

# สมบัติของวัสดุเสริมองค์ประกอบนาโนพอลิแลคติกแอซิดและกราฟีนที่มีการเติมอีพีโอ

## Properties of Poly (lactic acid)-Epoxidized Palm Oil/Graphene Nanocomposite

ศรวิษฐ์ ดั่งศรีพัฒน์ \*<sup>1)</sup> อติสร เตือนตรานนท์ <sup>2)</sup> ชาคริต ศรีประจวบวงษ์ <sup>2)</sup> และ จงรักษ์ ผลประเสริฐ<sup>3)</sup>

Sorawit Duangsripat<sup>1)</sup> Adisorn Tuantranont<sup>2)</sup> Chakrit Sriprachuabwong<sup>2)</sup> and Chongrak Polprasert<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> สาขาวิชาวิศวกรรมศาสตร์และการจัดการเชิงธุรกิจ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ จังหวัดปทุมธานี 12121

<sup>2)</sup> หน่วยปฏิบัติการวิจัยนาโนอิเล็กทรอนิกส์และเครื่องกลจุลภาค ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์ จังหวัดปทุมธานี

<sup>3)</sup> ภาควิชาวิศวกรรมโยธา มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ จังหวัดปทุมธานี 12121

\* Corresponding Author, Tel. 084-572-0211, E-mail: duangsripatorawit@gmail.com

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติการสกัดกั้นแก๊สออกซิเจนของวัสดุเสริมองค์ประกอบที่มีพอลิแลคติกแอซิดเป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์และเติมกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการลอกกราฟีนด้วยกระแสไฟฟ้าเป็นสารเสริมแรงและใช้อีพีโอเป็นพลาสติกไซเซอร์ในปริมาณที่ 3 Part per hundred (phr) ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ด้วยวิธีหลอมผสม โดยทำการผสมกราฟีนและพอลิแลคติกแอซิดแบบมาสเตอร์แบตช์ในเครื่องผสมพอลิเมอร์ หลอมเหลวแบบภายในก่อน แล้วจึงนำมาผสมกับพอลิแลคติกแอซิดและอีพีโอในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่เพื่อให้ได้สัดส่วนกราฟีนที่แตกต่างกันพบว่ากราฟีนที่มีอยู่ในปริมาณที่เหมาะสมทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุได้อย่างมีนัยสำคัญ โดยปริมาณกราฟีนที่เหมาะสมคือ 0.6% โดยน้ำหนัก ทำให้ พอลิแลคติกแอซิดมีค่า Tensile strength และ Young's modulus ลดลง 12 และ 8% ตามลำดับ ในขณะที่ค่า % Elongation at break เพิ่มขึ้นประมาณ 420% และค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนลดลงประมาณ 50% จากพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ์

คำสำคัญ : พอลิเมอร์ชีวภาพ พอลิแลคติกแอซิด วัสดุเสริมองค์ประกอบระดับนาโน กราฟีน

### Abstract

This research studies on mechanical properties and oxygen barrier property of nanocomposites with poly (lactic acid)(PLA) as polymer matrix by incorporating graphene (GP) synthesized from electrolytic exfoliation as reinforcement filler and content specified at 3 phr (part per hundred of neat PLA) of epoxidized palm oil (EPO) as plasticizer into PLA based on melt-blending method. By GP and PLA were mixed first as masterbatch via internal mixer then dilution with neat PLA and EPO to desired concentration of GP by twin screw extruder. There is presence of a critical amount of GP loading on the mechanical properties. The critical amount of GP loading is 0.6%wt. PLA-EPO reinforced with 0.6%wt of GP resulted in a decrease of 12%, 8% and 50% in the tensile strength, Young's modulus and oxygen transmission rate, respectively. And an increase of up to 420% in the elongation at break of the nanocomposite, compared to neat PLA.

Keywords : Biopolymer, Poly(lactic acid), Nanocomposite, Graphene

## 1. บทนำ

การพลาสติกชีวภาพย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable plastics) เป็นนวัตกรรมของวัสดุที่เกิดจากความก้าวหน้าอย่างรวดเร็ว ภายใต้แรงขับเคลื่อนจากกระแสอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมทำให้เกิดพลาสติกชีวภาพที่มีสมบัติเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมตลอดห่วงโซ่มูลค่าของอุตสาหกรรมการผลิตตั้งแต่ระดับต้นน้ำจนถึงปลายน้ำเนื่องจากใช้วัตถุดิบการเกษตรซึ่งสามารถเกิดขึ้นใหม่ทดแทนได้ (Renewable resources) เช่นมันสำปะหลังหรืออ้อย [1] โดยมีกระบวนการผลิตที่เกิดก๊าซเรือนกระจกต่ำกว่าพลาสติกที่ผลิตได้โดยทางปิโตรเคมีและประการที่สำคัญยิ่งคือกระบวนการกำจัดที่สามารถย่อยสลายได้อย่างสมบูรณ์หลังจากการใช้งานแล้ว โดยไม่เหลือตกค้างเป็นภาระต่อสิ่งแวดล้อม

ปัจจุบันพลาสติกชีวภาพกำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างยิ่งโดยนักวิทยาศาสตร์ ตลอดจนนักธุรกิจและอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องทั่วโลกที่กำลังตื่นตัวในการคิดค้นหาพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดใหม่ๆ เพื่อเพิ่มขอบเขตการนำไปใช้งานให้หลากหลายมากขึ้น เช่น พอลิแลคติกแอซิด (Poly (lactic acid):PLA) พอลิบิวทีลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate):PBS) พอลิบิวทีลีนซัคซิเนตโคอะดิเปท (Poly[(butylenesuccinate)-co-adipate]:PBSA) และพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอท (Polyhydroxyalkanoates :PHAs) เป็นต้น [2]

