



รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์
ทุนอุดหนุนวิจัย มก.ปีงบประมาณ 2556

รหัสโครงการวิจัย พ-ท(ด)158.56

การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาρχ/เอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์ด้วย
กระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์มแบบต่อเนื่อง

Preparation of thermoplastic starch/ethylene vinyl alcohol blend film by continuous film
blowing process

หัวหน้าโครงการ ผศ.อำพร เสน่ห์

หน่วยงานต้นสังกัด ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุ คณะอุตสาหกรรมเกษตร
บางเขน

หน่วยงานหลัก ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุ คณะอุตสาหกรรมเกษตร บางเขน

แหล่งทุน : ทุนอุดหนุนวิจัย มก.

สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

แบบรายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์
โครงการวิจัย (Project)
โครงการวิจัยทุนอุดหนุนวิจัย มก. ปีงบประมาณ 2556

ส่วนที่ 1 ข้อมูลโครงการวิจัย

- 1.1 รหัส พ-ท(ด)158.56 ชื่อโครงการวิจัย การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรล/เอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์มแบบต่อเนื่อง
- 1.2 ลักษณะโครงการ เป็นโครงการวิจัยเดี่ยว
- 1.3 ชื่อหัวหน้าโครงการ ผศ.อำพร เสน่ห์
- 1.4 หน่วยงานต้นสังกัด ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุ คณะอุตสาหกรรมเกษตร บางเขน
 หน่วยงานหลัก ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุ คณะอุตสาหกรรมเกษตร บางเขน
- 1.5 ประเภทโครงการ โครงการวิจัยเชิงพื้นที่ โครงการวิจัยสาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
- 1.6 ระยะเวลาดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ 1 ปี ปีงบประมาณ 2556
- 1.7 สถานที่ดำเนินงานวิจัย/เก็บข้อมูล
 - ภาควิชาเทคโนโลยีการบรรจุและวัสดุ
 คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
 50 ถ.พหลโยธิน แขวงลาดยาว เขตจตุจักร กรุงเทพฯ 10900
- 1.8 งบประมาณรวมตลอดโครงการ 400,000.00 บาท ประกอบด้วย
 ปีงบประมาณ 2556 ได้รับ 400,000.00 บาท
- 1.9 วัตถุประสงค์โครงการวิจัย
 1. เพื่อพัฒนาสูตรการผลิตเรซินและฟิล์มพลาสติกย่อยสลายได้จากเทอร์โมพลาสติกสตาโรลและเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์โคพอลิเมอร์ให้เหมาะสำหรับการขึ้นรูปโดยกระบวนการเป่าฟิล์มแบบต่อเนื่อง
 2. เพื่อศึกษาผลของปริมาณเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์โคพอลิเมอร์ต่อสมบัติทางสัณฐานวิทยา เชิงกล ความร้อน และการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนและไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรล-เอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์
 3. เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณกลีเซอรอลต่อสมบัติทางสัณฐานวิทยา เชิงกล ความร้อน และการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนและไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรล-เอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์
 4. เพื่อให้ได้สูตรและกระบวนการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรล-เอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์ที่สามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าฟิล์มแบบต่อเนื่องและมีสมบัติเหมาะสมในการใช้งาน
- 1.10 เป้าหมายผลงานวิจัยตลอดโครงการ
 ปีงบประมาณ เดือนที่ ผลงานวิจัยที่คาดว่าจะได้

- | | | |
|------|------|--|
| 2556 | 1-6 | <p>1. เรซิน TPS จากสตาร์ชมันสำปะหลังด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดเซอ รอลเป็น พลาสติกไฮเซออร์ เพื่อทำให้สตาร์ชอยู่ในรูปของเทอร์โมพลาสติคและให้ได้ TPS ที่มีปริมาณกลีเซอรอลอย่างน้อย 2 ระดับ และเหมาะกับการผสมกับ EVOH อย่างน้อย 2 สูตร</p> <p>2. เรซินพอลิเมอร์ผสมระหว่าง TPS และ EVOH โดยการหลอมผสมด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยมีการผันแปรอัตราส่วนระหว่าง TPS และ EVOH อย่างน้อย 3 ระดับ</p> <p>3. ดัชนีการไหล (melt flow index, MFI) ของเม็ดเรซิน TPS และเรซินพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ EVOH ล้วน</p> |
| | 7-12 | <p>1. พิล์มจากเรซินพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH ด้วยกระบวนการเป่าฟิล์ม การหาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม</p> <p>2. โครงสร้างจุลภาค ความเป็นผลึก และอันตรกิริยาทางเคมีของพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH ด้วยเทคนิค SEM, XRD FTIR</p> <p>3. อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว อุณหภูมิการหลอมเหลว และอุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH ล้วน ด้วยเทคนิค DSC และ TGA</p> <p>4. สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง เพื่อทดสอบความแข็งแรงและความยืดหยุ่นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ EVOH ล้วน</p> <p>5. อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor transmission rate) และออกซิเจน (oxygen transmission rate) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับฟิล์ม EVOH ล้วน</p> |

1.11 สรุปผลการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ

- วัตถุประสงค์ (ตามแผน)

1. สืบค้นข้อมูลด้านการพัฒนาการผลิต TPS และพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH
2. เตรียมเรซิน TPS จากสตาร์ชมันสำปะหลังด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยใช้กลีเซอรอลเป็น พลาสติกไฮเซออร์ เพื่อทำให้สตาร์ชอยู่ในรูปของเทอร์โมพลาสติคและให้ได้ TPS ที่มีปริมาณกลีเซอรอลอย่างน้อย 2 ระดับ และเหมาะสำหรับการผสมกับ EVOH อย่างน้อย 2 สูตร
3. เตรียมเรซินพอลิเมอร์ผสมระหว่าง TPS และ EVOH โดยการหลอมผสมด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยมีการผันแปรอัตราส่วนระหว่าง TPS และ EVOH อย่างน้อย 3 ระดับ
4. ตรวจสอบค่าดัชนีการไหล (melt flow index, MFI) ของเม็ดเรซิน TPS และเรซินพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ EVOH ล้วน

5.เตรียมฟิล์มจากเรซินพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH ด้วยกระบวนการเป่าฟิล์ม โดยมีการหาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม

6.ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค ความเป็นผลึก และอันตรกิริยาทางเคมีของพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH ด้วยเทคนิค SEM, XRD และ FTIR

7.ตรวจสอบอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว อุณหภูมิการหลอมเหลว และอุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH ล้วน ด้วยเทคนิค DSC และ TGA

8.ตรวจสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง เพื่อทดสอบความแข็งแรงและความยืดหยุ่นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ EVOH ล้วน

9.ตรวจสอบอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor transmission rate) และก๊าซออกซิเจน (oxygen transmission rate) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับฟิล์ม EVOH ล้วน

- เป้าหมาย/ผลที่คาดหวัง (ตามแผน)

1.ข้อมูลด้านการพัฒนาการผลิต TPS และพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH

2.เรซิน TPS จากสตาร์ชมันสำปะหลังด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยใช้กลีเซอรอลเป็น พลาสติไซเซอร์ เพื่อให้สตาร์ชอยู่ในรูปของเทอร์โมพลาสติกและให้ได้ TPS ที่มีปริมาณกลีเซอรอลอย่างน้อย 2 ระดับ และเหมาะสำหรับการผสมกับ EVOH อย่างน้อย 2 สูตร

3.เรซินพอลิเมอร์ผสมระหว่าง TPS และ EVOH โดยการหลอมผสมด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยมีการผันแปรอัตราส่วนระหว่าง TPS และ EVOH อย่างน้อย 3 ระดับ

4.ค่าดัชนีการไหล (melt flow index, MFI) ของเม็ดเรซิน TPS และเรซินพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ EVOH ล้วน

5.ฟิล์มจากเรซินพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH ด้วยกระบวนการเป่าฟิล์ม โดยมีการหาสภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์ม

6.โครงสร้างจุลภาค ความเป็นผลึก และอันตรกิริยาทางเคมีของพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH ด้วยเทคนิค SEM, XRD และ FTIR

7.อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว อุณหภูมิการหลอมเหลว และอุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH ล้วน ด้วยเทคนิค DSC และ TGA

8.สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง เพื่อทดสอบความแข็งแรงและความยืดหยุ่นของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับ EVOH ล้วน

9.อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor transmission rate) และก๊าซออกซิเจน (oxygen transmission rate) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH เทียบกับฟิล์ม EVOH ล้วน

- ผลการดำเนินงาน (ปฏิบัติได้จริง)

1.ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผน

- 2.ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผน
- 3.ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผน
- 4.ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผน
- 5.ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผน
- 6.ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผน
- 7.ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผน
- 8.ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผน
- 9.ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผน
- 1.12 ผลการดำเนินงานวิจัยเป็นไปตามแผนหรือไม่ อย่างไร
 - เป็นไปตามแผน
- 1.13 ปัญหา อุปสรรคในการดำเนินงาน และแนวทางแก้ไข
 - ไม่มีปัญหาและอุปสรรค
- 1.14 สรุปผลการดำเนินงานตามวัตถุประสงค์
 - บรรลุ
- 1.15 ผลผลิต/สิ่งที่ได้จากการวิจัย (Outputs)
 - หัวเรื่องวิทยานิพนธ์

การศึกษาสมบัติฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์และเทอร์โมพลาสติกสตาโรล
- 1.16 จุดเด่นของผลงานวิจัย / ผลผลิต / สิ่งที่ได้จากการวิจัย (outputs)
 - สร้างองค์ความรู้ใหม่/นวัตกรรมที่ทันสมัย
 1. การพัฒนาสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาโรลด้วยการผสมกับเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์
 2. การผลิตฟิล์มแตกสลายได้ทางชีวภาพจากวัสดุผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรลและเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกระบวนการเป่าฟิล์ม
 - สร้างนักวิจัยหน้าใหม่/พัฒนานักวิจัย

นักวิจัยระดับปริญญาโท 1 คน
- 1.17 การนำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ (Outcomes)
 1. การนำผลการวิจัยไปเผยแพร่/ถ่ายทอด
 - 1.1 วารสารวิชาการระดับชาติ/วารสารวิชาการระดับนานาชาติ
 -
 - 1.2 นำเสนอในการประชุม/สัมมนาระดับชาติและนานาชาติ
 -
 - 1.3 เผยแพร่ผลงานในรูปแบบการจัดนิทรรศการ
 -

1.4 บทความ

-

1.5 จัดอบรมถ่ายทอด

-

1.6 นำเสนอทางสื่อผสม

-

1.7 ภาครัฐนำไปใช้กำหนดแผน/นโยบาย

-

1.8 มีผู้นำผลงานวิจัยไปอ้างอิง

-

1.9 อื่นๆ

-

2. เป้าหมายการนำผลลัพธ์ / ผลสำเร็จที่ได้ / หรือคาดว่าจะได้จากการวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. ด้านอุตสาหกรรม

- สูตรและกระบวนการผลิตสู่การผลิตเรซินและฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช -เอทิลีนไวไนลแอลกอฮอล์

2. ด้านทรัพยากรธรรมชาติ/สิ่งแวดล้อม

- ลดการพึ่งพาวัตถุดิบจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมในการสังเคราะห์พอลิเมอร์

1.18 ผลกระทบ (Impact) ที่เกิดจากการนำผลการวิจัยไปใช้ สอดคล้องกับยุทธศาสตร์ด้านใด

- ยุทธศาสตร์การบริหารราชการแผ่นดิน (พ.ศ.2548 - 2551)

1. ยุทธศาสตร์การพัฒนามาตรฐานความหลากหลายทางชีวภาพและการสร้างความมั่นคงของฐานทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม

เป้าประสงค์ การพัฒนาคุณค่าความหลากหลายทางชีวภาพ และภูมิปัญญาท้องถิ่น

2. ยุทธศาสตร์การพัฒนาศักยภาพคนและสังคมไทยสู่สังคมแห่งภูมิปัญญาและการเรียนรู้

เป้าประสงค์ การเสริมสร้างคนไทยให้อยู่ร่วมกันในสังคมได้อย่างสันติสุข

3. ยุทธศาสตร์การปรับโครงสร้างเศรษฐกิจให้สมดุลและยั่งยืน

เป้าประสงค์ การปรับโครงสร้างการผลิตเพื่อเพิ่มผลิตภาพ และคุณค่าของสินค้าและบริการบนฐานความรู้และความเป็นไทย

4. ยุทธศาสตร์การสร้างเสริมความเข้มแข็งของชุมชนและสังคมให้เป็นรากฐานที่มั่นคงของประเทศ

เป้าประสงค์ การเสริมสร้างศักยภาพของชุมชน ในการอยู่ร่วมกันกับทรัพยากรธรรมชาติ และสิ่งแวดล้อมอย่างสันติและเกื้อกูล

5. ยุทธศาสตร์การเสริมสร้างธรรมาภิบาลในการบริหารจัดการประเทศ มุ่งเสริมสร้างความเป็นธรรมในสังคมอย่างยั่งยืน

เป้าประสงค์ การรักษาและเสริมสร้างความมั่นคง เพื่อสนับสนุนการบริหารจัดการประเทศสู่คุณภาพ และความยั่งยืน

- นโยบายและยุทธศาสตร์การวิจัยของชาติ(พ.ศ.2551 - 2553)

ยุทธศาสตร์การวิจัยที่ 4 การสร้างศักยภาพและความสามารถในการพัฒนานวัตกรรมและบุคลากรทางการวิจัย

กลยุทธ์การวิจัยที่ 1 พัฒนา วิทยาศาสตร์เทคโนโลยี และนวัตกรรมสู่เชิงพาณิชย์ รวมทั้งองค์ความรู้ใหม่ทางวิทยาศาสตร์ สังคมศาสตร์ และการพัฒนาองค์ความรู้ใหม่ในวิทยาการต่าง ๆ

แผนงานวิจัยที่ 1 การวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับนวัตกรรม สิ่งประดิษฐ์และองค์ความรู้ใหม่ทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี เช่น เทคโนโลยีชีวภาพ วัสดุศาสตร์ เทคโนโลยีสารสนเทศและการสื่อสาร นานาเทคโนโลยี วิทยาศาสตร์การแพทย์และสาธารณสุข สัตว์ทดลองและวิธีการอื่นเพื่อทดแทนการ

1.19 การรับความคุ้มครองทรัพย์สินทางปัญญา

-

1.20 การได้รับรางวัล

-

1.21 งานที่จะทำต่อไป

--

1.22 คำชี้แจงเพิ่มเติม

--

1.23 ได้แนบรายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์ของโครงการ (Project) ตามหัวข้อในส่วนที่ 2 มาด้วยแล้ว

ลงชื่อ.....หัวหน้าโครงการ

(ผศ.อำพร เสน่ห์)

1 ส.ค. 2558

ส่วนที่ 2

รายงานผลการวิจัยฉบับสมบูรณ์
ทุนอุดหนุนวิจัย มก. ปีงบประมาณ 2556

โครงการวิจัยรหัส พ-ท(ด)158.56

โครงการ การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช/เอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์มแบบต่อเนื่อง

Preparation of thermoplastic starch/ethylene vinyl alcohol blend
film by continuous film blowing process

อำพร เสน่ห์ (Amporn Sane)

บทคัดย่อ

เทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์ (TPS) ได้รับความสนใจในการใช้เป็นวัสดุทางเลือกเพราะผลิตได้จากสตาเร็กซ์ ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ทดแทนใหม่ได้ สามารถแตกสลายได้ทางชีวภาพ และมีราคาถูก นอกจากนี้ TPS ยังสามารถขึ้นรูปได้ด้วยกระบวนการเดียวกันกับพลาสติกทั่วไป อย่างไรก็ตาม TPS ยังมีข้อจำกัดหลายประการ เช่น ความสามารถในการต้านทานความชื้นและสมบัติเชิงกล ดังนั้นจึงมีการผสม TPS กับพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีความยืดหยุ่นและมีความเป็นไฮโดรโฟบิกสูงกว่าในการปรับปรุงสมบัติของ TPS พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ (EVOH) เป็นโคพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีความยืดหยุ่นและด้านการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนสูง เนื่องจากในโครงสร้างของ EVOH ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลจึงทำให้ EVOH มีแนวโน้มเข้ากันได้กับ TPS งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณกลีเซอรอลและ EVOH ต่อสมบัติทางสัณฐานวิทยา ทางเคมี ทางความร้อน เชิงกล และการด้านการซึมผ่านของก๊าซของวัสดุผสม TPS/EVOH โดยในการเตรียม TPS ด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชันมีการผันแปรปริมาณของกลีเซอรอลต่อสตาเร็กซ์เป็น 25, 30 และ 35 ส่วนต่อสตาเร็กซ์ 100 ส่วน (PHS) จากนั้นนำ TPS หลอมผสมกับ EVOH เพื่อขึ้นรูปเป็นเม็ดวัสดุผสม TPS/EVOH ที่มีปริมาณ EVOH เท่ากับ 40, 60 และ 80% แล้วนำเม็ดวัสดุผสมที่ได้ไปขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์มเพื่อนำไปตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติ จากการทดสอบพบว่าเมื่อวัสดุผสมมีปริมาณ EVOH เพิ่มขึ้นจาก 40 เป็น 80% ค่าความต้านทานแรงดึงและความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้น ~50 และ ~90% ตามลำดับ นอกจากนี้ความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุผสม TPS/EVOH เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลจาก 25 เป็น 35 PHS ดังนั้นกลีเซอรอลไม่เพียงแต่เป็นพลาสติกไฮดรอฟิลิกกับสตาเร็กซ์ แต่ยังสามารถเป็นสารช่วยผสมระหว่าง TPS และ EVOH ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการลดลงของความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPS และ EVOH ในวัสดุผสม (ประมาณ 3-21°C) นอกจากนี้เมื่อปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นจาก 25 เป็น 35 PHS ส่งผลให้ค่าการดึงยึด ณ จุดขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการต้านทานแรงดึงและซีแคนต์มอดูลัสของวัสดุผสมลดลง นอกจากนี้ความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำลดลง ~70-110% เมื่อวัสดุผสมมีปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นจาก 25 เป็น 35 PHS

คำสำคัญ: เทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์, พอลิเอทิลีนโคไวนิลแอลกอฮอล์, วัสดุผสม, ฟิล์ม, เอ็กซ์ทรูชัน

Abstract

The interest of using thermoplastic starch (TPS) as an alternative material originates from the renewability, biodegradability and low cost of starch as well as the processability of TPS using conventional plastic processes. However, TPS has not been widely used in packaging application because of its limitations in moisture resistance and mechanical properties. Blending with a flexible hydrophobic polymer can improve the limitations of TPS. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH), a flexible copolymer with excellent oxygen barrier, consists of hydroxyl groups that is possibly compatible with TPS. The objective of this work was to investigate the effects of glycerol and EVOH contents on the morphological, chemical, thermal, mechanical, and gas barrier properties of TPS/EVOH blend. The content of glycerol was varied during TPS extrusion from 25 to 30 and 35 parts per hundred starch (PHS). The prepared TPS was melt blended with EVOH to produce TPS/EVOH blend pellets containing 40, 60, and 80% of EVOH. Then, the obtained TPS/EVOH pellets were converted into films by a blown film extrusion line prior to property testing and characterization. It was found that tensile strength and moisture barrier properties of TPS/EVOH films increased by ~50 and ~90%, respectively, when increasing EVOH content from 40 to 80%. In addition, the miscibility of TPS/EVOH blend films increased with increasing glycerol content from 25 to 35 PHS. Hence, the results indicate that glycerol does not function only as a plasticizer for TPS but also a compatibilizer between TPS and EVOH. This was also confirmed by the decrease in temperature difference between melting points of TPS and EVOH ($\sim 3-21^{\circ}\text{C}$). In addition, increasing glycerol concentration from 25 to 35 PHS resulted in increased elongation at break while decreased tensile strength and secant modulus of the TPS/EVOH blend. Furthermore, moisture barrier property of the blend decreased by ~70-110% when increasing glycerol content from 25 to 35 PHS.

Keywords: Thermoplastic starch, Poly(ethylene-co-vinyl alcohol), Blend, Film, Extrusion

สารบัญ

บทที่	หน้าที่
1. บทนำ	12
2. การตรวจเอกสาร.....	14
3. วิธีวิจัย	29
4. ผลและวิจารณ์.....	34
5. สรุปและข้อเสนอแนะ	77
เอกสารและสิ่งอ้างอิง.....	79
เอกสารแนบ	84

บทที่ 1 บทนำ

พลาสติกนับว่ามีบทบาทสำคัญต่อการดำรงชีวิต ในปัจจุบันพบว่าผลิตภัณฑ์เกือบทุกชนิดที่ใช้ในชีวิตประจำวันได้ผลิตขึ้นหรือบรรจุอยู่ในภาชนะพลาสติกด้วยทั้งสิ้น ทำให้มีการใช้งานของพลาสติกสูงขึ้นตามจำนวนประชากรที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง พลาสติกที่ใช้ในปัจจุบัน ส่วนใหญ่ผลิตจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ ซึ่งใช้สารตั้งต้นจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเป็นองค์ประกอบหลักในการสังเคราะห์ พอลิเมอร์สังเคราะห์เหล่านี้ไม่สามารถแตกสลายได้โดยเชื้อจุลินทรีย์ในธรรมชาติ จึงเป็นการเพิ่มภาระในการจัดการของเสีย การลดภาระการจัดการของเสียประเภทพลาสติกนั้น สามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น การใช้ซ้ำ และการนำกลับมาใช้ใหม่ ถึงแม้ว่าการแก้ปัญหาด้วยวิธีนี้จะได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง แต่ความต้องการในการใช้พลาสติกมีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จึงเกิดความกังวลเกี่ยวกับปริมาณของเสียที่เพิ่มขึ้น และการลดลงของทรัพยากรที่มี ดังนั้นหากได้มีการศึกษาถึงวัตถุดิบจากแหล่งอื่น หรือวัสดุจากธรรมชาติที่สามารถแตกสลายได้มาใช้ทดแทนปิโตรเลียมแล้วนั้น ก็น่าจะเป็นการกระตุ้นความสนใจให้ผู้บริโภคหันมาใช้พลาสติกที่สามารถแตกสลายได้

พลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable plastics) สามารถแตกสลายได้ด้วยการกระบวนการทางชีวภาพแล้วเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของธาตุคาร์บอน ออกซิเจน และไฮโดรเจน โดยพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพ สามารถแบ่งประเภทตามแหล่งกำเนิดของวัตถุดิบได้ 2 ประเภท คือ พลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบที่ทดแทนใหม่ได้ (bio-based biodegradable plastics) เช่น เทอร์โมพลาสติกสตาซ์ (thermoplastic starch) พอลิแลคติกแอซิด (polylactic acid) เป็นต้น อีกประเภทหนึ่งคือ พลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพที่สังเคราะห์จากวัตถุดิบจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม (petroleum-based biodegradable plastics) ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(ethylene-co-vinyl alcohol)) พอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทเรฟทาเลต (poly(butylene adipate-co-terephthalate)) เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม ด้วยข้อจำกัดของวัตถุดิบปิโตรเลียมที่นับวันยังมีปริมาณลดลง ทำให้วัตถุดิบที่ทดแทนใหม่ได้ (renewable resource) เป็นที่ยอมรับและได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางจากนักวิจัยและนักวิทยาศาสตร์เป็นจำนวนมาก ซึ่งหากได้มีการพัฒนาด้านความแข็งแรง และการลดต้นทุนการผลิต พลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพก็จะมีความเป็นไปได้ในการนำมาใช้จริงได้มากยิ่งขึ้น

สตาร์ชเป็นวัสดุที่สามารถแตกสลายได้ทางชีวภาพและหาทดแทนใหม่ได้ ผลิตจากวัตถุดิบทางเกษตรที่มีมากในประเทศไทย เช่น ข้าว ข้าวโพด มันสำปะหลัง และถั่ว แต่สตาร์ชไม่สามารถนำมาขึ้นรูปด้วยกระบวนการทางความร้อนได้ อย่างไรก็ตามการเติมพลาสติกไซเซอร์ เช่น กลีเซอรอล ร่วมกับการให้ความร้อนและแรงเฉือน ทำให้สตาร์ชอยู่ในรูปของเทอร์โมพลาสติกสตาซ์ และสามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการทางความร้อนได้ แต่เนื่องจากเทอร์โมพลาสติกสตาซ์เป็นพอลิเมอร์ที่ต้านทานความชื้นและความร้อนต่ำ และไม่มี ความแข็งแรงเพียงพอที่จะนำไปใช้งาน ดังนั้นจึงมีการผสมเทอร์โมพลาสติกสตาซ์

เข้ากับพอลิเมอร์ที่สามารถแตกสลายได้ทางชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบปิโตรเลียม เพื่อปรับปรุงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชให้ดีขึ้นและสามารถนำไปใช้งานได้จริง

พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่สังเคราะห์จากวัตถุดิบปิโตรเลียมที่สามารถแตกสลายได้ทางชีวภาพ นิยมใช้มากในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการเก็บรักษากลิ่นรส และยืดอายุการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ เนื่องจากโคพอลิเมอร์ชนิดนี้มีความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน สารกลุ่มไฮโดรคาร์บอน และน้ำมันหอมระเหยได้ดี นอกจากนี้ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ยังประกอบด้วยส่วนที่มีขั้ว (ไวนิลแอลกอฮอล์) จึงมีความเป็นไปได้อย่างสูง ที่จะผสมเข้ากับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชได้ดี ดังนั้นโครงการวิทยานิพนธ์นี้จึงมีเป้าหมายเพื่อศึกษาถึงปริมาณของพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ต่อสมบัติเชิงกล สัณฐานวิทยา และความร้อน ตลอดจนสภาพการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าฟิล์ม

บทที่ 2 การตรวจเอกสาร

พลาสติกเป็นวัสดุที่นำมาใช้กันอย่างกว้างขวางทางด้านบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากมีน้ำหนักเบา ราคาถูก ทนต่อความชื้น ขึ้นรูปได้ง่ายและหลากหลาย ตลอดจนมีราคาที่เหมาะสม ทำให้การใช้พลาสติกทั่วโลกมีอัตราเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง แต่บรรจุภัณฑ์พลาสติกส่วนใหญ่ผลิตจากพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ซึ่งไม่สามารถแตกสลายได้ ส่งผลให้ปริมาณขยะเพิ่มมากขึ้นอย่างที่กำลังประสบปัญหาอยู่ในปัจจุบัน การนำบรรจุภัณฑ์พลาสติกไปกำจัดด้วยวิธีฝังกลบหรือเผา ล้วนแล้วแต่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งสิ้น ปัญหาปริมาณขยะพลาสติกที่เพิ่มสูงขึ้นนี้ เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดการวิจัยเพื่อพัฒนาวัสดุบรรจุภัณฑ์ชนิดใหม่ที่ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม พลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพเป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมได้ โดยเฉพาะเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ซึ่งเป็นพลาสติกแตกสลายได้ทางชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบที่ทดแทนใหม่ได้ เช่น ข้าว ข้าวโพด มันสำปะหลัง ถั่ว อย่างไรก็ตาม เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเป็นวัสดุที่ไวต่อความชื้นสูง ซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญในการเก็บรักษา และการใช้งาน จึงได้มีการปรับปรุงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชให้เหมาะกับการใช้งานมากขึ้นด้วยการผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิเมอร์ที่แตกสลายได้ทางชีวภาพที่สังเคราะห์จากวัตถุดิบจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ซึ่งในทีนี้จะมีการใช้พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ผสมกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

1. เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

เมื่อแกรนูล (granule) ของสตาร์ชถูกทำลายด้วยความร้อน ความดัน และแรงเฉือนในสภาวะที่มีพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ส่งผลให้ได้วัสดุที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันและอยู่ในรูปของ ฟิล์มฐานเป็นหลัก และเรียกวัดที่ได้ว่า เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (thermoplastic starch, TPS) ซึ่งสามารถผลิตได้จากฟลาวร์หรือสตาร์ชจากพืช เช่น มันฝรั่ง ข้าวสาลี ข้าวโพด ข้าว และถั่วต่างๆ (Thunwall *et al.*, 2008; Leblanc *et al.*, 2008; Raquez *et al.*, 2008; Ma *et al.*, 2009) ส่วนพลาสติกไซเซอร์ที่นิยมใช้ เช่น น้ำ กลีเซอรอล และน้ำตาล เป็นต้น (Halley, 2000)

1.1 ฟลาวร์

ฟลาวร์ (flour) ผลิตได้จากการนำวัตถุดิบทางการเกษตรมาโม่หรือบดจนละเอียด ซึ่งวัตถุดิบทางการเกษตรที่สามารถนำมาใช้ในการผลิต ได้แก่ พืชหัว เช่น มันสำปะหลัง มันเทศ หรือจากธัญชาติ เช่น ข้าว ข้าวโพด ข้าวสาลี หรือจากถั่วต่างๆ เช่น ถั่วเขียว ถั่วเหลือง ดังนั้นส่วนประกอบของฟลาวร์ที่ได้จึงประกอบด้วยสารอาหารและองค์ประกอบต่างๆ ที่มีอยู่ในวัตถุดิบเดิมทั้งหมด คือ คาร์โบไฮเดรต โปรตีน

ไขมัน เส้นใย และแร่ธาตุต่างๆ (Parker and Ring, 2001) เมื่อนำฟลาวัวร์มาผ่านกระบวนการสกัดโปรตีน และไขมันจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่าสตาร์ช โดยทั่วไปสตาร์ชประกอบด้วยแอมิโลสและแอมิโลเพกติน (มากกว่า 98%) โปรตีน (น้อยกว่า 0.5%) และลิพิด (น้อยกว่า 1%) (Singh *et al.*, 2003) ซึ่งสตาร์ชแต่ละชนิดมีปริมาณองค์ประกอบแตกต่างกันขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของวัตถุดิบ เช่น สตาร์ชข้าวโพด ประกอบด้วยโปรตีนปริมาณ 0.20% ฟอสฟอรัสปริมาณ 4.20% และไขมันปริมาณ 0.63% ดังแสดงในตารางที่ 1 (Bhatnagar *et al.*, 1994; Hoover *et al.*, 1997; Hoover, 2001; Pancha-arnon, 2008) แต่สำหรับฟลาวัวร์มันสำปะหลังประกอบด้วยโปรตีนปริมาณ 0.01% และไขมันปริมาณ 0.11% (Hoover, 2001) ดังนั้นฟลาวัวร์มันสำปะหลังจึงสามารถจัดได้ว่าเป็นสตาร์ชมันสำปะหลัง

ตารางที่ 1 ปริมาณองค์ประกอบของสตาร์ชแต่ละชนิด

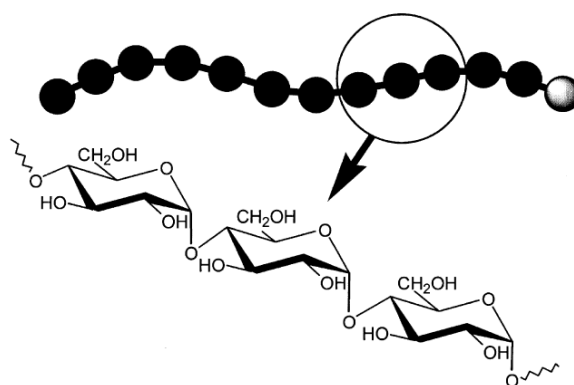
starch	protein content (%)	phosphorus content (%)	lipid content (%)	ash (%)
waxy corn ^a	0.20	4.20	0.10	0.10
corn (25% amylose) ^a	0.30	14.2	0.10	0.20
mung bean ^b	0.05	n.d.	0.04	0.11
potato ^c	0.10	0.09	0.10	n.d.
cassava ^c	0.01	0.01	0.11	n.d.
taro ^c	0.02	0.02	0.39	n.d.
rice ^d	2.34	0.01	0.02	0.12

ที่มา: ^aBhatnagar *et al.* (1994); ^bHoover *et al.* (1997); ^cHoover (2001); ^dPancha-arnon (2008)

