

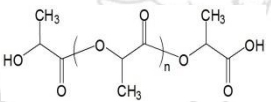
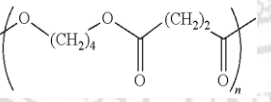
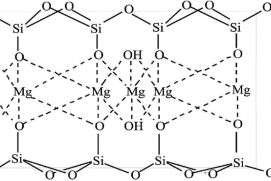
บทที่ 2

วิธีการทดลอง

2.1 สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้แสดงดังตาราง 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ

ตารางที่ 2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	โครงสร้าง	หน้าที่	ลักษณะทางกายภาพ	บริษัทผู้ผลิต
พอลิ(แลคติก แอซิด) (Poly(lactic acid), PLA)		พอลิเมอร์	ของแข็ง สีขาวใส	Nature Works
พอลิ(บิวทิลีนซัคซิเนต) (Poly(butylene succinate), PBS)		พอลิเมอร์	ของแข็ง สีขาวขุ่น	Misubishi Chemical Corporation
ทัลก์ (Talcum Powder, Talc)		สารก่อผลึก	ของแข็งสีขาวขุ่น เป็นผงละเอียด	Sigma-Aldrich

ตารางที่ 2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์และเครื่องมือ	รุ่น	บริษัทผู้ผลิต
เครื่องชั่งไฟฟ้าแบบอัตโนมัติ (Automatic electronic balance)	BA 2105	Satorius Basic
เครื่องอัดขึ้นรูปร้อน (Compression molding machine)	LP – 20M	Lab tech engineering company LTD
ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC)	DSC 7	Perkin Elmer/DSC7
เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric analyzer, TGA)	TGA7	Perkin Elmer/ TGA7
ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ (UV-Visible spectrophotometer)	Lambda 25	Perkin Elmer
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)	JSM-5910LV	JEOL
เครื่องทดสอบแรงดึง (Universal tensile testing machine)	LRX	LLOYD Instrument
ตู้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้น (Controlled temperature and moisture box)	BM 400	Memmert GmbH + Co.KG8540 Schwabach w-Germany

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

2.2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์โดยใช้เทคนิคการผสมแบบหลอม

2.2.1 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA, PBS ที่อัตราส่วนต่าง ๆ เพื่อหาอัตราส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เหมาะสม

พอลิเมอร์เบลนด์เตรียมได้จากการผสม (blending) ซึ่งเป็นวิธีการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่นิยมใช้กันมาก โดยการนำพอลิเมอร์ต่างชนิดมารวมกันหรือนำพอลิเมอร์มาผสมกับสารเติมแต่งประเภทต่างๆ เพื่อให้มีสมบัติที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ตามต้องการ ในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์จะทำโดยใช้เทคนิคการผสมแบบหลอม (melt blending) หรือกล่าวคือเป็นการให้ความร้อนขณะที่ทำการผสมพร้อมกับการกวนเพื่อให้ส่วนผสมเกิดการหลอมเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น

ขั้นตอนแรก นำเม็ดพอลิเมอร์ทางการค้า PLA และ PBS มาบดด้วยเครื่องบดย่อย (grinder) เพื่อให้เม็ดพอลิเมอร์มีขนาดเล็กลง หลังจากนั้นนำเม็ดพอลิเมอร์ที่บดแล้วไปอบในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนกระทั่งน้ำหนักคงที่ก่อนนำไปผสมแบบหลอมต่อไป

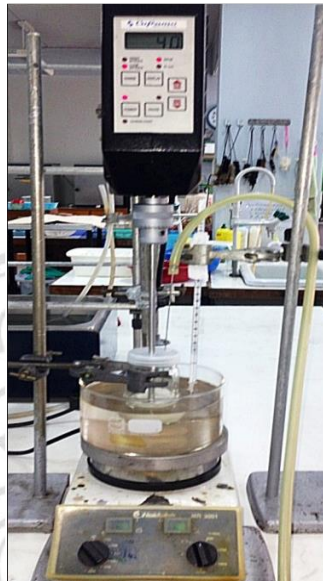
ขั้นตอนที่สอง เตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA, PBS ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ดังตาราง 2.3

ตารางที่ 2.3 สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA, PBS

ตัวอย่าง	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์(% wt)	
	PLA	PBS
1	100	-
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20
6	-	100

เตรียมโดยชั่งน้ำหนักพอลิเมอร์เริ่มต้น PLA และ PBS ให้มีน้ำหนักพอลิเมอร์รวมกันร้อยละ 100 โดยน้ำหนัก ตามอัตราส่วนต่าง ๆ ตามตาราง 2.3 ลงในภาชนะแก้วแล้วจุ่มลง

ในอ่างน้ำมัน (oil bath) ที่ควบคุมอุณหภูมิ 180 °C และทำการกวนเป็นเวลา 20 นาที เพื่อให้พอลิเมอร์เบลนด์หลอมเป็นเนื้อเดียวกัน



ภาพที่ 2.1 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเทคนิคผสมแบบหลอมระดับ Lab scale

ขั้นตอนที่สาม นำพอลิเมอร์ที่ทำการเบลนด์เรียบร้อยแล้วออกจากขวด ใส่ลงในแม่พิมพ์ที่เคลือบด้วยเทฟลอนแล้วกดทับเพื่อให้พอลิเมอร์เบลนด์เป็นแผ่นบางแล้วตัดด้วยกรรไกรให้เป็นชิ้นเล็กๆ เก็บชิ้นงานที่ได้ในถุงซิปลูญญากาศและเก็บไว้ในเดซิเคเตอร์ก่อนที่จะนำไปขึ้นรูปต่อไป



