

รายงานสรุปความก้าวหน้าฉบับสมบูรณ์
(28 กันยายน 2551 - 27 กันยายน 2552)

โครงการสร้างกำลังคนเพื่อพัฒนาอุตสาหกรรมภายใต้ความร่วมมือระหว่างสำนักงานกองทุน
สนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานส่งเสริมวิสาหกิจขนาดกลางและขนาดย่อม (สสว.)

เรื่อง
“การพัฒนาเทคโนโลยีการคอมพิวเตอร์สำหรับพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ
จำพวกพอลิแลคติกแอซิดสำหรับถุงพลาสติก”

ศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย
วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

มิถุนายน 2554

รายงานสรุปความก้าวหน้าฉบับสมบูรณ์

โครงการสร้างกำลังคนเพื่อพัฒนาอุตสาหกรรมภายใต้ความร่วมมือระหว่างสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานส่งเสริมวิสาหกิจขนาดกลางและขนาดย่อม (สสว.)

เรื่อง

“การพัฒนาเทคโนโลยีการคอมพิวเตอร์สำหรับพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ
จำพวกพอลิแลคติกแอซิดสำหรับถุงพลาสติก”

คณะผู้วิจัย

1. ศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิราญชัย วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
2. ดร.สุทธินันท์ พงษ์ธรรมรักษ์
3. นางสาวปิยะวณิ จริยะสกุลโรจน์
4. นางสาวเมคินี คณานันทน์
5. นางสาววดี ชีวนาสุนทร
6. นางสาวนุรักษ์ สังข์ศรี

สังกัด

คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และสำนักงานส่งเสริมวิสาหกิจขนาดกลางและขนาดย่อม (สสว.) สำหรับทุนวิจัยภายใต้โครงการสร้างกำลังคนเพื่อพัฒนาอุตสาหกรรม รวมทั้งขอขอบคุณการอนุญาตจัดสรรงบประมาณสำหรับครุภัณฑ์ เครื่องขึ้นรูปสกรูคู่ (Twin-screw extruder) ทั้งนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณภาคเอกชน อันได้แก่ บริษัท อุตสาหกรรมถุงพลาสติกไทย และ บริษัท วัลย์ดีพาณิชย์อุตสาหกรรม จำกัด ที่ให้การสนับสนุนในการให้งบประมาณเพิ่มเติมในการจัดซื้อครุภัณฑ์ดังกล่าว และการสนับสนุนเม็ดพลาสติกสำหรับการทำวิจัย รวมทั้งความช่วยเหลือด้านบุคลากรและการใช้เครื่องขึ้นรูปพลาสติกเพื่อทดสอบการเป่าขึ้นงานต้นแบบ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ ดร. วรณี ฉินศิริกุล ในการช่วยเหลือและให้คำแนะนำในการศึกษาการดึงฟิล์มในสองทิศทาง อีกทั้งผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิจัย ดร.สุทธินันท์ พงษ์ธรรมรักษ์ (นักวิจัยหลังปริญญาเอก) นางสาวปิยะวณี จริยะสกุลโรจน์ (ผู้ช่วยวิจัยระดับนิสิตปริญญาโท-เอก) นางสาวเมคินี คณธนานันท์ นางสาววดี ชิวธนาสุนทร และนางสาวนุรักษ์ สังข์ศรี (ผู้ช่วยวิจัยระดับนิสิตปริญญาโท) นอกจากนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณบริษัท Labtech ในการช่วยเหลือการขึ้นรูปเป่าถุงเบื้องต้น และการเร่งการผลิตครุภัณฑ์ สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณ ศ.ดร. วิชัย บุญแสง และ ศ.ดร. สุพจน์ หาญหนองบัว ในการให้คำแนะนำข้อเสนอโครงการและข้อคิดเห็นสำหรับรายงานความก้าวหน้ามา ณ ที่นี้ด้วย

ผู้วิจัย

ศาสตราจารย์ ดร. สุวบุญ จิรชาอุชัย

สารบัญ

	หน้า
ส่วนที่ 1 รายงานสรุปความก้าวหน้าฉบับสมบูรณ์	
บทที่	
บทสรุปผู้บริหาร	
อักษรย่อ	
1 บทนำ	1
2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
3 การทดลอง	9
4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	19
5 สรุปผลงานวิจัยในรอบ 1 ปี	65
6 เอกสารอ้างอิง	68
7 กิจกรรมอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง	70
ภาคผนวก	
ก ฟิล์มแบบ single layer	ก1
ข ฟิล์มแบบ Multilayer	ข1

บทสรุปผู้บริหาร

Executive summary

โครงการนี้มีวัตถุประสงค์ในการพัฒนาสูตรคอมปาวด์ของพอลิแลคติกเอซิด เพื่อผลิตผลิตภัณฑ์จำพวกถุงพลาสติก ด้วยการเติมสารเติมแต่งชนิดต่างๆ เช่น ตัวเติมเพื่อลดต้นทุน สารเร่งการตกผลึก และสารเสริมสภาพพลาสติก เป็นต้น โดยให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นไปตามมาตรฐานสากลด้านพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ และมีสมบัติใกล้เคียงกับถุงพลาสติกทั่วไปที่ใช้กันในท้องตลาด

งานวิจัยตลอดทั้งโครงการสามารถแบ่งการพัฒนาสูตรคอมปาวด์ของพอลิแลคติกเอซิดออกเป็น 2 ส่วนหลัก ได้แก่ (i) งานวิจัยที่เกี่ยวกับการศึกษาผลิตภัณฑ์ถุงพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีขายในท้องตลาดและ (ii) การพัฒนาสูตรคอมปาวด์ของพอลิแลคติกเอซิดเพื่อการผลิตในระดับกึ่งอุตสาหกรรมและระดับอุตสาหกรรม โดยสูตรคอมปาวด์ของพอลิแลคติกเอซิดดังกล่าวมีองค์ประกอบของสารต่างๆ เพื่อลดต้นทุนการผลิต การเติมสารเสริมสภาพพลาสติก และพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ชนิดอื่นๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติของพอลิแลคติกเอซิด โดยจำกัดขอบเขตให้อยู่ในข้อกำหนดของมาตรฐาน GreenPla Positive List ของประเทศญี่ปุ่น

ในช่วงปีที่ 1 ของงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ศึกษาและพบว่า ผลิตภัณฑ์ถุงพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีขายในท้องตลาดอันได้แก่ Terramac[®] Lacea[®] และ Bioplast[®] ด้วยเทคนิคอินฟราเรด (FT-IR) การวิเคราะห์ทางความร้อน (DSC) และกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ ซึ่งพบว่าถุงพลาสติกเหล่านี้ได้มาจากการผสมของพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้หลายชนิดกับสารเติมแต่งชนิดต่างๆ อีกทั้งเช่น สารประกอบอินทรีย์ และสตาร์ช ผู้วิจัยได้มุ่งเน้นศึกษาผลของสารเติมแต่งชนิดต่างๆ เช่น สารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) สารเร่งการตกผลึก (Nucleating agent) ตัวเติม (filler) และสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (compatibilizer) เป็นต้น เพื่อคัดเลือกสารเติมแต่งที่จะใช้ในการผสมสูตรคอมปาวด์ และทำการทดลองผสมสูตรคอมปาวด์ต่างๆ ด้วยการผสมในระดับห้องปฏิบัติการ พร้อมทั้งวิเคราะห์สมบัติทางกลและทางความร้อน เพื่อเป็นข้อมูลในการผลิตในระดับกึ่งอุตสาหกรรมและระดับอุตสาหกรรมต่อไปในช่วงปีที่ 2 ของโครงการ ในขณะเดียวกัน ผู้วิจัยได้ออกแบบและจัดซื้อเครื่อง Twin screw extruder จากบริษัท Labtech Engineering ซึ่งเป็นเครื่องจักรที่ผลิตในประเทศไทย เพื่อใช้ในการผสมสูตรคอมปาวด์ โดยใช้งบประมาณจัดซื้อจากงานวิจัยชิ้นนี้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม พลาสติกชีวภาพมีสมบัติแตกต่างจากพลาสติกทั่วไป เช่น พอลิเอทิลีน เป็นอย่างมาก กระบวนการผลิตและระบบหล่อเย็นในเครื่อง Twin screw extruder จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงและพัฒนาให้ใช้งานได้เหมาะสมกับพลาสติกชีวภาพโดยเฉพาะ

ในช่วงปีที่ 2 ของงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้พัฒนาสูตรคอมปาวด์ของพอลิแลคติกเอซิดด้วยเครื่อง Twin screw extruder ตามที่ได้กล่าวถึงข้างต้น โดยสูตรของคอมปาวด์ที่ได้ทำการศึกษาได้แบ่งออกเป็น 3 ประเด็นหลัก ได้แก่ คอมปาวด์ที่มีสตาร์ชเป็นองค์ประกอบเพื่อลดราคาต้นทุนของพอลิแลคติกเอซิด คอมปาวด์ที่มีสารเสริมสภาพพลาสติกเป็นองค์ประกอบและคอมปาวด์ของพอลิแลคติกเอซิดที่ผสมกับพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพชนิดอื่น เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านความยืดหยุ่นและความแข็งแรงของถุงพลาสติก คอมปาวด์ทั้งหมดที่เตรียมขึ้นได้ถูกนำไปศึกษาด้วยเทคนิคต่างๆ เช่นเดียวกับในช่วงปีที่ 1 เพื่อศึกษาโครงสร้างทางเคมี สมบัติทางความร้อน สมบัติทางด้านผลึก สมบัติทางกล ลักษณะความเป็นเนื้อเดียวกันของคอมปาวด์และความสามารถในการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน เพื่อเป็นข้อมูลการผลิตถุงพลาสติกในระดับอุตสาหกรรม

จากการศึกษาสูตรคอมปาวด์ที่มีสตาร์ชเป็นองค์ประกอบ ผู้วิจัยพบว่าสตาร์ชช่วยเร่งการตกผลึกของพอลิแลคติกเอซิด โดยศึกษาจากผลวิเคราะห์ทางความร้อนและกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ แต่คอมปาวด์ที่ได้มีสมบัติ

ทางกลต่ำ เพราะหักง่าย เนื่องจากความไม่เข้ากันระหว่างพอลิแลคติกเอซิดกับสตาร์ซ สูตรคอมปาวด์เหล่านี้จึงจำเป็นต้องอาศัยสารเสริมสภาพเข้ากันได้ เช่น สารเชื่อมโซเลน เพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางระดับโมเลกุลระหว่างสตาร์ซกับพอลิแลคติกเอซิด รวมถึงการนำเทคโนโลยีของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ซมาประยุกต์ใช้ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์พลาสติกที่เรียบเนียน มีความเหนียวและยืดหยุ่นได้สูงขึ้น นอกจากนี้ผู้วิจัยยังพบว่าถุงพลาสติกที่ผลิตจากสูตรคอมปาวด์เหล่านี้มีสมบัติในการป้องกันการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจนได้เป็นอย่างดี ซึ่งเป็นประเด็นในการศึกษาและพัฒนาต่อไปเพื่อให้ได้บรรจุภัณฑ์พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีสมบัติการป้องกันการซึมผ่านของแก๊สออกซิเจน เช่น ฟิล์มหรือถุงสุญญากาศ ถุงบรรจุข้าวสาร ซึ่งปัจจุบันผลิตภัณฑ์เหล่านี้ผลิตขึ้นจากไนลอนและพอลิเอทิลีน อย่างไรก็ตาม ถุงพลาสติกที่ผลิตจากสูตรคอมปาวด์นี้สามารถดูดซับความชื้นได้สูง ทำให้ถุงพลาสติกมีสมบัติทางกลลดลง ไม่เหมาะกับการนำไปใช้งานที่มีอายุการใช้งานยาวนาน ซึ่งเป็นอีกประเด็นหนึ่งที่ต้องทำการศึกษาต่อไป เพื่อให้ได้ถุงพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพที่สามารถทดแทนพลาสติกทั่วไปได้

นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ศึกษาการดึงยืดฟิล์มในสองทิศทาง (Biaxial stretching) ของฟิล์มที่เตรียมได้จากสูตรคอมปาวด์ที่มีสารเชื่อมโซเลน ที่ช่วยเสริมสภาพความเข้ากันได้ระหว่างพอลิแลคติกเอซิดกับสตาร์ซ ซึ่งพบว่าฟิล์มที่ถูกดึงยืดดังกล่าวมีสมบัติทางกลที่ดีกว่าฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วยการเป่าถุง ฟิล์มมีความเหนียวเพิ่มขึ้น ความสามารถในการดูดซับความชื้นลดลง ซึ่งผู้วิจัยกำลังทำการพัฒนาเพื่อให้ได้ถุงพลาสติกที่สามารถนำไปใช้งานได้จริงต่อไป

สำหรับสูตรคอมปาวด์ที่ผสมพอลิเอทิลีนไกลคอล ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกให้กับพอลิแลคติกเอซิดนั้น ได้ส่งเสริมสมบัติเชิงกลของถุงพลาสติกที่เตรียมได้ โดยผู้วิจัยพบว่าถุงพลาสติกที่ได้สามารถยืดตัวสูงสุดได้ใกล้เคียงกับถุงพลาสติกทั่วไป เช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน รวมถึงพอลิเอทิลีนไกลคอลยังช่วยเร่งการตกผลึกให้พอลิแลคติกเอซิดและให้ถุงพลาสติกที่ใสกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับคอมปาวด์ที่มีสตาร์ซเป็นองค์ประกอบ

ในกรณีของการคอมปาวด์ของพอลิแลคติกเอซิดที่ผสมกับพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพชนิดอื่น เช่น พอลิบิวทิลีนซีคซีเนต พอลิบิวทิลีนอะดิเพตเทอแรพทาเรต ซึ่งเป็นพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพที่มีความยืดหยุ่นสูง ผู้วิจัยพบว่าพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพเหล่านี้สามารถลดความเปราะของพอลิแลคติกเอซิดลง และเพิ่มความแข็งแรงให้กับถุงพลาสติกที่เตรียมได้ อย่างไรก็ตาม พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพที่มีความยืดหยุ่นสูงสามารถผสมกับพอลิแลคติกเอซิดได้เพียงปริมาณหนึ่งเท่านั้น เนื่องจากปัญหาการแยกชั้น การเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้เป็นหนทางหนึ่งที่ถูกใช้กันในปัจจุบัน ซึ่งเป็นอีกประเด็นหนึ่งที่จะต้องทำการศึกษาต่อไป เพื่อให้ได้พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้และมีสมบัติที่สามารถทดแทนพลาสติกทั่วไปได้อย่างสมบูรณ์

นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ทำการศึกษาถุงพลาสติกที่ถูกขึ้นรูปโดยการเป่าถุงด้วยเทคนิคแบบหลายชั้น (multi-layer film) โดยมีองค์ประกอบของพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้และพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีเป็นฟิล์มชั้นหนึ่งเพื่อช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับฟิล์มพอลิแลคติกเอซิดอีกชั้น ซึ่งพบว่าถุงพลาสติกที่ได้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น แต่ความยืดหยุ่นน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีฟิล์มชั้นเดียว อย่างไรก็ตาม การนำเทคนิคแบบหลายชั้นมาใช้ได้ก่อให้เกิดปัญหาการแยกชั้นของพอลิเมอร์แต่ละชนิด ซึ่งเป็นประเด็นที่จะต้องทำการศึกษาต่อไป โดยอาศัยการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ (functionalization) เพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ต่างชนิดกัน ภายใต้หลักการ “Like dissolves like”

ในส่วนของการตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารระดับนานาชาติและสิทธิบัตรของผลงานวิจัยกำลังอยู่ในขั้นตอนการเตรียมเอกสาร ตลอดช่วงโครงการนี้ได้รับความร่วมมือจากคณะวิจัย ซึ่งได้แก่ ดร.สุทธินันท์ พงษ์ธรรมรักษ์ (นักวิจัยหลัง

ปริญญาเอก) และผู้ช่วยวิจัยระดับนิสิตปริญญาโทที่ได้สำเร็จการศึกษาแล้ว ได้แก่ นางสาวเมคินี คณานันทน์ นางสาววดี ชีวณาสุนทร และนางสาวนุรักษ์ สังข์ศรี

อักษรย่อ

ชื่อเต็ม	อักษรย่อ
พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid))	PLA
พอลิบิวทิลีนอะดิเพเทรเฟทาเลท (poly(butylene adipate terephthalate))	PBAT
พอลิบิวทิลีนซัคซิเนท (poly(butylene succinate))	PBS
พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol)	PEG
พอลิออกซิเมทิลีน (Polyoxymethylene)	POM
โคพอลิเมอร์ของสไตรีนเอทิลีนบิวทิลีนสไตรีน (Styrene ethylene butylene styrene copolymer)	SEBS
สตาร์ชมันสำปะหลัง	ST
เทอร์มอพลาสติกสตาร์ช	TPS
3-ไกลซิดอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-glycidoxypolytrimethoxysilane)	GPMS
3-อะมิโนโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-aminopolytrimethoxysilane)	APMS
3-คลอโรโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน (3-chloropolytrimethoxysilane)	CPMS
เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วยคลอโรโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน	CITPS
คอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดกับสตาร์ช	PLA/ST
คอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช	PLA/TPS
คอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วยคลอโรโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลน	PLA/CITPS
คอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดกับพอลิเอทิลีนไกลคอล	PLA/PEG
คอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วยคลอโรโพรพิลไตรเมทอกซีไซเลนและพอลิเอทิลีนไกลคอล	PLA/CITPS/PEG
คอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดกับพอลิบิวทิลีนอะดิเพเทรเฟทาเลทและพอลิเอทิลีนไกลคอล	PLA/PBAT/PEG
คอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดกับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนทและโคพอลิเมอร์ของสไตรีนเอทิลีนบิวทิลีนสไตรีน	PLA/PBS/SEBS
ฟิล์มแบบ multi-layer โดยชั้นที่ 1 : Bioflex [®] ชั้นที่ 2 : พอลิแล็กติกแอซิดผสมกับโคพอลิเมอร์ของสไตรีนเอทิลีนบิวทิลีนสไตรีน (Styrene ethylene butylene styrene copolymer)	Bio/PLSE
ฟิล์มแบบ multi-layer โดยชั้นที่ 1 : Bioflex [®] ผสมกับพอลิแล็กติกแอซิด ชั้นที่ 2 : พอลิแล็กติกแอซิดผสมกับโคพอลิเมอร์ของสไตรีนเอทิลีนบิวทิลีนสไตรีน (Styrene ethylene butylene styrene copolymer)	BioPL/PLSE
ฟิล์มแบบ multi-layer โดยชั้นที่ 1 : Bioflex [®] ชั้นที่ 2 : พอลิแล็กติกแอซิด	Bio/PLA
ฟิล์มแบบ multi-layer โดยชั้นที่ 1 : พอลิแล็กติกแอซิดผสมกับพอลิออกซิเมทิลีน ชั้นที่ 2 : Bioflex [®]	PLPM/Bio
ฟิล์มแบบ multi-layer โดยชั้นที่ 1 : พอลิแล็กติกแอซิด ชั้นที่ 2 : Ecovio [®]	PLA/Eco
ฟิล์มแบบ multi-layer โดยชั้นที่ 1 และ 2 : พอลิแล็กติกแอซิดผสมกับโคพอลิเมอร์ของสไตรีนเอทิลีนบิวทิลีนสไตรีน (Styrene ethylene butylene styrene copolymer)	PLSE/PLSE

บทที่ 1

บทนำ

ในปัจจุบัน ปัญหาขยะจากพลาสติกเป็นที่กล่าวถึงโดยทั่วกัน สาเหตุเนื่องมาจากการใช้พลาสติกซึ่งอำนวยความสะดวกสบายในชีวิตประจำวันเป็นปริมาณมาก พลาสติกเหล่านี้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอย่างชัดเจนในเรื่องของกระบวนการกำจัด เนื่องจากไม่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพได้ การรณรงค์เรื่องการใช้พลาสติกอย่างรู้คุณค่า เช่น การลดปริมาณการบริโภคพลาสติก การนำกลับมาใช้ใหม่ การแปรูปกลับมาใช้ใหม่ ได้มีบทบาทในสังคมปัจจุบันอย่างเห็นได้ชัด ทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการเลือกใช้พลาสติกเพื่อลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม คือ การเลือกใช้พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้

พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ (biodegradable plastic) แบ่งเป็น 2 ประเภทหลักตามแหล่งกำเนิดของวัตถุดิบ คือ พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้จากวัตถุดิบปิโตรเลียม (petroleum-based biodegradable plastic) และ พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้จากวัตถุดิบชีวมวล (bio-based biodegradable plastic) ด้วยข้อจำกัดของน้ำมันปิโตรเลียมซึ่งมีปริมาณลดลงมากขึ้นเรื่อยๆ ทำให้พลาสติกจากชีวมวล ซึ่งผลิตได้จากวัตถุดิบที่ทดแทนใหม่ได้ (renewable resource) ได้รับการยอมรับและเป็นที่สนใจอย่างกว้างขวาง ปัจจุบัน บริษัทต่างๆ ในหลายประเทศ ได้มีการศึกษา พัฒนา และผลิตพลาสติกชีวภาพชนิดใหม่ๆ ขึ้นในระดับอุตสาหกรรม จากจุดเริ่มต้นของความสนใจในด้านการรักษาสิ่งแวดล้อม นอกจากนั้นสมาคมทางด้านพลาสติกชีวภาพของประเทศต่างๆ ทั่วโลกได้ถือกำเนิดขึ้น เพื่อรณรงค์และกำหนดมาตรฐานของพลาสติกชีวภาพ โดยคำนึงถึงการรักษาสิ่งแวดล้อมเป็นสำคัญ ดังตัวอย่างเช่น สัญลักษณ์ OK Compost สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ผ่านมาตรฐาน EN 13432:2000 สัญลักษณ์ compostable สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ผ่านมาตรฐาน ASTM 6400 ASTM 6868 และสัญลักษณ์ GreenPla สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ผ่านมาตรฐาน OECD301C JIS K 6950 JIS K 6951 JIS K 6953 เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการกำหนด Positive list ของผลิตภัณฑ์พลาสติกชีวภาพที่จะได้รับสัญลักษณ์ GreenPla ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1.1 GreenPla positive list ของ Japan BioPlastics Association (คัดลอกจาก <http://www.jbpaweb.net/english/e-gp-pl.htm>)

Ver.2008.6 (Dec.)

Classification Code	PL Category	Remarks
A	Biodegradable Plastics	Refers to biodegradable synthetic high-polymer materials with a molecular weight (Mn) of at least 1,000. This includes chemically modified starch- and polyamino-acid-based biodegradable high-polymer materials.
B (Additives)	1 Stabilizers	Includes antioxidants, radical scavengers and ultraviolet absorbers, etc.
	2 Surfactants	Includes antistatic agents, antifog additives, dispersants and emulsifiers, etc.
	3 Lubricants	Includes mold release agents, organic antiblocking agents, plasticizers, waxes, rosins, etc.
	4 Inorganic Materials	Includes inorganic antiblocking agents and inorganic colored

Classification Code	PL Category	Remarks
		fillers, etc.
	5	Blowing Agents
	6	Other (1) (Organic Materials)
	7	Other (2) (Organic Materials with Special Functions)
	8	Natural Organic Materials
	9	Color Materials
C (Other Materials)	1	Semi-finished Products
	2	Biodegradable Adhesives

ในรอบสิบปีที่ผ่านมา พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ เช่น พอลิแล็กติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) พอลิบิวทีลีนอะดิเพเทเรฟทาเลท (Poly(butylene adipate terephthalate), PBAT) และพอลิบิวทีลีนซัคซิเนท (Poly(butylene succinate), PBS) ได้มีการวิจัยและพัฒนาอย่างรวดเร็ว รวมทั้งมีการผลิตในระดับอุตสาหกรรม จึงทำให้มีการใช้พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้แพร่หลายมากยิ่งขึ้น อย่างไรก็ตาม พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ยังมีข้อด้อยบางประการ เช่น ความเปราะ รวมถึงราคาที่ค่อนข้างสูง การค้นคว้าพัฒนาปรับปรุงคุณภาพและการลดต้นทุนการผลิตจึงเป็นไปอย่างต่อเนื่อง

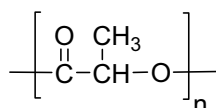
เพื่อการพัฒนาพอลิแล็กติกแอซิดให้ได้สมบัติที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้เป็นถุงพลาสติก ผู้วิจัยได้กำหนดเป้าหมายของงานวิจัยในการทำการคัดเลือกสารเติมแต่งชนิดต่างๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติของพอลิแล็กติกแอซิดให้ได้สูตรคอมพาวนด์ที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานผลิตจริง โดยเริ่มจากการผสมสูตรต่างๆ ในห้องปฏิบัติการ ศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางกลของสูตรคอมพาวนด์ต่างๆ ที่ได้ จากนั้นเลือกสูตรที่มีความเป็นไปได้ในการผลิตไปทดลองในระดับอุตสาหกรรมต่อไป งานวิจัยนี้แบ่งเป็น 4 ส่วนหลัก คือ การศึกษาทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ ระดับนำร่อง ระดับกึ่งอุตสาหกรรม และระดับอุตสาหกรรม ในช่วงปีที่ 1 เป็นการศึกษาทดลองในระดับห้องปฏิบัติการและระดับนำร่อง และช่วงปีที่ 2 เป็นการดำเนินงานในส่วนของการศึกษาทดลองในระดับกึ่งอุตสาหกรรม และระดับอุตสาหกรรม

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบัน พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้รับความสนใจแพร่หลายอย่างมากทั่วโลก ทำให้มีการวิจัยและพัฒนาในด้านต่างๆ ทั้งกระบวนการผลิต การเกิดพอลิเมอร์ การปรับปรุงสมบัติ และการพัฒนาผลิตภัณฑ์อย่างรวดเร็ว และต่อเนื่อง รวมถึงการศึกษาพัฒนาการการผลิตในระดับอุตสาหกรรม พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้มีการผลิตและจำหน่ายในท้องตลาด อาทิเช่น พอลิแล็กติกแอซิด (poly(lactic acid), PLA) พอลิบิวทิลีนอะดิเพเทรฟทาเลท (poly(butylene adipate terephthalate), PBAT) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนท (poly(butylene succinate), PBS) เป็นต้น

ในที่นี้ ผู้วิจัยเน้นถึงพอลิแล็กติกแอซิด (PLA) ซึ่งเป็นพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่ได้รับความสนใจมากที่สุดสำหรับการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อการค้า พอลิแล็กติกแอซิด หรือพอลิแลคไทด์ (polylactide) เป็นพอลิเอสเตอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีกรดแล็กติก (lactic acid) หรือแล็กไทด์ (lactide) เป็นมอนอเมอร์ ซึ่งเตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้ เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง หรืออ้อย เป็นต้น^{1,2}



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของ PLA

กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กติกแอซิดถูกคิดค้นขึ้นครั้งแรกโดย W.H. Carothers นักวิจัยของบริษัท Dupont ประเทศสหรัฐอเมริกา ในปี 1932 โดยการให้ความร้อนแก่กรดแล็กติกภายใต้สุญญากาศ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น PLA น้ำหนักโมเลกุลต่ำ หลังจากนั้นได้มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่อง แต่เนื่องจากราคาที่สูง ทำให้การนำไปใช้งานมุ่งเน้นไปทางด้านการแพทย์และเภสัชกรรม บริษัท Cargill, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา ได้ทำการวิจัยเพื่อผลิตกรดแล็กติก แล็กไทด์ และ PLA จนในปี 1992 ได้เริ่มการผลิตในระดับโรงงานต้นแบบ จากนั้นในปี 1997 ได้ร่วมลงทุนกับบริษัท Dow Chemical Company, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา เพื่อการพัฒนาเทคโนโลยีและผลิตภัณฑ์ PLA เพื่อการค้าอย่างเต็มรูปแบบ และในปี 2001 ได้ส่งผลิตภัณฑ์ซึ่งมีชื่อทางการค้าว่า NatureWorks[®] ออกมาสู่ตลาดจนถึงปัจจุบัน³

เนื่องจากกระบวนการควบแน่นจากกรดแล็กติกเป็นปฏิกิริยาที่มีสมดุล (equilibrium reaction) การกำจัดน้ำที่ได้ออกระหว่างการสังเคราะห์สายโซ่พอลิเมอร์ออกให้หมดเป็นเรื่องยาก และส่งผลถึงข้อจำกัดของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ ดังนั้นในปัจจุบัน การผลิต PLA โดยส่วนมาก จะเตรียมจากกระบวนการพอลิเมอไรเซชันโดยการเปิดวง โดยเริ่มจากปฏิกิริยาการควบแน่นแบบต่อเนื่องของกรดแล็กติกเพื่อผลิตพรีพอลิแล็กติกแอซิดน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (low MW PLA prepolymer) จากนั้นพรีพอลิเมอร์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นแล็กไทด์โดยการเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบดีบุก (tin catalysis) ซึ่งจะถูกทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นภายใต้สุญญากาศ กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงโดยการเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบดีบุก (ได้แก่ ทินออกไซด์) ทำให้ได้ PLA โมเลกุลสูงเป็นผลิตภัณฑ์ และจากการควบคุมกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง จึงสามารถผลิต PLLA ซึ่งได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ L-แล็กไทด์บริสุทธิ์ โดย PLLA จะมีสมบัติเชิงกายภาพและเชิงกลที่ดีกว่า PLA ที่ได้จากการพอลิเมอไรเซชันของ D- และ L-แล็กไทด์ เนื่องจากไม่มีการใช้สารละลายอินทรีย์ กระบวนการนี้จึงมีต้นทุนการผลิตต่ำ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแล้วแล็กไทด์ที่เหลือจะถูกกลั่นออกมาภายใต้สุญญากาศและนำกลับไปใช้อีก กระบวนการผลิต PLA โดยไม่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ แสดงในรูปที่ 2.2



ตารางที่ 2.1 สมบัติของ PLA ที่ผลิตเพื่อการค้า ภายใต้ชื่อการค้า NatureWork® PLA Polymer 3051D⁴

หัวข้อ	วิธีทดสอบ	สมบัติ
ความหนาแน่น (กรัม/มล.)	ASTM D792	1.25
T _g (°C)	ASTM D3417	55-65
T _m (°C)	ASTM D3418	150-165
Tensile yield strength (MPa)	ASTM D638	48
Tensile elongation (%)	ASTM D638	2.5
Flexural strength (MPa)	ASTM D790	83
Flexural modulus (MPa)	ASTM D790	3828

ในการการแตกสลายทางชีวภาพได้ PLA สามารถแตกสลายได้ดีในโรงหมักขยะอินทรีย์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสขึ้นไป² และจะไม่แตกสลายทันทีที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจาก PLA มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วประมาณ 60 องศาเซลเซียส โดยขั้นตอนแรก PLA จะถูกแตกสลายไปเป็นสารประกอบที่ละลายน้ำได้และกรดแล็กติก โดยการไฮโดรไลซิส

ซึ่งเกิดขึ้นภายใน 2 สัปดาห์ สารประกอบและกรดแล็กติกที่ได้จะถูกย่อยต่อไปโดยจุลินทรีย์ชนิดต่างๆ โดยการ metabolism อย่างรวดเร็ว ไปเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำ และมวลชีวภาพ

ในด้านการนำไปใช้งาน PLA มักถูกนำไปผสมกับแป้งหรือสตาร์ช⁵⁻⁹ เพื่อเพิ่มความสามารถในการแตกสลายได้ทางชีวภาพ และลดต้นทุนการผลิต แต่เนื่องจาก PLA ผสมแป้งนั้นเปราะ ซึ่งเป็นอุปสรรคในการนำไปประยุกต์ใช้งาน ดังนั้นจึงต้องมีการเติมสารเสริมสภาพพลาสติกที่มีมวลโมเลกุลต่ำลงไปผสมด้วย เพื่อเพิ่มความยืดหยุ่น เช่น กลีเซอรอล ซอลบิทอล อะซิทิลไตรเอทิลซิเตรท ไตรเอทิลซิเตรท พอลิเอทิลีนไกลคอล และ พอลิโพรพิลีนไกลคอล เป็นต้น การเติมสารเติมแต่งบางชนิด เช่น ไฮดรอกซีอะพาไทต์ และแคลเซียมคาร์บอเนต จะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกล นอกจากนี้ยังมีการเติมสารกันไฟฟ้าสถิต (สำหรับ PLA foil) เม็ดสี หมึกสี และสารเคลือบอินทรีย์ที่แตกสลายได้ทางชีวภาพ mould detaching agents และ vapour deposition ราคาต่ำ เพื่อลดความสามารถในการแพร่ผ่านของความชื้น นอกจากนี้ การไม่เข้ากันระหว่างสารเติมแต่งและ PLA อาจนำมาซึ่งอุปสรรคในการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ จึงจำเป็นต้องมีการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (compatibilizer) เช่น silane coupling agent เพื่อช่วยให้สารเติมแต่งและ PLA สามารถผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้มากขึ้น และสามารถนำไปขึ้นรูปได้ PLA สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกด้วยกระบวนการขึ้นรูปต่างๆ เช่น การฉีดขึ้นรูป การอัดรีดเป็นแผ่น การเป่าเป็นฟิล์ม การขึ้นรูปด้วยความร้อน การทำเป็นโฟม และการปั่นเป็นเส้นใย โดยใช้เครื่องมือขึ้นรูปพลาสติกทั่วไป

