

สมบัติทางกายภาพของพอลิแล็กติกแอซิด/เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนเสริมแรงด้วยนาโนซิลิกา/
มอนต์มอริลโลไนต์ไฮบริดคอมพอสิต



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PHYSICAL PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)/THERMOPLASTIC POLYURETHANE
REINFORCED WITH NANOSILICA/MONTMORILLONITE HYBRID COMPOSITES



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Petrochemistry and Polymer Science
Field of Study of Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2018

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	สมบัติทางกายภาพของพอลิแล็กติกแอซิด/เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนเสริมแรงด้วยนาโนซิลิกา/มอนต์มอริลโลไนต์ไฮบริดคอมพอสิต
โดย	น.ส.ณัฐสุดา ปาลวัฒน์
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญญาพร บุญมณีพิทธิสุทธิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา ทิพย์ธีระนันท์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญญาพร บุญมณีพิทธิสุทธิ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(รองศาสตราจารย์เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทร์ศิริ)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.สรินทร์ ลิ้มปนาท)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.พศวรรณ์ ชัยวุฒินันท์)

ณัฐสุตา ปาลวัฒน์ : สมบัติทางกายภาพของพอลิแล็กติกแอซิด/เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน เสริมแรงด้วยนาโนซิลิกา/มอนต์มอริลโลไนต์ไฮบริดคอมพอสิต. (PHYSICAL PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)/THERMOPLASTIC POLYURETHANE REINFORCED WITH NANOSILICA/MONTMORILLONITE HYBRID COMPOSITES) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ผศ. ดร. อัญญาพร บุญมทิตสิฐธี, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ.เสาวรจณ์ ช่วยจุลจิตร

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของพอลิแล็กติกแอซิด โดยการเติมเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน ออร์กาโน-มอนต์มอริลโลไนต์และ/หรือนาโนซิลิกา โดยชั้นแรกพอลิเมอร์ผสมพอลิแล็กติกแอซิด/เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่อัตราส่วนต่าง ๆ (ร้อยละ 10 ถึง 50 โดยน้ำหนัก เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน) ได้ถูกเตรียมเพื่อวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ ซึ่งพบว่า ความทนแรงกระแทก การยืดตัว ณ จุดขาด การเกิดผลึกเย็น ความทนไฟ และการดูดซึมน้ำได้รับการปรับปรุง ขณะที่ความทนแรงดึง ยังสัมพันธ์ ความทนแรงดัดโค้ง เสถียรภาพทางความร้อน และการย่อยสลายทางชีวภาพ มีค่าลดลงเมื่อเติมเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนในพอลิเมอร์ผสมพอลิแล็กติกแอซิด/เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน เนื่องด้วยพอลิเมอร์ผสมพอลิแล็กติกแอซิด/เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่อัตราส่วน 70/30 โดยน้ำหนักมีสมบัติเชิงกลที่เหมาะสม จึงได้ถูกเลือกเพื่อนำไปเตรียมเป็นทั้งคอมพอสิตและไฮบริดคอมพอสิตด้วยออร์กาโน-มอนต์มอริลโลไนต์ที่ปริมาณ 1, 2, 3, 4 และ 5 ส่วนโดยน้ำหนักต่อเรซินผสมร้อยละ และการคงปริมาณสารตัวเติมทั้งหมดที่ 5 ส่วนโดยน้ำหนักต่อเรซินผสมร้อยละ (ออร์กาโน-มอนต์มอริลโลไนต์/นาโนซิลิกาที่อัตราส่วน 5/0, 2/3, 2.5/2.5, 3/2 และ 0/5) ตามลำดับ จากการทดสอบ พบว่าการเติมออร์กาโน-มอนต์มอริลโลไนต์และ/หรือนาโนซิลิกาในพอลิเมอร์ผสม 70/30 พอลิแล็กติกแอซิด/เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน ปรับปรุงยังสัมพันธ์ ความทนแรงดัดโค้ง การเกิดผลึกเย็น เสถียรภาพทางความร้อน และความทนไฟ เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสมนี้ ขณะที่ความทนแรงกระแทก ความทนแรงดึง และการยืดตัว ณ จุดขาดลดลง นอกจากนี้ บรรดาคอมพอสิตทั้งหมด ไฮบริดคอมพอสิตออร์กาโน-มอนต์มอริลโลไนต์/นาโนซิลิกาที่อัตราส่วน 2/3 มีสมบัติความทนแรงดึงสูงสุด ขณะที่การเติมนาโนซิลิกาเพียงชนิดเดียวที่ปริมาณ 5 ส่วนโดยน้ำหนักต่อเรซินผสมร้อยละ มีความทนแรงกระแทก ความทนแรงดัดโค้งและเสถียรภาพทางความร้อนสูงสุด

สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์	ลายมือชื่อนิสิต
ปีการศึกษา	2561	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
		ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5971965523 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORD: POLY(LACTIC ACID), THERMOPLASTIC POLYURETHANE, NANOSILICA,
ORGANO-MONTMORILLONITE, HYBRID COMPOSITES

Natsuda Palawat : PHYSICAL PROPERTIES OF POLY(LACTIC
ACID)/THERMOPLASTIC POLYURETHANE REINFORCED WITH
NANOSILICA/MONTMORILLONITE HYBRID COMPOSITES. Advisor: Asst. Prof.
Anyaporn Boonmahitthisud, Ph.D. Co-advisor: Assoc. Prof. Saowaroj Chuayjuljit

The aim of this study is to improve the physical properties of poly(lactic acid) (PLA) by incorporating thermoplastic polyurethane (TPU), organo-montmorillonite (OMMT) and/or nanosilica ($n\text{SiO}_2$). A series of PLA/TPU blends (10-50 wt% TPU) were first prepared to analyze in terms of physical properties. The impact strength, elongation at break, cold crystallization, flammability and water uptake were found to be improved, while the tensile strength, Young's modulus, flexural strength, thermal stability and biodegradability were decreased as a result of the addition of TPU in the PLA/TPU blends. According to a good combination of the mechanical properties, the 70/30 (w/w) PLA/TPU blend was selected for preparing both single and hybrid composites with OMMT at 1, 2, 3, 4 and 5 parts per hundred parts of resin (phr) and a fix total filler content of 5 phr (OMMT/ $n\text{SiO}_2$ ratios at 5/0, 2/3, 2.5/2.5, 3/2 and 0/5), respectively. The addition of either of OMMT or $n\text{SiO}_2$ to the 70/30 PLA/TPU blend improved the Young's modulus, flexural strength, cold crystallization, thermal stability and flammability compared to those of the neat blend, but the expense of reducing the impact strength, tensile strength and elongation at break. Among the all composites, the hybrid composite containing 2/3 OMMT/ $n\text{SiO}_2$ exhibited the highest tensile properties, while a single filler composite containing 5 phr $n\text{SiO}_2$ exhibited the highest impact strength, flexural strength and thermal stability.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science Student's Signature

Academic Year: 2018 Advisor's Signature

Co-advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สามารถสำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์อย่างสมบูรณ์ได้ เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือและคำแนะนำทางวิชาการ ตลอดจนความเอื้อเฟื้อในด้านเครื่องมือ วัสดุดิบ และสถานที่ในการทำวิจัยจากท่านผู้ทรงคุณวุฒิหลายท่าน ผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังรายนามต่อไปนี้

รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อัญญาพร บุญมหิทธิสุทธิ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำแนะนำ คำปรึกษา กำลังใจ ในการทำวิจัยอย่างดียิ่งตลอดการทำงานวิจัยนี้ รวมถึงการแนะนำแนวทางในการจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ดร.พศวรรษัน ชัยวุฒินันท์ และดร.สรินทร ลิ้มปนาท ผู้ให้ความรู้ คำปรึกษาแนะนำ และอำนวยความสะดวกต่าง ๆ ในด้านอุปกรณ์ สารเคมี และสถานที่ในการทำงานวิจัยอย่างดียิ่ง

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณบิดา มารดา และเพื่อน ๆ ที่ให้กำลังใจและให้ความช่วยเหลือต่าง ๆ ในระหว่างการทำวิจัยนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ณัฐสุดา ปาลวัฒน์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฅ
สารบัญตาราง.....	ท
บทที่ 1.....	1
บทนำ.....	1
บทที่ 2.....	3
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 พลาสติกย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradable plastic).....	3
2.2 พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA).....	3
2.2.1.1 สมบัติเชิงกล.....	4
2.2.1.2 สมบัติทางความร้อน.....	4
2.2.1.3 สมบัติการสกัดกั้นการซึมผ่านของแก๊สและของเหลว.....	5
2.2.2 สมบัติเด่นของ PLA.....	5
2.2.3 สมบัติด้อยของ PLA.....	5
2.3 เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (thermoplastic polyurethane, TPU).....	6
2.3.1 สมบัติของ TPU.....	7
2.4 พอลิเมอร์ผสม (polymer blends).....	8
2.4.1 ชนิดของพอลิเมอร์ผสม.....	8

2.5 วัสดุนาโนคอมพอสิต (nanocomposites).....	9
2.5.1 สมบัติเด่นของวัสดุนาโนคอมพอสิต.....	10
2.6 วัสดุนาโนไฮบริดคอมพอสิต (hybrid nanocomposites).....	11
2.7 มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite, MMT).....	11
2.8 นาโนซิลิกา (nanosilica, nSiO ₂).....	13
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	14
บทที่ 3	16
วิธีดำเนินงานวิจัย.....	16
3.1 วัตถุประสงค์	16
3.2 เครื่องผสมและเครื่องขึ้นรูปชิ้นงาน	16
3.3 เครื่องวิเคราะห์และทดสอบ	17
3.4 ขั้นตอนการทดลอง.....	18
3.4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม.....	18
3.4.2 การเตรียมมาสเตอร์แบทช์.....	19
3.4.3 การเตรียม PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT	19
3.4.4 การเตรียม PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂	20
3.5 การขึ้นรูปชิ้นทดสอบ.....	21
3.6 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของชิ้นงาน.....	22
3.6.1 เครื่องเอ็กซ์เรย์-ดิฟแฟกซ์โทมิเตอร์ (x-ray diffractometer, XRD).....	22
3.6.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของออร์กาโน-มอนต์มอริลโลไนต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์.....	23
แบบส่องผ่าน (transmission electron microscope).....	23
3.6.3 การทดสอบความทนแรงกระแทก (impact strength, IS).....	24
3.6.4 การทดสอบสมบัติความทนแรงดึง (tensile properties).....	25
3.6.5 การทดสอบความทนแรงดัดโค้ง (flexural strength, FS).....	26

3.6.6 การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC)	27
3.6.7 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (thermogravimetric analysis, TGA).....	28
3.6.8 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)	29
3.6.9 การทดสอบการลามไฟ (flammability test).....	30
3.6.10 การทดสอบการดูดซึมน้ำ (water absorption)	31
3.6.11 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพด้วยการฝังดิน (soil burial test).....	31
บทที่ 4	33
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	33
4.1 ลักษณะชิ้นทดสอบ	33
4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ MMT, OMMT และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วยเทคนิค XRD	34
4.3 สัณฐานวิทยาของ OMMT	37
4.4 สมบัติเชิงกล.....	38
4.4.1 ความทนแรงกระแทก (impact strength, IS).....	38
4.4.2 สมบัติความทนแรงดึง (tensile properties)	41
4.4.3 ความทนแรงดัดโค้ง (flexural strength, FS).....	47
4.5 สัณฐานวิทยา (morphology)	49
4.6 พฤติกรรมทางความร้อน (thermal behaviors).....	51
4.7 เสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability).....	54
4.8 การลามไฟ (flammability).....	59
4.9 การดูดซึมน้ำ (water absorption).....	61

4.10 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน	62
4.10.1 น้ำหนักของชิ้นทดสอบที่หายไป	62
4.10.2 สันฐานวิทยา.....	63
บทที่ 5	67
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	67
5.1 สรุปผลการทดลอง	67
5.2 ข้อเสนอแนะ	68
บรรณานุกรม	69
ประวัติผู้เขียน	101



สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1	โครงสร้างทางเคมีของ PLA	3
รูปที่ 2.2	โครงสร้างทางเคมีของ TPU	7
รูปที่ 2.3	(a) ปฏิกริยาการสังเคราะห์ TPU (b) โครงสร้างภายนอกของ TPU	7
รูปที่ 2.4	แสดงชนิดของพอลิเมอร์ผสม (a) ผสมกันได้อย่างสมบูรณ์, (b) ผสมกันได้บางส่วน, (c) ผสมกันไม่ได้.....	9
รูปที่ 2.5	ลักษณะโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์	11
รูปที่ 2.6	แสดงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างพอลิเมอร์และมอนต์มอริลโลไนต์	13
รูปที่ 3.1	เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่.....	18
รูปที่ 3.2	เครื่องฉีดแบบ	21
รูปที่ 3.3	ลักษณะการวัดของเครื่องเอ็กซ์เรย์-ดิฟแฟกซ์โทมิเตอร์	22
รูปที่ 3.4	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	23
รูปที่ 3.5	เครื่องตัดแบบเพชร.....	24
รูปที่ 3.6	เครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก.....	24
รูปที่ 3.7	ขั้นทดสอบความทนแรงกระแทกแบบไอซอดตามมาตรฐาน ASTM D256.....	25
รูปที่ 3.8	เครื่องบด.....	25
รูปที่ 3.9	เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล	26
รูปที่ 3.10	ขั้นทดสอบสมบัติความทนแรงดึงรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D638.....	26
รูปที่ 3.11	การทดสอบสมบัติความทนแรงดัดโค้งแบบแรงกระทำสามจุด	27
รูปที่ 3.12	ขั้นทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดัดโค้งตามมาตรฐาน ASTM D790	27
รูปที่ 3.13	เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนิงแคลอริมิเตอร์	28
รูปที่ 3.14	เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน.....	28
รูปที่ 3.15	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	29
รูปที่ 3.16	อุปกรณ์เคลือบทองในระบบสุญญากาศบนพื้นผิว	29

รูปที่ 3.17	ขั้นตอนทดสอบการลามไฟ	30
รูปที่ 3.18	เครื่องทดสอบการเผาไหม้	30
รูปที่ 3.19	ลักษณะการวางชิ้นงานทดสอบ	32
รูปที่ 4.1	ขั้นตอนทดสอบ (a) PLA, (b) TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU ที่อัตราส่วน (w/w) (c) 90/10, (d) 80/20, (e) 70/30, (f) 60/40 และ (g) 50/50.....	33
รูปที่ 4.2	ขั้นตอนทดสอบของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT ที่อัตราส่วน (phr) (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 และ (e) 5	33
รูปที่ 4.3	ขั้นตอนทดสอบของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂ ที่อัตราส่วน (phr/phr)	34
รูปที่ 4.4	x-ray pattern ของ MMT และ OMMT.....	35
รูปที่ 4.5	x-ray pattern ของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ.....	36
รูปที่ 4.6	สัณฐานวิทยาของ (a) 70/30 PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (b) 5/0, (c) 3/2, (d) 2.5/2.5, (e) 2/3 และ (f) 0/5 phr.....	37
รูปที่ 4.7	ความทนแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU.....	39
รูปที่ 4.8	ความทนแรงกระแทกของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT	40
รูปที่ 4.9	ความทนแรงกระแทกของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂	41
รูปที่ 4.10	สมบัติความทนแรงดึง: (a) ความทนแรงดึง, (b) ยั่งส์มอดุลัส และ (c) การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU	42
รูปที่ 4.11	สมบัติความทนแรงดึง: (a) ความทนแรงดึง, (b) ยั่งส์มอดุลัส และ (c) การยืดตัว ณ จุดขาดของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT.....	44
รูปที่ 4.12	สมบัติความทนแรงดึง: (a) ความทนแรงดึง, (b) ยั่งส์มอดุลัส และ (c) การยืดตัว ณ จุดขาดของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂	45
รูปที่ 4.13	ความทนแรงดัดโค้งของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU.....	47
รูปที่ 4.14	ความทนแรงดัดโค้งของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT	48
รูปที่ 4.15	ความทนแรงดัดโค้งของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂	48

รูปที่ 4.16	สัณฐานวิทยาของ (a) PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU (w/w) ที่อัตราส่วน (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 60/40 และ (f) 50/50 ที่กำลังขยาย 1000 เท่า.....	49
รูปที่ 4.17	สัณฐานวิทยาของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT (phr) ที่ปริมาณ (a) 0 (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 และ (f) 5 phr ที่กำลังขยาย 3000 เท่า.....	50
รูปที่ 4.18	สัณฐานวิทยาของ 70/30 PLA/TPU ด้วยคอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂ (phr/phr) ที่อัตราส่วน (a) 0/0 (b) 5/0 (c) 3/2 (d) 2.5/2.5 (e) 2/3 และ (f) 0/5 ที่กำลังขยาย 3000 เท่า.....	51
รูปที่ 4.19	DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU.....	53
รูปที่ 4.20	DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂	54
รูปที่ 4.21	(a) TGA และ (b) DTG เทอร์โมแกรมของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU.....	56
รูปที่ 4.22	(a) TGA และ (b) DTG เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂	58
รูปที่ 4.23	อัตราการลามไฟของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU	59
รูปที่ 4.24	อัตราการลามไฟของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT	60
รูปที่ 4.25	อัตราการลามไฟของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂	61
รูปที่ 4.26	การดูดซึมน้ำของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ	62
รูปที่ 4.27	สัณฐานวิทยาของ (a) PLA, (b) TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU (w/w) ที่อัตราส่วน (c) 90/10, (d) 80/20, (e) 70/30, (f) 60/40 และ (g) 50/50 ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ภายหลังจากฝังดิน 0, 30 และ 60 วัน.....	64
รูปที่ 4.28	สัณฐานวิทยาของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO ₂ (phr/phr) ที่อัตราส่วน (a) 5/0, (b) 3/2, (c) 2.5/2.5, (d) 2/3 และ (e) 0/5 ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ภายหลังจากฝังดิน 0, 30 และ 60 วัน.....	66

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU.....	18
ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนการผสมมาสเตอร์แบทช์	19
ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนของ PLA/TPU คอมพอสิตต์ด้วย OMMT	20
ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนของ PLA/TPU คอมพอสิตต์ด้วย OMMT/nSiO ₂	21
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่ง 2 θ และ d ₀₀₁ ของ MMT, OMMT และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตต์.....	35
ตารางที่ 4.2 สมบัติเชิงกลของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU, 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตต์ ด้วย OMMT และ OMMT/nSiO ₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ.....	38
ตารางที่ 4.3 พฤติกรรมทางความร้อนของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU, 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตต์ ด้วย OMMT/nSiO ₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ.....	52
ตารางที่ 4.4 เสถียรภาพทางความร้อน TGA ของ PLA, TPU พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตต์ด้วย OMMT/nSiO ₂ ในอัตราส่วนต่าง ๆ.....	55
ตารางที่ 4.5 น้ำหนักที่หายไปของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตต์ด้วย OMMT/nSiO ₂ ในอัตราส่วนต่าง ๆ.....	63

บทที่ 1

บทนำ

ปัจจุบันพลาสติกได้เข้ามามีบทบาทสำคัญในชีวิตประจำวันของมนุษย์เพิ่มมากขึ้น ความต้องการในการใช้งานพลาสติกจึงมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งแหล่งในการผลิตพลาสติก เพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ คือ น้ำมันปิโตรเลียม ซึ่งเป็นทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัด นอกจากนี้ ปัญหาหลักสำคัญอีกประการ คือ พลาสติกส่วนใหญ่มีความทนทานต่อสภาวะแวดล้อม ซึ่งอาจต้องใช้เวลาในการย่อยสลายนานนับร้อยปี จึงก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมตามมา ดังนั้น พลาสติกชีวภาพ (biopolymer) เช่น พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) ซึ่งผลิตจากวัสดุมวลชีวภาพ (biomass) จึงเป็นวัตถุดิบทางเลือกใหม่สำหรับนำมาใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ทดแทนผลิตภัณฑ์จากปิโตรเลียม เนื่องจากเป็นวัตถุดิบที่ใช้แล้วสามารถเกิดการทดแทนตัวเองขึ้นใหม่ (renewable resources) ได้ในเวลาอันสั้น และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม พอลิแล็กติกแอซิดเป็น แอลิฟาติกพอลิเอสเตอร์แบบเส้น (linear aliphatic polyester) สามารถสังเคราะห์ได้จาก กระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบเปิดวง (ring-opening polymerization) ของแล็กไทด์ (lactide) ซึ่งเป็นวงแหวนไดเมอร์ (cyclic dimer) ของกรดแล็กติกที่ได้จากการหมักน้ำตาลจากแหล่งคาร์โบไฮเดรต เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง และ อ้อย เป็นต้น โดยประเทศไทยมีศักยภาพและความพร้อมในการผลิตพอลิแล็กติกแอซิดได้เป็นอย่างดี เนื่องจากมีวัตถุดิบเป็นจำนวนมากและราคาถูกเพื่อใช้สำหรับผลิตพอลิแล็กติกแอซิด นอกจากนี้พอลิแล็กติกแอซิดยังมีสมบัติเชิงกลที่ดี มีสมบัติการสกัดกั้นปานกลาง และโปร่งใส เนื่องจากอัตราเร็วในการตกผลึกต่ำ จึงเหมาะสำหรับผลิตแผ่นฟิล์มหรือขวดพลาสติก แต่เนื่องจากพอลิแล็กติกแอซิดยังมีข้อเสียด้านความเปราะ ความทนแรงกระแทกต่ำ ความแข็งแรงด้านการลอมไพลและเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ และขึ้นรูปได้ยาก ดังนั้น การผสมพอลิแล็กติกแอซิดด้วยพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นจึงเป็นวิธีการปรับปรุงสมบัติความเหนียววิธีการหนึ่งที่ไม่ยุ่งยากและราคาถูก โดยงานวิจัยนี้มีแนวคิดจะทำการปรับปรุงสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยการทำเป็นพอลิเมอร์ผสมกับพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นมากกว่า ได้แก่ เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน โดยสามารถสังเคราะห์ได้จากการใช้พอลิออลเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับ ไดไอโซไซยาเนต ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพรีพอลิออลที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตอยู่ที่ยปลาย ซึ่งเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนชนิดพอลิเอสเตอร์มีความเข้ากันได้บางส่วนกับพอลิแล็กติกแอซิด [1] โดยเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนมีโครงสร้างเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ประกอบด้วยส่วนแข็ง (hard segment) และส่วนอ่อน (soft

segment) จึงเป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง และมีสมบัติเชิงกลที่ดี เหมาะสมสำหรับใช้ปรับปรุงสมบัติความเหนียวของพอลิเอทิลีน แต่เมื่อนำพอลิเมอร์สองชนิดมาทำการผสมกันจะส่งผลให้ค่าความทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีค่าลดลง [2] ผู้วิจัยจึงคิดที่ทำการเติมสารตัวเติมสำหรับทำเป็นวัสดุไฮบริดคอมพอสิต

วัสดุไฮบริดคอมพอสิต คือ วัสดุที่มีการรวมกันของสารตัวเติมตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป เพื่อตอบสนองความต้องการเฉพาะด้านในเชิงวิศวกรรม โดยสารตัวเติมทั้งสองชนิดจะทำงานร่วมกันซึ่งจะให้สมบัติที่ดีกว่าการใส่สารเสริมแรงเพียงชนิดเดียว ในงานวิจัยนี้ได้เลือกสารเสริมแรง 2 ชนิด ได้แก่ ออแกโนมอนต์มอริลโลไนต์ (organo-montmorillonite, OMMT) และนาโนซิลิกา (nanosilica, $nSiO_2$)

ดังนั้น วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อเตรียมไฮบริดคอมพอสิตของพอลิเอทิลีน/เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนด้วยออแกโน-มอนต์มอริลโลไนต์/นาโนซิลิกา ที่อัตราส่วนต่าง ๆ โดยการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวคู่ (twin screw extruder) และขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบด้วยกระบวนการฉีดแบบ (injection molding) จากนั้นทำการทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สัณฐานวิทยา สมบัติการทนไฟ สมบัติการดูดซึมน้ำ และการย่อยสลายทางชีวภาพของไฮบริดคอมพอสิตที่เตรียมได้

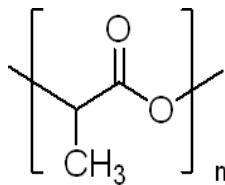
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลาสติกย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradable plastic) [3]

พลาสติกย่อยสลายทางชีวภาพ คือ พลาสติกที่ผลิตจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยจุลินทรีย์หรือกระบวนการทางเคมีด้วยวัตถุดิบที่ทดแทนใหม่ได้ (renewable resources) หรือจากปิโตรเลียม (petroleum resources) เป็นสารตั้งต้น พลาสติกเหล่านี้สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการเมทาบอลิซึมของจุลินทรีย์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ เป็นผลให้พลาสติกเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี กลายเป็นน้ำ แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ ตัวอย่างพลาสติกกลุ่มนี้ เช่น พอลิแล็กติกแอซิด พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (poly(butylene succinate), PBS) และพอลิคาโพรแล็กโทน (polycaprolactone, PCL) เป็นต้น

2.2 พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) [4],[5]

พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) เป็นพลาสติกประเภทเทอร์โมพลาสติกชนิดแอลิฟาติกพอลิเอสเทอร์แบบเส้น (linear aliphatic polyester) ที่มีโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.1 PLA เป็นพลาสติกชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบที่ทดแทนใหม่ได้ เช่น ข้าวโพด อ้อย และมันสำปะหลัง ซึ่งทรัพยากรเหล่านี้สามารถสร้างขึ้นทดแทนใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง กระบวนการผลิตพอลิแล็กติกแอซิดเริ่มจากขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ โดยการหมักบ่มด้วยจุลินทรีย์เฉพาะเพื่อย่อยโมเลกุลขนาดใหญ่ของแป้ง และน้ำตาลเป็นกรดแล็กติก (lactic acid, $C_3H_6O_3$) เพื่อใช้เป็นมอนอเมอร์ในขั้นตอนการสังเคราะห์ PLA โดยกระบวนการสังเคราะห์ที่นิยมใช้ได้แก่ การเปิดวง (ring-opening polymerization) ของแล็กไทด์ (lactide)



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของ PLA

PLA สามารถขึ้นรูปโดยใช้ความร้อนเช่นเดียวกับเทอร์โมพลาสติกทั่วไป เช่น การฉีดขึ้นรูป (injection molding) การอัดแบบ (compression molding) การอัดรีด (extrusion) และการเป่าขึ้นรูป (blow molding) เป็นต้น ซึ่งภายหลังจากการใช้งาน ผลิตภัณฑ์จาก PLA สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เมื่อนำไปฝังกลบในดินในภาวะที่เหมาะสมโดยใช้ระยะเวลาอันสั้นเมื่อเทียบกับพลาสติกที่ผลิตจากวัตถุดิบที่ผลิตจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ในอดีตการใช้งานของ PLA จำกัดอยู่ในวงการแพทย์ เช่น อุปกรณ์การปลูกถ่ายอวัยวะ (implant devices) วัสดุค้ำจุนสำหรับการเพาะเลี้ยงเนื้อเยื่อ (tissue scaffolds) และไหมละลาย (sutures) เนื่องจากมีต้นทุนการผลิตสูง หาได้ยากและพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำส่งผลให้สมบัติเชิงกลต่ำ แต่ในปัจจุบันมีการพัฒนาเทคนิคใหม่ ๆ ในการผลิตทำให้ PLA มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น สามารถผลิตเพื่อใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ส่งผลให้การใช้ PLA ขยายวงกว้างมากยิ่งขึ้น

2.2.1 สมบัติทางกายภาพของ PLA [6],[7],[8]

2.2.1.1 สมบัติเชิงกล

PLA ที่ไม่ผ่านการดึงยืด (unoriented PLA) จะมีความเปราะบางมากแต่มีความคงรูปสูง (stiffness) และความแข็งแรง (strength) สูง แต่เมื่อนำไปผ่านการดึงยืด (oriented) จะเกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่ใหม่ทำให้มีสมบัติใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต (polyethylene terephthalate, PET) แต่ดีกว่าพอลิสไตรีนที่ผ่านการดึงยืด (oriented PS) โมดูลัสแรงดึง และแรงดัด (tensile and flexural moduli) ของพอลิแล็กติกแอซิดมีค่าสูงกว่าแต่ความทนแรงกระแทก (impact strength) และการยืด ณ จุดขาด (elongation at break) มีค่าต่ำกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่น

2.2.1.2 สมบัติทางความร้อน

PLA มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature, T_m) ค่อนข้างสูงกว่าเทอร์โมพลาสติกทั่วไป โดยพบว่า T_g มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล และหน่วยซ้ำของ PLA ซึ่งส่งผลต่อความเป็นผลึกและอสัณฐานของพอลิเมอร์ เช่นเดียวกับ T_m ที่ขึ้นอยู่กับความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ด้วยเช่นกัน

2.2.1.3 สมบัติการสกัดกั้นการซึมผ่านของแก๊สและของเหลว

PLA มีสมบัติการสกัดกั้นการซึมผ่านของแก๊สและของเหลวใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ทั่วไปที่ใช้ในงานบรรจุภัณฑ์ เช่น พอลิโพรพิลีน หรือ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต นอกจากนี้ PLA ยังมีสมบัติป้องกันการแพร่ผ่านของกลิ่นได้ดีอีกด้วย

2.2.2 สมบัติเด่นของ PLA [9]

1. ความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม (eco-friendly) เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากทรัพยากรธรรมชาติที่สามารถผลิตทดแทนขึ้นใหม่ได้ ทำให้ลดการใช้พอลิเมอร์ที่ได้มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่ง PLA จะทำการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดร็อกไซด์ และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายออกมาหลังจากถูกย่อยด้วยจุลินทรีย์

2. มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ (biocompatibility) เนื่องจาก PLA มีความเข้ากันได้กับเนื้อเยื่อสิ่งมีชีวิต และไม่เป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์หลังการสลายตัว จึงถูกนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายในทางการแพทย์

3. มีลักษณะใสและเงา เมื่อนำไปใช้หรือผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นก็จะได้ชิ้นงานที่มีความมันวาวและง่ายต่อการผสมสี

4. สามารถขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ง่าย (processability) เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำ ใช้ความร้อนและพลังงานไม่มากนัก

5. เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากธรรมชาติ เมื่อเกิดการหลอมละลายกลับกันจึงไม่เหมือนพลาสติกทั่วไปมีเพียงกลิ่นอ่อน ๆ เท่านั้น

แม้ว่า PLA จะมีข้อดีหลายประการดังที่กล่าวมา แต่ในขณะเดียวกันก็มีข้อจำกัดในการนำ PLA ไปใช้งาน จึงต้องทำการปรับปรุงก่อนนำไปใช้งาน

2.2.3 สมบัติด้อยของ PLA [10],[11]

1. PLA เป็นพอลิเมอร์ที่แข็งและเปราะ (hard and brittle) โดยมีความสามารถในการยืดตัวต่ำกว่าร้อยละ 10 และความทนแรงกระแทก (impact strength) ต่ำ ทำให้มีข้อจำกัดใน

การนำ PLA ไปใช้งาน จึงมักเติมสารพลาสติกไซเซอร์ หรือพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง เช่น เอทิลีน ไวนิลแอซีเตต (ethylene vinyl acetate, EVA) [12] พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต [13] พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตแอดิเพต (poly(butylene succinate adipate), PBA) [14] พอลิบิวทิลีนแอดิเพต-โค-เทเรฟทาเลต (poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) [15] และเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (thermoplastic polyurethane, TPU) [1],[16]

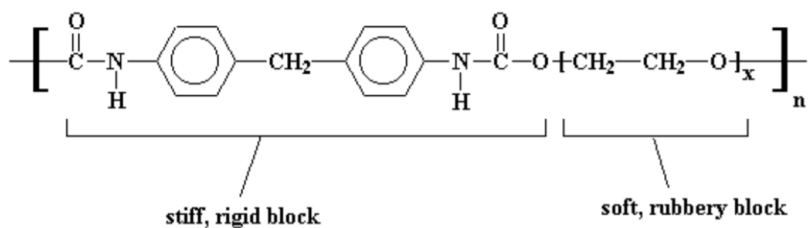
2. PLA มีเสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability) ต่ำ อาจส่งผลทำให้เสียรูปเมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง

3. ก่อนนำ PLA ไปขึ้นรูปจำเป็นต้องนำไปผ่านกระบวนการอบไล่ความชื้นก่อน ทั้งนี้เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของ PLA จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ซึ่ง PLA ควรมีความชื้นน้อยกว่าหรือเท่ากับ 250 ส่วนในล้านส่วน (ppm)

