

ผลของสารเพิ่มความเข้ากันได้เตตระบิวทิลไททานเนตที่มีต่อความเข้ากันได้ของฟิล์มเบลนด์ของ
พอลิแลคติก กรด แอซิด/พอลิ(บิวทิลีน อะดิเพต-โค-เทอแรพทาเรท) ที่สอดคล้องกับศักยภาพในการ
เป็นวัสดุบรรจุภัณฑ์*

The effect of TBT-compatibilizer on miscibility of Poly(lactic
acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend film relevant the
potential as packaging materials

วินิตา บุญโยดม (Winita Punyodom)^{**}

สุธินี เกิดเทพ (Sutinee Girdthep)^{***}

บทคัดย่อ

ฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่มีพอลิ(แลคติก กรด แอซิด) (พีแอลเอ) พอลิ (บิวทิลีน อะดิเพต-โค-เทอแรพทาเรท) (พีบีเอที) เป็นตัวเพิ่มความยืดหยุ่น โดยเติมเตตระบิวทิล ไททานเนต (ทีบีที) เพื่อทำหน้าที่เป็นสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้เพื่อใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร ฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ พีแอลเอ/พีบีเอที (0/100 ถึง 100/0, %wt/%wt) และพีแอลเอ/พีบีเอที/ทีบีที (ทีบีที 4-6 phr) ได้ถูกเตรียมขึ้น ด้วยวิธีหล่อจากสารละลาย ลักษณะปรากฏทางกายภาพที่ดี ความใสและสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ เพิ่มขึ้นเมื่อเติมทีบีที เนื่องจากทำให้เพิ่มความสามารถในการเชื่อมกันระหว่างพีแอลเอและพีบีเอที โดยการเหนี่ยวนำให้เกิดพีแอลเอ-พีบีเอที โคพอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันในระหว่างการผลิตซึ่ง ยืนยันจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ นอกจากนี้สูตรที่เหมาะสมที่ถูกเลือก (แอลเอ/พีบีเอที/ทีบีที (70/30/5)) ถูกนำไปใช้ประเมินในเรื่องความสามารถ ในการเป็นวัสดุบรรจุภัณฑ์ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ แอลเอ/พีบีเอที/ทีบีที (70/30/5) ผ่านมาตรฐาน อุทสาหกรรมสำหรับทำเป็นถุงพลาสติกในเรื่องของสมบัติเชิงกลโดยแสดงถึงศักยภาพในการเป็นต้นแบบบรรจุ ภัณฑ์สำหรับอาหารที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมโดยสามารถใช้แทนพลาสติกที่ไม่ย่อยสลายได้

* บทความจากผลงานวิจัย

** ห้องวิจัยทางพอลิเมอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ อ.เมือง จ.เชียงใหม่

Polymer Research Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand Corresponding author: Sutinee Girdthep, email: S.Girdthep@gmail.com

*** ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร อ.เมือง จ.นครปฐม

Department of Chemistry, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakhon Pathom, 73000, Thailand

Abstract

The biodegradable films of poly(lactic acid) (PLA)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) were prepared in the presence of tetrabutyl titanate (TBT) as a compatibilizer for use in biodegradable packaging applications. The PLA/PBAT (0/100 to 100/0, %wt/%wt) and PLA/PBAT/TBT blend films (4-6 phr of TBT) were prepared using solution casting (). Good physical appearance, transparency and mechanical properties of PLA/PBAT blend films increased with TBT incorporation, demonstrating good compatibility between PLA and PBAT via transesterification during mixing process as revealed by scanning electron micrographs and differential scanning calorimeter. Furthermore, a selection of an optimal film composition (PLA/PBAT/TBT (70/30/5)) has been implemented and discussed the main purpose for use as packaging materials. The PLA/PBAT/TBT (70/30/5) film also complied with standards for food plastic bag in the mechanical properties, showing its potential in an effective eco-friendly package prototype for foods that support sustainability of polymer material uses.

