

บทที่ 3

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 ผลการวิเคราะห์การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA, PBS ที่อัตราส่วนต่างๆ เพื่อหาอัตราส่วนพอลิเมอร์ที่เหมาะสม

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ PBS ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยการนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มและมีการนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ ดังต่อไปนี้

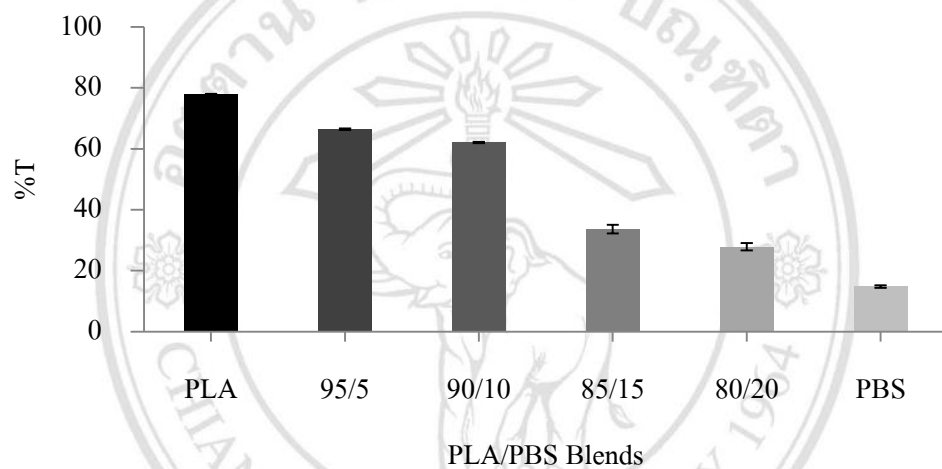
3.1.1 ค่าความใสและความขุ่นของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์

จากการศึกษาสมบัติการส่องผ่านแสงของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ ด้วยเทคนิคยูวี – วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตเมทรี ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ได้ค่าความใส (Transparency) และค่าความขุ่น (Opacity) ตามตารางที่ 3.1 ภาพที่ 3.1 และ 3.2

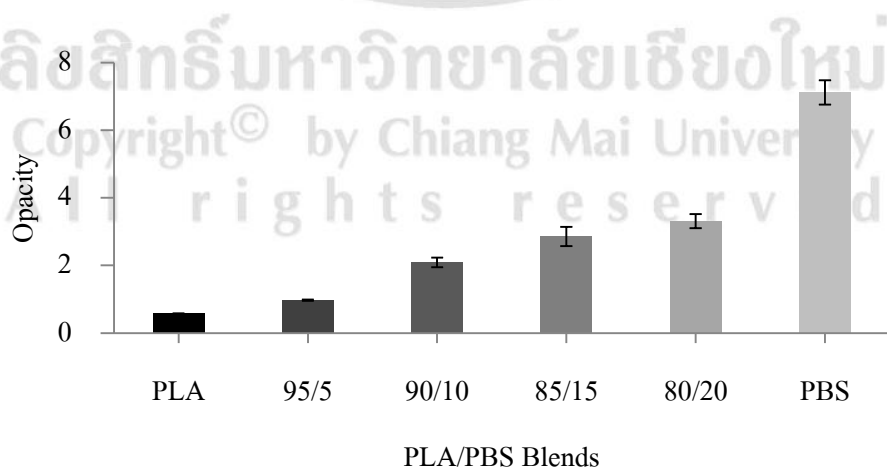
ตารางที่ 3.1 ค่าความใสและความขุ่นของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่อัตราส่วนต่างๆ

สูตร	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์		ค่าความใส (Transparency)	ค่าความขุ่น (Opacity)
	PLA	PBS		
1	100	-	77.92 ± 0.10	0.58 ± 0.01
2	95	5	66.42 ± 0.23	0.97 ± 0.02
3	90	10	62.04 ± 0.22	2.09 ± 0.14
4	85	15	33.59 ± 1.43	2.86 ± 0.28
5	80	20	27.84 ± 1.24	3.31 ± 0.20
6	-	100	14.78 ± 0.44	7.11 ± 0.36

จากผลการศึกษาระบบการส่องผ่านแสงของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ พบว่า แผ่น PLA บริสุทธิ์จะมีความใสมากที่สุด ขณะที่ PBS บริสุทธิ์ มีความขุ่นมากที่สุด แต่เมื่อทำการเบลนด์ PLA กับ PBS ที่อัตราส่วนต่างๆ แผ่นพอลิเมอร์เบลนด์มีความใสลดลงอย่างชัดเจนตามอัตราส่วนของ PBS ที่เพิ่มมากขึ้น เช่นเดียวกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ Tadashi กับ Masayuki [62] กล่าวว่าเมื่อนำ PBS มาเบลนด์กับ PLA ตัว PBS มีอิทธิพลสามารถเหนี่ยวนำ PLA ให้เกิดผลึกได้มากขึ้น โดยอนุภาคของ PBS จะแทรกเข้าไปในเฟสของ PLA ส่งผลทำให้แผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS มีความขุ่นเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนโดยน้ำหนักของ PBS ที่เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 3.1 ร้อยละการส่องผ่านแสงของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วนต่างๆ ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร

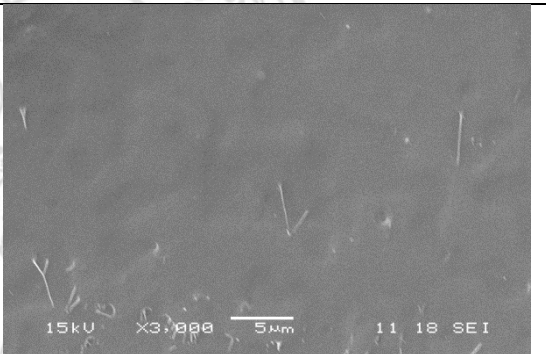
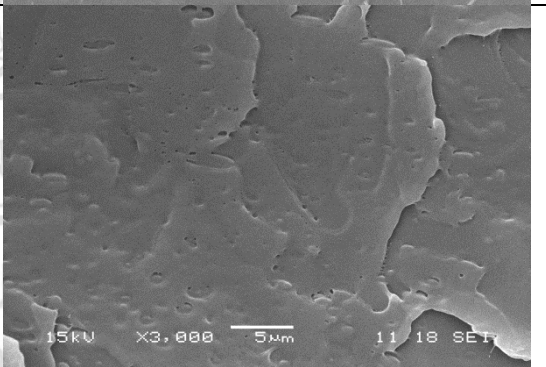
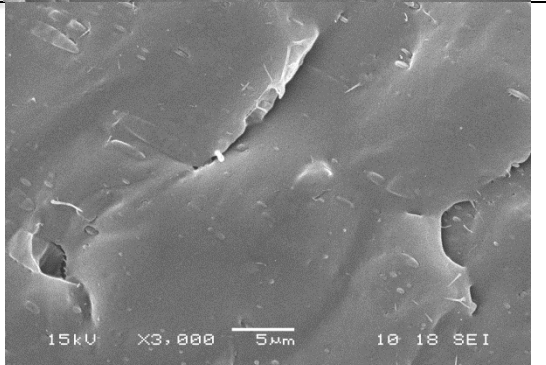


ภาพที่ 3.2 ค่าความขุ่นของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วนต่างๆ ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร

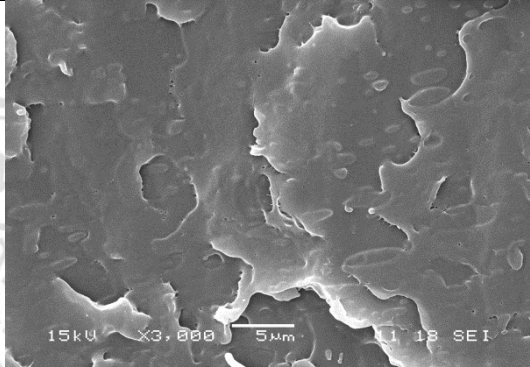
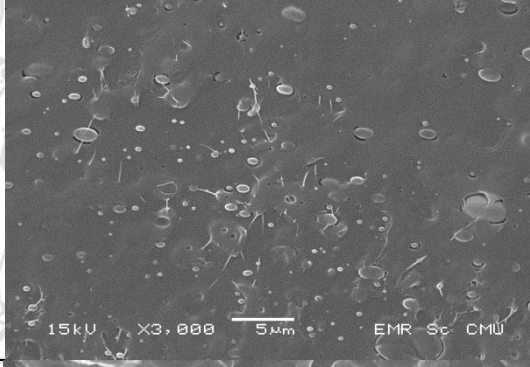
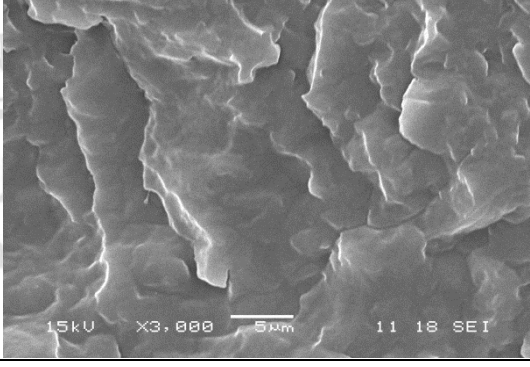
3.1.2 ลักษณะพื้นผิวและความเข้ากันได้ของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและความเข้ากันได้ของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงภาพถ่ายโดยใช้กำลังขยาย 3000 เท่า แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ภาพตัดขวาง SEM ของพื้นผิวที่ถูกทำให้หักในไนโตรเจนเหลวของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่อัตราส่วนต่างๆ ที่ 15 kv ด้วยกำลังขยาย 3000 เท่า

สูตร	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์		ภาพตัดขวาง SEM
	PLA	PBS	
1	100	-	 SEM image showing a smooth, uniform surface of a PLA film. Technical details: 15kV, X3,000, 5µm scale bar, 11 18 SEI.
2	95	5	 SEM image showing a surface with some irregularities and small pits, indicating the presence of PBS. Technical details: 15kV, X3,000, 5µm scale bar, 11 18 SEI.
3	90	10	 SEM image showing a surface with more pronounced irregularities and larger pits compared to the 95/5 blend. Technical details: 15kV, X3,000, 5µm scale bar, 10 18 SEI.

ตารางที่ 3.2 (ต่อ) ภาพตัดขวาง SEM ของพื้นผิวที่ถูกทำให้หักในไนโตรเจนเหลว
ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่อัตราส่วนต่างๆ ที่ 15 kv ด้วยกำลังขยาย 3000 เท่า

สูตร	สัดส่วนโดยน้ำหนัก ของพอลิเมอร์เบลนด์		ภาพตัดขวาง SEM
	PLA	PBS	
4	85	15	
5	80	20	
6	-	100	

จากภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วนต่างๆ ที่ถูกทำให้หักในไนโตรเจนเหลว แสดงให้เห็นถึงพื้นผิวการแตกหักของ PLA บริสุทธิ์ที่ค่อนข้างเรียบ ในขณะที่ PBS บริสุทธิ์แสดงการแตกหักแบบขรุขระซึ่งแสดงให้เห็นถึงความยืดหยุ่นของ PBS ที่มากกว่า PLA ที่เป็นการแตกหักแบบเปราะ ส่วนลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มี PLA เป็นเฟสหลักและมีเฟสของ PBS เป็นเฟสกระจายตัวอยู่แสดงให้เห็นว่า

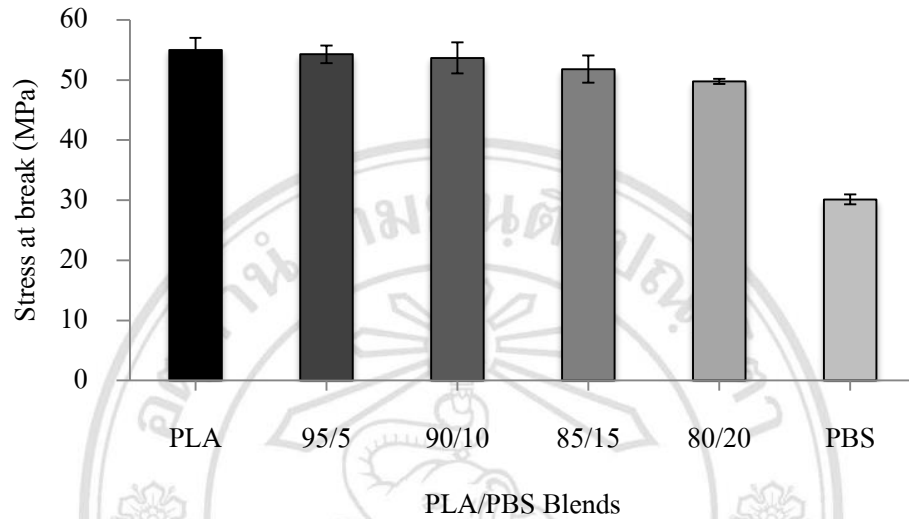
เป็นพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีความเข้ากันได้บางส่วน และที่อัตราส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์เท่ากับ 85/15 เริ่มสังเกตเห็นอนุภาคของ PBS บางส่วนแต่เมื่อสัดส่วนโดยน้ำหนักของ PBS เพิ่มขึ้นจนถึง 20 พอลิเมอร์เบลนด์ไม่มีความเข้ากันได้ชัดเจน โดยเห็นอนุภาคของ PBS ที่แยกออกจากเฟสของ PLA อย่างชัดเจนทำให้ทราบว่าพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ PBS ที่มีสัดส่วนของ PBS ไม่เกิน 20% โดยน้ำหนักมีความเข้ากันได้แบบบางส่วน โดยงานวิจัยของ Tadashi กับ Masayuki [62] และ Mitsuhiro และคณะ [63] ศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA และ PBS พบว่าเมื่อสัดส่วนของเฟสที่กระจายตัวเพิ่มมากขึ้น ขนาดรัศมีของอนุภาคของเฟสที่กระจายตัวก็เพิ่มมากขึ้น ทำให้ความเข้ากันได้ลดลง