ในด้านประโยชน์ใช้สอย PLA ถูกนำไปประยุกต์เป็นพลาสติกมูลค่าเพิ่มต่างๆ หลายด้าน^{2,10,11} ได้แก่

- ด้านการแพทย์ เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์แตกสลายทางชีวภาพได้ (biodegradable) สามารถเข้ากับเนื้อเยื่อ (biocompatible) และสามารถถูกดูดซึม (bioresorbable) ได้โดยระบบชีวภาพ (biological system) ในร่างกาย จึงทำให้ PLA เป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงสำหรับงานทางการแพทย์ และถูกนำมาใช้ทางด้านนี้มานานกว่า 2 ทศวรรษ เช่น ไหมเย็บแผล (sutures) ตัวเย็บแผล (staples) วัสดุปิดแผล (wound dressing) อุปกรณ์ฝังในร่างกาย (surgical implants) อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก (orthopedic fixation devices) วัสดุสำหรับนำพาหรือปลดปล่อยตัวยา ซึ่งสามารถควบคุมอัตราและระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- ด้านการเกษตร เช่น ภาชนะปลูกพืช วัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ย ตามช่วงเวลาที่กำหนด (Sukano[®] PLA ของ Sukano Ltd.)
- ด้านบรรจุภัณฑ์¹⁰ เช่น บรรจุภัณฑ์ที่ใช้แล้วทิ้ง (Mater-Bi[®] ของ Novamont) ภาชนะบรรจุอาหาร (Mater-Bi[®] ของ Novamont) ขวดน้ำ (Ingeo[™] ของ NatureWorks LLC) ถุงพลาสติก (Bio-flex[®] ของ FKuR Kunststoff GmbH) กล่องโฟม (Ingeo[™] ของ NatureWorks LLC) ฟิล์มสำหรับหีบห่อ เม็ดโฟมกัน กระแทก ตัวเคลือบภาชนะกระดาษ
- ด้านเส้นใยและแผ่นผ้าแบบ non-woven เช่น ผลิตภัณฑ์อนามัย ผ้าอ้อมสำเร็จรูป เสื้อผ้าและเครื่องนุ่งห่ม เส้นใยสำหรับบรรจุในเครื่องนอน (Ingeo[™] ของ NatureWorks LLC)
- ด้านยานยนต์ เช่น อุปกรณ์ลดแรงกระแทก (bumpers) แผ่นรองพื้น (floor mats) และอุปกรณ์ตกแต่งภายใน
- ด้านอิเล็กทรอนิกส์และการสื่อสาร เช่น ชิ้นส่วนประกอบในโทรศัพท์เคลื่อนที่ ชิ้นส่วนประกอบในคอมพิวเตอร์ (Sanyo) แผ่นซีดี (Sony)
- อื่นๆ เช่น อุปกรณ์เครื่องเขียน บัตรพลาสติก (Ingeo[™] ของ NatureWorks LLC) ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในบ้านเรือน สารเคลือบกระดาษ สารยึดติด ท่อพลาสติกชั่วคราว

อย่างไรก็ดี PLA มีข้อจำกัดในแง่ของสมบัติหลายประการ เช่น ความเปราะ ความเป็นผลึกต่ำ และราคาที่สูงกว่าราคาของพอลิเอทิลีนถึง 2-3 เท่า เป็นต้น จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงเพื่อให้ได้สมบัติที่ดีขึ้น กระบวนการทำคอมพาวนด์ (compounding) เป็นเทคโนโลยีที่สำคัญและจำเป็นในการปรับสมบัติทางกายภาพและทางกลให้พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้แสดงปรากฏการณ์การไหลและการก่อตัวได้ดี รวมทั้งมีความยืดหยุ่น แก้ปัญหาเรื่องความเปราะเพื่อให้เข้าใกล้สมบัติของพลาสติกที่มาจากปิโตรเคมีที่เราคุ้นเคยกันดี โดยเฉพาะให้ใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนหรือพอลิโพรพิลีนมากที่สุด โดยการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นหรือการเติมสารเติมแต่ง (additive) ชนิดต่างๆ เช่น สารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) สารเร่งการตกผลึก (nucleating agent) ตัวเติม (filler) และสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (compatibilizer) เป็นต้น

การเติมสารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer)

พอลิแล็กติกแอซิดมีความเปราะสูงที่อุณหภูมิห้อง สาเหตุหนึ่งเนื่องมาจากการที่พอลิแล็กติกแอซิดมีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature) ประมาณ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิห้อง เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีน ซึ่งเป็นพลาสติกโพลีเมอร์ที่มีความเหนียวและมีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว -120 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการเกิดผลึกอยู่ในช่วง 70-90 องศาเซลเซียสโดยประมาณ การเติมสารเสริมสภาพพลาสติกจะช่วยลดอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว ทำให้สารผสมที่ได้มีสมบัติความเหนียวดีขึ้น สารเสริมสภาพพลาสติกที่ใช้กัน มีตัวอย่างดังต่อไปนี้ อาทิเช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol, PEG)¹²⁻¹⁵ พอลิโพรพิลีนไกลคอล (polypropylene glycol, PPG)¹⁶ และซีเตรท เอสเทอร์^{15,17} เป็นต้น

การเติมสารเร่งการตกผลึก (nucleating agent)

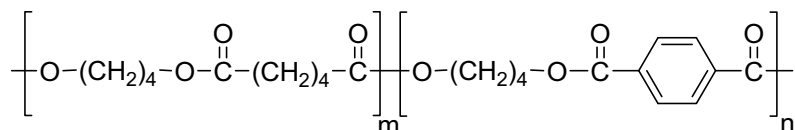
การที่พอลิแล็กติกแอซิดมีอัตราเร็วในการเกิดผลึกต่ำ¹⁸ (0.1-6.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ เมื่อ isothermal crystallization ที่ 110-170 องศาเซลเซียส)^{19,20} ทำให้ไม่เหมาะในการนำไปใช้งานผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติความเหนียว การเติมสารเร่งการตกผลึก จะทำให้เกิดการตกผลึกเร็วขึ้นและมีปริมาณผลึกเพิ่มมากขึ้น ส่งผลโดยตรงต่อสมบัติความแข็งแรง ความเหนียว สารเร่งการตกผลึกที่มีการรายงานมีทั้งสารประกอบอนินทรีย์²¹ เช่น ทัลคัม (talc) แคลเซียมคาร์บอเนต และสารประกอบอินทรีย์ เช่น สารประกอบไฮดราไซด์²² สารประกอบเอไมด์²³ เป็นต้น

การเติมตัวเติม (filler) และ สารเสริมสภาพเข้ากันได้ (compatibilizer)

โดยทั่วไป แป้งถูกเลือกใช้เป็นตัวเติมในพลาสติกชีวภาพ²⁴⁻³¹ เนื่องจากแป้งมีราคาถูกและสามารถแตกสลายทางชีวภาพได้ แต่การผสมแป้งกับพอลิเมอร์มีปัญหาที่สำคัญ คือ ความไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างแป้งและพอลิเมอร์ ส่งผลให้สมบัติความแข็งแรงลดลง การเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้จำนวนเล็กน้อยมีส่วนช่วยให้แป้งและพอลิแล็กติกแอซิดเข้ากันได้และส่งผลให้สมบัติด้านต่างๆ ดีขึ้น

ในกระบวนการเป่าขึ้นรูปถุงพอลิแล็กติกแอซิด เนื่องจากพอลิแล็กติกแอซิดมีความแข็งแรงของพอลิเมอร์ขณะหลอม (melt strength) ต่ำ เมื่อเทียบกับพอลิโอลิฟิน การเติมสารเพิ่มความหนืด (viscosity enhancer) เพื่อเพิ่มความแข็งแรงของพอลิเมอร์ขณะหลอม เช่น การเติมพอลิเมอร์ร่วมระหว่างสไตรีน เมทิลเมทาไครเลต และกลีซีดีว เมทาไครเลต³² และสารประกอบเพอร์ออกไซด์³³ เป็นต้น นอกจากนั้นฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดมีความเหนียวและความยืดต่ำกว่าพอลิโอลิฟิน อาจทำให้ฟิล์มที่ถูกเป่าออกมายุบและเกิดรอยยับตอในฟิล์ม การเติมสารเสริมสภาพพลาสติก เช่น กลีเซอรอล ไตรอะซิเตต ร่วมกับสารต้านการยึดติด เช่น ทัลคัม ไททาเนียมออกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต³⁴ รวมทั้งสารเพิ่มความลื่น (slip additive) เพื่อลดความเสียดทานระหว่างฟิล์มที่ซ้อนทับกัน³² ช่วยให้ฟิล์มที่ถูกเป่าออกมามีพื้นผิวเรียบและแยกออกจากกันได้

พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่ได้รับความสนใจมากอีกชนิดหนึ่ง คือ พอลิ بوتิลีนอะดิเพเทเรฟทาเลต (poly(butylene adipate terephthalate), PBAT) PBAT เป็นโคพอลิเอสเทอร์สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรงที่มีวงแหวนอะโรมาติกในโครงสร้าง (รูปที่ 2.3) เตรียมได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นของมอนอเมอร์ 3 ชนิด คือ 1,4-บิวเทนไดออล กรดอะดิพิค และกรดเทเรฟทาสิกหรือไดเมทิลเทเรฟทาเลต³⁵ PBAT เป็นพลาสติกที่มีความเหนียว สามารถโค้งงอได้เหมาะสำหรับการขึ้นรูปฟิล์มและการเคลือบผิว PBAT มักถูกเลือกใช้ผสมเพื่อเพิ่มความเหนียวให้ PLA³⁶ ปัจจุบัน PBAT มีการผลิตในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่โดยบริษัท BASF Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา ภายใต้ชื่อทางการค้า คือ Ecoflex[®] ซึ่งมีสมบัติดังระบุในตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.3 โครงสร้างทางเคมีของ PBAT

ตารางที่ 2.2 สมบัติของ PBAT ที่ผลิตเพื่อการค้า ภายใต้ชื่อการค้า Ecoflex³⁷

หัวข้อ	วิธีทดสอบ	สมบัติ
ความหนาแน่น (กรัม/มล.)	ISO 1183	1.25-1.27
Melt Flow Rate (190°C, 2.16 kg) (กรัม/10 มล.)	ISO 1133	2.7-4.9
ISO Hardness, Shore D	ISO 868	32
Tm (°C)	DSC	110-120
สมบัติของฟิล์มที่เป่าแล้ว 50 µm		
Tensile Strength (N/mm ²)	ISO 527	34
Ultimate Strength (N/mm ²)	ISO 527	34
Ultimate elongation (MD) (%)	ISO 527	560
Ultimate elongation (TD) (%)	ISO 527	700

การทำคอมพาวนด์ของ PLA กับ PBAT เพื่อปรับปรุงความยืดหยุ่นและรักษาสสมบัติการแตกสลายได้ทางชีวภาพเอาไว้ ได้ถูกศึกษาอย่างแพร่หลาย เช่น Jiang *et al.*(2006) และ Signori *et al.*(2009) พบว่าพอลิ بوتิลีนอะดิเพเทเรฟทาเลตช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับคอมพาวนด์ได้เพิ่มขึ้นเป็น 50% (elongation at break ของคอมพาวนด์) จาก 3% (elongation at break ของ PLA) อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ PBAT เพิ่มขึ้นมากกว่า 25% เกิดการแยกชั้นระหว่าง PLA กับ PBAT ขึ้น^{36, 38-39}

พลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้อีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจ คือ พอลิ بوتิลีนซัคซิเนต (poly(butylene succinate), PBS) ซึ่งมีชื่อทางการค้าว่า Bionolle[®] โดยบริษัท Showa Highpolymer ประเทศญี่ปุ่น PBS เป็นโคพอลิเอสเทอร์สังเคราะห์ระหว่าง 1,4-บิวเทนไดออลกับกรดซัคซินิค PBS มีสมบัติเชิงกลที่ดี จุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 90-120 องศาเซลเซียสและอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้วอยู่ในช่วง -45 ถึง -10 องศาเซลเซียส ทนต่อสารเคมีและความร้อนได้ดี⁴⁰⁻
⁴¹ เหมาะกับการฉีดขึ้นรูป⁴² อาทิเช่น Injection Extrusion และ Blow Molding เป็นต้น

การทำคอมพาวนด์ของ PLA กับ PBS เพื่อเพิ่มความแข็งแรง ทนต่อการแตกหักให้กับ PLA ได้ถูกรายงานไว้ในงานวิจัยจำนวนหนึ่ง⁴²⁻⁴⁴ อย่างไรก็ตาม คอมพาวนด์ของ PLA กับ PBS มักประสบกับปัญหาการแยกชั้นกัน จึงจำเป็นต้องอาศัยสารเสริมสภาพเข้ากันได้ เช่น สารประกอบจำพวกไอโซไซยานาต⁴⁵ เป็นต้น

นอกจากนี้ ยังได้มีการพัฒนาเรซินซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ PLA ภายใต้ชื่อทางการค้าต่างๆ เช่น Ecovio[®] โดยบริษัท BASF Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา และ Bio-flex[®] โดยบริษัท FKUR Kunststoff GmbH ประเทศเยอรมัน

Ecovio[®] เกิดจากการทำคอมพาวนด์ระหว่าง PLA และ PBAT ในอัตราส่วนต่างๆ เป็นพลาสติกที่มีความเหนียว ป้องกันการซึมผ่านของน้ำได้ดี สามารถพิมพ์ลายได้ มีความแข็งแรงของพอลิเมอร์ชั้นสูง (high melt strength) สามารถนำไปขึ้นรูป เพื่อใช้ในงานบรรจุภัณฑ์ เกษตรกรรม รวมไปถึงอุตสาหกรรมกระดาษได้อีกด้วย สมบัติของ Ecovio แสดงไว้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมบัติของ Ecovio⁴⁶

หัวข้อ	วิธีทดสอบ	สมบัติ
ความหนาแน่น (กรัม/มล.)	ISO 1183	1.24-1.26
Melt Flow Rate (190°C, 2.16 kg) (กรัม/10 มล.)	ISO 1133	<2.0
ISO Hardness, Shore D	ISO 868	59
Tm (°C)	DSC	110-120/140-155
สมบัติของฟิล์มหนา 50 µm		
Tensile Strength (N/mm ²)	ISO 527	39
Tear Strength (N/mm ²)	ISO 527	39
Elongation at break (%)	ISO 527	340
Oxygen Permeability (ml/(m ² d bar))	ASTM D 3985	700
Water Vapor Permeability (g/(m ² d))	ASTM F 1249	90

Bio-flex[®] เกิดจากการผสมระหว่าง PLA และโคพอลิเมอร์ของพอลิเอสเทอร์ ซึ่งไม่มีส่วนผสมของแป้งและอนุพันธ์ของแป้ง เป็นพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีสมบัติเชิงกลที่ใกล้เคียงกับพอลิโพรพิลีน (LDPE, HDPE, PP) นอกจากนี้ Bio-flex[®] ยังมีสมบัติป้องกันการซึมผ่านของความชื้นและก๊าซออกซิเจนได้สูงและสามารถนำไปขึ้นรูปได้หลากหลายกระบวนการ⁴⁷

บทที่ 3

การทดลอง

1. วัสดุ

เม็ดพลาสติกทางการค้า ได้แก่ พอลิแล็กติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) NatureWork[®] PLA 2002D และ 4042D จากบริษัท NatureWorks LLC ประเทศสหรัฐอเมริกา พอลิบิวทีลีนอะดิเพเทเรฟทาเลต (Poly(butylene adipate terephthalate), PBAT) Ecoflex[®] F BX 7011 และพอลิผสมระหว่างบิวทีลีนอะดิเพเทเรฟทาเลตและพอลิแล็กติกแอซิด Ecovio[®] จากบริษัท BASF Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา พอลิบิวทีลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate), PBS) GS-Pla[®] จากบริษัท Showa Highpolymer Co., Ltd. ประเทศญี่ปุ่น พอลิบิวทีลีนซัคซิเนตอะดิเพเท (Poly(butylene succinate adipate), PBSA) Bionolle[®] 3001G จากบริษัท Showa Highpolymer Co., Ltd. ประเทศญี่ปุ่น Bio-flex[®] จากบริษัท FKuR Kunststoff GmbH ประเทศเยอรมัน พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 6,000 และ 20,000 ดาลตัน จากบริษัท Thai Polyacetal Co., Ltd. ประเทศไทย พอลิออกซิเมทิลีน (Polyoxymethylene, POM) เกรด A2003 จากบริษัท Thai Polyacetal Co., Ltd. ประเทศไทย โคพอลิเมอร์ของสไตรีนเอทิลีนบิวทีลีนสไตรีน (Styrene ethylene butylene styrene copolymer, SEBS) จากบริษัท Asahi Kasei ประเทศญี่ปุ่น

ตัวอย่างพลาสติกพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ทางการค้า Terramac[®] ของบริษัท Unitika Ltd. ประเทศญี่ปุ่น Lacea[®] ของบริษัท Mitsui Chemicals, Inc. ประเทศญี่ปุ่น และ Bioplast[®] ของบริษัท Bioplast Ltd. ประเทศอังกฤษ

สารเติมแต่งชนิดต่างๆ ได้แก่ สตาร์ชมันสำปะหลัง (Tapioca starch) เกรดทางการค้าจากบริษัท ETC International Trading Co., Ltd. ประเทศไทย น้ำมันปาล์ม (palm oil) ของบริษัทโอลีนจำกัด ทัลคัม (talc) Cloisite-Na⁺ กรดซัคซินิก (succinic acid) มาลิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) ฟทาลิกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride, PA) เมทิลีนได-ฟารา-ฟีนิลไดไอโซไซยาเนต (methylene di-phenyldiisocyanate) 3-ไกลซิโดอกซีโพรพิลไตรเมทอกซีซิลเลน (3-glycidoxypropyltrimethoxysilane, GPMS) 3-อะมิโนโพรพิลไตรเมทอกซีซิลเลน (3-aminopropyltrimethoxysilane, APMS) 3-คลอโรโพรพิลไตรเมทอกซีซิลเลน (3-chloropropyltrimethoxysilane, CPMS) และกลีเซอรอล (glycerol)

2. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช

สตาร์ชมันสำปะหลังถูกอบแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 วัน ก่อนผสมเข้ากับกลีเซอรอลในอัตราส่วนแบ่งต่อกลีเซอรอล 75:25 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไปแปรรูปด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-crew extruder) ในช่วงอุณหภูมิ 130-170°C ด้วยความเร็วสกรู 55-70 rpm และถูกทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

2.2 การเตรียมเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชตัดแปรด้วยสารประกอบซิลเลน

สารประกอบซิลเลนถูกเปลี่ยนให้เป็นสารประกอบซิลเลนอล โดยการนำไปผสมน้ำและกวนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องจนได้สารละลายใส จากนั้นสารประกอบซิลเลนอลจะถูกฉีดลงบนสตาร์ชมันสำปะหลังที่ถูกอบแห้งแล้ว ในขณะที่ทำการกวนและให้ความร้อนอยู่ตลอดเวลาที่อุณหภูมิ 60°C สตาร์ชที่ได้ถูกนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 1 วัน ก่อนผสมเข้ากับกลีเซอรอลในอัตราส่วนแบ่งต่อกลีเซอรอล 75:25 โดยน้ำหนัก และถูกนำไปแปรรูปเป็นเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชตามข้อ 2.1

2.3 การเตรียมคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิด

พอลิแล็กติกแอซิดถูกคอมพาวนด์กับสารเติมแต่งชนิดต่างๆ ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder) สภาวะที่ใช้ในการผสมและสกัดส่วนของสารผสมในคอมพาวนด์ได้รายงานไว้ในตารางที่ 3.1 และ 3.2 คอมพาวนด์ที่ได้ถูกนำไปศึกษาผลทางความร้อนและทางกายภาพ

2.4 การศึกษาเบื้องต้นของฟิล์ม

คอมพาวนด์ที่เตรียมได้จากเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่และสารที่ถูกผสมแบบกายภาพด้วยเครื่องผสม ถูกนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มด้วยเครื่องเป่าถุง (Blown film extruder) แบบ single layer ตามสภาวะที่แสดงในตารางที่ 3.1-3.2 และแบบ multilayer ตามสภาวะที่แสดงในตารางที่ 3.3 ฟิล์มที่เป่าได้ถูกทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และนำไปวิเคราะห์ทางความร้อนและทางกายภาพ

ตารางที่ 3.1 สูตรผสมและเงื่อนไขการขึ้นรูปของฟิล์มแบบ single layer ของคอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดกับสตาร์ช หรือเทอร์มอพลาสติคสตาร์ช

สูตรที่	สัดส่วนของสารผสม	เงื่อนไขการเตรียม	เงื่อนไขการเป่าถุง				
			อุณหภูมิของ single-screw extruder (°C)	อุณหภูมิของ หัว die (°C)	อุณหภูมิของ หัว blown film (°C)	Take-off speed (rpm)	Speed (rpm)
A1	PLA2002D/Starch = 90/10	ทำคอมพาวนด์ด้วย twin-screw extruder ที่ 155-165°C Cooling ด้วยน้ำที่ 20°C	155	150	150	2.5	10
A2	PLA2002D/Starch /GPMS = 90/7/3	„	165	160	155	2.5	10
A3	PLA2002D/Starch /APMS = 90/7/3	„	160	155	150	2.5	10
A4	PLA2002D/Starch /CPMS = 90/7/3	„	165	165	165	2.5	10
A5	PLA2002D/TPS* = 90/10	„	180	180	175	2.0	3-5
A6	PLA2002D/TPS* = 70/30	ทำคอมพาวนด์ด้วย twin-screw extruder ที่ 155-165°C แล้ว cooling ที่ อุณหภูมิห้อง	180	180	175	2.5	25
A7	PLA2002D/TPS* = 60/40	„	180	175	175	2.0	25-60

สูตรที่	สัดส่วนของสารผสม	เงื่อนไขการเตรียม	เงื่อนไขการเป่าถุง				
			อุณหภูมิ ของ single- screw extruder (°C)	อุณหภูมิ ของ หัว die (°C)	อุณหภูมิ ของ หัว blown film (°C)	Take-off speed (rpm)	Speed (rpm)
A8	PLA2002D/TPS* = 50/50	„	170	170	165	2.6	10
A9	PLA2002D/TPS*/ GPMS = 90/9/1	ทำคอมพาวนด์ด้วย twin- screw extruder ที่ 155- 165°C แล้ว cooling ด้วย น้ำที่ 20°C	155	155	145	2.0	2.5
A10	PLA2002D/TPS*/ GPMS = 90/8.5/1.5	„	170	170	165	2.0	3-5
A11	PLA2002D/TPS*/ CPMS = 90/9/1	„	155	155	145	2.0	5
A12	PLA2002D/TPS*/ CPMS = 90/8.5/1.5	ทำคอมพาวนด์ด้วย twin- screw extruder ที่ 155- 165°C แล้ว cooling ด้วย น้ำที่ 20°C	155	155	145	2.0	5
A13	PLA2002D/TPS- GPMS** = 85/15	ทำคอมพาวนด์ด้วย twin- screw extruder ที่ 155- 165°C แล้ว cooling ที่ อุณหภูมิห้อง	160	160	155	2.5	16
A14	PLA2002D/TPS- CPMS** = 85/15	„	160	160	155	2.5	20
A15	PLA2002D/TPS- GPMS** = 75/25	„	160	160	155	2.5	15

* เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ได้จากการผสมระหว่างสตาร์ชและกลีเซอรอลโดยมีอัตราส่วน 75:25 โดยน้ำหนัก

** เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ได้จากการผสมระหว่างสตาร์ชที่ดัดแปรด้วยสารประกอบไซเลนและกลีเซอรอลโดยมีอัตราส่วน 75:25 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 3.2 สูตรผสมและเงื่อนไขการขึ้นรูปของฟิล์มแบบ single layer ของคอมพาวนด์พอลิแลกติกแอซิดกับพอลิเอทิลีนไกลคอล และพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพอื่นๆ

สูตรที่	สัดส่วนของสารผสม	เงื่อนไขการเตรียม	เงื่อนไขการเป่าถุง				
			อุณหภูมิ ของ single- screw extruder (°C)	อุณหภูมิ ของ หัว die (°C)	อุณหภูมิ ของ หัว blown film (°C)	Take- off speed (rpm)	Speed (rpm)
B1	PLA2002D/ PEG6000 = 90/10	ทำคอมพาวนด์ด้วย twin-screw extruder ที่ 155-165°C แล้ว cooling ที่อุณหภูมิห้อง	175	175	170	3.0	20-40
B2	PLA2002D/ PEG6000 = 85/15	„	180	170	175	2.0	2.5
B3	PLA2002D/PBAT/ PEG6000 = 80/10/10	„	180	180	170	2.5- 3.0	35-40
B4	PLA2002D/PBAT/ PEG6000 = 60/30/10	„	ไม่สามารถขึ้นรูปได้ เนื่องจากคอมพาวนด์เหลวเกินไป				
B5	PLA2002D/Ecovio = 90/10	„	185	180	170	2.5	25
B6	PLA2002D/Bioflex = 90/10	„	185	180	170	2.5	25
B7	PLA2002D/PBS/ SEBS = 85/10/5	ผสมทางกายภาพด้วย เครื่องผสม	180	170	175	2.0	2.5
B8	PLA2002D/PBS/ SEBS = 80/10/10	„	180	170	175	2.0	2.5
B9	PLA2002D/PBS = 60/40	„	175	175	180	5.0	7.0
B10	PLA4042D/PBS = 60/40	„	180	180	180	3.5	4.0
B11	PLA2002D/PBS/ starch/PA/PEG = 42.8/42.8/9.5/0.1/ 4.8	ทำคอมพาวนด์ด้วย twin-screw extruder ที่ 155-165°C แล้ว	155	155	145	2.0	2.5

สูตรที่	สัดส่วนของสารผสม	เงื่อนไขการเตรียม	เงื่อนไขการเป่าดูง				
			อุณหภูมิ ของ single- screw extruder (°C)	อุณหภูมิ ของ หัว die (°C)	อุณหภูมิ ของ หัว blown film (°C)	Take- off speed (rpm)	Speed (rpm)
		cooling ที่อุณหภูมิห้อง					
B12	PLA2002D/PBAT/ PEG/SEBS(E) = 45/45/5/5	,,	145	145	135	2.0	2.5
B13	PLA2002D/PBAT/ PEG/starch/palm oil = 70/15/5/5/5	,,	155	155	145	2.0	2.5

ตารางที่ 3.3 สูตรผสมและเงื่อนไขการขึ้นรูปของฟิล์มแบบ Multilayer

สูตรที่	สัดส่วนของสารผสม	สกรู ขนาด 30	สกรู ขนาด 20	เงื่อนไขการเป่าถุง					
				อุณหภูมิ ของ single- screw extruder (°C)	Speed ของ single- screw extruder (rpm)	อุณหภูมิ ของ หัว die (°C)	อุณหภูมิ ของ หัว blown film (°C)	Take- off speed (rpm)	Speed (rpm)
C1	Bioflex	✓		160	20	170	175	3.5	4
	PLA2002D/SEBS = 95/5		✓	170	20				
C2	Bioflex	✓		160	10	160	160	3.5	4
	PLA2002D/SEBS = 95/5		✓	170	30				
C3	Bioflex	✓		160	10	160	160	2.5	3.2
	PLA2002D/SEBS = 95/5		✓	170	25				
C4	Bioflex/PLA2002D	✓		170	20	v	150	3.0	4.0
	PLA2002D /SEBS		✓	170	20				
C5	Bioflex	✓		160	10	155	150	3.0	4.0
	PLA2002D (2 layers)		✓	165	30				
C6	Bioflex	✓		160	50	155	150	3.0	4.0
	PLA2002D (3 layers)		✓	165	30				
C7	Bioflex	✓		160	20	155	150	3.0	4.0
	PLA2002D		✓	165	30				
C8	Bioflex	✓		160	20	155	150	3.0	4.0
	PLA2002D		✓	165	20				
C9	Bioflex	✓		160	20	155	150	3.0	4.0
	PLA2002D		✓	165	10				
C10	PLA2002D /POM=95/5	✓		165	10	155	150	3.0	4.0
	Bioflex		✓	155	20				
C11	PLA2002D	✓		165	10	155	150	3.0	4.0
	Ecovio		✓	160	20				
C12	Bioflex	✓		160	20	170	175	3.5	4.0
	PLA2002D/SEBS = 95/5		✓	170	20				

สูตรที่	สัดส่วนของสารผสม	สกรู ขนาด 30	สกรู ขนาด 20	เงื่อนไขการเป่าดูง					
				อุณหภูมิ ของ single- screw extruder (°C)	Speed ของ single- screw extruder (rpm)	อุณหภูมิ ของ หัว die (°C)	อุณหภูมิ ของ หัว blown film (°C)	Take- off speed (rpm)	Speed (rpm)
C13	PLA2002D/SEBS = 99/1	✓		170	5	170	175	3.5	4.0
	PLA2002D/SEBS = 90/10		✓	170	30				
C14	PLA2002D/SEBS = 99/1	✓		170	5	170	175	3.5	4.0
	PLA2002D/SEBS = 90/10		✓	170	20				
C15	PLA2002D/SEBS = 99/1	✓		170	10	170	175	3.5	4.0
	PLA2002D/SEBS = 90/10		✓	170	20				

3. เครื่องมือที่ใช้

3.1 เครื่องขึ้นรูป

3.1.1 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin screw extruder) Labtech LTE-20-40 ของบริษัท Labtech ประเทศไทย



3.1.2 เครื่องเป่าถุง (Blown film extruder) Labtech LE20-30C และ LF 400 ของบริษัท Labtech ประเทศไทย



3.2 เครื่องมือวิเคราะห์

เครื่องมือ	ยี่ห้อ/รุ่น	สภาวะที่ใช้ในการวัด
เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)	1) Nicolet/Nexus 670 2) Bruker/ Equinox 55 FRA106S	ตัวอย่างที่ใช้ทดสอบมี 2 รูปแบบ คือ ผงและฟิล์ม สำหรับกรณีเป็นผง (สตาร์ชดัดแปรต่างๆ) ใช้วิธีการเตรียมแบบ KBr disc สำหรับกรณีเป็นฟิล์ม ใช้โหมดการสะท้อน (ATR) ด้วยเซลล์ ZnSe ในการวิเคราะห์ โดยใช้ Resolution 2 cm^{-1} และ 32 scans
เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR)	Bruker / Biospin Avance 500	เตรียมสตาร์ชบริสุทธิ์และสตาร์ชดัดแปรให้อยู่ในรูปของสารละลาย โดยใช้ D_2O ตัวทำละลาย ผลของ ^1H NMR ที่ได้นำไปคำนวณหา Degree of substitution (DS) ตามสมการ $\text{DS} = \frac{2 * \text{integral of peak at } 0.8 - 1.2 \text{ ppm}}{\text{integral of peak at } 5.3 \text{ ppm}}$
เครื่องวัดมุมสัมผัส (Contact angle)	KRÜSS/ Drop Shape Analysis System DSA10 Mk2	อัดสตาร์ชบริสุทธิ์และสตาร์ชดัดแปรให้เป็นแผ่นและใช้น้ำเป็นตัวทำละลายในการทดสอบ โดยวัดมุมของหยดน้ำที่ทำมุมกับผิวของแผ่นสตาร์ชต่างๆ
เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน (Differential scanning calorimeter, DSC)	1) Perkin-Elmer/DSC7 2) Mettler Toledo/ DSC822 3) NETZCH DSC/200 F3 Maia	ใช้น้ำหนักของตัวอย่างในการวัด 5-10 mg ลำดับการให้ความร้อน เป็นดังนี้ 1. คงไว้ที่ -20°C เป็นเวลา 5 นาที 2. เพิ่มอุณหภูมิเป็น 200°C ด้วยอัตราเร็ว $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (1 st heating scan) 3. ลดอุณหภูมิไปที่ -20°C ด้วยอัตราเร็ว $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (1 st cooling scan) 4. คงไว้ที่ -20°C เป็นเวลา 5 นาที 5. เพิ่มอุณหภูมิเป็น 200°C ด้วยอัตราเร็ว $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (2 nd heating scan)
กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized Optical Microscope) พร้อมเครื่องให้ความร้อน	1) Leica/DMRXP 2) Mettler Toledo/FP82HT Hot Stage	ให้ความร้อนแก่ตัวอย่างที่ 200°C จนตัวอย่างหลอมอย่างสมบูรณ์ จากนั้นนำตัวอย่างมาวางไว้ ณ อุณหภูมิ 100°C และ 90°C เพื่อสังเกตการณ์เกิดสเฟียรูไรท์ที่เวลาต่างๆ (Isothermal study)
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	1) Hitachi/TM-1000 2) Hitachi/S-4800	นำตัวอย่างมาแช่ในไนโตรเจนเหลว หลังจากนั้นนำตัวอย่างขึ้นมาหักทันที ที่อุณหภูมิห้อง บริเวณพื้นผิวที่ถูกหักถูกนำมาเคลือบด้วยโลหะแพลตินัม เป็น

