CT : The AVI Publishing Company Inc. 1975.
- [15] Kader, A.A. “Respiration and Gas Exchange of Vegetables.” In: Weichmann J, editor. **Postharvest Physiology of Vegetables.** New York : Mercel Dekker, Inc. 1987. pp. 25-43.
- [16] สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.). “**การสุกของผลไม้.**” [Online]. Available : [http://www.tistr-foodprocess.net/Fruit/fruit\\_home/fruit\\_home2.html](http://www.tistr-foodprocess.net/Fruit/fruit_home/fruit_home2.html). 2554.
- [17] เฉลิมชัย วงศ์วัฒน์. **เอกสารประกอบการเรียนวิชาออร์โมนพืช.** ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. 2540.
- [18] โศรดา วัลภา. “**การยืดอายุการเก็บรักษาผักผลไม้สดตัดแต่งพร้อมบริโภคด้วยภาชนะบรรจุตัดแปลงบรรยากาศ (MAP).**” [Online]. Available : [http://www.tistr-foodprocess.net/download/article/MAP\\_th.htm](http://www.tistr-foodprocess.net/download/article/MAP_th.htm). 2540.
- [19] Multisorb Technologies. **Active Packaging Solutions for Food Applications.** New York : Mutlisorb. 2012.
- [20] บุญรักษ์ กาญจนรววิชย์. “**ยืดอายุผักผลไม้สดด้วยบรรจุภัณฑ์ตัดแปลงบรรยากาศ.**” [Online]. Available : [http://www.tistr-foodprocess.net/download/article/MAP\\_th.htm](http://www.tistr-foodprocess.net/download/article/MAP_th.htm). 2555.
- [21] Gorny J.R. “A summary of CA and MA requirements and recommendations for fresh-cut (minimally processed) fruits and vegetables.” In: Gorny J, editor. **Proceedings Volume 5: Fresh-cut fruits and vegetables and MAP.** Davis (CA). : University of CA, Department of Pomology. 1997. pp. 30-66.
- [22] Farber, J.N., Harris, L.J., Parish, M.E., Beuchat, L.R., Suslow, T.V., Gorney, J.R. Garrett, E.H. and Busta, F.F. “Microbiological Safety of Controlled and Modified Atmosphere Packaging of Fresh and Fresh-Cut Produce.” **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety.** 2 (2003) 142-160.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [23] ชันทอง สุนทรภา. เทคโนโลยีการแยกด้วยเมมเบรน. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2547.
- [24] ปรียชาติ จันทโชติ. “การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับการแยกบิวทานอลจากน้ำหมักโดยใช้วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายร่วมกับการแยกด้วยเมมเบรน.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2548.
- [25] Rowan University. “**Membrane Gas Separation.**” [Online]. Available :<http://users.rowan.edu/~savelski/uol/gas.html>. 2012.
- [26] Rautenbach, R. and Albrecht, R. **Membrane Separation Process.** New York : John Wiley and Sons Inc. 2007.
- [27] Seader, J.D. and Henley, J. **Separation Process Principles.** New York : John Wiley and Sons Inc. 2007.
- [28] รัตนา จิระรัตนานนท์. กระบวนการแยกด้วยเยื่อแผ่นสังเคราะห์. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : ไทยเสิ่ง. 2543.
- [29] รัตนา จิระรัตนานนท์, กิตติ วุฒิจิตีประพันธ์กุล, คุษฎี อุดภาพ, เกื้อกุล ปิยะจอมขวัญ และ Takeda, Y. เทคโนโลยีชีวภาพกับความหลากหลายทางชีวภาพ. กรุงเทพฯ : ศูนย์พันธุวิศวกรรมและเทคโนโลยีชีวภาพแห่งชาติ. 2537.
- [30] Kargol, M. “**Gas Separation.**” [Online]. Available : [http://www.separationprocesses.com/Membrane/MT\\_ChpGS-1.htm](http://www.separationprocesses.com/Membrane/MT_ChpGS-1.htm). 2012.
- [31] เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร. “เอกสารประกอบการสอน วิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ 1.” ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2541.
- [32] สมศักดิ์ วรมงคลชัย. “เอกสารประกอบการสอน วิชาสารปรับแต่งพอลิเมอร์.” ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2544.
- [33] อาทิตยา โยธารักษ์. “ผลของสภาวะที่ใช้ในกระบวนการอัดรีดที่มีต่อโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงของพอลิไวนิลคลอไรด์ในพอลิเมอร์ผสมแบบหลอม.” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร. 2549.
- [34] Lloyd, M.R. “**Polymer Blends.**” [Online]. Available : [http://files.hanser.de/hanser/docs/20071031-2713114551-70-978-3-446-22569-5\\_Extract.pdf](http://files.hanser.de/hanser/docs/20071031-2713114551-70-978-3-446-22569-5_Extract.pdf). 2007.
- [35] Holden, G. **Understand Thermoplastic Elastomers.** Munich : Hanser Punlisher. 2000.
- [36] Burke, J. “**Solubility Parameter : Theory and Application.**” [Online]. Available :

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<http://cool.conservation-us.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html>. 1984.