บทนำ

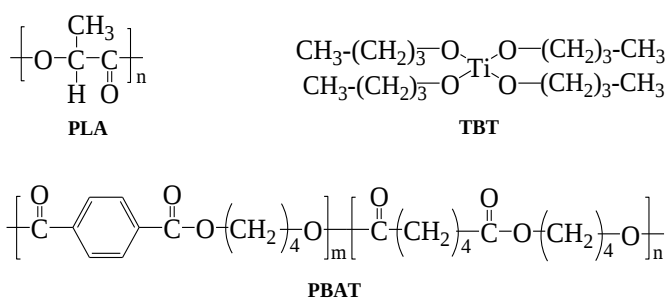
ปัจจุบันการใช้พลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ก่อปัญหาสิ่งแวดล้อม เนื่องจากการใช้พลาสติกบรรจุภัณฑ์ส่วนใหญ่จะเป็นการใช้ครั้งเดียวทิ้ง ไม่ใช้ซ้ำจึงทำให้ปริมาณขยะพลาสติกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว รวมทั้งพลาสติกส่วนใหญ่ไม่สามารถย่อยสลายได้ หรือถ้าย่อยสลายได้ก็ต้องใช้เวลาในการย่อยสลายนาน (J. Zeng et al., 2009: 1706-1711) นอกจากนี้ยังผลิตจากวัตถุดิบที่ใช้แล้วหมดไป ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความพยายามที่จะหาพอลิเมอร์ตัวใหม่ที่สามารถทดแทนพลาสติกที่เป็นผลผลิตจากปิโตรเคมี ซึ่งเป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastic) และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และใช้วัตถุดิบที่เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์จากแหล่งวัตถุดิบมูลค่าต่ำที่มีในประเทศ สามารถสร้างขึ้นใหม่ได้ไม่มีวันสิ้นสุด เพื่อทดแทนปิโตรเลียม โดยมุ่งเน้นที่จะพัฒนาวัสดุพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เพื่อประยุกต์เป็นบรรจุภัณฑ์เป็นหลัก โดยพอลิเมอร์ที่ได้รับความสนใจในงานวิจัยนี้คือพอลิแลคติก แอซิด (poly(lactic acid) , PLA) ซึ่งเป็นพอลิเอสเทอร์แบบกึ่งผลึก (semi-crystalline) ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและผลิตได้ทั้งจากย่อยสลายไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม PLA ผลิตจากกรดแลคติก (Lactic acid) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ทางเคมี หรือกระบวนการหมักผลผลิตทางการเกษตรที่มีแป้งและน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น อ้อย ข้าวโพด ข้าวสาลี หัวบีท และขยะทางชีวภาพ เป็นต้น ซึ่งกรดแลคติกสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรที่สามารถสร้างขึ้นใหม่ได้ไม่มีวันสิ้นสุด (Sodergard A and Stolt M., 2002: 1123–1163) แต่เนื่องจากความเปราะของ PLA จึงจำเป็นต้องปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้เหมาะสมกับการประยุกต์เป็นบรรจุภัณฑ์ด้วยการทำการผสม (blending) หรือการเบลนด์กับพอลิเมอร์อื่น เพื่อให้ได้สมบัติตามต้องการและสามารถนำไปใช้งานได้

การเบลนด์กับพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ที่มีลักษณะความยืดหยุ่นสูงอย่างพอลิ(บิวทิลีน อะดิเพต-โค-เทอเรฟทาเรท) (Poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) ยังคงเป็นสิ่งที่น่าสนใจอย่างมาก (S. Lin et al., 2012: 604-608, S. Girdthep et al., 2015: 115-123) แต่ด้วยความเข้ากันไม่ได้ระหว่าง PLA และ PBAT

จึงทำให้สมบัติต่างๆ ไม่ได้ถูกปรับปรุงโดยเฉพาะสมบัติเชิงกล ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะปรับปรุงความเข้ากันได้ด้วยการเติมสารเพิ่มความเข้ากัน (compatibilizer) เพื่อจะพัฒนาพอลิเมอร์ฟิล์มที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพสำหรับประยุกต์ใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อพัฒนาสูตรการผลิตพอลิเมอร์เบลนด์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพสำหรับประยุกต์ใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์สำหรับผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์โดยมี PLA และ PBAT เป็นองค์ประกอบหลัก โดยผสมกับ TBT เพื่อปรับปรุงความสามารถในการเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ดังรูปที่ 1 ศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และประเมินศักยภาพด้านการเป็นบรรจุภัณฑ์เทียบกับพอลิเมอร์ทางการค้าพอลิพรอพิลีน (Polypropylene, PP)