เครื่องมือ	ยี่ห้อ/รุ่น	สภาวะที่ใช้ในการวัด
		เวลา 2 นาที ก่อนนำไป ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่ 3-5 kV
เครื่อง Mechanical Universal Testing Machine	LLOYD/Model LRX	ตัดตัวอย่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า กว้าง 2.5 เซนติเมตร ยาว 10 เซนติเมตร น้ำหนักที่ใช้ 5 kN ความเร็วในการดึง 50 mm/min
เครื่อง Laboratory Scale Biaxial Stretching Unit	Brückner/Model Karo IV	ตัดตัวอย่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัส กว้าง 10 เซนติเมตร ยาว 10 เซนติเมตร ให้ความร้อนแก่ตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ 80-100 °C เป็นเวลา 30 วินาที ก่อนทำการดึง โดยลัดส่วนที่ใช้ดึงคือ 3x3, 4x4 และ 5x5

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

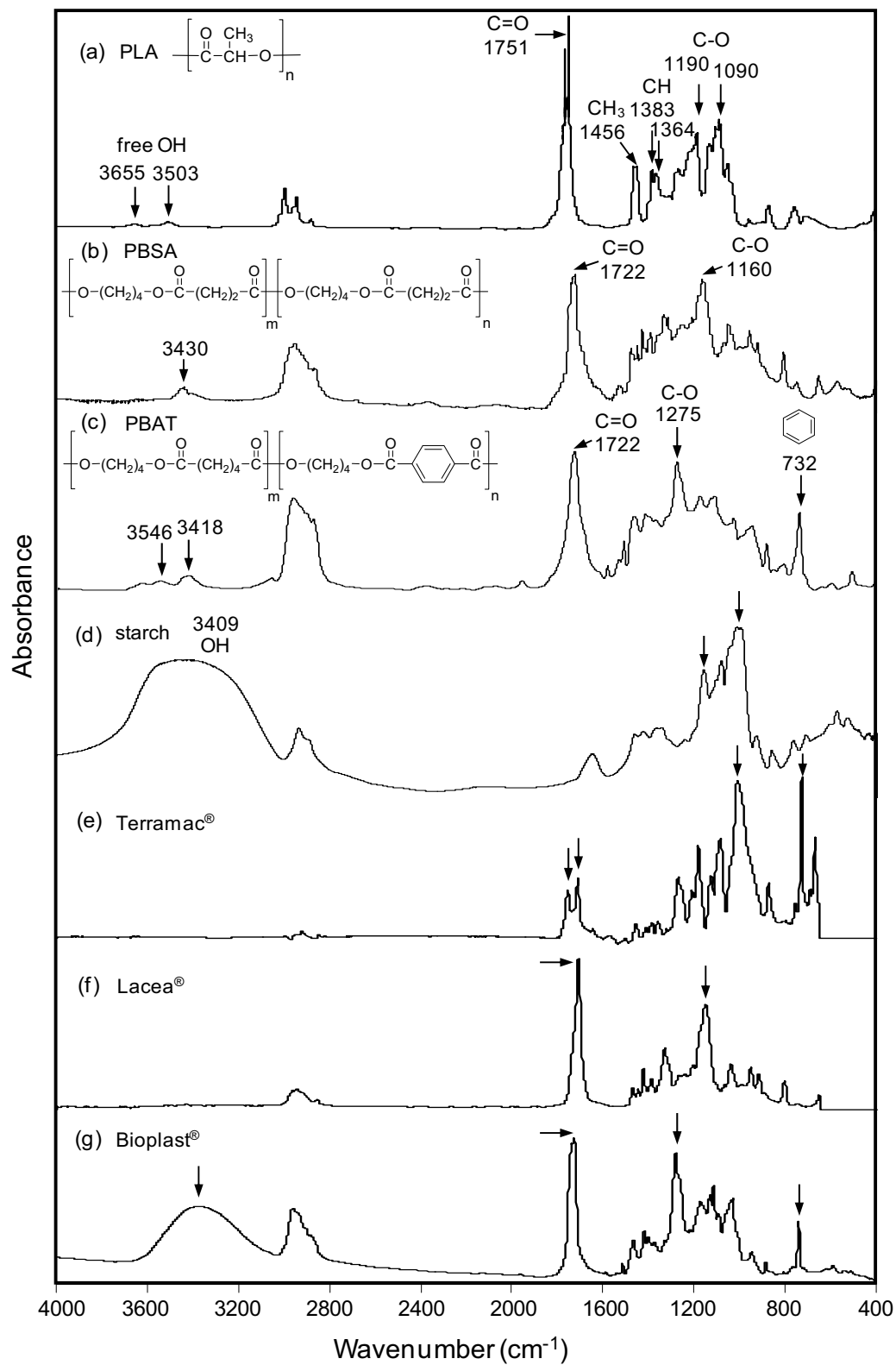
1. การดำเนินงานในส่วนของการศึกษาทดลองในระดับห้องปฏิบัติการและพัฒนาสู่ระดับนำร่อง

1.1. การศึกษาสมบัติของถุงพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีขายในท้องตลาด

1.1.1. การวิเคราะห์ทางโครงสร้างด้วย FT-IR ของถุงพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีขายในท้องตลาด

รูปที่ 4.1 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิแล็กติกแอซิด พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพท พอลิบิวทิลีนอะดิเพทเทรฟทาเลต แป้ง และถุงพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีขายในท้องตลาด อันได้แก่ Terramac[®] Lacea[®] และ Bioplast[®] ตามลำดับ เมื่อพิจารณารูปที่ 4.1(a) เราพบพีคขนาดเล็กที่ 3655 และ 3503 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับการสั่นของ free OH stretching แสดงถึงโครงสร้างหมู่ OH ที่ปลายสายโซ่ของพอลิแล็กติกแอซิด พีคบริเวณ 2995–2880, 1751, 1456, 1383 และ 1364, 1190 และ 1090 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของหมู่ CH stretching, C=O ในหมู่เอสเทอร์, CH_3 bending, CH deformation, C–O stretching ตามลำดับ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพท (รูปที่ 4.1(b)) แสดงพีคสำคัญที่ 3430, 2900–2800, 1722 และ 1300–1000 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับ free OH ที่ปลายสายโซ่, CH_2 repeat unit, C=O และ C–O stretching ตามลำดับ พอลิบิวทิลีนอะดิเพทเทรฟทาเลต (รูปที่ 4.1(c)) แสดงสเปกตรัมที่คล้ายคลึงกับพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพท แต่มีพีคสำคัญที่ 732 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับพันธะคาร์บอนในวงอะโรมาติก ในกรณีของแป้ง พีคกว้างบริเวณ 4000–3000 และ 1200–975 cm^{-1} แสดงถึงพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุลและ pyranose ring ตามลำดับ

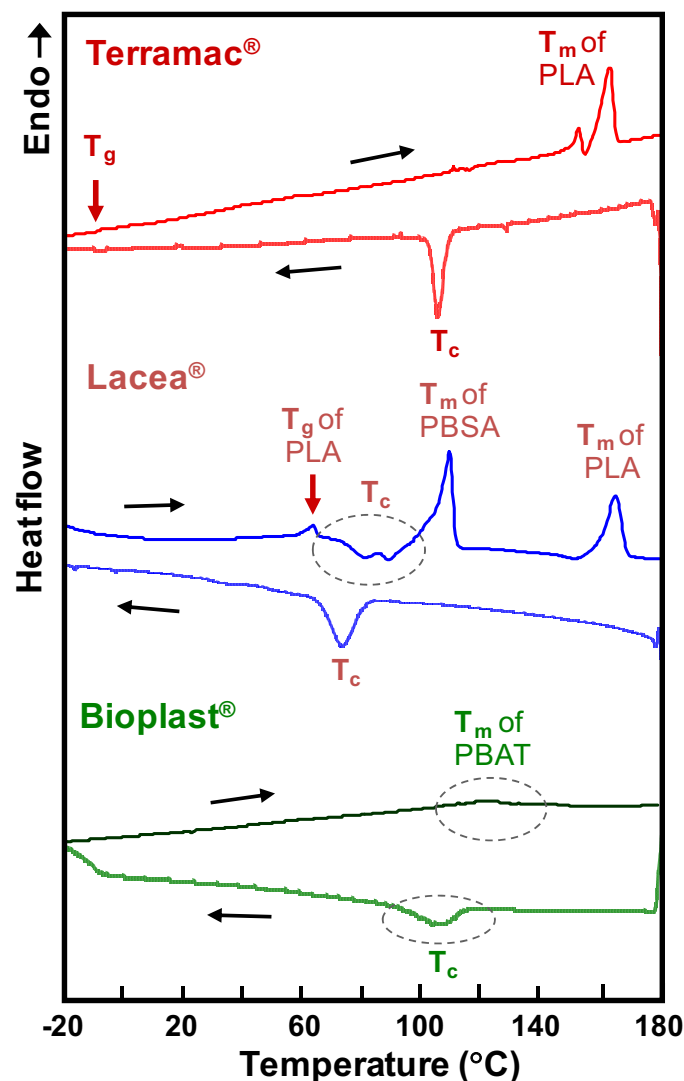
เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของ Terramac[®] (รูปที่ 4.1(e)) พีคที่เด่น คือ สองพีคในบริเวณ 1800–1700 cm^{-1} และพีคแหลมในบริเวณ 1000–900 และ 800–700 cm^{-1} ซึ่งน่าจะเป็น C=O, C–O stretching และวงอะโรมาติก พีคตำแหน่งดังกล่าวพบในสเปกตรัมของพอลิแล็กติกแอซิดและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพท สเปกตรัมของ Lacea[®] มีพีคที่เด่นชัดในตำแหน่งประมาณ 1700 และ 1100 cm^{-1} แสดงถึง C=O และ C–O stretching และสเปกตรัมบริเวณ 1600–800 cm^{-1} มีลักษณะคล้ายคลึงกับสเปกตรัมของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพท ส่วน Bioplast[®] แสดงพีคกว้างที่ 3600–3000 cm^{-1} และรูปแบบของพีคบริเวณ 1160 และ 1020 cm^{-1} คล้ายคลึงกับพันธะไฮโดรเจนและ pyranose ring ที่พบในแป้ง พีคแหลมในตำแหน่งประมาณ 1700, 1275 และ 732 cm^{-1} และลักษณะสเปกตรัมบริเวณ 1800–700 cm^{-1} คล้ายกับสเปกตรัมของพอลิบิวทิลีนอะดิเพทเทรฟทาเลต เมื่อพิจารณาข้อมูลดังกล่าว เราพบว่า Terramac[®] น่าจะได้รับการผสมของพอลิแล็กติกแอซิดและพอลิบิวทิลีนอะดิเพทเทรฟทาเลต Lacea[®] น่าจะได้รับการผสมของพอลิแล็กติกแอซิดและพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพท และ Bioplast[®] น่าจะได้รับการผสมของพอลิบิวทิลีนอะดิเพทเทรฟทาเลตและแป้ง



รูปที่ 4.1 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) พอลิแล็กติกแอซิด (b) พอลิบิวทีลีนซัคซิเนตอะดิเพต (c) พอลิบิวทีลีนอะดิเพตเทเรฟทาเลต (d) แป้ง (e) Terramac[®] (f) Lacea[®] และ (g) Bioplast[®]

1.1.2. การศึกษาสมบัติทางความร้อนของถุงพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีขายในท้องตลาด

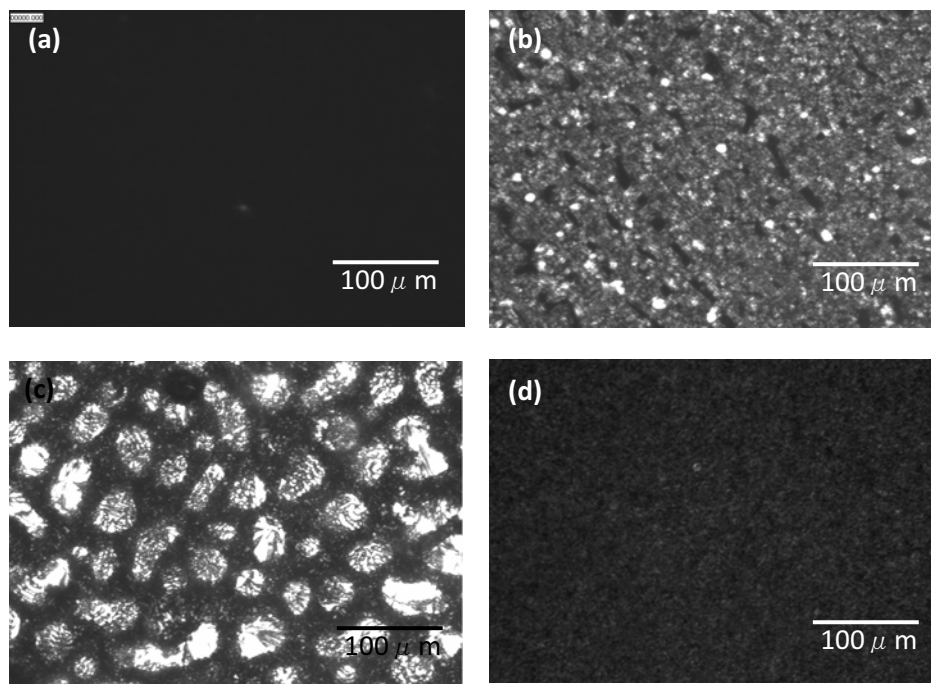
รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ของ Terramac[®] Lacea[®] และ Bioplast[®] เราพบ endothermic peak ของ Terramac[®] และ Lacea[®] อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิประมาณ 160 องศาเซลเซียส ซึ่งตรงกับอุณหภูมิการหลอมเหลวของ PLA⁴⁸ ในขณะที่ Bioplast[®] แสดงช่วง endothermic peak ที่ประมาณ 125 องศาเซลเซียส ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิการหลอมเหลวของ PBAT นอกจากนี้ในกรณีของ Lacea[®] เราพบ endothermic peak อีกหนึ่งตำแหน่งที่ประมาณ 110 องศาเซลเซียส ซึ่งน่าจะเป็นอุณหภูมิการหลอมเหลวของ PBSA ผลดังกล่าวช่วยยืนยันว่า Terramac[®] ประกอบด้วย PLA เป็นหลัก Lacea[®] ประกอบด้วย PLA และ PBSA ส่วน Bioplast[®] ประกอบด้วย PBAT



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของ Terramac[®] Lacea[®] และ Bioplast[®]

1.1.3. การศึกษาการเกิดสเฟียรูไลต์ของถุงพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีขายในท้องตลาด

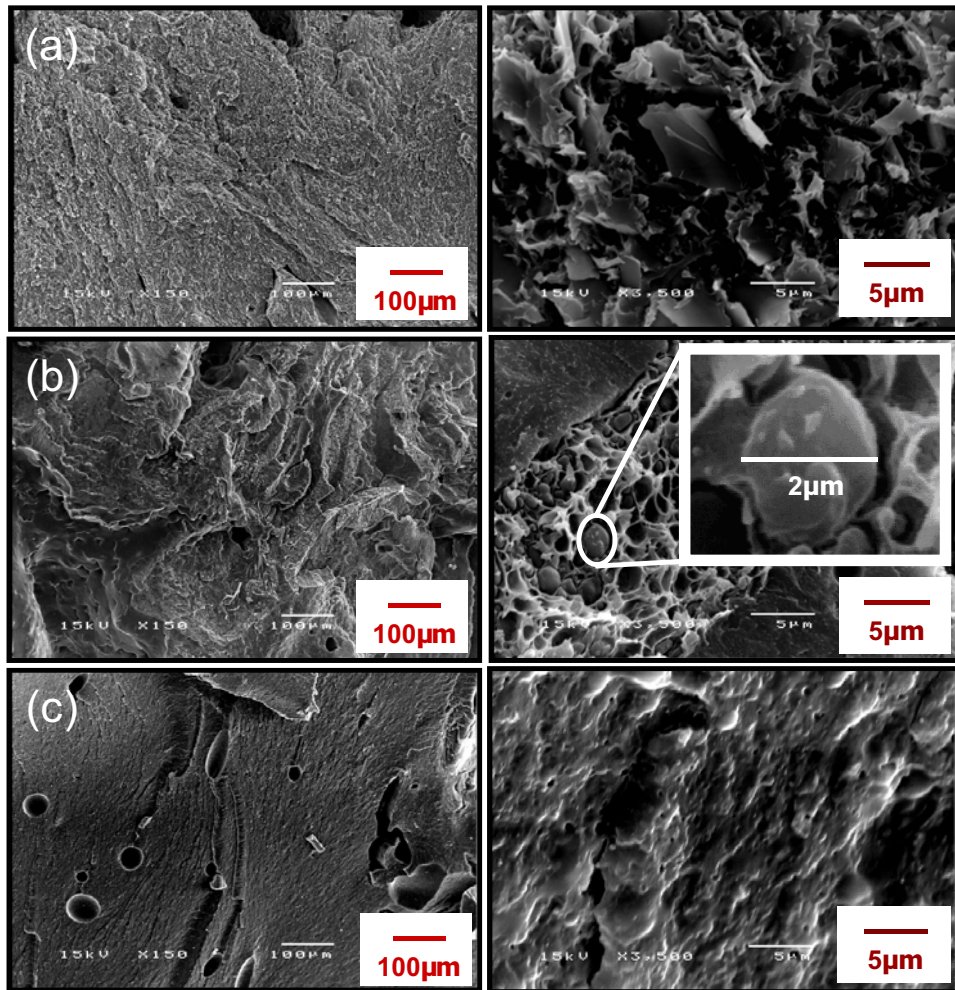
การเกิดสเฟียรูไลต์ของสารที่อุณหภูมิห้อง หลังจากลดอุณหภูมิจากอุณหภูมิหลอม (melting temperature) เป็นปรากฏการณ์ที่เชื่อมโยงกับการตกผลึก ซึ่งสามารถศึกษาได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ รูปที่ 4.3 แสดงภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ของ PLA และถุงพลาสติกชีวภาพที่ขายในท้องตลาด ณ อุณหภูมิห้อง ภาพที่ได้ของ PLA เป็นภาพทึบแสง หมายถึงไม่มีการก่อตัวของผลึกใดๆ (รูปที่ 4.3(a)) ซึ่งแสดงเป็นนัยว่า PLA มีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากลดอุณหภูมิจากอุณหภูมิหลอม ส่วน Terramac[®] (รูปที่ 4.3(b)) แสดงภาพผลึกขนาดเล็กๆ กระจายอยู่ทั่ว Lacea[®] (รูปที่ 4.3(c)) แสดงสเฟียรูไลต์ขนาดใหญ่และขนาดเล็กกระจายปะปนกัน ส่วน Bioplast[®] (รูปที่ 4.3(d)) มีการเกิดผลึกขนาดเล็กกระจายในบริเวณทึบ ผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิห้อง หลังจากการลดอุณหภูมิจากอุณหภูมิหลอมแล้ว PLA มีสภาพเป็น amorphous ในขณะที่ถุงพลาสติกชีวภาพที่ขายในท้องตลาดสามารถเกิดผลึกได้ ถึงแม้ว่าจะเกิดผลึกที่แตกต่างกันก็ตาม



รูปที่ 4.3 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ของ (a) PLA (b) Terramac[®] (c) Lacea[®] และ (d) Bioplast[®]

1.1.4. การศึกษาลักษณะพื้นผิวของถุงพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีขายในท้องตลาด

รูปที่ 4.4 แสดงภาพกำลังขยาย 150 และ 3,500 เท่าจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พื้นผิวของ Terramac[®] มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน (รูปที่ 4.4(a)) แสดงถึงการผสมที่เข้ากันได้ดีของ PLA และ PBAT ส่วนพื้นผิวของ Lacea[®] ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และพบเม็ดกลมเล็กๆ ขนาดประมาณ 2 μm กระจายอยู่ในบางบริเวณ (รูปที่ 4.4(b)) เม็ดกลมดังกล่าวน่าจะเป็นสารเติมแต่งประเภทอนินทรีย์ที่มักใช้เป็นตัวเติม เพื่อปรับปรุงสมบัติของพลาสติกในกรณีของ Bioplast[®] ภาพที่ได้เป็นภาพที่มีพื้นผิวเรียบและมีรูเล็กๆ เกิดขึ้นบางส่วน เมื่อขยายภาพในส่วนหนึ่งของพื้นผิวที่เรียบ พบความเป็นเนื้อเดียวกันของพื้นผิวนั้น (รูปที่ 4.4(c)) จึงเป็นไปได้ว่า แป้งที่นำมาใช้ผสมใน Bioplast[®] เป็นแป้งที่ถูกดัดแปรให้เสียรูปร่าง

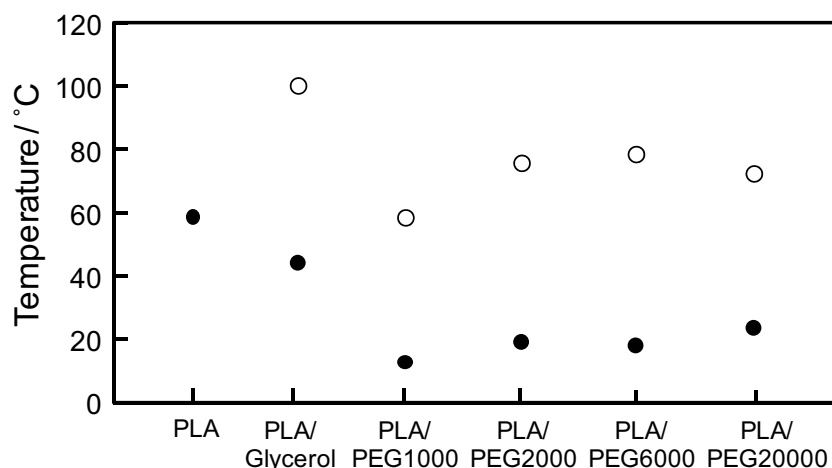


รูปที่ 4.4 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ (a) Terramac[®] (b) Lacea[®] และ (c) Bioplast[®]

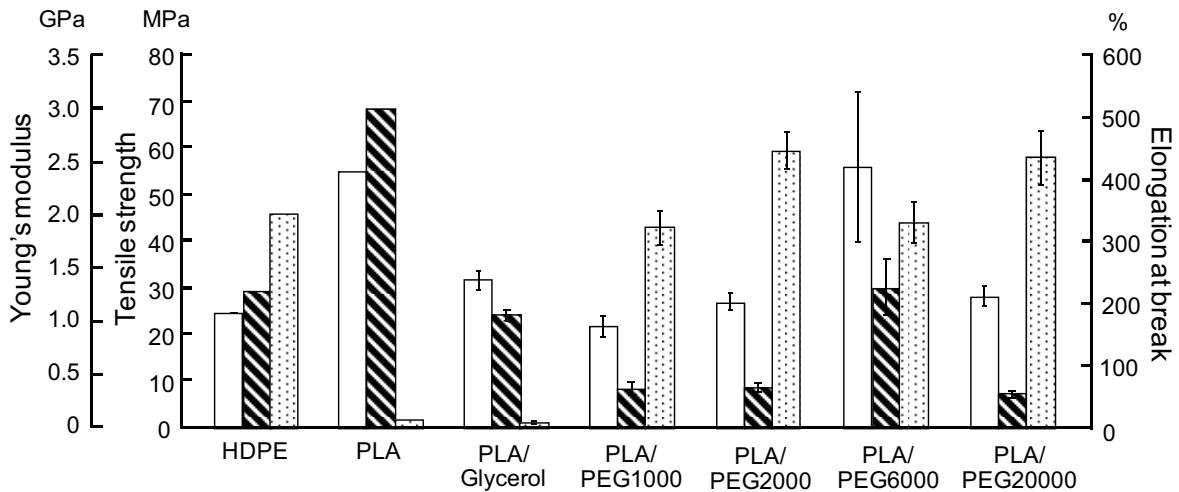
การศึกษาถุงพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีขายในท้องตลาดพบว่า Terramac[®] Lacea[®] และ Bioplast[®] เป็นสารกึ่งผลึก โดยที่ Terramac[®] ประกอบด้วย PLA และ PBAT Lacea[®] ประกอบด้วย PLA PBSA และสารเติมแต่งประเภทอนินทรีย์ ส่วน Bioplast[®] ประกอบด้วย PBAT และแป้งที่ถูกดัดแปรโครงสร้าง

1.2. การเสริมสภาพพลาสติกของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยพอลิเอทิลีนไกลคอลและกลีเซอรอล

การที่พอลิแล็กติกแอซิดมีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature) ค่อนข้างสูง (ประมาณ 60 องศาเซลเซียส) เป็นผลให้พอลิแล็กติกแอซิดมีความเปราะสูงที่อุณหภูมิห้อง เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีน ซึ่งเป็นพลาสติกโพลิเมอร์ที่มีความเหนียวและมีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วประมาณ -120 องศาเซลเซียส การเติมสารเสริมสภาพพลาสติกจะช่วยลดอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว ทำให้สารผสมที่ได้มีสมบัติความเหนียวดีขึ้น สารเสริมสภาพพลาสติกที่เลือกใช้ในการทดลอง ได้แก่ กลีเซอรอลและพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน รูปที่ 4.5 แสดงผลของอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วและอุณหภูมิการเกิดผลึก เมื่อเติมกลีเซอรอลหรือพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 1,000 2,000 6,000 และ 20,000 ดาลตัน ลงในพอลิแล็กติกแอซิดในอัตราส่วน 20:80 เราพบว่า อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของสารผสมลดลงและลดลงมากที่สุดไปสู่ 12.4 องศาเซลเซียส ในกรณีที่เติมพอลิเอทิลีนไกลคอลน้ำหนักโมเลกุล 1,000 ดาลตัน นอกจากนี้ เมื่อวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยการลดอุณหภูมิ (cooling) แล้ว การเติมสารเสริมสภาพพลาสติกนั้นยังทำให้เกิดอุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature) ของสารผสมอีกด้วย แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการตกผลึกของพอลิแล็กติกแอซิดที่ดีขึ้น ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางกล



รูปที่ 4.5 อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g , ●) และอุณหภูมิการเกิดผลึก (T_c , ○) ของพอลิแล็กติกแอซิด สารผสมของพอลิแล็กติกแอซิดกับกลีเซอรอลและพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ในอัตราส่วน 80:20



รูปที่ 4.6 ค่าความแข็งแรงสูงสุด (Tensile strength, □) โมดูลัสของยัง (Young's modulus, ▨) และความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (Elongation at break, ▤) ของพอลิแล็กติกแอซิด สารผสมของพอลิแล็กติกแอซิดกับกลีเซอรอล และพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน

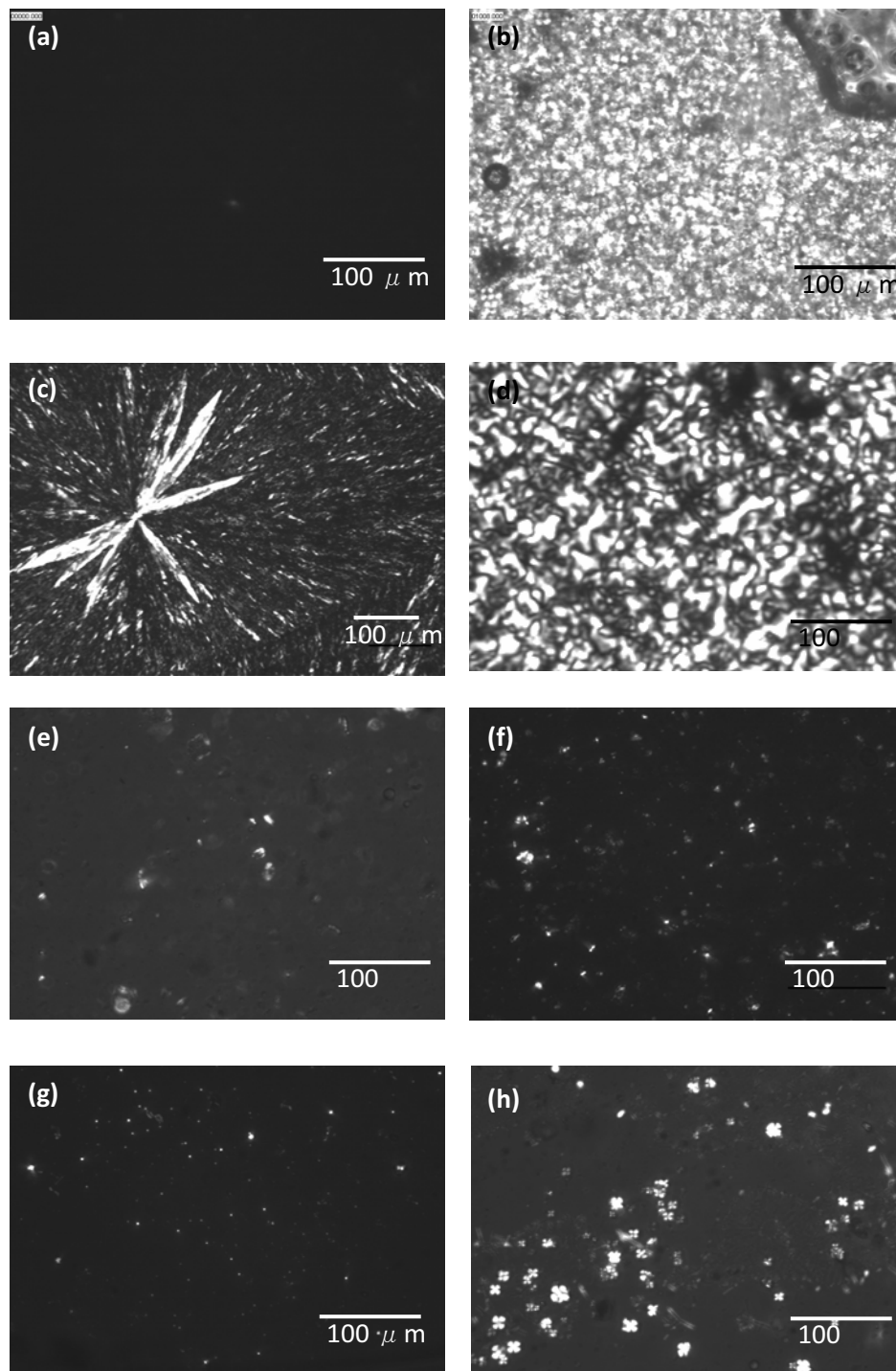
รูปที่ 4.6 ซึ่งแสดงค่าความแข็งแรงสูงสุด (Tensile strength) โมดูลัสของยัง (Young's modulus) และความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (Elongation at break) ของพอลิแล็กติกแอซิด สารผสมของพอลิแล็กติกแอซิดและสารเสริมสภาพพลาสติกที่เลือกใช้ แสดงให้เห็นว่า ค่าความแข็งแรงสูงสุดและโมดูลัสของยังของพอลิแล็กติกแอซิดมีค่าสูงกว่าพอลิเอทิลีน อย่างไรก็ตาม ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของพอลิแล็กติกแอซิดซึ่งอยู่ในระดับต่ำ คือ 10-15% ซึ่งชี้ให้เห็นว่าพอลิแล็กติกแอซิดมีความเปราะสูง การผสมพอลิเอทิลีนไกลคอลกับพอลิแล็กติกแอซิดในอัตราส่วน 20:80 มีผลให้ค่าความแข็งแรงสูงสุดและโมดูลัสของยังลดลง แต่ความยืดสูงสุด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงถึงความเหนียวที่มากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับค่าของพอลิเอทิลีนพบว่า การเติมพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 6,000 ดาลตัน ให้ผลที่ใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนมากที่สุด อย่างไรก็ตาม เป็นที่น่าสังเกตว่า ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดที่สูงขึ้นนั้นเป็นค่าที่ได้จากการดึงยึดในทิศทาง การขึ้นรูป (machine direction) สำหรับทิศทางด้านขวาง (transverse direction) ยังมีความเปราะเช่นเดียวกับพอลิแล็กติกแอซิด

1.3. การเกิดผลึกของพอลิแล็กติกแอซิดด้วยสารก่อผลึกประเภทต่าง ๆ

สมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของพอลิแล็กติกแอซิด คือ อัตราการเกิดผลึกต่ำ ทำให้ไม่เหมาะในการนำไปใช้งานผลิตถุงพลาสติกที่ต้องการสมบัติความเหนียว การเติมสารก่อผลึกหรือสารเร่งการตกผลึก (nucleating agent) น่าจะช่วยทำให้ปริมาณผลึกในสารผสมเพิ่มมากขึ้น ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติความแข็งแรงความเหนียว การศึกษาสมบัติทางความร้อนพบว่า การเติมพอลิเอทิลีนไกลคอลนอกจากช่วยลดอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วแล้ว ยังทำให้พอลิแล็กติกแอซิดมีความสามารถในการตกผลึกสูงขึ้น ดังเห็นได้จากอุณหภูมิการเกิดผลึกที่พบจากการวัดด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimetry ในรูปที่ 4.5