- [37] ชลลดา ฤทธิวิรุฬห์. “เอกสารประกอบการสอน เรื่อง **Compatibilisation of Polymer Blends.**” ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2549.
- [38] Loon, L.K. “**Morphological, Mechanical and Thermal Properties of Amorphous Copolyester/Polyoxymethylene Blends.**” [Online]. Available : [eprints.usm.my/6366/1/MORPHOLOGICAL,\\_MECHANICAL\\_AND.pdf](http://eprints.usm.my/6366/1/MORPHOLOGICAL,_MECHANICAL_AND.pdf). 2011.
- [39] Keener, T.J., Stuart, R.K. and Brown, T.K. “**Composites : Part A.**” 35 (2004) 357.
- [40] ชลลดา ฤทธิวิรุฬห์. “พอลิเมอร์ผสม.” วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง. 10(1) (2543) 14-17.
- [41] Thomas, S., Harrats, C., and Groeninckx, G. **Micro- and Nanostructured Polymer Blends: State of the Art, Challenges, and Future Prospects.** Oxford : Taylor & Francis Group, LLC. 2006.
- [42] Macoscko, C.W. “Morphology Development and Control in Immiscible Polymer Blends.” **Journal of Macromolecul Symposia.** 149 (2000) 171-184.
- [43] Sumpter, B.G., Noid, D.W. and Barnes, M.D. “Recent Development in the Formation and Simulation of Micron and Nano-Scale Droplets of Amorphous Polymer Blends and Semicrystalline Polymers.” **Journal of Polymer.** 44 (2003) 4389-4403.
- [44] Favis, B.D. “Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing.” In: Paul, D.R. and Bucknall, C.B., editors. **Polymer Blends: Formulation.** New York : John Wiley and Sons Inc. 2000. pp. 501-537.
- [45] Lohse, D.J. and Datta, S. **Polymeric Compatibilizers : Uses and Benefits in Polymer Blends.** New York : Hanser. 1996.
- [46] บรรเจิด จงสมจิตร. “ตัวเร่งปฏิกิริยาเมทัลโลซีนสำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (Metallocene Catalyst for LLDPE Production).” วารสารข่าวและความรู้จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 3 (2554) 10-11.
- [47] Wikipedia. “**Linear Low Density Polyethylene.**” [Online]. Available : [http://en.wikipedia.org/wiki/Linear\\_low-density\\_polyethylene](http://en.wikipedia.org/wiki/Linear_low-density_polyethylene). 2012.
- [48] Zhang, X.M., Elkoun, S., Aji, A. and Huneault, M.A. “Oriented Structure and Anisotropy Properties of Polymer Blown Films: HDPE, LLDPE and LDPE” **Journal of Polymer Science.** 45 (2004) 217-229.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [49] นเรนทร์ อาศัยพานิชย์. “การพัฒนาเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ.” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร. 2550.
- [50] Omnexus. “**Block copolymers based on styrene and butadiene (TPE-S or SBS, SEBS).**” [Online]. Available : <http://www.omnexus.com/plastics-channels/rubber-replacement/performances.aspx>. 2012.
- [51] Kraton Polymer LLC. “**An Introduction to Kraton Polymer.**” [Online]. Available : <http://docs.kraton.com/kraton/attachments/downloads/32733AM.pdf>. 2003.
- [52] Eastman. “**Block Copolymer.**” [Online]. Available : [http://www.eastman.com/Markets/Tackifier\\_Center/Pages/Block\\_Copolymer.aspx](http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Pages/Block_Copolymer.aspx). 2012.
- [53] CJP. “**Styrene-EthyleneButadiene-Styrene (SEBS).**” [Online]. Available : <http://www.cjpsales.co.uk/products/downloads/19.pdf>. 2012.
- [54] สุภาณี หิรัญชนกกิจจากุล. “**พลาสติกไซเซอร.**” [Online]. Available : [http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc\\_toxic/a\\_tx\\_2\\_001c.asp?info\\_id=146](http://webdb.dmsc.moph.go.th/ifc_toxic/a_tx_2_001c.asp?info_id=146). 2554.
- [55] วราภรณ์ ตันรัตน์กุล. “**พลาสติกไซเซอรในพีวีซี.**” [Online]. Available : <http://www.sc.psu.ac.th/th/Articles/Ar51004.pdf>. 2551.
- [56] กรมวิทยาศาสตร์บริการ (วศ.) “**วัสดุสัมผัสอาหาร (Food Contact Materials).**” [Online]. Available : <http://siweb.dss.go.th/repack/fulltext/IR26.pdf>. 2554.
- [57] University of Minnesota. “**Bio-Based Alternative to Phthalate in Polyvinyl Chloride.**” [Online]. Available : [http://www.license.umn.edu/Products/Phthalate-Free-Polyvinyl-Chloride-Plasticizer-From-Bio-based-Vegetable-Oils\\_20100213.aspxc](http://www.license.umn.edu/Products/Phthalate-Free-Polyvinyl-Chloride-Plasticizer-From-Bio-based-Vegetable-Oils_20100213.aspxc). 2010.
- [58] ดร.ชนัน พัทธวรกร. “**เอกสารประกอบการสอน วิชาเทคโนโลยีกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์.**” ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2555.
- [59] สุภาสินี ลิ้มปานภาพ ชีท. “**เอกสารประกอบการสอน วิชาพอลิเมอร์.**” ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. 2552.
- [60] กฤษณา ชุตินา. “**เอทิลีน ฮอร์โมนพืช**” วารสารราชบัณฑิตยสถาน. 3 (2537) 69-78.
- [61] สัมฤทธิ์ เศรษฐวงศ์. **ฮอร์โมนและการใช้ฮอร์โมนกับไม้ผล.** พิมพ์ครั้งที่ 4. กรุงเทพฯ : ไทยเส็ง. 2552.
- [62] Wu, C. “**An Overview of Postharvest Biology and Technology of Fruits and Vegetables.**” [Online]. Available : <http://ir.tari.gov.tw:8080/bitstream/345210000/2813/1/public>. 2010.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [63] Hassan, F.A.S. and Mahfouz S.A. "Effect of 1-methylcyclopropene (1-MCP) treatment on sweet basil leaf senescence and ethylene production during shelf-life." **Journal of Postharvest Biology and Technology**. 55 (2010) 61-65.
- [64] นันทิพา เอี่ยมสกุล และอินทิรา ลิจันทร์พร. "ผลของ 1-Methylcyclopropene (1-MCP) ต่อคุณภาพของผลพุดราหลังการเก็บเกี่ยว." **วารสารวิทยาศาสตร์เกษตร**. 39(3) (2551) 195-198.
- [65] Wang, Y. "Ethylene and Oxygen Permeability Through Polyethylene Packaging Films." **Packaging Technology and Science**. 11(4). New York : John Wiley & Sons. 1998. pp.169-178.
- [66] Mujica Paz, H., Guillard, V., Reynes, M. and Gontard, N. "Ethylene Permeability of Wheat Gluten Film as a Function of Temperature and Relative Humidity." **Journal of Membrane Science**. 256 (2005) 108-115.
- [67] หทัยทิพย์ นิมิตรเกียรติไกล, เพียรใจ กาแก้ว และศิริชัย กัลยาณรัตน์. "ผลของสภาพบรรยากาศที่มีก๊าซออกซิเจนต่ำต่อคุณภาพหลังการเก็บเกี่ยวของมะม่วงพันธุ์มหาชนก" **วารสารวิทยาศาสตร์เกษตร**. 39(3) (2551) 291-294.
- [68] พิชญา บุญประสม, พรชัย ราชตะนะพันธุ์ และวุฒิรัตน์ พัฒนิบูลย์. "การผลิตสารดูดซับเอทิลีนสำหรับยืดอายุการเก็บรักษามะม่วงพันธุ์น้ำดอกไม้." **วารสารวิทยาศาสตร์เกษตร**. 39(3) (2551) 107-110.
- [69] วีรยา เพี้ยนผล. "การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์เป็นสารดูดซับเอทิลีนเพื่อยืดอายุการเก็บรักษาผลไม้ประเภท Climacteric." **วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์**. 2552.
- [70] Peiser, G. and Suslow, T.V. "Factors Affecting Ethylene Adsorption by Zeolite: The Last Word (From us)." **Perishables Handling Quarterly**. 95 (1998) 17-19.
- [71] Apisitinet, S. "Study on Ethylene Gas Permeability of Zeolite-LDPE and Zeolite -SEBS Composite Films." M.Sc. in Petrochemicals and Hydrocarbon Chemistry. Thesis of King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. 2007.
- [72] Billmeyer F.W. **Textbook of Polymer Science**. New York : John Wiley and Sons Inc. 1984.
- [73] McMurry, J. **Organic Chemistry**. 8<sup>th</sup> ed. Belmont, CA : Cengage Learning. 2010.
- [74] Simanke, A.G., Galland, G.B., Freitas, L., Jornada, J.A.H., Quijada, R. and Mauler, R.S. "Influence of the Comonomer Content on the Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Metallocene Ethylene/1-Octene Copolymers." **Journal of Polymer**. 40 (1999) 5489-5495.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [75] Bigg, D.M. "Mechanical Property Enhancement of Semicrystalline Polymers." **Journal of Engineering and Science**. 28(13) (1988) 830-841.
- [76] Sigma-Aldrich. "**Diocetyl Phthalate**." [Online]. Available : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d201154?lang=en&region=TH>. 2013.
- [77] Sigma-Aldrich. "**Dibutyl Phthalate**." [Online]. Available : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/d2270?lang=en&region=TH>. 2013.
- [78] Guidechem. "**Chlorinated Paraffin (CAS No. 63449-39-8)**." [Online]. Available : <http://www.guidechem.com/reference/dic-371831.html>. 2013.
- [79] Wikipedia. "**Tricresyl Phosphate**." [Online]. Available : [http://en.wikipedia.org/wiki/Tricresyl\\_phosphate](http://en.wikipedia.org/wiki/Tricresyl_phosphate). 2013.
- [80] Chemicalland21. "**Diocetyl Adipate**." [Online]. Available : <http://www.chemicalland21.com/industrialchem/plasticizer/DOA.htm>. 2013.
- [81] Hansen, C.M. **Hansen Solubility Parameter: A User's Handbook**. 2<sup>nd</sup> ed. Boca Raton, FL : CRC Press. 2007.
- [82] Peng, W., Shuhua, Q., Nailiang, L., Kangqing, D. and Haiying, N. "Investigation of Thermodynamic Properties of SIS, SEBS, and Naphthenic Oil by Inverse Gas Chromatography." **Journal of Elastomers and Plastics**. 43(4) (2011) 369-386.
- [83] กระทรวงอุตสาหกรรม. ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 4228, พ.ศ. 2553. "มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ถุงพลาสติกสำหรับบรรจุอาหาร." ราชกิจจานุเบกษา. 127 ตอนพิเศษ 128 ง. 2553.
- [84] American Elements. "**Boiling Point of Gases, Liquids & Solids**." [Online]. Available : <http://www.americanelements.com/boiling-point.html>. 2013.
- [85] Krishna, R. and Baten, J.M. "Investigating the Relative Influences of Molecular Dimensions and Binding Energies on Diffusivities of Guest Species Inside Nanoporous Crystalline Materials." **Journal of Physical Chemistry**. 116 (2012) 23556-23568.
- [86] Freeman, B.D. "Basis of Permeability/Selectivity Trade Off Relations in Polymeric Gas Separation Membrane." **Journal of Macromolecules**. 32(2) (1999) 375-380.
- [87] Mir, N. and Beaudry, R.M. **Modified Atmosphere Packaging**. [Online]. Available : <http://www.ba.ars.usda.gov/hb66/015map.pdf>. 2012
- [88] Parry, R.T. **Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Food**. London : Blackie Academic and Professional. 1993.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณ

## ก.1 ความเป็นผลึก (%Crystallinity)

ตัวอย่าง	LL72S28	LL56S44
%LLDPE ที่มีในฟิล์มตัวอย่าง	72	56
$\Delta H_f$ (J/g)	49.46	36.02

$$\Delta H_f^\circ \text{ (J/g)} = 293 \text{ J/g (ความเป็นผลึกของ PE 100\%)}$$

$$\% \text{Crystallinity} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times \frac{100}{\% \text{LLDPE in film}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณความเป็นผลึกของ LLDPE ในฟิล์มตัวอย่าง

$$= \frac{49.46}{293} \times \frac{100}{72} \times 100$$

$$= 23.4\%$$

## ก.2 การซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน

พื้นที่ของก๊าซเอทิลีนมาตรฐานที่ความเข้มข้น 589 ppm ( $A_s$ ) 1851 count

พื้นที่ของก๊าซเอทิลีนที่ซึมผ่าน (Permeate) ( $A_E$ ) 658 count

$$\text{ความเข้มข้นของก๊าซเอทิลีนที่ซึมผ่าน} = \frac{589 \times 658}{1851}$$

$$= 209 \text{ ppm or } \mu\text{L/L}$$

$$= 0.209 \text{ ml/L}$$

อัตราการไหลของก๊าซ ( $F_x$ ) = 30.00 ml/min

อัตราการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีนต่อเวลา (J) = 0.209 ml/L  $\times$  30.00 ml/min

$$= 6.27 \text{ ml} \cdot \text{ml/L} \cdot \text{min}$$

$$= 0.00627 \text{ ml/min}$$

พื้นที่ของฟิล์มตัวอย่าง ( $A_F$ ) = 0.000314 m<sup>2</sup>

ความหนาของฟิล์ม ( $\Delta x$ ) = 0.030 mm

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ใช้ในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราเร็วการซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน (ETR)

$$= 0.00627 / 0.000314$$

$$= 19.97 \text{ ml/min.m}^2$$

$$= 28756 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day}$$

$$= J / (A_F \cdot \Delta p)$$

$$= \frac{28756}{1.01}$$

$$= 28471 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$$

การซึมผ่านของก๊าซเอทิลีน (EP)

$$= (J \cdot \Delta x) / (A_F \cdot \Delta p)$$

$$= \text{ETR} \times \text{ความหนาของฟิล์ม}$$

$$= 28471 \times 0.030$$

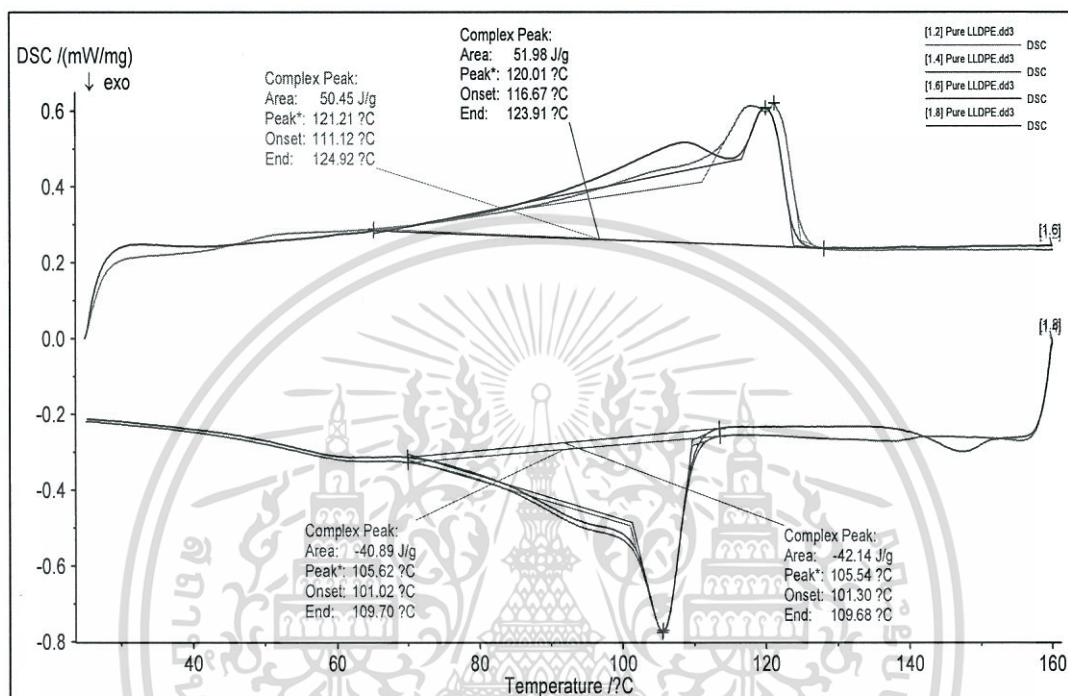
$$= 854 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