ภาพที่ 2.2 ชิ้นงานพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้หลังจากการผสมแบบหลอม

2.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ผสมระหว่าง PLA, PBS และ Talc ที่อัตราส่วนต่าง ๆ เพื่อศึกษาหาปริมาณของสารก่อผลึกที่เหมาะสม

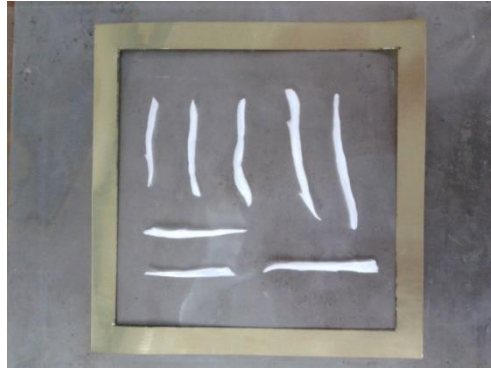
จากการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่าง PLA และ PBS ผลที่วิเคราะห์ได้แสดงในผลการทดลองและอภิปรายผลในบทที่ 3 โดยเลือกอัตราส่วนระหว่าง PLA/PBS เท่ากับ 90/10 โดยสามารถทำการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ตามที่ได้กล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้ โดยเตรียมสัดส่วนตามตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA, PBS และ Talc

ตัวอย่าง	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์ (% wt)		Talc (%wt of polymer blend)
	PLA	PBS	
1	90	10	-
2	90	10	0.05
3	90	10	0.1
4	90	10	0.5
5	90	10	1
6	90	10	2
7	90	10	3

2.3 การขึ้นรูปพอลิเมอร์เบลนด์โดยใช้เครื่องอัดขึ้นรูปร้อน (compression molding)

ในงานวิจัยนี้ขึ้นรูปพอลิเมอร์เบลนด์ให้เป็นแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ขนาดบาง (thin sheet) โดยการนำพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมได้ก่อนหน้าไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น แล้วนำพอลิเมอร์ที่ได้มาชั่งน้ำหนัก แล้วใส่ไปในแม่พิมพ์ขนาด 10.5 x 10.5 x 0.1 cm³ จากนั้นนำไปกดอัดโดยใช้ความร้อน โดยใช้เครื่องอัดขึ้นรูปร้อน (compression molding machine) ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้คือ การให้ความร้อนก่อนการอัดขึ้นรูป (pre heat) การอัดขึ้นรูปเป็นแผ่น (compress) และสุดท้ายคือการลดอุณหภูมิของพิมพ์ (cooling) เป็นเวลา 9, 3 และ 3 นาทีตามลำดับ โดยมีอุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปคือ 180 องศาเซลเซียส จากนั้นนำแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ออกจากพิมพ์และทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้องก่อนจะนำไปใส่ในเดซีเคเตอร์สุญญากาศ เพื่อเตรียมไปทดสอบสมบัติของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ต่อไป



(ก)



(ข)

ภาพที่ 2.3 พอลิเมอร์เบลนด์ก่อนการขึ้นรูปด้วยการกดอัดโดยใช้ความร้อน (ก) และแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้ (ข)



ภาพที่ 2.4 เครื่องอัดขึ้นรูปร้อน (compression molding machine)

2.4 การหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์เบลนด์โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ

2.4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry, DSC) เพื่อศึกษาหาเปอร์เซ็นต์ของสารก่อผลึกที่เหมาะสม

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter) หรือที่เรียกกันย่อๆว่าเครื่อง DSC เป็นแคลอริมิเตอร์ (calorimeter) ซึ่งใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของสารตัวอย่างที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงพลังงานการดูดหรือคายพลังงานของสารตัวอย่างเมื่อถูกเพิ่มหรือลดอุณหภูมิในบรรยากาศที่ควบคุม

DSC เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ทดสอบวัสดุ โดยการวัดค่าพลังงานความร้อนและอุณหภูมิของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ หรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น การหลอมเหลว การเปลี่ยนสถานะ การเปลี่ยนรูปผลึก การเกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น โดยที่พื้นที่ใต้กราฟที่เกิดขึ้นจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการเปลี่ยนแปลงความร้อนของตัวอย่าง [48] จากข้อมูลการเปลี่ยนแปลงค่า enthalpy ของสารตัวอย่างสามารถได้ข้อมูลที่น่าสนใจของสารตัวอย่างเช่น อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิหลอมผลึก (crystalline melting temperature, T_m) อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallisation temperature, T_c) อุณหภูมิออกซิเดชัน (oxidation Stability, T_{ox}) และอุณหภูมิการสลายตัวของ พอลิเมอร์ (degradation temperature, T_d)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานอะลูมิเนียมที่อยู่ภายในเตาที่ควบคุมอุณหภูมิได้ โดยภายในเตาจะมีสารอ้างอิงซึ่งเป็นจานอะลูมิเนียมเปล่า เพื่อใช้เป็นตัวเปรียบเทียบกับตัวอย่างภายใต้สภาวะเดียวกัน เครื่อง DSC ที่ใช้ในการศึกษานี้ คือ DSC 7 (Perkin Elmer , America) โดยมีวิธีการวิเคราะห์ดังนี้คือ ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างที่แน่นอนประมาณ 5-10 มิลลิกรัมในถ้วยอะลูมิเนียม (aluminium pan) ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน

โดยมีสภาวะของการทดลองดังนี้

- **ทำการวิเคราะห์ครั้งที่ 1:** ให้อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาที โดยเริ่มให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์จากอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสไปถึง 200 องศาเซลเซียส
- ให้อัตราการเย็นตัว อย่างรวดเร็วภายใต้อัตราการลดลงของอุณหภูมิที่กำหนดโดยเครื่องที่อัตรา 10 องศาเซลเซียส/นาที
- **ทำการวิเคราะห์ครั้งที่ 2:** ให้อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาที โดยเริ่มให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์จากอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสไปถึง 200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 2.5 เครื่อง DSC

จากข้อมูลส่วนนี้จะทำให้ทราบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของพอลิเมอร์ (percent of crystallinity, %Xc) โดยหาได้จากสมการที่ 2.1 [27, 49]

$$\%Xc = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H^{\circ}_f} \right) \times 100\% \quad (2.1)$$

โดยที่	ΔH_m	คือ	พลังงานที่ใช้ในการสลายผลึก (heat of fusion (J/g))
	ΔH_c	คือ	พลังงานที่ใช้ในการเกิดผลึก (heat of crystallization (J/g))
	ΔH°_f	คือ	พลังงานที่ใช้ในการสลายผลึกที่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ (heat of fusion for the completely crystalline polymer (J/g))

เมื่อ ΔH°_f ของ PLA มีค่าเท่ากับ 93 J/g [50] และของ PBS เท่ากับ 110.3 J/g [51]

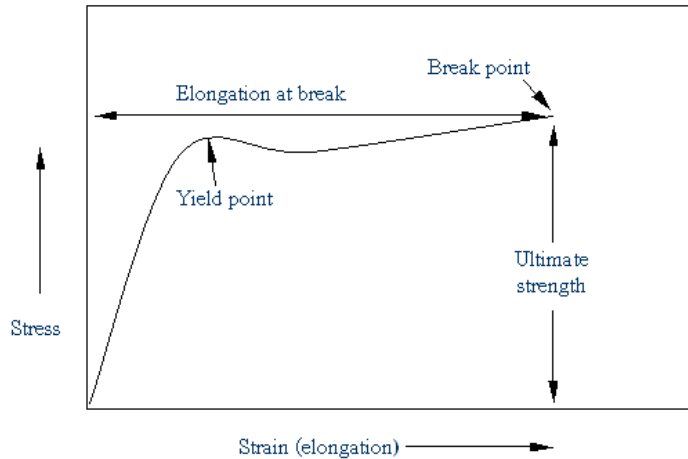
2.4.2 การศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง (tensile testing machine) [52]

การทดสอบแรงดึงเป็นการทดสอบพื้นฐานที่สุดอย่างหนึ่งที่ใช้ทดสอบสมบัติของวัสดุต่างๆ ปกติการทดสอบแรงดึงจะใช้ชิ้นทดสอบตามแบบมาตรฐาน แต่ขณะเดียวกันก็สามารถใช้ชิ้นทดสอบแบบอื่นที่ทราบค่าพื้นที่หน้าตัดและความยาวเริ่มต้น โดยการทดสอบแรงดึงใช้ในการตรวจวัดสมบัติเชิงกลของวัสดุภายใต้แรงดึงหรือการยืดในแนวแกน ข้อมูลและการคำนวณในการทดสอบแรงดึงโดยทั่วไป เช่น จีดจำกัดการยืดหยุ่น (elastic limit) ร้อยละการยืด (percent elongation) โมดูลัสความยืดหยุ่น (modulus of elasticity) จีดจำกัดแบบสัดส่วน (proportional limit) ร้อยละการลดลงของพื้นที่หน้าตัด (percent reduction in area) ความแข็งแรงดึง (tensile strength) จุดจำนน (yield point) และความแข็งแรงจำนน (yield strength)

การทดสอบแรงดึงเป็นการดึงชิ้นทดสอบซึ่งทำให้ชิ้นทดสอบตกอยู่ได้สภาวะการยืดและเป็นกระบวนการที่ทำให้ชิ้นทดสอบเกิดการเสียรูป โดยการเสียรูปเป็นการเปลี่ยนแปลงรูปทรงของชิ้นทดสอบจากแรงที่กระทำ การตรวจวัดการเสียรูปจะวัดจากการเปลี่ยนแปลงขนาดชิ้นทดสอบเทียบกับขนาดเริ่มต้น นั่นคือการเสียรูปจะวัดจากความยาวของระยะทดสอบ (gauge length) ที่เปลี่ยนแปลงไปในการทดสอบเทียบกับระยะทดสอบเริ่มต้น ระยะทดสอบเป็นช่วงความยาวมาตรฐานที่ใช้ในการวัดระดับการยืดหรือการเสียรูปที่เกิดขึ้นในระหว่างการทดสอบ โดยความยาวระยะทดสอบมาตรฐานที่ใช้ในการทดสอบแรงดึงปกติเท่ากับ 2 นิ้ว

ในขณะที่ทดสอบจะใช้เครื่อง Universal testing machine โดยจะทำการจับชิ้นงานที่ตำแหน่งปลายทั้งสองด้านด้วยระยะคงที่ แล้วทำการดึงยึดชิ้นงานด้วยอัตราการดึงที่คงที่ทำการบันทึกการเปลี่ยนแปลงของแรงและระยะยืดของชิ้นงานบริเวณตรงกลาง

ผลที่ได้เบื้องต้นจากการทดสอบคือ กราฟความสัมพันธ์ระหว่างระหว่างความเค้นและความเครียด (stress-strain curve) ดังภาพที่ 2.6 ซึ่งอาจจะมีรูปร่างแตกต่างกันไปแล้วแต่ชนิดของพอลิเมอร์และสภาวะ (ความเร็ว, อุณหภูมิ) ที่ทำการดึง