รูปที่ 1 องค์ประกอบของพอลิเมอร์เบลนด์และโครงสร้างทางเคมีของแต่ละองค์ประกอบพอลิแลคติก แอซิด (Poly(lactic acid), PLA) พอลิ(บิวทิลีน อะดิเพท-โค-เทอเรพทาเรท) (Poly(butylene adipate-co-terephthalate), PBAT) และเตตระบิวทิล ไททาเนต (Tetrabutyl titanate, TBT)

วิธีการวิจัย

1. การเตรียมแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ของ PLA/PBAT และ PLA/PBAT/TBT

เตรียมฟิล์มของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่าง PLA/PBAT และ PLA/PBAT/TBT ด้วยวิธีการหล่อจากสารละลาย (Solvent casting technique) โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย ซึ่งพอลิเมอร์ให้อัตราส่วนของ PLA/PBAT ดังนี้ 100/0, 85/15, 75/25, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 25/75, 15/85 และ 0/100 %wt/wt สำหรับ PLA/PBAT/TBT จะเติม TBT ปริมาณ 4-6 phr (parts per hundred resin) ที่เป็นปริมาณที่เหมาะสมจากงานวิจัยก่อนหน้า (S. Girdthep et al., 2014: 6776-6788) ลงในทุกอัตราส่วนของ PLA/PBAT ดังนี้ 100/0/5, 85/15/5, 75/25/5, 70/30/5, 60/40/5, 50/50/5, 40/60/5, 30/70/5, 25/75/5, 15/85/5 และ 0/100/5 %wt/wt/phr จากนั้นเติมตัวทำละลายคลอโรฟอร์มพร้อมทั้งคนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar) ที่อุณหภูมิ 50 ± 5 องศาเซลเซียส เพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว เทสารละลายพอลิเมอร์เบลนด์ลงในแม่พิมพ์ที่แห้งและสะอาด ปิดฝาทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้ตัวทำละลายค่อยๆระเหยออก เป็นเวลา 2 วัน จากนั้นนำไปอบในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิห้องเพื่อให้ตัวทำละลายออก จะได้ฟิล์มพอลิเมอร์ที่ต้องการ

สำหรับการเตรียมฟิล์มของพอลิเมอร์เบลนด์ที่ถูกเลือก คือ PLA/PBAT (70/30) ที่มีค่าสมบัติเชิงกลใกล้เคียงพอลิเมอร์ฟิล์มทางการค้า PP มากที่สุด จะถูกเตรียมเป็นฟิล์มโดยมีปริมาณของ TBT ที่แตกต่างกัน (4, 5 และ 6 phr) เพื่อศึกษาอิทธิพลของ TBT ที่มีต่อสมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBAT (70/30)

2. การวิเคราะห์สมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์

2.1 ลักษณะปรากฏทางกายภาพ (Physical appearance) และความใส (Transparency)

ฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จะถูกถ่ายภาพบันทึกลักษณะปรากฏด้วยกล้องบันทึกภาพภายนอก จากนั้นความใสของฟิล์มถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตเมทรี (UV-Visible spectrometer) ที่ความยาวคลื่นช่วง 600 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงคลื่นของแสงที่มองเห็น โดยความใสของฟิล์มที่ได้จะรายงาน %T (% Transmittance) ที่ได้จากเครื่อง

2.2 สมบัติเชิงกล

การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของฟิล์มถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง (Universal tensile testing machine) โดยตัดแผ่นฟิล์มให้มีขนาด 1×5 ตารางเซนติเมตร ตามมาตรฐาน ASTM D-882 ผลการทดสอบแรงดึงของฟิล์มที่ได้จะถูกบันทึกเป็นรูปกราฟของเส้นโค้งความเค้น-ความเครียด โดยรายงานค่าของค่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile strength at break, TS) ค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาด (Elongation at break, TS) และค่ายังมอดูลัส (Young's modulus)

2.3 ความเข้ากันได้ (Miscibility)

ในงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์โดยอาศัยสมบัติทางความร้อนที่ได้จากเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry, DSC) โดยให้ความร้อนแก่ฟิล์มพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักประมาณ 3-5 มิลลิกรัม ด้วยอัตราการให้ความร้อน (Scanning rate) 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ในช่วงอุณหภูมิ 0 - 200 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน

นอกจากนี้ฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ได้ถูกนำไปศึกษาความเข้ากันได้ของด้วยการส่งผ่านกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

2.4 การศึกษาศักยภาพในการเป็นวัสดุบรรจุภัณฑ์

เปรียบเทียบศักยภาพของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์สูตรที่ดีที่สุดกับฟิล์มพอลิเมอร์ทางการค้า PP ในด้านต่างๆ สำหรับนำไปเป็นวัสดุบรรจุภัณฑ์

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

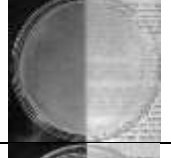
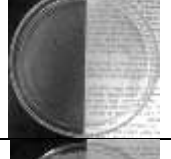
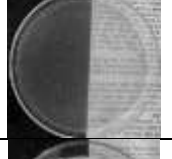
ลักษณะปรากฏ (Physical appearance) และความใส (Transparency)

จากการศึกษาลักษณะปรากฏและสมบัติการส่องผ่านแสง (ความใส) ของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตเมทรี ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ได้ค่าความใส (%Transparency) ตามตารางที่ 1 พบว่าฟิล์ม PLA/PBAT แสดงเฟสที่ไม่เข้ากันระหว่าง PLA และ PBAT เนื่องจากความแตกต่างกันของระดับโมเลกุล (molecular level) (Coltelli et al., 2008: 1250–1262) และ พารามิเตอร์การละลาย (solubility parameter) ที่แตกต่างกันมาก โดยพารามิเตอร์การละลายของ PLA เท่ากับ $10.1 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$ ในขณะที่ PBAT มีค่าเท่ากับ $22.95 \text{ (cal cm}^{-3})^{1/2}$ (S. Girdthep et al., 2015: 203-211)

ความไม่เข้ากันนี้จะแสดงให้เห็นว่าฟิล์มมีลักษณะที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยจะชัดเจนมากขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ PBAT มากขึ้นซึ่งสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่าเมื่อมีปริมาณ PBAT ตั้งแต่ 30 - 85 ร้อยละโดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามความไม่เข้ากันระหว่าง PLA และ PBAT ลดลงเมื่อเติม TBT ลงไป โดยฟิล์มมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นซึ่งสามารถมองเห็นด้วยตาเปล่า (ตารางที่ 1)

นอกจากนี้ค่าความใสของฟิล์มดังแสดงในรูปที่ 2 ชี้ให้เห็นว่าเมื่อเติม TBT ลงไปใน PLA/PBAT แล้วฟิล์มมีความใสที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการส่องผ่านของฟิล์มเพิ่มขึ้นเพราะเฟสที่ไม่เข้ากันของ PLA และ PBAT ลดลงส่งผลให้การสะท้อนกลับของแสงลดลงด้วย ดังรูปที่ 3

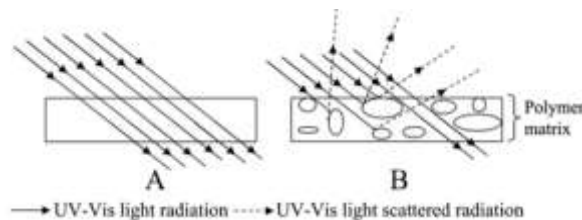
ตารางที่ 1 ลักษณะปรากฏของของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBAT และ PLA/PBAT/TBT ที่อัตราส่วนต่างๆ

PLA /PBAT	TBT (phr)		PLA /PBAT	TBT (phr)	
	0	5		0	5
Control			50/50		
100/0 (PLA)			40/60		
85/15			30/70		
75/25			25/75		
70/30			15/85		
60/40			0/100 (PBAT)		

PLA/PBA T	100/ 0	85/1 5	75/25	70/3 0	50/5 0	40/6 0	30/7 0	25/7 5	15/85	0/10 0
0 phr TBT										
5 phr TBT										

