



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาสมบัติเชิงกลและการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA โดยการสร้าง
พันธะเชื่อมโยงร่วมกับยางธรรมชาติที่มีหมู่คลอโรอะซีเตท

Study on the mechanical properties and biodegradable properties of PLA
covulcanized with chloroacetated natural rubber

โดย รศ.ดร. เพ็ญพิศ บุชาธรรม

พฤษภาคม 2561

สัญญาเลขที่ RDG60T0119

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาสมบัติเชิงกลและการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA โดยการสร้างพันธะเชื่อมโยง
ร่วมกับยางธรรมชาติที่มีหมู่คลอโรอะซีเตท

Study on the mechanical properties and biodegradable properties of PLA
covulcanized with chloroacetated natural rubber

คณะผู้วิจัย

สังกัด

รศ. ดร. เพ็ญพิศ บุชาธรรม

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ชุดโครงงานยางพารา

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)

และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย วช.- สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป

Executive Summary

การศึกษาสมบัติเชิงกลและการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA โดยการสร้างพันธะเชื่อมโยง
ร่วมกับยางธรรมชาติที่มีหมู่คลอโรอะซีเตต

เป็นที่ทราบกันว่ามีการวิจัยจำนวนมากได้มีการศึกษาเพื่อหาแนวทางในการลดต้นทุนการใช้ PLA โดยการเติมแป้ง และเพิ่มความเหนียว(Toughness) ของ PLA โดยการผสมยางสังเคราะห์หรือยางธรรมชาติ แต่ก็สามารถผสมได้ในปริมาณน้อยมาก งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นเพื่อเสริมความแข็งแรงสมบัติเชิงกลของ PLA หรือทำให้สมบัติเชิงกลของ PLA ไม่ลดลงมากตามปริมาณแป้งและยางที่ผสม โดยมุ่งหวังเพื่อทำให้เกิดอันตรกิริยาและ/หรือพันธะเคมีเชื่อมโยงเกิดขึ้นระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของแป้งกับหมู่คลอโรอะซีเตตของยางธรรมชาติคัดแปรโครงสร้างโมเลกุลที่เรียกว่า CNR และระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของยาง CNR และของแป้ง กับหมู่คาร์บอกซิลของ PLA นอกเหนือจากประโยชน์ในการเพิ่มสมบัติความเหนียวทนแรงกระแทกของ PLA โดยการผสมยางแล้ว การผสมแป้งยังจะทำให้ PLA ย่อยสลายทางชีวภาพได้ดีขึ้น การผสมแป้งและยาง CNR ยังมีข้อดีในเรื่องของการลดต้นทุนผลิตภัณฑ์ที่ทำจาก PLA เพียงอย่างเดียว ส่งผลทำให้สามารถแข่งขันได้และเป็นการส่งเสริมให้มีการใช้วัสดุพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ กว้างขวางมากยิ่งขึ้น เพื่อทดแทนพลาสติกที่ไม่ย่อยสลายทางชีวภาพ โดยงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาถึงผลของปริมาณสัดส่วนของแป้งและยาง CNR ที่ใช้ผสม PLA ต่อสมบัติเชิงกลที่ทดสอบเปรียบเทียบกับทั้งก่อนและหลังผ่านสภาวะดินฟ้าอากาศ สมบัติพื้นฐานวิทยา อัตราการแพร่ของไอน้ำและแก๊สออกซิเจน ความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำและของแก๊สออกซิเจน ตลอดจนการย่อยสลายทางชีวภาพ

จากผลการศึกษาพบว่าชนิดยาง CNR หรืออีกนัยหนึ่งคือปริมาณหมู่คลอโรอะซีเตตในยาง CNR ที่เหมาะสมนั้นคือยาง CNR035 ผลการศึกษาสมบัติพื้นฐานวิทยาและ Derivative curve TGA ของ PLA/CNRST ได้ยืนยันว่าแป้ง ยาง CNR และ PLA ทั้งสาม phase เข้ากันได้ดี (Compatible) ที่น่าสนใจคือการผสมยางมาสเตอร์แบทช์ผสมแป้งไม่ได้ทำให้สมบัติเชิงกลของ PLA ลดลงมากเหมือนกรณีการผสมแป้งและยางที่ไม่ผ่านการคัดแปรโครงสร้างโมเลกุล และยางมาสเตอร์แบทช์ผสมแป้งข้าวโพด (CNR035ST) ไม่ได้มีผลทำให้สมบัติเชิงกลของฟิล์ม PLA/CNR035ST30 หลังผ่านการทดสอบการทนสภาวะดินฟ้าอากาศ (QUV) ลดลงแต่อย่างใด แต่กลับทำให้สมบัติทนแรงดึงของฟิล์ม QUV มีค่าสูงกว่าก่อนผ่านการทดสอบ QUV ทุกปริมาณสัดส่วน ความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดของฟิล์ม PLA/CNR035ST30=70:30 ได้ผลเช่นเดียวกัน ยกเว้นฟิล์ม

PLA/CNR035ST30 = 50:50 เท่านั้นที่หลังผ่าน QUV มีค่าความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาดต่ำกว่าก่อนการผ่าน QUV นอกจากนี้ยังพบอีกว่าแป้งและมาสเตอร์แบทช์มีผลในการเพิ่มอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจน และ ความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจนของ PLA ซึ่งจะส่งผลดีทำให้ป้องกันเกิดโรคเชื้อราและมีกลิ่นบูดเหม็นได้จากการสะสมความชื้น จากการศึกษาค้นคว้าของปริมาณแป้งและปริมาณมาสเตอร์แบทช์ที่มีต่อการสลายตัวทางชีวภาพของ PLA/CNR035ST พบว่าทั้งปริมาณแป้งและปริมาณมาสเตอร์แบทช์ที่เพิ่มขึ้นทำให้การสลายตัวทางชีวภาพในสภาวะการย่อยสลายที่อุณหภูมิ 37 ± 2 °C เป็นเวลา 58 วันของ PLA/CNR035ST เพิ่มขึ้นแต่การสลายตัวทางชีวภาพที่สภาวะการย่อยสลายที่อุณหภูมิ 58 ± 2 °C เป็นเวลา 52 วันกลับลดลง ยกเว้นฟิล์ม PLA/CNR035ST30 = 60:40 ที่มีการสลายตัวทางชีวภาพเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

จากผลการศึกษาสมบัติเชิงกลดังกล่าวข้างต้นสรุปได้ว่างานวิจัยนี้สามารถผสมแป้งและยาง CNR กับ PLA ได้ในปริมาณมาก และสูตรผสมคือ PLA/CNR035ST30 PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 = 60:40 มีสมบัติเบื้องต้นเหมาะสมในการที่จะนำไปพัฒนาทำเป็นผลิตภัณฑ์ฟิล์มคลุมดินเพาะปลูกเกษตรกรรมเพื่อศึกษาถึงสมบัติการใช้งานจริงที่เกี่ยวข้องกับอัตราการแพร่ผ่านไอน้ำและแก๊สออกซิเจนและความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพที่เหมาะสมรวมถึงผลกระทบต่อคุณภาพดินต่อไป

บทคัดย่อ

การศึกษาสมบัติเชิงกลและการย่อยสลายทางชีวภาพของ PLA โดยการสร้างพันธะเชื่อมโยง
ร่วมกับยางธรรมชาติที่มีหมู่คลอโรอะซีเตต

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นเพิ่มการเข้ากันได้ของแป้ง ยาง และ PLA และการเสริมความแข็งแรง
สมบัติเชิงกล รวมถึงสมบัติความเหนียวทนแรงกระแทกของ PLA โดยการเพิ่มอันตรกิริยาและ/
หรือพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยาง แป้ง CNR และ PLA จากการศึกษาฐานฐานวิทยา
พบว่า แป้ง ยางCNR และ PLA ทั้งสาม phase เข้ากันได้ดี (Compatible) การผสมยางมาสเตอร์
แบทช์ ไม่ได้ทำให้สมบัติเชิงกลของ PLA ลดลงมากเหมือนกรณีการผสมแป้งและยางที่ไม่ผ่านการ
ดัดแปรโครงสร้างโมเลกุล ผลการศึกษาพบว่าสมบัติเชิงกลของฟิล์ม PLA/CNR035ST หลังผ่าน
สภาวะดินฟ้าอากาศไม่ลดลงแต่อย่างใด ยกเว้นฟิล์ม PLA/CNR035ST30 = 50:50 หลังผ่านการ
ทดสอบการทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ มีค่าความมอดูลียืดจนถึงจุดขาดต่ำกว่าก่อนการผ่านการ
ทดสอบการทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ นอก จากนี้ยังพบว่าแป้งและยางมาสเตอร์แบทช์มีผล
ในการเพิ่มอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจน ความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำ
และของแก๊สออกซิเจน และการสลายตัวทางชีวภาพของ PLA ซึ่ง PLA/CNR035ST50 = 60:40
และ PLA/CNR035ST30 = 60:40 เกิดการสลายตัวทางชีวภาพมากที่สุด 31.6% ภายใต้สภาวะ
อุณหภูมิ $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 58 วัน และ 60.9% ที่สภาวะอุณหภูมิ $58\pm 2^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 52 วัน ตามลำดับ
อย่างไรก็ตามจากผลที่ได้โดยรวม สูตรผสม PLA/CNR035ST30 = 60:40 PLA/CNR035ST40
= 60:40 และ PLA/CNR035ST50 = 60:40 มีสมบัติเหมาะสมในการที่จะนำไปพัฒนาทำเป็น
ผลิตภัณฑ์ฟิล์มคลุมดินเพาะปลูกเกษตรกรรมต่อไป

Abstract

Study on the mechanical properties and biodegradable properties of PLA
covulcanized with chloroacetated natural rubber

This research aims to enhance the compatibility among starch rubber and PLA and mechanical properties including the impact strength of PLA by creation the interface interaction and/or the chemical bonding among starch, CNR and PLA. From the morphology study, it was found that three phases of starch, CNR and PLA are compatible. On the other hand, addition of starch and CNR was found considerably reduced the mechanical properties of PLA less than starch and natural rubber without chemical modification. It was found that the mechanical properties of PLA/CNR035ST films after weathering test mostly did not reduce except the elongation at break of PLA/CNR035ST30 =50:50 after weathering test reduced lower than those before weathering test. It was remarkable that starch and masterbatch of rubber mixed with starch increased both rates of water vapor transmission and oxygen gas transmission rate permeability of water vapor and oxygen gas and the biodegradability of PLA. PLA/CNR035ST50=60:40 and PLA/CNR035ST30=60:40 were able to biodegrade to the maximum 31.6% under the biodegradable temperature at $37\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 58 days and the maximum 60.9% under the biodegradable temperature at $58\pm 2^{\circ}\text{C}$ for 52 days, respectively. However, as a result, the formulas of PLA/CNR035ST30 = 60:40 PLA/CNR035ST40 =60:40 and PLA/CNR035ST50 =60:40 have potential to be further developed on the use as mulch films for agriculture.

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ได้มีความพยายามนำพอลิแลคติก แอซิด (PLA) มาใช้ทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ ให้กว้างขวางมากขึ้นเพื่อทดแทนผลิตภัณฑ์ที่ทำจากพลาสติกที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบที่มีผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ปัญหาการกำจัดผลิตภัณฑ์พลาสติกใช้แล้ว เนื่องด้วยผลิตภัณฑ์พลาสติกเหล่านี้ใช้เวลานานมากในการย่อยสลายโดยการฝังกลบ หากนำมาเผาก็ทำให้เกิดมลพิษทางอากาศและก่อให้เกิดมลภาวะโลกร้อน ทำให้เกิดปัญหาขยะพลาสติกล้นโลกอยู่ในขณะนี้ อย่างไรก็ตามการนำ PLA ซึ่งมีสมบัติการย่อยสลายดีกว่าพลาสติกที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ยังอยู่ในวงจำกัดที่แคบมักอยู่ที่ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงเช่น ผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ ผลิตภัณฑ์วัสดุอุปกรณ์ในเครื่องใช้ไฟฟ้าต่างๆ เช่น คอมพิวเตอร์ ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ แผ่นบันทึกข้อมูล เป็นต้น แต่สำหรับผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์นั้นทั่วโลกมีปริมาณการใช้พลาสติกชีวภาพ PLA ไม่มากนักประมาณ 500 ตันต่อปีเท่านั้น ผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์นี้มักใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง สำหรับในประเทศไทยยังไม่มี การนำ PLA มาใช้ในรูปแบบของผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์ กระจกใสตันกล้า และฟิล์มพลาสติกคลุมดินทางการเกษตร เนื่องจาก PLA ยังมีราคาแพงมากเมื่อเทียบกับพลาสติกที่ได้จากผลิตภัณฑ์จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี จึงเป็นข้อจำกัดหนึ่งของการนำ PLA มาใช้ทำเป็นผลิตภัณฑ์ดังกล่าว นอกจากนี้ยังมีข้อจำกัดด้านสมบัติของ PLA ที่มีสมบัติค่อนข้างเปราะอีกด้วย

ได้มีงานวิจัยศึกษาพยายามลดต้นทุนการใช้ PLA โดยการเติมแป้ง แต่ก็ไม่สามารถเติมได้มากกว่า 5% โดยน้ำหนัก เนื่องจากแป้งไปทำให้ PLA เปราะมากยิ่งขึ้น จึงมีการใช้สารเพิ่มการยึดติดที่ผิวหน้า (Interfacial interaction) ระหว่าง PLA และแป้ง เช่น การใช้ PEG PVOH หรือ Methylenediphenyldiisocyanate เป็นต้น ซึ่งในกรณีนี้อาจจะผสมแป้งได้ถึง ๕๐% โดยน้ำหนัก สำหรับการเพิ่มความเหนียว (Toughness) นั้น ในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการเพิ่มความเหนียวให้แก่ PLA โดยการผสมยางสังเคราะห์หรือยางธรรมชาติลงไป และจะต้องมีผิวสัมผัสยึดติดระหว่างยางกับ PLA จึงจะทำให้ยางเข้ากับ PLA ได้ดี โดยทั่วไปพบว่าการเติมยางธรรมชาติใน PLA อยู่ในปริมาณที่เหมาะสมคือ 10% โดยน้ำหนัก และในช่วง 15-25% โดยน้ำหนักเมื่อมีการผสมสารเพิ่มการยึดติด เนื่องจากปัญหาคือยางธรรมชาติไม่สามารถเข้ากันได้กับ PLA และไม่เกิดผิวสัมผัสยึดติดระหว่าง PLA กับยางธรรมชาติแต่อย่างไรจึงทำให้การกระจายตัวของยางธรรมชาติในตัวกลาง PLA ไม่ดี เนื่องจากยางธรรมชาติมีโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างไปจาก PLA คือ PLA เป็นโมเลกุลที่มี

ข้าว แต่สำหรับยางธรรมชาติมีโครงสร้างทางเคมีที่ไม่มีข้าว จึงเป็นเหตุทำให้มีการใส่ยางธรรมชาติได้ในปริมาณที่น้อย ซึ่งจะส่งผลทำให้การเพิ่มความเหนียวและสมบัติเชิงกลอื่นๆ ให้แก่ PLA ในค่าที่จำกัด และทำให้เกิดปัญหาในกระบวนการขึ้นรูป PLA อีกทางหนึ่งด้วย ในงานวิจัยนี้จึงได้สนใจจะพัฒนา PLA ที่สามารถย่อยสลายได้ดี ไม่เปราะและสามารถแข่งขันได้ เพื่อนำมาใช้ทำเป็นผลิตภัณฑ์ฟิล์มพลาสติกคลุมดินทางการเกษตรเพื่อเพิ่มผลผลิตและคุณภาพผลิตผลพืชสวน สามารถได้ผลิตผลก่อนกำหนดเวลาและลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดฟิล์มพลาสติกใช้แล้วที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

จากผลการศึกษาวิจัยก่อนหน้านี้ของผู้วิจัยได้ประสบความสำเร็จในการดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีหมู่คลอโรอะซิเตตและหมู่ไฮดรอกซิล ที่เรียกว่ายางคลอโรอะซิเตต (CNR) มีสมบัติที่ดีเหนือกว่ายางธรรมชาติทั่วไปในด้านต่างๆ คือ ไม่มีกลิ่นรุนแรง สีจาง และทนต่อสารอินทรีย์ และได้นำมาศึกษาการวัลคาไนซ์ด้วยระบบอื่นๆ ที่ไม่ใช่กำมะถัน ตัวอย่างสาร

มันสำปะหลังคือแป้งข้าวโพดมีอะมีโลสเพียง 17% และอะไมโลเพคติน 15-50% แต่แป้งมันสำปะหลังมีอะมีโลสเพียง 17% และอะไมโลเพคตินสูงมากถึง 83% นอกจากนี้จากงานวิจัยของผู้วิจัยที่ได้รับสนับสนุนทุนวิจัยในโครงการ RDG5950021 โดยการใช้ยางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (HNR) ผสมกับ PLA พบว่ายาง HNR เข้ากันกับ PLA ได้ดีมากขึ้น ส่งผลทำให้สามารถผสมยาง HNR กับ PLA ได้ในปริมาณที่มากถึง 30% ของน้ำหนักรวม PLA + HNR ซึ่งมากกว่าการใช้ยางธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรโครงสร้างโมเลกุล (NR) ผสม ซึ่งจากงานวิจัยที่ได้มีศึกษาผ่านมาสามารถผสม NR กับ PLA ได้มากที่สุดเพียง 10% แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณยางใน PLA เป็นการลดการเกิดผลึกของ PLA ส่งผลทำให้ค่าสมบัติเชิงกล ความแข็งแรงทนต่อการดึงลดลงถึงแม้ว่าความเหนียว (Toughness) ของ PLA จะเพิ่มขึ้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเพิ่มพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยางโดยใช้แป้งข้าวโพดเป็นสารสร้างพันธะเชื่อมโยง ซึ่งคาดว่าจะไปช่วยเสริมความแข็งแรงสมบัติเชิงกล และความเหนียวของ PLA ด้วย อนึ่งการผสมยางและแป้งข้าวโพดนอกจากจะเป็นทางหนึ่งที่จะลดต้นทุนผลิตภัณฑ์ที่ทำจาก PLA แล้วแป้งข้าวโพดยังจะทำให้ PLA ย่อยสลายทางชีวภาพได้ง่ายขึ้นอีกด้วย โดยตั้งสมมุติฐานว่าจะมีผิวสัมผัสมีการยึดติดกันและพันธะเคมีเชื่อมโยงเกิดขึ้นระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ PLA กับหมู่คลอโรอะซิเตตของยางธรรมชาติ และระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติและของแป้งข้าวโพดกับหมู่คาร์บอกซิลของ PLA โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาถึงผลของ

ปริมาณสัดส่วนยาง CNR และแป้งข้าวโพดที่ใช้ผสม PLA ที่เหมาะสม ต่อสมบัติเชิงกล สมบัติกายภาพ การย่อยสลายทางชีวภาพ และความสามารถในการขึ้นรูปของพลาสติกชีวภาพ PLA เพื่อที่จะนำไปทำเป็นผลิตภัณฑ์ฟิล์มคลุมดินที่ใช้ทางการเกษตรกรรมต่อไป

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาผลของปริมาณยาง CNR ที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติกายภาพ การย่อยสลายทางชีวภาพ และความสามารถในการขึ้นรูปของพลาสติกชีวภาพ PLA
2. เพื่อศึกษาผลของปริมาณแป้ง ที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติกายภาพ การย่อยสลายทางชีวภาพ และความสามารถในการขึ้นรูปของพลาสติกชีวภาพ PLA พลาสติกชีวภาพผสมยาง CNR

1.2 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์ฟิล์มคลุมดินในทางการเกษตรปลูกพืชสวน ที่ทำจาก PLA ผสมยาง CNR และแป้ง ที่มีสมบัติไม่เปราะ ย่อยสลายง่าย ต้นทุนผลิตภัณฑ์ต่ำลง มีความเหนียว แข็งแรงทนแรงดึง ย่อยสลายโดยการฝังดินได้ง่ายตามกำหนดเวลาคือไม่เกิน 1 ปี ผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์นวัตกรรมใหม่ที่ใช้ยางธรรมชาติที่มีมูลค่าเพิ่ม และอาจจะได้จดสิทธิบัตร และ/หรือ อนุสิทธิบัตร

ขอบเขตของการวิจัย

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียม CNR (ยื่นจดสิทธิบัตรในหัวข้อ “Modified natural rubber” Patent pending No 1511000439 เพื่อนำมาใช้ผสมและเชื่อมโยงกับ PLA เกรดการค้า 2003D เพื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์ฟิล์มคลุมดินเพาะปลูกทางการเกษตร เพื่อมุ่งหวังจะนำไปใช้ในกระบวนการขึ้นรูปแบบ Film extrusion หรือ Blow molding ต่อไป ข้อดีของยาง CNR คือเป็นยางธรรมชาติไร้กลิ่น สีจางใสกว่ายางธรรมชาติ และมีหมู่ฟังก์ชัน โครงการวิจัยนี้มุ่งเน้นศึกษาผลของปริมาณยาง CNR และปริมาณแป้งที่มีต่อสมบัติเชิงกล การย่อยสลายทางชีวภาพ และความสามารถในการขึ้นรูปของพลาสติกชีวภาพ PLA เนื่องจากการยึดติดกันและพันธะเคมีเชื่อมโยงเกิดขึ้นระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ PLA กับหมู่คลอโรอะซีเตทของยางธรรมชาติ และระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติกับหมู่คาร์บอกซิลของ PLA เพื่อเปรียบเทียบกับการใช้แป้งเป็นตัวเชื่อมโยงระหว่างหมู่ คลอโรอะซีเตทของยางธรรมชาติ และหมู่คาร์บอกซิลของ PLA โดยมีกรอบการทำงานดังนี้