3.1.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์

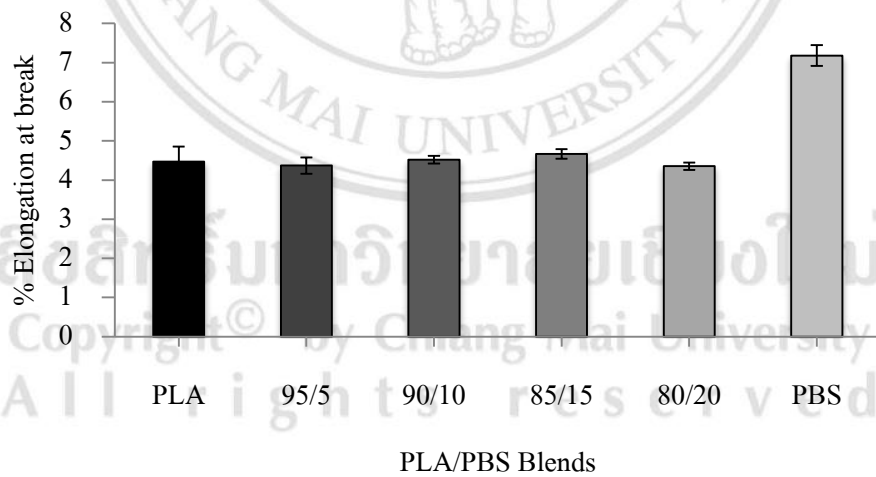
จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์จากการทดสอบแรงดึง ได้ข้อมูลค่าความทนต่อแรงดึง σ จุดขาด (stress at break) ร้อยละการยืด ϵ จุดขาด (elongation at break) และค่ายังมอดูลัส (young's modulus) ของตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่อัตราส่วนต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 3.3, 3.4 และ 3.5

จากภาพที่ 3.3 และ 3.5 แสดงให้เห็นผลของความทนต่อแรงดึง σ จุดขาดและค่ายังมอดูลัสของ PLA, PBS และพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่อัตราส่วนต่าง ๆ โดยพบว่าเมื่อปริมาณของ PBS ในพอลิเมอร์เบลนด์เพิ่มขึ้น ความทนต่อแรงดึงและค่ายังมอดูลัสของพอลิเมอร์เบลนด์มีค่าลดลงเล็กน้อย ซึ่งความทนต่อแรงดึงและยังมอดูลัสของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่ลดลงตามปริมาณของ PBS ที่เพิ่มขึ้นนี้ สามารถอธิบายได้จากภาพถ่ายภาพตัดขวาง SEM ดังแสดงในตารางที่ 3.2 ซึ่งจะเห็นว่าพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS มีเฟสของ PBS กระจายตัวอยู่บน PLA ที่เป็นเฟสหลักได้อย่างสม่ำเสมอ PBS สามารถกระจายตัวได้ดีบน PLA ที่เป็นเฟสหลัก เพราะฉะนั้น PBS จึงสามารถเพิ่มความเหนียวให้พอลิเมอร์เบลนด์ [43] โดยเมื่อมีการเติมอนุภาคของ PBS ลงไป อนุภาคของ PBS จะทำหน้าที่ช่วยหยุดยั้งการเกิดการเสียรูป โดยจะกีดขวางการเกิดการ Crack บนเฟสของ PLA ทำให้วัสดุเกิดการเสียรูปได้ยากขึ้น ส่งผลให้วัสดุมีความเหนียวสูงขึ้น และการเบลนด์ PLA กับ PBS ยังทำให้สมบัติความเป็น elastic เพิ่มมากขึ้น [62] เช่นเดียวกับภาพที่ 3.4 ที่แสดงให้เห็นว่าร้อยละการยืด ϵ จุดขาด เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่เมื่อสัดส่วนของ PBS เพิ่มขึ้นถึง 20% ร้อยละการยืด ϵ จุดขาดก็ลดลง เพราะความไม่เข้ากันของพอลิเมอร์เบลนด์ทำให้แรงยึดเกาะระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดค่อนข้างต่ำ

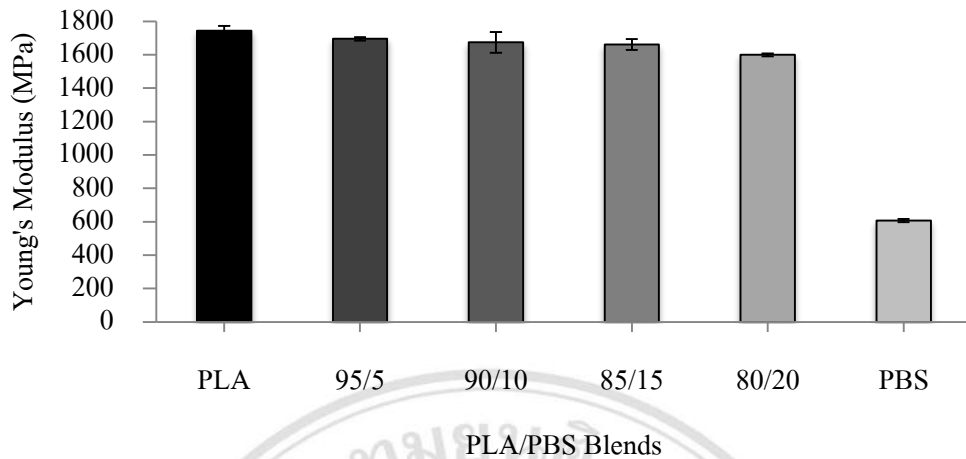
เช่นเดียวกับภาพถ่ายภาพตัดขวาง SEM ที่แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนของเฟสที่กระจายตัวเพิ่มมากขึ้น ขนาดรัศมีของเม็ดของเฟสที่กระจายตัวก็เพิ่มมากขึ้น ทำให้ความเข้ากันได้ลดลง



ภาพที่ 3.3 ความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วนต่าง ๆ



ภาพที่ 3.4 ร้อยละการยืด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วนต่าง ๆ



ภาพที่ 3.5 ค่ายังมอดูลัสของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วนต่าง ๆ

3.1.4 สมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์

จากการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ที่อัตราส่วนต่างๆ ได้ข้อมูลอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) พลังงานที่ใช้ในการเกิดผลึก (heat of crystallization, ΔH_c) อุณหภูมิหลอมผลึก (crystalline melting temperature, T_m) พลังงานที่ใช้ในการสลายผลึก (heat of melting, ΔH_m) และเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึก (percent of crystallinity, $\%X_c$) ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ข้อมูลสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วนต่าง ๆ

สูตร	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์		T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	$\%X_c$
	PLA	PBS								
1	100	-	61.0	N/D*	117.2	26.6	151.0	157.5	29.8	3.42
2	95	5	58.7	N/D	N/D	20.2	149.5	157.0	25.4	5.52
3	90	10	58.5	N/D	N/D	16.4	150.4	156.9	22.8	6.82
4	85	15	57.6	N/D	N/D**	N/D**	144.5	157.4	21.7	N/D
5	80	20	57.7	N/D	N/D**	N/D**	150.0	156.5	21.6	N/D
6	-	100	N/D	77.6	100.4	8.4	116.7	N/D*	72.4	58.0

N/D* หมายถึง ไม่สามารถตรวจวัดได้ N/D** หมายถึง ไม่สามารถตรวจวัดได้เนื่องจากมีฟิสิกซ์ขึ้นซ้อน

ตารางที่ 3.4 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) ของพอลิเมอร์เริ่มต้นเทียบกับอ้างอิง

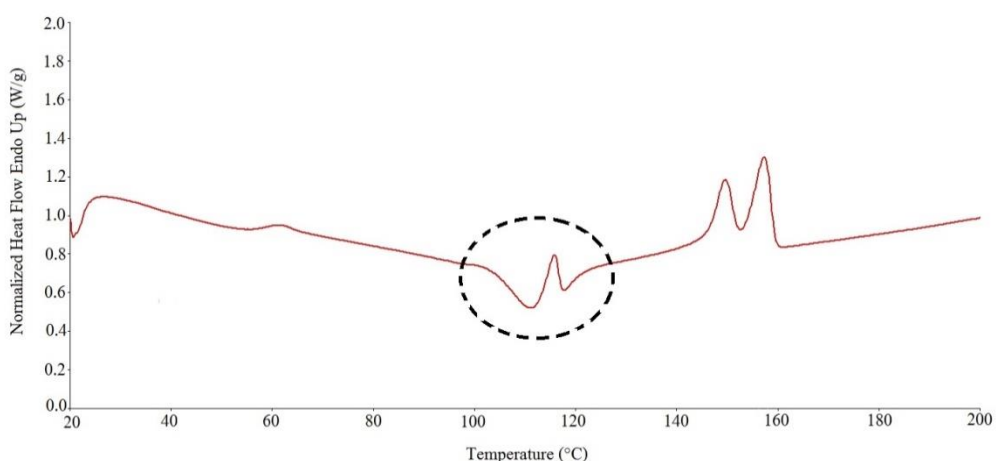
พอลิเมอร์	T_g (°C)	T_g อ้างอิง (°C)	T_m (°C)	T_m อ้างอิง (°C)
PLA	58.5	55 - 70 [64]	151.0 - 157.5	140 - 160 [64]
PBS	N/D*	-32 [65]	116.5	110 - 115 [65]

N/D* หมายถึง ไม่สามารถหาค่าได้เนื่องเนื่องมาจากข้อจำกัดทางเครื่องมือ

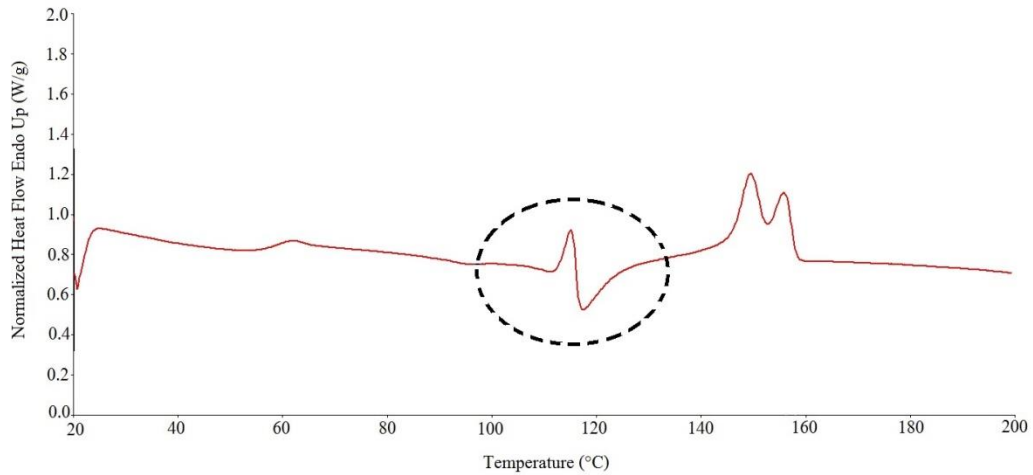
จากข้อมูลทางความร้อนที่วิเคราะห์ได้จาก DSC พบว่า PLA บริสุทธิ์ แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ที่ 58.5 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิหลอมผลึกปรากฏที่ 2 พีกที่อุณหภูมิ 151.0-157.5 องศาเซลเซียส ที่พบอุณหภูมิหลอมผลึก 2 พีกเนื่องมาจากเกิดการหลอมของผลึก PLA ที่มีขนาดแตกต่างกัน ผลึกที่มีขนาดเล็กกว่าเกิดการหลอมที่อุณหภูมิต่ำกว่าเมื่อเวลาผ่านไปผลึกที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบก็ค่อยๆ ถูกหลอมตามมา ส่วน PBS บริสุทธิ์ไม่สามารถตรวจพบอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเนื่องมาจากข้อจำกัดทางเครื่องมือ นอกจากนี้ในขั้นตอนการลดอุณหภูมิปรากฏที่แสดงถึงพีกอุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) ที่อุณหภูมิ 77.6 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าที่อัตราการลดอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที่ PBS มีอัตราการตกผลึกที่สูงกว่า PLA เนื่องจากไม่พบพีกอุณหภูมิการเกิดผลึกขณะลดอุณหภูมิของ PLA และเมื่อทำการให้ความร้อนอีกครั้งพบพีกการเกิดผลึกใหม่ (re-crystallization, T_c) ที่อุณหภูมิ 100.4 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าที่อัตราการลดอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที่ PBS มีการเกิดผลึกที่ไม่สมบูรณ์จึงแสดงพีกคายความร้อน (exotherm) ที่บ่งชี้ให้เห็นถึงการเกิดผลึกเพิ่มในส่วนของผลึกที่ยังไม่สมบูรณ์ จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นผลึกดังกล่าวจะเกิดการหลอม ทำให้เกิดเป็นพีกดูดความร้อน (endotherm) ขึ้น ซึ่งแสดงถึงการหลอมผลึกของ PBS ทั้งหมดที่อุณหภูมิ 116.5 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นพีกที่มีลักษณะกว้าง

