

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5380224

ชื่อโครงการ : การใช้พลาสมาเพื่อดัดแปรสมบัติเชิงผิวของพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร

ชื่อนักวิจัยและสถาบัน : ดร. ชนกพร ไชยวงศ์ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

อีเมล : cchwng@gmail.com

ระยะเวลาดำเนินโครงการ : 6 มิถุนายน 2553 – 30 กันยายน 2558

บทคัดย่อ : พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid) หรือ PLA เป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ที่สำคัญชนิดหนึ่งที่ถูกนำมาใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร PLA ผลิตจากวัตถุดิบที่ได้จากพืชที่สามารถปลูกทดแทนได้ ได้แก่ ข้าวโพด มันสำปะหลัง และอ้อย เป็นต้น PLA มีสมบัติเชิงกลที่ดี โส และชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งทำให้ PLA มีความต้านทานต่อน้ำและความชื้นต่ำ การประยุกต์ใช้พลาสมาเพื่อดัดแปรสมบัติเชิงผิวของ PLA เป็นทางเลือกที่จะสามารถใช้ได้เมื่อกระบวนการผลิตพอลิเมอร์เสร็จสิ้นลง จึงไม่จำเป็นต้องมีการเปลี่ยนแปลงกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ซึ่งอาจทำให้ต้นทุนสูงขึ้น

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้พลาสมาของเฮกซะเมทิลไดไซลอกเซน (hexamethyldisiloxane) หรือ HMDSO [สูตรโครงสร้าง $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$] ที่เกิดจากการใช้คลื่นวิทยุโดยมีก๊าซอาร์กอนและก๊าซออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะนำไอระเหยของ HMDSO ผ่านเข้าไปในภาชนะสุญญากาศที่สร้างพลาสมา เพื่อสร้างฟิล์มบางเคลือบบน PLA ฟิล์มบางที่ได้จากการใช้อาร์กอนเป็นก๊าซพาหะมีลักษณะเหมือนพอลิเมอร์ กล่าวคือประกอบด้วย $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ฟิล์มที่ได้นี้สามารถเพิ่มความสามารถในการสกัดกั้นน้ำของ PLA ได้อย่างดี โดยทำให้ได้อัตราการส่งผ่านไอน้ำ (water vapor transmission rate – WVTR) ของ PLA ลดลงอย่างชัดเจน สำหรับฟิล์มที่ได้จากการใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะนั้น ไม่ทำให้ WVTR ของ PLA ลดลง ฟิล์มที่ได้มีลักษณะเหมือนซิลิกอนออกไซด์ ซึ่งมีองค์ประกอบเป็น SiO_x การที่ฟิล์มไม่สามารถทำให้ WVTR ของ PLA ลดลงได้นี้เป็นผลมาจากการเกิดรอยแตกบนฟิล์มที่เกิดจากความเค้นตกค้าง (residual stress) ในฟิล์ม ซึ่งเป็นสิ่งที่เกิดขึ้นได้เมื่อฟิล์มและฐานรอง (substrate) มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน (thermal expansion coefficient) แตกต่างกัน นอกจากก๊าซพาหะจะมีผลต่อองค์ประกอบและโครงสร้างของฟิล์มแล้ว กำลังของคลื่นวิทยุที่ใช้ก็มีผล

ต่อลักษณะของฟิล์ม ทั้งนี้การใช้กำลังวิทยุเพิ่มขึ้นเมื่อใช้อาร์กอนเป็นก๊าซพาหะ จะทำให้ WVTR ของ PLA มีค่ามากขึ้นกว่าเมื่อใช้กำลังคลื่นวิทยุต่ำ เมื่อใช้กำลังคลื่นวิทยุสูงจะทำให้ไอออนในพลาสมามีพลังงานสูงขึ้นและเกิดการชนกับฟิล์มที่เกิดขึ้นบน PLA จึงอาจทำให้เกิดการสปัตเตอริง (sputtering) และเกิดข้อบกพร่อง (defect) ในฟิล์ม ซึ่งจะเพิ่มพื้นที่ผิวในการส่งผ่านไอน้ำ จึงส่งผลให้ WVTR เพิ่มขึ้น การใช้ก๊าซพาหะที่แตกต่างกันนอกจากจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีองค์ประกอบต่างกันแล้ว ยังมีผลต่อความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย โดยการใช้ก๊าซอาร์กอนเป็นพาหะจะทำให้ได้ฟิล์มที่หนามากกว่าเมื่อใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะ เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของการเปล่งแสงของพลาสมา พบว่าการแตกตัวของ HMDSO ในก๊าซอาร์กอนและก๊าซออกซิเจนมีความแตกต่างกัน เมื่อใช้ก๊าซอาร์กอนเป็นก๊าซพาหะนั้นจะทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะใน HMDSO มากกว่าเมื่อใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นพาหะ และพลาสมาประกอบด้วยอนุภาคต่างๆ เป็นจำนวนมากกว่า ด้วยเหตุนี้การเกิดฟิล์มบางของ HMDSO จึงมีอัตราการตกสะสม (deposition rate) ของฟิล์มสูงกว่า จากผลการวิจัยที่ได้กล่าวมาแล้วสรุปได้ว่าการสร้างฟิล์มบางของ HMDSO บน PLA สามารถลด WVTR ได้ โดยมีเงื่อนไขว่าฟิล์มบางควรจะมีลักษณะเป็นเหมือนพอลิเมอร์ (polymer-like) เพื่อไม่ให้เกิดการการไม่เหมาะสมเชิงกล (mechanical mismatch) ที่เป็นสาเหตุให้เกิดความเค้นตึงซึ่งอาจนำไปสู่ความเสียหายในฟิล์มและพอลิเมอร์ได้ นอกจากนี้ยังต้องพิจารณาถึงสมบัติของพลาสมาที่ใช้อีกด้วย