จากข้อจำกัดในการใช้งานดังกล่าว จะเห็นได้ว่า PLA มีความเปราะ หรือทนแรงกระแทกต่ำ จึงไม่นิยมนำ PLA เพียงชนิดเดียวมาใช้ทำเป็นผลิตภัณฑ์ และการแก้ปัญหาข้างต้นมักจะนิยมนำพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความเหนียวหรือยืดหยุ่นสูงมาผสมและใช้งานร่วมกับ PLA แต่สิ่งหนึ่งที่ต้องคำนึงถึง คือความเข้ากันได้ของ PLA และพอลิเมอร์ที่จะนำมาปรับปรุงสมบัติ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะนำ TPU มาใช้ปรับปรุงความเปราะของ PLA

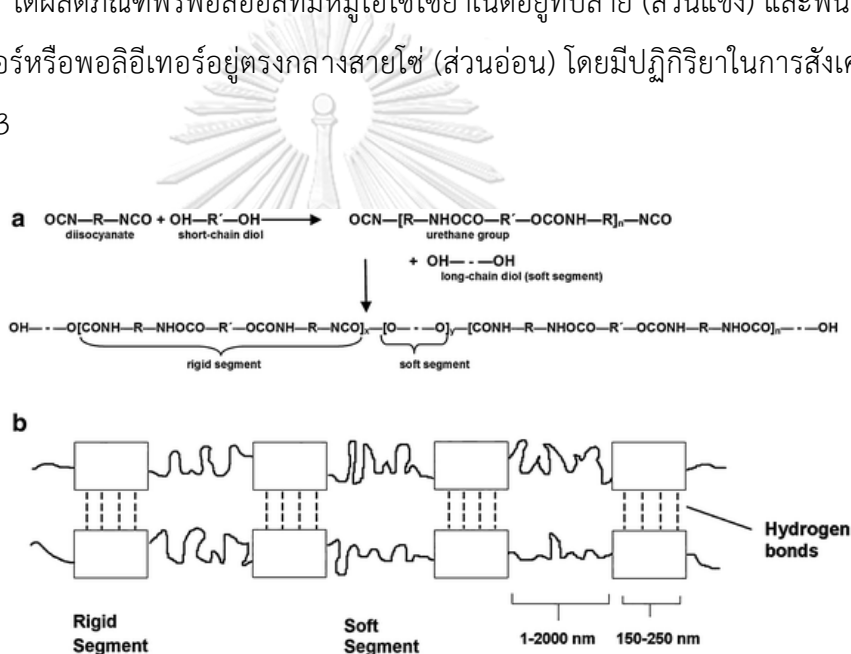
2.3 เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (thermoplastic polyurethane, TPU) [1],[17]

เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน หรือ TPU เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับการพัฒนามาจากพอลิยูรีเทน เนื่องจากพอลิยูรีเทนมีลักษณะเป็นเทอร์โมเซตและไม่สามารถขึ้นรูปได้เหมือนยางทั่ว ๆ ไป ซึ่ง TPU เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง (elasticity) คล้ายยางแต่มีโครงสร้างสายโซ่โมเลกุลเป็นสายโซ่ตรง และไม่มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยพันธะเคมี ดังนั้นจึงสามารถขึ้นรูปได้เหมือนเทอร์โมพลาสติกทั่วไป เช่น การฉีด และการอัดรีด เป็นต้น ลักษณะเฉพาะที่สำคัญของ TPU คือมีโครงสร้างเป็นไตรบล็อกโคพอลิเมอร์โดยมีส่วนประกอบเป็นบล็อกที่มีส่วนแข็ง (hard block) และส่วนอ่อน (soft block) สลับกันไปโดยส่วนใหญ่จะเป็นบล็อกส่วนอ่อน ซึ่งจะอยู่ตรงกลางและมักมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าเมื่อเทียบกับบล็อกส่วนแข็งซึ่งมักอยู่ที่ปลายทั้งสองข้างแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของ TPU

การสังเคราะห์ TPU สามารถทำได้จากการใช้พอลิออลเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับ ไดไอโซไซยาเนต ได้ผลิตภัณฑ์พรีพอลิออลที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตอยู่ที่ปลาย (ส่วนแข็ง) และพันธะเคมีของพอลิเอสเตอร์หรือพอลิเอเทอร์อยู่ตรงกลางสายโซ่ (ส่วนอ่อน) โดยมีปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ แสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 (a) ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TPU (b) โครงสร้างภายนอกของ TPU [17]

2.3.1 สมบัติของ TPU [17]

สมบัติของ TPU มี T_g อยู่ในช่วงระหว่าง -45 ถึง -40 องศาเซลเซียส และมี T_m อยู่ในช่วงระหว่าง 190 ถึง 195 องศาเซลเซียส มีความยืดหยุ่นคล้ายยาง คงทนและไม่เกิดการ้วยและเสียหาย หรือสูญเสียทรงน้อยมาก สามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกทั่วไปได้ เช่น การอัดรีด การเป่าแบบ การฉีดแบบ และการอัดแบบ เป็นต้น นอกจากนี้ TPU ยังมีสมบัติดีเด่นหลายประการ ได้แก่ มีความทนแรงดึง แรงฉีกขาด การขีดถู ความต้านทานน้ำมันและตัวทำละลาย

สูง และมีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำได้ดี ทำให้สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้หลากหลายเช่น ยางกันกระแทก สายไฟ สายเคเบิล หรือผลิตภัณฑ์ด้านกีฬา เป็นต้น

2.4 พอลิเมอร์ผสม (polymer blends) [18],[19]

พอลิเมอร์ผสม คือ การนำพอลิเมอร์ 2 ชนิด ซึ่งอยู่ในสถานะที่เป็นของไหล ได้แก่ สารละลาย (solution) หรือหลอมเหลว (molten) มาผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน (blending) ได้เป็นพอลิเมอร์ผสม ซึ่งพอลิเมอร์ผสมสามารถปรับปรุงสมบัติต่าง ๆ ได้แก่ ความทนต่อแรงกระแทก ทนต่อสารเคมี ทนการเสียดสีและขีดข่วน และเพิ่มความสามารถในการขึ้นรูป เป็นต้น โดยเป็นวิธีการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย ซึ่งจะได้พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติที่ดีของพอลิเมอร์แต่ละชนิดมารวมกัน

โดยธรรมชาติแล้วการผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ต่างชนิดกันนั้นเป็นไปได้ยาก ทำให้สารละลายที่ได้มานั้นไม่เป็นสารละลายของแข็งที่แท้จริง และพบว่าเมื่ออยู่สถานะของแข็ง พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งจะกระจาย (disperse phase) อยู่ในเนื้อหรือเมทริกซ์ที่ต่อเนื่อง (continuous matrix) ของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ซึ่งการกระจายตัวของพอลิเมอร์ต้องสม่ำเสมอไม่เช่นนั้นอาจเกิดข้อบกพร่องต่าง ๆ ของผลิตภัณฑ์ตามมา และส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมซึ่งอาจต่ำกว่าพอลิเมอร์บริสุทธิ์ได้ จึงควรพิจารณาความเข้ากันได้ (compatibility) ของพอลิเมอร์ที่นำมาผสมกัน ซึ่งบางชนิดอาจเข้ากันได้ดี บางชนิดไม่สามารถเข้ากันได้และเกิดการแยกชั้น เนื่องจากโครงสร้างสายโซ่ต่างกันจึงไม่สามารถกระจายตัวอย่างอิสระ

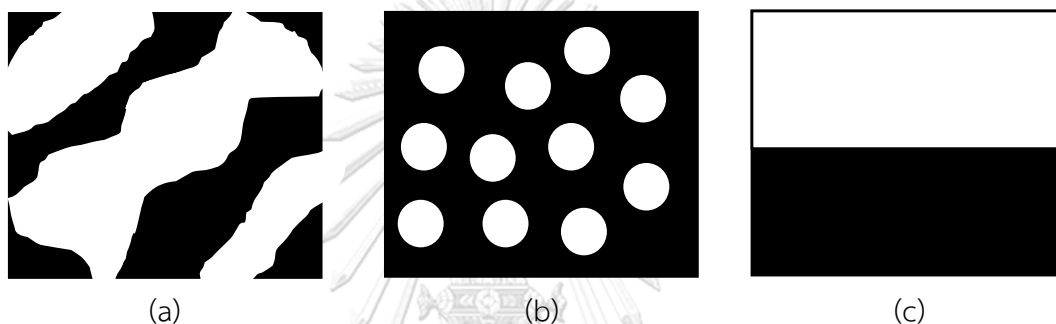
2.4.1 ชนิดของพอลิเมอร์ผสม

ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ลักษณะ ดังนี้

1. ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน (miscible blends) (รูปที่ 2.4.a) พอลิเมอร์ที่ผสมกันได้อย่างสมบูรณ์ โดยมีความเป็นเนื้อเดียวกันในระดับนาโนเมตร แต่ไม่ถึงระดับโมเลกุล ซึ่งทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้นั้นมีสมบัติร่วมกัน และสามารถขึ้นรูปได้ง่าย พอลิเมอร์ที่ผสมกันได้อย่างสมบูรณ์จะมี T_g เพียงค่าเดียว ซึ่งจะเกิดขึ้นระหว่าง T_g ของพอลิเมอร์ที่นำมาใช้ผสมแต่ละตัว

2. ผสมกันได้บางส่วน (partially miscible blends) (รูปที่ 2.4.b) พอลิเมอร์ที่นำมาผสมกันนั้นจะมีส่วนใดส่วนหนึ่งที่สามารถละลายกับพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งได้ ซึ่งจะทำให้พอลิเมอร์ผสมมีสมบัติต่าง ๆ ดีขึ้น ค่า T_g ของพอลิเมอร์แต่ละชนิดจะปรากฏอยู่แต่จะเปลี่ยนอุณหภูมิเข้าใกล้กันมากขึ้น

3. ผสมไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (immiscible blends) (รูปที่ 2.4.c) พอลิเมอร์ผสมชนิดนี้จะแยกเฟสกันอย่างชัดเจน มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยจะแสดง 2 เฟสหรือมากกว่านั้น ปรากฏค่า T_g ของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่ตำแหน่งเดิม



รูปที่ 2.4 แสดงชนิดของพอลิเมอร์ผสม (a) ผสมกันได้อย่างสมบูรณ์, (b) ผสมกันได้บางส่วน, (c) ผสมกันไม่ได้

2.5 วัสดุนาโนคอมพอสิต (nanocomposites) [20],[21],[22]

วัสดุคอมพอสิต (composites) เกิดจากการรวมตัวของวัสดุมากกว่าหนึ่งชนิดขึ้นไปแล้วทำให้สมบัติของวัสดุรวมดีขึ้น แต่อาจจะไม่ได้รวมเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้สมบัติของวัสดุคอมพอสิตที่เกิดขึ้นมีสมบัติร่วมกันของวัสดุที่เป็นองค์ประกอบ วัสดุคอมพอสิตประกอบไปด้วย วัสดุที่เป็นเนื้อหลัก เรียกว่า เมทริกซ์ (matrix) และวัสดุที่กระจายอยู่ในเนื้อวัสดุหลัก เรียกว่า สารเสริมแรง (reinforcement) การเติมสารเสริมแรงลงในวัสดุเนื้อหลักจะทำให้วัสดุคอมพอสิตมีสมบัติตามที่ต้องการ

วัสดุนาโนคอมพอสิต (nanocomposites) เป็นวัสดุคอมพอสิตที่มีการรวมกันของสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปโดยที่สารเสริมแรงที่เติมลงไปวัสดุคอมพอสิตมีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งวัสดุเสริมแรงหรือ สารเสริมแรงชนิดนั้นอาจจะเป็นได้ทั้งอสัณฐาน (amorphous), กึ่งผลึก (semi-crystalline) หรือผลึก (crystalline) ที่อาจยึดเกาะกันด้วยการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม หรือรูปแบบของ

อนุภาคเกาะก้อนแบบแน่น อนุภาคเกาะก้อนแบบหลวม หรือจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในรูปแบบของผลึก

2.5.1 สมบัติเด่นของวัสดุนาโนคอมพอสิต

ปัจจุบันวัสดุนาโนคอมพอสิตมีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง เพราะการเติมสารเสริมแรงขนาดนาโนเมตร ยังคงสมบัติของวัสดุหลักไว้ได้ และยังสามารถนำกลับไปขึ้นรูปใหม่ได้ โดยสมบัติเด่นของวัสดุนาโนคอมพอสิตที่เหนือกว่าวัสดุคอมพอสิต มีดังนี้

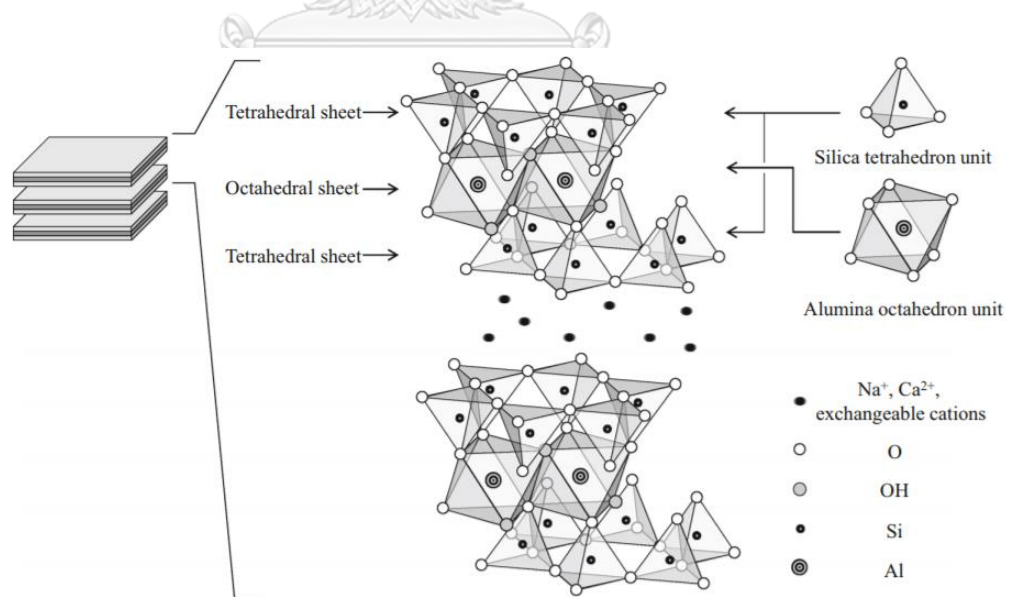
1. สารเสริมแรงที่ใช้ในวัสดุนาโนคอมพอสิตมีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร จึงมีพื้นที่ผิวสูงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเสริมแรงให้กับวัสดุคอมพอสิต โดยไม่ทำการเพิ่มความหนาแน่นของวัสดุ
2. มีการหดตัวในแม่พิมพ์ต่ำ เนื่องจากมีอนุภาคเล็กสามารถกระจายอยู่ได้ทั่วเนื้อวัสดุหลัก ทำให้สามารถขัดขวางการจัดเรียงตัวของวัสดุเนื้อหลักได้ จึงเหมาะกับงานที่ต้องการความแม่นยำสูง
3. มีสมบัติเชิงวิศวกรรมที่ดีกว่าวัสดุคอมพอสิตทั่วไป ซึ่งความแข็งแรง (strength) และความแข็งแรงเหนียว มากกว่าวัสดุคอมพอสิตทั่วไปร้อยละ 30
4. มีสมบัติทางความร้อนดี เหมาะกับงานที่ต้องการใช้ที่อุณหภูมิสูง
5. มีสมบัติการหน่วงไฟที่ดี เนื่องจากเมื่อเกิดการก่อตัวของพลาสติกไหม้ (char formation) รอบ ๆ อนุภาคของสารเสริมแรง อนุภาคของสารเสริมแรงที่กระจายอยู่จะขัดขวางการซึมผ่านของไอระเหยที่ติดไฟง่าย ทำให้การเผาไหม้ไม่ลุกลาม
6. มีการป้องกันการซึมผ่านของแก๊ส ความชื้น และไอระเหยต่าง ๆ เนื่องจากมีขนาดอนุภาคที่เล็ก ขวางกั้นเส้นทางการซึมผ่านได้ดี

2.6 วัสดุนาโนไฮบริดคอมพอสิต (hybrid nanocomposites) [22]

วัสดุไฮบริดคอมพอสิต คือ วัสดุที่ประกอบด้วยวัสดุตั้งแต่ 2 ชนิดคือ สารอินทรีย์ (organic matter) และอนินทรีย์ (inorganic matter) มารวมกันในระดับนาโนเมตรหรือในระดับอะตอม ส่งผลให้สมบัติต่าง ๆ ที่ดีขึ้น เพื่อตอบสนองความต้องการเฉพาะด้านในเชิงวิศวกรรม โดยสารประกอบทั้งสองชนิดจะทำงานร่วมกัน ซึ่งจะให้สมบัติที่ดีกว่าการใส่สารเสริมแรงเพียงชนิดเดียว ในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้สารเสริมแรง 2 ชนิดเพื่อมาทำงานร่วมกัน ได้แก่ ออร์กาโนมอนต์มอริลโลไนต์ และ นาโนซิลิกา

2.7 มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite, MMT) [23]

มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) จัดเป็นวัสดุอนินทรีย์มีลักษณะเป็นแผ่นเกิดจากการเรียงซ้อนกันของชั้นอะลูมินาและซิลิกาคล้ายแซนด์วิช โดยชั้นที่อยู่ตรงกลางจะเป็นชั้นของอะลูมินา และประกบด้านบนและด้านล่างด้วยชั้นของซิลิกา ดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดยเรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า 2:1 ไฟล์โลซิลิเกต



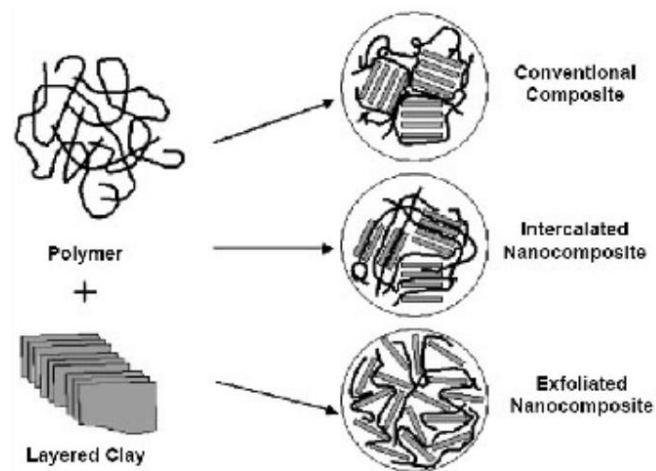
รูปที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ [24]

เนื่องจากชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์มีความหนาเพียง 1 นาโนเมตร และความกว้าง 1000 เท่าของความหนา จึงมีอัตราส่วนระหว่างความกว้างต่อความหนา (aspect ratio) สูงมาก ทำให้เหมาะสำหรับการนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งระดับนาโนเพื่อปรับปรุงสมบัติให้แก่พอลิเมอร์ โดยทั่วไประหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์มีประจุลบ ทำให้ในแต่ละชั้นมีประจุบวกเข้ามายึดเกาะ เช่น โซเดียมไอออน และแคลเซียมไอออน เป็นต้น ทำให้แผ่นโครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์ทั้งสองยึดเข้าหากันและซ้อนกันอย่างเป็นระเบียบและหนาแน่น อีกทั้งมอนต์มอริลโลไนต์มีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic) เมื่อนำไปผสมกับพอลิเมอร์จึงทำได้ยากเนื่องจากพอลิเมอร์ส่วนใหญ่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องดัดแปรพื้นผิวของมอนต์มอริลโลไนต์ (surface modification) ก่อนที่จะทำการผสมกับพอลิเมอร์ เพื่อทำให้เกิดการแยกชั้น หรือเกิดการถ่างออกของชั้นมอนต์มอริลโลไนต์ก่อนที่จะนำไปผสมกับพอลิเมอร์ อีกทั้งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการกระจายตัวของพอลิเมอร์ที่เข้าไปในชั้นมอนต์มอริลโลไนต์ได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งการดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การทำปฏิกิริยากระตุ้นด้วยกรด [25] การทำปฏิกิริยากับสารอินทรีย์หรือการทำปฏิกิริยากับสารลดแรงตึงผิว [26] เช่น กรดไขมัน หรือสารอินทรีย์สายโซ่ยาว โดยมอนต์มอริลโลไนต์ที่ผ่านการดัดแปร เรียกว่า ออร์กาโนมอนต์มอริลโลไนต์ (organo-montmorillonite, OMMT) ซึ่งเราสามารถแบ่งวัสดุนาโนคอมพอสิตไฮบริดที่เสริมแรงด้วยออร์กาโนมอนต์มอริลโลไนต์ออกเป็น 3 ชนิด ดังรูปที่ 2.6 ดังนี้ [27]

1. conventional nanocomposites วัสดุนาโนคอมพอสิตที่พอลิเมอร์ไม่สามารถแทรกเข้าไปอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ได้ ในที่นี้มอนต์มอริลโลไนต์จะทำกระจายอยู่ในพอลิเมอร์เท่านั้น เสริมแรงได้บางส่วน

2. intercalated nanocomposites วัสดุนาโนคอมพอสิตที่พอลิเมอร์สามารถแทรกสอดเข้าไปในช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ได้ โดยที่ชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ห่างกันเพิ่มมากขึ้นแต่ไม่แยกออกจากกัน

3. exfoliated composites วัสดุนาโนคอมพอสิตที่ชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์เกิดการแยกออกจากกันอย่างเป็นอิสระและกระจายอยู่ในเนื้อของพอลิเมอร์ ซึ่งวัสดุนาโนคอมพอสิตชนิดนี้พอลิเมอร์เกิดอันตรกิริยากับมอนต์มอริลโลไนต์ได้มากที่สุด ทำให้สมบัติเชิงกล เคมี และกายภาพของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมมากที่สุด



รูปที่ 2.6 แสดงอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างพอลิเมอร์และมอนต์มอริลโลไนต์ [27]

2.8 นาโนซิลิกา (nanosilica, $n\text{SiO}_2$) [28],[29],[30]

นาโนซิลิกา (nanosilica, $n\text{SiO}_2$) เป็นสารประกอบของซิลิกอน และออกซิเจน มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว มีขนาดเล็กจึงมีพื้นที่ผิวสูง นิยมนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์กันอย่างแพร่หลาย เพราะลักษณะที่มีสีขาว ทำให้ง่ายต่อการผสมสี อีกทั้งยังสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ได้อีกด้วย

สมบัติเด่นของ $n\text{SiO}_2$

1. ช่วยเพิ่มความต้านทานต่อความร้อน (thermal resistance)
2. ลดการหดตัว (shrinkage) และการเกิดรอยแตก
3. ปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้กับพอลิเมอร์ เช่น ความแข็ง (hardness)
4. ช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางรูปร่าง (dimension stability) ที่อุณหภูมิสูง
5. ใช้เป็นสารกักตุน และสารกักเก็บ (release agent)

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jaso และคณะ [14] ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมของ PLA/TPU โดยศึกษาความเข้ากันได้ และการย่อยสลายทางธรรมชาติ พบว่า PLA และ TPU ชนิดที่มีหมู่เอสเทอร์สามารถเข้ากันได้ และจากการทดสอบการย่อยสลาย พบว่า อัตราการย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับ ปริมาณของ PLA โดยหากมีปริมาณของ PLA มากส่งผลให้ผลิตภัณฑ์สามารถย่อยสลายได้มากขึ้น

Jaso และคณะ [15] ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมของ PLA/TPU วิธีการผสมในระบบปิด โดยศึกษาสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม พบว่า การเติม TPU ใน PLA ส่งผลให้ T_g ของ PLA มีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่า TPU สามารถปรับปรุงความเปราะของ PLA ได้นอกจากนี้พบว่า การ TPU ส่งผลให้การยืดตัว ณ จุดขาดเพิ่มมากขึ้น หากแต่ความทนแรงดึงลดลงตาม ปริมาณของ TPU ที่เพิ่มมากขึ้น

Jia และคณะ [31] ได้ทำการเตรียมนาโนคอมพอสิตของ PLA/TPU เสริมแรงด้วย OMMT ด้วยการผสมแบบหลอมเหลว พบว่า การเติม OMMT ที่ปริมาณร้อยละ 2.5 ใน PLA สามารถปรับปรุงความทนแรงกระแทก ยังสัมมอดูลัส และการยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA ได้ และเมื่อทำการเติม TPU ลงในนาโนคอมพอสิต พบว่า สามารถปรับปรุงความทนแรงกระแทก และการยืดตัว ณ จุดขาด ให้กับนาโนคอมพอสิตได้ หากแต่ความทนแรงดึงและมอดูลัสของยังสัมมีค่าลดลง

Barick และคณะ [32] ได้ทำการเตรียมนาโนคอมพอสิตของ TPU ด้วย OMMT ผ่านกระบวนการผสมแบบหลอมเหลว พบว่า นาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงขึ้น และมีค่าความทนแรงดึงที่สูงกว่า TPU ล้วน เมื่อเติม OMMT ที่ร้อยละ 2 แต่เมื่อเติม OMMT มากกว่าร้อยละ 2 ค่าความทนแรงดึงมีค่าต่ำลง เนื่องจาก OMMT เกิดการเกาะกลุ่มกันทำให้เกิดเป็นจุดบกพร่องบนชิ้นงานทดสอบ

Jalalvandi และคณะ [33] ได้ทำการเตรียมนาโนคอมพอสิต PLA, แ่งมันสำปะหลัง, มาเลอิกแอนไฮไดรด์ และ OMMT ในปริมาณที่แตกต่างกัน จากนั้นนำเข้าเครื่องอัดรีดแบบเกลียวคู่ แล้วทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบด้วยเครื่องฉีดแบบ นำไปทดสอบ พบว่า การเติม OMMT ปริมาณร้อยละ 2 ส่งผลให้เพิ่มสมบัติความทนแรงกระแทก และยังสัมมอดูลัส ให้กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้

Li และคณะ [34] ได้ทำการเตรียมนาโนคอมพอสิตของ PLA/nSiO₂ ด้วยวิธีการ ‘อิน ซิทู’ ที่ ปริมาณ nSiO₂ ร้อยละ 1, 2 และ 5 โดยทำการศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของ นาโนคอมพอสิตที่เตรียมได้ พบว่า การเติม nSiO₂ ใน PLA สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพ

ทางความร้อนของ $n\text{SiO}_2$ ได้ ซึ่งจากการตรวจสอบสัมมนาวิทยาพบว่า $n\text{SiO}_2$ สามารถกระจายตัวได้ดีในเนื้อของ PLA

Lv และคณะ [35] ได้ทำการเตรียม PLA/ $n\text{SiO}_2$ โดยดัดแปร $n\text{SiO}_2$ ด้วย KH-560 พบว่าการเติม $n\text{SiO}_2$ ที่ผ่านการดัดแปรในปริมาณที่ต่ำกว่าร้อยละ 1 สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลเสถียรภาพทางความร้อนและต้านทานการติดไฟของ PLA ได้ นอกจากนี้ พบว่า $n\text{SiO}_2$ ที่ผ่านการดัดแปรสามารถกระจายตัวได้ดีใน PLA เมทริกซ์



บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุดิบ

1. เม็ดพอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) เกรด 4043D จาก NatureWorks LLC ที่มีความหนาแน่น 1.24 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอัตราการไหล 6 กรัมต่อสปีบนาที (210 องศาเซลเซียส; 20 กิโลกรัม)

2. เม็ดเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (thermoplastic polyurethane, TPU) เกรด AVALON 85AE จาก Huntsman International LLC ที่มีความหนาแน่น 1.2 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรและอัตราการไหล 2.16 กรัมต่อสปีบนาที (210 องศาเซลเซียส; 5 กิโลกรัม)

3. ออร์กาโน-มอนต์มอริลโลไนต์ (organo-montmorillonite, OMMT) เกรด Arquad 2HT-75 ดัดแปรด้วยเมทิลไฮดรอกซีเอทิลไฮโดรจีเนตทาวโลว์แอมโมเนียมคลอไรด์ (dimethyl bis(hydrogenated-tallow) ammonium chloride) จากสถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4. นาโนซิลิกา (nanosilica, nSiO₂) ที่มีขนาดอนุภาค 12 นาโนเมตรและพื้นที่ผิว 175-225 ตารางเมตรต่อกรัม จาก A.C.S. Xenon

3.2 เครื่องผสมและเครื่องขึ้นรูปชิ้นงาน

1. เครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) รุ่น Haake Rheomex OS ของบริษัท Thermo Fisher Scientific ขนาด 310 ลูกบาศก์เซนติเมตร (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)

2. เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder) รุ่น LW-20-32 ของบริษัท Lab Tech Engineering (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)

3. เครื่องฉีดแบบ (injection molding machine) รุ่น Battenfeld BA 250 CDC ของบริษัท Battenfeld ขนาด 40 ตัน (ศูนย์ค้นคว้าและพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตทางอุตสาหกรรม ฝ่ายพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ บางเขน)

3.3 เครื่องวิเคราะห์และทดสอบ

1. เครื่องเอ็กซ์เรย์-ดิฟแฟกซ์โทมิเตอร์ (x-ray diffractometer, XRD) รุ่น D8-Discover ของบริษัท Bruker (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy, TEM) รุ่น JEM 2010 ของบริษัท JEOL solution for Innovation (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)
3. เครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก (impact testing machine) รุ่น CEAST ของบริษัท Resil Impactor (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)
4. เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (universal testing machine) รุ่น Instron 5500R ของบริษัท Instron (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ)
5. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) รุ่น Mettler Toledo DSC 1 STAR^e System ของบริษัท Mettler Toledo (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
6. เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (thermogravimetric analyzer, TGA) รุ่น Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e ของบริษัท Mettler Toledo (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
7. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่น JEOL JSM-6480LV ของบริษัท JEOL solution for Innovation (คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)
8. เครื่องทดสอบการเผาไหม้ (flammability) รุ่น HVUL 2 UL-94 ของบริษัท K.S.Terminals (ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย)

3.4 ขั้นตอนการทดลอง

3.4.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

นำเม็ด PLA และ TPU มาอบไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปชั่งน้ำหนักและผสมตามอัตราส่วน ดังแสดงในตาราง 3.1 ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (L/D = 4/1) โดยใช้ภาวะดังต่อไปนี้

อุณหภูมิ : โซนที่ 1: 175 องศาเซลเซียส

โซนที่ 2-7: 195 องศาเซลเซียส

โซนที่ 8: 175 องศาเซลเซียส

ความเร็วรอบสกรู : 61 รอบ/นาที

ความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางสกรู (L/D) : 4/1

ความเร็วรอบตัด : 12 รอบ/นาที

ระยะที่ตัด : 3.5 มิลลิเมตร

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU

องค์ประกอบ	1	2	3	4	5	6	7
PLA (wt%)	100	-	90	80	70	60	50
TPU (wt%)	-	100	10	20	30	40	50



รูปที่ 3.1 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่

3.4.2 การเตรียมมาสเตอร์แบทช์

นำ PLA, OMMT และ $n\text{SiO}_2$ มาอบไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปชั่งและผสมตามอัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.2 (คำนวณแสดงไว้ในภาคผนวก ฉ) ด้วยเครื่องผสมแบบปิด ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที

ตารางที่ 3.2 อัตราส่วนการผสมมาสเตอร์แบทช์

องค์ประกอบ	ปริมาณ PLA/filler (g/g)
PLA/OMMT	190/81
PLA/ $n\text{SiO}_2$	190/81

* ทำอย่างละ 6 แบทช์ เพื่อให้เพียงพอต่อการทำคอมพอลิस्टและไฮบริดคอมพอลิस्ट * การคำนวณการเตรียมมาสเตอร์แบทช์แสดงในภาคผนวก

3.4.3 การเตรียม PLA/TPU คอมพอลิस्टด้วย OMMT

นำ PLA, TPU และมาสเตอร์แบทช์ของ OMMT มาอบไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปชั่งและผสมตามอัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.3 ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ โดยใช้ภาวะดังนี้

อุณหภูมิ : โซนที่ 1: 175 องศาเซลเซียส

โซนที่ 2-7: 195 องศาเซลเซียส

โซนที่ 8: 175 องศาเซลเซียส

ความเร็วรอบสกรู : 61 รอบ/นาที

ความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางสกรู (L/D) : 4/1

ความเร็วรอบตัด : 12 รอบ/นาที

ระยะที่ตัด : 3.5 มิลลิเมตร

ตารางที่ 3.3 อัตราส่วนของ PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT

องค์ประกอบ	1	2	3	4	5
PLA (wt%)	70	70	70	70	70
TPU (wt%)	30	30	30	30	30
OMMT (phr)	1	2	3	4	5

3.4.4 การเตรียม PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂

นำ PLA, TPU และมาสเตอร์แบทช์ของ OMMT และ nSiO₂ มาอบไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปชั่งและผสมตามอัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.4 ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ โดยใช้ภาวะดังนี้