1. เตรียมยาง CNR จากน้ำยางธรรมชาติให้มีปริมาณหมู่คลอโรอะซีเตทแตกต่างกัน สองค่าพร้อมทดสอบโครงสร้างโมเลกุลและทดสอบหาปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น ตลอดจนสมบัติทางฟิสิกส์อื่นๆ เช่น สมบัติทางความร้อน (ค่า T_g)

2. เตรียมมาตรฐานแบบอย่าง ด้วยการผสมแป้งลงในน้ำยาง CNR (CNR/starch) ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาปริมาณหมู่ฟังก์ชันอะซิเตตที่เหมาะสมกับปริมาณแป้งที่ใช้ในช่วงค่าปริมาณต่างๆ
3. ศึกษาถึงวิธีการและสภาวะที่เหมาะสมในการผสม ยางมาตรฐานแบบอย่าง CNR/starch กับ PLA ในปริมาณสัดส่วนต่างๆ
4. ศึกษาถึงวิธีการและสภาวะในการขึ้นรูป ยาง CNR กับ PLA ในปริมาณสัดส่วนต่างๆ
5. ศึกษาสมบัติเชิงกล การย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังกลบดิน การดูดซับน้ำ (water absorption) การซึมผ่านของน้ำ (water permeation) การซึมผ่านของออกซิเจน (oxygen permeation) ปริมาณแสงส่องผ่าน (light transmission) ของพลาสติกชีวภาพ PLA ที่เตรียม
6. ทำการวัดทดสอบการเกิดการยึดติดกันและพันธะเคมีเชื่อมโยงเกิดขึ้นโดยใช้เทคนิค Spectroscopy และ DSC

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ได้มีความพยายามนำพอลิแลคติก แอซิด (PLA) มาใช้ทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ ให้กว้างขวางมากขึ้นเพื่อทดแทนผลิตภัณฑ์ที่ทำจากพลาสติกที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบที่มีผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ปัญหาการกำจัดผลิตภัณฑ์พลาสติกใช้แล้ว เนื่องด้วยผลิตภัณฑ์พลาสติกเหล่านี้ใช้เวลานานมากในการย่อยสลายโดยการฝังกลบ หากนำมาเผาก็ทำให้เกิดมลพิษทางอากาศและก่อให้เกิดมลภาวะโลกร้อน ทำให้เกิดปัญหาขยะพลาสติกล้นโลกอยู่ในขณะนี้ อย่างไรก็ตามการนำ PLA ซึ่งมีสมบัติการย่อยสลายดีกว่าพลาสติกที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ยังอยู่ในวงจำกัดที่แคบ มักอยู่ที่ผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงเช่น ผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ ผลิตภัณฑ์วัสดุอุปกรณ์ในเครื่องใช้ไฟฟ้าต่างๆ เช่น คอมพิวเตอร์ ชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ แผ่นบันทึกข้อมูล เป็นต้น แต่สำหรับผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์นั้นทั่วโลกมีปริมาณการใช้พลาสติกชีวภาพ PLA ไม่มากนักประมาณ 500 ตันต่อปีเท่านั้น ผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์นี้มักใช้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง สำหรับในประเทศไทยยังไม่มี การนำ PLA มาใช้ในรูปแบบของผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์ ถุงใส่ต้นกล้า และฟิล์มพลาสติกคลุมดินทาง การเกษตร เนื่องจาก PLA ยังมีราคาแพงมากเมื่อเทียบกับพลาสติกที่ได้จากผลิตภัณฑ์จาก อุตสาหกรรมปิโตรเคมี จึงเป็นข้อจำกัดหนึ่งของการนำ PLA มาใช้ทำเป็นผลิตภัณฑ์ดังกล่าว นอกจากนี้ยังมีข้อจำกัดด้านสมบัติของ PLA ที่มีสมบัติค่อนข้างเปราะอีกด้วย

ได้มีงานวิจัยศึกษาพยายามลดต้นทุนการใช้ PLA โดยการเติมแข็ง แต่ก็ไม่สามารถเติมได้ มากกว่า 5% โดยน้ำหนัก เนื่องจากแข็งไปทำให้ PLA เปราะมากยิ่งขึ้น จึงมีการใช้สารเพิ่มการยึดติดที่ผิวหน้า (Interfacial interaction) ระหว่าง PLA และแข็ง เช่น การใช้ PEG PVOH หรือ Methylenediphenyldiisocyanate เป็นต้น ซึ่งในกรณีนี้อาจจะผสมแข็งได้ถึง 50% โดยน้ำหนัก สำหรับการเพิ่มความเหนียว (Toughness) นั้น ในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการเพิ่มความเหนียวให้แก่ PLA โดยการผสมยางสังเคราะห์หรือยางธรรมชาติลงไป และจะต้องมีผิวสัมผัสยึดติดระหว่างยาง กับ PLA จึงจะทำให้ยางเข้ากับ PLA ได้ดี โดยทั่วไปพบว่า การเติมยางธรรมชาติใน PLA อยู่ใน ปริมาณที่เหมาะสมคือ 10% โดยน้ำหนัก และในช่วง 15-25% โดยน้ำหนักเมื่อมีการผสมสารเพิ่ม การยึดติด เนื่องจากปัญหาคือยางธรรมชาติไม่สามารถเข้ากันได้กับ PLA และไม่เกิดผิวสัมผัสยึด ติดระหว่าง PLA กับยางธรรมชาติแต่อย่างไรจึงทำให้การกระจายตัวของยางธรรมชาติในตัวกลาง PLA ไม่ดี เนื่องจากยางธรรมชาติมีโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างไปจาก PLA คือ PLA เป็นโมเลกุลที่มี

ข้าว แต่สำหรับยางธรรมชาติมีโครงสร้างทางเคมีที่ไม่มีข้าว จึงเป็นเหตุทำให้มีการใส่ยางธรรมชาติได้ในปริมาณที่น้อย ซึ่งจะส่งผลทำให้การเพิ่มความเหนียวและสมบัติเชิงกลอื่นๆ ให้แก่ PLA ในค่าที่จำกัด และทำให้เกิดปัญหาในกระบวนการขึ้นรูป PLA อีกทางหนึ่งด้วย ในงานวิจัยนี้จึงได้สนใจจะพัฒนา PLA ที่สามารถย่อยสลายได้ดี ไม่เปราะและสามารถแข่งขันได้ เพื่อนำมาใช้ทำเป็นผลิตภัณฑ์ฟิล์มพลาสติกคลุมดินทางการเกษตรเพื่อเพิ่มผลผลิตและคุณภาพผลิตผลพืชสวน สามารถได้ผลิตผลก่อนกำหนดเวลาและลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดฟิล์มพลาสติกใช้แล้วที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

จากผลการศึกษาวิจัยก่อนหน้านี้ของผู้วิจัยได้ประสบความสำเร็จในการดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีหมู่คลอโรอะซิเตตและหมู่ไฮดรอกซิล ที่เรียกว่ายางคลอโรอะซิเตต (CNR) มีสมบัติที่ดีเหนือกว่ายางธรรมชาติทั่วไปในด้านต่างๆ คือ ไม่มีกลิ่นรุนแรง สีจาง และทนต่อสารอินทรีย์ และได้นำมาศึกษาการวัลคาไนซ์ด้วยระบบอื่นๆ ที่ไม่ใช่กำมะถัน ตัวอย่างสารเชื่อมโยงทางชีวภาพที่ได้ศึกษาคือ แป้งข้าวโพดและแป้งมันสำปะหลัง จากการศึกษาพบว่า แป้งสามารถสร้างพันธะเชื่อมโยงกับโมเลกุลยาง CNR และมีผลทำให้ยาง CNR มีสมบัติเชิงกลแข็งแรงมากขึ้น นอกจากนี้จากงานวิจัยของผู้วิจัยที่ได้รับสนับสนุนทุนวิจัยในโครงการ RDG5950021 โดยการใช้ยางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซี (HNR) ผสมกับ PLA พบว่ายาง HNR เข้ากันกับ PLA ได้ดีมากขึ้น ส่งผลทำให้สามารถผสมยาง HNR กับ PLA ได้ในปริมาณที่มากถึง 30% ของน้ำหนักรวม PLA + HNR ซึ่งมากกว่าการใช้ยางธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปรโครงสร้างโมเลกุล (NR) ผสม ซึ่งจากงานวิจัยที่ได้มีศึกษาผ่านมาสามารถผสม NR กับ PLA ได้มากที่สุดเพียง 10% แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณยางใน PLA เป็นการลดการเกิดผลึกของ PLA ส่งผลทำให้ค่าสมบัติเชิงกล ความแข็งแรงทนต่อการดึงลดลงถึงแม้ว่าความเหนียว (Toughness) ของ PLA จะเพิ่มขึ้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเพิ่มพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยางโดยใช้แป้งเป็นสารสร้างพันธะเชื่อมโยง ซึ่งคาดว่าจะไปช่วยเสริมความแข็งแรงสมบัติเชิงกล และความเหนียวของ PLA ด้วย อนึ่งการผสมยางและแป้งนอกจากจะเป็นทางหนึ่งที่จะลดต้นทุนผลิตภัณฑ์ที่ทำจาก PLA แล้วแป้งยังจะทำให้ PLA ย่อยสลายทางชีวภาพได้ง่ายขึ้นอีกด้วย โดยตั้งสมมุติฐานว่า จะมีผิวสัมผัสมีการยึดติดกันและพันธะเคมีเชื่อมโยงเกิดขึ้นระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของ PLA กับหมู่คลอโรอะซิเตตของยางธรรมชาติ และระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติและของแป้งกับหมู่คาร์บอกซิลของ PLA โดยงานวิจัยนี้จะศึกษาถึงผลของปริมาณสัดส่วนยาง CNR และแป้งที่ใช้ผสม PLA ที่เหมาะสม ต่อสมบัติเชิงกล สมบัติกายภาพ การย่อยสลายทางชีวภาพ และ

ความสามารถในการขึ้นรูปของพลาสติกชีวภาพ PLA เพื่อที่จะนำไปทำเป็นผลิตภัณฑ์ฟิล์มคลุมดินที่ใช้ทางการเกษตรกรรม ต่อไป

การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

Ploenpit B. และคณะ [1] ได้ศึกษาการเตรียมยาง CNR จากน้ำยางขึ้นผ่านปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันและได้แสดงให้เห็นว่ายาง CNR สามารถเกิดอันตรกิริยากับซิลิกาได้ดีโดยไม่ต้องใช้สารควบคู่เหมือนยางธรรมชาติทั่วไปและยังพบอีกว่าซิลิกากระจายตัวในตัวกลางยาง CNR ได้ดีกว่ายางธรรมชาติอีกด้วย

Ploenpit B. และคณะ [2] ได้ศึกษาผลการเสริมสมบัติเชิงกลของยาง CNR ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน ด้วยสารเสริมแรงซิลิกาในปริมาณ 7.4 phr โดยผสมสองวิธีเปรียบเทียบกันคือการผสมซิลิกาโดยวิธี Sol-gel และการผสมซิลิกาแบบทั่วไปโดยใช้เครื่องผสมสองลูกกลิ้งพบว่า การผสมซิลิกาแบบ Sol-gel มีผลทำให้ซิลิกากระจายตัวในยาง CNR ได้ดีกว่าและยังทำให้ยางวัลคาไนซ์ในเซต CNR มีค่า Elastic modulus (G') สูงกว่าอย่างเห็นได้ชัดจนยังเพิ่มสมบัติการทนต่อแรงดึง การดึงยืดจนขาดได้มากกว่าการผสมซิลิกาแบบทั่วไปแต่สำหรับค่า 300% มอดุลัสกลับมีค่าลดลงเมื่อผสมซิลิกาด้วยวิธี Sol-gel

Suksut B. และคณะ [3] ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติของ PLA โดยการเติมยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มความเหนียวและเป็นสารก่อผลึกโดยมีการเติม Cyclodextrin (CD), Talc และ Calcium Carbonate จากการศึกษาสมบัติเชิงกลและลักษณะทางสัณฐานวิทยาเปรียบเทียบกับ PLA บริสุทธิ์ พบว่าการเติม Talc และ Cyclodextrin มีผลทำให้อุณหภูมิการเกิดผลึกแบบเย็นลดลง PLA เกิดผลึกได้เพิ่มขึ้นและ PLA ที่ผสมด้วยยางธรรมชาติมีความเหนียวเพิ่มขึ้นความเหนียวของ PLA ที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้นและขนาดของสเฟียร์รูไลต์ที่ลดลง

Somdee P. [4] ได้ทำการปรับปรุงสมบัติความเหนียวของ PLA ชนิดเป่าฟิล์ม (4042D) และชนิดฉีด (3051D) ด้วยการผสมยางธรรมชาติในสัดส่วนปริมาณจาก 0 ถึง 20 % โดยน้ำหนักด้วยเครื่องบดผสมระบบปิดพบว่าสมบัติเชิงกลความต้านทานต่อการกระแทกเปอร์เซ็นต์การดึง ณ จุดขาดและความเหนียวต่อการดึงของ PLA ผสมยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนปริมาณของยางธรรมชาติจนถึง 10% โดยน้ำหนักอย่างไรก็ตามมอดุลัสสะสมและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PLA ผสมยางธรรมชาติไม่เปลี่ยนแปลงชี้ให้เห็นว่าโมเลกุลยางธรรมชาติที่ผสมไม่เกิดอันตรกิริยาที่ผิวสัมผัส (Interfacial interaction) กับ PLA จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของ PLA บริสุทธิ์และ PLA ผสมนี้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าการผสมนี้เข้ากันไม่ได้

Huang Y. และคณะ [5] ได้ทำการศึกษาความเข้ากันได้ของยางธรรมชาติ (NR) กับ PLA รวมถึงสมบัติเชิงกลของ PLA และ PLA/NR ที่วัลคาไนซ์โดยใช้ Dicumyl peroxide (DCP) เป็นสารเชื่อมโยงพบว่า DCP ที่ปริมาณน้อยๆ ประมาณ 0.2% โดยน้ำหนักช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ของ PLA/NR และช่วยปรับปรุงความเหนียวได้เมื่อใช้ DCP มากกว่า 0.2% โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR มีเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดมากที่สุดที่ 26.21% คิดเป็น 2.5 เท่าของ PLA บริสุทธิ์การเติม DCP 2% โดยน้ำหนักจะส่งผลให้ความทนต่อแรงกระแทกดีที่สุดที่ 7.36 กิโลจูลต่อตารางเมตรคิดเป็น 1.8 เท่าของ PLA บริสุทธิ์แสดงให้เห็นว่าปริมาณการใช้ DCP ที่แตกต่างกันมีผลต่อสมบัติของ PLA ไม่เท่ากัน

Nampitch T. และคณะ [6] ได้ทำการปรับปรุงคุณสมบัติเชิงความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) โดยการผสมกับออร์กาโนเคลย์ (organoclay) ชนิด Cloisite® 25A และ twice functionalized organoclay (TFC) พบว่าการเติมออร์กาโนเคลย์ทั้งสองชนิดไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิตแสดงให้เห็นว่าไม่มีอันตรกิริยาเกิดขึ้นระหว่าง PLA กับ ENR แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเติมปริมาณออร์กาโนเคลย์ TFC มีผลปรับปรุงอุณหภูมิการโค้งตัวเมื่อร้อนภายใต้แรงกด นอกจากนี้อุณหภูมิการเกิดผลึกจะลดลงและเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณออร์กาโนเคลย์ TFC เพิ่มขึ้นจนถึงค่าปริมาณ 7% โดยน้ำหนัก

Marzieh, A. และคณะ [7] ได้ศึกษาผลของสารคู่ควบ (Compatibilizer; mPEG) โดยการกราฟท์ Maleic anhydride บน โมเลกุลของ Poly (ethylene glycol) (PEG) ที่มีต่อพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ Thermoplastic starch (TPS) โดยผสม PLA กับ TPS โดยใช้เครื่องผสมระบบปิดจากการศึกษาพบว่า mPEG เพิ่มการเข้ากันได้ระหว่าง PLA กับ TPS ได้เป็นอย่างดีเนื่องมาจากการเกิดการยึดติดที่ผิวสัมผัสระหว่างหมู่คาร์บอกซิลของ mPEG กับหมู่ฟังก์ชันของ PLA และของ TPS อย่างไรก็ดีไม่พบว่าสารคู่ควบนี้มีผลต่อความสามารถในการย่อยสลายของของผสม PLA/TPS

Xue. P. และคณะ [8] ได้ศึกษาผลของ Poly (ethylene glycol) (PEG) ที่มีต่อสมบัติของ PLA ผสมกับ Thermoplastic starch (TPS) พบว่า PEG ทำหน้าที่เป็น Plasticizer เพิ่มความสามารถในการขึ้นรูปของ PLA/TPS ที่ผสมในอัตราส่วน 80:20 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังพบว่าสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดได้จากการใส่ PEG ในปริมาณเพียง 3% โดยน้ำหนักและ PLA/TPS สามารถย่อยสลายได้เร็วขึ้นเมื่อนำไปฝังกลบในดินเป็นเวลา 5 เดือนโดยพิจารณาจากการลดลงของน้ำหนักและสมบัติเชิงกลของ PLA/TPS หลังการฝังกลบในดิน

Xue, S. W. [9] ได้ศึกษาพบว่า Glycerin มีผลในการทำให้แป้งเข้ากับ PLA ได้ดีและยังได้สร้างพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของแป้งโดยใช้ Epichlorohydrin เป็นสารเชื่อมโยงพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของแป้งกับหมู่อีเทอร์ของสาร Epichlorohydrin ซึ่งมีผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง Hydrophilicity ของแป้งจากการศึกษาพบว่าแป้งสามารถเข้าได้ดีกับ PLA ได้มากยิ่งขึ้นตามปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้น

Tianyi, K. และคณะ [10] ได้ศึกษาผลของ Poly (vinyl alcohol)(PVOH) ที่มีต่อการเข้ากันได้ของแป้งกับ PLA และสมบัติเชิงกลของ PLA ที่ผสมแป้งในอัตราส่วนคงที่ 50:50 โดยน้ำหนักพบว่า PVOH มีอันตรกิริยากับแป้งและทำให้สมบัติเชิงกลของ PLA ผสมแป้งเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PVOH ที่ใส่ ปริมาณ PVOH ที่ใส่ได้มากที่สุดคือ 40% โดยน้ำหนักและยังพบว่าสมบัติเชิงกลของ PLA ผสมแป้งลดลงตามค่าน้ำหนักโมเลกุลของ PVOH ที่เพิ่มขึ้น

ฟิล์มคลุมดินย่อยสลายได้รับความสนใจมากขึ้นในปัจจุบัน เนื่องจากปัญหาค่าแรงงานและค่าขนส่งในการเคลื่อนย้ายฟิล์มคลุมดินใช้แล้วตลอดจนค่าที่ฝังกลับเป็นต้นทุนที่สูงขึ้นตามลำดับ ตัวอย่างฟิล์มคลุมดินชนิดที่ทำจากพลาสติก PE ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ จึงได้มีการศึกษาเพิ่มการย่อยสลายฟิล์ม PE โดยการใส่สารตัวเติมช่วยเพิ่มอัตราการย่อยสลาย (additive) เพื่อเตรียมเป็นฟิล์มคลุมดินชนิดย่อยสลายได้ด้วยแสง (photodegradable plastic mulches) อย่างไรก็ดีตามมีงานวิจัยจำนวนมากมุ่งความสนใจไปที่การผลิตฟิล์มพลาสติกคลุมดินที่ใช้วัสดุย่อยสลายทางชีวภาพในเวลาที่กำหนดซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [11]

Peter V. และคณะ [12] ได้ศึกษาพลาสติกสามารถย่อยสลายได้ PLA ผสมกับ PP โดยใช้เครื่อง Singlescrew Extrusion และ Three-roll calendar ได้ศึกษาปริมาณอัตราส่วนของ PP ที่มีต่อการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิเมอร์ผสมผ่านการทดสอบสมบัติทนแรงดึงและความยืดหยุ่นพบว่าจากการเลือกใช้ปริมาณอัตราส่วน PP ที่เหมาะสมสามารถควบคุมเวลาการย่อยสลาย PLA ได้

Zhijian T. และคณะ [13] ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มคลุมดินจากการผสมเส้นใยธรรมชาติในพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้สามชนิดคือ fiber/PVA (Polyvinyl alcohol) fiber/PA(Polyacrylate) และ fiber/ST(Starch) ที่มีความหนา 0.35mm และหนัก 40 g/m² เพื่อนำไปทดแทนการใช้ฟิล์มคลุมดินที่ทำจากพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ ได้ทดสอบสมบัติเชิงกลและเชิงฟิสิกส์ ตลอดจนการย่อยสลายด้วยการฝังดินเปรียบเทียบกับฟิล์มคลุมดินการค้า ชนิดที่ทำจากพลาสติก PE

เอกสารอ้างอิง

1. P. Boochathum and N. Rongtongaram(2016), Influence of Chloroacetate Group on Physical Properties of Natural Rubber and Its Interaction with Fillers, Journal of Applied Polymer Science, Doi: 10.1002/App. 43076, pp. 1-7.
2. N. Rongtongaram and P. Boochathum (2016) “Silica Reinforcement of Chloroacetated Natural Rubber Obtained by In Situ Sol-Gel Method” PACCON2015, Bangkok, Thailand, (Jan. 21-23, 2015).
3. B. Suksut and C. Deeprasertkul(2011), Effect of Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber. J. Polymer and Environment; 19, pp. 288-296.
4. P. Somdee(2009), Natural Rubber Toughened Polylactic acid. Thesis of Master of Engineering in Polymer Engineering, Suranaree University of Technology.
5. H. Y., Chunmei Zhang, Yonghao Pan, Weiwei Wan, Long Jiang and Yi Dan. Study on the Effect of Dicumyl Peroxide on Structure and Properties of Poly (Lactic Acid)/Natural Rubber Blend. J. Polymer and Environment. 2013; 21, 375-387.
6. Nampitch, T., Thipmanee, R. and Magaraphan, R. Thermal properties of polylactic acid/epoxidized natural rubber/organoclay nanocomposites. J. Proceedings of the 48th Kasetsart University Annual Conference, Kasetsart, 3-5 March, 2010. Subject: Agro-Industry 2010 pp. unpaginated.
7. M. Akrami, I. Ghasemi, H. Azizi, M. Karrabi and M. Seyedabadi (2016), A New approach in Compatibilization of the Poly(lactic acid)/Thermoplastic Starch (PLA/TPS) Blends, Carbohydrate Polymers, Vol 144, pp. 254-262.
8. X. Ping, W. Kejian, J. Mingyin and Y. Meijuan(2013), Biodegradable and Mechanical Properties of Polylactic Acid/Thermoplastic Starch Blends with Poly(ethylene glycol), J. of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., Doi: 10 1007/s11595-013-0658-9, pp. 157-162.
9. X. Shen Wu (2011), Effect of Glycerin and Starch Crosslinking on Molecular Compatibility and Biodegradable Poly(lactic acid)-Starch Composites, J Polym Environ, Vol 19, pp. 912-917.
10. T. Ke and X. S. Sun (2003), Starch, Poly(lactic acid) and Poly(vinyl alcohol) Blends, J. of the Polymers and the Environment, Vol 11, No 1, pp. 7-14.
11. I. Kyrikou and D. Briassoulis (2007), Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review, J. of the Polymers and the Environment, Vol 15, pp. 125-150.

