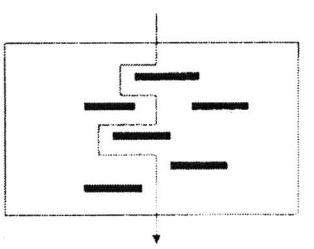
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดในการดำเนินงานวิจัย

โดยทั่วไปแล้ว การปรับปรุงสมบัติด้านการขวางกั้นแก๊ส หรือการทนต่อการซึมผ่านของแก๊สในฟิล์มพอลิเมอร์ จะมีแนวทางที่สำคัญ 4 ประการ คือ

1. การเลือกใช้ หรือควบคุมโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่ใช้ทำฟิล์มให้มีความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่จำกัด เช่น โดยการใช้พอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง หรือเลือกใช้พอลิเมอร์ที่โครงสร้างมีหมู่แทนที่เกะกะ เช่น เอธิลีนฮอคทีนโคพอลิเมอร์ [1]
2. โดยการใช้เทคโนโลยีการอัดรีดร่วม เพื่อผลิตฟิล์มหลายชั้น ที่รวมเอาสมบัติด้านต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ความแข็งแรงทนทาน การขวางกั้นแก๊ส และความสามารถในการปิดผนึกโดยใช้ความร้อน ทั้งนี้เนื่องจากความจริงที่ว่าฟิล์มพอลิเมอร์แต่ละชนิดจะมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป
3. การใช้เทคนิคการเคลือบผิว (coating) เช่น สารประกอบไฮบริดระหว่างสารอินทรีย์กับสารอนินทรีย์ที่ทำจากซิลิกา [2]
4. การเติมสารเติมแต่งนาโน เช่น นาโนเคลย์ ลงไปในพอลิเมอร์คอมปาวด์ก่อนทำการขึ้นรูปเป็นฟิล์มนาโนคอมโพสิทซึ่งถ้าสารนาโนเคลย์ดังกล่าวสามารถเกิดการกระจายตัวทั้งในแบบ intercalation และหรือแบบ exfoliate ได้ดีในพอลิเมอร์เมทริกซ์ (*ซึ่งสามารถตรวจสอบโครงสร้างดังกล่าวได้ด้วยเทคนิค TEM และหรือ XRD*) ก็จะส่งผลให้เกิดการขวางกั้นเส้นทางการแพร่หรือเดินทางเคลื่อนที่ของของแก๊ส หรือเกิด totuosity effect ซึ่งจะทำให้การซึมผ่านของแก๊สลดลงในที่สุด (ดังรูปที่ 2.1)



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงฟิล์มพอลิเมอร์คอมโพสิทที่มีการเคลื่อนที่ของโมเลกุลสารแพร่แบบคดเคี้ยว (tortuous pathway) [3]

ซึ่งแนวทางต่างๆ ดังกล่าวข้างต้น ได้มีผู้ทำการศึกษาไว้บ้างแล้ว และแสดงให้เห็นว่าสามารถช่วยลดการซึมผ่านของแก๊โดยเฉพาะอย่างยิ่งออกซิเจนได้ดี แต่อย่างไรก็ตาม แต่ละเทคนิคดังกล่าวข้างต้น จะมีข้อดีและข้อจำกัดแตกต่างกันไป ซึ่งขึ้นอยู่กับการเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสภาพการณ์และวัตถุประสงค์

สำหรับในงานวิจัยนี้ สนใจที่จะทำการปรับปรุงสมบัติด้านการซึมผ่านของออกซิเจน ในฟิล์ม LLDPE ที่มีการผลิตใช้งานเป็นบรจจุภัณฑ์ห่อหุ้มอาหาร โดยอุตสาหกรรมในประเทศไทยอยู่ในปัจจุบัน [อ้างอิง*ข้อมูลจากการหารือกับผู้ประกอบการฟิล์มบรรจุภัณฑ์ห่อหุ้มอาหารในประเทศ*] โดยใช้เทคนิคการทำฟิล์มนาโนคอมโพสิท เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวมารถประยุกต์ใช้ได้โดยตรงกับโรงงานผลิตฟิล์มพอลิเมอร์ในปัจจุบัน โดยไม่ต้องจัดซื้อเครื่องอัดรีดร่วม หรือเครื่องมือเคลือบผิว เช่น เครื่องเตรียมผิวแบบพลาสมา และเครื่องเคลือบผิวแบบ spin coating

ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดและรายละเอียดทางโครงสร้างของสารเติมแต่งนาโนเคลย์ (Cloisite) ชนิดต่างๆ ที่จะนำมาพิจารณาใช้ในการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้ ซึ่งจะมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันและอยู่ในระดับนาโน (อนุภาคต่ำกว่า 13 ไมโครเมตร) แต่จะมีความแตกต่างกันในด้านของระยะระหว่างชั้นของเคลย์ (d_{001}) เนื่องมาจากชนิดของสารอินทรีย์ที่ใช้ในการดัดแปรนาโนเคลย์ที่ต่างกัน

ตารางที่ 2.1 Specification ของนาโนเคลย์ชนิดต่างๆ [4]

Type of Clay	Organic modifier	Modifier Concentration	Particle size	Density (g/cc)	X-Ray results
Cloisite Na	None	-	90 % < 13 μm 50 % < 6 μm 10 % < 2 μm	2.86	d_{001} = 11.7 Å
Cloisite 30B	MT2EtOT	90 meq/100 g clay	90 % < 13 μm 50 % < 6 μm 10 % < 2 μm	1.98	d_{001} = 18.5 Å
Cloisite 10A	2MBHT	125 meq/100 g clay	90 % < 13 μm 50 % < 6 μm 10 % < 2 μm	1.90	d_{001} = 19.2 Å
Cloisite 25A	2MHTL8	95 meq/100 g clay	90 % < 13 μm 50 % < 6 μm 10 % < 2 μm	1.87	d_{001} = 18.6 Å
Cloisite 93A	M2HT	90 meq/100 g clay	90 % < 13 μm 50 % < 6 μm 10 % < 2 μm	1.88	d_{001} = 23.6 Å
Cloisite 20A	2M2HT	95 meq/100 g clay	90 % < 13 μm 50 % < 6 μm 10 % < 2 μm	1.77	d_{001} = 24.2 Å
Cloisite 15A	2M2HT	123 meq/100 g clay	90 % < 13 μm 50 % < 6 μm 10 % < 2 μm	1.66	d_{001} = 31.5 Å

2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศที่เกี่ยวข้อง

M.Avella และคณะ [5] เตรียมและศึกษาสมบัติของฟิล์มห่อหุ้มอาหารที่ทำจากวัสดุเชิงประกอบนาโนที่ทำจากแป้งผสมนาโนเคลย์ พบว่าสมบัติเชิงกล เช่น ค่าการทนแรงดึงและมอดูลัส มีค่าสูงขึ้น สอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคที่แสดงถึงการเกิด intercalation นอกจากนั้น ผู้วิจัยฯ ยังได้ทำการศึกษาการย้ายที่ของสารเคมีในฟิล์มคอมโพสิทดังกล่าว โดยใช้ food stimulant และ vegetable พบว่าปริมาณการ migrate ของสารลงสู่อาหารอยู่ในเกณฑ์ที่ต่ำกว่าค่ามาตรฐานของ European directive 94/62 EC

M.Toselli และคณะฯ [2] ปรับปรุงสมบัติด้านการซึมผ่านของออกซิเจนในฟิล์ม LDPE โดยการเคลือบผิวชั้นที่ 1 ด้วยสารประกอบไฮบริด SiO_2 กับ PE-b-PEG บล็อคโคพอลิเมอร์ และเคลือบชั้นที่ 2 ทับด้วยพอลิไฮดรอกซีสไตรีน (PHS) (ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับชั้นผิวเคลือบที่สัมผัสและเกี่ยวข้องได้ดี) พบว่าค่าการซึมผ่านของแก๊สดังกล่าวลดลงถึง 70%