0-30%		31-45%		46-75%		76-100%	
-------	--	--------	--	--------	--	---------	--

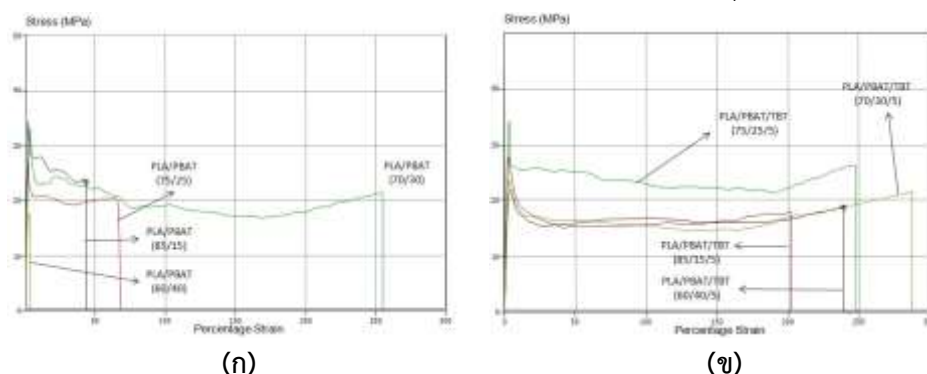
รูปที่ 2 ความใสฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ของ PLA/PBAT และ PLA/PBAT/TBT ที่อัตราส่วนต่างๆ



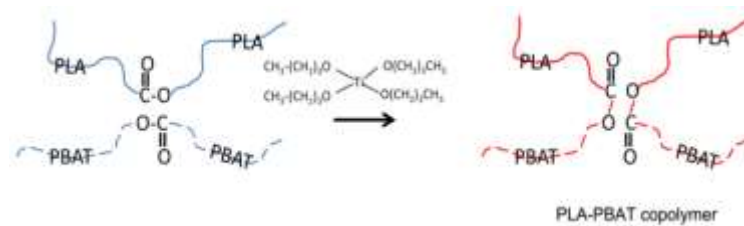
รูปที่ 3 ลักษณะการส่งผ่านของแสงของ A ฟิล์มที่เป็นเนื้อเดียวกันและฟิล์มที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

สมบัติเชิงกล

การวัดสมบัติเชิงกลโดยการทดสอบแรงดึงที่รายงานผลเป็นค่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด ร้อยละการยืด ณ จุดขาด และค่ายังมอดูลัสของฟิล์มพอลิเมอร์ถูกแสดงผลเป็นกราฟความเค้น-ความเครียด (Stress-strain curve) ดังรูปที่ 4 เมื่อพิจารณาค่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาดของฟิล์ม ร้อยละการยืด ณ จุดขาด และค่ายังมอดูลัสของฟิล์ม มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติม TBT ไป เป็นผลมาจาก TBT (โครงสร้างตามรูปที่ 1) ที่เป็น reactive compatibilizer ช่วยทำให้เร่งเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ (Tranesterification) ระหว่าง PLA กับ PBAT ในขณะที่ผสมโดยมีความร้อนช่วย ได้เป็น PLA-PBAT copolymer ตามรูปที่ 5 จึงทำให้เพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างเฟส PLA และ PBAT (Coltelli et al., 2008: 1250-1262, S. Girdthep et al., 2014: 6776-6788)



รูปที่ 4 กราฟความสัมพันธ์ของค่าการทนแรงดึง-การยืดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม (ก) PLA/PBAT และ(ข) PLA/PBAT/TBT ที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 5 การเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ (transesterification) ของ PLA และ PBAT ผ่าน

TBT (S. Girdthep et al., 2014: 6776-6788)