- 12.P. VeleV, V. Samichkov and M. Takev (2015), Investigation of the Biodegradability of Polymer Blends Consisting of Polypropylene and Poly(Lactic acid), J. of Chemical Technology and Metallurgy, Vol 50, No 5, pp. 577-583.
- 13.Z. Tan, Y. Yi, H. Wang, W. Zhou, Y. Yang and C. Wang (2016) Physical and Degradable Properties of Mulching Films Prepared from Natural Fibers and Biodegradable Polymers, Applied Sciences, Vol 6, No 147, pp. 1-11.

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย และสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล

วิธีการดำเนินการวิจัยสถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูลมีรายละเอียด ดังตารางข้างล่างนี้

ตารางที่ 3.1 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัยและสถานที่ทำการทดลองเก็บข้อมูล

ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	สถานที่ทำการทดลอง/เก็บข้อมูล
1. เตรียมยาง CNR จากน้ำยางข้นให้มีปริมาณหมุ่กลอโรอะซีเตทแตกต่างกันสองค่า โดยการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 3 ชม. ใช้สัดส่วนกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนต่อยางธรรมชาติเท่ากับเช่น 1.00:0.25:0.25 และ 1.00:0.35:0.35 แล้วตามด้วยการเติมกรดกลอโรอะซีติก ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชม. ทำยางให้แห้ง พร้อมทดสอบ โครงสร้างโมเลกุลและทดสอบหาปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น ตลอดจนสมบัติทางฟิสิกส์อื่น ๆ เช่น ค่า T_g	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มจร.
2. เตรียมมาสเตอร์แบทช์ยาง โดยการเติมแป้งลงในน้ำยาง CNR ในปริมาณต่างๆ คือ 10%, 20%, 30% และ 40 % ของเนื้อยาง แล้วทำให้แห้งจะได้ยางมาสเตอร์แบทช์ (CNR/starch) ในการทดลอง ขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาปริมาณหมุ่อะซีเตทที่เหมาะสมกับปริมาณแป้งที่ใช้ในช่วงค่าปริมาณต่างๆ เพื่อให้เกิดพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลยางด้วยแป้งและจะได้นำไปผสมกับ PLA ต่อไป	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มจร.
3. ศึกษาถึงวิธีการและสภาวะที่เหมาะสมในการผสม ยางมาสเตอร์แบทช์ CNR/starch กับ PLA ในปริมาณสัดส่วนต่างๆ คือ 30, 40, 50 และ 60% โดยใช้เครื่อง Internal mixture ทดสอบค่า MFR (g/10 min)	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มจร.
4. ศึกษาถึงวิธีการและสภาวะในการขึ้นรูปยาง CNR/starch กับ PLA ในปริมาณสัดส่วนต่างๆที่เตรียมจาก ข้อ 3 โดยใช้เครื่อง compression molding เพื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อน ต่อไปและโดยใช้เครื่อง Extrusion ทำเป็นฟิล์ม เพื่อ	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มจร.

นำไปทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังกลบดิน การดูดซับน้ำ (water absorption) การซึมผ่านของน้ำ (water permeation) การซึมผ่านของออกซิเจน (oxygen permeation) ปริมาณแสงส่องผ่าน (light transmission) ต่อไป 5. ทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อน และความเป็นผลึก ของพลาสติกชีวภาพ PLA ผสมกับ CNR/starch 6. ทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังกลบดิน การดูดซับน้ำ (water absorption) การซึมผ่านของน้ำ (water permeation) การซึมผ่านของออกซิเจน (oxygen permeation) ปริมาณแสงส่องผ่าน (light transmission) ของตัวอย่างฟิล์ม PLA/CNR/starch 7. ทำการวัดทดสอบการเกิดการยึดติดที่ผิวสัมผัสและพันธะเคมีเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นของ PLA ผสม CNR/starch ในสัดส่วนที่ดีที่สุดเปรียบเทียบกับ PLA ผสมกับ CNR อย่างเดียว โดยใช้เทคนิค RPA และ Spectroscopy เช่น NMR และ FTIR และอณูฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM	ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มจร.และคณะวิศวกรรมศาสตร์มจร. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มจร. ศูนย์การบรรจุหีบห่อไทย. และ ฝายวิทยาศาสตร์ชีวภาพ วว. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มจร.
--	---

ตารางที่ 3.2 รายละเอียด ลำดับขั้นตอนการทำงานวิจัยในช่วงกรอบเวลาต่างๆ

ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	กิจกรรม	กรอบเวลาเดือนที่
1. เตรียมยาง CNR และ มาสเตอร์แบทช์ CNR/Starch	ทำปฏิกิริยาการเตรียมยาง CNR โดยให้มีปริมาณหมู่คลอโรอะซีเตตแตกต่างกัน สองค่าโดยใช้สัดส่วนกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนต่ออย่างธรรมชาติเท่ากับ 1.00:0.25:0.25 และ 1.00:0.35:0.35 ทำปฏิกิริยาไฮพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 3 ชม. ทดสอบ ยีนชันและหาปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นโดยใช้เทคนิค Spectroscopy และ DSCทำการเติมแป้งลงในน้ำยาง CNR ในปริมาณต่างๆ คือ 10%, 20%,30% และ 40% ของเนื้อยาง	1, 2, 3, 4, 5,6
2. ศึกษาถึงวิธีการและสภาวะที่เหมาะสมในการ	ศึกษาถึงวิธีการและสภาวะที่เหมาะสมในการผสม โดยใช้เครื่อง Internal mixture ทดสอบค่า MFR (g/10	3, 4, 5, 6

ผสม ขางมาสเตอร์แบทช์ CNR/starch กับ PLA ใน ปริมาณสัดส่วนต่างๆ คือ 30, 40,50 และ 60%	min)	
3. ศึกษาถึงวิธีการและ สถานะในการขึ้นรูปยาง CNR/starch กับ PLA ใน ปริมาณสัดส่วนต่างๆ	ศึกษาถึงวิธีการและสถานะในการขึ้นรูปยาง NR/starch กับ PLA โดยการใช้เครื่อง compression molding เพื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติ ทางความร้อน ต่อไปและโดยใช้เครื่อง Extrusion ทำ เป็นฟิล์ม เพื่อนำไปทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพ โดยการฝังกลบดิน การดูดซับน้ำ (water absorption) การซึมผ่านของน้ำ (water permeation) การซึมผ่าน ของออกซิเจน(oxygen permeation) ปริมาณแสงส่อง ผ่าน (light transmission) ต่อไป	4, 5, 6
4. ทดสอบสมบัติเชิงกลและ สมบัติทางความร้อน และ ความเป็นผลึก อสังฐาน วิทยา	ทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนและ ความเป็นผลึก ของพลาสติกชีวภาพ PLA ผสมกับ CNR/starch	5, 6, 7, 8
5. ศึกษาการย่อยสลายทาง ชีวภาพ	ศึกษาการย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังกลบดิน	6, 7, 8, 9, 10, 11
6. พิสูจน์เกิดการยึดติดที่ ผิวสัมผัสและพันธะเคมี เชื่อมโยงที่เกิดขึ้นระหว่าง โมเลกุล PLA CNR และ แป้ง และศึกษาอสังฐานวิทยา	ทดสอบโดยใช้เทคนิคRPA และSpectroscopy เช่น NMR และ FTIR และอสังฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM	6, 7,8, 9, 10
7. ทดสอบสมบัติเฉพาะใน การนำไปใช้งานเป็น ผลิตภัณฑ์ฟิล์มคลุมดินทาง การเกษตร	ทดสอบการดูดซับน้ำ (water absorption) การซึมผ่าน ของน้ำ (water permeation) การซึมผ่านของ ออกซิเจน(oxygen permeation) ปริมาณแสงส่องผ่าน (light transmittance) ของ ตัวอย่าง ฟิล์ม PLA/CNR/starch	8, 9, 10, 11, 12

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

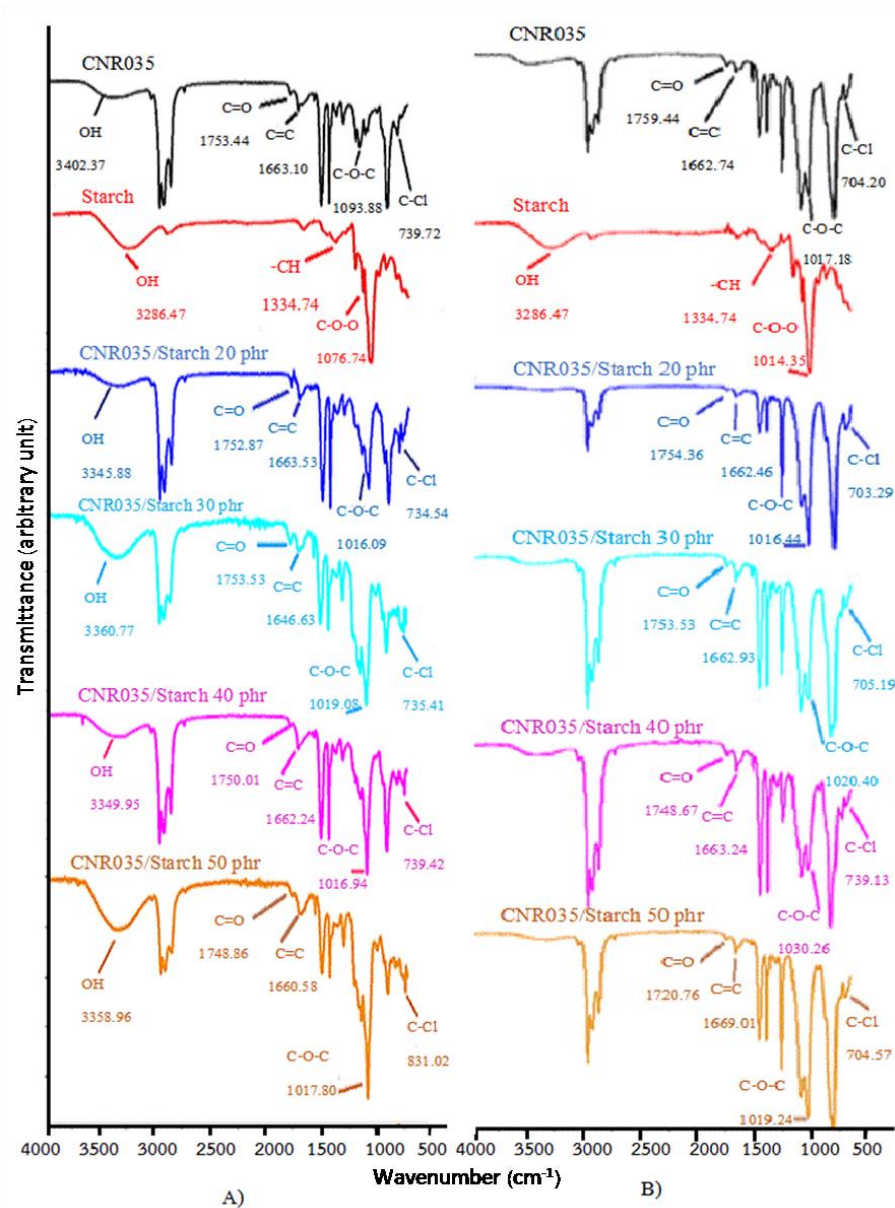
4.1 การเตรียมยาง CNR และมาสเตอร์แบทช์อย่างผสมแข็ง

การทดลองนี้ได้นำใช้น้ำยางชั้นแอมโมเนียค้ำ และสารเคมีที่ใช้ทั้งหมดเป็น AR grade ในการเตรียมยาง CNR และมาสเตอร์แบทช์อย่างผสมแข็งยาง CNR ที่มีหมู่ฟังก์ชันสองค่าเตรียมได้โดยใช้อัตราส่วนน้ำยางธรรมชาติ:ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์:กรดฟอร์มิก เท่ากับ 1.0 : 0.5 : 0.5 โดยโมล หรือ 1.0 : 0.35 : 0.35 โดยโมล โดยเริ่มจากน้ำยางธรรมชาติ 100.0 g ที่มีปริมาณเนื้อยางเท่ากับ 60.35% เติมน้ำกลั่นไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 43.12 g และ 85%w/v กรดฟอร์มิก 24.03 g ที่ผสมในกรวยแยกอย่างช้าๆ จนหมดทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในระบบปิดที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พร้อมทำการเปิดวาล์วหม้อปอกซีโดยการใส่กรดคลอโรอะซิติกในปริมาณที่เหมาะสมกับหม้อปอกซีที่เกิดขึ้น ที่อุณหภูมิห้อง กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง 24 ชั่วโมง จะได้ยาง CNR050 กรณีใช้อัตราส่วนน้ำยางธรรมชาติ:ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์:กรดฟอร์มิก เท่ากับ 1.0 : 0.5 : 0.5 โดยโมล (ได้ปริมาณหม้อปอกซีเท่ากับ 25% mol อย่างไรก็ตามได้ใช้กรดคลอโรอะซิติกในปริมาณเพียงครึ่งเดียวคือ 12.5%) หรือ CNR 035 ในกรณีใช้อัตราส่วนน้ำยางธรรมชาติ:ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์:กรดฟอร์มิก เท่ากับ 1.0 : 0.35 : 0.35 โดยโมล (ได้ปริมาณหม้อปอกซีเท่ากับ 7% mol) จากนั้นแยกยาง CNR จากน้ำโดยการกรอง ล้างยาง CNR ที่ได้ด้วยน้ำจน pH ของน้ำล้างมีความเป็นกลางในกรณีที่เตรียมมาสเตอร์แบทช์อย่างผสมแข็ง นั้น เติมน้ำแข็งขั้วโพดลงในน้ำยาง CNR ที่เตรียมได้ทันทีในปริมาณ 20, 30, 40 และ 50 phr ที่อุณหภูมิห้อง กวนและตั้งทิ้งไว้จนยางและแข็งจับตัวกันแยกออกมาจากน้ำ ทดสอบ pH ของน้ำที่ได้จากการแยกมีค่าเท่ากับ 4 ทำการกรองและล้างเช่นเดียวกันกับการกรองยาง CNR อย่างไรก็ตามได้ทำการผสมแข็งลงในน้ำยางชั้นที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาตัดแปรรูปโครงสร้างโมเลกุล (NR) ปรากฏว่ายางไม่จับกับแข็งที่เติมและไม่แข็งตัวแยกออกมาจากน้ำ จึงไม่สามารถเตรียมยาง NR ผสมแข็งเพื่อนำมาเปรียบเทียบกับยาง CNR ผสมกับแข็งได้

4.1.1 ผลการเปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของยาง CNR ที่ผสมกับแข็งขั้วโพด

ผลการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของยาง CNR035 ผสมกับแข็ง โดยใช้เทคนิค FTIR ดังแสดงในรูปที่ 4.1 โดยศึกษาเปรียบเทียบผลยาง 035 กับยาง CNR035 ผสมแข็ง (CNR035/ST) ในปริมาณต่างๆ ตั้งแต่ 20, 30, 40 ถึง 50 phr ที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นโดยใช้ เครื่องขึ้นรูปแบบอัด (Compression molding) ที่อุณหภูมิ 150 °C ทั้งนี้เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีแรงกระทำและ/หรือ

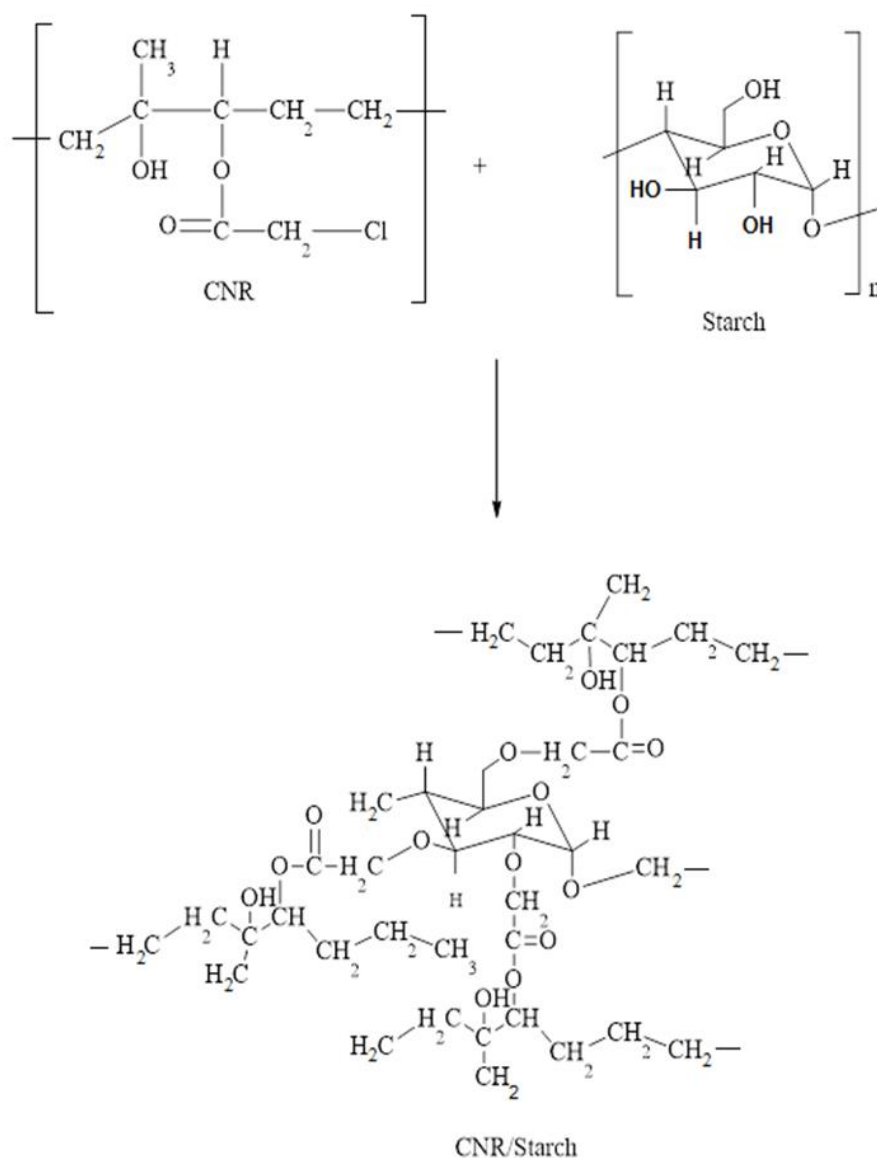
อันตรกิริยา ระหว่างยาง CNR กับแป้งจากผลการศึกษาโครงสร้างของยาง CNR035 ที่ผสมกับแป้งข้าวโพด (Starch) ; CNR035ST ที่ไม่ได้ผ่านการขึ้นรูป (รูปที่ 4.1 A) เปรียบเทียบโครงสร้างโมเลกุลของ CNRST หลังขึ้นรูป (รูปที่ 4.1 B) พบว่า ยาง CNR035ST มีฟิสิกของโครงสร้างของหมู่อีเทอร์ (C-O-C) ที่เลขคลื่นระหว่าง 1016.09 ถึง 1017.80 cm^{-1} มีค่า Intensity สูงกว่ายาง CNR035 ที่ไม่ผสมแป้ง และยังพบโครงสร้างหมู่ไฮดรอกซี (-OH) ที่เลขคลื่นระหว่าง 3296.36 ถึง 3402.37 cm^{-1} ของยาง CNRST หลังการขึ้นรูปมีค่า Intensity ลดลง แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่คลอโรอะซิเตทของยางกับหมู่ไฮดรอกซีของแป้ง ส่งผลให้ฟิสิกของ C-O-C ของหมู่อีเทอร์มีค่า Intensity สูงขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 4.1 สเปกตรา FTIR ของ CNR035, Starch และ CNR035 ที่เติมแป้ง 20, 30, 40 และ 50 phr