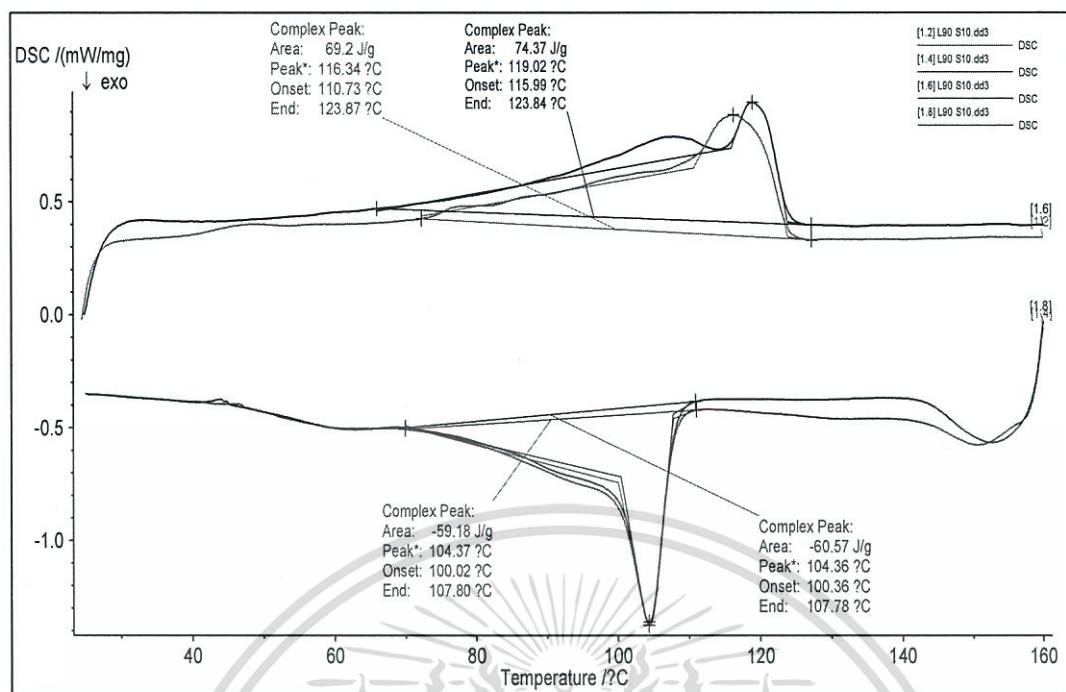
## ภาคผนวก ข

## เทอร์โมแกรม DSC

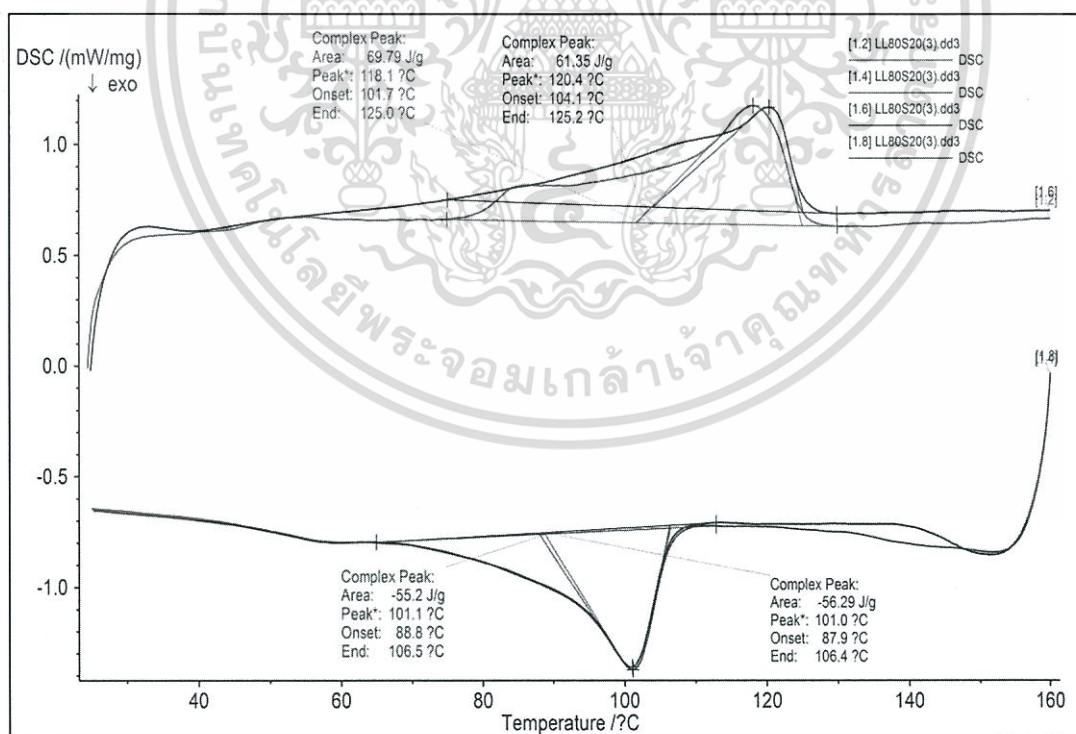


รูปที่ ข.1 เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LLDPE

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

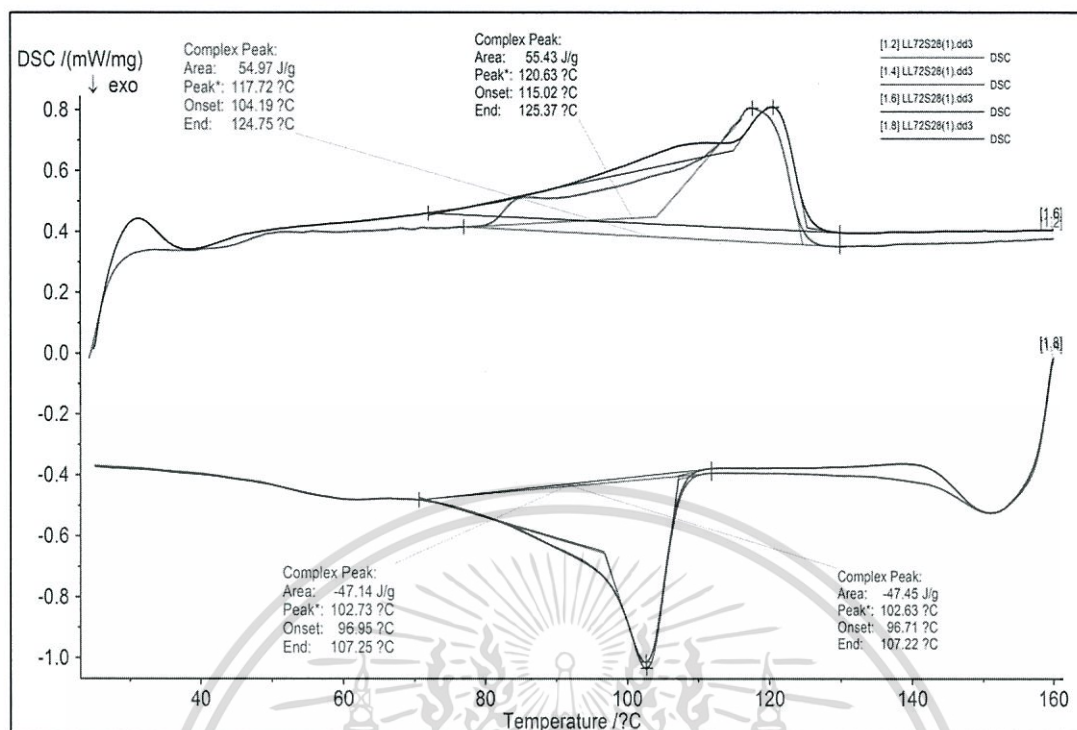


รูปที่ ข.2 เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL90S10

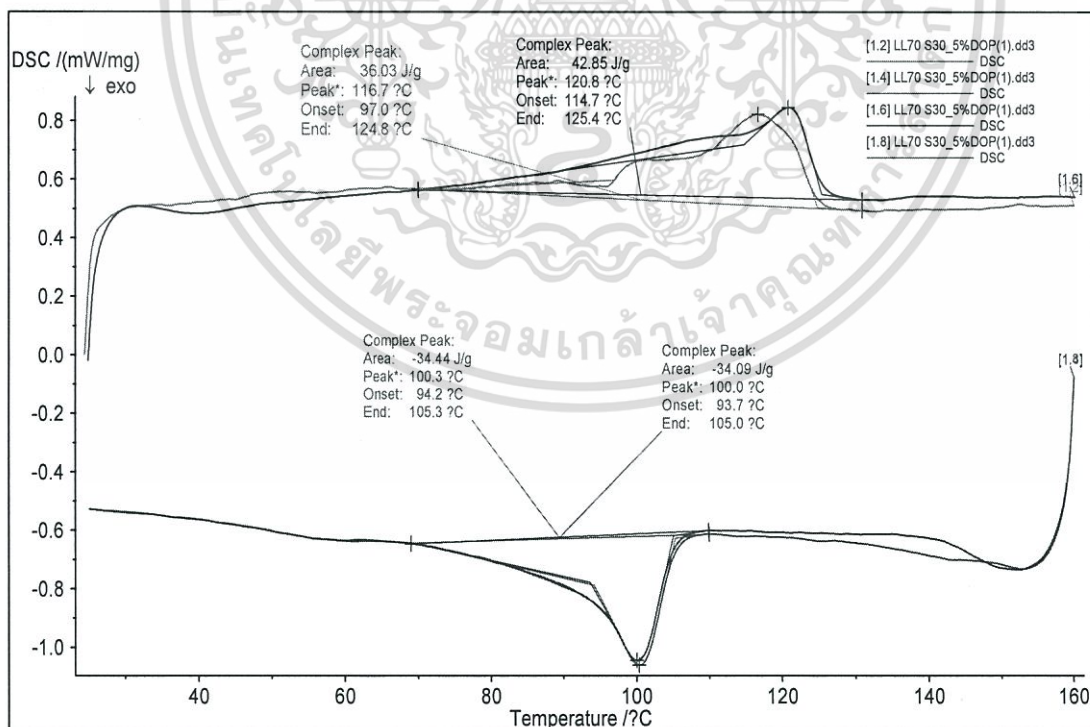


รูปที่ ข.3 เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL80S20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

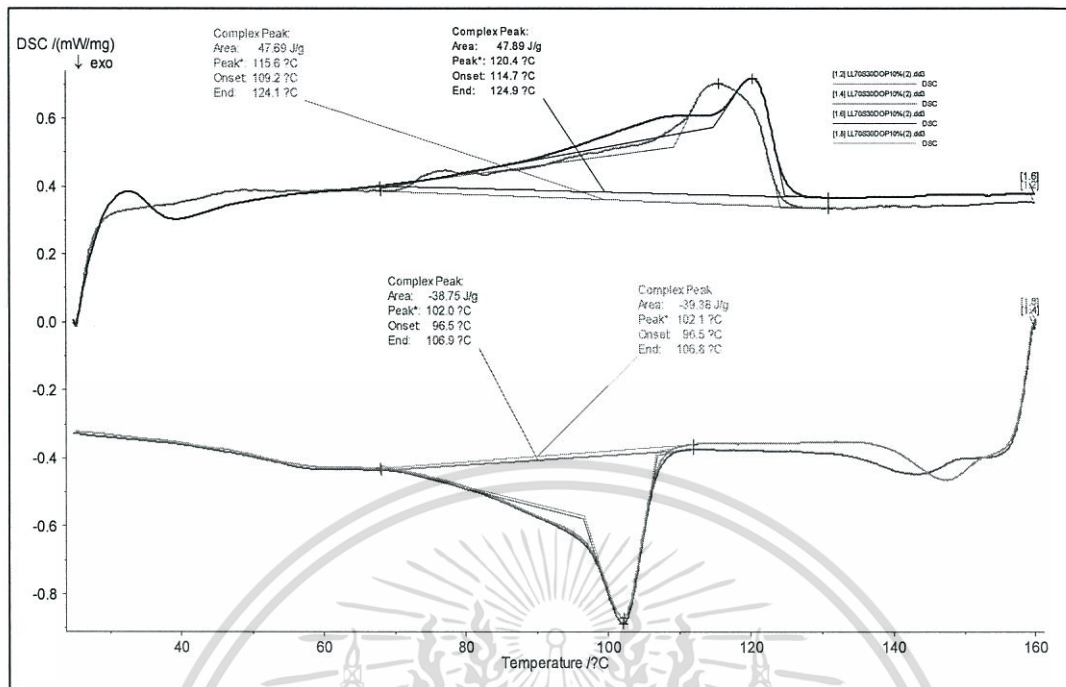


รูปที่ ข.4 เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL72S28

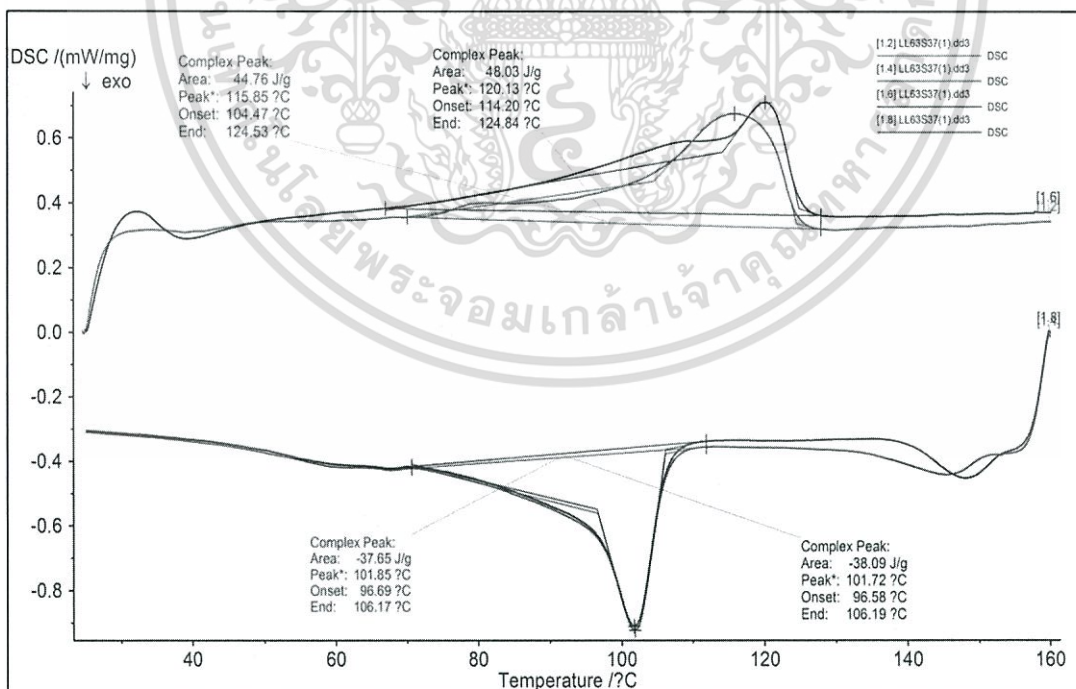


รูปที่ ข.5 เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL72S28+5%wt DOP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