1.2 สตาร์ช

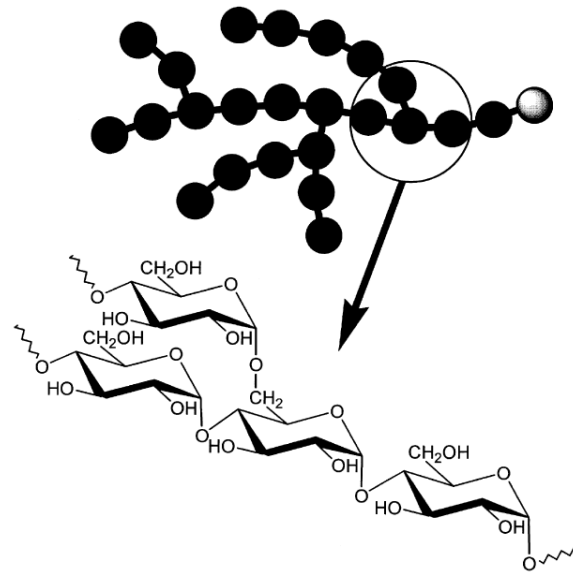
สตาร์ช (starch) เป็นพอลิแซ็กคาไรด์ชนิดหนึ่งที่เก็บสะสมอยู่ในรูปของเม็ดแป้ง (granular form) ประกอบด้วย คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน มีสูตรเคมีโดยทั่วไปคือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ และประกอบด้วยหน่วยของกลูโคไพราโนส (glucopyranose) ที่มีโครงสร้างโมเลกุลแตกต่างกัน เรียกว่าแอมิโลส (amylose) และแอมิโลเพกติน (amylopectin) โดยที่ปลายด้านหนึ่งของแต่ละโมเลกุลจะเป็นหน่วยกลูโคสที่มีหมู่แอลดีไฮด์ เรียกว่าหมู่รีดิวซิง (reducing end group) (Bertolini, 2005) แอมิโลสส่วนใหญ่เป็นสายโซ่ตรง จึงถือว่าเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้น ที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะแอลฟา-1,4-กลูโคซิดิก (α -1,4-glucosidic linkage) (ภาพที่ 1) ระดับขั้นการเกิดพอลิเมอร์ (degree of polymerization, DP) ของแอมิโลส

มิโลสประมาณ 200–20,000 หน่วยกลูโคส (glucose unit) น้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง $30\text{--}3,200 \times 10^6$ Da ส่วนแอมิโลเพกติน ถือว่าเป็นองค์ประกอบหลักในแกรนูลสตาร์ช มีตั้งแต่ 30% จนถึงมากกว่า 99% เป็นพอลิเมอร์โซ่กิ่ง เนื่องจากโครงสร้างมีโซ่กิ่งเชื่อมต่อจากสายโซ่ตรง (พันธะแอลฟา-1,4-กลูโคซิดิก) ด้วยพันธะ α -1,6 กลูโคซิดิก (α -1,6 glucosidic) (ภาพที่ 2) อยู่ประมาณ 5% ของหน่วยกลูโคสในโมเลกุล แอมิโลเพกตินประกอบด้วยสายโซ่ (chain) 3 ชนิด คือ (1) สายโซ่ A (A-chain) เชื่อมต่อกับสายอื่นที่ตำแหน่งเดียว และไม่มีกิ่งเชื่อมต่อออกจากสายโซ่นี้ (2) สายโซ่ B (B-chain) มีโครงสร้างแบบกิ่งเชื่อมต่อกับสายอื่นๆ และ (3) สายโซ่ C (C-chain) เป็นสายแกนซึ่งประกอบด้วยหมู่รีดิวซิง 1 หมู่ ในโมเลกุลแอมิโลเพกติน ซึ่งแต่ละโมเลกุลจะประกอบด้วยสาย C เพียงหนึ่งสายเท่านั้น (ภาพที่ 3) (Knill and Kennedy, 2005; Perez *et al.*, 2009) ความถี่ในการเกิดสายโซ่กิ่งจะมีความแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสตาร์ช เช่น ข้าวไรย์ (rye) มีโซ่กิ่งทุกๆ 19–21 หน่วยกลูโคส ซึ่งใกล้เคียงกับ สตาร์ชข้าวสาลี (20–25 หน่วยกลูโคส) ใกล้เคียงกับอัตราส่วนระหว่างแอมิโลสและแอมิโลเพกติน ของสตาร์ชส่วนใหญ่ซึ่งมีอัตราส่วนประมาณ 1:3 ดังแสดงในตารางที่ 2 (Knill and Kennedy, 2005)



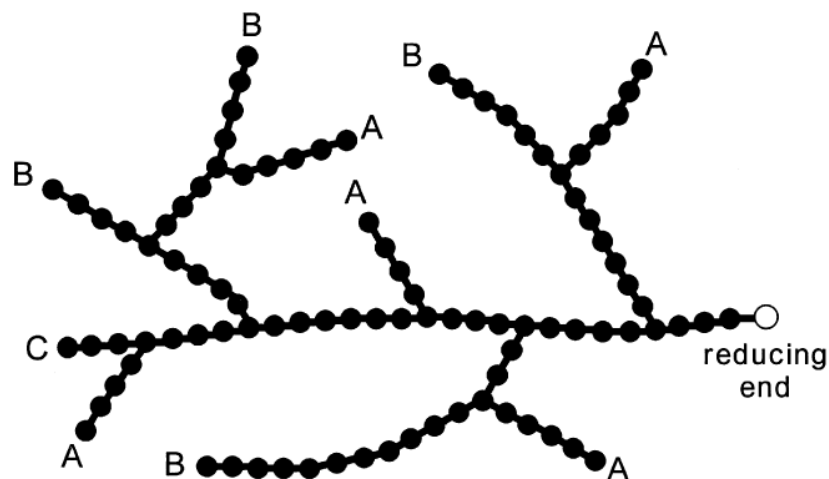
ภาพที่ 1 โครงสร้างทางเคมีของแอมิโลส

ที่มา: Knill and Kennedy (2005)



ภาพที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของแอมิโลเพกติน

ที่มา: Knill and Kennedy (2005)



ภาพที่ 3 โครงสร้างของแอมิโลเพกตินที่ประกอบด้วยสายโซ่ A, B และ C

ที่มา: Knill and Kennedy (2005)

แอมิโลสและแอมิโลเพกตินมีขนาดแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของสตาร์ช สามารถมองเห็นได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์ ตัวอย่างเช่น แอมิโลสจากมันฝรั่ง (potato starch) มีลักษณะรูปไข่ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 15–100 μm ซึ่งจัดว่ามีขนาดใหญ่ที่สุดเมื่อเทียบกับแอมิโลสชนิดอื่น สำหรับแอมิโลสข้าวเจ้ามีลักษณะเป็นเหลี่ยม มีขนาด 5–6 μm (Schoch and Elder, 1955) ภายในแอมิโลสของสตาร์ชจะมีโมเลกุลของแอมิโลสและแอมิโลเพกตินบรรจุอยู่ ลักษณะโครงสร้างเป็นแบบกิ่งผลึก

(semi-crystalline) ประกอบด้วยส่วนอสัณฐาน (amorphous region) และส่วนโครงสร้างผลึก (crystalline region) จุดกำเนิดของแกรนูลสตาร์ชเริ่มจากจุดศูนย์กลางที่เรียกว่าไฮลัม (hilum) ขยายออกมาเป็นวง (ring structure) ในแนวรัศมีไปสู่ขอบของแกรนูลสตาร์ช โดยแต่ละวงมีความหนาประมาณ 120–400 nm และมีคลัสเตอร์ (cluster) หนาประมาณ 9–11 nm ซึ่งประกอบด้วยส่วนอสัณฐานและส่วนโครงสร้างผลึกเรียงสลับกันไปมา (Copeland *et al.*, 2009) ในส่วนอสัณฐานประกอบด้วยโมเลกุลแอมิโลส และสายโซ่ยาวของโมเลกุลแอมิโลเพกติน ในขณะที่โมเลกุลแอมิโลเพกตินส่วนที่เป็นโซ่กิ่ง สามารถพันกันเป็นเกลียวคู่ (double helices) ที่มีความเสถียรด้วยพันธะไฮโดรเจนและแรงแวนเดอร์วาลส์ เรียงตัวกันอย่างหนาแน่นในแนวขนาน (ภาพที่ 4) จึงสามารถมองเห็นโครงสร้างที่เป็นระเบียบในส่วนที่เป็นส่วนโครงสร้างผลึกได้ (Ball and Morell, 2003) การจัดเรียงตัวของแอมิโลเพกตินที่แตกต่างกันทำให้เกิดผลึกได้หลายแบบ (1) ผลึกแบบ A โมเลกุลจัดเรียงตัวหนาแน่นมาก พบในสตาร์ชจากถั่วพีช (2) ผลึกแบบ B โมเลกุลเรียงตัวกันอย่างหลวมๆ พบได้ในสตาร์ชจากพืชหัว และ (3) ผลึกแบบ C การจัดเรียงตัวของโมเลกุลเป็นแบบผสมกันระหว่างผลึกแบบ A และ B พบได้ในสตาร์ชจากพืชตระกูลถั่ว ซึ่งสามารถตรวจสอบชนิดของผลึกได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยสตาร์ชที่มีผลึกแบบ A จะเกิดพีคที่มุม 2θ เท่ากับ 17.0° และ 17.9° แต่ไม่มีพีคที่ 5.6° ในสตาร์ชที่มีผลึกแบบ B จะให้พีคที่มุม 2θ เท่ากับ 5.6° และ 17.0° โดยไม่ปรากฏพีคที่ 17.9° ส่วนสตาร์ชที่มีผลึกแบบ C นั้นจะให้ลักษณะรวมกัน คือจะมีพีคที่มุม 2θ เท่ากับ 5.6° และ 17.9° สตาร์ชบางชนิดอาจให้ลักษณะของผลึกได้มากกว่า 1 ชนิด เช่น สตาร์ชมันสำปะหลัง ซึ่งสามารถตรวจพบลักษณะผลึกได้ทั้งแบบ A และ C เมื่อทำให้สตาร์ชอยู่ในรูปของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช โดยส่วนใหญ่พบว่าผลึกแบบ V_n (V_n -type) ซึ่งเกิดจากการประกอบเชิงซ้อนของแอมิโลสกับโมเลกุลของสารอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว เช่น กรดไขมัน (fatty acids) และมอนอกลิเซอไรด์ (monoglycerides) เป็นต้น โดยภายในโครงสร้างผลึกแบบ V_n มีองค์ประกอบของส่วนที่มีขั้ว (hydrophilic) และส่วนที่ไม่มีขั้ว (hydrophobic) (van Soest *et al.*, 1996; Hoover, 2001)

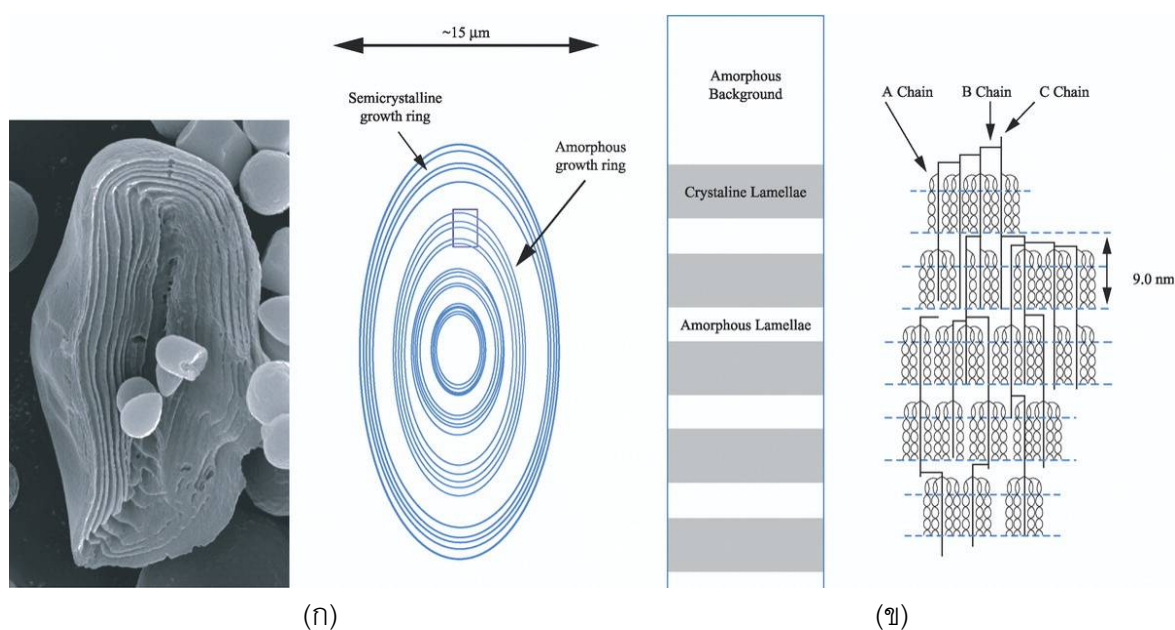
ตารางที่ 2 ปริมาณแอมิโลสในสตาร์ชแต่ละชนิด

Starch	amylose content (%dry weight basis)
waxy corn	0.0
corn	25.0
mung bean	39.8
potato	25.4
cassava	18.6-23.6
taro	21.4
yam	10.0-29.7

ที่มา: ^aBhatnagar *et al.* (1994); ^bHoover *et al.* (1997); ^cHoover (2001)

1.3 กระบวนการพลาสติกไซเซชัน

สตาร์ชในรูปของแกรนูลไม่สามารถนำมาขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์เทอร์โมพลาสติกได้ด้วยเทคโนโลยีที่ใช้กับพอลิเมอร์ทั่วไป เนื่องจากสตาร์ชมีอุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature) ที่สูงกว่าอุณหภูมิการเสื่อมสลาย (decomposition temperature) ทำให้แกรนูลสตาร์ชเสื่อมสลายก่อนเกิดการหลอมเหลว หลักการหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนแกรนูลสตาร์ชให้เป็นเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชได้ก็คือการทำลายโครงสร้างของแกรนูลด้วยการคลายพันธะไฮโดรเจนที่ยึดโมเลกุลของสตาร์ชไว้ภายใน ทำให้โมเลกุลของสตาร์ชสามารถจับกับโมเลกุลของพลาสติกไซเซอร์ผ่านหมู่ไฮดรอกซิลได้ ส่งผลให้แกรนูลบวมตัวหรือพองออก แต่ยังคงรักษาความเป็นผลึกไว้ได้ตามเดิม อย่างไรก็ตามเมื่อมีการให้ความร้อนร่วมกับแรงเฉือนและความดัน จะทำให้โมเลกุลของ พลาสติกไซเซอร์สามารถแทรกเข้าไปจับกับโมเลกุลสตาร์ชได้ง่ายขึ้น จนกระทั่งความเป็นผลึกของสตาร์ชนั้นลดลงและมีสัณฐานเพิ่มขึ้น ซึ่งเรียกระบวนการนี้ว่า พลาสติกไซเซชัน (plasticization) (Mitrus, 2009)



ภาพที่ 4 โครงสร้างภายในแกรนูลสตาร์ช: (ก)โครงสร้างส่วนอสัณฐาน (amorphous region) และส่วนโครงสร้างผลึก (crystalline region) ที่เรียงซ้อนเป็นชั้นๆ ในแนวรัศมีของแกรนูลสตาร์ช และ (ข) เป็นคลัสเตอร์จำนวน 16 คลัสเตอร์ในแกรนูลสตาร์ช

ที่มา: Ball and Morell (2003)

จากการตรวจเอกสาร พบงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมและสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช มีดังต่อไปนี้

Rodriguez-Gonzalez *et al.* (2004) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณพลาสติกไซเซอร์ (กลีเซอรอล) ต่อสมบัติการไหลของพอลิเมอร์หลอมของเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาบิลจากสตาบิลที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยนำสตาบิล (60–71 wt%) ผสมเข้ากับกลีเซอรอลและน้ำ เมื่อนำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไปทดสอบสมบัติการไหลของพอลิเมอร์หลอมด้วยท่อแคปิลารีที่อุณหภูมิ 150°C พบว่าเมื่อปริมาณกลีเซอรอลลดลงเพียง 4% (โดยลดลงจาก 40 เป็น 36 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเพิ่มขึ้นถึง 20% และเมื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน พบว่าเมื่อปริมาณกลีเซอรอลในเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาบิลเพิ่มมากขึ้น ทำให้อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วลดลงเล็กน้อย ส่วนการทดสอบด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัต (dynamic mechanical analyzer, DMA) โดยใช้โหมดการกด (compression) ที่อุณหภูมิในช่วง 150–200°C พบว่าที่อุณหภูมิ 150°C ค่ามอดูลัสของเทอร์โมพลาสติกสตาบิลลดลงไปประมาณ 3% แล้วคงที่ ส่วนการทดสอบที่อุณหภูมิ 180 และ 200°C เมื่อเวลาทดสอบผ่านไปเพียง 25 และ 11 นาที ตามลำดับ พบว่าส่งผลให้เทอร์โมพลาสติกสตาบิลมีค่ามอดูลัสลดลง 10% และมีแนวโน้มลดลงเรื่อยๆ เมื่อเวลาผ่านไป จากการศึกษาความเป็นผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction) พบว่าเทอร์โมพลาสติกสตาบิลมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นแปรผันตามปริมาณกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้น แต่อัตราส่วนระหว่างปริมาณผลึกและอสัณฐานยังคงไม่เปลี่ยนแปลง นอกจากนั้นพีคยังคงปรากฏที่ตำแหน่งเดิม ทั้งนี้คาดว่าเป็นผลมาจากไขมันเชิงซ้อน (lipid complex) ที่เกาะอยู่กับโมเลกุลเอมิโกลในสตาบิล จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ยาก

Mali *et al.* (2006) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณพลาสติกไซเซอร์ (กลีเซอรอล) ต่อฟิล์มสตาบิล (จากข้าวโพด มันสำปะหลังและมันแกว) ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการหล่อแผ่นฟิล์ม (cast film) โดยอัตราส่วนของกลีเซอรอลในการเตรียมฟิล์มอยู่ในช่วง 0–40 กรัม ต่อสตาบิล 100 กรัม การเตรียมฟิล์มทำโดยผสมสตาบิลกลีเซอรอลและน้ำกลั่นเข้าด้วยกัน กวนด้วยเครื่องกวนและให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 30 ถึง 95°C ด้วยอัตราการให้ความร้อน 3°C/min แล้วคงไว้ที่ 95°C เป็นเวลา 10 นาที ก่อนเทลงในภาชนะครีลิค ความหนาของฟิล์มที่เตรียมได้ประมาณ 0.08 มิลลิเมตร นำฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาบิลที่ได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อน พบว่าปริมาณของกลีเซอรอลมีผลต่ออุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของฟิล์ม โดย T_g ลดลงตามปริมาณกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับเมื่อเก็บรักษาไว้เป็นเวลา 90 วัน ในขณะที่ชนิดของสตาบิลนั้นไม่มีผลต่อสมบัติทางความร้อน ส่วนการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าความเป็นผลึกของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อเก็บไว้เป็นเวลา 90 วัน สามารถเห็นได้ชัดเจนโดยเฉพาะอย่างยิ่งในฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาบิลที่ไม่มีการเติมกลีเซอรอล โดยฟิล์มจากสตาบิล มันสำปะหลังมีความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นหลังจากเก็บรักษาน้อยที่สุด ถัดมาคือฟิล์มจากสตาบิลข้าวโพด และสตาบิลมันแกว ตามลำดับ เมื่อนำฟิล์มที่ได้ไปทดสอบสมบัติเชิงกล พบว่าความสามารถในการต้านทานแรงดึงของฟิล์มสตาบิลลดลงเมื่อปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น โดยฟิล์มสตาบิลที่เตรียมจากสตาบิลมันสำปะหลังมีความแข็งแรงน้อยที่สุด แต่มีความยืดหยุ่นมากที่สุด เมื่อปริมาณกลีเซอรอลมากขึ้นความแข็งแรงของฟิล์มลดลงแต่ส่งผลให้มี

ความสามารถในการดั่งยึด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น เนื่องจากสตาร์ชมันสำปะหลังมีปริมาณเอมิโลสน้อยกว่าสตาร์ชชนิดอื่น และเอมิโลสสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลได้แข็งแรงมากกว่าเอมิโลเพกติน นอกจากนี้เมื่อนำฟิล์มไปตรวจสอบการซึมผ่านของไอน้ำด้วยวิธีบรรจุสารดูดซับความชื้น พบว่าการซึมผ่านของไอน้ำผ่านฟิล์มสตาร์ชทุกชนิดเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากความชอบน้ำของกลีเซอรอล และฟิล์มสตาร์ชมีความหนาแน่นลดลงเมื่อมีปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น โดยการเก็บรักษาฟิล์มสตาร์ชไว้นาน 90 วัน ไม่ส่งผลกระทบต่ออัตราการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์มสตาร์ช

Thunwall *et al.* (2008) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณพลาสติกไซเซอร์ (กลีเซอรอล) ในการขึ้นรูปฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่เตรียมจากสตาร์ชมันฝรั่งดัดแปรด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม โดยนำสตาร์ชผสมกับกลีเซอรอลด้วยมือที่อัตราส่วนสตาร์ช 100 ส่วน ต่อกลีเซอรอล 15–45 ส่วนโดยน้ำหนัก จากนั้นขึ้นรูปเป็นเส้นด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชันและตัดเป็นเม็ดเก็บไว้ที่สภาวะความชื้นต่างๆจนความชื้นคงที่ แล้วนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช จากการนำตัวอย่างเม็ดพลาสติกไปทดสอบสมบัติการไหลของพอลิเมอร์หลอมด้วยท่อแคปิลารี พบว่าเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่เตรียมจากสตาร์ชดัดแปรมีความหนืดต่ำกว่าเมื่อเทียบกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชทั่วไป ทั้งนี้เนื่องจากสตาร์ชดัดแปรมีน้ำหนักโมเลกุลและความยาวของสายโซ่น้อยกว่าสตาร์ชที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้กลีเซอรอลในปริมาณที่เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ความหนืดของพอลิเมอร์หลอมลดลง เมื่อนำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชไปทดลองขึ้นรูปฟิล์ม พบว่าที่ปริมาณกลีเซอรอล 30 และ 45 ส่วนต่อสตาร์ชดัดแปร 100 ส่วน สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ดี อย่างไรก็ตามผนังด้านในของฟิล์มติดกันและไม่สามารถแยกออกจากกันได้ เมื่อลดความชื้นของสตาร์ชก่อนขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช พบว่าปัญหาความเหนียวติดของฟิล์มลดลงเพียงเล็กน้อยในขณะที่ทำให้ความดันที่หัวดายเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ฟิล์มที่เตรียมได้มีการแตกที่บริเวณรอยพับหลังจากดึงผ่านลูกกลิ้ง และเมื่อลดปริมาณกลีเซอรอลเหลือเพียง 22 ส่วน พบว่าไม่สามารถขึ้นรูปฟิล์มได้ที่สภาวะเดิมได้ ต้องมีการลดอุณหภูมิที่หัวดายลง 20°C จึงสามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ แต่ทำให้ความดันที่หัวดายเพิ่มขึ้น ส่วนการใช้กลีเซอรอลปริมาณ 15 ส่วน นั้นส่งผลให้ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ เมื่อนำฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่มีปริมาณกลีเซอรอล 22 ส่วน ไปตรวจสอบโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่ามีความเป็นผลึกต่ำกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจากสตาร์ชดัดแปร และเมื่อนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง พบว่าฟิล์มที่ได้มีความแข็งแรงในทิศทางขนานกับเครื่องมากกว่าทิศทางขวางกับเครื่อง ในขณะที่ความสามารถในการดั่งยึด ณ จุดขาดต่ำกว่าเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชปกติ

Shi *et al.* (2007) ศึกษาอิทธิพลของกรดซิตริก (citric acid) ต่อเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจากสตาร์ชข้าวโพดที่มีน้ำและกลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ โดยอัตราส่วนระหว่างน้ำ กลีเซอรอล และสตาร์ชข้าวโพดเป็น 20:30:100 ส่วน ตามลำดับ ส่วนกรดซิตริกที่ใส่อยู่ระหว่าง 0–40 ส่วน โดยมีการผสมส่วนประกอบให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องผสมที่อุณหภูมิ 130°C และความเร็วยก 80 รอบต่อนาที เป็น

เวลา 13 นาที จากนั้นนำเทอร์โมพลาสติกลดลงไปที่ตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR พบว่าการผสมกรดซิตริกในเทอร์โมพลาสติกลดลงที่เลขคลื่น $1,729\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงหมู่ C=O ของพันธะเอสเทอร์ และหมู่คาร์บอกซิลในการเกิดเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) โดยพีคที่เลขคลื่นนี้สูงขึ้นเมื่อปริมาณกรดซิตริกและปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพิ่มขึ้น ส่วนการตรวจสอบสมบัติทางความร้อน แสดงให้เห็นถึงการลดลงของ T_g ของเทอร์โมพลาสติกลดลง เมื่อปริมาณกรดซิตริกเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากกรดซิตริกไปตัดสายโซ่ของสตาร์ทำให้สั้นลงจึงทำให้สายโซ่สามารถเคลื่อนที่ได้เพิ่มขึ้น จากการตรวจสอบความเสถียรทางความร้อน พบว่าการผสมกรดซิตริกในเทอร์โมพลาสติกลดลงทำให้อุณหภูมิเสื่อมสลายเริ่มต้นสูงขึ้น แต่น้ำหนักที่เหลือสุดท้ายลดลง แสดงว่ากรดซิตริกช่วยให้กลีเซอรอลจับกับโมเลกุลสตาร์ได้มากขึ้น และเมื่อความเข้มข้นของกรดซิตริกเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจึงเกิดได้มากขึ้น ส่งผลให้สายโซ่ของสตาร์เกิดการเชื่อมขวางมากขึ้น ทำให้เทอร์โมพลาสติกลดลงมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นด้วย

Teixeira *et al.* (2007) ศึกษาสมบัติทางกายภาพของเทอร์โมพลาสติกลดลงจากสตาร์ไขมันสำปะหลัง เมื่อมีการใช้พลาสติกไซเซอรที่แตกต่างกัน ได้แก่ กลีเซอรอล น้ำ น้ำตาล กลูโคส ฟรุคโตส และซูโครส โดยในการเตรียมได้มีการนำสตาร์ไขมันสำปะหลังและพลาสติกไซเซอรผสมเข้าด้วยกันในถุงพลาสติก ส่วนพลาสติกไซเซอรชนิดอื่นผสมเพิ่มเติมในปริมาณ 20 wt% จากนั้นนำของผสมที่ได้ไปผสมอีกครั้งด้วยเครื่องผสมที่อุณหภูมิ 120°C ความเร็ว 60 rpm เป็นเวลา 6 นาที หลังจากนั้นนำเทอร์โมพลาสติกลดลงขึ้นรูปแบบกดอัดโดยอาศัยความร้อน (hot press) ที่อุณหภูมิ 120°C ก่อนนำซีทเทอร์โมพลาสติกลดลงที่ได้ไปหักในไนโตรเจนเหลวเพื่อตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของรอยหักด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าเทอร์โมพลาสติกลดลงมีรอยแตกหักที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งเห็นว่าแกรนูลสตาร์ถูกทำลายอย่างสมบูรณ์ ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกและส่วนอสัณฐานของเทอร์โมพลาสติกลดลงหลังจากเก็บไว้ 20 วัน พบว่าเทอร์โมพลาสติกลดลงที่ใช้กลีเซอรอลผสมน้ำตาลเป็นพลาสติกไซเซอรมีความเป็นผลึกแบบ V_h ต่ำกว่าการใช้กลีเซอรอลเพียงอย่างเดียวเป็นพลาสติกไซเซอร แสดงว่าโมเลกุลน้ำตาลไปขัดขวางการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างแอมิโลสและกลีเซอรอล เนื่องจากการใช้น้ำตาลเป็นพลาสติกไซเซอรเพียงอย่างเดียวทำให้เกิดผลึกแบบ V_h น้อยที่สุด หลังจากเก็บรักษาไว้ 90 วัน พบว่าซีทเทอร์โมพลาสติกลดลงที่ใช้น้ำตาลเป็นพลาสติกไซเซอรมีพีคเกิดขึ้นที่มุม 2θ เท่ากับ 17.8° ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกแบบ E_h นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้น้ำตาลเป็นพลาสติกไซเซอรแทนการใช้กลีเซอรอลยังสามารถลดการดูดซึมของความชื้นได้ถึง 60% อีกด้วย อันเป็นผลมาจากความเป็นผลึกที่เพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้ความมีขั้วของเทอร์โมพลาสติกลดลง

Raquez *et al.* (2008) ศึกษาอิทธิพลของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) ต่อเทอร์โมพลาสติกลดลงจากสตาร์ข้าวโพดที่เตรียมด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชันและใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร โดยผสมสตาร์ข้าวโพดกับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ด้วยเครื่องผสมที่อุณหภูมิห้อง และผันแปรปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์อยู่ในช่วง 2.5–8.0 wt% จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยเครื่องเอ็กซ์ทรูเดอร์ โดยมีการ

ป้อนกลีเซอรอลเข้าเครื่องเอ็กซ์ทราuderในอัตราส่วนระหว่างสตาร์ชและกลีเซอรอลประมาณ 80:20 อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปอยู่ในช่วง $15-165^{\circ}\text{C}$ ความเร็วในการหมุนของสกรู 120 rpm จากนั้นนำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ได้ไปทดสอบความเสถียรทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และพบว่าเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่มีปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่างกันมีอุณหภูมิการเสื่อมสลายเนื่องจากความร้อนแตกต่างกันเล็กน้อย เนื่องจากแต่ละสูตรมีองค์ประกอบหลักเหมือนกัน ในขณะที่การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่าการเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ทำให้เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชมีอุณหภูมิหลอมเหลวสูงขึ้นประมาณ 10°C เนื่องจากมาเลอิกแอนไฮไดรด์ไปเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลของสตาร์ช ซึ่งสามารถยืนยันด้วยการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมี โดยพบว่าเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่มีการผสมมาเลอิกแอนไฮไดรด์มีพีคเกิดขึ้นที่เลขคลื่น $1,720\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงหมู่ C=O อันเป็นผลมาจากการเชื่อมขวาง (crosslink) ระหว่างโมเลกุลของสตาร์ชและมาเลอิกแอนไฮไดรด์ สำหรับการตรวจสอบโครงสร้างผลึกและส่วนอสัณฐาน พบว่าไม่ปรากฏพีคที่มุม 2θ เท่ากับ 17° แต่เกิดพีคขึ้นที่ 13.5 และ 20.8° แสดงว่าความเป็นผลึกของแกรนูลสตาร์ชข้าวโพดนั้นถูกทำลายอย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามผลึกชนิด V_n ก็ยังคงเกิดขึ้นหลังจากผ่านกระบวนการพลาสติกไซเซชัน เนื่องจากมีการเกิดรีโทรเกรเดชัน (retrogradation) อย่างรวดเร็วระหว่างแอมิโลสและกลีเซอรอล

Zullo and Lannace (2009) ศึกษาอิทธิพลจากชนิดของสตาร์ช (ข้าวโพด ข้าวสาลี มันฝรั่ง) และพลาสติกไซเซอร์ (กลีเซอรอลและยูเรียผสมพอร์มาไมด์ (2:1)) ต่อกระบวนการขึ้นรูปเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทราuder และสมบัติของฟิล์มที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม โดยการเตรียมเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชทำโดยผสมสตาร์ชแต่ละชนิดกับพลาสติกไซเซอร์ด้วยมือในอัตราส่วน 70:30 เปรอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (ยกเว้นสตาร์ชมันฝรั่งต่อกลีเซอรอลเป็น 80:20) จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทราuder ที่อุณหภูมิในช่วง $120-135^{\circ}\text{C}$ และความเร็วรอบ 50 rpm หลังจากนั้นนำเม็ดพลาสติกที่ได้ไปขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม โดยใช้อุณหภูมิในช่วง $70-130^{\circ}\text{C}$ และความเร็วรอบ 20–100 rpm ในระหว่างการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช พบว่าการใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ส่งผลให้ทอร์คของเครื่องเอ็กซ์ทราเดอร์สูงกว่าการใช้ยูเรียผสมพอร์มาไมด์เป็นพลาสติกไซเซอร์ แสดงว่าเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์มีความเหนียวสูงกว่า โดยเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชจากสตาร์ชมันฝรั่งมีความเหนียวที่สุดเมื่อเทียบกับสตาร์ชชนิดอื่น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อนำฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่เตรียมจากสตาร์ชข้าวโพดไปวิเคราะห์โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค XRD พบว่าการใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์มีพีคปรากฏที่ตำแหน่งเดียวกับสตาร์ชเพียงแต่มีความสูงของพีคต่ำกว่า ส่วนการใช้ยูเรียผสมพอร์มาไมด์ ส่งผลให้ความเป็นผลึกลดลงและพีคส่วนใหญ่หายไปเมื่อเปรียบเทียบกับสตาร์ช แสดงว่าการใช้ยูเรียผสมพอร์มาไมด์สามารถทำลายผลึกได้มากกว่าการใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้พลาสติกไซเซอร์ทั้งสองชนิดทำให้เกิดผลึกแบบ V_n อีกด้วย เมื่อนำฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทาง

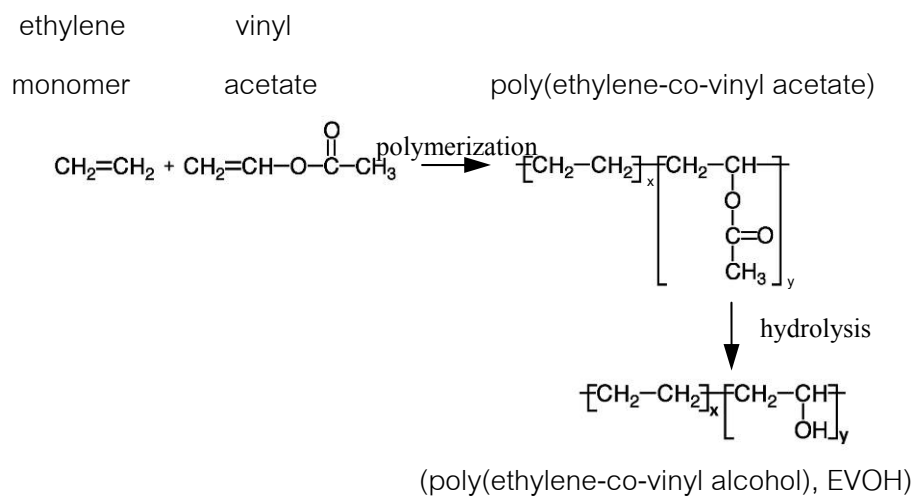
เคมี พบว่าความสูงของพีคที่เลขคลื่นในช่วง $990-1,000\text{ cm}^{-1}$ ลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับสตาร์ช แสดงว่า ยูเรียและฟอร์มามิโดสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลสตาร์ชได้ดีกว่ากลีเซอรอล จากการทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง พบว่าฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชทุกชนิดที่ใช้ยูเรียผสมฟอร์มามิโดเป็นพลาสติกไฮเซอรามีความสามารถในการดึงยืด ณ จุดขาดมากกว่าการใช้กลีเซอรอล เมื่อเปรียบเทียบฟิล์มเทอร์โมพลาสติกจากสตาร์ชแต่ละชนิดพบว่าฟิล์มจากสตาร์ชที่มีปริมาณแอมิโลสสูงกว่าจะมีความแข็งแรงมากกว่า และเมื่อนำฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชไปหักในไนโตรเจนเหลวแล้วนำไปตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของรอยหักด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่ารอยหักของฟิล์มเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ใช้ยูเรียผสมฟอร์มามิโดเป็นพลาสติกไฮเซอรามีความเรียบเนียนและไม่พบแกรนูลสตาร์ช แสดงว่าการใช้ยูเรียผสมฟอร์มามิโดสามารถทำลายแกรนูลสตาร์ชได้ดีกว่าการใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไฮเซอร

2. พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์

พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(ethylene-co-vinyl alcohol), EVOH) เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างเอทิลีน (ethylene) และไวนิลแอลกอฮอล์ (vinyl alcohol) สังเคราะห์ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ของมอนอเมอร์เอทิลีน (ethylene monomer) และมอนอเมอร์ไวนิลอะซิเตท (vinyl acetate monomer) ได้เป็นพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลอะซิเตท (poly(ethylene-co-vinyl acetate)) และผ่านกระบวนการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) เพื่อให้ได้อยู่ในรูปของพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ ดังแสดงในภาพที่ 5 สมบัติในการต้านทานการซึมผ่านของก๊าซและไอน้ำขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างเอทิลีนและไวนิลแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เมื่ออัตราส่วนของเอทิลีนเพิ่มขึ้น ทำให้สัดส่วนของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ในสายโซ่ลดลง (Foster, 2006; Nordqvist *et al.*, 2010) แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล (intermolecular) ซึ่งเป็นพันธะไฮโดรเจนจึงลดลงด้วย ผสมกับความเป็นผลึกที่ลดลง ซึ่งขึ้นอยู่กับหมู่เมทิลีน (methylene group, CH_2) และหมู่ไฮดรอกซิล ก๊าซจึงสามารถซึมผ่านได้ง่ายขึ้น จึงมีความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของก๊าซต่ำ อย่างไรก็ตามความเป็นผลึกของวัสดุนี้ขึ้นอยู่กับสถานะของอุณหภูมิและการดึงยืดขณะขึ้นรูปด้วย (Selke, 2003)

พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ เป็นเทอร์โมพลาสติกที่ใช้ในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากมีลักษณะใสทำให้มองเห็นผลิตภัณฑ์ที่บรรจุอยู่ภายใน สามารถนำไปใช้ขึ้นรูปเป็นบรรจุภัณฑ์โดยตรงและเป็นส่วนประกอบหนึ่งของบรรจุภัณฑ์ เช่น การพ่นบนพื้นผิว การเคลือบเพื่อตัดแปรพื้นผิวสัมผัส การลามิเนตกับวัสดุชนิดอื่น หรือเป็นตัวประสานระหว่างวัสดุสองชนิดก็ได้ โคพอลิเมอร์ชนิดนี้สามารถขึ้นรูปได้หลายวิธี เช่น การเป่าขึ้นรูปฟิล์ม (film blowing) การขึ้นรูปชีต (sheet extrusion) การเป่าขึ้นรูป (blow mold) การขึ้นรูปแบบฉีด (injection molding) และการลามิเนต (laminating) เป็นต้น และนิยมใช้มากในอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์อาหารที่ต้องการเก็บรักษากลิ่นรส และยืดอายุผลิตภัณฑ์อาหาร เนื่องจากพอลิเอ

ทีลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์มีความต้านทานการซึมผ่านของก๊าซสูงเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์เชิงการค้าชนิดอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งก๊าซออกซิเจน ไนโตรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังมีความต้านทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายอินทรีย์ที่ดี จึงสามารถใช้บรรจุอาหารที่มีส่วนประกอบเป็นน้ำมันได้อีกด้วย สำหรับสมบัติเชิงกล พอลิเมอร์ชนิดนี้เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่น และความแข็งแรงสูง อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเอทีลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์อยู่ที่ประมาณ 57°C และอุณหภูมิการหลอมเหลวอยู่ที่ 183°C (Massey, 2003; Foster, 2006; Kuraray, 2007) ดังแสดงในตารางที่ 3



ภาพที่ 5 การสังเคราะห์พอลิเอทีลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์

ตารางที่ 3 สมบัติของพอลิเอทีลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์

standard properties	EVOH	LDPE
	(EVAL F grade)	(blown film grade)
melt index 190°C, 2.16 kg (g/10 min)	1.6 b	2.0a
density (g/cm ³)	1.19 b	0.924 a
melting temperature (°C)	183 b	105–115 a
crystallization temperature (°C)	158 b	–
glass transition temperature (°C)	57 b	–103–(–133) a
tensile strength at break (MPa)	34 b	25 a
elongation at break (%)	15 b	290 a
Young's modulus (MPa)	2700 b	200 a
O ₂ transmission rate 0% RH, 20°C (cc.20μm/m ² .day.atm)	0.2 b	10000 b
water vapor transmission rate 90% RH, 40°C (g.30μm/m ² .day.atm)	50 b	15b

ที่มา: ^aPrasad, 1999; ^bKuraray, 2007

จากการตรวจเอกสาร พบว่างานวิจัยเกี่ยวกับพอลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วยสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ มีดังต่อไปนี้

Villar *et al.* (1995) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณแอมิโลส แอมิโลเพกตินและชนิดของสตาร์ชต่อสมบัติการไหลของพอลิเมอร์หลอมของพอลิเมอร์ผสมระหว่างสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ โดยมีน้ำและกลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ (25, 30 และ 33 wt%) ที่อุณหภูมิระหว่าง 140–170°C โดยผันแปรปริมาณของสตาร์ชอยู่ในช่วง 30–100 wt% ขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยการกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน สภาวะที่ใช้เป็นดังนี้ อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้อยู่ในช่วง 120–190°C และความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 110–160 rpm พบว่าปริมาณสตาร์ชและแอมิโลสมีผลต่อความหนืดของพอลิเมอร์ผสมขณะหลอม โดยพอลิเมอร์หลอมมีความหนืดสูงขึ้นเมื่อปริมาณแอมิโลสมากขึ้น เนื่องจากแอมิโลสมีโครงสร้างเป็นเส้นตรง ทำให้แต่ละสายโซ่สามารถเข้าใกล้กันและพันกันได้ง่าย แตกต่างกับแอมิโลเพกตินที่มีโครงสร้างเป็นกิ่ง การเข้าใกล้กันของแต่ละสายโซ่จึงเกิดได้ยากกว่า เช่นเดียวกับเมื่อมีปริมาณสตาร์ชในพอลิเมอร์ผสมมากขึ้น แสดงว่าอัตราส่วนของแอมิโลสเพิ่มขึ้น ทำให้พอลิเมอร์หลอมมีความหนืดเพิ่มขึ้น ส่วนในพอลิเมอร์ผสมที่ใช้สตาร์ชที่ประกอบด้วยแอมิโลเพกตินเพียงอย่างเดียวนั้น พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณสตาร์ชน้อยกว่า 50 wt% มีความหนืดมากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณสตาร์ชมากกว่า 50 wt% เนื่องจากพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีปริมาณมากไปขัดขวางการตัดของสายโซ่แอมิโลเพกตินของโมเลกุลของสตาร์ชในระหว่างกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน

Stenhouse *et al.* (1996) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณสตาร์ชข้าวโพดในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ที่เตรียมด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์มและใช้กลีเซอรอลและน้ำเป็นพลาสติกไซเซอร์ (3:2 wt%) โดยนำสตาร์ชข้าวโพดและน้ำมาผสมให้เข้ากันด้วยมือ ตามด้วยกลีเซอรอลและเม็ดพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ที่บดเป็นผงแล้ว ผสมส่วนผสมทั้งหมดเข้าด้วยกันด้วยเครื่องผสม อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างสตาร์ชข้าวโพดและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์เป็น 1:1 และ 2:1 ส่วนอัตราส่วนระหว่างสตาร์ชข้าวโพดและพลาสติกไซเซอร์ ประมาณ 3:2 จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม สภาวะที่ใช้ในการขึ้นรูปเป็นดังนี้ อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปจากโซนป้อนวัตถุดิบถึงหัวดายอยู่ในช่วง 90–135°C ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 40 rpm และที่เป่าออกมาจากหัวดายมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 60–150 mm ความหนา 0.02–0.14 mm เมื่อนำฟิล์มไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นตามปริมาณสตาร์ชที่เพิ่มขึ้น ส่วนสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับปริมาณของสตาร์ชเช่นกัน โดยความสามารถในการดึงยืด ณ จุดขาด ความสามารถในการต้านทานแรงดึง และค่ามอดูลัสของตัวอย่างฟิล์มลดลงเมื่อปริมาณของสตาร์ชเพิ่มขึ้น เนื่องจากส่งผลให้พอลิเมอร์หลอมมีความหนืดสูง ทำให้การทำลายแกรนูลของสตาร์ชข้าวโพดเกิดได้ไม่สมบูรณ์ อีกทั้งน้ำยังเป็นพลาสติกไซเซอร์ที่ทำให้เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเปราะอีกด้วย นอกจากนี้เมื่อนำไปตรวจสอบลักษณะ

พื้นผิวรอยหักด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าลักษณะพื้นผิวรอยหักของตัวอย่างฟิล์มแสดงผลสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม โดยความเป็นเนื้อเดียวกันของพอลิเมอร์ผสมลดลงและขรุขระมากขึ้นเมื่อมีปริมาณสตาร์ชเพิ่มขึ้น

Simmons and Thomas (1998) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณแอมิโลสและแอมิโลเพกตินในสตาร์ชข้าวโพดต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ โดยใช้กลีเซอรอลและน้ำเป็นพลาสติกไซเซอร์ (15 และ 10 wt% ตามลำดับ) ผสมกับสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยผันแปรปริมาณของสตาร์ชในพอลิเมอร์ผสมเป็น 15, 30, 50, 70 และ 85 wt% นำเม็ดพอลิเมอร์ผสมที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) พบว่าพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ยังคงเป็นเฟสต่อเนื่องถึงแม้ว่าจะมีสตาร์ชผสมอยู่ในพอลิเมอร์ผสมปริมาณมากก็ตาม แต่มีการเกิดรูพรุนที่พื้นผิวเพิ่มขึ้น เนื่องจากพลาสติกไซเซอร์บางส่วน (น้ำ) ที่มีอยู่ในตัวอย่างตามปริมาณสตาร์ชที่เพิ่มขึ้นได้ระเหยไประหว่างกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน ส่วนปริมาณแอมิโลสมีผลต่อความเข้ากันได้ระหว่างสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ โดยพอลิเมอร์ผสมจะมีความเป็นเนื้อเดียวกันลดลงเมื่อปริมาณแอมิโลสในสตาร์ชเพิ่มขึ้น

Jiang et al. (2006) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ในพอลิเมอร์ผสมระหว่างอะซิทิลเลตสตาร์ช (acetylated starch) และพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ ที่ขึ้นรูปแบบกดอัดโดยอาศัยความร้อน โดยใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์และทำการเตรียมโดยนำอะซิทิลเลตสตาร์ชกับกลีเซอรอลผสมกันด้วยมือในอัตราส่วน 2:1 โดยน้ำหนัก เก็บไว้ 24 ชั่วโมงก่อนนำไปผสมกับพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยเครื่องผสม ณ อุณหภูมิห้อง โดยผันแปรปริมาณของพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ในช่วง 15-75 wt% จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นซีทพอลิเมอร์ผสมสตาร์ช/พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชันตามสภาวะที่ใช้ดังนี้ อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปประมาณ 150°C ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 100 rpm แล้วนำพอลิเมอร์หลอมที่เอ็กซ์ทรูดมากดอัดเป็นซีท จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า การผสมพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ทำให้อะซิทิลเลตสตาร์ชมีความสามารถในการต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าความสามารถในการดึงยืด ณ จุดขาดของพอลิเมอร์ผสมอะซิทิลเลตสตาร์ชลดลงเมื่อปริมาณพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น เนื่องจากพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์มีความเป็นผลึกมากกว่า ดังนั้นจึงให้ความยืดหยุ่นต่ำลง โดยพอลิเมอร์ผสมอะซิทิลเลตสตาร์ชมีความยืดหยุ่นมากกว่าพอลิเมอร์ผสมสตาร์ช แสดงว่าอะซิทิลเลตสตาร์ชผสมกับพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ได้เป็นเนื้อเดียวกันมากกว่าสตาร์ชที่ไม่ได้ผ่านการดัดแปร นอกจากนี้พบว่าสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับปริมาณของพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ โดยพอลิเมอร์ผสมมีอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์เพิ่มมากขึ้น แสดงว่าแกรนูลของอะซิทิลเลตสตาร์ช บางส่วนถูกทำลายอย่างสมบูรณ์ ทำให้อะซิทิลเลตสตาร์ช

สามารถเข้ากันได้ดีกับพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ ส่วนความเสถียรทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสม พบว่าการผสมพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ช่วยเพิ่มความเสถียรทางความร้อนให้กับอะซิติกเลตสตาร์ช และเพิ่มขึ้นตามปริมาณพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ที่เพิ่มขึ้นอีกด้วย

Orts *et al.* (2007) ศึกษาอิทธิพลของปริมาณพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ และชนิดพลาสติกไซเซออร์ (น้ำ กลีเซอรอล และกรดอะมิโน) ต่อสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างสตาร์ชข้าวสาลีและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยนำส่วนผสมทั้งหมดไปผสมกันด้วยเครื่องผสม และนำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมงเพื่อให้สตาร์ชเกิดการพลาสติกไซเซชัน ก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นเส้นและเม็ดพอลิเมอร์ผสมสตาร์ชระหว่างพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยมีการผันแปรปริมาณของพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ในช่วง 20–80 wt% อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปจากโซนป้อนวัตถุดิบถึงหัวดายอยู่ในช่วง 85–130°C จากการนำตัวอย่างไปตรวจสอบด้วยเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน พบว่าพีกที่แสดงอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์ผสมมีเพียงพีกเดียว แสดงว่าพอลิเมอร์ผสมมีความเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลของสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์สามารถเข้ากันได้ดี ส่วนความไม่เข้าตัวของพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ส่งผลให้ความต้านทานการดูดซับความชื้นลดลง ส่วนอิทธิพลของพลาสติกไซเซออร์ พบว่ามีผลต่อสมบัติเชิงกลของเส้นพอลิเมอร์ผสม โดยการผสมอนุพันธ์ของกรดอะมิโน (amino acid derivative) ส่งผลให้มีความสามารถในการดึงยึด ณ จุดขาดมากกว่าการใช้กลีเซอรอลล้วนเป็นพลาสติกไซเซออร์ แสดงว่าการเติมอนุพันธ์ของกรดอะมิโนในพอลิเมอร์ผสมสามารถทำหน้าที่เป็นสารช่วยผสม (compatibilizer) ที่ดีให้กับพอลิเมอร์ผสมระหว่างสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ได้อีกด้วย

นอกจากนี้จากการตรวจสอบเอกสารจากสิทธิบัตร พบว่าในปี 1994 Mayer *et al.* (1994) ได้จดสิทธิบัตรเกี่ยวกับกระบวนการขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม โดยใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซออร์ และใส่ซิงค์สเตียเรต (zinc stearate) หรือแป้งทัลคัม (talc) เป็นสารเติมแต่ง โดยทำการผสมสตาร์ช พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ และซิงค์สเตียเรต (หรือบางสูตรที่เติมแป้งทัลคัม) ก่อนผสมกับกลีเซอรอลและน้ำที่ผสมไว้ โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์เป็น 1:1 จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม โดยสภาวะที่ใช้เป็นดังนี้ อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปจากโซนป้อนวัตถุดิบถึงหัวดายอยู่ในช่วง 105–140°C และความเร็วยรอบของสกรูเท่ากับ 40–50 rpm นอกจากนี้ในสิทธิบัตรได้รายงานว่ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีการผสมซิงค์สเตียเรต มีความสามารถในการต้านทานแรงดึงเท่ากับ 5.6 MPa แต่เมื่อผสมแป้งทัลคัม ความสามารถในการต้านทานแรงดึงสูงเพิ่มขึ้นถึง 28.8 MPa และมีค่าต้านทานการซึมผ่านของก๊าซเป็น $1.5 \text{ g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$

บทที่ 3 วิธีวิจัย

1. การเตรียมเรซินเทอร์โมพลาสติกสตาโรลจากสตาโรลสำหรับอัดด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน

ด้วยการผสมสตาโรลสำหรับอัด และกลีเซอรอลในเครื่องผสม (all purpose planetary mixer) (Tong Hor Machine Lex Product, Japan) เป็นเวลา 20 นาที โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกลีเซอรอลต่อสตาโรลสำหรับอัดเป็น 25:100, 30:100 และ 35:100 โดยน้ำหนัก เก็บส่วนผสมไว้ในถุงปิดผนึก ณ อุณหภูมิห้อง 1 คืน ก่อนนำไปขึ้นรูปเป็นเส้นเทอร์โมพลาสติกสตาโรลด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (twin-screw extruder) (LTE-20-40, Labtech Engineering, Thailand) ชนิดสกรูหมุนไปในทิศทางเดียวกันและฟันสกรูขบกันโดยสมบูรณ์ (fully intermeshing co-rotating twin-screw extruder) ซึ่งมีอัตราส่วนระหว่างความยาวของสกรูต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู (L/D) เป็น 40:1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรูเท่ากับ 20 mm และหัวดายมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 mm สภาวะที่ใช้ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาโรลทุกสูตรเหมือนกัน ดังนี้ อัตราการป้อนพลาสติกไฮสตาโรลอยู่ที่ 11 rpm อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปเรียงจากโซนป้อนวัตถุดิบ (hopper) ถึงหัวดาย (die) คือ 70/90/110/120/130/135/135/140/140/135°C และความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 190 rpm จากนั้นนำเส้นเทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่เตรียมได้ไปทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ตัดด้วยเครื่องตัดเม็ด (pelletizer) (LZ-120, Labtech Engineering, Thailand) ให้มีความยาว 2.5 mm ด้วยความเร็วการตัดเม็ด 25 m/min แล้วนำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาโรลไปอบที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลาอย่างน้อย 12 ชั่วโมง เก็บในถุงปิดผนึก ณ อุณหภูมิห้อง เพื่อนำไปวิเคราะห์และทดสอบต่อไป

2. การเตรียมเรซินพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรล-เอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน

อบเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาโรลและเม็ดพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ (เอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์) ที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลาอย่างน้อย 12 ชั่วโมง นำเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาโรลแต่ละสูตรมาผสมกับเม็ดพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ในถุงพลาสติก โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาโรลและเม็ดเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์เป็น 60:40, 40:60 และ 20:80 wt% โดยมีการผันแปรปริมาณกลีเซอรอล เป็น 25, 30 และ 35 ส่วนในสตาโรล 100 ส่วนโดยน้ำหนัก ขึ้นรูปเป็นเส้นเทอร์โมพลาสติกผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (laboratory twin-screw extruder) (LTE-20-40, Labtech Engineering, Thailand) สภาวะที่ใช้ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกผสมทุกสูตรเหมือนกัน ดังนี้ อัตราการป้อนเม็ดเทอร์โมพลาสติกทั้งสองชนิดที่ผสมไว้ในถุงพลาสติก อยู่ที่ 5 rpm อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปเรียงจากโซนป้อน

วัตถุดิบถึงหัวตาย คือ 75/105/130/150/160/160/165/165/160/160°C และความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 190 rpm นำเส้นเทอร์โมพลาสติกผสมที่เตรียมได้ไปทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ตัดด้วยเครื่องตัดเม็ด ให้มีความยาว 2.5 mm ด้วยความเร็ว 25 m/min แล้วนำเม็ดวัสดุผสมไปอบที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลาอย่างน้อย 12 ชั่วโมง เก็บในถุงปิดผนึก ณ อุณหภูมิห้อง เพื่อนำไปวิเคราะห์และทดสอบต่อไป

3. การเตรียมฟิล์มจากพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช-เอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์โดยกระบวนการเป่าฟิล์ม

อบเม็ดเทอร์โมพลาสติกผสมและเม็ดพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลาอย่างน้อย 12 ชั่วโมง นำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มด้วยเครื่องเป่าขึ้นรูปฟิล์มแบบสกรูเดี่ยว (film blowing single screw extruder) (L-F 400, Labtech Engineering, Thailand) ซึ่งมีอัตราส่วนระหว่างความยาวของสกรูต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรู (L/D) เป็น 32:1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของสกรูเท่ากับ 25 มิลลิเมตร สภาวะที่ใช้ในการขึ้นรูปฟิล์มพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์มีค่าเท่ากัน ดังนี้ อุณหภูมิที่ใช้ในการขึ้นรูปเรียงจากโซนป้อนวัตถุดิบถึงหัวตาย คือ 170/170/180/190/190/185/180°C ความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 30 rpm ความเร็วของลูกกลิ้งที่ดึงฟิล์ม (nip roll) เป็น 4.0 m/min ความหนาของฟิล์มอยู่ในช่วง 0.04–0.05 mm เก็บฟิล์มในถุงปิดผนึก ณ อุณหภูมิห้อง เพื่อนำไปวิเคราะห์และทดสอบต่อไป

4. การตรวจสอบดัชนีการไหลของพอลิเมอร์หลอม (melt flow index, MFI) ของเรซินเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช และเรซินวัสดุผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์

อบตัวอย่างเม็ดพลาสติกที่เตรียมได้ในตู้อบลมร้อน (hot air oven) (Binder FD 53, Scientific promotion Co., Ltd., USA) ที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลาอย่างน้อย 12 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบดัชนีการไหลด้วยเครื่องทดสอบอัตราการไหลของพอลิเมอร์หลอม (MFI2–203, Custom Scientific Instrument, USA) โดยสภาวะที่ใช้ เป็นดังนี้ ให้ความร้อนกับตัวอย่างที่อุณหภูมิ 190°C โดยให้ความร้อนเบื้องต้นกับตัวอย่างก่อนวางหัวกด (preheat) เท่ากับ 6 นาที และน้ำหนักหัวกดเท่ากับ 2.16 kg

5. การทดสอบ/ตรวจสอบสมบัติทางสัณฐานวิทยา เชิงเคมี เชิงความร้อน เชิงกล และสภาพการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาติค-เอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์

5.1 การตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา

หักตัวอย่างฟิล์มที่เตรียมได้ให้ขาดออกจากกันไนโตรเจนเหลว โดยหักในทิศทางเดียวกับกระบวนการขึ้นรูป ติดตัวอย่างบนเทปคาร์บอนที่ติดบนสตัปอลูมิเนียม นำไปเคลือบทองภายใต้สภาวะสุญญากาศ ก่อนนำไปตรวจสอบลักษณะพื้นผิวรอยหัก (fracture surface) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดความละเอียดสูง (field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S4700, Hitachi, Japan)

5.2 การตรวจสอบโครงสร้างทางเคมี ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

ตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของตัวอย่างเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาติค และตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาติค/พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยเครื่องวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) (Tensor 27, Bruker, Germany) ในโหมดการสะท้อน (attenuated total reflection, ATR) โดยใช้จำนวนครั้งที่สแกนเท่ากับ 32 ครั้ง ความละเอียดในการสแกน (resolution) เท่ากับ 4 cm^{-1} และเลขคลื่น (wavenumber) ในช่วง $4,000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$

5.3 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกและส่วนอสัณฐาน ด้วยเทคนิค X-ray diffractometry (XRD)

ตรวจสอบโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของตัวอย่างเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาติค และตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาติค/พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยเครื่องวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) (X'pert Powder, PANalytical B.V., Netherlands) สแกนในช่วง $0\text{--}40^\circ$ ด้วยความเร็ว $4^\circ/\text{min}$

5.4 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อน ด้วยเทคนิค differential scanning calorimetry (DSC)

วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของตัวอย่างเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาติค และตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาติค/พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (differential scanning calorimeter, DSC) (TGA/DSC1 STAR[®], Mettler Toledo, Switzerland) เตรียมตัวอย่างโดยตัดเม็ดหรือฟิล์มตัวอย่างให้มีน้ำหนักประมาณ 6 mg บรรจุลงในถ้วยอะลูมิเนียมขนาด $40\text{ }\mu\text{l}$ สภาพะที่ใช้ในการวิเคราะห์เม็ดและฟิล์มตัวอย่างเป็นดังนี้ ให้ความร้อนกับตัวอย่างจากอุณหภูมิ

ในช่วง 30 ถึง 230°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C/min จากนั้นลดอุณหภูมิจาก 230 ถึง 20°C ด้วยอัตราเร็ว 20°C/min รักษาอุณหภูมิคงที่ไว้ที่ 20°C เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิจาก 20 ถึง 250°C ด้วยอัตราเร็วการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนระหว่างการทดสอบเท่ากับ 50 ml/min

5.5 การตรวจสอบความเสถียรทางความร้อน ด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA)

วิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนของตัวอย่างเม็ดเทอร์โมพลาสติกสตาโรล และตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรล/พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ ด้วยเครื่องวิเคราะห์อุณหภูมิการเสื่อมสลายและการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (thermogravimetric analyzer, TGA) (TGA/DSC1 STAR[®], Mettler Toledo, Switzerland) เตรียมตัวอย่างโดยตัดเม็ดหรือฟิล์มตัวอย่างให้มีน้ำหนักประมาณ 5 mg บรรจุลงในถ้วยกระเบื้องทนความร้อน (porcelain crucible) ขนาด 100 µl สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์เม็ดและฟิล์มตัวอย่างเป็นดังนี้ ให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 30 ถึง 600°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 20°C/min ทำภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจนในระหว่างการทดสอบเท่ากับ 50 ml/min

5.6 การทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง

ตัดตัวอย่างฟิล์มที่เตรียมได้ให้มีรูปร่างเป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้า มีความกว้าง 20 mm และยาว 100 mm วัดความหนาของตัวอย่างแต่ละแผ่นด้วยไมโครมิเตอร์แบบดิจิตอล ควบคุมสภาวะของตัวอย่างฟิล์มก่อนทดสอบให้มีปริมาณความชื้นเท่ากันโดยเก็บไว้ในภาชนะควบคุมความชื้นที่มีสารละลายอิ่มตัวโซเดียมไนเตรด ณ อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ประมาณ 65% เป็นเวลา 48 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึง (universal testing machine) (5900, Instron, USA) กำหนดสภาวะที่ใช้ในการทดสอบอ้างอิงตาม ASTM D 822-98 ดังนี้ อัตราเร็วของการดึง (crosshead speed) เท่ากับ 50 mm/min ขนาดโหลดเซลล์ (load cell) เท่ากับ 50 kN ระยะจับยึดตัวอย่าง (grip distance) เท่ากับ 25 mm และระยะทดสอบ (gauge length) เท่ากับ 50 mm โดยมีการทดสอบตัวอย่างละ 10 ซ้ำ

5.7 การตรวจสอบการซึมผ่านของไอน้ำ

เตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจสอบการซึมผ่านของไอน้ำ โดยตัดตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์ผสมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรล/พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ และฟิล์มพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ให้เป็นวงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 65 mm ตัวอย่างละ 5 ซ้ำ วัดความหนาของตัวอย่างแต่ละแผ่นด้วยไมโครมิเตอร์แบบดิจิตอล ก่อนนำไปทดสอบสมบัติการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำ

น้ำ อ้างอิงตาม ASTM E96-93 เลือกใช้วิธีบรรจุสารดูดซับความชื้น (desiccant method) โดยใช้ตู้ควบคุมอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ (temperature and humidity chamber) (KBF240, Binder, Germany) ที่อุณหภูมิ 30°C ความชื้นสัมพัทธ์ 90% ชั่งน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงทุก 24 ชั่วโมง เป็นเวลา 14 วัน นำค่าที่ได้มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักกับเวลา ค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor transmission rate, WVTR) คำนวณได้จากความชันของเส้นกราฟหารด้วยพื้นที่การทดสอบ จากนั้นนำมาคำนวณหาค่าการซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor permeability, WVP) ตามสมการ (1)

$$WVP = \frac{WVTR \times L}{\Delta P} \quad (1)$$

โดย

WVP = water vapor permeability (g.m/m².s.Pa)

WVTR = water vapor transmission rate (g/m².s)

L = ความหนาของตัวอย่าง (m)

ΔP = ความแตกต่างของความดันไอน้ำของฟิล์มในระหว่างการทดสอบ (Pa)

5.8 การตรวจสอบการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน

เตรียมตัวอย่างได้โดยตัดตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์ผสม และฟิล์มพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ให้เป็นวงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 130 mm วัดความหนาของตัวอย่างแต่ละแผ่นด้วยไมโครมิเตอร์แบบดิจิตอล ควบคุมสภาวะของตัวอย่างฟิล์มก่อนทดสอบให้มีปริมาณความชื้นเท่ากันโดยเก็บไว้ในภาชนะควบคุมความชื้นที่มีสารละลายอิมมิดัวเคลเซียมคลอไรด์ ณ อุณหภูมิห้อง ความชื้นสัมพัทธ์ประมาณ 50% เป็นเวลา 40 ชั่วโมง หลังจากนั้นทดสอบด้วยเครื่องทดสอบอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (8501, Illinois, United States of America) และนำไปคำนวณหาค่าการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (oxygen permeability, OP) จากสมการ (2) โดยทำการทดลองตัวอย่างละ 5 ซ้ำ

$$OP = \frac{OTR \times L}{\Delta P} \quad (2)$$

โดย

OP = oxygen permeability (cc.m /m².s.Pa)

OTR = oxygen transmission rate (cc/m².s)

L = ความหนาของตัวอย่าง (m)

ΔP = ความแตกต่างของความดันไอน้ำในระหว่างการทดสอบ (Pa)