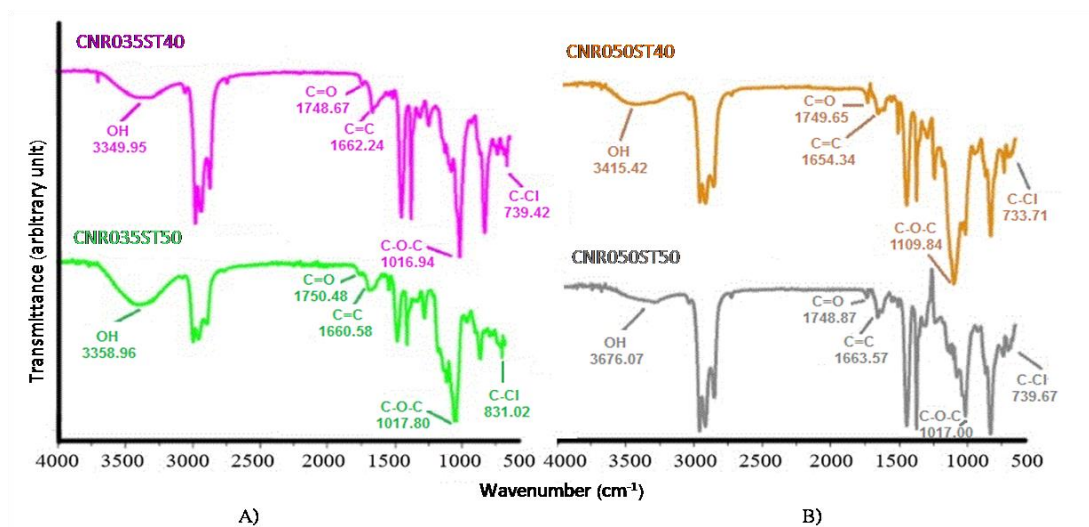
A) ก่อนขึ้นรูป และB) หลังขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 150°C

กลไกการเกิดปฏิกิริยาพันธะเชื่อมโยงของยางมาสเตอร์แบทช์ CNR ผสมแป้ง เกิดจากยาง CNR ทำปฏิกิริยากับแป้งข้าวโพด โดยเกิดการเชื่อมโยงกันระหว่างหมู่คลอโรอะซิเตทของยาง CNR กับหมู่ไฮดรอกซีของแป้งข้าวโพดได้หมู่อีเทอร์และกรดไฮโดรคลอริกเกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของ CNR กับ โมเลกุลของแป้งในยางมาสเตอร์แบทช์ผสมแป้ง

จากรูปที่ 4.3 แสดงสเปกตรัม FTIR ของยาง CNR ที่มีปริมาณหมู่คลอโรอะซีเตตแตกต่างกัน คือ ยาง CNR035 และ ยาง CNR050 ที่เติมแป้งข้าวโพดปริมาณสัดส่วนที่แตกต่างกันสองค่าคือ 40 phr และ 50 phr ก่อนนำไปขึ้นรูปพบว่า CNR035/ST40 และ CNR035/ST50 มีพีคของหมู่ไฮดรอกซีที่เลขคลื่น 3349.95cm^{-1} และ 3358.96cm^{-1} ตามลำดับ (รูปที่ 4.3 A) มีค่า Intensity สูงกว่าพีคของหมู่ไฮดรอกซีของ CNR050/ST40 และ CNR050/ST50 ที่เลขคลื่น 3415.42cm^{-1} และ 3676.07cm^{-1} ตามลำดับ (รูปที่ 4.3 B) อย่างชัดเจนแสดงให้เห็นว่าผลของปริมาณหมู่คลอโรอะซีเตตที่มากกว่าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซีของแป้งได้มากขึ้นตามลำดับ



รูปที่ 4.3 เปรียบเทียบสเปกตรัม FTIR ของ A) CNR035 ที่เติมแป้ง 40 phr และ 50 phr ก่อนการขึ้นรูป และ B) CNR050 ที่เติมแป้ง 40 phr และ 50 phr ก่อนการขึ้นรูป

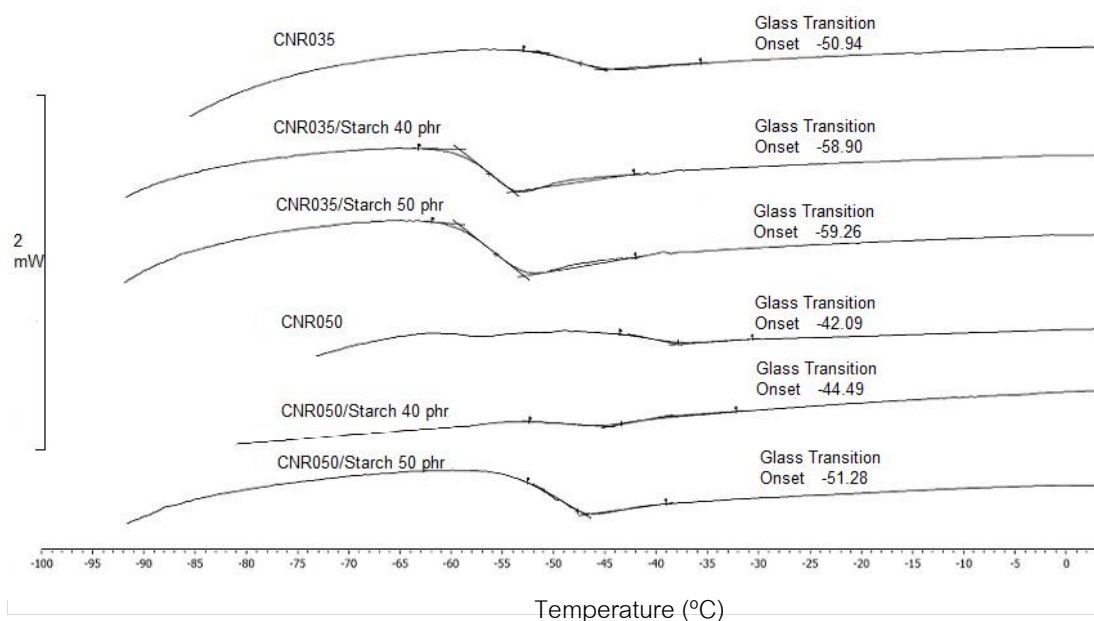
4.1.2 ผลการทดสอบหาค่า T_g ของยาง CNR ที่ผสมแป้งข้าวโพด

ผลการทดสอบหาค่า T_g ของยาง CNR035 ที่ผสมแป้งข้าวโพดในปริมาณ 0, 20, 30, 40 และ 50 phr และยาง CNR050 ที่ผสมแป้งข้าวโพดในปริมาณ 0, 40 และ 50 phr หลังการขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 150°C แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าค่า T_g ของยาง CNR035 ที่ไม่ผสมแป้งข้าวโพดมีค่าเท่ากับ -50.94°C และยาง CNR035 ที่เติมแป้งข้าวโพด 20, 30, 40 และ 50 phr มีค่า T_g ลดลงตามลำดับแสดงให้เห็นว่าแป้งที่เติมลงไปสามารถสอดแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างโมเลกุลของยางได้ดี จึงทำให้อันตรกิริยาภายในโมเลกุลยางลดลง ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลยางสามารถเคลื่อนไหวได้ดีขึ้นจึงส่งผลทำให้ค่า T_g ลดลงตามปริมาณของแป้งที่ใส่ ซึ่งก็เกิดเช่นเดียวกันกับยาง CNR050 ที่ผสมแป้งข้าวโพดอย่างไร้ก็พบว่าตามยาง CNR050 ที่เติมและไม่เติมแป้งมีค่า T_g สูงกว่ายาง CNR035 ที่เติมและไม่

เดิมแป้งอันเนื่องจากยาง CNR050 (ปริมาณหมู่ฟังก์ชัน 25% mol) มีปริมาณหมู่คลอโรอะซีติกมากกว่า ยาง CNR035 (ปริมาณหมู่ฟังก์ชัน 7% mol) นั่นเอง สาเหตุที่การเกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างยาง CNR กับแป้งไม่มีผลต่อผลต่อการเพิ่ม T_g ของยางเนื่องจากการเกิดพันธะเชื่อมโยงถูกกำหนดให้เกิดได้ไม่เกิน 12.5%mol เท่านั้น

ตารางที่ 4.1 สรุปค่า T_g ของยาง CNR035 และยาง CNR050 ที่ผสมแป้งที่อัตราส่วนต่างๆ

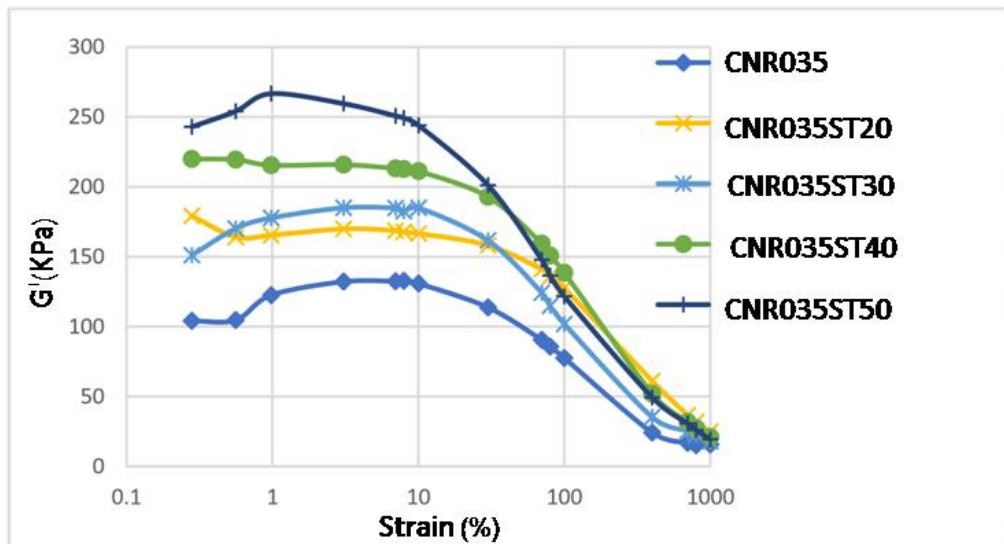
Sample	$T_{g(\text{onset})}$ ($^{\circ}\text{C}$)	
	CNR035ST	CNR050ST
Starch 0 phr	-50.94	-42.09
Starch 20 phr	-56.34	NE
Starch 30 phr	-58.20	NE
Starch 40 phr	-58.90	-44.49
Starch 50 phr	-59.26	-51.28



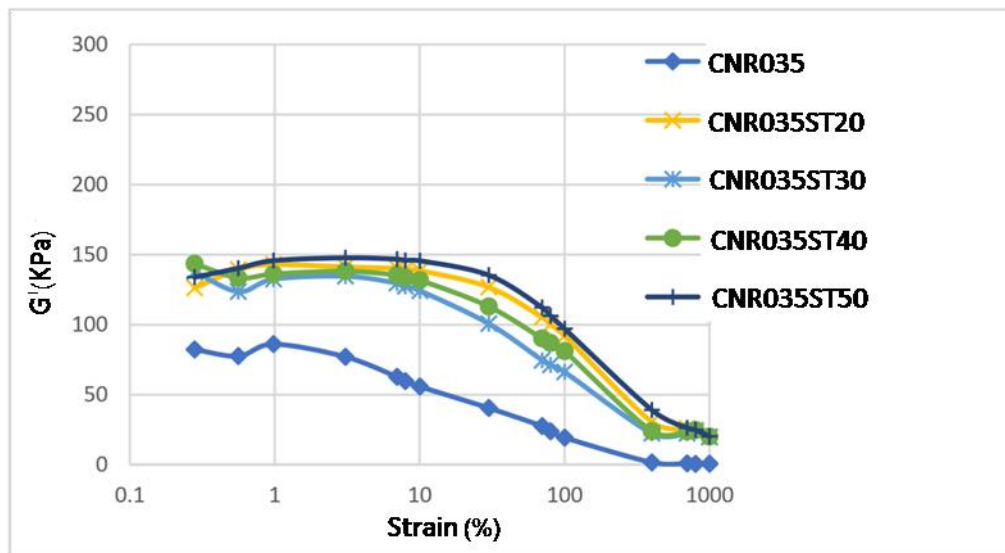
รูปที่ 4.4 เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิคล้ายแก้วของยาง CNR035 และ CNR050 ที่เติมแป้ง
หลังขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 150 $^{\circ}\text{C}$

4.1.3 ผลการศึกษาค่า G' ระหว่างยาง CNR กับแป้งข้าวโพด

ผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง Strain ที่มีต่อ Elastic Modulus (G') ของผลิตภัณฑ์ยาง CNR035 ที่ผสมกับแป้ง ปริมาณ 20, 30, 40 และ 50 phr เปรียบเทียบกับยาง CNR035 ก่อนขึ้นรูป และหลังขึ้นรูป ดังแสดงในรูปที่ 4.5



A) ก่อนการขึ้นรูป



B) หลังการขึ้นรูป

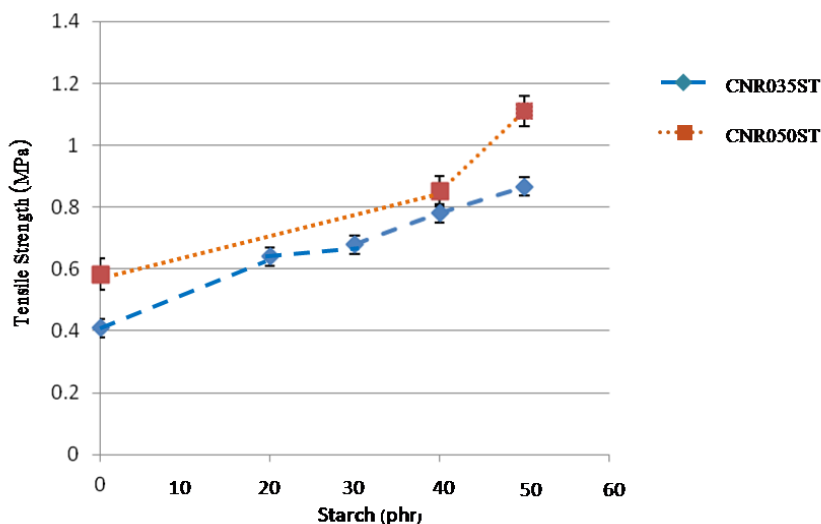
รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Elastic modulus ของยาง CNR035 ที่เติมแป้ง

A) ก่อนขึ้นรูปและ B) หลังขึ้นรูปที่ค่า Strain ต่างๆ ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 50°C

จากรูปที่ 4.5 A) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Elastic modulus (G') กับ Strain ของยาง CNR035 ที่ผสมกับแป้งข้าวโพดปริมาณสัดส่วน 0, 20, 30, 40 และ 50 phr ก่อนขึ้นรูป พบว่าค่า G' เพิ่มขึ้นตามปริมาณของแป้งที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากในยาง CNR035 จะมีอันตรกิริยาระหว่างยางกับยางเพียงอย่างเดียว แต่ยาง CNR035ST นอกจากจะมีอันตรกิริยาที่เกิดจากยางกับยางแล้ว ยังมีพันธะเคมีและ/หรืออันตรกิริยาระหว่างยางกับแป้ง ดังแสดงในรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าแป้งสามารถไปเพิ่มสมบัติความยืดหยุ่นของยางได้หรือสามารถทำหน้าที่เสริมความแข็งแรงให้แก่ยางเนื่องจากพันธะเคมีและ/หรืออันตรกิริยาที่เกิดขึ้นดังกล่าวข้างต้น จากรูปที่ 4.5 B) แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Elastic modulus กับ Strain ของยาง CNR035 ที่ผสมกับแป้งข้าวโพดที่ปริมาณต่างๆ หลังการขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 150°C แล้ว พบว่าค่า G' ของ CNR035 และ CNR035 ผสมแป้งหลังการขึ้นรูปมีค่าต่ำกว่า ค่า G' ของตัวอย่างก่อนขึ้นรูป และค่า G' ของ CNR035 ผสมแป้งหลังการขึ้นรูปยังมีค่าไม่แตกต่างกันมากนักและมีค่าสูงกว่าค่าของยาง CNR035 อย่างชัดเจน

4.1.4 การทดสอบสมบัติเชิงกลของวัสดุเทอร์โมพลาสติก CNR0035 ผสม แป้งข้าวโพด

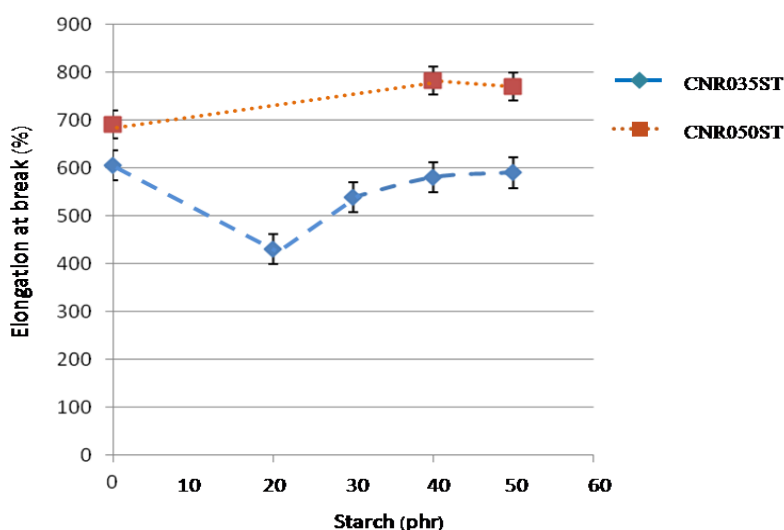
จากการศึกษาสมบัติความทนต่อแรงดึงของยาง CNR035 และ CNR050 ที่ผสมแป้งข้าวโพดในอัตราส่วนต่างๆ โดยใช้เครื่อง Texture analyzer ตามมาตรฐาน ISO37-1977 (Type 2) ใช้ Load cell 500 N สมบัติความทนต่อแรงดึงของยาง CNR035 และ CNR050 ผสมแป้งในอัตราส่วนต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แสดงสมบัติความทนต่อแรงดึงของยาง CNR035 และ CNR050 ผสมแป้งในอัตราส่วนต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.6 พบว่า ค่าความทนต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแป้งข้าวโพดมากขึ้น และเมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติการทนต่อแรงดึงของ CNR035 กับ CNR050 ที่ผสมแป้งข้าวโพดในอัตราส่วนที่เท่ากันคือ 40 phr และ 50 phr พบว่าความทนต่อแรงดึงสัมพันธ์กับหมู่ฟังก์ชันโดยเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ฟังก์ชันและปริมาณแป้งข้าวโพดที่เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน โดย CNR035 ทนต่อแรงดึงน้อยกว่า CNR050 ที่ผสมแป้งข้าวโพดในอัตราส่วนที่เท่ากัน แสดงให้เห็นว่ายางที่มีหมู่ฟังก์ชันคลอโรอะซิเตทในปริมาณที่มากกว่าสามารถสร้างอันตรกิริยากับโมเลกุลแป้งได้มากกว่า