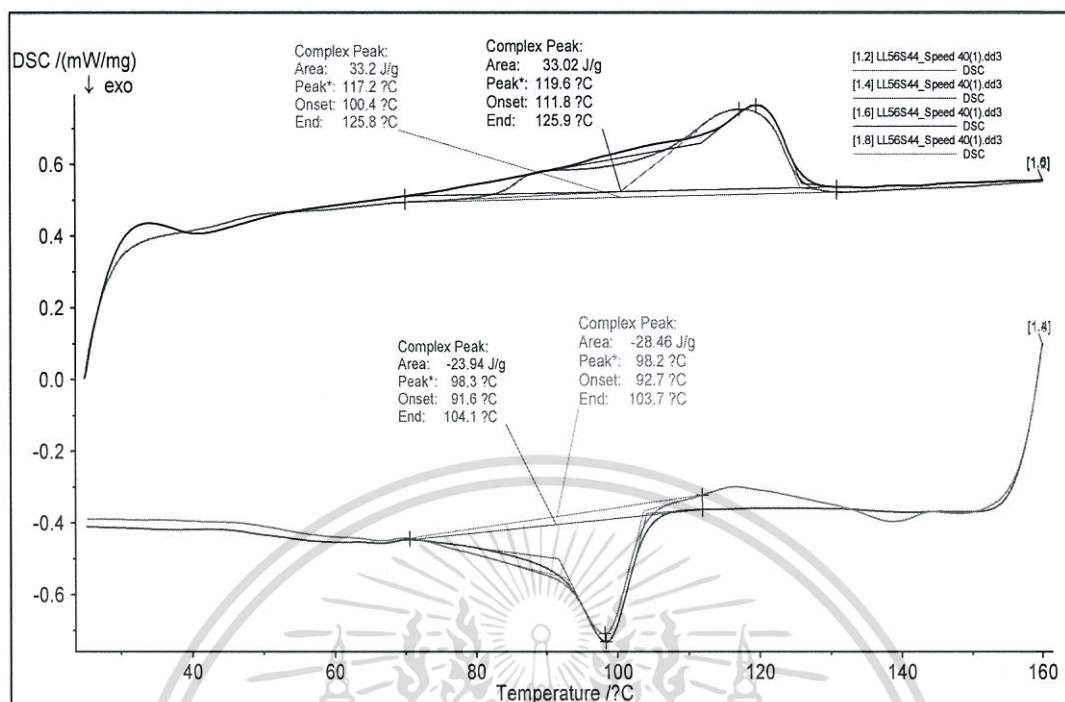


รูปที่ ข.6 เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL72S28+DOP

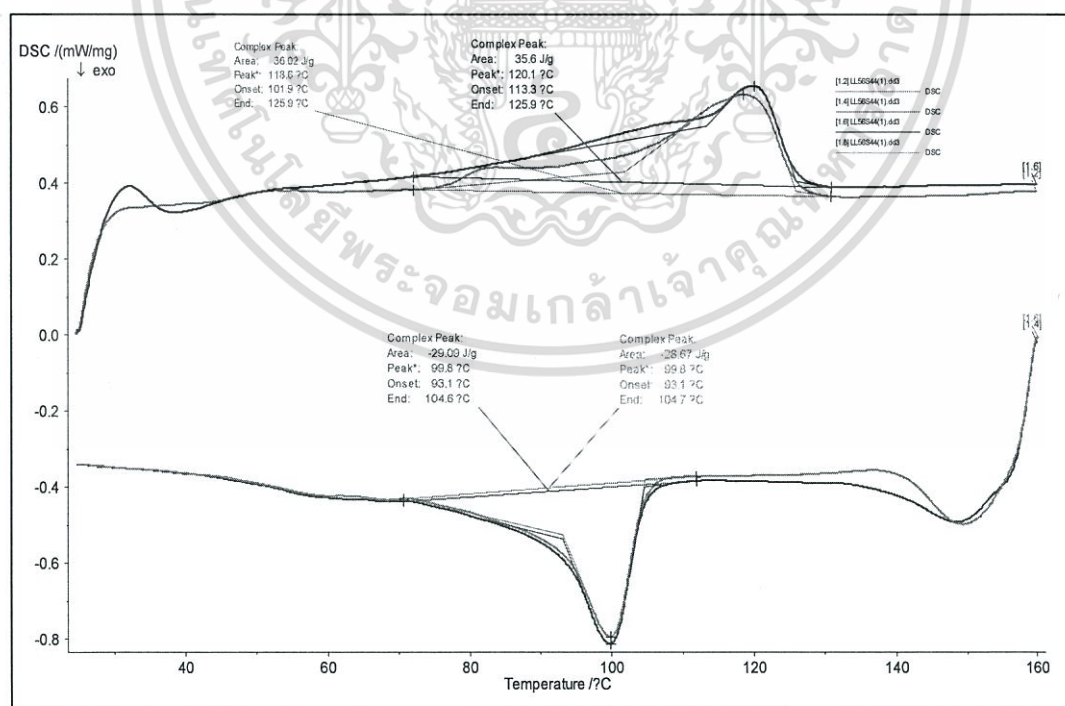


รูปที่ ข.7 เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL63S37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

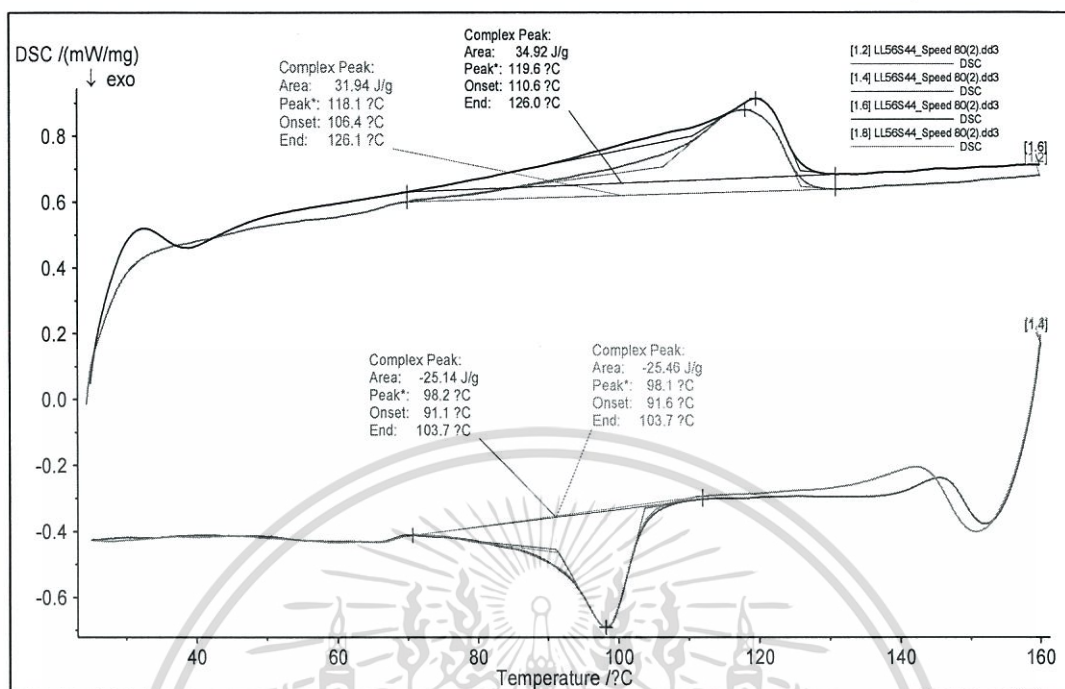


รูปที่ ข.8 เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL56S44 (40 rpm)



