

การปรับปรุงสมบัติพอลิแลคติกแอซิด
ด้วยซิลิกาและเอทิลีนเอทิลอะครีเลตโคพอลิเมอร์

PROPERTY MODIFICATION OF POLYLACTIC ACID WITH
SILICA AND ETHYLENE ETHYL ACRYLATE COPOLYMER

นิสากร
NISAKORN

วัชระ
WATCHARA

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2562

KMITL-2019-SC-M-014-026

การปรับปรุงสมบัติพอลิแลคติกแอซิด
ด้วยซิลิกาและเอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์

PROPERTY MODIFICATION OF POLYLACTIC ACID WITH
SILICA AND ETHYLENE ETHYL ACRYLATE COPOLYMER

นิสากร	วัชระ
NISAKORN	WATCHARA

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2562

KMITL-2019-SC-M-014-026

PROPERTY MODIFICATION OF POLYLACTIC ACID WITH
SILICA AND ETHYLENE ETHYL ACRYLATE COPOLYMER

NISAKORN WATCHARA

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN POLYMER TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2019

KMITL-2019-SC-M-014-026

COPYRIGHT 2019

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การปรับปรุงสมบัติพอลิแลคติกแอซิดด้วยซิลิกาและเอทิลีน-เอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์
ชื่อนักศึกษา	นางสาวนิสากร วัชร
รหัสประจำตัว	59605028
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เทคโนโลยีพอลิเมอร์)
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2562
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร. สุภารัตน์ รักชลธิ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผศ.ดร. ชลลดา ฤตวิรุฬห์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) โดยการเติมซิลิกา (SiO_2) ชนิดที่มีและไม่มีปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน และใช้เอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์ (EEA) เพื่อปรับปรุงแรงกระแทกของชิ้นงานที่มี PLA เป็นองค์ประกอบหลักให้ดีขึ้น โดยศึกษาผลของปริมาณ SiO_2 5-30% โดยน้ำหนัก และผลของปริมาณ EEA 10-30% โดยน้ำหนัก ทำการผสมสูตรด้วยเครื่องผสมแบบปิด และทำการขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีดขึ้นรูป ผลการวิจัยพบว่า PLA ไม่มีอันตรกิริยากับ SiO_2 ซึ่งเป็นอนุภาคระดับนาโน ทำให้ SiO_2 กระจายตัวได้ยากในวัฏภาคของ PLA และยากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ SiO_2 ทั้งนี้การมี SiO_2 ไม่ได้ส่งผลต่ออุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก (T_m) และอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ของ PLA แต่ส่งผลให้ค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด ค่าร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด ความแข็งแรงโค้งงอ และค่าความแข็งแรงกระแทกของสูตร PLA/ SiO_2 มีแนวโน้มลดลง ขณะที่ค่า Young's modulus, modulus of elasticity และค่าความแข็งกดของสูตร PLA/ SiO_2 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เพราะ SiO_2 มี modulus สูงกว่า PLA นอกจากนี้การมี SiO_2 ไม่ได้ส่งผลต่อการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA โดย PLA เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้อย่างสมบูรณ์ภายในระยะเวลา 5 เดือน (อุณหภูมิที่ 60°C และความชื้นสัมพัทธ์ $98\pm 2\%$) ทั้งนี้ในการใช้ SiO_2 5-30% โดยน้ำหนัก พบว่าการมีอะมิโนไซเลน 0.5% โดยน้ำหนัก เคลือบบนพื้นผิวของ SiO_2 ไม่ส่งผลกระทบต่อการกระจายตัวของ SiO_2 ในวัฏภาคของ PLA ดังนั้นผลการทดลองที่ได้จากการใช้ SiO_2 ที่ไม่มีและมีการเคลือบผิว จึงไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และผลของการใช้ EEA (10-30% โดยน้ำหนักของ PLA/EEA) ซึ่งไม่มีอันตรกิริยาระหว่าง PLA และ SiO_2 ทำให้เห็นการกระจายตัวของ SiO_2 ในวัฏภาคของพอลิเมอร์ผสมของสูตร PLA/EEA/ SiO_2 ใกล้เคียงกับสูตรของ PLA/ SiO_2 และการมีอยู่ของ EEA ไม่ได้ส่งผลต่อค่า T_m , T_c , อุณหภูมิการตกผลึกใหม่ (T_{cc}) และพลังงานความร้อนในการหลอมผลึก (ΔH_m) ของ PLA ใดๆ

ตามการเพิ่ม EEA ทำให้ค่าความแข็งแรงกระแทกของ PLA/EEA/SiO₂ มีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจาก EEA เป็นโคพอลิเมอร์ที่มีความนิ่ม (Softness) และความยืดหยุ่นสูง (Flexibility) เพราะ EEA เป็นพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ การใช้ EEA ไม่ได้ส่งผลต่อการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA โดยในระยะเวลา 5 เดือน PLA เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้อย่างสมบูรณ์

คำสำคัญ : การฝังดิน การย่อยสลายทางชีวภาพ ซิลิกา พอลิแลคติกแอซิด เอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์

Thesis Title	Property modification of polylactic acid with silica and ethylene ethyl acrylate copolymer
Students	Nisakorn Watchara
Student ID	59605028
Degree	Master of Science (Polymer Technology)
Department	Chemistry
Year	2019
Thesis Advisor	Assistance Professor Dr. Suparat Rukchonlatee
Co-Advisor	Assistance Professor Dr. Chonlada Ritvirulh

Abstract

This research studied on properties of polylactic acid (PLA) with SiO₂ filler (with and without surface treatment using amino silane) and ethylene ethyl acrylate copolymer (EEA) to improve impact strength of the PLA specimens. The SiO₂ loadings studied were 5-30%wt and the EEA loadings studied were 10-30%wt. The compounds were prepared using an internal mixer and the samples were formed using an injection molding machine. The results revealed that PLA have no interaction with SiO₂ nanoparticles, resulting in their poor dispersion in PLA. Therefore, poorer dispersion of SiO₂ was observed with increasing SiO₂ loading. Additionally, the presence of SiO₂ did not affect the crystalline melting point temperature (T_m), recrystallization temperature (T_c) of PLA. As no interaction between PLA and SiO₂, lower tensile strength at break, %elongation at break, flexural strength and impact strength of PLA/SiO₂ with increasing SiO₂ loading were detected. However, Young's modulus, flexural modulus and hardness of PLA/SiO₂ were increased. This was because modulus of SiO₂ is greater than that of PLA. From soil burial test, SiO₂ did not affect to PLA biodegradation. PLA was completely degraded within 5 months (at 60°C and relative humidity 98±2%). In addition, it was found that 0.5 %wt amino functional silane on the SiO₂ surface did not affect SiO₂ dispersion in PLA. As results, the properties of PLA/surface treated SiO₂ were similar to those of PLA/untreated SiO₂. The effect of EEA (10-30 %wt of PLA/EEA) on PLA/EEA/SiO₂ was

studied. It was found that PLA and SiO₂ were no interaction with EEA. Similar SiO₂ dispersion and distribution in polymer were observed in PLA/SiO₂ and PLA/EEA/SiO₂. The presence of EEA did not affect T_m, T_c, cold crystallization temperature (T_{cc}) and heat of melting (ΔH_m) of PLA. However, impact strength of the PLA/EEA/SiO₂ samples was obviously enhanced with increasing EEA loading because of the softness and flexibility of EEA structure. From soil burial test, because EEA is not degradable plastic and the presence of EEA did not affect PLA biodegradation and PLA was perfectly disappeared within 5 months.

Keywords : Soil burial test, Biodegradation, Silica (SiO₂), Polylactic acid (PLA), Ethylene ethyl acrylate copolymer (EEA)

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากผู้จัดทำได้รับความช่วยเหลือ คำแนะนำ เป็นอย่างดีจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่านดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.สุภารัตน์ รักชลธิ และผศ.ดร.ชลลดา ฤทธิวิรุฬห์ อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ที่ได้ให้คำปรึกษา จัดหาสารเคมีที่ใช้สำหรับดำเนินงาน สอนทักษะการทำงาน เสนอแนะ แนวทางแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในระหว่างดำเนินงาน ตลอดจนตรวจแก้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จ สมบูรณ์

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการ รศ.ดร.กัลยาณี สิริสิงห และผศ.ดร.ปทุมมา ศิริพันธ์โนน ที่ช่วยให้คำแนะนำในประเด็นต่าง ๆ เพื่อเพิ่มเติมหรือปรับแก้ จนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ คุณสุขเกษม เหลืองทองคำ จากบริษัท เบ็นไมเยอร์ เคมิคอลส์ (ประเทศไทย) จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี

ขอขอบพระคุณบริษัท เอสซีจี เคมิคอลส์ จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์เอทิลีนเอทิลอะคริเลต โคพอลิเมอร์

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ เจ้าหน้าที่ห้องธุรการ ภาควิชาเคมี และเจ้าหน้าที่ อาคารปฏิบัติการพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง ที่ให้ความร่วมมืออำนวยความสะดวกในเรื่องอุปกรณ์ สารเคมี และอาคารสถานที่สำหรับ ปฏิบัติงาน เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ได้ให้บริการในการตรวจวิเคราะห์

ขอขอบคุณทุนในการนำเสนอผลงานทางวิชาการ จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้า คุณทหารลาดกระบัง

ขอขอบพระคุณครอบครัว เพื่อน ๆ ที่คอยให้ความช่วยเหลือและกำลังใจตลอดการทำ วิทยานิพนธ์นี้

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือเป็นอย่างดีตลอดมาหากมี ข้อผิดพลาดประการใด ผู้จัดทำต้องขออภัยไว้ ณ ที่นี้ด้วย

นิสากร

วัชรระ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ฌ
สารบัญรูป	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 การย่อยสลายทางชีวภาพ	6
2.2 พอลิแลคติกแอซิด	7
2.2.1 ข้อมูลทั่วไปของพอลิแลคติกแอซิด	7
2.2.2 กระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิด	10
2.2.3 กระบวนการย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิด	10
2.2.4 การประยุกต์การใช้งาน	11
2.3 เอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์	12
2.3.1 ข้อมูลทั่วไปของเอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์	12
2.3.2 กระบวนการผลิตเอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์	12
2.3.3 การประยุกต์การใช้งาน	12
2.4 พอลิเมอร์ผสม	13
2.5 ซิลิกา	14
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	15
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	25
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	25
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	27
3.3 การวิเคราะห์สารตัวเติม	28

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา	28
3.3.2 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวเติม	28
3.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตัวเติม	28
3.3.4 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารเคลือบผิวบนสารตัวเติม.....	28
3.3.5 การตรวจสอบปริมาณของสารเคลือบผิวบนสารตัวเติม	29
3.4 การเตรียมชิ้นงาน	29
3.4.1 การเตรียมชิ้นงาน PLA/SiO ₂	29
3.4.2 การเตรียมชิ้นงาน PLA/EEA/SiO ₂	29
3.5 การขึ้นรูปชิ้นงาน.....	31
3.6 การศึกษาสัณฐานวิทยาของ PLA/SiO ₂ และ PLA/EEA/SiO ₂	31
3.6.1 การกระจายตัวของ SiO ₂ ใน PLA/SiO ₂	31
3.6.2 การกระจายตัวของ SiO ₂ ใน PLA/EEA/SiO ₂	31
3.7 การหาอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิการตกผลึก และพลังงานความร้อนใน การหลอมผลึกของพอลิเมอร์	32
3.8 การตรวจสอบปริมาณของ SiO ₂ ในชิ้นงาน PLA/SiO ₂ และ PLA/EEA/SiO ₂	32
3.9 การทดสอบสมบัติรับแรงดึง	32
3.10 การทดสอบสมบัติรับแรงโค้งงอ	33
3.11 การทดสอบความแข็งกด	34
3.12 การทดสอบความแข็งแรงกระแทก	34
3.13 การศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน	34
3.14 การทดสอบมุมสัมผัส	35
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	36
4.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัสดุดิบ	36
4.1.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์	36
4.1.2 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของ SiO ₂	36
4.2 การศึกษาผลของอัตราส่วนของ PLA/SiO ₂	40
4.2.1 การศึกษาการกระจายตัวของ SiO ₂ ในสูตรของ PLA/SiO ₂	40
4.2.2 การตรวจสอบปริมาณ SiO ₂ ในสูตรของ PLA/SiO ₂	42

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.3 การหาอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิการตกผลึก และพลังงานความร้อนในการหลอมผลึกของพอลิเมอร์	43
4.2.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล	46
4.2.5 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน	48
4.3 การศึกษาผลของอัตราส่วนของ PLA/EEA	51
4.3.1 การศึกษาการกระจายตัวของ SiO ₂ ในสูตรของ PLA/EEA/SiO ₂	51
4.3.2 การตรวจสอบปริมาณ SiO ₂ ในสูตรของ PLA/EEA/SiO ₂	54
4.3.3 การหาอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิการตกผลึก และพลังงานความร้อนในการหลอมผลึกของพอลิเมอร์	54
4.3.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล	56
4.3.5 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน	59
บทที่ 5 ผลการวิจัยและอภิปรายผล	62
5.1 สรุปผลการวิจัย	62
5.2 ข้อเสนอแนะ	63
เอกสารอ้างอิง	64
ภาคผนวก	69
ประวัติผู้เขียน	90

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 การเปรียบเทียบสมบัติบางประการของ EEA และ EVA	3
3.1 สมบัติบางประการของ PLA	24
3.1 สมบัติบางประการของ PLA (ต่อ)	25
3.2 สมบัติบางประการของ EEA	25
3.3 สมบัติบางประการของ SiO ₂ เกรด SILFIT Z 91 (Z) และ AKTIFIT AM (A)	25
3.4 สูตรของ PLA/SiO ₂ โดยน้ำหนัก	29
3.5 สูตรของ PLA/EEA/SiO ₂ โดยน้ำหนัก	29
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของ SiO ₂ Z (ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว) และ SiO ₂ A (ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน) ในรูปสารประกอบออกไซด์	37
4.2 ปริมาณ SiO ₂ ในสูตรของ PLA/SiO ₂	43
4.3 พิกัด T _{cc} , T _m , T _c และ ΔH _m ของ PLA ในสูตรของ PLA และ PLA/SiO ₂	45
4.4 ค่ามุมสัมผัสของ PLA, EEA, PLA/SiO ₂ และ PLA/EEA/SiO ₂	53
4.5 ปริมาณ SiO ₂ ในสูตรของ PLA/EEA/SiO ₂ ..	54
4.6 พิกัด T _{cc} , T _m , T _c และ ΔH _m ของ PLA ในสูตรของ PLA และ PLA/EEA/SiO ₂	56
4.7 พิกัด T _m และ T _c ของ EEA ในสูตรของ PLA/EEA/SiO ₂	56

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 กลไกการเกิดไฮโดรไลซิสของพอลิเอสเทอร์	2
2.1 โครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด	6
2.2 โครงสร้างของกรดแลคติก	7
2.3 วัฏจักรของพอลิแลคติกแอซิด	8
2.4 การย่อยสลายของถ้วยที่ทำจาก PLA เวลา: 1 วัน, 15 วัน, 30 วัน, 45 วันและ 58 วัน	8
2.5 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด	9
2.6 โครงสร้างของเอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์	11
2.7 โครงสร้างของ SiO ₂	13
2.8 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EAE, EVA, EPDM และ SEBS	14
2.9 สันฐานวิทยาพื้นผิวของชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่ได้ หลังจากการทดสอบรับแรงกระแทก (a) PLA/EAE (90/10), (b) PLA/EVA (90/10), (c) PLA/EPDM (10 phr) และ (d) PLA/SEBS (10 phr).....	15
2.10 การปรับปรุงพื้นผิวของ SiO ₂ ด้วย KH-560	16
2.11 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ PLA/SiO ₂ 10 %wt คอมโพสิต (a) SiO ₂ และ (b) SiO ₂ -KH-560 ที่กำลังขยาย 5000 เท่า	16
2.12 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ PLA/SiO ₂ ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย KH-560 โดยมีปริมาณ SiO ₂ ที่แตกต่างกัน (a) 0.1 %wt, (b) 1 %wt, (c) 3 %wt, (d) 5 %wt, (e) 7 %wt และ (f) 10 %wt ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า	17
2.13 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (a) PLA/SiO ₂ , และ (b) PLA/PEGME-SiO ₂ . (scale bar: 200 nm).....	18
2.14 สมบัติเชิงกลของ PLA/SiO ₂ และ PLA/PEGME-SiO ₂	19
2.15 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ PLA/PP ที่กำลังขยาย 100 เท่า (100 ไมโครอน) และ 1,000 เท่า (10 ไมโครอน) (a) 70/30, (b) 60/40 และ (c) 50/50 โดยน้ำหนัก.....	20
2.16 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ PLA/PP/EVA ที่กำลังขยาย 100 เท่า (100 ไมโครอน) และ 1,000 เท่า (10 ไมโครอน) ที่มีการเติม EVA (a) 0%, (b) 3%, (c) 6% และ (d) 9%	21
2.17 สันฐานวิทยาจาก FESEM ของ PLA (ซ้าย), PLA/EVA20 (กลาง) และ PLA/EVA40 (ขวา) หลังการฝังดินเป็นระยะเวลา 0, 6 และ 15 เดือน.....	23

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.18 ความหนืดและมวลโมเลกุลเฉลี่ยของ PLA และ PLA/EVA blends หลังการฝังดินที่ระยะเวลา 0-15 เดือน.....	23
3.1 การเตรียมทดสอบการย่อยสลายโดยฝังดิน	35
3.2 การทดสอบการย่อยสลาย	35
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (a) SiO ₂ Z และ (b) SiO ₂ A	37
4.2 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (a) SiO ₂ Z และ (b) SiO ₂ A ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	38
4.3 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SiO ₂ ที่กำลังขยาย 40,000 เท่า	38
4.4 เทอร์โมแกรมของ SiO ₂ Z	39
4.5 เทอร์โมแกรมของ SiO ₂ A	39
4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) SiO ₂ Z และ (b) SiO ₂ A	40
4.7 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพื้นที่ตัดขวางของสูตร PLA และ PLA/SiO ₂ Z ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	41
4.8 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพื้นที่ตัดขวางของสูตร PLA/SiO ₂ A ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	42
4.9 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน PLA	44
4.10 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80Z20	44
4.11 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80A20	45
4.12 ค่าการรับแรงดึงของสูตร PLA/SiO ₂	46
4.13 ค่าการรับแรงโค้งงอของสูตร PLA/SiO ₂	47
4.14 ค่าความแข็งกดของสูตร PLA และ PLA/SiO ₂	48
4.15 ค่าความแข็งแรงกระแทกของสูตร PLA/SiO ₂	48
4.16 ร้อยละน้ำหนักรั่วที่หายไปของสูตร PLA และ PLA/SiO ₂ Z	49
4.17 ร้อยละน้ำหนักรั่วที่เหลืออยู่ของสูตร PLA และ PLA/SiO ₂ Z	49
4.18 ร้อยละน้ำหนักรั่วที่หายไปของสูตร PLA และ PLA/SiO ₂ A	50
4.19 ร้อยละน้ำหนักรั่วที่เหลืออยู่ของสูตร PLA และ PLA/SiO ₂ A	50

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.20 สัณฐานวิทยาจาก SEM-EDS แสดงธาตุ Si ของ (a) P95Z5, (b) P70E30Z5, (c) P95A5 และ (d) P70E30A5 ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	52
4.21 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90E10Z5	55
4.22 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P70E3ZA5	55
4.23 ค่าการรับแรงดึงของสูตร PLA/EEA/SiO ₂	57
4.24 ค่าการรับแรงโค้งงอของสูตร PLA/EEA/SiO ₂	58
4.25 ค่าความแข็งกดของสูตร PLA/EEA/SiO ₂	58
4.26 ค่าความแข็งแรงกระแทกของสูตร PLA/EEA/SiO ₂	59
4.27 ร้อยละน้ำหนักที่หายไปของสูตร PLA, PLA/SiO ₂ Z และ PLA/EEA/SiO ₂ Z	60
4.28 ร้อยละน้ำหนักที่เหลืออยู่ของสูตร PLA, PLA/SiO ₂ Z และ PLA/EEA/SiO ₂ Z	60
4.29 ร้อยละน้ำหนักที่หายไปของสูตร PLA, PLA/SiO ₂ A และ PLA/EEA/SiO ₂ A	61
4.30 ร้อยละน้ำหนักที่เหลืออยู่ของสูตร PLA, PLA/SiO ₂ A และ PLA/EEA/SiO ₂ A	61

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

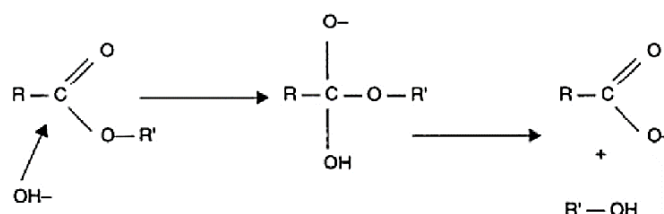
พลาสติกนั้นมีการใช้งานมาเป็นระยะเวลาที่ยาวนานหลายศตวรรษ เนื่องด้วยพลาสติกมีความแข็งแรง มีความหนาแน่นต่ำ ทำให้มีน้ำหนักเบา สามารถขนย้ายได้ง่าย ทนสารเคมี ทนการสึกกร่อน เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี ไม่นำความร้อน และมีราคาถูก ทำให้พลาสติกถูกนำมาใช้ทดแทนวัสดุหลาย ๆ ชนิด เช่น โลหะ ไม้ เป็นต้น และใช้งานในด้านต่าง ๆ มากขึ้นเรื่อย ๆ เช่น ด้านบรรจุภัณฑ์ อุปกรณ์ของใช้ อุปกรณ์ไฟฟ้า ชิ้นส่วนต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับยานยนต์ และเครื่องมือต่าง ๆ ทางด้านการเกษตรและทางการแพทย์ แต่ด้วยสมบัติที่ทนทานและมีอายุการใช้งานที่ยาวนานของพลาสติก กลับพบว่าได้สร้างปัญหาที่สำคัญที่ส่งผลกระทบต่อด้านสิ่งแวดล้อม นั่นคือ ปัญหาในการกำจัดขยะ เพราะพลาสติกที่ใช้ส่วนใหญ่ไม่สามารถย่อยสลายเองตามธรรมชาติ

การย่อยสลายพลาสติกมีหลายวิธี ดังนี้

1. การย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradation) ทำได้โดยการเติมสารเติมแต่งที่มีความว่องไวต่อแสงลงในพลาสติกหรือสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรงแตกหักง่ายภายใต้รังสียูวี (UV) เช่น หมู่คีโตน (Ketone group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวี ทำให้เกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งไม่เสถียรสามารถทำปฏิกิริยาต่อที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างรวดเร็ว ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สั้นลง
2. การย่อยสลายทางเชิงกล (Mechanical degradation) เป็นการให้แรงกระทำต่อชิ้นพลาสติกทำให้เกิดการแตกออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ
3. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation degradation) เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนในโมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติ โดยมีออกซิเจน ความร้อน และแสงยูวี เป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide, ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีสารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียร (Stabilizing additive) แสงและความร้อนจะทำให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ ($RO\cdot$ และ $OH\cdot$) ที่ไม่เสถียรและเข้าทำปฏิกิริยาต่อที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สั้นลง
4. การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) โดยอาศัยความชื้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ร่วมกับการทำงานของจุลินทรีย์ ทำให้พอลิเมอร์เกิดการย่อยสลาย โดยส่วนใหญ่เกิดกับพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ (Ester) ในโครงสร้าง [1]

ในปัจจุบันได้มีการรณรงค์ให้รักษาสิ่งแวดล้อมมากขึ้น ซึ่งการย่อยสลายทางชีวภาพจึงเป็นกลไกหนึ่งที่น่าสนใจ ในการนำมาช่วยลดปัญหาการจัดการสิ่งแวดล้อมดังกล่าว เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้น

เองได้ตามธรรมชาติ อาศัยความชื้นและจุลินทรีย์ เช่น แบคทีเรีย รา ยีสต์ แอคติโนมัยซิส เป็นต้น [2] กระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพนำไปสู่การหมุนเวียนของคาร์บอน และเมื่อมีการย่อยสลายต่อไปได้อย่างสมบูรณ์ ได้ผลผลิตสุดท้ายเป็น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ สารอนินทรีย์ และมวลชีวภาพ พอลิเมอร์สามารถเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพ ส่วนใหญ่โครงสร้างโมเลกุลเป็นพอลิเอสเทอร์ (Polyester) เนื่องจากพันธะเอสเทอร์ มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 กลไกการเกิดไฮโดรไลซิสของพอลิเอสเทอร์ [3]

ทั้งนี้ในปัจจุบันจึงเริ่มมีการนำพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพมาใช้มากขึ้น ถือเป็นอีกแนวทางหนึ่งในการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อม ทั้งในด้านวัตถุดิบ กระบวนการผลิต กระบวนการกำจัด ดังนั้นจึงมีการใช้พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ตรง (Aliphatic polyester) PLA เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเกิดการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ผลิตมาจากกรดแลคติก (Lactic acid) ที่มีอยู่ในวัตถุดิบธรรมชาติ เช่น ข้าวโพด ข้าวสาลี อ้อย และมันสำปะหลัง เป็นต้น จึงไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและสามารถผลิตทดแทนขึ้นมาใหม่ได้ แต่ PLA มีข้อจำกัดบางประการคือ มีลักษณะแข็ง เปราะ ความแข็งแรงขณะหลอม (Melt strength) ต่ำ และทนความร้อนต่ำ [4-5]

ดังนั้น จึงมีงานวิจัยของ Ma, P. และคณะ [6] ที่ทำการพัฒนาความเหนียวของ PLA ด้วยการใช้อีทิลีนไวนิลอะซิเตตโคพอลิเมอร์ (Ethylene vinyl acetate copolymer, EVA) ซึ่งทำการผสม PLA/EVA ในอัตราส่วน 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 และ 70/30 โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ EVA ค่าความแข็งแรงกระแทก (Impact strength) และร้อยละการยืด ณ จุดขาด (% Elongation at break) ของ PLA/EVA มีค่าสูงขึ้น ขณะที่ค่าความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และความแข็งกด (Hardness) ของ PLA/EVA มีค่าลดลง เนื่องมาจากการใช้ EVA ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่น (Elastomeric material) โดยสมบัติเชิงกลที่ได้ในงานวิจัยนี้มีแนวโน้มที่เป็นไปในทิศทางเดียวกันกับงานวิจัยของนพคุณ ลิขิตชนประสงค์ [7] ซึ่งทำการพัฒนาความเหนียวของ PLA โดยผสมกับเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ชนิดต่าง ๆ คือ EVA และเอทิลีนอะคริลิกอีลาสโตเมอร์ (EAE)

นอกจากนี้ยังมีการใช้โคพอลิเมอร์ชนิดอื่น มาพัฒนาความเหนียวให้กับพอลิเมอร์ เช่น Ethylene ethyl acrylate copolymer (EEA) ซึ่งมีงานวิจัยของ Koulouri, E.G. และคณะ [8] ได้ทำการศึกษาพอลิเมอร์ผสม EEA/nylon 6 จากการศึกษาผลของอัตราส่วน EEA/nylon 6 ที่ 0/100, 15/85, 25/75, 75/25 และ 100/0 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ EEA ทำให้ค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาดของ EEA/nylon 6 ลดลง ขณะที่การดึงยืด ณ จุดขาดของ EEA/nylon 6 สูงขึ้น เนื่องจากความยืดหยุ่นของ

EEA ตารางที่ 1.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติบางประการของ EEA และ EVA พบว่า EEA มีอุณหภูมิการขึ้นรูปที่สูงถึง 260°C ซึ่งสูงกว่า EVA ที่มีอุณหภูมิการขึ้นรูปสูงสุด 230°C [9-10] โดยจากผลของอุณหภูมิการขึ้นรูป แสดงว่า EEA มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่า EVA

ตารางที่ 1.1 การเปรียบเทียบสมบัติบางประการของ EEA และ EVA [9, 11-12]

สมบัติ	EEA	EVA
T_g (°C)	-76.1	-70
อุณหภูมิการขึ้นรูป (°C)	121-260	สูงสุด 230
เสถียรภาพทางความร้อน (°C)	ดีกว่า	ดี

นอกจากนี้ในหลาย ๆ ปีที่ผ่านมา มีงานวิจัยที่ผสม PLA กับสารตัวเติมชนิดต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการของ PLA เช่น งานวิจัยของ Marra, A. และคณะ [13] ที่ได้ทำการผสม PLA กับซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่มีขนาดเป็นอนุภาคนาโน พบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลบางประการของ PLA ได้คือ เมื่อเพิ่มปริมาณของ ZnO ค่ายังมอดุลัสของ PLA/ZnO มีค่าสูงขึ้น อย่างไรก็ตามอนุภาคของ ZnO การกระจายตัว (Distribution) ได้ยากในวัฏภาคของ PLA เมื่อปริมาณของ ZnO เพิ่มขึ้นเนื่องจากอนุภาคของ ZnO มีขนาดเล็ก พื้นที่ผิวสัมผัสมาก นอกจากนี้มีงานวิจัยใช้ สารตัวเติมอื่นผสมกับ PLA เช่น เส้นใยมะพร้าว (Coir) [14] อนุภาคถ่านไม้ไผ่ [15] และซิลิกา (SiO_2) ซึ่งงานวิจัยของ Lv, H. และคณะ [16] ได้ทำการผสม PLA กับ SiO_2 ที่มีขนาดเป็นอนุภาคนาโน พบว่าอนุภาคของ SiO_2 มีการกระจายตัวได้ยากในวัฏภาคของ PLA ซึ่งเป็นเมทริกซ์หลัก เนื่องจากพันธะที่แข็งแรงระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล ($Si-OH$) ใน SiO_2 และ SiO_2 มีขนาดเล็ก พื้นที่ผิวสัมผัสมาก เมื่อมีปริมาณ SiO_2 เพิ่มขึ้น ทำให้ SiO_2 เกิดการเกาะกลุ่มกัน การกระจายตัวได้ยากในวัฏภาคของ PLA จากนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการปรับปรุงพื้นผิวของ SiO_2 ด้วยการใส่ 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (KH-560) เป็นสารคู่ควบ (Coupling agent) จากสัณฐานวิทยา (SEM) ของ PLA/ SiO_2 ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย KH-560 พบว่าอนุภาคของ SiO_2 กระจายตัวได้มากขึ้นในวัฏภาคของ PLA เนื่องจาก KH-560 ไปลดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลใน SiO_2 นอกจากนี้สมบัติเชิงกลของ PLA/ SiO_2 ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย KH-560 เมื่อเพิ่มปริมาณ SiO_2 ตั้งแต่ 0-10% โดยน้ำหนัก พบว่าค่าความแข็งแรงดึง ร้อยละการยืด ณ จุดขาด และค่ายังมอดุลัสของ PLA/ SiO_2 มีค่าสูงสุดที่ปริมาณ SiO_2 0.7% โดยน้ำหนัก เนื่องมาจากหมู่ไฮดรอกซิลของ KH-560 เกิดปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลของ PLA ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจน (H-bond) แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ SiO_2 มากกว่า 0.7% โดยน้ำหนัก ค่าความแข็งแรงดึง ร้อยละการยืด ณ จุดขาด และค่ายังมอดุลัสของ PLA/ SiO_2 มีแนวโน้มลดลง เนื่องมาจาก SiO_2 เกิดการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้เลือกใช้ PLA เพราะ PLA เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถเกิดการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยมุ่งเน้นปรับปรุงสมบัติของ PLA จากงานวิจัยที่ผ่านมา การใช้ SiO_2 สามารถเพิ่มความแข็งแรง

และความแข็งแรงของวัสดุพอลิเมอร์ได้ เนื่องจาก SiO_2 เป็นสารตัวเติมที่มาจากธรรมชาติ ซึ่งภายหลังที่เกิดการย่อยสลายจะไม่ส่งผลที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม แต่จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ พบว่าอนุภาค SiO_2 การกระจายตัวได้ยากในวัฏภาคของ PLA จึงทำการปรับปรุงพื้นผิวของ SiO_2 ด้วยสารคู่ควบ ซึ่งมีผลทำให้อนุภาค SiO_2 สามารถกระจายตัวได้มากขึ้นในวัฏภาคของ PLA โดยในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ SiO_2 ชนิดที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวและมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน ทั้งนี้ PLA มีความเปราะ จึงเลือกใช้ EEA ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์ เพื่อช่วยเพิ่มความเหนียว ทำให้ความแข็งแรงกระแทกของ PLA ดีขึ้น และเนื่องด้วย EEA สามารถทนอุณหภูมิในการขึ้นรูปที่สูงกว่า EVA โดยทำการศึกษาผลของปริมาณ SiO_2 ที่ไม่มีและมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน และศึกษาผลของอัตราส่วน PLA/EEA ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิตจากพอลิแลคติกแอซิด โดยใช้ซิลิกา และเอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์ เพื่อให้สมบัติความแข็งแรงกระแทกที่ดี

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ตรวจสอบคุณสมบัติของ SiO_2 ที่ไม่มีปรับปรุงพื้นผิวและมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลนด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เครื่องวัดหาปริมาณธาตุโดยใช้เทคนิครังสีเอ็กซ์ (XRF) เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FTIR) และหาปริมาณอะมิโนไซเลนที่เคลือบผิวของ SiO_2 ด้วยเครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (TGA) ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

2. ศึกษาปริมาณของ SiO_2 ที่ไม่มีปรับปรุงพื้นผิวและมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลนที่ 5, 10, 20 และ 30% โดยน้ำหนัก ที่มีผลต่อสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA

3. ศึกษาอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/EEA โดยมี SiO_2 ที่ไม่มีปรับปรุงพื้นผิวและมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน ในปริมาณคงที่ 5% โดยน้ำหนัก ที่มีผลต่อสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถขึ้นรูป PLA/EEA/ SiO_2 ที่มีสมบัติการรับแรงเชิงกล และมีความแข็งแรงกระแทกที่ดี
2. ทราบและเข้าใจถึงอิทธิพลของการใช้ EEA และ SiO_2 ที่มีผลต่อสมบัติของ PLA
3. เข้าใจอิทธิพลของการใช้ SiO_2 ที่ไม่มีปรับปรุงพื้นผิวและมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน ที่มีต่อสมบัติของ PLA

4. นำความรู้ที่ได้ไปใช้เป็นแนวทางประยุกต์ใช้ในงานหรือวัสดุที่ต้องการสมบัติการรับแรงเชิงกลที่ดี และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การย่อยสลายทางชีวภาพ [1, 17]

การย่อยสลายทางชีวภาพ เป็นวิธีการย่อยสลายแบบหนึ่ง สามารถเกิดขึ้นเองได้ตามธรรมชาติ เนื่องจากเป็นกระบวนการย่อยสลายที่เกิดขึ้นจากการทำงานของจุลินทรีย์ เช่น แอคติโนมัยซิส รา แบคทีเรีย ยีสต์ เป็นต้น จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้กระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพนำไปสู่การหมุนเวียนของคาร์บอน และเมื่อมีการย่อยสลายต่อไปได้อย่างสมบูรณ์ ได้ผลผลิตสุดท้ายเป็น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ สารอนินทรีย์ และมวลชีวภาพ

ข้อดีของการย่อยสลายทางชีวภาพ

1. เป็นกระบวนการที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ
2. กระบวนการย่อยสลายสามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม
3. มีค่าใช้จ่ายไม่สูง

อย่างไรก็ตาม การย่อยสลายทางชีวภาพยังมีข้อจำกัดอยู่พอสมควร เช่น การย่อยสลายทางชีวภาพไม่สามารถเกิดขึ้นกับพอลิเมอร์ทุกชนิดได้ และอาจใช้เวลาในการย่อยสลายนาน [18]

ปัจจุบันได้มีการรณรงค์ให้รักษาสิ่งแวดล้อมมากขึ้น การย่อยสลายทางชีวภาพจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจกับพอลิเมอร์ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นวัสดุสังเคราะห์ที่มีการย่อยสลายยาก โดยการย่อยสลายของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่ เกิดการตัดสายโซ่ที่สายโซ่หลักหรือสายโซ่กิ่งของโมเลกุล สามารถเกิดการย่อยสลายได้หลายประเภท ซึ่งแบ่งออกเป็น 5 ประเภท คือ [1]

1. การย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradation) เกิดจากการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชัน หรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรง และเมื่อสัมผัสกับรังสียูวี (UV) ทำให้เกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งไม่เสถียร ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาต่ออย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่ขาด

2. การย่อยสลายทางเชิงกล (Mechanical degradation) เป็นการให้แรงกระทำต่อชิ้นพลาสติก ทำให้เกิดการแตกออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ

3. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation degradation) เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนในโมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติอย่างช้า ๆ โดยมีออกซิเจนและความร้อน แสงยูวี หรือแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติม สารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียร แสงและความร้อนจะทำ

ให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ (RO และ OH) ที่ไม่เสถียรและเข้าทำปฏิกิริยาต่อที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว

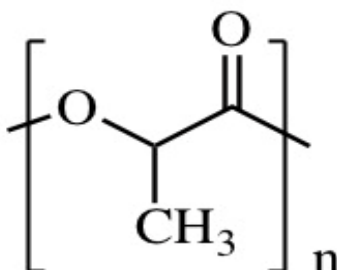
4. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolytic degradation) ส่วนใหญ่เป็นการย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่เกิดจากการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation polymerization) เช่น พอลิเอสเทอร์ พอลิแอนไฮดริด พอลิคาร์บอเนต และพอลิยูรีเทน ผ่านปฏิกิริยาก่อให้เกิดการขาดของสายโซ่พอลิเมอร์

5. การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) เป็นการย่อยสลายของพอลิเมอร์ ซึ่งเกิดจากการทำงานของจุลินทรีย์ โดยได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย คือ พลังงาน น้ำ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ กลีโอร่าต่างๆ ๆ ก๊าซมีเทน และชีวมวล (Biomass)

2.2 พอลิแลคติกแอซิด [19, 20]

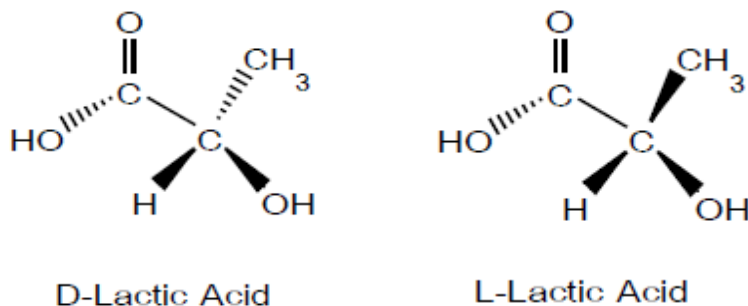
2.2.1 ข้อมูลทั่วไปของพอลิแลคติกแอซิด

พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) (รูปที่ 2.1) เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดหนึ่ง ที่จัดอยู่ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ตรง (Aliphatic polyester)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด [21]

พอลิแลคติกแอซิดสังเคราะห์ขึ้นจากกรดแลคติก (Lactic acid) ซึ่งมีไอโซเมอร์สองรูปแบบ คือ แบบดี-ไอโซเมอร์ และแบบแอล-ไอโซเมอร์ (รูปที่ 2.2) ซึ่งเป็นอีนันชิโอเมอร์ (Enantiomer) ที่มีความว่องไวต่อแสง (Optical active) ต่างกัน คือมีสูตรเคมีเหมือนกัน แต่การจัดเรียงตัวในสามมิติไม่เหมือนกันและมีการบิดระนาบแสงโพลาไรซ์ในทิศทางต่างกัน ในธรรมชาติส่วนใหญ่พบ PLA ในรูปแบบแอล-ไอโซเมอร์หรือในรูปของผสมระหว่างแอล-ไอโซเมอร์ และดี-ไอโซเมอร์ เรียกว่าของผสมราซิมิก (Racemic mixture, อัตราส่วน = 1:1 เขียนแทนด้วย DL) ปัจจุบันการผลิตกรดแลคติกใช้การหมักเป็นหลักซึ่งสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสง (Optical purity) ที่ดี