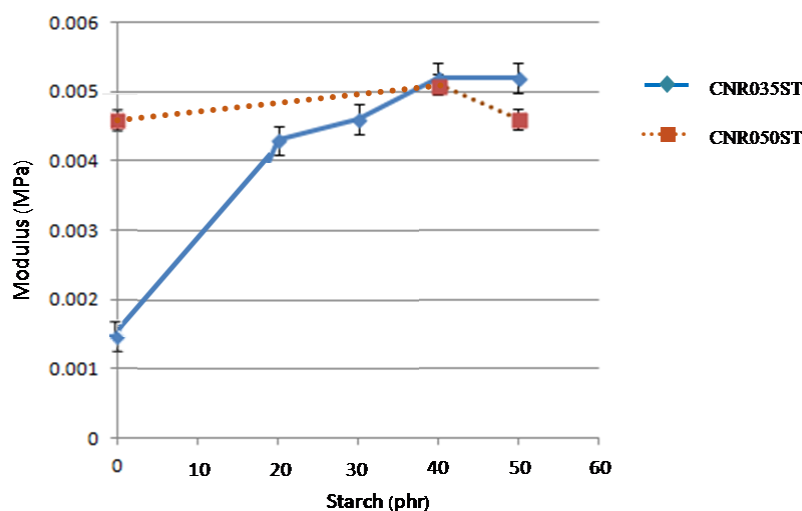
ผลการศึกษาความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดของยาง CNR035 และ CNR050 ผสมแป้งในอัตราส่วนต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่าความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดของยาง CNR035 ที่ไม่ผสมแป้งข้าวโพดมีค่า 605.6 % แต่เมื่อผสมแป้งข้าวโพด 20 phr พบว่ามีค่าเป็น 430.1 % ซึ่งต่ำกว่ายาง CNR035 ที่ไม่ผสมแป้งข้าวโพด และแนวโน้มความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดนี้จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งข้าวโพดที่มากขึ้นจนถึง 40 phr เมื่อเพิ่มแป้งในปริมาณมากกว่า 40 phr ความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดของยาง CNR035 และ CNR050 ดูเหมือนจะไม่เพิ่มมากขึ้น เมื่อทำการเปรียบเทียบความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดของ CNR035 และ CNR 050 ที่ผสมแป้งข้าวโพดในปริมาณที่เท่ากันคือ 40 phr และ 50 phr พบว่า CNR050 มีความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดมากกว่า CNR035 ทั้งก่อนและหลังผสมแป้งข้าวโพด เนื่องจากปริมาณหมู่ฟังก์ชันของยาง CNR035 ที่มีมากกว่านั่นเอง



รูปที่ 4.7 แสดงความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดของยาง CNR035 และ CNR050 ผสมแป้งในอัตราส่วนต่าง ๆ

ผลการศึกษาค่ามอดุลัสของยาง CNR035 และ CNR050 ผสมแป้งในอัตราส่วนต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่า ค่ามอดุลัสของยาง CNR035 เพิ่มขึ้นตามปริมาณแป้งที่ผสมจนถึงปริมาณสัดส่วน 40 phr หลังจากนั้นค่ามอดุลัสจะมีค่าคงที่ เมื่อทำการเปรียบเทียบค่ามอดุลัสของ CNR035 กับ CNR050 ที่ผสมแป้งในปริมาณที่เท่ากันคือ 40 phr และ 50 phr พบว่า CNR035 ก่อนผสมแป้งจะมีค่ามอดุลัสต่ำกว่า CNR050 อย่างมากนอกจากนี้ยังพบว่าค่ามอดุลัสของยาง CNR035 มีค่าไม่แตกต่างกับค่ามอดุลัสของยาง CNR050 เมื่อผสมแป้งในปริมาณสัดส่วนเท่ากันที่ 40 phr แต่จะมีค่าสูงกว่ายาง CNR050 เมื่อผสมแป้งในปริมาณสัดส่วนเท่ากันที่ 50 phr

จากผลการศึกษาสมบัติเชิงกลของยาง CNR ผสมแป้งแสดงให้เห็นว่าแป้งนอกจากจะนิยมนำใส่ในพอลิเมอร์เพื่อช่วยลดต้นทุนและช่วยการย่อยสลายทางชีวภาพแล้วในที่นี้แป้งยังสามารถเสริมความแข็งแรงให้ยางได้ด้วย เนื่องจากพันธะเคมีและ/หรือ เกิดอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นกับยาง CNR นั้นเอง



รูปที่ 4.8 แสดงค่ามอดุลัสของยาง CNR035 และ CNR050 ผสมแป้งในอัตราส่วนต่าง ๆ

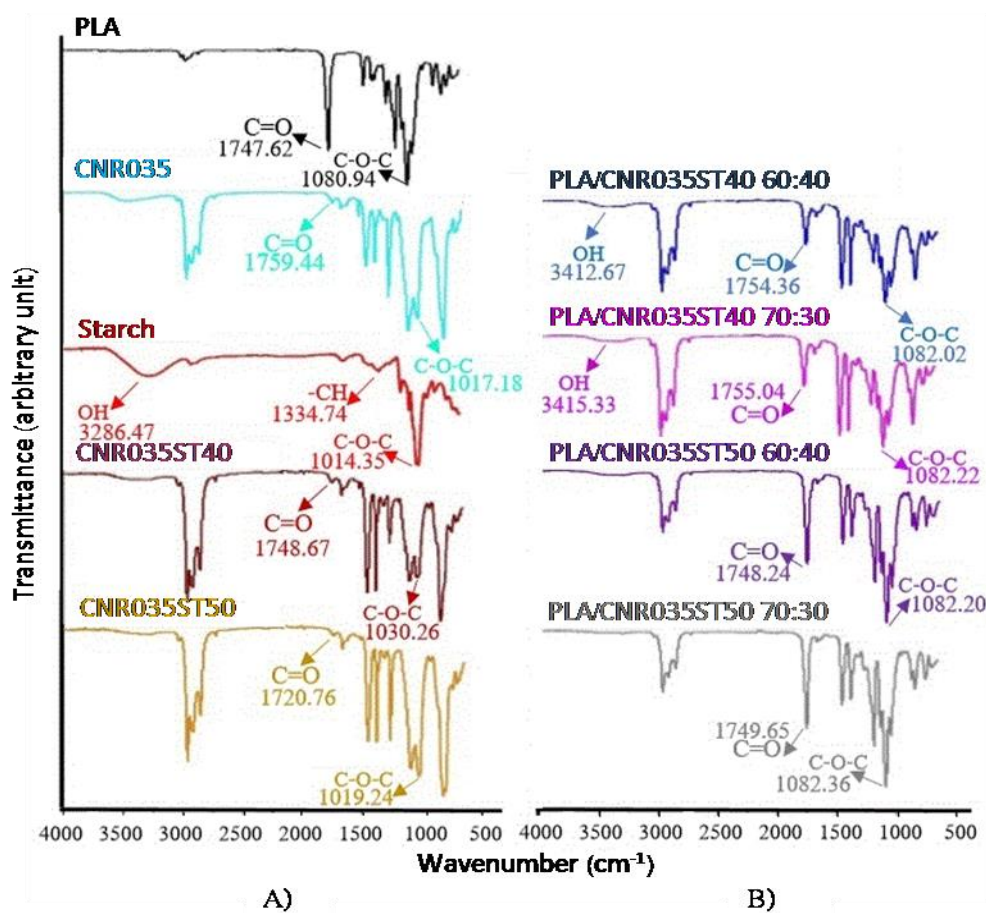
4.2 พอลิเมอร์ผสม PLA/CNR0035/Starch

4.2.1 ผลการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ PLA ผสมยางมาสเตอร์แบทช์ CNR035ST

จากผลการศึกษาข้างต้นพบว่าเมื่อผสมแป้งในยาง CNR050 ที่เตรียมให้มีปริมาณหมุ่กลอโรอะซีเตทมากกว่ายาง CNR035 ให้ผลสมบัติเชิงกลไม่สูงกว่ายาง CMR035 ที่ผสมแป้งในปริมาณที่เท่ากันมากนัก นอกจากนี้ชิ้นงานของแผ่นยางหลังการขึ้นรูปยาง CNR035 ผสมแป้งมีลักษณะดีกว่าคือมีผิวเรียบกว่า การขึ้นรูปง่ายกว่า อีกทั้งในการเตรียมยาง CNR035 ยังใช้ปริมาณสารเคมีที่น้อย

กว่าการเตรียมยาง CNR050 ดังนั้นในการนำยางมาสเตอร์แบทช์ยางผสมแป้งมาผสมกับ PLA นั้น จึงได้เลือกศึกษาเฉพาะยางมาสเตอร์แบทช์ CNR035ST เท่านั้น

ผลการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของตัวอย่าง PLA (เกรดการค้าที่ใช้ทำผลิตภัณฑ์ที่บรรจุภัณฑ์ทั่วไปคือ เกรด Biopolymer 2003D (IngeoTM) และ PLA ผสม CNR035ST (PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 ในอัตราสัดส่วนเท่ากับ 60:40 และ 70:30) แสดงดังรูปที่ 4.9 พบว่า สเปก-ตราของ PLA แป้ง ยางCNR035 และยาง CNR035ST ปรากฏพีกของหมู่ฟังก์ชันที่ใกล้เคียงกันมากคือ หมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่ตำแหน่ง 1720 ถึง 1760 cm^{-1} พีกของหมู่อีเทอร์ (C-O-C) ที่เลขคลื่น 1014 ถึง 1081 cm^{-1} และพีกของหมู่ไฮดรอกซิล (OH) ที่ตำแหน่ง 3400-3450 cm^{-1} หลังจากผสม PLA กับยาง CNR035ST พบว่าไม่ปรากฏพีกใหม่เพิ่มขึ้น ดังนั้นการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิค FTIR ของ PLA/CNR035ST จึงไม่สามารถยืนยันการเกิดพันธะและ/หรืออันตรกิริยาระหว่าง PLA กับยาง CNR035 และแป้งได้

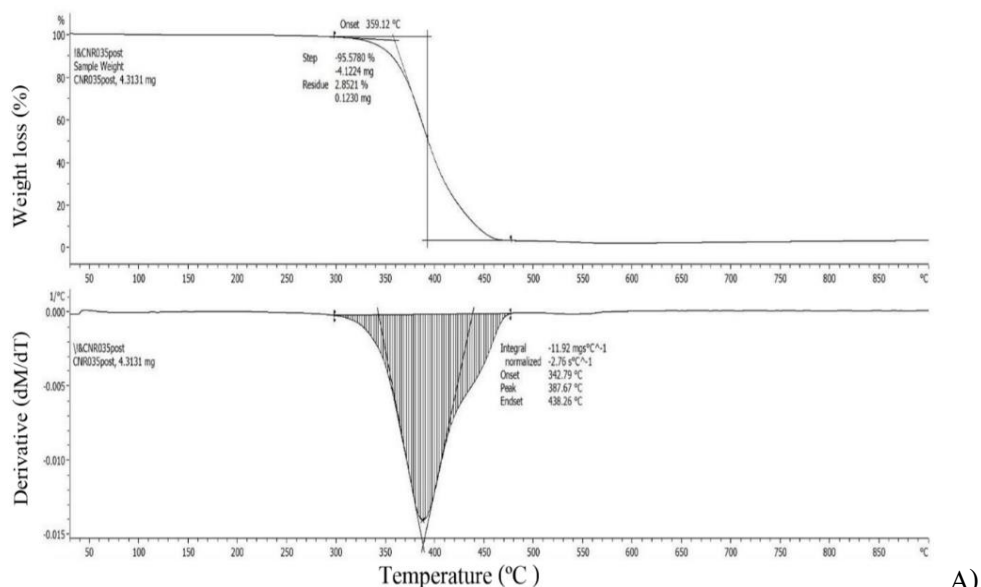


รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบสเปกตรา FTIR ของ A) PLA แป้ง ยางCNR035 และ CNR035ST และ B)

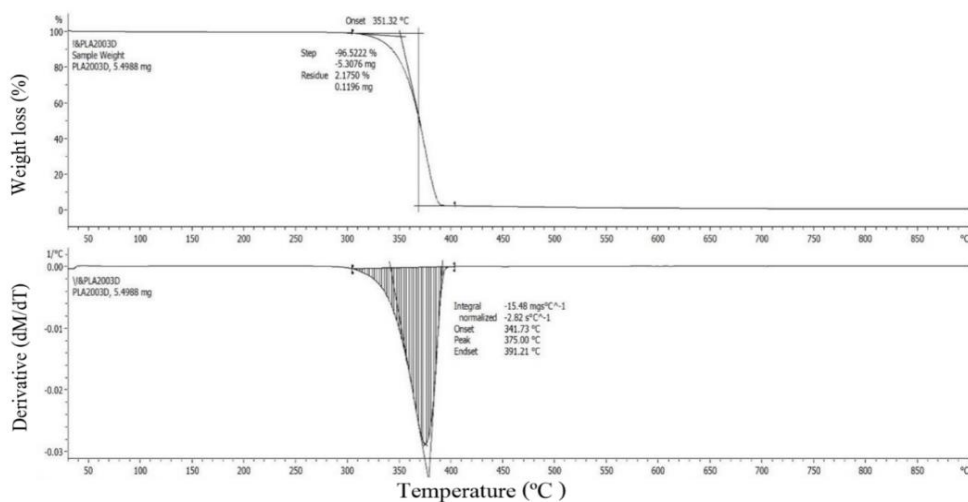
PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 ในอัตราสัดส่วนเท่ากับ 60:40 และ 70:30

4.2.2 ผลการศึกษาการเข้ากันได้ของ PLA CNR035 และ แป้ง

การศึกษาการเข้ากันได้ของสามเฟส PLA CNR035 และแป้ง ในฟิล์ม PLA/CNR035ST โดยใช้เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น TGA 3+ โดยใช้ตัวอย่างประมาณ 5 mg ทำการวัดโดยใช้ความร้อนในอัตรา $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ในช่วงอุณหภูมิ $50\text{--}650^{\circ}\text{C}$ ภายใต้สภาวะไนโตรเจน เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของยาง CNR035 และ PLA ดังแสดงในรูปที่ 4.10 และเทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ PLA PLA/CNR035ST40 = 70:30 และ 60:40 และ PLA/CNR050ST40 = 70:30 และ 60:40 ดังแสดงในรูปที่ 4.11



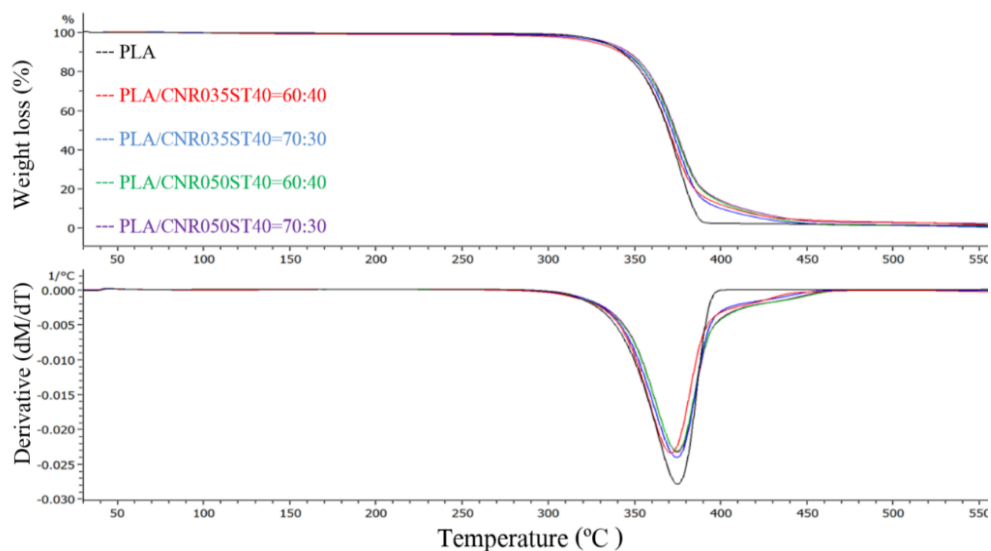
A)



B)

รูปที่ 4.10 เทอร์โมแกรมแสดงการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของ A) ยาง CNR035 และ B) PLA

จะเห็นได้ว่า Derivative เทอร์โมแกรมแสดงอุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของ PLA PLA/CNR035ST40 = 60:40 และ 70:30 และ PLA/CNR050ST40 = 60:40 และ 70:30 ที่ แสดงพิกัดเดียวกันนั้นแม้ค่า $T_d(\text{peak})$ ของ CNR (387.67°C) และ $T_d(\text{peak})$ ของ PLA (375.00°C) แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งผลที่ได้นี้เป็นการยืนยันได้ว่าส่วนผสม PLA ขาง CNR และแป้ง ในฟิล์มเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์นี้สามารถเข้ากันได้



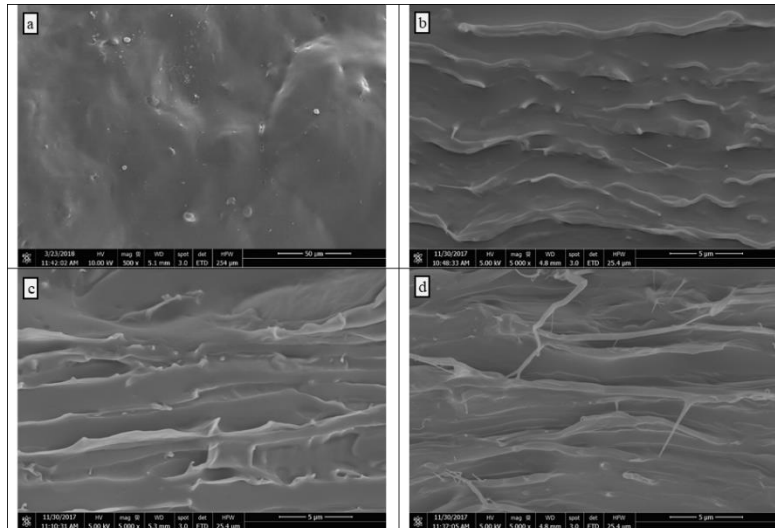
รูปที่ 4.11 เทอร์โมแกรมแสดงการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของ PLA PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR050ST40 ที่มีปริมาณสัดส่วนแตกต่างกัน

4.2.3 การศึกษาสมบัติพื้นฐานวิทยา

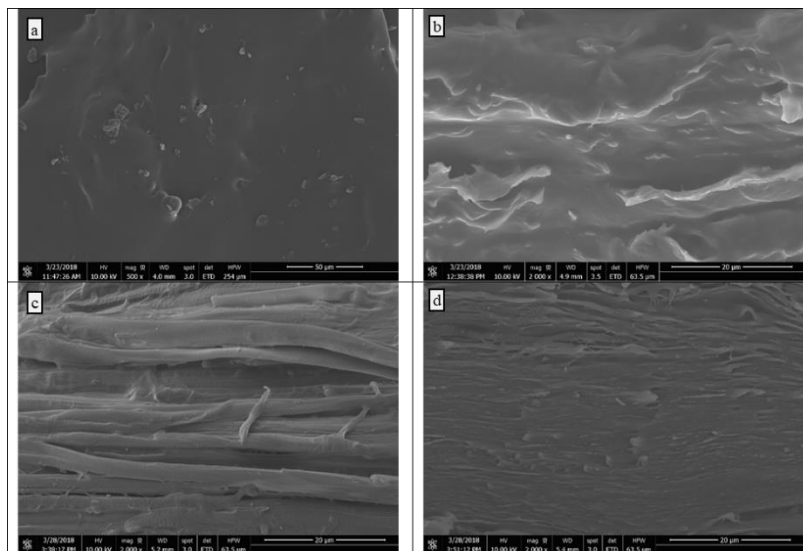
การศึกษามบัตินฐานวิทยา ได้มีการเตรียมผิวหน้าตัวอย่างแผ่นฟิล์ม PLA/CNR035ST30 โดยนำไปแช่ในไนโตรเจนเหลวแล้วหักชิ้นงาน เพื่อให้มีพื้นที่ผิวตัดขวางใหม่เกิดขึ้น จากนั้นนำมาเคลือบด้วยทองคำก่อนนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM

จากรูป 4.12 a), b), c) และ d) แสดงสัณฐานหน้าตัดขวางของยางผสมแป้ง CNR035ST และของแผ่นฟิล์ม PLA/CNR035ST30 ในปริมาณสัดส่วน PLA ต่อยางมาสเตอร์แบทซ์เท่ากับ b) 50:50, c) 60:40 and d) 70:30 จะสังเกตเห็นได้ว่า แป้งสามารถกระจายตัวสอดแทรกอยู่ระหว่างยางและ PLA ได้เป็นอย่างดี และโดยมีชั้นของ PLA ประกบบนล่าง ยิ่งสัดส่วนปริมาณ PLA มากขึ้น จะเห็นแนว PLA ชัดเจนมากขึ้น เกิดจากการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของ PLA หลังการขึ้นรูป สำหรับรูปสัณฐานวิทยาของแผ่นฟิล์ม PLA/CNR035ST40 (รูปที่ 4.13) และ PLA/CNR035ST50

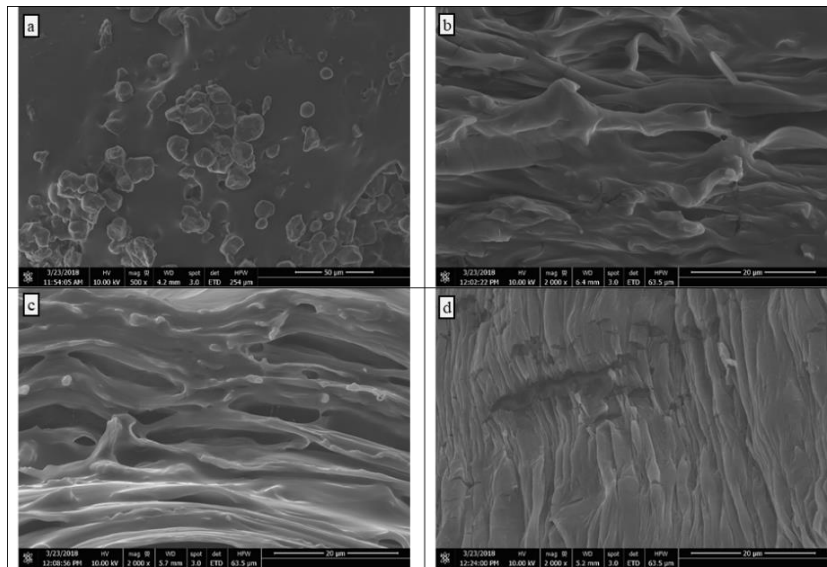
(รูปที่ 4.14) ก็ได้ผลทำนองเดียวกัน ถึงแม้ว่าเมื่อใช้ปริมาณแป้งมากขึ้นจาก 30 phr ถึง 50 phr จะเห็นขนาดอนุภาคแป้งกระจายตัวในตัวกลางยาง CNR ในยางมาสเตอร์แบทช์ใหญ่ขึ้นตามลำดับ



รูปที่ 4.12 แสดง SEM micrographs ของ a) CNR035ST30(Magnification x 500)
b) PLA/CNR035ST30 = 50:50, c) PLA/CNR035ST30 = 60:40 และ
d) PLA/CNR035ST30 = 0:30(Magnification x 5000).



