



พฤติกรรมและจลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ผ่านกระบวนการก่อ
ผลึกแบบเนื้อผสมและการเสริมสภาพพลาสติก

Crystallization Behavior and Kinetic of Polylactide via
Heterogeneous Nucleation and Plasticization Processes

วรศักดิ์ เพชรวโรทัย^{1*} และ นีรนุช ภูสันติ²

¹ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา 90112

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ จังหวัดสงขลา 90112

*Corresponding author, E-mail: w.phetwarotai@hotmail.com, worasak.ph@psu.ac.th

บทคัดย่อ

พอลิแล็กไทด์เป็นหนึ่งในวัสดุย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่นิยมนำมาใช้ทดแทนพลาสติกทั่วไปที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ และตกค้างในสิ่งแวดล้อมกลายเป็นปัญหาขยะที่นับวันจะทวีความรุนแรงมากขึ้น เนื่องจากขยะพลาสติกเหล่านี้ไม่สามารถกำจัดได้ทันกับปริมาณที่ใช้ในแต่ละวัน พอลิแล็กไทด์เป็นเทอร์โมพลาสติกในกลุ่มพอลิเอสเตอร์ซึ่งได้มาจากกระบวนการสังเคราะห์ มีสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น สมบัติเชิงกลสูง มีความใส ขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้ง่าย แต่อย่างไรก็ตาม การยึดตัวได้น้อย ความเป็นผลึกต่ำ และอัตราการเกิดผลึกช้าจำกัดการนำพอลิแล็กไทด์ไปใช้งานด้านต่าง ๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในงานด้านบรรจุภัณฑ์ ดังนั้น การศึกษาและทำความเข้าใจพฤติกรรมการเกิดผลึก สามารถช่วยให้ควบคุมปริมาณผลึกและปรับปรุงอัตราการเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ได้ ซึ่งสามารถนำไปสู่การควบคุมสมบัติต่าง ๆ ตามที่ต้องการในแต่ละการประยุกต์ใช้งานได้ บทความนี้ได้รวบรวมงานวิจัยและองค์ความรู้พื้นฐานต่าง ๆ ของการเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดผลึก ชนิดของสารก่อผลึกและสารเสริมสภาพพลาสติก กระบวนการก่อผลึก กระบวนการเสริมสภาพพลาสติก รวมทั้ง การใช้งานร่วมกันของกระบวนการก่อผลึกและการเสริมสภาพพลาสติก ซึ่งล้วนแล้วมีผลต่อจลนศาสตร์และพฤติกรรมการก่อผลึกของพอลิแล็กไทด์

ABSTRACT

Poly lactide (PLA), one of well-known biodegradable materials, is used to replace the conventional plastics which can not be degraded and lead to environmental concerns about waste accumulation. PLA is a thermoplastic polyester that can be synthesized from renewable resources. The outstanding advantages of PLA are high mechanical strength, transparency, easy processability. However, its drawbacks are brittleness, low crystallinity and slow crystallization rate, which limit wider applications, especially in packaging industry. Therefore, crystallization behaviors of PLA are studied to control and improve crystallinity and crystallization rate leading to appropriate properties in each application. This article reviews the current researches and informs the basic knowledge in terms of crystallization factors, types of nucleating agent and plasticizer, nucleation and plasticization processes, including synergistic combination of nucleation and plasticization, affecting to kinetic and crystallization behaviors of PLA.

คำสำคัญ: พอลิแลกไทด์ ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ พลาสติก การเกิดผลึก การเสริมสภาพพลาสติก

Keywords: Polylactide, Biodegradable, Plastic, Crystallization, Plasticization

บทนำ

พอลิแลกไทด์ได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นในการนำมาใช้งานแทนที่พลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เนื่องจากคุณสมบัติที่โดดเด่นหลายประการในด้านความแข็งแรง ความใส ความสามารถในการย่อยสลายได้ในเวลาไม่นาน และความสามารถในการขึ้นรูป (Rasal et al., 2010; Lee et al., 2015) อย่างไรก็ตาม ข้อจำกัดของการใช้พอลิแลกไทด์เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ คือ การมีปริมาณผลึกต่ำหรืออยู่ใน รูปอสัณฐาน (amorphous form) และการมีอัตราการเกิดผลึกช้า (Phetwarotai et al., 2012; Mohapatra et al., 2014) ทำให้การประยุกต์ใช้งานพอลิแลกไทด์ในด้านต่าง ๆ ถูกจำกัด โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมยานยนต์ และบรรจุภัณฑ์ (Lim et al., 2008; Al-ttry et al., 2014) พอลิแลกไทด์ทางการค้าซึ่งนำไปผลิตเป็นวัสดุต่าง ๆ นั้น มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยผลิตมาจากแลกไทด์ไดเมอร์

นำมาผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแหวน (ring-opening polymerization) การสังเคราะห์พอลิแลกไทด์ด้วยวิธีนี้จึงให้พอลิเมอร์มีสมบัติต่าง ๆ โดยเฉพาะสมบัติเชิงกลที่ดีกว่ากระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization) จากแลกติกแอซิดมอนอเมอร์ (Inkinen et al., 2011) สารตั้งต้นที่สำคัญสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตพอลิแลกไทด์มีอยู่ 3 ชนิด ได้แก่ แอลแอล-แลกไทด์ (L, L-lactide) ดีดี-แลกไทด์ (D, D-lactide) และ แอลดี-แลกไทด์ (L, D-lactide) ซึ่งได้มาจากการปิดวงแหวนของแอล-แลกติกแอซิด (L-lactic acid) ดี-แลกติกแอซิด (D-lactic acid) ด้วยเหตุนี้ เมื่อสังเคราะห์เป็นพอลิแลกไทด์จึงอยู่ในรูปของโคพอลิเมอร์ (co-polymer) ซึ่งอาจเป็นพอลิแอลแลกไทด์ (PLLA) พอลิดีแลกไทด์ (PDLA) หรือ พอลิดีแอลแลกไทด์ (PDLLA) อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปองค์ประกอบหลักของพอลิแลกไทด์มักเป็นแบบแอลไอ

โซเมอร์มากกว่าดีไอโซเมอร์ การเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์นั้นสามารถเกิดได้ 3 รูปแบบ ได้แก่ ผลึกแบบอัลฟา (α) เบต้า (β) และแกมมา (γ) ซึ่งขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของแลกไทด์และสภาวะในการเกิดผลึก ผลึกแบบ α มักมีเสถียรภาพและอุณหภูมิการหลอมเหลวอยู่ที่ประมาณ 180 องศาเซลเซียส ขณะที่ผลึกแบบ β และ γ จะต่ำกว่า (Pan et al., 2008)

ในส่วนของปริมาณผลึก (degree of crystallinity) ซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติการสกัดกัน (barrier property) ของ พอลิแลกไทด์นั้นขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ ดี-แลกไทด์ และ แอล-แลกไทด์ภายในโครงสร้างของพอลิแลกไทด์ด้วย ยกตัวอย่างเช่น พอลิแลกไทด์ ซึ่งมีปริมาณแอล-แลกไทด์ มากกว่าร้อยละ 90 จะให้เกิดผลึกที่ดี ความเป็นผลึกสูง ขณะที่พอลิแลกไทด์ที่มีปริมาณแอล-แลกไทด์ น้อยจะให้พอลิแลกไทด์แบบอสัณฐาน ดังนั้น การควบคุมปริมาณ แอล และ ดี-แลกไทด์ จึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ ซึ่งนำไปสู่การเกิดผลึกและการออกแบบสมบัติต่าง ๆ ของพอลิแลกไทด์ให้เหมาะแก่การนำไปใช้งานได้ แม้การออกแบบและควบคุมปริมาณผลึกของพอลิแลกไทด์สามารถทำได้ตั้งแต่การปรับสัดส่วนที่เหมาะสมของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ แต่ในกระบวนการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น กระบวนการฉีดขึ้นรูป (injection molding) และ กระบวนการอัดรีด (extrusion molding) ซึ่งมีอัตราการเย็นตัวที่เร็วมาก จึงทำให้ได้ปริมาณผลึกของผลิตภัณฑ์ของพอลิแลกไทด์ที่ไม่สูงมากนัก ด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นต้องปรับปรุงกระบวนการผลิตและขึ้นรูปผลิตภัณฑ์พอลิแลกไทด์เพื่อเพิ่มความเป็นผลึกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ คือ การปรับสูตรในการผลิตด้วยการใช้สารเติมแต่งต่าง ๆ (additives) เช่น สารตัวเติม (filler) สารก่อผลึก (nucleating agent) สาร

เสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) เป็นต้น สารก่อผลึกนิยมใช้เติมในพอลิแลกไทด์เพื่อเพิ่มปริมาณผลึกและเร่งอัตราการก่อผลึกผ่านกระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อผสม (heterogeneous nucleation) ทำให้เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกลดลงนำไปสู่เวลาที่ใช้ผลิตต่อรอบ (life cycle time) ที่ลดลง (Li and Huneault, 2007) การเติมสารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) นิยมใช้เพื่อเพิ่มความยืดตัว (elongation) และลดความแข็งเปราะ (brittleness) ซึ่งเป็นข้อด้อยของพอลิแลกไทด์ได้ แต่อย่างไรก็ตาม การเติมสารเสริมสภาพพลาสติกทำให้ความแข็งแรงและมอดุลัส (modulus) ของวัสดุมีแนวโน้มลดลง นอกจากนี้ยังทำให้ความต้านทานต่อความร้อน (thermal resistance) และการเลือกผ่านก๊าซ (gas barrier properties) ต่ำลง ซึ่งล้วนแล้วแต่ได้รับผลกระทบมาจากการเปลี่ยนแปลงของพฤติกรรม การเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ ดังนั้น วัตถุประสงค์ของบทความนี้ คือ รวบรวมความรู้จากงานวิจัยต่าง ๆ เพื่อนำไปสู่ความเข้าใจในกระบวนการก่อผลึกและการเสริมสภาพพลาสติกที่มีต่อพฤติกรรม การเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ รวมทั้งแนวทางการใช้งานทั้งสองกระบวนการ ร่วมกันในการปรับปรุงการเกิดผลึก เพื่อนำไปสู่การออกแบบและควบคุมปริมาณผลึกและอัตราการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ให้เหมาะกับการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านต่าง ๆ ให้หลากหลายมากขึ้น

จลนศาสตร์การเกิดผลึก (crystallization kinetic)

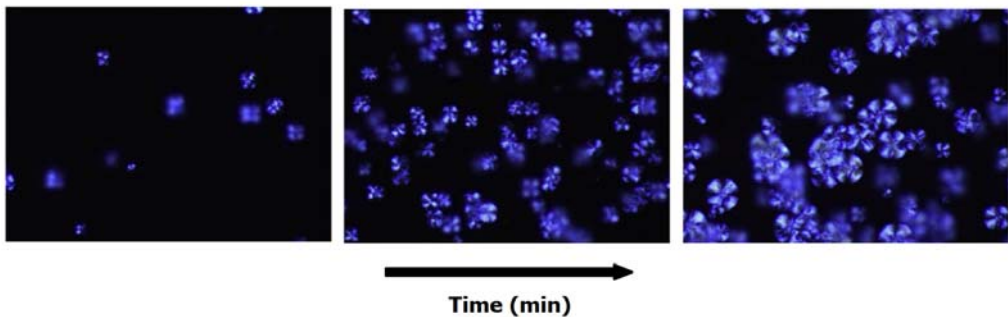
เพื่อให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับพฤติกรรม การเกิดผลึก อัตราเร็วในการเกิดผลึก ความยากง่ายในการเกิดผลึก การทำความเข้าใจเบื้องต้นเกี่ยวกับจลนศาสตร์การเกิดผลึกจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง โดยทั่วไปแล้ว จลนศาสตร์การเกิดผลึกใช้เพื่อศึกษาและอธิบายปรากฏการณ์ 2 ปรากฏการณ์ที่สำคัญได้แก่

1. กระบวนการเริ่มก่อผลึก (initial crystal nucleation)

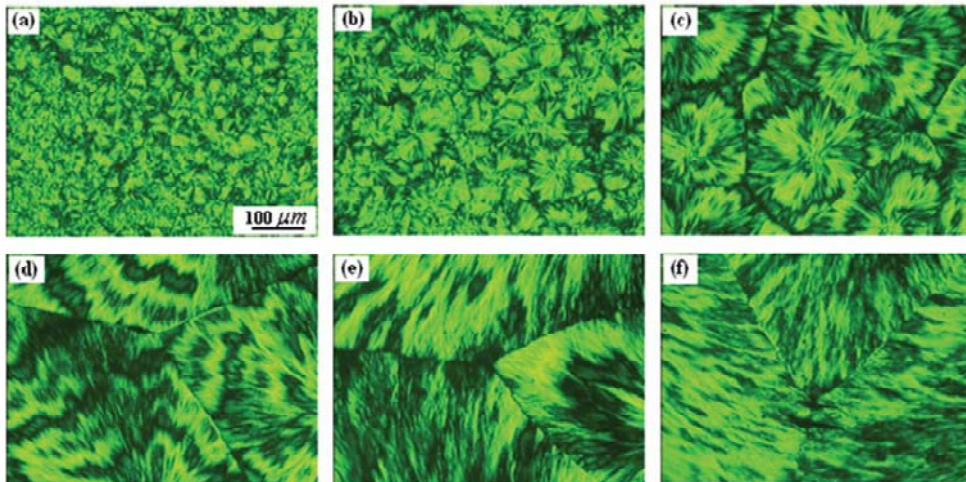
2. กระบวนการการเติบโตของผลึก (crystal growth)

ในทางปฏิบัตินิยมใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized optical microscope; POM) ติดตามความหนาแน่นของการก่อผลึก (nucleation density) และอัตราการเติบโตของผลึก (spherulite growth rate) ของฟิล์มพอลิเมอร์แบบบาง โดยฟิล์มพอลิเมอร์จะถูกทำให้หลอมด้วยความร้อนและให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็วไปยังอุณหภูมิที่ต้องการจะศึกษา และรักษาไว้ ณ อุณหภูมิคงที่

(isothermal condition) เพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไป ดังแสดงในรูปที่ 1 นอกจากนี้ยังอาจศึกษาลักษณะและขนาดของผลึกที่เกิดขึ้นโดยให้เวลาในการเกิดผลึกเท่ากันเปรียบเทียบกับอุณหภูมิในการเกิดผลึกที่คงที่หลาย ๆ อุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 2 ผลที่ได้จากการทดลองทั้งสองแนวทางคือ ขนาดและจำนวนของผลึกที่เปลี่ยนแปลงเปรียบเทียบกับเวลาโดยประเมินได้จากความหนาแน่นของผลึกที่เกิดขึ้น รวมทั้งรัศมีของผลึกที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเวลาทำให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับพฤติกรรมการก่อผลึกและอัตราเร็วในการเกิดผลึกของวัสดุ



รูปที่ 1 ภาพจากเทคนิค POM ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกแบบคงที่ที่ 120 °C ของพอลิเอทิลีนเมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที (Pantani et al., 2010)



รูปที่ 2 ภาพจากเทคนิค POM ที่ใช้เวลาในการเกิดผลึกเท่ากัน 12 นาทีของพอลิแลกไทด์ที่มีการเติม triphenyl phosphate โดยมีอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ที่แตกต่างกัน (a) 113 °C (b) 116 °C (c) 119 °C (d) 122 °C (e) 125 °C และ (f) 128 °C ตามลำดับ (Xiao et al., 2010)

นอกจากนี้ จลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิเมอร์ยังสามารถติดตามได้จากการใช้เทคนิคแคลอริเมทรี (calorimetry) ซึ่งเป็นเทคนิคทางความร้อนที่เกี่ยวข้องเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พลังงาน และเอนทัลปีของสารตัวอย่างทั้งแบบอุณหภูมิคงที่ (isothermal mode) และอุณหภูมิไม่คงที่ (non-isothermal mode) ในที่นี้จะขอกล่าวถึงเฉพาะจลนศาสตร์การเกิดผลึกของ พอลิแลกไทด์แบบอุณหภูมิคงที่ซึ่งทำความเข้าใจได้ง่ายและเป็นพื้นฐานเบื้องต้น การศึกษาจลนศาสตร์การเกิดผลึกแบบอุณหภูมิคงที่เป็นการให้ความร้อนกับสารตัวอย่างจนได้เป็นพอลิเมอร์หลอมเหลว หลังจากนั้นลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว (quenching) ไปยัง อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature; T_c) ที่ต้องการ ค่าการไหลทางความร้อน (Heat flow) จะถูกบันทึกข้อมูลเทียบกับเวลาจนกระทั่งการเกิดผลึกเกิดได้สมบูรณ์ (รูปที่ 3) หลังจากนั้นข้อมูลที่ได้จากการทดลองถูกเปลี่ยนไปเป็นค่าปริมาณผลึกที่สัมพันธ์กับเวลา (time-

dependent relative crystallization; X_t) ตัวอย่างกราฟการเพิ่มขึ้นของปริมาณผลึกเปรียบเทียบกับเวลาแสดงในรูปที่ 4a