อุณหภูมิ : โซนที่ 1: 175 องศาเซลเซียส

โซนที่ 2-7: 195 องศาเซลเซียส

โซนที่ 8: 175 องศาเซลเซียส

ความเร็วรอบสกรู : 61 รอบ/นาที

ความยาวต่อเส้นผ่าศูนย์กลางสกรู (L/D) : 32

ความเร็วรอบตัด : 12 รอบ/นาที

ระยะที่ตัด : 3.5 มิลลิเมตร

ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนของ PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂

องค์ประกอบ	1	2	3	4	5
PLA (wt%)	70	70	70	70	70
TPU (wt%)	30	30	30	30	30
OMMT (phr)	5	3	2.5	2	0
nSiO ₂ (phr)	0	2	2.5	3	5

3.5 การขึ้นรูปชิ้นทดสอบ

นำเม็ดพอลิเมอร์ผสมและคอมพอสิต ที่เตรียมได้ในหัวข้อที่ 3.4.1, 3.4.3 และ 3.4.4 ตามลำดับ ไปอบไล่ความชื้นอีกครั้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นทดสอบด้วยเครื่องฉีดแบบ ดังรูปที่ 3.2 โดยใช้ภาวะดังนี้

อุณหภูมิการฉีด : 150-190 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิแม่พิมพ์ : 20 องศาเซลเซียส

ความดันในการฉีด : 120 บาร์

เวลาในการหล่อเย็นในแม่แบบ : 60 วินาที



รูปที่ 3.2 เครื่องฉีดแบบ

3.6 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติของชิ้นงาน

3.6.1 เครื่องเอ็กซ์เรย์-ดิฟแฟกซ์โทมิเตอร์ (x-ray diffractometer, XRD)

ตรวจสอบระยะห่างระหว่างชั้นภายในของ MMT และ OMMT ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ - ดิฟแฟกซ์โทมิเตอร์ (รูปที่ 3.3) โดยใช้รังสี Cu K α ที่ความต่างศักย์ 40 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 40 มิลลิแอมแปร์ และความยาวคลื่น 0.15406 นาโนเมตร ที่ $n = 1$ ทำการวิเคราะห์ในช่วง 2 ถึง 30 องศา และใช้อัตราการตรวจวัด 0.5 องศาต่อนาที โดยวัดจากความกว้างของ $d - \text{spacing}$ ตามสมการที่ 3.1 Bragg's Law [36]

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

n = ลำดับของการตกกระทบ

λ = ความยาวคลื่นของ X - rays

d = Lattice spacing ($d - \text{spacing}$)

θ = มุมที่ใช้ในการตกกระทบ



รูปที่ 3.3 ลักษณะการวัดของเครื่องเอ็กซ์เรย์-ดิฟแฟกซ์โทมิเตอร์

3.6.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของออร์กาโน-มอนต์มอริลโลไนต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (transmission electron microscope)

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของออร์กาโน-มอนต์มอริลโลไนต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (รูปที่ 3.4) ทำการเตรียมโดยนำชิ้นงานไปตัดด้วยเครื่องตัดแบบเพชร (รูปที่ 3.5) และวางชิ้นงานทดสอบบนคอปเปอร์กริด

ความเร็วในการตัดชิ้นทดสอบ : 0.07 มิลลิเมตรต่อวินาที

อุณหภูมิ : -30 องศาเซลเซียส

ความหนา : 30 นาโนเมตร

พลังงานอิเล็กตรอน : 200 กิโลโวลต์

กำลังขยาย : x 200000 เท่า



รูปที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน



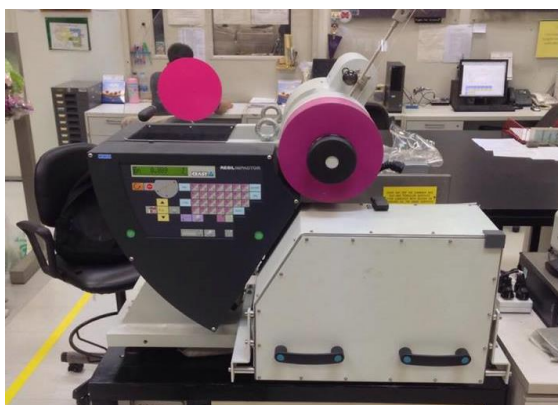
รูปที่ 3.5 เครื่องตัดแบบเพชร

3.6.3 การทดสอบความทนแรงกระแทก (impact strength, IS)

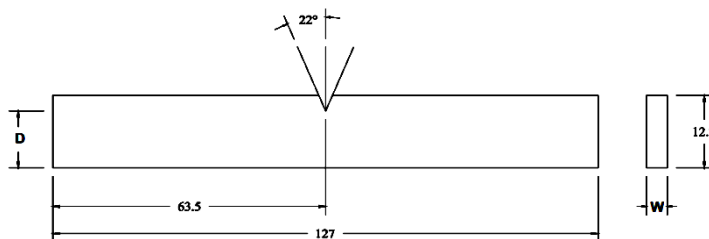
การทดสอบสมบัติความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสม และคอมพอสิต แบบไอซอด (Izod impact strength) ตามมาตรฐาน ASTM D256 ด้วยเครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก (รูปที่ 3.6) ทำโดยนำชิ้นงานทดสอบขนาดมาตรฐาน (12.7x63.5x3.2 มิลลิเมตร) ดังรูปที่ 3.7 ที่ได้จากการฉีดยาและนำไปบากโดยใช้เครื่องบาก (รูปที่ 3.8) ให้กึ่งกลางของชิ้นงานเป็นรูปตัววี (V-notch) จากนั้นทำการวัดความลึก (depth) และความกว้าง (width) หลังรอยบาก โดยก่อนทดสอบให้เก็บชิ้นทดสอบในเดซีเคเตอร์อย่างน้อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก โดยใช้ภาวะดังนี้

น้ำหนักหัวค้อน : 2.75 จูล

อุณหภูมิขณะทำการทดสอบ : 25 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.6 เครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก



รูปที่ 3.7 ชิ้นทดสอบความทนแรงกระแทกแบบไอซอดตามมาตรฐาน ASTM D256 [37]



รูปที่ 3.8 เครื่องบัก

3.6.4 การทดสอบสมบัติความทนแรงดึง (tensile properties)

การทดสอบสมบัติความทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม และคอมพอสิตด้วยเครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล (รูปที่ 3.9) ตามมาตรฐาน ASTM D638 โดยนำชิ้นงานทดสอบรูปดัมเบลล์ประเภท I (รูปที่ 3.10) มาวัดความกว้างและความหนาบริเวณระยะดึง (gauge length) ก่อนนำชิ้นทดสอบไปเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์อย่างน้อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมงก่อนทำการทดสอบ จากนั้นนำมาทดสอบด้วยเครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซลเพื่อหาค่าความทนแรงดึง (tensile strength, TS) ยังส์มอดุลัส (Young's modulus, E) และการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break, EB) โดยใช้ภาวะดังต่อไปนี้

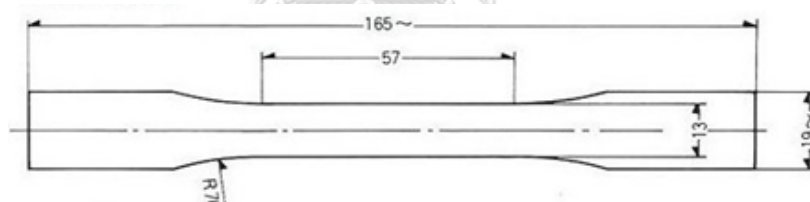
ขนาด load cell : 10 กิโลนิวตัน

ระยะดึง (gauge length) : 50 มิลลิเมตร

อัตราเร็วในการดึงคงที่ : 50 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.9 เครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล



รูปที่ 3.10 ชิ้นทดสอบสมบัติความทนแรงดึงรูปดัมเบลล์ตามมาตรฐาน ASTM D638 [37]

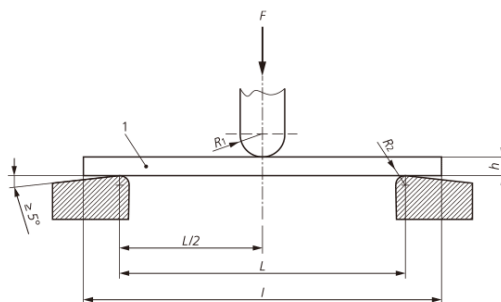
3.6.5 การทดสอบความทนแรงดัดโค้ง (flexural strength, FS)

การทดสอบสมบัติความทนแรงดัดโค้งของพอลิเมอร์ผสม และคอมพอสิตแบบแรงกระทำ 3 จุด (three point bending) (รูปที่ 3.11) ตามมาตรฐาน ASTM D790 ด้วยเครื่องทดสอบยูนิเวอร์แซล ทำการวัดชิ้นงานทดสอบให้มีขนาดเท่ากัน (12.7x127x3.2 มิลลิเมตร) ดังรูปที่ 3.12 ภายใต้อาหารดังนี้

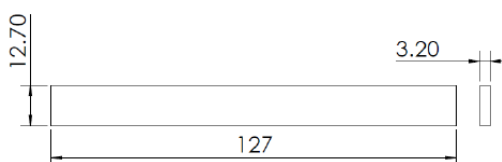
ขนาด load cell : 1000 นิวตัน

ระยะห่างระหว่างจุดรองรับ : 50 มิลลิเมตร

ให้แรงด้วยอัตราเร็วคงที่ : 1.30 มิลลิเมตร/นาที



รูปที่ 3.11 การทดสอบสมบัติความทนแรงดัดโค้งแบบแรงกระทำสามจุด [37]



รูปที่ 3.12 ชิ้นทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดัดโค้งตามมาตรฐาน ASTM D790 [37]

3.6.6 การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC)

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม และคอมพอสิตด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (รูปที่ 3.13) เพื่อหาอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g), อุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature, T_m), อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) และอุณหภูมิการเกิดผลึกเย็น (cold crystallization temperature, T_{cc}) ทำการทดสอบโดยใส่ชิ้นทดสอบที่มีน้ำหนักประมาณ 8-15 มิลลิกรัม ลงในงานอะลูมิเนียมแล้วปิดผนึกด้วยฝาอะลูมิเนียมที่เจาะรู จากนั้นนำไปวางลงในเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ โดยทำการทดสอบภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ด้วยสภาวะการทดสอบดังนี้ :

- เริ่มต้นอุณหภูมิทดสอบที่ -60 องศาเซลเซียส จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 220 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียส/นาที แล้วให้คงอุณหภูมินี้ไว้ 10 นาที
- ลดอุณหภูมิจาก 220 องศาเซลเซียส จนถึง -60 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการลดอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียส/นาที แล้วให้คงอุณหภูมินี้ไว้ 10 นาที

- เพิ่มอุณหภูมิอีกครั้งจาก -60 องศาเซลเซียส จนถึง 220 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียส/นาที



รูปที่ 3.13 เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

3.6.7 การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) (thermogravimetric analysis, TGA)

วิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม และคอมพอสิตด้วยเครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (รูปที่ 3.14) โดยบรรจุชิ้นทดสอบประมาณ 8-10 มิลลิกรัม ลงในคูชิเบิลอะลูมินา และทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50-700 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราให้ความร้อนที่ 20 องศาเซลเซียส/นาที ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่ไหลผ่านด้วยอัตราเร็ว 40 มิลลิลิตร/นาที



รูปที่ 3.14 เครื่องวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน

3.6.8 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

ตรวจสอบสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักของชิ้นทดสอบที่ผ่านการทดสอบความทนแรงกระแทกและบริเวณพื้นผิวของชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพด้วยการฝังดินด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (รูปที่ 3.15) โดยทำการเคลือบทองในระบบสุญญากาศบนพื้นผิว (รูปที่ 3.16) ก่อนทำการตรวจสอบเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการนำอิเล็กตรอนของชิ้นงาน ภายใต้ภาวะดังนี้

พลังงานอิเล็กตรอน : 10 กิโลโวลต์

กำลังขยาย : x 1000 เท่า และ x 3000 เท่า



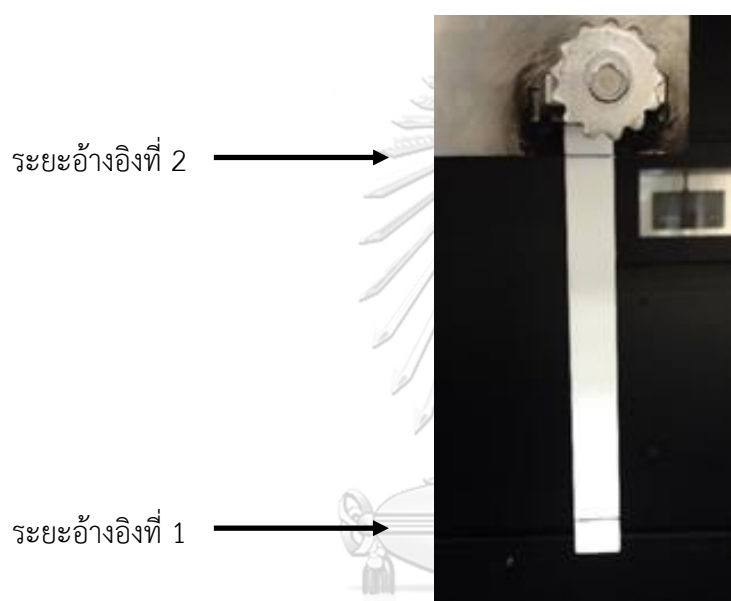
รูปที่ 3.15 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูปที่ 3.16 อุปกรณ์เคลือบทองในระบบสุญญากาศบนพื้นผิว

3.6.9 การทดสอบการลามไฟ (flammability test)

การทดสอบการลามไฟเป็นไปตามมาตรฐาน UL-94 โดยใช้ชิ้นทดสอบขนาดมาตรฐาน(12.7×127×3.2 มิลลิเมตร) (รูปที่ 3.17) ด้วยเครื่องทดสอบการเผาไหม้ (รูปที่ 3.18) โดยจับยึดชิ้นงานในแนวตั้งแล้วลนไฟเป็นเวลา 10 วินาที โดยใช้ความสูงของเปลวไฟ 20 มิลลิเมตร หลังจากนั้นรอให้ชิ้นทดสอบถูกเผาจนถึงระยะอ้างอิงที่ 1 แล้วจับเวลาจนกว่าชิ้นทดสอบจะถูกเผาจนถึงระยะอ้างอิงที่ 2 โดยปล่อยให้ส่วนที่เกิดการเผาไหม้หยดลงบนสำลีที่รองไว้ด้านล่าง จากนั้นทำการหาอัตราการลามไฟที่เกิดขึ้นในช่วง 100 มิลลิเมตร



รูปที่ 3.17 ชิ้นทดสอบการลามไฟ



รูปที่ 3.18 เครื่องทดสอบการเผาไหม้

3.6.10 การทดสอบการดูดซึมน้ำ (water absorption)

การวิเคราะห์การดูดซึมน้ำของชิ้นทดสอบ ทำการทดสอบโดยนำชิ้นทดสอบขนาด $5.1 \times 12.7 \times 3$ มิลลิเมตร ไปอบไล่ความชื้นในตู้อบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเก็บชิ้นทดสอบในเดซิเคเตอร์ก่อนนำมาชั่งน้ำหนักเพื่อบันทึกค่าน้ำหนักเริ่มต้นของชิ้นทดสอบ (W_0) จากนั้นนำชิ้นทดสอบแช่น้ำ ซึ่งในช่วง 7 วันแรกให้นำชิ้นทดสอบออกมาเช็ดให้แห้งด้วยกระดาษทิชชูก่อนนำไปชั่งน้ำหนักเพื่อบันทึกน้ำหนักของชิ้นทดสอบที่เพิ่มขึ้น (W_i) ทุกวัน จนครบ 7 วัน และต่อจากนั้นจะนำออกมาชั่งทุก ๆ 2 วัน จนกระทั่งครบ 29 วันและนำน้ำหนักที่บันทึกได้มาคำนวณหาร้อยละการดูดซึมน้ำตามสมการที่ 3.2

$$\% \text{ Water absorption} = \frac{W_i - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3.2)$$

W_0 คือ น้ำหนักชิ้นทดสอบก่อนแช่น้ำ

W_i คือ น้ำหนักชิ้นทดสอบหลังการแช่น้ำในแต่ละวัน ($i = 1- 29$)

ทำการทดสอบทุก 24 ชั่วโมง เป็นเวลา 7 วัน หลังจากนั้นทำการทดสอบทุก 48 ชั่วโมง

3.6.11 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพด้วยการฝังดิน (soil burial test)

ทำการทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยนำชิ้นทดสอบไปฝังดินดังรูปที่ 3.19 เป็นเวลา 60 วัน แล้วเก็บชิ้นทดสอบทุก 30 วัน เพื่อนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาบนพื้นผิวชิ้นทดสอบด้วยกล้อง SEM และวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไป ด้วยภาวะการทดสอบดังนี้

ชนิดของดินที่ใช้ทดสอบ : ปุ๋ยคอกสดไม่ผสมดิน

ความลึก : 5 – 15 เซนติเมตร

การรดน้ำ : ทุก ๆ 3 วัน

ปริมาณ : 3 ลิตร



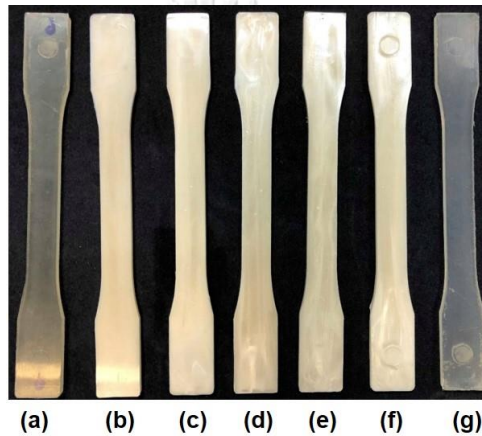
รูปที่ 3.19 ลักษณะการวางชิ้นงานทดสอบ

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

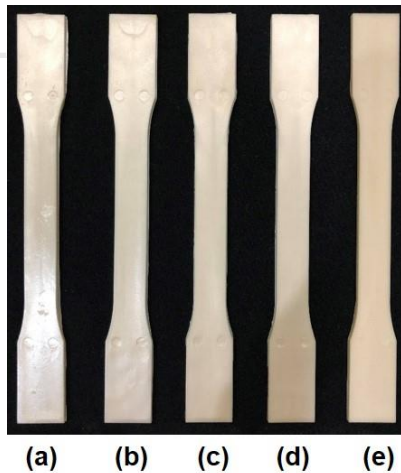
4.1 ลักษณะขึ้นทดสอบ

รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะขึ้นทดสอบความทนแรงดึงของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ขณะที่ รูปที่ 4.2 และ รูปที่ 4.3 แสดงลักษณะขึ้นทดสอบความทนแรงดึงของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตที่เติมด้วย OMMT และ OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ตามลำดับ ซึ่งขึ้นรูปด้วยกระบวนการฉีดแบบ



รูปที่ 4.1 ขึ้นทดสอบ (a) PLA, (b) TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU ที่อัตราส่วน (w/w) (c) 90/10, (d) 80/20, (e) 70/30, (f) 60/40 และ (g) 50/50

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 4.2 ขึ้นทดสอบของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT ที่อัตราส่วน (phr) (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 และ (e) 5



รูปที่ 4.3 ชั้นทดสอบของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วน (phr/phr)
(a) 5/0, (b) 3/2, (c) 2.5/2.5, (d) 2/3 และ (e) 5/0

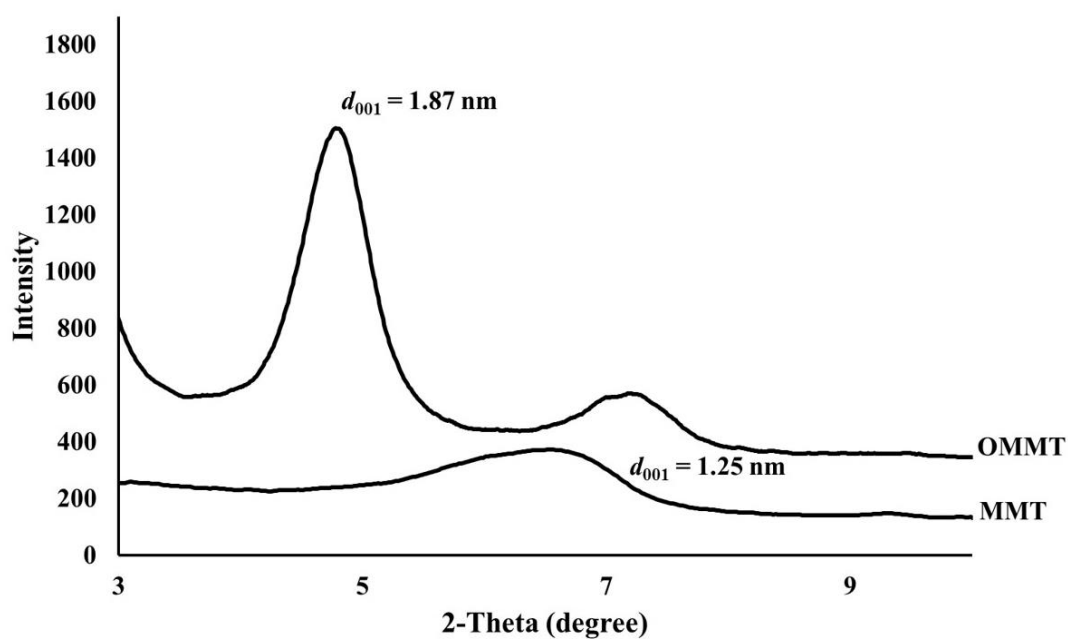
จากรูปที่ 4.1, 4.2 และ 4.3 พบว่า ชั้นทดสอบ PLA และ TPU (รูปที่ 4.1 (a) และ (b)) มีลักษณะโปร่งใส ซึ่งเมื่อผสม PLA และ TPU ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (รูปที่ 4.1 (c-g)) พบว่า ชั้นทดสอบมีสีขาวและลักษณะทึบแสง และเมื่อนำพอลิเมอร์ผสมตามอัตราส่วนที่เลือกไว้ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT และ OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (รูปที่ 4.2 และ 4.3 (a-e)) ตามลำดับ พบว่า ชั้นทดสอบมีสีเข้มออกน้ำตาลและลักษณะทึบแสง โดยมีเฉดสีเข้มขึ้นตามปริมาณ OMMT ที่เพิ่มขึ้น ขณะที่การเติม nSiO₂ ทำให้ชั้นทดสอบมีเฉดสีอ่อนลงตามปริมาณ nSiO₂ ที่เพิ่มขึ้น

4.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ MMT, OMMT และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย เทคนิค XRD

ตารางที่ 4.1 แสดงตำแหน่ง 2θ ของระนาบ 001 และระยะห่างระหว่างระนาบ 001 (d_{001}) ของ MMT, OMMT และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และรูปที่ 4.4 แสดง x-ray pattern ของ MMT และ OMMT ขณะที่ รูปที่ 4.5 แสดง x-ray pattern ของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

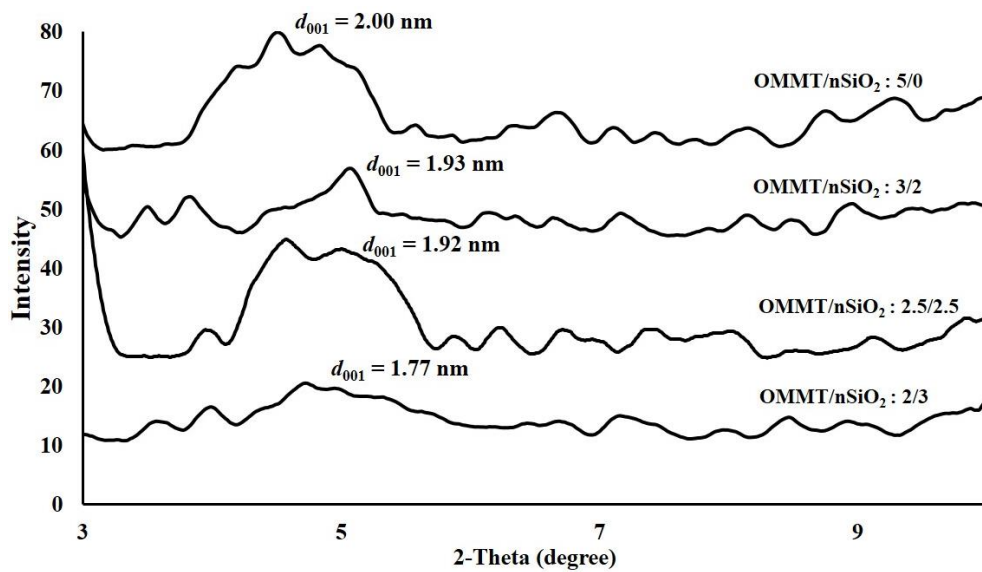
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่ง 2θ และ d_{001} ของ MMT, OMMT และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิต

Sample	2θ ($^{\circ}$)	d_{001} (nm)
MMT	7.2	1.25
OMMT	4.8	1.87
PLA/TPU/OMMT/nSiO ₂ (w/w/phr/phr)		
70/30/5/0	4.4	2.00
70/30/3/2	4.6	1.93
70/30/2.5/2.5	4.5	1.92
70/30/2/3	5.0	1.77



รูปที่ 4.4 x-ray pattern ของ MMT และ OMMT

จากรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.1 พบว่า MMT แสดงพีกระนาบ 001 ที่ $2\theta \approx 7^{\circ}$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าระยะ d_{001} เท่ากับ 1.25 นาโนเมตร ขณะที่ OMMT แสดงพีกระนาบ 001 ที่ $2\theta \approx 4.8^{\circ}$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าระยะ d_{001} เท่ากับ 1.87 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าการดัดแปร MMT ด้วยเมทิลไฮดรอกซีเอทิลไฮโดรจีเนตทาวโลว์แอมโมเนียมคลอไรด์สามารถทำให้ระยะ d_{001} ของ MMT เพิ่มขึ้น

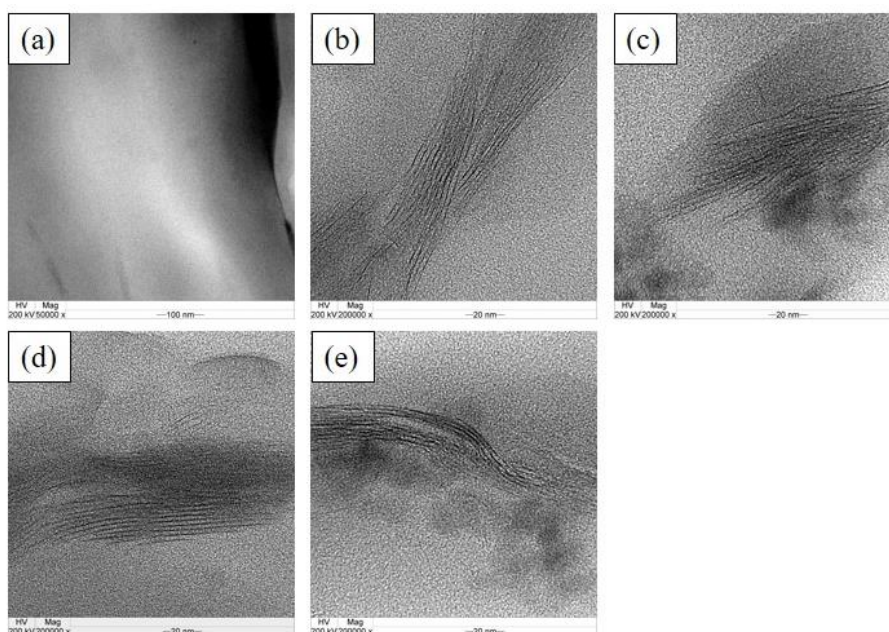


รูปที่ 4.5 x-ray pattern ของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.5 และตารางที่ 4.1 พบว่า พีคระนาบ 001 ของคอมพอสิตเลื่อนเข้าสู่ค่า 2θ ที่ลดลง ซึ่งแสดงถึงระยะ d_{001} มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อทำการเติม OMMT เพิ่มมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าสายโซ่พอลิเมอร์สามารถเข้าไปแทรกสอดระหว่างชั้นของ OMMT เกิดเป็นโครงสร้างแบบ intercalated structure หากแต่เมื่อทำการเติม nSiO₂ เพิ่มมากขึ้น พบว่า พีคระนาบ 001 ของคอมพอสิตเลื่อนเข้าสู่ค่า 2θ ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงถึงระยะ d_{001} มีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่าการเติม nSiO₂ ส่งผลให้เกิดการขัดขวางการเคลื่อนย้ายสายโซ่พอลิเมอร์เข้าไปในระหว่างชั้นของ OMMT จึงมีผลทำให้ค่า d_{001} ลดลง

4.3 ลักษณะวิทยาของ OMMT

รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะวิทยาของพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ภายใต้กำลังขยาย 200,000 เท่า



รูปที่ 4.6 ลักษณะวิทยาของ (a) 70/30 PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (b) 5/0, (c) 3/2, (d) 2.5/2.5 และ (e) 2/3 phr

จากผลการศึกษาลักษณะวิทยาของ OMMT ที่เติมลงในพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU พบว่า การกระจายตัวของ OMMT ในพอลิเมอร์ผสมมีโครงสร้างแบบแทรกสอด (intercalate) [27] คือ พอลิเมอร์สามารถเข้าไปแทรกสอดในระหว่างชั้นของ OMMT ได้ เนื่องจากมีการดัดแปรโครงสร้างของ MMT ทำให้ชั้นของ OMMT เกิดการถ่างออก ค่า d_{001} มีค่าเพิ่มมากขึ้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้วซึ่งสอดคล้องกับผลจากเครื่อง XRD

4.4 สมบัติเชิงกล

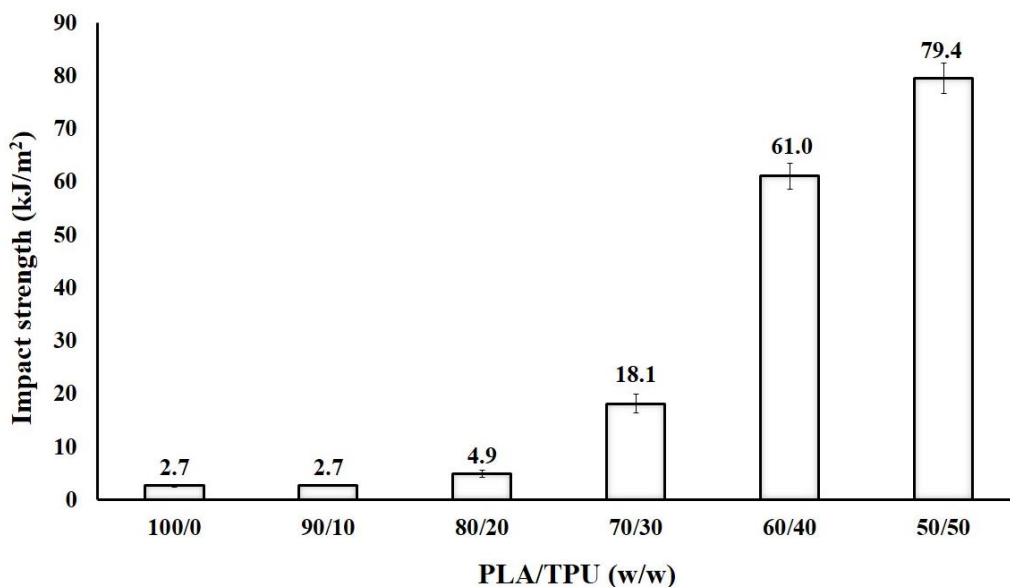
ตาราง 4.2 แสดงสมบัติเชิงกลของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU, 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT และ OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ในเทอมของความทนแรงกระแทก (IS), ความทนแรงดึง (TS), ยั่งสัมมอดูลัส (E), การยืดตัว ณ จุดขาด (EB) และความทนแรงดัดโค้ง (FS)

ตารางที่ 4.2 สมบัติเชิงกลของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU, 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT และ OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