จากความสัมพันธ์ของค่าการทนแรงดึง-การยืดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่า PLA/PBAT/TBT ที่อัตราส่วน 70/30/5 ให้ค่าสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดคือมีค่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด เป็น 22.97 ± 0.66 MPa ร้อยละการยืด ณ จุดขาด เป็น 297.18 ± 15.33 % ไกล่เคียงพอลิเมอร์ฟิล์มทางการค้า PP มากที่สุด (ผลสมบัติเชิงกลแสดงในหัวข้อ การศึกษาศักยภาพในการเป็นวัสดุบรรจุภัณฑ์) เมื่อเติมปริมาณของ TBT ที่แตกต่างกัน (4, 5 และ 6 phr) ในพอลิเมอร์เบลนด์ฟิล์ม PLA/PBAT (70/30) พบว่าสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ฟิล์ม PLA/PBAT (70/30) ให้ค่าที่ดีที่สุดเมื่อเติม TBT ในปริมาณ 5 phr (ตาราง 2) ทั้งนี้เนื่องจาก TBT มีลักษณะคล้ายตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถทำหน้าที่ตัดสายโซ่ของพอลิเมอร์ได้จึงทำให้ค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาดและความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาดมีค่าลดลงเมื่อเติม TBT ไป ดังนั้นการเติม TBT ที่ 5 phr เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุดสำหรับระบบของพอลิเมอร์เบลนด์ฟิล์ม PLA/PBAT (70/30) ในการขึ้นรูปแบบหล่อจากสารละลาย

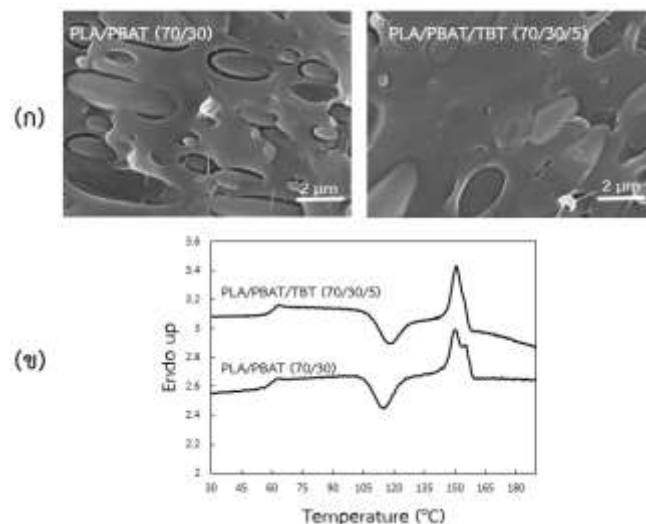
ตารางที่ 2 ค่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด (Tensile strength at break, TS) ค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาด (Elongation at break, TS) และค่ายังมอดูลัสของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBAT (70/30) ที่มีปริมาณ TBT ที่แตกต่างกัน

PLA/PBAT/TBT	ความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด (MPa)	ร้อยละการยืด ณ จุดขาด (%)	ค่ายังมอดูลัส (MPa)
70/30/0	37.88 ± 2.22	250.11 ± 20.77	$2,170 \pm 294.55$
70/30/4	22.64 ± 0.99	50.41 ± 17.51	$1,515.66 \pm 98.62$
70/30/5	22.97 ± 0.66	297.18 ± 15.33	$1,397.37 \pm 82.60$
70/30/6	23.98 ± 0.61	95.30 ± 10.93	$1,446.67 \pm 161.85$

ความเข้ากันได้ (Misibility)

จากภาพถ่ายพื้นผิวแผ่นพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBAT (70/30) ที่ค่าสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดและใกล้เคียงพอลิเมอร์ฟิล์มทางการค้า PP มากที่สุด ซึ่งให้เห็นถึงการแยกเฟสกันระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสองอย่างชัดเจน (รูปที่ 6 (ก)) โดยแสดงเฟสทั้งสองจะมีขนาดใหญ่ มีขอบเขตของการแยกกันชัดเจน ผลการทดลองเช่นนี้สอดคล้องกับสมบัติเชิงกลข้างต้น นอกจากนี้ เมื่อเติม TBT พบว่าเฟสที่แยกกันทั้งสอง มีการแยกเฟสลดลง แต่ละเฟสมีขนาดเล็กลง และมีขอบเขตที่ชัดเจนลดลง (รูปที่ 6 (ข)) แสดงถึงความเข้ากันได้มากขึ้นของ PLA และ PBAT ด้วย เป็นผลมาจาก PLA-PBAT copolymer จาก TBT ปฏิกิริยา transesterification ในขณะผสมโดยมีความร้อนช่วย