พอลิแลคติกแอซิด (PLA) เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจมากที่สุด ในประเภทพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ กลุ่มพอลิเอสเตอร์เพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ทางการค้าอย่างแพร่หลายในขณะนี้ เพราะพอลิแลคติกแอซิดมีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความใส มันวาว และมีความทนทานต่อน้ำมันและจาระบี [3] แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดที่มีความแข็งแรงสูง (Tensile strength) และความเครียดที่จุดขาดต่ำ (Strain at break) จึงทำให้พอลิแลคติกแอซิดมีสมบัติที่เปราะ (Brittle) และความสามารถในการขึ้นรูป (Processability) ต่ำรวมทั้งมีราคาค่อนข้างสูง จึงมีข้อจำกัดในการนำมาใช้ประโยชน์ [4]

ดังนั้น เพื่อเพิ่มขอบเขตการนำพอลิแลคติกแอซิดไปใช้งานให้หลากหลายมากขึ้นนักวิจัยส่วนใหญ่จึงปรับปรุงสมบัติดังกล่าวโดยการทำพอลิเมอร์ผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น ยางธรรมชาติและพอลิบิวทีลีนซัคซิเนต เป็นต้น

ทำให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่ช่วยลดปัญหาความเปราะของพอลิแลคติกแอซิดและยังสามารถย่อยสลายได้แต่การผสมกับพอลิเมอร์ที่มีความขุ่นจะส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงแสงของพอลิเมอร์ตั้งต้น เช่น ทำให้สมบัติความโปร่งแสงของพอลิแลคติกแอซิดลดลง อีกแนวทางหนึ่งซึ่งช่วยปรับปรุงความเปราะของพอลิแลคติกแอซิดคือ การดัดแปลงโครงสร้างพอลิแลคติกแอซิดด้วยหมู่ฟังก์ชันต่างๆ เช่น การเติมหมู่ไทรบิวทิลซิเตรต (Tributylcitrate) เป็นต้น หรือการผสมพอลิแลคติกแอซิดด้วยพลาสติกไซเซอร์ เช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล (Poly(ethylene glycol): PEG) เป็นต้น

งานวิจัยที่น่าสนใจที่ใช้อีพีโอ (Epoxidized palm oil: EPO) ซึ่งเป็นพลาสติกไซเซอร์ที่เพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพอลิแลคติกแอซิดเนื่องจากอีพีโอเป็นวัตถุดิบทางธรรมชาติที่สร้างขึ้นใหม่ได้และสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติเช่นเดียวกับพอลิแลคติกแอซิด นอกจากนี้อีพีโอยังมีความเป็นพิษต่ำ มีราคาถูกและมีสมบัติเป็นสารเพิ่มความเสถียรทางความร้อนให้กับพอลิแลคติกแอซิดอีกด้วยเนื่องจากในโครงสร้างของอีพีโอนั้นประกอบด้วยวงอีพอกไซด์ [4]

อย่างไรก็ตามการเติมอีพีโอในปริมาณที่สูงมากขึ้น จะส่งผลให้ความแข็งแรงของพอลิแลคติกแอซิดต่ำลง ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะนำเอกราฟีน (Graphene: GP) ที่สังเคราะห์จากกระบวนการทางเคมีไฟฟ้า (Electrolytic exfoliation method) มาเป็นวัสดุเติมแต่งในพอลิเมอร์ชีวภาพเพื่อเตรียมเป็นวัสดุเชิงประกอบพอลิเมอร์ชีวภาพระดับนาโน เนื่องจากกราฟีนที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการดังกล่าวมีลักษณะเป็นแผ่นบางหลายๆ แผ่นขนาดนาโนเมตรซ้อนทับกันอยู่หลายๆ ชั้นซึ่งกระจายตัวอยู่ในสารละลายพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์ที่มีลักษณะโปร่งแสง และเนื่องจากกราฟีนเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างอันเกิดจากการจัดเรียงกันของคาร์บอนอะตอมแบบวงหกเหลี่ยม (Hexagonal configuration) ในแนวระนาบ 2 มิติหลายๆ วงต่อกันคล้ายกับตาข่ายเกิดเป็นแผ่นขนาดนาโนจึงนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางไม่ว่าจะช่วยเพิ่มความสามารถทางการนำไฟฟ้า ความสามารถในการสกัดกั้นแก๊สออกซิเจน และเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุพอลิเมอร์ เป็นต้น [3]

## 2. วิธีการการวิจัย

### 2.1. วัตถุดิบและสารเคมีต่างๆ

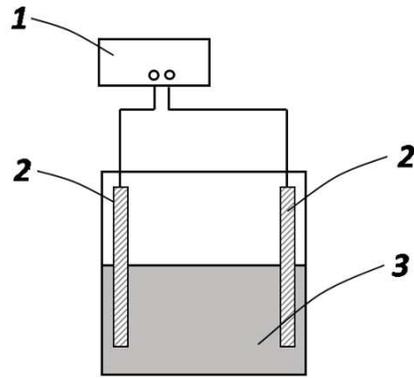
เม็ดพลาสติกพอลิเอทิลีนไดออกไซด์ (Commercial grade 4043D) ที่ซื้อจากบริษัท NatureWorksTMLLC (Minnesota, USA) ในขณะที่อีพ็อกไซด์ (Epoxide value = 6.8%) ซื้อจากบริษัทมัลติเพล็กซ์ (ประเทศไทย) และสารละลายกราฟีนที่ได้รับใบอนุญาตจากบริษัท อิน โน ฟีน (ประเทศไทย) ซึ่งสังเคราะห์ได้จากกระบวนการลอกกราฟีนด้วยกระแสไฟฟ้าในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของพียูเอสเอส (Poly(styrenesulfonate): PSS, Sigma-Aldrich) เข้มข้น 0.1 % โดยน้ำหนักโดยปริมาณความเข้มข้นของกราฟีนที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายอิเล็กโทรไลต์เท่ากับ 5% โดยน้ำหนัก