รูปที่ 4.7 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized Optical Microscope) ที่ใช้ในการศึกษาพื้นฐานวิทยา การวัดผลึกที่เกิดขึ้น เริ่มจากการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างด้วยเครื่องให้ความร้อนจนถึง 180 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้สารหลอมทั้งหมด จากนั้นปล่อยให้ตัวอย่างเย็นลงตามลำดับ พร้อมจับภาพเมื่อตัวอย่างเริ่มมีการตกผลึก ในกรณีพอลิแล็กติกแอซิด (รูปที่ 4.7(a)) ภาพที่ได้จะเป็นลักษณะภาพทึบ ไม่แสดงการก่อตัวของผลึกใดๆ แม้ว่าอุณหภูมิลดลงจนถึงอุณหภูมิห้อง ในขณะที่สารผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและพอลิเอทิลีนไกลคอล (80:20)

แสดงการก่อตัวเป็นผลึกสเฟียรูไลต์ เมื่ออุณหภูมิลดลงที่ประมาณ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งมีนัยว่า พอลิเอทิลีนไกลคอลเป็นสารที่ช่วยเร่งการก่อตัวของผลึกของพอลิแล็กติกแอซิดได้ ทั้งนี้ผลึกที่เกิดขึ้นอย่างทั่วถึงและมีขนาดที่ใกล้เคียงกันแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวของพอลิเอทิลีนไกลคอลในพอลิแล็กติกแอซิดด้วย



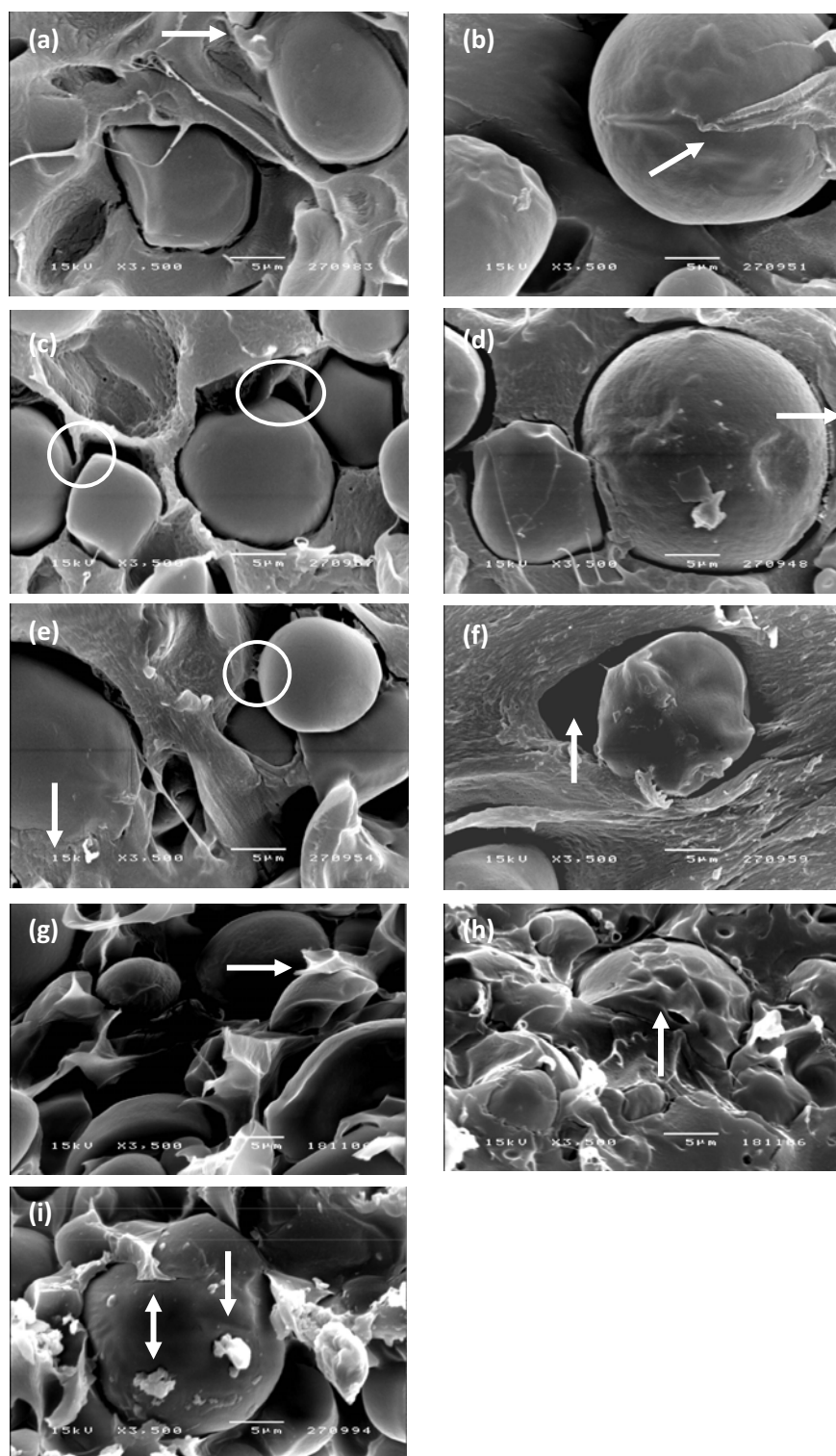
รูปที่ 4.7 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ ณ อุณหภูมิห้อง หลังลดอุณหภูมิจากอุณหภูมิการหลอมเหลวของ (a) พอลิแล็กติกแอซิด (b) พอลิแล็กติกแอซิด:แป้งมันสำปะหลัง 70:30 (c) พอลิเอทิลีนไกลคอล (น้ำหนักโมเลกุล 6,000 ดาลตัน) (d) พอลิแล็กติกแอซิด:พอลิเอทิลีนไกลคอล (น้ำหนักโมเลกุล 6,000 ดาลตัน) 80:20 (e) พอลิแล็กติกแอซิดผสม Talc 1 phr (f) พอลิแล็กติกแอซิดผสม Closite Na⁺ 1 phr (g) พอลิแล็กติกแอซิดผสมพอลิออกซิเมทิลีน 1 phr (h) พอลิแล็กติกแอซิดผสมกรดซัคซินิก 1 phr

1.4. การเติมตัวเติม (Filler) และสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (Compatibilizer)

ในงานวิจัยส่วนนี้ ผู้วิจัยเลือกใช้แป้งมันสำปะหลังในการผสมเพื่อเป็นแนวทางการลดต้นทุน เนื่องจากแป้งมันสำปะหลังมีราคาถูก หาได้ง่ายในประเทศ และสามารถถูกย่อยสลายทางชีวภาพได้ แต่การผสมแป้งกับพอลิเมอร์มีปัญหาที่สำคัญ คือ ความไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างแป้งและพอลิเมอร์ ดังแสดงรูปที่ 4.8(a) และ 4.8(g) ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกวาดของสารผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและแป้งมันสำปะหลังในอัตราส่วน 70:30 และ 55:45 ที่เตรียมได้จากการกวนด้วยเครื่องให้ความร้อน แสดงช่องว่างระหว่างเม็ดกลมของแป้งและเนื้อพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นชี้ให้เห็นถึงการแยกวัฏภาคของแป้งมันสำปะหลังและพอลิแล็กติกแอซิด เป็นผลให้สมบัติความแข็งแรงลดลง

การเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้จำนวนเล็กน้อยมีส่วนช่วยให้แป้งและพอลิแล็กติกแอซิดเข้ากัน และส่งผลให้สมบัติด้านต่างๆ ดีขึ้น หากแต่ข้อควรระวังของสารเสริมสภาพเข้ากันได้ คือ การที่สารเสริมสภาพเข้ากันได้เป็นสารประกอบอินทรีย์ จึงต้องอยู่ในข้อกำหนดเรื่องปริมาณการใช้ตามมาตรฐานพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ผู้วิจัยเลือกใช้สารประสานต่างๆ เช่น มาลิกแอโนไฮไดรด์ 3-ไกลซิดอกโพรพิลไตรเมทรอกซีไซเลน และเมทิลีนได-พารา-ฟีนิลไดไอโซไซยานาต⁴⁹ โดยเติมลงไปในสารผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและแป้งมันสำปะหลัง

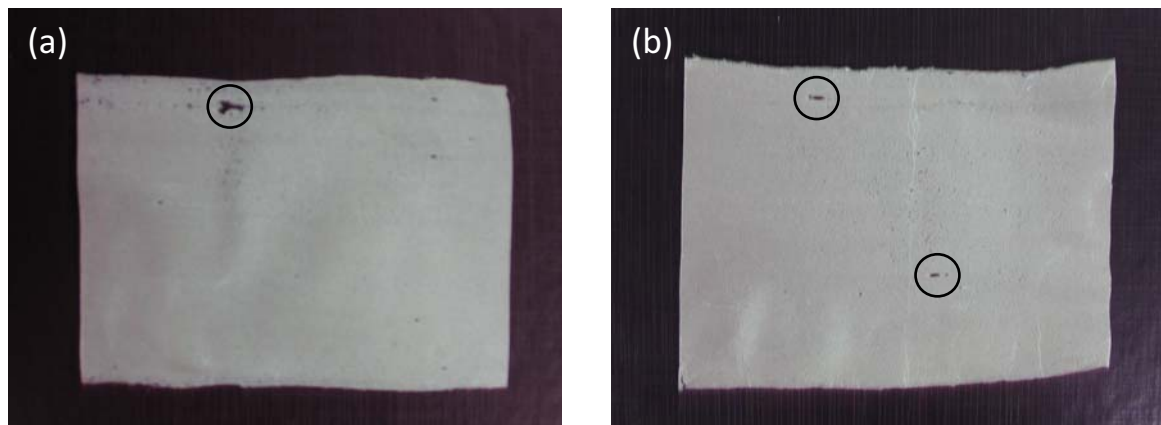
เมื่อเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ลงไป เม็ดกลมของแป้งมีสารเกาะยึดติดอยู่และช่องว่างระหว่างเม็ดแป้งและเนื้อพอลิเมอร์ลดลง ในกรณีที่เติม 3-ไกลซิดอกโพรพิลไตรเมทรอกซีไซเลน เม็ดแป้งมีรูปร่างไม่เป็นทรงกลมเช่นเดิม และพื้นผิวมีลักษณะค่อนข้างเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อเติมเมทิลีนได-พารา-ฟีนิลไดไอโซไซยานาตในสารผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและแป้ง เราพบสารยึดเกาะที่ผิวของแป้ง ซึ่งอาจจะเกิดจากการที่สารประกอบไอโซไซยานาตทำให้เกิดพันธะยูรีเทนเชื่อมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและแป้งให้เป็นเนื้อเดียวกัน⁵⁰ ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า การเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ช่วยทำให้สารผสมระหว่างแป้งและพอลิแล็กติกแอซิดเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งมีผลต่อสมบัติความแข็งแรงและความเหนียว



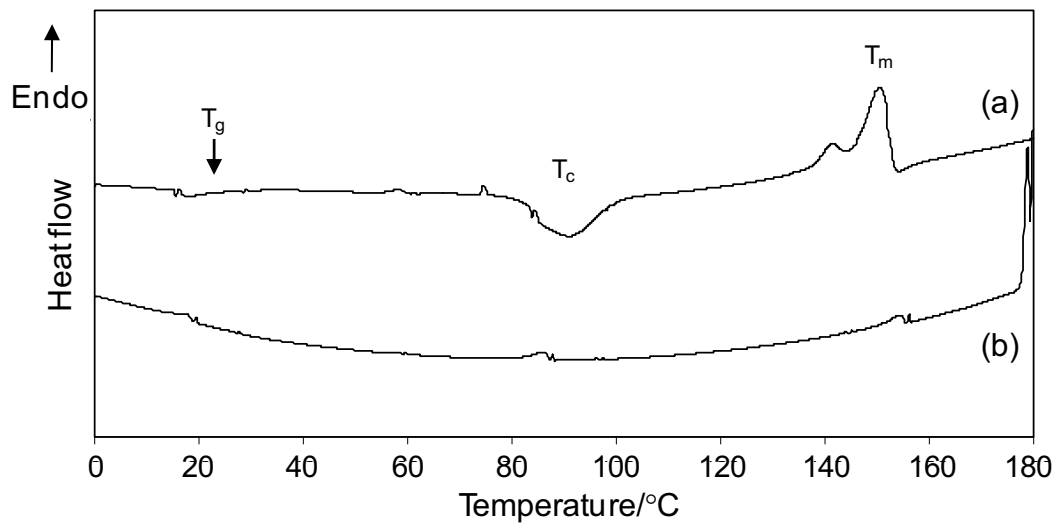
รูปที่ 4.8 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ (a) พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต:พอลิเมทิลเมทาครีเลตสำหรับ = 70:30 (b) พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต:พอลิเมทิลเมทาครีเลตสำหรับ:พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพต = 60:30:10 เมื่อเติม (c) มาลิกแอนไฮไดรด์ 1 phr และ (d) 3-ไกลซิดอกโพรพิลไตรเมทอโรกซีไซเลน 1 phr (e) พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต:พอลิเมทิลเมทาครีเลตสำหรับ:พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพต:กลีเซอรอล = 55:30:10:5 (f) พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต:พอลิเมทิลเมทาครีเลตสำหรับ:พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอะดิเพต:พอลิเอทิลีนไกลคอล = 55:30:10:5 (g) พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต:พอลิเมทิลเมทาครีเลตสำหรับ = 55:45 เมื่อเติม (h) 3-ไกลซิดอกโพรพิลไตรเมทอโรกซีไซเลน 1 phr และ (i) เมทิลีนไดพารา-ฟีนิลไดไอโซไซยาเนต 0.5 phr

1.5. การศึกษาเบื้องต้นของฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิด

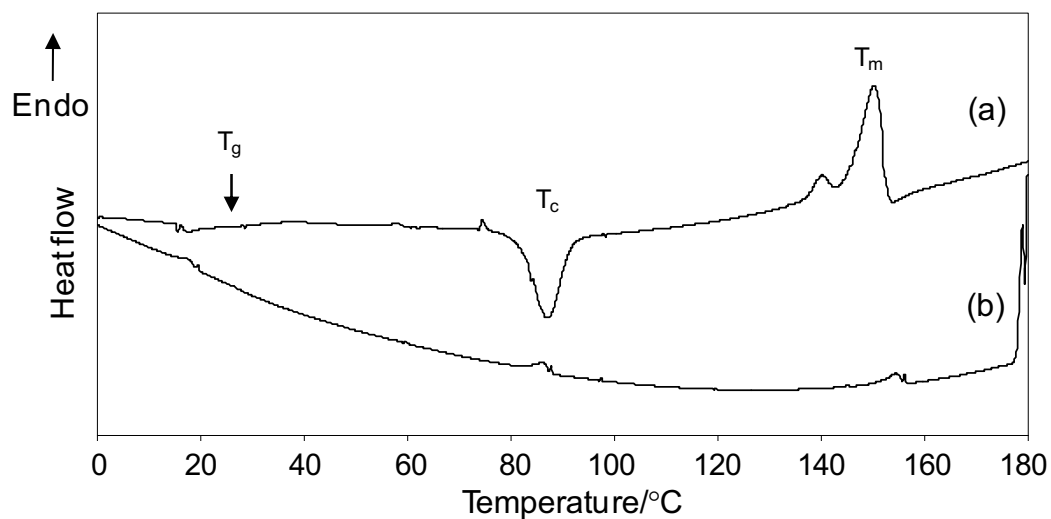
รูปที่ 4.9 แสดงลักษณะของฟิล์มที่เกิดขึ้น เมื่อผสมพอลิแล็กติกแอซิด แป้งมันสำปะหลัง และพอลิเอทิลีนไกลคอล ในอัตราส่วน 50:40:10 และเติม 3-ไกลซิดอกโพรพิลไตรเมทรอกซีไซเลน 1 phr หรือ เมทิลินได-พารา-ฟีนิลไดไอโซไซยานต 1 phr เราพบว่า ฟิล์มที่เกิดขึ้นมีรูกระจายอยู่ทั่ว ซึ่งแสดงถึงความไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันของแป้งและพอลิแล็กติกแอซิด การศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มที่เกิดขึ้นจากการผสมพอลิแล็กติกแอซิด แป้งมันสำปะหลัง และพอลิเอทิลีนไกลคอล ในอัตราส่วน 50:40:10 และเติมสารสารเสริมสภาพเข้ากันได้ ทำให้ทราบว่า ฟิล์มของสารที่เติม 3-ไกลซิดอกโพรพิลไตรเมทรอกซีไซเลน 1 phr แสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วที่ 26 องศาเซลเซียส ซึ่งต่างจากพอลิแล็กติกแอซิดที่มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วประมาณ 60 องศาเซลเซียส¹⁷ นอกจากนี้ ยังพบอุณหภูมิการเกิดผลึกและอุณหภูมิการหลอมเหลวที่ 91 และ 150 องศาเซลเซียส อีกด้วย ส่วนฟิล์มของสารผสมที่เติมเมทิลินได-พารา-ฟีนิลไดไอโซไซยานต 1 phr แสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิการเกิดผลึก และอุณหภูมิการหลอมเหลวที่ 26 87 และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ข้อมูลทางความร้อนเหล่านี้แสดงให้เห็นว่า สูตรผสมเหล่านี้มีสมบัติเป็นสารกึ่งผลึก



รูปที่ 4.9 ลักษณะฟิล์มที่เกิดขึ้นของพอลิแล็กติกแอซิด:แป้งมันสำปะหลัง:พอลิเอทิลีนไกลคอล = 50:40:10 เมื่อเติม (a) 3-ไกลซิดอกโพรพิลไตรเมทรอกซีไซเลน 1 phr และ (b) เมทิลินได-พารา-ฟีนิลไดไอโซไซยานต 1 phr (วงกลมแสดงตัวอย่างบริเวณที่เป็นรู)



รูปที่ 4.10 DSC thermogram ของฟิล์มที่เกิดขึ้นจากการผสมพอลิแล็กติกแอซิด:แป้งมันสำปะหลัง:พอลิเอทิลีนไกลคอล = 50:40:10 และ 3-ไกลซิดอกโพรพิลไตรเมทรอกซีไซเลน 1 phr เมื่อ (a) เพิ่มอุณหภูมิและ (b) ลดอุณหภูมิ



รูปที่ 4.11 DSC thermogram ของฟิล์มที่เกิดขึ้นจากการผสมพอลิแล็กติกแอซิด:แป้งมันสำปะหลัง:พอลิเอทิลีนไกลคอล = 50:40:10 และ เมทิลินได-พารา-ฟีนิลไดไอโซไซยาเนต 1 phr เมื่อ (a) เพิ่มอุณหภูมิและ (b) ลดอุณหภูมิ

2. การดำเนินงานในส่วนของการศึกษาทดลองในระดับกึ่งอุตสาหกรรม และระดับอุตสาหกรรม

โดยทั่วไป พอลิแล็กติกแอซิด (PLA) มีลักษณะใส สามารถขึ้นรูปได้เหมือนเทอร์มอพลาสติกที่ได้จากกระบวนการทางปิโตรเคมี อย่างไรก็ตาม PLA ยังคงมีข้อจำกัดในเรื่องของความเปราะ ความยืดหยุ่นและการทนต่อแรงกระแทกได้ต่ำ รวมไปถึงราคาที่สูงกว่าพอลิเอทิลีน (ราคาพอลิเอทิลีน 50 บาทต่อ 1 กิโลกรัม และราคาพอลิแล็กติกแอซิด 150 บาทต่อ 1 กิโลกรัม) จึงจำเป็นต้องมีการเติมสารเติมแต่งลงไป PLA ด้วยการทำคอมพาวนด์ สำหรับการพัฒนาสตรคอมพาวนด์ในปีที่ 2 นี้ ผู้วิจัยได้เลือกใช้แป้งมันสำปะหลังในการทำคอมพาวนด์ เพื่อช่วยลดราคาต้นทุนของ PLA ลักษณะของฟิล์ม PLA ที่ถูกคอมพาวนด์ด้วยแป้งมันสำปะหลังและเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชมันสำปะหลังในรูปที่ 4.12 แสดงถึงความไม่เป็นเนื้อเดียวกันระหว่างอนุภาคของแป้งกับ PLA เนื่องจากความไม่ชอบน้ำของ PLA ซึ่งมีรายงานไว้ในบทความต่าง ๆ⁵⁻⁹ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงทำการปรับปรุงความเป็นเนื้อเดียวกันด้วยการเปลี่ยนแป้งมันสำปะหลังให้เป็นเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช ก่อนทำคอมพาวนด์กับ PLA เพื่อทำลายแกรนูลของสตาร์ช (รูปที่ 4.12 (f)-(h)) เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชมันสำปะหลังสามารถเติมลงไปใน PLA เพื่อขึ้นรูปด้วยการเป่าถุงได้ปริมาณมากถึง 40% โดยน้ำหนัก เมื่อเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชมันสำปะหลังมีปริมาณสูงขึ้น การขึ้นรูปด้วยการเป่าถุงไม่สามารถทำได้ เนื่องจากกลีเซอรอลและความชื้นที่อยู่ในคอมพาวนด์มีปริมาณสูงขึ้นตามปริมาณเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช ทำให้ความแข็งแรงขณะหลอม (melt strength) ของคอมพาวนด์ลดลง การทำคอมพาวนด์ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช ทำให้ต้นทุนการผลิตลดลงไป 20-30% ขึ้นอยู่กับปริมาณของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่เติมลงไป อย่างไรก็ตาม ความไม่เป็นเนื้อเดียวกันของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชยังคงปรากฏให้เห็นอยู่บ้าง สำหรับการปรับปรุงความเป็นเนื้อเดียวกันโดยอาศัยสารประกอบไซเลนนั้น ผู้วิจัยทำการศึกษาสารประกอบไซเลน 3 ชนิด ได้แก่ 3-ไกลซิดอกโพรพิลไตรเมทรอกซีไซเลน (GPMS) 3-อะมิโนโพรพิลไตรเมทรอกซีไซเลน (APMS) และ 3-คลอโรโพรพิลไตรเมทรอกซีไซเลน (CPMS) และพบว่า ชนิดของสารประกอบไซเลนมีผลต่อการปรับปรุงความเป็นเนื้อเดียวกันของสตาร์ชกับ PLA อย่างชัดเจน ซึ่งสามารถสังเกตได้จากความแตกต่างของแผ่นฟิล์มที่แสดงในรูปที่ 4.12 (c)-(e) โดย CPMS สามารถปรับปรุงความเป็นเนื้อเดียวกันของสตาร์ชกับ PLA ได้อย่างเห็นได้ชัด

2.1. ลักษณะของแผ่นฟิล์มที่ถูกขึ้นรูปด้วย Blown Film Extruder

2.1.1 ลักษณะของแผ่นฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดที่มีองค์ประกอบของสตาร์ชและเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช แบบ single-layer

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

h)

i)

j)

k)

รูปที่ 4.12 ลักษณะแผ่นฟิล์มที่ขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรมของ a) PLA b) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ช 90:10 c) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย GPMS 90:10 d) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย APMS 90:10 e) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS 90:10 f) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช 90:10 g) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชในอัตราส่วน 70:30 h) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชในอัตราส่วน 60:40 i) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS ในอัตราส่วน 84:16 j) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS ในอัตราส่วน 75:25 และ k) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS ในอัตราส่วน 75:25

2.1.2 ลักษณะของแผ่นฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดที่มีองค์ประกอบของพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) และพลาสติก
แตกสลายทางชีวภาพชนิดอื่นๆ แบบ *single-layer*

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

h)

รูปที่ 4.13 ลักษณะแผ่นฟิล์มของ a) PLA b) คอมพาวนด์ของ PLA และ PEG ในอัตราส่วน 90:10 c) คอมพาวนด์ของ PLA และ PEG ในอัตราส่วน 85:15 d) คอมพาวนด์ของ PLA PBAT และ PEG ในอัตราส่วน 80:10:10 e) คอมพาวนด์ของ PLA และ Bioflex ในอัตราส่วน 90:10 f) คอมพาวนด์ของ PLA และ Ecovio ในอัตราส่วน 90:10 g) คอมพาวนด์ของ PLA PBS และ SEBS ในอัตราส่วน 85:10:5 และ h) คอมพาวนด์ของ PLA PBS และ SEBS ในอัตราส่วน 80:10:10

เมื่อสังเกตฟิล์มในรูปที่ 4.13 ด้วยตาเปล่า เราพบว่าฟิล์มของ PLA ที่มีองค์ประกอบของ PEG มีความเหนียวมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PLA (รูปที่ 4.13 (a)) เมื่อปริมาณของ PEG เพิ่มขึ้น ความใสของฟิล์มลดลง ทั้งนี้

เนื่องจาก PEG ทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติก ช่วยทำให้เกิดการตกผลึกเร็วขึ้น และยังทำให้เกิดการเชื่อมต่อดังระดับโมเลกุล (crosslinking) กับสายโซ่ของ PLA อีกด้วย¹²⁻¹⁵

นอกจากนี้ การปรับปรุงความเหนียวให้กับฟิล์ม PLA อีกหนทางหนึ่ง คือ การผสม PLA กับพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ชนิดอื่นที่มีความยืดหยุ่นสูง เช่น พอลิบิวทิลีนอะดิเพเทรฟทาเลต (PBAT) พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (PBS) Bioflex และ Ecovio เป็นต้น ฟิล์มที่ได้เหล่านี้มีความเหนียวเพิ่มมากขึ้น แต่ความใสของ PLA ลดลง (รูปที่ 4.13 (d)-(h))

อย่างไรก็ตาม การเติมพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพชนิดอื่นผสมกับ PLA นั้น มีข้อจำกัดในเรื่องปริมาณที่เติมลงไป หากมีปริมาณมากเกินไป มีผลทำให้เกิดการแยกวัฏภาค (phase separation) เช่น คอมพาวนด์ของ PLA PBAT และ PEG ในอัตราส่วน 60:30:10 มีการแยกชั้นของ PLA กับ PBAT อย่างชัดเจน ซึ่งสังเกตได้ด้วยตาเปล่า และไม่สามารถขึ้นรูปด้วยการเป่าถุงได้ เพราะมีความแข็งแรงขณะหลอม (melt strength) ต่ำ

2.1.3 ลักษณะของแผ่นฟิล์มพอลิเอทิลีนชนิดที่มียูนิคอร์นประกอบของพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ชนิดอื่น ๆ
แบบ multi-layer

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

h)

i)

j)

k)

l)

m)

n)

o)

รูปที่ 4.14 ลักษณะแผ่นฟิล์มแบบ multi-layer ของ a) C1 ถึง o) C15 ตามที่รายงานไว้ในบทที่ 3 (ทุกตัวอย่างเป็นแบบ 2 layers ยกเว้น C6 เป็นแบบ 3 layers)

รูปที่ 4.14 แสดงลักษณะแผ่นฟิล์มของสูตรต่างๆ ที่ได้จากการขึ้นรูปแบบ เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มแบบ single-layer ฟิล์มแบบ multi-layer ที่ได้มีลักษณะขุ่นขาว มีความหนาและความเหนียวเพิ่มขึ้น อันเป็นผลมาจาก Bioflex และ SEBS ที่ถูกอัดรีดออกมาพร้อมกับ PLA ในกรณีที่มี POM เป็นส่วนประกอบ ฟิล์มที่ได้มีความเปราะมากขึ้นและไม่ยืดหยุ่น

2.1.4 ลักษณะของแผ่นฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดที่ถูกดัดงอในสองทิศทางของคอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์ที่ดัดแปรด้วย CPMS ในอัตราส่วน 75:25 ที่อุณหภูมิและสัดส่วนการดัดงอต่าง ๆ

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

h)

i)

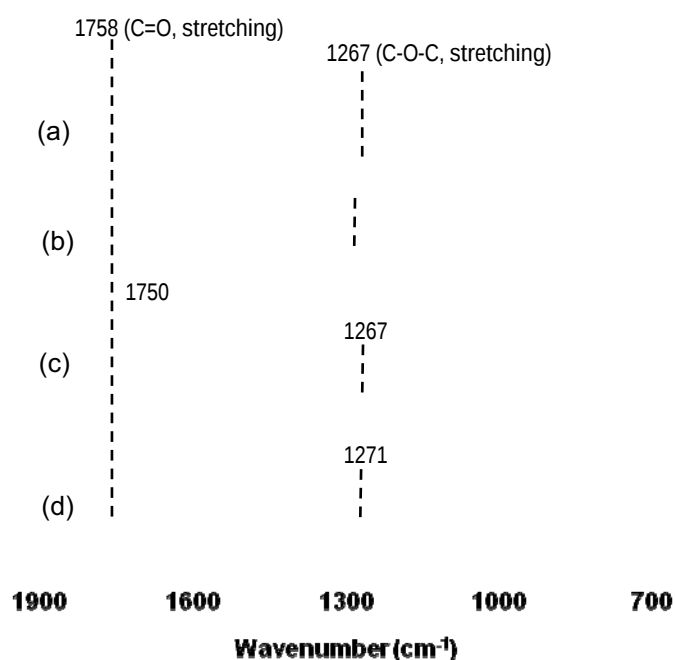
รูปที่ 4.15 ลักษณะแผ่นฟิล์มของคอมพาวนด์พอลิเล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรด้วย CPMS ในอัตราส่วน 75:25 ที่ถูกดึงยืดทั้งสองทิศทางที่อุณหภูมิ 80°C ด้วยสัดส่วนการดึงยืดที่ a) 3x3 b) 4x4 และ c) 5x5 ที่อุณหภูมิ 90°C ด้วยสัดส่วนการดึงยืดที่ d) 3x3 e) 4x4 และ f) 5x5 และที่อุณหภูมิ 100°C ด้วยสัดส่วนการดึงยืดที่ g) 3x3 h) 4x4 และ i) 5x5

แผ่นฟิล์มตามรูปที่ 4.15 a) – i) ถูกดึงยืดในสองทิศทางพร้อมๆกันด้วยเครื่อง biaxial stretching ระดับห้องปฏิบัติการที่สัดส่วนการดึง 3x3, 4x4 และ 5x5 เท่าของความยาวเดิม โดยแผ่นฟิล์มจะถูกนำไปเก็บที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ก่อนจะถูกดึงยืดออก ที่อุณหภูมิที่ทำการศึกษได้แก่ 80°C, 90°C และ 100°C เป็นเวลา 30 วินาที ก่อนถูกดึงออกทั้งสองทิศทาง ลักษณะของฟิล์มหลังถูกดึง (รูปที่ 4.15 a) – i)) จะมีความเหนียวเพิ่มมากกว่าฟิล์มที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยการเป่าถุง (รูปที่ 4.12 k) ของคอมพาวนด์ชนิดเดียวกัน (คอมพาวนด์ของพอลิเล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรด้วย CPMS ในอัตราส่วน 75:25) ฟิล์มที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยการเป่าถุงจะถูกดึงทิศทางเดียวคือ ทิศตามทางของเครื่องมือ machine direction ดังเช่นกรณีของการดึงในสองทิศทางของฟิล์มของคอมพาวนด์พอลิเล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช เพื่อเพิ่มความเหนียวให้กับฟิล์มที่ได้มีการรายงานไว้แล้ว⁵¹

ในระหว่างที่ทำการศึกษา เราพบว่าอุณหภูมิที่ใช้เก็บตัวอย่างก่อนถูกดึงยืดมีผลต่อการดึงฟิล์มในสองทิศทาง กล่าวคือ ที่อุณหภูมิ 80°C ฟิล์มจะไม่สามารถถูกดึงได้ที่สัดส่วน 5x5 เท่าของความยาวเดิม ฟิล์มจะขาดก่อน นอกจากนี้ แรงที่ใช้ในการดึง เราพบว่าที่สัดส่วนการดึง 3x3 ที่อุณหภูมิ 80°C ใช้แรงในการดึงมากกว่า (85 N) ที่อุณหภูมิที่ 90°C และ 100°C (4 N)