นอกจากนี้การยืนยันผลของความเข้ากันระหว่าง PLA และ PBAT ในระบบ PLA/PBAT (70/30) และ PLA/PBAT/TBT (70/30/5) ด้วยการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ของพอลิเมอร์เล็นลดลงเมื่อเติม TBT จาก 61.5 องศาเซลเซียส (PLA/PBAT (70/30)) เป็น 56.5 องศาเซลเซียสซึ่งมีค่าเข้าใกล้อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วในอุดมคติสำหรับระบบ PLA/PBAT (70/30) ที่เท่ากับ 44.0 องศาเซลเซียส ตามความสัมพันธ์ของ Fox equation (Abdelwahab et al., 2012: 1822–1828) นอกจากนี้พีคของอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์ (Melting temperature, T_m) ตำแหน่งพีคประมาณ 150 องศาเซลเซียส พบว่าการเติม TBT ทำให้ผลึกในพอลิเมอร์เบลนด์มีความสมบูรณ์ของผลึกแบบเดี่ยว (Homogeneous crystals) เป็นพีคเดียวในขณะที่ PLA/PBAT (70/30) แสดงลักษณะสองพีคซ้อนทับกันคล้ายไหล่พีค (Sholder peak) แสดงถึงการเกิดมีความสมบูรณ์ของผลึกแตกต่างกันสองแบบอันเนื่องมาจากความไม่เข้ากันของ PLA และ PBAT



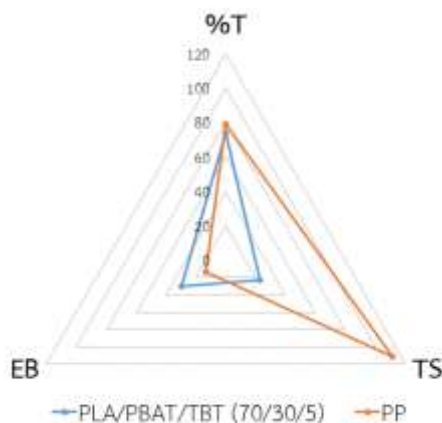
รูปที่ 6 (ก) ภาพส่องภาคตัดขวาง SEM และ (ข) เทอร์โมแกรมของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBAT (70/30) และ PLA/PBAT/TBT (70/30/5)

การศึกษาศักยภาพในการเป็นวัสดุบรรจุภัณฑ์

การศึกษาศักยภาพในการเป็นวัสดุบรรจุภัณฑ์จะทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่างฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์สูตรที่ดีที่สุด (PLA/PBAT/TBT (70/30/5)) ซึ่งมีความเข้ากันได้ดีระหว่าง PLA และ PBAT กับฟิล์มพอลิเมอร์ทางการค้า PP ในเทอมของสมบัติเชิงกล (ความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด, TS และ ค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาด, EB) และความใสของฟิล์ม (Transmittance, %T) ดังแสดงในรูปที่ 7 โดยพบว่าความใสของ PLA/PBAT/TBT (70/30/5) มีค่าใกล้เคียงกัน มีค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาด ($EB = 297.18 \pm 15.33 \%$) ที่สูงกว่าฟิล์มพอลิเมอร์ทางการค้า PP ($EB = 133.75 \pm 11.44 \%$) แต่ค่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาดของ PLA/PBAT/TBT (70/30/5) ($TS = 22.97 \pm 0.66 \text{ MPa}$) มีค่าต่ำกว่าฟิล์มพอลิเมอร์ทางการค้า PP ($111.81 \pm 4.07 \text{ MPa}$)

ถึงแม้ว่าค่าความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาดของ PLA/PBAT/TBT (70/30/5) ที่เท่ากับจะมีค่าที่ต่ำกว่า PP แต่ฟิล์ม PLA/PBAT/TBT (70/30/5) ผ่านข้อกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม “ถุงพลาสติกสำหรับ

บรรจุอาหาร” มาตรฐานเลขที่ มอก. 10271-2534 โดยกำหนดความต้านแรงดึงและความยืดเมื่อขาดของพลาสติกที่ใช้ทำเป็นบรรจุภัณฑ์ ซึ่งระบุไว้ว่าต้องมีค่า ความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาดที่มากกว่าหรือเท่ากับ 11.8 MPa และ ค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาดที่มากกว่าหรือเท่ากับ 150 %



รูปที่ 7 แผนภูมิเทียบศักยภาพของฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBAT/TBT (70/30/5) กับฟิล์มพอลิเอทิลีน การค้า (PP)*