บทที่ 4 ผลและวิจารณ์

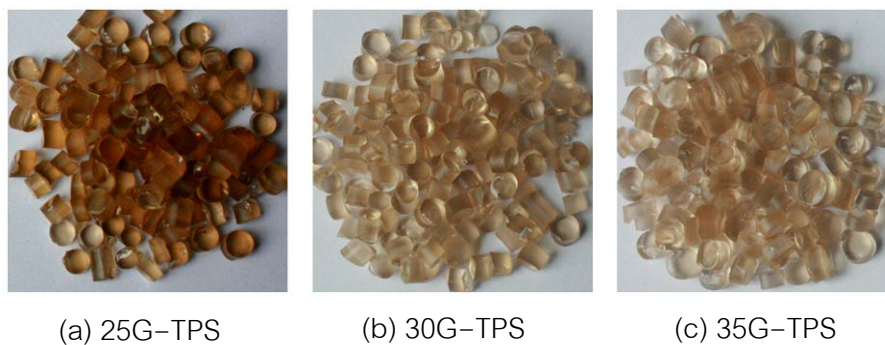
เนื่องจากเทอร์โมพลาสติกสตาซ (TPS) เป็นพอลิเมอร์ที่มีความต้านทานความชื้นและความร้อนต่ำ ส่งผลให้มีข้อจำกัดที่จะนำไปใช้งาน ดังนั้นจึงได้มีการปรับปรุงสมบัติดังกล่าวด้วยการผสมกับพอลิเมอร์ที่สามารถแตกสลายได้ทางชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบปิโตรเลียม ในงานวิจัยนี้ได้มีการศึกษาอิทธิพลของปริมาณกลีเซอรอล และ พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ (EVOH) ต่อสมบัติเชิงกล สัณฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน และสภาพการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจนของฟิล์มวัสดุผสมที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม

1. การเตรียมเรซินเทอร์โมพลาสติกสตาซจากสตาซมันส์สำเร็จรูปด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน

เมื่อนำสตาซมันส์สำเร็จรูปไปผ่านการพลาสติกไซเซชัน (plasticization) ด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยมีการใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ และใช้สภาวะในกระบวนการเอ็กซ์ทรูชันเหมือนกัน (อุณหภูมิ อัตราการป้อน และความเร็วรอบของสกรู) ดังแสดงในตารางที่ 5 อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างกลีเซอรอลต่อสตาซมันส์เป็น 25:100, 30:100, 35:100 และ 40:100 พบว่าในการเตรียม TPS ที่กลีเซอรอลต่อสตาซมันส์สำเร็จรูปเป็น 25:100 โดยน้ำหนัก (25G-TPS) นั้นมีทอร์ค (torque) (ประมาณ 59%) และความดันภายในบาร์เรล (55-60 bar) เกิดขึ้นค่อนข้างสูง ทำให้ TPS ที่เตรียมได้มีสีน้ำตาลเข้ม และแข็งเปราะ (ภาพที่ 6a) ทั้งนี้เป็นผลจากปริมาณกลีเซอรอลที่น้อยทำให้ได้ TPS ที่มีความหนืดสูง เมื่อปริมาณกลีเซอรอลที่ใช้ในการเตรียม TPS เพิ่มขึ้น (30G-TPS) ส่งผลให้ทอร์คและความดันภายในบาร์เรลลดลงเหลือประมาณ 57% และ 35-40 bar ตามลำดับ ส่วนเส้น TPS ที่ได้คงตัวข้างล่าง มีสีน้ำตาลอ่อน และเส้นผ่านศูนย์กลางลดลง (ภาพที่ 6b) ในขณะที่การเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลขึ้นเป็น 35 ส่วน (35G-TPS) ทำให้ทอร์คและความดันภายในบาร์เรลลดลงอีก และเหลือประมาณ 54% และ 30-32 bar ตามลำดับ ส่วนเส้น TPS มีสีน้ำตาลอ่อนกว่า 30G-TPS เล็กน้อย (ภาพที่ 6c) อย่างไรก็ตามเมื่อกลีเซอรอลมีปริมาณมากขึ้นถึง 40 ส่วน ทำให้เส้น TPS ที่ได้มีลักษณะค่อนข้างนิ่มและไวต่อความชื้น เมื่อนำมาตัดเม็ดแล้วทำให้แยกออกจากกันได้ง่าย ซึ่งจะมีผลต่อการผสมกับเม็ด EVOH ในขั้นตอนต่อไป ดังนั้นจึงเลือกอัตราส่วนของกลีเซอรอลต่อสตาซมันส์สำเร็จรูปสูงสุดเท่ากับ 35:100 สำหรับการศึกษาในงานวิจัยนี้

ตารางที่ 5 สภาวะในการเตรียม TPS ด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยมีการผันแปรปริมาณกลีเซอรอล

ตัวอย่าง	โซนป้อนวัตถุดิบถึงหัวดาย (°C)	อัตราการป้อน (rpm)	ความเร็วรอบของสกรู (rpm)	ความดันภายใน บาร์เรล (bar)	ทอร์ค (%)
25G-TPS	70/90/110/120/130/135/135/140/140/135	11	190	55-60	59
30G-TPS	70/90/110/120/130/135/135/140/140/135	11	190	35-40	57
35G-TPS	70/90/110/120/130/135/135/140/140/135	11	190	30-32	54



(a) 25G-TPS

(b) 30G-TPS

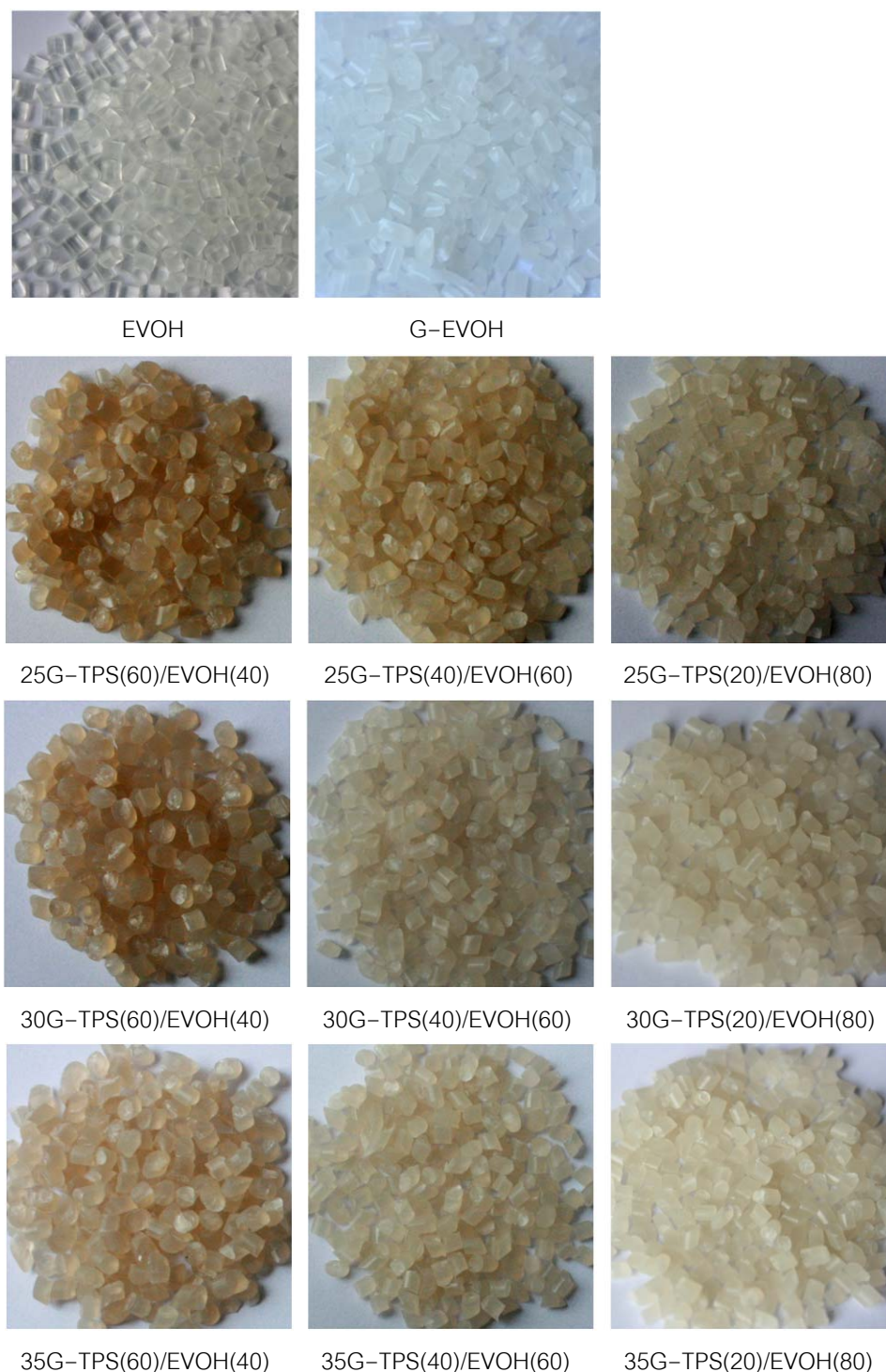
(c) 35G-TPS

ภาพที่ 6 ลักษณะปรากฏของเม็ด TPS ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยมีการผันแปรปริมาณกลีเซอรอล

จากการขึ้นรูปเม็ดวัสดุผสมเทอร์โมพลาสติกสตาโรล/พอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ (TPS/EVOH) โดยมีการผันแปรอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง TPS และ EVOH เท่ากับ 60:40 (TPS(60)/EVOH(40)), 40:60 (TPS(40)/EVOH(60)) และ 20:80 (TPS(20)/EVOH(80)) สภาวะที่ใช้ในการเตรียมวัสดุผสม ทอร์ค และความดันที่เกิดขึ้นในบาร์เรลแสดงในตารางที่ 6 พบว่าในการเตรียมเส้นวัสดุผสมที่มีปริมาณ EVOH มากที่สุด (TPS(20)/EVOH(80)) มีทอร์คและความดันภายในบาร์เรลเกิดขึ้น 60% และ 45 bar ตามลำดับ โดยเส้นวัสดุผสม TPS/EVOH ที่ออกมาจากหน้าดายสามารถขดเป็นวงได้ มีสีขาวขุ่น สีขาวออกเหลือง และสีเหลืองออกน้ำตาล ขึ้นอยู่กับปริมาณของ EVOH และกลีเซอรอล รวมถึงระดับของทอร์คและความดันที่เกิดขึ้นภายในบาร์เรล โดยสีของเม็ดวัสดุผสมเปลี่ยนจากสีเหลืองออกน้ำตาลเป็นสีขาวออกเหลืองเมื่อมีปริมาณ EVOH เพิ่มขึ้นจาก 40 เป็น 80% และสีมีแนวโน้มอ่อนลงเมื่อ TPS ในวัสดุผสมมีสัดส่วนของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นจาก 25 เป็น 35 ส่วน (ต่อสตาโรล 100 ส่วน) ดังแสดงในภาพที่ 7 นอกจากนี้ยังพบว่าทอร์คและความดันในบาร์เรลมีแนวโน้มลดลงเมื่อวัสดุผสมมีปริมาณ EVOH และกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเม็ดวัสดุผสมที่เตรียมได้จากอัตราส่วนของ 25G-TPS ต่อ EVOH เป็น 80:20 มีสีน้ำตาลเข้มและแข็งเปราะมาก ดังนั้นจึงเลือกใช้ TPS/EVOH ที่มีปริมาณ TPS สูงที่สุดคือ 60% (TPS(60)/EVOH(40)) สำหรับการเป่าขึ้นรูปฟิล์มในขั้นถัดไป

ตารางที่ 6 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมเม็ดวัสดุผสม TPS/EVOH ด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยมีการผันแปรปริมาณกลีเซอรอลใน TPS และปริมาณของ EVOH

ตัวอย่าง	โซนป้อนวัตถุดิบถึงหัวตาย (°C)	อัตราการป้อน (rpm)	ความดันภายในบาร์เรล (bar)	ทอร์ค (%)
25G-TPS(60)/EVOH(40)	75/105/130/150/160/160/165/165/160/160	5	68-75	65
30G-TPS(60)/EVOH(40)	75/105/130/150/160/160/165/165/160/160	5	65-70	64
35G-TPS(60)/EVOH(40)	75/105/130/150/160/160/165/165/160/160	5	58-60	58
25G-TPS(40)/EVOH(60)	75/105/130/150/160/160/165/165/160/160	5	49-53	59
30G-TPS(40)/EVOH(60)	75/105/130/150/160/160/165/165/160/160	5	45-52	59
35G-TPS(40)/EVOH(60)	75/105/130/150/160/160/165/165/160/160	5	45-49	58
25G-TPS(20)/EVOH(80)	75/105/130/150/160/160/165/165/160/160	5	43-46	58
30G-TPS(20)/EVOH(80)	75/105/130/150/160/160/165/165/160/160	5	43-45	58
35G-TPS(20)/EVOH(80)	75/105/130/150/160/160/165/165/160/160	5	40-45	58
G-EVOH	75/105/130/150/160/160/165/165/160/160	6	20-25	54



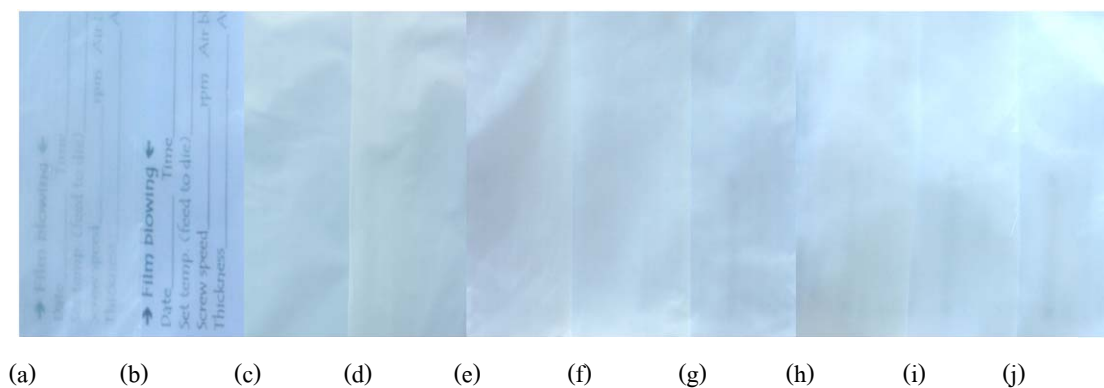
ภาพที่ 7 ลักษณะปรากฏของเม็ดวัสดุผสม TPS/EVOH ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยมีการผันแปรปริมาณกลีเซอรอลใน TPS และปริมาณของ EVOH

จากการขึ้นรูปฟิล์ม EVOH และฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH (ภาพที่ 8) จากเม็ดวัสดุผสมที่เตรียมได้ โดยสภาวะที่ใช้ในการเป่าขึ้นรูปฟิล์มแสดงในตารางที่ 7 พบว่าฟิล์ม EVOH (ภาพที่ 8a) มีลักษณะโปร่งแสง

และขุ่นกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบกับฟิล์ม EVOH ที่มีการผสมกลีเซอรอล (G-EVOH) (ภาพที่ 8b) เมื่อผสม TPS เข้ากับ EVOH พบว่าวัสดุผสมที่มี EVOH ปริมาณ 40–80% สามารถขึ้นรูปเป็นฟิล์มได้ทุกสูตรยกเว้น สูตรที่มี 25G-TPS ปริมาณ 60% เนื่องจากพอลิเมอร์หลอมมีความแข็งแรงในแนวเส้นรอบวงของลูกโป่ง (bubble) ต่ำ ทำให้ไม่สามารถเป่าขึ้นรูปฟิล์มแบบต่อเนื่องได้ (ภาพที่ 9) สำหรับฟิล์มที่ขึ้นรูปได้ พบว่าฟิล์ม ที่มีปริมาณ TPS มากที่สุด (TPS(60)/EVOH(40)) (ภาพที่ 8c–8d) มีลักษณะทึบแสงและสีขาวขุ่น เมื่อ ฟิล์มวัสดุผสมมีปริมาณ EVOH เพิ่มขึ้นเป็น 60% พบว่าฟิล์มที่ได้มีความโปร่งแสงมากขึ้น นอกจากนี้การ เพิ่มปริมาณกลีเซอรอลยังส่งผลให้ฟิล์มที่ได้โปร่งแสงมากขึ้น (ภาพที่ 8e–8g) จนสามารถมองเห็น ตัวหนังสือที่อยู่ด้านล่างฟิล์มได้เล็กน้อย ส่วนฟิล์มที่มี EVOH ปริมาณเพิ่มขึ้นเป็น 80% (TPS(20)/EVOH(80)) พบว่ามีความโปร่งแสงเพิ่มขึ้นอีก โดยเฉพาะอย่างยิ่งฟิล์มที่มีปริมาณกลีเซอรอลสูง (35G-TPS(20)/EVOH(80)) (ภาพที่ 8j) ดังนั้นฟิล์มวัสดุผสมมีความโปร่งแสงมากขึ้นตามปริมาณ EVOH และกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 7 สภาวะที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH ด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม โดยมีการผันแปรปริมาณกลีเซอรอลใน TPS และปริมาณของ EVOH

ตัวอย่าง	โซนป้อนวัตถุดิบถึงหัวตาย (°C)	ความเร็วรอบของสกรู (rpm)	ความดันภายในบาร์เรล (bar)	ทอร์ค (%)
25G-TPS(60)/EVOH(40)	170/170/180/190/190/185/180	26	68—75	65
30G-TPS(60)/EVOH(40)	170/170/180/190/190/185/180	26	65—70	64
35G-TPS(60)/EVOH(40)	170/170/180/190/190/185/180	26	58—60	58
25G-TPS(40)/EVOH(60)	170/170/180/190/190/185/180	26	49—53	59
30G-TPS(40)/EVOH(60)	170/170/180/190/190/185/180	26	45—52	59
35G-TPS(40)/EVOH(60)	170/170/180/190/190/185/180	26	45—49	58
25G-TPS(20)/EVOH(80)	170/170/180/190/190/185/180	26	43—46	58
30G-TPS(20)/EVOH(80)	170/170/180/190/190/185/180	26	43—45	58
35G-TPS(20)/EVOH(80)	170/170/180/190/190/185/180	26	40—45	58
EVOH	170/170/180/190/190/185/180	36	120—130	60
G-EVOH	170/170/180/190/190/185/180	38	115—120	57



ภาพที่ 8 ลักษณะปรากฏของฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม (a) EVOH, (b) G-EVOH, (c) 30G-TPS(60)/EVOH(40), (d) 35G-TPS(60)/EVOH(40), (e) 25G-TPS(40)/EVOH(60), (f) 30G-TPS(40)/EVOH(60), (g) 35G-TPS(40)/EVOH(60), (h) 25G-TPS(20)/EVOH(80), (i) 30G-TPS(20)/EVOH(80) และ (j) 35G-TPS(20)/EVOH(80)

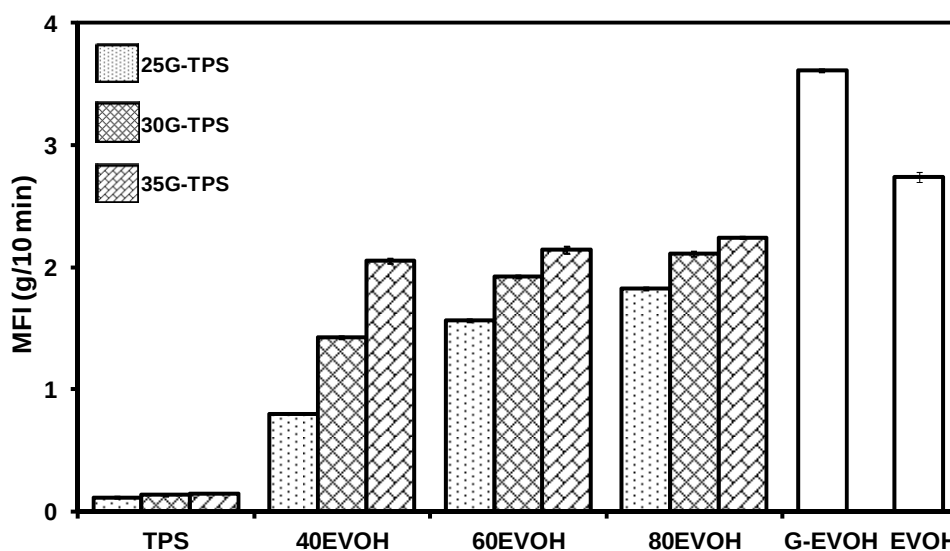


ภาพที่ 9 ลักษณะปรากฏของฟิล์มวัสดุผสม 25G-TPS(60)/EVOH(40) ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม

3. ดัชนีการหลอมไหลของ TPS และวัสดุผสม TPS/EVOH

ดัชนีการหลอมไหล (melt flow index, MFI) เป็นข้อมูลเบื้องต้นที่มีประโยชน์สำหรับอธิบายการไหลของพอลิเมอร์หลอมเมื่อได้รับความร้อน และการขึ้นรูปต่อจากเม็ดพลาสติกในขั้นตอนต่อไป โดยพอลิเมอร์ที่มีดัชนีการหลอมไหลสูง แสดงว่าเป็นพอลิเมอร์ที่มีความหนืดต่ำ จากภาพที่ 10 และตารางที่ 8 แสดงดัชนีการหลอมไหลของ TPS, EVOH และ TPS/EVOH โดยใช้อุณหภูมิ 190°C ให้ความร้อนกับตัวอย่างก่อนวางหัวกด (preheat) เท่ากับ 6 นาที น้ำหนักหัวกดที่ใช้เท่ากับ 2.16 kg พบว่า ดัชนีการหลอมไหลของ TPS ต่ำ

มาก อยู่ในช่วง 0.11–0.14 g/10 min และมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณกลีเซอรอลใน TPS เพิ่มขึ้น เนื่องจากกลีเซอรอลเป็นสารที่ไม่มีโมเลกุลขนาดเล็ก สามารถแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างสายโซ่ของสตาร์ชได้ง่าย ทำให้เกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของสตาร์ชด้วยพันธะไฮโดรเจน แทนพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของสตาร์ช แรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ของสตาร์ชจึงลดลง และทำให้โมเลกุลของสตาร์ชเคลื่อนที่ได้มากขึ้น ส่วน EVOH มีดัชนีการหลอมไหลที่สูงกว่า TPS มาก คือ 2.74 g/10 min เป็นผลให้หลังจากผสม TPS กับ EVOH แล้วทำให้ดัชนีการหลอมไหลของวัสดุผสม TPS/EVOH มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณของ EVOH เพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.79–2.24 g/10 min แสดงให้เห็นว่าการผสม EVOH กับ TPS ทำให้ได้วัสดุผสมที่มีความเหนียวต่ำกว่า TPS หรือทำให้ TPS มีความเหมาะสมในการขึ้นรูปด้วยกระบวนการทางความร้อนมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Villar *et al.* (1995) เห็นได้ชัดจากวัสดุผสมที่มีปริมาณกลีเซอรอลต่ำ (25G-TPS/EVOH และ 30G-TPS/EVOH) ในขณะที่วัสดุผสมที่มีปริมาณกลีเซอรอลสูงขึ้น (35G-TPS/EVOH) การเพิ่มปริมาณ EVOH นั้นไม่มีผลต่อค่าดัชนีการหลอมไหล นอกจากนี้ดัชนีการหลอมไหลของ TPS/EVOH ยังมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณกลีเซอรอล แต่แสดงแนวโน้มเพิ่มขึ้นในอัตราส่วนที่ลดลงเมื่อวัสดุผสมมีปริมาณ EVOH เพิ่มขึ้นจาก 40 เป็น 80%



ภาพที่ 10 ดัชนีการหลอมไหลของวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH

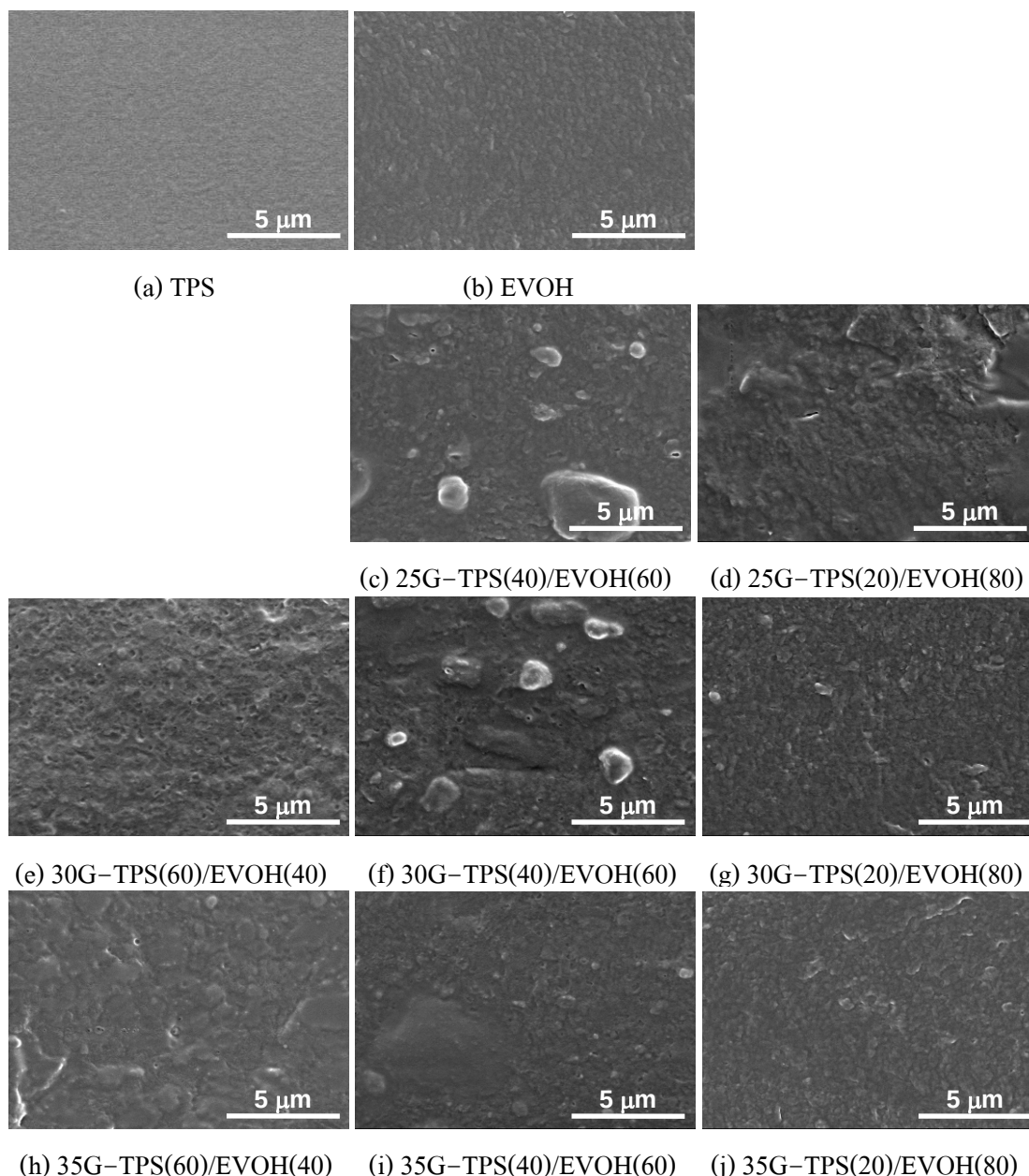
ตารางที่ 8 ดัชนีการหลอมไหลของวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH

ตัวอย่าง	MFI (g/10 min)
25G-TPS	0.11 ± 0.01
30G-TPS	0.13 ± 0.01
35G-TPS	0.14 ± 0.00
25G-TPS(60)/EVOH(40)	0.79 ± 0.00
30G-TPS(60)/EVOH(40)	1.42 ± 0.01
35G-TPS(60)/EVOH(40)	2.05 ± 0.02
25G-TPS(40)/EVOH(60)	1.56 ± 0.01
30G-TPS(40)/EVOH(60)	1.92 ± 0.01
35G-TPS(40)/EVOH(60)	2.14 ± 0.03
25G-TPS(20)/EVOH(80)	1.82 ± 0.03
30G-TPS(20)/EVOH(80)	2.11 ± 0.01
35G-TPS(20)/EVOH(80)	2.24 ± 0.02
G-EVOH	3.61 ± 0.01
EVOH	2.74 ± 0.04

4. ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุผสม TPS/EVOH

จากการตรวจสอบลักษณะพื้นผิวรอยหักของฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับ EVOH และ TPS ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าฟิล์ม EVOH มีลักษณะพื้นผิวเรียบและสม่ำเสมอ (ภาพที่ 11b) สำหรับ TPS ล้วนไม่สามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าฟิล์มได้ ในที่นี้จึงแสดงลักษณะพื้นผิวรอยหักจากเส้น TPS แทน โดยพบว่ามีลักษณะเนื้อเนียนเรียบ (ภาพที่ 11a) เมื่อนำ TPS ไปหลอมผสมกับ EVOH พบว่าพื้นผิวรอยหักของฟิล์ม TPS/EVOH มีลักษณะขรุขระและเป็นเนื้อเดียวกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณของ EVOH และกลีเซอรอล โดยพื้นผิวรอยหักมีลักษณะเรียบและเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ EVOH จาก 40 เป็น 80% และ ปริมาณกลีเซอรอลจาก 25 เป็น 35 ส่วน (เปรียบเทียบภาพที่ 11c-11d และ 11h-11j) ผลการวิจัยที่ได้นี้สอดคล้องกับการรายงานของ Nordqvist *et al.* (2010) ที่ได้ศึกษาเกี่ยวกับวัสดุผสมระหว่าง EVOH แอมิโนเพกติน และกลีเซอรอล โดยพบว่าพื้นผิวรอยหักของวัสดุผสมมีความขรุขระลดลงเมื่อปริมาณของแอมิโนเพกตินลดลง และปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น แสดงว่ากลีเซอรอลทำให้การผสมระหว่างวัสดุสองชนิดเข้ากันได้ดีขึ้น สำหรับฟิล์ม TPS/EVOH ที่มี EVOH ในปริมาณ 60% พบว่าพื้นผิวรอยหักมีลักษณะขรุขระ และมีแนวโน้มขรุขระลดลงเมื่อมีปริมาณกลีเซอรอล

เพิ่มขึ้นจาก 25 เป็น 35 ส่วน (25, 30, 35G-TPS40/EVOH60) ดังแสดงในภาพที่ 11e-11g ทั้งนี้เป็นผลมาจากการที่ TPS หลอมมีความหนืดสูงกว่า EVOH (ดูตารางที่ 8) เนื่องจากที่ EVOH 80% ปริมาณวัสดุทั้งสองชนิดในฟิล์มวัสดุผสมมีความแตกต่างกันมาก ทำให้วัสดุแต่ละชนิดแสดงวัฏภาคที่ชัดเจน คือ EVOH ประพฤติตัวเป็นวัฏภาคต่อเนื่อง (continuous phase) ส่วน TPS ที่มีปริมาณน้อยกว่าเป็นวัฏภาคที่กระจายตัว (disperse phase) พบว่าการกระจายตัวของ TPS ใน EVOH เกิดขึ้นได้ดีเนื่องจาก TPS มีปริมาณน้อยกว่า EVOH ถึง 4 เท่า ในกรณีที่ปริมาณ EVOH ลดลงเป็น 60% พบว่าพื้นผิวรอยหักขรุขระ เนื่องจาก TPS เป็นวัสดุที่มีความหนืดสูง ดังนั้น เมื่อมีปริมาณมากขึ้นทำให้เกิดการกระจายตัวได้ยากขึ้นเช่นกัน จากการกระจายตัวได้ยากของ TPS จึงทำให้มีการเกาะกลุ่มกันปรากฏขึ้นบนรอยหักของฟิล์ม แต่เมื่อปริมาณ EVOH ในฟิล์มวัสดุผสมลดลงเหลือน้อยกว่า TPS (40%) วัฏภาคต่อเนื่องจึงเปลี่ยนเป็น TPS ส่วน EVOH เป็นวัฏภาคกระจาย พบว่าพื้นผิวรอยหักขรุขระ แต่ไม่พบ TPS ที่เกาะกลุ่มกัน เนื่องจาก EVOH มีความหนืดน้อยกว่า TPS การกระจายตัวของ EVOH ใน TPS จึงเกิดได้ง่าย นอกจากนั้น ยังเป็นผลมาจากปริมาณของกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้น โดยกลีเซอรอลไม่เพียงแต่เป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับสตาร์ชเท่านั้น แต่ยังสามารถเป็นสารช่วยผสม (compatibilizer) ระหว่าง TPS และ EVOH อีกด้วย เนื่องจากกลีเซอรอลไปช่วยลดความหนืดของ TPS ทำให้มีความหนืดใกล้เคียงกับ EVOH มากขึ้นทำให้วัฏภาคที่กระจายตัวสามารถกระจายตัวได้ดีในวัฏภาคต่อเนื่องมากขึ้น