รูปที่ ข.9 เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL56S44 (60 rpm)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



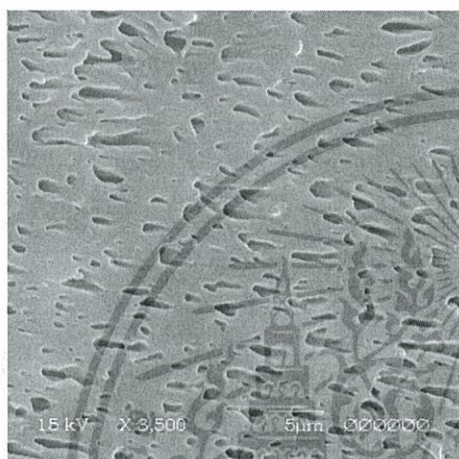
รูปที่ ข.10 เทอร์โมแกรมของฟิล์ม LL56S44 (80 rpm)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

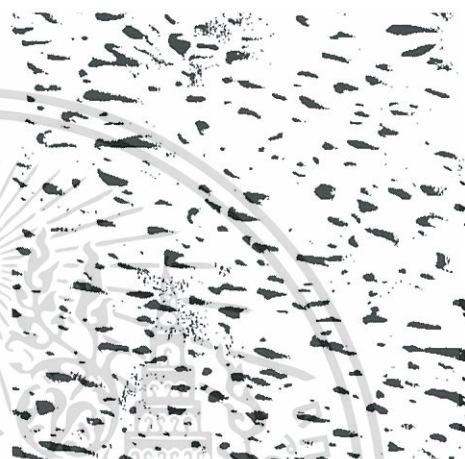
## ภาคผนวก ค

## สัณฐานวิทยา

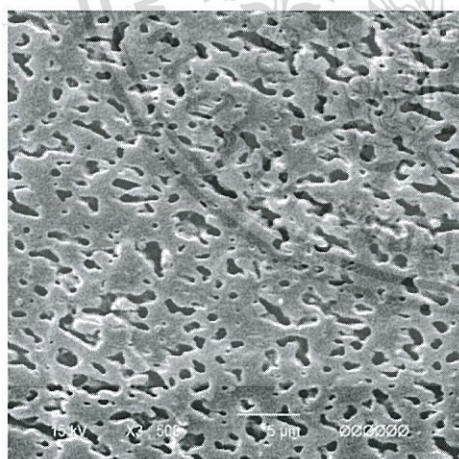
รูปสัณฐานวิทยาของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซออร์ชนิดต่างๆ ที่นำมาวิเคราะห์เพื่อหา %พื้นที่ของวัฏภาค SEBS ด้วยโปรแกรม ImageJ



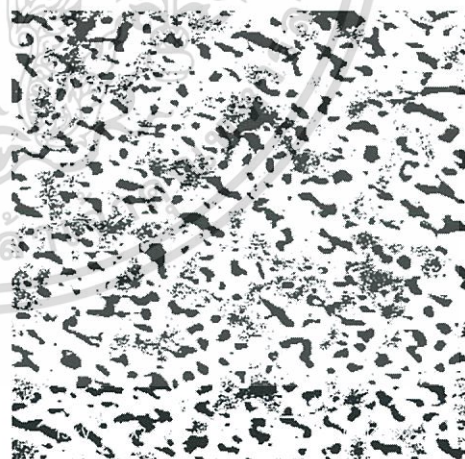
(a) LL72S28 (None)



(a') LL72S28 (None)

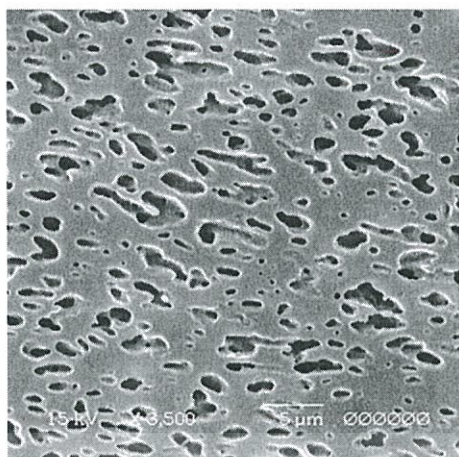


(b) LL72S28+5%wt DOP

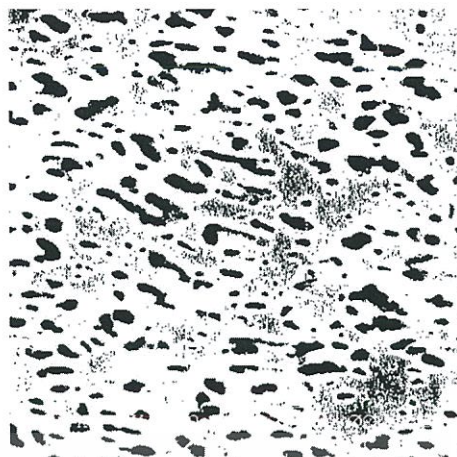


(b') LL72S28+5%wt DOP

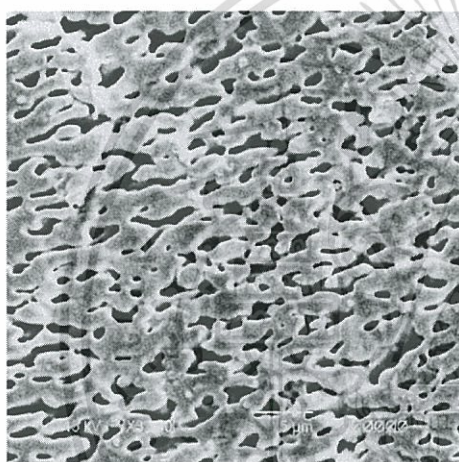
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