รูปที่ 4 เป็นการศึกษาวงพฤติกรรมการผลึกแบบอุณหภูมิคงที่ของพอลิแลกไทด์ที่อุณหภูมิการเกิดผลึกแตกต่างกันตั้งแต่ 108-123 องศาเซลเซียสโดยเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง X_t เทียบกับเวลา (4a) และกราฟ $\log[-\ln(1-X_t)]$ เทียบกับเวลา (4b) ข้อมูลที่ได้จากกราฟนี้ถูกนำไปใช้กับสมการของอพรามี (Avrami's equation) ในการประเมินจลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ ดังแสดงในสมการที่ 1

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

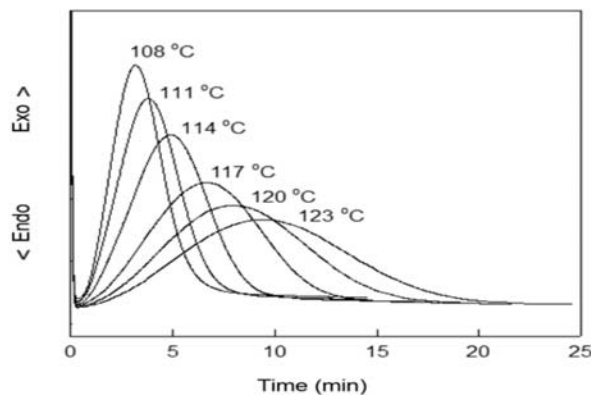
ที่ซึ่ง k คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดผลึก t คือ เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึก n คือ ค่าคงที่ของอพรามี (Avrami exponent) และ X_t คือ อัตราส่วนปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นเทียบกับเวลา จากข้อมูลในรูปที่ 3 และ รูปที่ 4

ทำให้ทราบค่า X_t และ t ได้ เมื่อจัดรูปสมการที่ 1 ใหม่ เปลี่ยนเป็นสมการที่ 2 ดังแสดง

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log K \quad (2)$$

นำข้อมูลที่ได้จากสมการที่ 2 ไปสร้างกราฟสมการเส้นตรงโดยกำหนดให้แกน Y คือ $\log[-\ln(1 - X_t)]$ และแกน X คือ $\log t$ ทำให้สามารถทราบค่า n และค่า k ได้จากความชันของกราฟและจุดตัดแกน Y ของสมการเส้นตรง (รูปที่ 4b) ข้อมูลทางจลนศาสตร์การเกิดผลึกทำให้ทราบว่าค่า k ยิ่งมาก แสดงถึงอัตราการเกิดผลึกที่เร็วขึ้น ส่วนค่า n นั้นสัมพันธ์กับกลไกการเริ่มการก่อผลึก (nucleation mechanism) ว่าเป็นกระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อเดียว (Homogeneous nucleation) หรือแบบเนื้อผสม (Heterogeneous nucleation) ซึ่งโดยทั่วไปค่า n มีค่าระหว่าง 2 ถึง 4 สามารถใช้ค่านี้ในการบอกลักษณะทางสัณฐานวิทยาหรือรูปร่างของผลึกได้ว่าผลึกมีลักษณะการเติบโตเป็น

แบบแท่ง (rod) แบบแผ่น (disc) หรือแบบทรงกลม (sphere) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเติบโตแบบ 1 มิติ 2 มิติ และ 3 มิติ ตามลำดับ ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Zhou และคณะ (2009) พบว่ามีค่า n อยู่ในช่วง 2.5 ถึง 2.8 สำหรับอุณหภูมิการเกิดผลึกในช่วง 60 ถึง 130 องศาเซลเซียส ซึ่งผู้วิจัยรายงานว่าจากข้อมูลทางจลนศาสตร์นี้บอกได้ว่าการเติบโตของพอลิแลกไทด์นี้เป็นการเติบโตแบบ 2 มิติไปเป็น 3 มิติ คล้ายคลึงกับข้อมูลที่รายงานจากงานวิจัยอื่น ๆ ที่พบว่าค่า n ประมาณ 2 (Shieh et al., 2010) ค่า n ในช่วง 2.5 ถึง 3.5 (Tsuiji and Ikada, 1995; Tsuiji et al., 2006) และค่า n ในช่วง 3.5 ถึง 4.3 (Li et al., 2012) โดยรายงานว่าค่า n ที่สูงขึ้น แสดงถึงการเติบโตของผลึกในรูปร่างแบบ 3 มิติ ขณะที่ค่า n ที่ต่ำกว่าเกี่ยวข้องกับการเติบโตของผลึกแบบ 2 มิติ



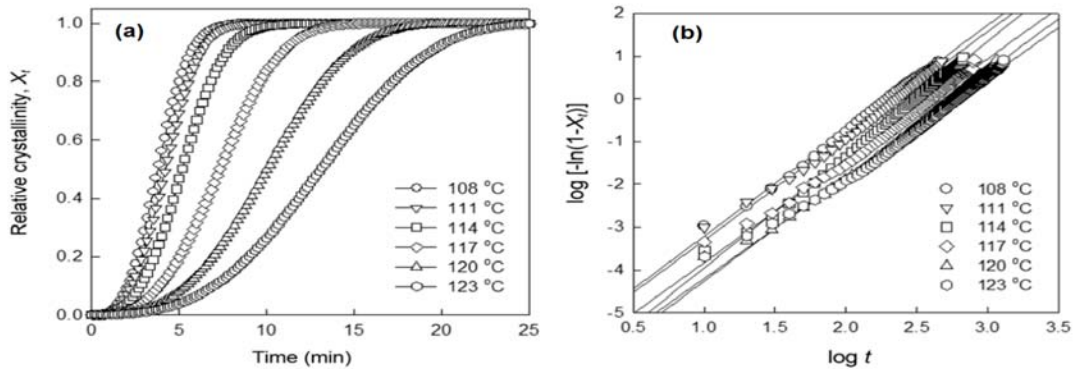
รูปที่ 3 DSC เทอร์โมแกรมการเกิดผลึกแบบอุณหภูมิคงที่ของพอลิแลกไทด์ที่อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) ต่างกันจาก 108°C ถึง 123°C (Lee and Jeong, 2011)

ในบางครั้งเพื่อให้เข้าใจอัตราการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ได้ชัดเจนขึ้น จึงมีการรายงานข้อมูลเป็นครึ่งเวลาในการเกิดผลึก (crystallization half-time; $t_{1/2}$) ซึ่งหมายถึงเวลาที่เกิดผลึกไปแล้วร้อยละ 50 ของ

ปริมาณผลึกทั้งหมดที่เกิดขึ้น ($X_t = 0.5$) โดยทั่วไปแล้วค่า $t_{1/2}$ นี้มักรายงานพร้อมกับค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดผลึก (T_c) กล่าวในอีกทางหนึ่ง คือ ค่า $t_{1/2}$ แปรผกผันกับอัตราการเกิดผลึก นั่นคือ ถ้าอัตราการเกิด

ผลึกเกิดได้เร็ว (มีค่ามาก) ค่า $t_{1/2}$ จะมีค่าน้อย ในทางกลับกัน ถ้าอัตราการเกิดผลึกเกิดได้ช้า (มีค่าน้อย) ค่า $t_{1/2}$ จะมีค่ามาก ดังนั้นการเติมสารเติมแต่งประเภทต่างๆ ที่อาจส่งผลให้ช่วยในการก่อผลึก เพิ่มหรือลดการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุล และสิ่งใดที่มีผลกระทบต่อการเกิดผลึกจึงสามารถติดตามได้จากการศึกษาจลน

ศาสตร์การเกิดผลึกผ่านการใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงและเทคนิคแคลอริเมทรี เพื่อตรวจสอบอัตราการเติบโตของผลึก ความหนาแน่นของการก่อผลึก ค่าคงที่อัตราเร็วในการเกิดผลึก รูปร่างลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึก รวมทั้งครึ่งเวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกได้