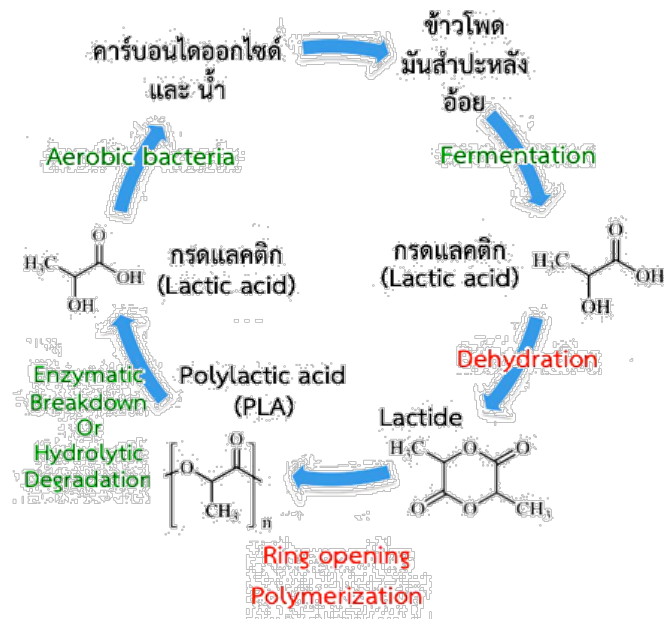


รูปที่ 2.2 โครงสร้างของกรดแลคติก [4]

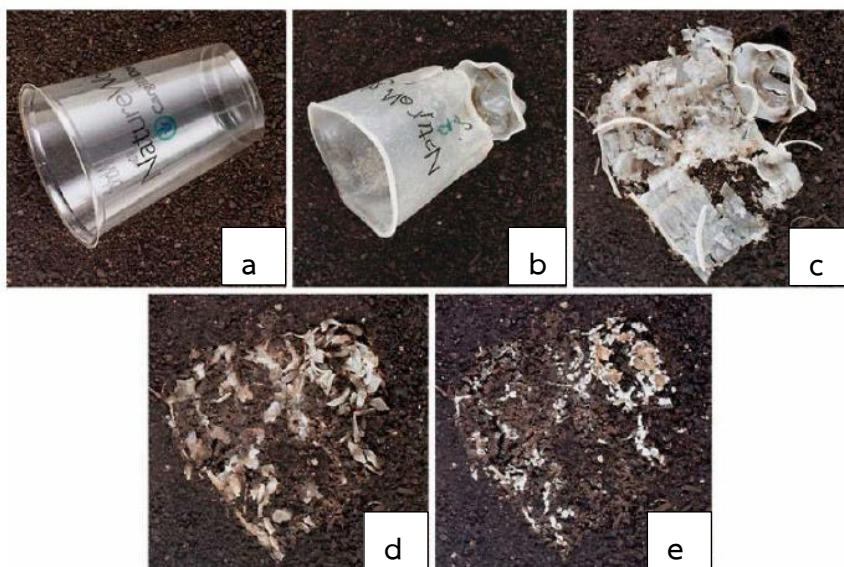
เนื่องจากกรดแลคติกมีสองไอโซเมอร์ สายโซ่หลักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ส่วนใหญ่ ประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ชนิดแอล-ไอโซเมอร์เกือบทั้งหมด ได้เป็นพอลิแอล-แลคติกแอซิด (PLLA) หรือประกอบขึ้นจากมอนอเมอร์ที่เป็นของผสมราชิมิกได้พอลิดีแอล-แลคติกแอซิด (PDLLA) ปัจจุบัน การผลิตดี-ไอโซเมอร์ของกรดแลคติกบริสุทธิ์ทำได้ยาก การผลิตพอลิเมอร์ที่สายโซ่หลักประกอบด้วย มอนอเมอร์ชนิดดีหรือพอลิดี-แลคติกแอซิด (PDLA) ยังไม่มีในเชิงพาณิชย์

พอลิแลคติกแอซิด สังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก เกิดจากการใช้พืชที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง อ้อย ปอ ข้าวสาลี ฯลฯ เป็นวัตถุดิบหลัก โดยมีกระบวนการผลิตจากการใช้เอนไซม์ย่อยแป้งให้เป็นน้ำตาลกลูโคส จากนั้นนำไปหมัก (Fermentation) ด้วยจุลินทรีย์ เพื่อให้กลายเป็นกรดแลคติก (Lactic acid, $C_3H_6O_3$) แล้วนำกรดแลคติกที่ได้ ซึ่งใช้เป็นมอนอเมอร์ โดยผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ได้เป็นพอลิแลคติกแอซิด และเมื่อเกิดการย่อยสลายโดยจุลินทรีย์ ทำให้เกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และมวลชีวภาพ ดังแสดงในรูปที่ 2.3

พอลิแลคติกแอซิดมีสมบัติพิเศษ คือมีความใส และสามารถย่อยสลายได้เองเมื่อนำไปฝังกลบในดินในระยะเวลาอันสั้น (ดังรูปที่ 2.4) และยังสามารถนำไปทำเป็นปุ๋ยหมักได้โดยไม่ทำลายธรรมชาติ



รูปที่ 2.3 วัฏจักรของพอลิแลคติกแอซิด [22]



รูปที่ 2.4 การย่อยสลายของถ้วยที่ทำจาก PLA โดยฝังกลบดิน เป็นเวลา: (a) 1 วัน (b) 15 วัน (c) 30 วัน (d) 45 วัน และ (e) 58 วัน [23]

สมบัติการละลายของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับสัดส่วนของหน่วยที่เป็นองค์ประกอบในสายโซ่พอลิเมอร์ และความเป็นผลึก พอลิแลคติกแอซิดไม่ละลายน้ำ แอลกอฮอล์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่แทนที่ เช่น เฮกเซน (Hexane) และเฮปเทน (Heptane)

ตัวทำละลายที่ดีสำหรับพอลิแลคติกแอซิด ได้แก่ ตัวทำละลายอินทรีย์กลุ่มคลอรีเนต และฟลูออรีเนต (Chlorinated or fluorinated organic solvents) ไดออกเซน (Dioxane) ไดออกโซ-

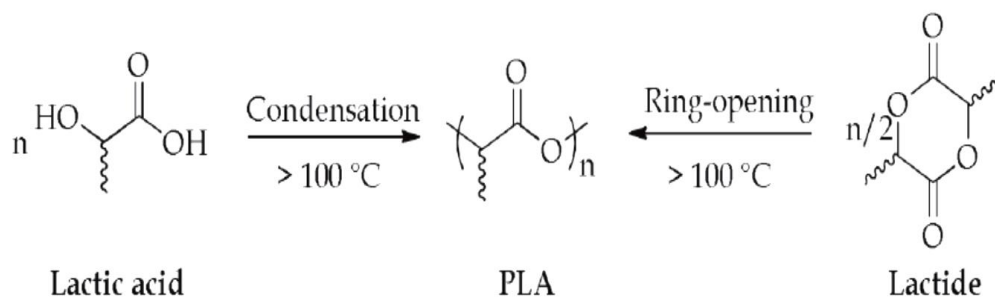
เลน (Dioxolane) ฟูเรน (Furane) อะซิโตน (Acetone) ไพริดีน (Pyridine) เอทิลแลคเตต (Ethyl lactate) เอทิลอะซิเตต (Ethyl acetate) เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) ไชลีน (Xylene) เอ็น,เอ็น-ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (N,N-dimethylformamide) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethylsulfoxide) และเมทิลเอทิลคีโตน (Methyl ethyl ketone)

พอลิแลคติกแอซิด จัดเป็นเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic) สามารถขึ้นรูปได้ด้วยกระบวนการผลิตทั่วไป เช่น การอัดรีด (Extrusion) การฉีดขึ้นรูป (Injection molding) การขึ้นรูปร้อน (Thermoforming) การอัดขึ้นรูป (Compression) และการเป่าขึ้นรูป (Blow molding) เป็นต้น

2.2.2 กระบวนการผลิตพอลิแลคติกแอซิด [20]

PLA สามารถเตรียมได้จากกรดแลคติก ซึ่งใช้เป็นมอนอเมอร์ สามารถสังเคราะห์ PLA ได้ 2 วิธี คือ

1. ปฏิกิริยาควบแน่น (Polycondensation) ของกรดแลคติก คือ ใช้กรดแลคติกที่เป็นมอนอเมอร์สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาควบแน่น ที่อุณหภูมิสูงกว่า 100°C
2. ปฏิกิริยาเปิดวง (Ring-opening polymerization) ของแลคไทด์ (Lactide) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 100°C โดยแลคไทด์ คือ ไดเมอร์แบบวงของกรดแลคติกที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำของกรดแลคติก 2 โมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด [20]

2.2.3 กระบวนการย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิด [24]

PLA ย่อยสลายได้ทางชีวภาพในสภาวะการหมัก (Compost) ที่อุณหภูมิ 60°C มีการย่อยสลายแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ

1. การย่อยสลาย เกิดผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิสที่พันธะเอสเทอร์ของพอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์ถูกตัดให้สั้นลง จนมีน้ำหนักรโมเลกุลต่ำ ซึ่งพลาสติกแตกหักออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ

2. เมื่อสายโซ่ของพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลง (แตกออกเป็นสายโซ่สั้น ๆ) ถูกย่อยสลายโดยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ เกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂), น้ำ (H₂O) และมวลชีวภาพ แต่ PLA ย่อยสลายได้ไม่ดีที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60°C เพราะ PLA มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ 60°C

ทั้งนี้การย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ อาทิ น้ำหนักโมเลกุล ระดับความเป็นผลึก ความบริสุทธิ์ อุณหภูมิ สภาพความเป็นกรด-ด่าง (pH) ระดับความเข้มข้นของเกลือ (Salinity) การมีอยู่ของออกซิเจน หรือปริมาณอาหารสำหรับจุลินทรีย์ในระบบ ดังนั้นในการทดสอบการย่อยสลายของพอลิแลคติกแอซิดจึงจำเป็นต้องพิจารณาปัจจัยดังกล่าวประกอบด้วย นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะทางเคมีและกายภาพ เช่น อัตราการแพร่ (Diffusivity) ความเป็นรูพรุน (Porosity) สัณฐานวิทยา (Morphology) และความแข็งแรงทางกล (Mechanical strength) เป็นต้น

2.2.4 การประยุกต์ใช้งาน

เนื่องจาก PLA มีความใส เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จึงสามารถนำไปใช้ในงานด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น ขวดน้ำ ถูพลาสติก ฟิล์มห่อหุ้มอาหาร ภาชนะบรรจุอาหาร ซึ่งผลิตเป็นอุปกรณ์ที่ใช้แล้วทิ้ง

PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อได้ โดยในด้านการแพทย์สามารถนำมาใช้เป็นวัสดุนำพาและปลดปล่อยยาไปยังอวัยวะเป้าหมาย ซึ่งสามารถควบคุมอัตราและระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ หรือใช้เป็นวัสดุปิดแผล ไหมเย็บแผลที่สลายตัวได้เองโดยไม่เป็นพิษต่อร่างกาย อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก เป็นต้น

ด้านการเกษตร ใช้ PLA เป็นภาชนะปลูกพืช วัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ยตามเวลาที่กำหนด

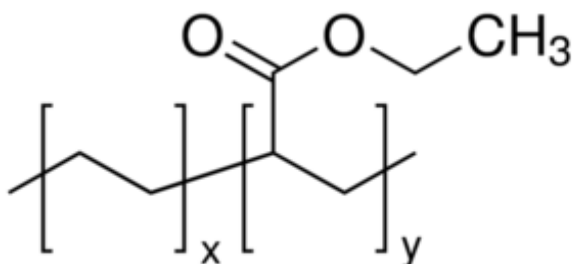
PLA ถูกใช้งานด้านเส้นใย และแผ่นผ้าแบบ non-woven เช่น ผลิตภัณฑ์อนามัย ผ้าอ้อมสำเร็จรูป เสื้อผ้าและเครื่องนุ่งห่ม

นอกจากนี้ PLA ยังถูกใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์และการสื่อสาร เช่น ชิ้นส่วนประกอบในโทรศัพท์เคลื่อนที่ แผ่นซีดี เป็นต้น

2.3 เอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์ [10]

2.3.1 ข้อมูลทั่วไปของเอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์

เอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์ (Ethylene ethyl acrylate copolymer, EEA) ดังรูปที่ 2.6 เป็นโคพอลิเมอร์ที่เกิดจาก 2 มอนอเมอร์หรือมากกว่านั้น ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดเป็นพอลิเมอร์ของแข็ง สีขาว ไม่ละลายน้ำ และไม่สามารถย่อยสลายได้



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของเอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์ [25]

2.3.2 กระบวนการผลิตเอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์

เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างเอทิลีนกับเอทิลอะคริเลต (EA) ซึ่งทำปฏิกิริยาเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบผ่านกลไกอนุมูลอิสระในถังปฏิกรณ์ที่มีความดันสูง โดยเอทิลีนเป็นส่วนที่ไม่มีหัว และเอทิลอะคริเลตเป็นส่วนที่มีหัว

2.3.3 การประยุกต์ใช้งาน

EEA มีความยืดหยุ่นสูง เนื่องจากมีค่า T_g ต่ำมาก (-76.1°C) [11] ทำให้อยู่ในสถานะคล้ายยางที่อุณหภูมิห้อง และแข็งแรง มักถูกนำไปผสมกับพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ เพื่อปรับปรุงหรือป้องกันการแตกหักที่อุณหภูมิต่ำ ส่วนใหญ่ใช้ในงานด้านบรรจุภัณฑ์ซึ่งสามารถใช้เป็นชั้นยึดฟิล์มหลาย ๆ ชั้น ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแผ่นซีท แผ่นลามิเนต และบรรจุภัณฑ์ด้านอาหาร ยา เป็นต้น

2.4 พอลิเมอร์ผสม [6, 26-29]

ในหลาย ๆ ปีที่ผ่านมาพอลิเมอร์ผสม (Polymer blends) เริ่มถูกนำเข้ามาใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติกมากขึ้น และด้วยการเจริญเติบโตที่รวดเร็ว ทำให้พอลิเมอร์ผสมกลายเป็นส่วนสำคัญในอุตสาหกรรมพลาสติก โดยมีพอลิเมอร์ผสมประมาณ 20-40% ของตลาดพลาสติกทั้งหมด

พอลิเมอร์ผสม เกิดจากการนำพอลิเมอร์หรือโคพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป นำมาผสมเข้าด้วยกันในสถานะหลอม หรือสารละลาย เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติตามต้องการ

สำหรับความเข้ากันได้หรือความเข้ากันไม่ได้ของพอลิเมอร์ผสม สามารถอธิบายได้อย่างง่าย ๆ โดยอาศัยหลักการและความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ ตามสมการที่ 2.1

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

เมื่อ	G_m	=	พลังงานอิสระกิบส์ของการผสม (Gibbs free energy, ΔG_m) (J/mol)
	H_m	=	เอนทัลปีของการผสม (J)
	S_m	=	เอนโทรปีของการผสม (J)
	T	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

จากสมการความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ สามารถแบ่งชนิดของพอลิเมอร์ผสม ออกเป็น 3 ประเภท

1. พอลิเมอร์ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน (Miscible blend) คือ พอลิเมอร์ผสมมีความเข้ากันได้ 100% ในระดับโมเลกุลและเกิดเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งค่าพลังงานอิสระกิบส์ของการผสมมีค่าเป็นลบ; $\Delta G_m \cong \Delta H_m \leq 0$

2. พอลิเมอร์ผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Immiscible blend) คือ พอลิเมอร์ผสมที่มีความไม่เข้ากัน ในทางเทอร์โมไดนามิกส์ มีค่าพลังงานอิสระกิบส์ของการผสมเป็นบวก; $\Delta G_m \cong \Delta H_m > 0$ โดยการผสมแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

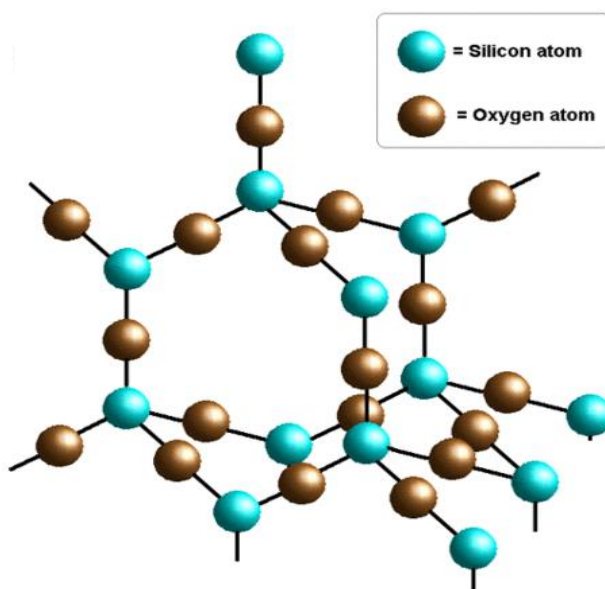
3. พอลิเมอร์ผสมแบบเข้ากันได้บางส่วน (Partially immiscible blend) คือ พอลิเมอร์ผสมมีโอกาสที่เข้ากันได้ในส่วนส่วนของวัฏภาคกระจายที่ต่ำ ๆ เข้ากันได้ในระดับโมเลกุล โดยการผสมแบบนี้ ส่วนใหญ่มีแรงดึงดูดระหว่างวัฏภาคและสมบัติบางประการดีขึ้น

2.5 ซิลิกา [30-31]

ซิลิกา (Silica) หรือซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide) คือสารประกอบที่เกิดจากการรวมตัวระหว่างออกไซด์และซิลิกอน โดยมีสูตรทางเคมี คือ SiO_2 ดังรูปที่ 2.7 ซิลิกาเป็นผลึกสีขาวหรือใส ไม่มีรสและกลิ่น ไม่ละลายในน้ำหรือละลายได้น้อย ไม่ละลายในกรดทุกชนิด ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริก ซิลิกามีความถ่วงจำเพาะ 2.1-2.2 g/cm^3 จุดหลอมเหลว 1713°C จุดเดือดมากกว่า 2200°C

ซิลิกาสามารถเกิดขึ้นได้ตามธรรมชาติและการสังเคราะห์ขึ้น ซิลิกาปรากฏอยู่ในสถานะรูปผลึก โดยทั่วไปในธรรมชาติมักพบอยู่ในรูปของควอตซ์ (Quartz) ทั้งนี้รูปร่างทางกายภาพของซิลิกาแบ่งได้เป็นสามแบบ คือ ผลึก (Crystalline) อสัณฐาน (Amorphous) และอสัณฐานสังเคราะห์ (Synthetic amorphous)

ซิลิกาเป็นสารประกอบที่ประกอบด้วยธาตุ 2 ธาตุ คือ ซิลิกอน (Si) และออกซิเจน (O) มีโครงสร้างเป็นผลึกร่างตาข่าย จัดเรียงตัวแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond)



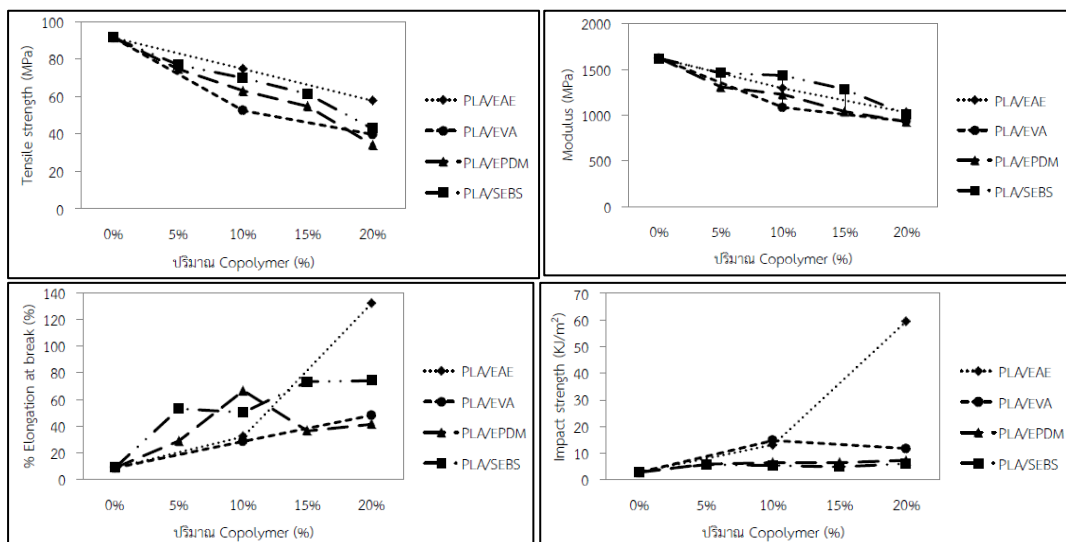
รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ SiO_2 [32]

ซิลิกาใช้เป็นวัสดุเบื้องต้นในการผลิตกระจก แก้วน้ำ และขวดแก้ว สายใยแก้วที่ใช้ในการโทรคมนาคมเป็นผลผลิตจากซิลิกาเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ยังใช้เป็นวัตถุดิบแรกเริ่มในผลิตภัณฑ์จำพวกเซรามิก เช่น เครื่องปั้นดินเผา เครื่องหิน เครื่องลายคราม และการผลิตพอร์ตแลนด์ซีเมนต์

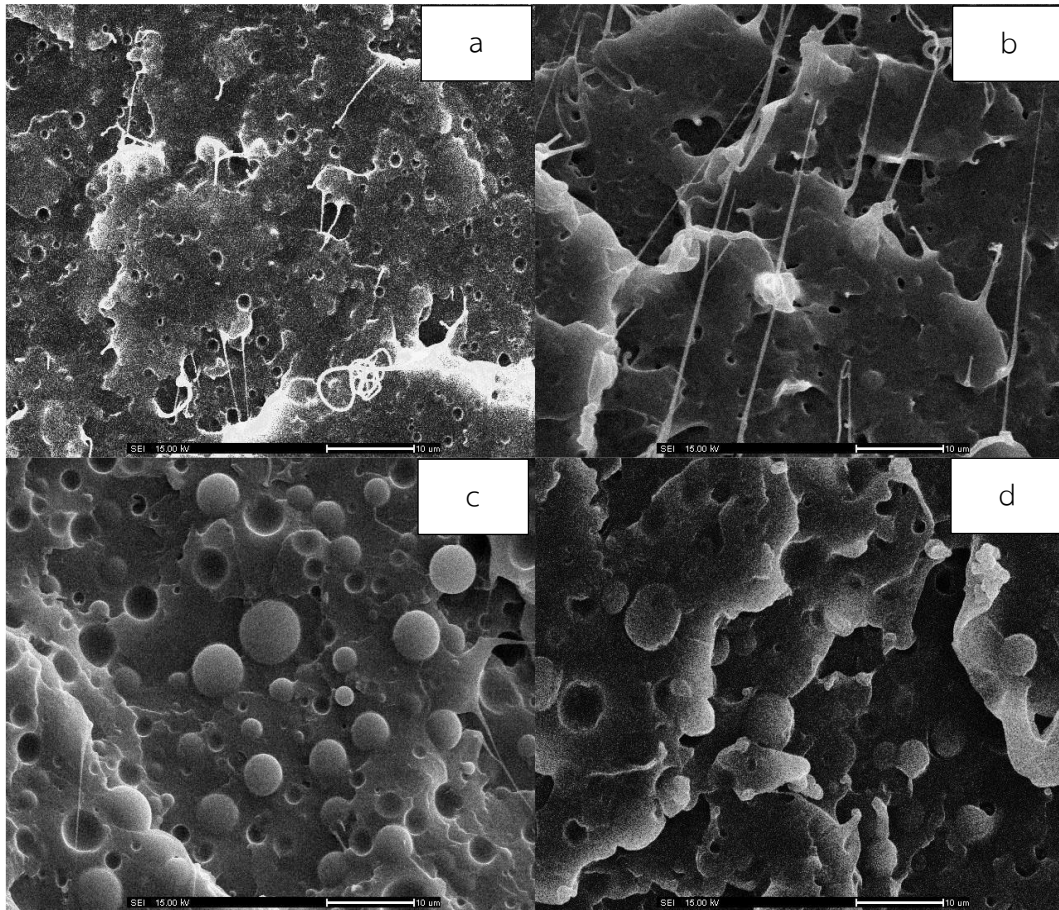
การใช้งานของซิลิกา มักถูกใช้งานเป็นสารตัวเติมที่เป็นอนุภาค (Particulate fillers) ส่วนใหญ่บดให้มีขนาดอนุภาค 2-10 ไมโครเมตร และใช้เป็นสารตัวเติมสีขาวที่มีเสถียรภาพ ราคาถูก ใช้ในอีพอกซี พลาสติกพอลิเอสเตอร์ ยาง และสีทาอิพอกซี

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

นพคุณ ลิขิตธนประสงค์ [7] ศึกษาสมบัติเชิงกลและปรับปรุงการรับแรงกระแทกของ PLA โดยทำการผสมเข้ากับเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ ได้แก่ เอทิลีนอะครีลิกอีลาสโตเมอร์ (EAE) พอลิเอทิลีนไวนิลอะซิเตต (EVA) เอทิลีนโพรพิลีนไดอีนมอนอเมอร์ (EPDM) และสไตรีนเอทิลีนบิวทิลีนสไตรีน (SEBS) จากการศึกษาสมบัติเชิงกล พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ ตั้งแต่ 0-20 phr ค่าความแข็งแรงดึงและค่า Young's modulus ลดลง ขณะที่ร้อยละการยืด ณ จุดขาด และค่าความแข็งแรงกระแทกของ PLA/เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์มีค่าสูงขึ้น (ดังรูปที่ 2.8) เนื่องจากเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ มีความยืดหยุ่น โดยจากผลที่กล่าวมาข้างต้น PLA ผสมกับ EAE ให้ผลสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด สังเกตได้จากสัญญาณวิทยา ดังในรูปที่ 2.9(a) PLA/EAE พบว่า EAE มีขนาดวิภาคเล็กที่สุด ประมาณ 1 ไมโครเมตร และมีการยึดของ EAE แสดงว่ามีการยึดเกาะระหว่าง PLA และ EAE ซึ่งสอดคล้องกับผลสมบัติเชิงกลที่มีค่ามากที่สุด รูปที่ 2.9(b) พบว่า PLA/EVA ให้ขนาดวิภาคของ EVA มีขนาดเล็ก ใกล้เคียงกับขนาดของ EAE ใน PLA/EAE แต่การกระจายตัวของอนุภาค EVA ยังไม่ตีเท่าการกระจายตัวของอนุภาค EAE ส่วนในรูปที่ 2.9(c) และ 2.9(d) สังเกตเห็นได้ว่าขนาดของวิภาคกระจายมีขนาดใหญ่ บ่งบอกได้ว่า EPDM และ SEBS สามารถผสมเข้ากันได้กับ PLA ได้น้อยกว่า EAE และ EVA

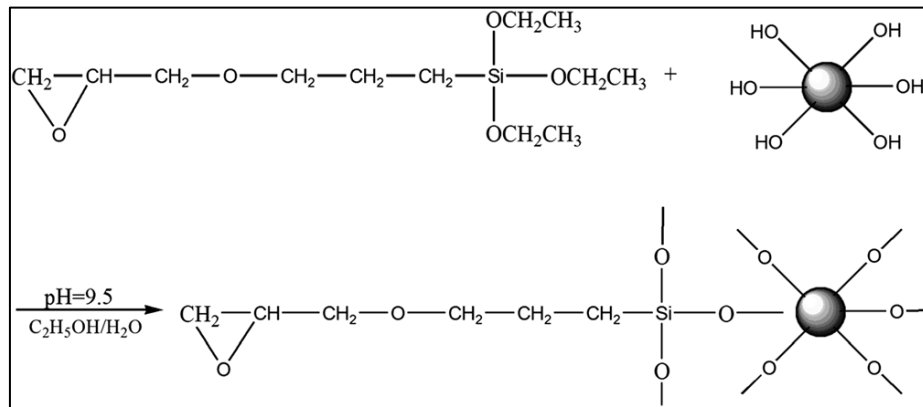


รูปที่ 2.8 สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ EAE, EVA, EPDM และ SEBS [7]



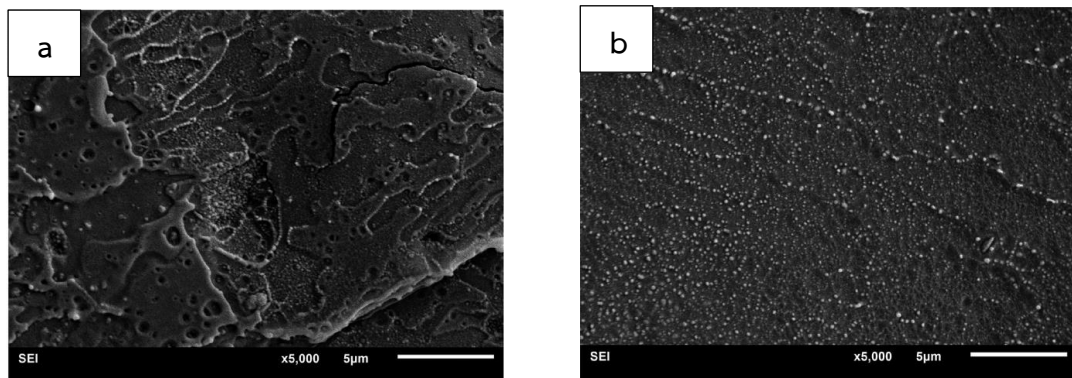
รูปที่ 2.9 สัณฐานวิทยาพื้นผิวของชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่ได้ หลังจากการทดสอบรับแรงกระแทก (a) PLA/EAE (90/10), (b) PLA/EVA (90/10), (c) PLA/EPDM (10 phr) และ (d) PLA/SEBS (10 phr) [7]

Lv, H. และคณะ [16] ทำการปรับปรุงสมบัติของ PLA ด้วยซิลิกา (SiO_2) ที่มีอนุภาคระดับนาโน เนื่องจากอนุภาคของ SiO_2 มีสมบัติความชอบน้ำ ทำให้กระจายตัวไม่สม่ำเสมอในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ในงานวิจัยนี้ใช้ 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (KH-560) เป็นสารคู่ควบ โดยทำการต่อกิ่งด้วย KH-560 บนพื้นผิวของ SiO_2 (ดังรูปที่ 2.10) ทำให้อนุภาคของ SiO_2 กระจายตัวในวัฏภาคของ PLA ได้ดีขึ้น

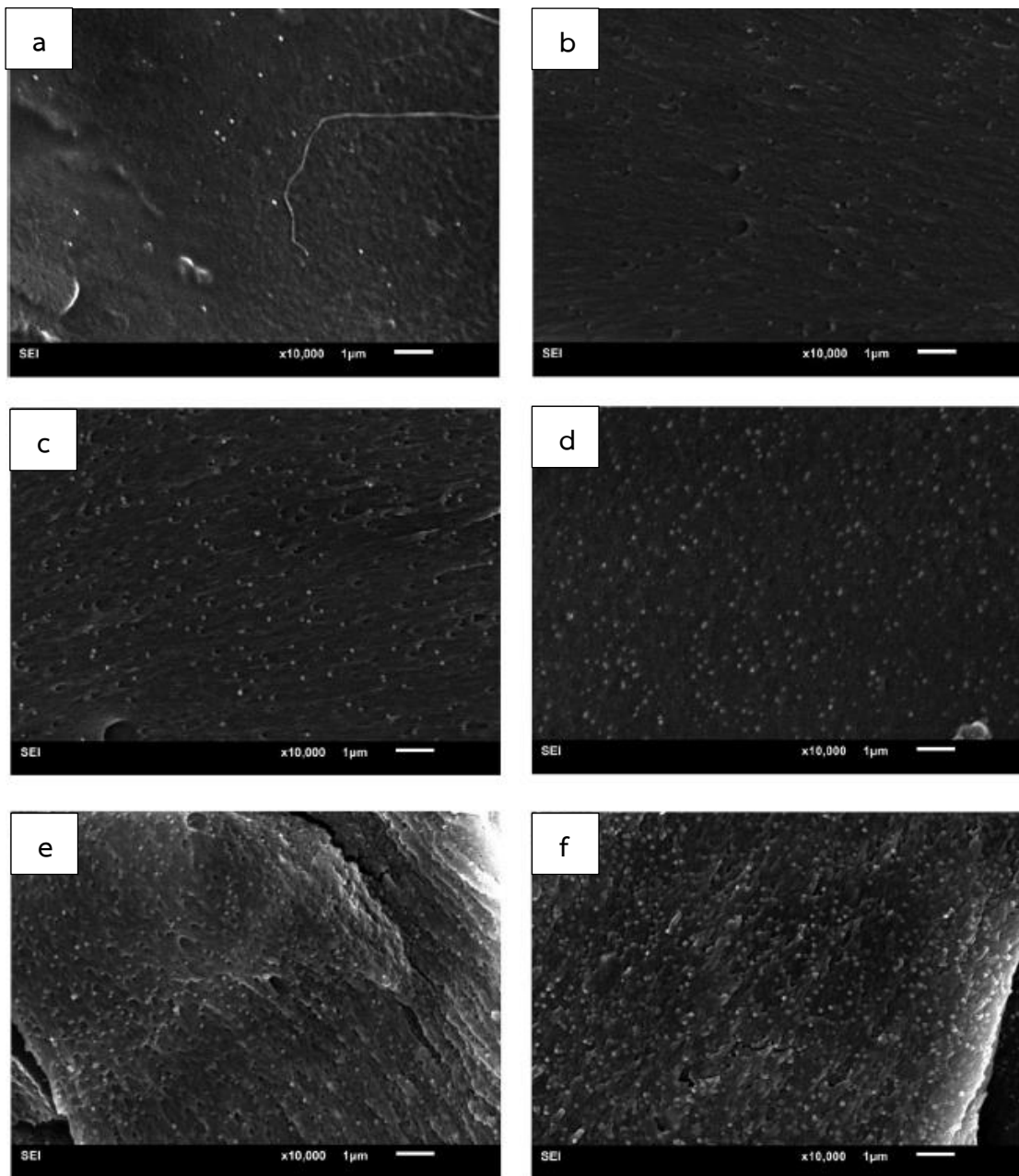


รูปที่ 2.10 การปรับปรุงพื้นผิวของ SiO_2 ด้วย KH-560 [16]

สัณฐานวิทยาตามรูปที่ 2.11 แสดงการกระจายตัวของ SiO_2 ในวัฏภาคของ PLA โดยภาพ a พบว่าเกิดการรวมกลุ่มกันของอนุภาคของ SiO_2 เนื่องจากการยึดติดที่แข็งแรงระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ของ SiO_2 ในขณะที่ภาพ b พบว่าอนุภาคของ SiO_2 ที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วย KH-560 ส่วนใหญ่มีการกระจายตัวที่ดีทั่วทั้งวัฏภาคของ PLA



รูปที่ 2.11 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ PLA/ SiO_2 10 %wt คอมโพสิต (a) SiO_2 และ (b) SiO_2 -KH-560 ที่กำลังขยาย 5000 เท่า [16]

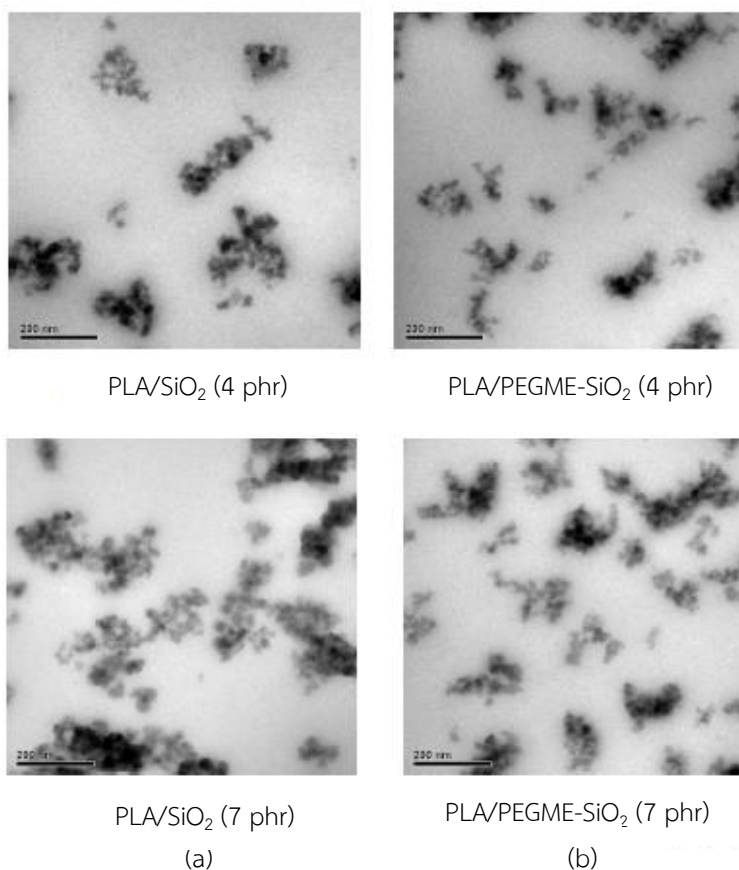


รูปที่ 2.12 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ PLA/SiO₂ ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย KH-560 โดยมีปริมาณ SiO₂ ที่แตกต่างกัน (a) 0.1 %wt, (b) 1 %wt, (c) 3 %wt, (d) 5 %wt, (e) 7 %wt และ (f) 10 %wt ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า [16]

จากการศึกษาสมบัติเชิงกล ทำการผสม PLA/SiO₂ ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย KH-560 โดยเพิ่มปริมาณ SiO₂ เป็น 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5, 7 และ 10% โดยน้ำหนัก พบว่าค่าความแข็งแรงดึง ร้อยละการยืด ผน จุดขาด และค่ายังมอดุลัสของ PLA/SiO₂ มีค่าสูงสุดที่ปริมาณ SiO₂ 0.7% โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มปริมาณ SiO₂ ค่าความแข็งแรงดึง ร้อยละการยืด ผน จุดขาด และค่ายังมอดุลัสของ PLA/SiO₂ มีแนวโน้มลดลง เนื่องมาจากการกระจายตัวของ SiO₂ ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 2.12 แสดงสัณฐานวิทยาของ PLA/SiO₂ ปรับปรุงพื้นผิวด้วย KH-560 สังเกตเห็นได้ว่าปริมาณ SiO₂ น้อย < 1% โดยน้ำหนัก

อนุภาคของ SiO_2 มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอในวัฏภาคของ PLA และเมื่อเพิ่มปริมาณ SiO_2 มากขึ้น อนุภาคของ SiO_2 แยกตัวเป็นอนุภาคเดี่ยวๆ ได้ดี แต่มีบางส่วนที่รวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน นอกจากนี้ค่าความแข็งแรงกระแทกมีผลสอดคล้องที่เป็นแนวโน้มเดียวกับผลที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้านี้

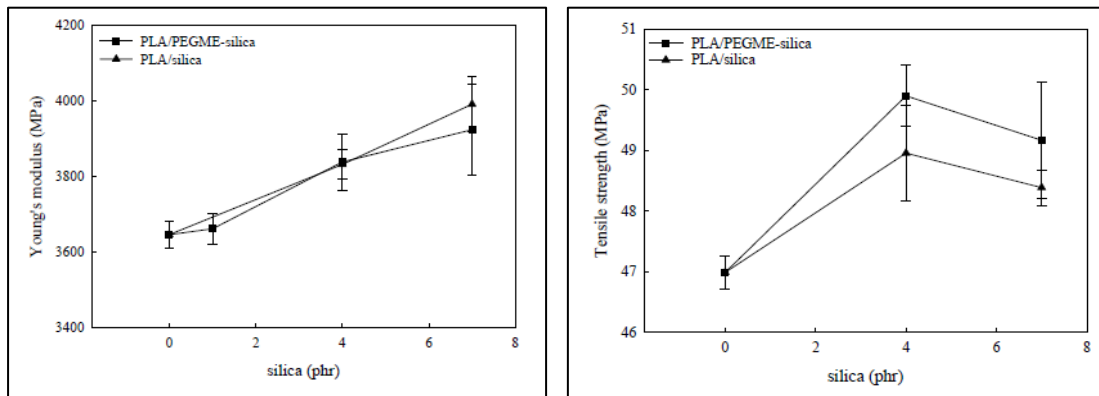
Lai, S.M. และคณะ [32] ศึกษาสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของ PLA ทำการผสม PLA กับ SiO_2 ที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Polyethylene glycol methyl ether (PEGME) จากสัณฐานวิทยา รูปที่ 2.13 โดยจุดสีดำ คือ อนุภาค SiO_2 และสีเทา คือ วัฏภาคของ PLA พบว่ารูปที่ 2.13(a) อนุภาค SiO_2 ค่อนข้างจับกันเป็นกลุ่ม เพราะการยึดติดที่แข็งแรงของหมู่ไฮดรอกซิลใน SiO_2 โดยอนุภาค SiO_2 มีขนาดประมาณ 200-300 nm ขณะที่รูปที่ 2.13(b) อนุภาค SiO_2 แยกตัวได้ดีกว่ารูปที่ 2.13(a) เนื่องจาก PEGME ที่ปรับปรุงพื้นผิวของ SiO_2 ไปลดอันตรกิริยาระหว่าง SiO_2 ทำให้ SiO_2 เกิดการจับกันลดลง