ภาพที่ 2.6 ตัวอย่างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียด (stress - strain curve)

ความหมายของเทอมในภาพที่ 2.6 มีดังนี้

Yield point	จุดคราก คือ จุดแรกบนเส้นโค้งความเค้น-ความเครียด ณ จุดนี้ความเครียดจะเพิ่มขึ้นในขณะที่ความเค้นไม่ได้เพิ่มขึ้น
Break point	จุดที่ชิ้นงานขาดหรือแตกออก
Elongation at break	การยืดตัวขณะที่ชิ้นงานขาดหรือแตกออก
Ultimate strength	ความแข็งแรงมากที่สุดที่ชิ้นงานสามารถต้านทานได้เมื่อถูกแรงภายนอก มากกระทำ

จากแรงและระยะทางที่ได้ สามารถนำมาคำนวณค่า tensile parameters ต่าง ๆ ได้ดังนี้

Tensile stress (ความเค้น) คือ แรง (N)/ พื้นที่หน้าตัดบริเวณตรงกลาง (m^2)

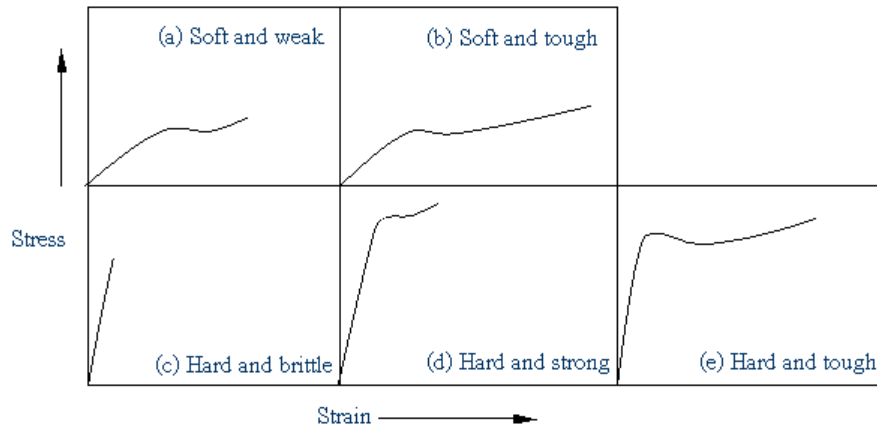
$$\text{Stress} = F / A \quad (2.2)$$

Tensile strain (ความเครียด) คือ ระยะยืด / ระยะความยาว gauge เริ่มต้น

$$\text{Strain} = \Delta L / L_0 \quad (2.3)$$

Elongation (การยืดตัว) คือ ระยะยืด (ΔL), mm

Tensile Modulus (ความแกร่ง) คือ stress / strain (MPa)



ภาพที่ 2.7 ลักษณะกราฟความเค้น-ความเครียดของวัสดุพอลิเมอร์กลุ่มต่างๆ

ความหมายของเทอมต่างๆ ในภาพที่ 2.7 เป็นดังนี้

- | | |
|------------------|--|
| Soft and Weak | พอลิเมอร์ยืดตัวได้มากพอสมควร แต่ความชันต่ำและขาดภายใต้ความเค้นต่ำ |
| Soft and Tough | พอลิเมอร์ยืดตัวอย่างมาก เมื่อเทียบกับการเพิ่มความเค้นเพียงเล็กน้อย จึงได้กราฟที่มีความชันต่ำที่สุด และยืดตัวได้มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับชนิดอื่นก่อนที่จะขาด เป็นสมบัติแบบวัสดุยืดหยุ่น (elastomer) มักจะพบในพอลิเมอร์ที่เป็นอสัณฐาน เช่น ยาง เป็นต้น |
| Hard and Brittle | พอลิเมอร์ยืดตัวได้น้อยจะได้กราฟที่มีความชันสูงมาก และเมื่อเพิ่มความเค้นถึงค่าหนึ่งจะทำให้ชิ้นตัวอย่างไม่สามารถทนได้อีกจึงขาด ส่งผลให้กราฟมีความยาวน้อยที่สุด เป็นสมบัติแบบพลาสติกชนิดแข็งเกร็ง (rigid plastic) |
| Hard and Strong | พอลิเมอร์ยืดตัวได้น้อยเช่นเดียวกับพลาสติกแบบแข็งเกร็ง แต่จะทนความเค้นได้มากกว่าทำให้ได้กราฟที่มีความชันใกล้เคียงกับชนิดแรก แต่ความยาวมากกว่า |
| Hard and Tough | พอลิเมอร์ยืดตัวได้ค่อนข้างน้อยในช่วงแรกเมื่อเพิ่มความเค้น จนถึงขณะหนึ่งจะเปลี่ยนเป็นยืดตัวอย่างมากแล้วกลับมายืดตัวได้น้อยอีกครั้งหนึ่ง ก่อนที่จะขาด เป็นสมบัติแบบพลาสติกชนิดยืดหยุ่น (flexible plastic) มักจะพบในพอลิเมอร์ที่เป็นแบบกึ่งผลึก |

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ โดยใช้เครื่อง Universal tensile testing machine ของบริษัท LLOYD Instrument รุ่น LRX ดังภาพที่ 2.8 โดยเตรียมตัวอย่างด้วยการตัดชิ้นงานให้มีขนาด 1×10 ตารางเซนติเมตรตัวอย่างละ 3 ชิ้น วัดความหนาของตัวอย่าง 5 จุดด้วยเครื่องไมโครมิเตอร์ แล้วนำมาหาความหนาเฉลี่ย แล้วนำแผ่นฟิล์มไปหนีบเข้ากับตัวหนีบ (grip) ทั้งด้านบนและด้านล่างของเครื่อง