### 2.2. การสังเคราะห์กราฟีนโดยเทคนิคการลอกด้วยกระแสไฟฟ้า (Electrolytic exfoliation method)

ทำการลอกกราฟีนด้วยกระแสไฟฟ้าจากแท่งกราไฟต์ (เส้นผ่านศูนย์กลาง  $\frac{1}{4}$  นิ้ว, Electron Microscopy Science) ที่ทำการจุ่มลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ของพียูเอสเอสโดยการจ่ายศักย์ไฟฟ้าคงที่ 10 โวลต์ เป็นเวลา 7 ชั่วโมงระหว่างแท่งกราไฟต์ทั้งสองขั้วที่ทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนดและแคโทด ดังแสดงในรูปที่ 1 เพื่อให้กราฟีนเกิดการลอกออกมาจากขั้วบวกของอิเล็กโทรด (แอโนด) ลงในสารละลาย ดังรูปที่ 2 เพื่อให้ได้ความเข้มข้นของกราฟีนที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายเท่ากับ 5 โดยน้ำหนัก

### 2.3. การเตรียมวัสดุเสริมองค์ประกอบนาโนพอลิเอทิลีนไดออกไซด์และกราฟีนที่มีการเติมอีพ็อกไซด์ด้วยวิธีหลอมผสม (Melt blending)

การเตรียมวัสดุเสริมองค์ประกอบนาโนดังกล่าวนี้ใช้อีพ็อกไซด์ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ปริมาณ 3 phr คงที่ทุกอัตราส่วนผสม โดยทำการเตรียมกราฟีนและพอลิเอทิลีนไดออกไซด์แบบมาสเตอร์แบทช์ในเครื่องผสมพอลิเมอร์หลอมเหลวแบบภายใน (Brabender mixer docking station รุ่น W50EHT) ก่อนโดยกำหนดอุณหภูมิของการหลอมผสมที่ 150 °C ความเร็วรอบของไบกวน (Rotor Speed) เท่ากับ 50 รอบต่อ นาที และใช้เวลาในการผสม 30 นาที โดยมาสเตอร์แบทช์ที่เตรียมได้จะมีปริมาณแกรฟีนเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก และมีปริมาณพียูเอสเอสประมาณ 0.1% โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นนำก้อนพลาสติกผสมที่ได้เข้าเครื่องตัดจะได้ออกมาเป็น



1. แหล่งจ่ายไฟฟ้า (Power Supply)
2. แท่งกราไฟต์ (Graphite rod)
3. สารละลายพอลิเมอร์ (Polymer solution)

รูปที่ 1 กระบวนการสังเคราะห์สารละลายกราฟีน



รูปที่ 2 สารละลายกราฟีนที่ได้รับอนุญาตจากบริษัท อิน โน ฟีน จำกัด

ลักษณะของเม็ดพลาสติกผสมเพื่อนำไปผสมกับพอลิเมอร์บริสุทธิ์เพื่อให้ได้สัดส่วนกราฟีนปริมาณ 0.2 0.4 0.6 0.8 และ 1.0 % โดยน้ำหนักด้วยวิธีการหลอมผสมในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่โดยนำมาสเตอร์แบทช์และพอลิเมอร์บริสุทธิ์มาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ก่อนนำส่วนผสมที่เตรียมไว้ตามอัตราส่วนที่ต้องการมาเขย่าให้เม็ดพลาสติกและมาสเตอร์แบทช์เข้ากันก่อนโดยการเขย่าด้วยมือ หลังจากนั้นนำมาหลอมผสมในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่โดยมีอุณหภูมิการผสมจากกรวยเดิม

(Hopper) ถึงหัวตาย (Die) ดังนี้ 160 160 170 170 180 180 190 และ 190 °C ตามลำดับ ที่ความเร็วรอบของสกรู (Screw Speed) 150 รอบต่อนาที และอัตราการป้อนเม็ดพลาสติกที่ระดับ 2 จากนั้นวัสดุที่ได้จะถูกตัดให้มีขนาดเล็กลงอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องตัดเม็ด (Pelletizer) ที่ความเร็วรอบใบมีดตัดเท่ากับ 88-93 รอบต่อนาที

#### 2.4. การขึ้นรูปชิ้นงานสำหรับการทดสอบสมบัติต่างๆ

ทำการขึ้นรูปชิ้นงานคัมเบลล์สำหรับทดสอบสมบัติเชิงกลในการดึงยืด (Tensile properties) ตามมาตรฐาน ASTM D 638 (Type V) ด้วยเครื่องฉีดพลาสติก (Injection molding machine, Battenfeld รุ่น BA250CDC) ที่มีอุณหภูมิในแต่ละโซนคือ 180 190 200 และ 210 °C และความดันที่ใช้ฉีด (Maximum Injection Pressure) 80 บาร์ และทำการขึ้นรูปชิ้นงานฟิล์มบางที่มีความหนาไม่เกิน 1 มิลลิเมตร

สำหรับทดสอบสมบัติการสกัดกั้นการซึมผ่านของแก๊สและการวิเคราะห์การขยายของชั้นกราฟีนในวัสดุเสริมองค์ประกอบโดยใช้เทคนิค Wide angle x-ray diffraction (WAXD) ด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบอัด (Compression molding machine, Scientific รุ่น LP-S-5D) โดยนำเม็ดพลาสติกที่เตรียมได้ใส่ลงในแม่พิมพ์ที่มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร โดยใช้เครื่องขึ้นรูปแบบอัดในการอัดเข้าแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิ 160 °C แรงอัด 158 บาร์เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้เม็ดพลาสติกหลอมเหลวและเกิดการไหลทั่วแม่พิมพ์แล้วจึงรูปมากยิ่งขึ้น หลังจากนั้นทำให้เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิห้องโดยใช้เวลาประมาณ 10 นาทีเพื่อแกะแม่พิมพ์ออกจากกันจะได้แผ่นฟิล์มชิ้นงานตามที่ต้องการ โดยก่อนทำการขึ้นรูปด้วยวิธีดังกล่าวนี้ต้องทำการอบเม็ดพลาสติกที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงด้วยเครื่องอบสุญญากาศ (Vacuum oven) เพื่อกำจัดความชื้นที่อยู่ภายในเม็ดพลาสติกออกก่อน

#### 2.5. การวิเคราะห์การขยายของชั้นกราฟีนในวัสดุเสริมองค์ประกอบโดยใช้เทคนิค Wide angle x-ray diffraction (WAXD)

นำชิ้นงานแผ่นบางสูตรต่างๆ ที่ขึ้นรูปด้วยเครื่องขึ้นรูปแบบอัดมาศึกษาระยะห่างระหว่างชั้นกราฟีนด้วยเครื่อง Wide angle x-ray diffractometer ที่มีแหล่งกำเนิดแสง X-ray เป็น  $CuK_{\alpha}$  ซึ่งมีความยาวคลื่นเท่ากับ 1.541 Å ใช้กำลังไฟฟ้า