รูปที่ 4.13 แสดง SEM micrographs ของ a) CNR035ST40(Magnification x 500)
b) PLA/CNR035ST40 = 50:50, c) PLA/CNR035ST40 = 60:40 และ
d) PLA/CNR035ST40 = 0:30(Magnification x 2000).



รูปที่ 4.14 แสดง SEM micrographs ของ a) CNR035ST50(Magnification x 500)
b) PLA/CNR035ST50 = 50:50, c) PLA/CNR035ST50 = 60:40 และ
d) PLA/CNR035ST50 = 0:30 (Magnification x 2000).

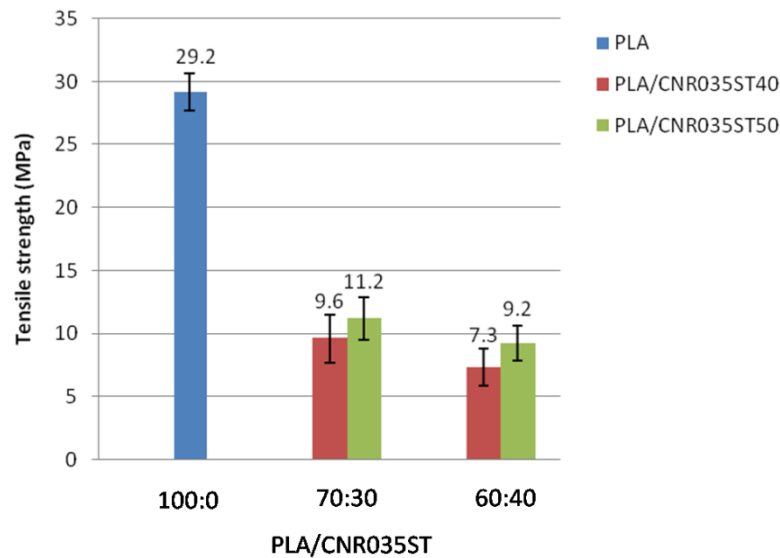
4.2.4 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของ PLA/CNR035ST

4.2.4.1 การศึกษาสมบัติเชิงกลตัวอย่างทดสอบ

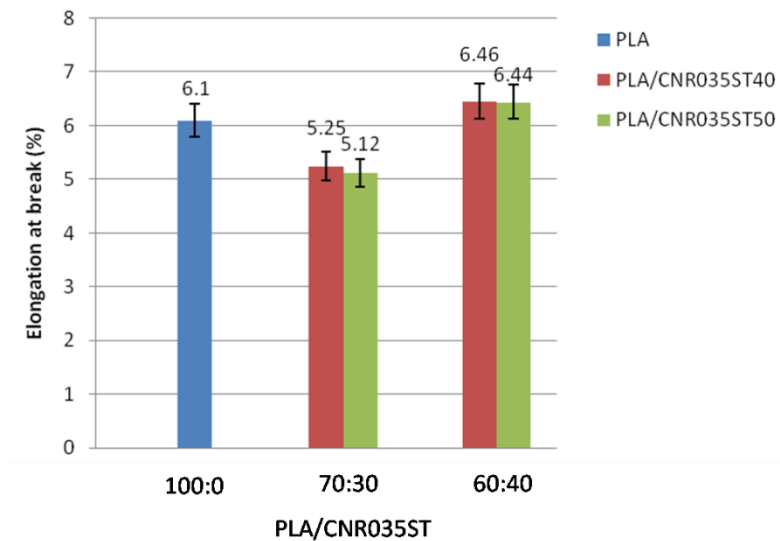
การศึกษาสมบัติเชิงกลในเบื้องต้นนั้นได้เลือกตัวอย่าง PLA/CNR035ST40 และตัวอย่าง PLA/CNR035ST50 โดยพิจารณาจากสมบัติเชิงกลของ CNR035ST40 และ CNR035ST50 ที่มีค่ามากที่สุด โดยคาดว่าจะไปช่วยเสริมสมบัติเชิงกลให้ PLA ได้ดีกว่า CNR035ST30 และ CNR035ST20 ซึ่งมีปริมาณแป้งน้อยกว่า และการใช้ปริมาณแป้งมากเป็นการลดต้นทุนการผลิต และเพิ่มการย่อยสลายทางชีวภาพได้มากขึ้นอีกด้วย

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลของ PLA/CNR035ST ที่ผสมแป้งในปริมาณสัดส่วนที่แตกต่างกันสองค่าคือ 40 และ 50 phr ใช้เครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D638 (Type I) และ Load cell 50kN โดยขึ้นงานตัวอย่างที่จะนำมาทดสอบได้ผ่านกระบวนการขึ้นรูปโดยใช้เครื่องกดอัดไฮดรอลิกที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 10 นาที ได้ขึ้นงานตัวอย่างหลังการขึ้นรูปที่มีผิวเรียบ ผลสมบัติทนต่อแรงดึงของ PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 ในสัดส่วนปริมาณกับยางมาสเตอร์แบทช์เท่ากับ 100:0 70:30 และ 60:40 แสดงดังรูปที่ 4.15 พบว่า PLA ที่ไม่ผสมยางมาสเตอร์แบทช์ มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงมากที่สุดคือ 29.2 MPa สำหรับค่าความทนต่อแรงดึงของ PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 ที่มีปริมาณ PLA มากกว่าจะ

มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่าและ PLA/CNR035ST50 มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงมากกว่า PLA/CNR035ST40 ที่ปริมาณสัดส่วนระหว่าง PLA กับยางมาสเตอร์แบทช์ที่เท่ากัน แสดงให้เห็นว่า แป้งข้าวโพดมีบทบาทในการเกิดพันธะเชื่อมโยงและ/หรืออันตรกิริยา ในพอลิเมอร์ผสมนี้ด้วย



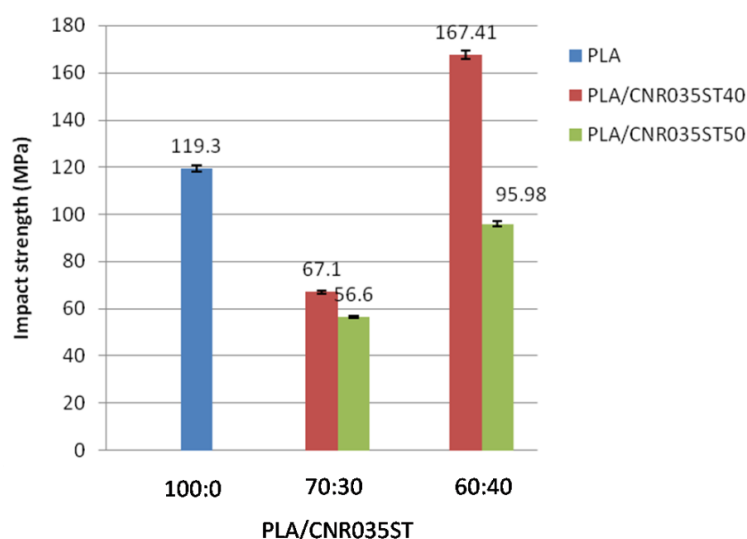
รูปที่ 4.15 แสดงสมบัติทนต่อแรงดึงของ PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50



รูปที่ 4.16 แสดงความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาดของ PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50

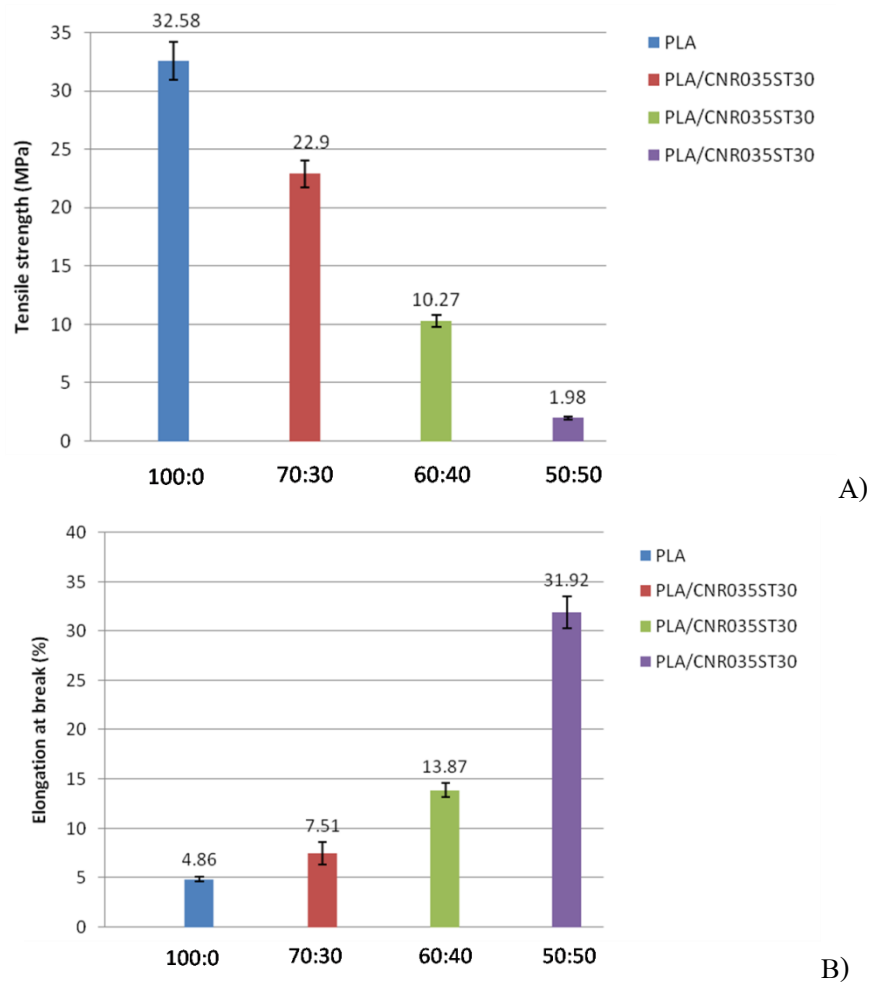
จากรูปที่ 4.16 แสดงความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาดของ PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 ที่มี PLA ผสมกับยางมาสเตอร์แบทช์ในปริมาณสัดส่วนที่ต่างกันคือ 100:0 70:30 และ 60:40 จะเห็นได้ว่าความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาดของทั้ง PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 ที่อัตราส่วน PLA:CNR035ST เท่ากับ 60 : 40 นั้นมีความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาดมากที่สุด และมากกว่า PLA แต่ที่อัตราส่วน 70 : 30 พบว่าความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาดลดลงน้อยกว่าของ PLA อาจเนื่องมาจากมีสมบัติทนแรงดึงมากกว่าจึงทำให้ความสามารถถึงยืดจนขาดได้น้อยกว่านั่นเอง นอกจากนี้พบว่าความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาดของ CNR035ST40 และ CNR035ST50 มีค่าใกล้เคียงกัน

รูปที่ 4.17 แสดงสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 มี PLA ผสมกับยางมาสเตอร์แบทช์ในปริมาณสัดส่วนที่ต่างกันพบว่าความต้านทานต่อแรงกระแทกจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางมาสเตอร์แบทช์ที่เพิ่มมากขึ้น โดย PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 ที่มี PLA ผสมกับยางมาสเตอร์แบทช์ในปริมาณสัดส่วนเท่ากับ 60 : 40 สามารถทนต่อแรงกระแทกได้มากกว่า PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 ที่มี PLA ผสมกับยางมาสเตอร์แบทช์ในปริมาณสัดส่วนเท่ากับ 70:30 และเมื่อเปรียบเทียบความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA/CNR035ST40 กับ PLA/CNR035ST50 ที่มี PLA ผสมกับยางมาสเตอร์แบทช์ในปริมาณสัดส่วนเท่ากัน พบว่า PLA/CNR035ST40 สามารถทนต่อแรงกระแทกได้มากกว่า PLA/CNR035ST50 และ PLA/CNR035ST40 = 60:40 สามารถทนต่อแรงกระแทกได้มากที่สุดและมีค่ามากกว่า PLA มากต่อไป



รูปที่ 4.17 แสดงสมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50

จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลตัวอย่าง PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 พบว่า ตัวอย่างที่มีแป้งในส่วนผสมในปริมาณมาก ทำให้สมบัติทนต่อแรงดึงลดลงมากและสมบัติทนแรงกระแทกของ PLA ไม่เพิ่มขึ้นกลับลดลงยกเว้นตัวอย่าง PLA/CNR035ST40 = 60:40 เท่านั้น จึงได้เตรียมตัวอย่าง PLA/CNR035ST30 เพิ่มเติมเพื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล



รูปที่ 4.18 แสดง A) สมบัติทนต่อแรงดึง และ B) ความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาด ของ PLA/CNR035ST30

จากรูปที่ 4.18 A) แสดงสมบัติทนต่อแรงดึงของ PLA/CNR035ST30 ที่มีปริมาณสัดส่วนแตกต่างกันเปรียบเทียบกับของ PLA พบว่า ยางมาสเตอร์แบทช์ CNR035ST30 ทำให้สมบัติทนต่อแรงดึงของ PLA ลดไม่มากนักเมื่อเทียบกับ PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 ที่มีปริมาณสัดส่วนที่เท่ากัน โดยที่ PLA/CNR035ST30 ที่มี PLA ผสมกับยางมาสเตอร์แบทช์ในปริมาณสัดส่วน PLA ต่อ ยางมาสเตอร์แบทช์ CNR035ST30 เท่ากับ 70 : 30 ลดสมบัติทนต่อแรงดึง

ของ PLA จาก 32.58 MPa เป็น 22.9 MPa เท่านั้น และมีค่าสูงกว่า PLA/CNR035ST30 ที่มีปริมาณ สัดส่วน PLA ต่อขงมาสเตอร์แบทช์ CNR035ST30 เท่ากับ 60 : 40 และ 50 : 50 ค่อนข้างมาก

สำหรับความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดดังแสดงในรูปที่ 4.18 B) ให้ผลตรงกันข้ามคือ PLA/CNR035ST30 = 50 : 50 มีค่าสูงที่สุด และความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดลดลงเมื่อมี ปริมาณสัดส่วน PLA มากขึ้นตามลำดับ นั่นคือ PLA/CNR035ST30 = 70 : 30 มีความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดต่ำที่สุดแต่ก็ยังมีค่าสูงกว่าค่าของ PLA มากพอสมควร เปรียบเทียบกับสมบัติ ทนต่อแรงดึงและความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดของฟิล์มคลุมดินที่ทำจาก PE ซึ่งมีค่าอยู่ ในช่วงประมาณ 13.73 -17.62 MPa และ 500-600% ตามลำดับ และสำหรับฟิล์มคลุมดินที่ทำจาก PE ที่นำกลับมาใช้ใหม่ มีค่าสมบัติทนต่อแรงดึงและความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาด ประมาณ 9.81 MPa และ 200 % ตามลำดับ (ที่มา: M. Job, et.al. (2016) Evaluation of plastic mulch for changes in mechanical properties during onion cultivation, International Journal of Science, Environment and Technology, Vol. 5, No. 2, pp. 575-584)

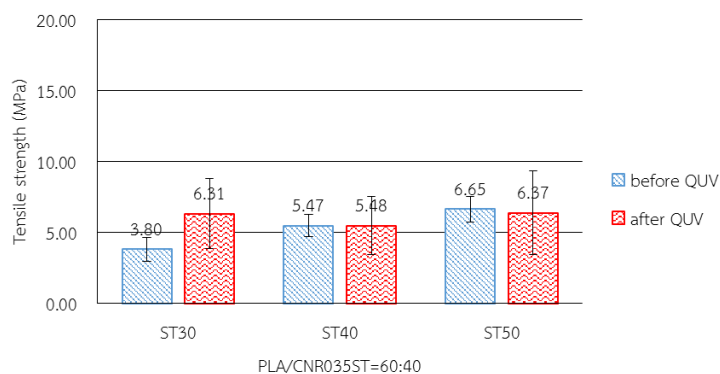
4.2.4.2 การศึกษาสมบัติเชิงกลตัวอย่างฟิล์ม PLA/CNR035ST30

การศึกษาผลของปริมาณแป้งและปริมาณมาสเตอร์แบทช์ CNR035ST ที่มีต่อสมบัติเชิงกล ของฟิล์มตัวอย่างได้ทำการทดสอบสมบัติเชิงกลของฟิล์มตัวอย่างก่อนและหลังการผ่าน การทดสอบการทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ (QUV) ตามมาตรฐาน ISO 527-3 ที่อุณหภูมิ $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ความชื้นสัมพัทธ์ 50 +5 % ใช้ความเร็วในการดึง เท่ากับ 50.000 mm/min

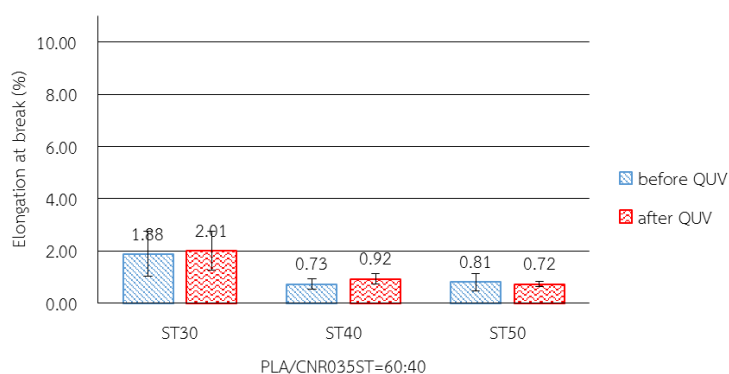
การทดสอบการทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ (Fluorescent UV Weathering Tester (QUV, Q-Lab Co., USA) ได้ดำเนินการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM 4329-Cycle A, Lamp UVA-340 รอบ การทดสอบประกอบด้วยการผ่านแสงยูวี ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 60°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และไว้ในที่ มืด ไม่ผ่านแสงยูวี ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 50°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงสลับกันไปเป็นเวลารวมทั้งหมด 60 ชั่วโมง

จากการศึกษาผลของปริมาณแป้งที่มีต่อการเพิ่มสมบัติความทนต่อแรงดึงของฟิล์ม ที่มีอัตรา ส่วนผสมระหว่าง PLA กับ CNR035ST ที่เท่ากันคือ 60:40 ดังแสดงในรูปที่ 4.19 A พบว่า ค่าความ ทนต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อปริมาณแป้งข้าวโพดมากขึ้น และเมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติ การทนต่อแรงดึงของฟิล์มหลังผ่านการทดสอบ QUV พบว่าปริมาณแป้ง 30 phr ของฟิล์มหลังผ่าน การทดสอบ QUV มีค่าสูงขึ้นและมีค่ามากกว่าก่อนผ่านการทดสอบ QUV ในขณะที่ฟิล์มที่ผสม แป้งข้าวโพดในอัตราส่วน 40 phr และ 50 phr พบว่าความทนต่อแรงดึงหลังผ่านการทดสอบ QUV ไม่แตกต่างไปจากค่าความทนต่อแรงดึงก่อนผ่านการทดสอบ QUV และยังพบว่าค่าความสามารถ ในการยึดจนถึงจุดขาดของฟิล์มก่อนและหลังผ่านการทดสอบ QUV ไม่แตกต่างกันในทุกสัดส่วน

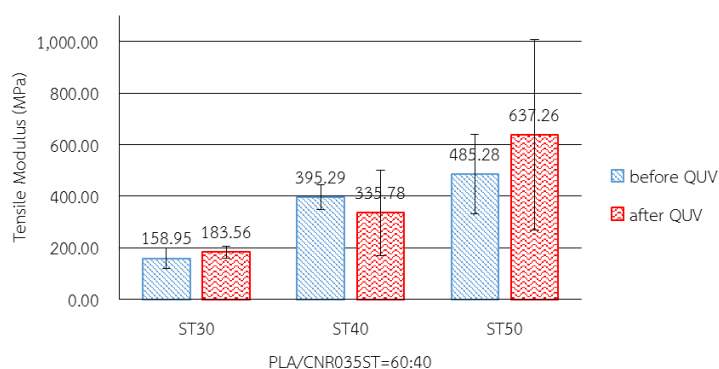
ผสม ส่วน PLA/CNR035ST ดังแสดงในรูป 4.19 B สำหรับค่ามอดูลัสดังแสดงในรูปที่ 4.19 C นั้นพบว่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของแป้งข้าวโพดที่เติมและหลังการผ่าน QUV มีผลทำให้ค่ามอดูลัสสูงขึ้นเล็กน้อย ยกเว้นฟิล์มที่มีปริมาณแป้ง 40 phr (CNR035ST40) ที่มีค่ามอดูลัสหลังผ่าน QUV ลดลง