ภาพที่ 2.8 เครื่องทดสอบแรงดึง

โดยมีสภาวะของการทดลองดังนี้

- ระยะห่างระหว่างตัวรองรับตัวอย่าง (gauge length) 50 มิลลิเมตร
- ใช้แรงดึงเริ่มต้น (preload) 0.0100 นิวตัน
- ดึงแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ด้วย load cell ขนาด 100 นิวตัน ด้วยความเร็ว 50 มิลลิเมตรต่อนาที
- อุณหภูมิที่ใช้ทดลอง 20.0 – 25.0 องศาเซลเซียส
- ร้อยละของความชื้นสัมพัทธ์ (% relative humidity, % RH) เท่ากับ 40

ผลการทดสอบแรงดึงของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จะถูกบันทึกเป็นรูปกราฟของเส้นโค้งความเค้น – ความเครียด

2.4.3 การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

หลักการทำงานของเครื่อง SEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัส โดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงาน จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปหรือสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้

เครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของ โลหะและวัสดุ เป็นต้น ภาพโครงสร้างที่เห็นจากเครื่อง SEM จะเป็นภาพลักษณะ 3 มิติ วิธีการใช้งานเครื่อง SEM จะมีความรวดเร็วและใช้งานง่าย



ภาพที่ 2.9 Scanning Electron Microscope (SEM)

การเตรียมตัวอย่างเพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้สามารถทำได้โดยการตัดชิ้นของตัวอย่างเป็นขนาดเล็กๆ แขนงในไนโตรเจนเหลวแล้วหักชิ้นงาน นำไปติดลงบนแผ่น

carbon ที่ติดไว้บน stub แล้วนำไปเคลือบด้วยทองคำบนผิวหน้าในระบบสุญญากาศ ประมาณ 20 - 30 นาที เพื่อให้ชิ้นงานสามารถนำไฟฟ้าจึงสามารถนำไปวิเคราะห์ต่อไป ได้ เครื่อง SEM ที่ใช้คือ JEOL รุ่น JSM 5910LV กำลังขยาย 700, 1200 และ 3000 เท่า ที่ 15 kV ภาพถ่ายที่ได้จะบ่งบอกถึงลักษณะพื้นผิว และความเข้ากันได้ขององค์ประกอบทั้ง 3 ชนิดที่นำมาผสมกัน

2.4.4 การวิเคราะห์ความใสของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์โดยใช้เทคนิคยูวี – วิสิเบิลสเปกโทรโฟโตเมทรี (UV-Vis Spectrophotometry)

เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer เป็น เครื่องมือ ที่ นำ เทคนิค UV-Vis Spectrophotometry ไปใช้งาน เครื่องมือตัวนี้ทำหน้าที่ในการตรวจวัดความเข้มแสงที่ผ่านหรือสะท้อนจากตัวอย่างเปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิด เครื่อง UV-Vis spectrophotometer โดยทั่วไปแล้วจะมีส่วนประกอบหลักๆ ที่เหมือนกัน ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง เกรตติ้งหรือโมโนโครเมเตอร์ เซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่าง และเครื่องตรวจวัดแหล่งกำเนิดแสงจะต้องให้แสงที่คงที่อย่างต่อเนื่อง ตัวที่นิยมใช้ คือ หลอดทังสแตน-ฮาโลเจน ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 320-2,500 นาโนเมตร สำหรับแหล่งกำเนิดแสงในช่วงรังสียูวีนั้นจะใช้หลอดไฮโดรเจนหรือหลอดคิวทีเรียมซึ่งให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 160-375 นาโนเมตร แต่แสงที่ได้จากแหล่งกำเนิดนั้นจะมีความยาวคลื่นต่างๆ ดังนั้นจึงต้องใช้โมโนโครเมเตอร์เป็นตัวกระจายแสงออกเพื่อให้แสงที่จะผ่านไป ยังตัวอย่างมีความยาวคลื่นค่าเดียวตามที่ต้องการหลังจากนั้นแสงความยาวคลื่นค่าเดียวจะผ่านไปยังเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างและสารเปรียบเทียบ (cuvettes) ซึ่งมีรูปร่างต่างๆ กันออกไป แต่โดยส่วนใหญ่จะมีลักษณะเป็นกล่องทรงสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีความกว้างภายใน 1 เซนติเมตร (ซึ่งค่านี้จะเป็นค่าระยะทางเดินของแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวอย่างตามกฎของ Beer-Lambert) เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่าง ๆ ตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

การวัดค่าการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างเราสามารถทำได้โดยให้ลำแสงผ่านเข้าไปในตัวอย่าง (incident light: I_0) แล้ววัดปริมาณแสงที่เหลือผ่านออกมา (I) โดยเทียบกับแสงที่ผ่านออกมาเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง

Transmittance (T) เป็นสัดส่วนปริมาณแสงที่ผ่านออกมา (I) ต่อปริมาณแสงที่ผ่านเข้าไปในตัวอย่าง (I_0) เขียนสมการได้ว่า [53, 54]

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.4)$$

Absorbance (A) นิยามสมการได้เป็น

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (2.5)$$

โดยทั่วไปจะรายงานค่า transmittance เป็นเปอร์เซ็นต์ (%T) ดังนั้น

$$\%T = 100 \frac{I}{I_0} \quad (2.6)$$

$$\log \%T = \log 100 \frac{I}{I_0} \quad (2.7)$$

$$\log \%T = 2 + \log \frac{I}{I_0} \quad (2.8)$$

จากสมการข้างต้นจะได้ $\log \%T = 2 - A$ หรือ $A = 2 - \log \%T$ (2.9)