เมื่อผสม PBS อัตราส่วนต่างๆ ใน PLA พบว่าส่งผลต่อความเป็นผลึกของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ PBS ที่เพิ่มขึ้น ด้วยสมบัติของ PBS ที่มีค่า T_c และ T_m ต่ำกว่า PLA เมื่อทำการให้ความร้อนในครั้งที่สองผลึกของ PBS ที่เกิดเพิ่มจะเกิดการหลอมเร็วก่อน PLA เนื่องจาก PLA ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าในการเกิดผลึกและเมื่อถึงอุณหภูมิที่ PLA สามารถเกิดผลึก ก็ยังมีผลึกของ PBS ที่กำลังหลอมเหลืออยู่ ซึ่งผลึกเหล่านั้นสามารถเหนี่ยวนำผลึกของ PLA ให้เกิดเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากมี

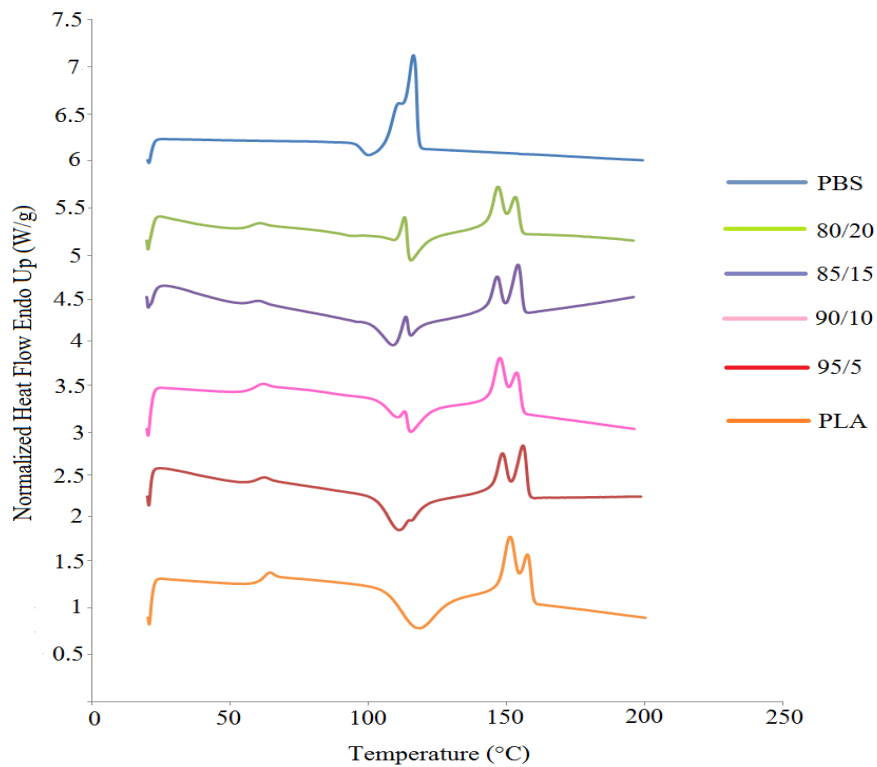
ปริมาณนิวเคลียสผลึกเพิ่มมากขึ้น เมื่อกระบวนการเกิดผลึก (nucleation) สิ้นสุด ผลึกที่ได้จะมีขนาดเล็ก จากงานวิจัยของ Tadashi กับ Masayuki [62] ได้ศึกษาโครงสร้างสัณฐานและสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS โดยพบปรากฏการณ์ลักษณะเช่นเดียวกันนี้ จึงได้อธิบายลักษณะดังกล่าวเกิดจากอิทธิพลของ PBS ซึ่ง PBS สามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (nucleating agent) ให้กับ PLA ได้ แม้ว่า PBS จะอยู่ในสถานะหลอม ดังนั้นเมื่อพอลิเมอร์เบลนด์หลอมอย่างสมบูรณ์และถูกลดอุณหภูมิลงจนถึงอุณหภูมิที่ PLA สามารถเกิดการตกผลึกได้ PLA จะเกิดการตกผลึกได้โดยมีอนุภาคของ PBS ที่อยู่ในสถานะหลอมกระจายอยู่ใน PLA ที่เป็นเฟสหลักและสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกขนาดเล็กเพิ่มขึ้น ผลึกขนาดเล็กยังส่งผลต่อค่าความใสของพอลิเมอร์ด้วย และผลการทดลองจากการศึกษาสมบัติการส่องผ่านแสงของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ ด้วยเทคนิคยูวี – วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรี ที่เคยกล่าวมาแล้ว ก็แสดงให้เห็นด้วยว่าค่าความใสของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ลดลง ตามปริมาณของ PBS ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่ออัตราส่วนของ PBS เพิ่มขึ้นถึง 15 และ 20% ไม่สามารถหำร้อยละความเป็นผลึกได้ ซึ่งอาจเกิดจากการที่ปริมาณของ PBS ที่มากเกินไป พิศการหลอมเหลวของ PBS จึงแสดงออกมาอย่างชัดเจน ขั้วขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ที่เข้ามาจัดเรียงตัวเป็นผลึกของ PLA เฟส จึงส่งผลให้ร้อยละความเป็นผลึกของพอลิเมอร์เบลนด์ในอัตราส่วนดังกล่าวนี้ไม่สามารถหาได้ ซึ่งแสดง DSC เทอร์โมแกรมขณะเพิ่มอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วน 85/15 และ 80/20 ดังภาพที่ 3.6 และ 3.7 ตามลำดับและ DSC เทอร์โมแกรมขณะเพิ่มอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA, PBS และ PLA/PBS อัตราส่วนต่างๆ ดังภาพที่ 3.8



ภาพที่ 3.6 DSC เทอร์โมแกรมขณะเพิ่มอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วน 85/15



ภาพที่ 3.7 DSC เทอร์โมแกรมขณะเพิ่มอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วน 80/20



ภาพที่ 3.8 DSC เทอร์โมแกรมขณะเพิ่มอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA, PBS และ PLA/PBS อัตราส่วนต่างๆ

จากผลการวิเคราะห์ทั้ง 4 เทคนิคข้างต้น อัตราส่วนของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีความเหมาะสมมากที่สุดคืออัตราส่วน 90/10 ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะใช้พอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วน 90/10 ในการศึกษาผลของสารก่อผลึกที่มีต่อพอลิเมอร์เบลนด์ต่อไป

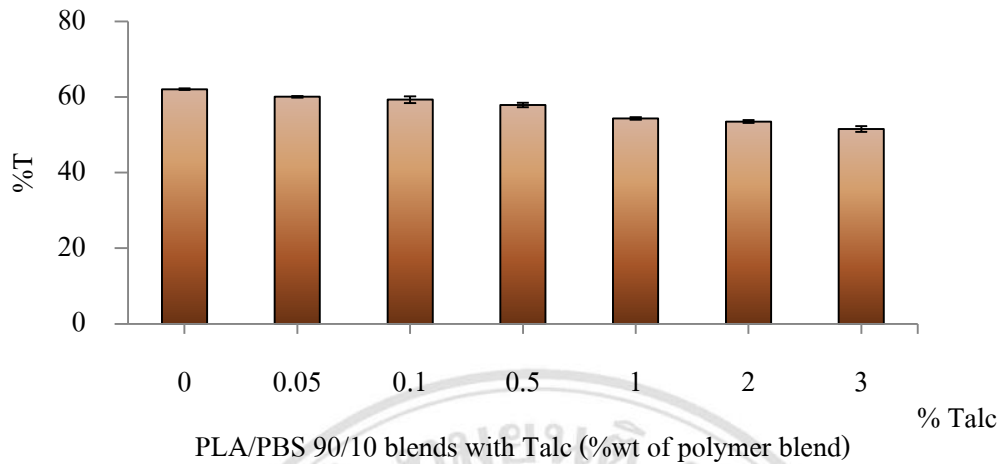
3.2 ผลการวิเคราะห์การหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์เบลนด์โดยใช้เทคนิคต่างๆ

3.2.1 ค่าความใสและความขุ่นของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีทัลกอัตราร้อยละต่างๆ

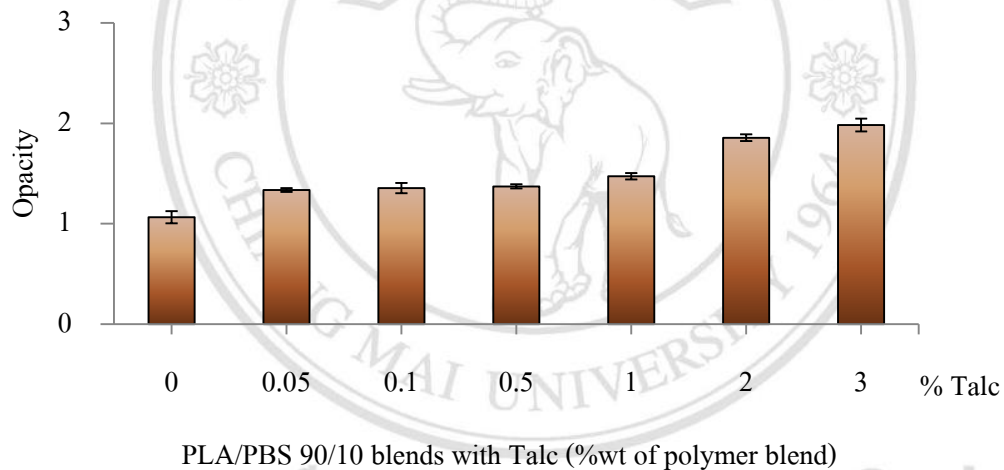
สำหรับแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลกั้ทุกอัตราร้อยละ มีความใสลดลงอย่างชัดเจนตามอัตราร้อยละของทัลกั้ที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งความใสที่ลดลงนี้มีสาเหตุที่อาจเป็นไปได้อยู่ 2 ประการ ประการแรกคือ ทัลกั้ เป็นสารก่อผลึกที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีสีขาวขุ่น ซึ่งสมบัติของสารก่อผลึกประเภทนี้เมื่อเติมลงไปในพอลิเมอร์อาจทำให้ไปลดสมบัติด้านความใสของพอลิเมอร์ลง พอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่เติมทัลกั้ลงไปจึงขุ่นเพิ่มขึ้นตามอัตราร้อยละของทัลกั้ที่เพิ่มขึ้นและอีกประการหนึ่งคือ ทัลกั้ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกสามารถเหนี่ยวนำให้ผลึกของพอลิเมอร์เบลนด์เกิดได้มากขึ้น ดังนั้นเมื่อกระบวนการเกิดผลึก (nucleation) สิ้นสุด ผลึกที่ได้จะมีขนาดเล็ก พอลิเมอร์เบลนด์จะมีความขุ่นเพิ่มมากขึ้น ซึ่งทำให้มีค่าความใสที่ลดลง ค่าความใสและค่าความขุ่นแสดงดังภาพที่ 3.9, 3.10 และตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 ค่าความใสและความขุ่นของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลกอัตราร้อยละต่างๆ

สูตร	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์			ค่าความใส (Transparency)	ค่าความขุ่น (Opacity)
	PLA	PBS	%Talc โดยน้ำหนัก พอลิเมอร์เบลนด์		
1	90	10	0.05	77.92 ± 0.10	0.58 ± 0.01
2	90	10	0.1	64.27 ± 1.03	1.02 ± 0.09
3	90	10	0.5	39.23 ± 0.74	2.09 ± 0.14
4	90	10	1	33.59 ± 1.43	2.86 ± 0.28
5	90	10	2	27.84 ± 1.24	3.31 ± 0.20
6	90	10	3	14.77 ± 0.44	7.11 ± 0.36



ภาพที่ 3.9 ร้อยละการส่องผ่านแสงของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่างๆ ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร



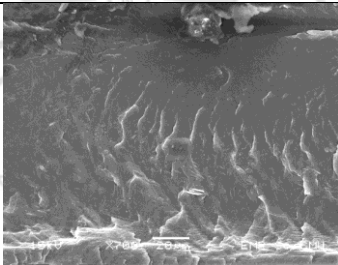
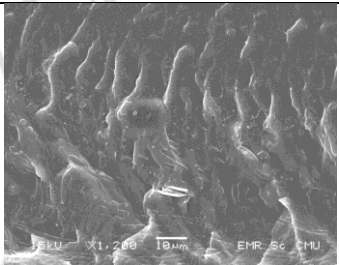
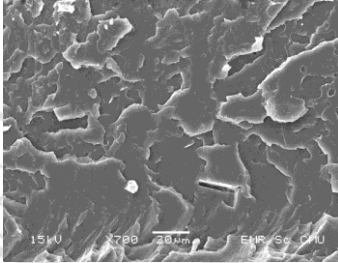
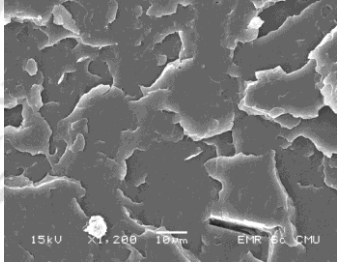
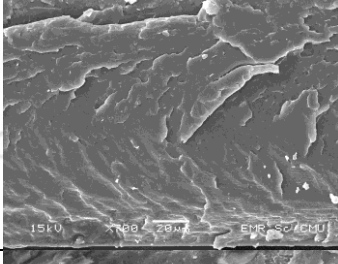
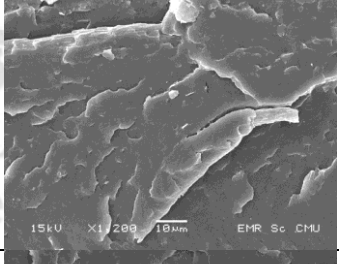
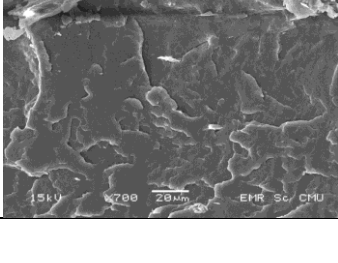
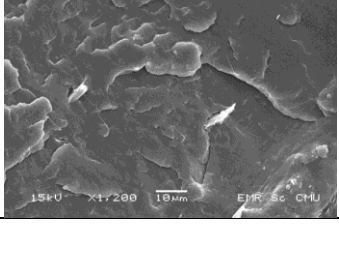
ภาพที่ 3.10 ค่าความขุ่นของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่างๆ ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร

3.2.2 ลักษณะพื้นผิวและความเข้ากันได้ของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่างๆ

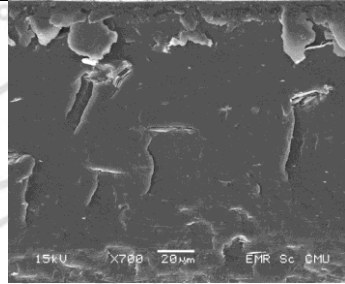
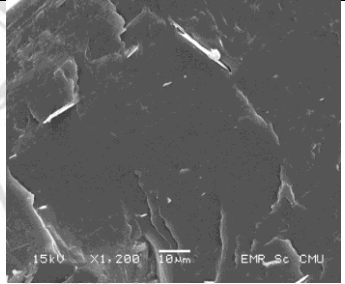
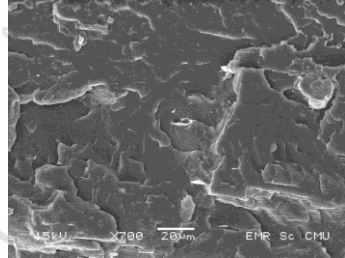
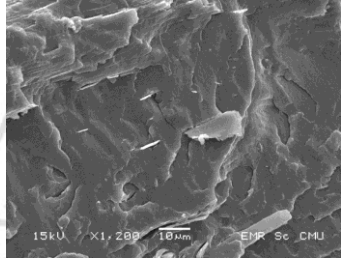
จากภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่อัตราส่วนของทัลก์ต่างๆที่ถูกทำให้หักในไนโตรเจนเหลว แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณของทัลก์เพิ่มขึ้นทำให้ลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์เบลนด์เปลี่ยนไปโดยพื้นผิวมีความขรุขระลดน้อยลงเมื่อปริมาณของทัลก์เพิ่มขึ้นจนถึง 2% การกระจายตัวของทัลก์ในพอลิเมอร์เบลนด์ดีไม่ยึดเกาะรวมกันเป็นก้อน แต่ลักษณะพื้นผิวของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีทัลก์ 3% มีลักษณะที่ไม่เรียบ และเริ่มมีร่องรอยต่อระหว่างอนุภาคทัลก์กับผิวของพอลิเมอร์เบลนด์ ซึ่งสังเกต

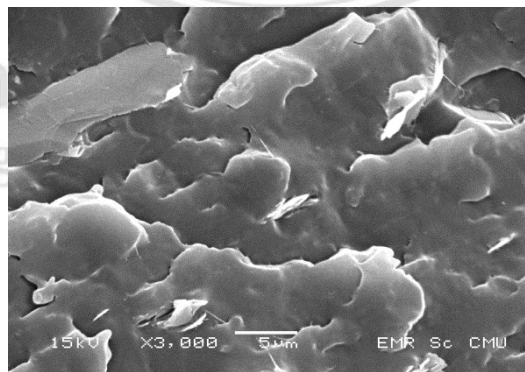
ได้จากภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 3000 เท่า ดังภาพที่ 3.11 ซึ่งจากความไม่เข้ากันนี้อาจส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ เช่นทำให้ความเปราะเพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 3.6 ภาพตัดขวาง SEM ของพื้นผิวที่ถูกทำให้หักในไนโตรเจนเหลวของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลกอัตรส่วนต่างๆ ที่ 15 kv ด้วยกำลังขยาย 700 และ 1200 เท่า

สูตร	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์			ภาพตัดขวาง SEM	
	PLA	PBS	%Talc โดยน้ำหนักพอลิเมอร์เบลนด์	กำลังขยาย 700 เท่า	กำลังขยาย 1200 เท่า
1	90	10	0.05		
2	90	10	0.1		
3	90	10	0.5		
3	90	10	1		

ตารางที่ 3.6 (ต่อ) ภาพตัดขวาง SEM ของพื้นผิวที่ถูกทำให้หักในไนโตรเจนเหลวของพอลิเมอร์เบเลนค์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่างๆที่ 15 kv ด้วยกำลังขยาย 700 และ 1200 เท่า

สูตร	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบเลนค์			ภาพตัดขวาง SEM	
	PLA	PBS	%Talc โดยน้ำหนักพอลิเมอร์เบเลนค์	กำลังขยาย 700 เท่า	กำลังขยาย 1200 เท่า
5	90	10	2		
6	90	10	3		



ภาพที่ 3.11 ภาพตัดขวาง SEM ของพื้นผิวที่ถูกทำให้หักในไนโตรเจนเหลวของพอลิเมอร์เบเลนค์ PLA/PBS 90/10 ที่อัตราส่วนของทัลก์เท่ากับ 3% ที่ 15 kv ด้วยกำลังขยาย 3000 เท่า

3.2.3 สมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่างๆ

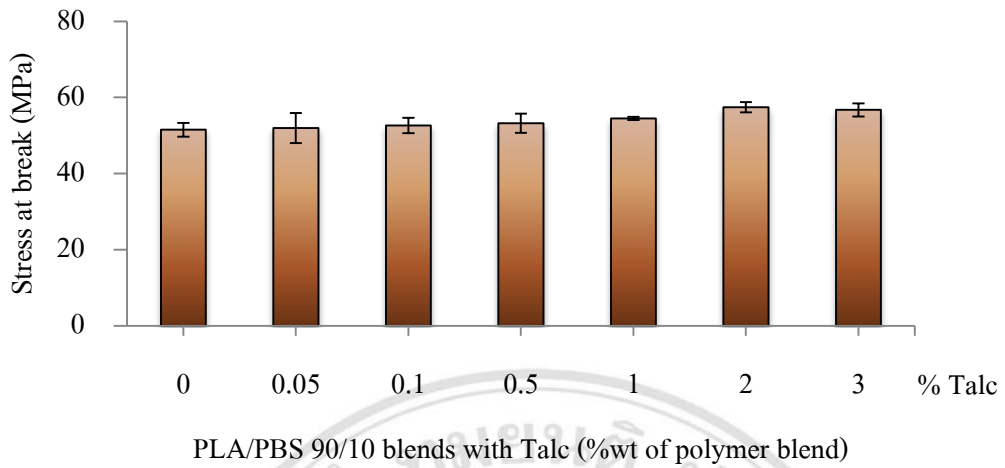
จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์จากการทดสอบแรงดึง ได้ข้อมูลค่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด (stress at break) ร้อยละการยืด ณ จุดขาด (elongation at break) และค่า Young's modulus (young's modulus) ของตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่าง ๆ แสดงดังภาพที่ 3.12, 3.13 และ 3.14

จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่าง ๆ พบว่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ตามปริมาณของทัลก์ที่เพิ่มขึ้น ร้อยละการยืด ณ จุดขาดไม่มีความแตกต่าง และค่า Young's modulus เพิ่มขึ้นตามปริมาณทัลก์ที่เพิ่มขึ้น แต่ที่ปริมาณของทัลก์เท่ากับ 3% ค่า Young's modulus มีค่าลดลง เนื่องจากความไม่เข้ากันของทัลก์กับพอลิเมอร์เบลนด์มีมากขึ้น โดยตัวของทัลก์ซึ่งเป็นสารก่อผลึกประเภทอนินทรีย์มีความเข้ากันได้ทางกายภาพกับพอลิเมอร์น้อย ดังนั้นเมื่อปริมาณทัลก์มีมากขึ้นความเข้ากันได้จึงลดลง ส่งผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ ค่า Young's modulus ของพอลิเมอร์เบลนด์จึงลดลง ซึ่งเห็นได้จากภาพถ่าย SEM ซึ่งค่าสมบัติเชิงกลต่างๆ แสดงดังตารางที่

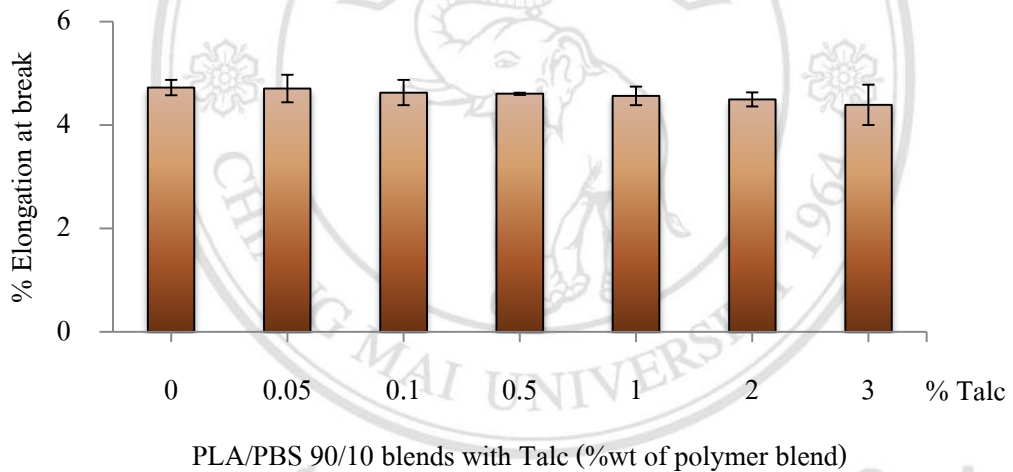
3.7

ตารางที่ 3.7 ค่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด (stress at break) ร้อยละการยืด ณ จุดขาด (elongation at break) และค่า Young's modulus (young's modulus) ของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วนต่าง ๆ

สูตร	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์			ความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด (MPa)	ร้อยละการยืด ณ จุดขาด	ค่า Young's modulus (MPa)
	PLA	PBS	Talc			
1	90	10	-	51.50 ± 1.77	4.72 ± 0.15	1642.07 ± 26.52
2	90	10	0.05	51.97 ± 3.97	4.71 ± 0.27	1665.90 ± 33.37
3	90	10	0.1	52.63 ± 2.02	4.62 ± 0.24	1686.70 ± 29.63
4	90	10	0.5	53.25 ± 2.54	4.60 ± 0.02	1692.15 ± 6.15
5	90	10	1	54.50 ± 0.42	4.56 ± 0.18	1709.20 ± 15.56
6	90	10	2	57.43 ± 1.33	4.50 ± 0.14	1718.7 ± 2.12
7	90	10	3	56.73 ± 1.70	4.39 ± 0.39	1669.2 ± 27.86

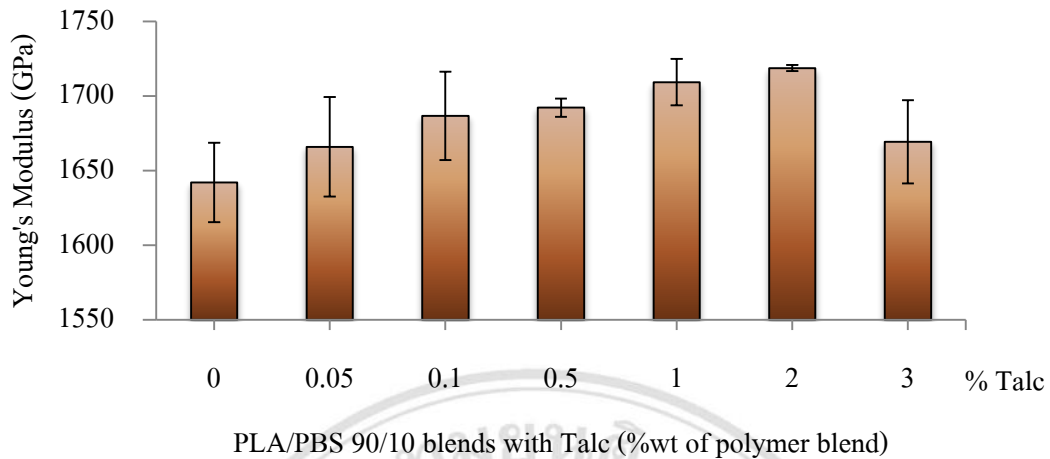


ภาพที่ 3.12 ความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่าง ๆ



ภาพที่ 3.13 ร้อยละการยืด ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่าง ๆ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright © by Chiang Mai University
All rights reserved



ภาพที่ 3.14 ค่า Young's Modulus ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่าง ๆ