2.2. การวิเคราะห์ทางโครงสร้างทางเคมีของแผ่นฟิล์มด้วย FT-IR

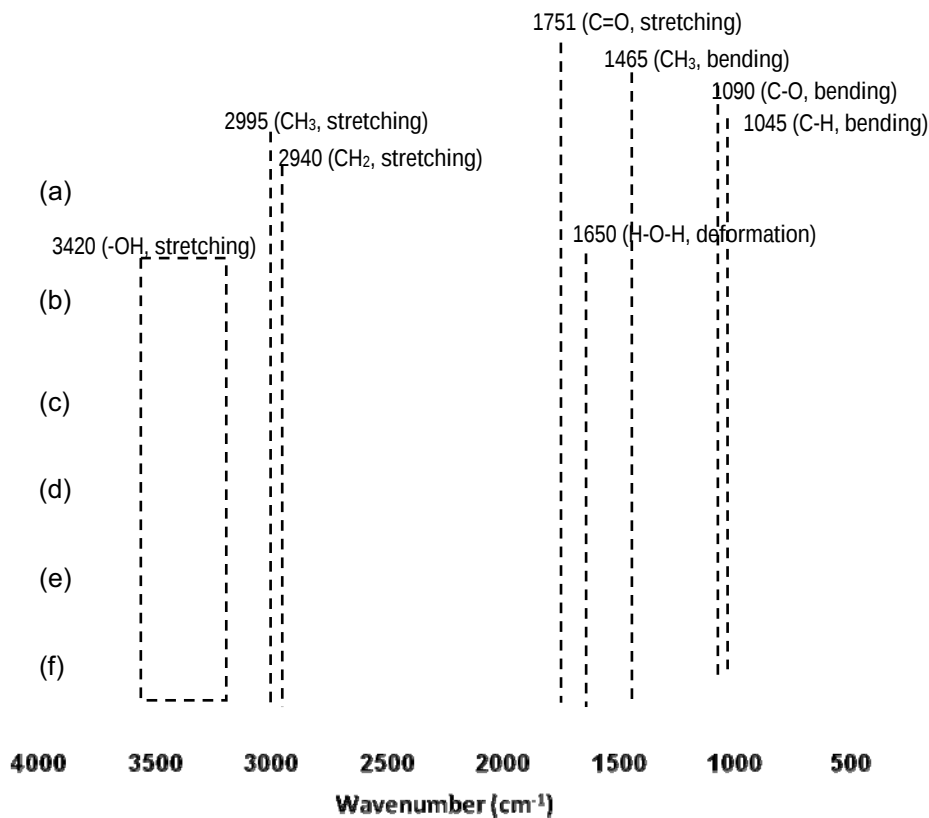
2.2.1 ฟิล์มพอลิแล็กติกแอซิดที่มีองค์ประกอบของพอลิเอทิลีนไกลคอลในปริมาณต่าง ๆ



รูปที่ 4.16 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) ฟิล์ม PLA (b) PEG และ ฟิล์มที่ได้จากคอมพาวนด์ของ PLA และ PEG ในอัตราส่วน (c) 90:10 และ (d) 85:15

รูปที่ 4.16 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLA ที่คอมพาวนด์ด้วย PEG ในช่วง $700\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ ตำแหน่งของพีคที่แสดงถึงหมู่คาร์บอนิลเลื่อนจาก 1758 cm^{-1} เป็น 1750 cm^{-1} ซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ปลายสายโซ่ PEG กับหมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) ของ PLA และส่งผลทำให้ฟิล์มของคอมพาวนด์เหล่านี้มีความเหนียวเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ การเลื่อนตำแหน่งของพีคที่ 1267 cm^{-1} ของ PLA ไปที่ 1271 cm^{-1} ของ PLA/PEG 85:15 ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงการสั่นของ C-O-C antisymmetric stretching ในหมู่เอสเทอร์ ยังช่วยยืนยันความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอีกด้วย

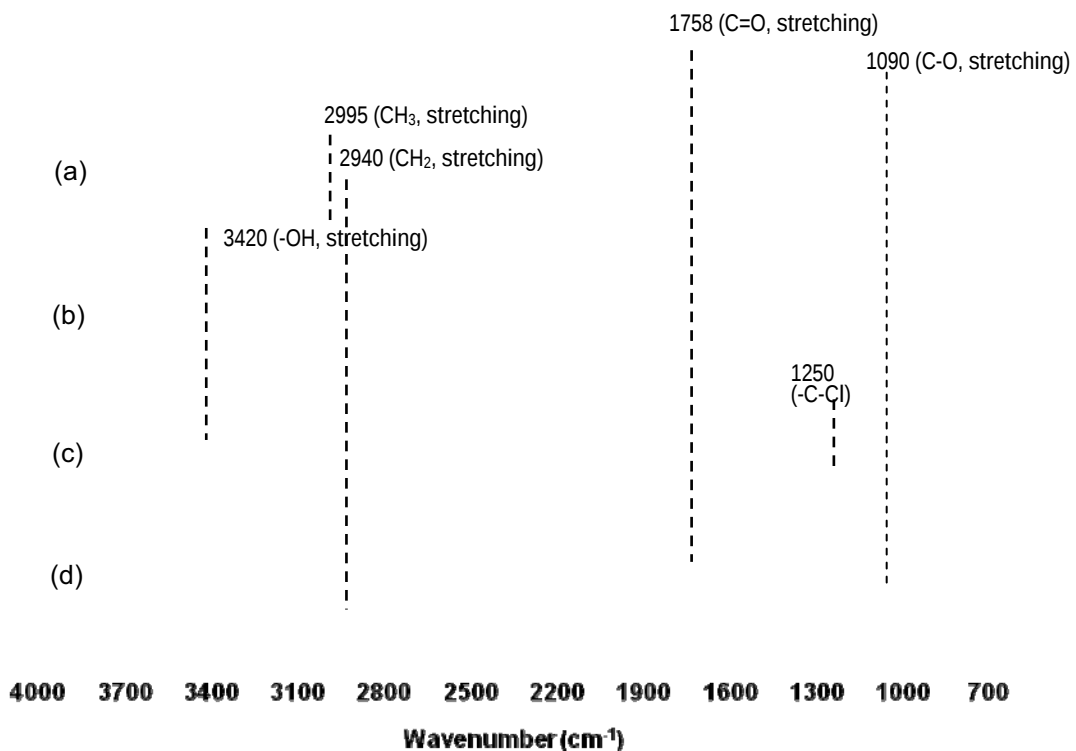
2.2.2 พิล์มพอลิแล็กติกแอซิดที่มีองค์ประกอบของสตาร์ช



รูปที่ 4.17 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) PLA (b) สตาร์ช (c) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ช, PLA/ST1 (d) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชตัดแปรด้วย GPMS, PLA/ST2 (e) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชตัดแปรด้วย APMS, PLA/ST3 และ (f) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชตัดแปรด้วย 3-คลอโรโพรพิลไตรเมทรอกซีไซเลน, PLA/ST4

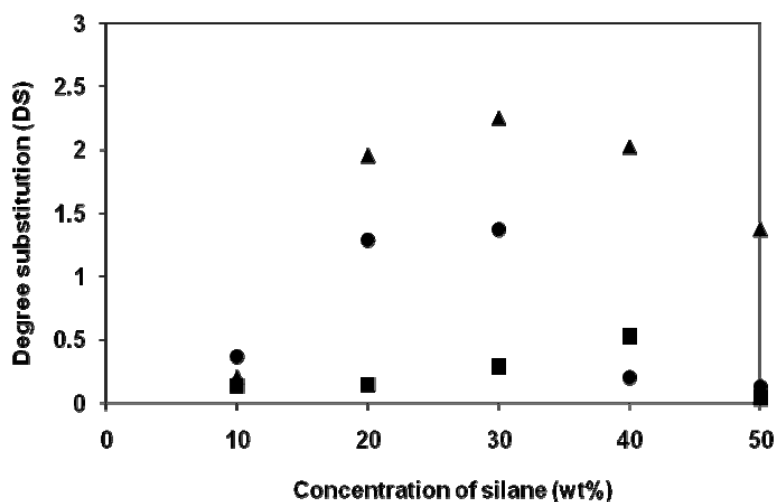
PLA ถูกนำไปผสมกับสตาร์ชที่ถูกตัดแปรในอัตราส่วน 90:10 ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ โดยใช้อุณหภูมิ 155-165 องศาเซลเซียส คอมพาวนด์ที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วย FTIR รูปที่ 4.16 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLA สตาร์ช และ PLA ที่ผสมกับสตาร์ชตัดแปรด้วยไซเลนแบบต่างๆ เมื่อพิจารณารูปที่ 4.17 (a) พีคที่เด่นชัดของ PLA คือ พีคบริเวณ 2995-2880, 1751, 1465, 1383 และ 1364, 1190 และ 1090, และ 1045 cm⁻¹ ซึ่งแสดงถึงการสั่นของหมู่ CH stretching, C=O ในหมู่เอสเทอร์, CH₃ bending, CH deformation, C-O bending และ CH bending ตามลำดับ คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชตัดแปรต่างๆ (รูปที่ 4.17 (b)-(f)) แสดงพีคบริเวณ 1650-1640 cm⁻¹ แสดงถึงการสั่นของ H-O-H deformation ซึ่งเป็นส่วนของน้ำที่ถูกดูดซับไว้ในส่วนอสัณฐานของสตาร์ช สำหรับพีคที่แสดงถึงสารประกอบไซเลน -Si-O- ซึ่งจะปรากฏอยู่ในช่วง 1090-1100 cm⁻¹ ซึ่งเป็นตำแหน่งเดียวกับพีคของ C-O stretching ของสตาร์ช เมื่อเปรียบเทียบกับสตาร์ชที่ไม่ได้ถูกตัดแปร สัดส่วนของความเข้มของพีคที่ 1090 cm⁻¹ ต่อพีคที่ 1045 cm⁻¹ ของสตาร์ชที่ถูกตัดแปรด้วยสารประกอบไซเลนทั้งสามชนิดเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงเป็นนัยว่าสารประกอบไซเลนสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ -OH ของสตาร์ชได้

2.2.3 फिल्मพอลิแล็กติกแอซิดที่มีองค์ประกอบของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช



รูปที่ 4.18 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) PLA (b) เทอร์มอพลาสติกสตาร์ช (c) เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชตัดแปรด้วย CPMS 10 wt% และ (d) คอมพาวนด์ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรด้วย CPMS ในอัตราส่วน 90:10 โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.18 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ PLA เทอร์มอพลาสติกสตาร์ช และ PLA ที่ผสมกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชตัดแปรด้วยสารประกอบโซเลน CPMS เมื่อพิจารณารูปที่ 4.18 (a) พีคที่เด่นชัดของ PLA คือพีคบริเวณ 2995–2880, 1758, 1456, 1383 และ 1364, 1190 และ 1090 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นของหมู่ CH stretching, $\text{C}=\text{O}$ ในหมู่เอสเทอร์, CH_3 bending, CH deformation และ $\text{C}-\text{O}$ stretching ตามลำดับ ตามที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น สำหรับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชนั้น พีคในช่วง 3600–3200 cm^{-1} ปรากฏขึ้นอย่างชัดเจน เนื่องจากสตาร์ชมีหมู่ $-\text{OH}$ เป็นองค์ประกอบหลัก ทำให้เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชมีความชอบน้ำ (hydrophilic) สูง สำหรับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรด้วยสารประกอบโซเลน CPMS พีคที่ 1250 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นของหมู่ $\text{C}-\text{Cl}$ wagging ใน CPMS ปรากฏขึ้น นอกจากนี้ เรายังพบการเลื่อนของพีค (peak shifting) ในช่วง 1100–1070 cm^{-1} ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสั่นของหมู่ $\text{C}-\text{O}$ stretching และพันธะของ $\text{Si}-\text{O}$ โดยเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชแสดงตำแหน่งการสั่นของหมู่ $\text{C}-\text{O}$ stretching ที่ 1090 cm^{-1} ในขณะที่เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชตัดแปรด้วย CPMS และคอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรด้วย CPMS แสดงพีคที่ 1085 cm^{-1} และความเข้มของพีค ณ ตำแหน่งนี้สูงกว่าบริเวณข้างเคียง ซึ่งชี้ให้เห็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบโซเลนกับหมู่ $-\text{OH}$ ของพอลิแซ็กคาไรด์



รูปที่ 4.19 Degree of substitution (DS) ของสารประกอบไฮโดรเจนในสตาร์ชที่ถูกดัดแปร ทำได้โดยใช้เทคนิค ^1H NMR โดยนำผลวิเคราะห์โปรตอนที่ได้มาคำนวณหาค่า Degree of substitution (DS) ซึ่งคำนวณได้จากสัดส่วนของพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของสารประกอบไฮโดรเจนต่อพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของกลูโคส 1 วง

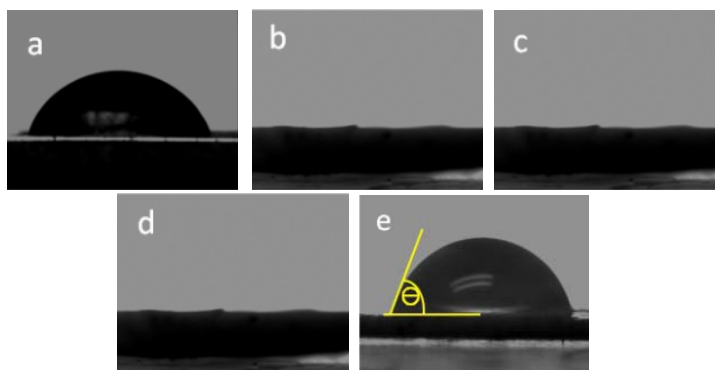
จากการหาปริมาณสารประกอบไฮโดรเจนในสตาร์ชที่ถูกดัดแปร ทำได้โดยใช้เทคนิค ^1H NMR โดยนำผลวิเคราะห์โปรตอนที่ได้มาคำนวณหาค่า Degree of substitution (DS) ซึ่งคำนวณได้จากสัดส่วนของพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของสารประกอบไฮโดรเจนต่อพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของกลูโคส 1 วง

จาก ^1H NMR เราพบว่าพีคของโปรตอนของสารประกอบไฮโดรเจนปรากฏอยู่ในช่วง 0.8–1.2 ppm ซึ่งแสดงถึง $-\text{CH}_2-$ ของสารประกอบไฮโดรเจนและพีคของโปรตอนของกลูโคสจะปรากฏที่ตำแหน่ง 5.3 ppm ซึ่งแสดงถึง $-\text{CH}-$ ตำแหน่งที่ 1 ของวงกลูโคสในโมเลกุลของสตาร์ช

เมื่อพิจารณาปริมาณสารประกอบไฮโดรเจนที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ OH บนสายโซ่ของสตาร์ชจากค่า DS ที่คำนวณได้ เราพบว่าค่า DS สูงที่สุดที่ความเข้มข้นของสารประกอบไฮโดรเจน 30% (สตาร์ชที่ดัดแปรด้วย GPMS และ APMS) และ 40% (สตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS) โดยสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย APMS มีค่า DS ถึง 2.25 ในขณะที่ CPMS และ GPMS มีค่า DS เท่ากับ 1.37 และ 0.53 ตามลำดับ (ดังแสดงในรูปที่ 4.19)

2.3. การศึกษาการปรับปรุงความไม่ชอบน้ำของสตาร์ชและเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ดัดแปรด้วยสารประกอบไฮโดรเจน

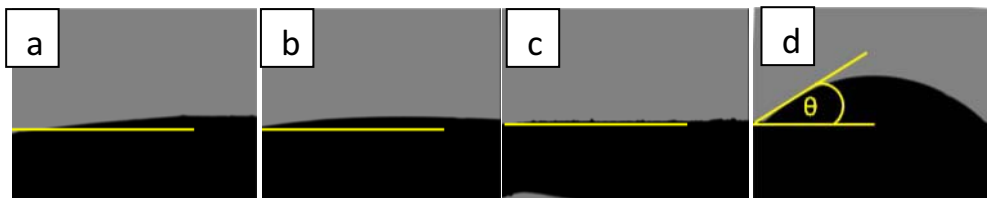
2.3.1 การปรับปรุงความไม่ชอบน้ำของสตาร์ช (สังเกตจากการวัดค่ามุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับผิวของสตาร์ชต่าง ๆ)



รูปที่ 4.20 มุมสัมผัส (contact angle) ของน้ำบนพื้นผิวของ (a) ฟิล์ม PLA (b) สตาร์ช (c) สตาร์ชดัดแปรด้วย GPMS (d) สตาร์ชดัดแปรด้วย APMS และ (e) สตาร์ชดัดแปรด้วย CPMS

เนื่องจากโครงสร้างของสตาร์ชประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก ทำให้สตาร์ชมีความชอบน้ำ (hydrophilic) สูง จึงเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้สตาร์ชทั่วไปไม่สามารถถูกผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับ PLA ซึ่งมีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ได้ รูปที่ 4. 20 (a) แสดงหยดน้ำบนผิวฟิล์ม PLA ซึ่งทำมุม 70 ± 5 องศา กับผิวฟิล์ม ในขณะที่หยดน้ำไม่สามารถอยู่บนพื้นผิวของสตาร์ชได้ (รูปที่ 4. 20 (b)) ผลผสมสัมผัสของน้ำบนสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย GPMS และ APMS (รูปที่ 4. 20 (c)–(d)) แสดงให้เห็นว่า หยดน้ำไม่สามารถอยู่บนพื้นผิวได้เช่นกัน ซึ่งหมายถึง สตาร์ชดัดแปรทั้ง 2 ชนิดยังมีความชอบน้ำอยู่ เมื่อสตาร์ชถูกดัดแปรด้วยสารประกอบไฮโดรเจน CPMS ผลการทดลอง (รูปที่ 4. 20 (e)) แสดงให้เห็นว่า หยดน้ำสามารถอยู่บนพื้นผิวของสตาร์ชที่ถูกดัดแปรด้วย CPMS ได้ โดยเกิดมุม 60 ± 5 องศา กับพื้นผิว ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่สารประกอบไฮโดรเจน CPMS เกิดพันธะโคเวเลนต์กับหมู่ OH ของแป้ง ทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างน้ำกับสตาร์ชลดลง จึงมีผลทำให้พื้นผิวของสตาร์ชมีความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น⁵²

2.3.2 การปรับปรุงความไม่ชอบน้ำของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช (สังเกตจากการวัดค่ามุมสัมผัสระหว่างหยดน้ำกับผิวของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชต่าง ๆ)



รูปที่ 4.21 มุมสัมผัส (contact angle) ของน้ำบนพื้นผิวของ (a) เทอร์มอพลาสติกสตาร์ช (b) เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วย GPMS (c) เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วย APMS และ (d) เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วย CPMS

เมื่อทำคอมพาวนด์สตาร์ชให้เป็นเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช ผลการวัดมุมสัมผัสของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วย GPMS และ APMS (รูปที่ 4. 21 (a)–(c)) แสดงให้เห็นว่า มีบางส่วนของน้ำเหลืออยู่บนพื้นผิวของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช ซึ่งอาจเป็นเพราะการเปลี่ยนแปลงให้เป็นเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชนั้น ทำให้พันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล (intermolecular hydrogen bond) ของพอลิแซ็กคาไรด์ถูกทำลายลง ความชอบน้ำของสตาร์ชจึงลดลง อย่างไรก็ตาม โครงสร้างทางเคมีของสตาร์ชไม่ได้ถูกทำให้เปลี่ยนแปลงไป (หมู่ OH ของสตาร์ชไม่ได้ถูกทำปฏิกิริยาทางเคมีกับกลีเซอรอลที่ได้เติมลงไป) เนื่องจากกลีเซอรอลทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) ให้กับสตาร์ช โดยลดอุณหภูมิหลอมของสตาร์ชลง (เนื่องจากสตาร์ชมีอุณหภูมิหลอมใกล้เคียงกับอุณหภูมิการสลายตัว ทำให้เป็นอุปสรรคในการขึ้นรูปชิ้นงานของสตาร์ช)^{53–56}

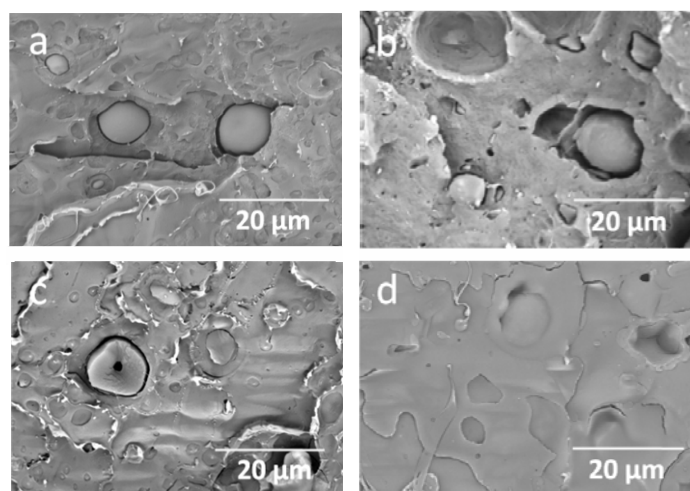
เมื่อทำการวัดมุมสัมผัสจากรูปที่ 4.21 (a), (b) เราพบว่าหยดน้ำทำมุมประมาณ 10 ± 2 องศา บนพื้นผิวตัวอย่าง แสดงให้เห็นถึงความสามารถของน้ำในการซึมผ่านพื้นผิวของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชได้ แต่บางส่วนของหยดน้ำยังสามารถอยู่บนพื้นผิวได้ เช่นเดียวกับกรณีของสตาร์ชที่ถูกดัดแปรด้วย CPMS

สำหรับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชของสตาร์ชที่ดัดแปรด้วยไฮโดรเจน CPMS (รูปที่ 4. 21 (d)) นั้น เราพบว่า หยดน้ำทำมุมเท่ากับ 40 ± 5 องศา กับพื้นผิว ซึ่งแสดงถึงประสิทธิภาพของ CPMS ในการปรับปรุงความไม่ชอบน้ำของสตาร์ช อย่างไรก็ตาม มุมของน้ำบนผิวเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ดัดแปรด้วยไฮโดรเจน CPMS มีค่าต่ำกว่ากรณีของสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS ดังรูปที่ 4.19 (e) (60 ± 5 องศา) ทั้งนี้เพราะกลีเซอรอลมีหมู่ OH ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้ ความชอบน้ำของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชของสตาร์ชที่ดัดแปรด้วยไฮโดรเจน CPMS จึงเพิ่มขึ้น⁵²

2.4. การศึกษาลักษณะพื้นผิวของคอมพาวนด์

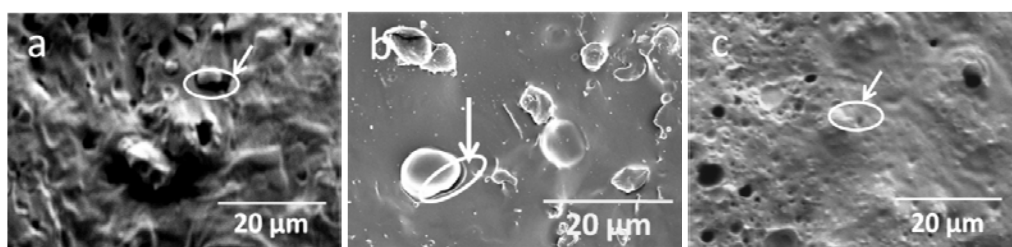
2.4.1 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดที่มีองค์ประกอบของสตาร์ช

โดยทั่วไป การผสมสตาร์ชกับพอลิเมอร์นั้นมีปัญหาที่สำคัญ คือ ความไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างสตาร์ช (ที่ชอบน้ำ) และพอลิเมอร์ (ไม่ชอบน้ำ) การดัดแปรโครงสร้างของสตาร์ชจึงเป็นหนทางหนึ่งที่สามารถเพิ่มความเข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำได้ รูปที่ 4.22 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของคอมพาวนด์ที่ได้จาก PLA กับสตาร์ช ช่องว่างระหว่างเนื้อพอลิเมอร์ PLA และเม็ดกลมของสตาร์ช ไม่ว่าจะเป็นสตาร์ชที่ไม่ถูกดัดแปรหรือสตาร์ชที่ถูกดัดแปรด้วย GPMS หรือ APMS เกิดขึ้นเป็นบริเวณกว้างอย่างชัดเจน ในขณะที่ PLA ที่คอมพาวนด์กับสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS นั้น มีความเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งส่งผลต่อสมบัติเชิงกลที่แตกต่างกันของฟิล์มระหว่างฟิล์มที่มีความเข้าเป็นเนื้อเดียวกันและฟิล์มที่มีการแยกชั้นของอนุภาคของสตาร์ชเกิดขึ้น ดังที่ได้แสดงไว้ใน 2.7 การศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มคอมพาวนด์



รูปที่ 4.22 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ (a) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ช (b) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชดัดแปรด้วย GPMS (c) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชดัดแปรด้วย APMS และ (d) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชดัดแปรด้วย CPMS

การปรับปรุงสตาร์ชให้เป็นเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชนั้น ช่วยลดการแยกชั้นกันระหว่างสตาร์ชและ PLA ได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.23 คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS แสดงให้เห็นถึงความเข้าเป็นเนื้อเดียวกันอย่างชัดเจน (รูปที่ 4. 23 (c)) โดยปริมาณของสารประกอบไฮเลนที่ใช้ในการดัดแปรเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชคิดเป็นร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก คณะผู้วิจัยได้ศึกษาปริมาณของสารประกอบไฮเลน CPMS ที่มีผลต่อเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช พบว่า เมื่อปริมาณสารประกอบไฮเลนในเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชต่ำกว่าร้อยละ 15 ฟิล์มที่ได้มีผิวที่หยาบคล้ายกับฟิล์มที่ได้จากคอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชและเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วย GPMS

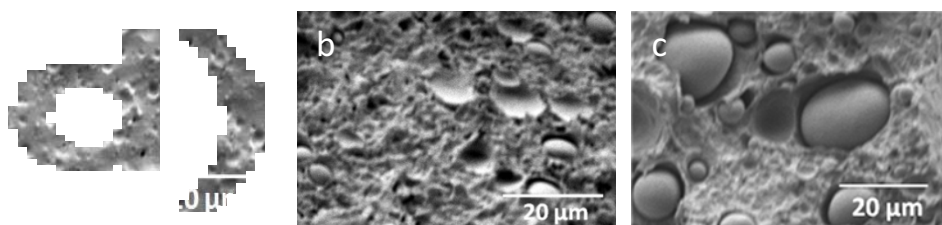


รูปที่ 4.23 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ (a) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช (b) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วย GPMS และ (c) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วย CPMS (ในอัตราส่วน PLA:TPS 70:30)

2.4.2 การศึกษาลักษณะพื้นผิวของคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดที่มีสารเติมแต่งอื่น ๆ

ในกรณีของพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกใน PLA ผลการวิเคราะห์คอมพาวนด์ที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด พบว่า พื้นผิวมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่พบการแยกวัฏภาคของสารใดๆ นอกจากนั้น ยังพบช่องและรูในเนื้อพอลิเมอร์ ซึ่งอาจเป็นผลของความชื้นในอากาศที่เม็ดยคอมพาวนด์ (extrudate) ดูดซับไว้ และเมื่อถูกหลอมอีกครั้งในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสำหรับกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด ความชื้นที่ถูกดูดซับไว้ระเหยออก ทำให้เกิดฟองอากาศภายในแผ่นฟิล์มที่นำมาตรวจสอบ

จากที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นเกี่ยวกับ PBAT ที่ไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันกับ PLA ได้นั้น เมื่อปริมาณของ PBAT สูงขึ้นถึงร้อยละ 30 (รูปที่ 4.24 (b), (c)) การแยกวัฏภาคปรากฏขึ้นอย่างเด่นชัดโดยพบช่องว่างระหว่างส่วนของ PBAT ในโครงร่างของพอลิแล็กติกแอซิด และขนาดของ PBAT ที่ใหญ่ขึ้นตามปริมาณที่ผสม รวมถึงความหลากหลายของขนาด PBAT ซึ่งแสดงถึง ความไม่สม่ำเสมอในการรวมตัวของ PBAT (poor dispersion) ใน PLA



รูปที่ 4.24 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของ (a) คอมพาวนด์ของ PLA กับ PEG ในอัตราส่วน 90:10 (b) คอมพาวนด์ของ PLA:PBAT:PEG ในอัตราส่วน 80:10:10 และ (c) คอมพาวนด์ของ PLA:PBAT:PEG ในอัตราส่วน 60:30:10

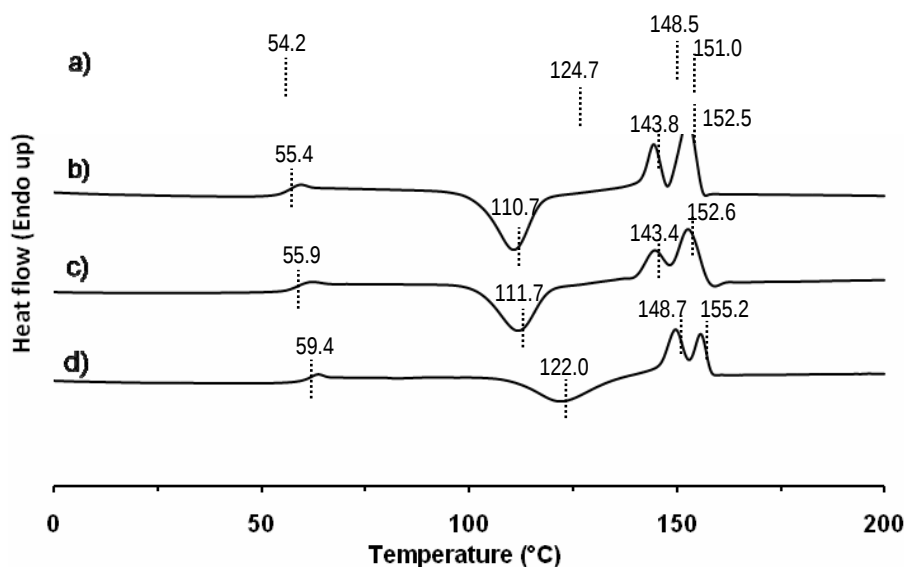
2.5. การศึกษาสมบัติทางความร้อน

2.5.1 สมบัติทางความร้อนของสารผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับสตาร์ชและสตาร์ชดัดแปรด้วยสารประกอบไซเลน

โดยทั่วไป อุณหภูมิหลอมของ PLA (melting temperature) อยู่ที่ประมาณ 160 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature) อยู่ในช่วง 55-60 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิห้อง (ประมาณ 25-30 องศาเซลเซียส) จึงทำให้ฟิล์มของ PLA มีลักษณะแข็งเปราะ เป็นอุปสรรคต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการความยืดหยุ่นสูง นอกจากนี้ PLA ยังคงมีอัตราการตกผลึกช้า ทำให้ฟิล์มของ PLA ไส แต่มีสมบัติ

เชิงกลที่ค่อนข้างต่ำ โดยอุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature) ของ PLA นั้น อยู่ที่ประมาณ 125 องศาเซลเซียส และมีช่วงการตกผลึกกว้าง (100–145 องศาเซลเซียส) ซึ่งยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วย DSC ในรูปที่ 4.25 (a)

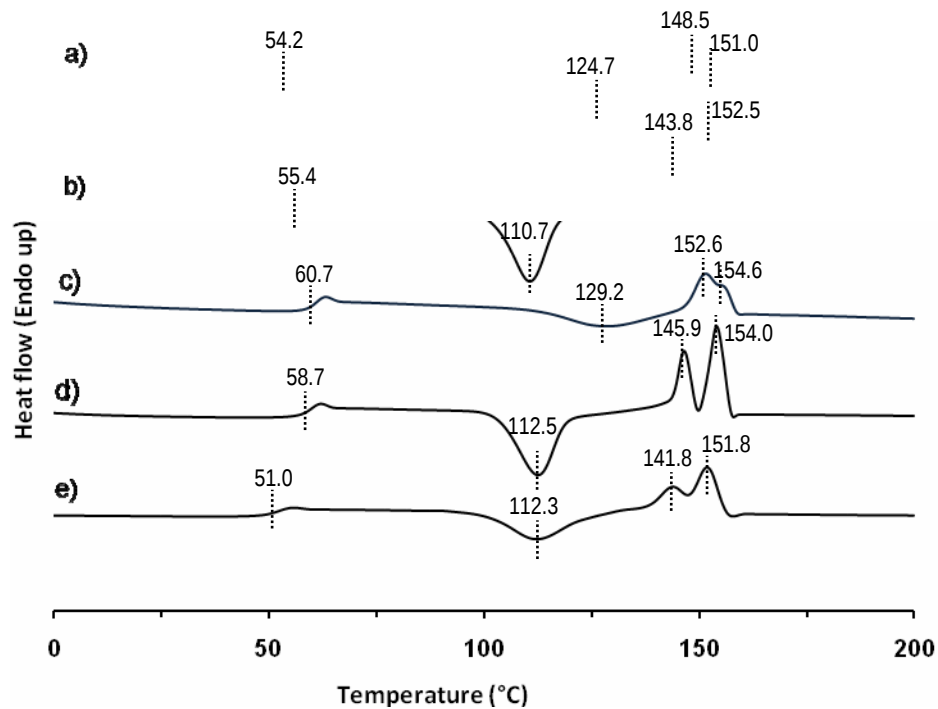
รูป 4.25 (b)–(d) แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของคอมพาวนด์ที่เตรียมได้จาก PLA และสตาร์ชในอัตราส่วนที่ต่างกัน เมื่อผสม PLA กับสตาร์ชในอัตราส่วน 90:10 อุณหภูมิการเกิดผลึกของคอมพาวนด์ลดลงเป็น 110.7 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับ PLA กับสตาร์ชในอัตราส่วน 70:30 ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคของสตาร์ชสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งการเกิดผลึกของ PLA ดังที่ได้มีการรายงานไว้แล้ว²⁸ แต่เมื่ออัตราส่วนของสตาร์ชสูงถึงร้อยละ 50 อุณหภูมิการเกิดผลึกของคอมพาวนด์มีค่าสูงขึ้นใกล้เคียงอุณหภูมิการเกิดผลึกของพอลิแล็กติกแอซิดที่ไม่ผสมสตาร์ช เมื่อพิจารณาอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชมีอุณหภูมิคล้ายแก้วสูงขึ้น เมื่อปริมาณสตาร์ชเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.25 DSC Thermogram ของคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดกับสตาร์ชในปริมาณต่าง ๆ (a) PLA คอมพาวนด์ของ PLA กับแป้งในอัตราส่วน (b) 90:10 (c) 70:30 และ (d) 50:50