Sample	IS (kJ/m ²)	TS (MPa)	E (MPa)	EB (%)	FS (MPa)
PLA	2.7 ± 0.2	68.4 ± 0.5	2814.7 ± 27.1	5.3 ± 0.4	97.6 ± 5.8
TPU	Not broken	10.3 ± 0.1	22.0 ± 0.7	Not broken	1.4 ± 0.1
PLA/TPU (w/w)					
90/10	2.7 ± 0.1	59.0 ± 0.5	2403.4 ± 23.5	11.0 ± 3.6	67.8 ± 0.4
80/20	4.9 ± 0.6	53.1 ± 1.2	2281.4 ± 15.1	26.5 ± 6.3	48.6 ± 1.8
70/30	18.1 ± 1.8	45.9 ± 1.2	1987.3 ± 23.1	35.4 ± 3.4	39.6 ± 0.9
60/40	61.0 ± 2.4	36.0 ± 1.2	1691.2 ± 20.2	115.3 ± 4.2	30.6 ± 0.9
50/50	79.4 ± 2.8	36.1 ± 0.8	1264.6 ± 34.3	1264.6 ± 4.4	22.4 ± 1.8
PLA/TPU/OMMT (w/w/phr)					
70/30/1	8.7 ± 1.1	44.4 ± 1.6	2149.1 ± 15.3	20.5 ± 12.1	54.2 ± 1.4
70/30/2	8.7 ± 1.6	41.9 ± 0.2	2154.5 ± 18.9	13.1 ± 4.5	51.0 ± 1.0
70/30/3	6.8 ± 0.6	40.3 ± 0.4	2164.0 ± 34.5	12.0 ± 2.8	49.7 ± 1.0
70/30/4	6.4 ± 2.3	39.7 ± 0.3	2159.4 ± 16.3	9.3 ± 1.7	47.9 ± 1.2
PLA/TPU/OMMT/nSiO ₂ (w/w/phr/phr)					
70/30/5/0	6.4 ± 0.9	32.7 ± 0.8	1923.4 ± 56.1	9.7 ± 0.9	30.9 ± 2.4
70/30/3/2	9.3 ± 0.4	42.8 ± 1.0	2145.2 ± 30.8	10.9 ± 1.5	41.2 ± 0.5
70/30/2.5/2.5	9.2 ± 0.9	43.1 ± 0.6	2204.2 ± 42.0	11.1 ± 1.4	41.5 ± 0.6
70/30/2/3	10.1 ± 1.4	45.2 ± 1.6	2310.7 ± 74.5	16.0 ± 4.3	43.0 ± 1.0
70/30/0/5	17.3 ± 2.0	44.2 ± 1.0	2265.2 ± 44.2	15.0 ± 2.7	52.7 ± 2.3

4.4.1 ความทนแรงกระแทก (impact strength, IS)

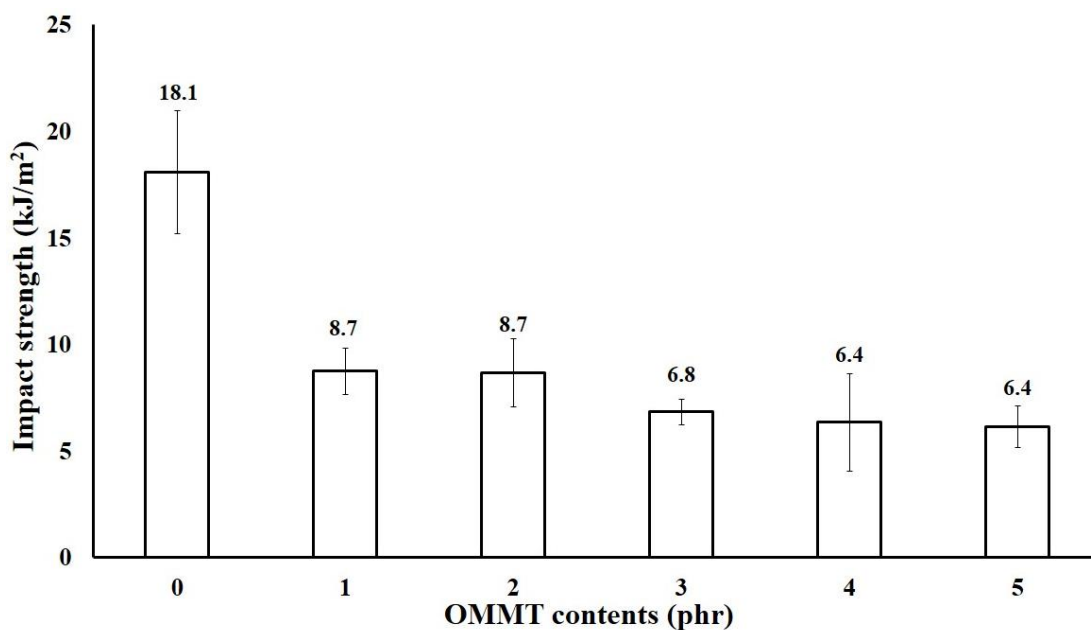
รูปที่ 4.7 แสดงความทนแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ขณะที่ รูปที่ 4.8 และ 4.9 แสดงความทนแรงกระแทกของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT และ OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ตามลำดับ



รูปที่ 4.7 ความทนแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU

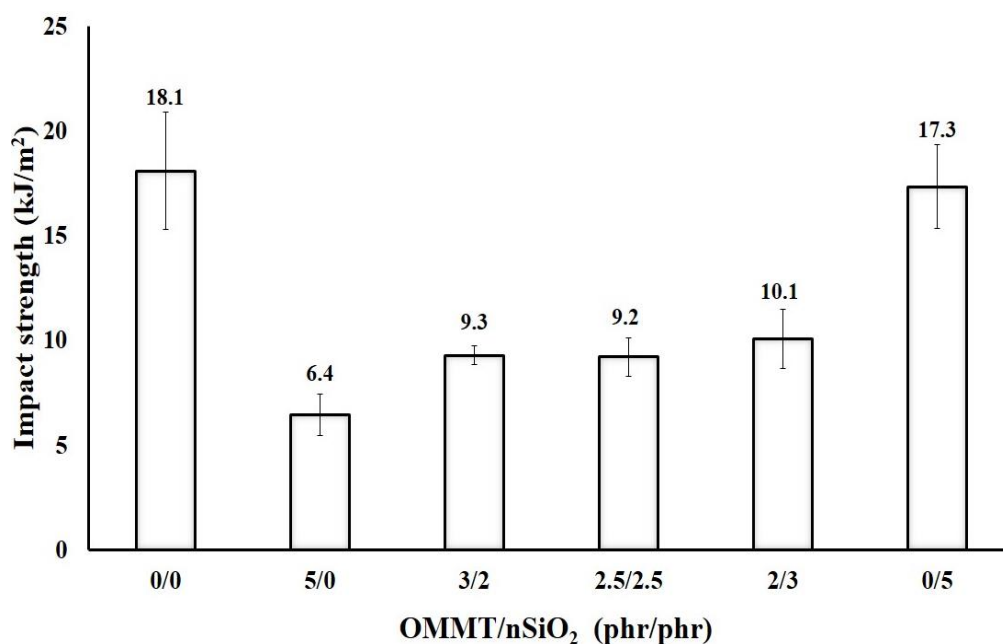
จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.7 พบว่า PLA มีค่าความทนแรงกระแทกค่อนข้างต่ำ (2.7 kJ/m²) ซึ่งแสดงถึงพลาสติกที่มีลักษณะแข็งเปราะ เนื่องจาก PLA มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature, T_g) ค่อนข้างสูง (≈ 57 องศาเซลเซียส) ขณะที่ขึ้นทดสอบ TPU ไม่สามารถหาความทนแรงกระแทกภายใต้ภาวะการทดสอบนี้ เนื่องจากขึ้นทดสอบไม่เกิดการแตกหัก ซึ่งแสดงถึงสมบัติของพลาสติกที่เหนียว เนื่องจาก TPU มีค่า T_g ค่อนข้างต่ำ (≈ -40 องศาเซลเซียส) และเมื่อใส่ TPU ใน PLA พบว่า พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU มีความทนแรงกระแทกสูงขึ้นตามปริมาณ TPU ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 4.9-79.4 kJ/m² เมื่อทำการเติม TPU ปริมาณร้อยละ 20-50 โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่าการเติม TPU ซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงลงใน PLA สามารถช่วยปรับปรุงความเหนียวของพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU ได้

ในงานวิจัยนี้ได้เลือกพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU ไปเตรียมคอมพอสิตด้วย OMMT ที่ปริมาณ 1, 2, 3, 4 และ 5 phr และด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วน 5/0, 3/2, 2.5/2.5, 2/3 และ 0/5 phr/phr เนื่องจากค่าความทนแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วนดังกล่าวมีสมบัติเชิงกลอยู่ในช่วงที่สามารถยอมรับได้ อีกทั้งยังมีวิฤภาคหลักเป็น PLA ที่สามารถย่อยสลายได้ทางธรรมชาติ จึงเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมในการนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติที่ดีต่อไป



รูปที่ 4.8 ความทนแรงกระแทกของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.8 พบว่า ความทนแรงกระแทกของคอมพอสิตทุกอัตราส่วนมีค่าต่ำกว่าพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU (18.1 kJ/m²) และมีค่าลดลงเมื่อ OMMT มีปริมาณเพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 8.7-6.1 kJ/m² เนื่องจาก OMMT มีความแข็งตึง (stiffness) สูง [33] จึงขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ นอกจากนี้ OMMT ยังเกิดการเกาะกลุ่มกัน (agglomeration) และมีการกระจายตัวไม่สมบูรณ์ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ อีกทั้งในกระบวนการผลิตได้นำ PLA มาผสมกับ OMMT ในเครื่องผสมแบบปิดเพื่อทำเป็นมาสเตอร์แบทช์ก่อนนำมาผสมกับ PLA/TPU ซึ่งอาจส่งผลให้ PLA เกิดอันตรกิริยากับ TPU ลดลง เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของ PLA บางส่วนเข้าไปแทรกสอดระหว่างชั้นของ OMMT ทำให้ความทนแรงกระแทกของคอมพอสิตมีค่าลดลง หากแต่ยังมีค่าสูงกว่า PLA ล้วน (2.7 kJ/m²)

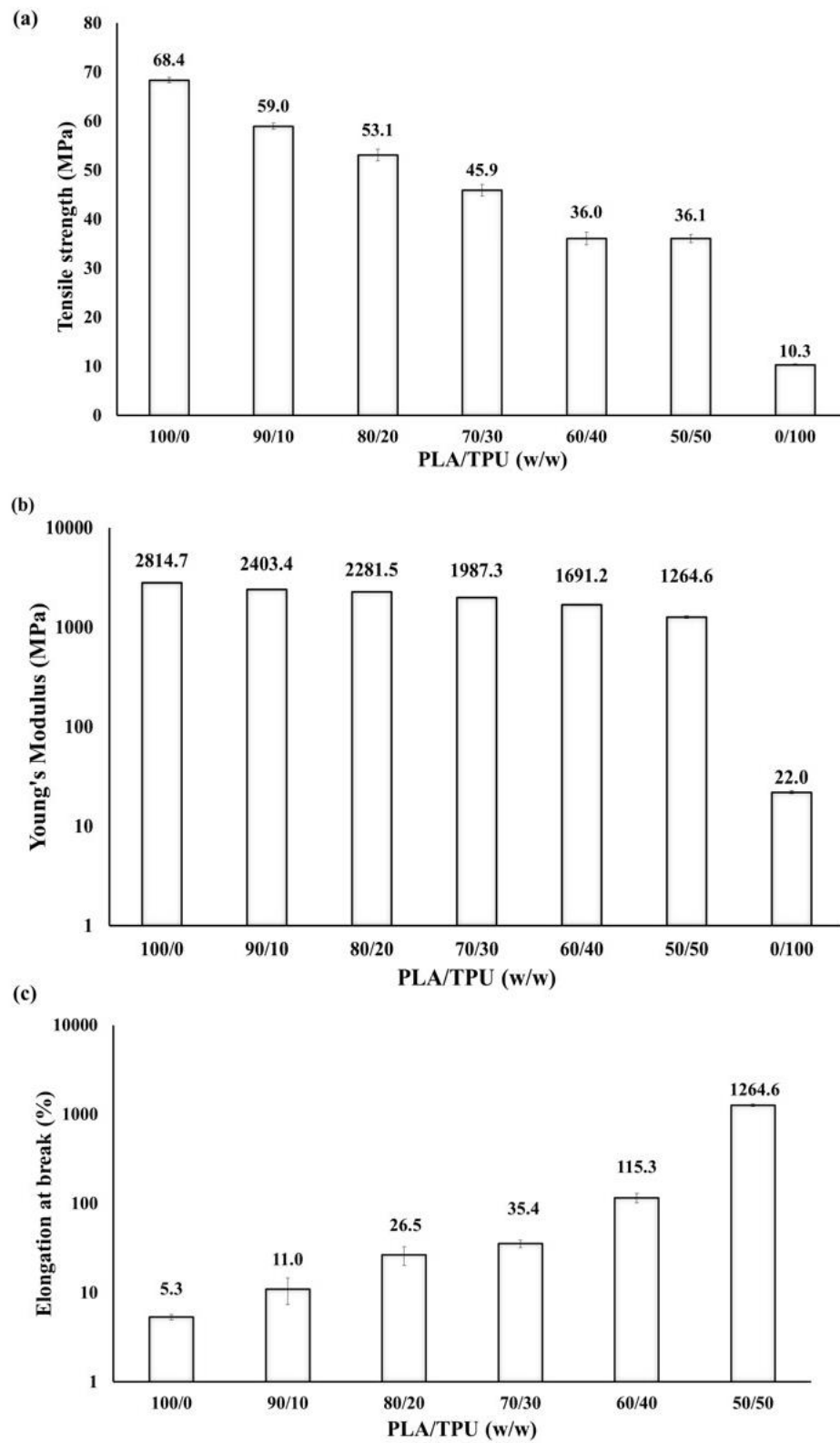


รูปที่ 4.9 ความทนแรงกระแทกของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.9 พบว่า ความทนแรงกระแทกของคอมพอสิตทุกอัตราส่วนมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU เนื่องจากอนุภาคของสารตัวเติม OMMT และ nSiO₂ มีความแข็งสูงจึงเกิดการขีดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุลดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น นอกจากนี้ พบว่า เมื่อเติม nSiO₂ ในคอมพอสิตส่งผลให้ความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้น และมีค่าอยู่ในช่วง 9.3-17.3 kJ/m² ทั้งนี้ เนื่องจากสารตัวเติม nSiO₂ มีอนุภาคขนาดเล็กกว่า OMMT จึงมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับพอลิเมอร์เมทริกซ์สูงกว่า OMMT และมีการกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่ดีกว่า จึงเกิดการส่งผ่านแรง (stress transfer) ระหว่างเมทริกซ์กับ nSiO₂ ได้ดีกว่า OMMT

4.4.2 สมบัติความทนแรงดึง (tensile properties)

รูปที่ 4.10 แสดงสมบัติความทนแรงดึง (ความทนแรงดึง ยั่งสัมมอดูลัส และการยืดตัว ณ จุดขาด) ของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ขณะที่ รูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงสมบัติความทนแรงดึงของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT และ OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ตามลำดับ



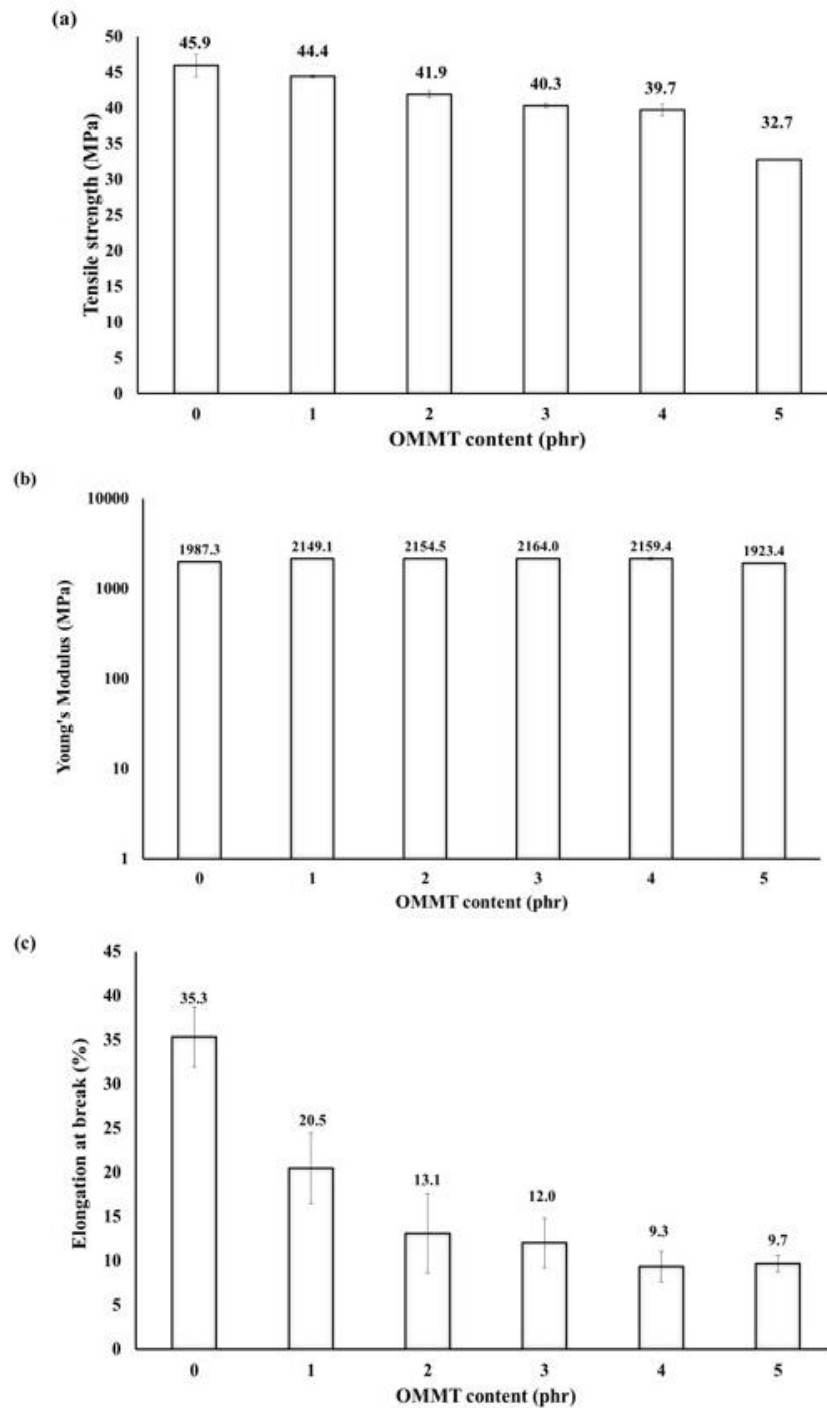
รูปที่ 4.10 สมบัติความทนแรงดึง: (a) ความทนแรงดึง, (b) ยั่งส์มอดุลัส และ (c) การยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.10(a) พบว่า ความทนแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมทุกอัตราส่วนมีค่าต่ำกว่า PLA ล้วน (68.4 MPa) และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ TPU เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 59.0-36.0 MPa เนื่องจากความทนแรงดึงที่ต่ำของ TPU (10.3 MPa)

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.10(b) พบว่า ยังสัมมอดูลัสของพอลิเมอร์ผสมทุกอัตราส่วนมีค่าต่ำกว่า PLA ล้วน (2814.7 MPa) และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ TPU เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 2403.4-1264.6 MPa ทั้งนี้เนื่องจาก TPU มีค่ายังสัมมอดูลัสที่ต่ำ (22.0 MPa) นำไปสู่การลดความแข็งตึงของพอลิเมอร์ผสม

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.10(c) พบว่า การยืดตัว ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมทุกอัตราส่วนมีค่าสูงกว่า PLA ล้วน (5.3%) และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อปริมาณ TPU เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 11-1264.6 % ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเติม TPU สามารถช่วยปรับปรุงการยืดตัว ณ จุดขาดของ PLA ได้

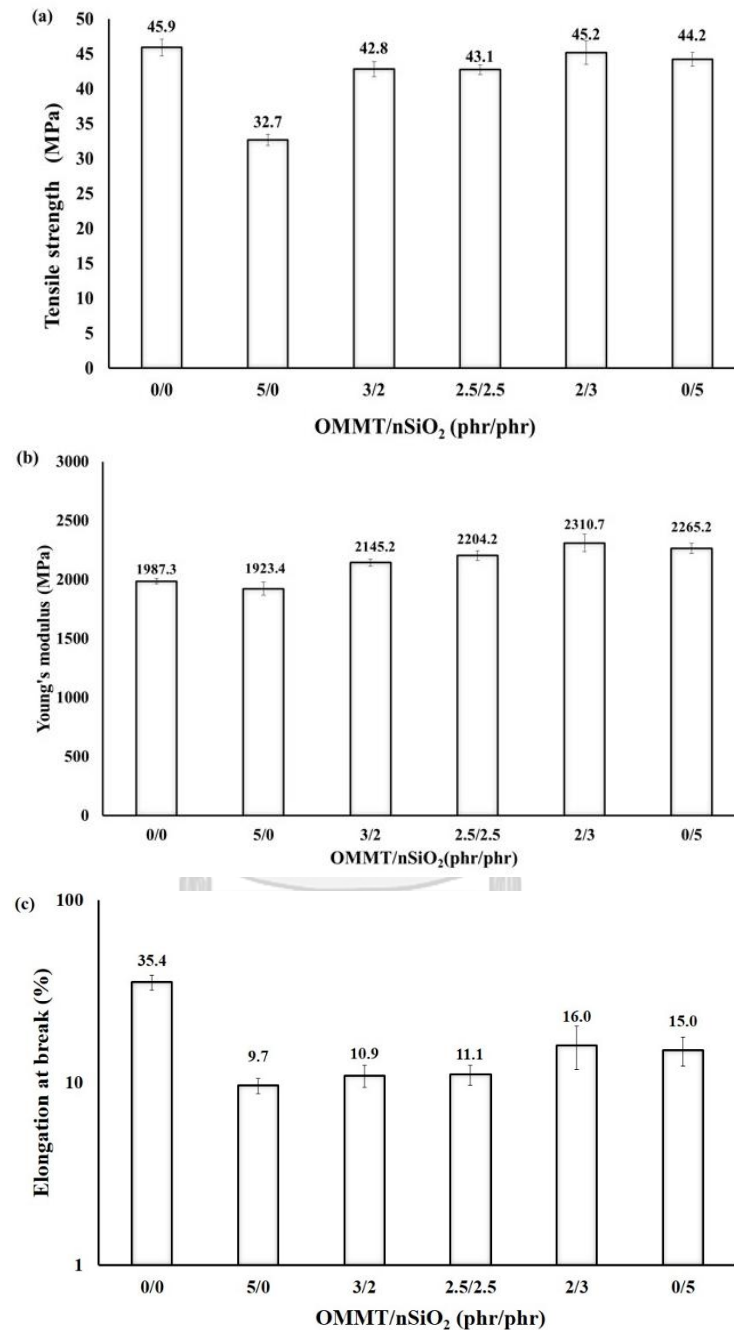




รูปที่ 4.11 สมบัติความทนแรงดึง: (a) ความทนแรงดึง, (b) ยังส์มอดุลัส และ (c) การยืดตัว ณ จุดขาด ของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.11(a-c) พบว่า สมบัติความทนแรงดึงของคอมพอสิตมีแนวโน้มลดลงจากพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU เนื่องจากการเกาะกลุ่มกันและการกระจายตัวไม่

สมบัติของ OMMT และการลดลงของอันตรกิริยาระหว่าง PLA และ TPU จากการเติม OMMT ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น



รูปที่ 4.12 สมบัติความทนแรงดึง: (a) ความทนแรงดึง, (b) ยังส์มอดุลัส และ (c) การยืดตัว ณ จุดขาดของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตต์ด้วย OMMT/nSiO₂

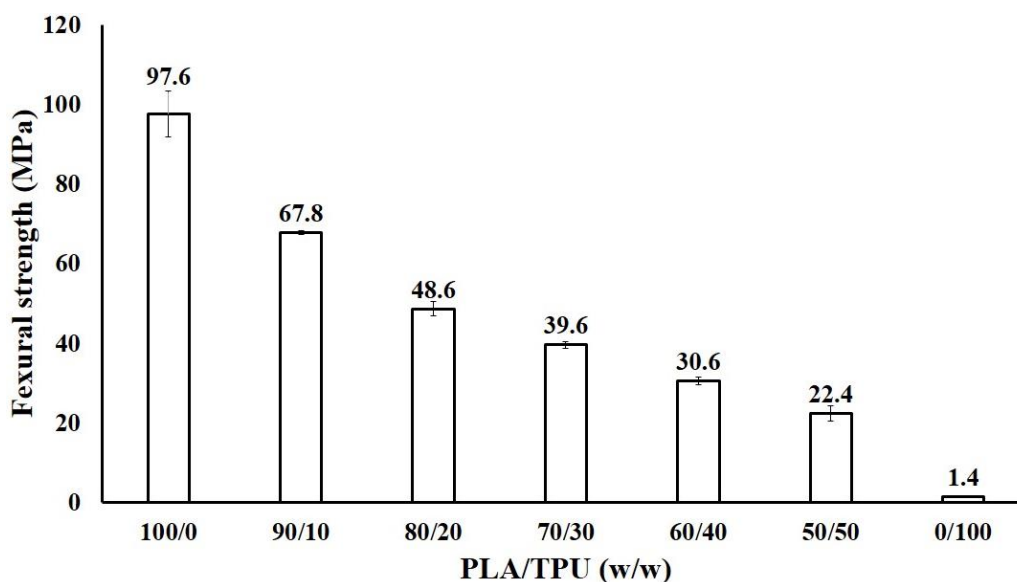
จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.12(a) พบว่า ความทนแรงดึงของคอมพอสิตมีค่าลดลงจากพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU (45.9 MPa) เมื่อใส่สารตัวเติม OMMT และลดลงมากที่สุดที่ปริมาณ OMMT 5 phr (32.7 MPa) หากแต่เมื่อเพิ่มปริมาณสัดส่วนของ nSiO₂ ส่งผลให้ความทนแรงดึงของคอมพอสิตมีค่าเพิ่มขึ้น และเพิ่มมากที่สุดเมื่อเติม OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วน 2/3 (45.2 MPa) ทั้งนี้เนื่องจาก nSiO₂ มีอนุภาคขนาดเล็กและกระจายตัวได้ดีกว่า OMMT ดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.12(b) พบว่า ยังสัมมอดูลัสของคอมพอสิตมีค่าสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU (1987.3 MPa) เนื่องจากความแข็งดึงของสารตัวเติม OMMT และ nSiO₂ ชัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ โดยยังสัมมอดูลัสของคอมพอสิตได้รับการปรับปรุงสูงสุดเมื่อเติม OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วน 2/3 (2310.7 MPa)

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.12(c) พบว่า การยืดตัว ณ จุดขาดของคอมพอสิตทุกอัตราส่วนมีค่าต่ำกว่าพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU (35.4%) และลดลงมากที่สุดเมื่อเติม OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วน 5/0 (9.7%) เนื่องจากความแข็งดึงสูงของสารตัวเติม OMMT และ nSiO₂ หากแต่ยังมีค่าสูงกว่า PLA ล้วน (5.3%) อย่างไรก็ตาม การเติม OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วน 2/3 ทำให้มีการยืดตัว ณ จุดขาด มากที่สุด (16.0%) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการกระจายตัวที่ดีของสารตัวเติมในพอลิเมอร์เมทริกซ์

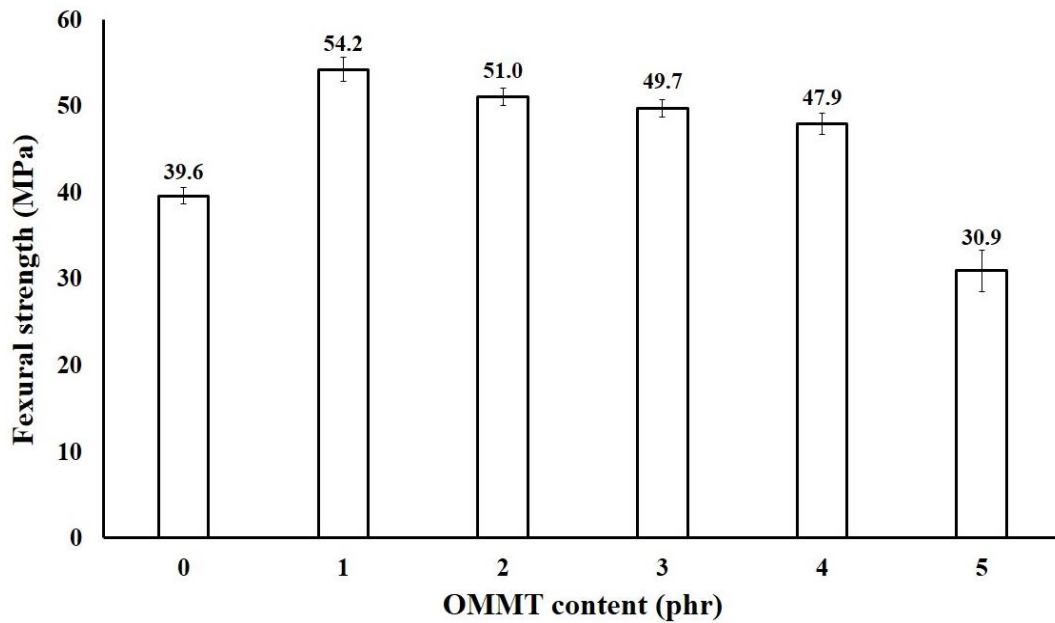
4.4.3 ความทนแรงดัดโค้ง (flexural strength, FS)

รูปที่ 4.13 แสดงความทนแรงดัดโค้งของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ขณะที่ รูปที่ 4.14 และ 4.15 แสดงความทนแรงดัดโค้งของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT และ OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ตามลำดับ



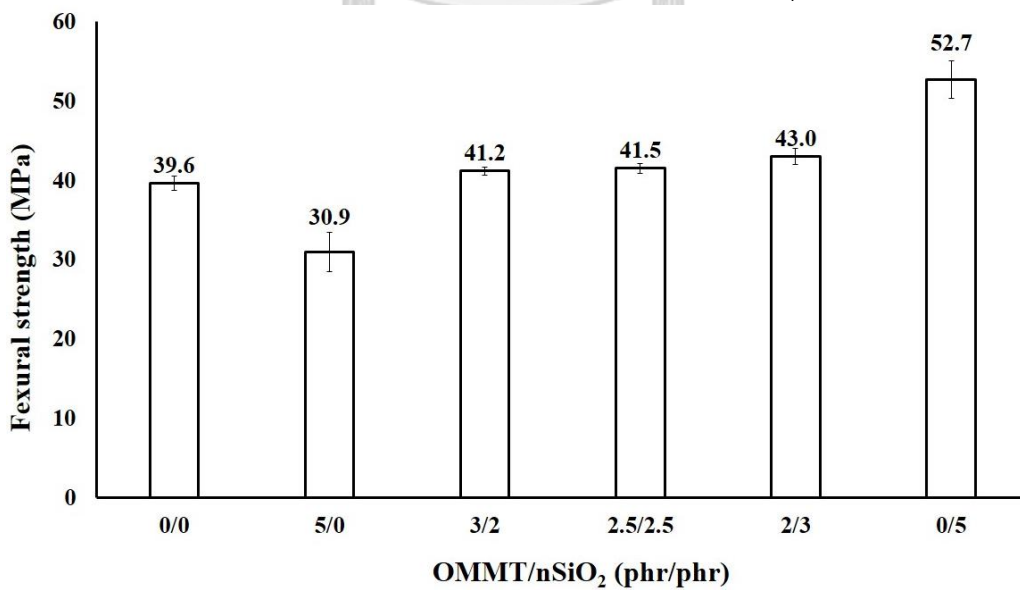
รูปที่ 4.13 ความทนแรงดัดโค้งของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.13 พบว่า ความทนแรงดัดโค้งของพอลิเมอร์ผสมทุกอัตราส่วนมีค่าต่ำกว่า PLA ล้วน (97.6 MPa) และมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ TPU เพิ่มขึ้น โดยมีความอยู่ในช่วง 67.8-22.4 MPa เนื่องจากความทนแรงดัดโค้งที่ต่ำของ TPU (1.4 MPa) จึงเป็นเหตุผลที่ทำให้พอลิเมอร์ผสมสามารถดัดโค้งได้ง่าย เมื่อเติม TPU ที่มีความอ่อนนุ่มกว่าเข้าไปใน PLA ที่มีความแข็ง ซึ่งผลการทดสอบนี้สอดคล้องกับผลการทดสอบความทนแรงกระแทก และผลการทดสอบยังส์มอดูลัส และการยืดตัว ณ จุดขาด ในการทดสอบความทนแรงดึงที่กล่าวมาแล้วข้างต้น



รูปที่ 4.14 ความทนแรงดัดโค้งของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.14 พบว่า ความทนแรงดัดโค้งของคอมพอสิตมีแนวโน้มสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU (39.6 MPa) โดยมีค่าอยู่ในช่วง 54.2-47.9 MPa เมื่อทำการเติม OMMT ที่ปริมาณ 1-4 phr เนื่องจากความแข็งตัวของ OMMT ส่งผลให้คอมพอสิตมีความทนต่อการเสียรูปเมื่อถูกดัดโค้งสูงขึ้น หากแต่เมื่อเติม OMMT ที่ปริมาณ 5 phr พบว่า ความทนแรงดัดโค้งมีค่าลดลงเหลือ 30.9 MPa ซึ่งเป็นผลมาจากการเกาะกลุ่มกันของ OMMT ที่มากขึ้น