40 kV กระแสไฟฟ้า 30 mA และใช้ ตั้งแต่ 1° ถึง 40° ด้วยอัตราเร็ว 1.00° ต่อนาทีเพื่อคำนวณหาค่า d-spacing จากกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

#### 2.6. การทดสอบสมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

ทำการวิเคราะห์ความสามารถในการดึงยืด (Tensile properties) ของวัสดุตามมาตรฐาน ASTM D 638 (Type V) โดยวัดความกว้าง ความหนา และ Gauge length ของชิ้นงานที่นำมาทดสอบโดยทำการวัด 3 ช่วง คือ ช่วงต้น ช่วงกลาง และช่วงปลาย แล้วนำค่ากลางที่วัดได้มาใช้ในการคำนวณ หลังจากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปทดสอบแรงดึงด้วยเครื่อง Universal testing machine โดยใช้อัตราการดึงเท่ากับ 5 มิลลิเมตรต่อนาที และใช้ Load cell ขนาด 1kN โดยบันทึกผลข้อมูลของค่า Tensile strength, Young's modulus และ %Elongation at break และทำการทดสอบเช่นเดียวกันกับทุกชิ้นงาน ตัวอย่างละ 10 ชิ้นงาน เพื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาเขียนกราฟ หาความสัมพันธ์เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของชิ้นงานที่เตรียมได้ในแต่ละสูตร

#### 2.7. การศึกษาลักษณะพื้นผิวการแตกหักด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

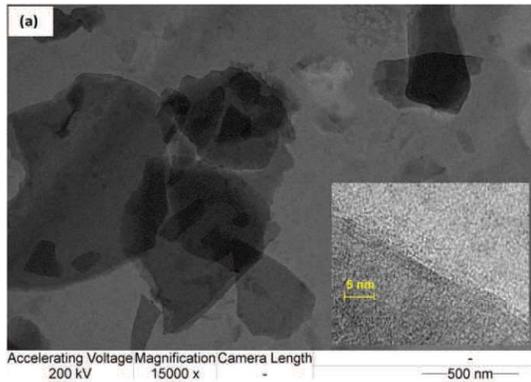
การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยา (Phase morphology) ของพื้นผิวการแตกหัก (Fractured surface) ด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) โดยนำชิ้นงานที่ผ่านการทดสอบแรงดึงมาทำการเคลือบทองแล้วนำชิ้นงานที่เตรียมได้มาเข้าเครื่อง Scanning electron microscope เพื่อส่องภาพบริเวณพื้นผิวการแตกหัก โดยใช้กำลังขยาย 5000 เท่า

#### 2.8. การทดสอบสมบัติการสกัดกั้นการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน (Barrier properties)

นำชิ้นงานฟิล์มบางมาหาค่า Oxygen transmission rate (OTR) ด้วยเครื่อง Illinois instruments model 8500 ตามมาตรฐาน ASTM D 1434 โดยทำการทดสอบเช่นเดียวกันกับทุกชิ้นงาน ตัวอย่างละ 5 ชิ้นงาน เพื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาเขียนกราฟ หาความสัมพันธ์

### 3. ผลการวิจัยและอภิปราย

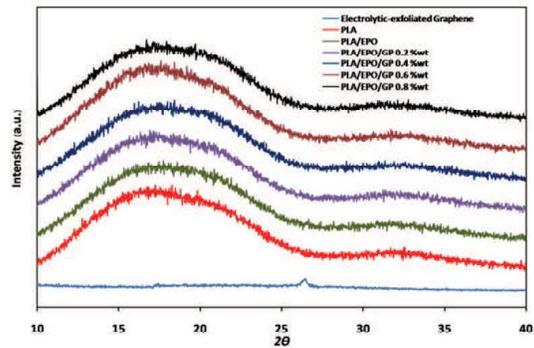
ทำการศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของกราฟีนที่



รูปที่ 3 TEM image ของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการลอกด้วยกระแสไฟฟ้า

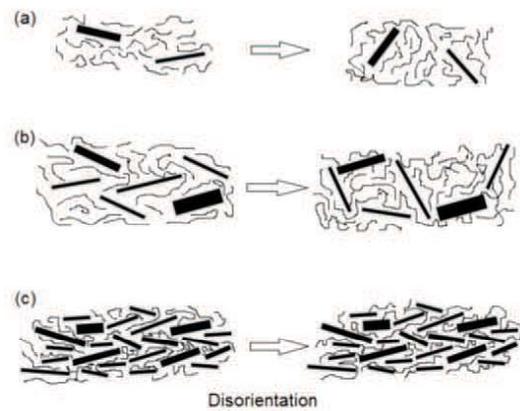
กระจายตัวอยู่ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ด้วยเครื่อง Transmission electron microscope (TEM, JEOL model JEM-2010) โดยทำการสกัดกราฟีนผงออกจากสารละลายอิเล็กโตรไลต์ ด้วยวิธีการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง (High-speed centrifugation) ที่ความเร็วรอบ 12,000 รอบต่อนาที และทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผงที่ได้มาทำการละลายในเอทานอล (Analytical grade, RCI Lab scan) ความเข้มข้น 1 mg/ml และทำการเคลือบ (Drop-coated) บน Carbon/copper TEM grid ได้ผลการทดสอบดังรูปที่ 3 พบว่าแผ่นบางๆ ของกราฟีนที่กระจายตัวอยู่ทั่วบริเวณที่สนใจ มีเส้นผ่านศูนย์กลางของแผ่นกราฟีนดังกล่าวที่แตกต่างกันตั้งแต่ 50 ถึง 700 nm โดยภาพ TEM ที่กำลังขยายสูงที่แนบอยู่ในรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่ากราฟีนที่สังเคราะห์ได้นั้นมีจำนวนชั้นประมาณ 6-7 ชั้นของโครงสร้าง sp<sup>2</sup>-bonded carbon เพื่อใช้ยืนยันคุณภาพของกราฟีนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีทอโนโนฟิล์ม จำกัด [4-6]

จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค WAXD แสดงในรูปที่ 4 พบว่ากราฟีนแสดงพีคแหลมของการเลี้ยวเบนรังสี X-ray ที่เท่ากับ 26.4° สัมพันธ์กับระนาบผลึก (002) ของผลึกกราฟีนที่มีระยะห่างระหว่างชั้น กราฟีนเท่ากับ 0.34 nm ในขณะที่พอลิแลคติกแอซิดแสดงพีคการเลี้ยวเบนรังสี X-ray ที่ค่อนข้างกว้างที่เท่ากับ 16.4° ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้างผลึกของพอลิแลคติกแอซิด [3, 6, 7] นอกจากนี้พีคการเลี้ยวเบนรังสี X-ray ของวัสดุเสริมองค์ประกอบที่ความเข้มข้นของกราฟีนแตกต่างกัน พบว่ามีลักษณะคล้ายคลึงกับพีค

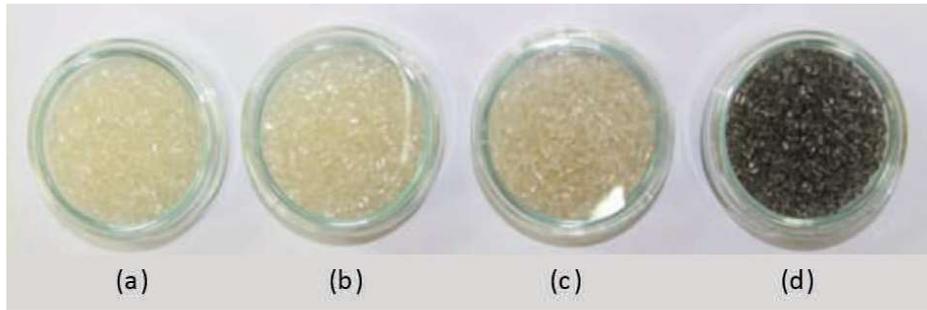


รูปที่ 4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WAXD ของ กราฟีนในระบบพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณกราฟีนแตกต่างกัน

การเลี้ยวเบนรังสี X-ray ของพอลิแลคติกแอซิด แต่เกิดการเลื่อนของพีคการเลี้ยวเบนที่ เท่ากับ 17.5° เมื่อทำการเติมกราฟีนปริมาณเล็กน้อย (0.2 ถึง 0.4 % โดยน้ำหนัก) และเมื่อทำการเติมกราฟีนสูงถึง 0.6 และ 0.8 % โดยน้ำหนัก พบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสี X-ray มีความคล้ายคลึงกับพีคของพอลิแลคติกแอซิด [5] นั้น แสดงว่าการเติมกราฟีนลงในพอลิเมอร์ปริมาณน้อย ทำให้บางส่วนของชั้นกราฟีนเกิดการขยายตัวออกมากขึ้นเมื่อเทียบกับระยะพื้นฐานของชั้นกราฟีน เนื่องจากสายโซ่ของพอลิเมอร์สามารถแทรกสอดเข้าไปในระหว่างชั้นกราฟีน ทำให้เกิดนาโนคอมพอสิตแบบ Intercalated [6] แต่เมื่อมีการเติมกราฟีนลงในพอลิเมอร์สูง



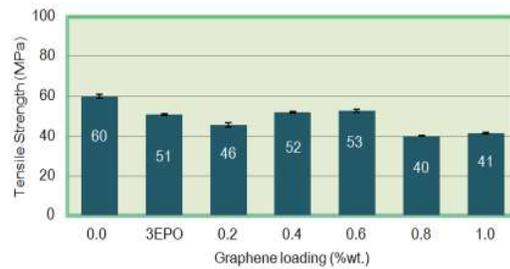
รูปที่ 5 กลไกการแตกออกของชั้นกราฟีน (Disorientation mechanism) เมื่อทำการเติมกราฟีนปริมาณ (a) <0.2wt%; (b) 0.2-0.6wt% และ (c) >0.6wt% ลงในพอลิเมอร์เมทริกซ์ [3]



รูปที่ 6 เม็ดพลาสติกผสมของ (a) โพลีเอทิลีนไดอะครีเลต (b) โพลีเอทิลีนไดอะครีเลตที่มีการเติมอีพีโอ (c) โพลีเอทิลีนไดอะครีเลตที่มีการเติมอีพีโอและกราฟีนจากกระบวนการลอกด้วยกระแสไฟฟ้าปริมาณ 0.6 % wt. (d) กราฟีนที่มีขายในเชิงการค้า 0.6 % wt.

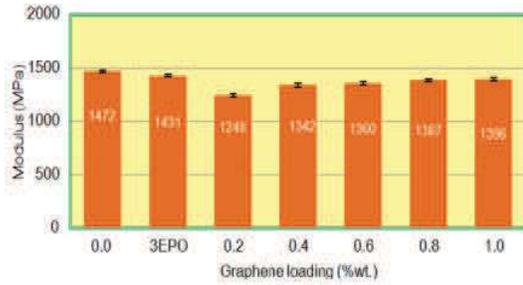
มากขึ้นที่ปริมาณ 0.6 และ 0.8 % โดยน้ำหนัก ลักษณะการเลี้ยวเบนรังสี X-ray มีความคล้ายคลึงกับพีคของโพลีเอทิลีนไดอะครีเลต เนื่องจากปริมาณกราฟีนที่เติมลงไปมีปริมาณเล็กน้อยจนไม่สามารถเห็นพีคของกราฟีน หรือชั้นกราฟีนเกิดการแตกตัวออกอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากสายโซ่ของโพลีเมอร์สามารถแทรกสอดเข้าไปในระหว่างชั้นกราฟีนมากขึ้นจนทำให้ชั้น กราฟีนหลุดออกเป็น Monolayer กระจายทั่วเมทริกซ์โพลีเมอร์ ทำให้เกิดนาโนคอมพอสิตแบบ Exfoliated [3] โดยกลไกการเกิดนาโนคอมพอสิตแบบ Intercalated และ Exfoliated แสดงดังรูปที่ 5