รูปที่ 4.26 แสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature) อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature) และอุณหภูมิหลอม (melting temperature) ของ PLA และคอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชในอัตราส่วน 90:10 คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชดัดแปรด้วย GPMS และ APMS แสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วเพิ่มขึ้นถึง 60 องศาเซลเซียส ในขณะที่อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของคอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชดัดแปรด้วย CPMS ลดลงเป็น 51 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลจากความเข้ากันได้เป็นอย่างดีระหว่าง PLA กับสตาร์ชที่ถูกดัดแปร เมื่อพิจารณาเรื่องผลของสตาร์ชดัดแปรต่อการเกิดผลึก อุณหภูมิการเกิดผลึกของคอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชดัดแปรมีค่าลดลง เมื่อเทียบกับ PLA ทั้งนี้เนื่องจากสตาร์ชดัดแปรสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งการเกิดผลึกของ PLA ดังเช่นตัวอย่างของสตาร์ชดัดแปรด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรย ซึ่งสามารถเร่งการเกิดผลึกของพอลิโพรพิลีน⁵⁷ ยกเว้นกรณีของคอมพาวนด์ PLA กับสตาร์ชดัดแปรด้วย GPMS ซึ่งแสดงอุณหภูมิการเกิดผลึกที่สูงขึ้นและช่วงการเกิดผลึกที่กว้างคล้าย PLA ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจาก GPMS ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ ทำให้สตาร์ชเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง (crosslinking) ระหว่างสายโซ่พอลิแซ็กคาไรด์ เมื่อได้รับความร้อน ดังนั้นสตาร์ชที่ถูกดัดแปรด้วย GPMS จึงไม่สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งการเกิดผลึกให้กับ PLA ได้

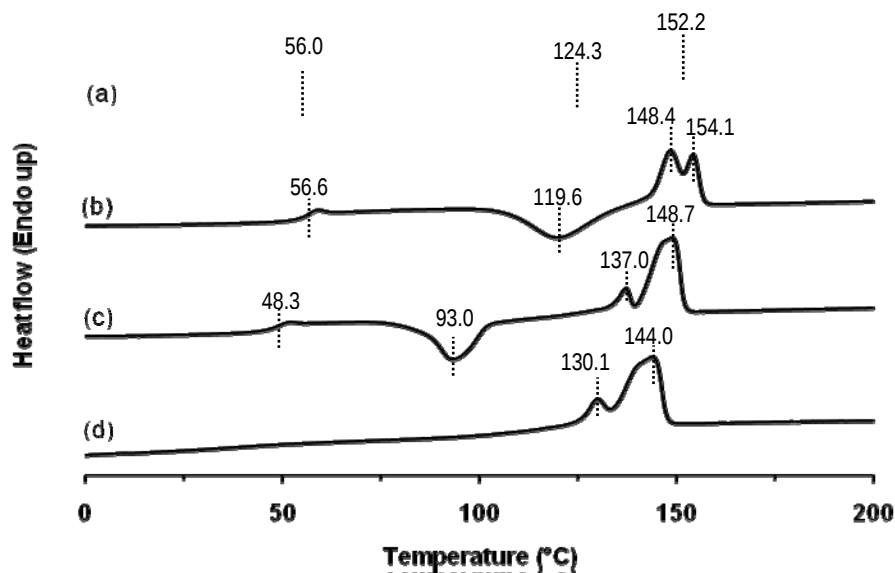
เมื่อเปรียบเทียบช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึกของ PLA และคอมพาวนด์ที่เตรียมได้ คอมพาวนด์ของ PLA ที่ผสมกับสตาร์ชดัดแปรด้วย CPMS แสดงช่วงการเกิดผลึกที่กว้าง (broad peak) เทียบกับช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึกของพอลิแล็กติกแอซิดที่ผสมกับแป้งดัดแปรอื่นๆ นอกจากนี้ช่วงการหลอมเหลวของคอมพาวนด์แสดงตำแหน่งสูงสุด 2 ตำแหน่ง ซึ่งอาจเป็นผลจากความแตกต่างของรูปแบบผลึกของ PLA (PLA commercial grade ประกอบด้วย D- และ L-isomers)⁵⁸⁻⁵⁹



รูปที่ 4.26 DSC Thermogram ของ (a) PLA (b) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ช (c) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชดัดแปรด้วย GPMS (d) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชดัดแปรด้วย APMS และ (e) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชดัดแปรด้วย CPMS ในอัตราส่วน PLA:สตาร์ช = 90:10

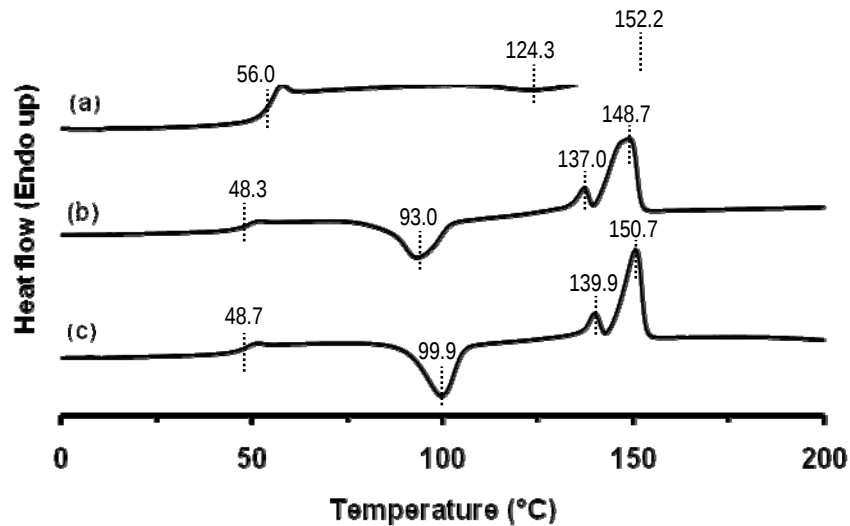
2.5.2 สมบัติทางความร้อนของคอมพาวนด์ระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชและเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปร

รูปที่ 4.27 แสดงสมบัติทางความร้อนของคอมพาวนด์ PLA ที่มีองค์ประกอบของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช เมื่อปริมาณเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชเพิ่มขึ้น อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิการเกิดผลึก และอุณหภูมิหลอมลดลง ทั้งนี้ อาจเป็นผลมาจากกลีเซอรอลที่อยู่ในเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช ซึ่งกลีเซอรอลสามารถทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) ให้กับพอลิเมอร์ทั่วไป รวมทั้ง PLA ได้⁴ ในการทดลองนี้ อัตราส่วนของกลีเซอรอลต่อแป้งที่ใช้ในการเตรียมเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช (กลีเซอรอล:แป้ง = 65:35) คงที่ ดังนั้นเมื่อปริมาณของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชในคอมพาวนด์สูงขึ้น ปริมาณกลีเซอรอลของระบบจึงเพิ่มขึ้นด้วย และกลีเซอรอลช่วยให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เคลื่อนที่ได้ง่าย จึงทำให้สายโซ่เกิดการจัดเรียงตัว ซึ่งเอื้อต่อการเกิดผลึกได้ง่ายขึ้น ในขณะที่ PLA ที่ไม่ถูกผสมเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช (รูปที่ 4.26(a)) เกิดผลึกช้าและมีความเป็นผลึกต่ำ⁵⁶



รูปที่ 4.27 DSC Thermogram ของคอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชในอัตราส่วนต่างๆ (a) PLA (b) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชในอัตราส่วน 70:30 (c) 60:40 และ (d) 50:50

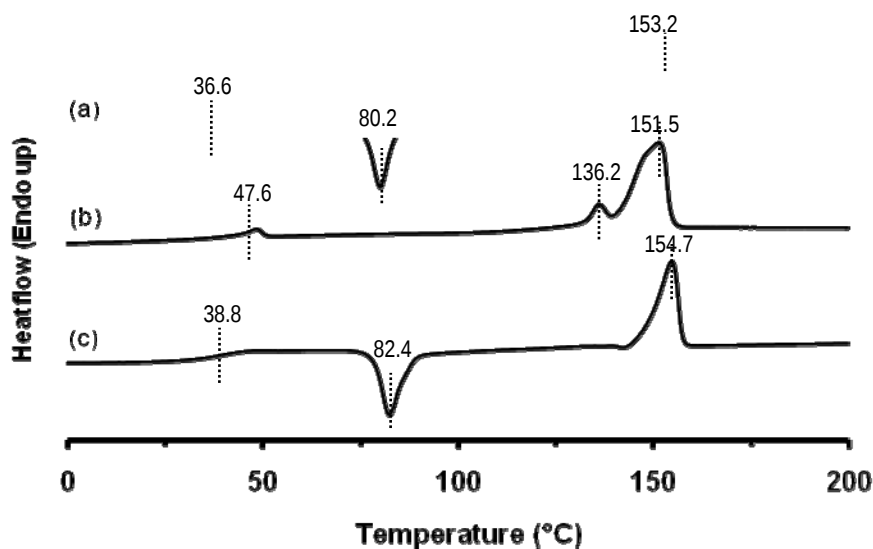
ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดแสดงให้เห็นความเป็นเนื้อเดียวกันของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS ผู้วิจัยเลือกเตรียมคอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วยไซเลน CPMS รูปที่ 4.28 แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของคอมพาวนด์ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วยไซเลน CPMS ในอัตราส่วน 60:40 เมื่อเปรียบเทียบคอมพาวนด์ระหว่าง PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ไม่ได้ดัดแปรและดัดแปรด้วย CPMS เราพบว่า อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน แต่อุณหภูมิการเกิดผลึกของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS สูงกว่าและเอนทาลปีของการตกผลึกเพิ่มขึ้นจาก 15.01 J/g เป็น 22.43 J/g ซึ่งอาจเป็นผลจากสภาพเข้ากันได้ที่เกิดขึ้นระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ถูกดัดแปร



รูปที่ 4.28 DSC Thermogram ของ (a) PLA (b) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช และ (c) คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชตัดแปรด้วยไซเลน CPMS ในอัตราส่วน 60:40

2.5.3 สมบัติทางความร้อนของคอมพาวนด์ระหว่างพอลิแลกติกแอซิดกับพอลิเอทิลีนไกลคอล

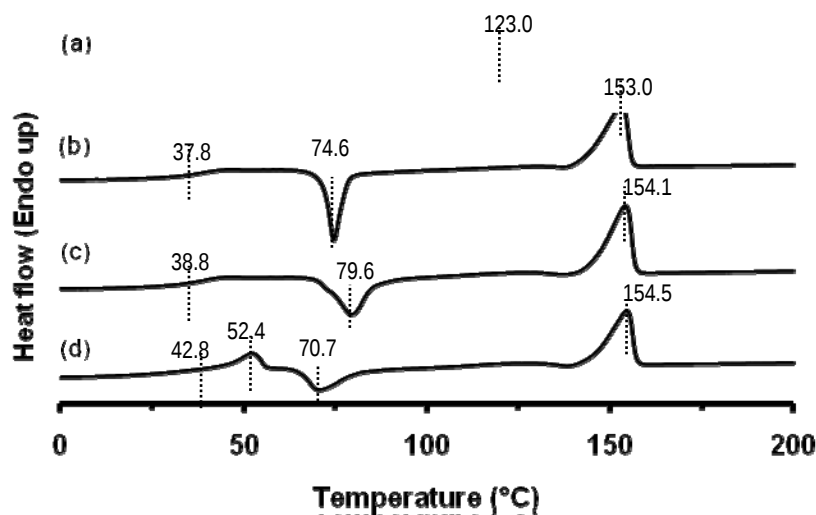
เมื่อทำคอมพาวนด์ PLA ด้วย PEG ในอัตราส่วนต่างๆ ผลการวิเคราะห์ทางความร้อน (รูปที่ 4.29) แสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วลดลงมาที่ประมาณ 40 ± 5 องศาเซลเซียส และมีช่วงการเกิดผลึกเกิดขึ้นอย่างชัดเจนที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส (สำหรับคอมพาวนด์ของ PLA และ PEG ในอัตราส่วน 85:15 อุณหภูมิการเกิดผลึกอยู่ที่ 90 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดขึ้นในช่วงการลดอุณหภูมิของระบบ (cooling) เช่นเดียวกับการเกิดผลึกของพอลิเอทิลีน) ทั้งนี้เนื่องมาจาก PEG ทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกใน PLA เอื้อต่อการเคลื่อนตัวของสายโซ่ PLA เช่นเดียวกับกลีเซอรอล⁴ อย่างไรก็ตาม หากปริมาณ PEG สูงถึง 20% มีผลให้ความแข็งแรงของพอลิเมอร์ขณะหลอมลดลงจนไม่สามารถคงตัวเป็นเส้น เมื่อออกจากเครื่องอัดรีด



รูปที่ 4.29 DSC Thermogram ของคอมพาวนด์ของ PLA และ PEG ในอัตราส่วน (a) 90:10 (b) 85:15 และ (c) 80:20 (สังเกตจากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 แก่ระบบ)

2.5.4 สมบัติทางความร้อนของคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดกับพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพชนิดอื่น ๆ

เพื่อศึกษาผลของพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ชนิดอื่น ๆ พอลิบิวทีลีนอะดิเพทเทรฟทาเรต (PBAT) เป็นตัวอย่างหนึ่งที่ผู้วิจัยเลือกใช้ คอมพาวนด์ของ PLA PBAT และ PEG ถูกเตรียมในอัตราส่วนที่ต่างกัน ได้แก่ 80:10:10 70:20:10 และ 60:30:10 (รูปที่ 4.30 (a)-(c)) รูปที่ 4.30 แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของคอมพาวนด์ที่เตรียมได้ คอมพาวนด์ที่มี PBAT เป็นองค์ประกอบ แสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วและอุณหภูมิการเกิดผลึกต่ำกว่าคอมพาวนด์ที่มีเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช เนื่องจากอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของ PBAT ต่ำ (-50 องศาเซลเซียส) จึงช่วยลดอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของคอมพาวนด์ลงไปถึง 38 องศาเซลเซียส อุณหภูมิการเกิดผลึกของคอมพาวนด์อยู่ในช่วง 70-80 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ PBAT เพิ่มมากขึ้นเป็นร้อยละ 30 ขององค์ประกอบทั้งหมด คอมพาวนด์แสดงพีคการดูดพลังงาน 2 ตำแหน่ง (52.4 และ 154.5 องศาเซลเซียส) ซึ่งอาจเป็นผลจากความไม่เป็นเนื้อเดียวกันระหว่าง PLA กับ PBAT อีกทั้งในระบบคอมพาวนด์มีองค์ประกอบของ PEG ซึ่งเป็นสารเสริมสภาพพลาสติก จึงทำให้อุณหภูมิหลอมปรากฏที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของ PBAT (123 องศาเซลเซียส) (รูปที่ 4.30 (a)) ดังนั้น การผสม PBAT และ PEG ช่วยลดอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วและเอื้อในการเกิดผลึก ซึ่งน่าจะช่วยให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของพอลิเมอร์ที่เติมมากเกินไป มีผลทำให้เกิดการแยกชั้นและส่งผลกระทบต่อสมบัติสุดท้ายเช่นกัน

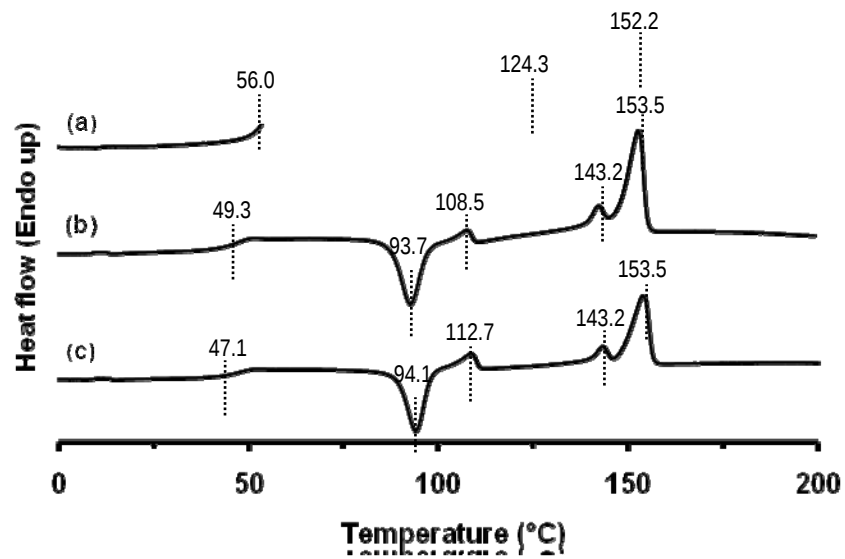


รูปที่ 4.30 DSC Thermogram ของ (a) PBAT และคอมพาวนด์ของ PLA/PBAT/PEG ในอัตราส่วน (b) 80/10/10 (c) 70/20/10 และ (d) 60/30/10

นอกจากนั้น ผู้วิจัยได้ทดลองใช้พอลิบิวทีลีนซัคซิเนต (PBS) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์แตกสลายทางชีวภาพที่มีความเหนียวและมีการผลิตในระดับอุตสาหกรรม เมื่อทำคอมพาวนด์ PLA กับ PBS และ SEBS อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของคอมพาวนด์ที่ได้นั้นลดลงเหลือประมาณ 48 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจาก PBS ที่เป็นองค์ประกอบของคอมพาวนด์ มีอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง (อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของ PBS มีค่าประมาณ -30 องศาเซลเซียส) นอกจากนี้ พีคที่แสดงการดูดกลืนพลังงานปรากฏขึ้น 3 ตำแหน่ง ได้แก่ 110 (อุณหภูมิหลอมของ PBS บริสุทธิ์) 143 และ 153 องศาเซลเซียส (อุณหภูมิหลอมของ PLA บริสุทธิ์) ซึ่งชี้ให้เห็นถึงการแยกวัฏภาค (phase separation) ระหว่าง PLA และ PBS อย่างชัดเจน แม้ว่าปริมาณ PBS ที่ถูกเติมลงไปมีเพียงร้อยละ 10

เมื่อพิจารณาผลของ SEBS (รูปที่ 4.31 (b), (c)) คอมพาวนด์ที่มีปริมาณ SEBS ที่ร้อยละ 5 และร้อยละ 10 แสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิการเกิดผลึก และอุณหภูมิหลอมของคอมพาวนด์ที่ประมาณ 48 94 และ 153 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ผลการทดลอง แสดงให้เห็นว่า ปริมาณของ SEBS ไม่มีผลต่อสมบัติทางความร้อนของคอมพาว

วนตัวอย่างเด่นชัด (อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของส่วนเอทิลีนและบิวทิลีนบนสายโซ่ของ SEBS มีค่าอยู่ในช่วง -60 ถึง -50 องศาเซลเซียส)

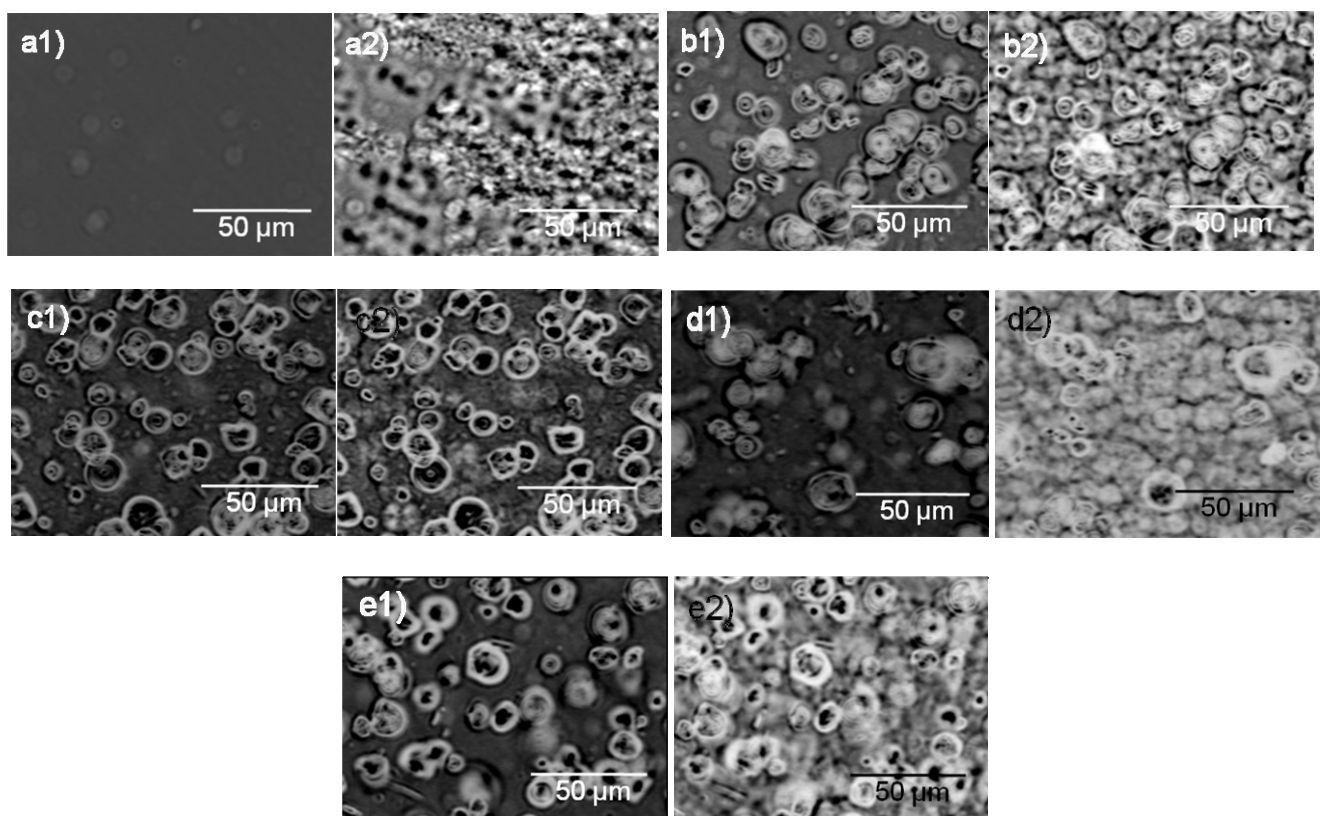


รูปที่ 4.31 DSC Thermogram ของ (a) PLA และคอมพาวนด์ของ PLA/PBS/SEBS ในอัตราส่วน (b) 85/10 /5 และ (c) 80/10/10

2.6. การศึกษาการเกิดผลึกของคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดกับสตาร์ช

การศึกษาการเกิดผลึกแบบ isothermal crystallization ทำได้โดยให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างที่อุณหภูมิหลอมจนตัวอย่างหลอมหมด แล้วลดอุณหภูมิไปที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษาการเกิดผลึก และคงไว้ที่อุณหภูมินั้นๆ จนผลึกเกิดขึ้น รูปที่ 4.32 แสดงภาพของสเฟียร์รูไลต์ที่เกิดขึ้น หลังการหลอมแล้วลดอุณหภูมิลงให้คงที่ที่ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิแรกเริ่มของการตกผลึก (ข้อมูลจากผลการวิเคราะห์ทางความร้อน) เป็นเวลา 30 นาที รูปที่ 4.32 (b)–(e) แสดงผลึกของเม็ดแป้งซึ่งมีลักษณะเป็นวงคล้ายกันหอย เวลาที่เริ่มเกิดสเฟียร์รูไลต์และการกระจายตัวของสเฟียร์รูไลต์ที่เกิดขึ้นมีความแตกต่างกัน กล่าวคือ สเฟียร์รูไลต์ของ PLA เริ่มเกิดขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 3 นาที และกระจายไม่สม่ำเสมอ เมื่อผสมสตาร์ชเข้ากับ PLA สเฟียร์รูไลต์เกิดเร็วขึ้น หลังจากเวลาผ่านไปประมาณ 2 นาที และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ เมื่อเทียบกับการเกิดสเฟียร์รูไลต์ของ PLA

สำหรับ PLA ที่ผสมกับสตาร์ชตัดแปรด้วยสารประกอบไฮเลนต่างชนิดกัน เวลาเริ่มต้นของการเกิดสเฟียร์รูไลต์ของ PLA ที่ผสมกับสตาร์ชตัดแปรด้วยสารประกอบไฮเลนทั้ง 3 ชนิดนั้นไม่แตกต่างกัน (ประมาณ 2–3 นาที) และการกระจายตัวของสเฟียร์รูไลต์ที่เกิดขึ้นใหม่นั้นสม่ำเสมอโดยทั่วกัน ผลดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเร่งการตกผลึกของสตาร์ชที่ถูกตัดแปรด้วยสารประกอบไฮเลน



รูปที่ 4.32 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ที่ 100 องศาเซลเซียส ณ นาทีที่ 0 (1) และนาทีที่ 30 (2) ของ (a) PLA (b) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ช (c) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชตัดแปรด้วย GPMS (d) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชตัดแปรด้วย APMS และ (e) คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ชตัดแปรด้วย CPMS

ตารางที่ 1 ช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึก อุณหภูมิการเกิดผลึกสูงสุด และอัตราการเกิดผลึกของคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดกับสตาร์ซสูตรต่างๆ ในอัตราส่วน 90:10

คอมพาวนด์	ช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึก (°C)	อุณหภูมิการเกิดผลึกสูงสุด (°C)	อัตราการเกิดสเฟียรูไลต์ ($\mu\text{m}/\text{min}$)
PLA	105 - 141.5	124.7	0.50 ± 0.02
PLA/สตาร์ซ	96.7 - 116.5	110.7	0.94 ± 0.02
PLA/สตาร์ซ-GPMS	110 - 142.7	129.2	0.65 ± 0.02
PLA/สตาร์ซ-APMS	97 - 118.9	112.5	0.60 ± 0.01
PLA/สตาร์ซ-CPMS	93.8 - 126	112.3	1.16 ± 0.05

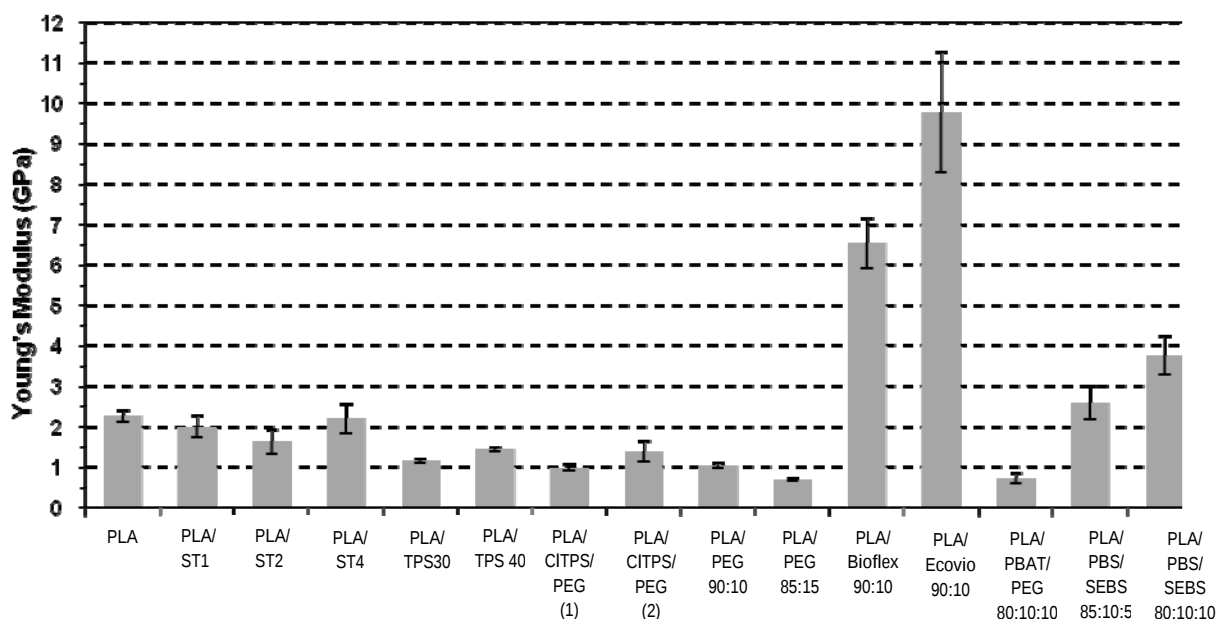
ตารางที่ 1 แสดงอัตราเร็วในการเกิดสเฟียรูไลต์ของ PLA คอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ซ และคอมพาวนด์ของ PLA กับสตาร์ซดัดแปรด้วยสารประกอบไซเลนชนิดต่างๆ เมื่อเปรียบเทียบกับ PLA อัตราเร็วในการเกิดสเฟียรูไลต์ของ PLA ที่ผสมสตาร์ซสูงขึ้น แสดงถึงการที่สตาร์ซช่วยเร่งการเกิดสเฟียรูไลต์ สำหรับ PLA ที่ผสมสตาร์ซดัดแปรด้วยสารประกอบไซเลน ชนิดของสารประกอบไซเลนที่ใช้ดัดแปรส่งผลต่ออัตราเร็วของการเกิดสเฟียรูไลต์เช่นกัน ตัวอย่างเช่น เมื่อผสมสตาร์ซที่ดัดแปรด้วย CPMS อัตราเร็วในการเกิดสเฟียรูไลต์ของ PLA เพิ่มขึ้น (ประมาณ 2 เท่า) ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์เชิงความร้อนที่ได้ กล่าวคือ อุณหภูมิเริ่มการตกผลึกและช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึกของคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดที่ผสมสตาร์ซดัดแปรด้วย CPMS นั้น มีค่าต่ำกว่าและมีช่วงอุณหภูมิการเกิดผลึกกว้างกว่า PLA จึงทำให้ สเฟียรูไลต์ของคอมพาวนด์เกิดเร็วขึ้น

2.7. การศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มคอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิด

2.7.1 การศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ได้จากคอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดแบบ single-layer

สำหรับคอมพาวนด์ที่สามารถขึ้นรูปด้วยการเป่าได้นั้น ฟิล์มที่ได้ถูกนำมาทดสอบสมบัติเชิงกล รูปที่ 4.33 แสดงค่ามอดุลัสของยังของฟิล์มสูตรต่าง ๆ ค่ามอดุลัสของยังของ PLA ที่มีองค์ประกอบของแป้งไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเด่นชัด ฟิล์มยังคงมีความแข็งเกร็งสูง (Rigidity, Young's Modulus ประมาณ 2,000 MPa) ต้องออกแรงดึงมากกว่าพอลิเอทิลีนจึงเสียรูปได้ (Young's Modulus ของ LDPE ประมาณ 20 MPa) เมื่อเปลี่ยนแป้งให้อยู่ในรูปของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช ค่ามอดุลัสของยังของฟิล์มจากคอมพาวนด์ที่ได้ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากกลีเซอรอลในเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกเหมือนกับ PEG ที่ช่วยในการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PLA ทำให้ฟิล์มมีความแข็งเกร็งลดลง

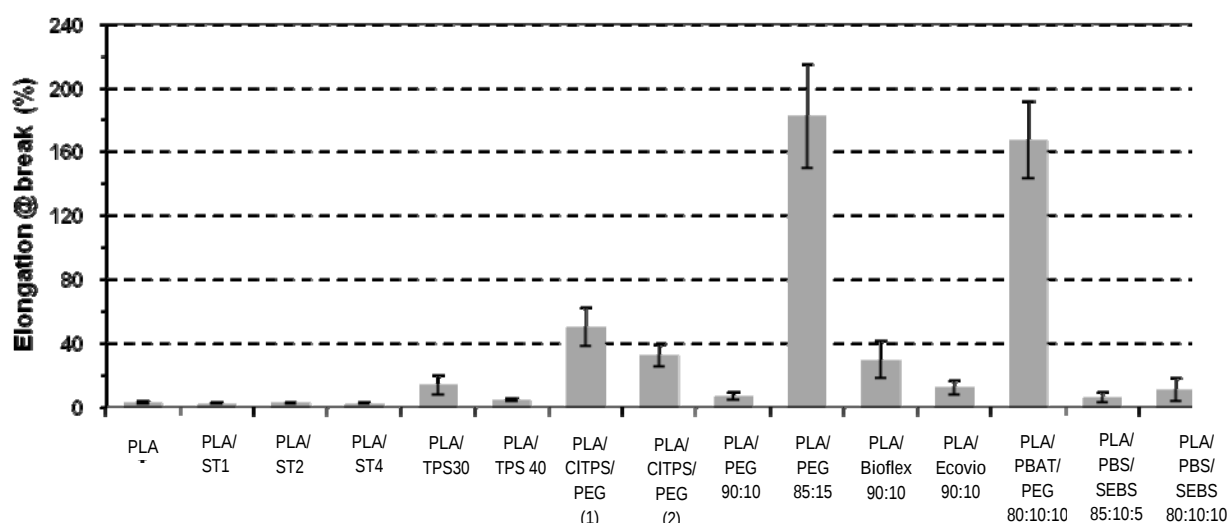
ในกรณีของฟิล์มจากคอมพาวนด์ระหว่าง PLA กับพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ชนิดอื่น ๆ ค่ามอดุลัสของยังของฟิล์ม PLA ที่คอมพาวนด์ด้วย Bioflex และ Ecovio มีค่าสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก Bioflex และ Ecovio เป็นพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีส่วนผสมของ PLA ทำให้เมื่อผสม Bioflex และ Ecovio เข้าไป จึงเป็นการเพิ่มความแข็งเกร็งในฟิล์ม ในขณะที่ฟิล์มจากคอมพาวนด์ PLA กับ PBAT ซึ่งเป็นพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีความยืดหยุ่นสูง แสดงค่ามอดุลัสของยังลดลงถึงครึ่งหนึ่ง เมื่อเทียบกับค่าของฟิล์ม PLA อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของ PBAT สูงเกินไป การแยกวัฏภาคเกิดขึ้น ทำให้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ยากต่อการขึ้นรูปด้วยการเป่าถุง เมื่อทำคอมพาวนด์ PLA กับ PBS และ SEBS ค่ามอดุลัสของยังสูงขึ้นอย่างชัดเจน และเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ SEBS ทั้งนี้อาจเป็นผลจากสไตรีนที่เป็นองค์ประกอบใน SEBS และมีวงอะโรมาติกในสายโซ่ จึงทำให้ฟิล์มสามารถต้านทานแรงดึงได้มากขึ้น