ในงานวิจัยจะวิเคราะห์ความใสของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์โดยใช้เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตรโดยใช้อากาศเป็นตัวอ้างอิง บันทึกค่าที่วัดได้ซึ่งอาจจะวัดออกมาได้เป็นค่าการดูดกลืนแสงหรือเปอร์เซ็นต์การส่องผ่าน แล้วนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาค่าความขุ่น

$$\text{Opacity} = \frac{A_{600}}{X} \quad (2.10)$$

โดยที่ X คือความหนาของแผ่นพอลิเมอร์ในหน่วยมิลลิเมตร (mm)

2.4.5 การศึกษาความเสถียรต่อความร้อนและอุณหภูมิของการสลายตัวด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis, TGA)

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) [48]

TGA สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของสาร (composition) เสถียรภาพทางความร้อน (thermal stability/decomposition) ปริมาณ สาร สัม พัน ธ์ ที่ เกิด ปฏิกิริยา (stoichiometry of reaction) จลพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา (kinetics of reactions) กระบวนการดูด/คายพลังงาน (desorption/adsorption processes) การระเหย (evaporation)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือ แก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ เครื่อง TGA ที่ใช้ในการศึกษานี้ คือ TGA7 (Perkin Elmer) โดยมีวิธีการวิเคราะห์ดังนี้คือ นำตัวอย่างของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จากการศึกษาในหัวข้อ 2.4.1 มาใส่ในจานขนาดเล็กน้ำหนักที่ได้ประมาณ 10 มิลลิกรัม แล้วนำไปวิเคราะห์ โดยการเพิ่มความร้อนตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียสไปจนถึง 550 องศาเซลเซียส จากข้อมูลส่วนนี้จะทำให้ทราบอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของตัวอย่าง

2.4.6 การทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeability, WVP)

อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor transmission rate, WVTR) หมายถึง อัตราเร็วในการซึมของไอน้ำผ่านวัสดุชนิดหนึ่ง มีหน่วยเป็น กรัม/ตารางเมตร/ชั่วโมง การวัดการซึมผ่านของไอน้ำจะวัดในสถานะที่สมดุลที่อุณหภูมิ 38 องศาเซลเซียส และที่ความชื้นสัมพัทธ์ 90% เช่น อัตราการซึมผ่านของไอน้ำของพลาสติกที่ใช้บรรจุอาหาร ใช้เพื่อการออกแบบบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแห้ง เนื่องจากมีความสำคัญต่ออายุการเก็บรักษาของอาหาร ซึ่งวัสดุที่กันความชื้นได้ดี จะมีค่า WVTR ที่ต่ำและวัสดุที่กันความชื้นได้ไม่ดีจะมีค่า WVTR ที่สูง [55]

การทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำในงานวิจัยนี้เป็นไปตาม ASTM E96 ในการทดสอบฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ตัวอย่างมีขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนแรก ตัดตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์เป็นวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7 เซนติเมตร ตัวอย่างละ 3 ชิ้น โดยตัวอย่างต้องปราศจากรอยต่างๆ ที่มองเห็นได้ ทำการ

ปรับสถานะของฟิล์มที่อุณหภูมิ 38.0 ± 1.0 องศาเซลเซียสและมีร้อยละของความชื้นสัมพัทธ์ (% relative humidity, % RH) เท่ากับ 90 ± 5 ควบคุมความชื้น โดยใช้ซิลิกาเจลเป็นเวลา 48 ชั่วโมง

ขั้นตอนที่สอง นำซิลิกาเจลที่ผ่านการอบแห้ง โดยมีร้อยละของความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 0 บรรจุลงในถ้วยทดสอบ และนำตัวอย่างฟิล์มมาวางปิดปากถ้วย ผนึกครอบปากถ้วยด้วยจี้ผึ้งพาราฟิน โดยไม่ให้มีรอยร้าว นำไปแช่น้ำหนักอย่างละเอียดด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง จากนั้นนำไปวางที่ตู้ควบคุมอุณหภูมิ 38 ± 1.0 องศาเซลเซียส และมีร้อยละของความชื้นสัมพัทธ์เท่ากับ 90 ± 5 บันทึกการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักทุก ๆ 6, 12 และ 24 ชั่วโมง เป็นเวลา 5 วัน

ค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor transmission rate, WVTR) และความสามารถในการซึมผ่านไอน้ำ (Water permeability, WVP) คำนวณได้ตามสมการที่ (2.11) และ (2.12) ตามลำดับ

$$WVTR \text{ (g/m}^2 \cdot \text{h)} = \frac{G/T}{A} = \frac{\text{Slope}}{A} \quad (2.11)$$

$$WVP \text{ (g.m/m}^2 \cdot \text{h.mmHg)} = \frac{WVTR \times l}{\Delta P} \quad (2.12)$$

เมื่อ G/T คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักต่อเวลา หาได้จากความชันของกราฟระหว่างเวลากับน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลง (g/h)

A คือ พื้นที่ผิวของตัวอย่าง (m^2)
(ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของฟิล์มบนปากถ้วยเท่ากับ 6 เซนติเมตร ดังนั้น $A = 0.002827 \text{ m}^2$)

l คือ ความหนาของฟิล์ม (m)