รูปที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง X_t เทียบกับเวลา (a) และ $\log[-\ln(1-X_t)]$ เทียบกับเวลา (b) ในการเกิดผลึกแบบอุณหภูมิคงที่ของพอลิแลกไทด์ที่อุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c) แตกต่างกันจาก 108°C ถึง 123°C (Lee and Jeong, 2011)

กระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อผสมและการเสริมสภาพพลาสติกของพอลิแลกไทด์

กระบวนการก่อผลึก

อย่างที่กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้ว่าการเกิดผลึกและอัตราการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์นั้นเกิดได้ยากและเกิดได้ค่อนข้างช้า จึงมีงานวิจัยมากมายสนใจที่จะศึกษาและปรับปรุงจลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ ด้วยการเติมสารก่อผลึก (Nucleating agent) เพื่อเพิ่มความหนาแน่นในการก่อผลึก (Nucleation density) และการเติมสารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticizer) เพื่อเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุล (Chain mobility) ในหัวข้อนี้จะขออธิบายเริ่มจากสารก่อผลึกก่อน ตามหลักการแล้วการเติมสารริเริ่มการเกิดผลึกหรือสารก่อผลึกนั้นจะช่วยลด

ช่วงเวลาที่ใช้ในการก่อผลึกและเพิ่มจำนวนตัวเริ่มต้นในการก่อผลึก โดยทำหน้าที่เป็นแกนให้ผลึกมาเริ่มรวมตัวก่อเป็นผลึกได้ง่ายและเร็วขึ้น เป็นเหตุผลให้ความหนาแน่นของการก่อเกิดผลึกเพิ่มขึ้น สารก่อผลึกโดยทั่วไปสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ ๆ ได้แก่ 1) สารก่อผลึกทางเคมี (Chemical nucleating agents) และ 2) สารก่อผลึกทางกายภาพ (Physical nucleating agents) โดยสารก่อผลึกทางกายภาพยังสามารถแบ่งย่อยได้อีกหลายประเภท เช่น สารก่อผลึกอินทรีย์ (Organic nucleating agents) สารก่อผลึกอนินทรีย์ (Inorganic nucleating agents) สารก่อผลึก สเตอริโอคอมเพล็กซ์ (PLA stereocomplex nucleants) และ สารก่อผลึกแบบลูกผสมของ

สารอินทรีย์และอนินทรีย์ (Inorganic-Organic hybrid nucleants) เป็นต้น โดยมีรายละเอียดดังนี้

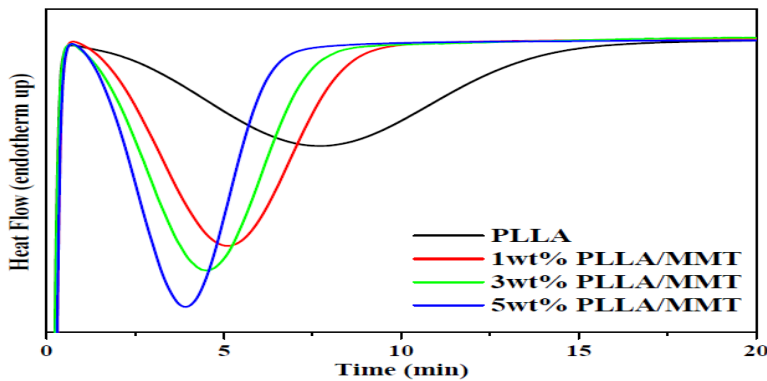
1. สารก่อผลึกทางเคมี

สารก่อผลึกประเภทนี้ใช้กระบวนการก่อผลึกผ่านกระบวนการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี เช่น งานวิจัยของ Legras และคณะ (1983) ใช้เกลือโซเดียมในการช่วยเร่งการเกิดผลึกของพอลิเอสเทอร์ต่าง ๆ สารเหล่านี้จะละลายในพอลิเมอร์ขณะหลอมเหลวและไปเกิดปฏิกิริยากับหมู่เอสเทอร์ผ่านกลไกการตัดสายโซ่ (chain scission mechanism) ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงและช่วยเร่งจลนศาสตร์การเกิดผลึกได้กรณีพอลิแลกไทด์ เกลือโซเดียมก็ถูกใช้เป็นสารก่อผลึกเช่นกัน ซึ่งทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิแลกไทด์ลดลง แต่ไม่ได้ส่งผลต่อการปรับปรุงอัตราเร็วในการเกิดผลึกหรือจลนศาสตร์การเกิดผลึกมากนัก (Li and Huneault, 2007)

2. สารก่อผลึกทางกายภาพ

2.1 สารก่อผลึกอนินทรีย์ สารก่อผลึกอนินทรีย์ที่ใช้กับพอลิแลกไทด์มีหลายชนิดด้วยกัน หนึ่งในสารก่อผลึกอนินทรีย์ที่โดดเด่นและนิยมใช้มากที่สุดคือ ทัลค์ (talc) ซึ่งนิยมนำมาใช้เพื่อเป็นตัวอ้างอิงเปรียบเทียบความสามารถในการก่อผลึกกับสารเติมแต่งชนิดอื่น ๆ (Ke and Sun, 2003; Kawamoto et al., 2007; Phetwarotai and Aht-Ong, 2012; Shi et al., 2015) ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ Kolstad (1996) พบว่าการเติมทัลค์ที่ร้อยละ 6 ในพอลิแลกไทด์

ช่วยเพิ่มความหนาแน่นการก่อผลึก (nucleation density) ถึง 500 เท่า นอกจากนี้ ค่า $t_{1/2}$ ลดลงถึง 7 เท่าเปรียบเทียบกับกรณีไม่เติมสารก่อผลึกของพอลิแลกไทด์ นอกจากนี้ Li และ Huneault (2007) ได้รายงานคล้ายคลึงกันโดยพบว่า การเติมทัลค์ร้อยละ 1 ในพอลิแลกไทด์ทำให้ $t_{1/2}$ ลดลงถึง 35 เท่า นอกจากนี้ อุณหภูมิในการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 100 เป็น 120 องศาเซลเซียส ด้วยการเติมทัลค์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิแลกไทด์เกิดผลึกง่ายขึ้น (Ke and Sun, 2003) เคลย์ (clay) เป็นสารก่อผลึกอีกชนิดที่นิยมใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล สมบัติการสกัดกันของพอลิเมอร์ต่าง ๆ ดังนั้นจึงมีการใช้เคลย์เป็นสารก่อผลึกในพอลิแลกไทด์ งานวิจัยของ Nam และคณะ (2003) แสดงให้เห็นว่า อัตราการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์เพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 50 เมื่อเติมร้อยละ 4 ของมอนต์มอริล โลไนท์ (MMT) นอกจากนี้ความเป็นผลึกและความหนาแน่นการก่อผลึกยังขึ้นอยู่กับลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเคลย์อีกด้วย งานวิจัยของ Chu และคณะ (2007) แสดงให้เห็นว่าการเติม MMT ในปริมาณที่มากขึ้นส่งผลให้เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงในรูปที่ 5 โดยการเติม MMT ที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักให้อัตราเร็วในการเกิดผลึกสูงที่สุด อย่างไรก็ตาม เปรียบเทียบกับทัลค์ ประสิทธิภาพการเป็นสารก่อผลึกของเคลย์ที่มีต่อพอลิแลกไทด์มีค่าน้อยกว่า



รูปที่ 5 DSC เทอร์โมแกรมของการเกิดผลึกเมื่อเวลาผ่านไปของพอลิแลกไทด์และพอลิแลกไทด์ที่มีการเติม MMT ที่ปริมาณแตกต่างกัน (Chu and Wu, 2007)