A)

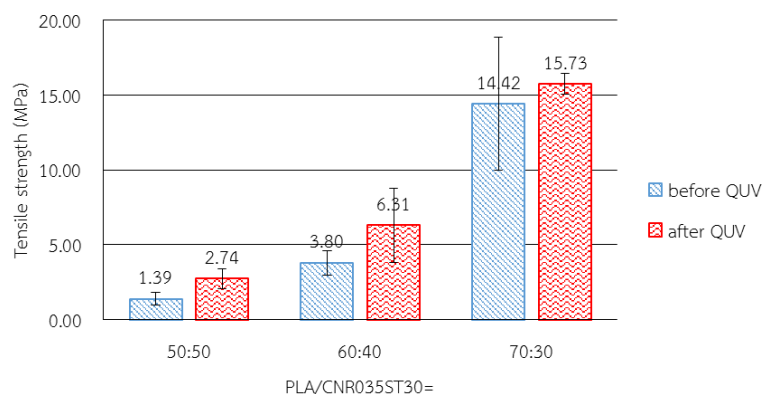


B)

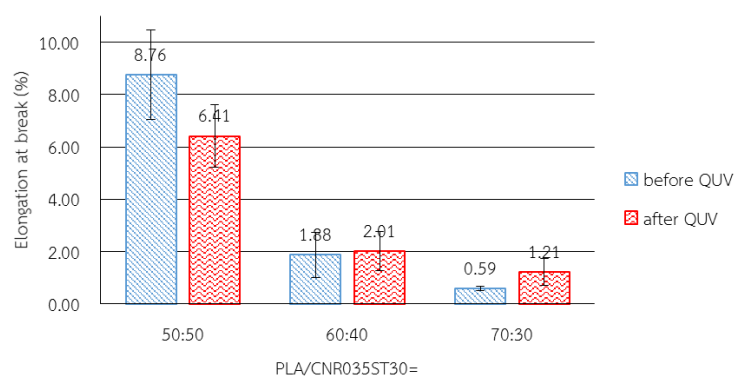


C)

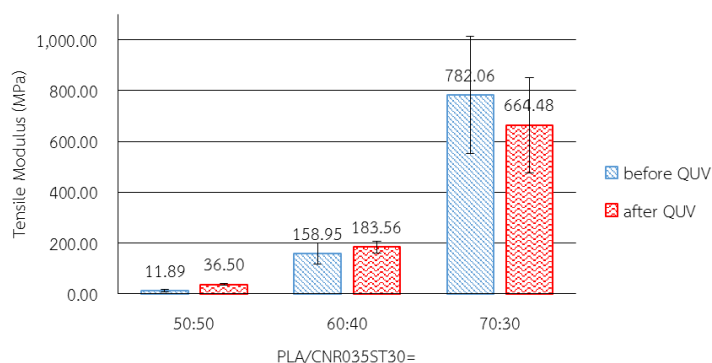
รูปที่ 4.19 แสดงผลของปริมาณแป้งข้าวโพดต่อสมบัติ A) ความทนต่อแรงดึง B) ความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาด และ C) ค่ามอดูลัสของ PLA/CNR035ST30 = 60:40 ก่อนและหลังผ่านการทดสอบภายใต้สภาวะแวดล้อมอากาศ



A)



B)



C)

รูปที่ 4.20 แสดงผลของอัตราส่วนผสมของ PLA/CNR035ST30 ที่มีต่อสมบัติ a) ความทนต่อแรงดึง b) ความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาด และ c) ค่ามอดูลัส ก่อนและหลังผ่านการทดสอบภายใต้สภาวะแวดล้อมอากาศ

จากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลตัวอย่าง PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 พบว่า ตัวอย่างที่มีแป้งในส่วนผสมในปริมาณมาก ทำให้สมบัติทนต่อแรงดึงลดลงมากและสมบัติทนแรงกระแทกของ PLA ไม่เพิ่มขึ้นกลับลดลงยกเว้นตัวอย่าง PLA/CNR035ST40 = 60:40 เท่านั้น จึงได้เตรียมตัวอย่าง PLA/CNR035ST30 เพิ่มเติมเพื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล

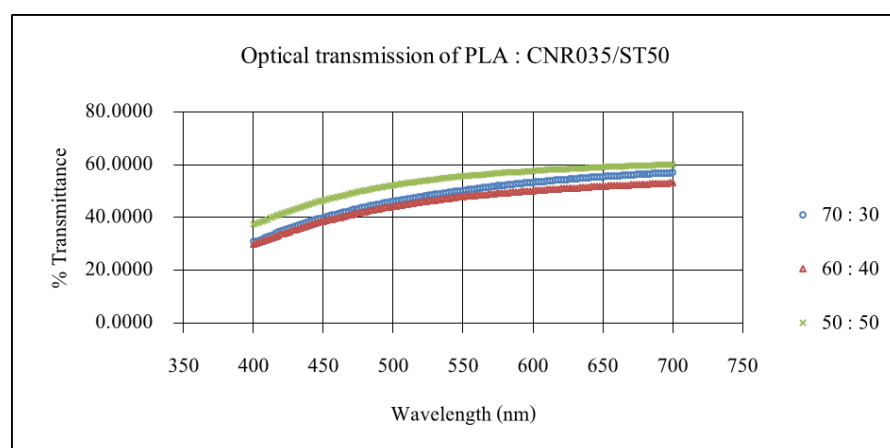
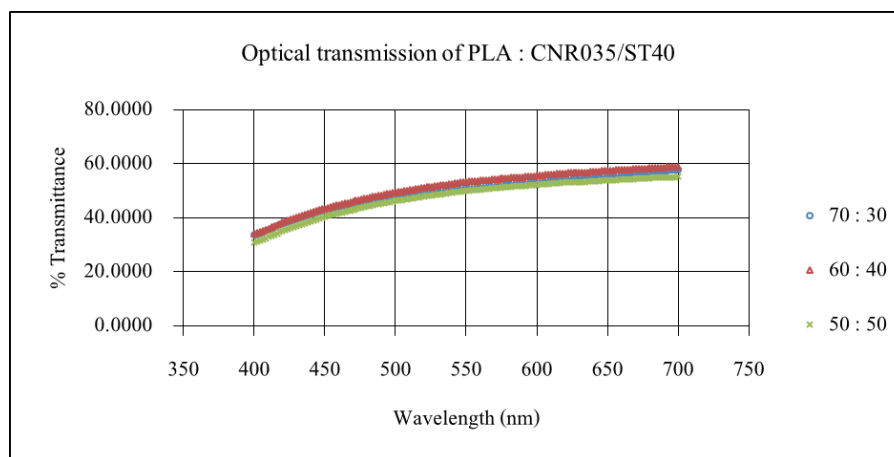
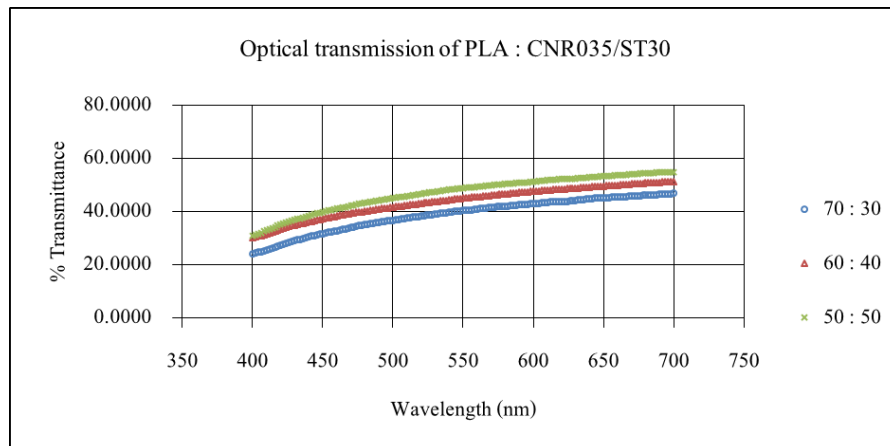
จากผลการศึกษาโดยรวมพบว่าสมบัติความทนต่อแรงดึง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของแป้ง แสดงให้เห็นว่า แป้งข้าวโพดที่ใช้ผสมใน PLA/CNR035 ก่อให้เกิดการสร้างพันธะเชื่อมโยงร่วมกันตามสมมติฐาน

จากผลการศึกษาผลของอัตราส่วนผสมระหว่าง PLA กับมาสเตอร์แบทช์ CNR035ST30 ที่ใช้ปริมาณแป้งผสมเท่ากันคือ 30 phr ที่มีต่อสมบัติเชิงกล ดังแสดงในรูปที่ 4.20 พบว่าสมบัติความทนต่อแรงดึง และค่ามอดุลัส ลดลงอย่างมาก แต่ค่าความสามารถในการยืดจนถึงขาดของฟิล์มกลับเพิ่มขึ้น เมื่อผสมปริมาณ CNR035ST30 มากขึ้น เมื่อทำการเปรียบเทียบสมบัติการทนต่อแรงดึงของฟิล์มหลังผ่านการทดสอบ QUV พบว่า ฟิล์ม PLA/CNR035ST30 หลังผ่าน QUV มีค่าสูงกว่าก่อนผ่าน QUV ในทุกสัดส่วนผสม แต่สำหรับความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาดของ PLA/CNR035ST30 = 50:50 มีค่าต่ำกว่าฟิล์มก่อนผ่าน QUV ส่วน PLA/CNR035ST30 = 70:30 มีค่าสูงกว่าฟิล์มก่อนผ่าน QUV ในขณะที่ PLA/CNR035ST30 = 50:50 ก่อนและหลังผ่าน QUV มีค่าความสามารถในการยืดจนถึงจุดขาดไม่แตกต่างกัน เช่นเดียวกับค่ามอดุลัส ของฟิล์ม PLA/CNR035ST30 = 50:50 และ PLA/CNR035ST30 = 60:40 ก่อนและหลังผ่าน QUV มีค่าไม่แตกต่างกัน แต่ของฟิล์ม PLA/CNR035ST30 = 70:30 หลังผ่าน QUV กลับมีค่าลดลงค่อนข้างมาก

4.2.5 ผลการศึกษาสมบัติแสงส่องผ่าน

การศึกษาสมบัติแสงส่องผ่านได้ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D1003 (procedure B) โดยใช้เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Spectrophotometer) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น UV-3100 UV-VIS-NIR Recording ช่วงในการสแกนเท่ากับ 400 ถึง 700 nm และมีค่าความละเอียด (resolution) 2 nm การวิเคราะห์ 1 ตำแหน่ง/ตัวอย่าง

จากการศึกษาการวัดสมบัติแสงส่องผ่านในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 จนถึง 700 nm ของ PLA/CNR035ST30 PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 ที่มีปริมาณสัดส่วนผสมเท่ากับ 70:30 60:40 และ 50:50 ด้วยเครื่อง Spectrophotometer (Shimadzu UV-3100 UV-Vis-NIR Recording Spectrophotometer) ดังแสดงในรูปที่ 4.21 พบว่าแสงส่องผ่านได้น้อยที่สุดคือประมาณ 30% ในช่วงความยาวคลื่นต่ำ และมากที่สุดคือประมาณ 60% ในช่วงความยาวคลื่นสูง อย่างไรก็ตามปริมาณแป้งและปริมาณสัดส่วน PLA กับมาสเตอร์แบทช์ผสมแป้ง ส่งผลทำให้สมบัติแสงส่องผ่านแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น



รูปที่ 4.21 กราฟแสดงผลค่าการส่องผ่านรังสีอาทิตย์ของ PLA/CNR035ST30, PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50

4.2.6 ผลการศึกษาอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจน

การทดสอบอัตราการแพร่ผ่านฟิล์มพลาสติกของไอน้ำ (Water vapor transmission rate) ของแก๊สออกซิเจน (Oxygen gas transmission rate) และความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor permeability) และของแก๊สออกซิเจน (Oxygen permeability) ในสภาวะอุณหภูมิ 38°C ความชื้นสัมพัทธ์ 90% ตามมาตรฐาน ISO 15106-1 : 2003 (E) และ อุณหภูมิ 23°C, ความชื้นสัมพัทธ์ 0% ตามมาตรฐาน ASTM D3985-05 ตามลำดับ การทดสอบผลของปริมาณแป้งที่มีต่ออัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจนของฟิล์มพลาสติกที่มีสัดส่วนผสมระหว่าง PLA กับขงมาสเตอร์แบชท์ CNR035ST คงที่คือ PLA/CNR035ST = 60:40 และผลของอัตราส่วนผสมระหว่าง PLA กับขงมาสเตอร์แบชท์ CNR035ST ที่มีต่ออัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำ ของแก๊สออกซิเจนและความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำและของออกซิเจน ดังแสดงในตารางที่ 4.2 4.3 4.4 และตารางที่ 4.5 ตามลำดับ

จากผลการทดสอบพบว่าทั้งแป้งและขงมาสเตอร์แบชท์ทำให้อัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำ อัตราการแพร่ผ่านแก๊สออกซิเจนของ PLA และความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำ และแก๊สออกซิเจน เพิ่มขึ้น โดยอัตราการแพร่ผ่านไอน้ำของ PLA เพิ่มขึ้นเล็กน้อยแต่อัตราการแพร่ผ่านแก๊สออกซิเจนของ PLA กลับเพิ่มขึ้นอย่างมาก แต่อย่างไรก็ตามผลของปริมาณแป้งเพิ่มขึ้นจาก 30 phr เป็น 50 phr (ตารางที่ 4.2) ทำให้อัตราการแพร่ผ่านแก๊สออกซิเจนของ PLA กลับลดลงมาก แต่ทำให้อัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งแตกต่างจากผลของปริมาณขงมาสเตอร์แบชท์ที่เพิ่มขึ้นจากอัตราส่วนผสมจาก PLA/CNR035ST30 = 70:30 เป็น PLA/CNR035ST30 = 50:50 (ตารางที่ 4.3) กลับทำให้อัตราการแพร่ผ่านแก๊สออกซิเจนของ PLA เพิ่มขึ้นมาก ในขณะที่อัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเช่นเดียวกันกับผลของปริมาณแป้ง ซึ่งผลของความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจน (ตารางที่ 4.4 และ 4.5) มีแนวโน้มไปทำนองเดียวกันกับผลของการทดสอบอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำอัตราการแพร่ผ่านแก๊สออกซิเจน

Table 4.2 ผลของแป้งที่มีต่ออัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจนของ

PLA/CNR035ST = 60:40

Samples	Water vapor transmission rate*	Oxygen gas transmission rate**
	(g/m ² /day)	(cm ³ /m ² /day)
PLA:CNR035ST30	9.8 ± 1.7	144.0 ± 15.5
PLA:CNR035ST40	8.2 ± 0.2	82.1 ± 9.8
PLA:CNR035ST50	12.0 ± 1.6	75.0 ± 13.8
PLA 2003D	3.3 ± 0.5	6.0 ± 0.1

*38°C, relative moisture 90%

**23°C, relative moisture 0%

Table 4.3 แสดงผลของปริมาณขงมวลสารแต่ละส่วนของ PLA/CNR035ST30

ที่มีต่ออัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจน

Samples	Water vapor transmission rate*	Oxygen gas transmission rate**
	(g/m ² /day)	(cm ³ /m ² /day)
PLA:CNR035ST30=70:30	8.5 ± 2.1	26.6 ± 2.2
PLA:CNR035ST30=60:40	9.8 ± 1.7	144.0 ± 15.5
PLA:CNR035ST30=50:50	13.6 ± 1.9	164.0 ± 22.2
PLA 2003D	3.3 ± 0.5	6.0 ± 0.1

*38°C, relative moisture 90%

**23°C, relative moisture 0%

Table 4.4 ผลของแบ่งที่มีต่อความสามารถในการซึมผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจนของ
PLA/CNR035ST = 60:40

Samples	Water vapor permeability*	Oxygen gas permeability **
	(g/m.s.Pa)	(g/m.s.Pa)
PLA:CNR035ST30	1.86×10^{-11}	7.19×10^{-16}
PLA:CNR035ST40	1.46×10^{-11}	3.85×10^{-16}
PLA:CNR035ST50	2.24×10^{-11}	3.67×10^{-16}
PLA 2003D	7.69×10^{-13}	3.67×10^{-18}

*38°C, relative moisture 90%

**23°C, relative moisture 0%

Table 4.5 แสดงผลของปริมาณขางมาสเตอร์แบทช์ของ PLA/CNR035ST30 ที่มีต่อความ
สามารถในการซึมผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจน

Samples	Water vapor permeability *	Oxygen gas permeability **
	(g/m.s.Pa)	(g/m.s.Pa)
PLA:CNR035ST30=70:30	1.62×10^{-11}	1.33×10^{-16}
PLA:CNR035ST30=60:40	1.86×10^{-11}	7.19×10^{-16}
PLA:CNR035ST30=50:50	2.38×10^{-11}	7.52×10^{-16}
PLA 2003D	7.69×10^{-13}	3.67×10^{-18}

*38°C, relative moisture 90%

**23°C, relative moisture 0%

4.2.7 ผลการศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพ

การทดสอบการสลายตัวทางชีวภาพของ PLA/CNR035ST โดยการตรวจวัดปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สะสมที่เกิดขึ้นจากกิจกรรมการย่อยสลาย Cellulose microcrystalline โดยจุลินทรีย์ในปุ๋ยหมักภายใต้สภาวะควบคุมในระดับห้องปฏิบัติการ อ้างอิง ISO 14855-1:2012 โดยไม่รวมปริมาณแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในภาชนะทดสอบ แสดงผลเป็นร้อยละการย่อยสลายได้ทางชีวภาพ คำนวณจากค่าของคาร์บอนในวัตถุทดสอบที่เปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

Table 4.6 ผลของแป้งที่มีต่อการสลายตัวของชีวภาพของ PLA/CNR035ST = 60:40

Samples	Condition 37±2 °C 58 days	Condition 58±2 °C 52 days
	(%)	(%)
PLA/CNR035ST30	28.8 ± 5.0	60.9 ± 6.5
PLA/CNR035ST40	31.4 ± 2.0	41.2 ± 7.8
PLA/CNR035ST50	31.6 ± 2.2	50.0 ± 5.3
Cellulose microcrystalline*	92.9 ± 5.7	97.9 ± 13.8
Polyethylene**	0.0 ± 1.9	0.0 ± 7.8

*Cellulose microcrystalline จัดเป็นพลาสติกประเภทย่อยสลายได้ง่ายในสภาวะธรรมชาติอ้างอิงจาก ISO 14855-1:2012

**Polyethylene จัดเป็นพลาสติกประเภทย่อยสลายได้ยากในสภาวะธรรมชาติ อ้างอิงจาก ASTM D5338-98:2003

Table 4.7 แสดงผลของอัตราส่วนผสมของ PLA/CNR035ST30 ที่มีต่อการสลายตัวของชีวภาพ

Samples	Condition 37±2 °C 58 days	Condition 58±2 °C 52 days
	(%)	(%)
PLA/CNR035ST30=70:30	22.5 ± 3.5	58.4 ± 6.3
PLA/CNR035ST30=60:40	28.8 ± 5.0	60.9 ± 6.5
PLA/CNR035ST30=50:50	29.8 ± 0.8	50.3 ± 4.8
Cellulose microcrystalline*	92.9 ± 5.7	97.9 ± 13.8
Polyethylene**	0.0 ± 1.9	0.0 ± 7.8

*Cellulose microcrystalline จัดเป็นพลาสติกประเภทย่อยสลายได้ง่ายในสภาวะธรรมชาติอ้างอิงจาก ISO 14855-1:2012

**Polyethylene จัดเป็นพลาสติกประเภทย่อยสลายได้ยากในสภาวะธรรมชาติ อ้างอิงจาก ASTM D5338-98:2003

จากการศึกษาผลของปริมาณแป้งและปริมาณมาสเตอร์แบทช์ที่มีต่อการสลายตัวของ PLA/CNR035ST ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7 ตามลำดับ พบว่าปริมาณแป้งที่เพิ่มขึ้นจาก 30 phr เป็น 50 phr ทำให้การสลายตัวของชีวภาพภายใต้สภาวะการย่อยสลายที่อุณหภูมิ 37 ± 2 °C เป็นเวลา 58 วันของ PLA/CNR035ST เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่การสลายตัวของชีวภาพภายใต้สภาวะการย่อยสลายที่อุณหภูมิ 58 ± 2 °C เป็นเวลา 52 วัน กลับลดลง (ตารางที่ 4.4) ในขณะที่ปริมาณมาสเตอร์แบทช์ที่เพิ่มขึ้นจากอัตราส่วนผสมจาก PLA/CNR035ST30 = 70:30 เป็น PLA/CNR035ST30 = 50:50 (ตารางที่ 4.6) มีผลทำให้การสลายตัวของชีวภาพภายใต้ทั้งสองสภาวะของ PLA/CNR035ST30 เพิ่มขึ้น ยกเว้นฟิล์ม PLA/CNR035ST30 = 50:50 ซึ่งมีการสลายตัวของชีวภาพภายใต้สภาวะการย่อยสลายที่อุณหภูมิ 58 ± 2 °C เป็นเวลา 52 วัน ลดลงต่ำมากที่สุด