S.Dadbin และคณะฯ [6] ศึกษาสมบัติด้านการขวางกั้นออกซิเจนของฟิล์มนาโนคอมโพสิทที่เตรียมจากออร์แกโนเคลย์กับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง LDPE กับ LLDPE โดยใช้สารพอลิเอธิลีนกราฟมาเลอิคแอนไฮไดรด์ (LLDPE-g-MA) เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้และทำการขึ้นรูปฟิล์มโดยกระบวนการ การอัดรีด blown film process ซึ่งจากการทดสอบด้วยเทคนิค DSC พบว่าพอลิเอธิลีนเมทริกซ์มีความเป็นผลึกลดลง แต่ฟิล์มนาโนคอมโพสิทที่ได้จะมีค่าการซึมผ่านของออกซิเจนลดลงถึง 50% เมื่อทำการผสมสารเติมแต่งนาโนดังกล่าวลงไปในปริมาณเพียง 3 phr และอธิบายผลที่เกิดขึ้นในเชิงของ tortuousity effect

A.Durmus และคณะฯ [7] ศึกษาโครงสร้าง และสมบัติด้านการขวางกั้นแก๊ส และสมบัติเชิงกลของนาโนคอมโพสิทที่เตรียมจาก LLDPE ผสมนาโนเคลย์ โดยมีมาเลอิคแอนไฮไดรด์กราฟพอลิเอธิลีน เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (compatibilizer) ซึ่งพบว่าสมรรถนะของสารนาโนคอมโพสิทระบบดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น การกระจายตัวของนาโนเคลย์ (dispersion) และการยึดเกาะระหว่างเคลย์กับพอลิเอธิลีน ซึ่งในทางกลับกันจะขึ้นอยู่กับ ความหนืดและสภาพขั้วของสารเสริมสภาพเข้ากันได้ดังกล่าว

สิทธิบัตรจากประเทศสหรัฐอเมริกา [8] บรรยายถึงการประดิษฐ์ฟิล์มห่อหุ้ม ที่ประกอบด้วยวัสดุ 3 ชั้น คือ SBR/PE/PE ที่มีสมบัติเด่นด้าน ความแข็งแรงทนทาน ความใส ความแข็งแรงของการเชื่อมติดผนึก โดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิเอธิลีนที่กล่างถึงจะสังเคราะห์โดยใช้ Metallocene single site catalyst

C.Lotti และคณะฯ [5] ศึกษาสมบัติเชิงกลและการซึมผ่านของแก๊สในแผ่นฟิล์มนาโนคอมโพสิทที่เตรียมจาก HDPE ผสมนาโนเคลย์ชนิด Cloisite20A โดยเตรียมผ่าน masterbatch ซึ่งจากการศึกษาพบว่าฟิล์มที่ได้มีค่าโมดูลัสสูงขึ้น 95% และมีค่าการซึมผ่านของแก๊สลดลง 60% เมื่อเทียบกับกรณีของฟิล์ม HDPE แบบปกติ

E.Picard [9] และคณะฯ ศึกษาผลของการใช้นาโนเคลย์ แบบปกติและแบบที่ผ่านการดัดแปรด้วยสาร quaternary ammonium ที่มีหมู่อัลคิล ชนิดต่างๆ พบว่าปัจจัยที่สำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติของ HDPE นาโนคอมโพสิทที่ได้ คือแรงกระทำระหว่างสารนาโนเคลย์กับพอลิเมอร์เมทริกซ์