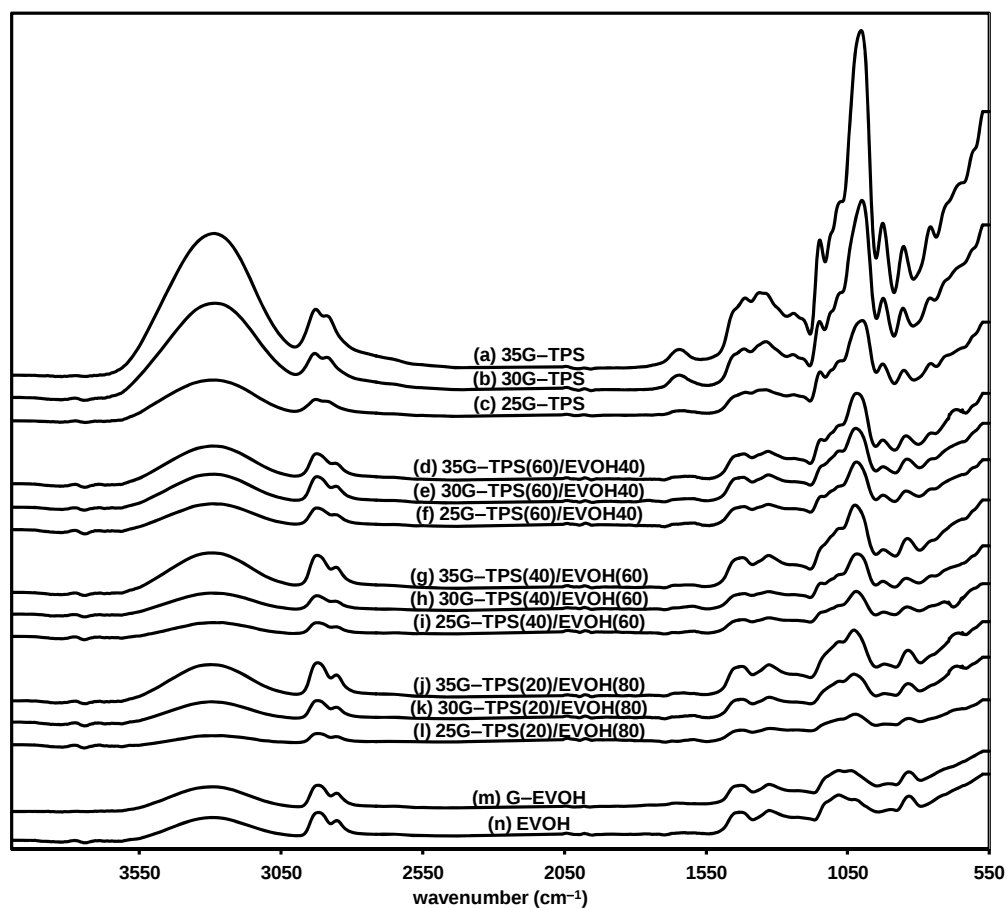


ภาพที่ 11 ภาพถ่ายพื้นผิวรอยหักของเส้น 30G-TPS พิล์ม EVOH และฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH จากกล้อง SEM ที่ 10 kV กำลังขยาย 8,000 เท่า

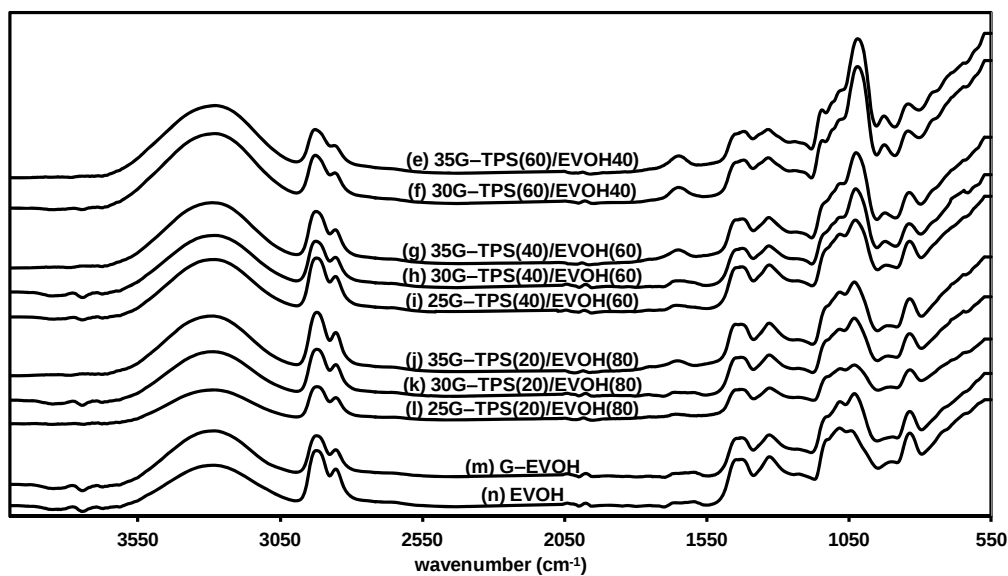
5. โครงสร้างทางเคมีของ TPS/EVOH จากเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) เป็นเทคนิคที่นำแสงอินฟราเรดมาประยุกต์ใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีของสาร โดยโมเลกุลแต่ละชนิดจะดูดกลืนแสงอินฟราเรดในช่วงความถี่ต่างกัน ทำให้เกิดการสั่นของพันธะ และแสดงลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละสารออกมาเป็นค่าสเปกตรัมที่มีรูปแบบต่างกัน ผลการวิเคราะห์เม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH ด้วยเทคนิค

FTIR ในช่วงเลขคลื่น $4,000-550\text{ cm}^{-1}$ ในโหมดการสะท้อน แสดงในภาพที่ 12 และ 13 โดย TPS แสดงพีคในช่วงเลขคลื่น $3,285-3,296\text{ cm}^{-1}$ (O—H stretching), $2,928-2,932\text{ cm}^{-1}$ (C—H stretching), $1,635-1,645\text{ cm}^{-1}$ (O—H stretching ของความชื้นใน TPS), $1,148-1,150\text{ cm}^{-1}$ (C—O stretching ของ C—O—H) และ $997-1,001\text{ cm}^{-1}$ (C—O stretching ของ C—O—C ในวงกลูโคไพราโนส (glucopyranose)) (ภาพที่ 12a–12c) ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Fang *et al.* (2002) และ Yang *et al.* (2006) นอกจากนั้นยังพบว่าเลขคลื่นของพีคของ O—H stretching ลดลงจาก $3,296\text{ cm}^{-1}$ เป็น $3,285\text{ cm}^{-1}$ เมื่ออัตราส่วนของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นจาก 25 เป็น 30–35 ส่วน แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของสตาร์ชเกิดอันตรกิริยากับกลีเซอรอลมากขึ้นที่บริเวณหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลสตาร์ชและกลีเซอรอลมีความแข็งแรงมากขึ้น นอกจากนี้ความสูงของพีคดังกล่าวเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อ TPS มีปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลมาจากในโครงสร้างของกลีเซอรอลมีหมู่ไฮดรอกซิล ส่วนเม็ดและฟิล์ม EVOH แสดงการเกิดพีคในช่วงเลขคลื่นที่ใกล้เคียงกัน คือ $2,918-2,922\text{ cm}^{-1}$ (C—H stretching) และ $1,080-1,082\text{ cm}^{-1}$ (C—O stretching ของ C—O—H) (Lagaron *et al.*, 2001) ดังแสดงในภาพที่ 12m–12n และ 13m–13n ยกเว้นในกรณีของ O—H stretching ของเม็ด ($3,296\text{ cm}^{-1}$) และฟิล์ม ($3,283\text{ cm}^{-1}$) แสดงพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่างกัน ทั้งนี้ อาจเป็นผลมาจากความชื้นของตัวอย่างฟิล์มวัสดุผสมเกิดอันตรกิริยากับสตาร์ชหรือกลีเซอรอลผ่านพันธะไฮโดรเจนที่หมู่ไฮดรอกซิลได้มากกว่าเม็ดวัสดุผสม เนื่องจากตัวอย่างฟิล์มมีความบางและพื้นที่ผิวสูงต่อน้ำหนัก จึงสามารถดูดซับความชื้นมากกว่าเม็ด เมื่อผสม TPS กับ EVOH พบว่าเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH แสดงพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นใกล้เคียงกับ TPS และ EVOH ล้วน (ภาพที่ 12d–12l) โดยพีคของ C—O stretching ของ C—O—C ในวงกลูโคไพราโนส และ C—O stretching ของ C—O—H ของสตาร์ช ($\sim 1,140\text{ cm}^{-1}$) เด่นชัดมากขึ้นเมื่อวัสดุผสมมีปริมาณ TPS เพิ่มขึ้น (ภาพที่ 12d–12l และ 13d–13l) ส่วนที่ C—O stretching ของ C—O—H ของ EVOH ($\sim 1,080\text{ cm}^{-1}$) จะเด่นชัดมากขึ้นตามปริมาณ EVOH หรือเมื่อมีปริมาณ TPS ในวัสดุผสมลดลง นอกจากนี้ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีแสดงให้เห็นว่าพีคขององค์ประกอบในวัสดุผสมไม่มีการเลื่อนตำแหน่งเลขคลื่น ดังนั้นปริมาณของกลีเซอรอลและ EVOH ไม่มีผลต่อความแข็งแรงของอันตรกิริยา (พันธะไฮโดรเจน) ในวัสดุผสม และการผสมระหว่าง TPS และ EVOH เป็นการผสมเข้ากันเชิงกายภาพ



ภาพที่ 12 สเปกตรัมของเม็ดวัสดุผสม เทียบกับ TPS และ EVOH

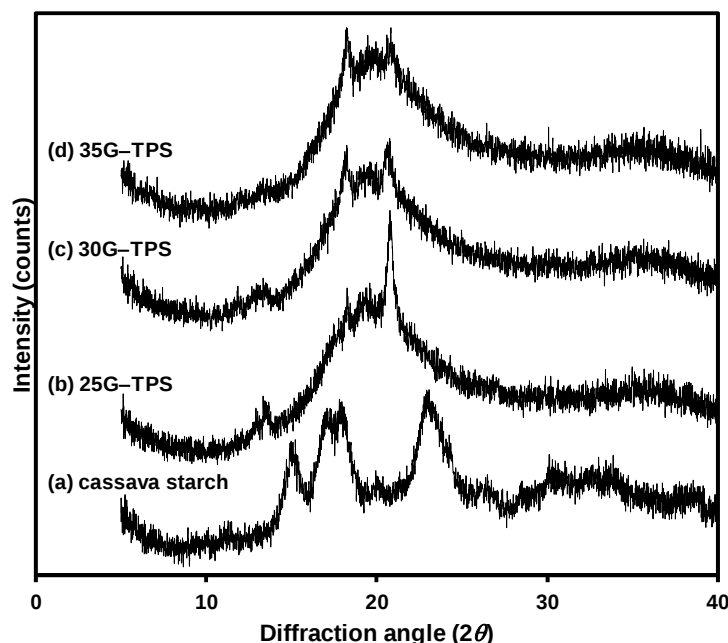


ภาพที่ 13 สเปกตรัมของฟิล์มวัสดุผสม เทียบกับ EVOH

อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนแปลงความเข้มของพีคสามารถนำไปใช้ในการเปรียบเทียบสัดส่วนระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่หรือเกิดขึ้นใหม่ในโครงสร้างของวัสดุ สำหรับเม็ด TPS ความเข้มของพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นช่วง $3,000-3,700\text{ cm}^{-1}$ (O-H stretching) มีแนวโน้มสูงขึ้นตามปริมาณกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้น (ภาพที่ 12a-12c) เช่นเดียวกับเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม เนื่องจากกลีเซอรอลประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล ในขณะที่ความเข้มของพีคในช่วงเลขคลื่น $\sim 2,920\text{ cm}^{-1}$ (C-H stretching) มีแนวโน้มสูงขึ้นตามปริมาณ EVOH ที่เพิ่มขึ้นจาก 40 เป็น 80% เมื่อนำความเข้มของพีคที่แต่ละตำแหน่งเลขคลื่นมาเปรียบเทียบอัตราส่วนกัน พบว่าเม็ด TPS ล้วนทุกสูตรมีอัตราส่วนของความเข้มพีคระหว่าง O-H ต่อ C-H ($I_{\text{O-H}}/I_{\text{C-H}}$) ประมาณ 2:1 ส่วนเม็ดและฟิล์มของ EVOH มีค่า $I_{\text{O-H}}/I_{\text{C-H}}$ น้อยกว่าเม็ด TPS คืออยู่ที่ประมาณ 1:1.5 หลังจากผสม EVOH กับ TPS ทำให้ค่า $I_{\text{O-H}}/I_{\text{C-H}}$ ของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสมมีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ EVOH เพิ่มขึ้น แสดงว่าการผสม EVOH มีผลทำให้เม็ดและฟิล์มวัสดุผสมแสดงความมีขั้วเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนของความเข้มพีคระหว่าง O-H ต่อ C-H ของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น โดยจะเห็นได้ชัดเมื่อมีสัดส่วนของ TPS ในวัสดุผสมมากกว่า EVOH แสดงว่าการผสมกลีเซอรอล มีผลทำให้เม็ดและฟิล์มวัสดุผสมแสดงความมีขั้วลดลง

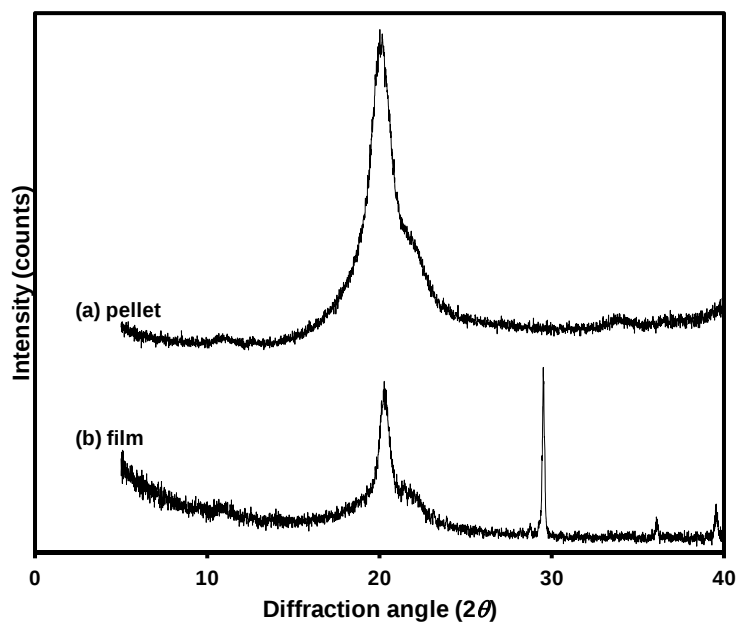
6. โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของ TPS และวัสดุผสม TPS/EVOH

โครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของสตาร์ชมันสำปะหลัง เม็ด TPS และวัสดุผสม TPS/EVOH รวมถึงฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) โดยสตาร์ชมันสำปะหลังแสดงพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ $15.0, 17.3, 17.8, 22.9, 26.5$ และ 30.1° ซึ่งเป็นรูปแบบเฉพาะของโครงสร้างผลึกชนิด A ($17.0, 17.9^\circ$) (ภาพที่ 14a) (van Soest *et al.*, 1996; Hoover, 2001; Yokesahachart and Yoksan, 2010) และพีคเหล่านี้ไม่ปรากฏหลังจากนำสตาร์ชไปผ่านกระบวนการพลาสติกไซเซชัน แสดงว่าโครงสร้างผลึกชนิด A ถูกทำลาย และปรากฏพีคใหม่ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ $13.3, 18.3, 19.6$ และ 20.8° (ภาพที่ 14b-14d) ซึ่งจัดเป็นรูปแบบเฉพาะของผลึกชนิด V เป็นผลมาจากการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแอมิโลสกับกลีเซอรอลและไขมัน (lipid) (Da róz *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2006)

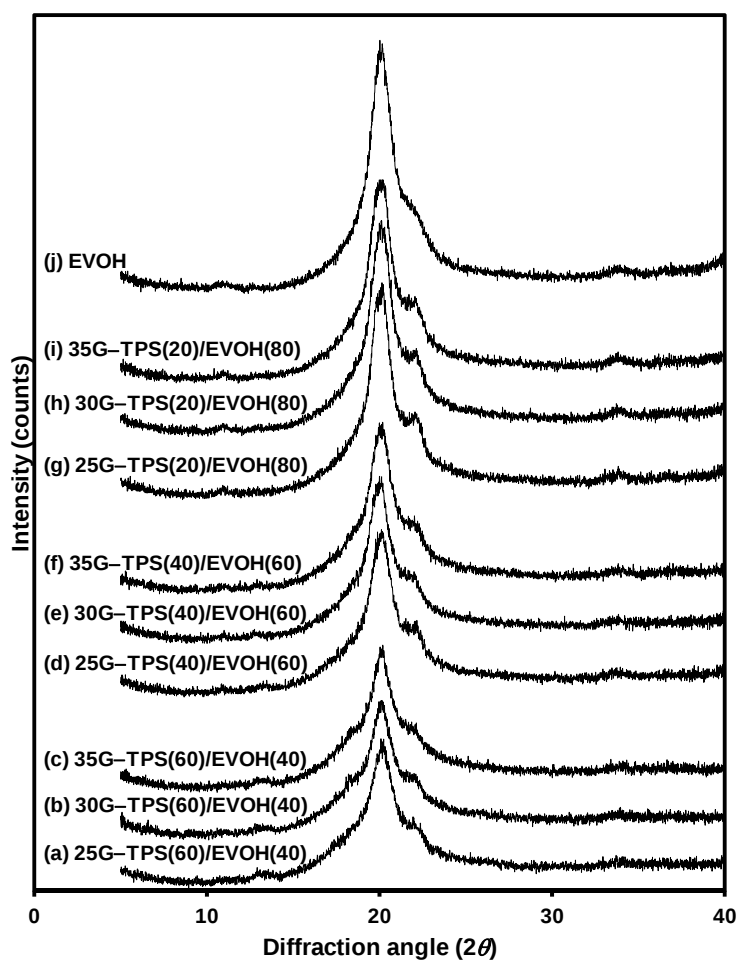


ภาพที่ 14 รูปแบบโครงสร้างผลึกของสตาร์ชมันสำปะหลัง และเม็ด TPS

รูปแบบโครงสร้างผลึกของเม็ด EVOH แสดงพีกหลักที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 20.2° (Nir *et al.*, 1999; Lagaron *et al.*, 2001) และแสดงไหล่พีกที่ตำแหน่ง 21.8° (ภาพที่ 15a) สำหรับรูปแบบโครงสร้างผลึกของเม็ดวัสดุผสม TPS/EVOH พบว่าแสดงพีกหลักที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 20.1° ซึ่งใกล้เคียงกับพีกหลักของเม็ด EVOH และแสดงไหล่พีก (21.8°) ชัดเจนมากขึ้น มีเพียงเม็ดวัสดุผสมที่มีปริมาณ TPS มากกว่า EVOH เท่านั้น ได้แก่ 30G-TPS(60)/EVOH(40) และ 35G-TPS(60)/EVOH(40) ที่มีการแสดงพีกที่ตำแหน่งเดียวกับ TPS (18.3°) (ภาพที่ 16a–16c) เมื่อปริมาณ EVOH เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความเข้มของพีกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 20.1° เพิ่มขึ้น และความเป็นผลึกของเม็ดวัสดุผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ EVOH เนื่องจาก EVOH มีความเป็นผลึกสูงกว่า TPS อีกทั้ง EVOH ที่นำมาใช้นั้นมีสัดส่วนของโวนิลแอลกอฮอล์ในปริมาณมากกว่าสัดส่วนของเอทิลีน (32 mol% ethylene) ในขณะที่การผสม EVOH กับ TPS ที่มีปริมาณกลีเซอรอลต่างกัน ไม่มีผลต่อความเป็นผลึกของเม็ดวัสดุผสม (ภาพที่ 16a–16i) เช่นเดียวกับโครงสร้างผลึกของฟิล์ม EVOH ที่แสดงพีกหลักที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 20.2° นอกจากนั้นยังแสดงพีกที่ตำแหน่ง 21.5° , 29.5° , 36.0° และ 39.5° อีกด้วย (ภาพที่ 17b) เนื่องจากความเป็นผลึกของวัสดุขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ สภาวะในการขึ้นรูป และเทคนิคการขึ้นรูป (Selke, 2003) สำหรับฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH พบว่าแสดงพีกที่ตำแหน่ง 2θ เช่นเดียวกับฟิล์ม EVOH คือ 20.2° , 21.5° , 29.5° , 36.0° และ 39.5° (ภาพที่ 16) โดยความเข้มของพีกที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 20.2° มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ

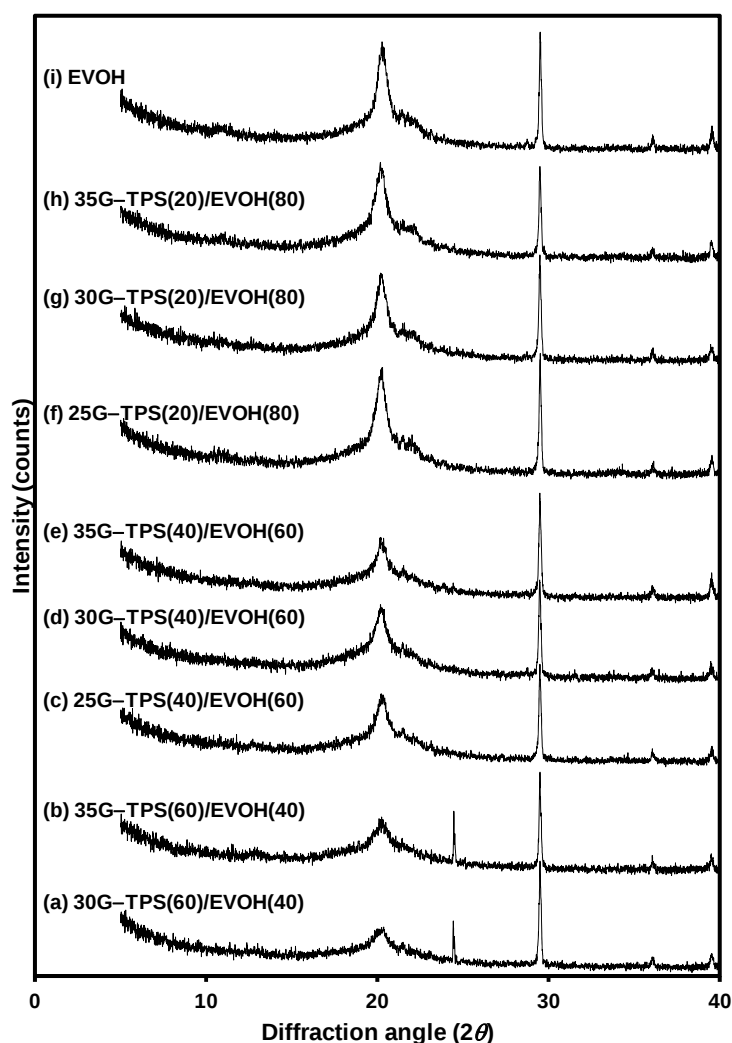


ภาพที่ 15 รูปแบบโครงสร้างผลึกของเม็ดและฟิล์ม EVOH



ภาพที่ 16 รูปแบบโครงสร้างผลึกของเม็ดวัสดุผสม เทียบกับ EVOH

EVOH ที่เพิ่มขึ้น ส่วนที่ฟิล์มวัสดุผสมที่มี EVOH ปริมาณ 40% นอกจากแสดงพีคที่ตำแหน่งเหล่านี้แล้วยังแสดงพีคที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 24.4° ด้วย อย่างไรก็ตามในฟิล์มวัสดุผสมทุกสูตรไม่ปรากฏพีครูปแบบเดียวกับ TPS (2θ เท่ากับ $13.3, 18.3, 19.6$ และ 20.8°) ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจาก TPS ที่มีความเป็นผลึกต่ำกว่า EVOH มาก ทำให้พีคของ TPS ถูกซ่อนทับด้วยพีคของ EVOH หรืออาจเป็นไปได้ที่ความเป็นผลึกของ TPS ลดลงตามจำนวนครั้งที่ผ่านกระบวนการทางความร้อน (Matzinos *et al.*, 2002) ในที่นี้ได้แก่ กระบวนการเอ็กซ์ทรูดชันและกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มปริมาณของ EVOH ส่งผลให้ฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH มีแนวโน้มความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น ในขณะที่การเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลไม่มีผลต่อความเป็นผลึกของฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH (ภาพที่ 17a–17h) เช่นเดียวกับเม็ดวัสดุผสม

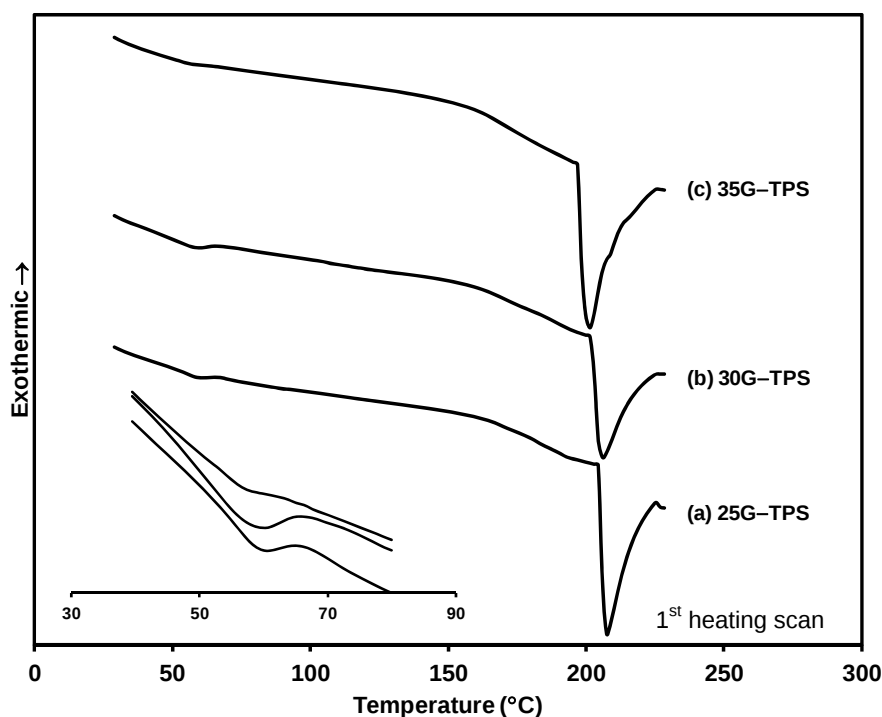


ภาพที่ 17 รูปแบบโครงสร้างผลึกของฟิล์มวัสดุผสม เทียบกับ EVOH

7. การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์

อุณหภูมิการเปลี่ยนจากสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิหลอมเหลว (melting temperature, T_m) อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) พลังงานที่ใช้ในการหลอมผลึก (ΔH_m) และพลังงานที่คายออกมาระหว่างการเกิดผลึก (heat of crystallization, ΔH_c) ของเม็ดและฟิล์ม TPS, EVOH และ TPS/EVOH ตรวจสอบด้วยเครื่องแคลอริเมตรีแบบส่องกราดอนุพันธ์ (differential scanning calorimeter, DSC) แสดงในตารางที่ 9–11 และภาพที่ 18–24 โดยในการทดลอง มีการให้ความร้อนกับตัวอย่างจากอุณหภูมิ 30 ถึง 230°C ด้วยอัตรา 10°C/min (1st heating scan) จากนั้นทำให้ตัวอย่างเย็นลงจากอุณหภูมิ 230 ถึง 20°C ด้วยอัตรา 20°C/min (cooling scan) และให้ความร้อนอีกครั้งจากอุณหภูมิ 30 ถึง 230°C ด้วยอัตรา 10°C/min (2nd heating scan) จากการให้ความร้อนกับตัวอย่างในรอบแรกพบว่า T_g ของเม็ด TPS ลดลงจาก 58.3 เป็น 47.4°C เมื่อสัดส่วนกลีเซอรอลต่อสตาร์ชเพิ่มขึ้นจาก 25:100 เป็น 35:100 (ภาพที่ 18 และตารางที่ 9) เช่นเดียวกับเม็ดและฟิล์มของ TPS/EVOH รวมถึง G-EVOH ที่มี T_g ลดลงเล็กน้อย ประมาณ 2–5°C (ภาพที่ 19 และ 21) ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากระดับการพลาสติกไซเซชันที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณกลีเซอรอล เนื่องจากกลีเซอรอลเป็นสารที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก สามารถแทรกเข้าไปในสตาร์ชและเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลของสตาร์ชแทนพันธะไฮโดรเจนของระหว่างโมเลกุลสตาร์ชด้วยตัวเองได้ ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ของสตาร์ชลดลง โมเลกุลของสตาร์ชจึงเคลื่อนที่ออกจากกันได้ง่ายขึ้น อย่างไรก็ตามทั้งเม็ดและฟิล์มไม่ปรากฏ T_g เมื่อมีการให้ความร้อนในรอบที่สอง (ภาพที่ 20 และ 22) จากตารางที่ 9 พบว่าเม็ดวัสดุผสมที่มีปริมาณของ EVOH น้อยกว่า 80% โดยน้ำหนัก ((TPS(60)/EVOH(40) และ TPS(40)/EVOH(60)) มี T_g ปรากฏเพียงค่าเดียว ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการที่ค่า T_g ของ EVOH (52.8°C) และ TPS ใกล้เคียงกัน จึงเกิดการซ้อนทับกัน ทำให้ไม่สามารถระบุค่า T_g ของวัสดุแต่ละชนิดได้ ในขณะที่ตัวอย่างที่มี EVOH ปริมาณ 80% นั้น แสดง T_g สองค่า (ช่วงอุณหภูมิ 49.3–53.7 และ 60.8–63.3°C) โดยที่ช่วงแรกมีความเป็นไปได้ที่จะเป็น T_g ของ EVOH ที่ได้รับกลีเซอรอลจาก TPS หลังจากกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน ทำให้มี T_g ลดลง ส่วนช่วงที่สองเป็น T_g ของ TPS ที่มีปริมาณกลีเซอรอลน้อยลง ทำให้แสดง T_g ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ TPS และ EVOH ล้วน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าเม็ดวัสดุผสมแสดง T_m ในช่วงอุณหภูมิ 148.9–170.7°C ทั้งในกรณีที่ให้ความร้อนในครั้งที่ 1 และ 2 (1st และ 2nd heating scan) โดยค่า T_m มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น (~1.2–16.3°C) ตามปริมาณ EVOH ที่มากขึ้น แต่เมื่อปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น ค่า T_m กลับมีแนวโน้มลดลง (~1.6–18.0°C) และการให้ความร้อนทั้งในรอบแรกและรอบที่สองกับเม็ดวัสดุผสม พบว่าทุกสูตรแสดง T_m เพียงค่าเดียว อย่างไรก็ตามการให้ความร้อนในรอบแรกกับฟิล์มวัสดุผสมแสดง T_m 2 ค่า คืออยู่ในช่วง