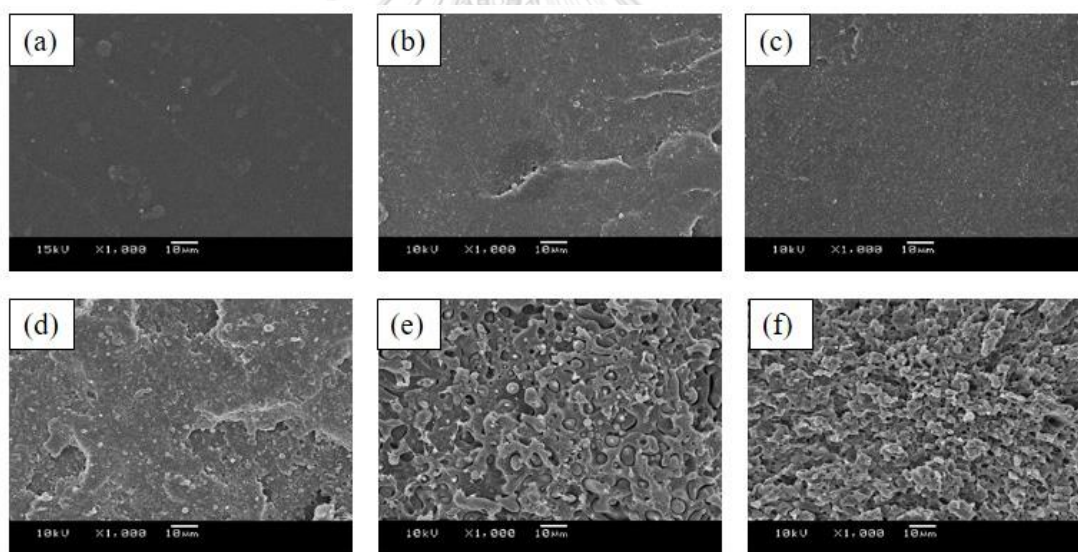


รูปที่ 4.15 ความทนแรงดัดโค้งของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂

จากตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.15 พบว่า ความทนแรงดัดโค้งของคอมพอสิตมีค่าสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU (39.6 MPa) เนื่องจากความแข็งตึงของสารตัวเติม OMMT และ $n\text{SiO}_2$ นอกจากนี้ ความทนแรงดัดโค้งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเติม $n\text{SiO}_2$ ปริมาณเพิ่มขึ้น โดยอยู่ในช่วง 41.2-52.7 MPa ทั้งนี้เนื่องจาก $n\text{SiO}_2$ มีขนาดเล็กและกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ดีกว่า OMMT

4.5 สัณฐานวิทยา (morphology)

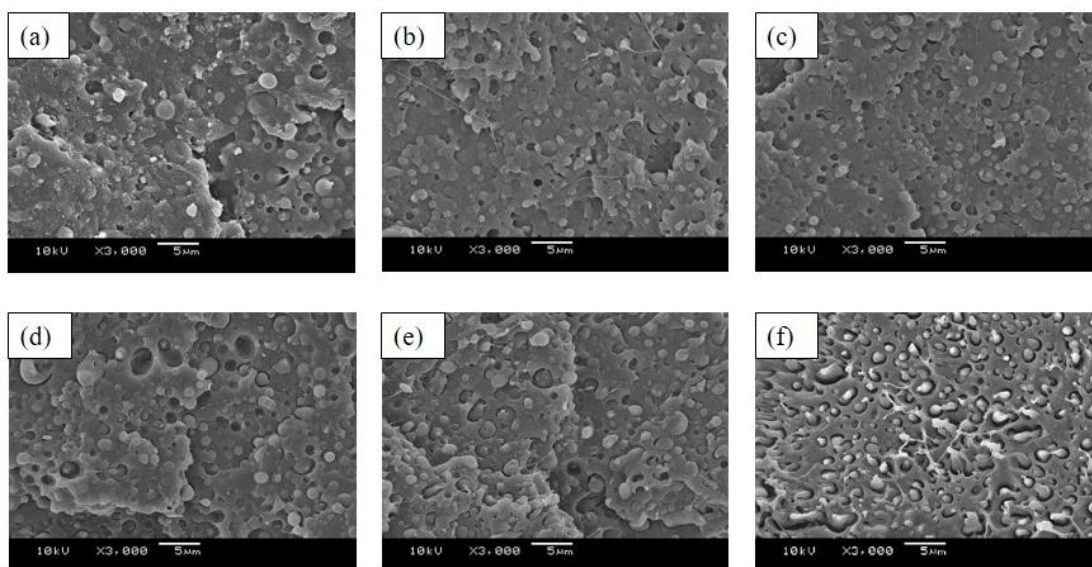
รูปที่ 4.16 แสดงสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักจากการทดสอบความทนแรงกระแทกของ PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ขณะที่ รูปที่ 4.17 และ 4.18 แสดงสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักจากการทดสอบความทนแรงกระแทกของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT และ OMMT/ $n\text{SiO}_2$ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ตามลำดับ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ภายใต้กำลังขยาย 1000 และ 3000 เท่า



รูปที่ 4.16 สัณฐานวิทยาของ (a) PLA และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU (w/w) ที่อัตราส่วน (b) 90/10, (c) 80/20, (d) 70/30, (e) 60/40 และ (f) 50/50 ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

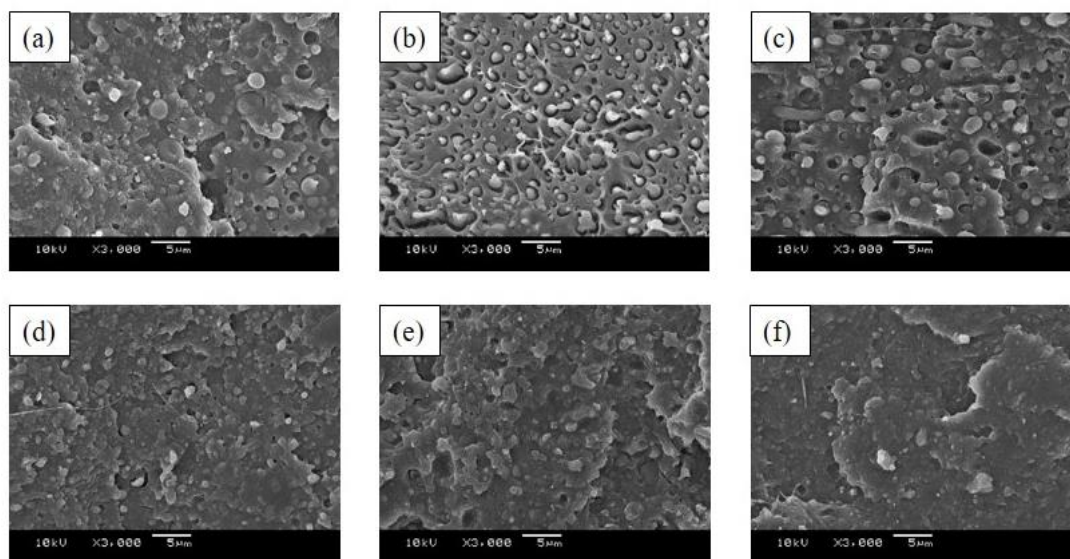
จากรูปที่ 4.16(a) พบว่า PLA มีพื้นผิวรอยแตกหักค่อนข้างเรียบ ซึ่งแสดงถึงลักษณะของวัสดุที่มีความแข็งเปราะ ขณะที่ไม่สามารถตรวจสอบสัณฐานวิทยาของ TPU ได้ เนื่องจาก TPU เป็นวัสดุที่มีความเหนียว จึงไม่เกิดการแตกหักจากการทดสอบความทนแรงกระแทก อย่างไรก็ตาม เมื่อเติม TPU ลงใน PLA ที่ปริมาณ TPU ร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนัก พบว่า พื้นผิวบริเวณรอยแตกหักมีลักษณะเป็นสันคลื่น (รูปที่ 4.16(b-d)) แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสมมีความเหนียวมากกว่า PLA และเมื่อปริมาณ TPU เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 40 และ 50 โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.16(e และ f)) ตามลำดับ

พบลักษณะการเกาะกลุ่มของ TPU และเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง ซึ่งแสดงถึงความไม่เข้ากัน (miscible blend) ระหว่างพอลิเมอร์ผสม ซึ่งส่งผลให้ความทนแรงกระแทกและการยืดตัว ณ จุดขาด สูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมข้างต้น มีความสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU ที่ได้กล่าวมาข้างต้น



รูปที่ 4.17 สัณฐานวิทยาของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT (phr) ที่ปริมาณ (a) 0 (b) 1 (c) 2 (d) 3 (e) 4 และ (f) 5 phr ที่กำลังขยาย 3000 เท่า

รูปที่ 4.17 พบว่า เมื่อทำการเติม OMMT (รูปที่ 4.17(b-f)) ส่งผลให้เกิดลักษณะการแยกเฟสและการหลุดออกของ TPU มากขึ้นเมื่อเติมปริมาณ OMMT เพิ่มขึ้น แสดงถึงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ไม่ดี ซึ่งอาจเนื่องมาจากสายโซ่โมเลกุลของ PLA บางส่วนเข้าไปแทรกระหว่างชั้นของ OMMT ทำให้อันตรกิริยาระหว่าง PLA และ TPU ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลสมบัติเชิงกลที่ได้กล่าวมาข้างต้น



รูปที่ 4.18 สัณฐานวิทยาของ 70/30 PLA/TPU ด้วยคอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ (phr/phr) ที่อัตราส่วน (a) 0/0 (b) 5/0 (c) 3/2 (d) 2.5/2.5 (e) 2/3 และ (f) 0/5 ที่กำลังขยาย 3000 เท่า

รูปที่ 4.18 พบว่า ลักษณะการแยกเฟสและการหลุดออกของ TPU ลดลง เมื่อมีปริมาณ nSiO₂ เพิ่มมากขึ้น ทำให้สามารถเกิดการส่งผ่านแรงระหว่างพอลิเมอร์เมทริกซ์กับสารตัวเติมได้มากขึ้น หากแต่การเติม nSiO₂ ที่ปริมาณ 5 phr (รูปที่ 4.18 (f)) จะเห็นกลุ่มก้อนที่เกิดจากการเกาะกลุ่มของ nSiO₂ ซึ่งจากลักษณะทางสัณฐานวิทยาของคอมพอสิตข้างต้น มีความสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลของคอมพอสิตที่ได้กล่าวมาข้างต้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

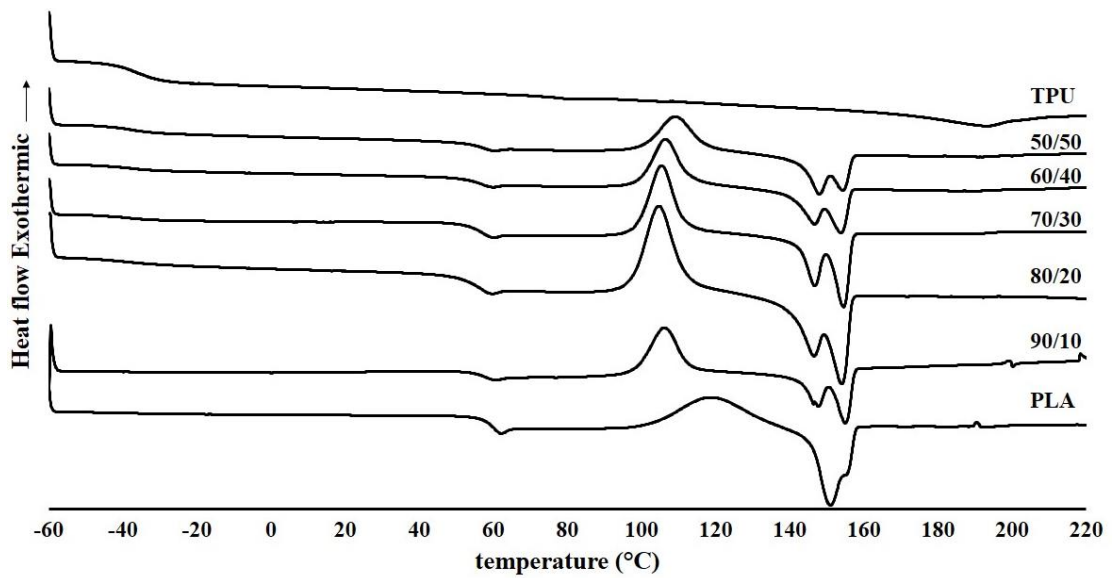
4.6 พฤติกรรมทางความร้อน (thermal behaviors)

ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน ของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ในอัตราส่วนต่าง ๆ ได้รวบรวมไว้ในตารางที่ 4.3 ซึ่งประกอบด้วย T_g , อุณหภูมิการเกิดผลึกเย็น (cold crystallization temperature, T_{cc}) และ อุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature, T_m) ซึ่งหาได้จาก DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สอง (second heating scan) ส่วนขั้นตอนทำให้เย็น (cooling scan) ในงานวิจัยนี้ไม่พบอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ของ PLA เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีอัตราการเกิดผลึกช้ามาก[38] ดังนั้นเมื่อขึ้นงานตัวอย่างที่หลอมเหลวถูกลดอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 5 องศาเซลเซียส ต่อนาที จึงทำให้โมเลกุลของ PLA ไม่มีเวลาพอในการจัดเรียงตัวเป็นผลึก

ตารางที่ 4.3 พฤติกรรมทางความร้อนของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU, 70/30 PLA/TPU คอมพอสิต ด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

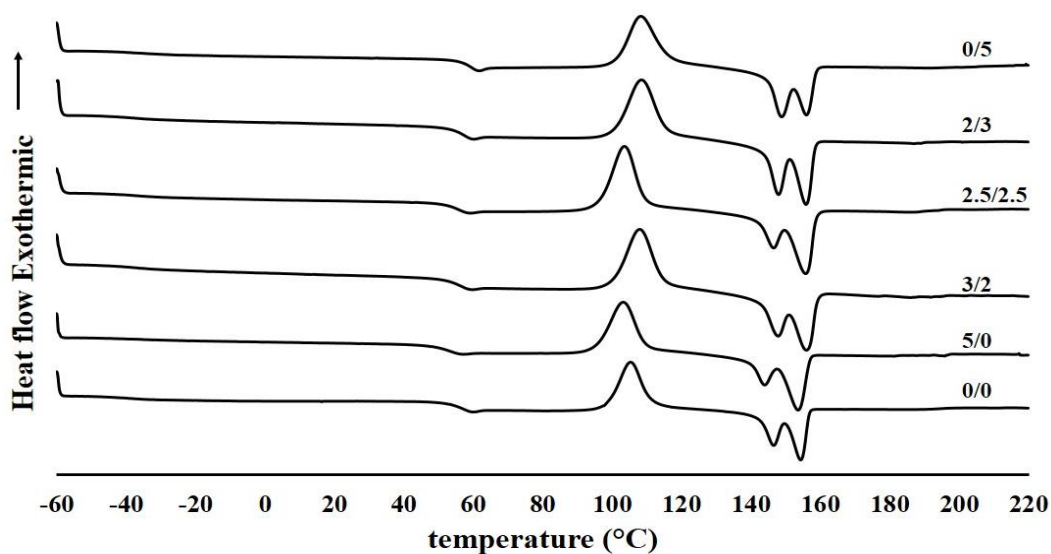
Sample	PLA				TPU	
	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _g (°C)	T _m (°C)
PLA/TPU (w/w)						
100/0	58.3	118.4	-	150.9	-	-
90/10	55.1	106.3	147.7	155.1	-	-
80/20	54.9	104.7	146.2	154.1	-45.8	-
70/30	55.9	105.3	146.5	154.5	-44.5	-
60/40	55.1	106.4	146.4	153.9	-42.1	-
50/50	56.0	109.2	147.9	154.6	-39.4	-
0/100	-	-	-	-	-39.9	193.1
PLA/TPU/OMMT/nSiO ₂ (w/w/phr/phr)						
70/30/5/0	51.9	103.4	143.9	153.7	-48.4	-
70/30/3/2	55.4	108.0	147.7	156.3	-42.8	-
70/30/2.5/2.5	55.0	103.7	146.5	156.0	-42.5	-
70/30/2/3	56.5	108.6	148.0	156.0	-43.0	-
70/30/0/5	58.1	108.4	148.8	156.2	-45.5	-

รูปที่ 4.19 และ 4.20 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ตามลำดับ ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สอง



รูปที่ 4.19 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU

จากตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.19 พบว่า PLA มี T_g เท่ากับ 58.3 องศาเซลเซียส ขณะที่ TPU มี T_g เท่ากับ -39.9 องศาเซลเซียส และเมื่อเติม TPU ลงใน PLA พบว่า ปรากฏ T_g ของ PLA และ TPU อยู่ในช่วง 54.9 ถึง 56.0 องศาเซลเซียส และ -45.8 ถึง -39.4 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU มีความเข้ากันได้บางส่วน (partially miscible blends) นอกจากนี้ พบว่า T_g ของ PLA ในทุกอัตราส่วนของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงจาก PLA ล้วน แสดงให้เห็นว่าสายโซ่โมเลกุลของ PLA เคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ความแข็งแรงลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลของสมบัติเชิงกลที่ได้กล่าวมาข้างต้น และเมื่อพิจารณา T_{cc} พบว่า PLA มี T_{cc} เท่ากับ 118.4 องศาเซลเซียส และเมื่อทำการเติม TPU ลงใน PLA ทำให้ T_{cc} ของ PLA มีค่าลดลงอยู่ในช่วง 104.7-109.2 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าการเติม TPU ลงใน PLA ทำให้ PLA ในพอลิเมอร์ผสมเกิดผลึกในขณะหลอมเหลวได้เร็วขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณา T_m ของ PLA ล้วน พบว่า ปรากฏพิกการหลอมเหลว 1 ตำแหน่งที่ 150.9 องศาเซลเซียส ขณะที่ TPU มีค่า T_m เท่ากับ 193.1 องศาเซลเซียส และเมื่อทำการเติม TPU ใน PLA พบว่า T_m ของ PLA ปรากฏพิก 2 ตำแหน่ง ทั้งนี้เนื่องจากว่า PLA เกิดผลึกที่ไม่สมบูรณ์และเกิดการหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำ จากนั้นผลึกที่หลอมเหลวสามารถเกิดผลึกใหม่ (recrystallization) ที่มีโครงสร้างสมบูรณ์กว่าและหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงกว่า [39]



รูปที่ 4.20 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂

จากตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.20 พบว่า คอมพอสิตของ 70/30 PLA/TPU ที่เติมด้วย OMMT/nSiO₂ ปรากฏ T_g ของ PLA ซึ่งอยู่ในช่วง 51.9 ถึง 58.1 องศาเซลเซียส และเมื่อพิจารณา T_{cc} พบว่า การเติม OMMT/nSiO₂ ลงใน พอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU ทำให้ T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงอยู่ในช่วง 103.4 ถึง 108.6 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเติม OMMT/nSiO₂ ลงในพอลิเมอร์ผสม ทำให้เกิดผลึกในขณะหลอมเหลวได้เร็วขึ้น เนื่องจากใช้อุณหภูมิในการเกิดผลึกที่ลดลง แสดงให้เห็นว่า OMMT/nSiO₂ ส่งเสริมการเกิดผลึกให้กับพอลิเมอร์ผสมได้ นอกจากนี้เมื่อพิจารณา T_m ของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิต ด้วย OMMT/nSiO₂ พบว่า ปรากฏพีการหลอมเหลวของ PLA 2 ตำแหน่ง อยู่ในช่วง 143.9 ถึง 148.8 และ 153.7 ถึง 156.3 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แต่ไม่ปรากฏพีการหลอมเหลวของ TPU

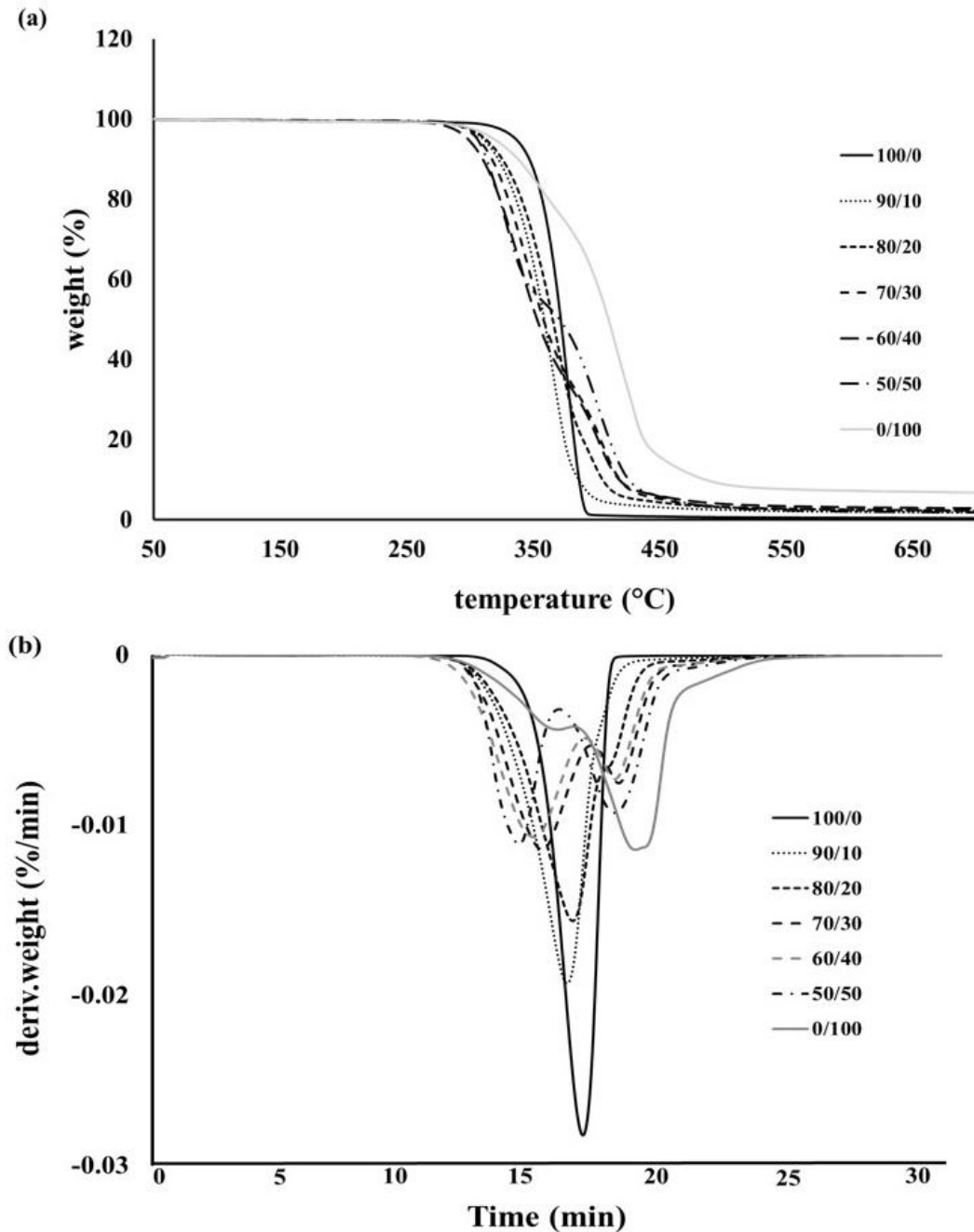
4.7 เสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability)

ผลการวิเคราะห์หาเสถียรภาพทางความร้อนของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU, 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ในอัตราส่วนต่าง ๆ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์น้ำหนักภายใต้ความร้อน (ทีจีเอ) แสดงไว้ในตารางที่ 4.4 ซึ่งประกอบด้วยอุณหภูมิเริ่มสลายตัว (T_{onset}), อุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด (T_{max}), อุณหภูมิสิ้นสุดการสลายตัว (T_{endset}) และปริมาณเถ้า (char) ที่เหลืออยู่ ณ อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.4 เสถียรภาพทางความร้อน TGA ของ PLA, TPU พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ในอัตราส่วนต่าง ๆ

Sample	First step			Second step			
	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{endset} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{endset} (°C)	residue at 700 °C (%)
PLA/TPU (w/w)							
100/0	347.1	379.4	396.6	-	-	-	0.4
90/10	322.4	367.9	390.3	-	-	-	1.8
80/20	323.0	371.7	390.3	395.4	403.3	414.6	2.3
70/30	304.3	347.3	380.5	392.8	409.2	429.7	2.2
60/40	296.8	340.1	375.4	386.9	405.7	427.0	2.8
50/50	297.5	341.6	365.6	383.4	412.7	434.9	3.3
0/100	-	-	-	362.5	420.9	447.2	6.7
PLA/TPU/OMMT/nSiO ₂ (w/w/phr/phr)							
70/30/5/0	302.2	343.7	373.1	385.3	403.4	426.6	3.4
70/30/3/2	319.9	354.7	384.5	393.8	409.2	432.2	5.6
70/30/2.5/2.5	319.5	353.5	387.8	394.3	408.9	427.6	4.6
70/30/2/3	317.5	350.9	379.8	390.1	406.1	426.4	5.4
70/30/0/5	331.1	355.9	394.7	401.1	416.9	434.5	5.5

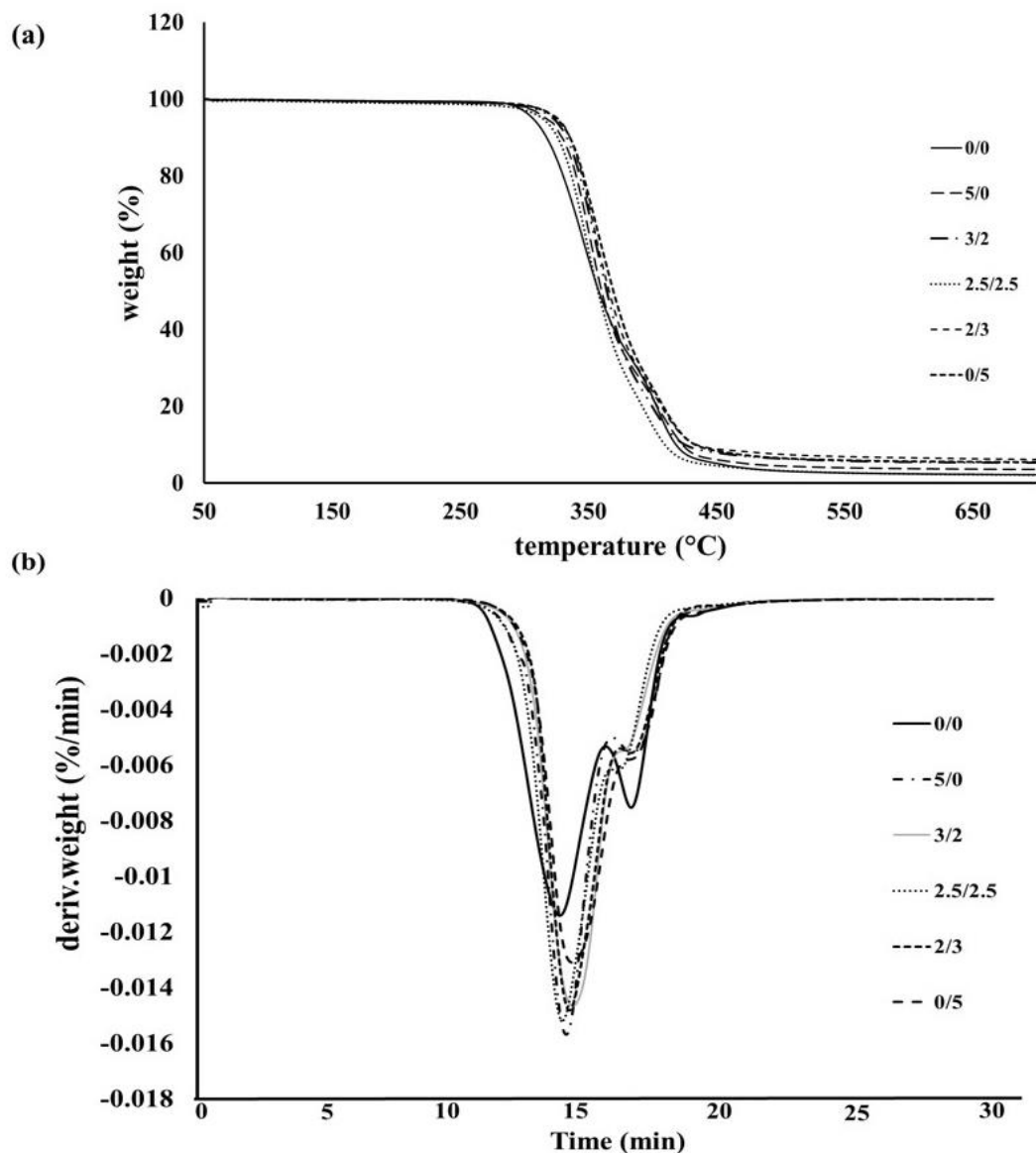
รูปที่ 4.21 และ 4.22 แสดง TGA และ DTG เทอร์โมแกรมของ PLA, TPU และ พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU, 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ในอัตราส่วนต่าง ๆ ตามลำดับ



รูปที่ 4.21 (a) TGA และ (b) DTG เทอร์โมแกรมของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU

จากตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.21 พบว่า PLA มีช่วงอุณหภูมิการสลายตัวอยู่ที่ประมาณ 347.1-396.6 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิสลายตัวสูงสุดที่ 379.4 องศาเซลเซียส ขณะที่ TPU มี

ช่วงอุณหภูมิการสลายตัวอยู่ที่ประมาณ 362.5-447.2 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิสลายตัวสูงสุดที่ 420.9 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่า TPU มีเสถียรภาพทางความร้อนมากกว่า PLA อย่างชัดเจน เมื่อใส่ TPU ใน PLA พบว่า การเติม TPU ที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พอลิเมอร์ผสมมีการสลายตัว 1 ชั้น อาจเนื่องมาจากการเติม TPU ในปริมาณที่น้อยจนไม่สามารถมองเห็นอุณหภูมิการสลายตัวของ TPU ได้ แต่เมื่อเติมปริมาณของ TPU ในปริมาณมากขึ้น พอลิเมอร์ผสมมีช่วงอุณหภูมิการสลายตัว 2 ชั้น โดยชั้นแรกเป็นการสลายตัวของ PLA และชั้นที่สองเป็นการสลายตัวของ TPU อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมชั้นแรกมีค่าต่ำกว่า PLA ซึ่งอาจเกิดจากความไม่เข้ากันของ PLA และ TPU [40] หากแต่อุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมชั้นสองมีค่ามากกว่า TPU เมื่อทำการเติม TPU ที่ปริมาณร้อยละ 20-30 โดยน้ำหนัก ซึ่งอาจเกิดจากเง้าที่เกิดจากการสลายตัวสามารถปกป้องพื้นผิวของพอลิเมอร์ไม่ให้ความร้อนแพร่หรือซึมผ่านเข้าไปถึง [28] ขณะที่การเติม TPU ร้อยละ 40 และ 50 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้อุณหภูมิการสลายตัวทั้งสองชั้นลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากการแยกเฟสของพอลิเมอร์ทั้งสองดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น นอกจากนี้ พบว่า PLA มีปริมาณเง้าเล็กน้อย (0.4%) ขณะที่ TPU มีปริมาณเง้ามากกว่า (6.7%) จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมมีปริมาณเง้าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ TPU ที่เพิ่มขึ้น

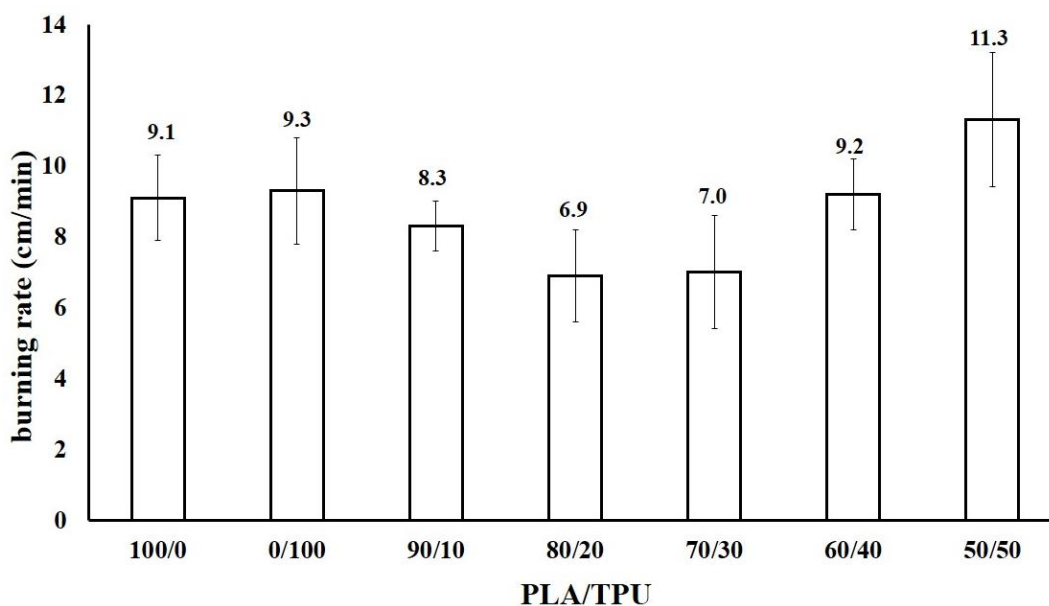


รูปที่ 4.22 (a) TGA และ (b) DTG เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂

จากตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.22 พบว่าพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU ด้วย OMMT/nSiO₂ มีการสลายตัว 2 ชั้น เช่นเดียวกับพอลิเมอร์ผสม โดยชั้นแรกเป็นการสลายตัวของ PLA และชั้นที่สองเป็นการสลายตัวของ TPU ซึ่งมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม แสดงให้เห็นว่าคอมพอสิตมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าพอลิเมอร์ผสม ทั้งนี้เนื่องจาก OMMT/nSiO₂ สามารถดูดซับความร้อนและสลายตัวเป็นเถ้าปกคลุมชั้นทศสอปไม่ให้ความร้อนแพร่ผ่านไปถึง โดยจะเห็นได้จากปริมาณเถ้าของคอมพอสิตเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณ OMMT/nSiO₂ ที่เพิ่มขึ้น

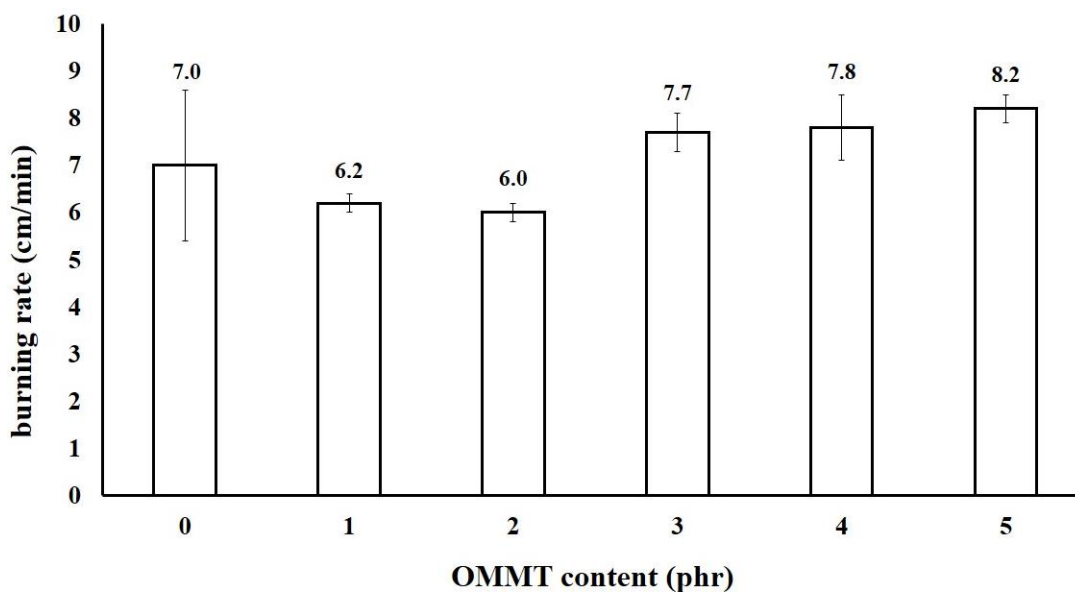
4.8 การลามไฟ (flammability)

รูปที่ 4.23 แสดงค่าอัตราการลามไฟของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ขณะที่ รูปที่ 4.24 และ 4.25 แสดงค่าอัตราการลามไฟของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT และ OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ตามลำดับ ตามมาตรฐาน UL-40 โดยการทดสอบในแนวตั้ง (vertical burning- test)



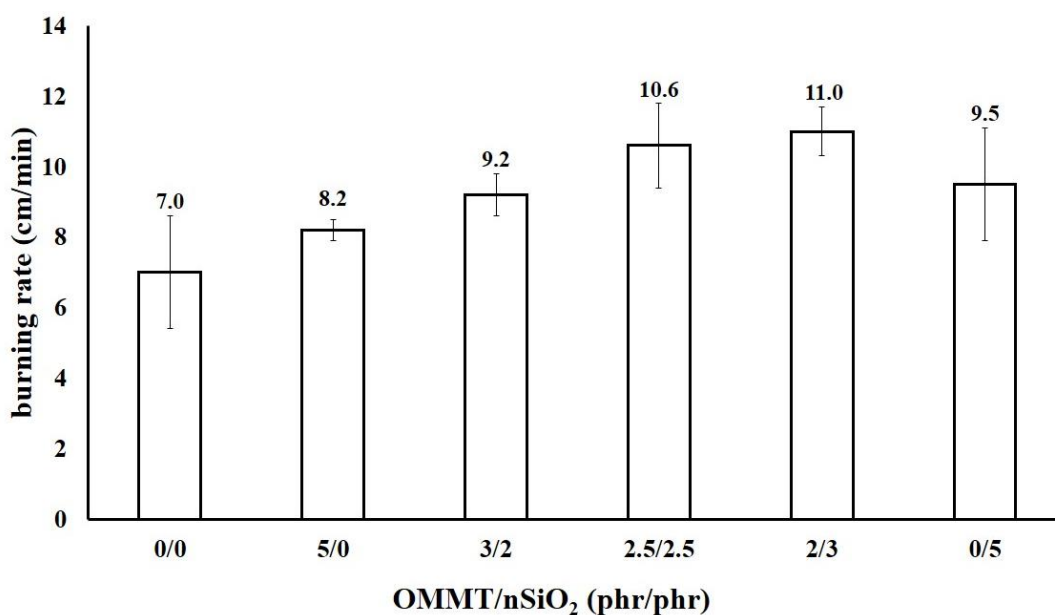
รูปที่ 4.23 อัตราการลามไฟของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU

จากรูปที่ 4.23 พบว่า PLA มีอัตราการลามไฟเท่ากับ 9.1 cm/min ขณะที่ TPU มีอัตราการลามไฟเท่ากับ 9.3 cm/min ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ PLA เมื่อเติม TPU ลงใน PLA ที่ปริมาณร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนัก พบว่า พอลิเมอร์มีอัตราการลามไฟที่ลดลงอยู่ในช่วง 7.0-8.3 cm/min แสดงให้เห็นว่าการเติม TPU ลงใน PLA ส่งผลให้พอลิเมอร์ผสมมีความทนไฟมากขึ้นเนื่องจากการเติม TPU ลงไปใน PLA ส่งผลให้เกิดปริมาณเถ้ามากขึ้นเมื่อเกิดการเผาไหม้ ซึ่งเถ้าที่เกิดขึ้นจะไปปกคลุมชั้นทดสอบไม่ให้ออกซิเจนแพร่ผ่านไปถึง [41] อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการเติม TPU ที่ปริมาณร้อยละ 40 และ 50 โดยน้ำหนัก พบว่า พอลิเมอร์ผสมมีอัตราการลามไฟเพิ่มขึ้นเท่ากับ 9.2 และ 11.3 ตามลำดับ เนื่องจากแรงยึดเกาะระหว่างเฟสไม่ดี ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างเฟสที่ให้ออกซิเจนสามารถแทรกเข้าไปได้ง่ายและเป็นตัวช่วยให้เกิดการลามไฟต่อไป [42]



รูปที่ 4.24 อัตราการลามไฟของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT

จากรูปที่ 4.24 พบว่า การเติม OMMT ในพอลิเมอร์ผสมที่ปริมาณ 1 และ 2 phr ส่งผลให้คอมพอสิตมีอัตราการลามไฟลดลงเท่ากับ 6.2 และ 6.0 cm/min จาก 7.0 cm/min (70/30 PLA/TPU) เนื่องจาก OMMT มีลักษณะอนุภาคเป็นแผ่นเรียงซ้อนกันเป็นชั้น จึงสามารถช่วยสกัดกั้นออกซิเจนและความร้อนได้ดี อย่างไรก็ตาม เมื่อเติม OMMT ที่ปริมาณ 3-5 phr พบว่า อัตราการลามไฟเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วง 7.7-8.2 cm/min ทั้งนี้เนื่องจากการเติม OMMT อาจส่งผลให้เกิดการแยกเฟสระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น ซึ่งส่งผลให้ออกซิเจนสามารถเกิดการแพร่ผ่านเข้าไปได้ง่าย จึงทำให้คอมพอสิตมีอัตราการลามไฟสูงขึ้น

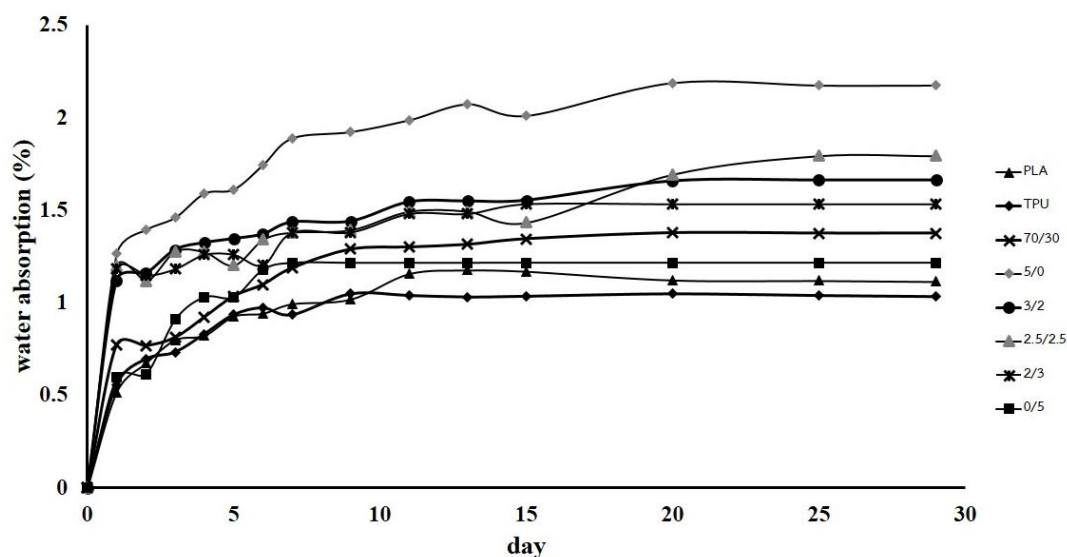


รูปที่ 4.25 อัตราการลามไฟของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂

จากรูปที่ 4.25 พบว่า คอมพอสิตทุกอัตราส่วนมีอัตราการลามไฟสูงกว่าพอลิเมอร์ผสม โดยอยู่ในช่วง 8.2-11.0 cm/min และเมื่อเพิ่มปริมาณสัดส่วนของ nSiO₂ เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการลามไฟของคอมพอสิตมีค่าสูงขึ้น และสูงสุดเมื่อมีปริมาณ OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วน 2/3 ทั้งนี้เนื่องจาก nSiO₂ มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมที่เกิดการสกัดกั้นออกซิเจนและความร้อนน้อยกว่า OMMT [28]

4.9 การดูดซึมน้ำ (water absorption)

รูปที่ 4.26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การดูดซึมน้ำและจำนวนวันที่ทำการทดสอบของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.26 การดูดซึมน้ำของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.26 พบว่า ชั้นทดสอบในทุกอัตราส่วนมีการดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วภายใน 4 วันแรกของการทดสอบ และเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามจำนวนวันทดสอบที่เพิ่มขึ้น หลักจากนั้นการดูดซึมน้ำจะค่อย ๆ เข้าสู่จุดอิ่มตัว นอกจากนี้ พบว่า PLA และ TPU มีการดูดซึมน้ำใกล้เคียงกัน และเมื่อทำการเติม TPU ที่ปริมาณร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก ลงใน PLA พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีการดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้นเล็กน้อย นอกจากนี้ การดูดซึมน้ำของคอมพอสิตเพิ่มขึ้นตามปริมาณ OMMT ที่เพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้เนื่องจากช่องว่างระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ทั้งสองที่ได้กล่าวไปข้างต้น อีกทั้ง OMMT มีความสามารถในการดูดซึมน้ำได้ดี จึงส่งผลให้คอมพอสิตสามารถดูดซึมน้ำได้มากขึ้น จากผลการดูดซึมน้ำแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพของคอมพอสิต ซึ่งมีแนวโน้มที่จะเกิดการย่อยสลายโดยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ที่เคลื่อนตัวเข้าไปในผลิตภัณฑ์โดยอาศัยน้ำเป็นตัวกลางได้มากขึ้น

4.10 การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังดิน

4.10.1 น้ำหนักของชั้นทดสอบที่หายไป

ตารางที่ 4.5 แสดงน้ำหนักที่หายไปของชั้นทดสอบของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU, และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ภายหลังจากการฝังดินเป็นเวลา 0, 30 และ 60 วัน

ตารางที่ 4.5 น้ำหนักที่หายไปของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ในอัตราส่วนต่าง ๆ

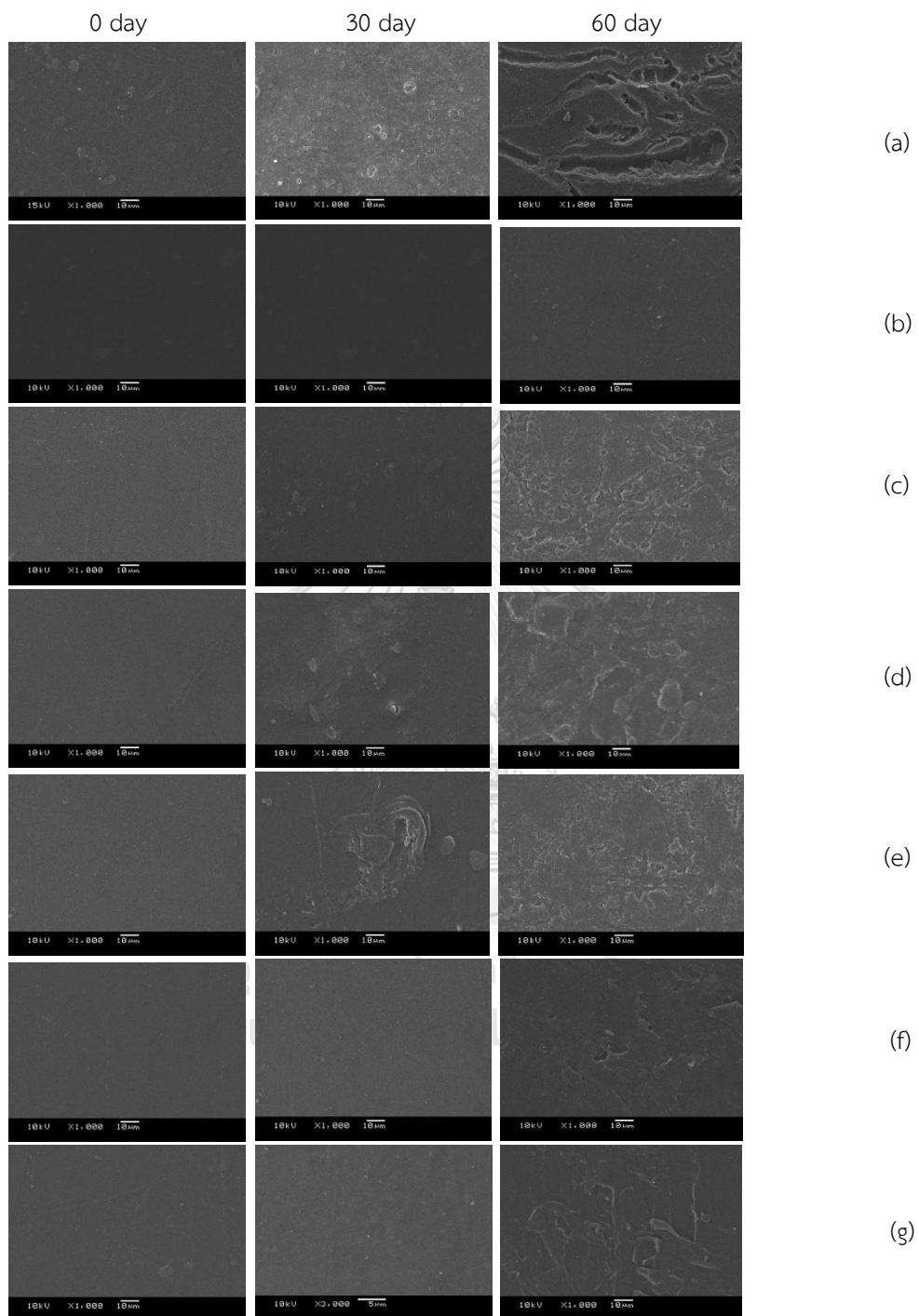
Sample	น้ำหนัก (g)				
	0 วัน	30 วัน	%ที่หายไป	60 วัน	%ที่หายไป
PLA/TPU(w/w)					
100/0	6.24	6.02	3.624	6.00	3.892
90/10	6.37	6.35	0.233	6.15	3.368
80/20	6.27	6.27	0.003	6.13	2.344
70/30	6.29	6.29	0.017	6.11	2.974
60/40	6.27	6.27	0.007	6.19	1.359
50/50	6.30	6.29	0.011	6.18	1.841
0/100	6.22	6.21	0.062	6.20	0.337
PLA/TPU/OMMT/nSiO ₂ (w/w/phr/phr)					
70/30/5/0	6.38	6.36	0.308	6.35	0.538
70/30/3/2	6.34	6.34	0.039	6.33	0.245
70/30/2.5/2.5	6.32	6.32	0.104	6.31	0.268
70/30/2/3	6.36	6.36	0.034	6.26	1.614
70/30/0/5	6.32	6.32	0.030	6.31	0.186

จากตารางที่ 4.5 พบว่า เมื่อขึ้นทดสอบผ่านการฝังดิน ส่งผลทำให้น้ำหนักมีแนวโน้มลดลงตามระยะเวลาในการฝังดินที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งอาจบ่งบอกได้ว่าขึ้นทดสอบเกิดการสลายตัวได้บางส่วน

CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.10.2 สันฐานวิทยา

รูปที่ 4.27 และ 4.28 แสดงสันฐานวิทยาบนพื้นผิวขึ้นทดสอบของ PLA, พอลิเมอร์ผสม PLA/TPU และ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ภายหลังจากการฝังดินเป็นเวลา 0, 30 และ 60 วัน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ภายใต้อำนาจขยาย 1000 เท่า

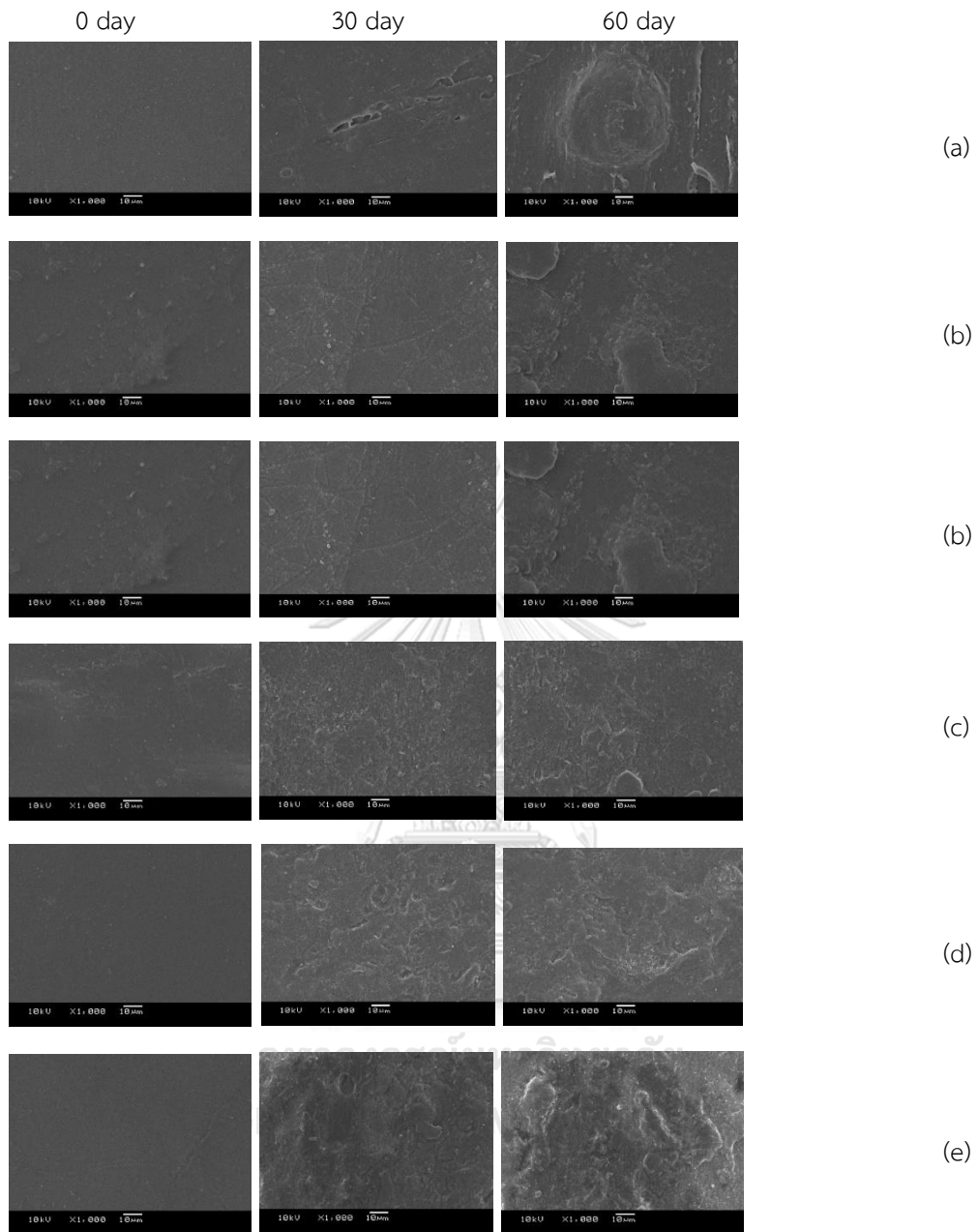


รูปที่ 4.27 สัณฐานวิทยาของ (a) PLA, (b) TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU (w/w) ที่อัตราส่วน (c) 90/10, (d) 80/20, (e) 70/30, (f) 60/40 และ (g) 50/50 ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ภายหลังจากฝังดิน 0, 30 และ 60 วัน

จากรูปที่ 4.27 พบว่า พื้นผิวของชิ้นทดสอบก่อนทำการฝังดินมีลักษณะค่อนข้างเรียบ หลังจากฝังดินไปแล้ว 60 วัน (รูปที่ 4.27(a)) ชิ้นทดสอบเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยพบรอยกร่อนเกิดขึ้นที่บริเวณพื้นผิว เนื่องจากเกิดการย่อยสลายที่ผิวของชิ้นทดสอบ ขณะที่ TPU ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน (รูปที่ 4.27(b)) แสดงให้เห็นว่า TPU ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพได้ เมื่อเติม TPU ที่ปริมาณร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนัก ใน PLA (รูปที่ 4.27(c-e)) พบลักษณะการกร่อนที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นทดสอบ ซึ่งเกิดจากการย่อยสลายของ PLA เมื่อทำการฝังดิน อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการเติม TPU ที่ปริมาณร้อยละ 40 และ 50 โดยน้ำหนัก ใน PLA พบการกร่อนที่บริเวณพื้นผิวของชิ้นทดสอบลดลง ทั้งนี้เนื่องจากมีปริมาณ TPU ที่ไม่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้ความสามารถในการย่อยสลายของพอลิเมอร์ผสมลดลง

จากรูปที่ 4.28 พบว่า พื้นผิวของชิ้นทดสอบก่อนทำการฝังดินมีลักษณะค่อนข้างเรียบ หลังจากฝังดิน พบว่า คอมพอสิตมีรอยหยابและกร่อนเกิดขึ้น และเห็นชัดเจนเมื่อทำการฝังดินเป็นเวลา 60 วัน แสดงให้เห็นว่าชิ้นทดสอบสามารถเกิดการย่อยสลายได้เมื่อทำการฝังดิน





รูปที่ 4.28 สัณฐานวิทยาของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ (phr/phr) ที่อัตราส่วน (a) 5/0, (b) 3/2, (c) 2.5/2.5, (d) 2/3 และ (e) 0/5 ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ภายหลังจากฝังดิน 0, 30 และ 60 วัน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) ด้วยการเตรียมเป็นพอลิเมอร์ผสมกับเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (TPU) และไฮบริดคอมพอสิตของพอลิเมอร์ผสมที่อัตราส่วน 70/30 PLA/TPU กับ ออร์กาโน-มอนต์มอริลโลไนต์ (OMMT) และนาโนซิลิกา ($n\text{SiO}_2$) ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวคู่ ตามด้วยเครื่องฉีดแบบ สามารถสรุปได้ดังนี้

1. จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของ OMMT ด้วยเทคนิค XRD พบว่า การใส่ OMMT ลงในพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU ทำให้ระนาบชั้นของ OMMT ขยายออกตามปริมาณของ OMMT ที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์สามารถแทรกสอดเข้าไปในชั้นของ OMMT ได้มากขึ้น และระนาบชั้นของ OMMT ลดลงเมื่อมีการเติม $n\text{SiO}_2$

2. การเติม TPU ลงใน PLA ทำให้ความทนแรงดึง ยังสัมพันธ์ และความทนแรงดัดโค้งของพอลิเมอร์ผสมลดลง แต่ความทนแรงกระแทกและการยืดตัว ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้นทุกอัตราส่วนเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA แสดงให้เห็นว่า TPU ช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความเปราะของ PLA ซึ่งงานวิจัยนี้ได้เลือกอัตราส่วนที่เหมาะสมคือ 70/30 PLA/TPU เพื่อทำการเตรียมเป็นคอมพอสิตด้วย OMMT ที่อัตราส่วน 1, 2, 3, 4 และ 5 phr และ OMMT/ $n\text{SiO}_2$ ที่อัตราส่วน 5/0, 3/2, 2.5/2.5, 2/3 และ 0/5 (phr/phr)

3. คอมพอสิตมีค่ายังสัมพันธ์ และความทนแรงดัดโค้งที่สูงขึ้น เมื่อใส่ OMMT และ OMMT/ $n\text{SiO}_2$ แต่ความทนแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด และความทนแรงกระแทกมีค่าลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU

4. การเติม TPU ร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนัก ลงใน PLA ส่งผลให้สัณฐานวิทยาของ PLA มีลักษณะเป็นเส้นคลื่นซึ่งแสดงลักษณะของชิ้นงานที่เหนียว แต่เมื่อมีการเพิ่มปริมาณร้อยละ TPU 40-50 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้เกิดการแยกเฟสระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง และเมื่อใส่สารตัวเติม OMMT และ OMMT/ $n\text{SiO}_2$ ส่งผลให้เกิดช่องว่าง ซึ่งแสดงถึงการแยกเฟสและหลุดออกของ TPU

5. การเติม TPU ลงใน PLA ทำให้ PLA ในพอลิเมอร์ผสมเกิดผลึกขณะหลอมเหลวได้เร็วขึ้น นอกจากนี้การเติม OMMT และ OMMT/ $n\text{SiO}_2$ ทำให้ PLA ในคอมพอสิตเกิดผลึกในขณะหลอมเหลวได้เร็วขึ้น แสดงให้เห็นว่า TPU, OMMT และ OMMT/ $n\text{SiO}_2$ ส่งเสริมการเกิดผลึกขณะหลอมเหลวของพอลิเมอร์ผสม

6. พอลิเมอร์ผสมมีเสถียรภาพทางความร้อนลดลงจาก PLA และ TPU และการเติมสารตัวเติม OMMT และ OMMT/nSiO₂ ลงในพอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU ทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของคอมพอสิตเพิ่มขึ้น

7. การเติม TPU ที่ปริมาณร้อยละ 10-30 โดยน้ำหนัก ลงใน PLA ช่วยให้อัตราการลุกลามไฟของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง แต่เมื่อใส่มากกว่าร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก พบว่าอัตราการลุกลามไฟเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การเติม OMMT และ OMMT/nSiO₂ ลงในพอลิเมอร์ผสม 70/30/PLA/TPU ในปริมาณที่เหมาะสม ช่วยให้อัตราการลุกลามไฟของคอมพอสิตลดลง

8. การเติม TPU ลงใน PLA ทำให้การย่อยสลายของ PLA ลดลงตามปริมาณ TPU ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อทำการเติม OMMT และ OMMT/nSiO₂ พบว่า คอมพอสิตยังคงสามารถเกิดการย่อยสลายทางชีวภาพได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ทดลองใช้สารช่วยผสม (compatibilizer) ระหว่าง PLA และ TPU เพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด

2. ทดลองดัดแปรพื้นผิวของ nSiO₂ ด้วยสารควบคู่ (coupling agent) เพื่อปรับปรุงการกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์

3. ทดลองผสมสารตัวเติมกับพอลิเมอร์โดยไม่ผ่านการผสมในเครื่องผสมแบบปิดก่อน เพื่อป้องกันการแยกเฟสระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง

บรรณานุกรม

- [1] Jašo, V., Cvetinov, M., Rakić, S., and Petrović, Z.S. Bio-plastics and elastomers from polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends. Journal of Applied Polymer Science 131(22) (2014).
- [2] Savas, L.A. and Hancer, M. Montmorillonite reinforced polymer nanocomposite antibacterial film. Applied Clay Science 108 (2015): 40-44.
- [3] Godavitarne, C., Robertson, A., Peters, J., and Rogers, B. Biodegradable materials. Orthopaedics and Trauma 31(5) (2017): 316-320.
- [4] Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). Journal of polymers and the environment v. 9(no. 2) (2001): pp. 63-84-2001 v.9 no.2.
- [5] Lim, L.T., Auras, R., and Rubino, M. Processing technologies for poly(lactic acid). Progress in Polymer Science 33(8) (2008): 820-852.
- [6] Lim, J.S., Park, K.-i., Chung, G.S., and Kim, J.H. Effect of composition ratio on the thermal and physical properties of semicrystalline PLA/PHB-HHx composites. Materials Science and Engineering: C 33(4) (2013): 2131-2137.
- [7] Dorgan, J.R., Lehermeier, H., and Mang, M. Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s. Journal of Polymers and the Environment 8(1) (2000): 1-9.
- [8] Nam, B.-U., Min, K.-D., and Son, Y. Investigation of the nanostructure, thermal stability, and mechanical properties of polylactic acid/cellulose acetate butyrate/clay nanocomposites. Materials Letters 150 (2015): 118-121.
- [9] Chang, J.-H., An, Y.U., and Sur, G.S. Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 41(1) (2002): 94-103.
- [10] Viba unveils masterbatches to improve mechanical properties of PLA. Additives for Polymers 2011(6) (2011): 3.
- [11] Jamshidian, M., Tehrany, E.A., Imran, M., Jacquot, M., and Desobry, S. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety 9(5) (2010): 552-571.