2.2 สารก่อผลึกอินทรีย์ วัสดุอินทรีย์หลายชนิดสามารถถูกนำมาใช้เป็นสารก่อผลึกได้ โดยทั่วไป สารประเภทนี้ที่ใช้ควรเป็นพวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งทำให้ออกผลึกได้ดี และก่อผลึกได้ที่อุณหภูมิตกผลึกสูงกว่าพวกน้ำหนักโมเลกุลสูง สารก่อผลึกอินทรีย์ที่ใช้ได้แก่ แคลเซียมแลกเตต (calcium lactate) (Biggs, 2003) โซเดียม สเตียเรต (sodium stearate) (Li and Huneault, 2007) สารประกอบไฮไดรซายด์ (hydrazide compound) (Kawamoto et al., 2007) เป็นต้น นอกจากนี้ งานวิจัยหลายชิ้นแสดงให้เห็นว่าชีวมวล (biomaterials) บางชนิดก็สามารถใช้เป็นสารก่อผลึกกับพอลิแลกไทด์ได้ เช่น การใช้แป้ง และนาโนเซลลูโลส เป็นต้น Li และ Huneault (2008) ใช้แป้งเทอร์โมพลาสติกปรับปรุงการเกิดผลึกในพอลิแลกไทด์ พบว่า เวลาที่ใช้ในการเกิดผลึกลดลงเหลือ 75 วินาที คล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Ke และ Sun (2003) ที่ศึกษาและปรับปรุงพฤติกรรมกลอมเหลวและจลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ พบว่าการเติมแป้งทำให้ค่า T_c เพิ่มขึ้นประมาณ 5 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงการเกิดผลึกของพอลิแลกไทด์ได้ดีขึ้น นอกจากนี้ งานวิจัยของ Pei และคณะ (2010) ศึกษาการใช้นาโนเซลลูโลสที่มีการดัดแปร

(modified cellulose nanocrystal) ช่วยปรับปรุงพฤติกรรมการเกิดผลึก

2.3 สารก่อผลึกสเตอริโอคอมเพล็กซ์พอลิแลกไทด์ อย่างที่กล่าวไว้ก่อนหน้านี้แล้วว่าของผสมของ แอล-แลกไทด์ และ ดี-แลกไทด์ ในรูปของสเตอริโอคอมเพล็กซ์ส่งผลให้ค่า T_m ของพอลิแลกไทด์อาจสูงขึ้นได้มากถึง 50 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับผลึกชนิดเดียวของ PLLA หรือ PDLA เนื่องจากสเตอริโอคอมเพล็กซ์จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า ดังนั้นการมีของผสมเหล่านี้ปนกันแม้ปริมาณเล็กน้อยก็อาจก่อให้เกิดผลึกให้กับพอลิแลกไทด์ได้ ยกตัวอย่างเช่น Brochu และคณะ (1995) เปิดเผยว่า การมีอยู่ของสเตอริโอคอมเพล็กซ์ของพอลิแลกไทด์ส่งผลให้ความหนาแน่นของผลึกสูงกว่าของพวกพอลิแลกไทด์บริสุทธิ์ บอกเป็นนัยได้ว่าเป็นผลมาจากการปนกันของคู่อโซเมอร์ของพอลิแลกไทด์ ผู้วิจัยอธิบายว่าผลึกที่เกิดขึ้นเป็นผลึกที่เกิดแบบการซ้อนกันเป็นชั้น ๆ (epitaxial crystals) ส่วนการศึกษาของ Schaidt และ Hillmyer (2001) พบว่า ความเป็นผลึกของพอลิแลกไทด์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PDLA เพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นของ PDLA สูง ๆ แนวโน้มการเพิ่มขึ้นจะเริ่มคงที่

2.4 สารก่อผลึกแบบลูกผสม สารก่อผลึกกลุ่มนี้เป็นสารก่อผลึกประเภทใหม่ ซึ่งมีส่วนประกอบของทั้งสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ เช่น polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) และ layered metal phosphonate สารกลุ่มนี้แตกต่างจากพวกเคลย์ตรงที่องค์ประกอบหลักของวัสดุผสมนี้เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์มากกว่าพันธะไอออนิก ยกตัวอย่างเช่น กรณีของ POSS นั้น แกนกลางประกอบด้วยซิลิกอนและออกซิเจนต่อกันแล้วแตกออกเป็นแขนจากแกนกลางด้วยพันธะโควาเลนต์ กลายเป็นหมู่ใด ๆ ตามต้องการ เช่น หมู่เมทิล หมู่ไวนิล Yu และ Qiu (2011) ศึกษาผลของการใช้ POSS ที่มีแขนเป็นหมู่ไฮโซบิวทิล เมทิล และไวนิล ที่มีต่อสมบัติต่าง ๆ ของพอลิแล็กไทด์ ผู้วิจัยรายงานว่า การเติม POSS ในพอลิแล็กไทด์ด้วยอัตราการให้ความร้อนที่ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ทำให้อุณหภูมิการเกิดผลึกเย็น (Cold crystallization temperature ; T_{cc}) ลดลง 10 ถึง 22 องศาเซลเซียส ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของแขนและความเข้มข้นของ POSS ที่ใช้ นอกจากนี้ยังพบว่าความ เป็นผลึกของพอลิแล็กไทด์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 8 ไปเป็นร้อยละ 44 นอกจากนี้ในการทดลองแบบอุณหภูมิแบบคงที่ (Isothermal process) พบว่าการเติมร้อยละ 1 ของ POSS ที่มีแขนเป็นหมู่ไวนิล ทำให้ค่า $t_{1/2}$ ลดลง จาก 8 นาที เหลือเพียง 1.2 นาที

กรณีการใช้ layered metal phosphonate เป็นสารก่อผลึกในพอลิแล็กไทด์มีการศึกษาโดยผู้วิจัยบางกลุ่ม ยกตัวอย่างเช่น Pan และคณะ (2009) ศึกษาผลของการใช้ Zinc phenylphosphonate (PPZn) เป็นสารก่อผลึกเปรียบเทียบกับการใช้ทัลค์และ PDLA ที่ร้อยละ 1 เท่ากัน โดยศึกษาที่อัตราการเย็นตัวที่ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่า อุณหภูมิเกิดผลึก (T_c) อยู่ที่ 128 องศาเซลเซียส และทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น

เป็นร้อยละ 47 ถึง 56 เมื่อเติม PPZn ในพอลิแล็กไทด์ นอกจากนี้ยังทำให้อุณหภูมิการเกิดผลึกเย็น (T_{cc}) ลดลง ถึง 30 องศาเซลเซียส ในการทดลองผู้วิจัยรายงานว่า PPZn เป็นสารก่อผลึกที่มีประสิทธิภาพกับพอลิแล็กไทด์มากกว่าการเติมทัลค์และ PDLA โดยพบว่า ค่า $t_{1/2}$ ของการเติม PPZn มีค่าเพียง 0.63 นาที เปรียบเทียบกับค่า $t_{1/2}$ ของทัลค์และ PDLA ที่มีค่ามากกว่า 6 นาที นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Wang และคณะ (2011) ได้ศึกษาผลของสารก่อผลึกกลุ่มนี้โดยเปลี่ยนชนิดของโลหะแกนกลางเพื่อเปรียบเทียบกัน โดยใช้สังกะสี แคลเซียม และแบเรียม (PPZn, PPCa, PPBa) พบว่า ความสามารถในการก่อผลึกกับพอลิแล็กไทด์มีลำดับ ดังนี้ PPZn > PPCa > PPBa เนื่องจากอันตรกิริยาและการกระจายตัวในเนื้อพอลิแล็กไทด์แตกต่างกันตามชนิดของโลหะที่เปลี่ยนแปลงไป

การเสริมสภาพพลาสติก

กระบวนการเสริมสภาพพลาสติก (Plasticization) ถูกใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติการยืดตัว (elongation) และความเหนียว (toughness) กระบวนการนี้ให้ผลที่ตรงกันข้ามกับกระบวนการก่อผลึกเมื่อศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึก เนื่องจากการเสริมสภาพพลาสติกเป็นการเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนไหวได้ของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่เกิดการเคลื่อนผ่านกันได้ง่ายขึ้น ปริมาตรอิสระ (free volume) จึงสูงขึ้น ซึ่งส่งผลให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass transition temperature; T_g) ลดลง และทำให้ช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystallization temperature window) มีแนวโน้มลดลงจากการที่ การเคลื่อนไหวของสายโซ่ส่วนที่เป็นอสัณฐานเกิดได้ดีขึ้น ดังนั้นโอกาสในการก่อตัวเป็นผลึกจึงยากขึ้น นอกจากนี้ การเสริมสภาพพลาสติกยังอาจทำให้อุณหภูมิการหลอมเหลวของพอลิแล็กไทด์มีแนวโน้ม