เมื่อนำเม็ดพลาสติกผสม (Plastic compound) ที่ได้จากการเตรียมวัสดุเสริมองค์ประกอบนาโนโพลีเอทิลีนไดอะครีเลตที่มีการเติมอีพีโอและกราฟีนปริมาณต่างๆ มาทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นงานสำหรับวิเคราะห์สมบัติการต้านทานแรงดึงด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D 638 (Type V) ซึ่งดูเหมือนว่าโพลีเอทิลีนไดอะครีเลตและโพลีเอทิลีนไดอะครีเลตที่มีการเติมอีพีโอนั้นมีความโปร่งใสในขณะที่เม็ดโพลีเอทิลีนไดอะครีเลตที่มีการเติมอีพีโอและกราฟีนจากกระบวนการลอกด้วยกระแสไฟฟ้ามีความโปร่งใสลดลงตามปริมาณกราฟีนที่เติมเพิ่มมากขึ้น แตกต่างจากกราฟีนที่มีขายในเชิงการค้า (Commercial graphene nanoplatelets) ในปัจจุบันที่ทำให้ความโปร่งใสของโพลีเอทิลีนไดอะครีเลตลดลงอย่างมากเมื่อเติมกราฟีนในปริมาณเท่ากัน [4] ดังรูปที่ 6 โดยผลการวิเคราะห์สมบัติการต้านทานแรงดึง ดังรูปที่ 7 โดยวัตถุประสงค์ของการเติมกราฟีนลงในโพลีเมอร์เมทริกซ์ เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลของโพลีเมอร์แต่ความ

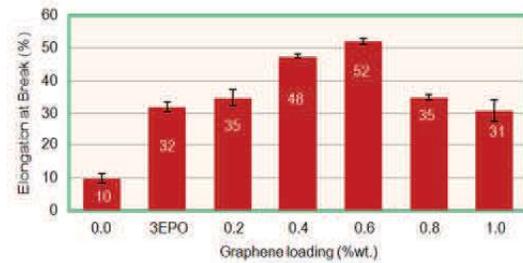


รูปที่ 7 Tensile strength ของระบบโพลีเอทิลีนไดอะครีเลตที่มีการเติมอีพีโอที่ปริมาณกราฟีนแตกต่างกัน

สม่ำเสมอของวัสดุเสริมแรง (Homogeneity) การจัดเรียงตัวของสารเสริมแรง (Orientation) และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสารเสริมแรงกับโพลีเมอร์เมทริกซ์ (Interfacial interaction) ในวัสดุเสริมองค์ประกอบนั้นเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการปรับปรุงสมบัติเชิงกล [3] จากรูปที่ 7 พบว่าค่า Tensile strength ของระบบลดลงตามปริมาณกราฟีนที่เพิ่มขึ้น โดยเมื่อทำการเติมกราฟีนปริมาณ 0.2% โดยน้ำหนักสังเกตเห็นว่าค่าความแข็งแรงลดลงอย่างรวดเร็ว [8-10] เนื่องจากความหนาแน่นของสารเติมแต่งกราฟีนมีไม่เพียงพอที่กราฟีนจะมาสัมผัสกันแล้วเกิดโครงสร้างเชื่อมโยง (Percolated network) ของกราฟีน เพราะการหมุนแบบทรงกลมของกราฟีนที่มีการจัดเรียงตัวตามรูปที่ 5a นั้นยากที่จะให้กลุ่มก้อนของกราฟีนมาเจอกัน [3] ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จาก SEM ดังรูป 10c โดยลักษณะพื้นผิวการดึงยึดที่มีลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระและมีฟองอากาศแทรกอยู่ทั่วไป นั้นแสดงว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกราฟีนและโพลีเมอร์ยังน้อยมาก แต่เพิ่มขึ้น

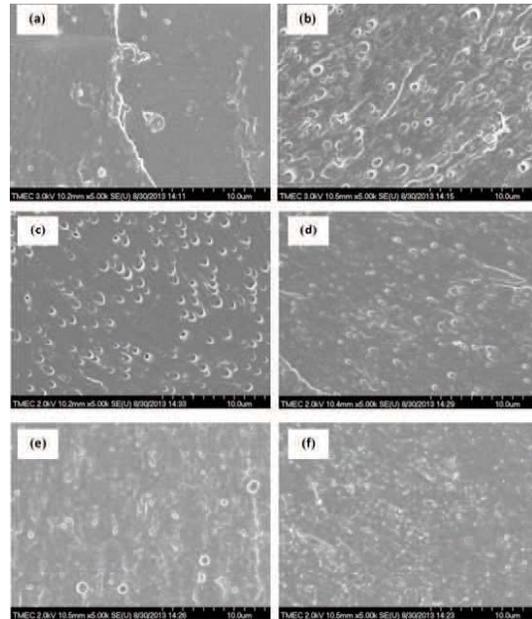


รูปที่ 8 Young's modulus ของระบบพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมอีพ็อกซีที่ปริมาณกราฟีนแตกต่างกัน



รูปที่ 9 Elongation at break ของระบบพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมอีพ็อกซีที่ปริมาณกราฟีนแตกต่างกัน