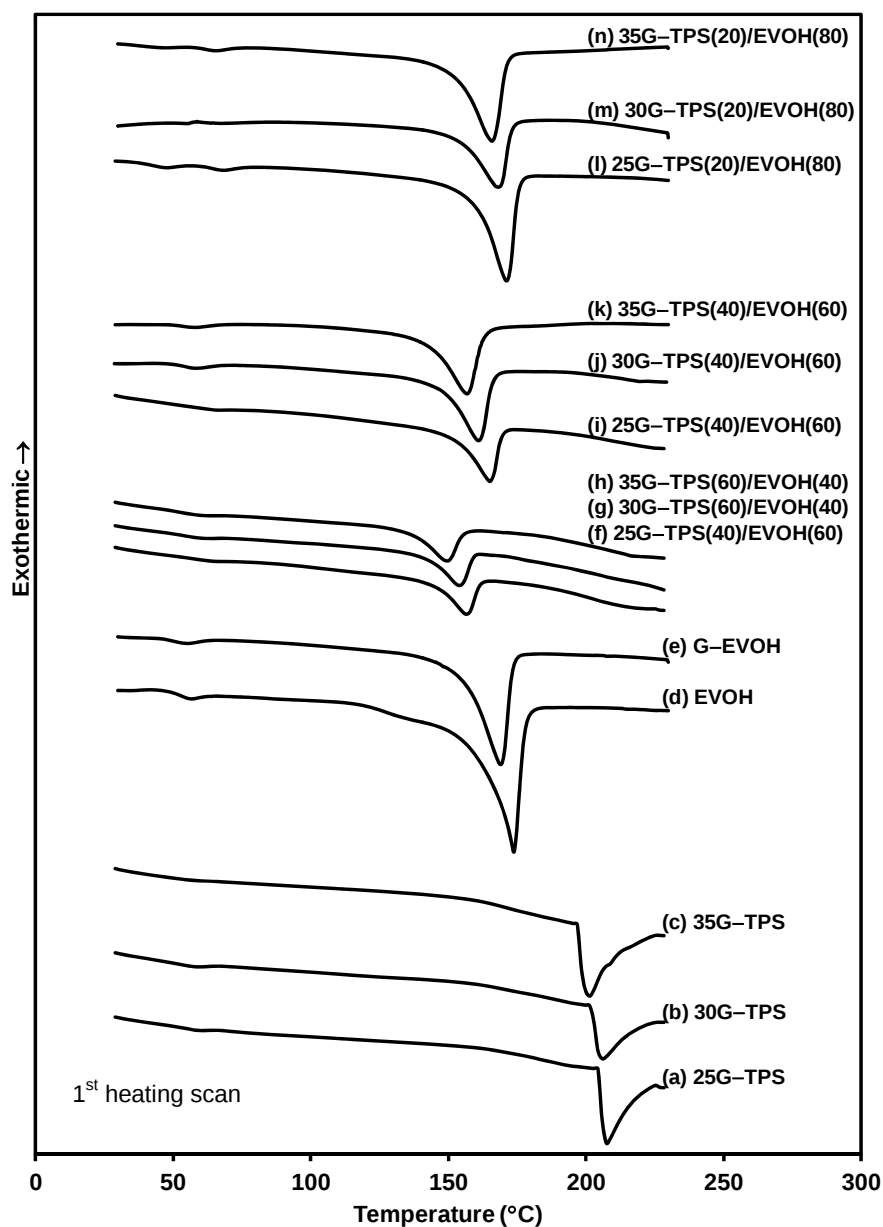
133.5–157.5 และ 145.7–197.8°C (ภาพที่ 21 และตารางที่ 9) ซึ่งคาดว่าเป็น T_m ของ EVOH และ TPS ตามลำดับ ส่วนการให้ความร้อนในรอบที่สองกับฟิล์มวัสดุผสมนั้นแสดงค่า T_m เพียงช่วงเดียว (ภาพที่ 22 และตารางที่ 10) ซึ่งคาดว่าเป็น T_m ของ EVOH เนื่องจากไม่ปรากฏ T_m ของเม็ด TPS ที่มีการให้ความร้อนในช่วงที่สอง นอกจากนี้การที่ฟิล์มวัสดุผสมแสดง T_m ที่แตกต่างจากเม็ดวัสดุผสม อาจเป็นไปได้ว่าเมื่อนำเม็ดวัสดุผสมไปขึ้นรูปด้วยกระบวนการเป่าฟิล์ม อาจทำให้เกิดผลึกในรูปแบบที่แตกต่างไปจากเม็ดวัสดุผสม (Selke, 2003) เนื่องจากในกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์มเกิดการดึงยืดทั้งสองทิศทาง และจากความแตกต่างระหว่างความหนืดของ TPS และ EVOH อาจส่งผลให้มีการกระจายตัวของวัสดุในเมทริกซ์ต่างกัน และลักษณะของผลึกที่เกิดขึ้นจึงอาจมีมากกว่าหนึ่งรูปแบบ อย่างไรก็ตามการให้ความร้อนในรอบแรก ความแตกต่างระหว่าง T_m ของ EVOH และ TPS ในฟิล์มวัสดุผสมมีค่าลดลง (~ 3 – 21°C) เมื่อมีปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น (ตารางที่ 9) แสดงว่าวัสดุทั้งสองชนิดมีแนวโน้มผสมเข้ากันได้ดีมากขึ้น (Rim and Runt, 1984; Park and Im, 2003) ในขณะที่ปริมาณกลีเซอรอลมีผลต่อ T_m ของเม็ดวัสดุผสมเช่นกัน โดย T_m ของตัวอย่างทั้งการให้ความร้อนในรอบแรกและรอบที่สอง มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับ TPS ที่มีปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่ากลีเซอรอลยังมีผลต่อ T_m ของ EVOH อีกด้วย เห็นได้จากการทำพลาสติกไซเซชัน EVOH ด้วยกลีเซอรอล (G-EVOH) ที่ทำให้ T_m ของ EVOH ลดลงประมาณ 5°C (ตารางที่ 9 และ 10)



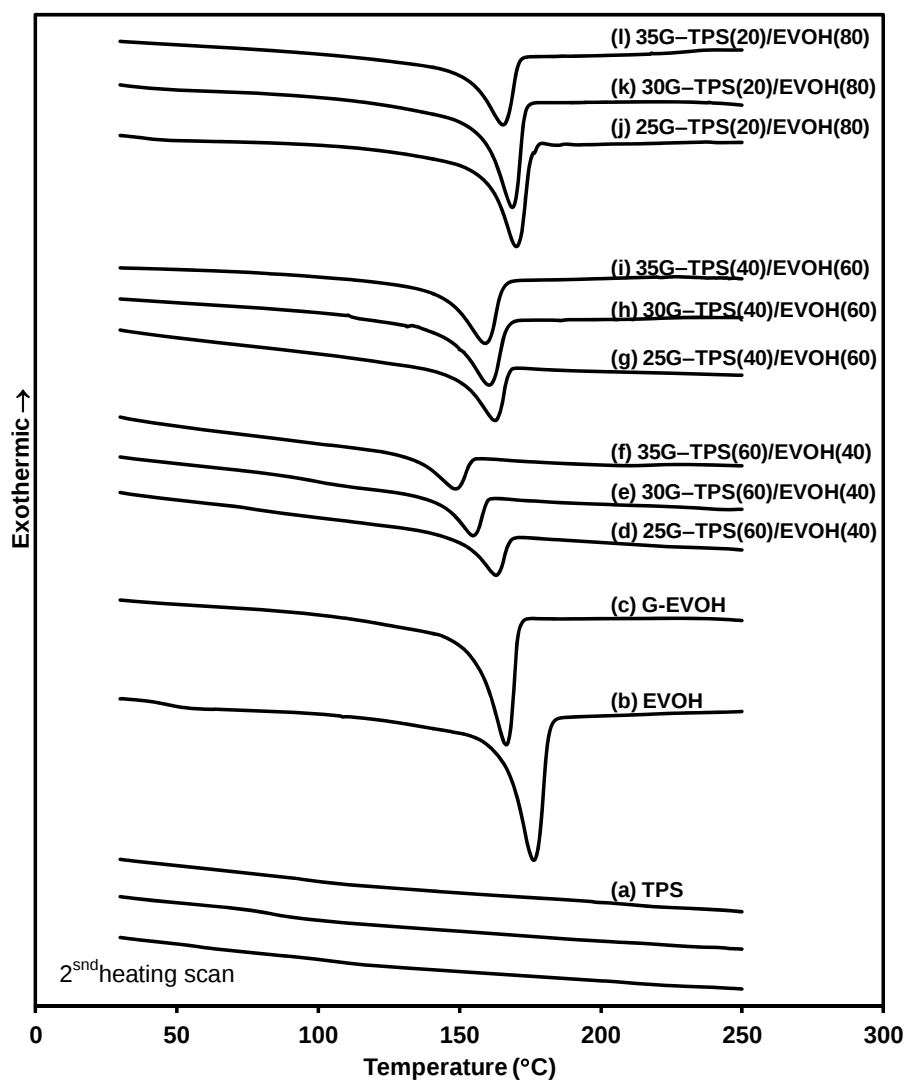
ภาพที่ 18 เทอร์โมแกรม DSC ของการให้ความร้อนกับตัวอย่างเม็ด TPS ในครั้งที่ 1

จากการให้ความร้อนในรอบแรก พบว่าพลังงานที่ใช้ในการหลอมผลึก (ΔH_m) ของเม็ด TPS มีค่าอยู่ในช่วง 28.3–36.3 J/g โดยให้ ΔH_m ลดลงจาก 36.3 เป็น 28.6 J/g เมื่อมีปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นจาก 25 เป็น 35 ส่วนต่อสตาร์ช 100 ส่วน แสดงว่าความเป็นผลึกของ TPS ลดลงเมื่อปริมาณกลีเซอรอลมากขึ้น (ภาพที่ 18 และตารางที่ 9) ในขณะที่เม็ดและฟิล์ม EVOH ใช้ ΔH_m เมื่อมีการให้ความร้อนในรอบแรกเป็น 115.7 และ 63.7 J/g ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับรอบที่สอง คือ 101.4 และ 62.9 J/g ตามลำดับ ส่วน TPS/EVOH ใช้ ΔH_m แตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่าง TPS และ EVOH โดยเม็ด TPS/EVOH ต้องใช้ ΔH_m มากขึ้นเมื่อมีปริมาณ EVOH เพิ่มขึ้น แสดงว่าการทำลายผลึกของเม็ดวัสดุผสมต้องใช้พลังงานมากขึ้นตามปริมาณ EVOH แต่ไม่มีผลต่อฟิล์มวัสดุผสม อาจเกิดจากฟิล์มเป็นตัวอย่างที่มีลักษณะบางเกิดการหลอมเหลวได้ง่ายกว่าตัวอย่างเม็ด สังเกตได้จากเม็ด EVOH ที่ใช้ ΔH_m มากกว่าฟิล์ม EVOH ส่วนอิทธิพลของกลีเซอรอลต่อพลังงานที่ใช้ในการทำลายผลึกของวัสดุผสมทั้งที่เป็นเม็ดและฟิล์มนั้นแสดงแนวโน้มที่ไม่ชัดเจน

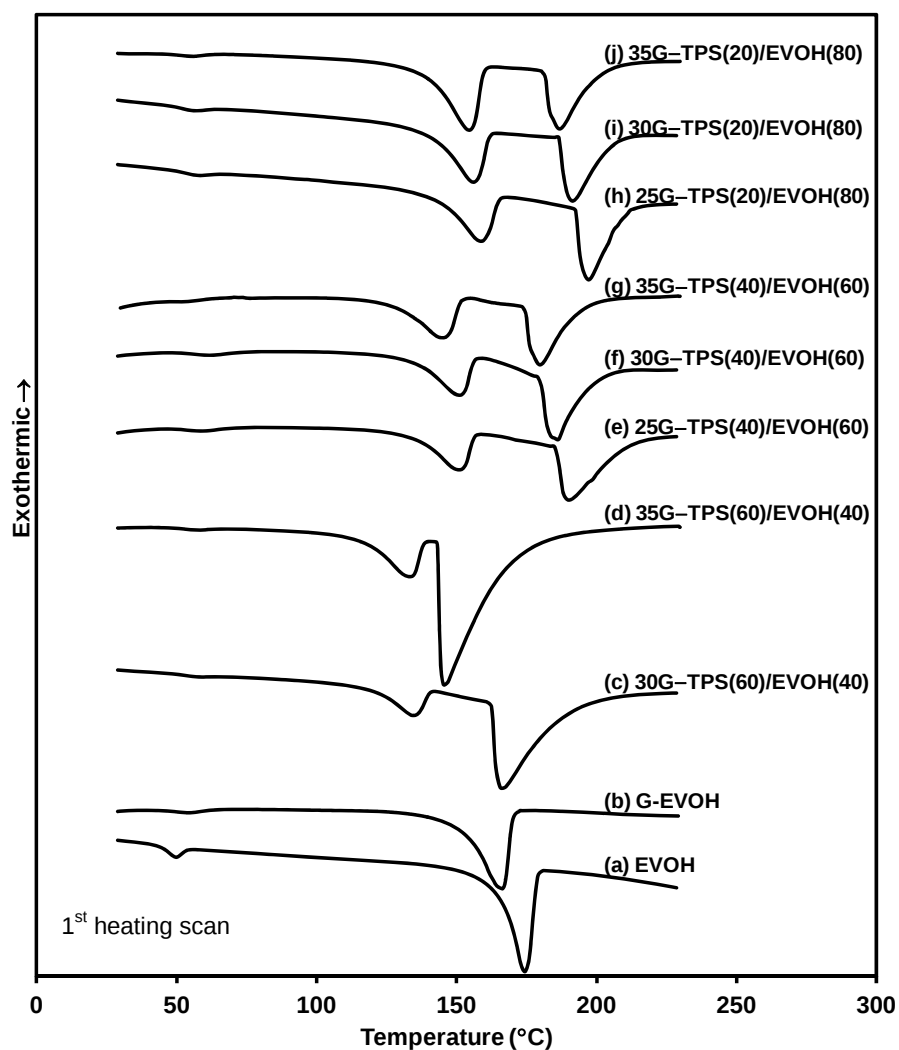
เมื่อมีการทำให้พอลิเมอร์กิ่งผลึกที่หลอมอยู่เย็นตัวลง พอลิเมอร์จะมีการเกิดผลึก (crystallization) ขึ้น และคายพลังงานในระหว่างการเกิดผลึก (heat of crystallization, ΔH_c) ออกมา โดยอุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallization temperature, T_c) และค่า ΔH_c ของ TPS, EVOH และ TPS/EVOH แสดงในภาพที่ 19 และตารางที่ 11 พบว่า TPS ไม่ปรากฏพีคของ T_c เช่นเดียวกับวัสดุผสม ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Leadprathom *et al.* (2010) สาเหตุที่เม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH ไม่แสดงพีค T_c ของ TPS แต่แสดง T_c ของ EVOH ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการที่โมเลกุลของสตาร์ชมีขนาดใหญ่และ TPS มีความหนืดสูง เมื่อลดอุณหภูมิลงในอัตรา 20°C/min โมเลกุลของสตาร์ชไม่มีเวลาเพียงพอที่จะจัดเรียงตัวเป็นผลึกได้ อย่างไรก็ตามทั้งเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH แสดง T_c ของ EVOH ที่อุณหภูมิสูงขึ้น และมี ΔH_c เพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณ EVOH เป็นส่วนผสมมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่ากลีเซอรอลนั้นมีผลต่อ T_c ของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม โดยมีค่า T_c ลดลงเมื่อมีกลีเซอรอลมากขึ้น ซึ่งให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลชะลอการเกิดผลึกของ EVOH ในขณะที่พอลิเมอร์หลอมเย็นตัวลง



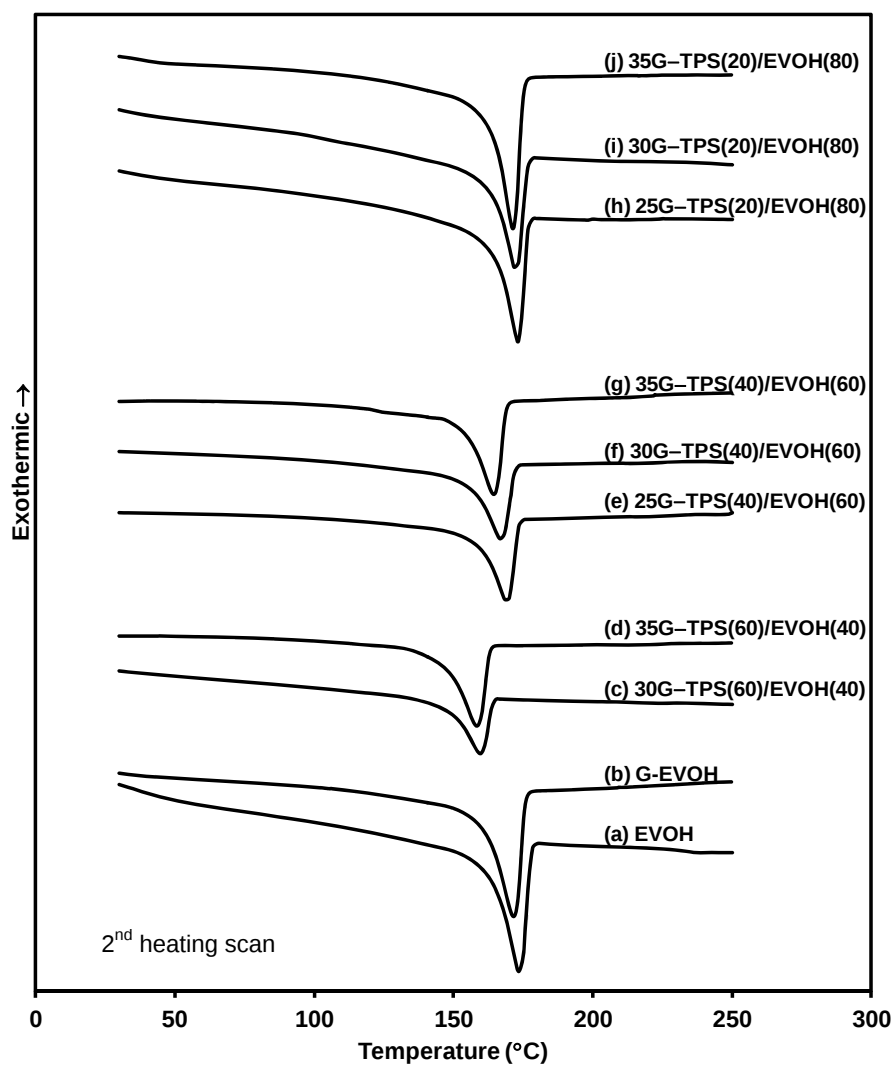
ภาพที่ 19 เทอร์โมแกรม DSC ของการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 ของเม็ด TPS, EVOH และ TPS/EVOH



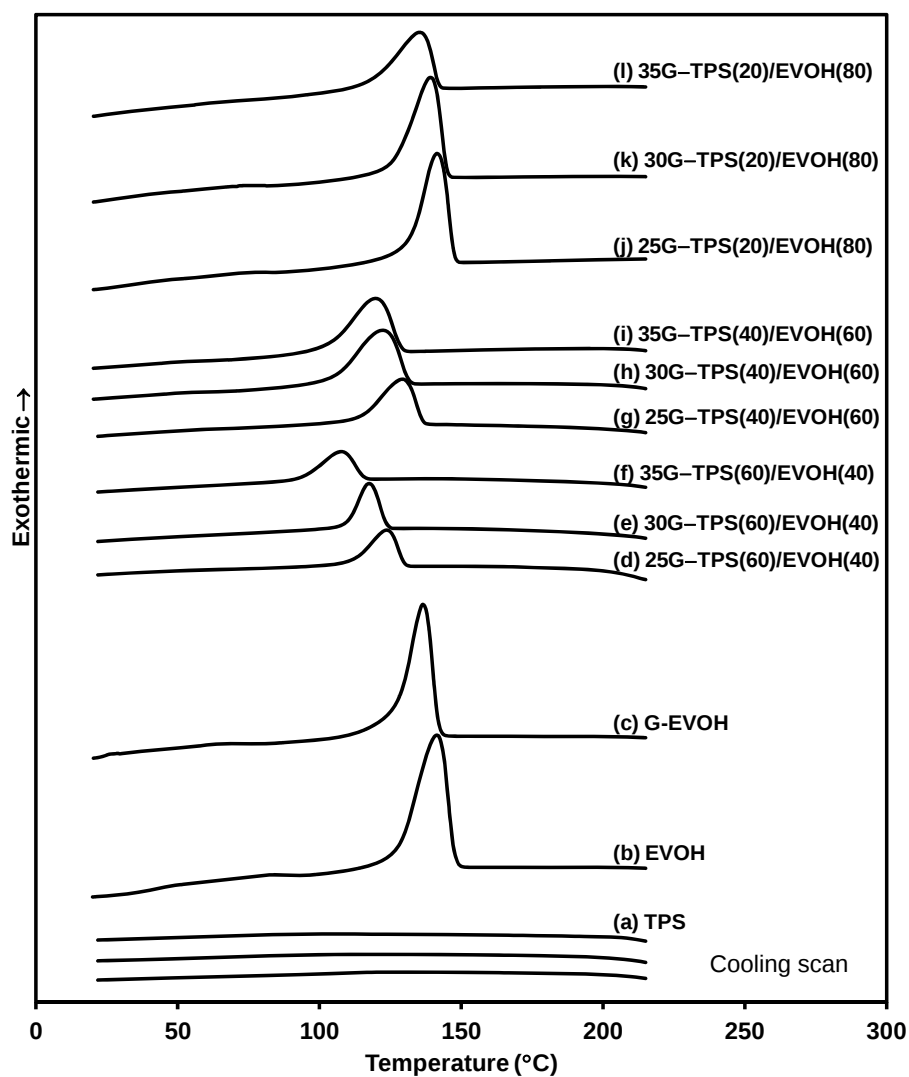
ภาพที่ 20 เทอร์โมแกรม DSC ของการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 ของเม็ด TPS, EVOH และ TPS/EVOH



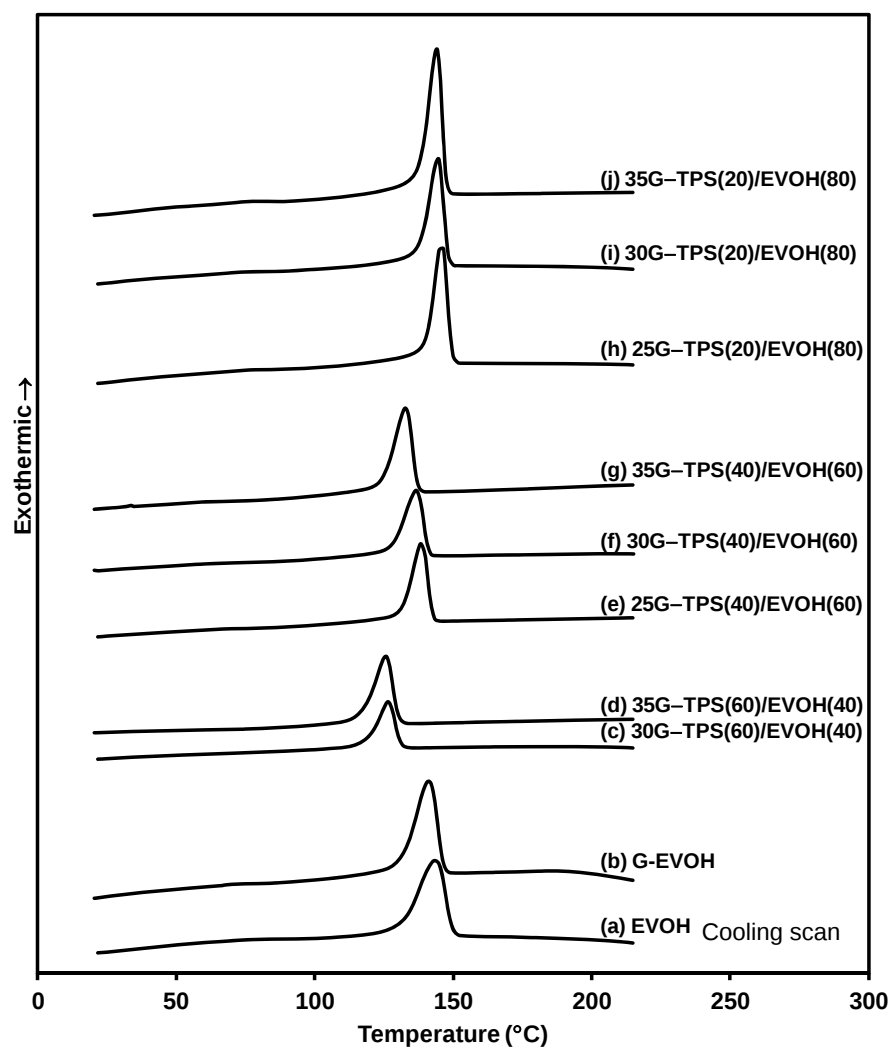
ภาพที่ 21 เทอร์โมแกรม DSC ของการให้ความร้อนในครั้งที่ 1 ของฟิล์ม EVOH และ TPS/EVOH



ภาพที่ 22 เทอร์โมแกรม DSC ของการให้ความร้อนในครั้งที่ 2 ของฟิล์ม EVOH และ TPS/EVOH



ภาพที่ 23 เทอร์โมแกรม DSC ของการลดอุณหภูมิของเม็ด TPS, EVOH และ TPS/EVOH



ภาพที่ 24 เทอร์โมแกรม DSC ของการลดอุณหภูมิของฟิล์ม EVOH และ TPS/EVOH

ตารางที่ 9 T_g , T_m และ ΔH_m จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC โดยให้ความร้อนในครั้งที่ 1 ของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH

ตัวอย่าง	เม็ด				ฟิล์ม				
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)		T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)		ΔH_m (J/g)	
	I	II				I	II	I	II
25G-TPS	58.3 $\pm$ 0.2	–	209.0 $\pm$ 2.1	36.3 $\pm$ 1.3	–	–	–	–	–
30G-TPS	53.7 $\pm$ 1.3	–	207.5 $\pm$ 2.1	28.3 $\pm$ 2.4	–	–	–	–	–
35G-TPS	47.4 $\pm$ 0.4	–	203.0 $\pm$ 2.1	28.6 $\pm$ 2.0	–	–	–	–	–
25G-TPS(60)/EVOH(40)	55.6 $\pm$ 0.0	–	156.5 $\pm$ 0.0	25.5 $\pm$ 1.2	55.6 $\pm$ 0.0	–	–	–	–
30G-TPS(60)/EVOH(40)	53.8 $\pm$ 1.1	–	152.8 $\pm$ 1.1	26.6 $\pm$ 1.8	54.5 $\pm$ 2.1	134.5 $\pm$ 0.7	167.5 $\pm$ 0.7	16.1 $\pm$ 1.6	70.3 $\pm$ 3.0
35G-TPS(60)/EVOH(40)	53.2 $\pm$ 0.2	–	150.6 $\pm$ 2.3	20.3 $\pm$ 1.0	53.0 $\pm$ 0.0	133.5 $\pm$ 0.0	145.7 $\pm$ 0.0	27.1 $\pm$ 1.0	130.0 $\pm$ 1.6
25G-TPS(40)/EVOH(60)	55.7 $\pm$ 2.6	–	164.0 $\pm$ 2.1	38.6 $\pm$ 2.3	55.0 $\pm$ 0.7	151.7 $\pm$ 1.6	189.8 $\pm$ 0.4	36.7 $\pm$ 1.9	46.4 $\pm$ 2.2
30G-TPS(40)/EVOH(60)	53.3 $\pm$ 0.4	–	161.0 $\pm$ 0.0	49.4 $\pm$ 1.6	54.4 $\pm$ 0.6	150.5 $\pm$ 0.0	185.5 $\pm$ 0.7	33.4 $\pm$ 1.6	49.7 $\pm$ 1.4
35G-TPS(40)/EVOH(60)	53.7 $\pm$ 0.0	–	156.2 $\pm$ 0.0	54.8 $\pm$ 1.1	49.7 $\pm$ 0.2	145.5 $\pm$ 0.7	180.2 $\pm$ 0.5	40.2 $\pm$ 1.4	49.2 $\pm$ 1.0
25G-TPS(20)/EVOH(80)	53.7 $\pm$ 0.0	63.3 $\pm$ 0.0	170.7 $\pm$ 0.0	73.7 $\pm$ 0.6	52.5 $\pm$ 2.1	157.5 $\pm$ 0.7	197.8 $\pm$ 1.1	37.1 $\pm$ 1.2	41.7 $\pm$ 1.4
30G-TPS(20)/EVOH(80)	53.1 $\pm$ 0.1	62.0 $\pm$ 1.4	169.1 $\pm$ 1.3	59.6 $\pm$ 1.5	52.2 $\pm$ 2.3	156.3 $\pm$ 0.4	190.5 $\pm$ 0.7	36.4 $\pm$ 1.5	39.1 $\pm$ 0.8
35G-TPS(20)/EVOH(80)	49.3 $\pm$ 0.0	60.8 $\pm$ 0.0	165.3 $\pm$ 0.0	72.2 $\pm$ 0.7	49.8 $\pm$ 0.0	154.5 $\pm$ 0.0	186.8 $\pm$ 0.0	41.5 $\pm$ 1.0	38.9 $\pm$ 1.3
G-EVOH	49.7 $\pm$ 0.0	–	168.5 $\pm$ 0.0	81.9 $\pm$ 1.8	49.8 $\pm$ 0.0	166.4 $\pm$ 0.1	–	62.1 $\pm$ 1.4	–
EVOH	52.8 $\pm$ 0.0	–	173.7 $\pm$ 0.0	115.7 $\pm$ 1.3	50.0 $\pm$ 2.1	172.3 $\pm$ 3.2	–	63.7 $\pm$ 1.5	–

ตารางที่ 10 T_g , T_m และ ΔH_m จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC โดยให้ความร้อนในครั้งที่ 2 ของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH

ตัวอย่าง	เม็ด			ฟิล์ม		
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
25G-TPS	–	–	–	–	–	–
30G-TPS	–	–	–	–	–	–
35G-TPS	–	–	–	–	–	–
25G-TPS(60)/EVOH(40)	–	166.9 ± 0.8	36.4 ± 1.4	–	–	–
30G-TPS(60)/EVOH(40)	–	156.0 ± 1.4	32.8 ± 1.7	–	160.5 ± 0.7	34.4 ± 1.1
35G-TPS(60)/EVOH(40)	–	148.9 ± 0.8	30.0 ± 1.3	–	158.1 ± 0.4	39.6 ± 1.6
25G-TPS(40)/EVOH(60)	–	165.7 ± 0.9	44.1 ± 1.6	–	168.9 ± 0.8	38.5 ± 1.1
30G-TPS(40)/EVOH(60)	–	161.0 ± 0.7	52.1 ± 0.6	–	166.6 ± 0.1	38.8 ± 0.1
35G-TPS(40)/EVOH(60)	–	158.8 ± 0.4	56.0 ± 1.5	–	164.0 ± 0.7	40.6 ± 1.8
25G-TPS(20)/EVOH(80)	–	168.1 ± 0.8	69.5 ± 1.4	–	173.7 ± 0.5	59.7 ± 0.8
30G-TPS(20)/EVOH(80)	–	164.9 ± 0.6	70.1 ± 1.2	–	171.9 ± 0.2	55.4 ± 1.0
35G-TPS(20)/EVOH(80)	–	163.3 ± 0.7	65.1 ± 1.0	–	170.8 ± 0.6	55.6 ± 2.2
G-EVOH	–	165.7 ± 0.9	83.0 ± 0.9	–	170.6 ± 1.6	68.7 ± 0.6
EVOH	49.2 ± 1.0	176.9 ± 0.9	101.4 ± 2.7	44.3 ± 0.8	173.9 ± 0.8	62.9 ± 0.3

ตารางที่ 11 T_c และ ΔH_c จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC โดยการลดอุณหภูมิของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH

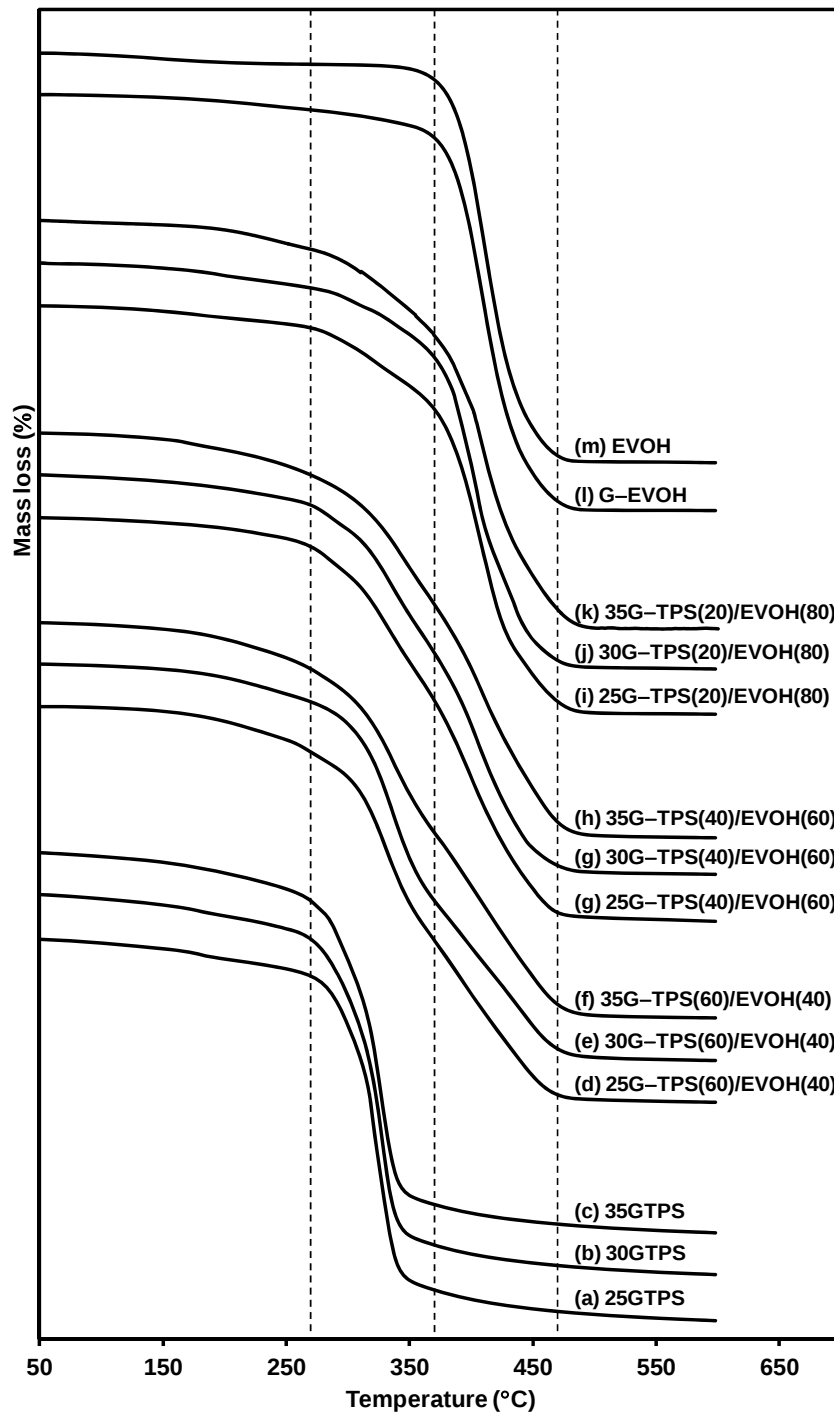
ตัวอย่าง	เม็ด		ฟิล์ม	
	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)
25G-TPS	–	–	–	–
30G-TPS	–	–	–	–
35G-TPS	–	–	–	–
25G-TPS(60)/EVOH(40)	123.4 $\pm$ 0.1	23.4 $\pm$ 1.9	–	–
30G-TPS(60)/EVOH(40)	116.9 $\pm$ 0.2	21.9 $\pm$ 1.5	126.9 $\pm$ 0.2	24.2 $\pm$ 2.5
35G-TPS(60)/EVOH(40)	107.7 $\pm$ 0.9	18.1 $\pm$ 0.8	126.4 $\pm$ 0.9	34.7 $\pm$ 2.1
25G-TPS(40)/EVOH(60)	127.7 $\pm$ 0.9	34.6 $\pm$ 3.1	137.9 $\pm$ 0.6	34.1 $\pm$ 2.2
30G-TPS(40)/EVOH(60)	121.9 $\pm$ 0.6	48.7 $\pm$ 1.0	136.2 $\pm$ 1.2	35.4 $\pm$ 1.0
35G-TPS(40)/EVOH(60)	120.1 $\pm$ 0.6	46.6 $\pm$ 1.4	131.9 $\pm$ 1.2	45.6 $\pm$ 2.6
25G-TPS(20)/EVOH(80)	140.9 $\pm$ 0.6	67.1 $\pm$ 2.4	146.4 $\pm$ 0.5	51.6 $\pm$ 2.1
30G-TPS(20)/EVOH(80)	139.9 $\pm$ 0.8	69.5 $\pm$ 2.4	143.3 $\pm$ 1.1	50.8 $\pm$ 0.9
35G-TPS(20)/EVOH(80)	134.9 $\pm$ 0.6	53.6 $\pm$ 1.8	145.8 $\pm$ 1.1	51.1 $\pm$ 1.9
G-EVOH	137.2 $\pm$ 1.2	79.3 $\pm$ 2.7	140.7 $\pm$ 0.9	57.2 $\pm$ 2.4
EVOH	141.2 $\pm$ 0.2	90.4 $\pm$ 1.7	144.2 $\pm$ 1.2	56.7 $\pm$ 1.6

8. การตรวจสอบความเสถียรทางความร้อนของวัสดุผสม TPS/EVOH

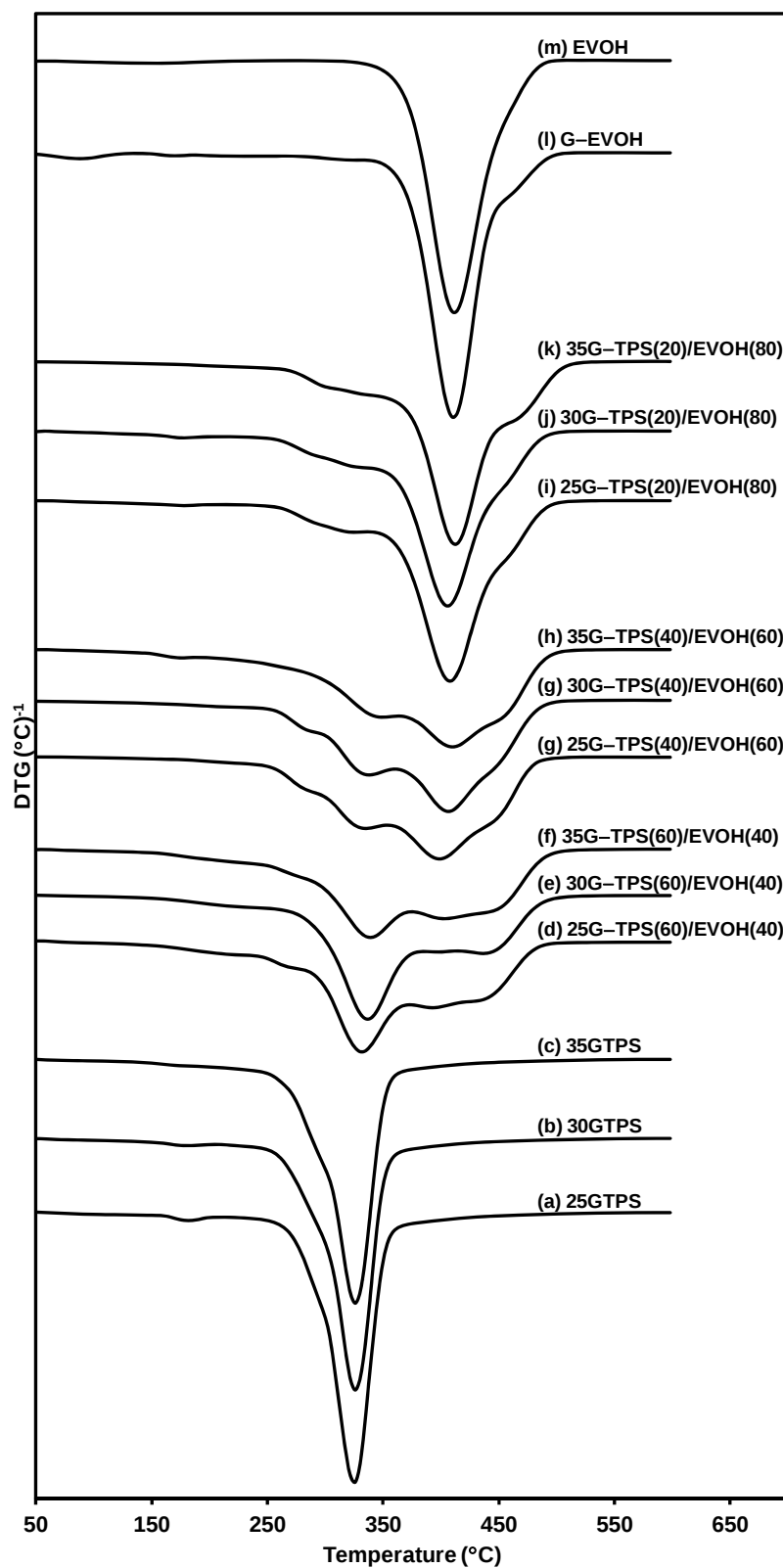
อุณหภูมิการเสื่อมสลาย (decomposition temperature, T_d) และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือของเม็ดและฟิล์ม TPS, EVOH และ TPS/EVOH ตรวจสอบได้ด้วยเครื่องวิเคราะห์อุณหภูมิการเสื่อมสลายและการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน (thermogravimetric analyzer, TGA) แสดงในภาพที่ 25–28 และตารางที่ 12 โดยในการทดลองมีการให้ความร้อนกับตัวอย่างจากอุณหภูมิ 30 ถึง 600 $^{\circ}\text{C}$ ด้วยอัตรา 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ผลการวิเคราะห์ที่ได้แสดงให้เห็นว่าเทอร์โมพลาสติกสตาบิลมีอัตราการสูญเสียน้ำหนัก 3 ขั้นตอน คือ ณ อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 150 $^{\circ}\text{C}$ อุณหภูมิในช่วง 150–300 $^{\circ}\text{C}$ และอุณหภูมิในช่วง 300–550 $^{\circ}\text{C}$ (ภาพที่ 25a–25c และ 26a–26c) ซึ่งคาดว่าเป็นการระเหยของน้ำ การระเหยของกลีเซอรอล และการเสื่อมสลายของ TPS ตามลำดับ (Leblanc *et al.*, 2008) โดย T_d ของตัวอย่างตรวจสอบได้จากพีคของเทอร์โมแกรม (derivative thermogravimetric analysis, DTG) ณ ตำแหน่งของอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงการสูญเสีย น้ำหนักมากที่สุด จากภาพที่ 25 และ 27 พบว่า TPS มี T_d ใกล้เคียงกันอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 325.7–327.5 $^{\circ}\text{C}$ แสดงว่าการผันแปรปริมาณของกลีเซอรอลไม่ส่งผลต่อความเสถียรทางความร้อนของ TPS เนื่องจากทุก

ตัวอย่างมีองค์ประกอบเดียวกัน (Leblanc *et al.*, 2008) จากตารางที่ 12 แสดงให้เห็นว่าเม็ดและฟิล์ม EVOH มี T_d ใกล้เคียงกัน คือ 409.0 และ 407.2°C ตามลำดับ เช่นเดียวกับกรณีเม็ดและฟิล์มของ EVOH ที่มีการเติมกลีเซอรอล (G-EVOH) พบว่ามี T_d ใกล้เคียงกันประมาณ 408–409°C ดังนั้นกลีเซอรอลไม่มีผลต่อความเสถียรทางความร้อนของทั้ง EVOH และ TPS สำหรับเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH พบว่ามีค่า T_d 2 ช่วง คือที่อุณหภูมิ 326.0–344.0°C และ 394.0–407.0°C (ภาพที่ 26d–26k และ 28e–28k) ซึ่งเป็น T_d ของ TPS และ EVOH ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเม็ดและฟิล์มวัสดุผสมบางสูตรแสดงพีคเทอร์โมแกรม DTG ไม่ชัดเจนทั้ง 2 ช่วง แต่แสดงพีคที่เด่นชัด ณ ตำแหน่งใกล้เคียงกับพีคของวัสดุที่เป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่ TPS(20)/EVOH(80) ดังนั้นจึงแสดง T_d ในส่วนของ EVOH เพียงแค่ช่วงเดียว คือในช่วง 405.0–407.0°C และ 400.0–407.0°C สำหรับเม็ดและฟิล์มวัสดุผสมตามลำดับ (ภาพที่ 26i–26k และ 28i–28k) ในทางกลับกัน TPS(60)/EVOH(40) ซึ่งมี TPS เป็นองค์ประกอบหลัก แสดงเฉพาะ T_d ในส่วนของ TPS เพียงแค่ช่วงเดียว คือ 331.0–338.0°C และ 330.0–334.0°C ในกรณีของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม ตามลำดับ (ภาพที่ 26d–26f และ 28e–28f) ในขณะที่เม็ดและฟิล์ม TPS(40)/EVOH(60) แสดง T_d ทั้ง 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ 335.0–402.0°C และ 400.0–406.0°C ซึ่งเป็น T_d ของ TPS และ EVOH ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าการผสม EVOH มีผลต่อ T_d ของ TPS ที่อยู่ในเม็ดและฟิล์มวัสดุผสมอีกด้วย โดย T_d ของ TPS มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (4–6°C) เมื่อมีปริมาณ EVOH เป็นส่วนประกอบเพิ่มขึ้นจาก 40 เป็น 80% ซึ่งให้เห็นว่าการผสม EVOH สามารถปรับปรุงความเสถียรทางความร้อนให้กับ TPS ได้

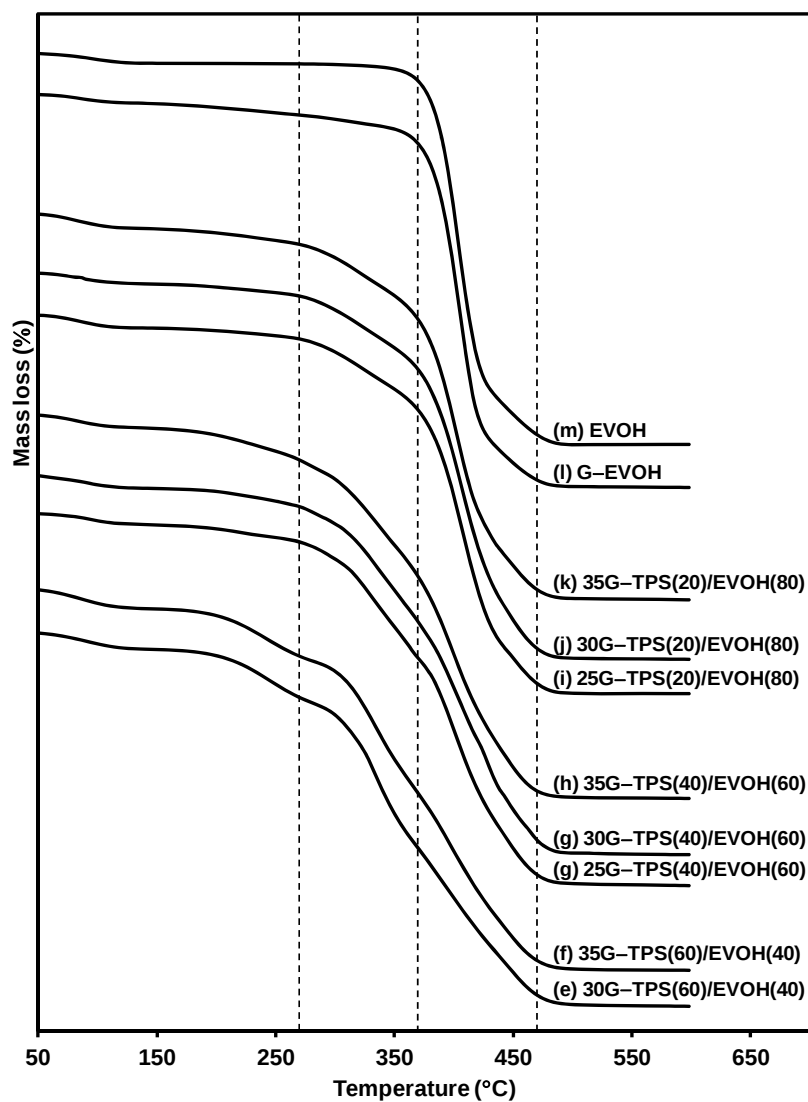
เมื่อพิจารณาเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 600°C ของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH (ตารางที่ 12) พบว่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือของเม็ด TPS ณ อุณหภูมิ 600°C มีปริมาณอยู่ในช่วง 9.5–10.2% ในขณะที่เม็ดและฟิล์ม EVOH มีเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือใกล้เคียงกันในช่วง 2.2–2.6% ส่วนเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิในช่วง ~270–370°C และ ~370–470°C (ภาพที่ 25 และ 27) ซึ่งเป็นการเสื่อมสลายของ TPS และ EVOH ตามลำดับ และมีเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เหลือ ของเม็ดและฟิล์ม TPS/EVOH แตกต่างกันเล็กน้อย โดยอยู่ในช่วง 2.4–6.0%



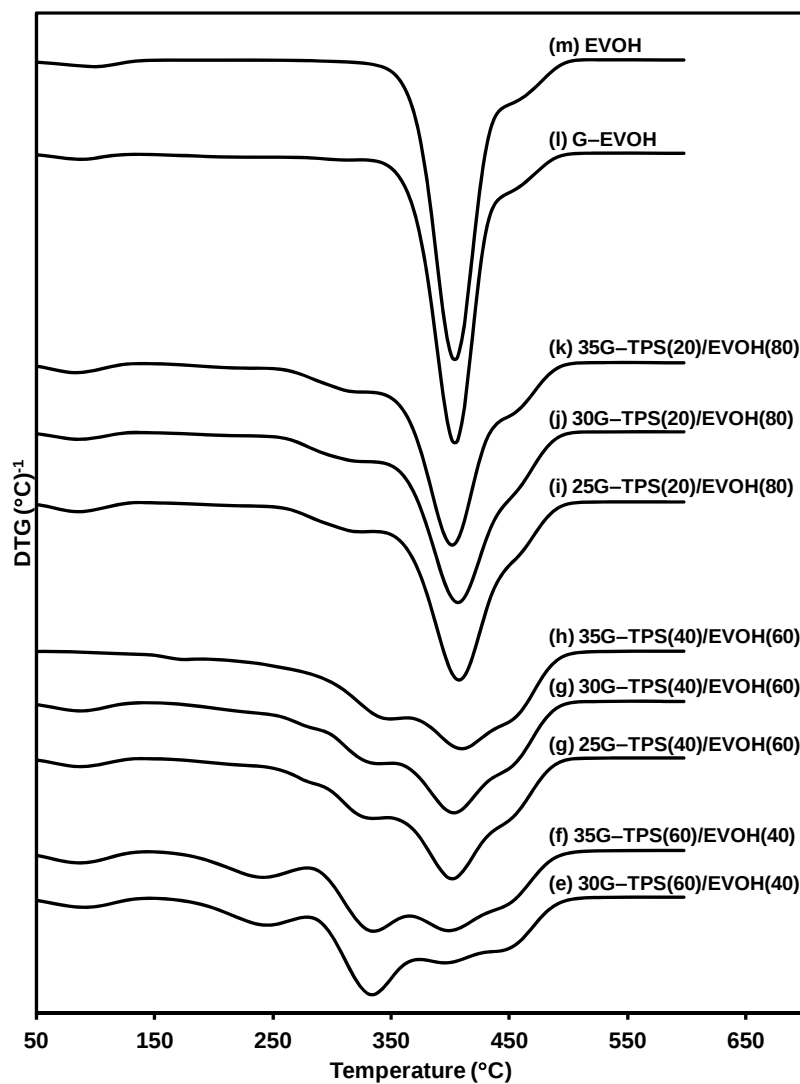
ภาพที่ 25 เทอร์โมแกรม TGA ของเม็ดวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และเม็ด EVOH



ภาพที่ 26 เทอร์โมแกรม DTG ของเม็ดวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และเม็ด EVOH



ภาพที่ 27 เทอร์โมแกรม TGA ของฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับฟิล์ม EVOH



ภาพที่ 28 เทอร์โมแกรม DTG ของฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับฟิล์ม EVOH

ตารางที่ 12 คุณสมบัติการเสื่อมสลาย และเปอร์เซ็นต์น้ำหนักสุดท้าย (600°C) ของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH เทียบกับ TPS และ EVOH

ตัวอย่าง	เม็ด			ฟิล์ม		
	$T_d (^{\circ}\text{C})$		น้ำหนักสุดท้าย (%)	$T_d (^{\circ}\text{C})$		น้ำหนักสุดท้าย (%)
25G-TPS	327.5 ± 2.1	–	9.5 ± 0.2	–	–	–
30G-TPS	326.7 ± 0.9	–	10.1 ± 0.1	–	–	–
35G-TPS	325.7 ± 0.5	–	10.2 ± 0.1	–	–	–
25G-TPS(60)/EVOH(40)	331.0 ± 1.4	–	3.0 ± 0.0	–	–	–
30G-TPS(60)/EVOH(40)	338.0 ± 0.0	–	6.0 ± 0.0	334.0 ± 0.0	402.0 ± 0.0	4.4 ± 0.4
35G-TPS(60)/EVOH(40)	338.0 ± 0.0	–	5.7 ± 0.5	326.0 ± 0.0	406.0 ± 0.0	5.7 ± 0.1
25G-TPS(40)/EVOH(60)	335.0 ± 1.4	400.0 ± 2.8	3.0 ± 0.2	334.0 ± 0.0	394.0 ± 0.0	3.0 ± 0.4
30G-TPS(40)/EVOH(60)	340.0 ± 2.8	404.0 ± 2.8	5.1 ± 0.0	340.0 ± 2.8	402.0 ± 0.0	4.0 ± 0.1
35G-TPS(40)/EVOH(60)	344.0 ± 2.8	406.0 ± 0.0	3.7 ± 0.0	326.0 ± 0.0	406.0 ± 0.0	3.5 ± 0.4
25G-TPS(20)/EVOH(80)	–	406.0 ± 0.0	2.9 ± 0.1	–	396.0 ± 2.8	2.4 ± 0.1
30G-TPS(20)/EVOH(80)	–	405.0 ± 1.4	3.8 ± 0.1	–	400.0 ± 2.8	3.5 ± 0.7
35G-TPS(20)/EVOH(80)	–	407.0 ± 1.4	3.1 ± 0.2	–	400.0 ± 2.8	3.5 ± 0.6
G-EVOH	–	409.0 ± 1.4	1.6 ± 0.6	–	408.0 ± 2.8	1.3 ± 0.1
EVOH	–	408.7 ± 1.9	2.6 ± 0.2	–	407.2 ± 1.6	2.2 ± 0.2

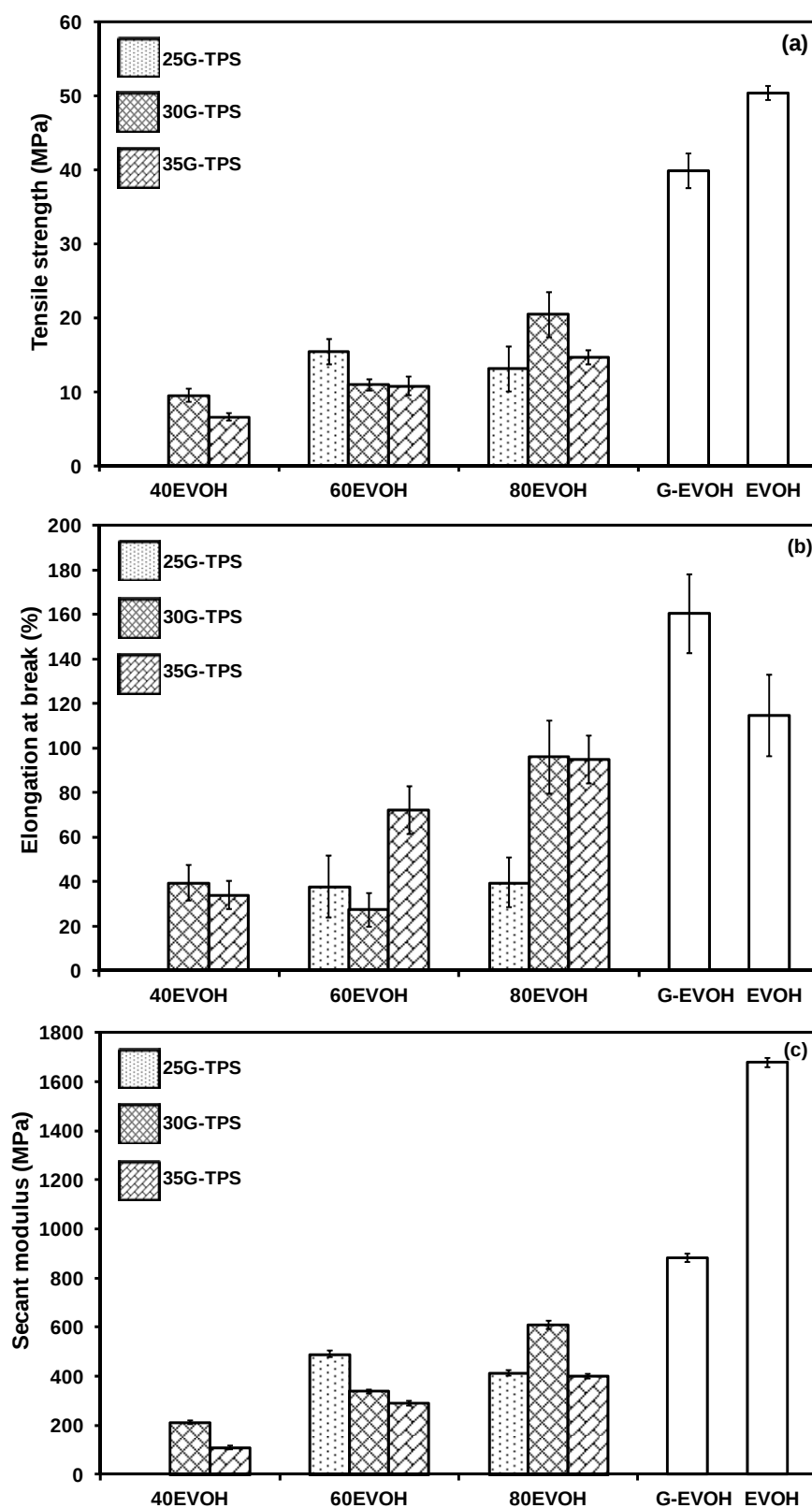
9. สมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของฟิล์มวัสดุผสมระหว่าง TPS/EVOH

สมบัติเชิงกลเป็นลักษณะของวัสดุที่แสดงออกมาเมื่อมีแรงมากระทำ ในที่นี้แรงที่กระทำกับตัวอย่างคือแรงดึง ค่าการต้านทานแรงดึง การดึงยืด ณ จุดขาด และซีแคนต์โมดูลัส ผลการตรวจสอบสมบัติเชิงกลในโหมดแรงดึงของฟิล์มวัสดุผสมระหว่าง TPS/EVOH เทียบกับ EVOH ล้วน แสดงดังตารางที่ 13 และภาพที่ 29 พบว่า EVOH มีค่าการต้านทานแรงดึง การดึงยืด ณ จุดขาด และซีแคนต์โมดูลัสเป็น 50.4 MPa, 114.7% และ 1,678.9 MPa หลังจากผสม EVOH กับ TPS พบว่าค่าความต้านทานแรงดึง การดึงยืด ณ จุดขาด และซีแคนต์โมดูลัสของฟิล์มวัสดุผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ EVOH โดยวัสดุผสมที่มี TPS ปริมาณ 60% (TPS(60)/EVOH(40)) มีค่าการต้านทานแรงดึง การดึงยืด ณ จุดขาด และซีแคนต์โมดูลัสลดลงมาอยู่ในช่วง 6.6–9.6 MPa, 33.9–39.5% และ 109.3–212.0 MPa ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเมื่อผสม EVOH ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจาก 40 เป็น 60% ฟิล์มวัสดุผสมที่ได้มีการต้านทานแรงดึงและซีแคนต์โมดูลัสเพิ่มขึ้นเป็น 10.8–15.4 และ 289.8–490.3 MPa ตามลำดับ แสดงว่าการผสม EVOH สามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของ TPS ให้มีความแข็งแรงและคงรูปมากขึ้น นอกจากนั้นสมบัติเชิงกลยังขึ้นอยู่กับปริมาณกลีเซอรอลในฟิล์มวัสดุผสมอีกด้วย โดย TPS(60)/EVOH(40) มีค่าการต้านทานแรงดึง ลดลงจาก 9.6 เป็น 6.6 MPa และซีแคนต์โมดูลัสลดลงจาก 212.0 เป็น 109.8 MPa โดยการดึงยืด ณ จุดขาดลดลงเล็กน้อยเมื่อมีปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มจาก 30 เป็น 35 ส่วน สำหรับ TPS(40)/EVOH(60) พบว่าค่าการต้านทานแรงดึงลดลงจาก 15.4 เป็น 10.8 MPa และซีแคนต์โมดูลัสลดลงจาก 490.3 เป็น 289.8 MPa โดยการดึงยืด ณ จุดขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มจาก 25 เป็น 35 ส่วน อย่างไรก็ตามฟิล์มวัสดุผสมที่มีปริมาณ EVOH 80% (TPS(20)/EVOH(80)) มีแนวโน้มที่แตกต่างออกไป เนื่องจากสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นทั้ง 3 ค่า เมื่อปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มจาก 25 เป็น 30 ส่วน โดยค่าการต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้นจาก 13.1 เป็น 20.5 MPa การดึงยืด ณ จุดขาด เพิ่มจาก 39.6 เป็น 96.0% และซีแคนต์โมดูลัสเพิ่มจาก 411.9 เป็น 609.9 MPa เนื่องจากที่ EVOH 80% ปริมาณวัสดุทั้งสองชนิดในฟิล์มวัสดุผสมมีความแตกต่างกันมาก ทำให้วัสดุแต่ละชนิดแสดงวิฤภาคที่ชัดเจน โดยพบว่าการกระจายตัวของ TPS ใน EVOH เกิดขึ้นได้ดีเนื่องจาก TPS มีปริมาณน้อยกว่า EVOH อีกทั้งกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้น โดยกลีเซอรอลไม่เพียงแต่เป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับสตาร์ชเท่านั้น แต่ยังสามารเป็นสารช่วยผสมระหว่าง TPS และ EVOH อีกด้วย เนื่องจากกลีเซอรอลไปช่วยลดความเหนียวของ TPS ทำให้มีความเหนียวใกล้เคียงกับ EVOH มากขึ้นทำให้วิฤภาคที่กระจายตัวสามารถกระจายตัวได้ดีในวิฤภาคต่อเนื่องมากขึ้น ในขณะที่การเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลจาก 30 เป็น 35 ส่วน ส่งผลให้ค่าการต้านทานแรงดึงและซีแคนต์โมดูลัสลดลงประมาณ 30 และ 35% ตามลำดับ

ตารางที่ 13 ค่าการต้านทานแรงดึง ค่าการดึงยืด ณ จุดขาด และซีแคนต์มอดุลัสของฟิล์ม TPS/EVOH และ EVOH

ตัวอย่าง	การต้านทานแรงดึง (MPa)	การดึงยืด ณ จุดขาด (%)	ซีแคนต์มอดุลัส (MPa)
30G-TPS(60)/EVOH(40)	9.6 ± 0.9	39.5 ± 7.8	212.0 ± 37.9
35G-TPS(60)/EVOH(40)	6.6 ± 0.5	33.9 ± 6.3	109.3 ± 14.9
25G-TPS(40)/EVOH(60)	15.4 ± 1.7	37.6 ± 13.8	490.3 ± 51.5
30G-TPS(40)/EVOH(60)	11.0 ± 0.7	27.5 ± 7.6	338.8 ± 23.8
35G-TPS(40)/EVOH(60)	10.8 ± 1.3	72.1 ± 10.9	289.8 ± 33.2
25G-TPS(20)/EVOH(80)	13.1 ± 3.1	39.6 ± 11.2	411.9 ± 84.2
30G-TPS(20)/EVOH(80)	20.5 ± 3.1	96.0 ± 16.5	609.9 ± 84.2
35G-TPS(20)/EVOH(80)	14.7 ± 0.9	94.8 ± 10.7	399.9 ± 30.3
G-EVOH	39.9 ± 2.4	160.3 ± 17.9	883.1 ± 46.2
EVOH	50.4 ± 0.9	114.7 ± 18.5	1678.9 ± 31.4

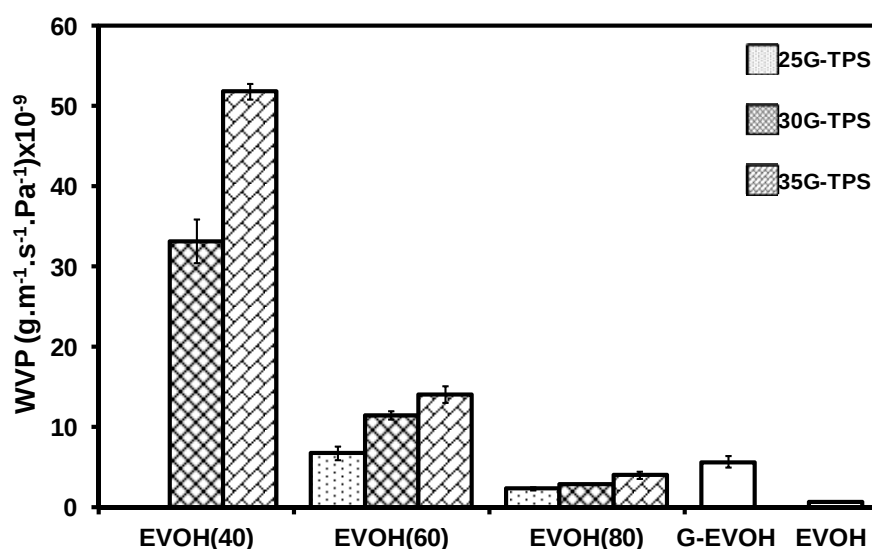
หมายเหตุ *ข้อมูลค่าเฉลี่ย ± ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (n=8)