รูปที่ 2.13 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (a) PLA/SiO_2 , และ (b) PLA/PEGME-SiO_2 . (scale bar: 200 nm) [32]

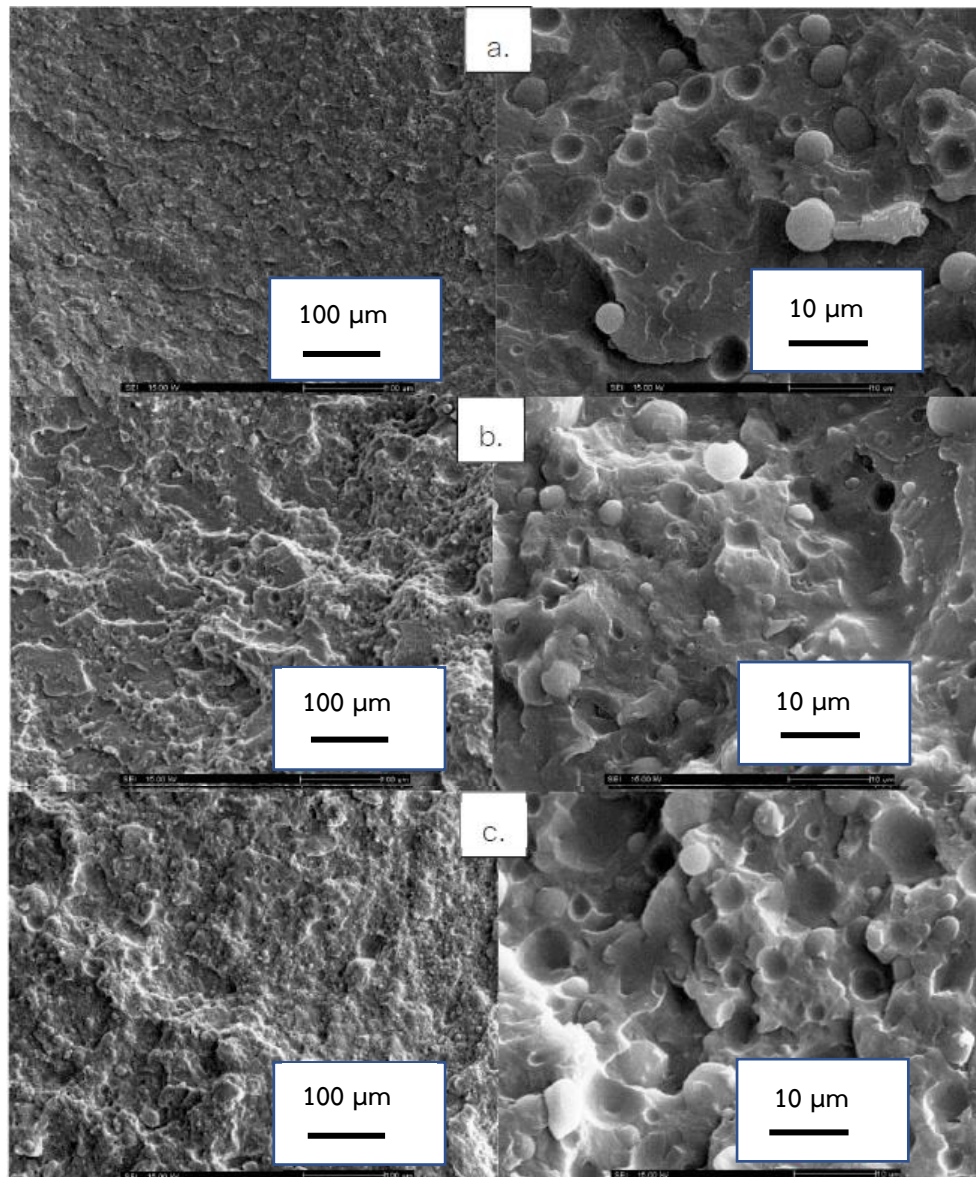
จากสมบัติเชิงกล แสดงดังรูปที่ 2.14 พบว่าค่ายังมอดุลัสของ PLA/SiO_2 และ PLA/PEGME-SiO_2 มีค่าสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณ SiO_2 เนื่องจากอนุภาคของ SiO_2 มีขนาดเล็ก พื้นที่ผิวสัมผัสมาก ทำให้มี

ประสิทธิภาพในการเสริมแรง ในขณะที่ค่าความแข็งแรงดึงของ PLA/SiO₂ และ PLA/PEGME-SiO₂ มีค่าลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณ SiO₂ โดย PLA/PEGME-SiO₂ มีค่าความแข็งแรงดึงสูงกว่า PLA/SiO₂ เนื่องจาก PEGME ที่ปรับปรุงพื้นผิวของ SiO₂ ลดการเกาะกันของ SiO₂ ทำให้ SiO₂ การกระจายตัวได้ดีในวัฏภาคของ PLA ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 2.13



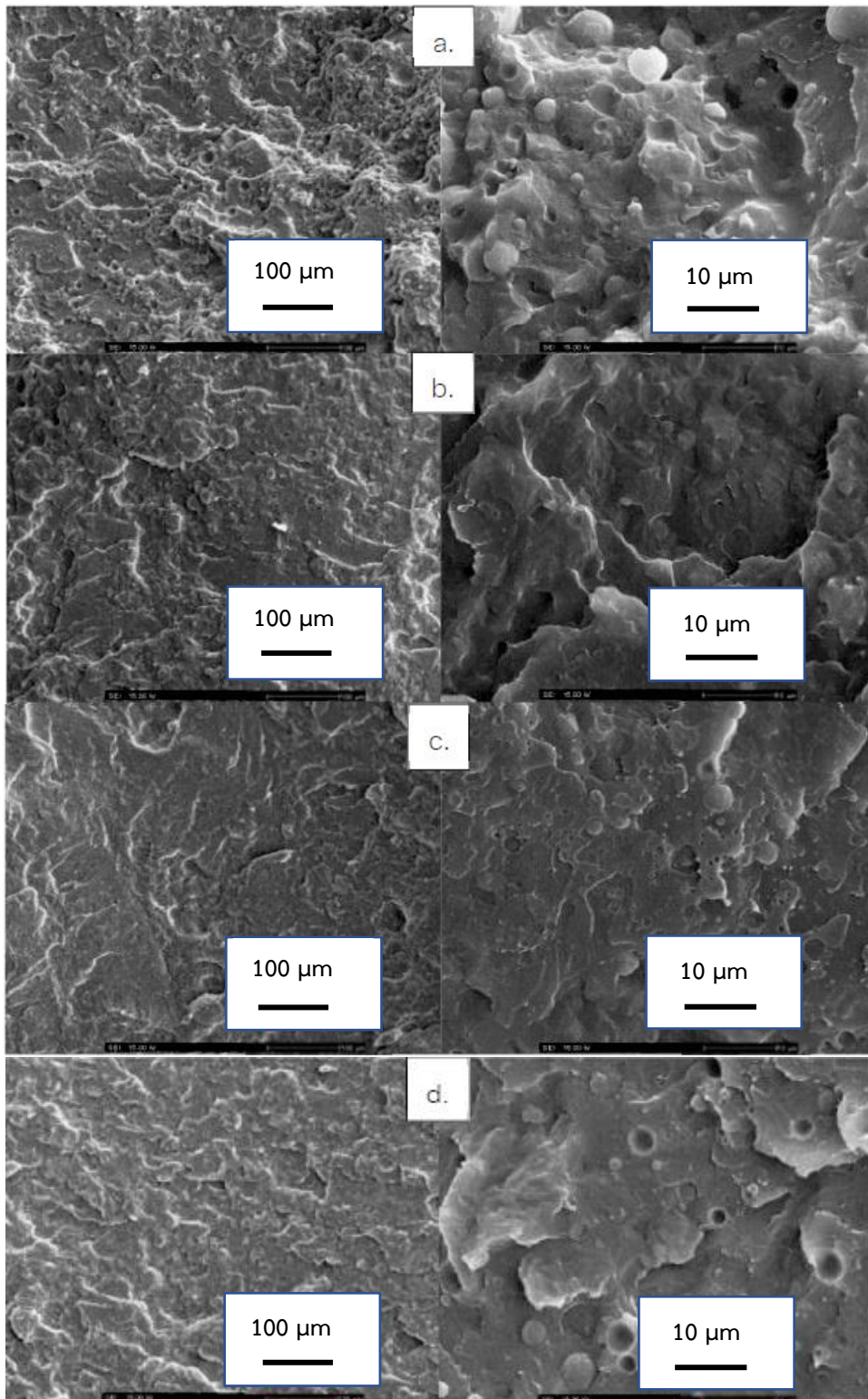
รูปที่ 2.14 สมบัติเชิงกลของ PLA/SiO₂ และ PLA/PEGME-SiO₂ [32]

ศิวานนท์ ศักดาเดชฤทธิ์ [33] ทำการปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) โดยทำการผสมกับพอลิพรอพิลีน (PP) เพื่อปรับปรุงค่าอุณหภูมิคงรูปทางความร้อน (HDT) และปรับปรุงความแข็งแรงกระแทกด้วยเอทิลีนไวนิลอะซิเตตโคพอลิเมอร์ (EVA) โดยผสม PLA/PP ที่อัตราส่วน 70/30 โดยน้ำหนัก โดยเปรียบเทียบ Reactive blending และ Non reactive blending พบว่า Reactive blending ที่มีเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา และ MA กับ RICON เป็นตัวร่วมปฏิกิริยา ทำให้พอลิเมอร์ผสม (PLA/PP) ที่มีความเข้ากันได้มากกว่า Non reactive blending เนื่องจากวัฏภาคของ PP มีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอและมีการยึดติดระหว่างวัฏภาคที่ดี เมื่อศึกษาอัตราส่วนของ PLA/PP ที่ 70/30, 60/40 และ 50/50 โดยน้ำหนัก ทุกอัตราส่วนทำ Reactive blending โดยเติมเปอร์ออกไซด์ ปริมาณ 0.2 phr กับ MA และ RICON ปริมาณ 0.4 phr พบว่าเมื่อทำการเพิ่ม PP ค่า HDT ของ PLA/PP เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีสัดส่วนวัฏภาคที่แข็งเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าความแข็งแรงกระแทกของ PLA/PP ลดลง เนื่องจากขนาดวัฏภาคของ PP ที่ใหญ่ขึ้น ทำให้มีรอยต่อระหว่างวัฏภาคของ PLA และ PP ไม่แข็งแรง การถ่ายเทพลังงานจากการกระแทกจึงลดลง แสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ PLA/PP ที่กำลังขยาย 100 เท่า (100 ไมโครอน) และ 1,000 เท่า (10 ไมโครอน) (a) 70/30, (b) 60/40 และ (c) 50/50 โดยน้ำหนัก [33]

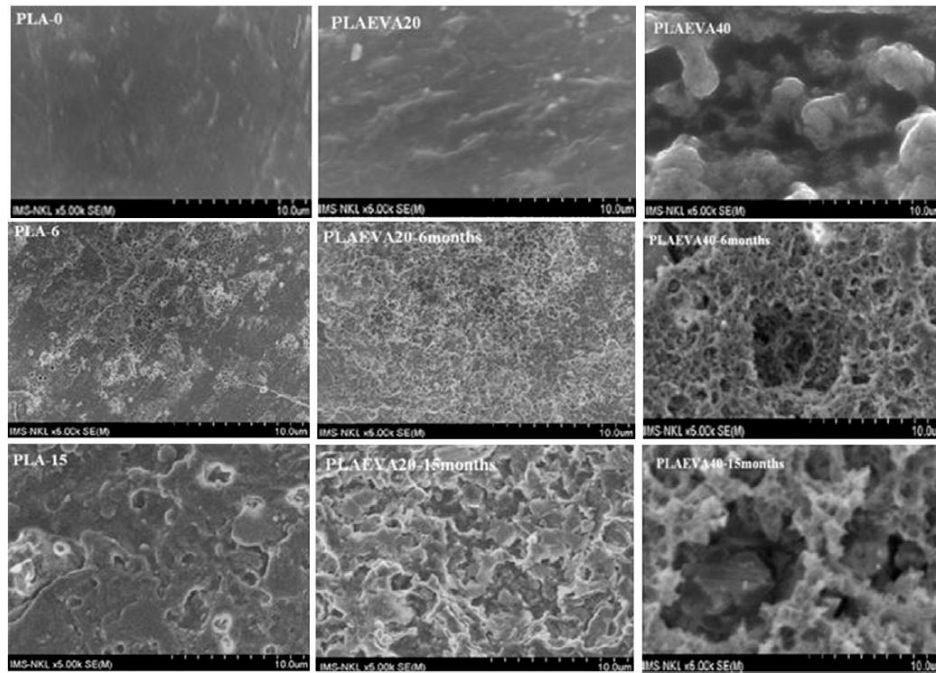
จากการศึกษาผลของการเติม EVA โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนัก PLA/PP/EVA เป็น 57/40/3, 54/40/6 และ 51/40/9 พบว่าเมื่อเติม EVA มากขึ้น ค่าความแข็งแรงกระแทกของ PLA/PP/EVA เพิ่มขึ้น เนื่องจาก EVA เป็นโคพอลิเมอร์ ที่มีความยืดหยุ่น สามารถช่วยในการรับแรงกระแทกได้ดีและเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLA และ PP สังเกตได้จากรูปที่ 2.16 แสดงให้เห็นถึงการยึดติดที่ีระหว่างวัฏภาค PLA และ PP



รูปที่ 2.16 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ PLA/PP/EVA ที่กำลังขยาย 100 เท่า (100 ไมโครเมตร) และ 1,000 เท่า (10 ไมโครเมตร) ที่มีการเติม EVA (a) 0%, (b) 3%, (c) 6% และ (d) 9% [33]

Kelkar, S. และคณะ [34] ศึกษาผลของการ EVA ที่มีปริมาณ Vinyl acetate (VA) 18% ที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของ PLA โดยผสม PLA/EVA ในอัตราส่วน 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 และ 0/100 ขึ้นรูปโดยการกดอัด จากสมบัติเชิงกล พบว่าค่าความแข็งแรงดึง ยังมอดูลัส ความแข็งแรงโค้งงอ และมอดูลัสโค้งงอของ PLA ลดลง ขณะที่ร้อยละการยืด ผน จุดขาดและความแข็งแรงกระแทกของ PLA เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากการมี EVA ที่ความยืดหยุ่น

Cong, D.V. และคณะ [35] ทำการศึกษาสัณฐานวิทยาและการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA และ PLA/EVA blends ภายใต้การฝังดิน เป็นระยะเวลา 15 เดือน โดยเตรียมชิ้นงานของ PLA, PLA/EVA20 (EVA 20 %wt) และ PLA/EVA40 (EVA 40 %wt) ขึ้นรูปโดยการอัดฉีด จากสัณฐานวิทยาของชิ้นงาน PLA, PLA/EVA20 และ PLA/EVA40 พบว่าก่อนและหลังฝังดิน เห็นการเปลี่ยนแปลงได้อย่างชัดเจน โดยก่อนฝังดินพื้นผิวของชิ้นงาน PLA และ PLA/EVA20 มีลักษณะเรียบและค่อนข้างเป็นเนื้อเดียวกัน ส่วนในชิ้นงาน PLA/EVA40 มีรูพรุนมาก อาจเนื่องมาจากเกิดการแยกกันของวัฏภาคหรือมีความเข้ากันได้ต่ำระหว่าง PLA และ EVA (เมื่ออัตราส่วนของ EVA มากเกิน) หลังฝังดิน 6 และ 15 เดือน ชิ้นงานทุกสูตรมีรูพรุนบนพื้นผิวมากขึ้น เนื่องมาจากเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA อีกทั้งพบว่าชิ้นงานสูตรของ PLA/EVA20 และ PLA/EVA40 เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพเร็วกว่า PLA สังเกตได้จากจำนวนรูพรุนที่มากขึ้นบนพื้นผิวของชิ้นงาน (รูปที่ 2.17) นอกจากนี้การย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA สามารถตรวจสอบได้จากน้ำหนักที่สูญหายไปของ PLA และ PLA/EVA blends พบว่าชิ้นงานของสูตร PLA/EVA20 และ PLA/EVA40 มีน้ำหนักที่หายไปมากกว่า PLA หมายความว่า PLA/EVA blends เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ดีกว่า PLA โดยงานวิจัยนี้ใช้ผลความหนืดและมวลโมเลกุลเฉลี่ยของ PLA และ PLA/EVA blends จากรูปที่ 2.18 มายืนยันการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA และ PLA/EVA blends พบว่าความหนืดของ EVA ที่ถูกฝังอยู่ 12 เดือน ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่า EVA ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ และพบค่าความหนืดของชิ้นงาน PLA/EVA40 และ PLA/EVA20 ลดลงมากกว่า PLA คาดว่าเนื่องมาจาก EVA ไปลดความต่อเนื่องของวัฏภาค PLA ทำให้ชิ้นงานของ PLA/EVA blends สามารถแตกออกเป็นชิ้นเล็ก ๆ ความชื้น และจุลินทรีย์สามารถเข้าไปทำลาย PLA ได้ง่าย ทำให้ PLA มีสายโซ่สั้นลง ความหนืดลดลง อีกทั้งน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PLA ลดลงหลังจากระยะเวลาผ่านไป (มวลโมเลกุลเฉลี่ยของ PLA/EVA ค่านี้ไม่สามารถคำนวณได้)



รูปที่ 2.17 สัณฐานวิทยาจาก FESEM ของ PLA (ซ้าย), PLA/EVA20 (กลาง) และ PLA/EVA40 (ขวา) หลังการฝังดินเป็นระยะเวลา 0, 6 และ 15 เดือน [35]

Samples	0 month		3 months		6 months		9 months		12 months		15 months	
	P	M_w	P	M_w	P	M_w	P	M_w	P	M_w	P	M_w
PLA	1.081	105 402	0.985	89 786	0.954	84 970	0.923	80 266	0.766	58 200	0.712	51 060
PLA/EVA20	0.897	- ^a	0.857	- ^a	0.831	- ^a	0.812	- ^a	0.777	- ^a	0.748	- ^a
PLA/EVA40	0.896	- ^a	0.889	- ^a	0.847	- ^a	0.796	- ^a	0.768	- ^a	0.740	- ^a
EVA	0.732	- ^a	0.732	- ^a	0.732	- ^a	0.732	- ^a	0.732	- ^a	0.731	- ^a

^a (-): M_w cannot be determined because Mark-Houwink equation is not suitable to PLA/EVA blend.

รูปที่ 2.18 ความหนืดและมวลโมเลกุลเฉลี่ยของ PLA และ PLA/EVA blends หลังการฝังดินที่ระยะเวลา 0-15 เดือน [35]

งานวิจัยที่ผ่านมา [6, 33-34] สามารถปรับปรุงสมบัติความแข็งแรงกระแทกของ PLA ด้วยระบบพอลิเมอร์ผสม โดยทำการเติม EVA พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ EVA ความแข็งแรงกระแทกของ PLA/EVA เพิ่มขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือก EEA ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์ มาช่วยปรับปรุงสมบัติความแข็งแรงกระแทกของ PLA เพราะ EEA มีความยืดหยุ่นที่ดี เนื่องจากมี T_g ต่ำ ทำให้อยู่ในสถานะคล้ายยางที่อุณหภูมิห้อง มีความเหนียว อีกทั้งมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่า EVA และใช้ SiO_2 เป็นสารตัวเติม เพื่อลดปริมาณการใช้ PLA อีกทั้ง SiO_2 เป็นสารตัวเติมที่มาจากธรรมชาติ จึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ภายหลังที่เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพ โดย SiO_2 ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวนั้น สามารถลดการเกาะกลุ่มกันของ SiO_2 ได้ และทำให้ SiO_2 กระจายตัวได้ดีในวัฏภาคหลัก ส่งผลดีต่อสมบัติเชิงกล ดังที่พบในงานวิจัย [32]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic acid, PLA) Ingeo™ Biopolymer เกรด 3052D จากบริษัท เนเจอร์เวิร์คส์ จำกัด
2. เอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์ (Ethylene ethyl acrylate copolymer, EEA) เกรด AMPLIFY™ EA101 ของบริษัท ดาว เคมิคอล จำกัด
3. ซิลิกา (Silica, SiO₂) เกรด SILFIT Z 91 และ AKTIFIT AM จากบริษัท เบ็นไมเยอร์ เคมิคอล (ที) จำกัด
4. ไนโตรเจนเหลว (Liquid N₂) จากบริษัท ลินเด (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน)
5. กรดบอริก (Boric acid) เกรดการค้า ของบริษัท พีชเซอร์ โซเนนทิฟิค จำกัด

ตารางที่ 3.1 สมบัติบางประการของ PLA*

สมบัติ	PLA (3052D)	หน่วย
ความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity)	1.24	-
ดรรรชนีการไหล (210°C /2.16 kg)	14	g/10 min
อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature)	55-60	°C
อุณหภูมิการหลอมผลึก (Melting temperature)	145-160	°C
ความแข็งแรงดึง ณ จุดคราก (Tensile yield strength)	62	MPa
ร้อยละการยืด ณ จุดขาด (% Elongation at break)	3.5	%
ความแข็งแรงกระแทก (Impact strength)	16	J/m
ความแข็งแรงโค้งงอ (Flexural strength)	108	MPa
มอดุลัสโค้งงอ (Flexural modulus)	3600	MPa

ตารางที่ 3.1 สมบัติบางประการของ PLA* (ต่อ)

สมบัติ	PLA (3052D)	หน่วย
อุณหภูมิเสียรูปทางความร้อน (Heat distortion temperature)	55	°C

หมายเหตุ *ข้อมูลจากบริษัทผู้ผลิต

ตารางที่ 3.2 สมบัติบางประการของ EEA*

สมบัติ	EEA (EA101)	หน่วย
หมู่แทนที่/ปริมาณในโคพอลิเมอร์	EA /18.5	%wt
ดรอสเน็การไหล (190°C /2.16 kg)	6.0	g/10 min
ความหนาแน่น (Density)	0.931	g/cm ³
อุณหภูมิการหลอมผลึก	97.8	°C
อุณหภูมิที่จุดเปราะ (Brittleness temperature)	-76.1	°C
ความแข็งแรงกระแทก	672	kJ/m ²

หมายเหตุ *ข้อมูลจากบริษัทผู้ผลิต

ตารางที่ 3.3 สมบัติบางประการของ SiO₂ เกรด SILFIT Z 91 (Z) และ AKTIFIT AM (A)*

สมบัติ	SILFIT Z 91	AKTIFIT AM	หน่วย
ลักษณะ	ผงสีขาว	ผงสีขาว	-
สี	ขาว	ขาว	-
ความหนาแน่น	2.6	2.6	g/cm ³
จุดหลอมเหลว (Melting point)	>1600	>1600	°C
ความสามารถในการละลายน้ำ	ไม่ละลายน้ำ	ไม่ละลายน้ำ	-
การเคลือบผิว	-	ด้วยอะมิโนไซเลน	-

หมายเหตุ *ข้อมูลจากบริษัทผู้ผลิต

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องผสมระบบปิด (Internal mixer, รุ่น MX500-D75L90; Chareon Tut Co., Ltd.)
2. เครื่องฉีดขึ้นรูปพลาสติก (Injection molding machine, รุ่น TTI 200/80; บริษัท ประทานกิจถาวร จำกัด)
3. เครื่องบดพลาสติก (Plastic grinder, รุ่น Bosco A600; Bosco Engineering Co., Ltd.)
4. เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ (Universal testing machine, UTM, รุ่น QC-536M1; Comotech Testing Mechines Co., Ltd.)
5. เครื่องทดสอบความแข็งแรงกระแทก (Impact tester, รุ่น QC-639P; Astro Instrument Co., Ltd.)
6. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM, รุ่น JSM-5410LV; JEOL Co., Ltd.)
7. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC, รุ่น DSC7; PerkinElmer Co., Ltd.)
8. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD, รุ่น D8 Advance, Bruker Technology Co., Ltd.)
9. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermal gravimetric analyzer, TGA, รุ่น Pyris-1 TGA, PerkinElmer Co., Ltd.)
10. เครื่องวัดหาปริมาณธาตุโดยใช้รังสีเอ็กซ์ (X-ray fluorescence spectrometer, XRF, รุ่น SRS 3400, Bruker Technology Co., Ltd.)
11. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR, รุ่น IRTracer 100, Shimadzu Co., Ltd.)
12. เครื่องทดสอบมุมสัมผัส (Contact angle system, รุ่น OCA20; Dataphysics Co., Ltd.)
13. เครื่องชั่งละเอียด (Balance, รุ่น ML3002/01; Mettler-Toledo (Thailand) Co., Ltd.)
14. เครื่องปากขึ้นงาน (Ceast, รุ่น 7686; Yasuda Seiki Seisakusho Co., Ltd.)
15. ตู้อบลมร้อน (Oven, รุ่น 7200 Tuttlingen/Germany; WTC binder Co., Ltd.)
16. เครื่องปั๊มลม (Air compressor, รุ่น BEBICON 400; Hitachi Co., Ltd.)
17. เครื่องวัดความชื้นและอุณหภูมิ (Timber moisture meter, รุ่น DT-129; Ruby Electronics Co., Ltd.)
18. บริษัทเครื่องแก้ว
19. ค้อน
20. ถาดอลูมิเนียม
21. เวอร์เนียร์

22. คีม
23. กระบอกใส่ไนโตรเจนเหลว
24. อลูมิเนียมฟอยล์

3.3 การวิเคราะห์สารตัวเติม

3.3.1 การศึกษาสัณฐานวิทยา

นำสารตัวเติมมาอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารตัวเติมโรยลงบนเทปคาร์บอน และทำการเคลือบด้วยทองคำ แล้วส่องด้วย SEM ที่กำลังขยาย 5,000 และ 40,000 เท่า เพื่อดูสัณฐานวิทยาของสารตัวเติม

3.3.2 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวเติม

การวิเคราะห์หาธาตุและปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวเติม โดยการนำสารตัวเติมปริมาณ 0.5 g ไปผสมกับกรดบอริก (Boric acid) ปริมาณ 4.5 g แล้วอัดขึ้นรูป โดยให้มีพื้นผิวเรียบ จากนั้นทำการทดสอบด้วยเครื่อง XRF

3.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารตัวเติม

การหาโครงสร้างผลึกของสารตัวเติม โดยการนำสารตัวเติมปริมาณ 3 g ใส่ลงในภาชนะใส่สารตัวอย่าง (Pan) จากนั้นนำไปทำการทดสอบด้วยเครื่อง XRD โดยสภาวะการทดสอบดังนี้

ช่วงมุม (2θ) ที่ใช้วิเคราะห์	10° - 80°
Step size	0.04°/min
Step time	1 s

3.3.4 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารเคลือบผิวบนสารตัวเติม

นำสารตัวเติมมาทำการตรวจสอบเพื่อหาหมู่ฟังก์ชันของสารที่เคลือบผิวบนสารตัวเติม โดยใช้เทคนิค FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) แบบ ATR-FTIR ในช่วงเลขคลื่น 400 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1}

3.3.5 การตรวจสอบปริมาณของสารเคลือบผิวบนสารตัวเติม

การหาปริมาณของสารเคลือบผิวบนสารตัวเติมโดยใช้เครื่อง TGA ซึ่งกำหนดสภาวะที่ทดสอบดังนี้

น้ำหนักสารตัวอย่างที่ใช้	5-10 mg
อัตราการให้ความร้อน	10°C /min
อุณหภูมิ	30-400°C (ภายใต้บรรยากาศ Air zero)

3.4 การเตรียมชิ้นงาน

3.4.1 การเตรียมชิ้นงาน PLA/SiO₂

การเตรียมชิ้นงาน PLA/SiO₂ เพื่อศึกษาผลของปริมาณ SiO₂ (9% โดยน้ำหนัก) โดยทำการอบ PLA และ SiO₂ ที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นซึ่งส่วนผสมของ PLA และ SiO₂ ให้ได้ตามสัดส่วนตามตารางที่ 3.4 เขย่าเพื่อให้ PLA และ SiO₂ เกิดการผสมกัน จากนั้นทำการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด โดยตั้งสภาวะของเครื่องดังนี้

ปริมาณสารรวม	350 g
อุณหภูมิ	170°C
ความเร็วรอบ	100 rpm
เวลาในการผสม	15 min

นำ PLA/SiO₂ ที่ผสมกัน ตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำมาบดให้เป็นชิ้นเล็ก ๆ โดยใช้เครื่องบดพลาสติก เพื่อเตรียมสำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูปต่อไป

3.4.2 การเตรียมชิ้นงาน PLA/EEA/SiO₂

การเตรียมชิ้นงาน PLA/EEA/SiO₂ ทำได้โดยซึ่งส่วนผสมของ PLA, EEA และ SiO₂ ให้ได้ตามสัดส่วนตามตารางที่ 3.5 จากนั้นทำการผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด โดยตั้งสภาวะของเครื่องเช่นเดียวกับการผสมดังข้อ 3.4.1 จากนั้นนำมาบดให้เป็นชิ้นเล็กละเอียด เพื่อเตรียมสำหรับการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยกระบวนการฉีดขึ้นรูปต่อไป

ตารางที่ 3.4 สูตรของ PLA/SiO₂ โดยน้ำหนัก

สูตร	ปริมาณสาร (%โดยน้ำหนัก)		
	PLA	SiO ₂ Z	SiO ₂ A
PLA	100	-	-
P95Z5	95	5	-
P90Z10	90	10	-
P80Z20	80	20	-
P70Z30	70	30	-
P95A5	95	-	5
P90A10	90	-	10
P80A20	80	-	20
P70A30	70	-	30

หมายเหตุ P แทน พอลิแลคติกแอซิด (PLA)

Z แทน SiO₂ เกรด SILFIT Z 91

A แทน SiO₂ เกรด AKTIFIT AM

ตารางที่ 3.5 สูตรของ PLA/EEA/SiO₂ โดยน้ำหนัก

สูตร	ปริมาณสาร (%โดยน้ำหนัก)			
	PLA	EEA	SiO ₂ Z	SiO ₂ A
P90E10Z5	85.5	9.5	5	-
P80E20Z5	76	19	5	-
P70E30Z5	66.5	28.5	5	-
P90E10A5	85.5	9.5	-	5
P80E20A5	76	19	-	5
P70E30A5	66.5	28.5	-	5

หมายเหตุ P แทน พอลิแลคติกแอซิด (PLA)

E แทน เอทิลีนเอทิลอะครีเลตโคพอลิเมอร์ (EEA)

Z แทน SiO₂ เกรด SILFIT Z 91

A แทน SiO₂ เกรด AKTIFIT AM

3.5 การขึ้นรูปชิ้นงาน

นำ PLA/SiO₂ และ PLA/EEA/SiO₂ ที่เตรียมจาก 3.4.1 และ 3.4.2 ตามลำดับ ที่ผ่านการบดมาขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องฉีดขึ้นรูปพลาสติก โดยใช้สภาวะดังนี้

- ความดัน (Pressure)

ชั้น 1	25 bar
ชั้น 2	25 bar
ชั้น 3	25 bar
ชั้น 4	25 bar
- อุณหภูมิของกระบอกใส่สกรู (Barrel temperature)

บริเวณท้าย	160°C
บริเวณกลาง	170°C
บริเวณหัวฉีด	180°C
- อุณหภูมิน้ำในการหล่อเย็น (Cooling temperature) 15-20°C
- เวลาในการหล่อเย็น (Cooling time) 30 S

3.6 การศึกษาสัณฐานวิทยาของ PLA/SiO₂ และ PLA/EEA/SiO₂

3.6.1 การกระจายตัวของ SiO₂ ใน PLA/SiO₂

นำชิ้นงานฉีดขึ้นรูปของ PLA และ PLA/SiO₂ ไปแช่ไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และหักชิ้นงานในขณะที่ชิ้นงานเย็น จากนั้นนำมาอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และเคลือบด้วยทองคำ แล้วส่องพื้นผิวภาคตัดขวางของชิ้นงานด้วย SEM ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

3.6.2 การกระจายตัวของ SiO₂ ใน PLA/EEA/SiO₂

นำชิ้นงานฉีดขึ้นรูปของ PLA/EEA/SiO₂ ไปแช่ไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และหักชิ้นงานในขณะที่ชิ้นงานเย็น นำมาอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และเคลือบด้วยทองคำ แล้วส่องพื้นผิวภาคตัดขวางของชิ้นงานด้วยเทคนิค SEM-EDS ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

3.7 การหาอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิการตกผลึก และพลังงานความร้อนในการหลอมผลึกของพอลิเมอร์

ทำการตรวจสอบอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก (T_m) อุณหภูมิการตกผลึก (T_c) และปริมาณผลึกของ PLA ด้วยเครื่อง DSC นำค่าพลังงานความร้อนในการหลอมผลึก (Heat of melting, ΔH_m) ตามมาตรฐาน ASTM E794 [36] สามารถหาได้จากสมการดังนี้

$$\Delta H_m \text{ (J/g)} = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟ (mJ)}}{\text{น้ำหนักสารตัวอย่าง (mg)}} \quad (3.1)$$

3.8 การตรวจสอบปริมาณของ SiO_2 ในชิ้นงาน PLA/ SiO_2 และ PLA/EEA/ SiO_2

การหาปริมาณของ SiO_2 โดยใช้เครื่อง TGA ซึ่งกำหนดสภาวะที่ทดสอบดังนี้

น้ำหนักสารตัวอย่างที่ใช้	5-10 mg
อัตราการให้ความร้อน	10°C /min
อุณหภูมิ	30-550°C (ภายใต้บรรยากาศ Air zero)

3.9 การทดสอบสมบัติรับแรงดึง

การทดสอบการรับแรงดึงเพื่อหาความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile strength at break) ค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาด (% Elongation at break) และค่า Young's modulus (Young's modulus) ตามมาตรฐาน ASTM D638 [37] โดยใช้เครื่องทดสอบอเนกประสงค์ ใช้สภาวะในการทดสอบดังนี้

- โหลดเซลล์ (Load cell)	2 kN
- ความเร็วในการดึง (Test speed)	10 mm/min
- ระยะในการจับชิ้นงาน (Gauge length)	30 mm

ค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด, ค่าร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด และค่า Young's modulus สามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\text{Tensile strength at break} = \frac{F_{\text{at break}}}{A} \quad (3.2)$$

$$\% \text{ Elongation at break} = \left(\frac{L_{\text{at break}} - L_0}{L_0} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Young's modulus} = \frac{\text{Stress}}{\text{Strain}} \quad (3.4)$$

เมื่อ	$F_{\text{at break}}$	= แรงดึงยึดชิ้นงาน ณ จุดขาด (N)
	A	= พื้นที่หน้าตัดตอนเริ่มต้นของชิ้นงานตัวอย่าง (mm^2)
	$L_{\text{at break}}$	= ระยะห่างระหว่างหัวจับชิ้นงานหลังทำการดึงชิ้นงานตัวอย่าง ณ จุดขาด
	L_0	= ระยะห่างระหว่างหัวจับชิ้นงานก่อนดึงชิ้นงาน (Gauge length) เท่ากับ 30 mm

หมายเหตุ ค่ายังมอดุลัสคำนวณจากความชันเริ่มต้นที่รอยละการดึงยึด 2 และ 5

3.10 การทดสอบสมบัติรับแรงโค้งงอ

การทดสอบการรับแรงดึงเพื่อหาความแข็งแรงโค้งงอ (Flexural strength) และมอดุลัสโค้งงอ (Flexural modulus) ตามมาตรฐาน ASTM D790 [38] โดยระบบการใช้แรง 3 จุด (Three point loading system) ด้วยเครื่องทดสอบอเนกประสงค์ ใช้สภาวะในการทดสอบดังนี้

- โหลดเซลล์ (Load cell)	2 kN
- อัตราเร็วในการกดชิ้นงาน (Test speed)	10 mm/min
- ระยะในการจับชิ้นงาน (Span length)	40 mm

ความแข็งแรงโค้งงอ และมอดุลัสโค้งงอ สามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\text{Flexural strength} = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (3.5)$$

$$\text{Flexural modulus} = \frac{L^3m}{4bd^3} \quad (3.6)$$

เมื่อ	F	= แรงกดชิ้นงาน (N)
	L	= ระยะห่างในการจับชิ้นงาน (mm)
	b	= ความกว้างของชิ้นงาน (mm)
	d	= ความหนาของชิ้นงาน (mm)
	m	= ความชันของกราฟระหว่าง 0.6 และ 0.8

3.11 การทดสอบความแข็งกด

การทดสอบหาค่าความแข็งกด (Hardness) ตามมาตรฐาน ASTM D2240 [39] ด้วยเครื่อง Durometer แบบ Shore D โดยชิ้นงานที่นำมาทดสอบต้องมีความหนาไม่ต่ำกว่า ¼ นิ้ว กดเป็นเวลา 5 วินาที และอ่านค่าที่ได้

3.12 การทดสอบความแข็งแรงกระแทก

การหาค่าความแข็งแรงกระแทกด้วยเครื่องวัดความทนแรงกระแทกแบบไอซอด (Izod impact tester) ตามมาตรฐาน ASTM D256 [40] โดยใช้ชิ้นงานที่มีรอยบาก (Notch) ลึก 2.54 mm ด้วยเครื่องบากชิ้นงาน ค่าความแข็งแรงกระแทกหาได้จากสมการที่ 3.7

$$\text{ความแข็งแรงกระแทก (IS)} = \frac{W}{A} \quad (3.7)$$

เมื่อ	IS	= ความแข็งแรงกระแทก (kJ/m ²)
	W	= ค่าพลังงานกระแทก (kJ)
	A	= พื้นที่หน้าตัดของตัวอย่าง (m ²)

3.13 การศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน

การทดสอบความสามารถการย่อยสลายทางชีวภาพของชิ้นงานในดิน โดยนำชิ้นงานฉีดขึ้นรูปขนาด 13x13x3 mm³ ฝังลงดินปลูกต้นไม้เล็กประมาณ 2.5 cm ในถาดอลูมิเนียม และควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ 98±2% และอุณหภูมิ 60°C (รูปที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ) โดย 1 สูตร ใส่ชิ้นงานตัวอย่าง 5 ชิ้น ทุก ๆ 1 เดือน นำชิ้นงานตัวอย่างออกมา 1 ชิ้น ทำความสะอาด จากนั้นอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อระเหยน้ำ และบันทึกน้ำหนักของชิ้นงาน เพื่อคำนวณหาร้อยละน้ำหนักที่หายไป ตามสมการที่ 3.8

$$\% \text{ Weight loss} = \left[\frac{W_0 - W_1}{W_0} \right] \times 100 \quad (3.8)$$

เมื่อ	W ₀	= น้ำหนักชิ้นงานก่อนฝังดิน (g)
	W ₁	= น้ำหนักชิ้นงานหลังฝังดิน (g)



รูปที่ 3.1 การเตรียมทดสอบการย่อยสลายโดยฝังดิน



รูปที่ 3.2 การทดสอบการย่อยสลาย

3.14 การทดสอบมุมสัมผัส

นำชิ้นงานที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยด้วยเครื่องฉีดขึ้นรูปพลาสติก ดังหัวข้อ 3.5 จากนั้นนำชิ้นงานแช่ทิ้งไว้ในไนโตรเจนเหลว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และทำการหักชิ้นงานขณะเย็น เพื่อทดสอบบริเวณพื้นผิวและภาคตัดขวางของชิ้นงาน ใช้ปริมาตรหยดน้ำ $2 \mu\text{L}$ ทำการบันทึกค่ามุมสัมผัสเมื่อเวลาผ่านไป 1 นาที วัดมุมที่หยดน้ำกระทำกับผิววัสดุด้วยเครื่อง Contact angle system ตามมาตรฐาน ASTM D5946 [41]

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิตจากพอลิแลคติกแอซิด (PLA) โดยใช้ SiO_2 และ เอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์ (EEA) เพื่อให้สมบัติเชิงกลที่ดี และสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยทำการศึกษาค่าผลของปริมาณ SiO_2 ที่ 0, 5, 10, 20 และ 30% โดยน้ำหนัก ศึกษาผลของการปรับปรุงพื้นผิว SiO_2 ด้วยอะมิโนไซเลน และศึกษาผลของการมี EEA ในอัตราส่วน PLA/EEA เป็น 90/10, 80/20 และ 70/30 โดยให้ SiO_2 มีปริมาณคงที่ 5% โดยน้ำหนัก ชิ้นงานถูกตรวจสอบมาตรฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน

4.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของวัตถุดิบ

4.1.1 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิเมอร์

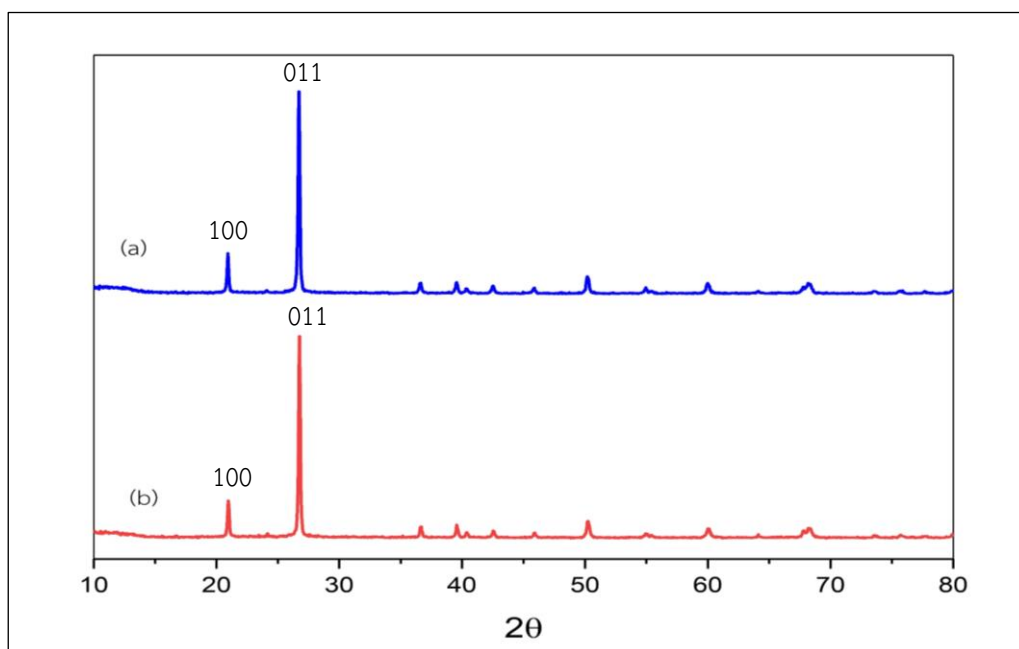
จากผลการตรวจสอบอุณหภูมิการสลายตัว (Decomposition temperature; T_d) ของพอลิเมอร์ โดยเทคนิค TGA ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (N_2) พบว่า PLA สลายตัว 1 ช่วง โดยมีอุณหภูมิการเริ่มสลายตัวที่ 341°C (ดังภาคผนวก ก.1) และ EEA พบการสลายตัว 1 ช่วง โดยมีอุณหภูมิการเริ่มสลายตัวที่ 419°C (ดังภาคผนวก ก.2) ทั้งนี้เมื่อเปรียบเทียบกับ EVA ที่ใช้ในงานวิจัยอื่น พบว่า EVA มีอุณหภูมิการสลายตัว 2 ช่วง โดยช่วงแรกที่มีอุณหภูมิ $347\text{--}395^\circ\text{C}$ (ดังภาคผนวก ก.3) เป็นการสลายตัวของหมู่อะซิเตต (Acetate group) และช่วงที่ 2 ที่มีอุณหภูมิ $431\text{--}480^\circ\text{C}$ เป็นการสลายตัวของพอลิเมอร์ PE ซึ่งเป็นสายโซ่หลักในโคพอลิเมอร์ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า EEA มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่า EVA เพราะมีอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่าอุณหภูมิการสลายตัวช่วงแรกของ EVA และ PLA งานวิจัยนี้เลือกใช้ EEA มาเป็นโคพอลิเมอร์ผสมกับ PLA

4.1.2 การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ของ SiO_2

เนื่องจากในเบื้องต้นสารตัวเดิมที่ใช้ถูกระบุว่าเป็นสารตัวเดิมที่มาจากธรรมชาติ จึงพิสูจน์หาองค์ประกอบที่แท้จริง จากผลการวิเคราะห์หาธาตุและองค์ประกอบทางเคมีของ SiO_2 ด้วยเทคนิค XRF พบว่า SiO_2 Z (ที่ไม่มีปรับปรุงพื้นผิว) และ SiO_2 A (ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน) มีองค์ประกอบทางเคมีใกล้เคียงกัน โดยมีองค์ประกอบหลักคือ SiO_2 คิดเป็นปริมาณ 88.30% และ 86.10% ตามลำดับ องค์ประกอบทางเคมีของ SiO_2 ทั้ง 2 ชนิดแสดงดังในตารางที่ 4.1

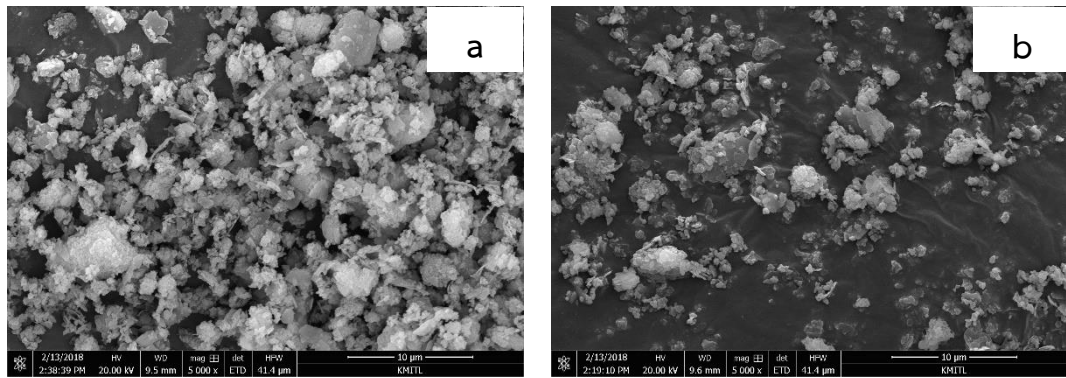
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของ SiO₂ Z (ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว) และ SiO₂ A (ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน) ในรูปสารประกอบออกไซด์

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (%)	
	SiO ₂ Z	SiO ₂ A
SiO ₂	88.30	86.10
Al ₂ O ₃	10.40	12.40
K ₂ O	0.32	0.36
Fe ₂ O ₃	0.32	0.40
TiO ₂	0.27	0.26
CaO	0.22	0.28



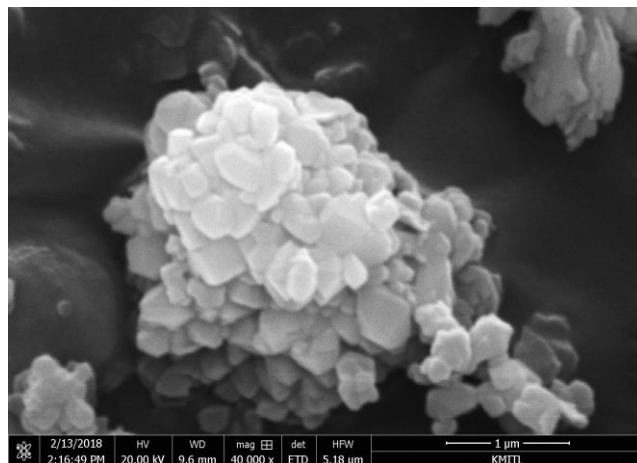
รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ (a) SiO₂ Z และ (b) SiO₂ A

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ SiO₂ Z และ SiO₂ A ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่าทั้ง SiO₂ Z และ SiO₂ A มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ เท่ากับ 23° และ 27° สัมพันธ์กับระนาบ 100 และ 011 ตามลำดับ แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบควอตซ์ (Quartz) โดยเป็นรูปแบบผลึกชนิดหนึ่งของ SiO₂ ที่พบได้ทั่วไปตามธรรมชาติ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tony, V.C.S. และคณะ [42]

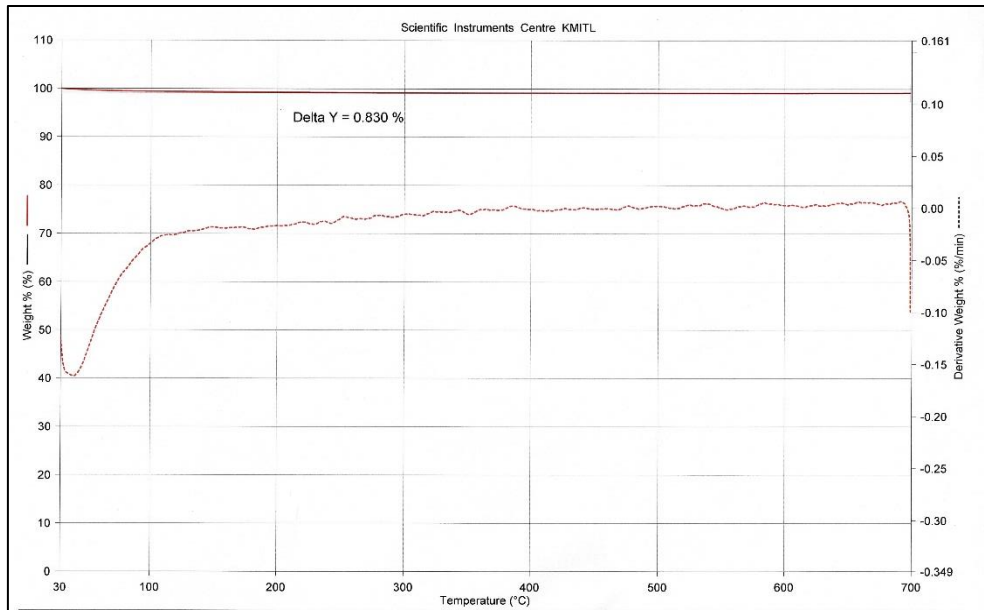


รูปที่ 4.2 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (a) SiO_2 Z และ (b) SiO_2 A ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

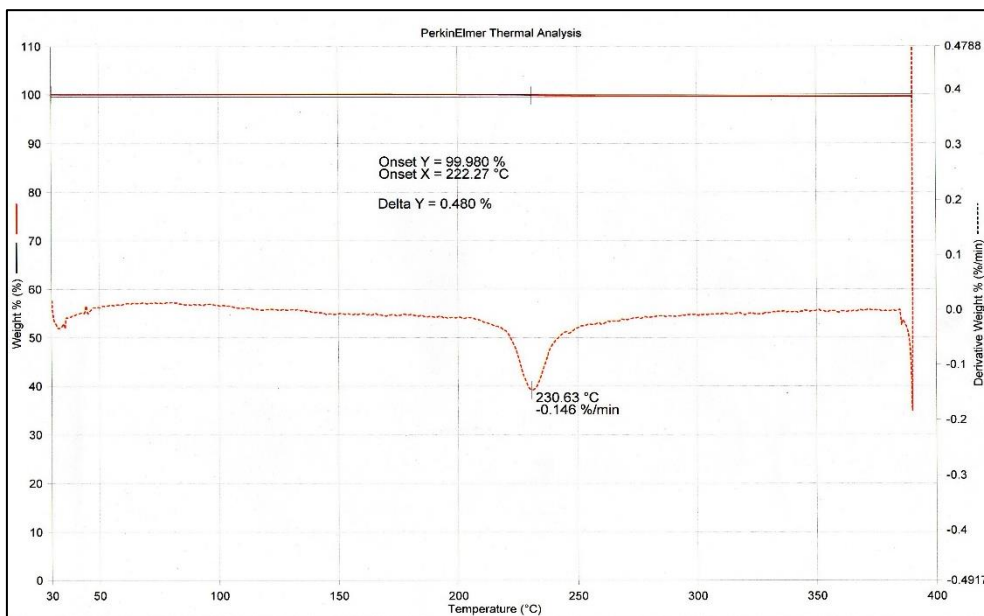
รูปที่ 4.2 แสดงสัณฐานวิทยาของอนุภาค SiO_2 Z และ SiO_2 A ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่าอนุภาคของ SiO_2 Z ส่วนใหญ่มีการรวมตัวจับกันเป็นกลุ่มก้อนดังรูปที่ 4.2(a) เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ที่อยู่บนพื้นผิวของ SiO_2 สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ถึงแม้อนุภาคของ SiO_2 A ซึ่งมีการปรับปรุงพื้นผิวของ SiO_2 ด้วยอะมิโนซิลเลน ดังภาคผนวก พบว่า SiO_2 A เกิดการรวมตัวจับกันเป็นกลุ่มก้อนเหมือนกับ SiO_2 Z ดังภาพ 4.2(b) และรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของ SiO_2 Z และ SiO_2 A มีลักษณะรูปร่างที่เหมือนกัน คือ ส่วนใหญ่อยู่ในลักษณะเป็นแผ่น (Flake) โดยมีขนาดที่หลากหลายตั้งแต่ 170 nm ถึง 550 nm



รูปที่ 4.3 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ SiO_2 ที่กำลังขยาย 40,000 เท่า



รูปที่ 4.4 เทอร์โมแกรมของ SiO₂ Z

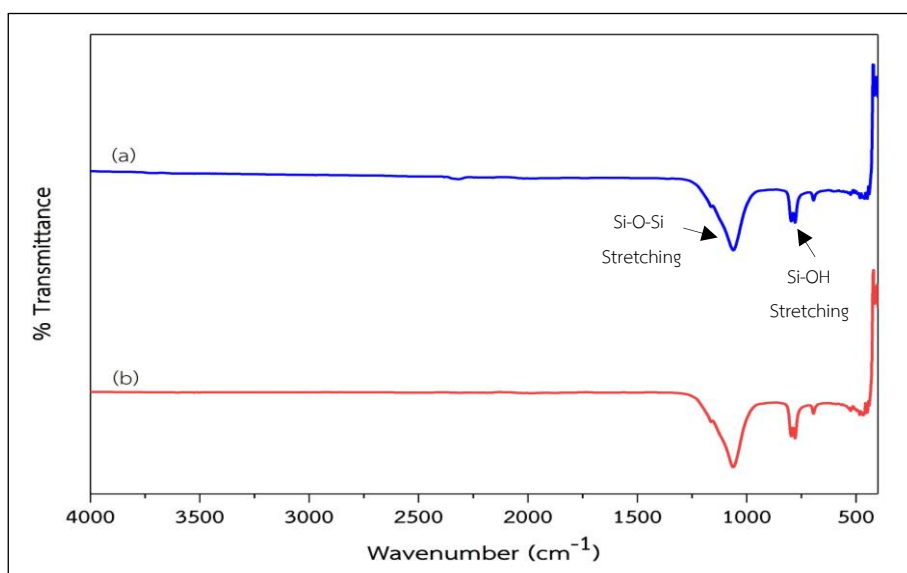


รูปที่ 4.5 เทอร์โมแกรมของ SiO₂ A

การตรวจสอบหาปริมาณของอะมิโนไซเลน ซึ่งเป็นสารที่ปรับปรุงพื้นผิวของ SiO₂ A ด้วยเทคนิค TGA ภายใต้บรรยากาศ Air Zero จากเทอร์โมแกรมของ SiO₂ Z (ดังรูปที่ 4.4) พบการสลายตัวในช่วง 30-100°C เป็นการสลายตัวของน้ำที่อยู่บนพื้นผิวของ SiO₂ ขณะที่เทอร์โมแกรมของ SiO₂ A (ดังรูปที่ 4.5) พบว่า SiO₂ A มีการสลายตัวเพิ่มขึ้นมา 1 ช่วง คือ ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวที่ 222-250°C เป็นการสลายตัวของอะมิโนไซเลน (คิดเป็น 0.5% โดยน้ำหนัก) โดยทั้งนี้ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวของ

อะมิโนไซเลนที่พบสอดคล้องกับงานวิจัยของ Makphon, K. ซึ่งพบการสลายตัวของออร์กาโนไซเลน (Organosilane) ที่อุณหภูมิ 243.2°C [43]

รูปที่ 4.6 แสดงผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ SiO_2 โดยใช้เทคนิค ATR-FTIR จากสเปกตรัมของ a และ b แสดงสัญญาณหมู่ฟังก์ชันขององค์ประกอบที่อยู่ใน SiO_2 คือ พบ Si-O-Si Stretching ในช่วง $1020\text{-}1110\text{ cm}^{-1}$ และ Si-OH Stretching ในช่วง $795\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ โดยในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [32, 44] พบพีกสำคัญที่แสดงถึงองค์ประกอบของอะมิโนไซเลน คือ C-H Stretching ในช่วง $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ และ N-H Bending ในช่วง $1650\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ อย่างไรก็ตามเส้น b แสดงสเปกตรัมของ SiO_2 A ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน ไม่พบสัญญาณพีกดังกล่าว อาจเป็นเพราะปริมาณอะมิโนไซเลนที่ปรับปรุงพื้นผิวของ SiO_2 มีปริมาณน้อยประมาณ 0.5% โดยน้ำหนัก ยืนยันจากผลของ TGA ในรูปที่ 4.4



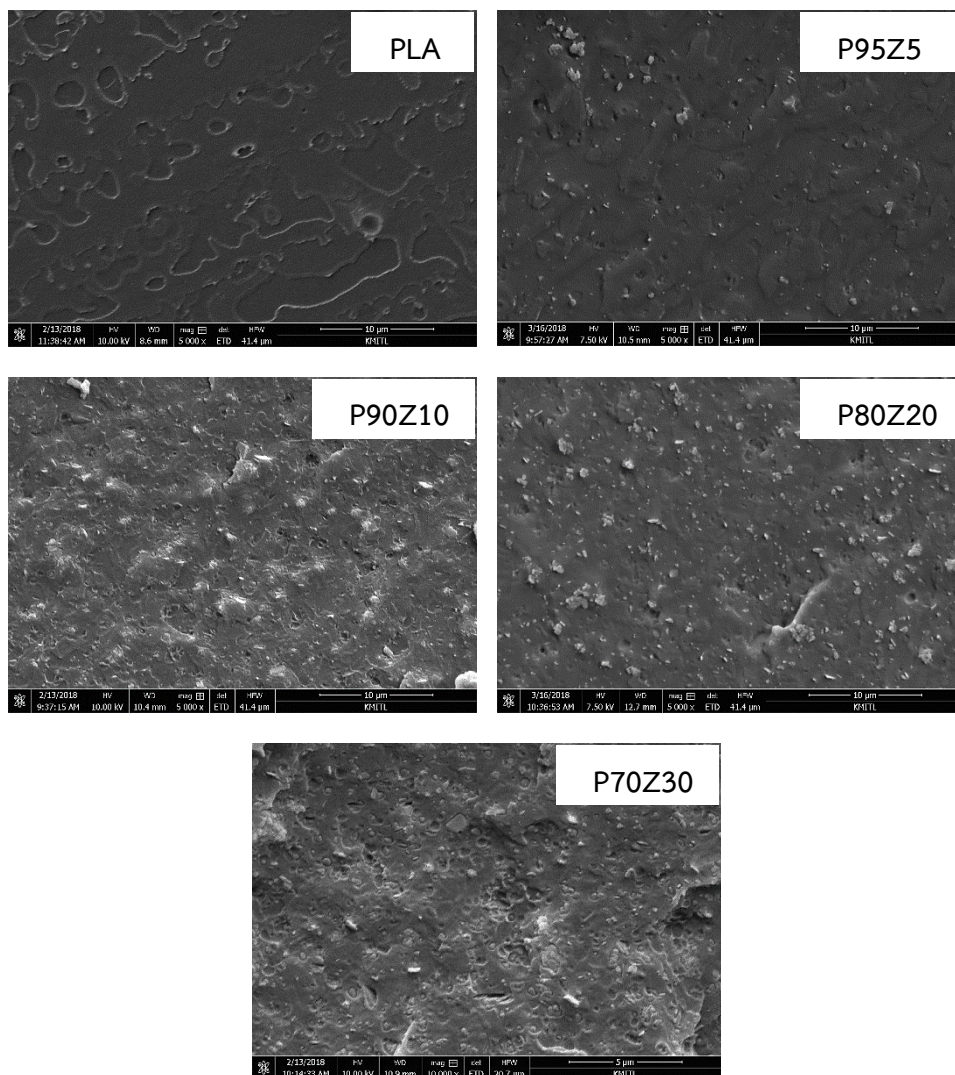
รูปที่ 4.6 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) SiO_2 Z และ (b) SiO_2 A

4.2 การศึกษาผลของอัตราส่วนของ PLA/ SiO_2

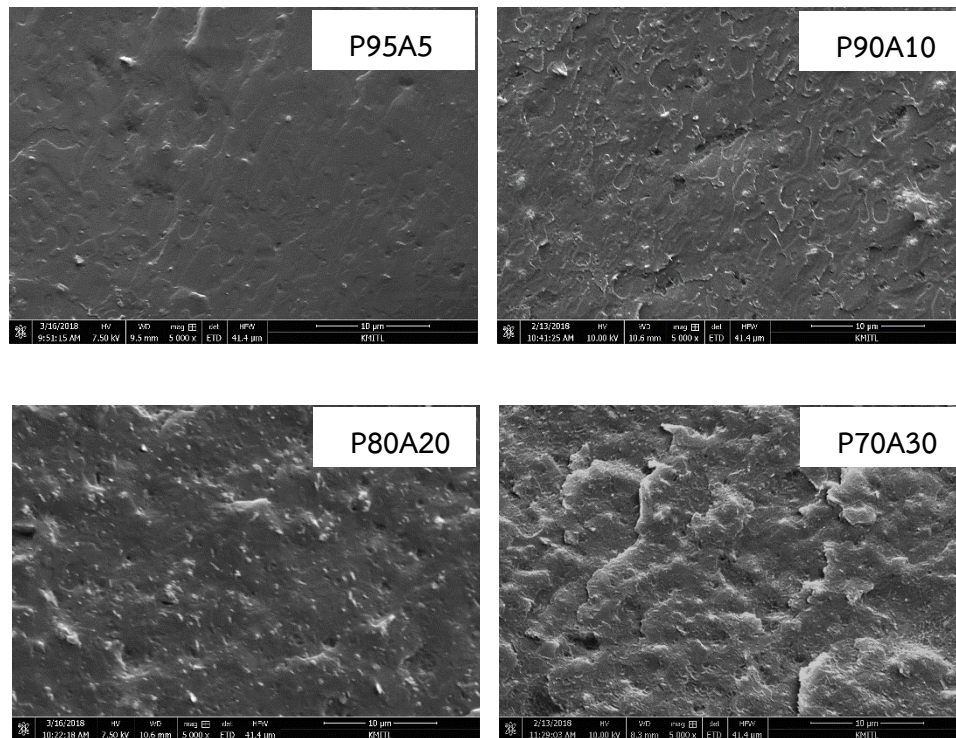
4.2.1 การศึกษาการกระจายตัวของ SiO_2 ในสูตรของ PLA/ SiO_2

จากรูปที่ 4.7-4.8 แสดงพื้นที่ภาคตัดขวางของชิ้นงานจากสูตร PLA, PLA/ SiO_2 Z และ PLA/ SiO_2 A ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า โดยพบว่าอนุภาคสีขาวที่กระจายตัวอยู่ในสูตร PLA/ SiO_2 คือ SiO_2 ในขณะที่พื้นผิวของสูตร PLA มีลักษณะเรียบ และชิ้นงานของ PLA/ SiO_2 พบว่า SiO_2 มีการกระจายตัว (Distribution) ที่ดีอยู่ทั่วภูมิภาคของ PLA นอกจากนี้ภูมิภาคของ SiO_2 ส่วนใหญ่ฝังตัวอยู่ในภูมิภาคของ PLA เนื่องจาก PLA และ SiO_2 มีความเข้ากันได้จากโครงสร้างที่มีขั้ว อย่างไรก็ตามที่ SiO_2 5% โดยน้ำหนัก สังเกตเห็นได้ว่า SiO_2 มีโอกาสแตกตัว (Dispersion) เป็นอนุภาคเดี่ยว ๆ ได้ยาก เพราะอนุภาค SiO_2 มีขนาดตั้งแต่ 170-550 nm ซึ่งเป็นอนุภาคขนาดนาโน ทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัส

มาก และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ SiO_2 มากขึ้น ส่งผลให้อนุภาค SiO_2 เกิดการรวมตัวกันมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lv, H. และคณะ [12] ที่พบว่าเนื่องจากพันธะที่แข็งแรงระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ใน SiO_2 ซึ่งจากธรรมชาติของพันธะดังกล่าว ทำให้อนุภาคของ SiO_2 รวมตัวเป็นก้อน แอกรีเกต (Aggregate) โดยก้อนแอกรีเกต จะรวมตัวกันด้วยพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) และแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (Dipole-dipole force) จนกลายเป็นแอกลอมเมอเรต (Agglomerate) (ดังรูปที่ 4.2) อีกทั้งจากรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นถึงสัณฐานวิทยาของ SiO_2 โดยมีขนาดอนุภาคของ SiO_2 ที่หลากหลาย นอกจากนี้พบว่าการกระจายตัวของ SiO_2 ในสูตร PLA/ SiO_2 Z และ PLA/ SiO_2 A ใกล้เคียงกัน เนื่องจากอะมิโนไซเลนที่เคลือบอยู่บนพื้นผิว SiO_2 นั้นมีปริมาณน้อย คาดว่าทำให้ไม่สามารถลดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่าง SiO_2 ได้ อีกทั้งเครื่องมือและสภาวะที่ใช้ในการผสม อาจไม่เหมาะสมที่จะทำให้ SiO_2 แยกตัวเป็นอนุภาคเดี่ยว ๆ ได้



รูปที่ 4.7 สัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพื้นที่ตัดขวางของสูตร PLA และ PLA/ SiO_2 Z ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า



รูปที่ 4.8 สันฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพื้นที่ตัดขวางของสูตร PLA/SiO₂ A ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

4.2.2 การตรวจสอบปริมาณ SiO₂ ในสูตรของ PLA/SiO₂

การตรวจสอบปริมาณ SiO₂ ในสูตร PLA/SiO₂ โดยเทคนิค TGA แสดงดังในตารางที่ 4.2 พบว่าในแต่ละสูตรมีปริมาณ SiO₂ ที่วิเคราะห์ได้จาก TGA ใกล้เคียงกับปริมาณ SiO₂ ที่ต้องการ อีกทั้งเนื่องด้วย SiO₂ มีลักษณะเป็นผง ที่มีขนาดเล็กและละเอียด สามารถเกิดการฟุ้งกระจายได้ในอากาศ โดยอาจเกิดขึ้นได้ระหว่างการถ่ายเทสารลงเครื่องผสม อีกทั้งระหว่างการผสม SiO₂ มีโอกาสที่จะไปติดหรือค้างอยู่ในเครื่องผสม ดังนั้นในการผสมจึงได้เพิ่มปริมาณ SiO₂ อีกประมาณ 10% จากปริมาณ SiO₂ ที่ต้องการในแต่ละสูตร ใช้ในการผสมผ่านเครื่องผสมแบบปิด ซึ่งสามารถควบคุมปริมาณองค์ประกอบต่าง ๆ ได้ค่อนข้างแน่นอน

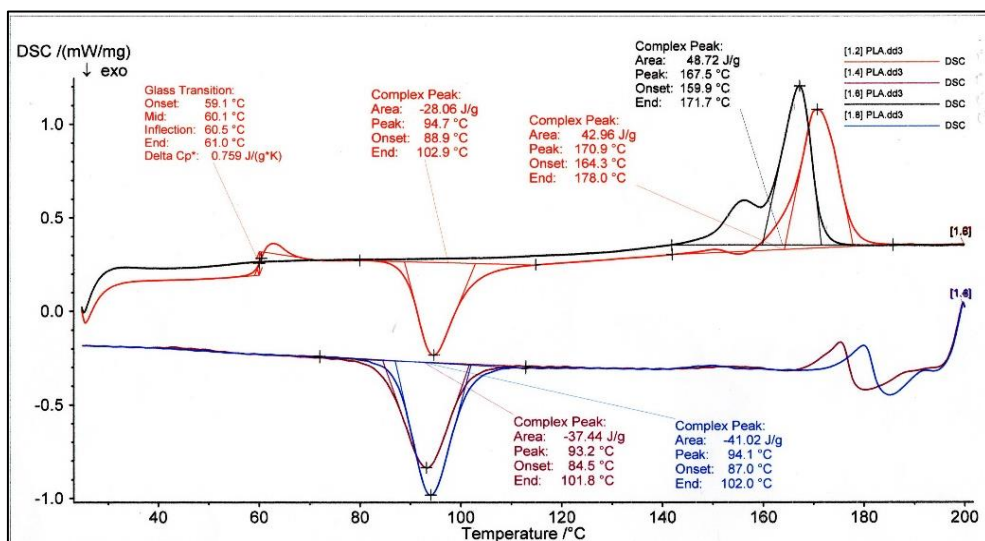
ตารางที่ 4.2 ปริมาณ SiO₂ ในสูตรของ PLA/SiO₂

สูตร	ปริมาณ SiO ₂ ที่วิเคราะห์ได้จาก TGA (%)
P95Z5	5.3
P90Z10	10.7
P80Z20	21.1
P70Z30	31.4
P95A5	5.4
P90A10	11.9
P80A20	20.5
P70A30	31.5

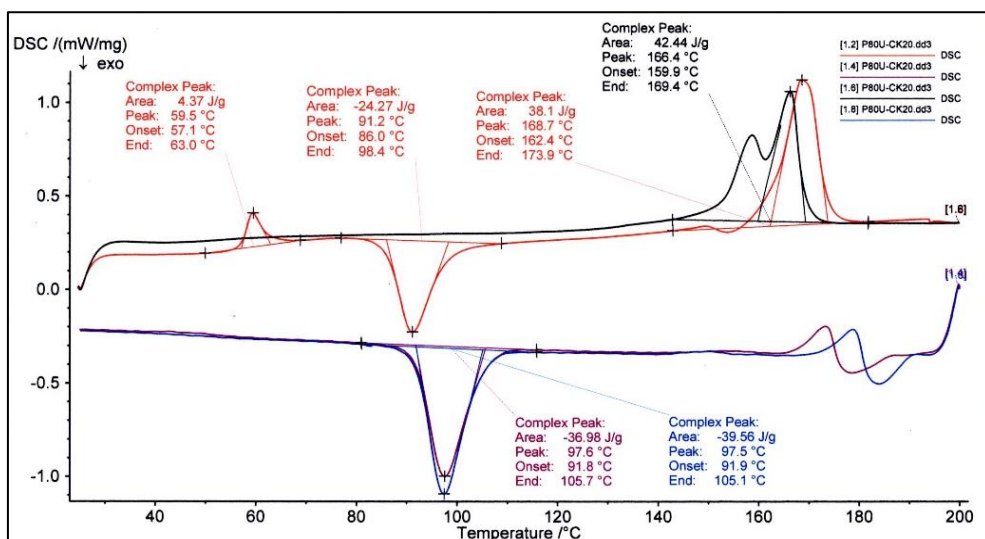
4.2.3 การหาอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิการตกผลึก และพลังงานความร้อนในการหลอมผลึก

การทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสูตร PLA และ PLA/SiO₂ ด้วยเทคนิค DSC จากรูปที่ 4.9 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน PLA ในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (First heating run) แสดงโดยเส้นสีแดง โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (อัตราการให้ความร้อน (Heating rate) 10°C/min) ส่งผลให้สายโซ่ของพอลิเมอร์ขยับได้ พบ T_g ของ PLA ที่ 60°C และปรากฏพิกัด T_{cc} (Cold-crystallization temperature) ของ PLA ที่ 94°C แสดงว่ามีการจัดเรียงตัวของสายโซ่เป็นผลึกเกิดขึ้น เนื่องมาจากการหล่อเย็น (Cooling) ในขั้นตอนการฉีดขึ้นรูปที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้การเกิดผลึกยังไม่สมบูรณ์ โดยผลึกที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการให้ความร้อนนี้และผลึกที่มีอยู่เดิมจากกระบวนการฉีดขึ้นรูป จะเกิดการหลอมที่ 171°C (T_m) ซึ่งเป็นการหลอมของโครงสร้างผลึกของ PLA ชนิด α -form (จัดเรียงผลึกแบบ Pseudo-orthorhombic; $a = 10.7^{\circ}\text{A}$, $b = 6.126^{\circ}\text{A}$, $c = 28.939^{\circ}\text{A}$: $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$) [45] และ ΔH_{m1} ของ PLA = 42 J/g ในขั้นตอนการให้ความเย็นครั้งที่ 1 (First cooling run) แสดงด้วยเส้นสีม่วง โดยทำการลดอุณหภูมิในเครื่อง DSC ที่อัตรา (Cooling rate) คงที่ 10°C/min ปรากฏพิกัดอุณหภูมิการตกผลึกของ PLA ในรอบที่ 1 (T_{c1}) ที่ 93°C เมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 2 (Second heating run) แสดงผลการทดลองด้วยเส้นสีดำ ปรากฏว่าไม่พบพิกัด T_{cc} ของ PLA ดังที่เห็นในการให้ความร้อนครั้งที่ 1 เนื่องมาจากอัตราการให้ความเย็น (Cooling rate) ในขั้นการให้ความเย็นครั้งที่ 1 ทำให้การตกผลึกของ PLA สมบูรณ์แล้ว โดยพบพิกัด T_{m2} ของ PLA มีลักษณะเป็นพิกัด 2 ยอด แสดงถึงโครงสร้างผลึกของ PLA ที่มีการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกัน 2 รูปแบบ คือ β -form (156°C) มีการจัดเรียงผลึกแบบ Orthorhombic (Parameters of cell: $a = 10.31^{\circ}\text{A}$, $b = 18.21^{\circ}\text{A}$, $c = 9.0^{\circ}\text{A}$: $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$) และ α -form (167°C) ตามลำดับ โดยโครงสร้างผลึกแบบ α มีความเสถียรกว่า ดูได้จากตำแหน่ง

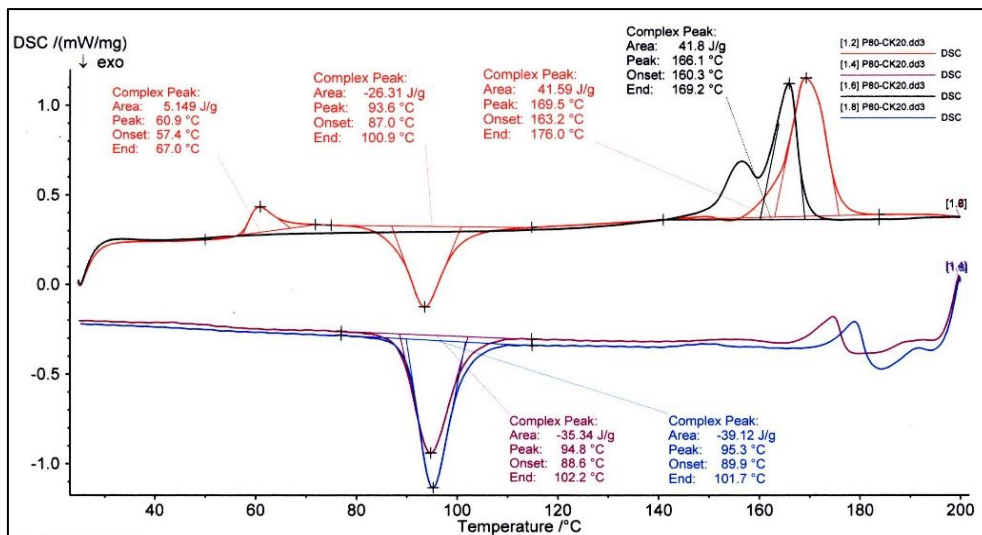
พิกัด T_m ซึ่งมีอุณหภูมิสูงกว่า (167°C) พิกัดของผลึกแบบ β ที่ตำแหน่งอุณหภูมิต่ำกว่า (156°C) [45-47] และ ΔH_{m2} ของ PLA = 48 J/g และในการให้ความเย็นครั้งที่ 2 (Second cooling run) เส้นสีน้ำเงิน โดยทำการลดอุณหภูมิลงอีกครั้ง จะปรากฏพิกัดอุณหภูมิการตกผลึกของ PLA (T_{c2}) ที่ 94°C ซึ่งมีค่าใกล้เคียงและมีพิกัดลักษณะรูปแบบเดียวกันกับ T_{c1} เนื่องจากได้รับอัตราในการหล่อเย็นจากเครื่อง DSC ที่เท่ากัน ในกรณีของตัวอย่างที่มีการเติม SiO_2 Z และ SiO_2 A 5-30% โดยน้ำหนัก พบรูปแบบเดียวกันกับ DSC เทอร์โมแกรมของ PLA และค่า T_{cc} , T_m , T_c ทั้งรอบ 1 และ 2 มีค่าใกล้เคียงกันกับ PLA (แสดงในภาคผนวก ค) และ ΔH_{m2} ของ PLA อยู่ในช่วง 34-57% กรณีที่ผสมกับ SiO_2 Z และ 32-53% กรณีผสมกับ SiO_2 A แสดงดังตารางที่ 4.3 รูปที่ 4.10-4.11 ที่แสดงตัวอย่าง DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80Z20 และ P80A20 ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน PLA



รูปที่ 4.10 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80Z20



รูปที่ 4.11 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80A20

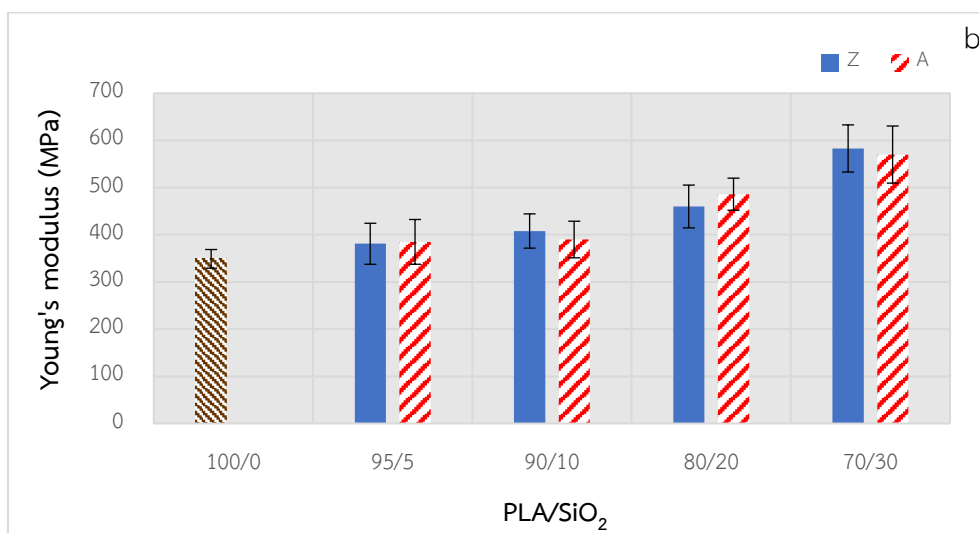
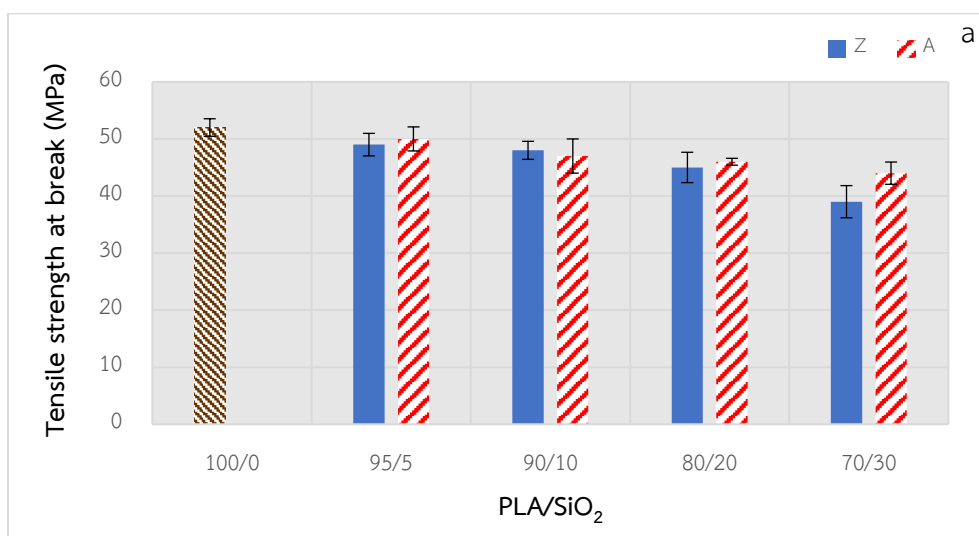
ตารางที่ 4.3 พิกัด T_{cc} , T_m , T_c , ΔH_{cc} และ ΔH_m ของ PLA ในสูตรของ PLA และ PLA/SiO₂