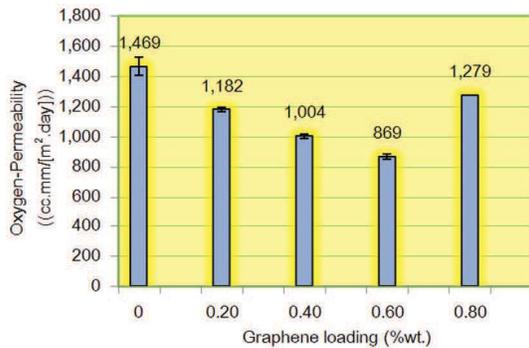
เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ์ ที่มีพื้นผิวการแตกหักแบบเปราะ (Brittle) คือพื้นผิวเรียบสม่ำเสมอ (Smooth fracture) ดังรูป 10a และพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมอีพ็อกซีที่ลักษณะพื้นผิวการดึงยึดที่ขรุขระและมีฟองอากาศแทรกอยู่จำนวนมาก ดังรูป 10b [3, 4, 6, 7] เมื่อทำการเติมกราฟีนเพิ่มมากขึ้นระหว่าง 0.2-0.6% โดยน้ำหนักพบว่าค่าความแข็งแรงของวัสดุมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการแตกตัวและการกระจายตัวของกราฟีนดังรูป 5b เริ่มที่จะทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างกราฟีนกับกราฟีน และระหว่างกราฟีนกับพอลิเมอร์เมทริกซ์เพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้กราฟีนเริ่มมาสัมผัสกันแล้วเกิดโครงสร้างเชื่อมโยง (Percolated network) มากขึ้น [6] สอดคล้องกับผลที่ได้จาก SEM ดังรูป 10d-e ที่ลักษณะพื้นผิวการดึงยึดแบบเหนียว (Ductile) มากขึ้น มีลักษณะเป็นริ้วๆของการดึงยึดมากขึ้นและมีฟองอากาศน้อยลง [3, 4, 6] แต่เมื่อทำการเติมกราฟีนปริมาณสูงกว่า 0.6% โดยน้ำหนักทำให้กลุ่มก้อนกราฟีน (Stack) เกิดการแตกตัวออกอย่างสมบูรณ์กระจายตัวเมทริกซ์พอลิเมอร์ ดังรูปที่ 5c ส่งผลให้ระยะห่างระหว่างกราฟีนกับกราฟีนมีค่าน้อยมาก จึงมีโอกาสที่แผ่นกราฟีนจะกลับมารวมตัวเป็นกลุ่มก้อนอีก



รูปที่ 10 SEM image ของพื้นผิวการแตกหักที่ได้จากชิ้นงานที่ทดสอบการดึงยึดของ (a) PLA (b) PLA/3EPO (c) PLA/EPO 0.2 wt % GP (d) PLA/EPO 0.4 wt%GP (e) PLA/EPO 0.6wt%GP และ (f) PLA/EPO 0.8 wt % GP.

ครั้ง เนื่องจากแรงดึงจุดแบบแวนเดอร์วาลส์ [3, 6, 8] ส่งผลให้ค่าความแข็งแรงของวัสดุลดลงอีกครั้ง เพราะเมื่อมีแรงมากระทำ แรงดังกล่าวถูกรวมไว้บริเวณกลุ่มก้อนของกราฟีนที่กลับมารวมตัวกันใหม่ ส่งผลให้เกิดเป็นจุดรวมแรง (Stress concentration) จึงทำให้ความสามารถในการส่งผ่านแรง ณ บริเวณดังกล่าวลดน้อยลง เกิดเป็นจุดเริ่มต้นการขาดของวัสดุ

ค่า Young's modulus เป็นค่าที่แสดงถึงความแข็งแรงของวัสดุ โดยวัสดุที่มีค่ามอดูลัสสูงกว่า แสดงว่าวัสดุดังกล่าวมีความแข็งแรงกว่า จึงจำเป็นต้องใช้แรงมากกว่าในการทำให้วัสดุยืดออก [11] ดังนั้นจากรูปที่ 8 พบว่าการเติมกราฟีนปริมาณ 0.2% โดยน้ำหนัก สังเกตเห็นว่าค่ามอดูลัสมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากแผ่นกราฟีนสามารถเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันหลังจากเกิดการคลายตัว (Rotary relaxation) ด้วยการสัมผัสกันโดยตรงของกราฟีนเองหรือการใช้สายโซ่พอลิเมอร์เป็นตัวเชื่อม ส่งผลให้เกิดระยะห่างของโครงสร้างการเสริมแรง (Spanning filler network) ส่งผล

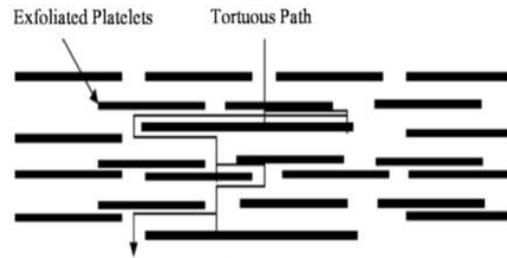


รูปที่ 11 ค่า Oxygen transmission rate (OTR) ของระบบพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมอีพีโอที่ปริมาณกราฟีนแตกต่างกัน

ให้เกิดการตอบสนองแบบอีลาสติก(Elastic response) [3] เพิ่มมากขึ้นทำให้วัสดุมีความแข็งแรงที่ลดลง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณกราฟีนเพิ่มมากขึ้น ระยะห่างระหว่างแผ่นกราฟีนแต่ละแผ่นลดน้อยลง ทำให้เกิดโครงสร้างการเสริมแรงที่แข็งแรงมากขึ้น (Rigid filler network) ส่งผลให้ค่ามอดูลัสของวัสดุเพิ่มมากขึ้น [3]

จากรูปที่ 9 พบว่าการเติมกราฟีนลงในระบบพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมอีพีโอทำให้ค่า Elongation at break เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการเติมกราฟีนปริมาณ 0.2 % ถึง 0.6% โดยน้ำหนักนั้นทำให้ชั้นกราฟีนหลุดออกเป็น Monolayer กระจายทั่วเมทริกพอลิเมอร์ ทำให้เกิดนาโนคอมพอสิตแบบ Exfoliated ส่งผลให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกราฟีนกับกราฟีน และระหว่างกราฟีนกับพอลิเมอร์เมทริกซ์เพิ่มมากขึ้น และด้วยโครงสร้างเป็นแผ่นบางระดับนาโนที่มีความยืดหยุ่นสูงของกราฟีนทำให้เมื่อพอลิเมอร์ได้รับแรงดึงจึงสามารถส่งผ่านแรงภายในสายโซ่ให้กับแผ่นกราฟีนที่สามารถกระจายแรงได้ดีกว่าทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ตามแนวแรงมากขึ้นได้แต่เมื่อทำการเติมกราฟีนเพิ่มขึ้นถึงปริมาณ 0.8% โดยน้ำหนักพบว่าค่า Elongation at break ลดลงเนื่องจากการเติมกราฟีนสูงขึ้นทำให้วัสดุมีความแข็งแรงมากขึ้น เกิดเป็นวัสดุที่มีความเปราะมากขึ้น สายโซ่ถูกตรึงให้อยู่นิ่งมากขึ้น ทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่น้อยลง [8] ส่งผลให้ค่า Elongation at break ลดลง ซึ่งเป็นพฤติกรรมที่ผกผันกันกับค่า Young's modulus