ลดลงได้ เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวส่งผลให้อัตราการการเติบโตของผลึกและการก่อผลึกเกิดได้ยากขึ้น ปริมาณผลึกต่ำทำให้พลังงานที่ใช้ในการหลอมผลึกลดลง ส่งผลให้อุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิแล็กไทด์ จึงมีแนวโน้มลดลง สอดคล้องกับงานวิจัยหลายงานที่ รายงานว่าค่าเฉลี่ยของทั้ง T_g และ T_m มีค่าลดลง เมื่อปริมาณสารเสริมสภาพพลาสติกเพิ่มขึ้นในการใช้กับพอลิแล็กไทด์ ซึ่งในงานวิจัยเหล่านี้มีการใช้สารเสริมสภาพพลาสติกแตกต่างกันหลายชนิด เช่น polyethylene glycol (Martin and Averous, 2001; Pillin et al., 2006) triphenyl phosphate (Xiao et al., 2009) glyceryl triacetate (Murariu et al., 2008) triethyl citrate (Labrecque et al., 1997) เป็นต้น โดยทั่วไป การแบ่งกลุ่มสารเสริมสภาพพลาสติกที่ใช้กับพอลิแล็กไทด์แบ่งได้ดังนี้

1. กลุ่มสารเสริมสภาพพลาสติกแบบพอลิเมอร์ (Polymeric plasticizer)

Polyethyleneglycol (PEG) เป็นหนึ่งในสารเสริมสภาพพลาสติกที่นิยมใช้กับพอลิแล็กไทด์ PEG เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งจึงสามารถเลือกใช้ได้กับงานหลากหลายด้วยการเปลี่ยนน้ำหนักโมเลกุลให้มากขึ้นตามความต้องการ การเพิ่มหรือลดน้ำหนักโมเลกุลมีผลต่อความคงตัวภายในสายโซ่โมเลกุลของพอลิแล็กไทด์ และประสิทธิภาพของสารเสริมสภาพพลาสติก Jacobsen และ Fritz (1999) รายงานว่าการเติม PEG ในพอลิแล็กไทด์สามารถลดค่า T_g ลงประมาณ 2 องศาเซลเซียสต่อทุก ๆ ร้อยละ 1 ของการเติม PEG โดยแทบไม่ส่งผลต่อ T_m มากนัก การรวมข้อดีไว้ คือ ลด T_g ลง และไม่ส่งผลต่อ T_m ทำให้ PEG มีประสิทธิภาพสูงและเหมาะที่จะใช้เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกให้กับพอลิแล็กไทด์ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาเปรียบเทียบการใช้ PEG กับสารชนิดอื่น ๆ เช่น citrate ester glycerol

dibutyl sebacate และ poly(1, 3-butanediol) (Martin and Averous, 2001; Pillin et al., 2006) เมื่อเปรียบเทียบแล้วพบว่า PEG เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกที่มีประสิทธิภาพมากกว่าทั้งในการลดค่า T_g และ T_{cc} ของพอลิแล็กไทด์ งานวิจัยของ Lai และคณะ (2004) ศึกษาการใช้ PEG ที่มีการเปลี่ยนหมู่ปลาย (end groups) เป็นหมู่ methyl หมู่ hydroxyl และหมู่ amine ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่า $t_{1/2}$ มีค่าลดลง เมื่อปริมาณ PEG เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม PEG ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ amine ช่วยเร่งอัตราการเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ได้ดีที่สุดในกลุ่ม เนื่องจากอันตรกิริยา (interaction) ที่ดีระหว่างหมู่ amine และหมู่ carboxylic acid ของพอลิแล็กไทด์

นอกจาก PEG แล้ว polypropylene glycol (PPG) ก็เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกแบบพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่นิยมใช้กับพอลิแล็กไทด์ (Kulinski et al., 2006; Piorkowska et al., 2006) โดยทั้ง PEG และ PPG ให้ผลที่คล้ายคลึงกันในการลดลงของ T_g แต่ PPG มีความเข้ากันได้กับพอลิแล็กไทด์น้อยกว่า PEG ยืนยันได้จากงานวิจัยของ Kulinski และคณะ (2006) ซึ่งพบว่า การเติม PPG มากกว่าร้อยละ 12.5 โดยน้ำหนักทำให้เกิดการแยกเฟส (phase separation) ระหว่างพอลิแล็กไทด์และ PPG ส่งผลให้สมบัติเชิงกลต่ำลง และยังพบว่า PPG ยังมีประสิทธิภาพในการเพิ่ม T_{cc} ได้น้อยกว่า PEG นอกจากนี้งานวิจัยอีกงานหนึ่งจากกลุ่มวิจัยเดียวกันพบว่า อัตราการเติบโตของผลึกและความหนาแน่นการก่อผลึกของพอลิแล็กไทด์ที่เติม PEG มีค่าสูงกว่าการใช้ PPG (Piorkowska et al., 2006)

2. กลุ่ม citrate esters

ในการใช้สารเสริมสภาพพลาสติกซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (non-polymeric plasticizers) กลุ่ม citrate esters เป็นกลุ่มที่นิยมใช้กับพอลิแล็กไทด์มาก

ที่สุดกลุ่มหนึ่ง สารในกลุ่มนี้ยกตัวอย่าง เช่น tributyl citrate (TBC) acetyl triethyl citrate (ATEC) triethyl citrate (TEC) glycerin triacetate (GTA) เป็นต้น งานวิจัยของ Labrecque และคณะ (1997) พบว่าการใช้ ATEC เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกในพอลิแล็กไทด์มีประสิทธิภาพต่อการเปลี่ยนแปลง T_g มากกว่าการใช้ TEC และ TBC รวมทั้งทำให้ T_m เปลี่ยนแปลงไปไม่มากนัก นอกจากนี้งานวิจัยของ Ljungbery และ Wesslen (2002) พบว่า การใช้ TBC และ GTA ช่วยทำให้ T_{cc} ของพอลิแล็กไทด์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญจาก 95 องศาเซลเซียสเหลือ 67 ถึง 70 องศาเซลเซียส ด้วยการเติมสารเสริมสภาพพลาสติกที่ร้อยละ 20 ถึง 25 แต่อย่างไรก็ตาม การใช้ TBC และ GTA ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่า T_c

3. กลุ่มอื่น ๆ

นอกเหนือจากการใช้สารเสริมสภาพพลาสติก ทั้ง 2 กลุ่มที่กล่าวมาแล้ว ยังมีสารเสริมสภาพพลาสติก น้ำหนักโมเลกุลต่ำอื่น ๆ ที่ถูกนำมาใช้เพื่อปรับปรุงสมบัติการยึดตัวและความเหนียวของพอลิแล็กไทด์ ยกตัวอย่าง เช่น งานวิจัยของ Xiao และคณะ (2009) ซึ่งใช้ triphenyl phosphate (TPP) ที่ร้อยละ 10 ถึง 30 โดยน้ำหนัก พบว่า ทำให้ค่า T_g ของพอลิแล็กไทด์ลดลงได้ 15 ถึง 40 องศาเซลเซียส รวมทั้งเพิ่มอัตราการเติบโตของผลึก ค่าอัตราการเติบโตของผลึกของพอลิแล็กไทด์มีค่าอยู่ที่ 16.8 ไมโครเมตรต่อนาที่ ที่อุณหภูมิการเกิดผลึก 132 องศาเซลเซียส เมื่อมีการเติม TPP ที่ร้อยละ 10 20 และ 30 ส่งผลให้อัตราการเติบโตของผลึกเพิ่มเป็น 30.6 53.4 และ 52.8 ไมโครเมตรต่อนาที่ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิการทดลองเดียวกัน นอกจากนี้ยังมีการใช้สารเสริมสภาพพลาสติกกลุ่ม phthalates (Yang et al., 2009) และกลุ่ม adipates (Martino et al., 2009) แต่ไม่นิยมมากนัก

เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเสริมสภาพพลาสติกน้อยกว่า เนื่องจากความเข้ากันได้ไม่ดี (immiscibility) กับพอลิแล็กไทด์