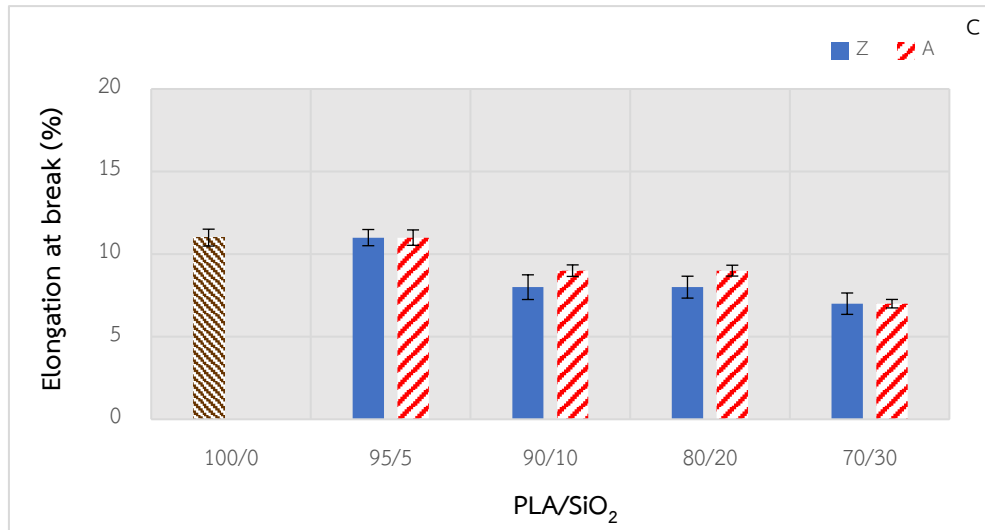
สูตร	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{c1} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{c2} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
PLA	95	28	93	171	42	94	156,167	48
P95Z5	94	23	97	171	43	97	159,168	57
P90Z10	94	29	96	172	42	97	159,168	49
P80Z20	91	24	98	169	38	98	159,166	42
P70Z30	90	20	99	168	31	98	158,165	34
P95A5	93	20	93	172	41	95	157,168	53
P90A10	93	29	95	170	42	94	158,166	46
P80A20	94	26	95	170	41	95	157,166	41
P70A30	92	20	95	170	31	96	156,166	32

4.2.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล

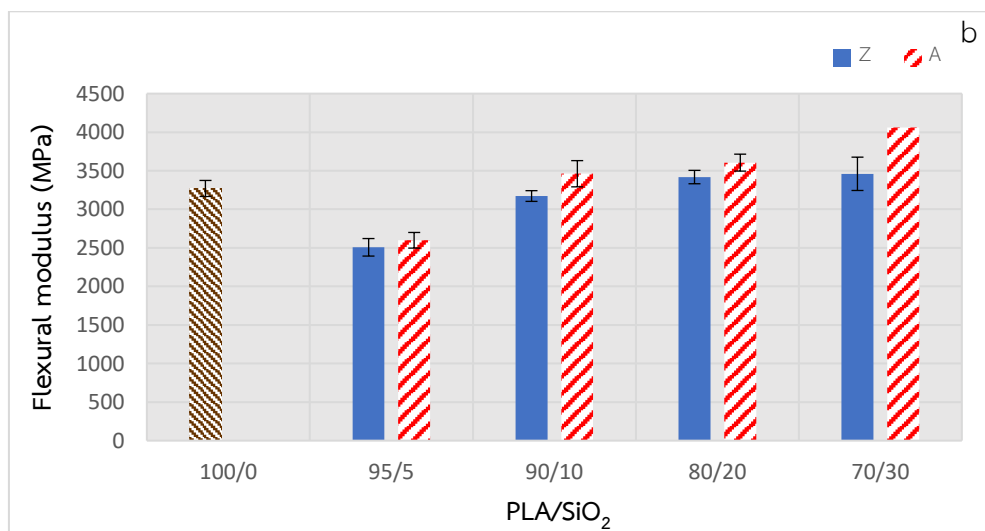
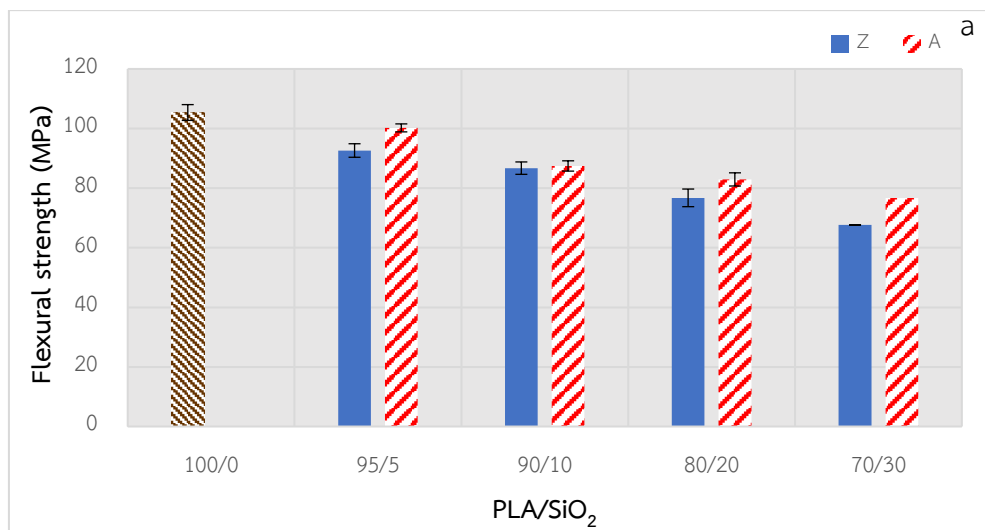
รูปที่ 4.12 แสดงค่าการรับแรงดึงของสูตร PLA/SiO₂ พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ SiO₂ ตั้งแต่ 5-30% โดยน้ำหนัก ค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (ดังรูปที่ 4.12a) และค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาด (ดังรูปที่ 4.12c) ของสูตร PLA/SiO₂ มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากอนุภาคของ SiO₂ มีขนาดที่ หลากหลาย และเมื่อเพิ่มปริมาณ SiO₂ ส่งผลให้ SiO₂ มีโอกาสแตกตัวเป็นอนุภาคเดี่ยว ๆ ได้ยากในวัฏ- ภาคของ PLA ซึ่งสอดคล้องกับหัวข้อ 4.2.1 ในขณะที่ค่า Young's Modulus (ดังรูปที่ 4.12b) ของสูตร PLA/SiO₂ มีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากความแข็งแรงของ SiO₂ นอกจากนี้จากรูปที่ 4.13 แสดงค่าการรับ

แรงโค้งงอของสูตร PLA/SiO₂ พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ SiO₂ ตั้งแต่ 5-30% โดยน้ำหนัก ความแข็งแรงโค้งงอ (ดังรูปที่ 4.13a) และมอดุลัสโค้งงอ (ดังรูปที่ 4.13b) ของสูตร PLA/SiO₂ โดยให้ผลสอดคล้องเช่นเดียวกับค่าการรับแรงดึงดึงที่ได้กล่าวไปก่อนหน้านี้ ค่าความแข็งกดของ PLA/SiO₂ แสดงดังรูปที่ 4.14 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ SiO₂ (5-30% โดยน้ำหนัก) มีค่าสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับสูตรของ PLA เนื่องจาก SiO₂ เป็นอนุภาคของแข็ง และรูปที่ 4.15 แสดงค่าความแข็งแรงกระแทกของสูตร PLA/SiO₂ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ SiO₂ ตั้งแต่ 5-30% โดยน้ำหนัก ค่าความแข็งแรงกระแทกของสูตร PLA/SiO₂ มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากความแข็ง (Rigidity) ของ SiO₂ ที่เติมลงไปเป็นการเพิ่มจุดสะสมของความเค้น (Stress concentrator) ทำให้ไม่สามารถดูดซับและส่งต่อพลังงานได้ โดยผลการทดลองของ PLA/SiO₂ Z และ PLA/SiO₂ A ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน

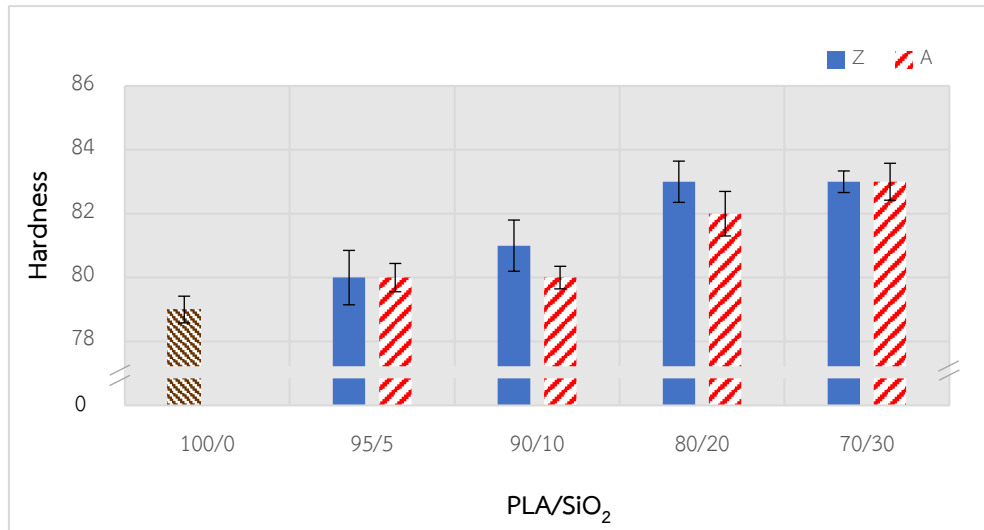




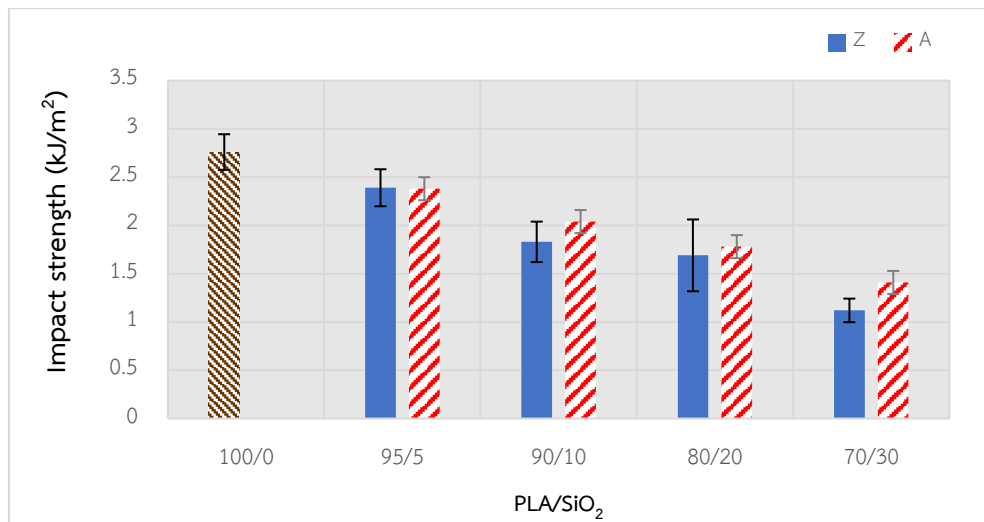
รูปที่ 4.12 ค่าการรับแรงดึงของสูตร PLA/SiO₂



รูปที่ 4.13 ค่าการรับแรงโค้งงอของสูตร PLA/SiO₂



รูปที่ 4.14 ค่าความแข็งกดของสูตร PLA/SiO₂

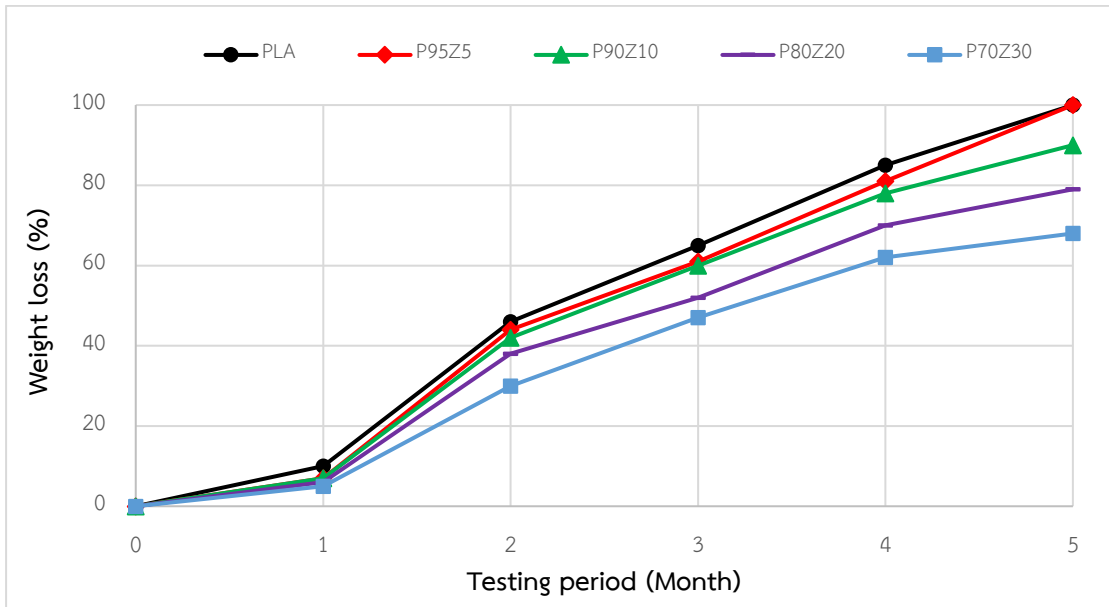


รูปที่ 4.15 ค่าความแข็งแรงกระแทกของสูตร PLA/SiO₂

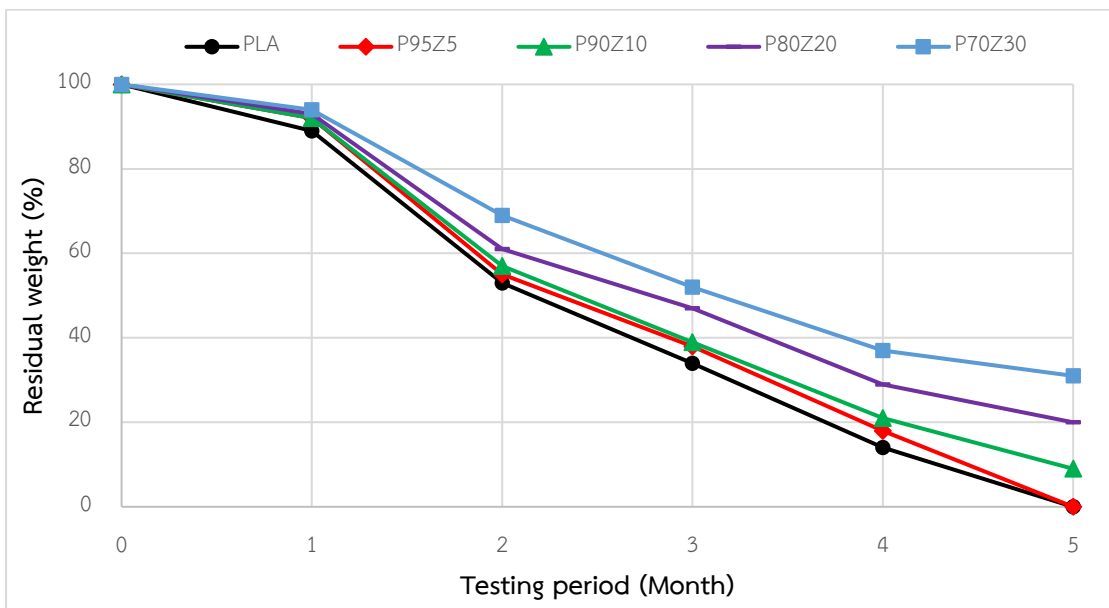
4.2.5 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน

รูปที่ 4.16 และ 4.17 แสดงร้อยละน้ำหนักที่หายไปและเหลืออยู่ของชิ้นงาน PLA และ PLA/SiO₂ Z ตามลำดับ ในการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน พบว่าชิ้นงานทุกสูตรมีน้ำหนักหายไปมากขึ้น เมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งน้ำหนักที่หายไปของชิ้นงานแสดงถึงการย่อยสลายของ PLA ที่เกิดขึ้น เนื่องจากความชื้นและจุลินทรีย์ในดินทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เกิดการตัดขาดสายโซ่ของ PLA ทำให้ชิ้นงานมีขนาดเล็กลงและถูกย่อยสลายโดยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ และพบว่า PLA สามารถย่อยสลายได้สมบูรณ์ 100% หลังจากฝังดินครบ 5 เดือน ทั้งนี้ในชิ้นงานที่มี SiO₂ Z เป็นองค์ประกอบ เนื่องจาก SiO₂ ไม่สามารถเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ จึงพบว่าในเดือนที่ 5 น้ำหนักที่หายไปมีค่าใกล้เคียงกับปริมาณ PLA (%) ที่มีอยู่ในชิ้นงานหรือโดยเห็นได้จากรูปที่ 4.17 น้ำหนักที่เหลืออยู่ ณ

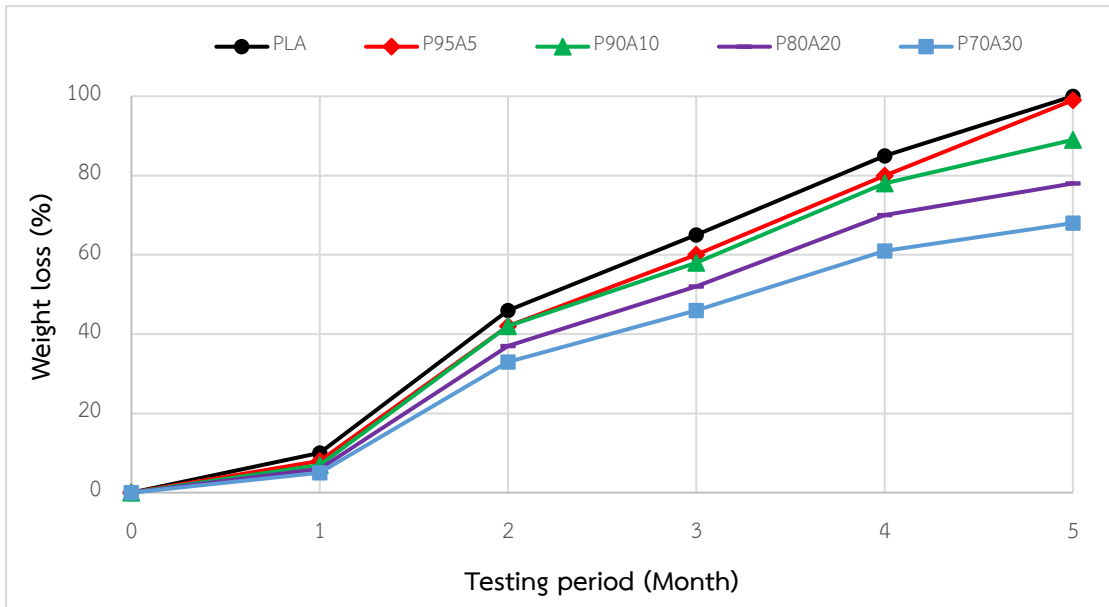
เดือนที่ 5 ของชิ้นงานแต่ละสูตรเท่ากับปริมาณ SiO_2 Z (%) ที่มีอยู่ในชิ้นงาน ทั้งนี้สูตร PLA/ SiO_2 A ให้ผลการทดลองที่มีแนวโน้มเหมือนกันกับ PLA/ SiO_2 Z แสดงดังรูปที่ 4.18 และ 4.19



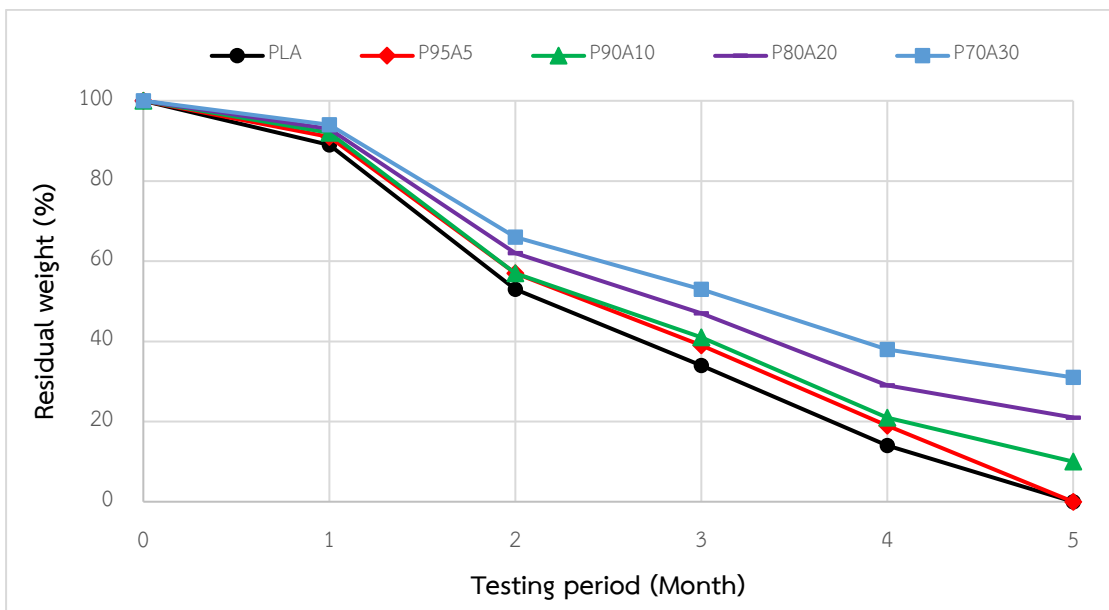
รูปที่ 4.16 ร้อยละน้ำหนักที่หายไปของสูตร PLA และ PLA/ SiO_2 Z



รูปที่ 4.17 ร้อยละน้ำหนักที่เหลืออยู่ของสูตร PLA และ PLA/ SiO_2 Z



รูปที่ 4.18 ร้อยละน้ำหนักที่หายไปของสูตร PLA และ PLA/SiO₂ A



รูปที่ 4.19 ร้อยละน้ำหนักที่เหลืออยู่ของสูตร PLA และ PLA/SiO₂ A

4.3 การศึกษาผลของอัตราส่วนของ PLA/EEA

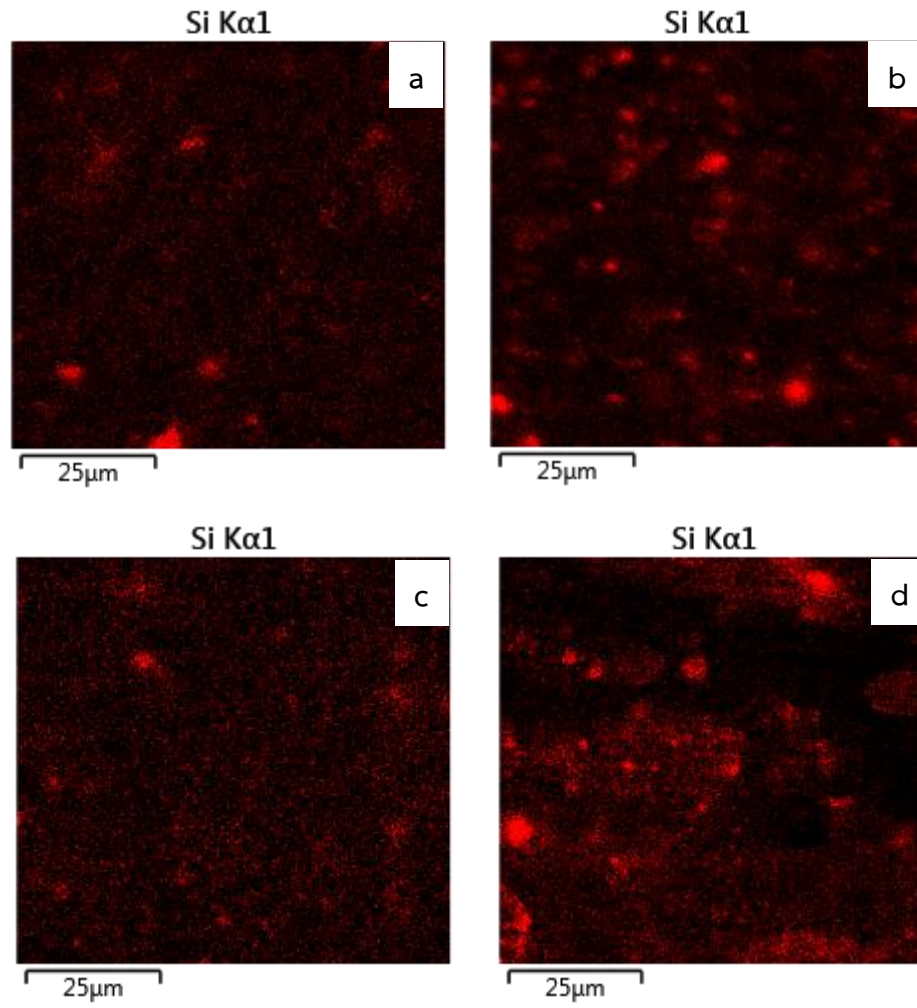
จากการศึกษาผลของปริมาณของ SiO_2 ในหัวข้อที่ 4.2 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ SiO_2 การแตกตัวและการกระจายตัวของ SiO_2 ในวัฏภาคของ PLA ยกขึ้น และพบว่าสมบัติเชิงกลส่วนใหญ่ของ PLA/ SiO_2 (5% โดยน้ำหนัก) มีค่าใกล้เคียงกับสมบัติของ PLA เพื่อปรับปรุงสมบัติความแข็งแรงกระแทกของ PLA ในงานวิจัยนี้เลือกปริมาณของ SiO_2 ที่ 5% โดยน้ำหนัก มาทำการศึกษาผลของอัตราส่วน PLA/EEA เป็น 90/10, 80/20 และ 70/30 โดยขึ้นงานถูกตรวจสอบสัณฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน

4.3.1 การศึกษาการกระจายตัวของ SiO_2 ในสูตรของ PLA/EEA/ SiO_2

รูปที่ 4.20 แสดงสัณฐานวิทยาของ (a) P95Z5, (b) P70E30Z5, (c) P95A5 และ (d) P70E30A5 ด้วยเทคนิค SEM-EDS ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า โดยจุดสีแดง แสดงถึงธาตุซิลิกอน (Si) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบของ SiO_2 และพื้นผิวสีดำ คือ วัฏภาคของพอลิเมอร์ PLA หรือ PLA/EEA จากรูปที่ 4.20(a) และ 4.20(c) เป็น PLA ที่ผสม SiO_2 Z (ที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิว) และ SiO_2 A (มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน) ตามลำดับ สังเกตเห็นได้ว่าทั้งรูปที่ 4.20(a) และ 4.20(c) SiO_2 5% มีกระจายตัวได้ดีในวัฏภาคของ PLA เนื่องจาก PLA และ SiO_2 มีความเข้ากันได้จากโครงสร้างที่มีขั้ว โดยการใช้ SiO_2 ที่มีการเคลือบผิวด้วยอะมิโนไซเลน ให้ผลการทดลองคล้ายกับ SiO_2 ที่ไม่มีการเคลือบผิว และเมื่อทำการเติม EEA ลงไป แสดงดังรูปที่ 4.20(b) และ 4.20(d) พบว่าการกระจายตัวของ SiO_2 ในวัฏภาคของพอลิเมอร์ผสม ให้ผลที่ใกล้เคียงกันกับรูปที่ 4.20(a) และ 4.20(c)

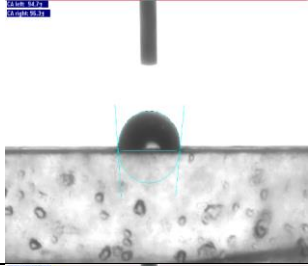
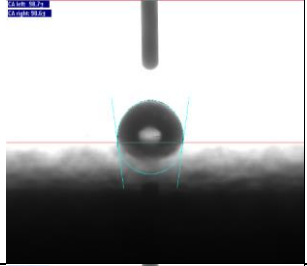
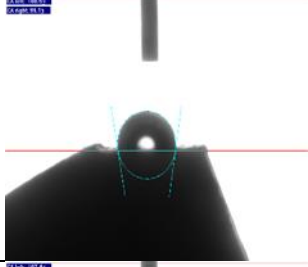
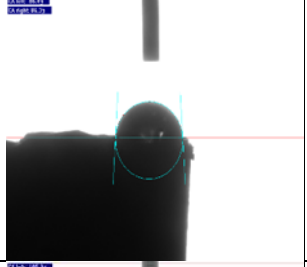

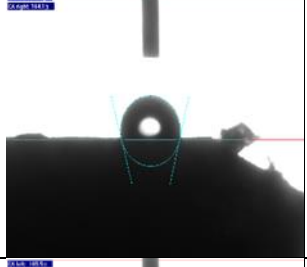
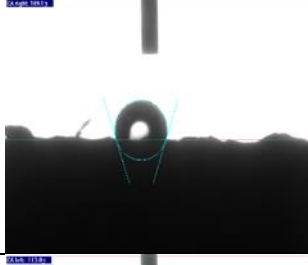
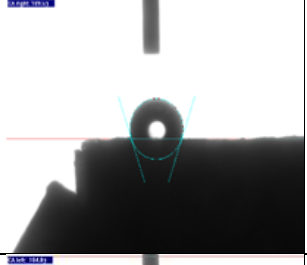
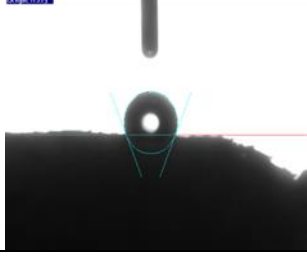
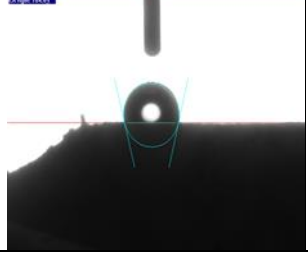
จากการวัดสภาพขั้วโดยทางอ้อมด้วยการวัดค่ามุมสัมผัส (Contact angle) ของน้ำกับพื้นที่ตัดขวางของชิ้นงานในสูตรต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่า PLA มีค่ามุมสัมผัส 92.5 ± 2.3 องศา และ EEA มีค่า 98.8 ± 1.7 องศา แสดงว่า PLA มีขั้วมากกว่า EEA เพราะ EEA โดยมีปริมาณของ EA 18% โดยน้ำหนัก ซึ่งแสดงควมมีขั้ว และองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น PE จึงทำให้ EEA มีขั้วน้อยหรือมีความชอบน้ำที่น้อยกว่า PLA ซึ่งโครงสร้างมีหมู่เอสเทอร์ เมื่อทำการเติม SiO_2 มุมสัมผัสของสูตร PLA/ SiO_2 มีค่าลดลง แสดงว่าชิ้นงานมีความสามารถในการเปียกหรือมีความชอบน้ำที่สูงขึ้น เนื่องจากการเติม SiO_2 ที่มีขั้วลงไป ทำให้ชิ้นงานมีขั้วเพิ่มขึ้น แต่เมื่อทำการเติม EEA พบว่าค่ามุมสัมผัสของสูตร PLA/EEA/ SiO_2 มีค่าสูงขึ้น เพราะ EEA ชอบน้ำน้อยกว่า SiO_2 และ PLA

จากผลของการวัดค่ามุมสัมผัส ทำให้สรุปได้ว่า SiO_2 เป็นวัฏภาคกระจายและน่าจะชอบอยู่ในวัฏภาคของ PLA ส่วน EEA น่าจะเป็นวัฏภาคกระจายที่อยู่ใน PLA เช่นกัน ทั้งนี้การเคลือบผิวด้วยอะมิโนไซเลน ในปริมาณ 0.5% โดยน้ำหนัก บนผิว SiO_2 ไม่ส่งผลกระทบต่อกระจายตัวของ SiO_2



รูปที่ 4.20 สัณฐานวิทยาจาก SEM-EDS แสดงธาตุ Si ในสูตร (a) P95Z5, (b) P70E30Z5, (c) P95A5 และ (d) P70E30A5 ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

ตารางที่ 4.4 ค่ามุมสัมผัสของ PLA, EEA, PLA/SiO₂ และ PLA/EEA/SiO₂

	PLA 92.5±2.3 องศา		EEA 98.8±1.7 องศา
	P95Z5 91.8±3.2 องศา		P95A5 87.3±1.5 องศา
	P90E10Z5 106.1±0.3 องศา		P90E10A5 98.1±0.8 องศา
	P80E20Z5 109.9±0.6 องศา		P80E20A5 109.6±0.1 องศา
	P70E30Z5 111.9±1.3 องศา		P70E30A5 110.7±1.6 องศา

4.3.2 การตรวจสอบปริมาณ SiO₂ ในสูตรของ PLA/EEA/SiO₂

การตรวจสอบปริมาณ SiO₂ ในสูตรของ PLA/EEA/SiO₂ โดยเทคนิค TGA แสดงดังในตารางที่ 4.5 พบว่าในทุก ๆ สูตรมีปริมาณ SiO₂ ที่วิเคราะห์ได้จาก TGA ใกล้เคียงกับปริมาณ SiO₂ ที่ต้องการ เนื่องจากในการผสมได้เพิ่มปริมาณ SiO₂ อีกประมาณ 10% จากปริมาณ SiO₂ ที่ต้องการในแต่ละสูตร ในการผสมผ่านเครื่องผสมแบบปิด

ตารางที่ 4.5 ปริมาณ SiO₂ ในสูตรของ PLA/EEA/SiO₂

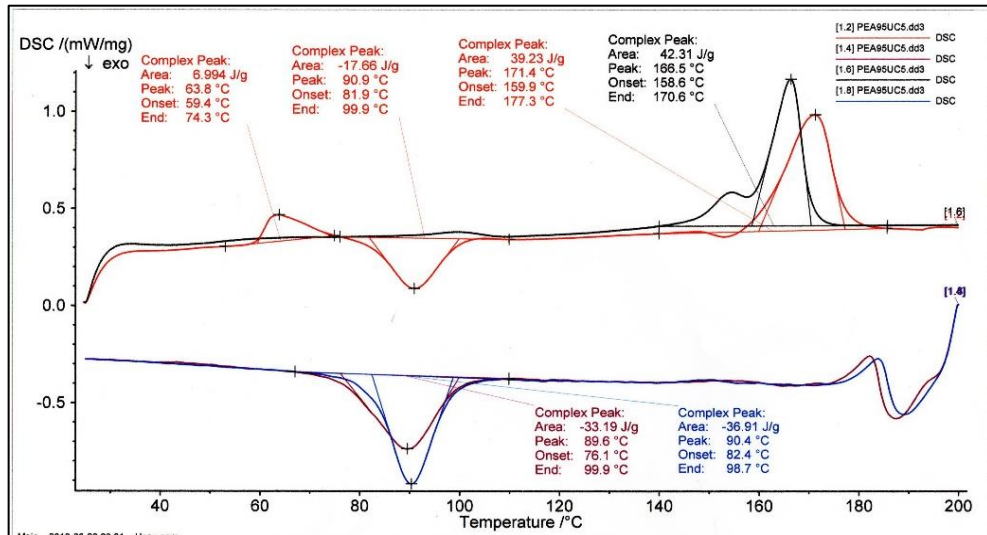
สูตร	ปริมาณ SiO ₂ ที่วิเคราะห์ได้จาก TGA (%)
P90E10Z5	5.3
P80E20Z5	6.7
P70E30Z5	5.4
P90E10A5	5.3
P80E20A5	5.5
P70E30A5	5.4

4.3.3 การหาอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก อุณหภูมิการตกผลึก และพลังงานความร้อนในการหลอมผลึกของพอลิเมอร์

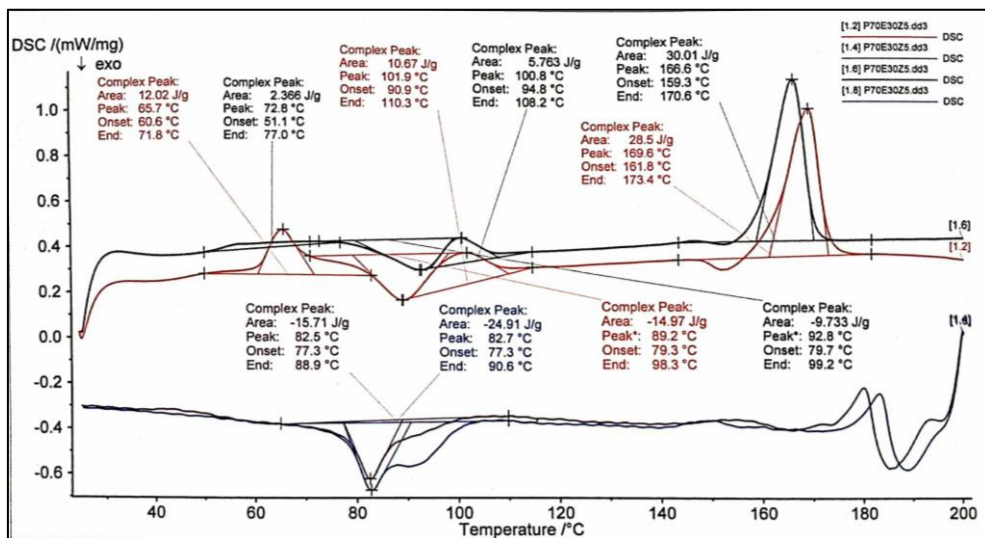
การทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสูตร PLA/EEA/SiO₂ ด้วยเทคนิค DSC พบว่ารูปที่ 4.21 และ 4.22 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90E10Z5 และ P70E30Z5 ตามลำดับ ซึ่งเทอร์โมแกรมของ P90E10Z5 และค่าต่าง ๆ คือ T_{cc1}, T_{m1}, T_{m2}, T_{c1}, T_{c2} และ ΔH_{m1} ของ PLA ในสูตรนี้มีค่าใกล้เคียงกับสูตร PLA และ PLA/SiO₂ (ดังหัวข้อที่ 4.2.3) เนื่องจาก EEA ไม่มีอันตรกิริยากับ PLA และ SiO₂ (ดังตารางที่ 4.6) รูปที่ 4.22 แสดงตัวอย่าง DSC เทอร์โมแกรมของสูตร P70E30Z5 ซึ่งเป็นชิ้นงานที่มี EEA อยู่ 30% โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อทำการวิเคราะห์ค่า T_{cc1}, T_{m1}, T_{m2}, T_{c1} และ T_{c2} ของ PLA พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิเหล่านั้นของชิ้นงาน P90E10Z5

นอกจากนี้การมี EEA ในปริมาณมาก (20-30% โดยน้ำหนัก) จะปรากฏพีก T_m ของ EEA ที่ 103°C (ดังตารางที่ 4.7) และขั้นตอนการให้ความเย็นครั้งที่ 1 (เส้นสีม่วง) พบว่าพีกมีลักษณะเป็นพีกกว้าง (Broad peak) โดยพีก T_{c1} ที่ 83°C เป็นอุณหภูมิการตกผลึกของ PLA และพีกในช่วง 85-110°C เป็นของ EEA เนื่องจาก EEA เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึกเช่นกัน นอกจากนี้การให้ความร้อนครั้งที่ 2 (เส้นสีดำ) ปรากฏพีก T_{cc2} ของ PLA ขึ้นที่ 95°C (ซึ่งไม่พบพีกนี้ ในตัวอย่างที่ EEA 10% โดยน้ำหนัก) แสดงว่าการใช้ EEA 20-30% โดยน้ำหนัก ทำให้ PLA เกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้อีกในขั้นตอนการให้ความร้อน ทั้งนี้ยังพบว่าการเติม EEA ทำให้ PLA เกิดผลึกเฉพาะรูปแบบที่เสถียร (α-form) โดยมี T_m ที่ (167°C)

สำหรับกรณีที่ใช้ SiO₂ A ในงานวิจัยพบเทอร์โมแกรมซึ่งมีลักษณะเดียวกัน (ไม่ได้แสดงรูปไว้) กับ DSC เทอร์โมแกรมของสูตร P70E30Z5 (รูปที่ 4.22) ที่มีใช้ SiO₂ Z อยู่ 5% โดยน้ำหนัก เมื่อทำการวิเคราะห์ค่า T_{cc1}, T_{m1}, T_{m2}, T_{c1} และ T_{c2} ของ PLA พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับอุณหภูมิเหล่านั้นของชิ้นงาน P90E10Z5