ΔP คือ ผลต่างของความดัน คำนวณได้จากสมการ

$$\Delta P = P_s (\Delta RH/100)$$

เมื่อ ΔRH คือ ผลต่างระหว่างความชื้นภายใน (%RH = 0) กับความชื้นภายนอกถ้วยทดสอบตอนเริ่มต้น (%RH = 90) ดังนั้น $\Delta RH = 90$

P_s คือ ความดันไอของน้ำ ณ อุณหภูมิ 38 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 49.69 mm.Hg

2.5 การศึกษาจลนศาสตร์ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลก์เป็นสารก่อผลึกโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry, DSC)

ในการศึกษาจลนศาสตร์การเกิดผลึกจะใช้พอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% มาทดสอบและเตรียมตัวอย่างเช่นเดียวกันกับหัวข้อ 2.4.1

2.5.1 การศึกษาการเกิดผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ (Isothermal Crystallization)

นำตัวอย่างของแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ที่ให้เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของพอลิเมอร์ที่สูงที่สุด (0.100% โดยน้ำหนัก) ชั่งน้ำหนัก 10 มิลลิกรัมในถ้วยอะลูมิเนียม (aluminium pan) ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน

โดยมีสภาวะของการทดลองดังนี้

- ทำการวิเคราะห์ครั้งที่ 1: ให้อัตราการให้ความร้อนที่ 20 องศาเซลเซียส/นาที โดยเริ่มให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์จากอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ไปถึง 200 องศาเซลเซียส
- คงอุณหภูมิไว้ที่ 200 องศาเซลเซียส นาน 2 นาที
- ให้พอลิเมอร์เย็นตัว อย่างรวดเร็วภายใต้อัตราการลดลงของอุณหภูมิ ที่อัตรา 100 องศาเซลเซียส/นาที
- ทำการวิเคราะห์ครั้งที่ 2: ให้อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาที โดยเริ่มให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์จากอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ไปถึง 200 องศาเซลเซียส
- คงอุณหภูมิไว้ที่ 200 องศาเซลเซียส นาน 2 นาที
- ลดอุณหภูมิจาก 200 องศาเซลเซียส ไปยังอุณหภูมิการเกิดผลึก (70, 80, 90, 100, 110 และ 120 องศาเซลเซียส) ที่อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาที
- รอนจนการเกิดผลึกเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์

- ทำการวิเคราะห์ครั้งที่ 3: ให้อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาทิจ โดยเริ่มให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์จากอุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆ ไปถึง 200 องศาเซลเซียส

2.5.2 การศึกษาการเกิดผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal Crystallization)

เตรียมตัวอย่างตามหัวข้อที่ 2.4.1

โดยมีสภาวะของการทดลองดังนี้

- ทำการวิเคราะห์ครั้งที่ 1: ให้อัตราการให้ความร้อนที่ 20 องศาเซลเซียส/นาทิจ โดยเริ่มให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์จากอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ไปถึง 200 องศาเซลเซียส
- คงอุณหภูมิไว้ที่ 200 องศาเซลเซียส นาน 2 นาที
- ลดอุณหภูมิจาก 200 องศาเซลเซียสไปยังอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ที่อัตราการให้ความร้อนต่างๆ (5, 10, 20, 40, 60, 80 และ 100 องศาเซลเซียส/นาทิจ)
- ทำการวิเคราะห์ครั้งที่ 2: ให้อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาเซลเซียส/นาทิจ โดยเริ่มให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์จากอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ไปถึง 200 องศาเซลเซียส

2.6 การศึกษาจลนศาสตร์ทางทฤษฎีของกระบวนการตกผลึกพอลิเมอร์ [56, 57]

- 1) แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางทฤษฎีของกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิคงที่ (Isothermal crystallization)

1.1) แบบจำลองทางทฤษฎีของ Avrami เป็นแบบจำลองที่ใช้ในการอธิบายจลนพลศาสตร์ของกระบวนการตกผลึกสำหรับสารทั่วไปภายใต้สภาวะอุณหภูมิกงที่จากสมมติฐานที่ว่า การเกิดนิวเคลียสนั้นจำนวนนิวเคลียสจะเกิดอย่างสุ่มบนพื้นที่ที่พิจารณาและมีการขยายของนิวเคลียสหรือเกิดการเติบโตของนิวเคลียสด้วยรัศมีเท่ากันทุกนิวเคลียส

$$\alpha_{(t)} = [1 - \exp(-K_A t^{n_A})] \quad (2.1)$$

โดยที่ α คือ ส่วนที่เป็นผลึกที่เกิดขึ้น (fractional crystallinity)

K_A คือ ค่าคงที่ซึ่งบอกถึงอัตราการเกิดผลึกของ Avrami
(crystallization rate)

t คือ เวลา

n_A คือ ค่าคงที่พีชคณิตของ Avrami

โดยทั่วไปจะเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรง ดังนี้

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \ln K_A + n_A \ln(t) \quad (2.2)$$

โดยที่เมื่อค่า K_A มีค่ามาก ส่งผลให้ตกผลึกเร็วหรือใช้เวลาในการตกผลึกน้อย และเมื่อค่า K_A มีค่าน้อย ผลทำให้ตกผลึกช้า หรือใช้เวลาในการตกผลึกนาน ส่วนค่า n_A เป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของผลึกและสถานะของการตกผลึก ซึ่งค่า n_A และ K_A นี้เป็นค่าคงที่ในสถานะที่อุณหภูมิคงที่ หาได้จากความชันและจุดตัดบนแกน y ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ และ $\ln(t)$