- [12] Singla, R.K., Zafar, M.T., Maiti, S.N., and Ghosh, A.K. Physical blends of PLA with high vinyl acetate containing EVA and their rheological, thermo-mechanical and morphological responses. *63* (2017): 398-406.
- [13] Homklin, R. and Hongsriphan, N. Mechanical and Thermal Properties of PLA/PBS Co-continuous Blends Adding Nucleating Agent. *Energy Procedia* 34 (2013): 871-879.
- [14] Pivsa-Art, W., Pavasupree, S., O-Charoen, N., Insuan, U., Jailak, P., and Pivsa-Art, S. Preparation of Polymer Blends Between Poly (L-Lactic Acid), Poly (Butylene Succinate-Co-Adipate) and Poly (Butylene Adipate-Co-Terephthalate) for Blow Film Industrial Application. *Energy Procedia* 9 (2011): 581-588.
- [15] Adrar, S., Habi, A., Ajji, A., and Grohens, Y. Synergistic effects in epoxy functionalized graphene and modified organo-montmorillonite PLA/PBAT blends. *Applied Clay Science* 157 (2018): 65-75.
- [16] Jing, X., Mi, H.-Y., Peng, X.-F., and Turng, L.-S. The morphology, properties, and shape memory behavior of polylactic acid/thermoplastic polyurethane blends. *Polymer Engineering & Science* 55(1) (2014): 70-80.
- [17] de Avila Bockorny, G., Forte, M.M.C., Stamboroski, S., Noeske, M., Keil, A., and Leite Cavalcanti, W. Modifying a thermoplastic polyurethane for improving the bonding performance in an adhesive technical process. *Applied Adhesion Science* 4(1) (2016): 4.
- [18] Eastwood, E., Viswanathan, S., O'Brien, C.P., Kumar, D., and Dadmun, M.D. Methods to improve the properties of polymer mixtures: optimizing intermolecular interactions and compatibilization. *Polymer* 46(12) (2005): 3957-3970.
- [19] Work, W.J., Horie, K., Hess, M., and Stepto, R.F.T. Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). in *Pure and Applied Chemistry*. 2004. 1985.
- [20] Sinha Ray, S., Pouliot, S., Bousmina, M., and Utracki, L.A. Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends. *Polymer* 45(25) (2004): 8403-8413.
- [21] Sinha Ray, S. and Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a

- review from preparation to processing. Progress in Polymer Science 28(11) (2003): 1539-1641.
- [22] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., and Kamigaito, O. Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 31(4) (1993): 983-986.
- [23] Müller, C.M.O., Laurindo, J.B., and Yamashita, F. Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing. Carbohydrate Polymers 89(2) (2012): 504-510.
- [24] Park, J.-H., et al. Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems. Journal of Pharmaceutical Investigation 46(4) (2016): 363-375.
- [25] Tyagi, B., Chudasama, C.D., and Jasra, R.V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 64(2) (2006): 273-278.
- [26] Su, X., Zhang, G., Xu, K., Wang, J., Song, C., and Wang, P. The Effect of MMT/Modified MMT on the Structure and Performance of the Superabsorbent Composite. Polymer Bulletin 60(1) (2008): 69-78.
- [27] Sepehri, S., Rafizadeh, M., Hemmati, M., and Bouhendi, H. Study of the modification of montmorillonite with monofunctional and trifunctional vinyl chlorosilane. Applied Clay Science 97-98 (2014): 235-240.
- [28] Ortenzi, M.A., Basilissi, L., Farina, H., Di Silvestro, G., Piergiovanni, L., and Mascheroni, E. Evaluation of crystallinity and gas barrier properties of films obtained from PLA nanocomposites synthesized via “in situ” polymerization of l-lactide with silane-modified nanosilica and montmorillonite. European Polymer Journal 66 (2015): 478-491.
- [29] Mustapa, I.R., Shanks, R.A., Kong, I., and Daud, N. Morphological structure and thermomechanical properties of hemp fibre reinforced poly(lactic acid) Nanocomposites plasticized with tributyl citrate. Materials Today: Proceedings

- 5(1, Part 3) (2018): 3211-3218.
- [30] Hao, X., Kaschta, J., and Schubert, D.W. Viscous and elastic properties of polylactide melts filled with silica particles: Effect of particle size and concentration. Composites Part B: Engineering 89 (2016): 44-53.
- [31] Jia, S., et al. Effects of Thermoplastic Polyurethane on the Properties of Poly(lactic acid)/Organo-Montmorillonite Nanocomposites Based on Novel Vane Extruder. Vol. 54, 2014.
- [32] Barick, A.K. and Tripathy, D.K. Thermal and dynamic mechanical characterization of thermoplastic polyurethane/organo clay nanocomposites prepared by melt compounding. Materials Science and Engineering: A 527(3) (2010): 812-823.
- [33] Jalalvandi, E., Majid, R.A., Ghanbari, T., and Ilbeygi, H. Effects of montmorillonite (MMT) on morphological, tensile, physical barrier properties and biodegradability of polylactic acid/starch/MMT nanocomposites. Journal of Thermoplastic Composite Materials 28(4) (2013): 496-509.
- [34] Fan, Y.j., Jin, Z.h., Zhu, X.s., Liu, L.z., and Ma, H.j. Preparation and properties of polylactide/nano-silica in situ composites. Pigment & Resin Technology 39(1) (2010): 27-31.
- [35] Lv, H., Song, S., Sun, S., Ren, L., and Zhang, H. Enhanced properties of poly(lactic acid) with silica nanoparticles. Polymers for Advanced Technologies 27(9) (2016): 1156-1163.
- [36] Zhou, L., et al. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants. Journal of Colloid and Interface Science 332(1) (2009): 16-21.
- [37] Dean, G. Handbook of Polymer Testing—Short-term Mechanical Tests: Editor Roger Brown. Published by Rapra Technology Ltd., Shawbury, Shrewsbury SY4 4NR1992; viii +212; £80; 1-85957-324-X; Softback. Polymer Testing 22(6) (2003): 722.
- [38] Bhasney, S.M., Bhagabati, P., Kumar, A., and Katiyar, V. Morphology and crystalline characteristics of polylactic acid [PLA]/ linear low density polyethylene [LLDPE]/ microcrystalline cellulose [MCC] fiber composite.

Composites Science and Technology (2018).

- [39] Le Marec, P.E., et al. Influence of melt processing conditions on poly(lactic acid) degradation: Molar mass distribution and crystallization. Polymer Degradation and Stability 110 (2014): 353-363.
- [40] Barmouz, M. and Behraves, A.H. Statistical and experimental investigation on low density microcellular foaming of PLA-TPU/cellulose nano-fiber bio-nanocomposites. Polymer Testing 61 (2017): 300-313.
- [41] Mi, H.-Y., Jing, X., Hagerty, B.S., Chen, G., Huang, A., and Turng, L.-S. Post-crosslinkable biodegradable thermoplastic polyurethanes: Synthesis, and thermal, mechanical, and degradation properties. Materials & Design 127 (2017): 106-114.
- [42] Shabestari, M.E., et al. Effect of nitrogen and oxygen doped carbon nanotubes on flammability of epoxy nanocomposites. Carbon 121 (2017): 193-200.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

สมบัติเชิงกล

ตารางที่ ก - 1 สมบัติเชิงกลของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU

sample	IS (kJ/m ²)	TS (MPa)	E (MPa)	EB (MPa)	FS (MPa)
100/0	2.82	69.25	2796.27	4.83	107.15
	2.37	68.02	-	5.42	97.64
	2.53	68.77	2855.13	5.71	96.18
	2.91	67.82	2787.2	5.67	91.36
	2.41	68.46	2827.55	5.51	95.90
	2.48	67.92	-	4.77	-
	3.04	68.37	2807.43	5.29	-
Avg.	2.7	68.4	2814.7	5.3	97.6
SD.	0.2	0.5	27.1	0.4	5.8
90/10	2.94	58.14	2370.47	9.8	67.66
	2.62	58.91	2407.75	9.65	67.37
	2.67	60.08	2399.97	10.31	67.66
	2.62	58.62	2436.53	18.83	68.42
	2.54	59.17	-	7.48	67.78
	2.77	58.98	2402.32	10.66	-
	2.92	58.88	-	10.03	-
Avg.	2.7	59.0	2403.4	11.0	67.8
SD.	0.1	0.5	23.5	3.6	0.4
80/20	4.45	51.84	-	30.67	48.88
	4.39	52.17	-	30.39	49.29
	4.99	53.66	2293.12	23.19	50.13
	3.91	52.19	2279.32	30.74	49.39
	5.44	52.63	2292.63	29.66	45.45

sample	IS (kJ/m ²)	TS (MPa)	E (MPa)	EB (MPa)	FS (MPa)
	5.09	54.19	-	27.42	-
	5.82	55.05	2260.82	13.57	-
Avg.	4.9	53.1	2281.4	26.5	48.6
SD.	0.6	1.2	15.1	6.3	1.8
70/30	16.57	-	1993.68	-	40.88
	13.01	45.24	1955.14	39.03	39.36
	18.10	-	2004.72	33.39	39.87
	20.57	48.07	2011.45	31.76	38.46
	11.91	45.38	2007.47	37.58	39.50
	17.08	45.44	1979.72	-	-
	23.87	45.54	1959.13	-	-
Avg.	18.1	45.9	1987.3	35.4	39.6
SD.	1.8	1.2	23.1	3.4	0.9
60/40	58.99	34.49	1653.44	-	31.77
	68.43	35.03	1683.58	131.62	30.73
	72.62	37.92	1701.41	108.32	31.19
	59.51	35.13	1693.88	-	29.41
	64.45	35.7	1686.39	-	30.00
	61.01	37.05	1718.28	-	-
	72.61	36.96	1701.52	105.89	-
Avg.	61.0	36.0	1691.2	115.3	30.6
SD.	2.4	1.2	20.2	4.2	0.9
50/50	82.24	35.68	-	-	22.25
	77.97	35.53	1298.12	1298.12	22.35
	80.56	35.48	-	-	22.00
	81.49	35.48	1227.82	1227.82	20.06
	73.96	36.57	-	-	25.18
	81.42	35.68	1289.21	1289.21	-

sample	IS (kJ/m ²)	TS (MPa)	E (MPa)	EB (MPa)	FS (MPa)
	78.38	37.71	1243.19	1243.19	-
Avg.	79.4	36.1	1264.6	1264.6	22.4
SD.	2.8	0.8	34.3	4.4	1.8
0/100	-	-	22.66	-	1.43
	-	10.38	22.12	-	1.50
	-	10.43	21.25	-	1.37
	-	10.15	-	-	1.37
	-	-	-	-	1.30
	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-
Avg.	-	10.3	22.0	-	1.4
SD.	-	0.1	0.7	-	0.1

ตารางที่ ก-2 สมบัติเชิงกลของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT

sample	IS (kJ/m ²)	TS (MPa)	E (MPa)	EB (MPa)	FS (MPa)
70/30/1	8.09	44.11	2150.79	-	52.44
	7.54	47.21	2162.96	15.41	53.67
	11.14	43.92	2138.28	12.88	54.26
	7.43	43.34	2129.08	-	54.48
	8.23	43.52	2164.19	11.67	56.18
	9.23	44.4	2149.1	20.5	-
	8.65	-	-	-	-
Avg.	8.7	44.4	2149.1	20.5	54.2
SD.	1.1	1.6	15.3	12.1	1.4
70/30/2	9.04	41.68	2148.55	11.56	50.84
	12.00	42.12	2187.99	-	51.37
	9.14	42.04	2142.91	12.34	49.31
	9.51	41.83	2145.08	10.13	51.75
	8.49	41.87	2147.84	10.41	51.55
Avg.	8.7	41.9	2154.5	13.1	51.0
SD.	1.60	0.2	18.9	4.5	1.0
70/30/3	7.67	39.83	2105.38	14.6	50.47
	6.97	40.55	2165.08	13.93	48.18
	6.76	40.76	2174.29	13.28	50.40
	6.64	40.63	2194.17	-	49.79
	7.43	39.87	2181.18	10.31	49.62
	7.48	-	-	-	-
Avg.	6.8	40.3	2164.0	12.0	49.7
SD	0.6	0.4	34.5	2.8	1.0
70/30/4	6.96	39.66	2138.76	9.39	47.99
	-	40.17	2181.63	9.44	49.48

sample	IS (kJ/m ²)	TS (MPa)	E (MPa)	EB (MPa)	FS (MPa)
	6.72	39.34	2165.81	10.67	47.73
	7.19	39.71	2149.76	10.78	47.98
	7.51	39.68	2161.09	6.48	46.18
Avg.	6.4	39.7	2159.4	9.3	47.9
SD	2.3	0.3	16.3	1.7	1.2
70/30/5	8.14	33.07	1986.79	-	31.65
	5.66	31.49	1906.09	10.22	32.87
	6.35	39.95	1950.38	10.25	31.28
	5.73	33.25	1936.32	8.07	26.69
Avg.	6.4	32.7	1923.4	9.7	30.9
SD	0.9	0.8	56.1	0.9	2.4

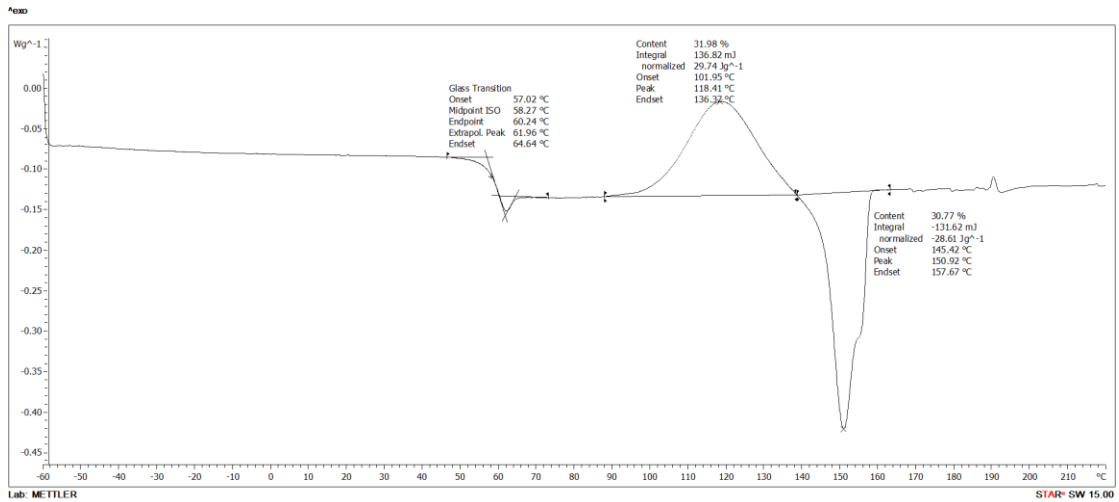
ตารางที่ ก-3 สมบัติเชิงกลของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂

sample	IS (kJ/m ²)	TS (MPa)	E (MPa)	EB (MPa)	FS (MPa)
5/0	8.14	33.07	1986.79	5.8	31.65
	5.66	31.49	1906.09	10.22	32.87
	6.35	39.95	1950.38	10.25	31.28
	5.73	33.25	1936.32	8.07	26.69
	6.16	32.96	1837.46	9.61	32.19
	5.06	29.63	1737.51	6.19	-
	5.77	27.87	1601.2	10.1	-
Avg.	6.4	32.7	1923.4	9.7	30.9
SD.	0.9	0.8	56.1	0.9	2.4
3/2	9.31	41.52	1978.47	9.91	40.84
	9.80	41.52	1991.45	13.28	41.87
	8.76	43.77	2110.89	10.71	40.63
	8.85	41.72	2175.59	8.94	41.05
	9.56	41.66	2120.04	11.3	41.40
	8.26	43.84	2142.05	9.34	-
	8.52	43.18	2177.66	9.36	-
Avg.	9.3	42.8	2145.2	10.9	41.2
SD.	0.4	1.0	30.8	1.5	0.5
2.5/2.5	8.99	43.48	2186.08	12.06	41.27
	7.98	41.92	2199.38	11.1	42.08
	8.80	42.22	2166.14	11.16	41.89
	10.83	43.76	2293.78	8.38	41.66
	8.80	43.03	2213.02	12.82	40.54
	8.60	42.19	2185.47	10.95	-
	7.98	42.77	2185.47	10.95	-
Avg.	9.2	43.1	2204.2	11.1	41.5

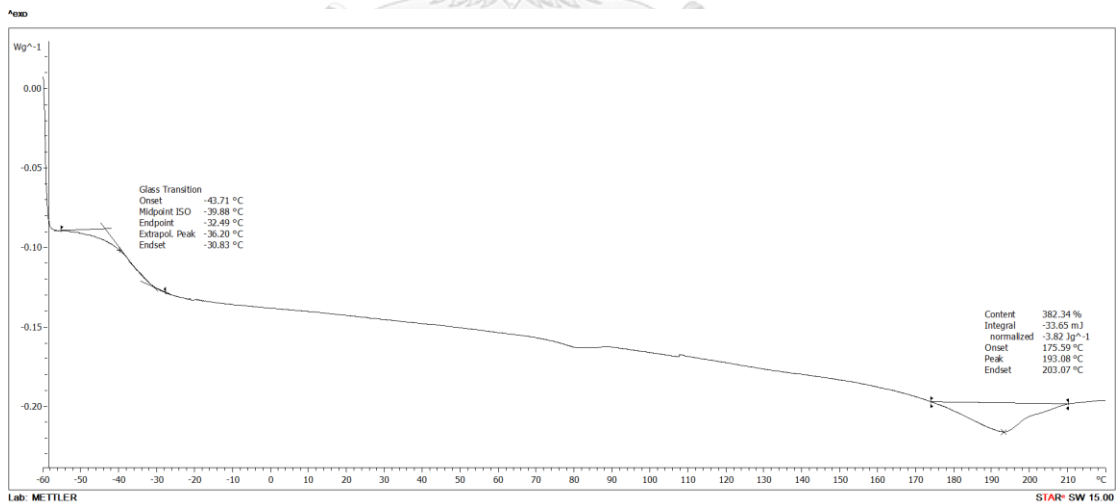
sample	IS (kJ/m ²)	TS (MPa)	E (MPa)	EB (MPa)	FS (MPa)
SD	0.9	0.6	42.0	1.4	0.6
2/3	9.22	42.26	2201.83	54.84	41.63
	8.98	44.59	2335.79	18.27	42.88
	9.96	43.1	2268.61	20.2	44.50
	8.46	46.86	2378.35	10.42	43.26
	12.55	41.91	2199.93	14.28	42.81
	9.13	46.24	2368.98	8.91	-
	9.43	41.73	2190.06	15.14	-
Avg.	10.1	45.2	2310.7	16.0	43.0
SD	1.4	1.6	74.5	4.3	1.0
0/5	18.91	43.26	2215.88	13.64	52.69
	19.32	44.72	2307.01	10.93	52.76
	17.91	42.72	2225.38	16.34	56.46
	15.02	44.03	2293.45	18.93	51.12
	11.10	43.45	2243.43	15.65	50.42
	14.94	45.71	2329.78	9.18	-
	15.36	42.41	2241.58	14.71	-
Avg.	17.3	44.2	2265.2	15.0	52.7
SD	2.0	1.0	44.2	2.7	2.3

ภาคผนวก ข

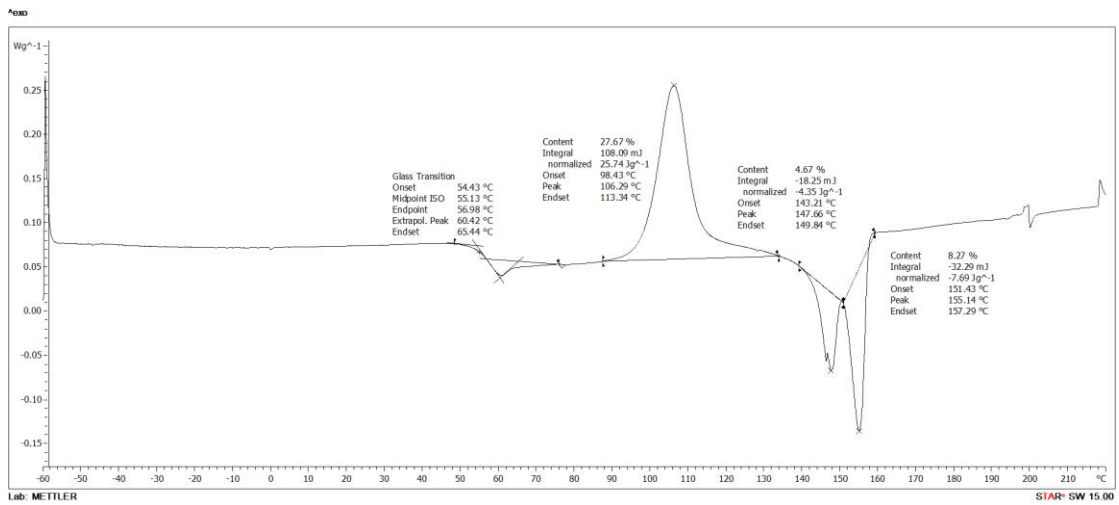
เทอร์โมแกรมจากเทคนิค DSC



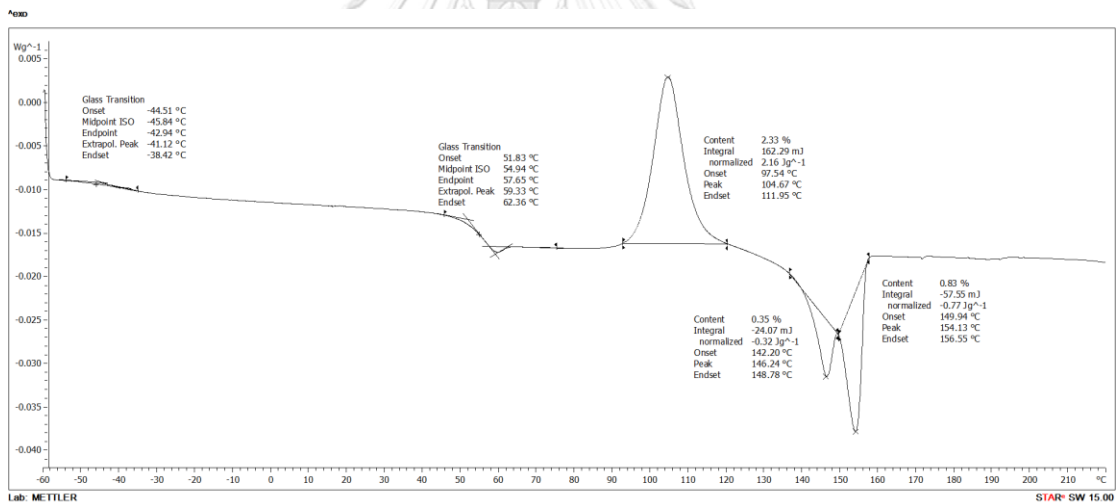
รูปที่ ข-1 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ PLA



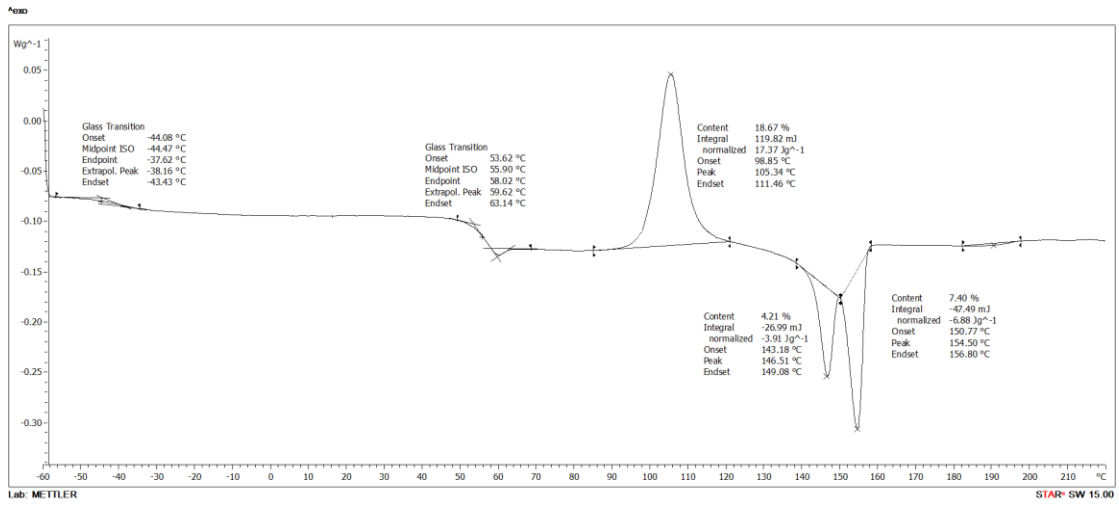
รูปที่ ข-2 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ TPU



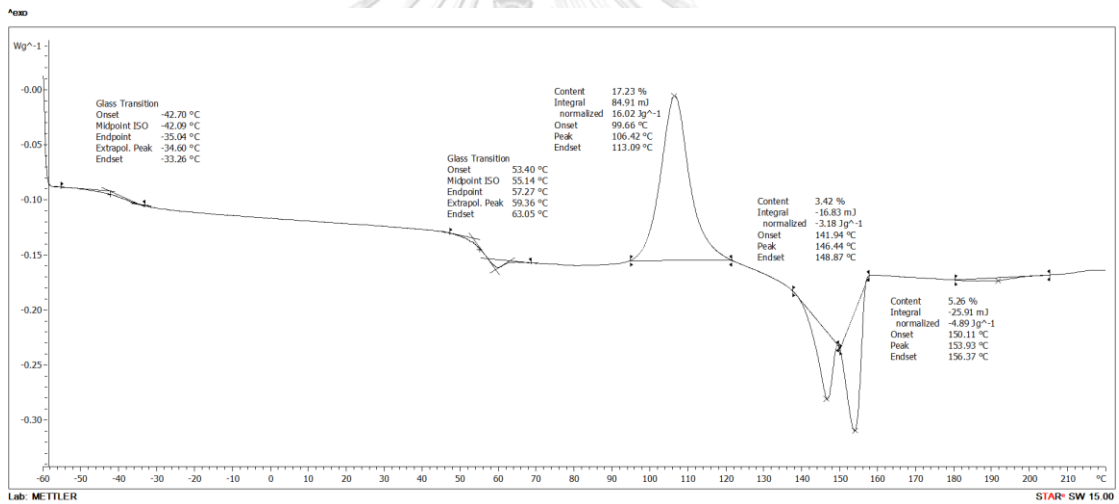
รูปที่ ข-3 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 90/10 PLA/TPU



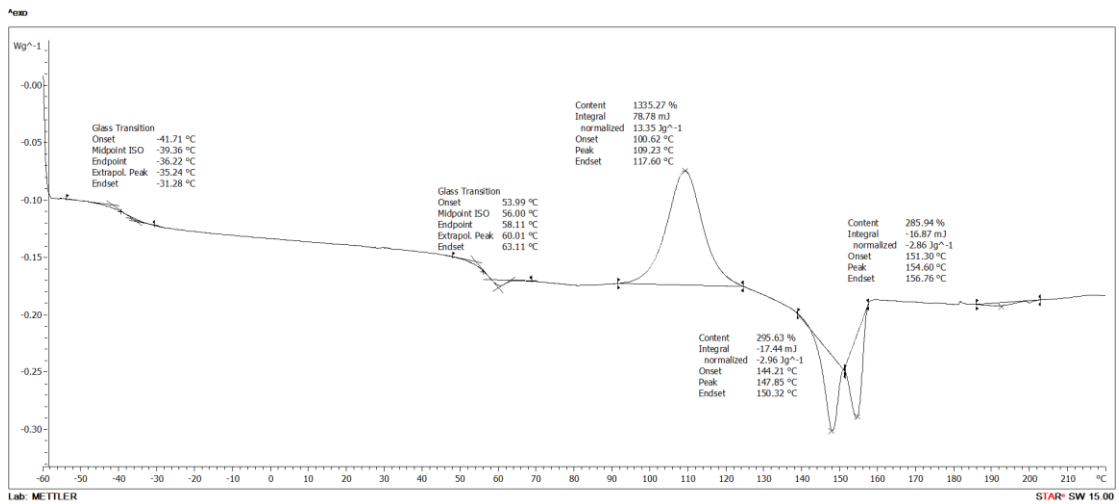
รูปที่ ข-4 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 80/20 PLA/TPU



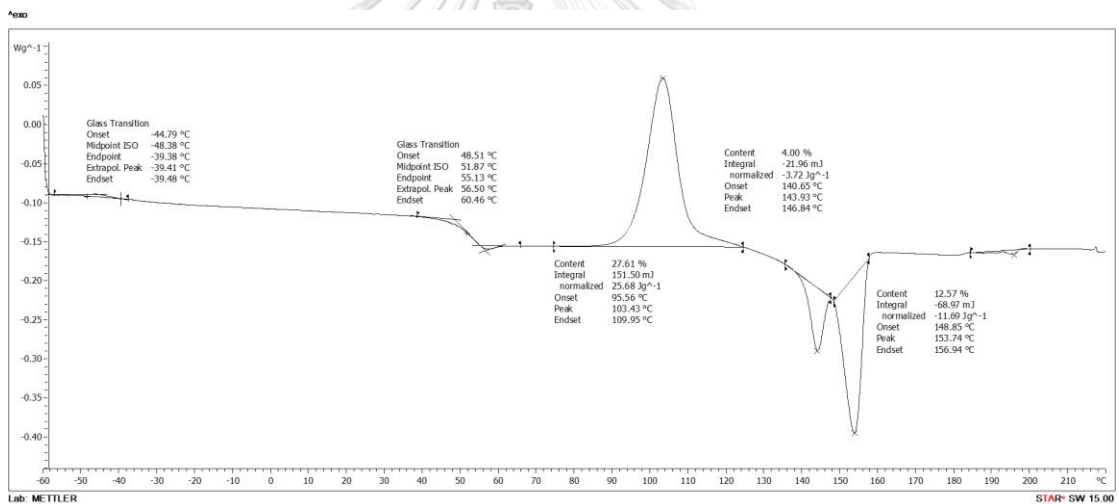
รูปที่ ข-5 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 70/30 PLA/TPU



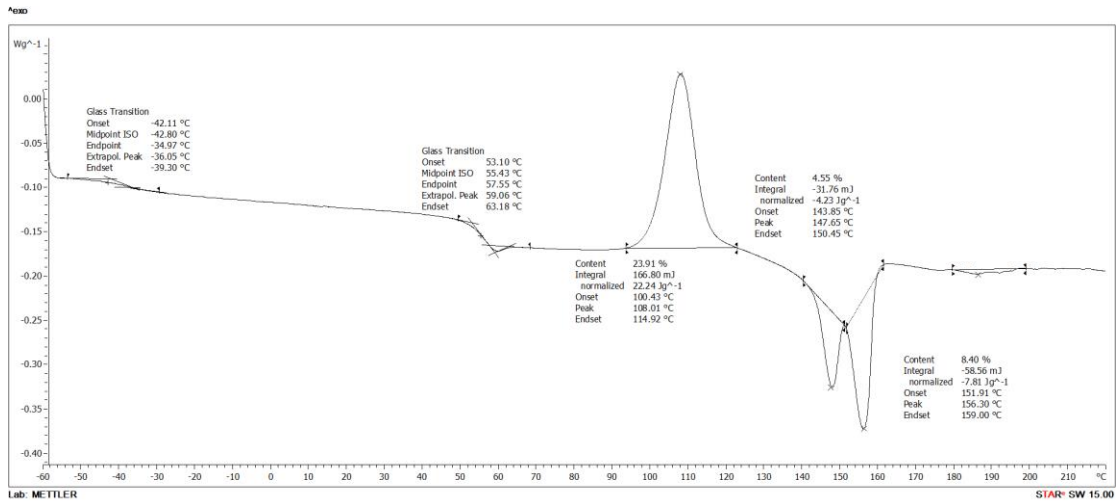
รูปที่ ข-6 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 60/40 PLA/TPU



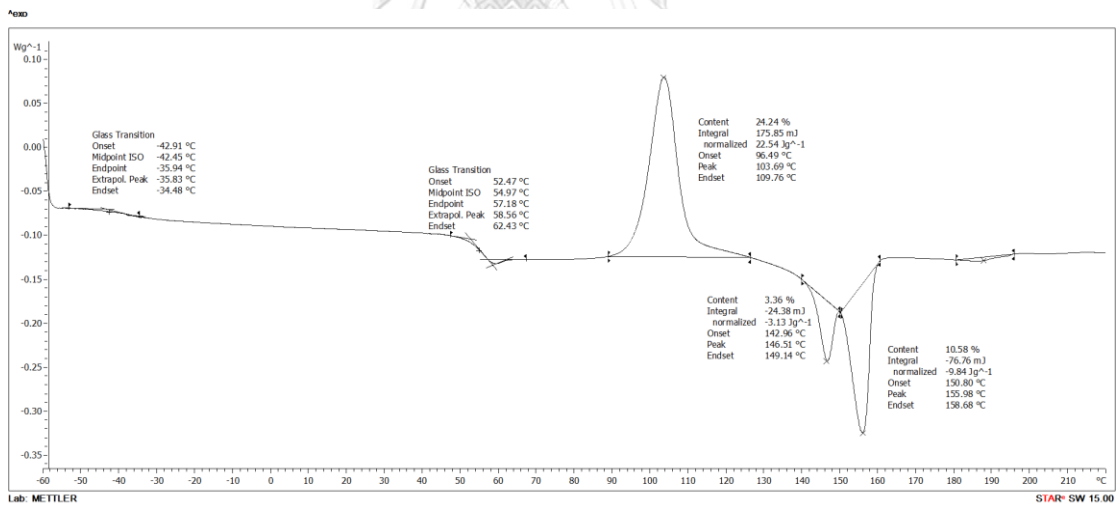
รูปที่ ข-7 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 50/50 PLA/TPU