ภาพที่ 29 อิทธิพลจาก EVOH และกลีเซอรอลต่อ (a) ค่าการต้านทานแรงดึง (b) ค่าการดึงยืด ณ จุดขาด และ (c) ซีแคนต์มอดุลัสของฟิล์ม TPS/EVOH และ EVOH

10. สภาพการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH

สภาพการซึมผ่านของไอน้ำขึ้นอยู่กับการแพร่และการละลายได้ของไอน้ำผ่านวัสดุแต่ละชนิด นิยมรายงานเป็นค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ หมายถึง อัตราการซึมผ่านของไอน้ำในหนึ่งหน่วยเวลา ผ่านหนึ่งหน่วยพื้นที่ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความชื้นสัมพัทธ์ที่กำหนด หรือคำนวณเป็นค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor permeability, WVP) ผลการทดสอบสภาพการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์มวัสดุ TPS/EVOH เทียบกับ EVOH แสดงในภาพที่ 31 และตารางที่ 15 โดยฟิล์ม EVOH มีค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำต่ำที่สุด เท่ากับ $0.6 \times 10^{-9} \text{ g.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ส่วนฟิล์มพอลิเมอร์ผสม TPS/EVOH มีค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นจาก $2.2\text{--}3.9 \times 10^{-9} \text{ g.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ เป็น $33.1\text{--}51.8 \times 10^{-9} \text{ g.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ เมื่อปริมาณของ EVOH ในฟิล์มวัสดุผสมลดลงจาก 80 เป็น 40% แสดงว่า EVOH มีความสามารถในการเพิ่มความต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำให้กับ TPS ได้เนื่องจาก EVOH สามารถในการต้านทานการซึมผ่านของความชื้นได้สูงกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าการผันแปรปริมาณของกลีเซอรอลมีผลต่อสภาพการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์มวัสดุผสม โดยการเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลจาก 30 เป็น 35 ส่วนส่งผลให้ฟิล์ม TPS(60)/EVOH(40) มีค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นจาก 33.1×10^{-9} เป็น $51.8 \times 10^{-9} \text{ g.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ส่วนการเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลจาก 25 เป็น 35 ส่วน ส่งผลให้ค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์ม TPS(40)/EVOH(60) และ TPS(20)/EVOH(80) เพิ่มขึ้นจาก 6.6×10^{-9} เป็น $13.9 \times 10^{-9} \text{ g.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ และ 2.2×10^{-9} เป็น $3.9 \times 10^{-9} \text{ g.m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าการผสมกลีเซอรอลปริมาณ $\sim 10\%$ โดยน้ำหนักทำให้ฟิล์ม EVOH ที่มีค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นจากเดิมไม่น้อยกว่า 8 เท่า ดังนั้นแนวโน้มการลดลงของความสามารถในการต้านทานความชื้นของฟิล์มวัสดุผสมนั้นเป็นผลมาจากกลีเซอรอลเป็นโมเลกุลที่แสดงควมมีขั้วค่อนข้างสูง เมื่อกลีเซอรอลเข้าไปแทรกระหว่างสายโซ่ของพอลิเมอร์ก็จะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทำให้แรงยึดเหนี่ยวหรือพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ด้วยกันเองหรือต่างชนิดกันลดลง ดังนั้นโมเลกุลของน้ำจึงสามารถแพร่ผ่านฟิล์มวัสดุผสมได้ง่ายขึ้น (Parra *et al.*, 2004) นอกจากนี้ยังพบว่าผลของปริมาณกลีเซอรอลและ EVOH ต่อความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์มวัสดุผสมมีแนวโน้มสอดคล้องกับผลการตรวจสอบมุมสัมผัสกับน้ำ โดยวัสดุผสมมีมุมสัมผัสกับน้ำและความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำลดลงเมื่อมีปริมาณกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นและปริมาณ EVOH ลดลง



ภาพที่ 31 ค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์ม EVOH และวัสดุผสม TPS/EVOH ที่มีการผันแปร ปริมาณ EVOH และกลีเซอรอล

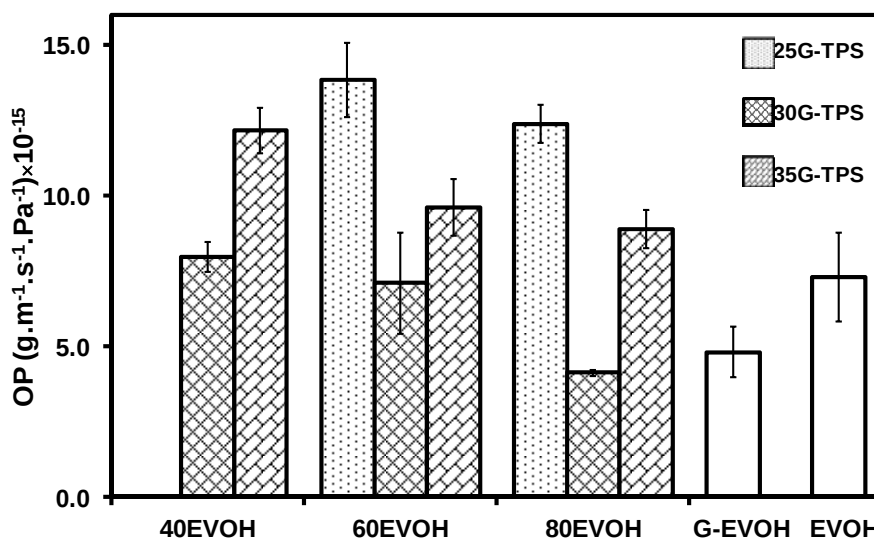
ตารางที่ 15 ค่าสภาพการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์ม EVOH และวัสดุผสม TPS/EVOH ที่มีการผันแปร ปริมาณ EVOH และกลีเซอรอล

ตัวอย่าง	WVP ((g.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)×10 ⁻⁹)
30G-TPS(60)/EVOH(40)	33.1 ± 2.7
35G-TPS(60)/EVOH(40)	51.8 ± 1.0
25G-TPS(40)/EVOH(60)	6.6 ± 0.8
30G-TPS(40)/EVOH(60)	11.4 ± 0.6
35G-TPS(40)/EVOH(60)	13.9 ± 1.0
25G-TPS(20)/EVOH(80)	2.2 ± 0.2
30G-TPS(20)/EVOH(80)	2.8 ± 0.1
35G-TPS(20)/EVOH(80)	3.9 ± 0.4
G-EVOH	5.6 ± 0.7
EVOH	0.6 ± 0.1

11. สภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH

โดยทั่วไปสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน สามารถวัดเป็นค่าอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนที่ซึมผ่านฟิล์มที่สภาวะควบคุมอุณหภูมิและความชื้น ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ในหนึ่งหน่วยเวลา หรือคำนวณเป็นค่าสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (oxygen permeability, OP) ซึ่งไม่ขึ้นอยู่กับความหนาของ

ฟิล์ม ผลการตรวจสอบ OP ของ ฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH แสดงในภาพที่ 32 และตารางที่ 16 โดยฟิล์ม EVOH มีค่า OP เท่ากับ $7.3 \times 10^{-15} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ และมีค่าลดลงเป็น $4.8 \times 10^{-15} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ หลังจากทำการพลาสติกไซเซชัน EVOH ด้วยกลีเซอรอล สำหรับฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH มีค่า OP อยู่ในช่วง $4.1\text{--}13.8 \times 10^{-15} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณของ EVOH และกลีเซอรอล เมื่อเปรียบเทียบกับ TPS แต่ละสูตรที่ใช้ผสมกับ EVOH พบว่าค่า OP ของฟิล์มวัสดุผสมมีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกันทั้งหมด เมื่อมีปริมาณ EVOH เพิ่มขึ้นจาก 40 เป็น 80% ส่วนกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้นจาก 25 เป็น 30 และ 35 ส่วนนั้น มีผลทำให้ฟิล์มวัสดุผสมที่ประกอบด้วย 30G-TPS และ 35G-TPS มีค่า OP ที่ลดลงจากฟิล์มวัสดุผสมที่ประกอบด้วย 25G-TPS เหมือนกัน แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลจาก 25 เป็น 30 ส่วน ส่งผลให้ฟิล์มวัสดุผสมที่มี EVOH ปริมาณ 60–80% สามารถต้านทานการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนได้เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลจาก 30 เป็น 35 ส่วนในฟิล์มวัสดุผสมกลับทำให้มีค่า OP เพิ่มขึ้น หรือความสามารถในการต้านทานก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมลดลง ถึงแม้ว่า 35G-TPS/EVOH จะมีค่ามากกว่า 30G-TPS/EVOH ก็ตาม แสดงว่าทั้ง EVOH และกลีเซอรอลต่างก็สามารถลดค่า OP ให้ได้ดี เนื่องจากทั้ง EVOH และกลีเซอรอลมีหมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับสายโซ่ของสตาร์ชใน TPS ได้ เมื่อพันธะไฮโดรเจนมากขึ้น ก๊าซออกซิเจนจะละลายผ่านได้น้อยลง จึงทำให้ OP มีค่าน้อย



ภาพที่ 32 ค่าสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม EVOH และวัสดุผสม TPS/EVOH ที่มีการผันแปรปริมาณ EVOH และกลีเซอรอล

ตารางที่ 16 ค่าสภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม EVOH และวัสดุผสม TPS/EVOH ที่มีการผันแปรปริมาณ EVOH และกลีเซอรอล

ตัวอย่าง	OP ((g.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)×10 ⁻¹⁵)
30G-TPS(60)/EVOH(40)	8.0 ± 0.5
35G-TPS(60)/EVOH(40)	12.2 ± 0.8
25G-TPS(40)/EVOH(60)	13.8 ± 1.2
30G-TPS(40)/EVOH(60)	7.1 ± 1.7
35G-TPS(40)/EVOH(60)	9.6 ± 1.0
25G-TPS(20)/EVOH(80)	12.4 ± 0.6
30G-TPS(20)/EVOH(80)	4.1 ± 0.1
35G-TPS(20)/EVOH(80)	8.9 ± 0.6
G-EVOH	4.8 ± 0.8
EVOH	7.3 ± 1.5

บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ

ในโครงการวิจัยนี้ได้มีการเตรียมฟิล์มวัสดุผสมระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาโรซ์ (TPS) และพอลิเอทิลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ (EVOH) ด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม โดยวิธีการเตรียมประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ (1) การเตรียมเม็ด TPS จากสตาโรซ์มันสำปะหลังที่มีปริมาณกลีเซอรอลแตกต่างกันด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน จากนั้นนำเม็ด TPS หลอมผสมกับ EVOH (2) การขึ้นรูปเป็นเม็ดวัสดุผสม TPS/EVOH ด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน โดยมีการผันแปรปริมาณของ EVOH และ (3) การขึ้นรูปฟิล์มจากนำเม็ดวัสดุผสมด้วยกระบวนการเป่าขึ้นรูปฟิล์ม เพื่อนำไปตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติด้านต่างๆ พบว่าการผันแปรปริมาณของกลีเซอรอลใน TPS และปริมาณของ EVOH มีผลต่อสมบัติของวัสดุที่เตรียมได้ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

1. อิทธิพลของกลีเซอรอลต่อสมบัติของเม็ด TPS

เมื่อนำสตาโรซ์ไปผ่านการพลาสติกไซเซชันด้วยกระบวนการเอ็กซ์ทรูชันที่มีปริมาณกลีเซอรอลในช่วง 25–35 ส่วนต่อสตาโรซ์ 100 ส่วน พบว่าปริมาณกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้นทำให้ความหนืดของ TPS หลอมลดลง โดยการเพิ่มปริมาณกลีเซอรอลจาก 25 เป็น 35 ส่วน ส่งผลให้ค่าดัชนีการหลอมไหลของ TPS เพิ่มขึ้น ~20% และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและการหลอมเหลวลดลงประมาณ 10 และ 5°C ตามลำดับ โดยไม่มีผลต่ออุณหภูมิการเสื่อมสลาย

2. อิทธิพลของ EVOH ต่อสมบัติของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH

การเพิ่มปริมาณ EVOH จาก 40 เป็น 80% ส่งผลให้เม็ดวัสดุผสมมีความเป็นเนื้อเดียวกันเพิ่มขึ้น และค่าดัชนีการหลอมไหลเพิ่มขึ้น ~10–130% ส่วนฟิล์มวัสดุผสมมีค่าการต้านทานแรงดึง การดึงยืด ณ จุดขาด และซีแคนต์โมดูลัสเพิ่มขึ้นตามปริมาณ EVOH แสดงว่าการผสม EVOH สามารถปรับปรุงให้ TPS มีสมบัติเชิงกลสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มปริมาณ EVOH จาก 40 เป็น 80% ส่งผลให้ความเป็นผลึกของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น T_m ของวัสดุผสมสูงขึ้น ~10–20°C และความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจนเพิ่มขึ้น ~30–50%

3. อิทธิพลของกลีเซอรอลต่อสมบัติของเม็ดและฟิล์มวัสดุผสม TPS/EVOH

เมื่อปริมาณกลีเซอรอลในเม็ดวัสดุผสม TPS/EVOH เพิ่มขึ้นจาก 25 เป็น 35 ส่วนต่อสตาโรซ์ 100 ส่วน ส่งผลให้ค่าดัชนีการหลอมไหลเพิ่มขึ้น 15–160% และวัสดุผสมมีความเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น โดยฟิล์มมีค่าการดึงยืด ณ จุดขาด เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการต้านทานแรงดึง และซีแคนต์โมดูลัสลดลงเมื่อกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น และวัสดุผสมมี T_g และ T_m ลดลง (2–5°C และ 2–18°C ตามลำดับ) และสภาพการซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นตามปริมาณกลีเซอรอลที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่สภาพการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนนั้นมีแนวโน้มไม่ชัดเจน

ส่วนข้อเสนอแนะสำหรับโครงการวิจัยนี้ได้แก่

1. ดัชนีการหลอมไหลเป็นข้อมูลสำคัญเบื้องต้นที่แสดงถึงอัตราการไหลของพอลิเมอร์ในสภาวะที่มีอัตราเฉือน (shear rate) และความดันต่ำ อย่างไรก็ตามควรมีการวัดค่าความหนืดของ TPS, PBAT และพอลิเมอร์ผสม TPS/PBAT ในระหว่างการหลอมและไหลในสภาวะที่มีอัตราเฉือนเฉือนและความดันสูงใกล้เคียงกับสภาวะที่ใช้ในกระบวนการเอ็กซ์ทรูชัน

2. เนื่องจากขนาดและปริมาณของผลึกมีอิทธิพลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ ดังนั้นควรมีการศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของ TPS, PBAT และวัสดุผสม TPS/PBAT ด้วยเทคนิค Polarized Optical Microscopy เพื่อตรวจสอบขนาดและอัตราการเกิดผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- Alves, V.D., S. Mali, A. Beleia, M. and M.V.E. Grossman. 2007. Effect of glycerol and amylase enrichment on cassava starch film properties. *J. Food Eng.* 78: 941–946.
- American Association of Cereal Chemists. 2000. **Ash-Basic Method**, AACC Method 08–01. Approved Methods 10th Edition. The American Association of Cereal Chemists, Inc.
- American Association of Cereal Chemists. 2000. **Crude Fat in Wheat, Corn, and Soy Flour, Feeds, and Mixed Feeds**, AACC Method 30–25. Approved Methods 10th Edition. The American Association of Cereal Chemists, Inc.
- American Association of Cereal Chemists. 2000. **Moisture-Air-Oven Methods**, AACC Method 44–15. Approved Methods 10th Edition. The American Association of Cereal Chemists, Inc.
- American Association of Cereal Chemists. 2000. **Moisture-Air-Oven (Aluminum-Plate) Methods**, AACC Method 44–16. Approved Methods 10th Edition. The American Association of Cereal Chemists, Inc.
- American Association of Cereal Chemists. 2000. **Crude Protein-Kjeldahl Method, Boric Acid Modification**, AACC Method 46–12. Approved Methods 10th Edition. The American Association of Cereal Chemists, Inc.
- American Society for Testing and Materials. 2004. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**, ASTM D 1238–04. Annual Book of ASTM Standard. Philadelphia.
- American Society for Testing and Materials. 2003. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**, ASTM D 882–02. Annual Book of ASTM Standard. Philadelphia.
- American Society for Testing and Materials. 1993. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**, ASTM E96–93. Annual Book of ASTM Standard. Philadelphia.
- Averous, L., L. Moro, P. Dole and C. Fringant. 2000. Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. *Polymer*. 41: 4157–4167.
- Ball, S.G. and M.K. Morell. 2003. From bacterial glycogen to starch: Understanding the biogenesis of the plant starch granule. *Plant Biol.* 54: 207–233.

- Bertolini, A.C. 2010. Trend in starch applications, pp. 1–19. *In* A.C. Bertolini. ed. **Starch: Characterization, properties, and applications**. CRC Press, New York.
- Bhanagar, S. and M.A. Hanna. 1994. Amylose-lipid complex formation during single-screw extrusion of various corn starches. **Cereal Chem.** 71: 582–587.
- Chrastil, J. 1987. Improved colorimetric determination of amylose in starches or flours. **Carbohydr. Res.** 159: 154–158.
- Copeland, L., J. Blazek., H. Salman and M.C. Tang. 2009. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloid.** 23: 1527–1534.
- Da Roz, A.L., A.J.F. Carvalho, A. Gandini and A.A.S. Curvelo. 2006. The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. **Carbohydr. Polym.** 63: 417–424.
- Fang, J.M., P.A. Fowler, J. Tomkinson and C.A.S. Hill. 2002. The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starchs. **Carbohydr. Polym.** 47: 245–252.
- Foster, R.H. 2006. Ethylene vinyl alcohol (EVOH) resins, pp. 1–5. *In* A.A. Tracton. ed. **Coatings technology handbook**. CRC Press, USA.
- Halley, P.J. 2000. Thermoplastic starch biodegradable polymers, pp. 145–153. *In* R. Smith. ed. **Biodegradable polymers for industrial applications**. Woodhead Publishing, New York.
- Hoover, R. 2001. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starch: a review. **Carbohydr. Polym.** 45: 253–267.
- Hoover, R., Y.X. Li, G. Hynes and N. Senanayake. 1997. Physicochemical characterization of mung bean starch. **Food Hydrocolloid.** 11: 401–408.
- Jiang, W., X. Qiao and K. Sun. 2006. Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Carbohydr. Polym.** 65: 139–143.
- Karim, A.A., C.H. Teo, M.H. Norziah and C.C. Seow. 2001. Retrogradation kinetics of mixtures of rice starch with other types of starches, pp. 59–66. *In* T.L. Barsby, A.M. Donald and P.J. Frazier. eds. **Starch: Advances in structure and function**. MPG Books Ltd, Cornwall.
- Knill, C.J. and J.F. Kennedy. 2005. Starch: Commercial sources and derived products, pp. 605–624. *In* S. Dumitriu. ed. **Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility**. Dekker, New York.

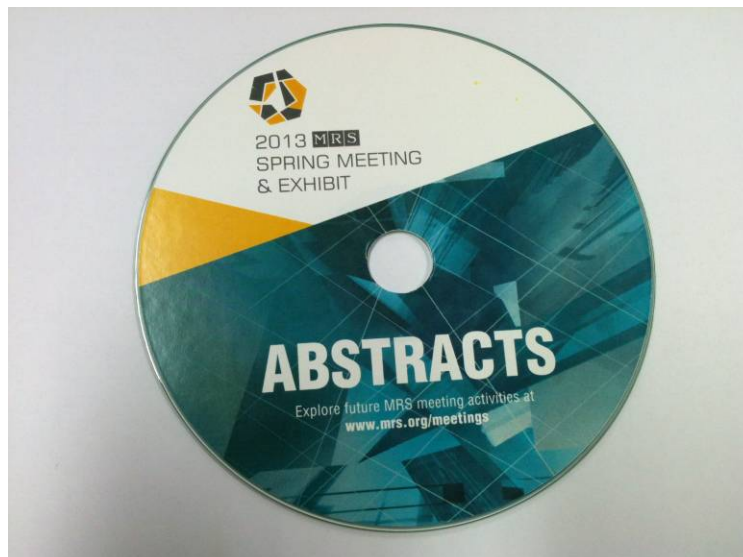
- Lagaron, J.M., E. Gimenez and J.J. Saura. 2001. Degradation of high barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer under mild thermal-oxidative conditions studied by thermal analysis and infrared spectroscopy. **Polym. Int.** 50: 635–642.
- Leadprathom, J., S. Suttiruengwong, P. Threepopnatkul and M. Seadan. 2010. Compatibilized polylactic acid/thermoplastic starch by reactive blend. **J. Met. Mat. Min.** 20: 87–90.
- Leblanc, N., R. Saiah, E. Beucher, R. Gattin, M. Castandet and J.M. Saiter. 2008. Structural investigation and thermal stability of new extruded wheat flour based polymeric materials. **Carbohydr. Polym.** 73: 548–557.
- Ma, X., P.R. Chang, J. Yu and M. Stumborg. 2009. Properties of biodegradable citric acid modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydr. Polym.** 75: 1–8.
- Mali, S., M.V.E. Grossmann, M.A. Garcia, M.N. Martino and N.E. Zaritzky. 2006. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **J. Food Eng.** 75: 453–460.
- Massey, L.K. 2003. Ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH), pp. 259–279. *In* L.K. Massey. **Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials.** William Andrew Publishing, USA.
- Matzinos, P., V. Tserki, A. Kontoyiannis and C. Panayiotou. 2002. Processing and characterization of starch/polycaprolactone products. **Polym. Degrad. Stabil.** 77: 17–24.
- Mayer, J.M., M.J. Hepfinger and E.A. Welsh. 1994. **Method of producing biodegradable starch-based product from unprocessed raw materials.** USA Patent number 5322866.
- Mitrus, M. 2009. TPS and its nature, pp. 77–104. *In* L.P.B.M. Janssen and L. Moscicki. eds. **Thermoplastic starch: A green material for various industries.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Nir, Y. and M. Narkis. 1998. Partially miscible EVOH/copolyamide-6/6.9 blends. **Polym. Eng. Sci.** 38: 1890–1897.
- Nordqvist, D., M.D. Sanchez-Garcia, M.S. Hedenqvist and J.M. Lagaron. 2010. Incorporating amylopectin in poly(lactic acid) by melt blending using poly(ethylene-co-vinyl alcohol) as a thermoplastic carrier. (I) morphological characterization. **J. Appl. Polym. Sci.** 115: 1315–1324.

- Orts, W.J., G.A.R. Nobes, G.M. Glenn, G.M. Gray, S. Imam and B. Chiou. 2007. Blends of starch with ethylene vinyl alcohol copolymers effect of water, glycerol, and amino acids as plasticizers. **Polym. Adv. Technol.** 18: 629–635.
- Park, J.W. and S.S. Im. 2003. Miscibility and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol). **Polymer** 44: 4341–4354.
- Parker, R. and S.G. Ring. 2001. Aspects of the physical chemistry of starch. **J. Cereal Sci.** 34: 1–17.
- Perez, S., P.M. Baldwin and D.J. Gallant. 2009. Structural features of starch granules I, pp. 149–192. *In* J. Bemiller and R. Whistler. ed. **Starch: Chemistry and technology**. Elsevier Inc.
- Parra, D.F., C.C. Tadini, P. Ponce and A.B. Lugao. 2004. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydr. Polym.** 58: 475–481.
- Prasad, A. 1999. Polyethylene, low-density, pp. 518–528. *In* B. Ibadan. ed. **Polymer data handbook**. Oxford University Press Inc, New York.
- Puncha-arnon, S., W. Pathipanawat, C. Puttanlek, V. Rungsardthong and D. Uttapap. 2008. Effects of relative granule size and gelatinization temperature on paste and gel properties of starch blends. **Food Res. Int.** 41: 552–561.
- Raquez, J.M., Y. Nabar, M. Srinivasan, B.Y.Shin, R. Narayan and P. Dubois. 2008. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydr. Polym.** 74: 1747–1754.
- Rim, P.B. and J.P. Runt. 1984. Melting point depression in crystalline/compatible polymer blends. **Macromolecule.** 17:1520–1526.
- Rodriguez-Gonzalez, F.J., B.A. Ramsay and B.D. Favis. 2004. Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glycerol content. **Carbohydr. Polym.** 58: 139–147.
- Schoch, T.J. and A.L. Elder. 1955. Starch in food industry, pp. 21–33. *In* the staff of industrial and engineering chemistry. ed. **Use of sugars and other carbohydrates in the food industry**. American Chemical Society, Washington, DC.
- Selke, S.E. 2003. Applications of plastic films in packaging, pp. 235–249. *In* E.M. Abdel-Bary. ed. **Handbook of plastic films**. Rapra Technology Ltd, UK.

- Shi, R., Z. Zhang, Q. Liu, Y. Han, L. Zhang, D. Chen and W. Tian. 2007. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydr. Polym.** 69: 784–755.
- Simmons, S. and E.L. Thomas. 1998. The use of transmission electron microscopy to study the blend morphology of starch poly(ethylene-co-vinyl alcohol) thermoplastics. **Polymer** 39: 5587–5599.
- Singh, N., J. Singh and L. Kaur. 2003. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chem.** 81: 219–231.
- Stenhouse,P.J., J.A. Ratto and N.S. Schneider. 1996. Structure and properties of starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blown Films. **J. Appl. Polym. Sci.** 64: 2613–2622.
- Teixeira, E.M., A.L. Da Roz, A.J.F. Carvalho and A.A.S. Cutvelo. 2007. The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch. **Carbohydr. Polym.** 69: 619–625.
- Thire, R.M.S.M. 2010. Starch-based plastics, pp. 103–128. *In* A. C. Bertolini. ed. **Starch: Characterization, properties, and applications.** CRC Press, New York.
- Thunwall, M., V. Kuthanova, A. Boldizar and M. Rigdahl. 2008. Film blowing of thermoplastic starch. **Carbohydr. Polym.** 71: 583–590.
- van Soest, J.J.G., S.H.D. Hulleman, D. de Wit and J.F.G. Vliegenthart. 1996. Crystallinity in starch bioplastics. **Ind. Crop. Prod.** 5: 11–22.
- Villar, M.A., E.L. Thomas and R.C. Armstrong. 1995. Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Polymer** 36: 1869–1876.
- Yang, J.H., J.G. Yu and X.F. Ma. 2006. Anovel plasticizer for the preparation of thermoplastic starch. **Carbohydr. Polym.** 17: 133–136.
- Yokesahachart, C. and R. Yoksan. 2011. Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly(lactic acid). **Carbohydr. Polym.** 83: 22–31.
- Zullo, R., and S. Lannace. 2009. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure. **Carbohydr. Polym.** 77: 376–383.

เอกสารแนบ

1. Jitrawee Suk-em, Ranumas Thipmanee and Amporn Sane, “Effect of glycerol on miscibility of thermoplastic starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends”, 2013 MRS Spring Meeting & Exhibit, San Francisco, California, USA, April 1-5, 2013



K3.34

Effect of Glycerol on Miscibility of Thermoplastic Starch/Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Blends

Jitrawee Suk-em¹, Ranumas Thipmanee¹, Rangrong Yoksan^{1,2}, Amporn Sane^{1,2}

¹ Department of Packaging and Materials Technology, Faculty of Agro-Industry, Kasetsart University, Bangkok, Thailand,

² Center for Advanced Studies for Agriculture and Food (CASAF), Kasetsart University, Bangkok, Thailand

The interest of using thermoplastic starch (TPS) for packaging application originates from renewability, biodegradability, low cost and processability with conventional equipment used for processing synthetic polymers. However, TPS has not been widely used in packaging because of its limitations in moisture resistance and mechanical properties. Blending with a flexible hydrophobic polymer can improve the limitations of TPS. Among hydrophobic polymers, poly(lactic acid) (PLA) is commonly blended with TPS to improve the moisture barrier of TPS; however, the obtained blend is not flexible due to the rigidity and brittleness of PLA. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH), a flexible copolymer with excellent oxygen barrier, consists of hydroxyl groups that potentially enhance the miscibility of TPS/EVOH blend.

Therefore, the objective of this work was to investigate the effect of glycerol concentration on mechanical, morphological and thermal properties of TPS/EVOH blend films. Glycerol concentrations used during TPS extrusion were 25, 30 and 35 parts per hundred starch (PHS). The prepared TPS was melt blended with EVOH to obtain a TPS/EVOH blend containing 40 % of TPS and 60 % of EVOH. Then, the TPS/EVOH blend pellets were converted into films by a blown film extrusion line. Morphological, thermal and mechanical properties of the obtained films were characterized by scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC), and Instron universal tester. It was found that the miscibility of TPS/EVOH blend increased with increasing glycerol contents from 25 to 35 PHS. This was also confirmed by the decrease in temperature difference between Tms of TPS and EVOH (~ 7 °C). Hence, the results indicate that glycerol does not function only as a plasticizer for TPS but also a compatibilizer for TPS/EVOH blend. Furthermore, increasing glycerol concentration from 25 to 35 PHS resulted in increased elongation at break while decreased tensile strength and Young's modulus.

2. Jitrawee Suk-em and Amporn Sane, "Effect of glycerol on miscibility of thermoplastic starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends", The 7th International Conference on Materials Science and Technology, Swissotel Le Concorde, Bangkok, Thailand, June 7-8, 2012.





POSTER PRESENTATIONS
POLYMER-BASED
MATERIALS



7th International Conference on Materials Science and Technology

PM-PP-06

Effect of Glycerol on Miscibility of Thermoplastic Starch/ Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) Blends

Jitrawee Suk-ema and Amporn Sane^{a,b,*}

^a*Department of Packaging and Materials Technology, Faculty of Agro-Industry, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

^b*Center for Advanced Studies for Agriculture and Food (CASAF), Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand*

*Author for correspondence; e-mail: amporn.s@ku.ac.th

The interest of using thermoplastic starch (TPS) for packaging application originates from renewability, biodegradability, low cost and processability with conventional equipment used for processing synthetic polymers. However, TPS has not been widely used in packaging because of its limitations in moisture resistance and mechanical properties. Blending with a flexible hydrophobic polymer can improve the limitations of TPS. Among hydrophobic polymers, poly(lactic acid) (PLA) is commonly blended with TPS to improve the moisture barrier of TPS, however, the obtained blend is not flexible due to the rigidity and brittleness of PLA. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH), a flexible copolymer with excellent oxygen barrier, consists of hydroxyl groups that potentially enhance the miscibility of TPS/EVOH blend. Therefore, the objective of this work was to investigate the effect of glycerol concentration on mechanical, morphological and thermal properties of TPS/EVOH blend films. Glycerol concentrations used during TPS extrusion were 25, 30 and 35 parts per hundred starch (PHS). The prepared TPS was melt blended with EVOH to obtain a TPS/EVOH blend containing 40 % of TPS and 60 % of EVOH. Then, the TPS/EVOH blend pellets were converted into films by a blown film extrusion line. Morphological, thermal and mechanical properties of the obtained films were characterized by scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC), and Instron universal tester. It was found that the miscibility of TPS/EVOH blend increased with increasing glycerol contents from 25 to 35 PHS. This was also confirmed by the decrease in temperature difference between T_m s of TPS and EVOH ($\sim 7^\circ\text{C}$). Hence, the results indicate that glycerol does not function only as a plasticizer for TPS but also a compatibilizer for TPS/EVOH blend. Furthermore, increasing glycerol concentration from 25 to 35 PHS resulted in increased elongation at break while decreased tensile strength and Young's modulus.

Keywords: Thermoplastic starch, Poly(ethylene-co-vinyl alcohol), Glycerol, Miscibility

***Corresponding Author:** Amporn Sane, Department of Packaging and Materials Technology, Faculty of Agro-Industry, Kasetsart University, 50 Phaholyothin Rd., Ladyao, Chatuchak, Bangkok 10900, Thailand, amporn.s@ku.ac.th