3.2.4 สมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่าง ๆ

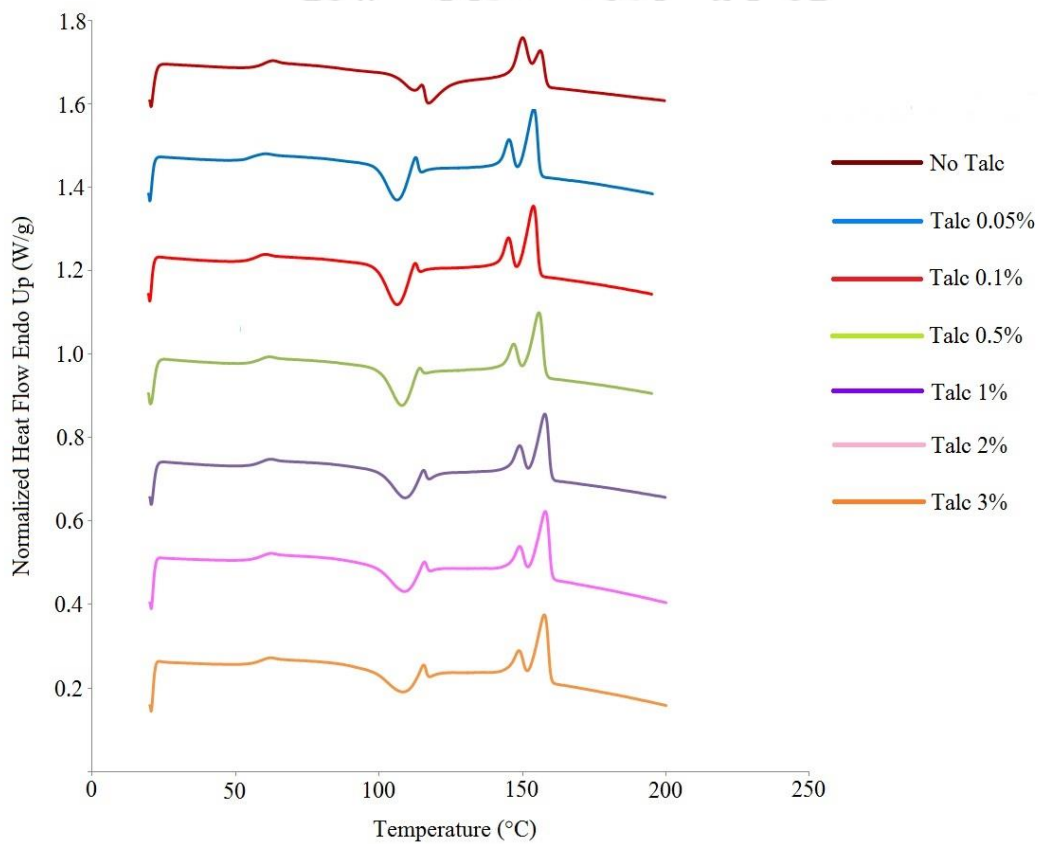
ทดสอบโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry, DSC) เพื่อศึกษาหาเปอร์เซ็นต์ของสารก่อผลึกที่เหมาะสม ได้ผลดังตารางที่

3.8

ตารางที่ 3.8 ผลของทัลก์ที่มีต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วนต่าง ๆ

สูตร	สัดส่วนโดยน้ำหนัก ของพอลิเมอร์เบลนด์			T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	%X _c
	PLA	PBS	%Talc โดย น้ำหนัก พอลิเมอร์เบลนด์							
1	90	10	-	58.5	112.0	16.4	150.4	156.9	22.8	6.82
2	90	10	0.05	57.0	108.9	16.4	148.7	157.7	25.3	9.58
3	90	10	0.1	58.1	108.9	18.3	148.7	157.7	27.2	9.63
4	90	10	0.5	58.6	110.5	17.8	150.7	159.7	26.6	9.48
5	90	10	1	58.1	109.0	16.9	149.2	158.0	25.0	9.44
6	90	10	2	58.2	109.0	17.1	149.0	157.9	24.9	8.46
7	90	10	3	57.9	108.0	17.9	148.7	157.5	24.9	7.62

จากการศึกษาผลของทัลก์ที่มีต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์แสดงข้อมูลดังตารางที่ 3.8 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วนของทัลก์ 0.1% โดยน้ำหนัก ให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมากที่สุด เมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่นๆ ดังนั้นจึงเลือกพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีอัตราส่วนของทัลก์ 0.1 % โดยน้ำหนัก ไปศึกษาการเกิดผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ (Isothermal Crystallization) และการศึกษาการเกิดผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal Crystallization) DSC เทอร์โมแกรมขณะเพิ่มอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่างๆ แสดงดังภาพที่ 3.15



ภาพที่ 3.15 DSC เทอร์โมแกรมขณะเพิ่มอุณหภูมิของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์อัตราส่วนต่างๆ

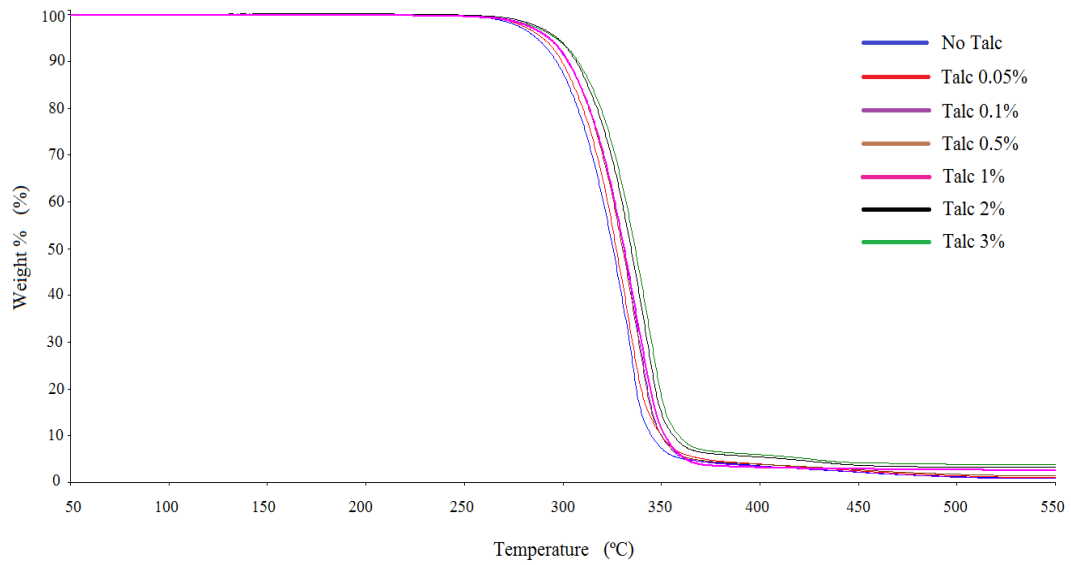
3.2.5 ความเสถียรต่อความร้อนและอุณหภูมิของการสลายตัว

ศึกษาความเสถียรต่อความร้อนและอุณหภูมิของการสลายตัวด้วยการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก ได้อุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์เบลนด์ (°C) ตามตารางที่ 3.9

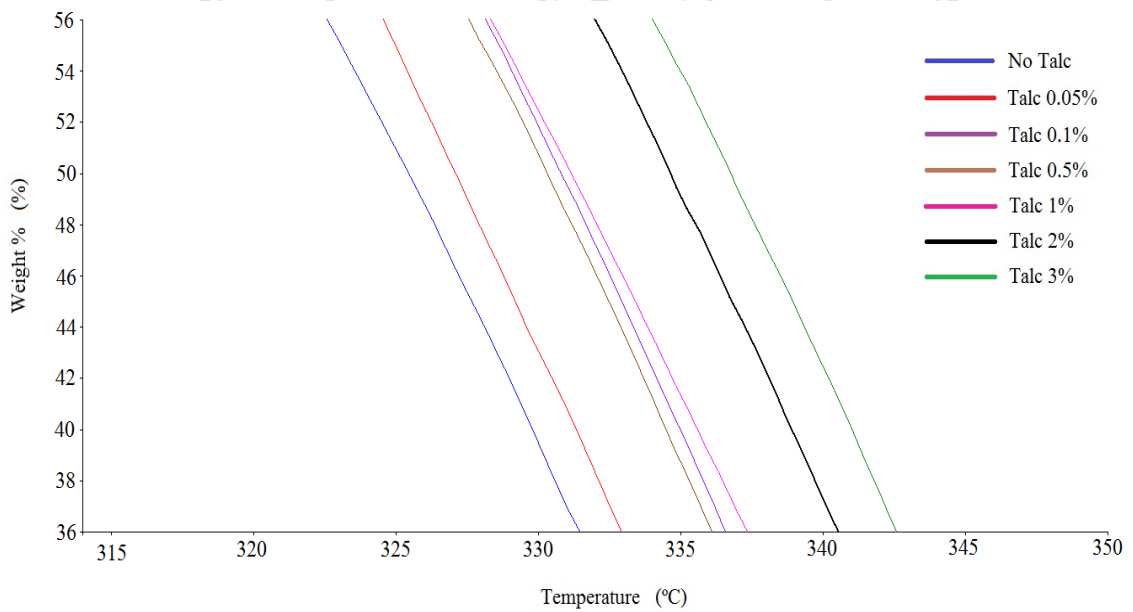
ผลจากการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลกอัตรส่วนต่าง ๆ พบว่า ปริมาณของทัลกก็มีผลต่อความเสถียรทางความร้อน (thermal stability) ของ พอลิเมอร์เบลนด์ โดยอุณหภูมิการสลายตัวทั้ง 5, 50 และ 95% เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์เบลนด์ที่ไม่ได้เติมทัลก และอุณหภูมิการสลายตัวยังเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของทัลกเพิ่มขึ้นในทุกอัตราส่วน พอลิเมอร์ที่มีการเติมทัลกจึงมีความทนต่อความร้อนเพิ่มมากขึ้น เนื่องมาจากทัลกทำหน้าที่เป็นสารเติมแต่งที่สามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับพอลิเมอร์ได้ โดยทัลกมีลักษณะอนุภาคผลึกที่แบนจึงง่ายต่อการผสมและกระจายแทรกตัวอยู่ในพอลิเมอร์ ความแข็งของวัสดุจึงเพิ่มขึ้น เมื่อตัดอนุภาคผลึกแบบขวางจะเห็นผลึกแบบ tabular crystals ที่เป็นแบบหกเหลี่ยม (hexagonal) ที่แบน และหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ในชั้นแมกนีเซียม (brucite sheet) นั้น น้ำไม่สามารถเข้าถึงได้ นอกจากขอบของผลึก ทัลกจึงมีคุณสมบัติเป็นวัสดุที่ไม่ชอบน้ำ [35] และทัลกยังสามารถทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกได้ เมื่อทัลกเหนี่ยวนำให้พอลิเมอร์เบลนด์มีความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้น ขนาดผลึกที่ได้จะมีขนาดเล็ก พอลิเมอร์เบลนด์จะมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ความทนต่อความร้อนจึงเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย

ตารางที่ 3.9 อุณหภูมิการสลายตัว (T_d) ของพอลิเมอร์เบลนด์อัตราส่วนต่าง ๆ

สูตร	สัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์เบลนด์			อุณหภูมิการสลายตัวของพอลิเมอร์เบลนด์ (°C)		
	PLA	PBS	%Talc โดยน้ำหนักพอลิเมอร์เบลนด์	T_5	T_{50}	T_{95}
1	90	10	-	344.7	325.2	286.6
2	90	10	0.05	349.8	326.9	289.6
3	90	10	0.1	349.9	330.5	292.3
4	90	10	0.5	349.8	330.3	292.4
5	90	10	1	351.5	330.9	292.8
6	90	10	2	356.1	334.5	297.2
7	90	10	3	358.8	336.7	296.4



ภาพที่ 3.16 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลกอัตราร้อยละต่าง ๆ



ภาพที่ 3.17 ภาพขยาย TGA เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลกอัตราร้อยละต่าง ๆ

3.2.6 ความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำ

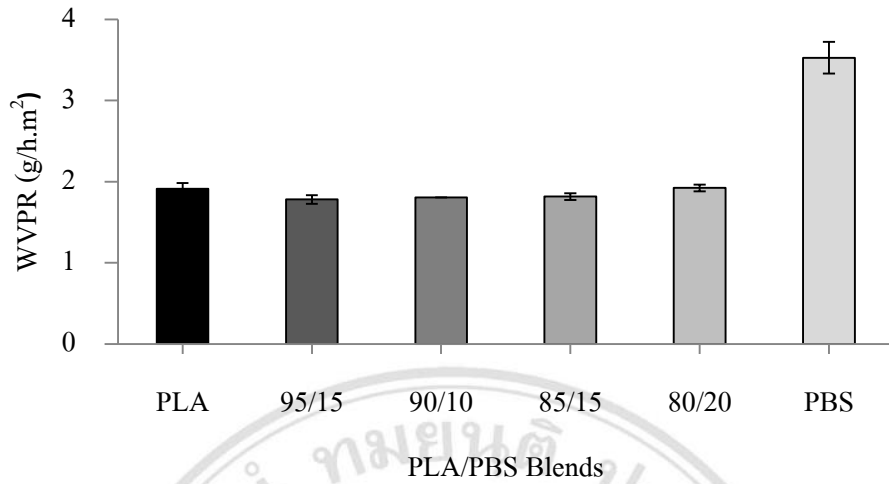
ผลการทดสอบความสามารถในการซึมผ่านไอน้ำของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่เติมทัลก์อัตราส่วนต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 38.0 ± 1.0 องศาเซลเซียส ร้อยละของความชื้นสัมพัทธ์ 90.0 ± 5.0 โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าเฉลี่ยของอัตราการซึมผ่านไอน้ำ (WVPR) และความสามารถในการซึมผ่านไอน้ำ (WVP) ของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วนต่างๆ และพอลิเมอร์เบลนด์ที่เติมทัลก์อัตราส่วนต่างๆ แสดงในตารางที่ 3.10 และภาพที่ 3.18 - 3.19, 3.20 - 3.21 ตามลำดับ