รูปที่ 4.33 มอดุลัสของยัง (Young's modulus, MPa) ของฟิล์ม PLA, PLA กับแป้ง (PLA/ST1), PLA กับแป้งตัดแปรด้วย GPMS (PLA/ST2), PLA กับแป้งตัดแปรด้วย CPMS (PLA/ST4), PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช 70:30 (PLA/TPS30), PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช 60:40 (PLA/TPS40), PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรด้วย CPMS 75:15:10 (PLA/CITPS/PEG (1)), PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรด้วย CPMS 70:25:5 (PLA/CITPS/PEG (2)), PLA/PEG 90:10, PLA/PEG 85:15,

PLA/Bioflex 90:10, PLA/Ecovio 90:10, PLA/PBAT/PEG 80:10:10, PLA/PBS/SEBS 85:10:5 และ PLA/PBS/SEBS 80:10:10

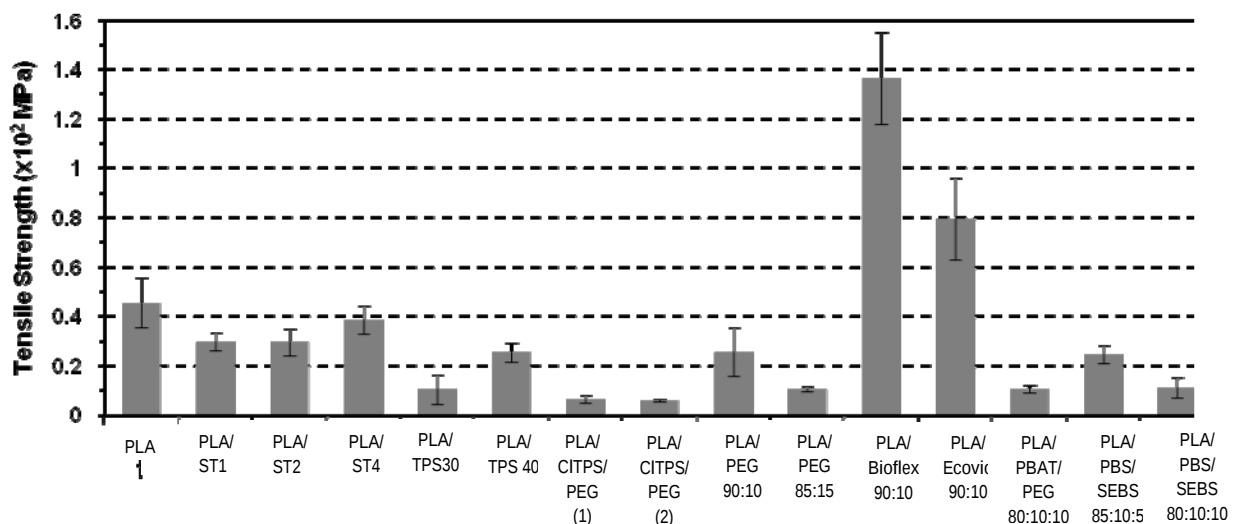
เมื่อพิจารณาค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (รูปที่ 4.34) พิล์ม PLA ซึ่งมีความเปราะ สามารถถูกดึงยืดได้น้อยมาก เมื่อเทียบกับฟิล์มพอลิเอทิลีน (Elongation @ break ของ LDPE ประมาณ 500–600%) แผ่นฟิล์มของคอมพาวนด์ PLA กับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (PLA/TPS30) นั้น สามารถยืดตัวได้มากกว่าฟิล์มของ PLA ประมาณ 4 เท่า แต่เมื่อเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชมีปริมาณเพิ่มขึ้นถึงร้อยละ 40 (PLA/TPS40) แผ่นฟิล์มที่ได้ยืดตัวได้ต่ำอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องมาจากปริมาณแป้งในคอมพาวนด์มีมากขึ้น ซึ่งแป้งเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีสถานภาพคล้ายยาง (rubbery state) ทำให้เป็นอุปสรรคต่อการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PLA สำหรับฟิล์มจากคอมพาวนด์ที่มีเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชดัดแปรด้วยสารประกอบไซเลน CPMS ฟิล์มที่เตรียมได้นั้นถูกดึงยืดได้มากกว่าฟิล์มจากคอมพาวนด์ที่มีเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ไม่ถูกดัดแปรอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้จะเป็นผลจากความเข้าเป็นเนื้อเดียวกันได้ระหว่าง PLA กับแป้งที่ถูกดัดแปรด้วยสารประกอบไซเลน CPMS รวมทั้งกลีเซอรอลและ PEG ที่ช่วยเสริมความยืดหยุ่นของฟิล์มปริมาณของ PEG ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกในฟิล์ม PLA มีอิทธิพลต่อค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดอย่างชัดเจน โดยค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของฟิล์ม PLA เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ PEG เพิ่มขึ้น กรณีของการเติม PBAT ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของฟิล์มเพิ่มขึ้นเป็น 160% ใกล้เคียงกับฟิล์มจากคอมพาวนด์ของ PLA/PEG 85/15 ซึ่งมีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดสูงถึง 180% ในกรณีของคอมพาวนด์ที่มีองค์ประกอบของ Bioflex และ Ecovio นั้น Bioflex และ Ecovio ช่วยปรับปรุงความยืดสูงสุด ณ จุดขาดของฟิล์ม PLA ได้ โดยฟิล์มของคอมพาวนด์ที่มีองค์ประกอบของ Bioflex และ Ecovio ถูกดึงยืดได้ใกล้เคียงกับฟิล์มของคอมพาวนด์ที่ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช นอกจากนั้น PBS และ SEBS ที่ผสมในคอมพาวนด์ ก็ช่วยเพิ่มความยืดสูงสุด ณ จุดขาดเช่นกัน



รูปที่ 4.34 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (Elongation at break, %) ของฟิล์ม PLA, PLA กับแป้ง (PLA/ST1), PLA กับแป้งดัดแปรด้วย GPMS (PLA/ST2), PLA กับแป้งดัดแปรด้วย CPMS (PLA/ST4), PLA กับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช 70:30 (PLA/TPS30) , PLA กับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช 60:40 (PLA/TPS40), PLA กับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS 75:15:10 (PLA/CITPS/PEG (1)), PLA กับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ดัดแปรด้วย CPMS 70:25:5 ขึ้นรูประดับอุตสาหกรรม (PLA/CITPS/PEG (2)), PLA/PEG 90:10, PLA/PEG 85:15, PLA/Bioflex 90:10, PLA/Ecovio 90:10, PLA/PBAT/PEG 80:10:10, PLA/PBS/SEBS 85:10:5 และ PLA/PBS/SEBS 80:10:10

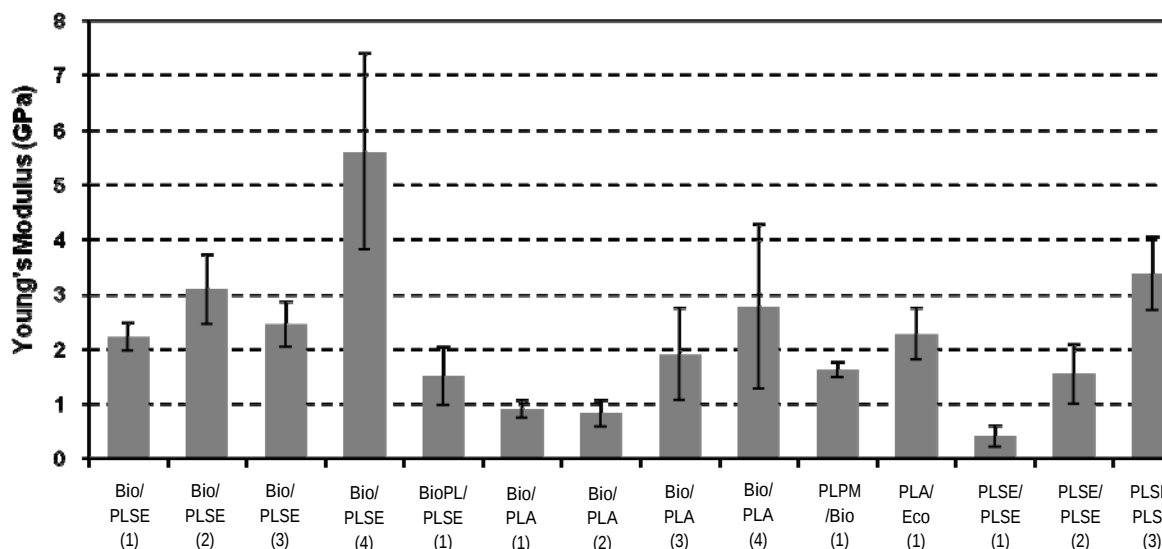
เมื่อพิจารณาค่าความแข็งแรงสูงสุดของฟิล์ม เราพบว่าฟิล์มของคอมพาวนด์ PLA กับแป้งที่ไม่ดัดแปรและแป้งที่ดัดแปรด้วย GPMS มีค่าลดลง (รูปที่ 4.35) ซึ่งน่าจะเป็นผลจากการแยกชั้นระหว่างแป้งและ PLA แต่เมื่อเตรียมฟิล์มจากคอมพาวนด์ของ PLA กับแป้งที่ดัดแปรด้วย CPMS ซึ่งมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ความแข็งแรงสูงสุดของฟิล์มที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับฟิล์มของ PLA (ค่าความแข็งแรงสูงสุดของ PLA 45 MPa) ซึ่งมีค่าสูงกว่าพอลิเอทิลีนเกือบสองเท่า (ค่าความแข็งแรงสูงสุดของพอลิเอทิลีน 20 MPa) สำหรับฟิล์มของคอมพาวนด์ PLA กับเทอร์โมพลาสติกสตาเรช PEG และ PBAT นั้น ค่าความแข็งแรงสูงสุดของฟิล์มลดลงอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้เนื่องมาจากองค์ประกอบเหล่านี้เอื้อต่อการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PLA ทำให้สายโซ่เคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น เมื่อออกแรงดึงให้ฟิล์มยืดจนขาด จึงใช้แรงน้อยลง เมื่อนำ Bioflex และ Ecovio มาคอมพาวนด์กับ PLA ค่าความแข็งแรงสูงสุดของฟิล์มคอมพาวนด์ที่ได้ถูกปรับปรุงอย่างเห็นได้ชัด โดยเพิ่มขึ้นประมาณ 2-3 เท่า ฟิล์มที่ได้มีความแข็งแรงสูงมาก ทนต่อแรงดึงได้สูงก่อนจะขาด

ดังนั้นหากมีวัตถุประสงค์ในการผลิตฟิล์มจาก PLA ให้มีความแข็งแรงหรือความยืดหยุ่นสูง การคอมพาวนด์ข้างต้นจึงเป็นอีกหนทางหนึ่งที่มีความเป็นไปได้ในการพัฒนาฟิล์มของ PLA



รูปที่ 4.35 ค่าความแข็งแรงสูงสุด (Tensile strength, MPa) ของฟิล์ม PLA, PLA กับสตาเรช (PLA/ST1), PLA กับสตาเรชดัดแปรด้วย GPMS (PLA/ST2), PLA กับสตาเรชดัดแปรด้วย CPMS (PLA/ST4), PLA กับเทอร์โมพลาสติกสตาเรช 70:30 (PLA/TPS30) , PLA กับเทอร์โมพลาสติกสตาเรช 60:40 (PLA/TPS40), PLA กับเทอร์โมพลาสติกสตาเรชที่ดัดแปรด้วย CPMS 75:15:10 (PLA/CITPS/PEG (1)), PLA กับเทอร์โมพลาสติกสตาเรชที่ดัดแปรด้วย CPMS 70:25:5 ขึ้นรูประดับอุตสาหกรรม (PLA/CITPS/PEG (2)), PLA/PEG 90:10, PLA/PEG 85:15, PLA/Bioflex 90:10, PLA/Ecovio 90:10 , PLA/PBAT/PEG 80:10:10, PLA/PBS/SEBS 85:10:5 และ PLA/PBS/SEBS 80:10:10

2.7.2 การศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มคอมพาวนด์พอลิแล็กติกแอซิดแบบ multi-layer



รูปที่ 4.36 มอดุลัสของยัง (Young's modulus, MPa) ของฟิล์ม PLA แบบ multi-layer ด้วยเครื่องอัดรีดที่ 1 เส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู 30 mm และเครื่องอัดรีดที่ 2 เส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู 20 mm มีดังนี้:

ชั้นที่ 1 : Bioflex, ชั้นที่ 2 : PLA/SEBS 95:5 (Bio/PLSE) ด้วยอัตราเร็ว 20, 20 rpm (1), 10, 30 rpm (2), 10, 25 rpm (3) และ 20, 10 rpm (4)

ชั้นที่ 1 : Bioflex/PLA, ชั้นที่ 2 : PLA/SEBS 95:5 (BioPL/PLSE) ด้วยอัตราเร็ว 20, 20 rpm (1)

ชั้นที่ 1 : Bioflex, ชั้นที่ 2 : PLA ด้วยอัตราเร็ว 10, 30 rpm (1), 50, 30 rpm (2), 20, 20 rpm (3) และ 20, 10 rpm (4)

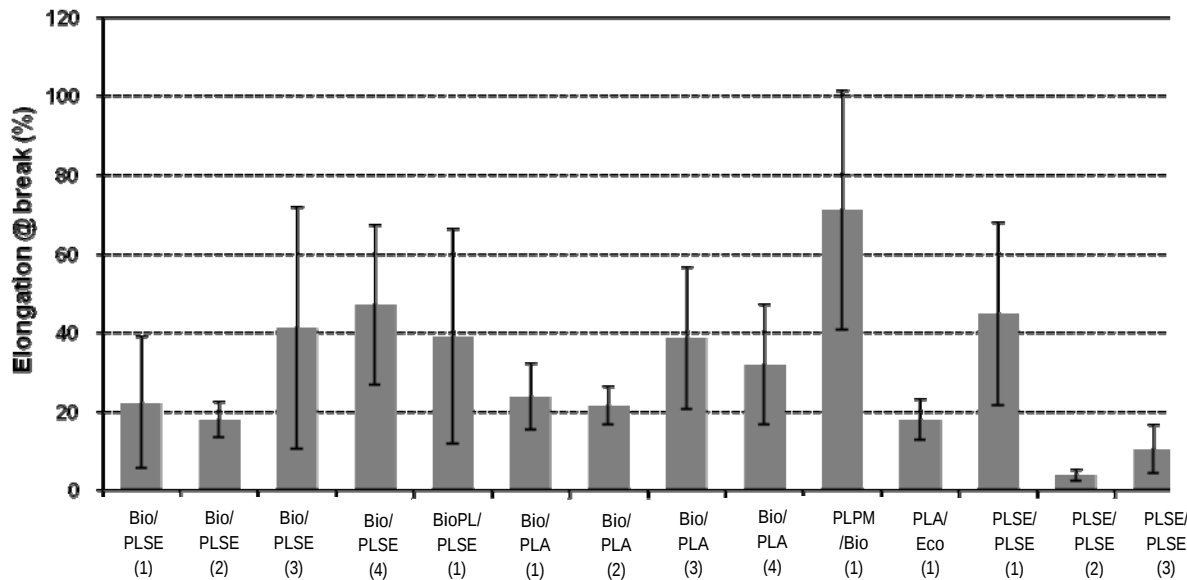
ชั้นที่ 1 : PLA/POM 95:5, ชั้นที่ 2 : Bioflex (PLPM/Bio) ด้วยอัตราเร็ว 20, 10 rpm (1)

ชั้นที่ 1 : PLA, ชั้นที่ 2 : Ecovio (PLA/Eco) ด้วยอัตราเร็ว 20, 10 rpm (1)

ชั้นที่ 1 คือ PLA/SEBS 99:1, ชั้นที่ 2 : PLA/SEBS 90:10 (PLSE/PLSE) ด้วยอัตราเร็ว 5, 30 rpm (1), 5, 20 rpm (2) และ 10, 20 rpm (3)

ในการศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มแบบ multi-layer นอกจากการศึกษาชนิดของพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้และสารเติมแต่งอื่นๆ แล้ว ผู้วิจัยได้ศึกษาภาวะในการขึ้นรูปของฟิล์มอีกด้วย อันได้แก่ อุณหภูมิ ความเร็วของสกรู และเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรูในเครื่องอัด เมื่อพิจารณาฟิล์มแบบ multi-layer ของ Bioflex/PLA/SEBS (1) ถึง (4) เราพบว่าค่ามอดุลัสของยังสูงกว่า ฟิล์ม PLA แบบ single-layer (ประมาณ 2 GPa) ทั้งนี้เพราะฟิล์มมีองค์ประกอบของ Bioflex ซึ่งมีความแข็งแรงเหมือน PLA แต่ยืดหยุ่นกว่า และ SEBS ที่ช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับ PLA ผลของ Bioflex ต่อค่ามอดุลัสของยังแสดงให้เห็นอย่างชัดเจน เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง Bio/PLSE (1) กับ (4) (อัตราเร็วของสกรูของชั้น PLA/SEBS น้อยกว่าชั้น Bioflex) อย่างไรก็ตาม การผสม POM และ Ecovio ไม่มีผลต่อค่ามอดุลัสของยัง ดังแสดงผลใกล้เคียงกับฟิล์ม PLA แบบ single layer คือ ประมาณ 2 GPa ทั้งนี้เนื่องมาจากความแข็งเกร็ง (Rigidity) ของ POM และ Ecovio กรณีของฟิล์มของ Bioflex/PLA แบบ multi-layer ค่ามอดุลัสของยังของฟิล์มนี้เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของ Bioflex เพิ่มขึ้น (Bio/PLA (1-4)) เช่นเดียวกับฟิล์ม Bioflex/PLA/SEBS (1) ถึง (4) สำหรับฟิล์มของ PLA/SEBS แบบ multi-layer (PLSE/PLSE (1-3)) ค่ามอดุลัสของยังของฟิล์มเพิ่มขึ้น เนื่องจากอิทธิพลของ PLA ที่มีปริมาณมากขึ้นในฟิล์ม (อัตราเร็วของสกรูของชั้น PLA/SEBS 99:1 สูงขึ้นจาก 5 เป็น 10 rpm)

เมื่อเปรียบเทียบค่ามอดุลัสของยังของฟิล์มแบบ multi-layer และแบบ single layer พบว่าฟิล์มแบบ multi-layer โดยส่วนใหญ่มีค่ามอดุลัสของยังสูงกว่าเล็กน้อย ยกเว้นกรณีของฟิล์มแบบ single layer ของ PLA/ECOVIO 90:10 และ PLA/BIOFLEX 90:10 ที่มีค่ามอดุลัสของยังสูงกว่า คือ 7-10 GPa



รูปที่ 4.37 ความยืดสูงสุด ณ จุดขาด (Elongation at break, %) ของฟิล์ม PLA แบบ multi-layer ด้วยเครื่องอัดรีดที่ 1 เส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู 30 mm และเครื่องอัดรีดที่ 2 เส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู 20 mm มีดังนี้:

ชั้นที่ 1 : Bioflex, ชั้นที่ 2 : PLA/SEBS 95:5 (Bio/PLSE) ด้วยอัตราเร็ว 20, 20 rpm (1), 10, 30 rpm (2), 10, 25 rpm (3) และ 20, 10 rpm (4)

ชั้นที่ 1 : Bioflex/PLA, ชั้นที่ 2 : PLA/SEBS 95:5 (BioPL/PLSE) ด้วยอัตราเร็ว 20, 20 rpm (1)

ชั้นที่ 1 : Bioflex, ชั้นที่ 2 : PLA ด้วยอัตราเร็ว 10, 30 rpm (1), 50, 30 rpm (2), 20, 20 rpm (3) และ 20, 10 rpm (4)

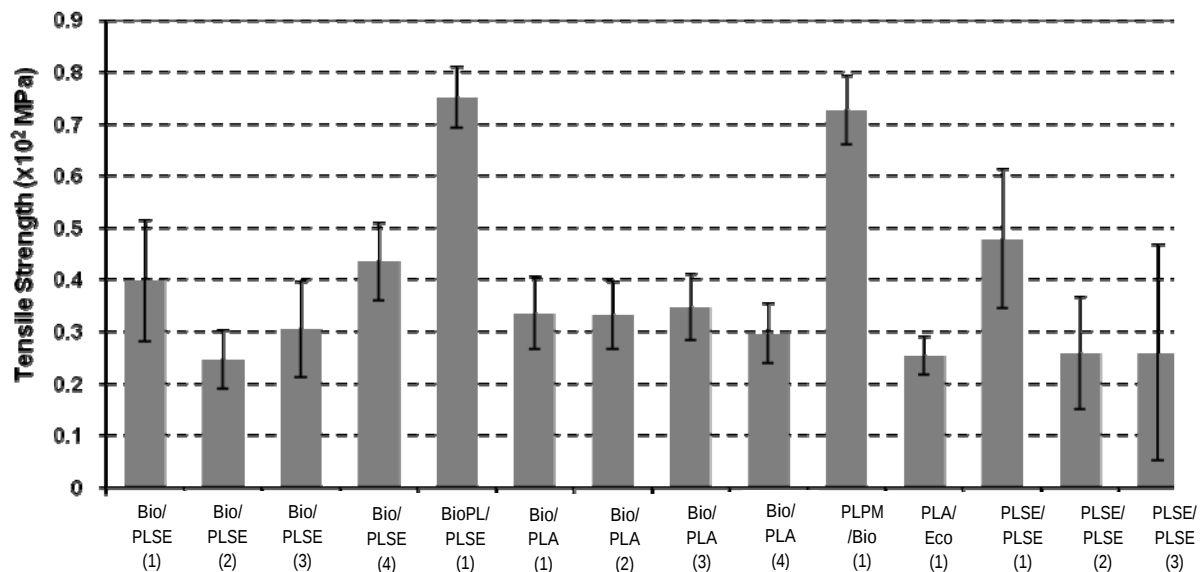
ชั้นที่ 1 : PLA/POM 95:5, ชั้นที่ 2 : Bioflex (PLPM/Bio) ด้วยอัตราเร็ว 20, 10 rpm (1)

ชั้นที่ 1 : PLA, ชั้นที่ 2 : ECOVIO (PLA/Eco) ด้วยอัตราเร็ว 20, 10 rpm (1)

ชั้นที่ 1 คือ PLA/SEBS 99:1, ชั้นที่ 2 : PLA/SEBS 90:10 (PLSE/PLSE) ด้วยอัตราเร็ว 5, 30 rpm (1), 5, 20 rpm (2) และ 10, 20 rpm (3)

ฟิล์มแบบ multi-layer ส่วนใหญ่ถูกดึงยืดออกได้มากกว่าฟิล์มแบบ single layer โดยส่วนใหญ่มีค่า Elongation at break ของฟิล์มแบบ multi-layer อยู่ที่ประมาณ 20-70% ในขณะที่ % Elongation at break ของฟิล์มแบบ single layer มีค่าประมาณ 3-10% ยกเว้นกรณีของฟิล์ม PLA/CITPS/PEG (1), PLA/PEG 85:15 และ PLA/PBAT/PEG 80:10:10 ที่มีค่า % Elongation at break ของฟิล์ม เท่ากับ 45% 180% และ 165% ตามลำดับ (รูปที่ 4.34 และ 4.37) ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์ม multi-layer มีองค์ประกอบของเรซินที่มีความยืดหยุ่นสูงกว่า PLA โดยเฉพาะฟิล์ม PLPM/Bio (1) ที่มีองค์ประกอบของ Bioflex และ POM ซึ่งมีค่า % Elongation at break ของฟิล์มประมาณ 70%

อย่างไรก็ตามสูตรของฟิล์มที่มีค่า % Elongation at break สูงที่สุดคือ PLA/PBAT/PEG 80:10:10 แบบ single layer



รูปที่ 4.38 ค่าความแข็งแรงสูงสุด (Tensile strength, MPa) ของฟิล์ม PLA แบบ *multi-layer* ด้วยเครื่องอัดรีด เครื่องที่ 1 เส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู 30 mm และเครื่องที่ 2 เส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู 20 mm มีดังนี้:

ชั้นที่ 1 : Bioflex, ชั้นที่ 2 : PLA/SEBS 95:5 (Bio/PLSE) ด้วยอัตราเร็ว 20, 20 rpm (1), 10, 30 rpm (2), 10, 25 rpm (3) และ 20, 10 rpm (4)

ชั้นที่ 1 : Bioflex/PLA, ชั้นที่ 2 : PLA/SEBS 95:5 (BioPL/PLSE) ด้วยอัตราเร็ว 20, 20 rpm (1)

ชั้นที่ 1 : Bioflex, ชั้นที่ 2 : PLA ด้วยอัตราเร็ว 10, 30 rpm (1), 50, 30 rpm (2), 20, 20 rpm (3) และ 20, 10 rpm (4)

ชั้นที่ 1 : PLA/POM 95:5, ชั้นที่ 2 : Bioflex (PLPM/Bio) ด้วยอัตราเร็ว 20, 10 rpm (1)

ชั้นที่ 1 : PLA, ชั้นที่ 2 : Ecovio (PLA/Eco) ด้วยอัตราเร็ว 20, 10 rpm (1)

ชั้นที่ 1 คือ PLA/SEBS 99:1, ชั้นที่ 2 : PLA/SEBS 90:10 (PLSE/PLSE) ด้วยอัตราเร็ว 5, 30 rpm (1), 5, 20 rpm (2) และ 10, 20 rpm (3)

ฟิล์มแบบ *multi-layer* ส่วนใหญ่มีค่าความแข็งแรงสูงสุด ประมาณ 0.4 MPa การเติม Bioflex ทำให้ค่าความแข็งแรงสูงสุดลดลงเล็กน้อย การเพิ่มปริมาณ PLA ของ BioPL/PLSE (1) และเติม POM (PLPM/Bio (1)) ทำให้ค่าความแข็งแรงสูงสุดเพิ่มขึ้นเป็น 0.7–0.8 MPa เนื่องจาก PLA และ POM มีค่าความแข็งแรงสูง

ค่าความแข็งแรงสูงสุดของฟิล์มแบบ *multi-layer* โดยรวมแล้วมีค่าสูงกว่าค่าความแข็งแรงสูงสุด ของ *single layer* ฟิล์มแบบ *single layer* ที่ไม่มีสตาบิลไรเซอร์เป็นองค์ประกอบ ส่วนใหญ่จะค่าความแข็งแรงสูงสุดจะต่ำกว่า 0.4 MPa ยกเว้นกรณีที่มีการเติม Ecovio และ Bioflex

เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลทั้งหมดที่ได้ศึกษา เราพบว่าฟิล์มแบบ *single layer* มีสมบัติเชิงกลดีกว่าฟิล์มแบบ *multi-layer* กล่าวคือ ฟิล์มแบบ *single layer* ของ PLA/Ecovio 90:10 และ PLA/Bioflex 90:10 มีค่ามอดุลัสของยัง และค่า Tensile strength อยู่ในช่วง 8–10 GPa และ 80–135 MPa ตามลำดับ ในขณะที่ฟิล์มแบบ *multi-layer* ของ Bio/PLSE (4) มีค่ามอดุลัสของยังและค่า Tensile strength อยู่ที่ 5.5 GPa และ 75 MPa ตามลำดับ

สำหรับ %Elongation @ break ของฟิล์มแบบ *single layer* ของ PLA/PEG 85:15 มีค่าประมาณ 170% ในขณะที่ฟิล์มแบบ *multi-layer* ของ PLPM/Bio (1) มีค่าประมาณ 70%

อย่างไรก็ตามแต่ละสูตรคอมพาวด์ที่ได้ศึกษานั้น มีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้ในงานที่แตกต่างกัน อาทิเช่น ฟิล์มที่ต้องการความแข็งแรงสูง ไม่ต้องการความยืดหยุ่น ฟิล์มของ PLA/Bioflex 90:10 หรือ ฟิล์มของ

Bio/PLSE (4) แบบ multi-layer ก็สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ดีกว่าฟิล์มของ PLA/PEG 85:15 เป็นต้น

2.8. การศึกษาสมบัติการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนผ่านแผ่นฟิล์มคอมพาวนด์

โดยทั่วไป PLA มีสมบัติในการป้องกันการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนได้ปานกลาง ทำให้ไม่เหมาะกับการนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สุญญากาศ อาทิเช่น ถุงข้าวสาร ซึ่งปัจจุบันได้ผลิตจากพอลิเอทิลีนและไนลอน โดยการขึ้นรูปแบบ multi-layer ถุงพลาสติกเหล่านี้สามารถป้องกันการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนได้ดี แต่อย่างไรก็ตามถุงพลาสติกเหล่านี้ไม่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพ ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาและพัฒนาสูตรคอมพาวนด์ของ PLA กับสารเติมแต่งต่างๆ เพื่อปรับปรุงสมบัติการซึมผ่านได้ของก๊าซออกซิเจนของ PLA อย่างต่อเนื่อง โดยมีวัตถุประสงค์ในการนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตบรรจุภัณฑ์สุญญากาศที่มีพื้นฐานเป็น PLA ที่สามารถนำไปใช้แทนบรรจุภัณฑ์ที่ใช้กันในปัจจุบัน

ตารางที่ 2 แสดงค่าการซึมผ่านก๊าซออกซิเจนของแผ่นฟิล์มที่ได้จากคอมพาวนด์และถุงพลาสติกตัวอย่าง ผลการทดสอบการซึมผ่านของแก๊ส แสดงให้เห็นว่าก๊าซออกซิเจนสามารถซึมผ่านฟิล์มของ PLA ได้สูงมาก อันเป็นผลมาจากความเป็นอสัณฐานของฟิล์ม PLA ฟิล์มจากคอมพาวนด์ของ PLA กับ PEG มีค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนลดลง ซึ่งอาจเป็นเพราะฟิล์มมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น นั่นคือ สายโซ่ของ PLA สามารถเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบแน่นหนามากขึ้น อย่างไรก็ตาม ค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนยังคงมีค่าสูง เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มถุงข้าวสาร สำหรับฟิล์ม PLA/CITPS 75:25 ซึ่งถูกขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรม การซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนมีค่าต่ำกว่าขีดความสามารถของเครื่องที่จะทำการตรวจวัดได้ นั่นหมายถึง ฟิล์มสูตรนี้มีสมบัติป้องกันการแพร่ผ่านของก๊าซออกซิเจนได้ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่สายโซ่ของอะโผลสในแป้งซึ่งเป็นองค์ประกอบของฟิล์มมีการจัดเรียงตัวในระหว่างกระบวนการเปลี่ยนสตาร์ชให้เป็นเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช จึงทำให้ก๊าซออกซิเจนไม่สามารถซึมผ่านแผ่นฟิล์มได้⁵⁰

ตารางที่ 2 ค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนผ่านฟิล์มแบบต่างๆ

ฟิล์มจากคอมพาวนด์	ค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (cc/m ² day)
PLA	17465.98 ± 1403.78
PLA/PEG 90:10	16643.00 ± 1157.37
PLA/PEG 85:15	16600.52 ± 2684.76
PLA/CITPS 75:25 (ขึ้นรูปจากโรงงานอุตสาหกรรม)	N/A* (<50)
RICE BAG (LDPE/NYLON 6)	485.67 ± 19.14

*N/A: Not available

2.9. การคำนวณราคาของวัสดุที่ใช้ในการผลิตคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช

เนื่องจากราคาของ PLA มีราคาสูงกว่าพลาสติกทั่วไปดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น ซึ่งเป็นอุปสรรคอย่างหนึ่งในการนำ PLA มาใช้แทนพลาสติกทั่วไป การคอมพาวนด์ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ช่วยลดราคาต้นทุนการผลิตของพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ ให้สามารถแข่งขันกับพลาสติกทั่วไปตามท้องตลาดได้