รูปที่ 4.21 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90E10Z5



รูปที่ 4.22 DSC เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P70E30Z5

ตารางที่ 4.6 พิกัด T_{cc} , T_m , T_c , ΔH_{cc} และ ΔH_m ของ PLA ในสูตรของ PLA และ PLA/EEA/SiO₂

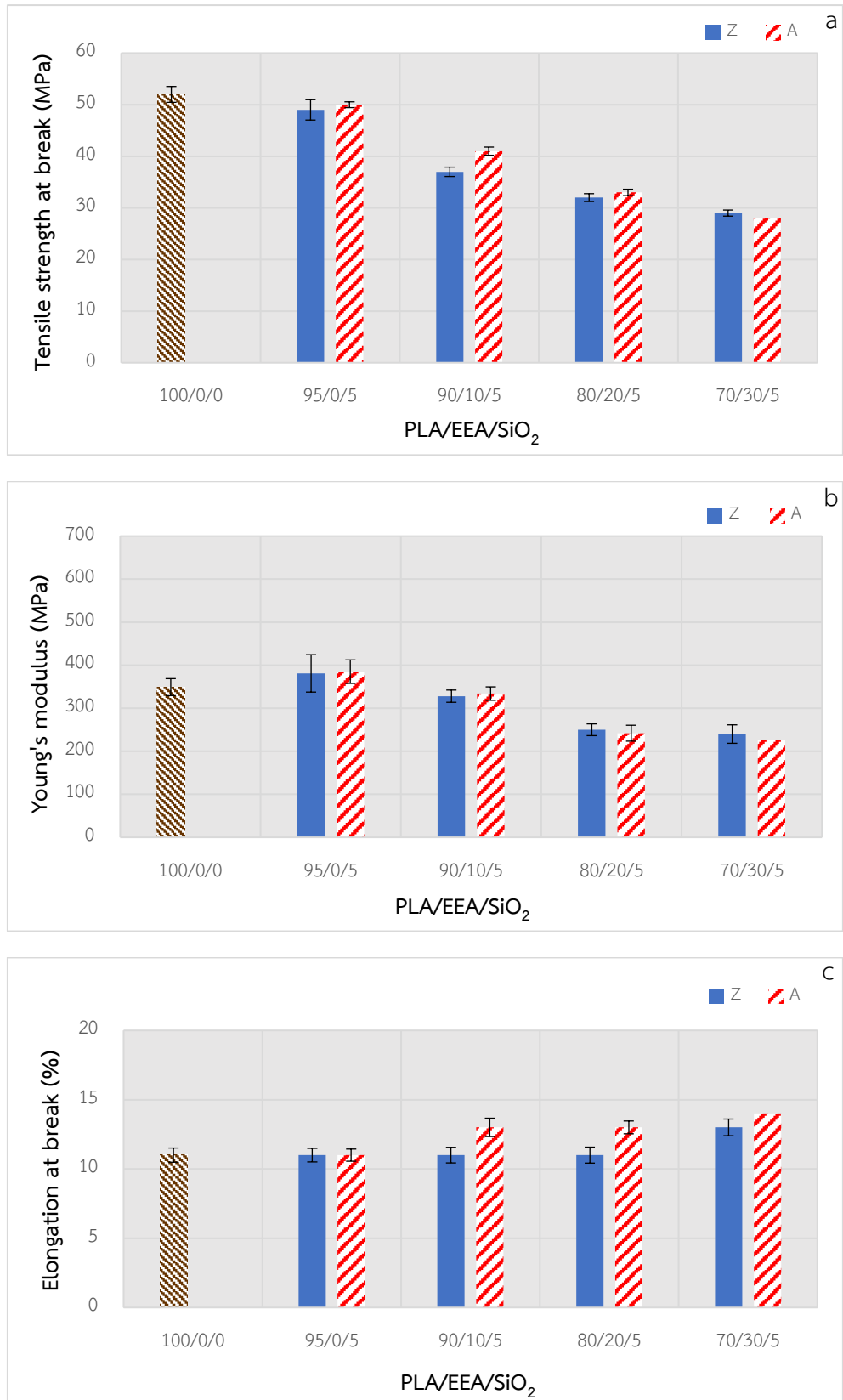
สูตร	T_{cc1} (°C)	T_{cc2} (°C)	ΔH_{cc1} (J/g)	ΔH_{cc2} (J/g)	T_{c1} (°C)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{c2} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
PLA	95	-	28	-	93	171	42	94	156,167	48
P90E10Z5	91	-	27	-	90	171	39	90	154,167	42
P80E20Z5	89	89	16	6	87	171	35	90	166	38
P70E30Z5	92	92	14	9	83	170	28	89	166	30
P90E10A5	92	-	13	-	82	171	36	89	167	33
P80E20A5	88	91	18	9	95	170	36	96	166	35
P70E30A5	92	95	12	10	83	169	27	83	167	29

ตารางที่ 4.7 พิกัด T_m และ T_c ของ EEA ในสูตรของ PLA/EEA/SiO₂

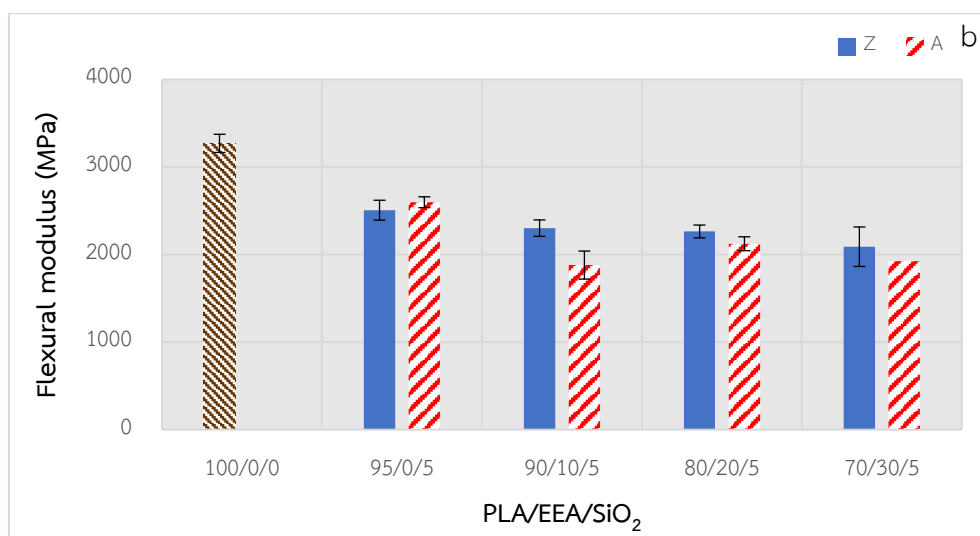
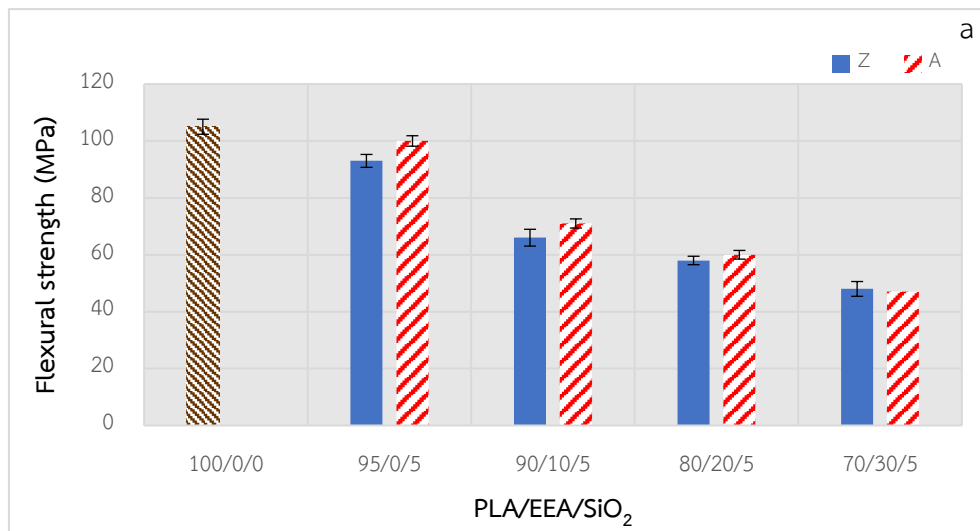
สูตร	T_{m1} (°C)	T_{c1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{c2} (°C)
EEA	103	75	99	75
P90E10Z5	-	90-110	-	90-110
P80E20Z5	103	90-110	99	90-110
P70E30Z5	101	85-110	100	85-110
P90E10A5	-	90-110	-	90-110
P80E20A5	102	90-110	101	90-110
P70E30A5	103	85-110	103	85-110

4.3.4 การทดสอบสมบัติเชิงกล

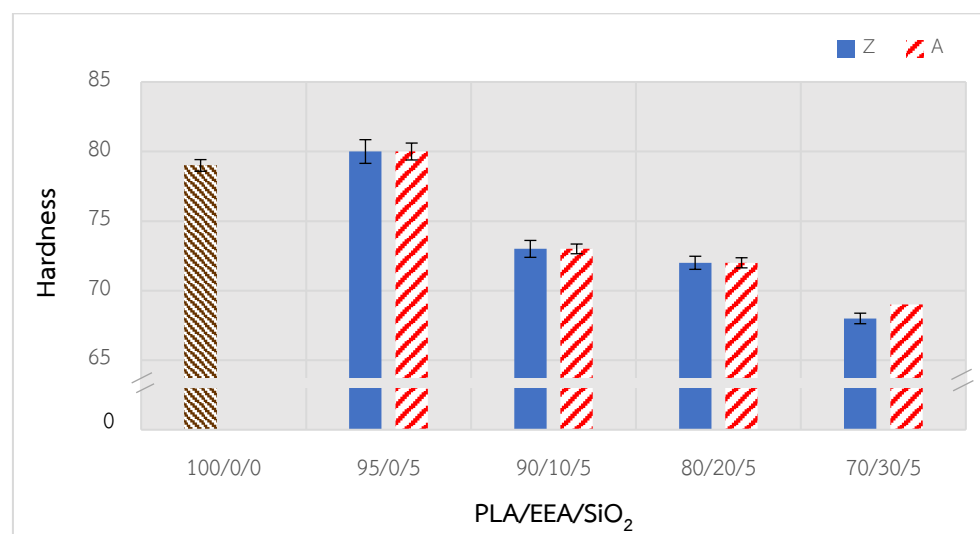
จากสมบัติเชิงกล พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ EEA ตั้งแต่ 10-30% โดยน้ำหนัก ค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด (ดังรูปที่ 4.23a) ค่า Young's modulus (ดังรูปที่ 4.23b) ความแข็งแรงโค้งงอ (ดังรูปที่ 4.24a) โมดูลัสโค้งงอ (ดังรูปที่ 4.24b) และค่าความแข็งกด (ดังรูปที่ 4.25) ของสูตร PLA/EEA/SiO₂ มีแนวโน้มลดลง ค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาด (ดังรูปที่ 4.23c) ของ PLA/EEA/SiO₂ ไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่ค่าความแข็งแรงกระแทก (ดังรูปที่ 4.26) ของ PLA/EEA/SiO₂ มีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อเทียบกับ PLA (100/0/0), P95Z5 และ P95A5 (95/0/5) ทั้งนี้เนื่องมาจาก EEA เป็นโคพอลิเมอร์ที่มีความนิ่ม (Softness) และความยืดหยุ่นสูง (Flexibility) การเพิ่มปริมาณ EEA ส่งผลให้ความสามารถในการรับแรงเปลี่ยนแปลงดังที่กล่าวไว้ข้างต้น



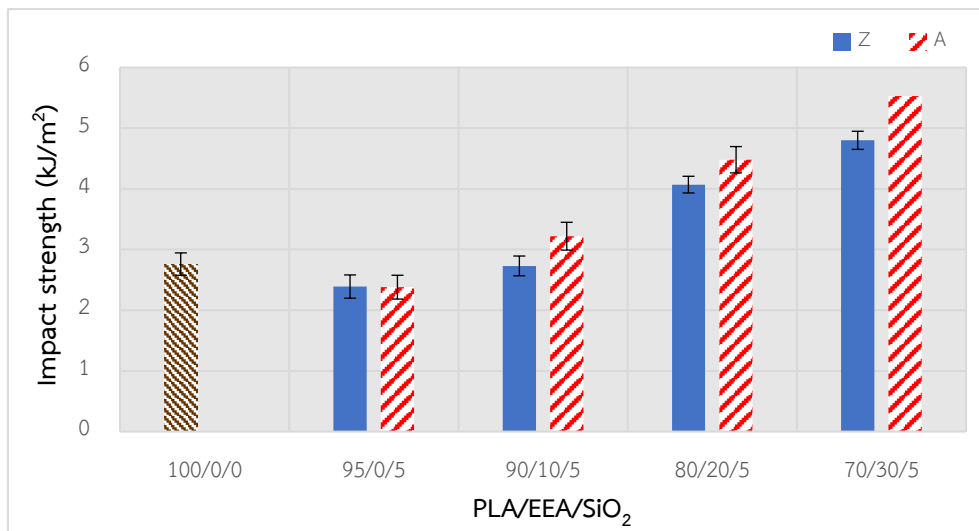
รูปที่ 4.23 ค่าการรับแรงดึงของสูตร PLA/EEA/SiO₂



รูปที่ 4.24 ค่าการรับแรงโค้งงอของสูตร PLA/EEA/SiO₂



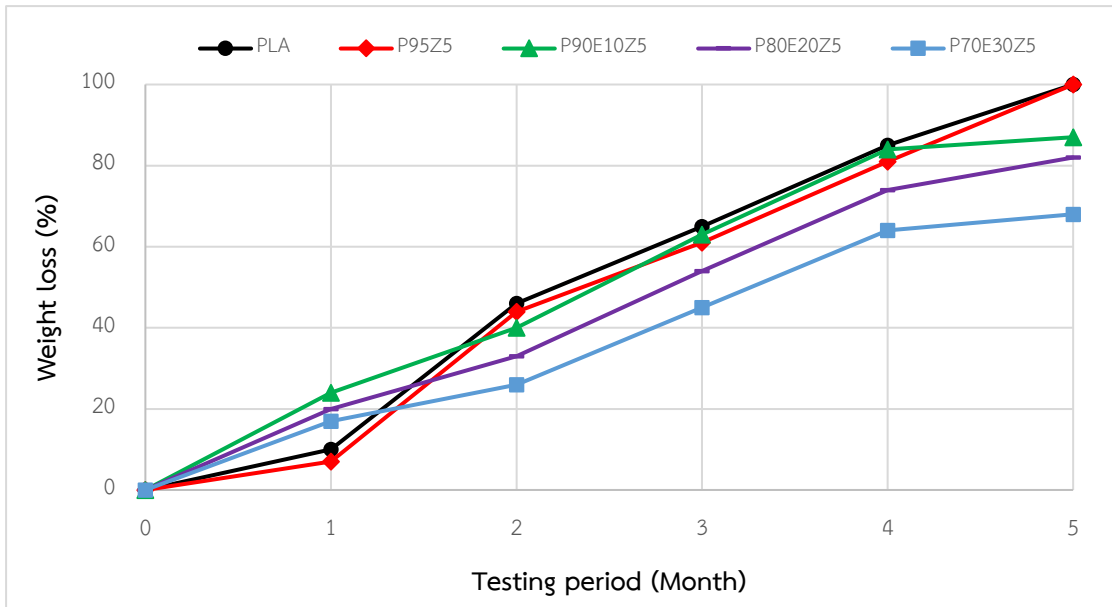
รูปที่ 4.25 ค่าความแข็งกดของสูตร PLA/EEA/SiO₂



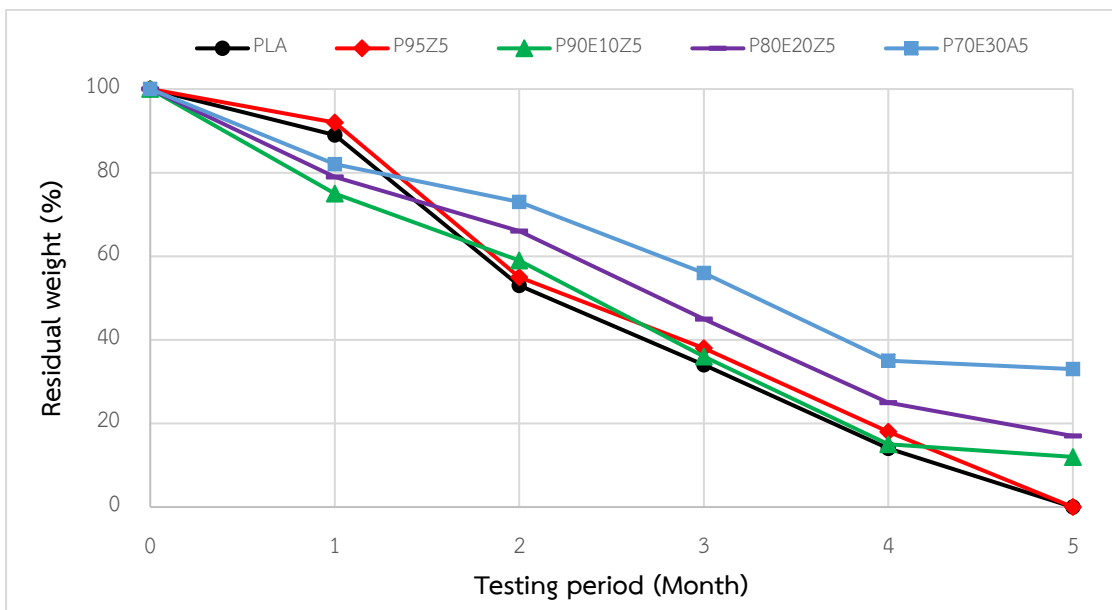
รูปที่ 4.26 ค่าความแข็งแรงกระแทกของสูตร PLA/EEA/SiO₂

4.3.5 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน

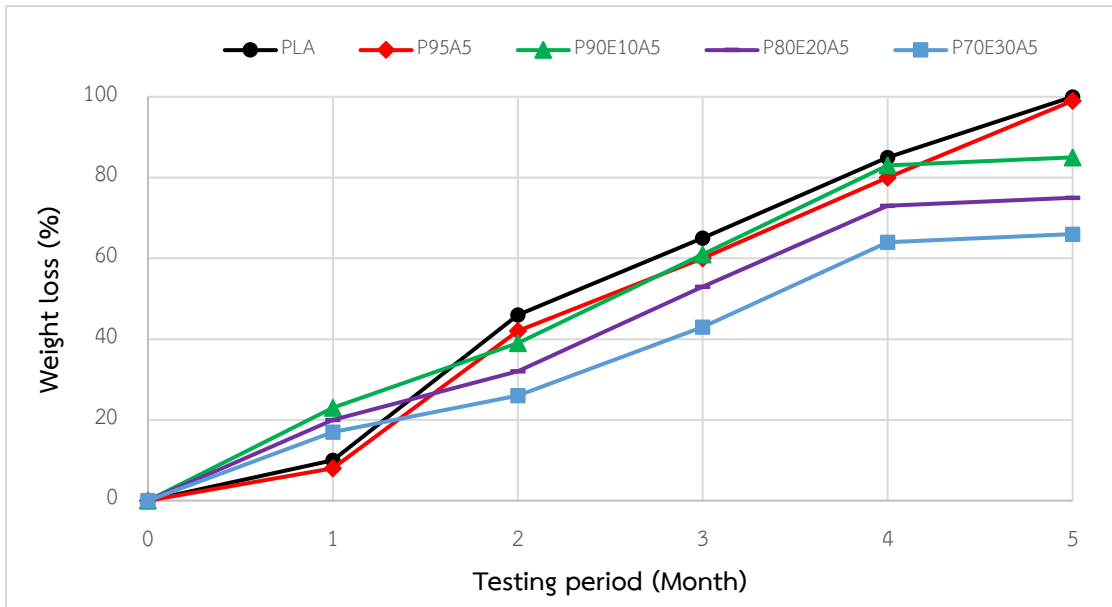
รูปที่ 4.27 และ 4.28 แสดงถึงร้อยละน้ำหนักที่หายไปและเหลืออยู่ของสูตร PLA, PLA/SiO₂ Z และ PLA/EEA/SiO₂ Z ตามลำดับ พบว่าน้ำหนักของชิ้นงานหายไปมากขึ้น เมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งเกิดจากการย่อยสลายของ PLA ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โดย PLA สามารถย่อยสลายได้ 100% เมื่อฝังชิ้นงานครบ 5 เดือน และจากการทดลองครบ 5 เดือน พบว่าสูตรที่มี SiO₂ และ EEA จะมีน้ำหนักที่เหลืออยู่ใกล้เคียงกับน้ำหนักรวมของ SiO₂ และ EEA เนื่องจาก SiO₂ และ EEA ไม่สามารถเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ ทั้งนี้สูตร PLA/EEA/SiO₂ A ให้ผลการทดลองที่มีแนวโน้มเหมือนกันกับ PLA/EEA/SiO₂ Z แสดงดังรูปที่ 4.29 และ 4.30



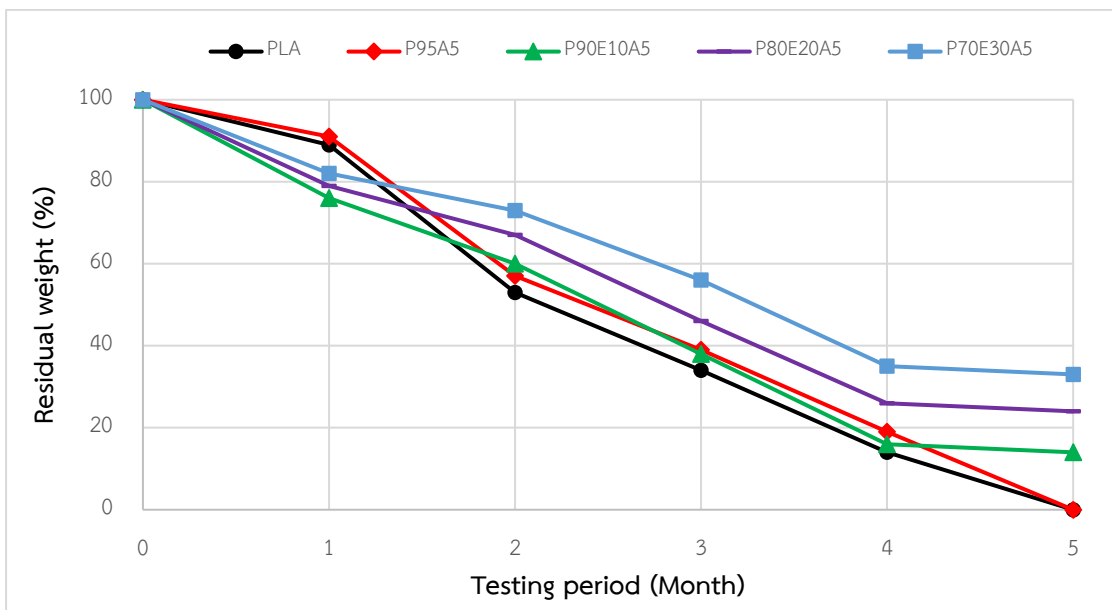
รูปที่ 4.27 ร้อยละน้ำหนักที่หายไปของสูตร PLA, PLA/SiO₂ Z และ PLA/EEA/SiO₂ Z



รูปที่ 4.28 ร้อยละน้ำหนักที่เหลืออยู่ของสูตร PLA, PLA/SiO₂ Z และ PLA/EEA/SiO₂ Z



รูปที่ 4.29 ร้อยละน้ำหนักที่หายไปของสูตร PLA, PLA/SiO₂ A และ PLA/EEA/SiO₂ A



รูปที่ 4.30 ร้อยละน้ำหนักที่เหลืออยู่ของสูตร PLA, PLA/SiO₂ A และ PLA/EEA/SiO₂ A

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นปรับปรุงสมบัติของ PLA โดยทำการผสม PLA กับสารตัวเติมที่มาจากธรรมชาติ (Natural filler) คือ SiO_2 โดยเลือกใช้ SiO_2 ชนิดที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวและมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน และเลือกใช้ EEA ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์ เพื่อช่วยเพิ่มความเหนียวทำให้ความแข็งแรงกระแทกของ PLA ดีขึ้น และศึกษาผลของอัตราส่วน PLA/EEA ที่มี SiO_2 ปริมาณคงที่ 5% โดยน้ำหนัก ที่มีผลต่อสัณฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน จากการทดสอบสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

จากผลการทดลองพบว่า PLA ไม่มีอันตรกิริยากับ SiO_2 ซึ่งเป็นอนุภาคระดับนาโน ทำให้ SiO_2 กระจายตัวได้ยากในวัฏภาคของ PLA และยากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ SiO_2 (5-30% โดยน้ำหนัก) ด้วยเหตุนี้ค่าอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึก (T_m) และอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ของ PLA ในสูตรที่มี SiO_2 จึงมีค่าพอ ๆ กับสูตร PLA โดยจากการขึ้นรูปขึ้นงานด้วยเทคนิคการฉีดขึ้นรูป พบพิกัดอุณหภูมิการเกิดผลึกใหม่ (T_{cc}) ของ PLA ในการตรวจสอบด้วย DSC ทั้งนี้จากกระบวนการฉีดขึ้นรูป มีอัตราในการหล่อเย็นที่เร็ว ทำให้เกิดผลึกของ PLA ไม่สมบูรณ์และเกิดผลึกของ PLA เพิ่มขึ้น เมื่อได้รับความร้อนในเครื่อง DSC ในด้านสมบัติเชิงกล ผลจากการไม่มีอันตรกิริยาระหว่าง PLA และ SiO_2 เมื่อเพิ่มปริมาณ SiO_2 ค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด ค่าร้อยละการดึงยืด ณ จุดขาด ความแข็งแรงโค้งงอ และค่าความแข็งแรงกระแทกของสูตร PLA/ SiO_2 มีแนวโน้มลดลง ขณะที่ค่า Young's modulus โมดูลัสโค้งงอ และค่าความแข็งแรงกดของสูตร PLA/ SiO_2 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เพราะ SiO_2 มีโมดูลัสสูงกว่า PLA ทั้งนี้จากการทดสอบการย่อยสลายด้วยการฝังขึ้นงานลงดิน ในภาชนะปิด โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 60°C ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ $98\pm 2\%$ เป็นเวลา 5 เดือน พบว่า PLA เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้อย่างสมบูรณ์ภายในระยะเวลา 5 เดือน การมี SiO_2 ไม่ได้ส่งผลต่อการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA

ทั้งนี้ในการใช้ SiO_2 5-30% โดยน้ำหนัก พบว่าการมีอะมิโนไซเลน 0.5% โดยน้ำหนัก เคลือบบนพื้นผิวของ SiO_2 ไม่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการกระจายตัวของ SiO_2 ในวัฏภาคของ PLA ดังนั้นผลการทดลองที่ได้จากการใช้ SiO_2 ที่ไม่มีและมีการเคลือบผิว จึงไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญและข้อจำกัดของเครื่องผสมและสภาวะที่ใช้ไม่สามารถทำให้ SiO_2 (ซึ่งเป็นอนุภาคระดับนาโน) กระจายตัวได้ดีในวัฏภาคของ PLA

การศึกษาผลของอัตราส่วนพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/EEA (90/10, 80/20 และ 70/30) โดยมี SiO_2 ที่ไม่มีและมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน ในปริมาณคงที่ 5% โดยน้ำหนัก เนื่องจาก EEA ไม่มีอันตรกิริยากับ PLA และ SiO_2 ทำให้เห็นการกระจายตัวของ SiO_2 ในวัฏภาคของพอลิเมอร์

ผสมของสูตร PLA/EEA/SiO₂ ใกล้เคียงกับสูตรของ PLA/SiO₂ และการมีอยู่ของ EEA ไม่ได้ส่งผลต่อค่า T_m, T_c, T_{cc} และพลังงานความร้อนในการหลอมผลึก (ΔH_m) ของ PLA อย่างไรก็ตามการมีอยู่ของ EEA (20-30% โดยน้ำหนัก) พบที่ T_m ของ EEA ที่ 103°C และทำให้ PLA เกิดผลึกเฉพาะรูปแบบที่เสถียร (α -form) ในด้านสมบัติเชิงกล พบว่าการเพิ่ม EEA ทำให้ค่าความแข็งแรงดึง ณ จุดขาด ค่า Young's Modulus ความแข็งแรงโค้งงอ โมดูลัสโค้งงอ และค่าความแข็งกดของสูตร PLA/EEA/SiO₂ มีแนวโน้มลดลง ในขณะที่ค่าความแข็งแรงกระแทกของ PLA/EEA/SiO₂ มีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจาก EEA เป็นโคพอลิเมอร์ที่มีความนิ่ม (Softness) และความยืดหยุ่นสูง (Flexibility) นอกจากนี้ EEA เป็นโคพอลิเมอร์จึงไม่สามารถเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ การเพิ่มปริมาณ EEA จึงไม่ได้ส่งผลต่อการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA ทั้งนี้ในระยะเวลา 5 เดือน PLA เกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้อย่างสมบูรณ์

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. จากการทดลองพบว่า เมื่อทำการเติมปริมาณของ SiO₂ ตั้งแต่ 5% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ SiO₂ เกิดการกระจายตัวได้ยากในวิภาคของ PLA ดังนั้นจึงควรเปลี่ยนเครื่องผสมที่สามารถทำให้ SiO₂ เกิดการกระจายตัวได้เป็นอนุภาคระดับนาโน หรือลดปริมาณการใช้ SiO₂ เพื่อให้เกิดโอกาสในการกระจายตัวที่ดี

2. เนื่องจาก SiO₂ ไม่สามารถเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้ จึงอาจเลือกใช้เส้นใย เพราะเส้นใยสามารถเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] National Metal and Materials Technology Center (MTEC). 2560. **พลาสติกย่อยสลายได้**. [Online]. Available : <http://www2.mtec.or.th.a>.
- [2] จุฬากานต์ บุญมี. 2555. “พลาสติกชีวภาพ (Biodegradable plastics) ทางเลือกที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม.” *วารสารสิ่งแวดล้อม*. 16(2) : 15-19.
- [3] Razali, S.Z., Yunus, R., Rashid, S.A., Lim, H.N. and Jan, B.M. 2018. “Review of biodegradable synthetic-based drilling fluid: Progression, performance and future prospect”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 90 : 171-186.
- [4] Vroman, I. and Tighzert, L. 2009. “Biodegradable polymer.” *Materials*. 2 : 307-344.
- [5] จตุพร วุฒิกนกกาญจน์ และคณะ. ม.ป.ป. “งานวิจัยและสิทธิบัตรที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาบรรจุภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพชนิด PLA.” มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [6] Ma, P. Hristova-Bogaerds, D.G. Goossens, J.G.P. Spoelstra, A.B. Zhang, Y and Lemstra, P.J. 2012. “Toughening of poly(lactic acid) ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents.” *European Polymer Journal* 48 : 146-154.
- [7] นพคุณ ลิขิตธนประสงค์. 2558. “การปรับปรุงสมบัติการรับแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิด: การเปรียบเทียบระหว่างสารปรับปรุงสมบัติรับแรงกระแทกที่แตกต่างกัน” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [8] Koulouri, E.G., Gravalos, K.G. and Kallitsis, J.K. 1995. “In situ compatibilization of poly(ethylene-co-ethyl acrylate)/nylon 6 blends”, *Polymer*. 36(12) : 2555-2563.
- [9] **Plastic Technology. 2017. New Ethylene Acrylate Copolymers Try Out for Impact-Modifier Roles.** [Online]. Available : <https://www.ptonline.com/articles/new-ethylene-acrylate-copolymers-try-out-for-impact-modifier-roles>.
- [10] ฐิตินันท์ ศิริจันทนนท์. 2557. “สมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมแอลดีพีอี/อีเอ็มเอ/ซีโอไลต์เอเพื่อใช้งานบรรจุภัณฑ์สำหรับผลิตผลสด.” วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

- [11] MatWeb MATERIAL PROPERTY DATA. 2017. Dow AMPLIFY™ EA 101 Ethylene- ethyl Acrylate (EEA). [Online]. Available : <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=01537f1a181c4b05af5fb597d374aaaf>.
- [12] MatWeb MATERIAL PROPERTY DATA. 2017. ExxonMobil Optema® TC-020 Ethylene Vinyl Acrylate for Injection Molding. [Online]. Available : <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=01537f1a181c4b05af5fb597d374aaaf>.
- [13] Marra, A. Silvestre, C. Duraccio, D. and Cimmino, S. 2016. “Polylactic acid/zinc oxide biocomposite films for food packaging application.” *International Journal of Biological Macromolecules*. 88 : 254-262.
- [14] ชุติมา วณิชยถนอม, ตรีนชาดา นำภานนท์ และปัญญนาถ ชติวงษ์. 2552. “การศึกษาคอมโพสิตพอลิแลคติกแอซิด/เส้นใยมะพร้าว : ผลของขนาดเส้นใย และสารช่วยผสม.” วิทยาสตรบัณฑิต. สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [15] Ho, M. Lau, K. Wang, H. and Hui, D. 2015. “Improvement on the properties of polylactic acid (PLA) using bamboo charcoal particles.” *Composites Part B*. 81 : 14-25.
- [16] Lv, H. Song, S. Sun, S. Ren, L. and Zhang, H. 2015. “Enhanced properties of poly(lactic acid) with silica nanoparticles”, *Polymers Advanced Technologies*. 27 : 1156-1163.
- [17] ปรีชา พหลเทพ. 2531. โพลีเมอร์. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยรามคำแหง.
- [18] อัจฉราพร ขำโสภณ. 2560. เทคโนโลยีการฟื้นฟูทางชีวภาพ. [Online]. Available : <http://www.etm.sc.mahidol.ac.th/a10.shtml>.
- [19] อมรรัตน์ เลิศวรสิริกุล. 2554. “พอลิแลคติกแอซิด : พอลิเอสเทอร์ จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้.” *วิศวกรรมสาร มก.* 24(77) : 99-110.
- [20] Paoprasert, P. 2013. “Polymers from biological sources: A literature review.” *KKU Research .Journal*. 18(3) : 536-547.
- [21] Sigma-Aldrich. 2560. โครงสร้างของพอลิแลคติกแอซิด. [Online]. Available : <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [22] วชิระ ยมาภัย, ปราณี่ ชาวกล้า, นัฐกานต์ ไตรอุโฆษ และวัชรพล วงษ์ธนเจริญ. 2560. วัฏจักรของพอลิแลคติกแอซิด.

- [Online]. Available : <https://enchemcom1po.wordpress.com>.
- [23] Lackner, M. 2015. "Bioplastics - biobased plastics as renewable and/or biodegradable alternatives to petroplastics." *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 6 : 1-41.
- [24] ภัทรารุช มนต์วิเศษ. 2560. "เอกสารคำสอนวิชาพอลิเมอร์ชีวภาพ". ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [25] Sigma-Aldrich. 2560. โครงสร้างของเอทิลีนเอทิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์. [Online]. Available : <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [26] Gabriel S. O. and George S. P., Editors. 1999. **Polymer Blends and Alloys**. United States : Marcel Dekker. Inc.
- [27] Utracki L. A., 1989. **Polymer Alloys and Blends**. New York : Hanser.
- [28] Kroschwitz J., 1987. **High Performance Polymer and Composites**. New York : Wiley Interscience.
- [29] มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี. 2561. **Polymer Blends**. [Online]. Available : http://eng.sut.ac.th/metal/images/stories/5_Blend_Composites_EnMat_3_59.pdf.
- [30] Triveni Chemicals. 2561. **Silicon Dioxide**. [Online]. Available : <https://www.indiamart.com/proddetail/silicon-dioxide-1691371112.html>.
- [31] Wikiwand. 2561. **ซิลิกอนไดออกไซด์**. [Online]. Available : <http://www.wikiwand.com/th/%E0%B8%8B%E0%B8%B4%E0%B8%A5%E0%B8%B4%E0%B8%81%E0%B8%AD%E0%B8%99%E0%B9%84%E0%B8%94%E0%B8%AD%E0%B8%AD%E0%B8%81%E0%B9%84%E0%B8%8B%E0%B8%94%E0%B9%8C>
- [32] Lai, S.M. and Hsieh, Y.T. 2016. "Preparation and properties of polylactic acid (pla)/silica nanocomposites." *Journal of Macromolecular Science, part B*. 8 : 304-312.
- [33] ศิวานนท์ ศักดาเดชฤทธิ์. 2557. "การปรับปรุงอุณหภูมิคงรูปทางความร้อนและความทนแรงกระแทกของพอลิแลคติกแอซิดด้วยการผสมกับพอลิโพรพิลีนและพอลิเอทิลีนโคไวโนลอะซิเตต" วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- [34] Kelkar, S. Kadam, P. Mhaske, S. and Mahanwar, P. 2014. "toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer having vinyl acetate content of 18%: effect of ethyleneco-vinyl acetate content."

Advances in Materials Science and Engineering: An International Journal (MSEJ). 1(1) : 27–37.

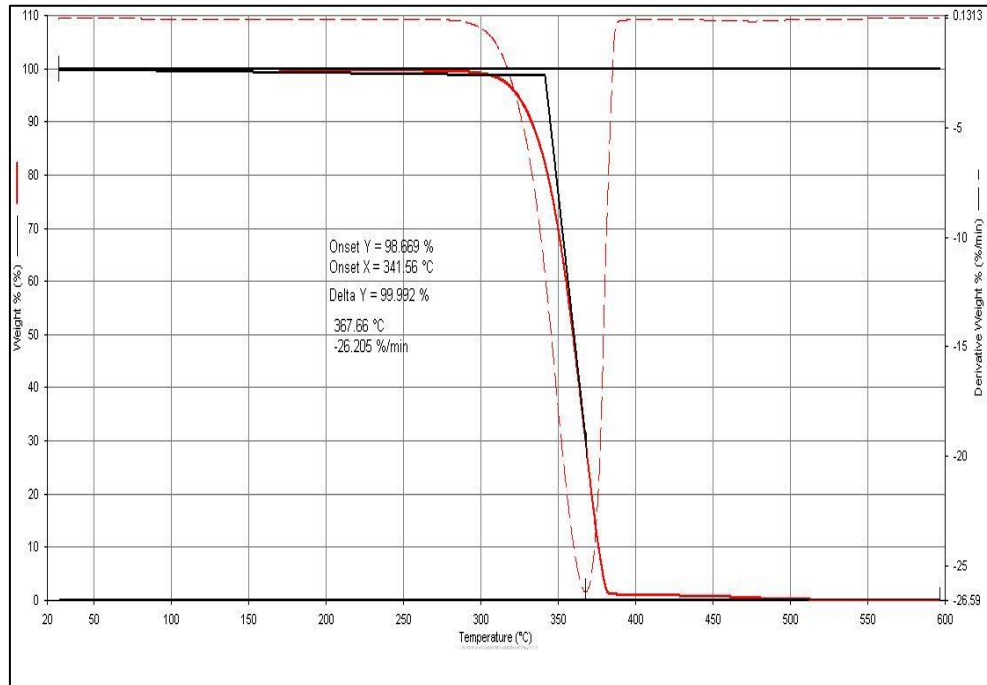
- [35] Cong, D.V. Hoang, T. Giang, N.V. Ha, N.T. Lam, T.D. and Sumita, M. 2012. “A novel enzymatic biodegradable route for PLA/EVA blends under agricultural soil of Vietnam.” *Materials Science and Engineering*. 32 : 558–563.
- [36] American Standard for Testing and Materials. 2006. **Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures by Thermal Analysis.** ASTM E794. Annual Book of ASTM Standard 14.02., Philadelphia.
- [37] American Standard for Testing and Materials. 1992. “Standards Test Method for Tensile Properties of Plastics : ASTM D638.” Annual Book of ASTM Standards. 8(2) : 226-229.
- [38] Standards Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials: ASTM D790. 2561. **ASTM D790.** [Online]. Available :
http://mahshahr.aut.ac.ir/lib/exe/fetch.php?media=labs:astm_d790.pdfv.
- [39] American Standard for Testing and Materials. 1992. “Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness: ASTM D2240.” Annual Book of ASTM Standards. 8(2) : 226-229.
- [40] ASTM Committee on Standard. 1993. **Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastic and Electrical Insulating Materials.** American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- [41] American Standard for testing and Material. 2003. **Standard Test Method for Coronatreated Polymer Film Using Water Contact Angle Measurements.** ASTM D5946. Annual Book of ASTM Standard 14.02., Philadelphia.
- [42] Tony, V.C.S., Voon, C.H., Lee, C.C., Lim, B.Y., Chandra, S., Gopinath, B., Foo, K.L., Arshad, M.K.M., Ruslinda, A.R., Hashim, U., Nashaain, M.N. and Al-Douri, Y. 2017. “Effective synthesis of silicon carbide nanotubes by microwave heating of blended silicon dioxide and multi-walled carbon nanotube.” *Materials Research*. 20(6) : 1658-1668.
- [43] Makphon, K. 2017. “LLDPE/SEBS/silane modified zeolite ZSM-5 blend film with high permselectivity for ethylene permeation.” M.Sc. King mongkut’s institute of technology ladkrabang.