การใช้งานร่วมกันของกระบวนการก่อผลึกและสารเสริมสภาพพลาสติก

กระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อผสมโดยการเติมสารก่อผลึกช่วยปรับปรุงอัตราการเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในขณะที่กระบวนการเสริมสภาพพลาสติกช่วยเพิ่มการเกิดผลึกได้ในกรณีที่เกิดผลึกนั้นถูกขัดขวางด้วยการที่สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวได้ยากในช่วงอุณหภูมิต่ำ ดังนั้นการใช้งานร่วมกันของกระบวนการก่อผลึกและการเสริมสภาพพลาสติกถูกคาดหวังเพื่อช่วยเพิ่มทั้งอัตราการเกิดผลึกให้เร็วขึ้น และช่วยเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดผลึกให้กว้างขึ้น ซึ่งจะทำให้การเกิดผลึกเกิดได้ง่ายขึ้น งานวิจัยที่นำเสนอแนวทางดังกล่าวเป็นงานแรก ๆ เป็นงานวิจัยในกลุ่มของ Ozkoc และ Kemalglu (2009) ซึ่งศึกษาพอลิเมอร์ผสมของ พอลิแล็กไทด์ที่มีการเติมทั้ง PEG และเคลย์ร่วมกัน พบว่าค่า T_{cc} เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส ซึ่งน้อยกว่าค่า T_{cc} ของพอลิแล็กไทด์ ถึง 20 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ พอลิแล็กไทด์และพอลิแล็กไทด์ที่เติมแต่เคลย์เพียงอย่างเดียวไม่ปรากฏพิก T_c เกิดขึ้นที่อัตราการเย็นตัว 2 องศาเซลเซียสต่อนาที่ แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อเติมทั้ง PEG และเคลย์ในพอลิแล็กไทด์ DSC เทอร์โมแกรมแสดงให้เห็นพิก T_c ซึ่งมีค่าเอนทัลปีที่ 22 จูลต่อกรัม โดย T_c ที่ได้มีค่าน้อยกว่า T_c ของพอลิแล็กไทด์ที่เติม PEG เพียงอย่างเดียวประมาณ 8 ถึง 9 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการทำหน้าที่เสริมกันของทั้งสารก่อผลึกและสารเสริมสภาพพลาสติก

ต่อมา Li และ Huneault (2007) ได้ศึกษาการใช้ทัลค์ร่วมกับสารเสริมสภาพพลาสติก 2 ชนิด คือ

ATEC และ PEG เพื่อศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ พบว่า การเติมร้อยละ 1 ของทัลค์ร่วมกับร้อยละ 10 ของ ATEC ให้จลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ที่เร็วกว่าการใช้ทัลค์ร่วมกับ PEG ที่อัตราส่วนเท่ากัน นอกจากนี้พอลิแล็กไทด์ที่มีการเติมทัลค์ร่วมกับสารเสริมสภาพพลาสติกให้พีค T_c ที่สูงและปรากฏที่ 105 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับการเติมทัลค์เพียงอย่างเดียวซึ่งให้พีค T_c ที่ 94 องศาเซลเซียส และเกิดพีค T_c ที่เล็กกว่าผลการทดลองที่คล้ายคลึงกันถูกยืนยันด้วยการใช้ร้อยละ 1 ของทัลค์ร่วมกับร้อยละ 20 ของ PEG (Li et al., 2010) นอกจากนี้ การศึกษาด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized optical microscope; POM) พบว่า ความหนาแน่นของการก่อผลึกลดลงตามลำดับจาก PLA/talc > neat PLA > PLA/talc/20%PEG ดังนั้น แม้ความหนาแน่นการก่อผลึกลดลง เนื่องจากการเติมสารเสริมสภาพพลาสติกแต่ได้ถูกชดเชยด้วยการเพิ่มขึ้นของอัตราการเติบโตของผลึกซึ่งแสดงให้เห็นถึงอัตราการเกิดผลึกเกิดได้เร็วขึ้น

งานวิจัยอื่น ๆ ที่มีการใช้ทั้งสารก่อผลึกและสารเสริมสภาพพลาสติกร่วมกัน ได้แก่ งานของ Xiao และคณะ (2010) ซึ่งใช้ทัลค์ร่วมกับ triphenyl phosphate (TPP) เพื่อเพิ่มการเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ พบว่าการเติมทัลค์เพียงอย่างเดียวและทัลค์/TPP ช่วยเร่งจลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ได้เป็นอย่างดี ค่า $t_{1/2}$ ลดลงเหลือ 0.7 และ 0.9 นาทีตามลำดับ เปรียบเทียบกับ $t_{1/2}$ ของพอลิแล็กไทด์ ซึ่งมีค่า 3.6 นาที งานวิจัยของ Li และคณะ (2010) ศึกษาผลที่เสริมกันของการใช้ carbon nanotube (CNT) และ PEG อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองจากทั้ง POM และเทคนิคแคลอริเมทรีไม่ได้แสดงให้เห็นถึงการปรับปรุงการเกิดผลึกและอัตราการเกิดผลึกของพอลิ

แล็กไทด์อย่างชัดเจนนัก ซึ่งอาจเนื่องจากการเติม CNT ทำให้อัตราการเติบโตผลึกลดลงและการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิแล็กไทด์เกิดได้ยากขึ้น แสดงให้เห็นว่า การเติมสารก่อผลึกบางชนิด อาจไม่สามารถใช้ร่วมกับสารเสริมสภาพพลาสติกเพื่อปรับปรุงพฤติกรรมการเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์เสมอไป จึงต้องมีการพิจารณาและเลือกจับคู่การใช้งานให้เหมาะสม

บทสรุป

การศึกษาพฤติกรรมการเกิดผลึกและจลนศาสตร์การเกิดผลึกทำให้ทราบข้อจำกัดการใช้งานของพอลิแล็กไทด์ คือ อัตราการเกิดผลึกช้าและปริมาณผลึกต่ำ ซึ่งล้วนแล้วมีผลต่อสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ดังนั้น งานวิจัยมากมายจึงพยายามปรับปรุงจลนศาสตร์การเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ด้วยการเพิ่มอัตราเร็วในการก่อผลึก ความหนาแน่นของจำนวนผลึก รวมทั้งปริมาณผลึก ผ่านกระบวนการก่อผลึกแบบเนื้อผสมด้วยการเติมสารก่อผลึกที่มีประสิทธิภาพ เช่น ทัลค์และเคลย์ รวมทั้งการเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่ที่อุณหภูมิต่ำด้วยการเติมสารเสริมสภาพพลาสติกที่เหมาะสม เช่น PEG ATEC เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม อัตราการเกิดผลึกสูงสุดของพอลิแล็กไทด์นั้นได้จากการใช้งานร่วมกันของทั้งสารก่อผลึกและสารเสริมสภาพพลาสติกที่เหมาะสมผ่านการเสริมกันอย่างมีประสิทธิภาพของทั้งกระบวนการก่อผลึกและการเสริมสภาพพลาสติก การใช้งานร่วมกันนี้ทำให้พอลิแล็กไทด์มีช่วงการเกิดผลึกที่กว้างขึ้นและเกิดผลึกได้ที่อัตราการเย็นตัวที่รวดเร็วทำให้สามารถนำไปใช้ในการปรับปรุงและควบคุมการเกิดผลึกทั้งในกระบวนการฉีดขึ้นรูป การอัดรีดและการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ของพอลิแล็กไทด์ให้มีสมบัติที่ดีขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- Al-Itry, R., Lamnawar, K. and Maazouz, A. (2014). Reactive extrusion of PLA, PBAT with a multi-functional epoxide: Physico-chemical and rheological properties. *European Polymer Journal* 58: 90–102.
- Bigg, D.M. (2003). Controlling the performance and rate of degradation of polylactide copolymers. In: 61st Annual Technical Conference (ANTEC) TN 4-8 May 2003. Society of Plastics Engineers, Nashville TN. 2816–2822.
- Brochu, S., Prud'homme, R.E., Barakat, I. and Jerome, R. (1995). Stereocomplexation and morphology of polylactides. *Macromolecules* 28: 5230–5239.
- Chu, M.J. and Wu, T.M. (2007). Isothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid)/montmorillonite nanocomposites. experimental analysis of nano and engineering materials and structures. In: *Proceedings of the 13th international conference on experimental mechanics* 1-6 July 2007. Alexandroupolis, Greece. 827-828.
- Iannace, S. and Nicolais, L. (1997). Isothermal crystallization and chain mobility of poly(l-lactide). *Journal of Applied Polymer Science* 64: 911–919.
- Inkinen, S., Hakkarainen, M., Albertsson, A.C. and Södergard, A. (2011). From lactic acid to poly(lactic acid) (PLA): characterization and analysis of PLA and its precursors. *Biomacromolecules* 12: 523–532.
- Jacobsen, S. and Fritz, H.G. (1999). Plasticizing polylactide – the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polymer Engineering and Science* 39: 1303–1310.
- Kawamoto, N., Sakai, A., Horikoshi, T., Urushihara, T. and Tobita, E. (2007). Nucleating agent for poly(l-lactic acid) – an optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability. *Journal of Applied Polymer Science* 103: 198–203.
- Ke, T. and Sun, X. (2003). Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science* 89: 1203–1210.
- Kolstad, J.J. (1996). Crystallization kinetics of poly(l-lactide-co-mesolactide). *Journal of Applied Polymer Science* 62: 1079–1091.
- Kulinski, Z., Piorkowska, E., Gadzinowska, K. and Stasiak, M. (2006). Plasticization of poly(l-lactide) with poly(propylene glycol). *Biomacromolecules* 7: 2128–2135.
- Labrecque, L.V., Kumar, R.A., Dave, V., Gross, R.A. and McCarthy, S.P. (1997). Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* 66: 1507–1513.
- Lai, W.C., Liao, W.B. and Lin, T.T. (2004). The effect of end groups of PEG on the crystallization behaviors of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA. *Polymer* 45: 3073–3080.
- Lee, D.Y., Lee, S.H., Cho, M.S., Nam, J.D. and Lee, Y. (2015). Facile fabrication of highly flexible poly(lactic acid) film using alternate multilayers of poly[(butylene adipate)-co-terephthalate]. *Polymer International* 64: 581–585.
- Lee, J.H. and Jeong, Y.G. (2011). Preparation and crystallization behavior of polylactide nanocomposites reinforced with POSS-modified montmorillonite. *Fibers and Polymers* 12(2): 180-189.

- Legras, R., Mercier, J.P. and Nield, E. (1983). Polymer crystallization by chemical nucleation. *Nature* 304: 432–434.
- Li, H. and Huneault, M.A. (2007). Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). *Polymer* 48: 6855–6866.
- Li, H. and Huneault, M.A. (2008). Crystallization of PLA/thermoplastic starch blends. *International Polymer Processing* 23: 412–418.
- Li, M., Hu, D., Wang, Y. and Shen, C. (2010). Nonisothermal crystallization kinetics of poly(lactic acid) formulations comprising talc with poly(ethylene glycol). *Polymer Engineering and Science* 50: 2298–2305.
- Li, Y., Chen, C., Li, J. and Sun X.S. (2012). Isothermal crystallization and melting behaviors of bionanocomposites from poly(lactic acid) and TiO₂ nanowires. *Journal of Applied Polymer Science* 124: 2968–2977.
- Li, Y., Wu, H., Wang, Y., Liu, L., Han, L., Wu, J. and Xiang, F. (2010). Synergistic effects of PEG and MWCNTs on crystallization behavior of PLLA. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 48: 520–528.
- Lim, L.T., Auras, R. and Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* 33: 820–852.
- Ljungberg, N. and Wesslen, B. (2002). The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* 86: 1227–1234.
- Martin, O. and Averous, L. (2001). Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* 42: 6209–6219.
- Martino, V.P., Jimenez, A. and Ruseckaite, R.A. (2009). Processing and characterization of poly(lactic acid) films plasticized with commercial adipates. *Journal of Applied Polymer Science* 112: 2010–2018.
- Mohapatra, A.K., Mohanty, S. and Nayak, S.K. (2014). Study of thermo - mechanical and morphological behavior of biodegradable PLA/PBAT/layered silicate blend nanocomposites. *Journal of Polymer Environment* 22: 398–408.
- Murariu, M., Da Silva Ferreira, A., Pluta, M., Bonnaud, L., Alexandre, M. and Dubois, P. (2008). Polylactide (PLA)-CaSO₄ composites toughened with low molecular weight and polymeric ester-like plasticizers and related performances. *European Polymer Journal* 44: 3842–3852.
- Nam, J.Y., Sinha, R.S. and Okamoto, M. (2003). Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite. *Macromolecules* 36: 7126–7131.
- Ozkoc, G. and Kemaloglu, S. (2009). Morphology biodegradability mechanical and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. *Journal of Applied Polymer Science* 114: 2481–2487.
- Pan, P., Liang, Z., Cao, A. and Inoue, Y. (2009). Layered metal phosphonate reinforced poly(l-lactide) composites with a highly enhanced crystallization rate. *ACS Applied Materials & Interfaces* 1: 402–411.
- Pan, P.J., Zhu, B., Kai, W.H., Dong, T. and Inoue, Y. (2008). Polymorphic transition in disordered poly(L-lactide) crystals induced by annealing at elevated temperatures. *Macromolecules* 41: 4296–4304.

- Pantani, R., Santis, F.D., Sorrentino, A., Maio, F.D. and Titomanlio, G. (2010). Crystallization kinetics of virgin and processed poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability* 95: 1148-1159.
- Pei, A., Zhou, Q. and Berglund, L.A. (2010). Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(l-lactide) (PLLA) – crystallization and mechanical property effects. *Composites Science and Technology* 70: 815–821.
- Phetwarotai, W. and Aht-Ong, D. (2012). Properties and nonisothermal crystallization behavior of nucleated polylactide biodegradable composite films. *Advanced Materials Research* 488-489: 671-675.
- Phetwarotai, W., Potiyaraj, P. and Aht-Ong, D. (2012). Characteristics of biodegradable polylactide/gelatinized starch films: effects of starch, plasticizer, and compatibilizer. *Journal of Applied Polymer Science* 126: E162-E172.
- Pillin, I., Montrelay, N. and Grohens, Y. (2006). Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: is the miscibility the only significant factor? *Polymer* 47: 4676–4682.
- Piorkowska, E., Kulinski, Z., Galeski, A. and Masirek, R. (2006). Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glycol). *Polymer* 47: 7178–7188.
- Rasal, R.M., Janorkar, A.V. and Hirt, D.E. (2010). Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* 35(3): 338–356.
- Schmidt, S.C. and Hillmyer, M.A. (2001). Polylactide stereocomplex crystallites as nucleating agents for isotactic polylactide. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 39: 300–313.
- Shi, X., Zhang, G., Phuong, T.V. and Lazzeri, A. (2015). Synergistic effects of nucleating agents and plasticizers on the crystallization behavior of poly(lactic acid). *Molecules* 20: 1579-1593.
- Shieh, Y.T., Twu, Y.K., Su, C.C., Lin, R.H. and Liu, G.L. (2010). Crystallization kinetics study of poly(l-lactic acid)/carbon nanotubes nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 48: 983–989.
- Tsuji, H., Takai, H. and Saha, S.K. (2006). Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of poly(l-lactic acid): effects of stereocomplex as nucleating agent. *Polymer* 47: 3826–3837.
- Wang, S., Han, C., Bian, J., Han, L., Wang, X. and Dong, L. (2011). Morphology crystallization and enzymatic hydrolysis of poly(l-lactide) nucleated using layered metal phosphonates. *Polymer International* 60: 284–295.
- Xiao, H., Lu, W. and Yeh, J.T. (2009). Effect of plasticizer on the crystallization behavior of poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science* 113: 112–121.
- Xiao, H., Yang, L., Ren, X., Jiang, T. and Yeh, J.T. (2010). Kinetics and crystal structure of poly(lactic acid) crystallized nonisothermally: effect of plasticizer and nucleating agent. *Polymer Composites* 31: 2057–2068.
- Xiao, H.W., Li, P., Ren, X., Jiang, T. and Yeh, J.T. (2010). Isothermal crystallization kinetics and crystal structure of poly(lactic acid): effect of triphenyl phosphate and talc. *Journal of Applied Polymer Science* 118: 3558–3569.
- Yang, S.L., Wu, Z.H., Meng, B. and Yang, W. (2009). The effects of dioctyl phthalate plasticization on the morphology and thermal mechanical and rheological properties of chemical

- crosslinked polylactide. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 47: 1136–1145.
- Yu, J. and Qiu, Z. (2011). Effect of low octavinyl-polyhedral oligomeric silsesquioxanes loadings on the melt crystallization and morphology of biodegradable poly(l-lactide). *Thermochimica Acta* 519: 90–95.
- Zhou, W.Y., Duan, B., Wang, M. and Cheung, W.L. (2009). Crystallization kinetics of poly(l-lactide)/carbonated hydroxyapatite nanocomposite microspheres. *Journal of Applied Polymer Science* 113: 4100–4115.