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงาน

ผลการศึกษาวิจัยเพื่อหาปริมาณหมู่คลอโรอะซีเตตในยาง CNR ที่เหมาะสมในการเตรียมยาง CNR/ST นั้นพบว่ายาง CNR035 ที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันโดยใช้สัดส่วนยาง: กรดฟอร์มิก: ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เท่ากับ 1:0.35:0.35 มีความเหมาะสมมากกว่า ยาง CNR050

ผลการศึกษาสมบัติพื้นฐานวิทยาและ Derivative curve TGA ของ PLA/CNRST พบว่าแป้ง ยาง CNR และ PLA binary phase ที่เข้ากันได้ดี

ผลการศึกษาปริมาณแป้งที่มีต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง PLA/CNR035ST ก่อนและหลังผ่านสภาวะดินฟ้าอากาศ พบว่าสมบัติทนแรงดึงของฟิล์มบาง PLA/CNR035ST40 =60:40 และ PLA/CNR035ST50 =60:40 ก่อนและหลังการผ่าน QUV ไม่แตกต่างกัน สำหรับฟิล์ม PLA/CNR035ST30 = 60:40 หลังการผ่าน QUV มีค่ามากกว่าก่อนการผ่าน QUV แต่สำหรับความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดของฟิล์มทั้งหมดก่อนและหลังผ่าน QUV ไม่แตกต่างกัน

ผลการศึกษาปริมาณยางมาสเตอร์เบทซ์ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มบาง PLA/CNR035ST30 ก่อนและหลังผ่านสภาวะดินฟ้าอากาศ พบว่าสมบัติทนแรงดึงของฟิล์มหลังผ่าน QUV มีค่าสูงกว่าก่อนผ่าน QUV ทุกปริมาณสัดส่วน แต่สำหรับความสามารถในการยึดจนถึงจุดขาดของฟิล์ม PLA/CNR035ST30 =60:40 ก่อนและหลังผ่าน QUV ไม่แตกต่างกัน แต่มีค่าเพิ่มขึ้นสำหรับฟิล์ม PLA/CNR035ST30 =70:30 ลดลงสำหรับฟิล์ม PLA/CNR035ST30 =50:50 หลังผ่าน QUV

ผลการศึกษาสมบัติแสงส่องผ่านในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 400 จนถึง 700 nm ของ PLA/CNR035ST30 =60:40, PLA/CNR035ST40 =60:40 และ PLA/CNR035ST50 =60:40 พบว่าแสงส่องผ่านได้น้อยที่สุดคือประมาณ 30% ในช่วงความยาวคลื่นต่ำ และมากที่สุดคือประมาณ 60% ในช่วงความยาวคลื่นสูง อย่างไรก็ตามปริมาณยางมาสเตอร์เบทซ์ และปริมาณแป้งมีผลทำให้สมบัติแสงส่องผ่านของ PLA แตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

ผลการศึกษาอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจนพบว่าทั้งแป้งและยางมาสเตอร์เบทซ์มีผลในการเพิ่มอัตราการแพร่ผ่านของไอน้ำและแก๊สออกซิเจน ซึ่งจะส่งผลดีทำให้เกิดการระบายความชื้นที่หน้าดินได้ ซึ่งความชื้นอาจจะไปทำให้ดินเกิดโรคเชื้อราและมีกลิ่นบูดเหม็นได้

จากการศึกษาพบว่าทั้งแป้งและยางมาสเตอร์เบทซ์มีผลทำให้ PLA ย่อยสลายได้ดีขึ้น จากการศึกษาผลของปริมาณแป้งและปริมาณมาสเตอร์เบทซ์ที่มีต่อการสลายตัวทางชีวภาพของ PLA/CNR035ST พบว่าทั้งปริมาณแป้งและปริมาณมาสเตอร์เบทซ์ที่เพิ่มขึ้นทำให้การสลายตัว

ทางชีวภาพในสภาวะการย่อยสลายที่อุณหภูมิ 37 ± 2 °C เป็นเวลา 58 วันของ PLA/CNR035ST เพิ่มขึ้นแต่การสลายตัวทางชีวภาพที่สภาวะการย่อยสลายที่อุณหภูมิ 58 ± 2 °C เป็นเวลา 52 วันกลับลดลง ยกเว้นฟิล์ม PLA/CNR035ST30 = 60:40 ที่มีการสลายตัวทางชีวภาพเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่สภาวะการย่อยสลายที่อุณหภูมิ 58 ± 2 °C เป็นเวลา 52 วัน

จากผลการศึกษาสมบัติต่างๆ ข้างต้น อาจสรุปได้ว่างานวิจัยนี้สามารถผสมแป้งและยางได้ในปริมาณที่มากและยังคงความสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันระหว่าง PLA กับยาง CNR ได้ดี ตัวอย่างฟิล์ม PLA/CNR035ST30 = 50:50 มีองค์ประกอบแป้ง 23.1% และยาง CNR 76.8% โดยน้ำหนักเทียบ PLA และตัวอย่างฟิล์ม PLA/CNR035ST30 = 60:40 องค์ประกอบแป้ง 15.4% และยาง CNR 51.3% โดยน้ำหนักเทียบกับ PLA ซึ่งมากกว่าผลการศึกษาอื่นที่ได้ศึกษามาก่อนหน้านี้ ที่สามารถเติมแป้งได้สูงสุดเพียง 5% โดยน้ำหนัก และผสมยางธรรมชาติไม่เกิน 10% โดยน้ำหนัก จากการคำนวณต้นทุนวัสดุพบว่าราคาวัสดุโดยรวมในการเตรียมยางมาสเตอร์แบทช์ CNR ผสมแป้งข้าวโพด 30 phr และมีแป้งข้าวโพดผสม 40 phr นั้นตกที่ราคา 46.25 บาท และ 44.60 บาท ต่อ กิโลกรัม ตามลำดับ โดยคิดราคาน้ำยาสดที่ 50.25 บาทต่อกิโลกรัม ในขณะที่ราคาของ PLA นำเข้าจากต่างประเทศคิดเป็นประมาณ 125 บาทต่อกิโลกรัม หากใช้สูตร PLA/CNR035ST30 = 60:40 จะได้ราคารวม 93.50 บาทต่อกิโลกรัม และหากใช้สูตร PLA/CNR035ST40 = 60:40 จะได้ราคารวม 92.84 บาทต่อกิโลกรัม

จะเห็นได้ว่าในงานวิจัยนี้ การผสมแป้งในยาง CNR พบว่าไม่เพียงเพื่อเพิ่มสมบัติการย่อยสลายทางชีวภาพเท่านั้น แป้งยังช่วยเสริมความแข็งแรงให้ยาง CNR ได้ด้วย เนื่องจากการเกิดพันธะและ/หรืออันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของแป้งกับของยาง CNR นอกจากนี้ยางธรรมชาติที่ผ่านการตัดแปรรูปโครงสร้างนี้ยังสามารถเข้ากันได้กับ PLA ได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการตัดแปรรูปโครงสร้างมากซึ่งได้สมบัติการใช้งานโดยรวมเปรียบเทียบกับสมบัติของ PLA เพียงอย่างเดียวสรุปดังในตารางที่ 5.1 โดยกำหนดให้ลูกศรชี้ขึ้นแสดงถึงค่าที่ได้มากกว่าค่าของ PLA ส่วนลูกศรชี้ลงแสดงถึงค่าที่ได้น้อยกว่าค่าของ PLA

จากผลการศึกษาพบว่าสูตร PLA/CNR035ST30 = 60:40 เป็นสูตรที่เหมาะสมในการที่จะนำไปศึกษาสมบัติการใช้งานคลุมดินเพาะปลูกจริงต่อไป อย่างไรก็ตาม PLA/CNR035ST40 และ PLA/CNR035ST50 = 60:40 ก็เป็นสูตรที่น่าจะนำไปศึกษาเชิงเปรียบเทียบแม้ว่าจะมีสมบัติเชิงกลด้อยกว่าสูตรที่ใช้แป้ง 30 ก็ตามแต่มีผลทำให้การย่อยสลายทางชีวภาพที่อุณหภูมิการใช้งานเพาะปลูกง่ายขึ้น

Table 5.1 สรุปผลของปริมาณแป้งและปริมาณสัดส่วนยางมาสเตอร์แบทช์ผสมแป้งต่อสมบัติต่างๆ

เทียบกับ PLA

ปัจจัย สมบัติ	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Water vapor transmission rate (g/m ² /day)	Oxygen gas transmission rate (g/m ² /day)	Biodegradation 37±2 °C 58 days (%)	Biodegradation 58±2 °C 52 days (%)
1. ปริมาณแป้ง	↓	↓	↑	↑	↑	↓
2. ปริมาณสัดส่วนยาง มาสเตอร์แบทช์ผสมแป้ง	↓	↑	↑	↑	↑	↓

ภาคผนวก ก

ตารางผนวก ก.1 Gantt chart เปรียบเทียบกิจกรรมที่เสนอในข้อเสนอโครงการ และกิจกรรมที่ทำจริง ตารางเปรียบเทียบ Output ที่เสนอในโครงการ และที่ได้จริง (เช่น รูปถ่าย หลักฐานต่างๆ ถ้ามี) สำหรับ output ที่ยังไม่ได้ตามข้อเสนอในโครงการ ให้ระบุว่าสำเร็จแล้วกี่ % พร้อมเหตุผล

วัตถุประสงค์	กิจกรรม	ช่วงระยะเวลาตามแผนงาน	ช่วงระยะเวลาที่ทำจริง	ผลการดำเนินการ
1. เพื่อศึกษาผลของปริมาณยาง CNR ที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติกายภาพ การย่อยสลายทางชีวภาพ และความสามารถในการขึ้นรูปของพลาสติกชีวภาพ PLA	1.เตรียมยาง CNR จากน้ำยางธรรมชาติ ให้มีปริมาณหมู่คลอโรอะซีเตตแตกต่างกัน สองค่าพร้อมทดสอบโครงสร้างโมเลกุลและทดสอบหาปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น ตลอดจนสมบัติทางฟิสิกส์อื่น ๆ เช่น สมบัติทางความร้อน (ค่า Tg)	มิ.ย.-ธ.ค. 60	มิ.ย.-ธ.ค. 60	เป็นไปตามแผนงาน
2 เพื่อศึกษาผลของปริมาณแป้ง ที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติกายภาพ การย่อยสลายทางชีวภาพ และความสามารถในการขึ้นรูปของพลาสติกชีวภาพ PLA พลาสติกชีวภาพผสมยาง CNR	2.เตรียมมาสเตอร์แบทช์ยาง ด้วยการผสมแป้งลงในน้ำยาง CNR (CNR/starch) ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาปริมาณหมู่ฟังก์ชันอะซีเตตที่เหมาะสมกับปริมาณแป้งที่ใช้ในช่วงค่าปริมาณต่างๆ	ก.ย.-ธ.ค. 60	ก.ย.-ธ.ค. 60	เป็นไปตามแผนงาน
	3.ศึกษาถึงวิธีการและสภาวะที่เหมาะสมในการผสมยางมาสเตอร์แบทช์ CNR/starch กับ PLA ในปริมาณสัดส่วนต่างๆ	ก.ย.-พ.ย.60	ก.ย.-พ.ย.60	เป็นไปตามแผนงาน
	4.ศึกษาถึงวิธีการและสภาวะในการขึ้นรูป ยาง CNR กับ PLA ในปริมาณสัดส่วนต่างๆ	พ.ย.-ก.พ.60	พ.ย.-ก.พ.60	เป็นไปตามแผนงาน
	5. ศึกษาสมบัติเชิงกล การย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังกลบดิน การดูดซับน้ำ (water absorption) การซึมผ่านของน้ำ(water permeation) การ	ธ.ค.-เม.ย.60	ธ.ค.-ก.ย.61	ล่าช้ากว่าแผนงานเนื่องจาก การทดสอบสมบัติ

	ซึมผ่านของออกซิเจน(oxygen permeation) ปริมาณแสงส่องผ่าน (light transmission) ของพลาสติกชีวภาพ PLA ที่เตรียม			ดังกล่าวไว้ เวลานานและ ต้องรอลำดับ เนื่องจากเครื่อง ทดสอบมีจำนวน จำกัด และ จะต้องรอผลการ ทดสอบสมบัติ เบื้องต้นให้เสร็จ สิ้นเพื่อคัดเลือก สูตรที่เหมาะสม จึงจะนำมา ทดสอบสมบัติ การย่อยสลาย ทางชีวภาพ การ ซึมผ่านของน้ำ และของแก๊ส ออกซิเจนต่อไป ได้
	6.ทำการวัดทดสอบการเกิดการยืดยึดกันและพันธะเคมีเชื่อมโยงเกิดขึ้น โดยใช้เทคนิค Spectroscopy และ DSC	จ.ค.- ก.พ. 60	จ.ค.- ก.พ.60	เป็นไปตาม แผนงาน

ตารางผนวก ก.2 ตารางเปรียบเทียบ Output ที่เสนอในข้อเสนอโครงการ และที่ได้จริง

กิจกรรมในข้อเสนอโครงการ	ผลสำเร็จ (%)	ในกรณีล่าช้า (ผลสำเร็จไม่ถึง 100 %) ให้ระบุสาเหตุและการแก้ไขที่ท่านดำเนินการ
1. เตรียมยาง CNR จากน้ำยางธรรมชาติให้มีปริมาณหมู่คลอโรอะซีเตตแตกต่างกัน สองค่าพร้อมทดสอบโครงสร้างโมเลกุลและทดสอบหาปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น ตลอดจนสมบัติทางฟิสิกส์อื่น ๆ เช่น สมบัติทางความร้อน (ค่า Tg)	100	-
2. เตรียมมาสเตอร์แบทช์ยาง ด้วยการผสมแบ่งลงในน้ำยาง CNR (CNR/starch) ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาปริมาณหมู่ฟังก์ชันอะซีเตตที่เหมาะสมกับปริมาณแป้งที่ใช้ในช่วงค่าปริมาณต่างๆ	100	-
3. ศึกษาถึงวิธีการและสภาวะที่เหมาะสมในการผสม ยางมาสเตอร์แบทช์ CNR/starch กับ PLA ในปริมาณสัดส่วนต่างๆ		
4. ศึกษาถึงวิธีการและสภาวะในการขึ้นรูป ยาง CNR กับ PLA ในปริมาณสัดส่วนต่างๆ	100	-
5. ศึกษาสมบัติเชิงกล การย่อยสลายทางชีวภาพโดยการฝังกลบดิน การดูดซับน้ำ (water absorption) การซึมผ่านของน้ำ(water permeation) การซึมผ่านของออกซิเจน(oxygen permeation) ปริมาณแสงส่องผ่าน (light transmission) ของพลาสติกชีวภาพ PLA ที่เตรียม	100	-
6. ทำการวัดทดสอบการเกิดการยึดติดกันและพันธะเคมีเชื่อมโยงเกิดขึ้นโดยใช้เทคนิค Spectroscopy และ DSC	100	-



RubberCon 2018
May 10-11, 2018, Istanbul



Thermoplastic elastomers based on PLA blended with chloroacetated natural rubber

Ploasupit Boochathum, Tiprapsa Kitrabeab, Piyada Arerug

King Mongkut's University of Technology Thonburi, Faculty of Science, Department of Chemistry, Tungkrui, Bangkok
10140, Thailand.

e-mail: ploasupit.booc@kmutt.ac.th

Keywords: Chloroacetated natural rubber, Polylactic acid, Starch, Plastic film.

The use of plastic films in the garden proves to be a useful tool for some garden crops. The advantages of using plastic films provide planting date at an earlier for more convenient period. Soil can retain moisture more effectively while minimizing root damage and soil compaction. However, there's a lot to like about using a polyethylene film in the garden that is not environment-friendly, therefore, biodegradable mulch film is very much of interests to replace the polyethylene films. It provides not only weed control but also mulch film biodegrades in the soil at the end of the season that can reduce the cost of landfill of plastic-film wastes.

It is well-known that biodegradable polymers such as PLA (Polylactic acid) are commonly used. However, there is limitation of PLA properties including brittle and high cost. To increase the toughness of PLA, rubber is normally blended into. Natural rubber (NR) is a renewable polymer of interest with excellent properties such as high elasticity and toughness. NR is cis-polyisoprene that is not a functionalized rubber. In general, it is incompatible with other polymers. Therefore, chemical modification of NR to functionalized rubber, i.e. epoxidized natural rubber (ENR)[1,2], grafted natural rubber (GNR)[3] had been extensively studied. Recently, chloroacetated natural rubber (CNR) with special properties such as organic solvent and gasoline resistance, fade color and pleasant smell had been successfully prepared from natural rubber latex via epoxidation reaction[4].

In this study, green and biodegradable thermoplastic elastomers were prepared based on blending between PLA and CNR by using starch as a binder. CNR035 was prepared from natural rubber latex using the $\text{NR}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCOOH} = 1.0:0.35:0.35$ by mole followed by the addition of chloroacetic acid. Initial study was on the investigation an appropriate starch loading that was varied from 20 to 50 phr (part per hundred based on dry rubber). The selected CNR with appropriated starch loading were used to blend with PLA graded 2003D. The morphology and mechanical properties of thermoplastic elastomers of PLA/CNR/Starch were determined.

Upon mixing the starch in the CNR035 latex to prepare the master batches of CNR035/ST20, CNR035/ST30, CNR035/ST40 and CNR035/ST50 according to the amount of starch added then they were coagulated and dried subsequently for further analyses. It was found that starch particles were able to well penetrate among CNR molecules resulting in more mobility of CNR molecules as confirmed by the significant reduction of T_g of CNR with starch loading as shown in Table 1. In addition, the interaction between starch particles and CNR molecules were supported by the increase of the storage modulus (G') with starch loading. CNR035/ST30, CNR035/ST40 and CNR035/ST50 were selected to blend with PLA for preparation of the green and biodegradable thermoplastic elastomers. From morphology study of the cross section surface of the samples (Figure 1), SEM micro images confirmed good penetration of starch in CNR matrix and

sandwiched with PLA layers. The mechanical property measurements revealed that CNR035/ST40 and CNR035/ST50 reduced very much PLA mechanical properties including tensile strength, elongation at break and modulus more than CNR035/ST30. Therefore, an appropriate ratio of the blend between CNR and starch was selected to be 30 phr based on the CNR mass for blending with PLA in different ratios of PLA:CNR035/ST30 = 70:30, 60:40 and 50:50 by using internal mixture. All these ratios of PLA:CNR035/ST30 thermoplastic elastomers could be compression molded and sheeted. The decrease of the hardness, modulus and tensile strength with the amount of CNR035/ST30 was obvious while the elongation at break increased as shown in Figure 2. However, thermoplastic elastomers of PLA:CNR035/ST30 = 70:30 and PLA:CNR035/ST30 = 60:40 were found to be sheeted well with very much better mechanical properties compared to the other in the ratio of PLA:CNR035/ST30 = 50:50. As a result, they are believed to have the tentative application for making green and biodegradable mulch films for plant growing that their biodegradability will be studied afterwards.

Table 1. Effect of starch loading on $T_{g(crest)}$ of CNR.

Samples	$T_{g(crest)}$
CNR035	-50.94
CNR035/ST20	-56.34
CNR035/ST30	-58.20
CNR035/ST40	-58.90
CNR035/ST50	-59.26

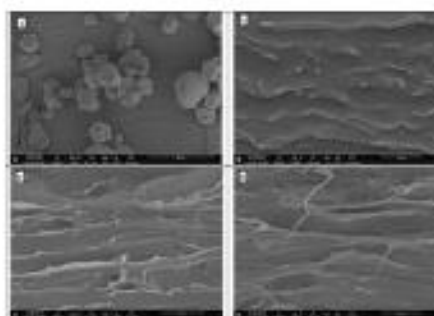


Figure 1. SEM micro images of PLA/CNR035/ST30 thermoplastic elastomers.
a) starch, b) 50:50, c) 60:40 and d) 70:30 (Magnification x 5000)

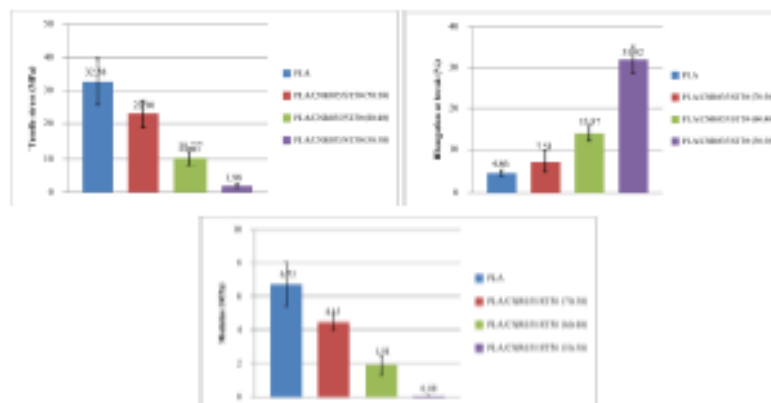


Figure 2. Mechanical properties of PLA/CNR035/ST30 thermoplastic elastomers.

Acknowledgement

Thanks to the Thailand Research Fund for financial support of this research work.

References

1. Baker, C.S.L., Gelling, I.R. and Newell, R., *Rubber Chem. Technol.*, 1985; 58: 67-85.
2. Gelling, I.R., *Rubber Chem. Technol.*, 1985; 58: 86-96.
3. Nakason, C., Kaesaman, A. and Supasanthitkul, P., *Polym. Test*, 2004; 23: 35-41.
4. Boochathum, P. and Rongtongaram, N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016; 133: 43076.