- [44] Qiao, B., Wang, T., Gor, H. and Jin, Y. 2015. "High density silanization of nano-silica particles using γ -aminopropyltriethoxysilane (APTES)." *Applied Surface Science*. 351 : 646-654.
- [45] Garlotta, D. 2002. "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)." *Journal of Polymers and the Environment*. 9(2) : 63-84.
- [46] จันทิมา ดีประเสริฐกุล. 2554. "การศึกษาสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลกติกแอซิดกับยางธรรมชาติ." รายงานการวิจัยสาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- [47] วรศักดิ์ เพชรวโรทัย และนิรันุช ภูสันติ. 2559. "โครงสร้างผลึกและกระบวนการก่อผลึกของพอลิแลกไทด์." *วารสารวิทยาศาสตร์ มศว*. 32(1) : 259-270.

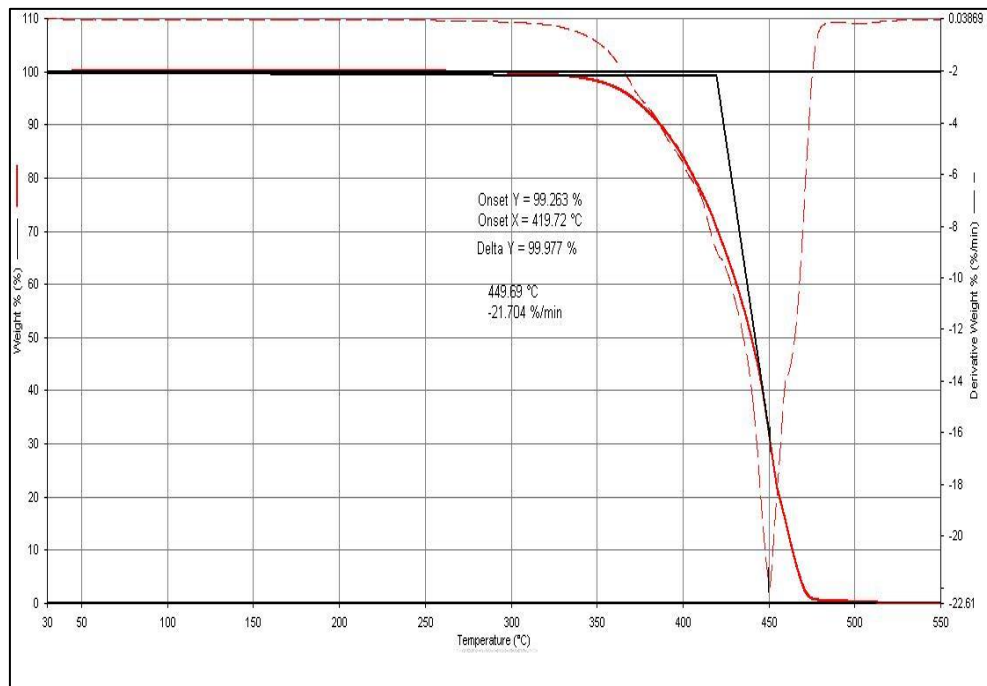
ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

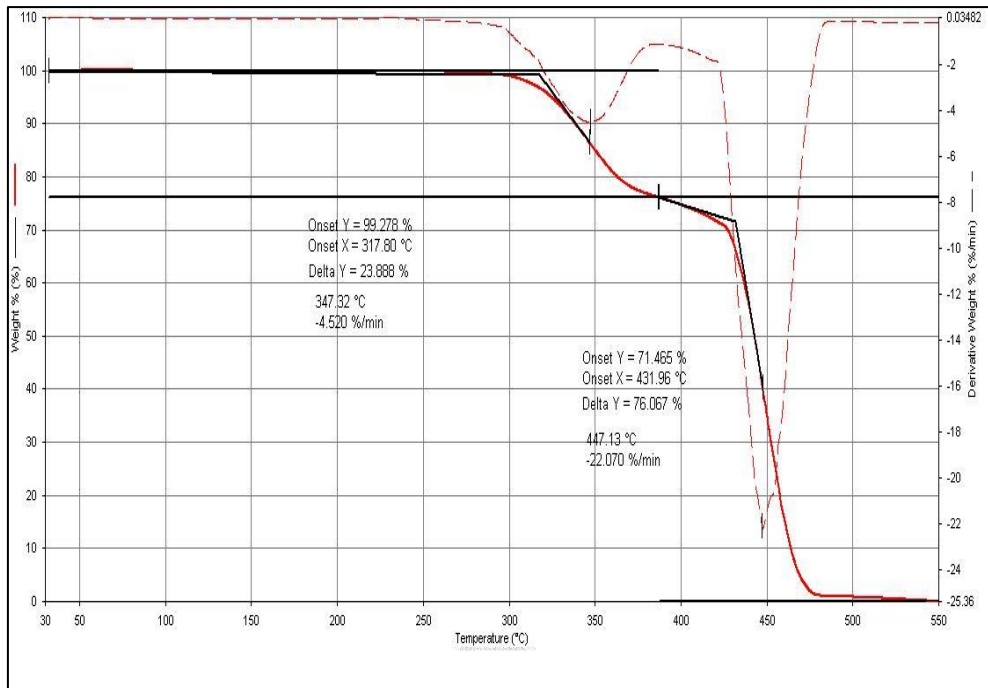
การทดสอบการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน



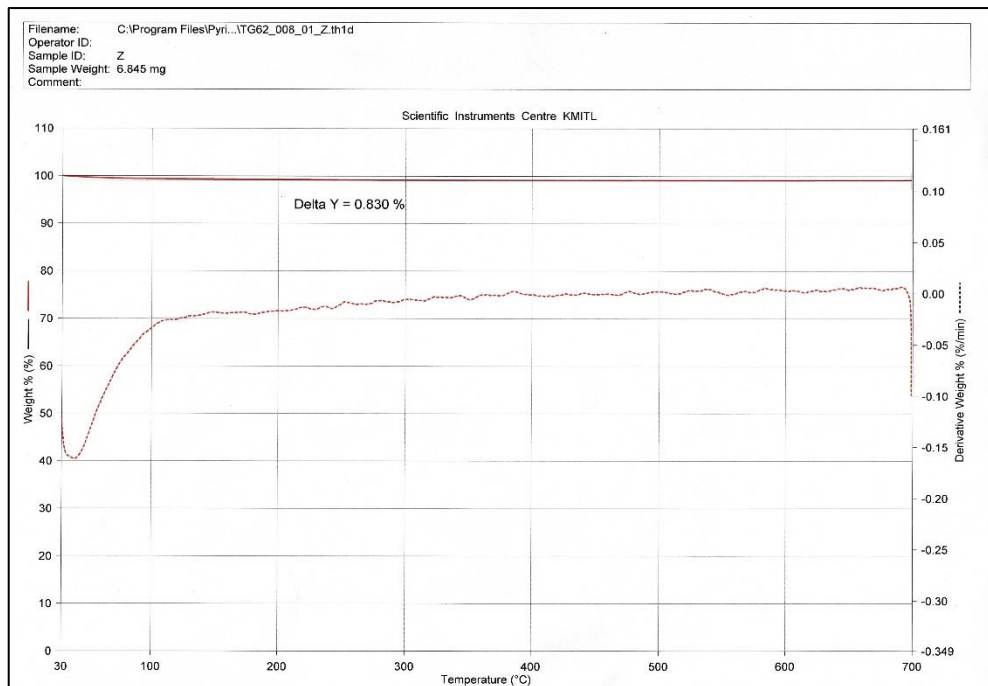
รูปที่ ก.1 เทอร์โมแกรมของ PLA



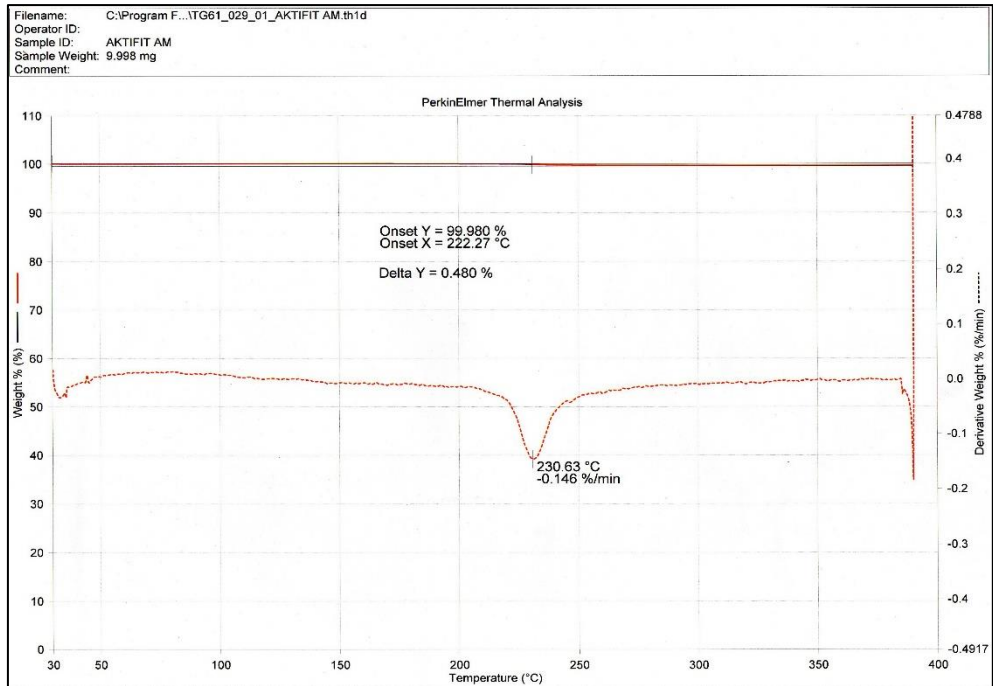
รูปที่ ก.2 เทอร์โมแกรมของ EEA



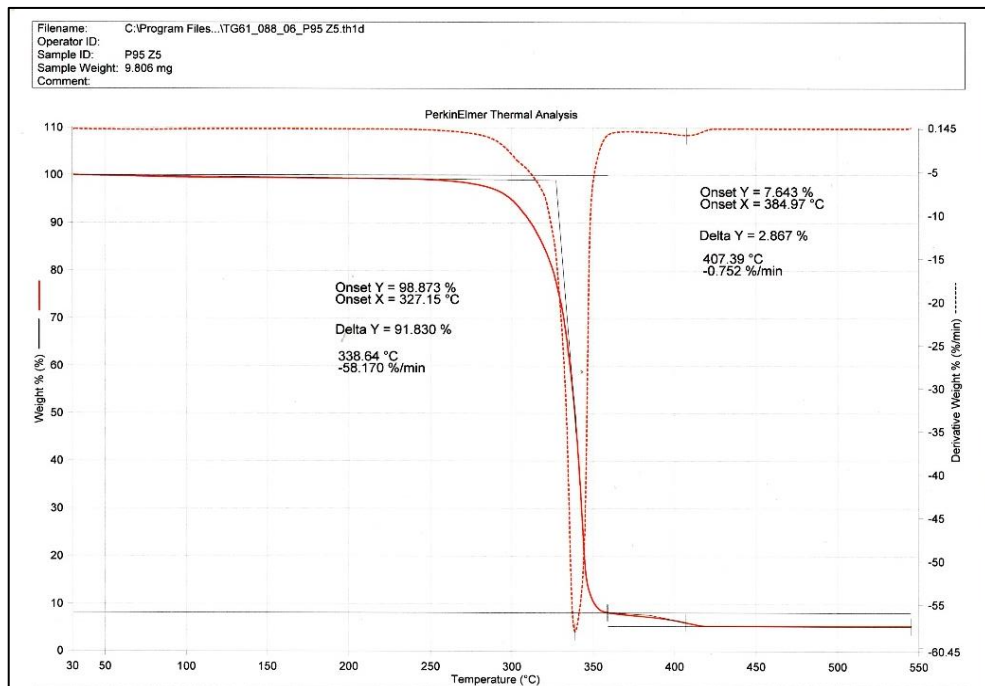
รูปที่ ก.3 เทอร์โมแกรมของ EVA



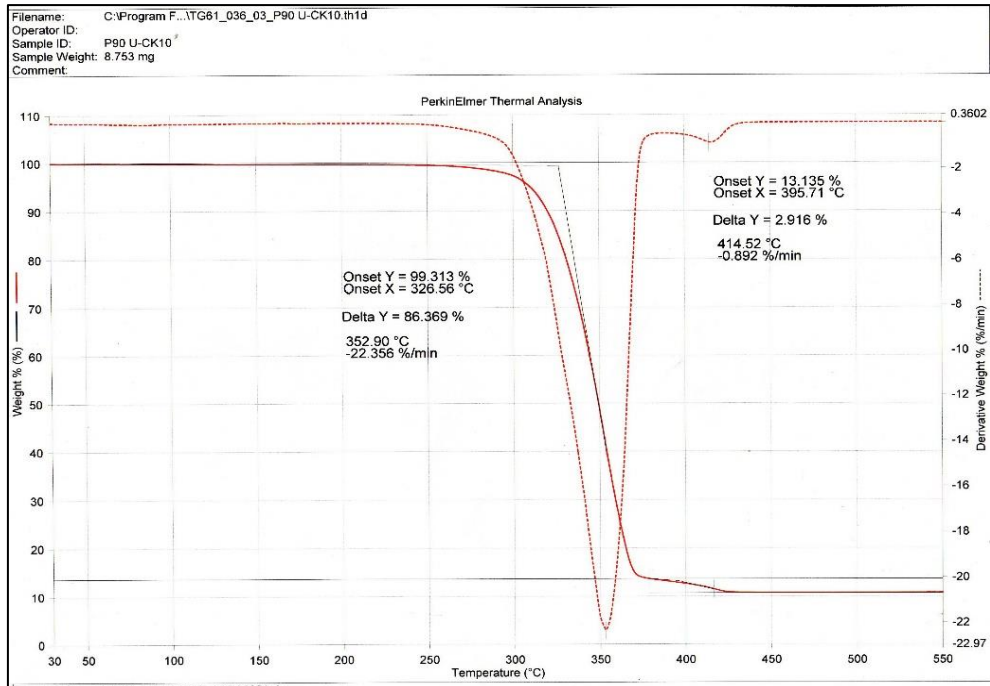
รูปที่ ก.4 เทอร์โมแกรมของ SiO₂ Z (ที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว)



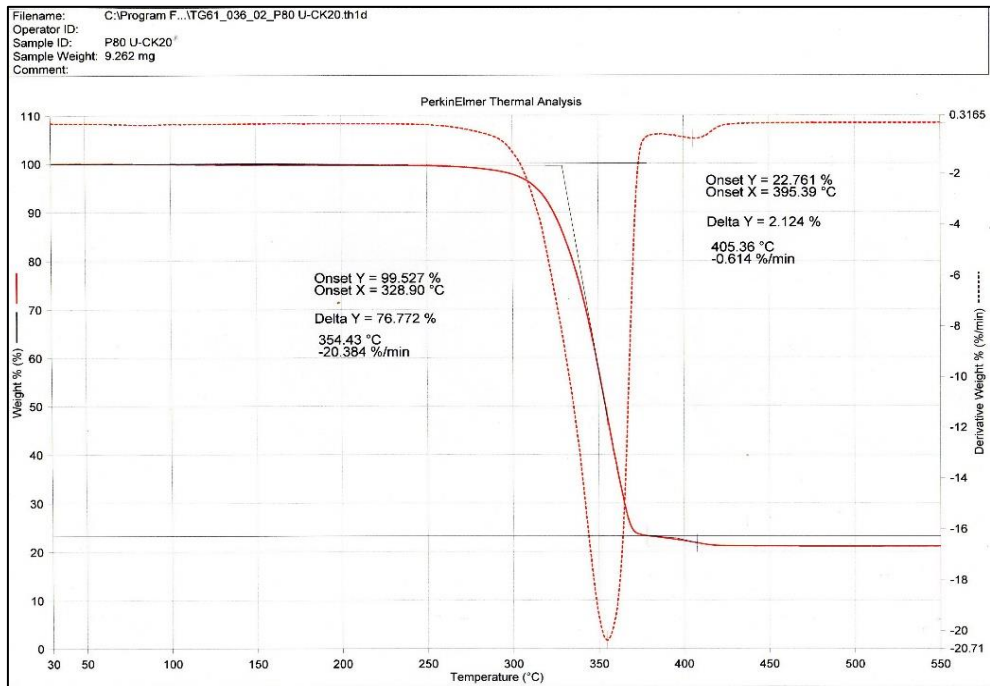
รูปที่ ก.5 เทอร์โมแกรมของ SiO_2 A (ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน)



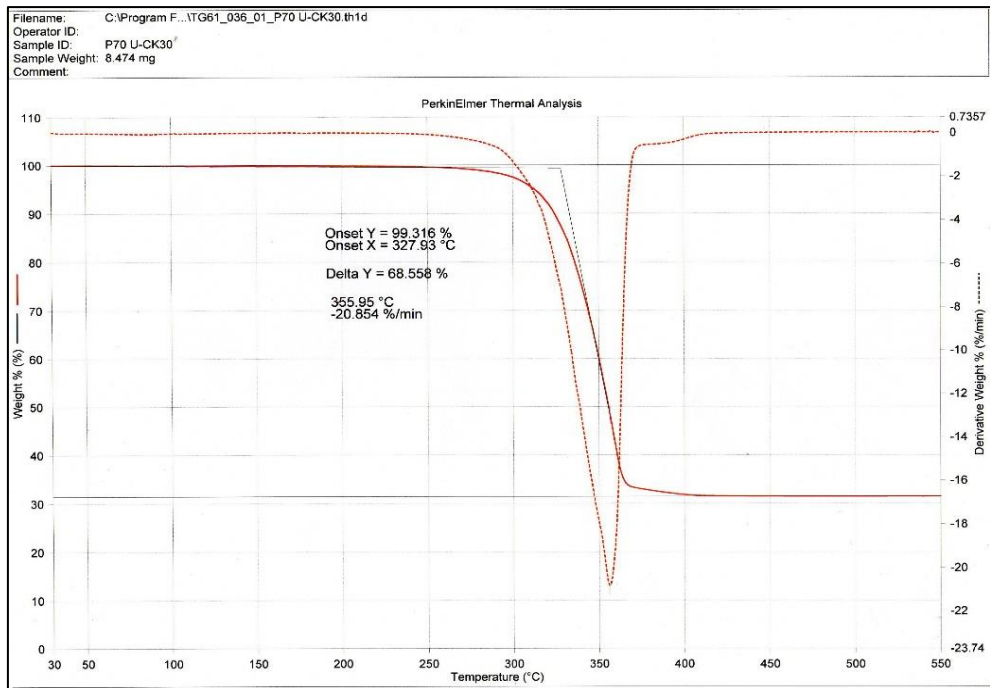
รูปที่ ก.6 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P95Z5



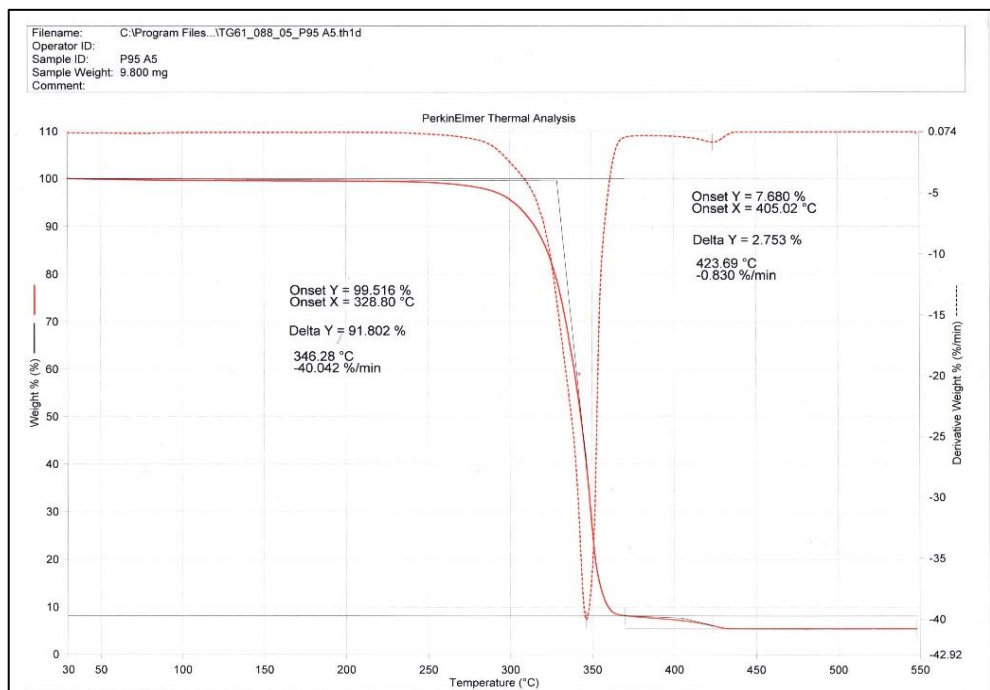
รูปที่ ก.7 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90Z10



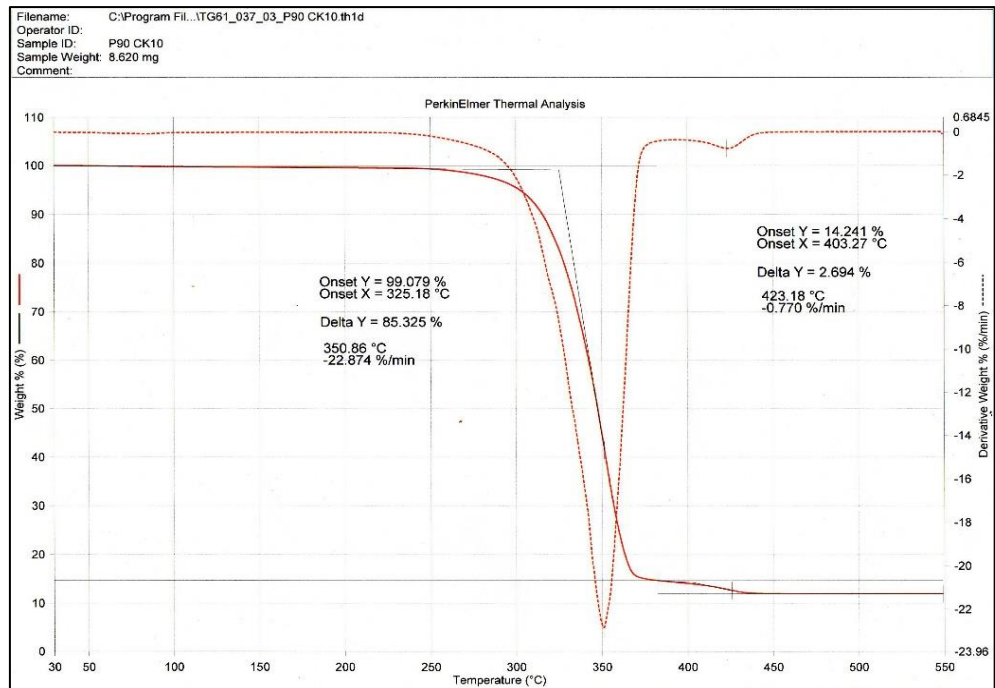
รูปที่ ก.8 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80Z20



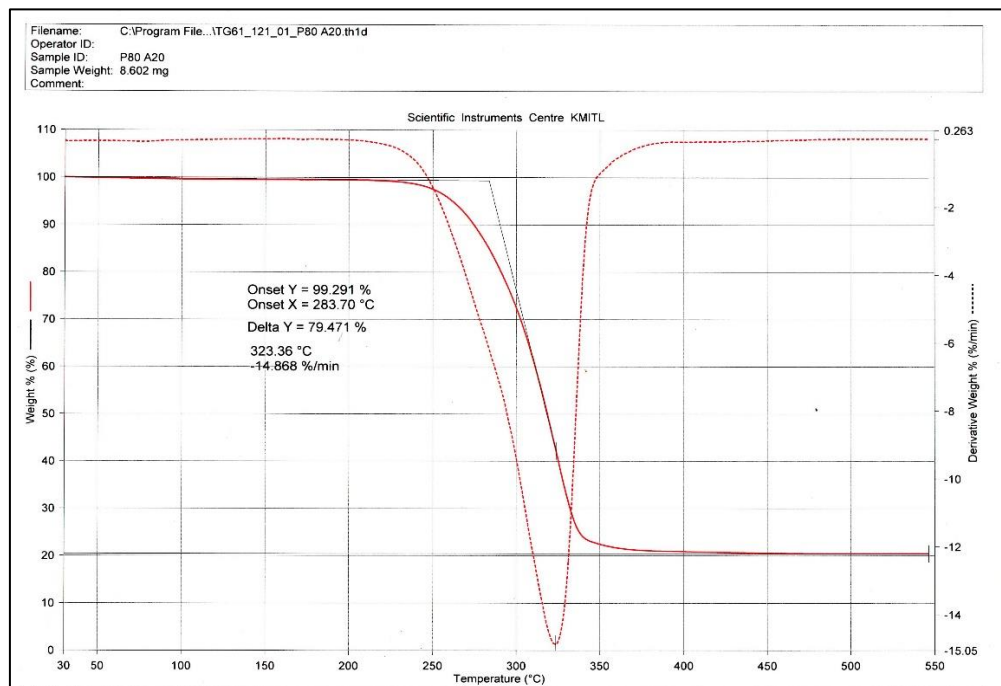
รูปที่ ก.9 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P70Z30



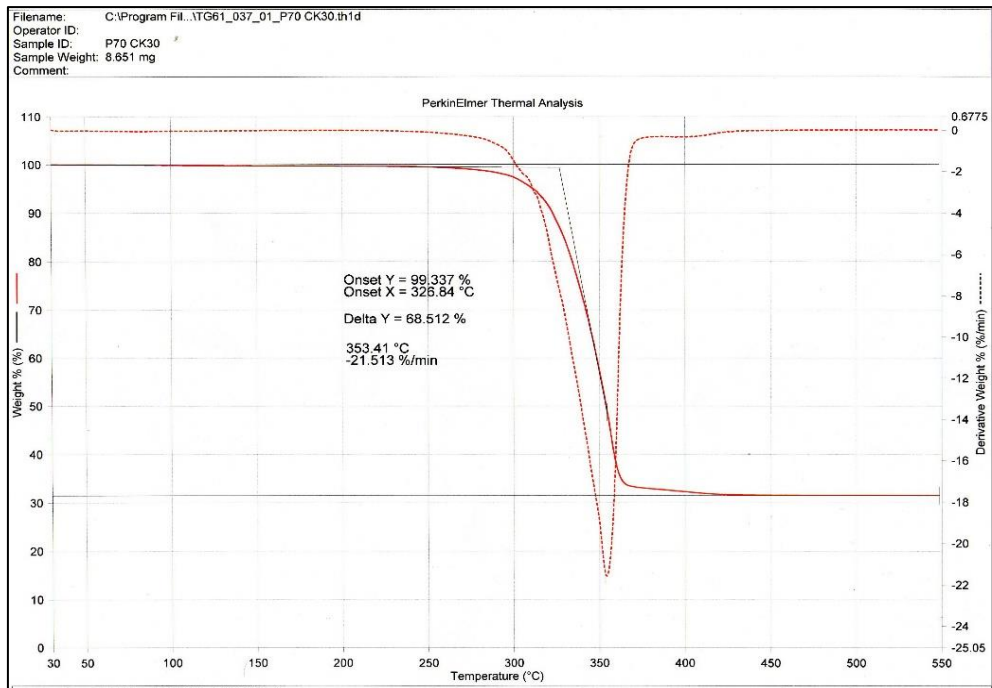
รูปที่ ก.10 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P95A5



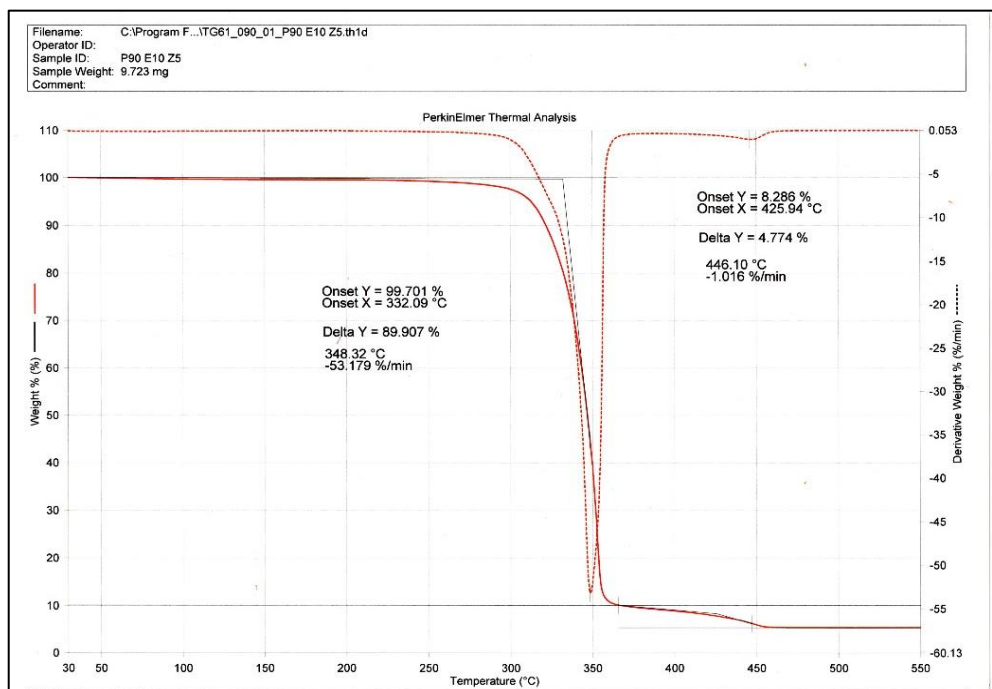
รูปที่ ก.11 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90A10



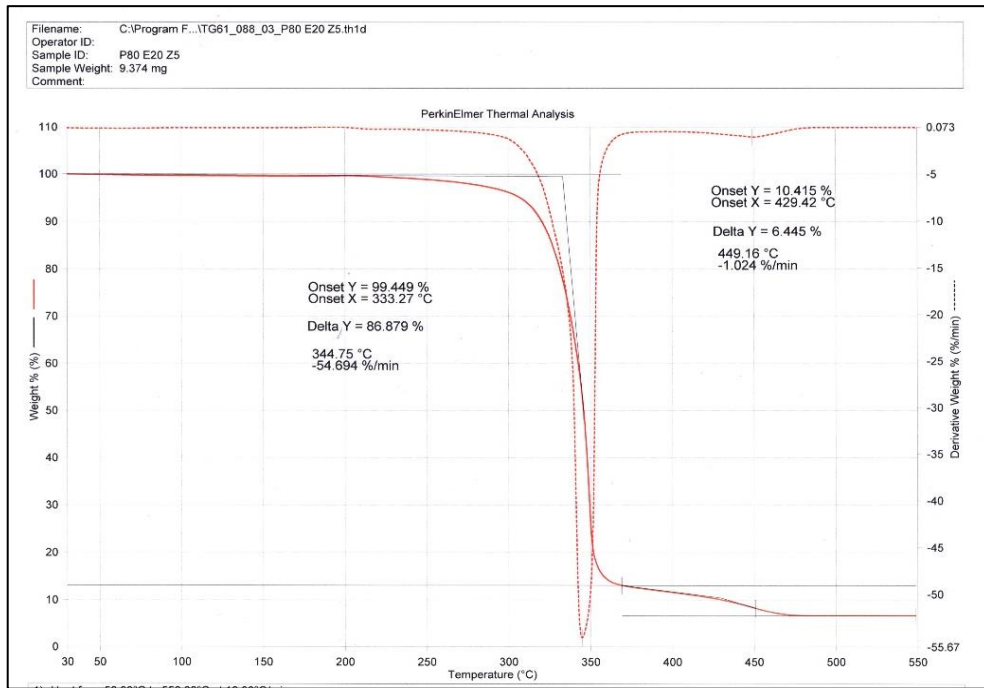
รูปที่ ก.12 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80A20



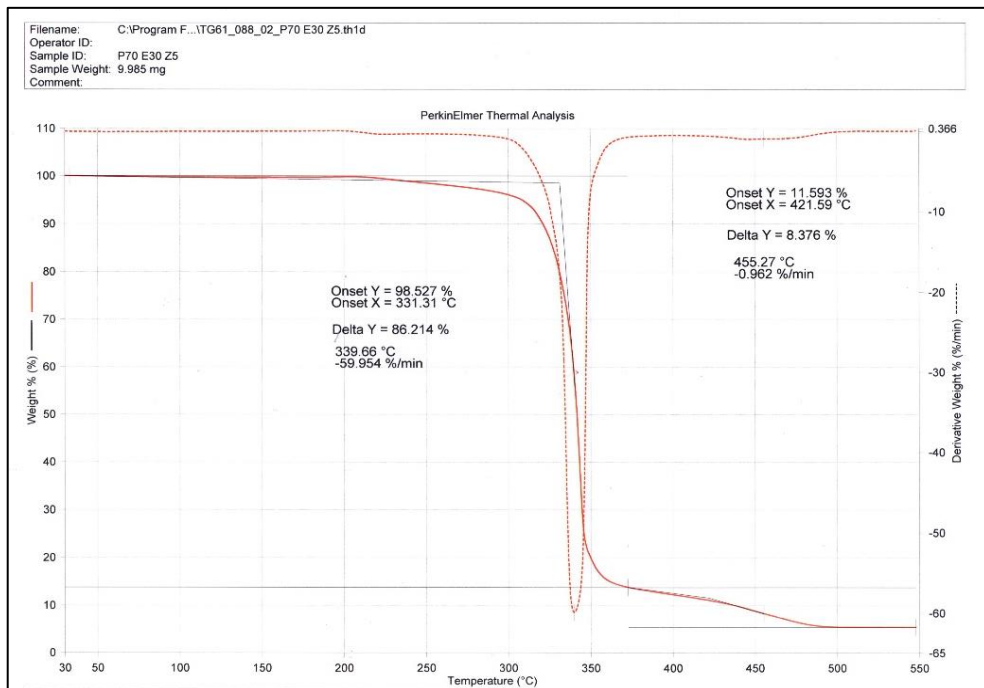
รูปที่ ก.13 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P70A30



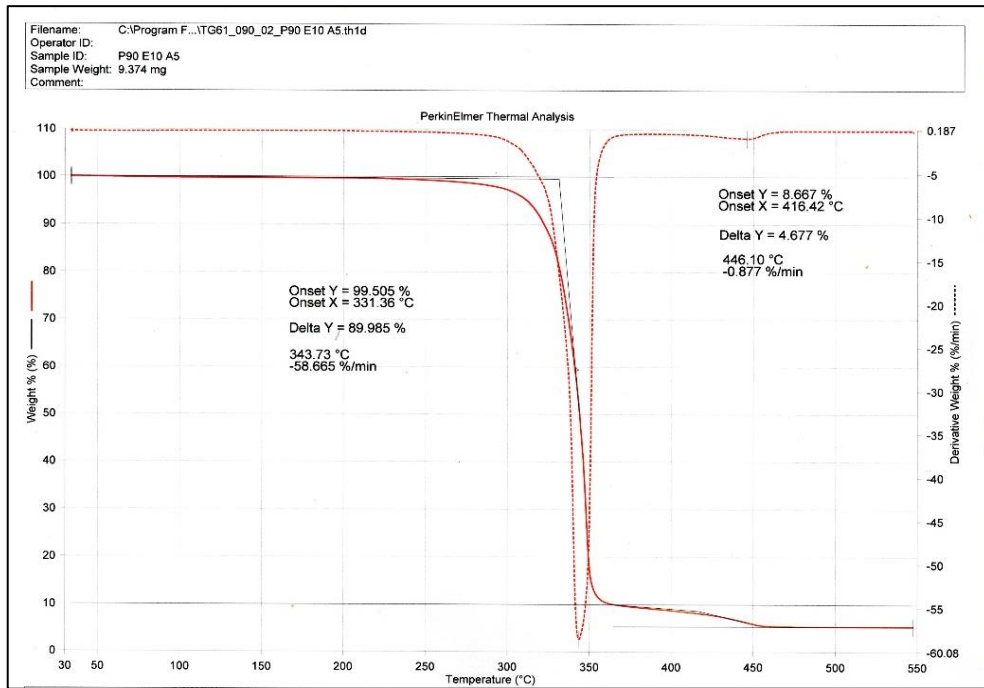
รูปที่ ก.14 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90E10Z5



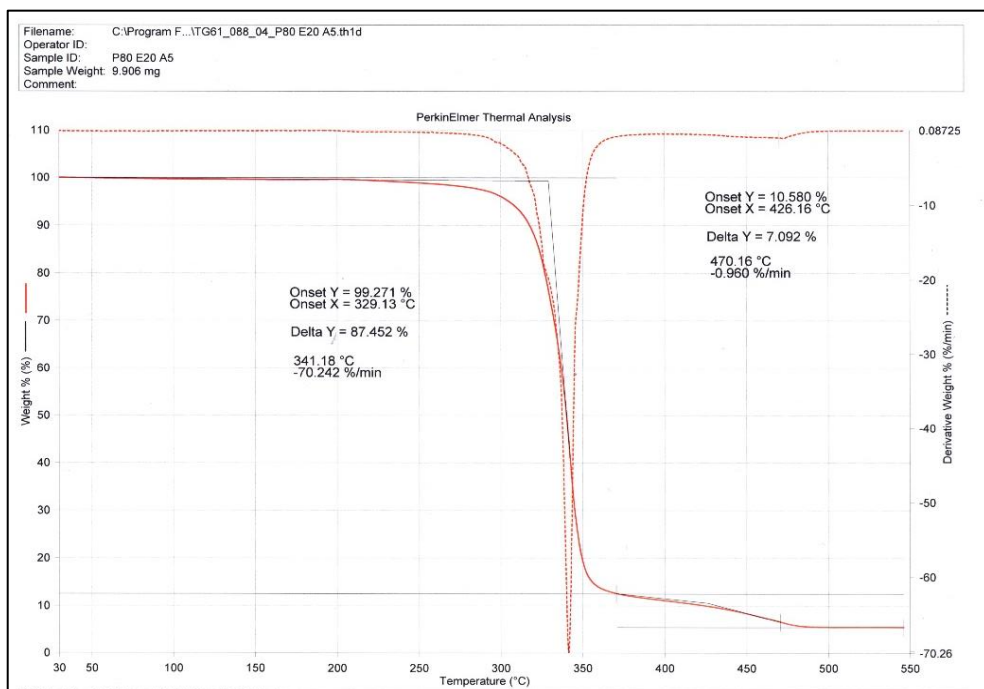
รูปที่ ก.15 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80E20Z5



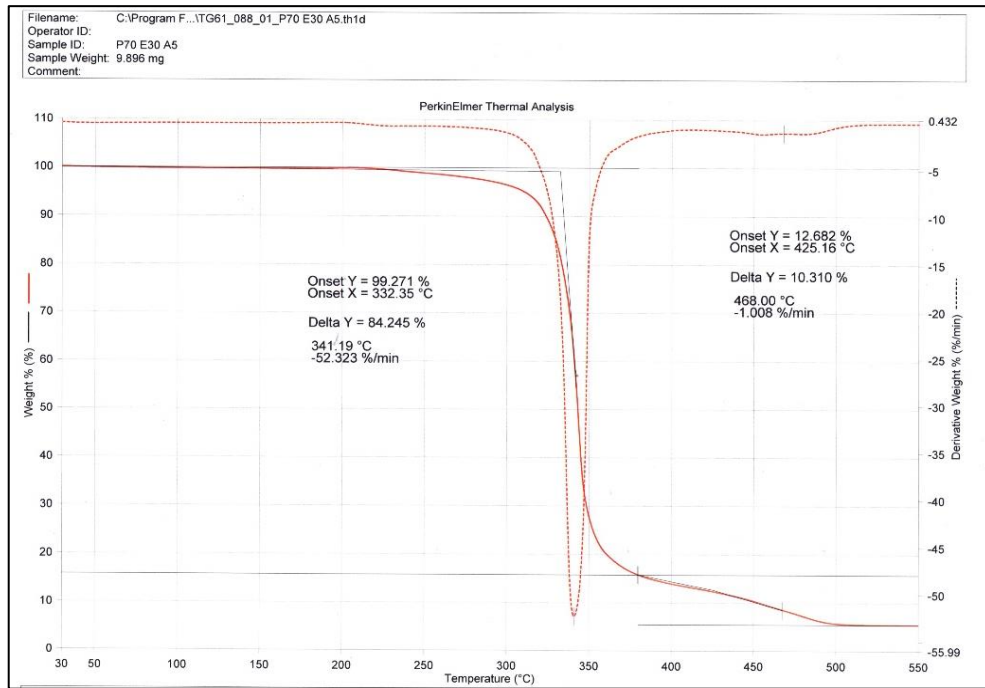
รูปที่ ก.16 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P70E30Z5