*หมายเหตุ %T = ค่าความใส (%); EB = ค่าร้อยละการยืด ณ จุดขาด $\times 10$ (%); TS = ความทนต่อแรงดึง ณ จุดขาด (MPa)

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาพลาสติกชีวภาพชนิดใหม่ สำหรับใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA PBAT และ TBT ที่อัตราส่วนต่างๆ ด้วยวิธีหล่อจากสารละลาย โดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย สำหรับฟิล์มพอลิเมอร์เบลนด์ PLA/PBAT ที่อัตราส่วนต่างๆ จะแสดงความไม่เข้ากันเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ PBAT เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้ด้วยตาเปล่าและการวัดค่าความใสของแผ่นฟิล์ม และเมื่อเติม TBT ลงไปพบว่า TBT ช่วยเพิ่มความเข้ากันระหว่าง PLA และ PBAT ด้วย PLA-PBAT copolymer ผ่านปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ (transesterificatio) ขณะกวนผสมโดยใช้ความร้อน สามารถยืนยันความเข้ากันได้ด้วยเทคนิค SEM และ DSC นอกจากนี้การเติม TBT ทำให้ค่าสมบัติเชิงกลมีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์มพอลิเมอร์ PLA/PBAT โดยอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการนำไปประยุกต์เป็นบรรจุภัณฑ์ คือ PLA/PBAT/TBT (70/30/5)

จากงานวิจัยนี้ชี้ให้เห็นว่า PLA/PBAT/TBT (70/30/5) มีศักยภาพในการเป็นวัสดุบรรจุภัณฑ์ซึ่งนอกจากจะเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมแล้วยังให้สมบัติเชิงกลและความใสที่ใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ทางการค้า PP นอกจากนี้ฟิล์ม PLA/PBAT/TBT (70/30/5) ยังผ่านข้อกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม “ถุงพลาสติกสำหรับบรรจุอาหาร” มาตรฐานอุตสาหกรรมเลขที่ 10271-2534 ในเรื่องข้อกำหนดของความต้านแรงดึงและความยืดเมื่อขาดของพลาสติกที่ใช้ทำเป็นบรรจุภัณฑ์อีกด้วย

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยศิลปากรและห้องวิจัยทางพอลิเมอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่เอื้อเฟื้ออุปกรณ์และสารเคมี รวมถึงสถานที่ในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

ภาษาไทย

“ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่อง ยกเลิกและกำหนดมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมถุงพลาสติกสำหรับบรรจุอาหาร พ. ศ. 2553.” (2552). ราชกิจจานุเบกษา เล่ม 127, ตอนพิเศษ 126ง (9 พฤษภาคม 2553): หน้า 16-35.

ภาษาต่างประเทศ

Abdelwahab M.A. et al. (2012). “Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends.” **Polymer Degradation and Stability**, 97: 1822–1828.

Coltelli M-B et al.(2008). “Poly(lactic acid) properties as a consequence of poly(butylene adipate-co-terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization.” **Journal of Applied Polymer Science**, 110: 1250–1262.

Girdthep S. et al. (2014). “Biodegradable nanocomposite blown films based on poly(lactic acid) containing silver-loaded kaolinite: A route to controlling moisture barrier property and silver ion release with a prediction of extended shelf life of dried longan.”

Polymer, 55: 6776-6788.

_____. (2015). “Formulation and characterization of compatibilized poly(lactic acid)-based blends and their nanocomposites with silver-loaded kaolinite.” **Polymer International**, 64: 203-211.

_____. (2015). “Effect of plate-like particles on properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend: A comparative study between modified montmorillonite and graphene nanoplatelets.” **Composites Science and Technology**, 119: 115-123.

Lin S. et al. (2012). “Mechanical properties and morphology of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends compatibilized by transesterification.” **Materials and Design**, 36: 604-608.

Sodergard A. and Stolt M. (2002). “Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition.” **Progress in Polymer Science**, 27: 1123–1163.

Zeng J. et al. (2009). “Synthesis and Properties of Poly(Ester Urethane)s Consisting of Poly(L-Lactic Acid) and Poly(Ethylene Succinate) Segments.” **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 48: 1706-1711.