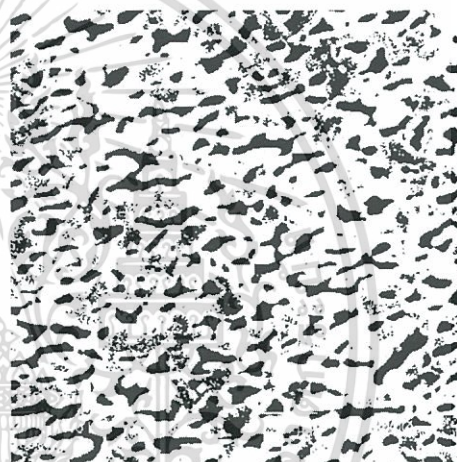
(c) LL72S28+DOP



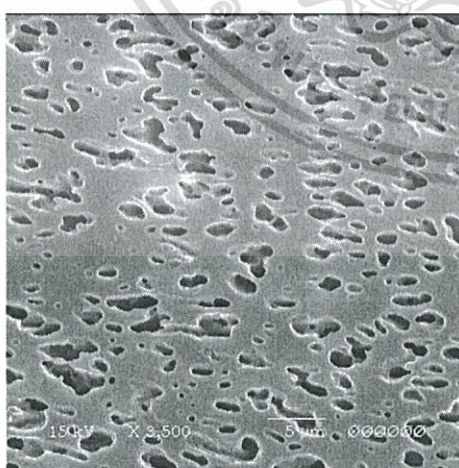
(c') LL72S28+DOP



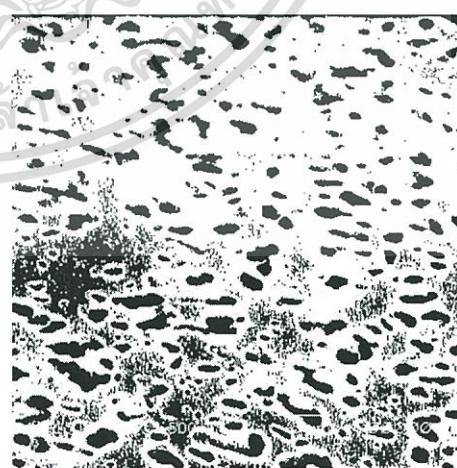
(d) LL72S28+Cereclor



(d') LL72S28+Cereclor

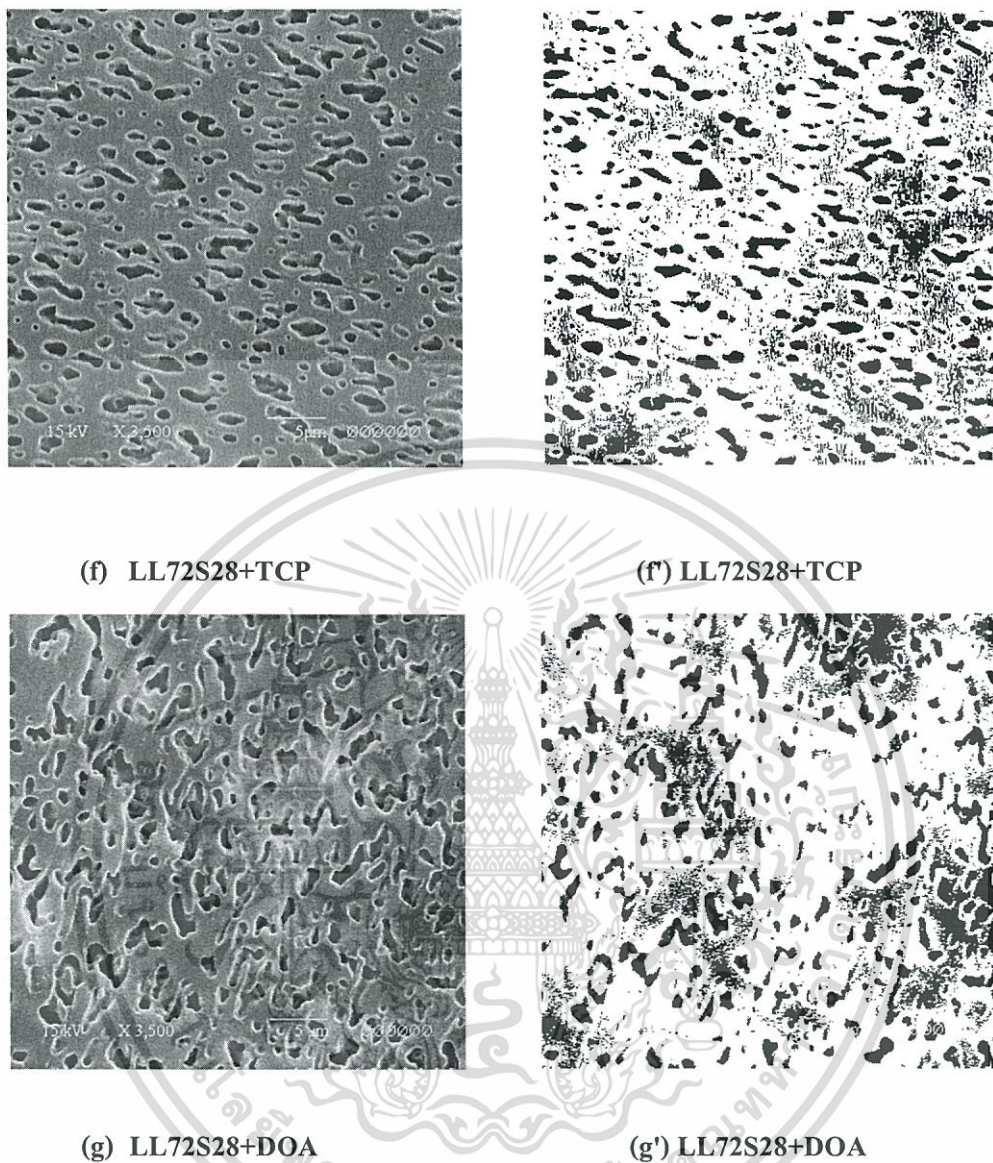


(e) LL72S28+DBP



(e') LL72S28+DBP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ค.1 ภาพ SEM ภาคตัดขวางของฟิล์ม LL72S28 ที่ไม่เติมและเติมพลาสติกไซเซอร์ชนิดต่างๆ เมื่อ (a)-(g) คือภาพก่อนการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ImageJ  
(a)-(g') คือภาพหลังการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม ImageJ

## ภาคผนวก ง

## สมบัติเชิงกล

ตารางที่ ง.1 สมบัติเชิงกลของฟิล์มตัวอย่างในอัตราส่วนต่างๆ

ตัวอย่าง	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (MPa)	ร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด (%)	ความแข็งแรงดึง ณ จุดคราก (MPa)	มอดูลัสของยัง (MPa)
LLDPE	51 $\pm$ 4.2	15.9 $\pm$ 3.1	1370 $\pm$ 141	6.4 $\pm$ 0.4	162.0 $\pm$ 8.8
SEBS G1652	77 $\pm$ 6.3	23.8 $\pm$ 1.3	723 $\pm$ 100	2.8 $\pm$ 0.0	42.6 $\pm$ 5.8
SEBS G1657	78 $\pm$ 4.0	4.1 $\pm$ 0.7	855 $\pm$ 76	0.7 $\pm$ 0.0	22.3 $\pm$ 2.4
*LL90S10	53 $\pm$ 3.0	14.3 $\pm$ 2.3	969 $\pm$ 91	6.1 $\pm$ 0.7	148.5 $\pm$ 15.4
*LL80S20	55 $\pm$ 5.7	14.6 $\pm$ 3.0	884 $\pm$ 55	5.3 $\pm$ 0.5	126.4 $\pm$ 27.2
*LL79S21	53 $\pm$ 3.5	15.7 $\pm$ 2.9	871 $\pm$ 60	4.8 $\pm$ 0.6	111.1 $\pm$ 24.3
*LL76S24	52 $\pm$ 7.2	17.0 $\pm$ 2.8	879 $\pm$ 35	4.1 $\pm$ 0.6	78.7 $\pm$ 14.8
LL90S10	56 $\pm$ 1.2	14.5 $\pm$ 1.5	1015 $\pm$ 165	6.2 $\pm$ 0.3	140.1 $\pm$ 11.0
LL80S20	52 $\pm$ 3.0	15.4 $\pm$ 1.4	877 $\pm$ 121	5.1 $\pm$ 0.3	121.6 $\pm$ 15.2
LL72S28 หรือ LL72S28 (G1652)	52 $\pm$ 7.5	16.2 $\pm$ 1.3	835 $\pm$ 120	4.9 $\pm$ 0.4	90.7 $\pm$ 14.8
LL63S37	56 $\pm$ 5.3	19.3 $\pm$ 2.7	797 $\pm$ 26	4.2 $\pm$ 0.5	84.5 $\pm$ 10.4
LL56S44	57 $\pm$ 7.3	20.3 $\pm$ 3.6	855 $\pm$ 99	3.1 $\pm$ 0.7	56.0 $\pm$ 19.3
LL72S28 (G1657)	54 $\pm$ 4.2	11.5 $\pm$ 2.5	999 $\pm$ 168	3.5 $\pm$ 0.3	79.6 $\pm$ 16.1

หมายเหตุ: \* คือการผสมด้วยเครื่อง Twin-screw extruder

ตารางที่ ง.2 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL72S28 ที่เติมพลาสติกไซเซออร์ในปริมาณต่างๆ

ตัวอย่าง	พลาสติกไซเซออร์ (%wt)	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (MPa)	ร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด (%)	ความแข็งแรงดึง ณ จุดคราก (MPa)	มอดุลัสของยัง (MPa)
LL72S28	0	52 $\pm$ 7.5	16.2 $\pm$ 1.3	835.3 $\pm$ 120.3	4.9 $\pm$ 0.4	90.7 $\pm$ 14.8
LL72S28+ 5%wt DOP	5	53 $\pm$ 4.7	6.1 $\pm$ 0.8	588.2 $\pm$ 130.5	3.7 $\pm$ 0.5	84.5 $\pm$ 17.3
LL72S28+ DOP	10	55 $\pm$ 3.8	6.1 $\pm$ 0.8	588.2 $\pm$ 130.5	3.7 $\pm$ 0.5	84.5 $\pm$ 17.3
LL72S28+ Cereclor	10	57 $\pm$ 1.9	6.9 $\pm$ 1.4	594.0 $\pm$ 137.5	4.2 $\pm$ 0.5	85.0 $\pm$ 9.4
LL72S28+ DBP	10	55 $\pm$ 3.3	6.6 $\pm$ 0.4	565.6 $\pm$ 51.1	4.5 $\pm$ 0.4	78.1 $\pm$ 12.4
LL72S28+ TCP	10	56 $\pm$ 6.5	7.4 $\pm$ 1.1	585.9 $\pm$ 160.5	4.7 $\pm$ 0.6	88.5 $\pm$ 8.0
LL72S28+ DOA	10	57 $\pm$ 7.4	6.6 $\pm$ 0.6	630.9 $\pm$ 96.9	4.7 $\pm$ 0.2	79.5 $\pm$ 9.8

ตารางที่ ง.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์ม LL56S44 ที่ผสมด้วยความเร็วโรเตอร์ต่างกัน

ความเร็วโรเตอร์ (rpm)	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	ความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (MPa)	ร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด (%)	ความแข็งแรงดึง ณ จุดคราก (MPa)	มอดุลัสของยัง (MPa)
40	58 $\pm$ 4.9	20.8 $\pm$ 3.1	881.0 $\pm$ 109	3.5 $\pm$ 0.0	59.9 $\pm$ 17.7
60	57 $\pm$ 7.3	20.3 $\pm$ 3.6	855 $\pm$ 99	3.1 $\pm$ 0.7	56.0 $\pm$ 19.3
80	56 $\pm$ 6.4	19.0 $\pm$ 2.6	937 $\pm$ 48	4.0 $\pm$ 0.4	54.7 $\pm$ 13.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ

## การซึมผ่านก๊าซเอทิลีน

ตารางที่ จ.1 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มตัวอย่าง

ตัวอย่าง	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	ETR ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )	EP ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )
LLDPE	35	7821	274
	35	8393	294
	33	8407	277
ค่าเฉลี่ย	$34 \pm 1$	$8207 \pm 334$	$282 \pm 11$
SEBS G1652	39	77536	3024
	40	69421	2777
	40	671589	2686
ค่าเฉลี่ย	$40 \pm 1$	$71732 \pm 5456$	$2829 \pm 175$
SEBS G1657	70	70684	4948
	74	70909	5247
	80	70829	5666
ค่าเฉลี่ย	$75 \pm 5$	$70807 \pm 114$	$5287 \pm 361$
*LL90S10	32	18655	597
	38	12212	464
	35	13790	483
ค่าเฉลี่ย	$35 \pm 3$	$14886 \pm 3357$	$515 \pm 72$
*LL80S20	35	17884	626
	35	16766	587
	38	13439	511
ค่าเฉลี่ย	$36 \pm 2$	$16030 \pm 2312$	$575 \pm 58$
*LL79S21	35	13963	489
	30	20181	605
	30	20451	613
ค่าเฉลี่ย	$32 \pm 3$	$18198 \pm 3670$	$569 \pm 69$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ จ.1 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มตัวอย่าง (ต่อ)

ตัวอย่าง	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	ETR ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )	EP ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )
*LL76S24	30	21120	634
	35	20608	721
	33	20900	690
ค่าเฉลี่ย	33 $\pm$ 3	20876 $\pm$ 256	682 $\pm$ 44
LL90S10	35	15747	551
	38	15859	603
	38	14906	566
ค่าเฉลี่ย	37 $\pm$ 2	15504 $\pm$ 521	573 $\pm$ 26
LL80S20	37	16627	615
	34	18624	633
	34	18271	621
ค่าเฉลี่ย	35 $\pm$ 2	17841 $\pm$ 1066	623 $\pm$ 9
LL72S28 หรือ LL72S28 (G1652)	37	20338	753
	35	24954	873
	38	18327	696
ค่าเฉลี่ย	37 $\pm$ 2	21206 $\pm$ 3398	744 $\pm$ 90
LL63S37	39	25440	992
	35	28707	1005
	34	29056	988
ค่าเฉลี่ย	36 $\pm$ 3	27734 $\pm$ 1995	955 $\pm$ 9
LL72S28 (G1657)	38	28195	1071
	36	28378	1022
	35	28661	1003
ค่าเฉลี่ย	36 $\pm$ 2	28411 $\pm$ 234	1032 $\pm$ 35
LL72S28+5%wtDOP	35	23635	827
	34	24203	823
	34	23219	789
ค่าเฉลี่ย	34 $\pm$ 1	23686 $\pm$ 494	813 $\pm$ 21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ภายนอกภายใต้เงื่อนไขใดๆ

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ จ.1 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มตัวอย่าง (ต่อ)

ตัวอย่าง	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	ETR ( $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ )	EP ( $\text{cm}^3\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ )
LL72S28+DOP	30	28802.5	864
	35	24330.44	852
	35	24141.06	845
ค่าเฉลี่ย	33 $\pm$ 3	25758 $\pm$ 2638	854 $\pm$ 10
LL72S28+Cereclor	35	23980	839
	35	23934	838
	37	24714	914
ค่าเฉลี่ย	36 $\pm$ 1	24209 $\pm$ 437	864 $\pm$ 44
LL72S28+DBP	37	23506	870
	35	26695	934
	35	25533	894
ค่าเฉลี่ย	36 $\pm$ 1	25244 $\pm$ 1614	899 $\pm$ 33
LL72S28+TCP	35	23316	816
	37	25449	942
	37	24083	891
ค่าเฉลี่ย	36 $\pm$ 1	24282 $\pm$ 1080	883 $\pm$ 63
LL72S28+DOA	32	30686	982
	35	28321	991
	36	29052	1046
ค่าเฉลี่ย	34 $\pm$ 2	29353 $\pm$ 1211	1006 $\pm$ 35
LL56S44 (40 rpm)	38	43572	1656
	40	40864	1635
	35	44200	1547
ค่าเฉลี่ย	38 $\pm$ 3	42879 $\pm$ 1773	1612 $\pm$ 58
LL56S44 (60 rpm)	37	37367	1383
	35	42363	1483
	39	34842	1359
ค่าเฉลี่ย	37 $\pm$ 2	38190 $\pm$ 3827	1408 $\pm$ 66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ จ.1 อัตราการซึมผ่านก๊าซเอทิลีนของฟิล์มตัวอย่าง (ต่อ)

ตัวอย่าง	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	ETR ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )	EP ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )
LL56S44 (80 rpm)	35	35604	1246
	35	38202	1337
	35	33238	1163
ค่าเฉลี่ย	$35 \pm 0$	$35681 \pm 2483$	$1249 \pm 87$

หมายเหตุ: \* คือการผสมด้วยเครื่อง Twin-screw extruder

ตารางที่ จ.2 การซึมผ่านก๊าซออกซิเจน

ตัวอย่าง	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	Oxygen flux ( $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )	OP ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ )
LLDPE	38	7293	277
	38	8167	310
ค่าเฉลี่ย	38	7730	294
SEBS G1652	32	50142	1605
	33	52934	1694
ค่าเฉลี่ย	32	51538	1649
SEBS G1657	80	21394	1712
	82	19960	1637
ค่าเฉลี่ย	81	20677	1675
LL72S28 หรือ LL72S28 (G1652)	34	10808	367
	35	9744	341
ค่าเฉลี่ย	35	10276	354
LL72S28 (G1657)	34	16945	576
	38	13551	515
ค่าเฉลี่ย	36	15248	546
LL72S28+5%wt DOP	44	8713	383
	41	8810	361
ค่าเฉลี่ย	43	8762	372

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ จ.2 การซึมผ่านก๊าซออกซิเจน (ต่อ)

ตัวอย่าง	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	Oxygen flux ( $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ )	OP ( $\text{cm}^3\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ )
LL72S28+ DOP	38	14048	534
	38	12945	492
ค่าเฉลี่ย	38	13497	513
LL56S44 (40 rpm)	36	16037	577
	38	15051	572
ค่าเฉลี่ย	37	15544	575
LL56S44 (60 rpm)	46	11361	523
	43	14819	637
ค่าเฉลี่ย	45	13090	580
LL56S44 (80 rpm)	38	14487	551
	38	14892	566
ค่าเฉลี่ย	38	14689	558

ตารางที่ จ.3 การซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

ตัวอย่าง	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	Carbon dioxide flux ( $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ )	CO <sub>2</sub> P ( $\text{cm}^3\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ )
LLDPE	34	32872	1118
	34	25483	866
ค่าเฉลี่ย	34	29177	992
SEBS G1652	33	82299	2633
	33	77542	2481
ค่าเฉลี่ย	33	79920	2557
SEBS G1657	78	75157	5862
	78	73648	5744
ค่าเฉลี่ย	78	74403	5803
LL72S28 หรือ	42	41041	1722
LL72S28 (G1652)	42	41846	1758
ค่าเฉลี่ย	42	41443	1740

ตารางที่ จ.3 การซึมผ่านก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (ต่อ)

ตัวอย่าง	ความหนา ( $\mu\text{m}$ )	Carbon dioxide flux ( $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ )	$\text{CO}_2\text{P}$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ )
LL72S28 (G1657)	34	39115	1330
	34	39249	1334
ค่าเฉลี่ย	34	39182	1332
LL72S28+5%wt DOP	40	41969	1679
	43	38352	1649
ค่าเฉลี่ย	42	40161	1664
LL72S28+DOP	40	23125	925
	42	23840	1001
ค่าเฉลี่ย	41	23483	963
LL56S44 (40 rpm)	40	50707	2028
	41	48560	1991
ค่าเฉลี่ย	41	49633	2010
LL56S44 (60 rpm)	38	43162	1640
	35	45491	1592
ค่าเฉลี่ย	37	44326	1616
LL56S44 (80 rpm)	36	51107	1839
	35	43372	1518
ค่าเฉลี่ย	36	49628	1679

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ประวัติผู้ทำการวิจัย

ชื่อ	รุจิเรข วิวัฒนานุกูล
วัน เดือน ปีเกิด	12 พฤษภาคม 2531
ที่อยู่	227/1 หมู่ 8 ตำบลชะมาย อำเภอทุ่งสง จังหวัดนครศรีธรรมราช 80110
ประวัติการศึกษา	ระดับปริญญาตรี (วท.บ. เคมี) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้า ธนบุรี
ผลงานวิชาการ	Improved the Ethylene Transmission Rate of LLDPE/SEBS Blend Film การประชุมวิชาการนานาชาติ Pure and Applied Chemistry International 2013 (PACCON 2013) ระหว่างวันที่ 23-25 มกราคม 2556 ณ โรงแรม เดอะไทด์ รีสอร์ท บางแสน จังหวัดชลบุรี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้