D.A. Pereira และคณะฯ [7] พัฒนาฟิล์มนาโนคอมโพสิทสำหรับใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ห่อหุ้มอาหาร โดยทำการศึกษาจากพอลิโอเลเฟินส์ 2 ชนิด คือ PP และหรือ LDPE พบว่าฟิล์มที่ได้จะมีความแข็งแรงทนทานหรือสมบัติเชิงกลที่สูงขึ้นและยังมีสมบัติด้านการขวางกั้นแก๊ส (barrier properties) ที่ดีขึ้น และยังพบว่าตำแหน่งการป้อนสารเติมแต่งนาโน (ในที่นี้คือ นาโนเคลย์ชนิด cloisite15A) ลงไปผสมกับพอลิเมอร์ในเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ เป็นปัจจัยหรือตัวแปรที่สำคัญที่จะกำหนดว่าฟิล์มพอลิโอเลฟินส์นาโนคอมโพสิทที่ได้จะมีโครงสร้างแบบ exfoliate หรือไม่ และนอกจากนั้น ผู้วิจัยฯ ยังได้ตั้งข้อสังเกตว่า ควรจะมีการทำการศึกษาผลของสารนาโนคอมโพสิทที่มีต่ออาหารที่ใช้ห่อหุ้ม ทั้งในด้านของการย้ายที่ (migration) ของสารเคมีลงไปในอาหารที่สัมผัสและในด้านของอันตรายหรือความปลอดภัยหรือผลกระทบทางสุขภาพที่มีต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อม

A.E.Goulas [10] ได้ทำการสำรวจการย้ายที่ของสารเคมีในฟิล์มบรรจุภัณฑ์ห่อหุ้มอาหารแบบหลายชั้น (multilayer food packaging film) ที่มีส่วนประกอบที่ทำจาก PS, HIPS และPP โดยอิงตามมาตรฐานการทดสอบของ EU Directive 90/128/EEC โดยใช้ food simulants ชนิดต่างๆ พบว่าค่า overall migration ใน aqueous simulant ของวัสดุดังกล่าวจะมีค่าต่ำกว่าของเกณฑ์ upper limit ที่กำหนดโดยมาตรฐานดังกล่าว ในขณะที่ค่า overall migration ใน food simulant ชนิด iso-octane ของวัสดุดังกล่าวจะสูงกว่าในกรณีของการใช้ aqueous simulant แต่ก็ยังคงต่ำกว่าเกณฑ์ upper limit ของมาตรฐานที่กำหนด

จากการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ผ่านมา จะสามารถจับประเด็นได้ว่า เทคนิควิธีการเติมสารนาโนเคลย์ลงไปผสมกับพอลิเมอร์เพื่อขึ้นรูปเป็นฟิล์มนาโนคอมโพสิท เป็นวิธีการที่ได้ผลดีในการปรับปรุงสมบัติด้านการขวางกั้นแก๊สออกซิเจน ทั้งนี้ทั้งนั้น ขึ้นอยู่กับว่าพอลิเมอร์กับนาโนเคลย์ จะสามารถเข้ากันได้ดีและมีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลทั้ง 2 เฟส รวมทั้งการกระจายตัวของนาโนเคลย์ในแบบ intercalation และ exfoliation ได้ดีหรือไม่ ซึ่งในทางกลับกัน เงื่อนไขปัจจัยต่างๆ ดังกล่าวข้างต้น จะขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ รวมไปถึงชนิดและปริมาณที่เหมาะสมของสารนาโนเคลย์ที่ใช้ซึ่งในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ผ่านมาส่วนใหญ่จะเป็นการศึกษากับ PLA และ HDPE, LDPE ในขณะที่การศึกษาเกี่ยวกับฟิล์ม LLDPE (ซึ่งเป็นชนิดที่มีการใช้ในอุตสาหกรรมในประเทศในปัจจุบัน และเป็นสาเหตุที่มาของโครงการวิจัยฯ ในครั้งนี้) ยังคงมีอยู่อย่างจำกัดและน้อยมา นอกจากนั้น ประเด็นที่สำคัญอีกประการหนึ่งที่น่าสนใจและควรจะทำการวิจัยเพื่อพัฒนาฟิล์มนาโนคอมโพสิทสำหรับห่อหุ้มอาหาร คือเรื่องของการสำรวจตรวจสอบการย้ายที่ของสารเคมีในฟิล์มบรรจุภัณฑ์พอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทดังกล่าว ลงสู่อาหาร (*ซึ่งในปัจจุบันยังไม่พบรายงานการวิจัยในประเด็นดังกล่าวตีพิมพ์เผยแพร่ ในบทความหรือสิทธิบัตรหรือเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง*)