รูปที่ ก.17 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90E10A5



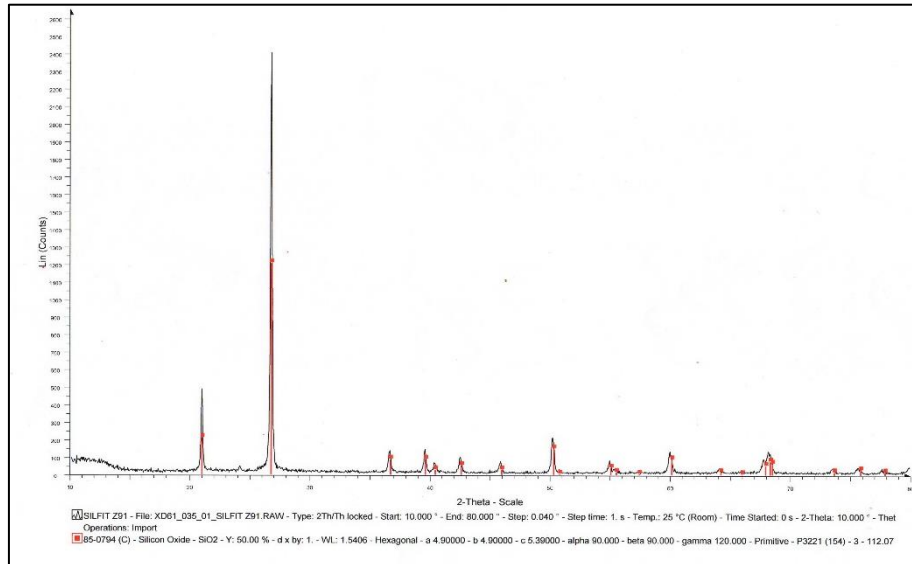
รูปที่ ก.18 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80E20A5



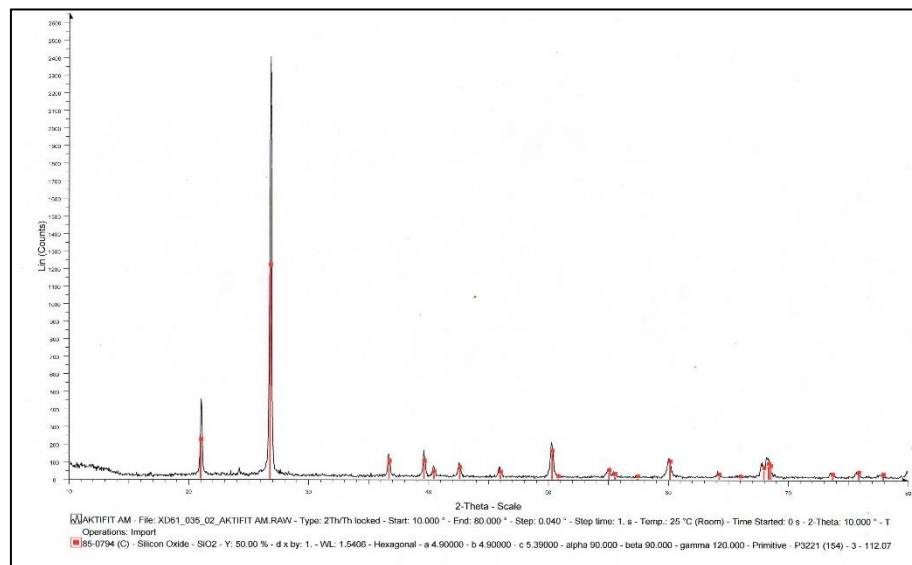
รูปที่ ก.19 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P70E30A5

ภาคผนวก ข

การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ SiO_2 (XRD)



รูปที่ ข.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ SiO_2 Z (ที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว)

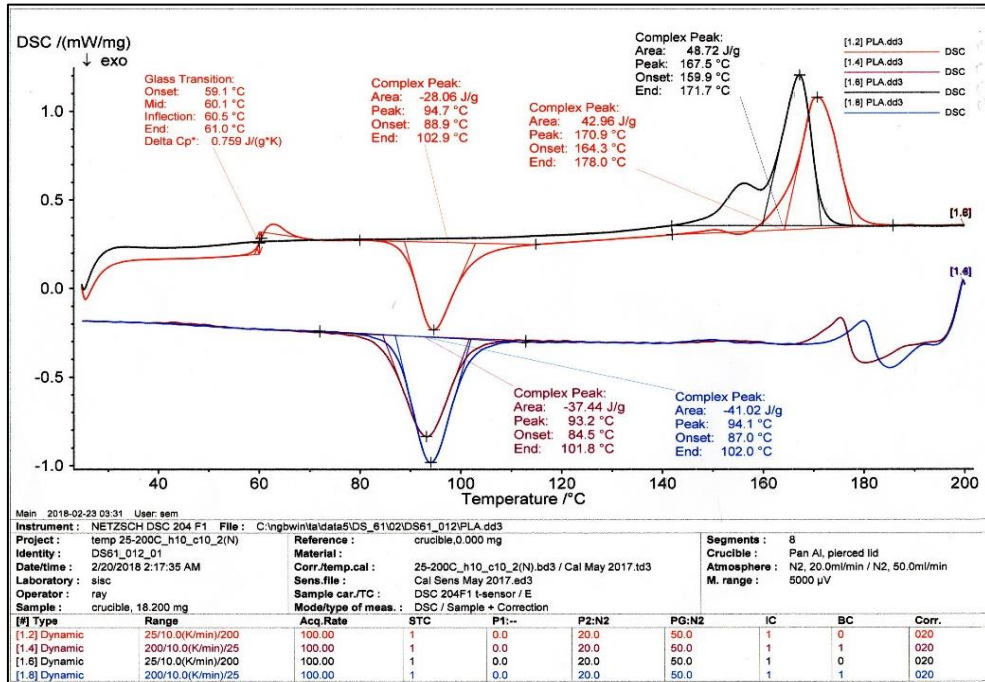


รูปที่ ข.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ SiO_2 A (ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยอะมิโนไซเลน)

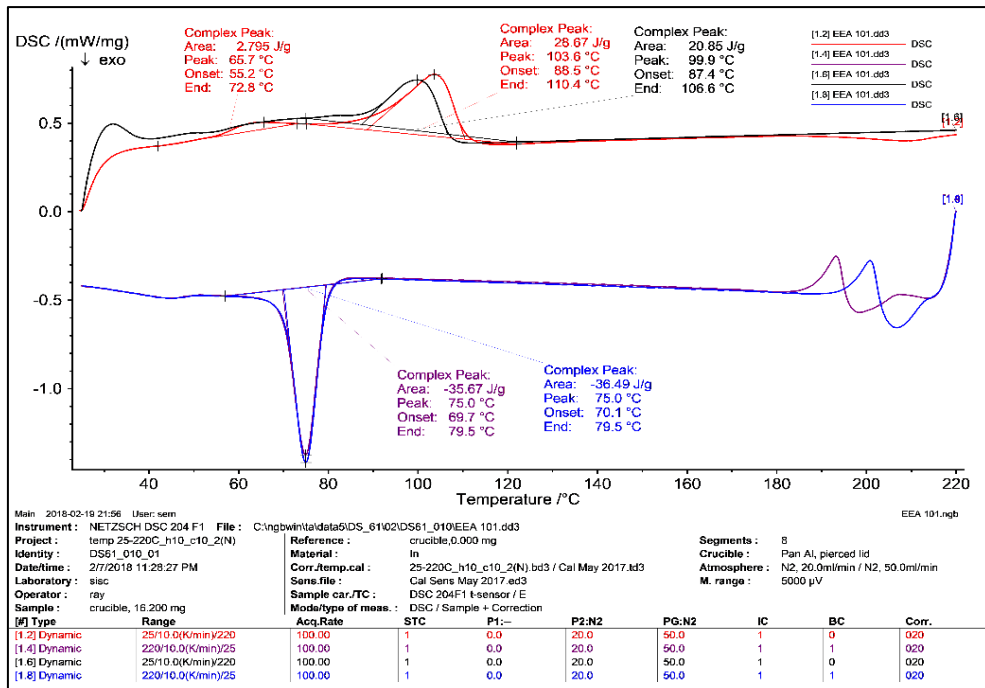
ภาคผนวก ค

การทดสอบสมบัติทางความร้อน

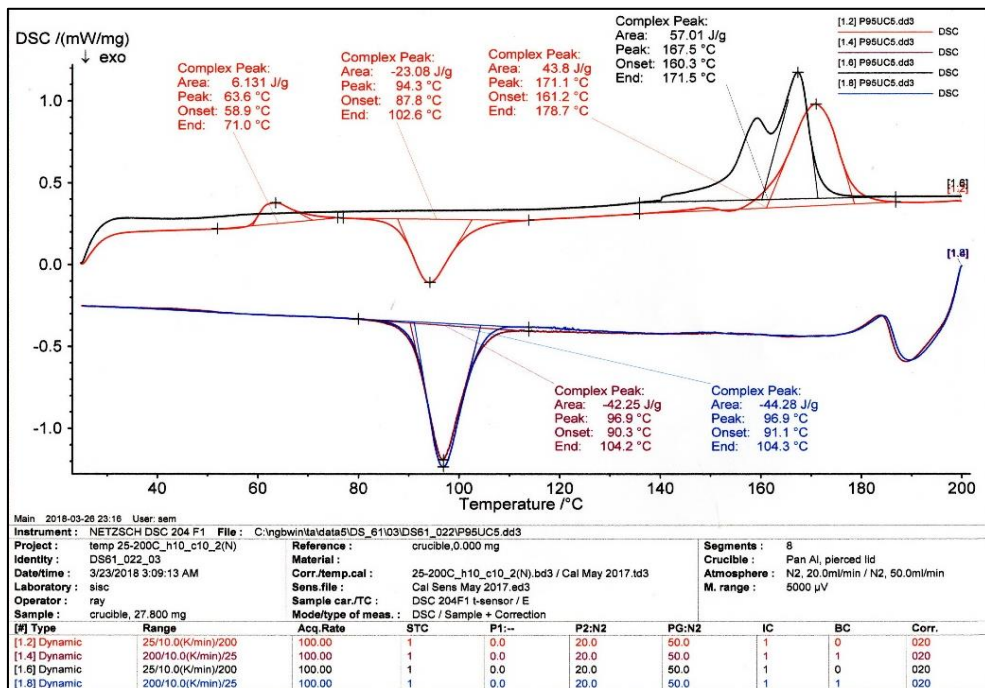
ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC



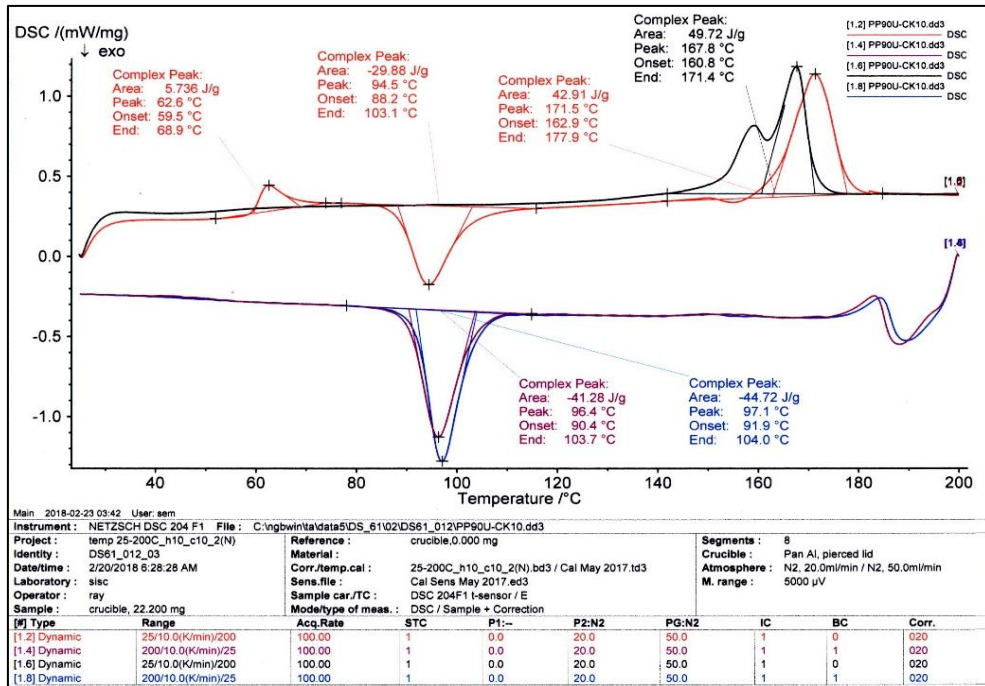
รูปที่ ค.1 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน PLA



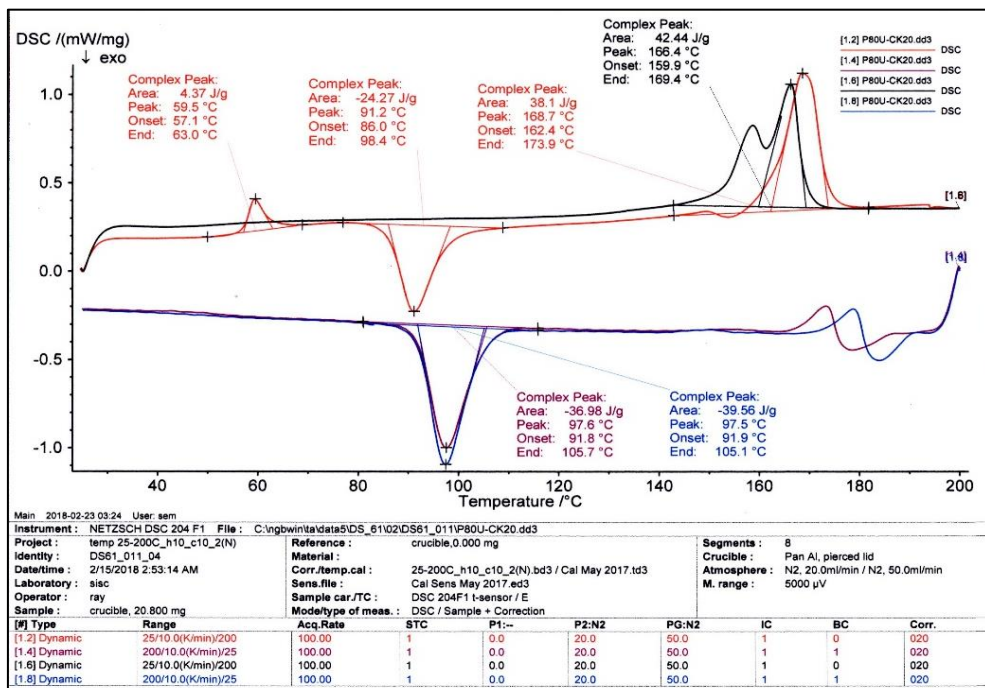
รูปที่ ค.2 เทอร์โมแกรมของ EEA



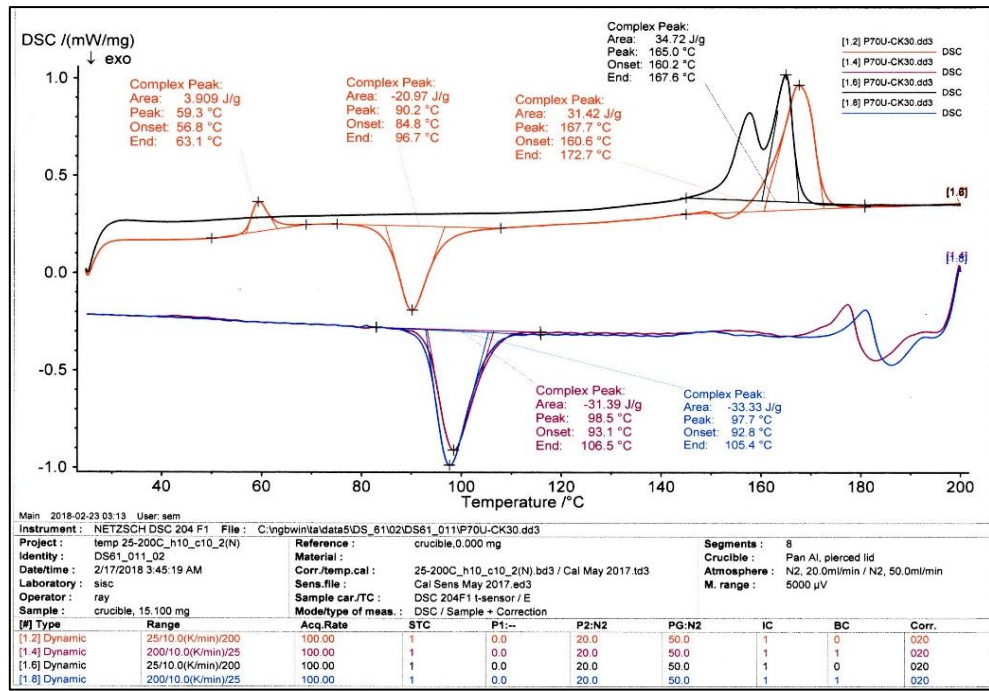
รูปที่ ค.3 เทอร์โมแกรมของซึ้นงาน P95Z5



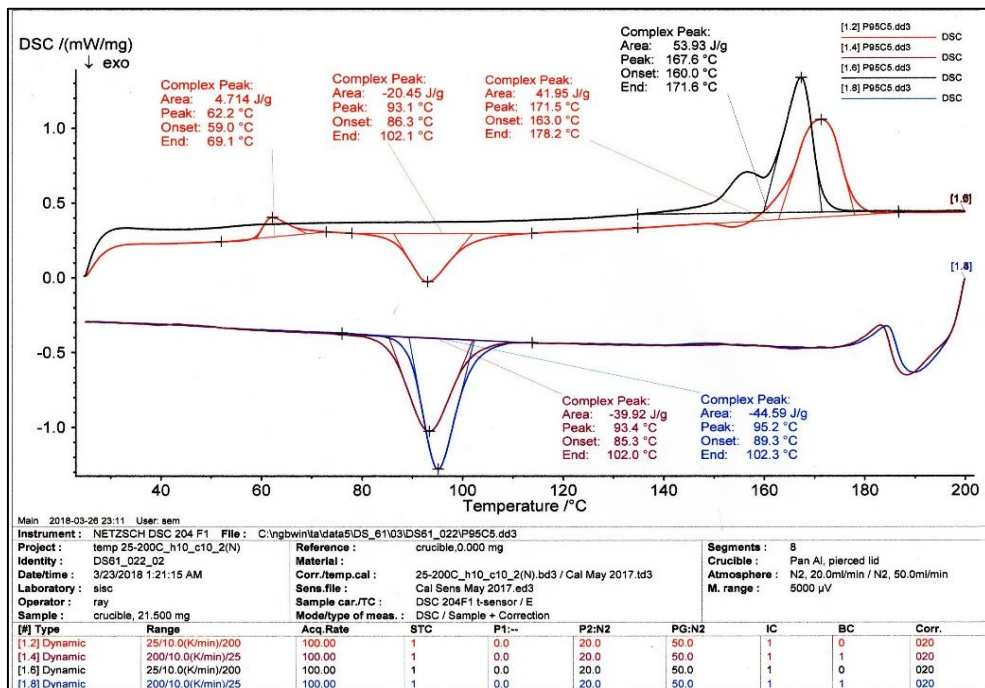
รูปที่ ค.4 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90Z10



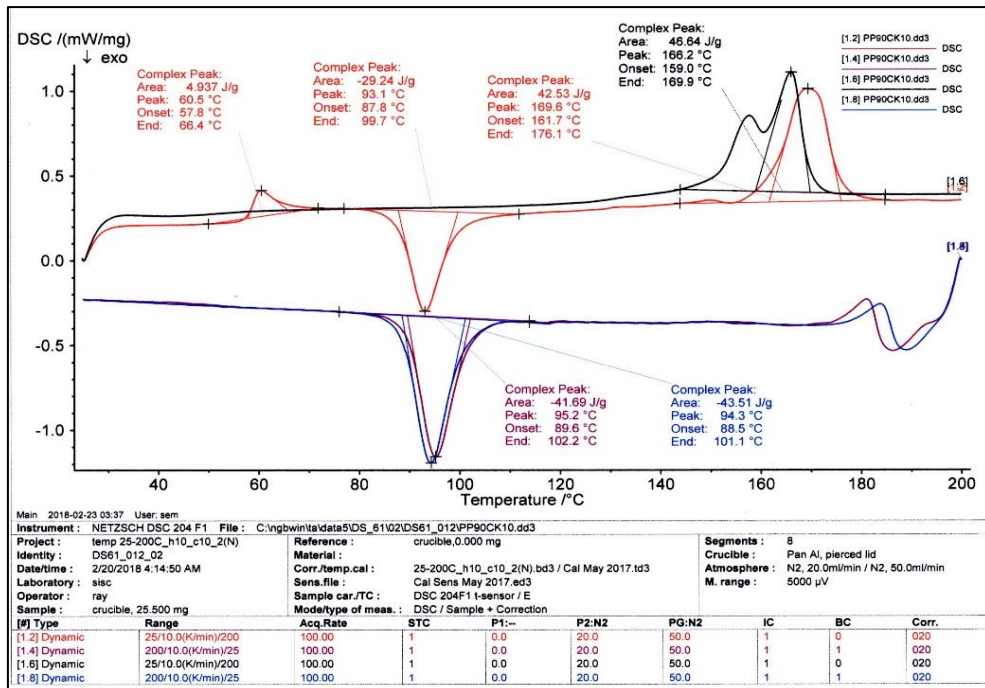
รูปที่ ค.5 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80Z20



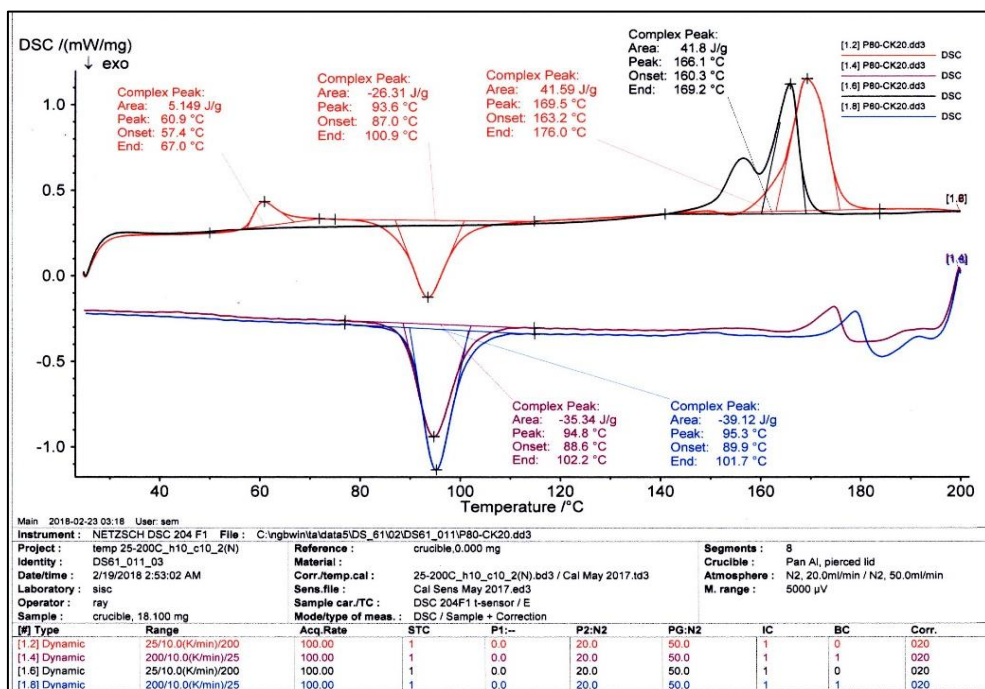
รูปที่ ค.6 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P70Z30



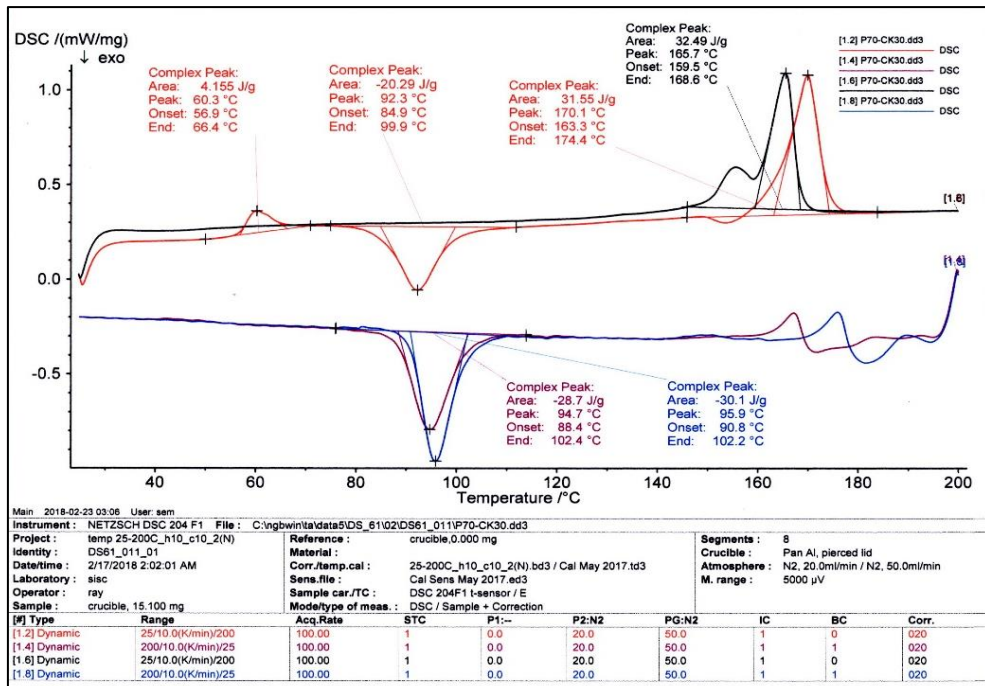
รูปที่ ค.7 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P95A5



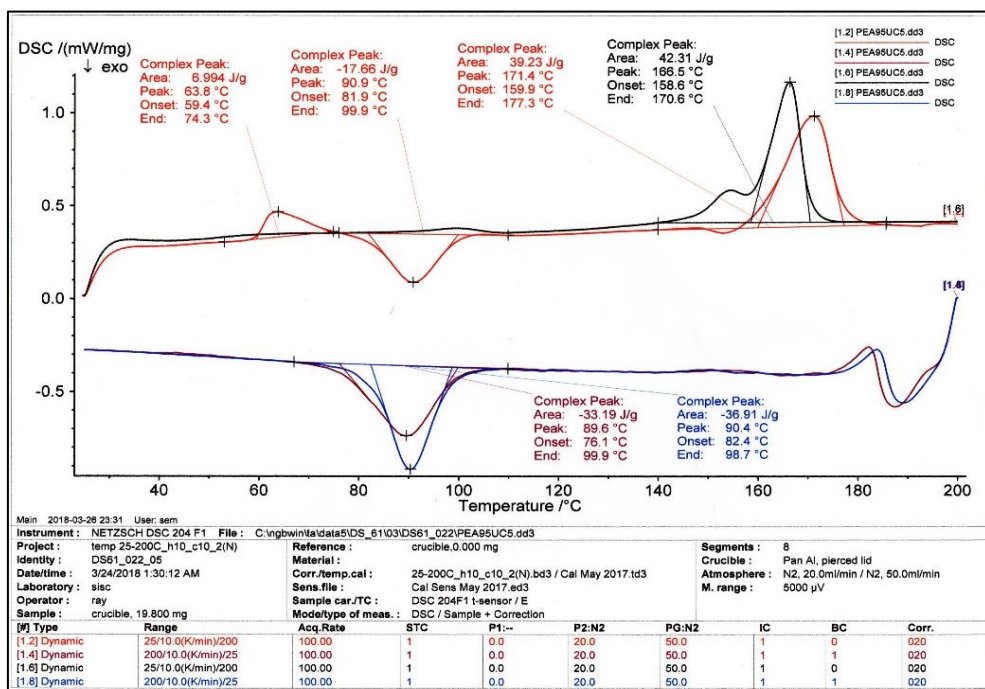
รูปที่ ค.8 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90A10



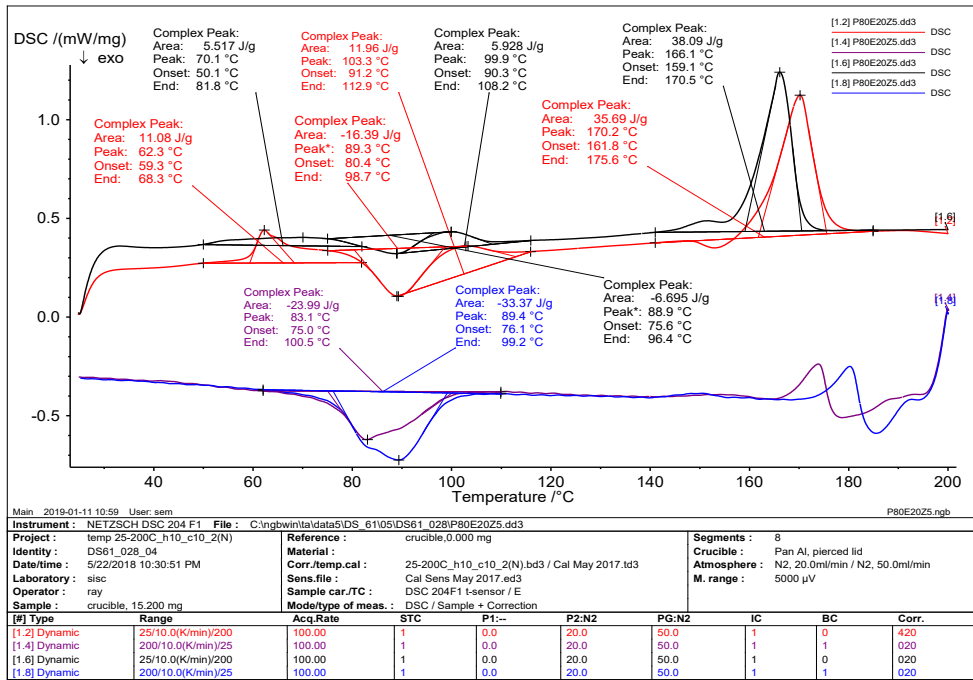
รูปที่ ค.9 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80A20



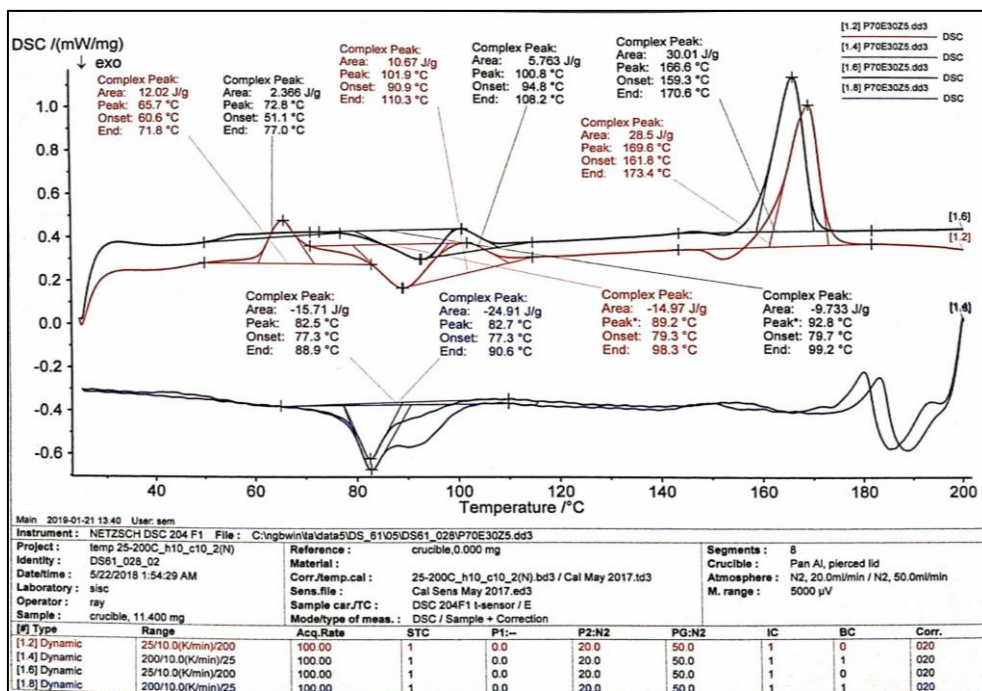
รูปที่ ค.10 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P70A30



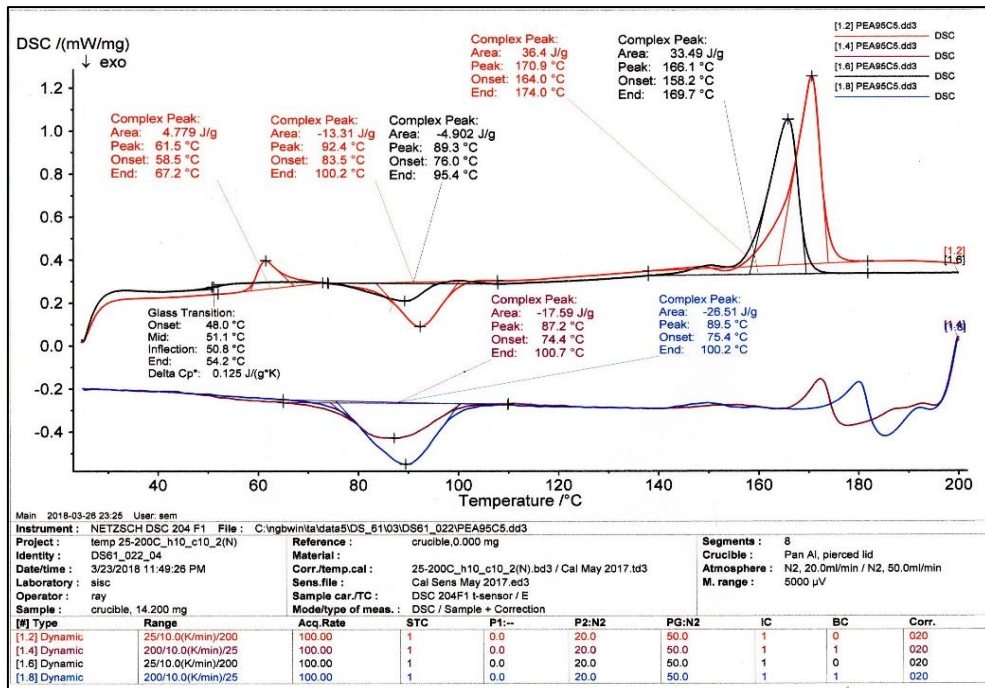
รูปที่ ค.11 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90E10Z5



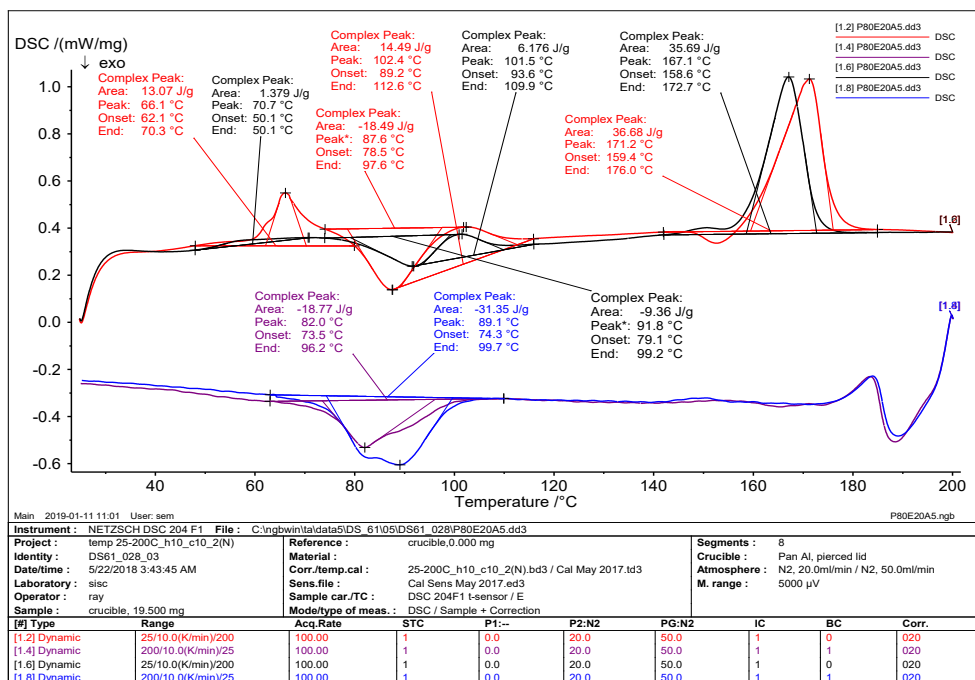
รูปที่ ค.12 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80E20Z5



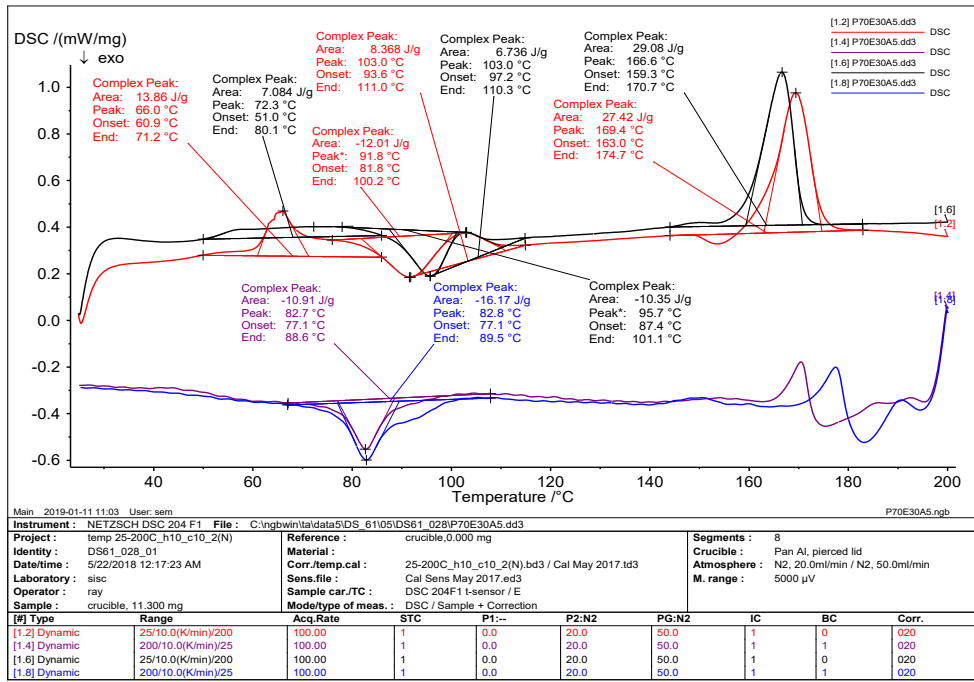
รูปที่ ค.13 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P70E30Z5



รูปที่ ค.14 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P90E10A5



รูปที่ ค.15 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P80E20A5



รูปที่ ค.16 เทอร์โมแกรมของชิ้นงาน P70E30A5

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวนิสากร วัชระ
วัน เดือน ปีเกิด	4 ธันวาคม 2536
ที่อยู่ปัจจุบัน	90/1 ถ.วิไลจิตต์ ต.บางพุทรา อ.เมือง จ.สิงห์บุรี 16000
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2558	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม เกรตเฉลี่ย 3.00 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	
พ.ศ. 2559-2560	ทุนอุดหนุนการศึกษาในระดับปริญญาโท คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	
พ.ศ. 2560	Watchara, N. Ritvirulh, C. and Rukchonlatee, S. 2018. “Modification of Natural filler filled-PLA with Ethylene Ethyl Acrylate Copolymer” The Proceeding of International Polymer Conference of Thailand 2018 (PCT-8), Bangkok, 236-242.