ตารางที่ 3 แสดงราคาต้นทุนของวัสดุที่ใช้ในการผลิตคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช เราพบว่าคอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชช่วยให้ต้นทุนการผลิตลดลง โดยขึ้นอยู่กับปริมาณของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ใช้ ถ้าเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชถูกเติมลงไปมากขึ้น ต้นทุนของวัสดุที่ใช้ในการผลิตจะยิ่งลดลง อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการตัดแปรรูปสตาร์ชด้วยสารประกอบโซเลน ต้นทุนการผลิตไม่สามารถลดลงได้เนื่องจากสารประกอบโซเลนมีราคาค่อนข้างสูง (ราคาของสารประกอบโซเลนประมาณ 9,000 บาท/ลิตร) แต่ลักษณะของฟิล์มที่ได้จะเรียบ และเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่ากรณีของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชมันสำปะหลังที่ไม่ได้ตัดแปรรูป

ตารางที่ 3 ราคาต้นทุนของวัสดุที่ใช้ในการผลิตคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดกับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช

วัสดุ	ราคา (บาท/กิโลกรัม)
PLA	150.00
Ecovio	240.00
สตาร์ช	20.00
กลีเซอรอล	50.00
เทอร์มอพลาสติกสตาร์ช	25.05
เทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรรูปด้วยสารประกอบโซเลน	900.00
คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช 90:10	137.50
คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช 75:25	118.75
คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช 50:50	87.50
คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรรูปด้วยสารประกอบโซเลน 90:10	225.00
คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรรูปด้วยสารประกอบโซเลน 75:25	337.50
คอมพาวนด์ของ PLA กับเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชที่ตัดแปรรูปด้วยสารประกอบโซเลน 50:50	525.00

บทที่ 5

บทสรุปและข้อเสนอแนะทางการวิจัยและพัฒนาในอนาคต

ถุงพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ในท้องตลาดที่นำมาศึกษา มีสมบัติเป็นสารกิ่งผลึก โดย Terramac[®] มีส่วนผสมของ PLA และ PBAT Lacea[®] มี PLA PBSA และสารเติมแต่งประเภทอินทรีย์ประกอบอยู่ ส่วน Bioplast[®] ประกอบด้วย PBAT และสตาร์ช เมื่อศึกษาผลของสารเติมแต่งชนิดต่างๆ พบว่า พอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุล 6,000 ดาลตันช่วยลดอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว และมีผลให้สมบัติทางกลใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนมากที่สุด นอกจากนี้พอลิเอทิลีนไกลคอลยังมีสมบัติเป็นสารเร่งการตกผลึกอีกด้วย เนื่องจาก PLA มีราคาค่อนข้างสูง การเติมสตาร์ชเพื่อลดต้นทุนจึงเป็นทางเลือกทางหนึ่งที่น่าสนใจ หากแต่จำเป็นต้องมีการเติมสารเสริมสภาพเข้ากันได้ เพื่อลดการแยกวัฏภาคของสตาร์ชและ PLA ซึ่งส่งผลต่อสมบัติเชิงกล งานวิจัยนี้อยู่ในขั้นตอนการคัดเลือกสารเติมแต่งและพัฒนาสูตรคอมพาวนด์ เพื่อให้พลาสติกที่ได้มีสมบัติใกล้เคียงกับถุงพลาสติกทั่วไปที่ใช้งานในท้องตลาด

ในส่วนของเครื่อง Twin screw extruder ผู้วิจัยได้ออกแบบและจัดซื้อเครื่อง Twin screw extruder จากบริษัท Labtech Engineering ซึ่งเป็นเครื่องจักรที่ผลิตในประเทศไทย เพื่อใช้ในการผสมสูตรคอมพาวนด์ในระดับนำร่อง โดยมีการปรับปรุงและพัฒนาส่วนต่างๆ เช่น ระบบหล่อเย็น เพื่อให้ใช้งานได้เหมาะสมกับพลาสติกชีวภาพโดยเฉพาะ

งานวิจัยนี้พบว่า ถุงพลาสติกจากพอลิแล็กติกแอซิดมีลักษณะใส แต่เปราะ เนื่องมาจากเกิดการตกผลึกเข้าแผ่นฟิล์มเกิดการเย็นตัวลงก่อนที่จะสายโซ่ภายในโมเลกุลจะเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ จึงมีความเป็นอสัณฐานสูง ทางคณะผู้วิจัยจึงได้ทำการผสมพอลิแล็กติกแอซิดกับสารเติมแต่งประเภทต่างๆ ด้วยเทคนิคการทำคอมพาวนด์ เพื่อลดความเปราะ รวมไปถึงลดราคาต้นทุนการผลิตของถุงพลาสติกที่มีองค์ประกอบของพอลิแล็กติกแอซิดเป็นหลัก ด้วยการใช้สตาร์ชมันสำปะหลัง โดยสารเติมแต่งที่เลือกใช้ เพื่อลดความเปราะ ได้แก่ พอลิเอทิลีนไกลคอล กลีเซอรอล และ SEBS ตลอดจนการเติมพลาสติกแตกสลายทางชีวภาพได้ที่มีความยืดหยุ่นสูง เช่น PBAT PBS Bioflex Ecovio ทางคณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาการเติมสารเติมแต่งในปริมาณต่างๆ ซึ่งพบว่า สารแต่ละชนิดสามารถช่วยปรับปรุงความเหนียวให้กับพอลิแล็กติกแอซิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตาม สารเติมแต่งเหล่านี้สามารถเติมลงไปเพื่อทำคอมพาวนด์กับพอลิแล็กติกแอซิดได้ในระดับหนึ่งเท่านั้น เช่น ในกรณีของ PBAT หากมีปริมาณ PBAT มากกว่า 30% จะเกิดการแยกชั้นของ PBAT กับพอลิแล็กติกแอซิดเพิ่มขึ้น ฟิล์มของถุงพลาสติกที่ได้นำมาเสนอในรายงานฉบับนี้เป็นเพียงฟิล์มส่วนหนึ่งที่สามารถทำคอมพาวนด์และขึ้นรูปด้วยเครื่องเป่าถุงพลาสติก (Blown film extruder) ได้เท่านั้น

เมื่อพิจารณาถึงด้านต้นทุนการผลิตถุงพลาสติกจากพอลิแล็กติกแอซิดแล้วพบว่า กรณีเติมสตาร์ชมันสำปะหลังและเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชมันสำปะหลัง ช่วยทำให้ต้นทุนการผลิตลดลง 25-30% ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ช อย่างไรก็ตาม เมื่อทำการตัดแปรงสตาร์ชด้วยสารประกอบโซเลน ต้นทุนการผลิตไม่สามารถลดลงได้เนื่องจากสารประกอบโซเลนมีราคาค่อนข้างสูง แต่ลักษณะของฟิล์มที่ได้จะเรียบ และเป็นเนื้อเดียวกันมากกว่ากรณีของเทอร์มอพลาสติกสตาร์ชมันสำปะหลังที่ไม่ได้ตัดแปรง

ทางคณะผู้วิจัยประสบความสำเร็จในการเติมสตาร์ชมันสำปะหลังลงในพอลิแล็กติกแอซิด เพื่อลดต้นทุนและสามารถนำไปขึ้นรูปในระดับอุตสาหกรรมจริงได้ รวมไปถึงการพัฒนาสูตรคอมพาวนด์ของพอลิแล็กติกแอซิดกับสารเติมแต่งอื่นๆ อย่างต่อเนื่อง ในขณะนี้ เพื่อปรับปรุงสมบัติของฟิล์มให้มีความเป็นไปได้ในการนำไปผลิตในระดับอุตสาหกรรมและนำไปใช้แทนถุงพลาสติกที่ใช้กันในห้องตลาดต่อไป

ผลการดำเนินการตามแผนงาน

กิจกรรม	ปีที่ 1 เดือน		ปีที่ 2 เดือน		ผลสำเร็จ (%)	ในกรณีล่าช้า (ผลสำเร็จไม่ถึง 100%) ให้ท่านระบุสาเหตุและการแก้ไขที่ท่านดำเนินการ
	1-6	7-12	1-6	7-12		
1. การผสมเบื้องต้นและการศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน					100% / 100%	
2. ออกแบบและสั่งทำเครื่องขึ้นรูปนำร่อง (Twin Screw Extruder และ Blown Film Extruder)					100% / 100%	
3. การผสมและการเป่าถุงในระดับนำร่องด้วยเครื่องที่ผลิตได้จาก (2)					100% / 100%	
4. การศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางกลและลักษณะปรากฏที่ได้จาก (3)					100% / 100%	
5. การผสมและการเป่าถุงในระดับกึ่งอุตสาหกรรม โดยใช้เครื่องมือระดับ 2-5 กิโลกรัม ด้วยเครื่อง Twin Screw Extruder และเครื่องเป่าถุง Blown Film Extruder ของวิทยาลัยปิโตรเลียมฯ					100% / 100%	
6. การวิเคราะห์และตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ความร้อน กล และลักษณะปรากฏ ที่ได้จากข้อ (5) เพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ของสูตรและชิ้นงานในระดับกึ่งอุตสาหกรรม					100% / 100%	
7. การผสมและการเป่าถุงในระดับอุตสาหกรรม โดยใช้เครื่องมือระดับ 10 กิโลกรัม ด้วยเครื่อง Twin Screw Extruder และเครื่องเป่าถุง Blown Film Extruder ของบริษัทในความร่วมมือฯ					100% / 100%	
8. การวิเคราะห์และตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ความร้อน กล และลักษณะปรากฏ ที่ได้จากข้อ					100% / 100%	

กิจกรรม	ปีที่ 1 เดือน		ปีที่ 2 เดือน		ผลสำเร็จ (%)	ในกรณีล่าช้า (ผลสำเร็จไม่ถึง 100%) ให้ท่านระบุสาเหตุและการแก้ไขที่ท่านดำเนินการ
	1-6	7-12	1-6	7-12		
(7) เพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ของสูตรและชิ้นงานในระดับอุตสาหกรรม						

ลงนาม

.....

(หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน)

วันที่

.....

บทที่ 6

เอกสารอ้างอิง

1. Sodergard, A.; Stolt, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3009–3017.
2. Averous, L. “Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications” In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Belgacem, M. N.; Gandini, A. Eds.; Elsevier: UK, 2008, ISBN 978-0-08-045316-3, pp 433–450.
3. Gruber, P.; O’Brien, M. Polylactides “Natureworks™ PLA” In *Biopolymers Polyesters III Applications and Commercial Products*; Doi, Y.; Steinbuchel, A. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002, ISBN 3-527-30225-5, pp 235–49.
4. Ingeo™ Plastics Application Resin Grades: 3051D Technical Data Sheet, <http://www.natureworkslc.com/product-and-applications/ingeo-biopolymer/technical-resources/ingeo-biopolymer-technical-data-sheets.aspx> (Apr 20, 2009).
5. Ohkita, T.; Lee, S.-H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3009–3017.
6. Wang, H.; Sun, X.; Seib, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 3683–3689.
7. Ke, T.; Sun, S. X.; Seib, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 3639–3646.
8. Ke, T.; Sun, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1203–1210.
9. Kozłowski, M.; Masirek, R.; Piorkowska, E.; Gazicki-Lipman, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 269–277.
10. bioplastics magazine **2008**, *3*, 24–26, 28–32, 34–36.
11. แผนที่นำทางแห่งชาติ การพัฒนาอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ (พ.ศ. 2551–2555) จัดทำโดย สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 1 มีนาคม 2551
12. Kulinski, Z.; Piorkowska, E. *Polymer* **2005**, *46*, 10290–10300.
13. Lai, W.-C.; Liao, W.-B.; Lin, T.-T. *Polymer* **2004**, *45*, 3073–3080.
14. Nijenhuis, A. J.; Colstee, E.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. *Polymer* **1996**, *37*, 5849–5857.
15. Pillin, I.; Montrelay, N.; Grohens, Y. *Polymer* **2006**, *47*, 4676–4682.
16. Piorkowska, E.; Kulinski, Z.; Galeski, A.; Masirek, R. *Polymer* **2006**, *47*, 7178–7188.
17. Labrecque, L.V.; Kumar, R.A.; Dave, V.; Gross, R.A.; McCarthy, S.P. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1507–1513.
18. Lim, L.-T.; Auras, R.; Rubino, M. *Prog Polym Sci* **2008**, *33*, 820–852.
19. Vasanthakumari, R.; Pennings, A. J. *Polymer* **1983**, *24*, 175–178.
20. Di Lorenzo, M. L. *Polymer* **2001**, *42*, 9441–9446.
21. Liao, R.; Yang, B.; Yu, W.; Zhou, C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 310–317.
22. Kawamoto, N.; Sakai, A.; Horikoshi, T.; Urushihara, T.; Tobita, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 198–203.
23. Nam, J. Y.; Okamoto, M.; Okamoto, H.; Nakano, M.; Usuki, A.; Matsuda, M. *Polymer* **2006**, *47*, 1340–1347.

24. Kozłowski, M.; Masirek, R.; Piorkowska, E.; Gazicki-Lipman, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 269–277.
25. Zhang, J.-F.; Sun, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 857–862.
26. Zhang, J.-F.; Sun, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 3058–3062.
27. Ohkita, T.; Lee, S.-H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3009–3017.
28. Ke, T.; Sun, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1203–1210.
29. Ke, T.; Sun, X.; Seib, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 3639–3646.
30. Wang, H.; Sun, X.; Seib, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 3683–3689.
31. Ke, T.; Sun, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 3069–3082.
32. Tweed, E. C.; Stephens, H. M.; Riegert, T. E. U.S. Patent Application 20060045940A1, 2006.
33. Sodergard, A.; Selin, J.-F.; Niemi, M.; Johansson, C.-J.; Meinander, K. U.S. Patent 6,559,244, 2003.
34. Hiltunen, E.; Selin, J.-F.; Skog, M. U.S. Patent 6,117,928, 2000.
35. Witt, U.; Muller, R.-J.; Deckwer, W.-D. *J. Environ. Polym. Degrad.* **1995**, *3*, 215–223.
36. Jiang, L.; Wolcott, M. P.; Zhang, J. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 199–207.
37. <http://iwww.plasticsportal.com/products/datasheet.html?type=iso¶m=Ecoflex+F+BX+7011> (Apr 20, 2009)
38. Kopinke, F.D.; Remmler, M.; Mackenzie, K.; Moder, M.; Wachsen, O. *Polym. Deg. Stab.* **1996**, *53*, 329–342.
39. Signori, F.; Coltelli, M.B.; Bronco, S. *Polym. Deg. Stab.* **2009**, *94*, 74–82.
40. Uesaka, T.; Nakane, K.; Maeda, S.; Ogihara, T.; Ogata, N. *Polymer* **2000**, *41*, 8449–8454.
41. Sinha, R.S.; Bousmina, M. *Prog. Mater. Sci.* **2005**, *50*, 962.
42. Fujimaki, T. *Polym. Deg. Stab.* **1998**, *59*, 209–214.
43. Park, J.W.; Im, S.S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 647–655.
44. Park, J.W.; Im, S.S. *J. Polym. Sci. B* **2002**, *40*, 1931–1939.
45. Harada, M.; Ohya, T.; Iida, K.; Hayashi, H.; Hirano, K.; Fukuda, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 1813–1820.
46. http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/portal/show/content/literature/ecovio
47. <http://www.fkur.com/datenblaetter/bio-flexr.html>
48. Jamshidi, K.; Hyon, S.-H.; Ikada, Y. *Polymer* **1988**, *29*, 2229–2234.
49. Sun, X. S.; Seib, P.; Wang, H. U.S. Patent 6,211,325, 2001.
50. Wang, H.; Sun, X.; Seib, P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1257–1262.
51. Li, H.; Huneault, M.A.; Chapleau, N. *Intern. Polymer Processing XXII* **2007**, *5*, 1–5.
52. Mathew, A.P.; Dufresne, A. *Biomacromolecules* **2002**, *5*, 1101–1108.
53. Lacourse, N.; Altieri, P. U.S. Patent 4,863,655, 1989.
54. Russell, P.L. *J. cereal Sci* **1988**, *6*, 133–145.
55. Shogren, R.L. *Carbohydr. Polym.* **1992**, *19*, 83–90.
56. Poutanen, K.; Forssell, P. *TRIP* **1996**, *4*, 128–132.
57. Rivero, I.E.; Balsamo, V.; Muller, A.J. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *75*, 343–350.
58. Yuryev, Y.; Paula, W.A.; Heuzey, M.C.; Dubois, C.; Brisson, J. *Polymer* **2008**, *49*, 2306–2320.
59. Laura, M.; Lorenzo, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 3145–3151.

60. Bao, L.; Dorgan, J.R.; Knauss, D.; Hait, S.; Oliveira, N.S.; Marucchio I.M. *J membrane Sci* **2006**, *285*, 166–172.

บทที่ 7

กิจกรรมอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติและสิทธิบัตร

อยู่ในระหว่างการเตรียม

2. ผลงานวิจัยอื่นๆ

- 2.1 การนำเสนอปากเปล่าเรื่อง Development of PLA blend clarity through the use of bioadditive ในงาน The 3rd international conference on biodegradable and biobased polymers (BIOPOL-2011) ณ ECPM, University of Strasbourg, Strasbourg, ประเทศฝรั่งเศส-ผู้นำเสนอ: ศ. ดร. สุบุญ จิรชาญชัย และ นายรัชชิต ทรัพย์ธัญญกุล วันที่ 29-31 สิงหาคม พ.ศ.2554
- 2.2 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Nucleating agent for poly(lactic acid): a novel multifunctional molecule to enhance PLA crystallization ในงาน The 3rd international conference on biodegradable and biobased polymers (BIOPOL-2011) ณ ECPM, University of Strasbourg, Strasbourg, ประเทศฝรั่งเศส-ผู้นำเสนอ: ศ. ดร. สุบุญ จิรชาญชัย และ น.ส. ยุพิน ภูพวก วันที่ 29-31 สิงหาคม พ.ศ.2554
- 2.3 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Chemical and physical modification of polybutylene succinate/starch blend a novel multifunctional molecule to enhance PLA crystallization ในงาน The 3rd international conference on biodegradable and biobased polymers (BIOPOL-2011) ณ ECPM, University of Strasbourg, Strasbourg, ประเทศฝรั่งเศส-ผู้นำเสนอ: ศ. ดร. สุบุญ จิรชาญชัย และ น.ส. คณิตพร สุชาวินทร์ วันที่ 29-31 สิงหาคม พ.ศ.2554
- 2.4 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Compatibility improvement of poly(lactic acid)/starch blends via coupling reaction ในงาน EUPOC 2011 “Biobased polymers and related biomaterials ณ Palazzo Feltrinelli, Gargnano, ประเทศอิตาลี-ผู้นำเสนอ: ศ. ดร. สุบุญ จิรชาญชัย และ น.ส. ปิยะวดี จริยะสกุลโรจน์ วันที่ 29 พฤษภาคม -3 มิถุนายน พ.ศ.2554
การนำเสนอในครั้งนี้ได้รับรางวัลที่ 1 “The Best Poster Award”
- 2.5 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Copolymer of poly(butylenes succinate)/poly(lactic acid): a challenge of PLA nucleating agent and miscibility ในงาน Molecular Materials Meeting (M3) ณ Biopolis, ประเทศสิงคโปร์-ผู้นำเสนอ: รศ. ดร. สุบุญ จิรชาญชัย และ นายรัชชิต ทรัพย์ธัญญกุล วันที่ 10-11 มกราคม พ.ศ. 2554
- 2.6 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Branching poly(lactic acid): an approach for nucleation performance ในงาน The 1st polymer conference of Thailand (PCT-1) ณ ศูนย์ประชุมสถาบันจุฬาลงกรณ์ กรุงเทพฯ, ประเทศไทย - ผู้นำเสนอ: รศ. ดร. สุบุญ จิรชาญชัย และ น.ส. ยุพิน ภูพวก วันที่ 7-8 ตุลาคม พ.ศ.2553
- 2.7 การนำเสนอปากเปล่าเรื่อง Role of silane coupling agents on nucleation and compatibilization of poly(lactic acid)/starch blends ในงาน 239th American Chemical Society National Meeting&Exposition ณ Hilton San Francisco Union Squar, ซานฟรานซิสโก, แคลิฟอร์เนีย, ประเทศสหรัฐอเมริกา-ผู้นำเสนอ: รศ. ดร. สุบุญ จิรชาญชัย และ น.ส. ปิยะวดี จริยะสกุลโรจน์ วันที่ 25 มีนาคม พ.ศ.2553

- 2.8 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Crystallization Enhancement of Poly(lactic acid) by Using Modified Additive. ในงาน The First Thai-Japan Bioplastics and Biobased Materials Symposium ณ Pullman Bangkok King Power Hotel, กรุงเทพฯ ประเทศไทย-ผู้นำเสนอ: รศ. ดร. สวบุญ จิราญชัย, ดร.สุทธินันท์ พงษ์ธรรมรักษ์และ น.ส.นุรักษ์ สังข์ศรี วันที่ 2 กันยายน พ.ศ.2552

3. จำนวนและรายละเอียดการได้รับเชิญไปเป็นวิทยากร

- 3.1 วิทยากรบรรยายเรื่อง PBS-Starch Foam Formation via Surface Modification ในงาน Inno BioPlast 2010 จัดโดยสำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี วันที่ 11 กันยายน พ.ศ.2553
- 3.2 วิทยากรบรรยายเรื่อง การพัฒนาแผ่นฟิล์มจากพลาสติกชีวภาพ ในงานสัมมนา หัวข้อเรื่องโจทย์วิจัยด้านพลาสติกชีวภาพและการพัฒนาเส้นใย วันที่ 8 ตุลาคม พ.ศ.2552
- 3.3 วิทยากรบรรยายเรื่อง จากวิกฤตสิ่งแวดล้อมสู่โอกาสพลาสติกย่อยสลายได้ ในงาน InterPlast Thailand 2009 วันที่ 26 มิถุนายน พ.ศ.2552
- 3.4 ผู้เชี่ยวชาญรับเชิญในรายการวิจัยไทยคิด ตอน นวัตกรรมพลาสติก ออกอากาศทางช่อง ThaiPBS วันอาทิตย์ที่ 8 กุมภาพันธ์ พ.ศ.2552
- 3.5 วิทยากรบรรยายเรื่อง Petroleum based biodegradable plastics ในงาน the 5th PTT Group Petrochemicals & Refining Technology Day 2008 หัวข้อ GO GREEN จัดโดยบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) วันที่ 16 ตุลาคม พ.ศ.2551

4. การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการอื่น ๆ ทั้งในและต่างประเทศ

- 4.1 การเยี่ยมชมและพูดคุยแลกเปลี่ยนความคิดจากคณาจารย์ต่างประเทศ อาทิเช่น Dr. Seiichi Aiba จาก National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) ประเทศญี่ปุ่น และ Prof. In-Joo Chin (President) จาก Korean Bioplastics Association ประเทศเกาหลี

บทที่ 7

กิจกรรมอื่นๆ ที่เกี่ยวข้อง

1. ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติและสิทธิบัตร

อยู่ในระหว่างการเตรียม

2. ผลงานวิจัยอื่นๆ

- 2.1 การนำเสนอปากเปล่าเรื่อง Development of PLA blend clarity through the use of bioadditive ในงาน The 3rd international conference on biodegradable and biobased polymers (BIOPOL-2011) ณ ECPM, University of Strasbourg, Strasbourg, ประเทศฝรั่งเศส-ผู้นำเสนอ: ศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ นายรัชชิต ทรัพย์ธัญญกุล วันที่ 29-31 สิงหาคม พ.ศ.2554
- 2.2 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Nucleating agent for poly(lactic acid): a novel multifunctional molecule to enhance PLA crystallization ในงาน The 3rd international conference on biodegradable and biobased polymers (BIOPOL-2011) ณ ECPM, University of Strasbourg, Strasbourg, ประเทศฝรั่งเศส-ผู้นำเสนอ: ศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ น.ส. ยุพิน ภูพวก วันที่ 29-31 สิงหาคม พ.ศ.2554
- 2.3 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Chemical and physical modification of polybutylene succinate/starch blend a novel multifunctional molecule to enhance PLA crystallization ในงาน The 3rd international conference on biodegradable and biobased polymers (BIOPOL-2011) ณ ECPM, University of Strasbourg, Strasbourg, ประเทศฝรั่งเศส-ผู้นำเสนอ: ศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ น.ส. คณิตพร สุขาวินทร์ วันที่ 29-31 สิงหาคม พ.ศ.2554
- 2.4 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Compatibility improvement of poly(lactic acid)/starch blends via coupling reaction ในงาน EUPOC 2011 “Biobased polymers and related biomaterials ณ Palazzo Feltrinelli, Gargnano, ประเทศอิตาลี-ผู้นำเสนอ: ศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ น.ส. ปิยะวณิ จริยะสกุลโรจน์ วันที่ 29 พฤษภาคม - 3 มิถุนายน พ.ศ.2554
การนำเสนอในครั้งนี้ได้รับรางวัลที่ 1 “The Best Poster Award”
- 2.5 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Copolymer of poly(butylenes succinate)/poly(lactic acid): a challenge of PLA nucleating agent and miscibility ในงาน Molecular Materials Meeting (M3) ณ Biopolis, ประเทศสิงคโปร์-ผู้นำเสนอ: รศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ นายรัชชิต ทรัพย์ธัญญกุล วันที่ 10-11 มกราคม พ.ศ. 2554
- 2.6 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Branching poly(lactic acid): an approach for nucleation performance ในงาน The 1st polymer conference of Thailand (PCT-1) ณ ศูนย์ประชุมสถาบันจุฬาลงกรณ์ กรุงเทพฯ, ประเทศไทย - ผู้นำเสนอ: รศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ น.ส. ยุพิน ภูพวก วันที่ 7-8 ตุลาคม พ.ศ.2553
- 2.7 การนำเสนอปากเปล่าเรื่อง Role of silane coupling agents on nucleation and compatibilization of poly(lactic acid)/starch blends ในงาน 239th American Chemical Society National Meeting&Exposition ณ Hilton San Francisco Union Square, ซานฟรานซิสโก, แคลิฟอร์เนีย, ประเทศสหรัฐอเมริกา-ผู้นำเสนอ: รศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย และ น.ส. ปิยะวณิ จริยะสกุลโรจน์ วันที่ 25 มีนาคม พ.ศ.2553
- 2.8 การนำเสนอแบบโปสเตอร์เรื่อง Crystallization Enhancement of Poly(lactic acid) by Using Modified Additive. ในงาน The First Thai-Japan Bioplastics and Biobased Materials Symposium ณ Pullman

Bangkok King Power Hotel, กรุงเทพฯ ประเทศไทย-ผู้นำเสนอ: รศ. ดร. สุวบุญ จิรชาญชัย, ดร.สุทธินันท์ พงษ์ธรรมรักษ์และ น.ส.นุรักษ์ สังข์ศรี วันที่ 2 กันยายน พ.ศ.2552

3. จำนวนและรายละเอียดการได้รับเชิญไปเป็นวิทยากร

- 3.1 วิทยากรบรรยายเรื่อง PBS-Starch Foam Formation via Surface Modification ในงาน Inno BioPlast 2010 จัดโดยสำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี วันที่ 11 กันยายน พ.ศ.2553
- 3.2 วิทยากรบรรยายเรื่อง การพัฒนาแผ่นฟิล์มจากพลาสติกชีวภาพ ในงานสัมมนา หัวข้อเรื่องโจทย์วิจัยด้านพลาสติกชีวภาพและการพัฒนาเส้นใย วันที่ 8 ตุลาคม พ.ศ.2552
- 3.3 วิทยากรบรรยายเรื่อง จากวิกฤตสิ่งแวดล้อมสู่โอกาสพลาสติกย่อยสลายได้ ในงาน InterPlast Thailand 2009 วันที่ 26 มิถุนายน พ.ศ.2552
- 3.4 ผู้เชี่ยวชาญรับเชิญในรายการวิจัยไทยคิด ตอน นวัตกรรมพลาสติก ออกอากาศทางช่อง ThaiPBS วันอาทิตย์ที่ 8 กุมภาพันธ์ พ.ศ.2552
- 3.5 วิทยากรบรรยายเรื่อง Petroleum based biodegradable plastics ในงาน the 5th PTT Group Petrochemicals & Refining Technology Day 2008 หัวข้อ GO GREEN จัดโดยบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) วันที่ 16 ตุลาคม พ.ศ.2551

4. การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการอื่น ๆ ทั้งในและต่างประเทศ

- 4.1 การเยี่ยมชมและพูดคุยแลกเปลี่ยนความคิดจากคณาจารย์ต่างประเทศ อาทิเช่น Dr. Seiichi Aiba จาก National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) ประเทศญี่ปุ่น และ Prof. In-Joo Chin (President) จาก Korean Bioplastics Association ประเทศเกาหลี

ภาคผนวก

ก ฟิล์มแบบ Single Layer

ฟิล์มแบบชั้นเดียว Single Layer

A1) PLA2002D/Starch = 90/10

A2) PLA2002D/Starch/GPMS = 90/7/3

A3) PLA2002D/Starch/APMS = 90/7/3

A4) PLA2002D/Starch/CPMS = 90/7/3

A5) PLA2002D/TPS* = 90/10

A6) PLA2002D/TPS* = 70/30

A7) PLA2002D/TPS* = 60/40

A8) PLA2002D/TPS* = 50/50

A9) PLA2002D/TPS*/ GPMS = 90/9/1.0

A10) PLA2002D/TPS*/GPMS = 90/8.5/1.5

A11) PLA2002D/TPS*/ CPMS = 90/9/1

A12) PLA2002D/TPS*/CPMS = 90/8.5/1.5

A13) PLA2002D/TPS-GPMS** = 85/15

A14) PLA2002D/TPS-CPMS** = 85/15

A15) PLA2002D/TPS-GPMS** = 75/25

B1) PLA2002D/PEG6000 = 90/10

B2) PLA2002D/PEG6000 = 85/15

B3) PLA2002D/PBAT/PEG6000 = 80/10/10

B4) PLA2002D/PBAT/PEG6000 = 60/30/10

B5) PLA2002D/Ecivio = 90/10

B6) PLA2002D/Bioflex = 90/10

B7) PLA2002D/PBS/SEBS = 85/10/5

B8) PLA2002D/PBS/SEBS = 80/10/10

B9) PLA2002D/PBS = 60/40

B10) PLA4042D/PBS = 60/40

B11) PLA2002D/PBS/starch/PA/PEG
= 42.8/42.8/9.5/0.1/4.8

B12) PLA2002D/PBAT/PEG/SEBS(E)
= 45/45/5/5

B13) PLA2002D/PBAT/PEG/starch/palm oil = 70/15/5/5/5

ข ฟิล์มแบบ Multi-layer

ฟิล์มแบบหลายชั้น Multi-layer

C1) ชั้นที่ 1 คือ Bioflex ด้วยอัตราเร็ว 20 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA/SEBS 95:5, 20 rpm

C2) ชั้นที่ 1 คือ Bioflex ด้วยอัตราเร็ว 10 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA/SEBS 95:5, 30 rpm

C3) ชั้นที่ 1 คือ Bioflex ด้วยอัตราเร็ว 10 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA/SEBS 95:5, 25 rpm

C4) ชั้นที่ 1 คือ Bioflex/PLA ด้วยอัตราเร็ว 20 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA/SEBS, 20 rpm

C5) ชั้นที่ 1 คือ Bioflex ด้วยอัตราเร็ว 10 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA, 30 rpm

C6) ชั้นที่ 1 คือ Bioflex ด้วยอัตราเร็ว 50 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA, 30 rpm

C7) ชั้นที่ 1 คือ Bioflex ด้วยอัตราเร็ว 20 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA 30 rpm

C8) ชั้นที่ 1 คือ Bioflex ด้วยอัตราเร็ว 20 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA, 20 rpm

C9) ชั้นที่ 1 คือ Bioflex ด้วยอัตราเร็ว 20 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA, 10 rpm

C10) ชั้นที่ 1 คือ PLA/POM 95:5 ด้วยอัตราเร็ว 10 rpm ชั้นที่ 2 คือ Bioflex, 20 rpm

C11) ชั้นที่ 1 คือ PLA ด้วยอัตราเร็ว 20 rpm ชั้นที่ 2 คือ Ecovio, 10 rpm

C12) ชั้นที่ 1 คือ Bioflex ด้วยอัตราเร็ว 15 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA/SEBS 95:5, 25 rpm

C13) ชั้นที่ 1 คือ PLA/SEBS 99:1 ด้วยอัตราเร็ว 5 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA/SEBS 90:10, 30 rpm

C14) ชั้นที่ 1 คือ PLA/SEBS 99:1 ด้วยอัตราเร็ว 5 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA/SEBS 90:10, 20 rpm

C15) ชั้นที่ 1 คือ PLA/SEBS 99:1 ด้วยอัตราเร็ว 10 rpm ชั้นที่ 2 คือ PLA/SEBS 90:10, 20 rpm