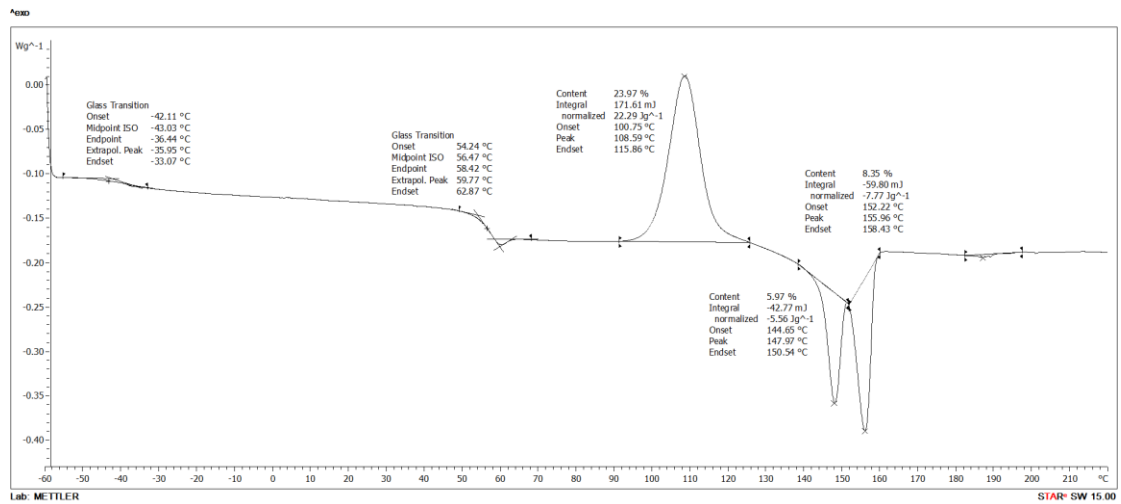
รูปที่ ข-8 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ อัตราส่วน 5/0



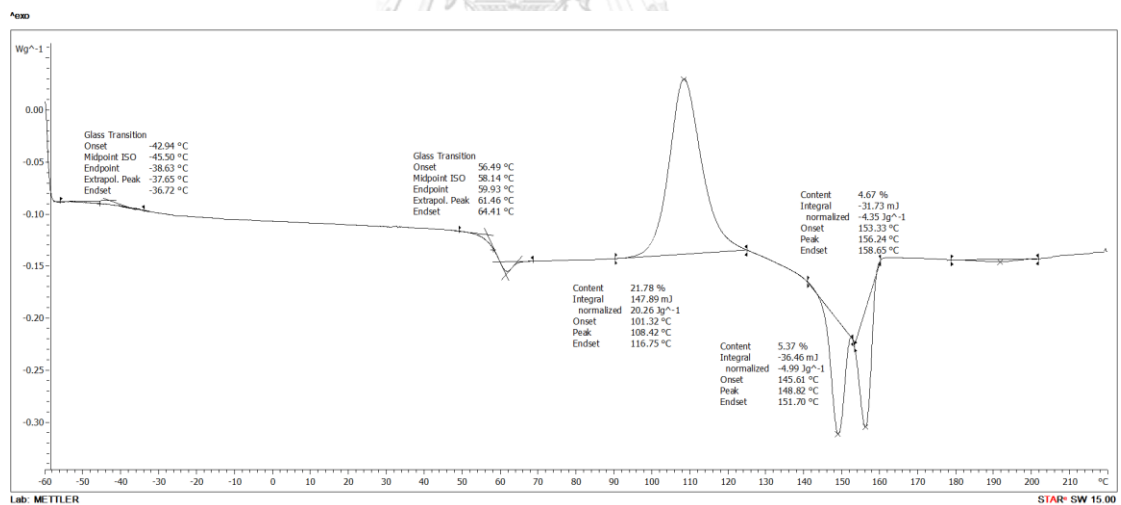
รูปที่ ข-9 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 70/30 PLA/TPU
คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ อัตราส่วน 3/2



รูปที่ ข-10 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 70/30 PLA/TPU
คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ อัตราส่วน 2.5/2.5



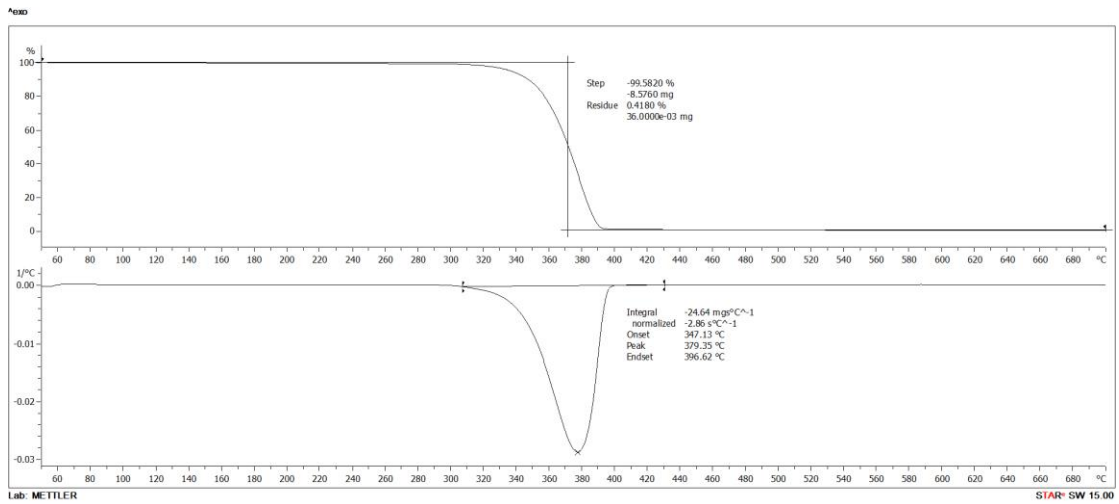
รูปที่ ข-11 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 70/30 PLA/TPU
คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ อัตราส่วน 2/3



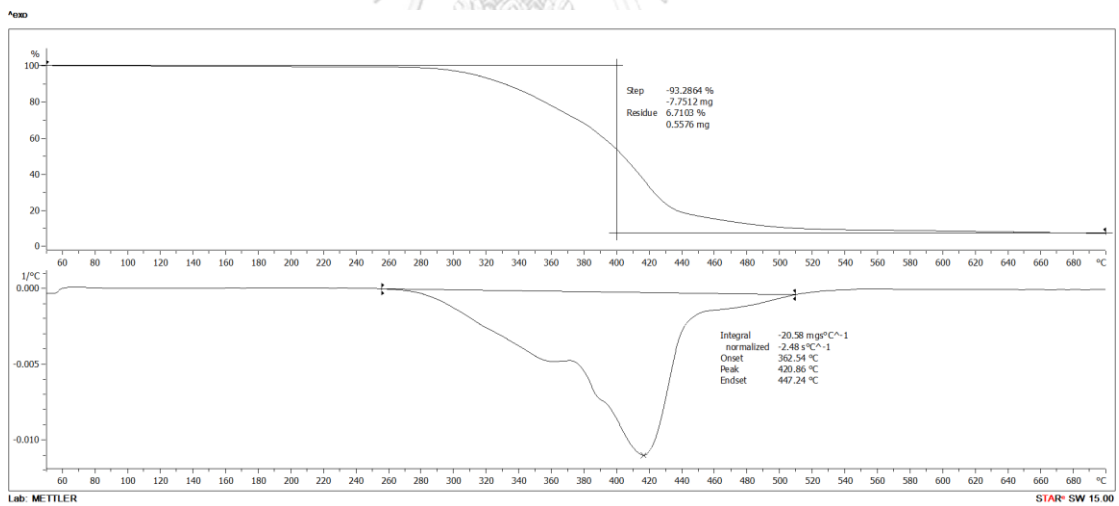
รูปที่ ข-12 DSC เทอร์โมแกรมในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่สองของ 70/30 PLA/TPU
คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ อัตราส่วน 0/5

ภาคผนวก ค

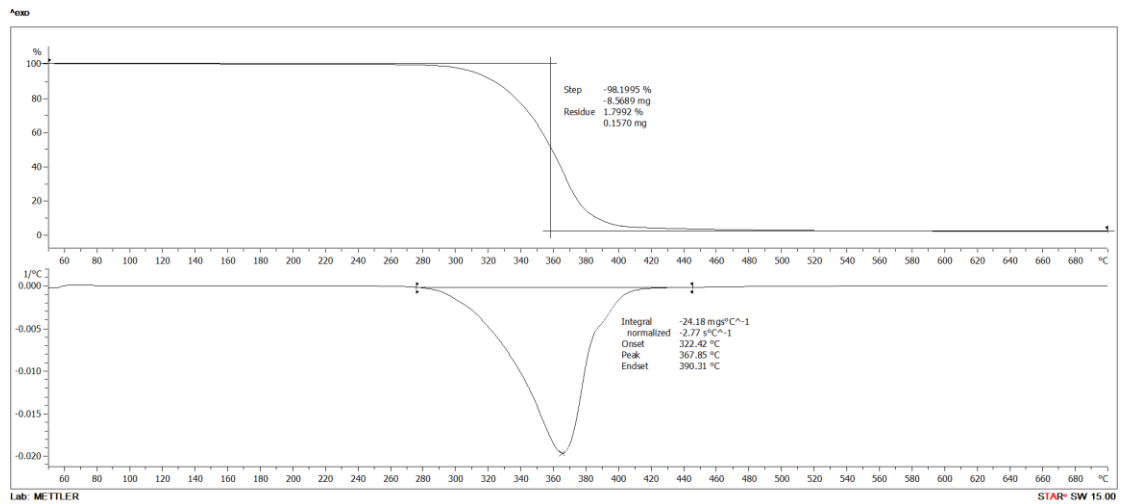
เทอร์โมแกรมจากเทคนิค TGA



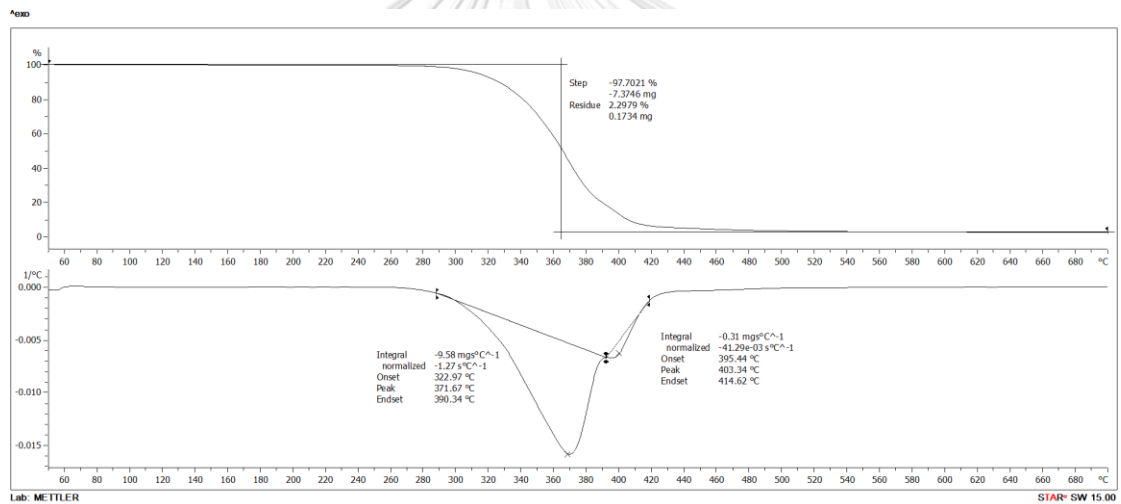
รูปที่ ค-1 TGA เทอร์โมแกรมของ PLA



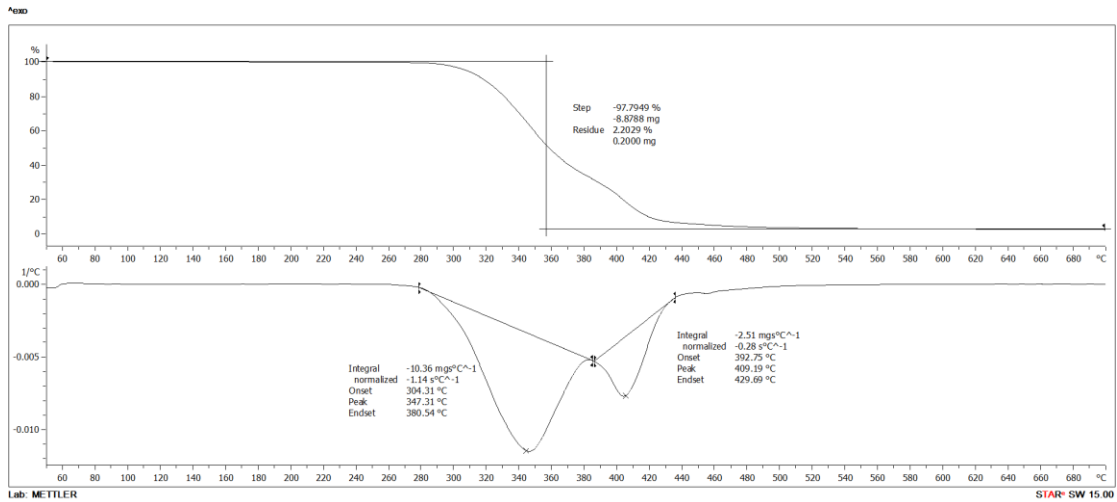
รูปที่ ค-2 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU



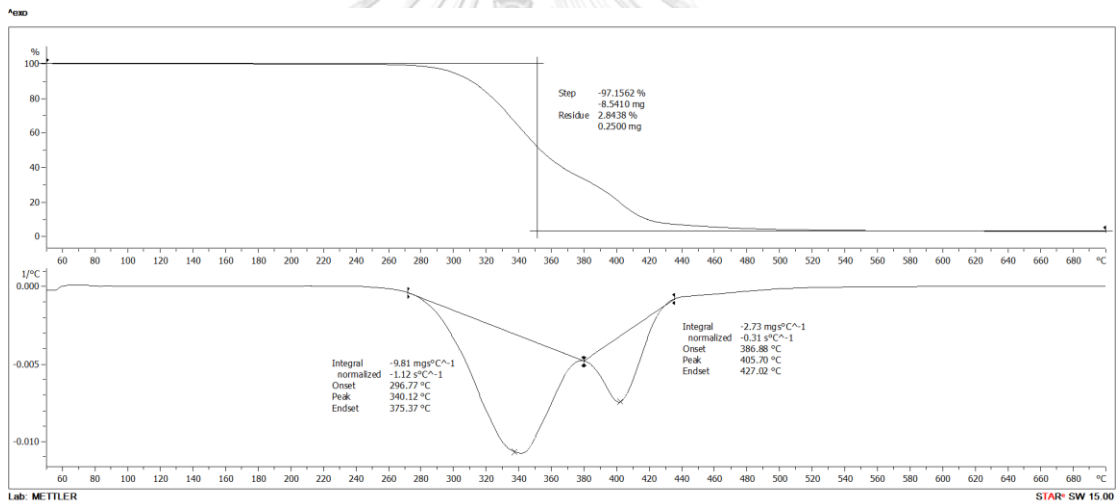
รูปที่ ค-3 TGA เทอร์โมแกรมของ 90/10 PLA/TPU



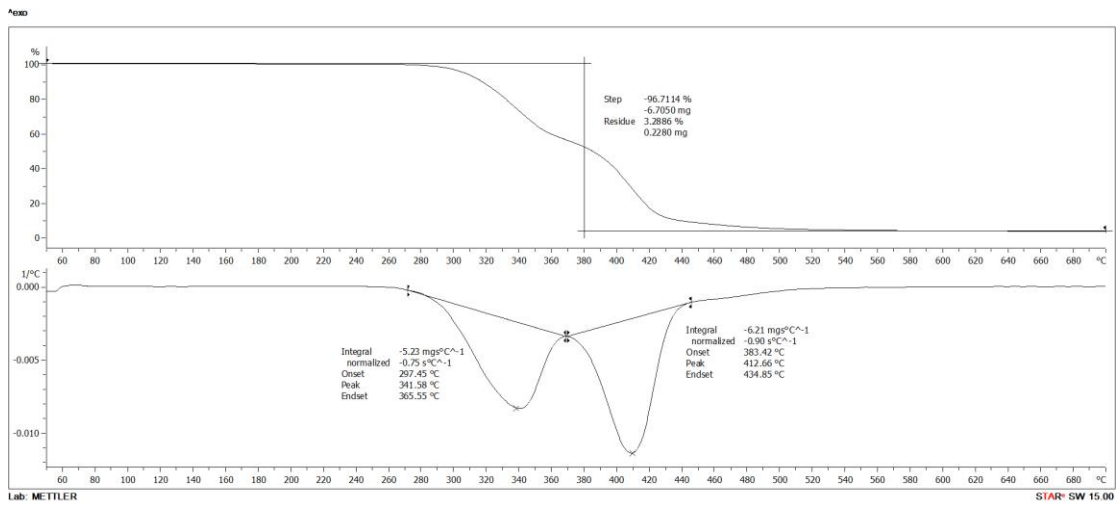
รูปที่ ค-4 TGA เทอร์โมแกรมของ 80/20 PLA/TPU



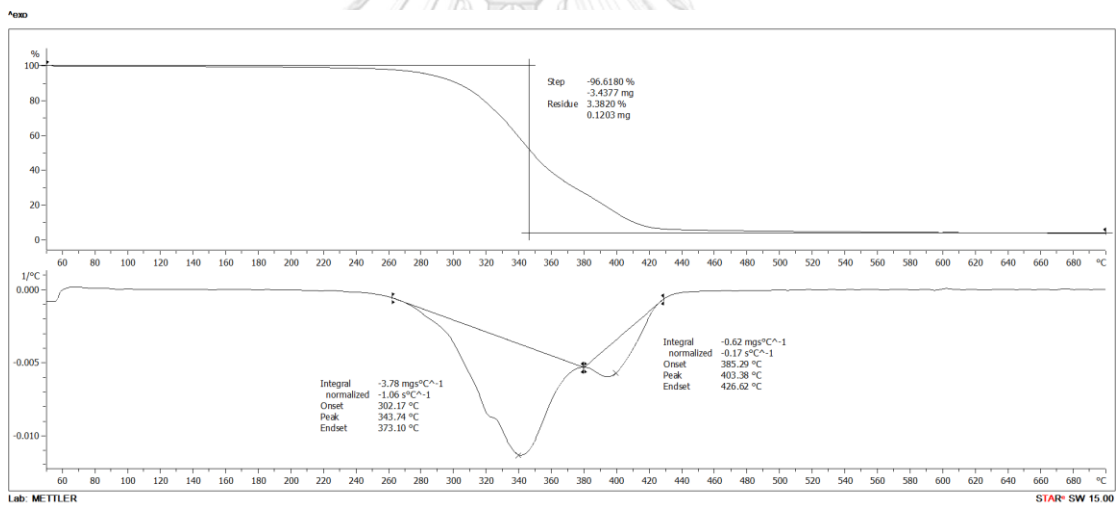
รูปที่ ค-5 TGA เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/TPU



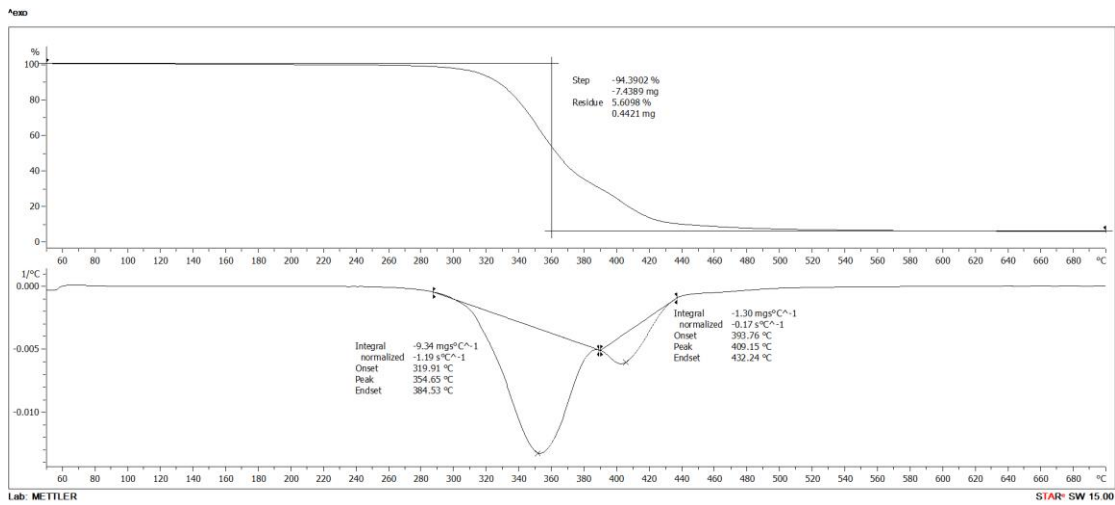
รูปที่ ค-6 TGA เทอร์โมแกรมของ 60/40 PLA/TPU



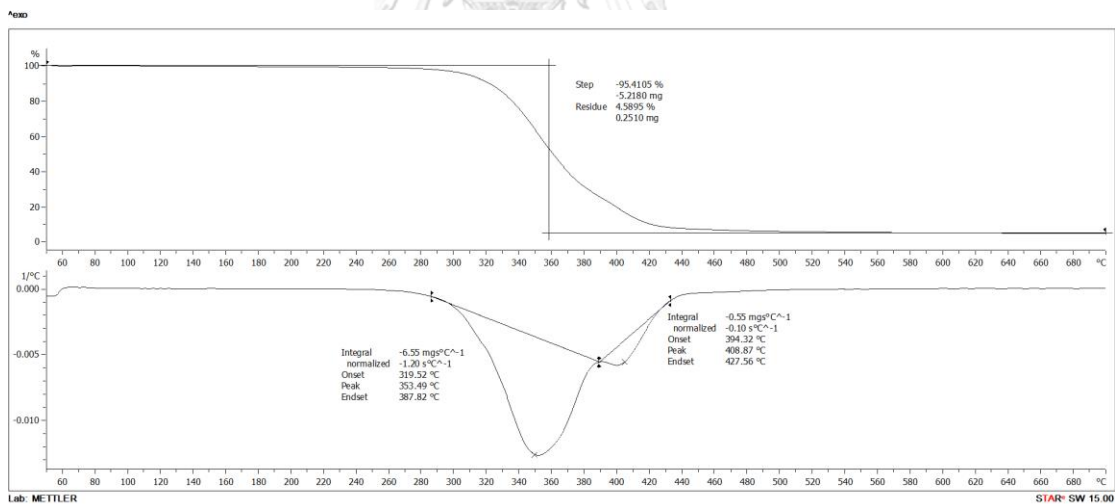
รูปที่ ค-7 TGA เทอร์โมแกรมของ 50/50 PLA/TPU



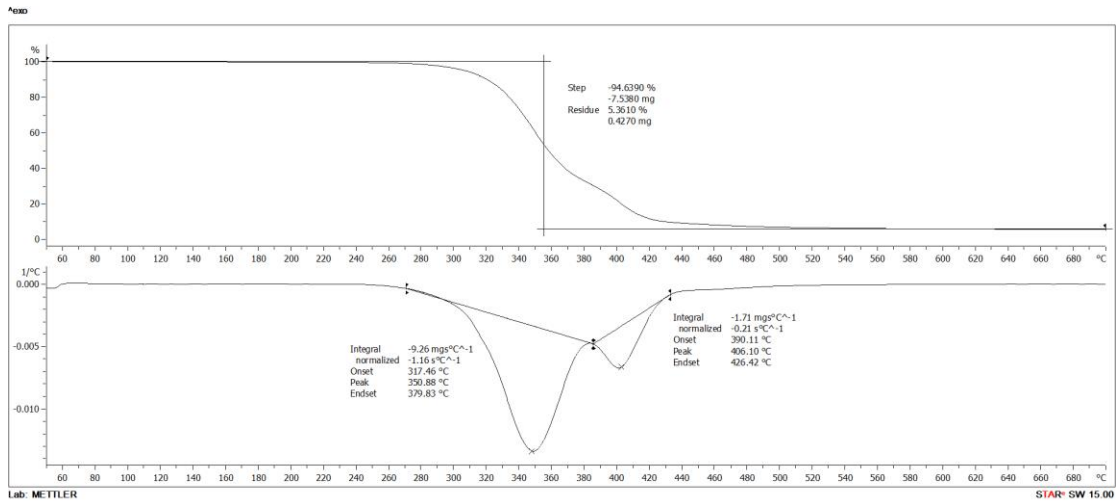
รูปที่ ค-8 TGA เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วน 5/0



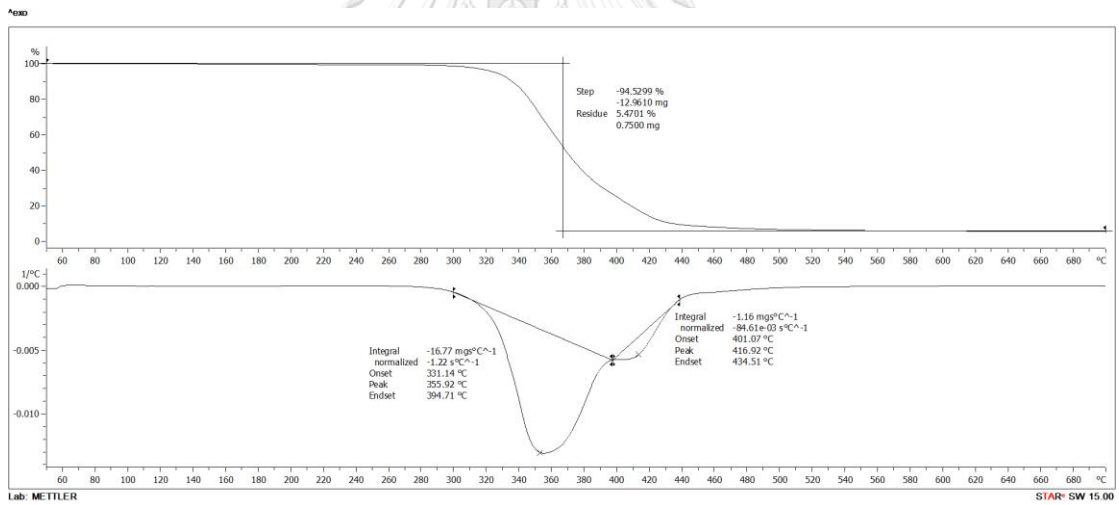
รูปที่ ค-9 TGA เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่ อัตราส่วน 3/2



รูปที่ ค-10 TGA เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่ อัตราส่วน 2.5/2.5



รูปที่ ค-11 TGA เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่ อัตราส่วน 2/3



รูปที่ ค-12 TGA เทอร์โมแกรมของ 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่ อัตราส่วน 0/5

ภาคผนวก ง
อัตราการลามไฟ

ตาราง ง-1 อัตราการลามไฟของ PLA, TPU และพอลิเมอร์ผสม PLA/TPU

PLA/TPU (w/w)	Burning rate (cm/min)
100/0	8.9
	7.5
	10.5
	9.3
Avg.	9.1
SD	1.2
90/10	8.6
	8.7
	8.5
	7.3
Avg.	8.3
SD	0.7
80/20	5.4
	6.3
	8.3
	7.4
Avg.	6.9
SD	1.3
70/30	5
	8.6
	7.7
	6.6

PLA/TPU (w/w)	Burning rate (cm/min)
Avg.	7.0
SD	1.6
60/40	9.3
	8.9
	8.3
	8.7
Avg.	9.2
SD	1.0
50/50	12.5
	9.1
	13.6
	9.8
	11.5
Avg.	11.3
SD	1.9
0/100	8.3
	8.3
	9.1
	11.5
Avg.	9.3
SD	1.5

ตาราง ง-2 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT

PLA/TPU/OMMT (w/w/phr)	Burning rate (cm/min)
70/30/1	6.0
	6.5
	6.8
	5.5
Avg.	6.2
SD	0.6
70/30/2	5.8
	6
	6.2
	6
Avg.	6.0
SD	0.2
70/30/3	8.3
	7.3
	7.5
	7.8
Avg.	7.7
SD	0.4
70/30/4	8.3
	8.6
	7.3
	7.3
Avg.	7.8
SD	0.7

ตาราง ง-3 70/30 PLA/TPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂

PLA/TPU/OMMT/nSiO ₂ (w/w/phr/phr)	Burning rate (cm/min)
70/30/5/0	7.9
	8.5
	8
	8.5
	8.3
Avg.	8.2
SD	0.3
70/30/3/2	9.4
	8.3
	9.7
	9.3
Avg.	9.2
SD	0.6
70/30/2.5/2.5	9.5
	9.8
	12.0
	11.2
Avg.	10.6
SD	1.2
70/30/2/3	11.6
	11.3
	10.9
	10
Avg.	11.0
SD	0.7
70/30/0/5	8

PLA/TPU/OMMT/nSiO ₂ (w/w/phr/phr)	Burning rate (cm/min)
	11.1
	10.6
	8.1
Avg.	9.5
SD	1.6



ภาคผนวก จ

การดูดซึมน้ำ

ตาราง จ-1 เปอร์เซ็นต์การดูดซึมน้ำของ PLA, TPU, พอลิเมอร์ผสม 70/30 PLA/TPU และ 70/30 PLATPU คอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂

day	การดูดซึมน้ำ (%)							
	PLA/TPU/OMMT/nSiO ₂ (w/w/phr/phr)							
	100/0/0/ 0	0/100/0/ 0	70/30/0/ 0	70/30/5/ 0	70/30/3/ 2	70/30/2.5/2. 5	70/30/2/ 3	70/30/0/5
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0.517107	0.555501	0.769732	1.26465	1.119364	1.198577	1.181065	0.595126
2	0.673535	0.694915	0.767602	1.393066	1.157953	1.116543	1.146262	0.61413
3	0.799707	0.73242	0.811637	1.460106	1.285901	1.276664	1.181616	0.909486
4	0.823522	0.830265	0.921453	1.590395	1.323679	1.27364	1.258949	1.030227
5	0.926935	0.934405	1.034444	1.612071	1.345598	1.202028	1.258949	1.030227
6	0.942453	0.97208	1.097836	1.744514	1.370213	1.340413	1.20218	1.178747
7	0.993801	0.934405	1.187234	1.888802	1.435332	1.380257	1.37995	1.215354
9	1.019074	1.047297	1.28883	1.922601	1.439709	1.393278	1.37995	1.215354
11	1.156936	1.038469	1.300768	1.986271	1.544087	1.493278	1.47995	1.215354
13	1.175866	1.030265	1.314828	2.072693	1.548465	1.493278	1.47995	1.215354
15	1.169257	1.034405	1.345062	2.009443	1.552842	1.432777	1.5322	1.2154
20	1.122063	1.047297	1.377953	2.187251	1.65722	1.693278	1.5322	1.2154
25	1.119147	1.038469	1.375831	2.173393	1.661597	1.793278	1.5322	1.2154
29	1.114092	1.03242	1.375831	2.173393	1.661597	1.793278	1.5322	1.2154

ภาคผนวก ฉ

การคำนวณการเตรียมมาสเตอร์แบทช์

- ขนาดแม่พิมพ์ 310 มิลลิเมตร ใส่ PLA/filler ได้ 70% ของแม่พิมพ์ = 217 กรัม
- ใส่ filler ได้ 30% ของพอลิเมอร์ทั้งหมด
 คำนวณหาความหนาแน่นของ PLA ใช้สูตร $D=m/V$
 (Density of PLA = 1.25 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
 $(1.25)(217) = V$
 $V = 271.25$ เติม filler 30% = 81.375 กรัม และเติม PLA = 189.875 กรัม
- ยกตัวอย่างการเตรียม 70/30 พอลิเมอร์ผสมคอมพอสิตด้วย OMMT/nSiO₂ ที่อัตราส่วน 2.5/2.5 (phr/phr)
 - มี OMMT 81.375 กรัม ในมาสเตอร์แบทช์ 271.25 กรัม
 ถ้าต้องการ OMMT 37.5 กรัม ในมาสเตอร์แบทช์ $\frac{(37.5)(271.25)}{81.375} = 125$ กรัม
 - มี nSiO₂ 81.375 กรัม ในมาสเตอร์แบทช์ 271.25 กรัม
 ถ้าต้องการ nSiO₂ 37.5 กรัม ในมาสเตอร์แบทช์ $\frac{(37.5)(271.25)}{81.375} = 125$ กรัม
 - โดยใน 250 กรัม มี PLA อยู่ 175 กรัม, OMMT และ nSiO₂ 37.5 กรัม
 - พอลิเมอร์ผสม ใช้ PLA 70 ส่วน หรือ 1,050 กรัม ก็จะตัด PLA อีกแค่ 875 กรัม
 - พอลิเมอร์ผสมใช้ TPU 30 ส่วน หรือ 450 กรัม ก็จะตัด TPU 450 กรัม เนื่องจาก TPU ไม่ได้ใช้ในการทำเป็นมาสเตอร์แบทช์

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวณัฐสุดา ปาลวัฒน์
วัน เดือน ปี เกิด	6 พฤศจิกายน 2534
สถานที่เกิด	นครสวรรค์
วุฒิการศึกษา	สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขา เทคโนโลยีวัสดุพอลิเมอร์ คณะเทคโนโลยีและนวัตกรรมผลิตภัณฑ์การเกษตร มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ปีการศึกษา 2557 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2559
ที่อยู่ปัจจุบัน	9/29 มบ.พฤษภาวิไลล์32 แสมดำ บางขุนเทียน กทม 10150