ในการวิจัยเพื่อศึกษาสมบัติของฟิล์มออร์กาโนซิลิกอนที่เกิดจากกระบวนการพลาสมาพอลิเมอร์ไรเซชัน (plasma polymerization) โดยใช้ก๊าซออกซิเจนเป็นก๊าซพาหะ โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์ และเปลี่ยนความถี่ของศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 100-500 เฮิร์ตซ์ และใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์ร่วมกับคลื่นวิทยุกาลัง 20 วัตต์ พบว่าฟิล์มที่ได้จากกระบวนการทั้งสอง มีโครงสร้างเหมือนซิลิกา (SiO_x) โดยฟิล์มที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์มีดัชนีหักเหที่ความยาวคลื่น 632.8 นาโนเมตรอยู่ระหว่าง 1.479-1.687 โดยดัชนีหักเหมีค่าเพิ่มขึ้นตามความถี่ของศักย์ไฟฟ้า และฟิล์มมีผิวเรียบ ส่วนฟิล์มที่ได้จากการใช้ศักย์ไฟฟ้า -3 กิโลโวลต์ร่วมกับคลื่นวิทยุ มีดัชนีหักเหที่ความยาวคลื่น 632.8 นาโนเมตรอยู่ระหว่าง 1.435-1.588 และผิวฟิล์มมีความขรุขระ

คำหลัก : เฮกซะเมทิลไดไซลออกเซน พลาสมาพอลิเมอร์ไรเซชัน พอลิแลกติกแอซิด อัตราการส่งผ่านไอน้ำ

Abstract

Project Code : MRG5380224

Project Title : Plasma surface modification of biodegradable polymers for food packaging

Investigator : Dr. Chanokporn Chaiwong

E-mail address : cchwng@gmail.com

Project Period : 6 June 2010 - 30 September 2015

Abstract : Poly(lactic acid) (PLA) is one of biodegradable polymers that has been increasingly used as disposable food packaging material due to the concerns in waste management of non-degradable petroleum-based polymers. PLA can be produced from renewable resources such as corns, casavas, and sugar canes. On the contrary, petroleum-base polymers are based on non-renewable fossil resources. It is therefore obvious that PLA is a promising polymeric material to replace petroleum-based polymers to alleviate environmental concerns. However, the pending availability of PLA raises important question regarding its inherent permeation property. It is known that PLA has high water vapor transmission rate (WVTR) that many restrict their potential application in food packaging sector. Since the permeation of water vapor through materials is related to surface properties, some form of surface modification is needed to solve the problem.

Plasma polymerization is a single-step process to deposit thin films with high degree of cross-linking and pinhole-free on various substrates. Hexametyldisiloxane (HMDSO : $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$) is one of the monomers being used to produce thin films via plasma polymerization process. In this work we deposited HMDSO onto PLA substrates in oxygen atmosphere and argon atmosphere using a RF plasma reactor. The films deposited in argon contained polymeric structure in the form of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ and could significantly improve the WVTR of PLA. The SiO_x -like structure of HMDSO films was obtained when deposition was carried out in oxygen. Mechanical mismatch between the film and the substrate resulted in the film failure i.e. cracking and delamination. As a consequence, PLA lost its barrier

performance to water vapor substantially. Studies on the effect of the discharge power of the reactor showed that rough surface with coarse texture was obtained when the deposition was done in argon at high discharge powers. Smoother surface was obtained when oxygen was used as a carrier gas.

The study on plasma polymerization process of HMDSO in O₂ was also carried out using a multicusp plasma reactor. The plasma was generated by means of either pulsed voltage of -3 kV with frequencies ranging from 100 to 500 Hz or a combined pulsed voltage and radio frequency. The organosilicon films obtained from both processes had SiO_x-like structure as confirmed by the indices of refraction which were in the range of that of silicon oxide. The surface topography of the films were greatly affected by the polymerization processes. Smoother films were obtained when only pulsed voltage was applied to generate the plasma. The impact of energetic ions could induce annular structures in the film's surface.

Keywords : hexamethyldisiloxane, plasma polymerization, poly (lactic) acid, water vapor transmission rate