จากข้อมูลตารางที่ 3.10 แสดงให้เห็นว่าแผ่น PLA มีความสามารถในการซึมผ่านไอน้ำเท่ากับ $7.74 \pm 0.35 \times 10^6$ (g.m/m².h.mmHg) แผ่นPBS มีอัตราในการซึมผ่านไอน้ำเท่ากับ $8.33 \pm 0.05 \times 10^6$ (g.m/m².h.mmHg) ส่วนพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มี PBS เพิ่มขึ้นมีความสามารถในการซึมผ่านไอน้ำเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่ออัตราส่วนของ PBS เท่ากับ 20% พบว่า ความสามารถในการซึมผ่านไอน้ำของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ลดลง แต่ค่าความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ทั้งหมดมีค่าน้อยกว่าค่าความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำของแผ่น PLA ซึ่งอาจเนื่องมาจากแผ่น PLA มีส่วนที่เป็นออสันฐานที่มีการจัดเรียงตัวกันของสายโซ่โมเลกุลอย่างไม่เป็นระเบียบ จึงทำให้น้ำซึ่งเป็นโมเลกุลเล็กสามารถผ่านเข้าออกแผ่นพอลิเมอร์ได้ง่ายกว่า และเมื่อมีอนุภาคของ PBS เข้าไปกระจายในเฟสของ PLA และสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้บางส่วน จึงทำให้ PLA มีความเป็นผลึกมากขึ้น สายโซ่จัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบ ส่งผลให้ความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำลดลง และเมื่อเติมทัลก์ลงไปในพอลิเมอร์เบลนด์ ปรากฏว่าที่อัตราส่วนของทัลก์เท่ากับ 0.1% มีค่าความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำน้อยที่สุด ซึ่งเป็นมาจากทัลก์ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกที่สามารถเหนี่ยวนำให้พอลิเมอร์เบลนด์เกิดผลึกขนาดเล็กเพิ่มมากขึ้น น้ำจึงผ่านได้ยากทำให้ค่าความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำลดลง โดยข้อมูลร้อยละความเป็นผลึกตรงกับข้อมูลทาง DSC

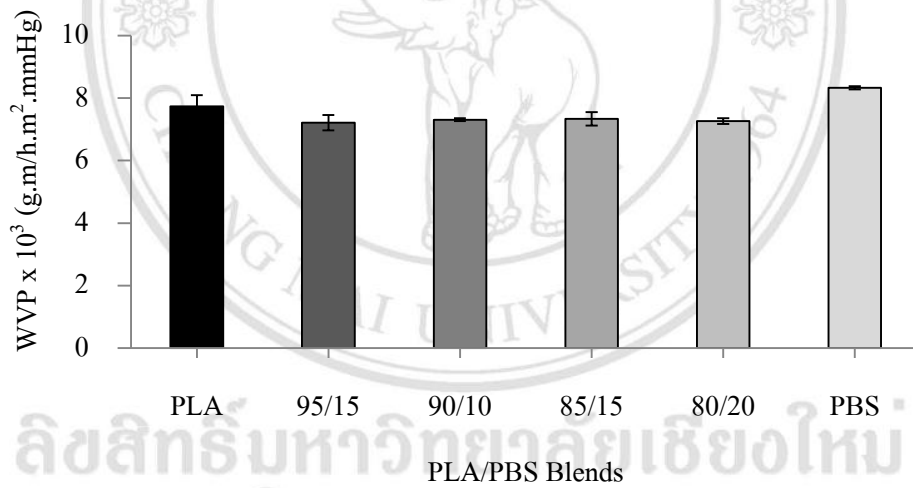
ตารางที่ 3.10 ค่าเฉลี่ยของอัตราการซึมผ่านไอน้ำ (WVPR) และความสามารถในการซึมผ่านไอน้ำ (WVP) ของแผ่นพอลิเมอร์เบลอนด์ PLA/PBS และพอลิเมอร์เบลอนด์ PLA/PBS/Talc ที่อัตราส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 38.0 ± 1.0 องศาเซลเซียส ร้อยละของความชื้นสัมพัทธ์ 90.0 ± 5.0

สูตร	สัดส่วน โดยน้ำหนัก ของพอลิเมอร์เบลอนด์			อัตราการซึมผ่าน ไอน้ำ (WVPR) ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$)	ความสามารถในการซึม ผ่านไอน้ำ (WVP) $\times 10^6 (\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg})$
	PLA	PBS	%Talc โดยน้ำหนัก พอลิเมอร์เบลอนด์		
1	100	-	-	1.91 ± 0.07	7.74 ± 0.35
2	-	100	-	3.53 ± 0.19	8.33 ± 0.05
3	95	5	-	1.78 ± 0.05	7.21 ± 0.25
4	90	10	-	1.80 ± 0.00	7.31 ± 0.05
5	85	15	-	1.82 ± 0.04	7.34 ± 0.22
6	80	20	-	1.92 ± 0.04	7.26 ± 0.09
7	90	10	0.05	1.79 ± 0.05	6.94 ± 0.20
8	90	10	0.1	1.53 ± 0.02	6.12 ± 0.10
9	90	10	0.5	1.60 ± 0.04	6.53 ± 0.12
10	90	10	1	1.73 ± 0.15	6.58 ± 0.50
11	90	10	2	1.65 ± 0.05	6.17 ± 0.34
12	90	10	3	1.67 ± 0.02	6.26 ± 0.18

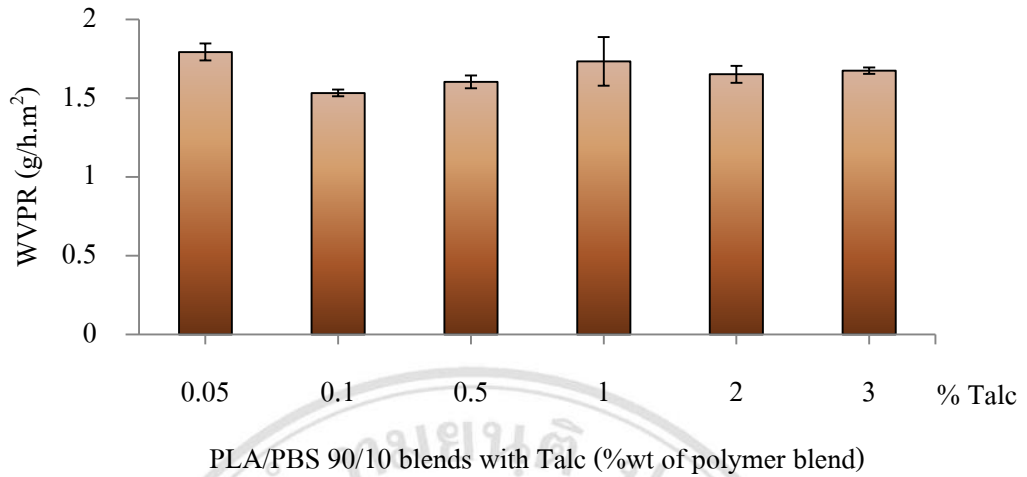
ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved



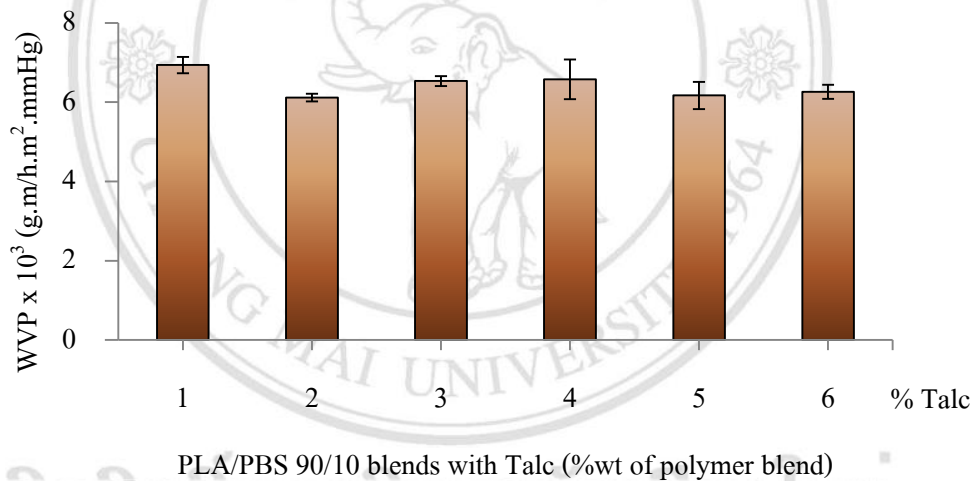
ภาพที่ 3.18 อัตราการซึมผ่านไอน้ำ (WVPR) ของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 38.0 ± 1.0 องศาเซลเซียส ร้อยละของความชื้นสัมพัทธ์ 90.0 ± 5.0



ภาพที่ 3.19 ความสามารถในการซึมผ่านไอน้ำ (WVP) ของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS อัตราส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 38.0 ± 1.0 องศาเซลเซียส ร้อยละของความชื้นสัมพัทธ์ 90.0 ± 5.0



ภาพที่ 3.20 อัตราการซึมผ่านไอน้ำ (WVPR) ของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีตัลค์อัตราส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 38.0 ± 1.0 องศาเซลเซียส ร้อยละของความชื้นสัมพัทธ์ 90.0 ± 5.0

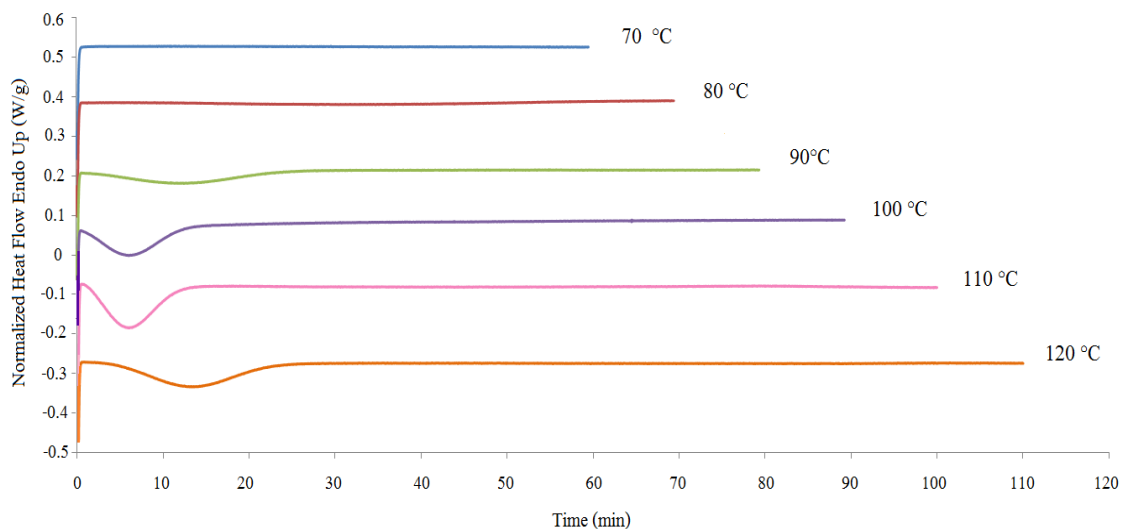


ภาพที่ 3.21 ความสามารถในการซึมผ่านไอน้ำ (WVP) ของแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีตัลค์อัตราส่วนต่างๆ ที่อุณหภูมิ 38.0 ± 1.0 องศาเซลเซียส ร้อยละของความชื้นสัมพัทธ์ 90.0 ± 5.0

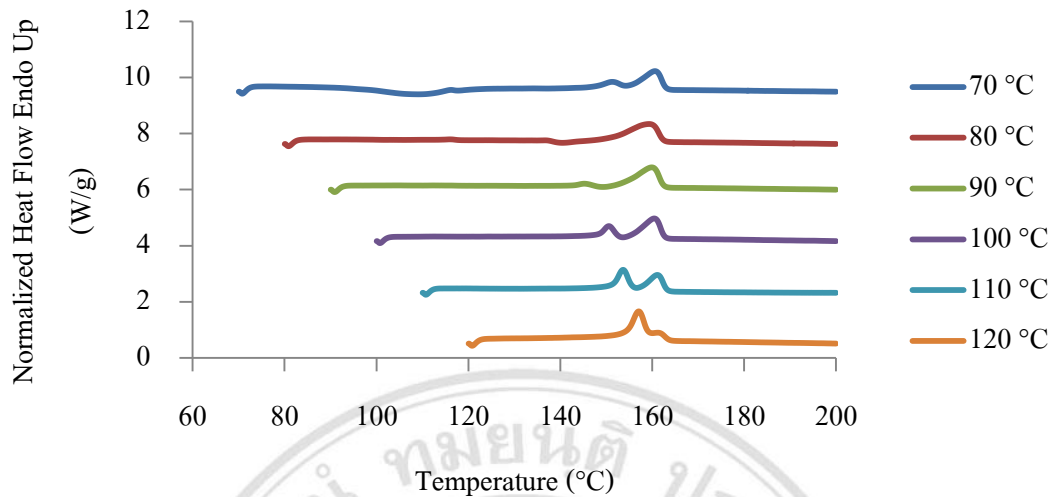
3.3 การศึกษาจลนศาสตร์ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS ที่มีทัลก์เป็นสารก่อผลึกโดยใช้แบบจำลองต่างๆ

3.3.1 ผลการศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางทฤษฎีของกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิคงที่ (Isothermal crystallization)

จากภาพที่ 3.22 และ 3.23 แสดง DSC เทอร์โมแกรม ของพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ของปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นกับเวลาของการเกิดผลึก ณ อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆ จากกราฟความสัมพันธ์เห็นได้ว่า อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างกันทำให้อัตราเร็วของการเกิดผลึกและปริมาณการเกิดผลึกต่างกันด้วย และจากผลการทดลอง พบว่ากระบวนการตกผลึกที่อุณหภูมิเท่ากับ 100 องศาเซลเซียสใช้เวลาสั้นที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิการทดลองอื่นๆ อุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส ไม่ปรากฏพีคที่คายความร้อน (exothermic peak) เมื่อทำการลดอุณหภูมิแต่กลับปรากฏพีคอุณหภูมิการเกิดผลึกและพีคอุณหภูมิการหลอมผลึกเมื่อทำการให้ความร้อน ซึ่งบอกได้ว่าที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสไม่ทำให้เกิดการตกผลึกขณะลดอุณหภูมิและเป็นอุณหภูมิที่ไม่เหมาะสมสำหรับพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พบพีคการเกิดการตกผลึกที่กว้างขณะลดอุณหภูมิเช่นเดียวกับที่อุณหภูมิ 90, 100, 110 และ 120 องศาเซลเซียสแต่ไม่พบพีคอุณหภูมิการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน ซึ่งแสดงว่ากระบวนการตกผลึกเกิดอย่างสมบูรณ์ขณะที่ทำการลดอุณหภูมิ



ภาพที่ 3.22 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ขณะทำการลดอุณหภูมิที่อุณหภูมิการตกผลึกต่างๆ

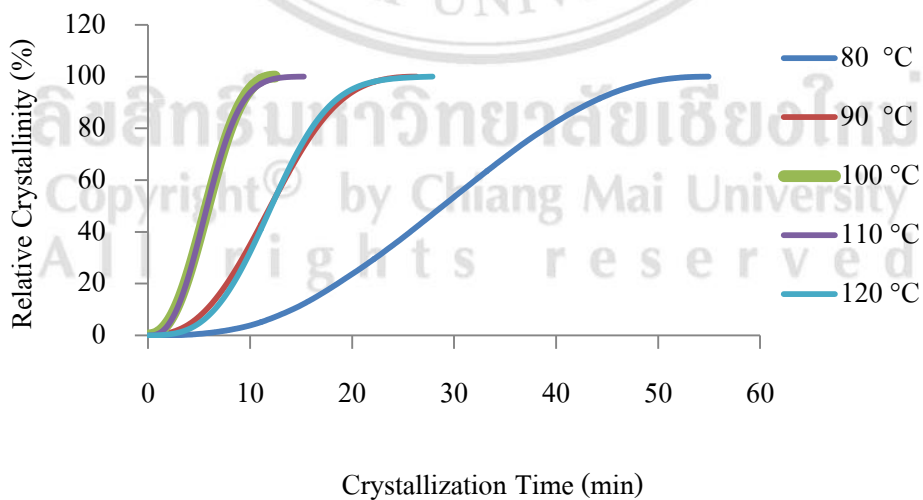


ภาพที่ 3.23 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ขณะทำการเพิ่มอุณหภูมิหลังจากผ่านกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิกงที่ที่อุณหภูมิต่างๆ

3.3.1.1 ผลการศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางทฤษฎีของ Avrami

จากการนำทฤษฎีของ Avrami มาศึกษากระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิกงที่ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นกับเวลาของการเกิดผลึก ณ อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆแสดงดังภาพที่

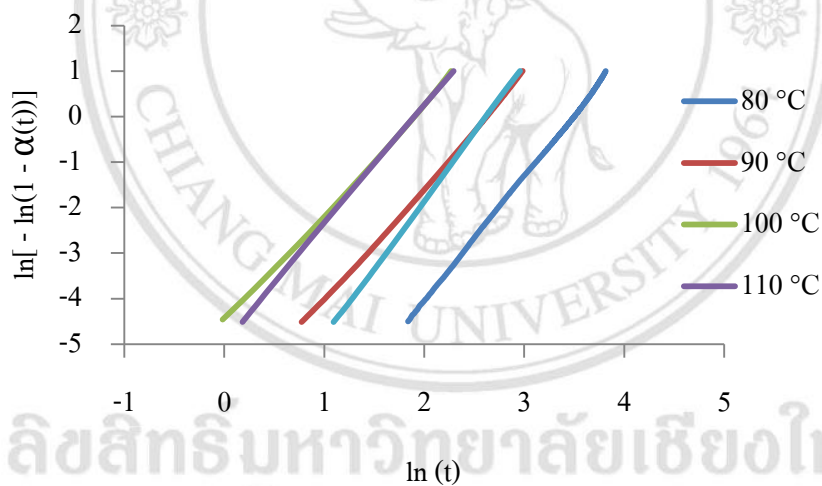
3.24



ภาพที่ 3.24 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นกับเวลาของการเกิดผลึก ณ อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆ

จากภาพที่ 3.24 แสดงให้เห็นว่าปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเกิดผลึก โดยที่อุณหภูมิ 100 และ 110 องศาเซลเซียส กระบวนการเกิดผลึกเกิดขึ้นเร็วและมีอัตราการเกิดผลึกที่สูงใกล้เคียงกัน แต่ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส กระบวนการเกิดผลึกและอัตราการเกิดผลึกลดต่ำลง ดังนั้นที่อุณหภูมิ 100 และ 110 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดต่อกระบวนการตกผลึกของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1%

เมื่อทำการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ และ $\ln(t)$ จากสมการเส้นตรงของ Avrami ดังภาพที่ 3.25 จะได้ค่าพารามิเตอร์ของ Avrami คือ n_A ที่เป็นค่าที่บ่งบอกถึงรูปร่างของผลึก(growth dimension) และสภาวะของการตกผลึก (type of nucleation) และค่า K_A เป็นอัตราการตกผลึก ซึ่งสามารถหาได้จากค่าความชันและจุดตัดแกนบนแกน y พารามิเตอร์ต่างๆ ของ Avrami แสดงดังตารางที่ 3.11



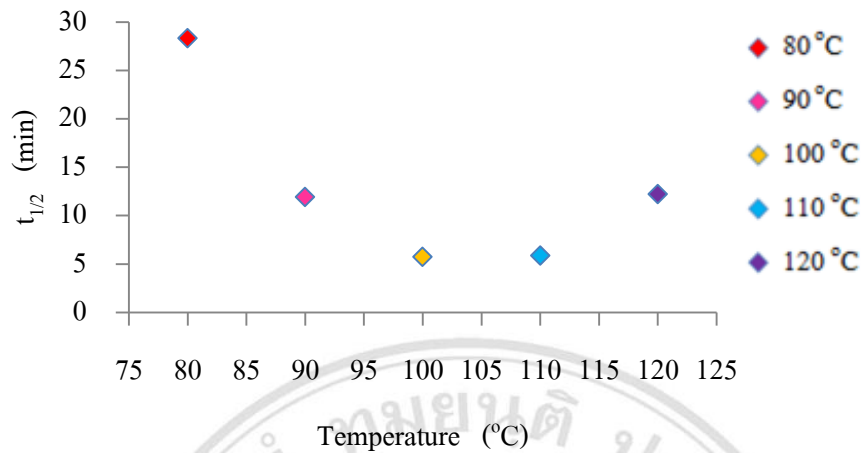
ภาพที่ 3.25 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ และ $\ln(t)$ ของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆ

ตารางที่ 3.11 พารามิเตอร์กระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิคงที่ของ Avrami ของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	n_A	K_A (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	G (min^{-1})
80	2.7	6.87×10^{-5}	28.33	0.035
90	2.5	1.30×10^{-3}	11.90	0.084
100	2.3	1.14×10^{-2}	5.72	0.175
110	2.6	6.72×10^{-3}	5.85	0.170
120	2.9	4.58×10^{-4}	12.20	0.082

จากตารางที่ 3.11 แสดงค่า n_A ที่มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 2.6 ซึ่งมีค่าใกล้เคียง 3 แสดงถึงการเติบโตของผลึกแบบ 3 มิติหรือเป็นรูปร่างทรงกลมและมีการตกผลึกแบบ heterogeneous โดยเป็นการเกิดนิวเคลียสจากสารตัวอื่นที่เดิมลงไป โดยนิวเคลียสทั้งหมดจะเกิดเฉพาะเวลาเริ่มต้นเท่านั้น ซึ่งจากผลที่ได้มีค่า n_A เท่ากับ 2.3 - 2.9 แสดงให้เห็นถึงการเติบโตของผลึกเป็นแบบ 2 มิติผสมกับแบบ 3 มิติ [66] ทั้งนี้เนื่องจากค่าที่เกิด ขึ้นกับตัวแปรหลายอย่าง เช่น กลไกการเกิดผลึก รูปแบบการเติบโตของผลึก และกระบวนการเติบโตของผลึกจะค่อยๆ เติบโตจากผลึกแบบ 2 มิติไปเป็นผลึก spherical แบบ 3 มิติ ส่วนค่า K_A ที่มีค่ามากแสดงถึงอัตราการตกผลึกที่เร็วและที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสมีอัตราการตกผลึกที่เร็วที่สุด

เวลาที่ผลึกเกิดได้ 50 เปอร์เซ็นต์ที่มีค่าน้อยหมายถึงต้องใช้เวลานานขึ้นเพื่อให้อัตราการเติบโตของผลึก (G) เกิดได้สูงสุด ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยใช้ส่วนกลับของ $t_{1/2}$ ดังนั้นทั้งอุณหภูมิ 100 และ 110 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ทำให้มีอัตราการเกิดผลึกเร็วและเหมาะสมที่สุด แสดงดังภาพที่ 3.26



ภาพที่ 3.26 ผลของเวลาที่ผลึกเกิดได้ 50 เปอร์เซ็นต์ของ Avrami ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆ

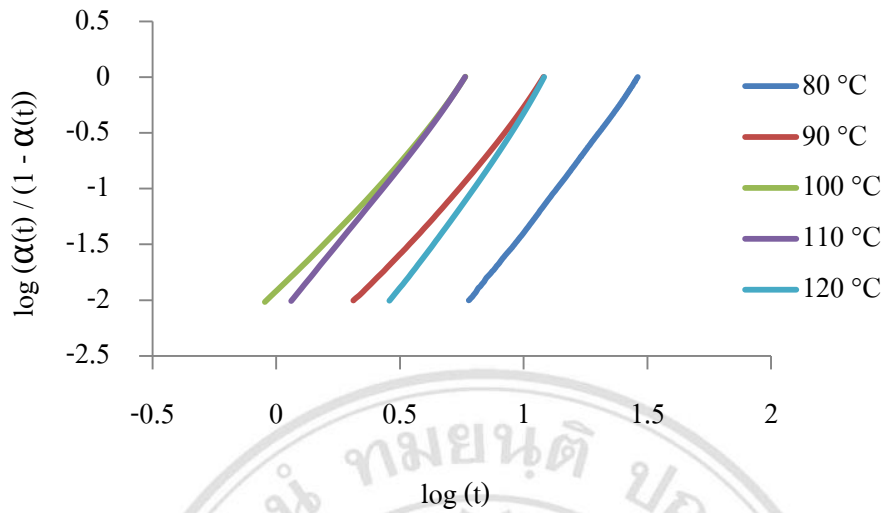
3.3.1.2 ผลการศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางทฤษฎีของ Tobin

ทฤษฎีของ Tobin เป็นทฤษฎีที่นำแบบจำลองของ Avrami มาพัฒนา โดยพารามิเตอร์ต่างๆ ของ Tobin แสดงในตารางที่ 3.12

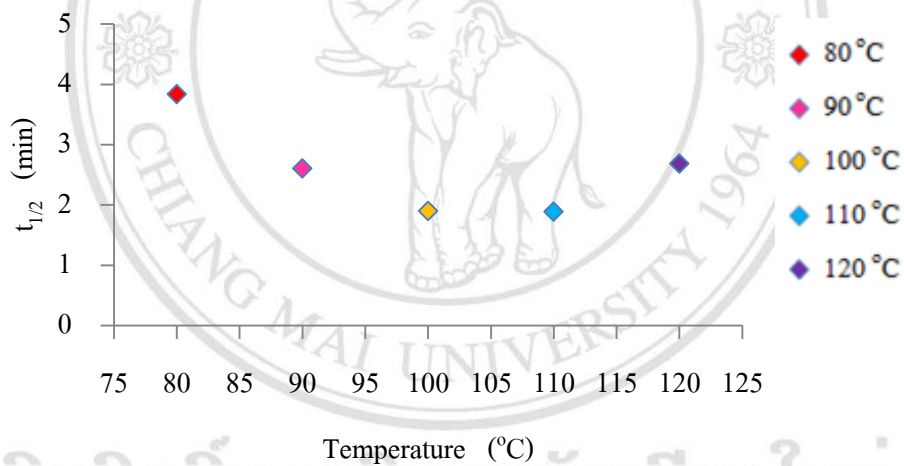
ตารางที่ 3.12 พารามิเตอร์กระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิคงที่ของ Tobin ของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	n_T	K_T (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	G (min ⁻¹)
80	2.9	0.013	3.84	0.26
90	2.8	0.048	2.60	0.38
100	2.6	0.133	1.89	0.53
110	2.9	0.109	1.88	0.53
120	3.2	0.029	2.68	0.37

ซึ่งจากการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\alpha_t / (1 - \alpha_t))$ และ $\log(t)$ จะได้อ่า n_T และ K_T เป็นค่าคงที่หาได้จากความชันและจุดตัดบนแกน y แสดงดังภาพที่ 3.27



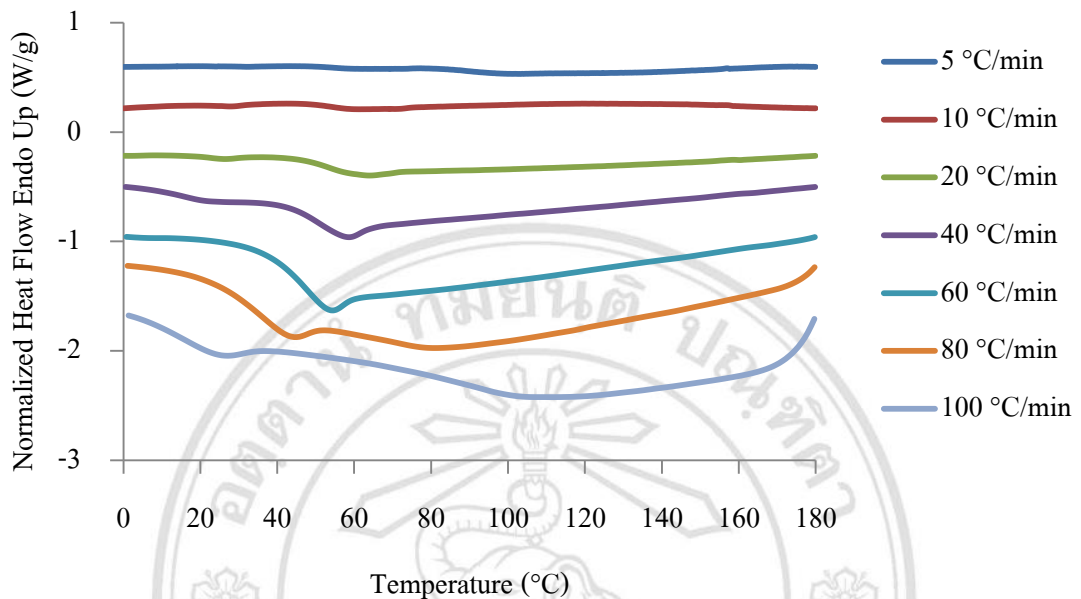
ภาพที่ 3.27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\log(\alpha_t / (1 - \alpha_t))$ และ $\log(t)$ ของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆ



ภาพที่ 3.28 ผลของทัลก์ที่มีต่อเวลาที่ผลึกเกิดได้ 50 เปอร์เซ็นต์ของ Tobin ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆ

ค่า n_T ที่ได้จากกราฟมีค่าเท่ากับ 2.9 - 3.2 โดยเมื่อเปรียบเทียบกับค่า n_A ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกเดียวกันค่า n_T มีค่ามากกว่าประมาณ $n_A + 0.3$ และพารามิเตอร์อื่นๆ ก็มีแนวโน้มเดียวกับของ Avrami

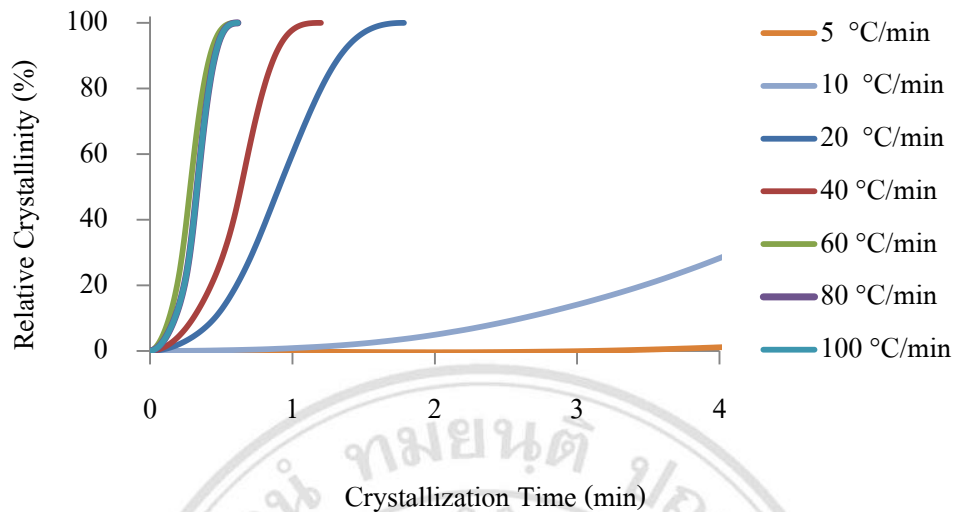
3.3.2 ผลการศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางทฤษฎีของกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ (Non-isothermal crystallization)



ภาพที่ 3.29 DSC เทอร์โมแกรมของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลค 0.1% ขณะทำการลดอุณหภูมิที่อัตราการลดอุณหภูมิต่างๆ

จากภาพที่ 3.29 แสดงให้เห็นว่า เมื่อเพิ่มอัตราการลดอุณหภูมิ ผลึกที่เกิดขึ้นได้เร็วขึ้น แต่ที่อัตราการลดอุณหภูมิสูงมากๆ ทำให้ผลึกไม่มีเวลาในการจัดเรียงตัว ปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นจึงน้อยลง โดยอัตราการลดอุณหภูมิเท่ากับ 40 °C/min มีปริมาณผลึกที่เกิดมากที่สุด อัตราการลดอุณหภูมิเท่ากับ 40 °C/min จึงเหมาะสมสำหรับพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลค 0.1% มากที่สุด

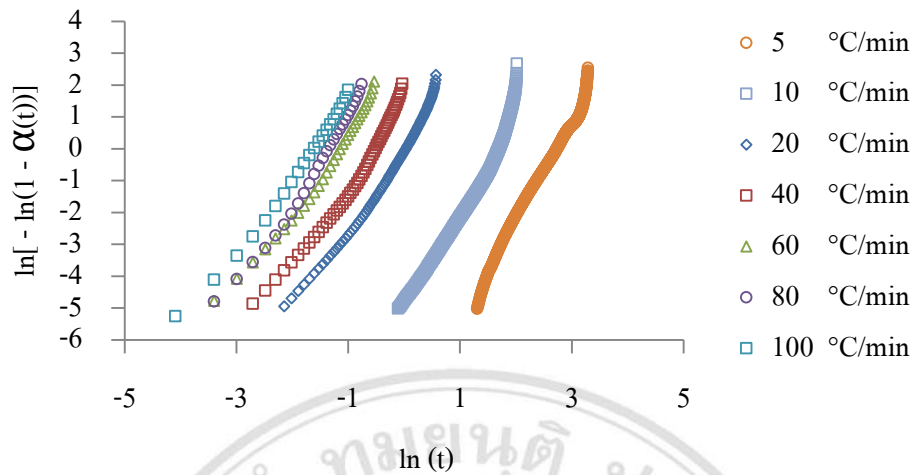
3.3.2.1 ผลการศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ทางทฤษฎีของ Jeziorny
ทฤษฎีของ Jeziorny อธิบายถึงจลนพลศาสตร์ของกระบวนการตกผลึกในสภาวะที่อุณหภูมิไม่คงที่ โดยพัฒนามาจากแบบจำลองทางทฤษฎีของ Avrami ซึ่งได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นกับเวลาของการเกิดผลึก ณ อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆแสดงดังภาพที่ 3.30



ภาพที่ 3.30 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของผลึกที่เกิดขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกที่อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่างๆ

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของผลึกที่เกิดขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกที่อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแตกต่างกันแสดงให้เห็นว่าเมื่ออัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นจนถึงสมบูรณ์ก็เกิดเร็วขึ้นด้วย

เมื่อทำการพล็อตกราฟโดยใช้สมการเส้นตรงของ Avrami ที่พล็อตระหว่าง $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ และ $\ln(t)$ โดย t สำหรับการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่คือระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึก หาได้จากสมการ (2.7) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ และ $\ln(t)$ แสดงดังภาพที่ 3.31 แล้วใช้ค่าจากกราฟมาคำนวณหาค่าคงที่ของ Jeziorny (Z_c) ค่าพารามิเตอร์ต่างๆ แสดงดังตารางที่ 3.13



ภาพที่ 3.31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ และ $\ln(t)$ ของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ที่อัตราการลดอุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 3.13 พารามิเตอร์กระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในสภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ที่อัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่างๆ

อัตราการลดอุณหภูมิ (°C/min)	n_A	K_A (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	Z_c
5	2.9	2.99×10^{-4}	13.48	0.197
10	2.7	7.86×10^{-3}	5.14	0.616
20	3.0	0.952	0.90	0.9975
40	3.7	6.65	0.54	1.0485
60	1.9	4.79	0.35	1.0264
80	1.8	4.66	0.36	1.0194
100	1.8	9.74	0.24	1.023

จากภาพที่ 3.31 กราฟความสัมพันธ์ในแต่ละเส้นแสดงให้เห็นช่วงที่เป็นเส้นตรงในช่วงเริ่มแรกของการเกิดผลึกที่ตามมาด้วยเส้นที่มีการเบี่ยงเบนเล็กน้อยในช่วงที่มีดีกรีความเป็นผลึกที่สูง ซึ่งลักษณะกราฟแบบนี้บ่งบอกว่าการเกิดผลึกมีการเกิดผลึกในขั้นปฐมภูมิตามมาด้วยการเกิดผลึกในขั้นทุติยภูมิ แต่การเกิดผลึกในขั้นทุติยภูมิแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนเมื่อมีอัตราการลดอุณหภูมิที่สูงๆ โดยการเกิดนิวเคลียสผลึกปฐมภูมิ (primary nucleation) เป็นลักษณะของการเกิดนิวเคลียสผลึกจากความไม่เป็น

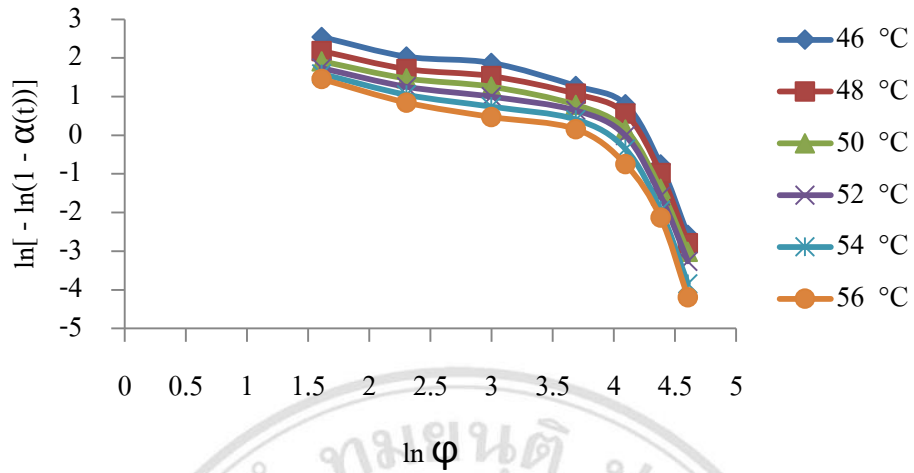
ระเบียบเลข ซึ่งคาดว่าจะเกิดจากการที่โมเลกุลจำนวนหนึ่งมาเรียงตัวข้างๆ กัน เพื่อทำให้เกิดผิวเกิดขึ้นใหม่ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ homogeneous nucleation เป็นการเกิดนิวเคลียสผลึกที่เกิดโดยอาศัยโมเลกุลของพอลิเมอร์ในการก่อตัวเป็นนิวเคลียสและเกิดการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์และ heterogeneous nucleation เป็นการเกิดนิวเคลียสผลึกที่เกิดโดยโมเลกุลของพอลิเมอร์ไปจับตัวกับสิ่งแปลกปลอมหรือสารก่อผลึกที่เติมลงไปในพอลิเมอร์ส่วนการเกิดนิวเคลียสผลึกทุติยภูมิ (secondary nucleation) เป็นการเกิดนิวเคลียสจากผลึกที่มีอยู่เกิดการชนกันเองหรือชนกับผนังเกิดเป็นนิวเคลียสผลึกทุติยภูมิ โดยผลึกที่เกิดขึ้นเป็นแบบ heterogeneous nucleation เป็นส่วนใหญ่

จากตารางที่ 3.13 แสดงค่า n_A ที่หลากหลายโดย Zou และคณะ [67] ได้รายงานว่ามีปัจจัยอยู่ 2 ปัจจัยที่ส่งผลต่อค่า n ปัจจัยแรกคือ อัตราการตกผลึกที่เร็วของพอลิเมอร์ที่อัตราการลดอุณหภูมิสูงๆ ชัดขวาง สเฟียรูไลต์จากการพัฒนาทำให้ค่า n ที่ได้มีค่าลดลง และปัจจัยที่สองเกิดจากการชนกันเองของขอบผลึกของสเฟียรูไลต์ และการเกิดผลึกในชั้นทุติยภูมิที่อาจเปลี่ยนกลไกการเกิดผลึก

อัตราการเกิดผลึกและเวลาที่ผลึกเกิดได้ 50 เปอร์เซ็นต์มีแนวโน้มแบบเดียวกับของ Avrami โดยส่งผลให้ค่าคงที่ของ Jeziorny มีค่าเพิ่มขึ้นตามอัตราการลดอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น แต่ที่อัตราการลดอุณหภูมิที่สูงมากๆ ได้รับความผลจากการเกิดผลึกในชั้นทุติยภูมิที่เพิ่มมากขึ้นเช่นเดียวกับค่า n

3.3.2.2 ผลการศึกษาแบบจำลองจลนศาสตร์ทางทฤษฎีของ Ozawa

ทฤษฎีของ Ozawa อธิบายถึงจลนพลศาสตร์ของกระบวนการตกผลึกในสถานะที่อุณหภูมิไม่คงที่ โดยพัฒนามาจากแบบจำลองทางทฤษฎีของ Avrami เมื่อพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ และ $\ln(\varphi)$ จากสมการของ Ozawa ได้ดังภาพที่ 3.32



ภาพที่ 3.32 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ และ $\ln(\varphi)$ ของ PLA/PBS 90/10 ที่มีทัลก์ 0.1% ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกต่างๆ

จากกราฟความสัมพันธ์ของ Ozawa ระหว่าง $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]$ และ $\ln(\varphi)$ แสดงเส้นกราฟที่ไม่เป็นเส้นตรง แสดงให้เห็นว่าแบบจำลองของ Ozawa ไม่เหมาะสมในการนำมาใช้อธิบายจลนพลศาสตร์ของกระบวนการตกผลึกในสถานะที่อุณหภูมิไม่คงที่ เนื่องจากไม่มีการอธิบายถึงการเปลี่ยนแปลงของกลไกการเกิดการตกผลึกที่มีขึ้นปฐมภูมิ และทุติยภูมิมาเกี่ยวข้อง [56]