รูปที่ 11 แสดงค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนของระบบพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมอีพีโอที่ปริมาณกราฟีน



รูปที่ 12 ระยะทางในการเดินทาง (Tortuous path ways) ของออกซิเจนของระบบพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมอีพีโอที่ปริมาณกราฟีนแตกต่างกัน [12]

ที่แตกต่างกันพบว่าวัสดุมีค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนลดลงตามปริมาณการเติมกราฟีนมากขึ้น โดยค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนลดลงประมาณ 50% จากพอลิเมอร์PLAบริสุทธิ์เมื่อเติมกราฟีนปริมาณ 0.6 % โดยน้ำหนัก เนื่องจากการเติมกราฟีนซึ่งมีขนาดความหนาอยู่ในระดับนาโนซ้อนทับกันเป็นชั้น (Exfoliated Platelets) จะทำให้ระยะทางในการเดินทาง (Tortuous path ways) ของออกซิเจนเพิ่มมากขึ้น [9, 12-14] ตามรูปที่ 12 ส่งผลให้การแพร่ผ่านของแก๊สออกซิเจนลดน้อยลง

#### 4. สรุป

จากการศึกษาวัสดุเสริมองค์ประกอบนาโนของพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเติมอีพีโอทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ในปริมาณคงที่ 3 phr และเติมกราฟีนที่ปริมาณแตกต่างกัน พบว่าการมีอยู่ของกราฟีนในปริมาณที่เหมาะสมนั้นมีผลทำให้สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุได้อย่างมีนัยสำคัญ โดยปริมาณกราฟีนที่เหมาะสมคือ 0.6% โดยน้ำหนัก ซึ่งทำให้พอลิแลคติกแอซิดมีค่า Tensile strength Young's modulus ลดลง 12 และ 8% ตามลำดับ ในขณะที่ค่า Elongation at break เพิ่มขึ้นประมาณ 420% และค่าการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนลดลงประมาณ 50% จากพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ์ โดยปริมาณดังกล่าวนี้ทำให้กราฟีนสามารถแตกตัวและกระจายได้ดีในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ดังนั้นจึงมีความเหมาะสมที่จะนำเอาวัสดุเสริมองค์ประกอบนาโนที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ทางการเกษตรที่ย่อยสลายได้ทางธรรมชาติ และช่วยเพิ่มอายุการเก็บรักษาของผลิตภัณฑ์ให้มากขึ้นอีกด้วย

## 5. กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ (ทุนสนับสนุนโครงการวิจัยปี 2557 ครั้งที่2) และได้รับความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือ Internal mixer เครื่อง Twin screw extruder และเครื่อง Sheet extruder จาก ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) และบริษัท อิน โน ฟีน จำกัด ซึ่งเป็นบริษัทผู้ผลิตกราฟีนจากกระบวนการ Electrolytic exfoliation ที่อนุเคราะห์สารละลายกราฟีน เพื่อใช้ในงานวิจัยครั้งนี้

## 6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Bhatia, A., et al., Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application. Korea-Australia Rheology Journal, 2007. 19(3): p. 125-131.
- [2] Chen, B.-K., C.-C. Shih, and A.F. Chen, Ductile PLA nanocomposites with improved thermal stability. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012. 43(12): p. 2289-2295.
- [3] Chieng, B.W., et al., Graphene nanoplatelets as novel reinforcement filler in poly (lactic acid)/epoxidized palm oil green nanocomposites: Mechanical properties. International journal of molecular sciences, 2012. 13(9): p. 10920-10934.
- [4] Sriprachubwong, C., et al., Electrolytically exfoliated graphene-poly lactide-based bioplastic with high elastic performance. Journal of Applied Polymer Science, 2015. 132(6).
- [5] Yasmin, A., J.-J. Luo, and I.M. Daniel, Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites. Composites Science and Technology, 2006. 66(9): p. 1182-1189.
- [6] Chieng, B.W., et al., Effects of Graphene Nanoplatelets and Reduced Graphene Oxide on Poly(lactic acid) and Plasticized Poly(lactic acid): A Comparative Study. Polymers, 2014. 6(8): p. 2232-2246.
- [7] Al-Mulla, E.A.J., et al., Properties of epoxidized palm oil plasticized poly(lactic acid). Journal of materials science, 2010. 45(7): p. 1942-1946.
- [8] Zhao, X., et al., Enhanced mechanical properties of graphene-based poly (vinyl alcohol) composites. Macromolecules, 2010. 43(5): p. 2357-2363.
- [9] Komatsuka, T., A. Kusakabe, and K. Nagai, Characterization and gas transport properties of poly (lactic acid) blend membranes. Desalination, 2008. 234(1): p. 212-220.
- [10] Zhang, X., et al., Strengthened magnetic epoxy nanocomposites with protruding nanoparticles on the graphene nanosheets. Polymer, 2013. 54(14): p. 3594-3604.
- [11] Finkenstadt, V., et al., Mechanical property characterization of plasticized sugar beet pulp and poly (lactic acid) green composites using acoustic emission and confocal microscopy. Journal of Polymers and the Environment, 2008. 16(1): p. 19-26.
- [12] Shih, Y., et al., Cross-linked and uncross-linked biodegradable nanocomposites. I. Nonisothermal crystallization kinetics and gas permeability. Journal of applied polymer science, 2008. 110(2): p. 1068-1079.
- [13] Auras, R.A., Solubility of gases and vapors in polylactide polymers. Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues, Elsevier Science & Technology Books, Amsterdam, 2007: p. 343-368.
- [14] Siracusa, V., et al., Biodegradable polymers for food packaging: a review. Trends in Food Science & Technology, 2008. 19(12): p. 634-643.