เวลาที่ผลึกเกิดได้ 50 เปอร์เซ็นต์ (half crystallization time, $t_{1/2}$) หาได้จากสมการที่ (1.3)

$$t_{1/2} = (\ln 2 / K_A)^{1/n} \quad (2.3)$$

โดยปกติแล้ว $t_{1/2}$ มักใช้ในการอธิบายลักษณะของอัตราการเกิดผลึกได้โดยตรง และยิ่งไปกว่านั้น อัตราการเติบโตของผลึก (G) สามารถอธิบายได้โดยใช้ส่วนกลับของ $t_{1/2}$ ดังสมการ

$$G = 1 / t_{1/2} \quad (2.4)$$

1.2) แบบจำลองทางทฤษฎีของ Tobin [58]

ทฤษฎีของ Tobin เป็นแบบจำลองที่นำแบบจำลองของ Avrami มาพัฒนา แสดงดังสมการ

$$\alpha_t = \frac{(K_T t)^{n_T}}{1 + (K_T t)^{n_T}} \quad (2.5)$$

โดยที่ α_t คือ ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ที่เวลาใดๆ

K_T	คือ	ค่าคงที่การเกิดผลึกของ Tobin ที่ไม่ขึ้นอยู่กับ n_T และขนาดของผลึก
n_T	คือ	ค่าคงที่ทางพีชคณิตของ Tobin โดยที่ค่า n_T ส่วนใหญ่แล้วถูกควบคุมโดยตรงด้วยความแตกต่างของชนิดนิวเคลียสและกลไกการเติบโต

โดยทั่วไปจะเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรง ดังนี้

$$\log(\alpha_t / (1 - \alpha_t)) = \log K_T + n_T \log t \quad (2.6)$$

ซึ่งค่า n_T และ K_T นี้เป็นค่าคงที่หาได้จากความชันและจุดตัดบนแกน y ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\log(\alpha_t / (1 - \alpha_t))$ และ $\log t$

- 2) แบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางทฤษฎีของกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal crystallization)

เนื่องจากทฤษฎีของ Avrami ถูกนำไปใช้อธิบายกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิกงที่ ทำให้มีความไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้อธิบายกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ ที่มีการเปลี่ยนของอุณหภูมิต่อเนื่อง [55] และเพราะความซับซ้อนของระบบในกระบวนการตกผลึกในสภาวะที่อุณหภูมิไม่คงที่ เช่น จำนวนนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึกที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ซึ่งอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงตามเวลาด้วย [56] จึงได้มีการนำทฤษฎีของ Avrami ไปพัฒนาแบบจำลองทางทฤษฎีเพื่อให้สามารถอธิบายจลนพลศาสตร์การตกผลึกสำหรับการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่

เมื่อ t สำหรับการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่คือระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกหาได้จากสมการ (2.7)

$$t = \frac{T_0 - T}{\varphi} \quad (2.7)$$

โดยที่	T_0	คือ อุณหภูมิเริ่มต้นการเกิดผลึก
	T	คือ อุณหภูมิที่เวลา t

φ คือ อัตราการลดอุณหภูมิ (cooling rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$))

2.1) แบบจำลองทางทฤษฎีของ Jeziorny [56, 57, 59, 60]

ทฤษฎีของ Jeziorny อธิบายถึงจลนพลศาสตร์ของกระบวนการตกผลึกในสภาวะที่อุณหภูมิไม่คงที่ โดยพัฒนามาจากแบบจำลองทางทฤษฎีของ Avrami โดย Jeziorny [72] กล่าวว่าเมื่อ Z_t (หรือสัญลักษณ์จากสมการของ Avrami คือ K_A ซึ่งก็คือค่าคงที่ซึ่งบอกถึงอัตราการเกิดผลึกของ Avrami) ได้รับอิทธิพลจากอัตราการลดอุณหภูมิ ค่า Z_t สามารถทำให้มีความถูกต้องได้โดยต้องมีค่าคงที่ของอัตราการลดอุณหภูมิมาเกี่ยวข้องด้วยดังสมการที่ (1.8)

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{\varphi} \quad (2.8)$$

โดยที่ Z_c คือ ค่าคงที่ของ Jeziorny

φ คือ อัตราการลดอุณหภูมิ (cooling rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$))

2.2) แบบจำลองทางทฤษฎีของ Ozawa [56, 57, 61, 39]

ทฤษฎีของ Ozawa อธิบายถึงจลนพลศาสตร์ของกระบวนการตกผลึกในสภาวะที่อุณหภูมิไม่คงที่ โดยพัฒนามาจากแบบจำลองทางทฤษฎีของ Avrami โดยสมมติว่ากระบวนการตกผลึกในสภาวะที่อุณหภูมิไม่คงที่ เป็นผลมาจากขั้นตอนของกระบวนการตกผลึกในสภาวะที่อุณหภูมิคงที่ขนาดเล็กที่มีอย่างไม่สิ้นสุด จึงได้ว่า

$$\alpha(t) = [1 - \exp(-\frac{K_o t^m}{\varphi})] \quad (2.9)$$

โดยที่ α คือ ส่วนที่เป็นผลึกที่เกิดขึ้น (fractional crystallinity)

K_o คือ เป็นค่าคงที่ของ Ozawa ที่ขึ้นอยู่กัอุณหภูมิ

φ คือ อัตราการลดอุณหภูมิ (cooling rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$))

m คือ ค่าคงที่พีชคณิตของ Ozawa

โดยทั่วไปจะเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรง ดังนี้

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \ln K_o - m \ln(\varphi) \quad (2.10)$$

ซึ่งค่า m และ K_0 นี้เป็นค่าคงที่หาได้จากความชันและจุดตัดบนแกน y ของกราฟ
ความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ และ $\ln(\varphi)$



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved