



รีแอกทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติก แอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาโรซ

โดย

นายจิรวัฒน์ เลียดประถม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

รีแอกทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติก แอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาโรซ

โดย

นายจิรวัฒน์ เลียดประถม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

POLYLACTICACID/THERMOPLASTIC STARCH REACTIVE BLEND

By

Jirawat Leadprathom

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree

MASTER OF ENGINEERING

Department of Materials Science and Engineering

Graduate School

SILPAKORN UNIVERSITY

2010

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร อนุมัติให้วิทยานิพนธ์เรื่อง “รีแอคทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติก แอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาโรซ์ ” เสนอโดย นายจิรวัดน์ เกียดประถม เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ธารทัศนวงศ์)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
วันที่.....เดือน..... พ.ศ.....

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

1. อาจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์
2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกุล

คณะกรรมการตรวจสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)
...../...../.....

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.สุนนมาลย์ เนียมกลาง)
...../...../.....

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน)
...../...../.....

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์)
...../...../.....

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกุล)
...../...../.....

51402208 : สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์

คำสำคัญ : เทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์,รีแอคทีฟเบลนด์, พอลิแลคติก แอสิท

จิรวัดน์ เลียดประถม : รีแอคทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติก แอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : อ.ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ และ ผศ.ดร.พูนทรัพย์ ศรีภพนาถกุล. 121 หน้า.

การพัฒนาและการปรับปรุงเพื่อให้พลาสติกชีวภาพนั้นสามารถใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น วิธีหนึ่งที่น่าสนใจและนิยมใช้คือการผสมพลาสติกชีวภาพตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป ดังนั้นพลาสติกชีวภาพที่น่าสนใจถูกใช้กันมากคือพอลิแลคติกแอสิท(PLA) และ เทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์ (TPS) ซึ่งการผสมพลาสติกทั้งสองชนิดนั้นจะช่วยลดต้นทุนในการผลิต และที่สำคัญยังเป็นวัสดุที่เป็นมิตรกับธรรมชาติ แต่ก็มีข้อจำกัดเรื่องความเข้ากันได้ระหว่างสองเฟสได้กับพลาสติก จึงมีงานวิจัยที่พยายามปรับปรุงความเข้ากันได้ของ PLA และ TPS หรือพอลิเอสเตอร์ชนิดอื่นๆกับ TPS ด้วยวิธีต่างๆซึ่งสามารถทำได้หลายกระบวนการแต่กระบวนการที่เป็นที่นิยมคือรีแอคทีฟเบลนด์หรือการปรับปรุงความเข้ากันได้โดยผ่านปฏิกิริยาการกราฟโมเลกุลที่สามารถเกิดปฏิกิริยาที่ว่องไวบนสายโซ่โมเลกุล PLA หรือ TPS ในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์(MA) และ เปอร้ออกไซด์ รวมถึงขั้นตอนการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ ต่อสมบัติต่างๆ พบว่าการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์คือ MAและเปอร้ออกไซด์ เพียงเล็กน้อยก็เพียงพอที่จะปรับปรุงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์ ซึ่งระบบที่เหมาะสมที่สุดคือระบบที่มีการใช้ทั้ง MA และเปอร้ออกไซด์ เนื่องจากทำให้อนุภาคของแป้งเล็กน้อยและการกระจายตัวของแป้งดีขึ้นรวมถึงสมบัติทางเชิงกลก็มีแนวโน้มที่ดีขึ้น และเมื่อมีการปรับปรุงอัตราส่วนระหว่าง PLA และ TPS พบว่าระบบที่มีการใช้ MA และเปอร้ออกไซด์ การกระจายตัวและขนาดของอนุภาคแป้ง ทางเชิงกล และสมบัติการไหล ก็มีแนวโน้มที่ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ Physical mixing นอกจากนี้ยังพบว่าวิเคราะห์ด้วย FTIR พบว่าระบบ MA เกิดการกราฟบนสายโซ่ของแป้งซึ่งน่าจะส่งผลต่อการยึดติดกันระหว่างเฟสได้ดีขึ้นด้วย และยังพบว่า % crystallinity จะ

สูงที่สุดเมื่อมีปริมาณ TPS 50 %wt

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2554

ลายมือชื่อนักศึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ 1. 2.

51402208 : MAJOR : POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING

KEY WORD : THERMOPLASTIC STARCH, REACTIVE BLEND, POLYLACTIC ACID

JIRAWAT LEADPRATHOM : POLYLACTIC ACID / THERMOPLASTIC STARCH
REACTIVE BLEND. THESIS ADVISORS : Dr. SUPAKIJ SUTTIRUENGWONG, Ass.Prof.Dr.
POONSUB THREEPOP NATKUL. 121 pp.

Blending two thermodynamically immiscible biodegradable polymers is very challenging and can extend their use and applications for replacing the products derived from petroleum-based polymers. Excellent candidates for such system are poly(lactic acid) (PLA) and thermoplastic starch (TPS) as both are at present commercially available and offer cost-performance benefits[1] together with the case of pollution. Attempts to blending PLA with TPS or other biodegradable polyesters with TPS have been extensively carried out by many routes. They are mostly involved with reactive blending or chemical modifications [2-4] through grafting reaction unto PLA or TPS and the copolymerization reaction to improve the interface between PLA and TPS. The effects of the reactive agents and blending routes of PLA and modified starch phase still need to be explored. Therefore, this work aimed to evaluate the effect of the amount of maleic anhydride drive (MA), and peroxide, as well as the process of adding reactive agent on morphology, mechanical, and thermal properties on the reactive blend of PLA/acetylated TPS. An addition of a small quantity of MA and peroxide was sufficient to improve the interfacial adhesion of PLA and acetylated TPS. The system is optimized with the use of both MA and peroxide were reactive agents ,that procedures offered reduce particle size and improved distribution of TPS phase, when investigated ratio between the PLA and TPS are different, it was found that with the process used of MA and peroxide for the same ratio demonstrated more uniform and dispersed TPS phase with smaller particle size when compared to the physical mixing. And mechanical properties were improved. % Crystallinity was highest for the ratio of 50/50 of all blends.

Department of Materials Science and Engineering Graduate School, Silpakorn University
Academic Year 2011

Student's signature

Thesis Advisors' signature 1. 2.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ต้องขอขอบพระคุณอาจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก และ ผศ.ดร.พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกุล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมของงานวิจัยนี้ และ รศ.ดร.มนัส แซ่ด่าน สำหรับคำแนะนำ การชี้แนะแนวทางในการดำเนินงาน และแนวทางสำหรับการแก้ไขปัญหาในงานวิจัยเสมอมา ทำให้สามารถดำเนินงานวิจัยได้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่วางไว้ และขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านที่เคยสั่งสอนข้าพเจ้ามาตั้งแต่เด็กจนถึงปัจจุบัน

ขอขอบคุณทุนการศึกษาและทุนสนับสนุนจากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากรและศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ภายใต้โครงการพัฒนานวัตกรรมการศึกษาและวิจัยด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

ขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่เอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกสำหรับการใช้เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์เทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ที่เอื้อเฟื้อและอำนวยความสะดวกสำหรับการใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์

ขอขอบพระคุณพี่พิณิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ ผู้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการจัดเตรียมอุปกรณ์ สารเคมีต่างๆ เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย ตลอดจนวิธีการในการใช้เครื่องมือต่างๆ และคุณไพโรจน์ ตั้งสุขธวัช ที่คอยช่วยเหลือทางด้านเทคนิค และซ่อมบำรุงเครื่องมือให้สามารถใช้งานได้เป็นอย่างดี

ขอขอบคุณบริษัท สยาม มอติฟายด์ สตาร์ช จำกัด ผู้อนุเคราะห์แบ่งที่ใช้ในงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณคุณพ่อและคุณแม่ ที่คอยเลี้ยงดูและอบรมสั่งสอนข้าพเจ้าอย่างดีที่สุดและเป็นกำลังใจให้ข้าพเจ้ามาโดยตลอด รวมถึงครอบครัวเลียดประถมและญาติพี่น้องที่เป็นกำลังใจให้เสมอ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	7
แนวคิดและสมมติฐานของงานวิจัย	7
ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย	8
ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	8
ผลที่คาดว่าจะได้รับ	12
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13
พลาสติกชีวภาพ(Bioplastic).....	13
ประเภทของพลาสติกชีวภาพ.....	15
ประเภทของการย่อยสลายพลาสติกชีวภาพ.....	17
วัฏจักรของพลาสติกชีวภาพ	18
การพัฒนาเทคโนโลยีพลาสติกชีวภาพ	20
Polylactic acid(PLA).....	26
Starch และ Thermoplastic starch(TPS)	28
แป้ง(starch)	28
Thermoplastic starch (TPS).....	30
รีแอคทีฟเบลนด์(reactive blend))	31
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	33

บทที่	หน้า
3	วิธีดำเนินงานวิจัย..... 38
	วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 38
	เครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย 42
	วิธีการดำเนินการทดลอง..... 45
	ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีฟเอเจนต์ 46
	ศึกษาผลของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์แต่ละชนิด..... 46
	ศึกษาสมบัติของรีแอคทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โม พลาสติกสตาร์ช ทำการผสมด้วย twin-screw extruder ที่อัตราส่วนต่างๆ 49
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง..... 52
	ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีฟ ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) 52
	ผลของปริมาณรีแอคทีฟเอเจนต์ต่อค่าทอร์ก (torque) ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)..... 53
	ศึกษาขั้นตอนการของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในระบบรีแอคทีฟเบลนด์ในเครื่องผสม แบบปิด (internal mixer)..... 57
	ศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยา (Morphology)..... 58
	ศึกษาสมบัติทางเชิงกล..... 64
	ศึกษาสมบัติการละลาย(Molau tast)..... 66
	ศึกษารีแอคทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ อัตราส่วน10-90%wt ใน twin-screw extruder..... 68
	ศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยา 69
	ศึกษาสมบัติทางรีออโรยี(rheology)..... 71
	ศึกษาสมบัติทางเชิงกล..... 73
	ศึกษาสมบัติทางทางความร้อน..... 75
	พิสูจน์เอกลักษณ์เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ถูกปรับปรุงด้วยMA..... 77
5	สรุปผลการทดลอง 79
บรรณานุกรม	 81
ภาคผนวก	 85
	ภาคผนวก ก ค่า Toque ของสารตัวอย่าง..... 86

บทที่	หน้า
ภาคผนวก ข ภาพถ่ายสัณฐานวิทยาด้วย SEM ของสารตัวอย่าง	92
ภาคผนวก ค ค่าสมบัติทางเชิงกล ของสารตัวอย่าง	102
ภาคผนวก ง FTIR-Spectrum ของสารตัวอย่าง	106
ภาคผนวก จ สมบัติทางความร้อน.....	108
ผลงานวิจัยของผู้วิจัย.....	104
ประวัติผู้วิจัย	121

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	แสดงปริมาณการส่งออกแป้งมันสำปะหลัง[2]	5
1.2	ข้อดีและข้อเสียของ PLA [5].....	6
2.1	ประเภทของพลาสติกชีวภาพ[15].....	15
2.2	ประเภทของพลาสติกชีวภาพ(ต่อ)	16
2.3	บริษัทผู้ผลิตและกำลังการผลิตพลาสติกชีวภาพ (ต้น/ปี[18])[1].....	23
2.4	ราคาพลาสติกชีวภาพ (เหรียญสหรัฐ/กิโลกรัม)[19].....	24
2.5	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด[13]	24
2.6	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด(ต่อ)	25
2.7	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด(ต่อ)	26
3.1	แสดงองค์ประกอบของสารที่เติมในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช.....	47
3.2	.แสดงองค์ประกอบของของผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช.....	48
3.3	แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเตรียมรีแอคทีฟเอเจนต์	50
4.1	แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเตรียมรีแอคทีฟเอเจนต์ที่อัตราส่วน70:30(PLA :TPS)แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน.....	58
4.2	ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีฟเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิด เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 500 เท่า 20 μ m).....	59
4.3	ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีฟเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิด เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 500 เท่า 20 μ m).....	60
4.4	ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีฟเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและขึ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 100 เท่า 100 μ m).....	62

ตารางที่	หน้า
4. 5	ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีฟเบลนดระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและขึ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 100 เท่า 100 μm).....63
4. 6	Modau test ของรีแอคทีฟเบลนดระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและขึ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน.....66
4. 7	Modau test ของรีแอคทีฟเบลนดระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและขึ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน.....67
4. 8	แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสไตร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder.....69
4. 9	สมบัติทางความร้อนรีแอคทีฟเบลนดระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสไตร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder.....76
ตารางผนวก	
ค 1	แสดงสมบัติทางเชิงกลของระบบที่มีการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในขั้นตอนที่แตกต่างกัน103
ค 2	สมบัติเชิงกลของ PHY ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-screw extruder104
ค 3	สมบัติเชิงกลของ PTPS-P ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-screw extruder.104
ค 4	สมบัติเชิงกลของ MTPS-P ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-screw extruder105
ค 5	สมบัติเชิงกลของ TPS-MP ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-screw extruder105

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1	แสดงปริมาณพลาสติกชีวภาพในแต่ละปี[1]2
1.2	แสดงปริมาณของการใช้งานของพลาสติกย่อยสลายได้แต่ละประเภท[1].....3
1.3	แป้ดัดแปรแบบ acetylation[9]8
2. 1	วัฏจักรของพลาสติกชีวภาพ[17].....19
2. 2	กำลังการผลิตพลาสติกชีวภาพในโลกแบ่งตามประเภทของวัตถุดิบ [17]22
2. 3	การสังเคราะห์ polylactic acid[5]28
2. 4	โครงสร้างของ amylase[20]29
2. 5	โครงสร้างของ amylopectin[20]30
2. 6	เม็ดพลาสติกชีวภาพที่ผลิตจาก TPS[21].....31
2.8	SEM ของPLA/TPS ที่ไม่มีการเติม compatibilizer(a)และใช้MAเป็นcompatibiliz.33
2.9	ลักษณะของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นเมื่อใช้อะเซทาไมด์ (a,b) และกลีเซอรอลเป็น พลาสติกไฮเซอร (c,d)36
3. 1	FTIR ของ starch ต่างๆ(a)Native starch[33] (b) Acetylated starch[33] (c) Acetylated starch formสยาม มอติฟายด์ สตาร์ช จำกัด.....39
3. 3	โครงสร้างทางเคมีของ bis (t-butyl-2 peroxyisopropyl) 1,3 benzene.....40
3. 4	โครงสร้างทางเคมีของ Maleic anhydride40
3. 2	โครงสร้างทางเคมีของกรีเซอรอล40
3. 5	โครงสร้างทางเคมีของ Polylactic acid.....41
3. 6	เครื่องผสมแบบปิด (MX 105-D40L50, Chareon TUT)42
3. 7	เครื่อง compression molding ที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงานทดสอบ(Labtech Engineering)43
3. 8	เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (Bruker Vertex70, Bruker)43
3. 9	เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC1, Mettler Toledo)44
3 10	เครื่อง Scanning Electron Microscope (MX-2000, CamScan)44

ภาพที่	หน้า
3. 11	เครื่อง Universal testing machine (H50KS, Hounsfield)45
3.12	ชิ้นงาน dumbell ที่ตัดด้วย Die cut ตาม ASTM D63849
4. 1	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque กับเวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาโรล (a) และพอลิแลคติกแอซิด (b) เมื่อปริมาณ MA เพิ่มขึ้น54
4. 2	ปฏิกิริยา esterification ระหว่าง TPS กับ MA55
4. 3	ปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ของ TPS เนื่องจากปฏิกิริยา hydrolysis (a) และปฏิกิริยา lucosidation[10]56
4. 4	ปฏิกิริยาการ graft ของ MA บนสายโซ่โมเลกุลของ PLA[34].....56
4. 5	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque กับเวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาโรล เมื่อปริมาณ peroxide เพิ่มขึ้น57
4. 6	แสดงสมบัติทางเชิงกลของระบบที่มีการเติมรีแอคทีฟเบเลนส์ในแบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน Tensile strengths (a) Elongation at break (b)64
4. 7	ภาพถ่าย SEM ของ Extrudate ของรีแอคทีฟเบเลนส์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับ เทอร์โมพลาสติกสตาโรล (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่อง twin-screws extruder (a)Phy, (b)PTPS-P,(c)MTPS-P และ(d)TPS-MP71
4. 8	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีการไหลของรีแอคทีฟเบเลนส์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder.....73
4. 9	แสดงความสัมพันธ์ของสมบัติทางเชิงกลรีแอคทีฟเบเลนส์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาโรลที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดย น้ำหนัก ใน twin-screw extruder (a)tensile strength และ(b)%elongation at break74
4. 10	แสดงสเปกตรัม FTIR ของ TPS ปรับปรุงด้วย MA77
4. 11	แสดงสเปกตรัม FTIR ของรีแอคทีฟเบเลนส์ที่อัตราส่วน 70:30%(PLA:TPS)ตะกอน ที่เหลือจากการสกัดในคลอโรฟอร์ม 24 ชม.78

ภาพผนวก	หน้า
ก 1	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาโรซ์87
ก 2	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาโรซ์เมื่อเติมMA 0.1 phr.....87
ก 3	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาโรซ์เมื่อเติมMA 0.5 phr.....88
ก 4	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA...88
ก 5	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 0.1 phr.....89
ก 6	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 0.5 phr.....89
ก 7	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 1.0 phr.....90
ก 8	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 2.0 phr.....90
ก 9	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 3.0 phr.....91
ข 10	.ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PHY ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ.....93
ข 11	ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PHY ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ94
ข 12	ภาพถ่าย SEM Extrudate ของตัวอย่าง PTPS-P ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ95
ข 13	ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PTPS-P ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ96

ภาพผนวก	หน้า
ข 14	ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง MTPS-P ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ97
ข 15	ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง MTPS-P ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ98
ข 16	ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง TPS-MP ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ100
ข 17	ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง TPS-MP ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ.....101
ค 18	แสดงค่า modulusของระบบที่มีการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในขั้นตอนที่แตกต่างกัน103
ง 19	แสดงสเปกตรัม FTIR ของรีแอคทีฟเบลนด์ที่อัตราส่วน 70:30%(PLA:TPS)ตะกอนที่เหลือจากการสกัดในคลอโรฟอร์ม 24 ชม.107

บทที่ 1

บทนำ

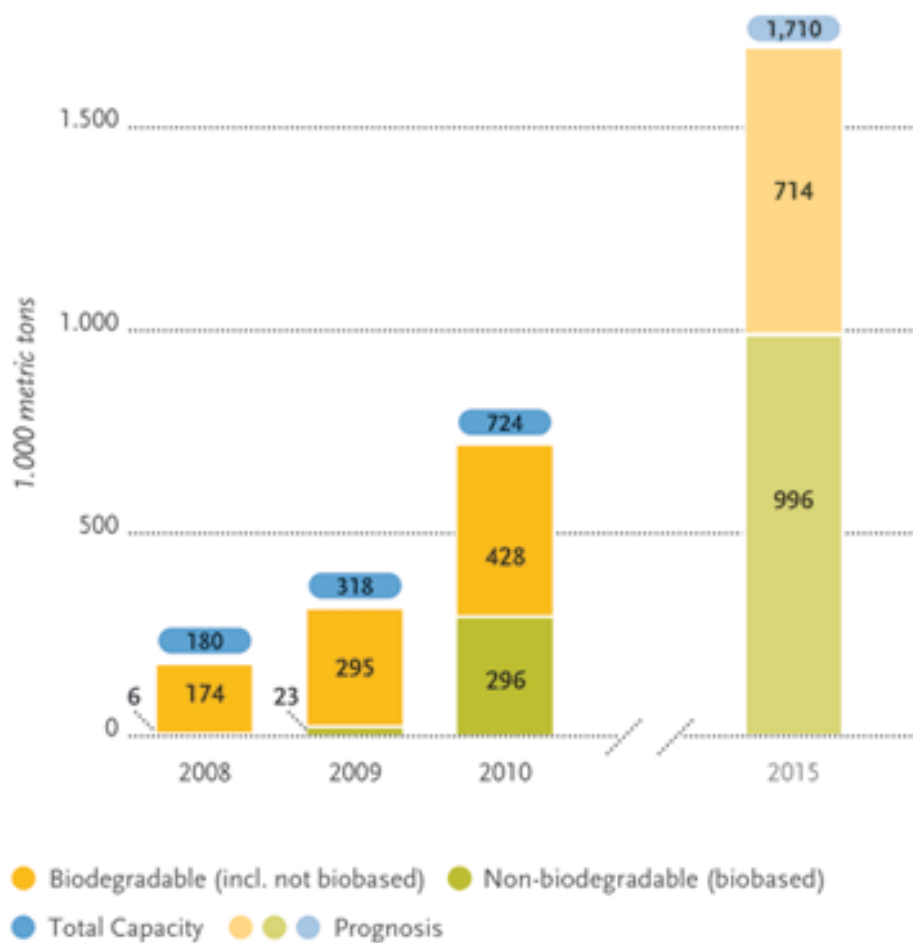
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้มาจากกระบวนการปิโตรเคมีจะสามารถอำนวยความสะดวกให้แก่พล มนุษย์ ทั้งในเรื่องรูปแบบและคุณภาพของผลิตภัณฑ์ การตอบสนองด้านการใช้งาน ความคงทนถาวร ตลอดจนราคาที่เหมาะสม ซึ่งนับเป็นจุดเด่นและสร้างความพึงพอใจแก่พล มนุษย์ได้มากเท่าไรก็ตาม แต่ปัญหาการไม่ย่อยสลายและตกค้างอยู่ในธรรมชาติ หรือกระบวนการกำจัดด้วยการเผาไหม้ อันก่อให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกซึ่ง ทำให้โลกร้อนขึ้น เป็นปัจจัยสำคัญที่นำไปสู่การค้นหาวาสตุทางเลือกใหม่ที่จะเป็นการแก้ไขปัญหาดังกล่าวได้อย่างยั่งยืน

ดังสถิติในภาพที่ 1.1 และ 1.2 จะเห็นว่าในปัจจุบันเริ่มที่จะนำพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพมาใช้แทนพลาสติกที่ผลิตจากปิโตรเคมีสูงขึ้นทุกปีและมีแนวโน้มสูงขึ้นในอนาคตอย่างแน่นอน โดยมีการตื่นตัวทั้งด้านนโยบาย การวิจัยและพัฒนา การอุตสาหกรรม และการสร้างผลิตภัณฑ์เพื่อเร่งรัดให้เกิดการทดแทนพลาสติกทั่วไปนั้นเป็นไปอย่างรวดเร็ว และเป็นขั้นตอน รวมทั้งมีทิศทางที่เป็นไปอย่างชัดเจน ซึ่งที่ทราบกันโดยทั่วไปเราจะสามารถแบ่งตามแหล่งกำเนิดของ วัตถุดิบได้ 2 ประเภท คือ พลาสติกชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบปิโตรเคมี (petroleum-based biodegradable plastics) และ พลาสติกชีวภาพที่ผลิตจากวัตถุดิบชีวมวล (bio-based biodegradable plastics) แต่ด้วยข้อจำกัด ของน้ำมันปิโตรเลียมซึ่งมีปริมาณลดลง ทำให้พลาสติกจากชีวมวลซึ่งผลิตได้จากวัตถุดิบหรือทรัพยากรที่เกิด ทดแทนใหม่ได้ (renewable resource) ได้รับการยอมรับและเป็นที่สนใจอย่างกว้างขวาง ได้เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีใหม่ที่มีความก้าวหน้าโดยนักวิทยาศาสตร์และนักวิจัยขึ้นเป็นจำนวนมาก จึงทำให้เกิดโอกาสของธุรกิจนวัตกรรมพลาสติกชีวภาพซึ่งสามารถสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับวัตถุดิบทางการเกษตร โดยในปัจจุบัน

มีการผลิตพลาสติกชีวภาพชนิดใหม่ขึ้นเป็นจำนวนมาก เช่น พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic Acid, PLA) หรือพอลิแลคไทด์ (Polylactide) และ กลุ่มพอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอท (Polyhydroxyalkanoates, PHAs) ฯลฯ ดังนั้นพลาสติกชีวภาพจึงเป็นวัสดุแห่งอนาคตของโลกที่มีความสำคัญยิ่ง และจะมีแนวโน้มการใช้งานสูงขึ้นอย่างมากในอนาคต

Global production capacity of bioplastics

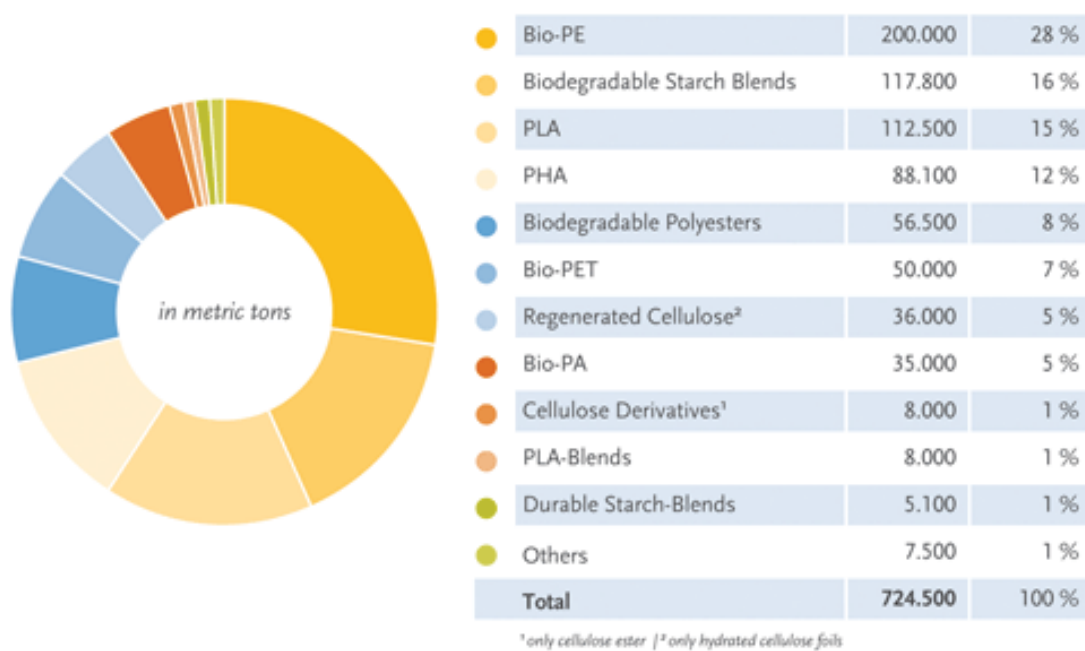


Source: European Bioplastics | University of Applied Sciences and Arts Hanover (Status May 2011)

european bioplastics  Fachhochschule Hannover
 University of Applied Sciences and Arts

ภาพที่ 1.1 แสดงปริมาณพลาสติกชีวภาพในแต่ละปี[1]

Biopolymers production capacity 2010 by type



Source: European Bioplastics / University of Applied Sciences and Arts Hanover



 Fachhochschule Hannover
 University of Applied Sciences and Arts

ภาพที่ 1.2 แสดงปริมาณของการใช้งานของพลาสติกย่อยสลายได้แต่ละประเภท[1]

เมื่อพิจารณาจากสถิติการใช้งานของพลาสติกชีวภาพจะพบว่าพอลิแลคติกแอซิด เป็นพลาสติกที่นิยมใช้งานมาก เนื่องจาก พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic Acid) หรือ PLA ซึ่งวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต PLA คือ แป้งที่มาจากทรัพยากรธรรมชาติที่เกิดขึ้นใหม่ได้ (renewable resource) ซึ่งได้แก่พืชที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด และมันสำปะหลัง โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์พอลิแลคติกให้ความยาวของสายโพลิเมอร์ให้ได้ตามที่ต้องการจะเป็นสิ่งที่ทำให้คุณสมบัติของ PLA เปลี่ยนไปตามลักษณะการใช้งาน ทั้งนี้ PLA สามารถนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกได้เช่นเดียวกับเม็ดพลาสติกจากปิโตรเลียม อีกทั้ง PLA ยังมีคุณสมบัติพิเศษคือมีความใส และแข็งแรง แต่มีความแข็งแบบเปราะ ไม่ย่อยสลายในสภาพแวดล้อมทั่วไป แต่สามารถย่อยสลายได้เองเมื่อนำไปฝังกลบในดิน เทคโนโลยีในการผลิตยังคงถูกจำกัดอยู่ในวงแคบ ทำให้ต้นทุนการผลิตยังคงสูงกว่าพลาสติกทั่วไปอยู่ แต่คาดว่าราคาจะมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีผู้ผลิตเข้าสู่ตลาดมากขึ้น ดังนั้นผู้วิจัยจึงพิจารณาถึงข้อดีของ PLA ทั้งทางด้านต้นทุนการผลิต และสมบัติทางเชิงกลทางด้านแข็งเปราะ ซึ่งพบว่าระบบที่นิยมใช้กันน้อยในการปรับปรุงสมบัติต่างๆ และเป็นทางเลือกหนึ่งคือระบบผสมพอลิเมอร์ (blend) ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป ซึ่งเมื่อพิจารณาความเป็นพลาสติกชีวภาพ ความนิยมในการเลือกใช้ รวมถึงด้านต้นทุนแล้วพบว่า แป้งก็เป็นพลาสติกชีวภาพประเภทหนึ่งที่มักนิยมใช้กันแป้งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีอยู่ในส่วนต่าง ๆ ของพืช เช่น เมล็ด หัว ราก พืชที่มีแป้งในปริมาณมากได้แก่ ข้าว มันฝรั่ง มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวสาลี หรือพวกธัญพืชนั่นเอง ซึ่งมีปริมาณค่อนข้างมาก หาง่าย สามารถปลูกทดแทนได้ในเวลาที่รวดเร็วทำให้ผลผลิตเหล่านี้มีราคาถูก และสามารถสร้างขึ้นใหม่ได้โดยไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม อีกทั้งแป้งยังสามารถย่อยสลายทางธรรมชาติได้เกือบ 100% ทำให้ไม่เกิดเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อแป้งกลายเป็นขยะ แป้งถูกใช้ในรูปเทอร์โมพลาสติกจากแป้ง (TPS) ซึ่งข้อจำกัดที่สำคัญของการนำผลิตภัณฑ์เทอร์โมพลาสติกจากแป้ง มาใช้ประโยชน์คือชิ้นงานจะมีคุณสมบัติทางกลที่ไม่ดีนักและชิ้นงานจะดูดความชื้นและว่องไวต่อน้ำมาก และที่สำคัญ ประเทศไทย มีความอุดมสมบูรณ์ด้านชีวมวล (biomass) จึงมีวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการพัฒนาอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ และยังเป็นประเทศที่ส่งออกผลิตภัณฑ์ทางด้านเกษตรเป็นอันดับต้นๆ ของโลกดังตารางที่ 1.1 โดยเฉพาะอย่างยิ่งแป้งมันสำปะหลัง[2] จึงถูกจับตามองว่าน่าจะมีโอกาสเป็นศูนย์กลางการผลิตพลาสติกชีวภาพแห่งใหม่ของโลก

ตารางที่ 1.1 แสดงปริมาณการส่งออกแป้งมันสำปะหลัง[2]

Rank	Area	Quantity (tonnes)	Flag	Value (1000 \$)	Flag	Unit value (\$/tonne)
1	Thailand	1743070		475326		273
2	Netherlands	11284		10676		946
3	China, Hong Kong SAR	23642		8657		366
4	Brazil	9352		5576		596
5	Indonesia	13197		4583		347
6	Germany	2194		4565		2081
7	Paraguay	8347		3225		386
8	EU(27)ex.int	1598	A	2573	A	1610
9	China	4431		2254		509
10	Singapore	1073		1946		1814
11	United States of America	640		1257		1964
12	Denmark	144		436		3028
13	United Kingdom	189		413		2185
14	Japan	95		317		3337
15	France	170		173		1018
16	Ecuador	2620		138		53
17	Austria	32		102		3188
17	Sweden	54		102		1889
19	Belgium	46		86		1870
20	Czech Republic	106		80		755

แหล่งที่มา: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS

แม้ว่า PLA จะเป็นพลาสติกชีวภาพที่ถูกนำมาใช้กันมาก แต่ก็ยังมีข้อจำกัดของสมบัติดังตารางที่ 1.2 พบว่า PLA นั้นมีสมบัติแข็งเปราะ เกิดการเสีรูปปร่าง บิดงอ เมื่อได้รับความร้อนหรือมี HDT (Heat distortion temperature) ต่ำ และที่สำคัญมีราคาสูงเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกที่ใช้ทางพาณิชย์ทั่วไป ซึ่งจากการวิจัยพอลิเมอร์ที่ผ่านมา พบว่า ได้มีการนำเอา TPS ไปผสมกับ PLA จะช่วยลดความเปราะของ PLA ได้ นอกเหนือจากนั้นยังช่วยลดต้นทุนในการผลิตลงอีกด้วย แต่ข้อจำกัดสำคัญของการนำ TPS มาใช้งาน คือ พอลิเมอร์ที่ได้จะมีความแข็งลดลงและมีความว่องไวต่อความชื้น ความร้อนเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของ TPS มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่จำนวนมาก

มาก จึงจำเป็นต้องมีการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ TPS โดยเฉพาะความเข้ากันได้ระหว่าง PLA และ TPS ค่อนข้างน้อยซึ่งความเข้ากันได้เป็นปัจจัยที่สำคัญของระบบผสมของพอลิเมอร์ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการปรับปรุงสมบัติดังกล่าว โดยเลือกกระบวนการผสมพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดด้วยระบบ reactive blend ซึ่งเป็นระบบหนึ่งในการปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของพอลิเมอร์ผสม[3, 4]

ตารางที่ 1. 2 ข้อดีและข้อเสียของ PLA [5]

ข้อดี	ข้อเสีย
1.ได้จากวัตถุดิบทางธรรมชาติที่สามารถปลูกทดแทนได้ 2.ไม่มีสารพิษเจือปน 3.ปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงในระหว่างกระบวนการผลิต (ลดลง 68% เมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกที่ได้จากปิโตรเลียม) 4.สามารถย่อยสลายได้ด้วยการฝังกลบ (compostable) 5.ใช้พลังงานในการผลิตน้อยกว่าพลาสติกจากปิโตรเลียม 65% 6.มีความแข็งแรงใกล้เคียงกับพลาสติกที่ได้จากปิโตรเลียม เช่น polyethylene terephthalate (PET) และ polypropylene (PP) 7.มีคุณสมบัติทางแสงที่ดี คือใสและแวววาว 8.สมบัติขวางกั้น (Barrier properties)	1.เปราะ ทนทานต่อแรงกระทำ (Impact strength) ต่ำ 2.เกิดการเสียรูปร่าง บิดงอ เมื่อได้รับความร้อนหรือมี HDT (Heat distortion temperature) ต่ำ 3.มีราคาสูงเมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกที่ใช้ทางพาณิชย์ทั่วไป 4.มีความแข็งแรงขณะหลอม (melt viscosity) ต่ำ 5.ดูดความชื้นทำให้เกิดการสลายตัวได้ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส แสดงดังรูป

1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาผลการเติมปริมาณ reactive agent ต่อสมบัติของ Reactive blend ระหว่าง Poly(lactic acid) และ Thermoplastic starch

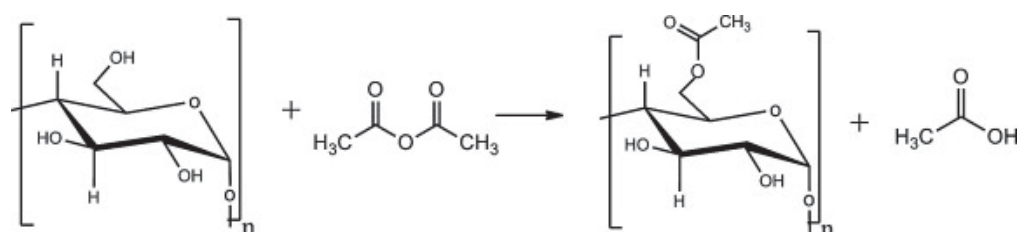
1.2.2 ปรับปรุงสมบัติความเข้ากันได้ของ polymer blend ระหว่าง Poly(lactic acid) และ Thermoplastic starch

1.2.3 ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Reactive agent กับ Poly(lactic acid) / Thermoplastic starch

1.3 แนวคิดงานวิจัย

แม้ว่า PLA มีความสามารถนำไปเป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์พลาสติกได้ เช่นเดียวกับเม็ดพลาสติกจากปิโตรเลียม อีกทั้ง PLA ยังมีคุณสมบัติพิเศษคือมีความใส และแข็งแรง แต่ข้อด้อยของ PLA ก็คือมีความแข็งแบบเปราะ และราคาเม็ดพลาสติก PLA ยังมีราคาค่อนข้างสูง ซึ่งการปรับปรุงทางด้านสมบัติความแข็งแรงนั้น การนำไปใช้งานทางด้านบรรจุภัณฑ์วัสดุที่นำมาใช้ควรที่จะต้องมีความยืดหยุ่น ดังนั้นจึงปรับปรุงความยืดหยุ่นให้กับ PLA ขณะเดียวกันก็ควรรักษาความใสของ PLA ไว้ด้วย วิธีเพิ่มความยืดหยุ่นที่ง่ายที่สุดและได้ผลดีคือการผสมสารพลาสติกไซเซอร์เข้ากับ PLA และอีกวิธีหนึ่งที่นักวิจัยส่วนใหญ่นิยมคือการผสมพอลิเมอร์สองชนิดหรือพอลิเมอร์เบลนด์ [6, 7] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกแป้งมาใช้ผสมกับ PLA เพื่อปรับปรุงสมบัติและลดต้นทุนการผลิต เนื่องจากแป้งในประเทศไทยนั้นมีราคาถูก และที่สำคัญแป้งก็เป็นพลาสติกชีวภาพชนิดหนึ่งที่นิยมใช้กัน แต่แป้งก็มีข้อจำกัดเช่นกันคือชิ้นงานจะมีคุณสมบัติทางกลที่ไม่ดีนักและชิ้นงานจะดูดความชื้นและว่องไวต่อน้ำมากเนื่องจาก ภายในโครงสร้างโมเลกุลของ TPS นั้นมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่เป็นจำนวนมาก ผู้วิจัยจึงได้เลือกใช้แป้ง acetylate starch ซึ่งเป็นแป้งที่ผ่านการปรับปรุงคุณสมบัติทางด้านความมีขี้้วและการละลายน้ำ ดังภาพที่ 1.3 [8, 9] และที่สำคัญอีกข้อหนึ่งคือ PLA กับ TPS นั้นมีความเข้ากันได้ต่ำ ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดที่ต้องการปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ PLA และ TPS ซึ่งจะส่งผลต่อการปรับปรุงสมบัติต่างๆ โดยจะเริ่มจากการศึกษาผลของ reactive agent แต่ละชนิดว่ามีผลอย่างไรต่อระบบการผสม จากแนวคิดที่ว่า มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) จะเกิดการ modified บนสายโซ่ของโมเลกุลของแป้ง และมี peroxide ช่วยทำให้เกิด freeradical เพื่อทำให้เกิดการยึดติดกันระหว่างเฟสทั้งสองได้ดีขึ้น ซึ่งจากการศึกษาทางด้านฐานวิทยาศาสตร์ที่น่าจะพบคือขนาดอนุภาคของแป้งน่าจะมีขนาดที่เล็กลงและแป้งจะมีการกระจายตัวได้ดี

ขึ้น และจากการที่ได้มีผู้ศึกษามาก่อนว่า MA นอกจากจะมีผลต่อการปรับปรุงสมบัติของแป้งแล้วยังส่งผลต่อการตัดสายโซ่ของแป้งด้วย[3, 10, 11]ในงานวิจัยนี้จึงศึกษาดัวยว่าปริมาณที่เหมาะสมในการใช้ reactive agent ในกระบวนการ reactive blend และนอกจากนี้ยังศึกษาระหว่างวิธีการผสมแบบหนึ่งขั้นตอนคือการเติม MA และ peroxide ลงในขั้นตอนการผสมระหว่างสองเฟส และแบบสองขั้นตอนคือการเติม MA หรือ peroxide โดยตรงในการเตรียม TPS ก่อน นั้นมีผลแตกต่างกันอย่างไร ในทางสมบัติต่างๆ และนอกจากนี้ผู้วิจัยยังศึกษาว่าเมื่อมีการขยายขนาดของการผลิตแล้วและมีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนผสมระหว่าง PLA และ TPS จะส่งผลต่อสมบัติดังกล่าวอย่างไร



ภาพที่ 1.3 แป้งดัดแปรแบบ acetylation[9]

1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

1.4.1 เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ใช้เตรียมจากแป้งดัดแปร (modified starch) ที่มีการ deacetylated 0.8% โดยน้ำหนัก

1.4.2 ในการเตรียม TPS จะใช้ glycerol เป็น plasticizer ปริมาณ 30% โดยน้ำหนัก

1.4.3 ใช้อัตราส่วนในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA:TPS ที่ 90:10, 70:30, 50:50, 30:70 และ 10:90 โดยน้ำหนัก

1.4.4 ใช้ปฏิกิริยา free radical โดยใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride, MA) เป็น compatibilizer ปริมาณของจะใช้ไม่เกิน 1 phr และ Perkadox peroxide เป็น initiator ปริมาณของ reactive agent จะใช้ไม่เกิน 3 phr

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

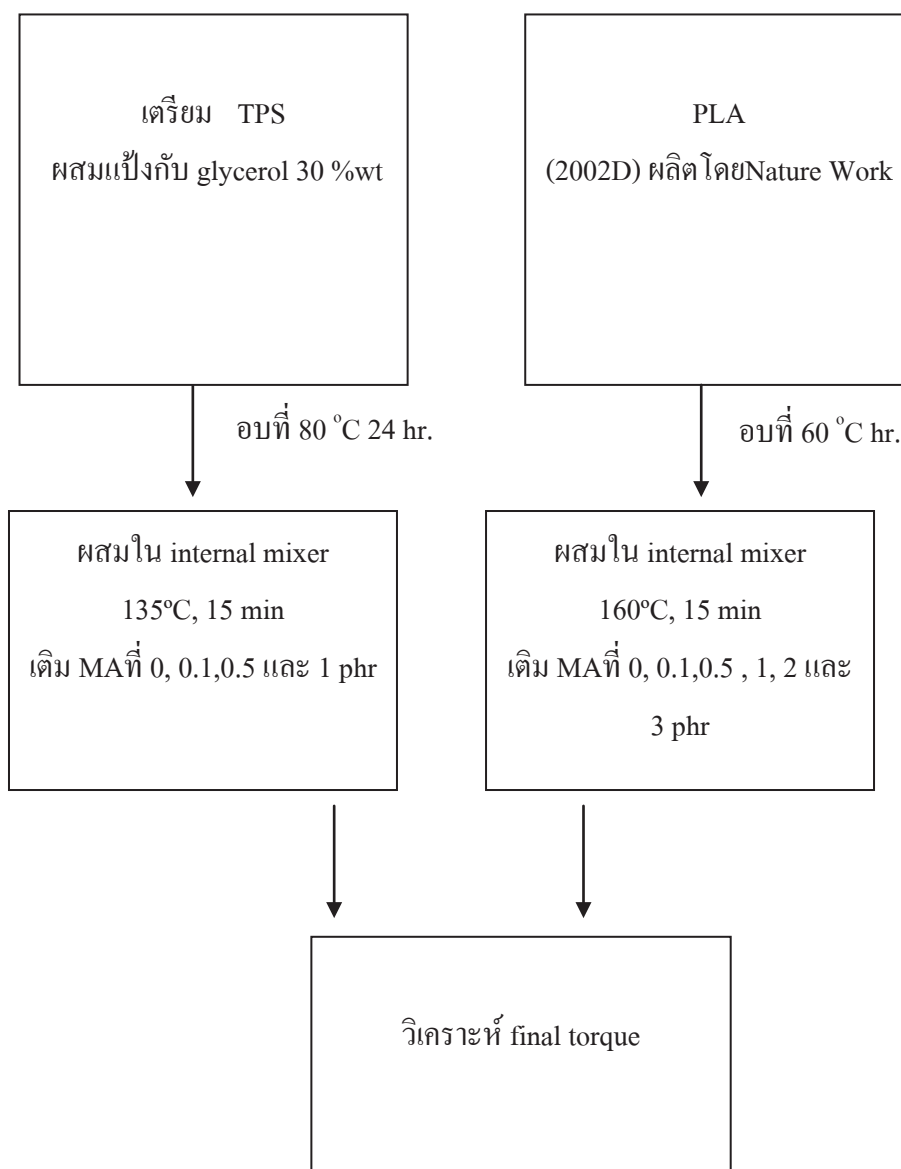
1.5.1 ศึกษาและเก็บรวบรวมข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลอง และวางแผนการทดลอง

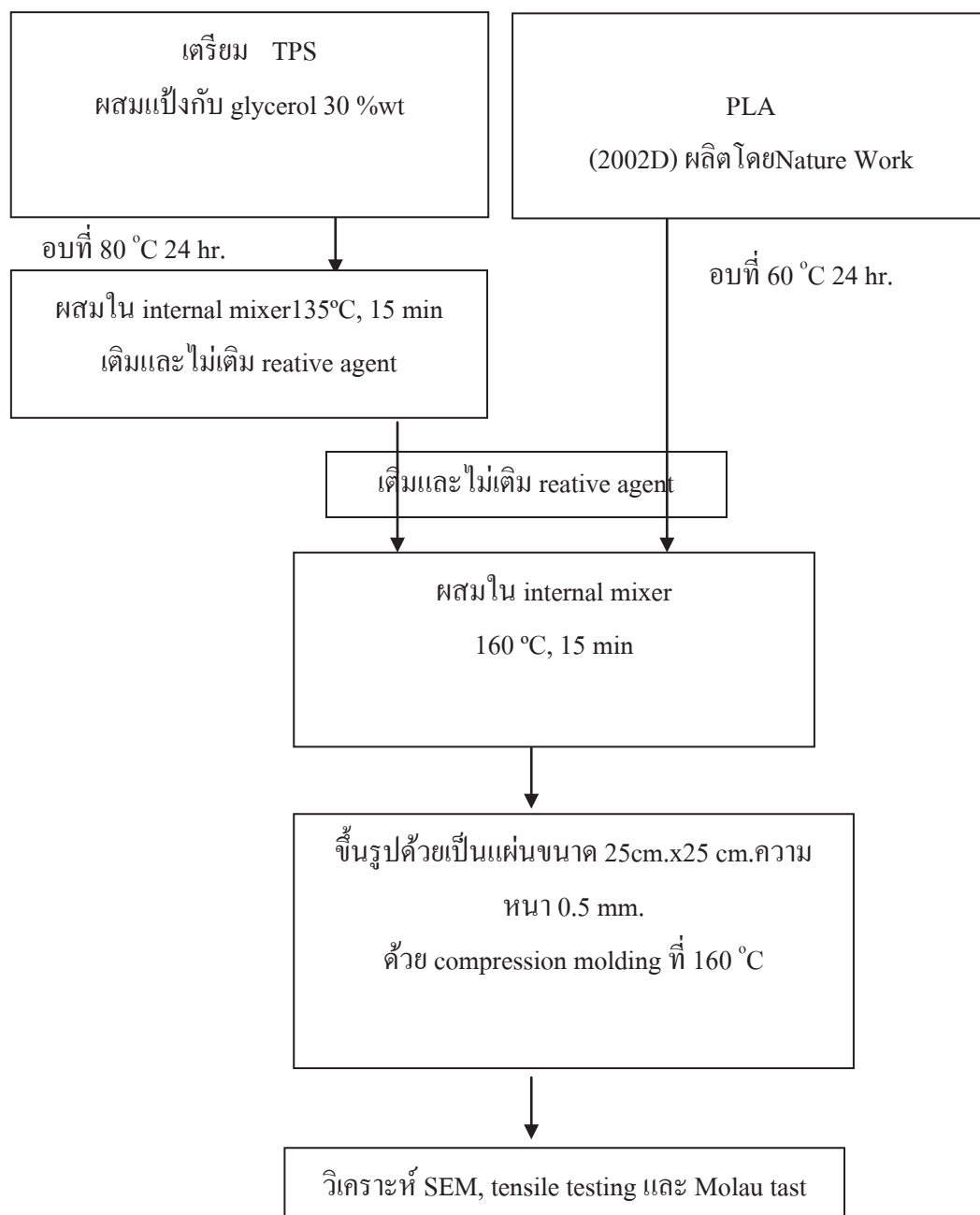
1.5.3 จัดหาอุปกรณ์และสารเคมี

1.5.4 ดำเนินการวิจัย แบ่งออกเป็น 3 ตอน ได้แก่

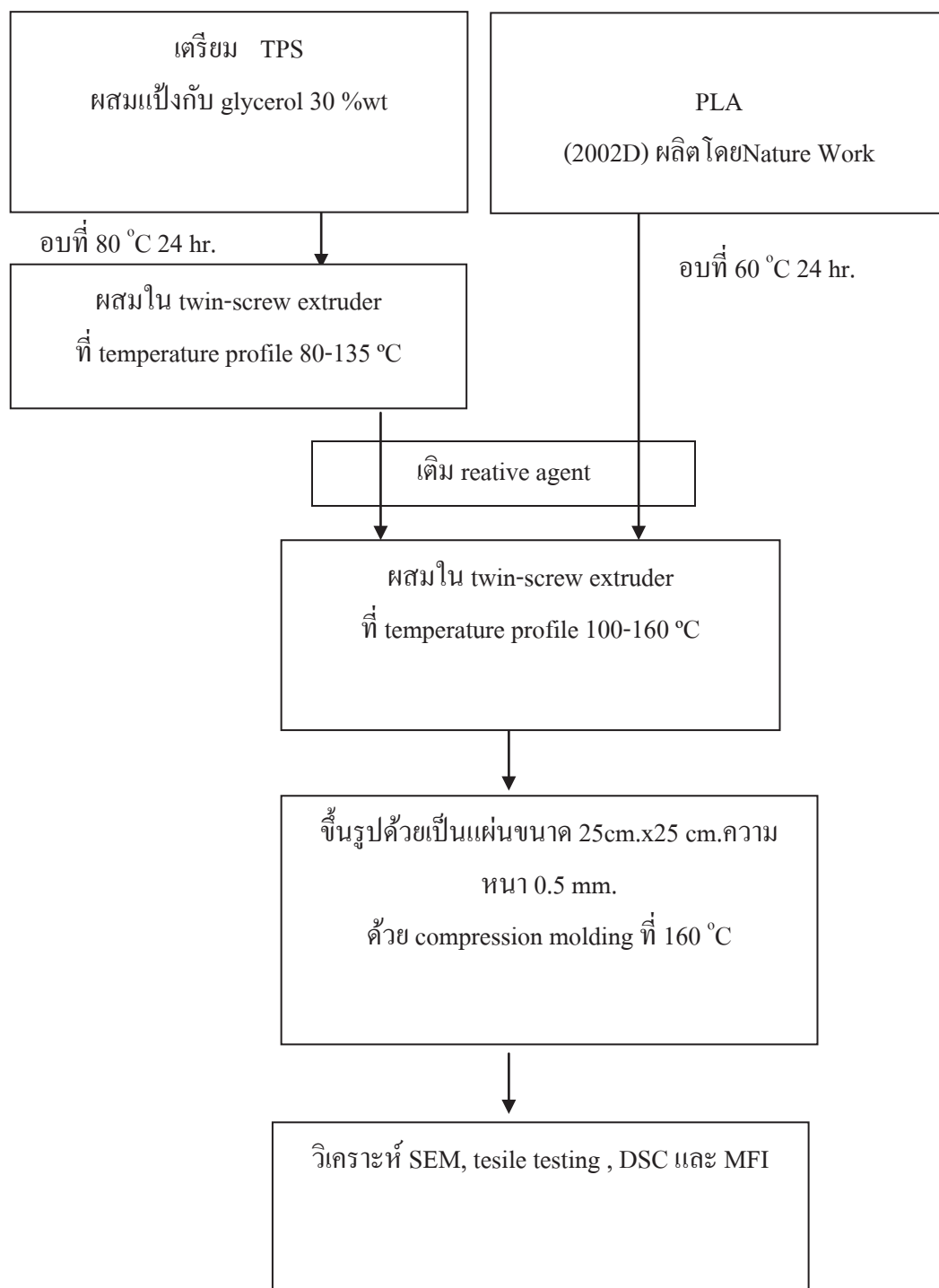
1.5.4.1 ตอนที่ 1 ศึกษาผลของปริมาณ reactive agent



1.5.4.2 ตอนที่ 2 ทำการศึกษาผลของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์แต่ละชนิด



1.5.4.3 ตอนที่ 3 ทำการศึกษาสมบัติ ของรีแอคทีฟเบลนดระหว่างพอลิแลกติกแอซิด และ เทอร์โมพลาสติกสตาโรล ทำการผสมด้วย twin-screw extruder ที่อัตราส่วน 10:90,30:70,50:50,70:30 และ 90:10 โดยน้ำหนัก



1.5.5 วิเคราะห์ผลงานวิจัยที่ได้

1.5.6 สรุปผลงานวิจัย

1.5.7 รายงานผลงานวิจัย

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับและการใช้ประโยชน์ด้านต่างๆ เช่น เจริญนโยบาย เจริญสาธารณะและการพัฒนาสู่เชิงพาณิชย์

1.6.1 สามารถปรับปรุงความเข้ากันได้ของระบบ Reactive blend ระหว่าง Polylactic acid และ Thermoplastic starch ให้ดีขึ้น เพื่อเป็นแนวทางสู่ด้านอุตสาหกรรม

1.6.2 เป็นการผลักดันให้มีการนำ renewable มาประยุกต์ใช้ในวงการอุตสาหกรรมด้านอื่นมากขึ้น

1.6.3 ช่วยลดต้นทุนในการผลิตพลาสติกชีวภาพในอุตสาหกรรมโดยใช้วัตถุดิบที่มีอยู่ในประเทศไทย

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พลาสติกชีวภาพ(Bioplastic)

พลาสติกชีวภาพเป็นพลาสติกที่ผลิตขึ้นจากวัสดุธรรมชาติและสามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ วัสดุธรรมชาติที่นำมาผลิตเป็นพลาสติกชีวภาพมีหลายชนิดส่วนใหญ่จะได้มาจากพืช เช่น เซลลูโลส (cellulose) คอลลาเจน (collagen) เคซีน (casein) พอลิเอสเตอร์ (polyester) แป้ง (starch) และ โปรตีนจากถั่ว (soy protein) เป็นต้น ซึ่งแป้งเป็นวัสดุธรรมชาติที่นิยมนำมาผลิตพลาสติกชีวภาพมากที่สุดเพราะหาได้ง่าย มีปริมาณมากและราคาถูก เนื่องจากสามารถผลิตแป้งได้จากพืชหลายชนิด เช่น ข้าวโพด ข้าวสาลี มันฝรั่ง มันเทศ มันสำปะหลัง เป็นต้น สำหรับประเทศไทยพืชที่นิยมนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตพลาสติกชีวภาพ คือ ข้าวโพดและมันสำปะหลัง เนื่องจากเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่มีปริมาณมากและราคาถูก พลาสติกชีวภาพ (Bioplastics) แบ่งได้ 2 ประเภท[12]

พลาสติกชีวภาพชนิดสลายตัวได้ทางชีวภาพ เป็นพลาสติกที่สลายตัวได้ด้วยจุลินทรีย์ ตามหลักการจะต้องเป็นพลาสติกที่สังเคราะห์ขึ้นจากพืช แต่ปัจจุบันบางชนิดยังมีความจำเป็นต้องผลิตจากปิโตรเลียม ซึ่งคาดว่าในอนาคตจะพัฒนาเปลี่ยนเป็นการผลิตจากพืชทั้งหมด ทั้งนี้โดยสาระสำคัญต้องมีคุณสมบัติพิเศษสามารถสลายตัวได้ทางชีวภาพ (Compostable) ให้กลายเป็นปุ๋ยหมัก (Compost) กลับคืนสู่ดิน และจะต้องพิสูจน์ได้ว่าปุ๋ยหมักที่ได้ เมื่อนำไปปลูกพืชแล้วจะเจริญเติบโตทัดเทียมกับพืชที่ปลูกโดยปุ๋ยธรรมชาติทั่วไป

พลาสติกชีวภาพชนิดสลายตัวไม่ได้ทางชีวภาพ เป็นพลาสติกที่สังเคราะห์ขึ้นจากพืชเท่านั้น เช่น มันสำปะหลัง อ้อย ข้าวโพด เป็นต้น โดยมีคุณสมบัติเหมือนพลาสติกธรรมดาทั่วไป (Conventional Plastics) ที่ได้จากปิโตรเลียมทุกประการ แต่สลายตัวไม่ได้ทางชีวภาพ (Non-Compostable) คือไม่สลายได้ด้วยจุลินทรีย์ พลาสติกประเภทนี้ถือเป็นแหล่งวัสดุทดแทนพลาสติกธรรมดาทั่วไป อย่างไรก็ตามการสิ้นสุด (Renewable) ที่มาจากแหล่งน้ำมัน ซึ่งเมื่อหมดแล้วต้องรออีกเป็นเวลาหลายพันปี

[13]นับตั้งแต่ปี ค.ศ. 1930 เซลลูโลสพอลิเมอร์ (cellulose polymers) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์จากทรัพยากรชีวมวลที่มนุษย์ผลิตเพื่อใช้เป็นผลิตภัณฑ์สำคัญในชีวิตประจำวัน เช่น เครื่องแต่งกายบรรจุภัณฑ์ ฯลฯ ได้ถูกทดแทนด้วยผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ต่อมาในปี ค.ศ. 1970 เกิดวิกฤตการณ์น้ำมัน ทำให้ราคาน้ำมันดิบมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มสูงขึ้นอย่างฉับพลัน และเกิดการขาดแคลน ส่งผลให้เกิดการชะลอการเติบโตด้านเศรษฐกิจเป็นช่วงเวลาหนึ่ง ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของความสนใจในการค้นหาแหล่งพลังงานและวัตถุดิบทดแทนอย่างจริงจัง อย่างไรก็ตามในช่วงทศวรรษ 1980 จัดได้ว่าเป็นช่วงเวลาที่ยุทธศาสตร์ปิโตรเคมีและเทคโนโลยีตั้งแต่ระดับต้นน้ำถึงปลายน้ำได้ก้าวหน้าไปอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์จากพลาสติกใหม่ขึ้นมากมายหลายชนิดในช่วงปี ค.ศ. 1990 งานวิจัยด้านพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable polymers) ที่ได้จากทรัพยากรชีวมวล (biomass) หรือทรัพยากรที่เกิดทดแทนใหม่ได้ (Renewable Raw Materials, RRM) ได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยใช้เทคโนโลยีชีวภาพเป็นแกนสำคัญ ตั้งแต่ระดับห้องปฏิบัติการทดลองจนถึงระดับทดสอบอุตสาหกรรมนำร่องเป็นไปอย่างเข้มข้น และมีความต่อเนื่องทั้งในระดับต้นน้ำถึงปลายน้ำ เนื่องจากเป็นนวัตกรรมวัสดุที่มีจุดแข็ง 2 ประการคือ (1) ลดปริมาณขยะที่เป็นภัยคุกคาม และ (2) สร้างภาพพจน์ของการเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามในการผลิตพลาสติกชีวภาพยังต้องคำนึงถึงปัจจัยที่ต้องแข่งขันได้กับพลาสติกโอเลฟินส์ที่ได้มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีด้วย ไม่ว่าจะเป็นเรื่องสมบัติทางเคมีและกายภาพ สมบัติเชิงกล รูปลักษณ์และความหลากหลาย ตลอดจนราคาที่ผู้บริโภคสามารถยอมรับได้

2.1.1 ประเภทของพลาสติกชีวภาพ

ปัจจุบันการจำแนกประเภทของพลาสติกชีวภาพนั้นมีหลายลักษณะแตกต่างกันออกไป ซึ่งจำแนกประเภทพลาสติกชีวภาพ[14]โดยแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลัก ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2. 1 ประเภทของพลาสติกชีวภาพ[15]

ประเภทพอลิเมอร์	รายละเอียด	ประเภทวัตถุดิบ
พอลิเอไมด์ (Poly Amides, PAs) มี 2 ประเภท คือ 1. ประเภท AABB $\left[\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{NH} \right]_n$ 2. ประเภท AB $\left[\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_m-\text{NH} \right]_n$	- พอลิเอไมด์สังเคราะห์ประเภท AABB เตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ ไดเอมีน และกรดไดคาร์บอกซิลิก เช่น ไนลอน 66 ไนลอน 69 - พอลิเอไมด์สังเคราะห์ประเภท AB เตรียมได้จากกรดอะมิโนหรือแลคแทม เช่น ไนลอน 6	- ไดเอมีนเตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี - กรดไดคาร์บอกซิลิก กรดอะมิโน และแลคแทม เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
พอลิยูรีเทน (Poly Urethane, PURs) $\left[\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	พอลิยูรีเทนสังเคราะห์ เตรียมได้จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ ไอโซไซยานเต (เช่น TDI MDI) และไดออล หรือ พอลิออล (เช่น พอลิเอสเตอร์ พอลิอีเทอร์)	- ไอโซไซยานเต เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี - พอลิออล เตรียมได้จากทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมีและวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly Vinayl Alcohol, PVA) $\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \right]_n$	พอลิเมอร์ที่สามารถละลายน้ำได้ และการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส	เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี
พอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ด้วยแสง	พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่มีพันธะเคมีที่แตกหักง่ายภายใต้แสง UV	เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี
controlled degradation additive master-batches	พลาสติกที่มีการเติมสารเติมแต่งเพื่อให้สามารถย่อยสลายได้	เตรียมได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเคมี

ตารางที่ 2.2 ประเภทของพลาสติกชีวภาพ(ต่อ)

ประเภทพอลิเมอร์	รายละเอียด	ประเภทวัตถุดิบ
พลาสติกที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบพื้นฐาน	แป้งที่มีสมบัติเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic Starch, TPS)	มีแป้งเป็นส่วนประกอบมากกว่าร้อยละ 70 และผ่านการทำให้เป็นเจลลาติน
	แป้งผสมพอลิเอสเทอร์แบบสายโซ่ตรง (Starch-aliphatic polyester blends)	แป้งนำไปผสมกับ พอลิ เอส เทอร์ สังเคราะห์แบบสายโซ่ตรง เช่น PLA PCL PBS PBSA
	แป้งผสมพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Starch-PVA blends)	แป้งนำไปผสมกับ PVA
พอลิเอสเทอร์	พอลิแลคติกแอซิด (Poly Lactic Acid, PLA) $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{CH} - \text{O} \end{array} \right]_n^+$	แป้งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่เตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอต (Poly Hydroxyalkanoates, PHAs) $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} - \text{O} \end{array} \right]_n^+$	แป้งเตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	พอลิคาร์โพลแลคโตน (Poly Caprolactone, PCL) $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - (\text{CH}_2)_5 - \text{O} \end{array} \right]_n^+$	เตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	พอลิบิวทีลีนซัคซิเนต (Poly Butylene Succinate, PBS) $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - (\text{CH}_2)_2 - \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} \end{array} \right]_n^+$	เตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	พอลิบิวทีลีนเทอเรพทาเลต (Poly Butylene Terephthalate, PBT) $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} \end{array} \right]_n^+$	เตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้
	พอลิไตรเมทิลีนเทอเรพทาเลต (Poly Trimethylene Terephthalate, PTT) $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_3 - \text{O} \end{array} \right]_n^+$	เตรียมได้จากวัตถุดิบที่ปลูกทดแทนใหม่ได้

2.1.2 ประเภทของการย่อยสลายพลาสติกชีวภาพ

แบ่งตามประเภทของการย่อยสลายออกเป็น 5 ประเภท[16]

2.1.2.1 การย่อยสลายได้โดยแสง (Photodegradation) การย่อยสลายโดยแสงมักเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความไวต่อแสงลงในพลาสติกหรือสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรง แตกหักง่ายภายใต้รังสี (UV) เช่น หมู่คีโตน (Ketone group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวีจะเกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งไม่เสถียร จึงเข้าทำปฏิกิริยาต่ออย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้จะไม่เกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ กองคอมโพสท์ หรือสภาวะแวดล้อมอื่นที่มีมืด หรือแม้กระทั่งขึ้นพลาสติกที่มีการฉุ่ยหุ้มที่หนาบบนพื้นผิว เนื่องจากพลาสติกจะไม่ได้สัมผัสกับรังสียูวีโดยตรง

2.1.2.2 การย่อยสลายทางกล (Mechanical Degradation) โดยการให้แรงกระทำแก่ชิ้นพลาสติกทำให้ชิ้นส่วนพลาสติกแตกออกเป็นชิ้น ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้โดยทั่วไปในการทำให้พลาสติกแตกเป็นชิ้นเล็กๆ

2.1.2.3 การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidative Degradation) การย่อยสลายผ่าน)ฏิกิริยาออกซิเดชันของพลาสติก เป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติอย่างช้าๆ โดยมีออกซิเจน และความร้อน แสงยูวี หรือแรงทางกลเป็นปัจจัยสำคัญ เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (hydroperoxide, ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติม สารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียร (stabilizing additive) แสงและความร้อนจะทำให้ ROOH แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ RO และ OH) ที่ไม่เสถียรและเข้าทำปฏิกิริยาต่อที่พันธะเคมีบนตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว แต่ด้วยเทคโนโลยีการผลิตที่ได้รับการวิจัยและพัฒนาขึ้นในปัจจุบันทำให้พอลิโอเลฟินเกิดการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนได้เร็วขึ้นภายในช่วงเวลาที่กำหนด โดยการเติมสารเติมแต่งที่เป็นเกลือของโลหะทรานสิชัน ซึ่งทำหน้าที่กระตุ้นเร่งการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide, ROOH) เป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลรวดเร็วยิ่งขึ้น

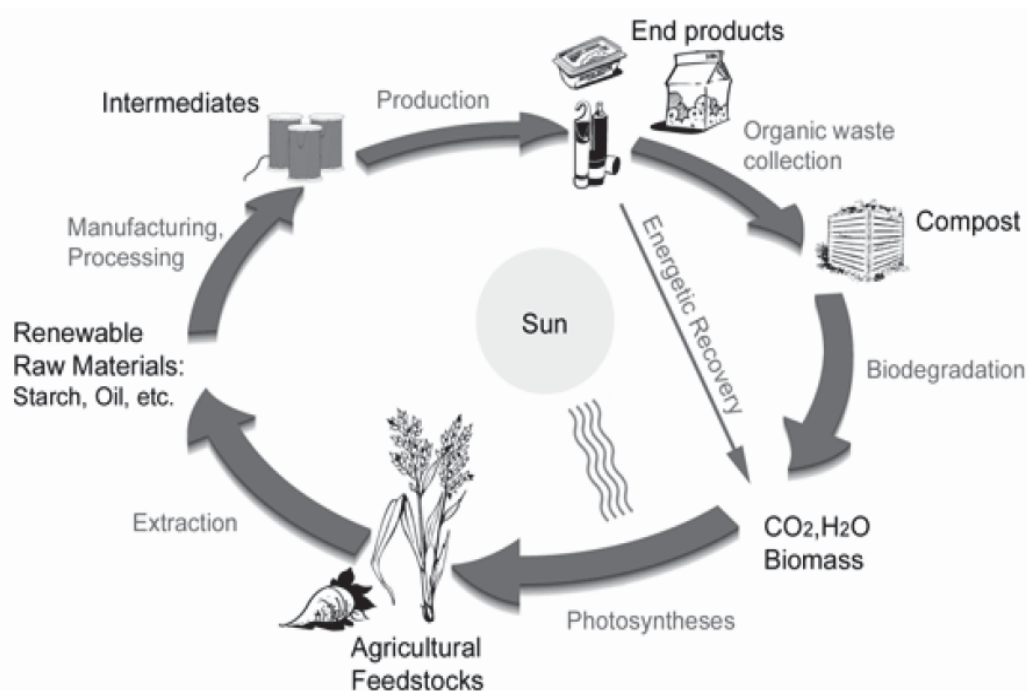
2.1.2.4 การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis Degradation) การย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์ พอลิเอโนไครายด์ พอลิคาร์บอเนต และพอลิยูรีเทน ผ่านปฏิกิริยาก่อให้เกิดการแตกหักของสายโซ่พอลิเมอร์ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่ใช้คะตะลิสต์ (Catalytic hydrolysis) และไม่ใช่คะตะลิสต์ (Non-Catalytic Hydrolysis) ซึ่งประเภทแรกยังแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ แบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์เร่งให้เกิดการย่อยสลาย (External Catalytic Degradation) และแบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (Internal catalytic degradation) โดยคะตะลิสต์จากภายนอกมี 2 ชนิด คือ คะตะลิสต์ที่เป็นเอนไซม์ต่างๆ (Enzyme) เช่น Depolymerase lipase esterase และ glycohydrolase ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางชีวภาพ และคะตะลิสต์ที่ไม่ใช่เอนไซม์ (Non-enzyme) เช่น โลหะแอลคาไลด์ (alkaline metal) เบส (base) และกรด (acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ ในกรณีนี้จัดเป็นการย่อยสลายทางเคมี สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นใช้หมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl Group) ของหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์บริเวณปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

2.1.2.5 การย่อยสลายทางชีวภาพ (Biodegradation) การย่อยสลายของพอลิเมอร์จากการทำงานของจุลินทรีย์โดยทั่วไปมีกระบวนการ 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายพอลิเมอร์ยังมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นภายนอกเซลล์โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดได้ทั้งแบบใช้ endo-enzyme หรือ เอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบ และแบบ exo-enzyme หรือ เอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะที่ละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่ด้านปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์ และเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นตอนที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนสุดท้าย (ultimate biodegradation) คือ พลังงาน และสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (Mineralization) เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน น้ำ เกลือแร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ (biomass)

2.1.3 วัฏจักรของพลาสติกชีวภาพ

พลาสติกชีวภาพเป็นทางเลือกใหม่ด้านพลาสติกเพื่อสิ่งแวดล้อม โดยเป็นตัวแทนวัสดุประเภทใหม่ซึ่งมี คุณสมบัติการใช้งานเหมือนพลาสติกทั่วไป แต่สิ่งที่แตกต่างกันคือสามารถถูกย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ หรือถูกหมักเป็นปุ๋ยได้ในสภาวะที่เหมาะสม

เมื่อเปรียบเทียบกับระบบการย่อยสลายในธรรมชาติ โดยเริ่มจากชีวมวลหลายพันล้านตันถูกผลิตขึ้น โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชตามธรรมชาติ ซึ่งชีวมวลจำนวนที่เท่ากันนี้จะถูกย่อยสลายโดยจุลินทรีย์กลับสู่ธรรมชาติกลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งสามารถนำมาหมุนเวียนใช้ในการสังเคราะห์แสงของพืชเพื่อใช้ในการผลิตชีวมวลใหม่ เกิดเป็นวัฏจักรของธรรมชาติอย่างครบวงจร โดยไม่จำเป็นต้องมีกระบวนการกำจัดขยะเข้ามาเกี่ยวข้องจึงไม่ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมและไม่มีค่าใช้จ่ายสูง ดังนั้นวัฏจักรของพลาสติกชีวภาพจึงมีจุดประสงค์ที่จะเลียนแบบวงจรของธรรมชาติที่กล่าวข้างต้นดังแสดงในรูปที่กล่าวคือหลังจากผลิตภัณฑ์พลาสติกชีวภาพถูกนำไปใช้งานโดยผู้บริโภคและถูกนำไปกำจัดโดยการย่อยเป็นปุ๋ยเพื่อให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ซึ่งก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ถูกปล่อยออกมานั้นจะถูกนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืชเป็นวงจรชีวิตของผลิตภัณฑ์ ดังนั้นวัฏจักรนี้ทำให้พลาสติกชีวภาพเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการใช้ทรัพยากรแบบอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมภายใต้ทรัพยากรที่ปลูกทดแทนได้ (renewable resources) อีกทั้งยังไม่ก่อให้เกิดมลภาวะสิ่งแวดล้อมหลังจากหมดอายุการใช้งาน



ภาพที่ 2. 1 วัฏจักรของพลาสติกชีวภาพ[17]

2.1.4 การพัฒนาเทคโนโลยีพลาสติกชีวภาพ

ปัจจุบันในการผลิตพลาสติกชีวภาพจะให้ความสำคัญต่อแหล่งวัตถุดิบที่สามารถปลูกทดแทนใหม่ได้ ได้แก่ พืชผลทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันฝรั่ง มันสำปะหลัง อ้อย หัวบีท ข้าวสาลี ข้าวไรย์ ปาล์ม เป็นต้น ในขณะที่พลาสติกมากกว่าร้อยละ 99 ผลิตมาจากแหล่งวัตถุดิบที่ไม่สามารถหาทดแทนได้ ได้แก่ แหล่งวัตถุดิบปิโตรเลียม เช่น น้ำมันดิบ ก๊าซธรรมชาติ แนนธา ซึ่งแหล่งวัตถุดิบดังกล่าวนอกจากจะใช้แล้วหมดไป กระบวนการผลิตและผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ได้ยังก่อให้เกิดผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นเทคโนโลยีในการผลิตพลาสติกชีวภาพระดับต้นน้ำถึงกลางน้ำจะเริ่มต้นตั้งแต่การใช้เทคโนโลยีชีวภาพเพื่อเปลี่ยนวัตถุดิบแป้งให้เป็นน้ำตาลและมอนอเมอร์ จนถึงกระบวนการสังเคราะห์ พอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ สำหรับเทคโนโลยีปลายน้ำจะเป็นกระบวนการคอมพาวด์ (compounding) โดยการเติมพอลิเมอร์ชนิดอื่นหรือการเติม สารเติมแต่ง เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติพลาสติกชีวภาพหรือลดต้นทุน รวมถึงการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ (processing) ดังมีรายละเอียดต่อไปนี้

2.1.4.1 กระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization)

คือ กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ จากมอนอเมอร์ซึ่งเป็นหน่วยย่อยที่เกิดปฏิกิริยาเคมีแล้วเชื่อมต่อกันเป็นสายยาว ภายใต้สภาวะต่างๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน เป็นต้น ปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ได้แก่

2.1.4.1.1 ปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation): มอนอเมอร์มีส่วนที่ไวต่อปฏิกิริยาที่ปลายทั้งสอง เมื่อทำปฏิกิริยากันแล้วจะเกิดการเชื่อมต่อกันเป็นสายยาว

2.1.4.1.2 ปฏิกิริยาการเติม (addition): มอนอเมอร์มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้าง เมื่อเกิดปฏิกิริยาพันธะคู่จะเปิดออกแล้วจึงเชื่อมต่อเป็นสายยาว

2.1.4.1.2 ปฏิกิริยาการเปิดวง (ring-opening): มอนอเมอร์มีโครงสร้างเป็นวงแหวน เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะเกิดการเปิดวงแล้วจึงเชื่อมต่อเป็นสายยาว

2.1.4.2 กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์โดยใช้เทคโนโลยีพันธุวิศวกรรม

กระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์สามารถทำได้โดยตรงจากการปรับแต่งพันธุกรรมในพืชบางชนิด เช่น Switch Grass โดยหากได้มีการนำยีนที่สำคัญในการสร้างพอลิเมอร์จากจุลินทรีย์ไปใส่ในพืชเป้าหมาย เพื่อให้พืชนั้นสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์ได้โดยตรงจาก

กระบวนการสังเคราะห์แสงและเก็บสะสมไว้ในส่วนต่างๆของพืช ซึ่งสามารถสกัดออกมาเป็นพอลิเมอร์ได้โดยตรง ซึ่งจะทำให้ต้นทุนการผลิตของพลาสติกชีวภาพลดลงมากจนสามารถแข่งขันกับพลาสติกที่ผลิตจากปิโตรเคมี

2.1.4.3 กระบวนการคอมพาวด์ดิง (Compounding)

กระบวนการคอมพาวด์ดิง เป็นเทคโนโลยีที่สำคัญและจำเป็นในการปรับสมบัติทางกายภาพและทางกลให้พลาสติกชีวภาพแสดงปรากฏการณ์การไหลและความยืดหยุ่น แก้ปัญหาเรื่องความเปราะบาง เพื่อให้เข้าใกล้กับสมบัติเด่นของพลาสติกที่มาจากปิโตรเคมีที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน โดยเฉพาะให้ใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนหรือพอลิโพรพิลีนให้มากที่สุด โดยการผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นหรือการเติมสารเติมแต่ง (additive) ให้เหมาะสมทั้งกับเงื่อนไขการขึ้นรูปและการใช้งานของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เช่น พลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) สารช่วยผสม (compatibilizer) ฟิลเลอร์ (filler) สารเสริมแรง (reinforcing agent) และสารก่อผลึก (nucleating agent) เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีสารเติมแต่งบางชนิดที่ใส่เพื่อลดต้นทุนการผลิต หรือเพื่อแก้ปัญหาที่เกิดจากการใช้สารเติมแต่งอีกชนิดหนึ่ง การผสมสารเติมแต่งชนิดต่างๆ ลงไปในพอลิเมอร์เรียกว่า พอลิเมอร์คอมพาวด์ดิง (polymercompounding) ซึ่งจะต้องทำให้สารเติมแต่งกระจายตัวในพอลิเมอร์อย่างสม่ำเสมอ สารเติมแต่ง มีทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ ซึ่งสามารถจำแนกตามหน้าที่การทำงานได้ 5 ประเภทดังต่อไปนี้

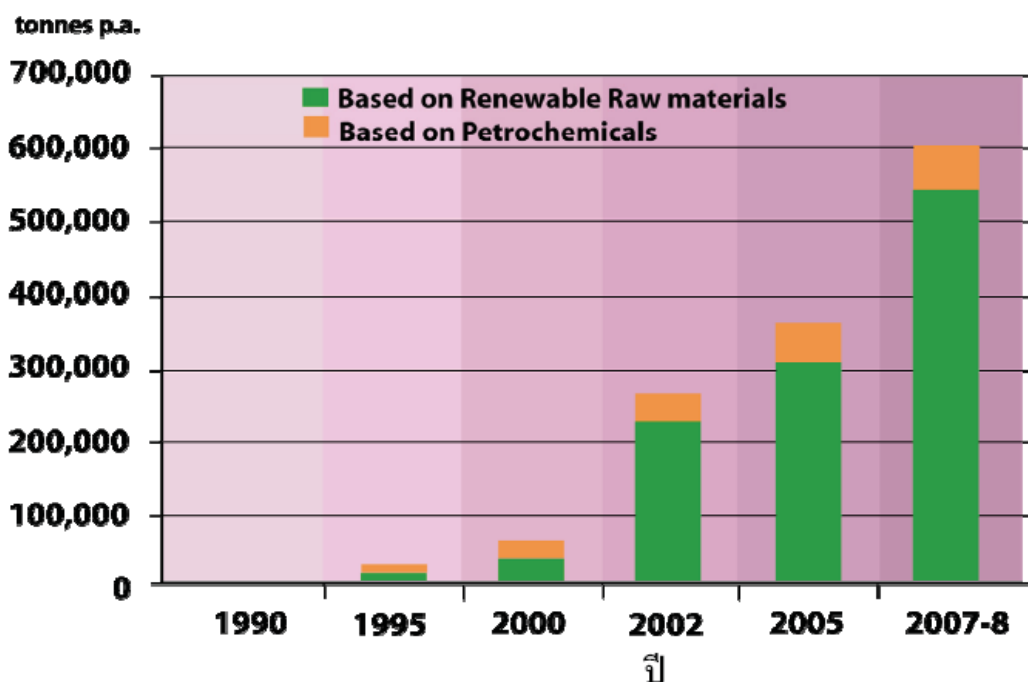
2.1.4.3.1 สารดัดแปรสมบัติเชิงกล (mechanical property modifiers)

2.1.4.3.2. สารดัดแปรสมบัติทางเคมี (chemical property modifiers)

2.1.4.3.3. สารดัดแปรเพื่อความสวยงาม (aesthetic property modifiers)

2.1.4.3.4. สารดัดแปรสมบัติที่พื้นผิว (surface property modifiers)

2.1.5 สถานการณ์โลกในปัจจุบันด้านพลาสติกชีวภาพ



ภาพที่ 2. 2 กำลังการผลิตพลาสติกชีวภาพในโลกแบ่งตามประเภทของวัตถุดิบ [17]

เมื่อพิจารณาความเป็นมาของรูปแบบธุรกิจของอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ ซึ่งเริ่มต้นตั้งแต่ปีค.ศ. 1990 จากการค้นคว้าทดลองด้านเทคโนโลยี งานวิจัย การทดสอบต่างๆ เกี่ยวกับพลาสติกชีวภาพ จนถึงการประสบความสำเร็จในการผลิตระดับอุตสาหกรรมในปัจจุบัน จะเห็นว่าส่วนแบ่งของการตลาดพลาสติกชีวภาพที่จะไปทดแทนพลาสติกจากปิโตรเคมีนั้นเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (ภาพที่ 2.2) โดยกำลังการผลิตในโลกในปีค.ศ. 2005 มีประมาณ 360,000 ตัน คิดเป็นส่วนแบ่งตลาดประมาณร้อยละ 1 ของการใช้พลาสติกทั่วไป โดยในระยะ 2-3 ปี ที่ผ่านมามีแนวโน้มการเติบโตขึ้นอย่างรวดเร็วไม่ต่ำกว่าร้อยละ 30 นอกจากนี้ยังเห็นได้จากจำนวนหน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับพลาสติกชีวภาพมีการลงทะเบียนเป็นสมาชิกของสมาคมพลาสติกชีวภาพระหว่างประเทศ (IBAW-International Biodegradable Polymers Association) ได้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และจากการ

ประมาณการของ IBAW ในปี ค.ศ. 2005 แสดงให้เห็นถึงการบริโภคพลาสติกย่อยสลายได้สูงขึ้นถึงสามเท่าจากปีค.ศ. 2000 ทั้งนี้ผลิตภัณฑ์ประเภทถุงขยะที่เป็นปุ๋ยหมักได้และโฟมกันกระแทกที่ผลิตจากแป้งเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนแบ่งตลาดที่ใหญ่ที่สุดในยุโรป โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศอังกฤษ อิตาลี และเนเธอร์แลนด์ ซึ่งมีการพัฒนาผลิตภัณฑ์และการตลาดของพลาสติกชีวภาพอย่างรุดหน้า ดังเห็นได้จากการที่บรรจุภัณฑ์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพนั้นพบได้ทั่วไปในหมวดผลิตภัณฑ์ต่างๆ ตลาดหลักของบรรจุภัณฑ์ผัก ผลไม้ ตลอดจน ผลิตภัณฑ์อานามัยโดยสามารถนำมาเป็นกรณีศึกษาถึงความสำเร็จในระยะเริ่มต้น

ตารางที่ 2. 3 บริษัทผู้ผลิตและกำลังการผลิตพลาสติกชีวภาพ (ต้นปี[18])[1]

บริษัทผู้ผลิต	ชนิดของพอลิเมอร์	ประเทศ	1990	1995	2000	2002/3
NatureWorks LLC.	PLA	สหรัฐอเมริกา			8,000	140,000
Novamont	Starch blends	อิตาลี	100	5,000	10,000	35,000
Biotech	PLA blends	เยอรมนี	100	5,000	5,000	10,000
PHB/PHV			100	3,000	500	5,000
Rodenberg					2,000	40,000
อื่นๆ (based on biomass)			50	200	500	1,000
BASF	PBAT	เยอรมนี			8,000	8,000
Eastman					5,000	15,000
อื่นๆ (based on petrochemicals)			100	5,000	5,000	5,000
รวม			450	18,200	44,000	259,000
	Biomass-based		350	13,200	26,000	231,000
	petro-based		100	5,000	18,000	28,000

ตารางที่ 2. 4 ราคาพลาสติกชีวภาพ (เหรียญสหรัฐ/กิโลกรัม)[19]

ชนิดของพอลิเมอร์	2003 ¹	2005/6	2010 ¹
PLA	2.2-3.4	2-3 ⁴	1.35-1.8
PHA	20	3.3 ⁴	2-5
PBS	3.5	4-4.5 ²	3
PVA	-	4.5 ³	-
Starch-based	0.6-4.5	1.6 ⁴	-

ตารางที่ 2. 5 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด[13]

ผลิตภัณฑ์บรรจุหีบห่อ	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์			
		ถุงใส่ขนมปังเพื่อรักษาความสดใหม่ให้นานขึ้น Innovia Films®	ฟิล์มหุ้มให้อากาศผ่านได้และถาดใส่ผัก EB®	ถุงให้อากาศผ่านได้สำหรับห่อผัก Natura®
	การใช้งาน	แผ่นฟอยล์ แผ่นฟิล์ม หรือโฟมที่กลวงตรงกลางสำหรับกันกระแทก ขวด ถาด พลาสติกกันกระแทก ดาข่าย ถุงกระสอบ ถุง		
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	บรรจุภัณฑ์อาหารที่ปนเปื้อนทางชีวภาพนั้นยากที่จะนำผ่านกระบวนการกลับมาใช้ใหม่ จึงเป็นการใช้งานระยะสั้นเท่านั้น / ไม่ต้องคำนึงถึงปริมาณการใช้เนื่องจากสามารถย่อยสลายได้		

ตารางที่ 2. 6 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด(ต่อ)

ภาชนะใส่อาหารแบบใช้แล้วทิ้ง	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์	 ถ้วยสำหรับใส่อาหาร NatureWorks®	 ถ้วยย่อยสลายได้ที่งานประชุมเยาวชนผู้บังคับ คาทอลิก ปี ค.ศ. 2005 เมืองโคโลญ Novamont®	
		 ช้อน มีด ส้อมที่ใช้ครั้งเดียวทั้งสามารถถูกย่อย เป็นปุ๋ยได้หลังจากใช้แล้ว Pacovis®	 ถ้วยที่ทำจากแป้งที่ผ่านการเคลือบสำหรับใส่ เครื่องดื่มร้อนและเป็น Huhtamaki®	
	การใช้งาน	ภาชนะใส่อาหารแบบชั่วคราว (เช่น ถ้วยชาม แก้วน้ำ) หลอด ฯลฯ		
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	การพัฒนาสมบัติทางกายภาพและทางกลให้มีความคงทนและใช้งานได้ดีในเงื่อนไขที่จำเป็น / เป็น สินค้าที่มีปริมาณการใช้มาก และมีตลาดรองรับมาก		
เส้นใยและสิ่งทอ	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์	 เส้นใยสำหรับทอผ้า	 เส้นใยดูดซับ NoDax®	
	การใช้งาน	เสื้อผ้า เส้นใย		
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	ความหลากหลายในประเภทและรูปแบบผลิตภัณฑ์ / สมบัติการแพร่ผ่านของก๊าซและความเงา		
การเพาะปลูก การทำสวนไม้ดอก พืชไร่	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์	 ถาดสำหรับเก็บและขนส่ง ดอกไม้ย่อยสลายได้ NNZ®	 กระถางใส่ต้นไม้ย่อยสลายได้ หลังการใช้งาน Novamont®	 ฟิล์มคลุมดินที่กลับได้หลังจาก ใช้แล้ว Novamont®
	การใช้งาน	กระถางต้นไม้ ถุงกระสอบใส่ถ่าน แผ่นฟิล์มคลุมดิน ฟิล์มสำหรับผูก ถุงใส่ปุ๋ยหรือเมล็ดพันธุ์พืช		
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	ข้อจำกัดด้านราคาของสินค้าจำพวกนี้ / การลดต้นทุนและหมดความยุ่งยากด้านการเก็บขยะหลังการ ใช้ สามารถใช้งานพร้อมการฝังกลบได้เลย		

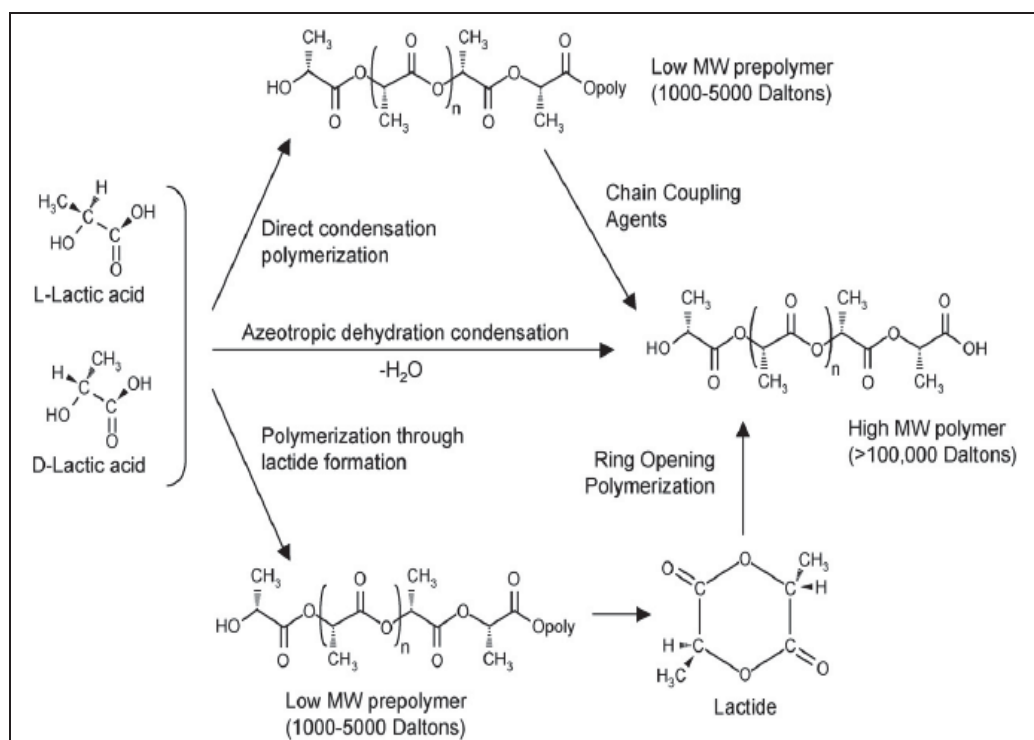
ตารางที่ 2. 7 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์จากพลาสติกชีวภาพที่มีอยู่ในตลาด(ต่อ)

การใช้งานทางการแพทย์	ตัวอย่างผลิตภัณฑ์	 ด้ายเย็บแผล Gunze®		 วัสดุจับยึดกระดูก Gunze®
	ตัวอย่างการนำไปใช้	ด้ายเย็บแผล การจับยึดกระดูก การผ่าตัดปลูกถ่ายอวัยวะ ถุงมืออนามัย วัสดุใช้กับปาก		
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	สมบัติทางกายภาพและทางกล / สมบัติพื้นฐานที่ดีทางชีวภาพ		
ชิ้นส่วนอุปกรณ์ไฟฟ้า	ตัวอย่างการนำไปใช้	 วอล์คแมน Sony	 แผ่นดีวีดี Sony	 ชิ้นส่วน notebook Sanyo NatureWorks®
	ตัวอย่างการนำไปใช้	หน้ากากหุ้มเครื่องซีดี แผ่นดีวีดี ชิ้นส่วนคอมพิวเตอร์ และเครื่องเล่นดีวีดี การ์ดบัตร		
	จุดอ่อน/จุดแข็ง	สามารถย่อยสลายได้หลังจากหมดอายุการใช้งาน เป็นการช่วยลดปริมาณขยะ		

2.2 Polyactic acid(PLA)

โพลิแลคติกแอซิด (polyactic acid) หรือพอลิแล็กไทด์ (polylactide) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ทางการค้าอย่างแพร่หลายในขณะนี้ โดยพอลิเมอร์ชนิดนี้สังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบทางการเกษตรจำพวกแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง หรืออ้อย เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันนิยมใช้ข้าวโพดเป็นหลัก กระบวนการสังเคราะห์พอลิแล็กติก แอซิดถูกคิดค้นขึ้นครั้งแรกโดยนักวิจัยจากบริษัท Dupont ในสหรัฐอเมริกา ที่ชื่อ W.H. Carothers เมื่อปี ค.ศ. 1932 หลังจากนั้นก็มีการศึกษาและพัฒนากระบวนการผลิตอย่างต่อเนื่อง จนถึงปัจจุบันมีบริษัทที่ผลิตพอลิเมอร์ชนิดนี้ทางการค้าหลายบริษัท ที่สำคัญ คือ บริษัท Cargill Dow ประเทศสหรัฐอเมริกา และบริษัท Mitsui Chemical ประเทศญี่ปุ่น เป็นต้น กระบวนการผลิตพอลิแล็กติก แอซิด เริ่มต้นจากขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ โดยการปลูกข้าวโพดซึ่งใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำเป็นวัตถุดิบ ผ่านกระบวนการสังเคราะห์แสงของพืช ได้ผลผลิตเป็นแป้ง จากนั้นจึงนำเอาแป้งข้าวโพดมาผ่านกระบวนการหมักบ่มโดยใช้จุลินทรีย์เฉพาะ เพื่อย่อยโมเลกุลขนาดใหญ่ของแป้งและน้ำตาล

เป็นกรดแล็กติก (Lactic acid, $C_3H_6O_3$) ซึ่งใช้เป็นมอนอเมอร์ในขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยสามารถจำแนกได้เป็น 2 กระบวนการที่แตกต่างกัน คือ จากกระบวนการควบแน่น (polycondensation) หรือกระบวนการเปิดวง (ring-opening polymerization) ถึงแม้ว่าพอลิเมอร์ที่ผลิตได้จากทั้งสองกระบวนการนี้จะมีโครงสร้างและสมบัติต่างๆ เหมือนกันทุกประการ แต่รายละเอียดของขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์ที่ต่างกัน เป็นที่มาของการเรียกชื่อพอลิเมอร์ที่ได้แตกต่างกัน กล่าวคือ ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการแรกมักจะเรียกว่า พอลิแล็กติก แอลิไดด์ ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการนี้เริ่มต้นจากการใช้กรดแล็กติกโดยตรงจนได้พอลิเมอร์ในขั้นตอนสุดท้าย ในกระบวนการที่สองจะมีการเปลี่ยนกรดแล็กติก โดยปฏิกิริยาการรวมตัวของกรดแล็กติก 2 โมเลกุล แล้วเกิดเป็นสารประกอบแบบวงที่มีชื่อว่าแล็กไทด์ (Lactide) ก่อน จากนั้นจึงนำเอาวงแหวนแล็กไทด์นี้ มาสังเคราะห์เป็นสายโซ่ยาวพอลิเมอร์ในขั้นตอนต่อมา ด้วยเหตุนี้จึงเรียกชื่อผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์จากกระบวนการนี้ว่า พอลิแล็กไทด์ อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ที่ได้จากทั้งสองกระบวนการก็คือสารชนิดเดียวกันนั่นเอง ซึ่งเมื่อสังเคราะห์ได้แล้วก็สามารถนำมาขึ้นรูปเพื่อใช้ประโยชน์ต่อไป ในการนี้เพื่อความสะดวกจะใช้พอลิแล็กไทด์ เป็นชื่อเรียกของพอลิเมอร์จากทั้งสองกระบวนการ ดังที่กล่าวมาแล้ว ข้อย่อยได้เปรียบของพอลิแล็กไทด์ เมื่อเปรียบเทียบกับพลาสติกทั่วไป คือ ไม่ต้องใช้ปิโตรเลียมเป็นวัตถุดิบ แต่สามารถผลิตได้จากผลผลิตทางการเกษตร ซึ่งใช้เวลาในการผลิตที่ไม่ยาวนาน ดังนั้นจึงสามารถจัดปัญหาการขาดแคลนวัตถุดิบออกไปได้ นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมราคาและต้นทุนการผลิตได้ง่ายกว่าอีกด้วย ถึงแม้ว่าในขณะนี้เทคโนโลยีในการผลิตยังคงถูกจำกัดอยู่ในวงแคบ ทำให้ต้นทุนการผลิตยังคงสูงกว่าพลาสติกทั่วไปอยู่เล็กน้อย และที่สำคัญ สมบัติของ PLA มีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันที่ 50-80 องศาเซลเซียส มีอุณหภูมิหลอมที่ 175-180 องศาเซลเซียส แต่ PLA เป็นพลาสติกที่มีสมบัติแข็ง เปราะ จึงทำให้มีแนวคิดที่จะปรับปรุงจุดอ่อนของ PLA ซึ่งอาจจะทำได้โดยการทำโคพอลิเมอร์ไรซ์ (copolymerized) กับมอนอเมอร์ตัวอื่น หรือผสม PLA กับ พลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) หรือกับพอลิเมอร์ตัวอื่นเพื่อช่วยให้ PLA มีคุณสมบัติที่ยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น แต่การที่จะผสม PLA กับพอลิเมอร์ตัวอื่นนั้นเป็นไปได้ยาก เพราะ PLA มักจะเบลนด์ไม่เข้ากันกับพอลิเมอร์ทางชีวภาพ ตัวอื่น

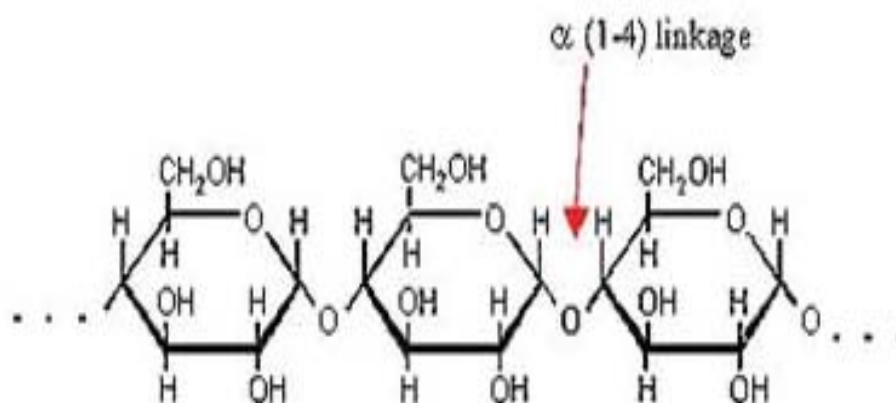


ภาพที่ 2.3 การสังเคราะห์ polylactic acid[5]

2.3 Starch และ Thermoplastic starch(TPS)

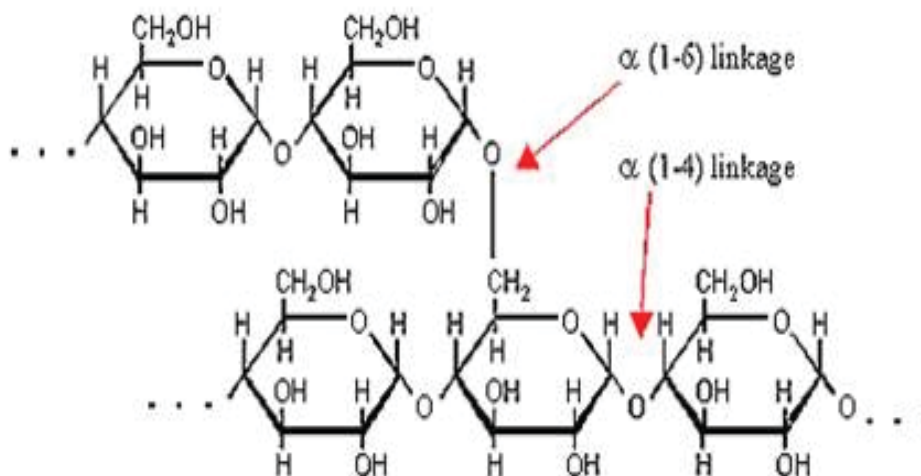
2.3.1 แป้ง(starch) แป้งเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติที่มีอยู่ในส่วนต่าง ๆ ของพืช เช่น เมล็ด หัว ราก พืชที่มี แป้งในปริมาณมากได้แก่ ข้าว มันฝรั่ง มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวสาลี หรือพวก ธัญพืชอื่น ๆ ซึ่ง ผลเหล่านี้มีปริมาณค่อนข้างมาก หาง่าย สามารถปลูกทดแทนได้ในเวลาที่รวดเร็ว ทำให้ผลผลิตเหล่านี้มีราคาถูก และสามารถสร้างขึ้นใหม่ได้โดยไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม อีกทั้งแป้งยังสามารถย่อย สลายทางธรรมชาติได้เกือบ 100% ทำให้ไม่เกิดเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเมื่อแป้ง กลายเป็นขยะ แต่โดยธรรมชาติของแป้งจะมีคุณสมบัติคล้ายกับพลาสติกพวก thermoset คือเมื่อให้ความร้อนแป้ง จะเกิดการสลายตัวก่อนที่จะเกิดการหลอมเนื่องจากภายในสายโซ่โมเลกุลของแป้ง และระหว่างสาย เนื่องจากแป้งเป็นพอลิเมอร์ของกลูโคสที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่โมเลกุลแป้งแบ่ง ออก 2 ชนิดหลักๆ ตามขนาดโมเลกุลและลักษณะการจัดเรียงตัว คือ amylase และ อะไมโลเพกติน

2.3.1.1 Amylase เป็นโพลิเมอร์เชิงเส้นที่ประกอบด้วยกลูโคสประมาณ 1,000 – 6,000 หน่วย เชื่อมต่อ อาจพบกิ่งก้านสาขาในโมเลกุลของอะไมโลสได้บ้างในปริมาณเล็กน้อย โดยทั่วไปแบ่งจากธรรมชาติ เช่น แป้งข้าวโพด แป้งสาลี แป้งข้าวฟ่าง



ภาพที่ 2. 4 โครงสร้างของ amylase[20]

2.3.1.2 Amylopectin เป็นโพลิเมอร์เชิงกิ่งของกลูโคส ส่วน อะไมโลเพคตินมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1,000 เท่าของอะไมโลสเนื่องจากอะไมโลเพคตินมีลักษณะโครงสร้างเป็นกิ่ง อะไมโลเพคตินทำเป็นโครงสร้างหลักของเม็ดแป้ง ดังนั้นเมื่อมีอะไมโลเพคตินเพียงอย่างเดียว จึงยังสามารถรวมตัวเป็นเม็ดได้



ภาพที่ 2. 5 โครงสร้างของ amylopectin[20]

ซึ่งแป้งไม่สามารถเปลี่ยนแปลงหรือขึ้นรูปโดยเทคโนโลยีที่ใช้กับพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติกได้ เนื่องจากอุณหภูมิหลอมเหลวของเม็ดแป้ง ($T_m \sim 220\text{--}240^\circ\text{C}$) สูงกว่าอุณหภูมิสลายตัว ($T_d \sim 220^\circ\text{C}$) ส่งผลให้เม็ดสตาร์ชสลายตัวก่อนที่จะหลอมเหลว จึงมีความจำเป็นที่จะต้องปรับปรุงแป้งให้มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก

2.3.2 Thermoplastic starch (TPS)

จากที่ทราบแป้งไม่สามารถเปลี่ยนแปลงหรือขึ้นรูปโดยเทคโนโลยีที่ใช้กับพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติกได้ การผสมแป้งกับพลาสติกไซเซอร์ (เช่น น้ำ กลีเซอรอล และซอร์บิทอล เป็นต้น) ในสภาวะที่มีการให้ความร้อน ความดัน และแรงเฉือน จะให้วัสดุที่เรียกว่าเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชซึ่งสามารถขึ้นรูปได้โดยกระบวนการหลอมหรือการใช้ความร้อนเข้าช่วย อย่างไรก็ตามเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชยังมีข้อจำกัดในเรื่องของความว่องไวต่อความชื้น ความยืดหยุ่นหรือความอ่อนตัว และการทนต่อความร้อน การปรับปรุงคุณสมบัติของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชอาจทำได้โดยการดัดแปรโครงสร้างทางเคมี เช่น การกราฟท์โมเลกุลที่ไม่มีขั้วหรือโมเลกุลไฮโดรโฟบิก ไปบนโมเลกุลของสตาร์ช การผสมทางกายภาพระหว่างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิเมอร์อื่นๆ และการผลิตคอมพอสิตที่มีเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเป็นเมทริกซ์เพียงอย่างเดียวหรือร่วมกับพอลิเมอร์อื่น หรือการผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชกับพอลิเมอร์อื่นๆ ก็เป็นอีกวิธีที่ง่ายและต้นทุนต่ำ

เทอร์โมพลาสติกสตาบิลอาจผสมกับพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ (non-degradable synthetic polymers) เช่น พอลิเอทิลีน เอทิลีนไวนิลอะซิเตท (EVA) และพอลิเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์ (PVOH) หรือพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพอลิเอสเตอร์ เช่น พอลิแลคติกแอซิด พอลิไฮดรอกซีอัลคาโนเอท พอลิคาโพรแลคโตน (polycaprolactone, PCL) และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตไดเพท (PBSA) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถย่อยสลายได้อย่างสมบูรณ์ การผสมไม่เพียงแต่จะพัฒนาสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกสตาบิล แต่ยังช่วยลดการดูดซับความชื้นและการหดตัวขณะขึ้นรูปอีกด้วย

ดังนั้นเทอร์โมพลาสติกสตาบิลจึงเป็นวัสดุอีกทางเลือกหนึ่งที่มีศักยภาพในการนำมาใช้แทนพลาสติกที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม วัสดุดังกล่าวไม่เพียงช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกตกค้างซึ่งนับวันมีปริมาณเพิ่มขึ้น แต่ยังช่วยอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมอีกด้วย



ภาพที่ 2. 6 เม็ดพลาสติกชีวภาพที่ผลิตจาก TPS[21]

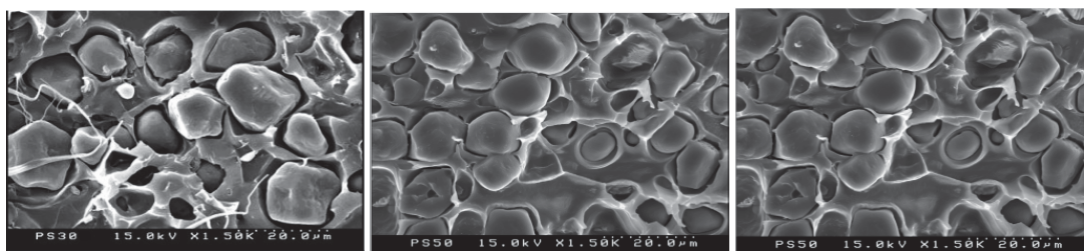
2.4 รีแอคทีฟเบลนด์ (reactive blend)

จากความเข้ากันได้พบว่าการผสม PLA กับพอลิโพรพิลีนมีความเข้ากันได้ระหว่างเฟสกับวัสดุที่มาจากธรรมชาติ เช่น แป้งได้ ในทางเลือกหนึ่งที่จะปรับปรุงระบบการผสมก็คือเพิ่มหมู่ฟังก์ชันบนสายโซ่โมเลกุลของ PLA ซึ่งวิธีดังกล่าวเป็นวิธีที่นักวิจัยนิยมใช้ และมักจะใช้กลุ่มที่มีความ

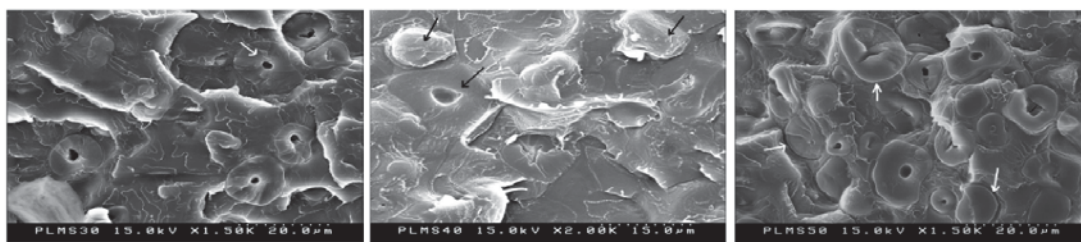
ว่องไวในการทำปฏิกิริยา[5] เช่น isocyanate, amine, anhydride, carboxylic acid, epoxide, และ oxazoline ซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้จะถูกใช้บ่อยในการทำ reactive extrusion ซึ่งปฏิกิริยาอุณหภูมิสูงจะทำให้ปรับปรุงการผสมของ immiscible blend โดยควบคุมขนาดโมเลกุล การกระจายตัว ดีขึ้นและการยึดติดระหว่างเฟสให้แข็งแรงมากขึ้นซึ่งเป็นระบบที่ถูกนำมาใช้ในหลายงานวิจัย

ในปี 2004 Zhang and Sun[22] ใช้ Maleic anhydride (MA) เป็นสารประสานระหว่าง PLA กับ แป้ง โดยที่ MA สามารถเกิดการเกาะติดบนโซ่โมเลกุล PLA โดยกระบวนการฟรีเรดิคัล (Free radical) เช่น 2,5-bis(tert-butylperoxy)-2,5 dimethylhexane (L101) และหมู่แอนไฮไดรด์ (anhydride) ของ MA สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl) ของแป้งผ่านกระบวนการ Reactive blending ยังพบว่า PLA เกาะติดด้วย MA สามารถใช้เป็น interfacial adhesion กับเม็ดแป้ง (ductility) Zhang and Sun ยังพบว่านอกจาก MA แล้วสารพวก dioctyl maleate (DOM) สามารถใช้ตัวช่วยประสานระหว่าง PLA กับ แป้ง ทำให้เพิ่มความแข็งแรง (tensile strength) ของพอลิเมอร์เบลนด์ starch/PLA โดยใช้ DOM เพียงในระดับต่ำ 5%

จากงานวิจัยข้างต้นบ่งบอกถึงผลการใช้ระบบ reactive processing ทำให้สมบัติทางเชิงกลดีขึ้น และปรับปรุงสมบัติการยึดติดระหว่างเฟสดีขึ้น แต่ก็มีข้อจำกัดที่ว่า reactive agent มีผลต่อการตัดสายโซ่โมเลกุลด้วยซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Woo Yeul Jang และคณะ [23] ซึ่งพบว่าการเติม MA จะทำให้พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/TPS มีฐานานวทยาที่ดีขึ้นดังแสดงในภาพที่ 2.8 นอกจากนั้น Woo Yeul Jang และคณะ ยังพบว่าการเติมพลาสติกไซเซอร์และ MA จะทำให้พอลิเมอร์ผสมที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดลดลงเนื่องจากเกิดการตัดสายโซ่ของ TPS ดังนั้นปริมาณของ reactive agent ที่เติมลงไปควรใช้ในปริมาณที่เหมาะสม



(a)



(b)

ภาพที่ 2.7 SEM ของ PLA/TPS ที่ไม่มีการเติม compatibilizer(a) และใช้ MA เป็น compatibilizer [23]

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยของ Huneault, M.A. and H. Li [24]นี้ทำการศึกษาสมบัติต่าง หลังจากการทำการปรับปรุงผิวของระบบการ blend ระหว่าง polylactide (PLA) และ glycerol-plasticized thermoplastic starch (TPS) ซึ่งถูกเตรียมด้วย twin-screw extrusion process โดยการใช้ gelatinize starch คือการควบแน่นน้ำที่มาจากภายในของ TPS และไปทำการ blend กับ PLA โดยจะทำการศึกษาที่ปริมาณของ TPS ในช่วง 27 -60 wt% หลังจากวิเคราะห์ด้วย scanning electron microscopyพบว่าเมื่อมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย free-radical grafting ของ maleic anhydride (MA) บน PLA แล้วอนุภาคของ TPS นั้นมีความละเอียดขึ้น และมีขนาดเล็กกว่าในระบบที่ไม่มีการปรับปรุง นอกจากนี้ยังทำให้วัสดุมีพฤติกรรมเป็นแบบ ductile มากขึ้น และความแข็งแรงของแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวของสองเฟสจะพิจารณาด้วยการทดสอบ tensile properties ส่วน plasticizer จะใช้ glycerol 30 และ 39 wt%

ในงานวิจัยของ Wang, N., et al. [25]ทำการศึกษาการปรับปรุงความเข้ากันได้ของระบบที่เป็น hydrophilic starch และ hydrophobic Poly(lactic acid) (PLA) โดยมีการใช้ plasticizers ต่างๆ glycerol, formamide, และ water พบว่าเมื่อมีการใช้ plasticizers ช่วยในการปรับปรุงการกระจายตัวและการยึดติดระหว่าง thermoplastic starch (TPS)/PLA blend

ในงานวิจัยของ SURAPHAT,N[26]ได้พัฒนาคุณสมบัติเชิงกลของ TPS ที่ขึ้นรูปแบบ melt mixing และเตรียมจากแป้งข้าวเหนียว โดยใช้ glycerol เป็นพลาสติกไซ

เซอร์ ด้วยการเติม clay ชนิดต่างๆ คือ bentonite clay, bentonite clay ที่ถูกปรับปรุงคุณสมบัติด้วย cationic glucose (CCG) และ cationic dextrin20 (CCD20) และ cloisite30B (C30B) เป็นสารเสริมแรง เพื่อศึกษาผลของสัดส่วนและชนิดของ clay ต่อการเสริมแรง และทำการขึ้นรูป TPS ที่มีการผสม clay ชนิดต่าง ๆ แบบ solution mixing เพื่อเปรียบเทียบความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ TPS และเฟสของ clay กับการขึ้นรูปแบบ melt mixing ในการขึ้นรูปแบบ melt mixing นั้นจะใช้เครื่องผสมภายใน โดยใช้อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำ TPS ที่ได้ไปบด และขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบด้วยเครื่อง compression moulding ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ส่วนการขึ้นรูปแบบ solution mixing จะใช้น้ำเป็นตัวกลางและใช้ อุณหภูมิในการผสม 90 องศาเซลเซียส จากนั้นนำ TPS ที่ได้มาระเหยน้ำออกให้เป็นแผ่นฟิล์ม จากการทดลองพบว่าคุณสมบัติ TPS ที่ขึ้นรูปแบบ melt mixing และเตรียมจากแป้งข้าวเหนียวผสม glycerol ในสัดส่วน 25% โดยน้ำหนัก จะทำให้ชิ้นงานมีคุณสมบัติเชิงกลดีที่สุด การผสม bentonite clay ในสัดส่วน 10% โดยน้ำหนัก จะทำให้ชิ้นงานมีค่าความทนทานต่อแรงกระแทกดีที่สุด และการผสม C30B clay จะทำให้ชิ้นงานมีค่าคุณสมบัติเชิงกลดีที่สุดและมีความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ TPS และเฟสของ clay ดีที่สุด รองลงมาคือ CCD20 และ CCG ตามลำดับ ส่วนการขึ้นรูปแบบ solution mixing นั้นจะทำให้ความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของ TPS กับเฟสของ clay ดีกว่าการขึ้นรูปแบบ melt mixing ในการทดสอบการดูดความชื้นพบว่า เมื่อเก็บชิ้นงานในตู้ควบคุม ความชื้น นานขึ้นจะทำให้ค่าความทนทานต่อการดึงยืดลดลงและค่าการทนทานต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น และการผสม glycerol มากขึ้นจะทำให้ชิ้นงาน TPS มีการดูดความชื้นมากขึ้น ส่วนสัดส่วนและชนิดของ clay ไม่แสดงผลที่เด่นชัดต่อสมบัติการดูดความชื้นของชิ้นงาน TPS

งานวิจัย ของ Wang, N., J.G. Yu, and X.F. Ma[27] ได้ศึกษาการ blend กันของ thermoplastic dry starch (DTSP)/poly(lactic acid) โดยใช้ maleic anhydride(MA) เป็น compatibilizer และมีการใช้ dicumyl peroxide เป็น initiator ในระบบด้วย พบว่าระบบดังกล่าวมีการกระจายตัวที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับที่ไม่ได้ใช้ compatibilizer และค่า tensile strength ของ compatibilized ของ DTSP/PLA 40.5 MPa สูงกว่าที่ไม่ได้มี compatibilizer. ส่วนจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนพบว่าค่าพิกัด T_g DTSP และ PLA เข้าใกล้กันมากขึ้นและอุณหภูมิการสลายตัวสูงขึ้น เป็น 450°C ซึ่งสูงกว่า DTSP และ PLA

งานวิจัยของ Iovino, R., et al. [28] นี้ทำการศึกษาการสลายตัวทางชีวภาพที่ระบบมี ออกซิเจนที่อยู่ภายในระบบภายใต้การทดสอบ composting conditions ซึ่งเป็นการทดสอบตาม มาตรฐานของวัสดุเสริมองค์ประกอบที่มีองค์ประกอบของ poly(lactic acid) (PLA), ทั้งที่มีการเติม

และไม่เติม maleic anhydride (MA), coupling agent, thermoplastic starch (TPS) และกากมะพร้าวที่เป็นเส้นใยสั้น จากผลการทดลองพบว่า TPSที่อยู่ในวัสดุเสริมองค์ประกอบจะมีความว่องไวต่อทางชีวภาพสูง เมื่อพิจารณาจากค่าการสลายตัวที่ดูจากปริมาณของ CO₂ที่เกิดขึ้นพบว่าสูงกว่า นอกจากนี้ ปริมาณของ CO₂ที่เกิดขึ้นยังมาจากส่วนของ Fibres ถูก attack ด้วย ส่วน composite ที่มีการเติม maleic anhydride (MA)พบว่าปริมาณของ CO₂ที่เกิดขึ้นจะน้อยลง สุดท้ายจะยืนยันสมบัติการสลายตัวโดยคุณสมบัติทางความร้อนที่เปลี่ยนไปที่ระยะเวลาการหมักต่างกันจากผลการทดสอบ scanning electron microscopy (SEM) พบว่าที่เวลาในการหมักเพิ่มขึ้นพบว่าที่บริเวณพื้นผิวจะมีการเกิด crack เกิดขึ้น ส่วนการวิเคราะห์ biofilm พบว่ามีเกิดเจริญเติบโตของ bacteria และ fungi ที่ผิว

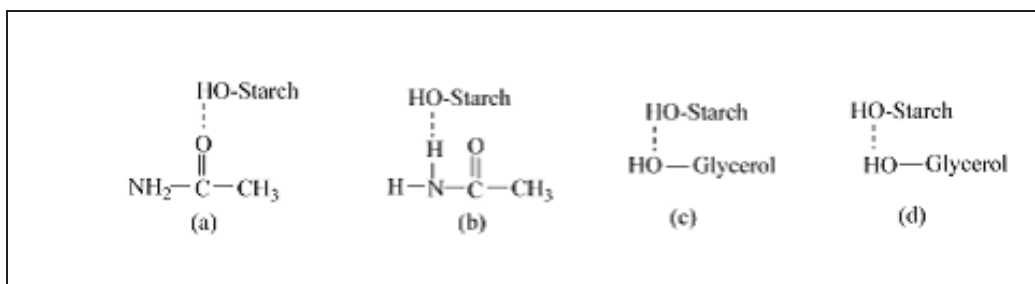
L. Wang, et al. [6]ทำการศึกษา reactive blend ของ Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) กับ poly(lactic acid) (PLA) โดยการใช้ catalysts/coupling agents จำพวก phosphite ซึ่งเกิดผ่านกระบวนการ transesterification พบว่าค่า elongation ของ PLA/PCL สูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ PLA เมื่อศึกษาการสลายตัวพบว่าระบบที่มีการใช้ compatibilizer นั้นมีการสลายตัวที่ดีกว่า pure PLA และ PCL

งานวิจัยของ Mingfu Huang, Jingao Yu และ Xiaofei Ma [29]ได้ Ethanolamine และ glycerol เป็นพลาสติกไซเซอร์สำหรับการเตรียมพลาสติกที่ได้จากแป้งข้าวโพด โดยใช้เครื่องผสมคือ G-11-100 และใช้เครื่องอัดรีดคือ single screw extruder SJ - 25 โดยใช้ความเร็วรอบของสกรูคือ 20 รอบต่อนาที และใช้อุณหภูมิอยู่ระหว่าง 110 - 120 °C และจากงานวิจัยสรุปได้ว่า thermoplastic starch ที่เตรียม จากแป้งข้าวโพดที่ใช้ Ethanolamine เป็นพลาสติกไซเซอร์ มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าและมีการเกิด re-crystallization น้อยกว่ากรณีที่ใช้ glycerol เป็นพลาสติกไซเซอร์

จากงานวิจัยของ F.J. Rodriguez-Gonzalez, B.A. Ramsay และ B.D. Favis [30]ได้ทำการวิจัย blend ของ PE และ TPS โดยใช้ glycerol เป็นพลาสติกไซเซอร์ ซึ่งใช้สัดส่วนที่แตกต่างกันคือ 29, 33, 36 และ 40 % ตามลำดับ และใช้เครื่อง 10-rotating twin screw extruder (TSE) ใช้ความเร็วสกรู 150 รอบต่อนาที จากการวิจัยสรุปได้ว่า ค่า glass transition temperature (Tg) ของ thermoplastic starch ขึ้นอยู่กับปริมาณของกลีเซอรอลเป็นอย่างมาก โดยปริมาณสูงสุดของกลีเซอรอลที่เติมลงไปเติมได้สูงสุดคือ 30% ในการเติมพลาสติกไซเซอร์ลงไปในการเตรียม thermoplastic starch นั้น พลาสติกไซเซอร์จะไปช่วยให้ glass transition temperature (Tg) ลดต่ำลง ช่วยไม่ให้เกิดการสลายตัวเนื่องจาก ความร้อน และแรงเฉือน นอกจากนี้พลาสติกไซเซอร์ยังช่วยปรับลดการ

เกิด re-crystallization ของ thermoplastic starch ลง และช่วยปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลให้สามารถใช้งานได้จริงอีกด้วย โดยพลาสติกไซเซอร์จะเข้าไปเกิดพันธะไฮโดรเจนกับแป้งโดยจะไปเกิดกับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในโมเลกุลของแป้ง ซึ่งจะช่วยให้แป้งสามารถทำเป็นพลาสติกได้ ซึ่งพลาสติกไซเซอร์ที่นิยมใช้กันมาก คือ พวก polyol plasticizer เช่น กลีเซอรอล เป็นต้น ปัญหาที่พบโดยทั่วไปของ thermoplastic ที่ใช้กลีเซอรอลเป็นพลาสติกไซเซอร์ คือ มันมีโอกาสในการเกิด re-crystallization หลังจากการเก็บรักษาไว้ หรือ ขณะใช้งาน เป็นผลทำให้ thermoplastic starch แข็งและเปราะ ดังนั้น จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งในการพัฒนาให้ได้พลาสติกไซเซอร์ที่มีความสมบูรณ์แบบมากที่สุด เพื่อให้ thermoplastic starch มีความยืดหยุ่นที่ดี (flexibility) และลดการเกิด re-crystallization หรือ retrogradation ขณะเก็บรักษาได้ โดยจากการ

วิจัยของ Xiao fei Ma และ Jin gao Yu [31] ในงานวิจัยชิ้นนี้จะใช้แป้งข้าวโพดที่มีความชื้น 11% และใช้พลาสติกไซเซอร์ คือ กลีเซอรอล, ยูเรีย, อะเซทาไมด์, พอร์มาไมด์ และพอร์มาไมด์-อะเซทาไมด์ โดยใช้เครื่อง single screw extruder SJ-25 โดยมีค่า L/D = 25 : 1 และมีความเร็วรอบของสกรูเป็น 20 รอบต่อนาที โดยให้อุณหภูมิในส่วนต่างๆ ของเครื่องอัดรีด (extruder) จาก feed zone จนถึงบริเวณ die ลักษณะการเกิดพันธะไฮโดรเจนของแป้งกับกลีเซอรอลและอะเซทาไมด์แสดงตามภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.8 ลักษณะของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดเมื่อใช้อะเซทาไมด์ (a,b) และกลีเซอรอลเป็น พลาสติกไซเซอร์ (c,d) [31]

เนื่องจากว่าไนโตรเจน (N) ในอะเซทาไมด์ให้อิเล็กตรอนได้ง่ายกว่าออกซิเจน (O) ในกลีเซอรอล ทำให้ความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนของ a มากกว่า c และ b มากกว่า d และพอร์มาไมด์เกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงกว่าอะเซทาไมด์ ทั้งนี้เนื่องจากหมู่แทนที่ของอะเซทาไมด์ คือ หมู่เมทิล ทำให้เกิดความเกะกะมากกว่า จึงมีความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนต่ำกว่านั่นเอง จากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นจึงสามารถบอกความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น

ได้ตามชนิดของ พลาสติกไซเซออร์ ดังนี้ ยูเรีย > พอร์มาไมด์ > อะเซทาไมด์ > พอลิออล (เช่นกลีเซอรอล, โกลคอล, ซอบินอล และ น้ำตาล เป็นต้น) และจากการวิเคราะห์โดยใช้ FT-IR ซึ่งบ่งบอกได้ว่ามีแป้งปริมาณเล็กน้อยสามารถเกิดปฏิกิริยา กับยูเรียได้เกิด re-crystallization หรือ retrogradation ของ thermoplastic starch นั้นจะขึ้นอยู่กับเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างพลาสติกไซเซออร์และโมเลกุลของแป้ง ถ้าพันธะไฮโดรเจนที่เกิดระหว่าง พลาสติกไซเซออร์กับโมเลกุลของแป้งค่อนข้างแข็งแรง ก็จะทำให้เกิด re-crystallization ของแป้งได้ยากขึ้น ซึ่งพลาสติกไซเซออร์พวกเอไมด์ค่อนข้างให้ผลที่ดี

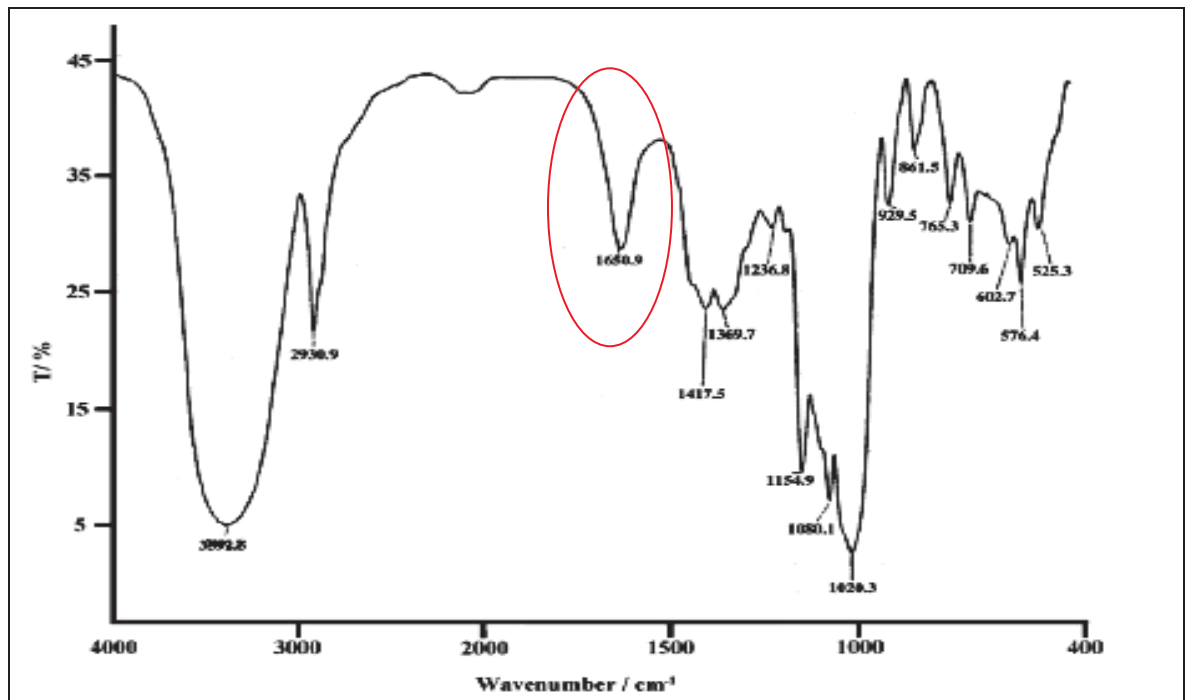
นอกจากนี้การเตรียมเทอร์โมพลาสติกในห้องปฏิบัติการสามารถทำได้ ซึ่งตามวิธีของ A.J.F. Carvalho และคณะ [32] ได้ใช้แป้งผสมกับglycerol ในถุง polyethylene ทิ้งไว้หนึ่งคืน เพื่อให้ glycerol กระจายตัวได้อย่างเต็มที่ จากนั้นจึงนำสารผสมดังกล่าวเข้าผสมในเครื่อง Haake Rheomix 600 batch mixer ที่ต่อกับ roller rotors ที่หมุนด้วยความเร็วรอบ 50 rpm ที่อุณหภูมิ 150-160 °C เป็นเวลา 6 นาที ก็จะได้ thermoplastic starch ซึ่งนำมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบด้วยวิธีการกดอัด (compression) ที่อุณหภูมิ 160°C เพื่อเตรียมชิ้นงานไปทดสอบต่อไป

บทที่ 3

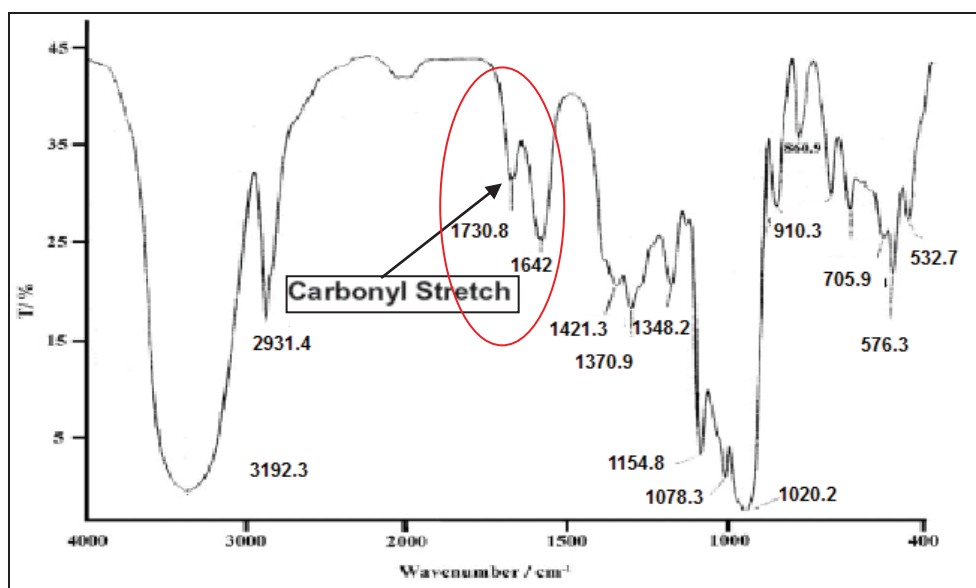
วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

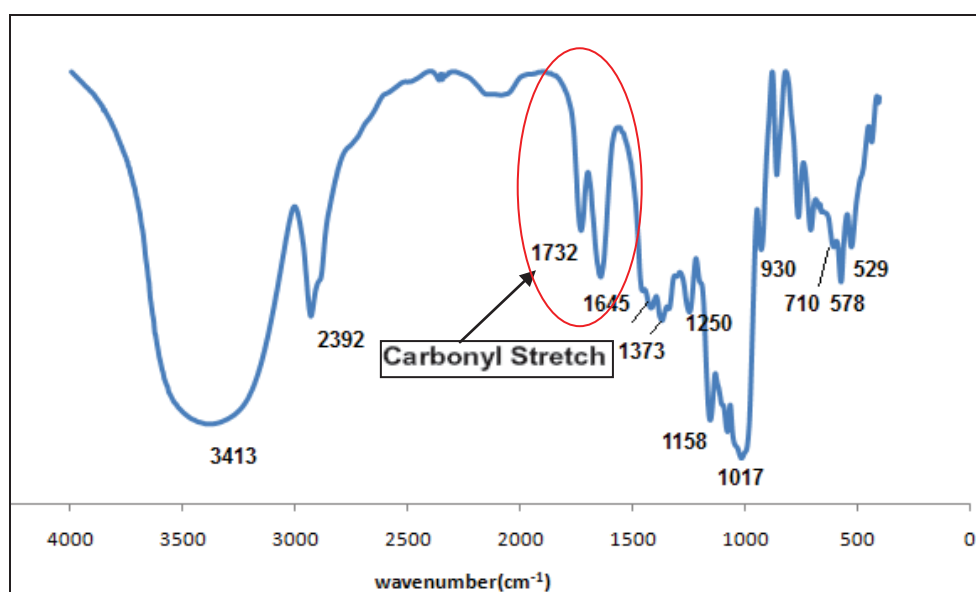
3.1.1 Acetylated starch ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท สยาม มอดิไฟด์ สตาร์ช จำกัด 0.8 %deacetylation ความชื้น 11.5-14.5%



(a)



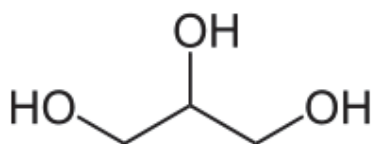
(b)



(c)

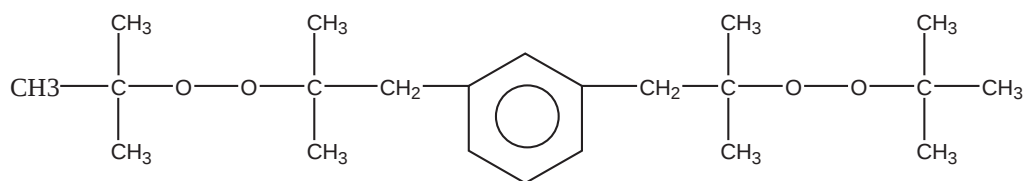
ภาพที่ 3. 1 FTIR ของ starch ต่างๆ(a)Native starch[33] (b) Acetylated starch[33] (c) Acetylated starch form สยาม มอดิฟายด์ สตาร์ช จำกัด

3.1.2 กรีเซอรอล (Glycerol) ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัท Sigma-Aldrich
Laborchemikalien, Lot.70160, Germany



ภาพที่ 3. 2 โครงสร้างทางเคมีของกรีเซอรอล

3.1.3 เปอร์ออกไซด์ Perkadox จากบริษัท Akzo Nobel bis (t-butyl-2 peroxyisopropyl)
1,3 benzene มีความเข้มข้น 40 % มีครึ่งชีวิต 2.5 นาที ที่ 180 °C



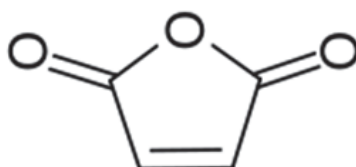
ภาพที่ 3. 3 โครงสร้างทางเคมีของ bis (t-butyl-2 peroxyisopropyl) 1,3 benzene

3.1.4 Maleic anhydride (MA) ผลิตโดยบริษัท Fluka

Assay $\geq 98\%$ (NT)

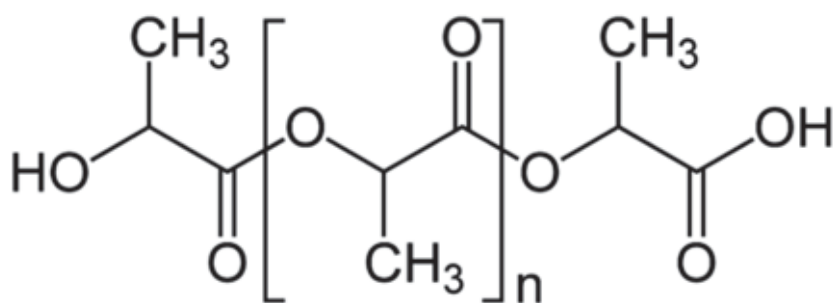
Mw. = 98.06

m_p = 52-54 °C



ภาพที่ 3. 4 โครงสร้างทางเคมีของ Maleic anhydride

3.1.5 Polylactic acid (PLA) PLA ที่ใช้ในการทดลองเป็น PLA (2002D) ผลิตโดย Nature Work เป็นผลิตภัณฑ์ ใช้สำหรับการอัดรีด



ภาพที่ 3.5 โครงสร้างทางเคมีของ Polylactic acid

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 เครื่องผสมแบบปิดเป็นเครื่องผสมที่ออกแบบและให้บริษัท เจริญทัศน์ จำกัด เป็นผู้สร้างเพื่องานวิจัยนี้ เครื่องผสมมีความจุ 105 มิลลิลิตร อุปกรณ์ผสมเป็นชนิดลูกเบี้ยว (cam type) 2 อันหมุนเข้าหากันโดยมีความเร็วในการหมุนไม่เท่ากัน (อัตราส่วน 1 : 1.2) สามารถปรับความเร็วการหมุน 0 - 100 รอบ/นาที อุณหภูมิควบคุมและปรับได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 250 °C และปรับได้ละเอียดถึง 1 °C



ภาพที่ 3. 6 เครื่องผสมแบบปิด (MX 105-D40L50, Chareon TUT)

3.2.2 เครื่อง twin-screw extruder รุ่น SHJ-25 ประเทศจีน

3.2.3 เครื่อง compression molding จากบริษัท Labtech Engineering



ภาพที่ 3. 7 เครื่อง compression molding ที่ใช้ในการขึ้นรูปชิ้นงานทดสอบ (Labtech Engineering)

3.2.4 เครื่องทดสอบ Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) จากบริษัท Bruker Optic รุ่น Vertex70



ภาพที่ 3. 8 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (Bruker Vertex70, Bruker)

3.2.5 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงความร้อน Differential Scanning Calorimeter (DSC)
จากบริษัท METTLER TOLEDO รุ่น DSC1



ภาพที่ 3. 9 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC1, Mettler Toledo)

3.2.6 เครื่องทดสอบสัณฐานวิทยา Scanning Electron Microscope (SEM) จากบริษัท
Cam Scan รุ่น MX 2000



ภาพที่ 3 10 เครื่อง Scanning Electron Microscope (MX-2000, CamScan)

3.2.7 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล Universal testing machine จากบริษัท Hounsfield ประเทศอังกฤษ



ภาพที่ 3. 11 เครื่อง Universal testing machine (H50KS, Hounsfield,UK)

3.3 วิธีการดำเนินการทดลอง

ในงานวิจัยนี้จะการศึกษาจะแบ่งออกเป็น 3 ตอน ได้แก่ ตอนที่ 1 ศึกษาผลของปริมาณรีแอกทีฟเอเจนต์ต่อค่าทอร์ก (torque) ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ของพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โมพลาสติกเพื่อหาปริมาณรีแอกทีฟเอเจนต์ที่เหมาะสม ตอนที่ 2 ทำการศึกษาผลของขั้นตอนการผสมต่อสมบัติของพอลิเมอร์เบลดระหว่างพอลิแลคติกแอสิทกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชผสมในเครื่องผสมแบบปิด และตอนที่ 3 ทำการศึกษาสมบัติของรีแอกทีฟเบลดระหว่างพอลิแลคติกแอสิท และ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช โดยทำการผสมด้วย twin-screw extruder ที่อัตราส่วนต่าง 10:90, 30:70, 50:50, 70:30 และ 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก

3.3.1 ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีฟเอเจนต์

3.3.1.1 ผสมแป้งกับกลีเซอรอลที่ปริมาณ 30%wt ในถุงพลาสติกใสให้เข้ากัน และอบไล่ความชื้นที่ 80 ° เป็นเวลา 24 ชม. และอบพอลิแลคติกแอสิทที่ 60 °C เป็นเวลา 24 ชม. เช่นเดียวกัน

3.3.1.2 นำแป้งและพอลิแลคติกแอสิทที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วเติมรีแอคทีฟเอเจนต์แต่ละชนิดลงไปโดยจะทำการศึกษาผลของปริมาณ MA โดยจะใช้ MA ที่ปริมาณ 0,0.1,0.5 และ 1 phr เติมลงในแป้ง และพอลิแลคติกแอสิท และทำการศึกษาผลของเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ที่ปริมาณ 0,0.1,0.5 ,1,2 และ 3 ลงไปในแป้ง บันทึกค่า ทอร์ค(torque)เมื่อเวลาเปลี่ยนไป โดยใช้อุณหภูมิที่ 135 °C กับแป้ง และ 160 °C กับพอลิแลคติกแอสิท ความเร็วรอบ 80 rpm ใช้เวลาการผสม 15 นาที

3.3.2 ทำการศึกษาผลของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์แต่ละชนิด

3.3.2.1 เตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

ผสมแป้งกับกลีเซอรอลที่ปริมาณ 30%wt ในถุงพลาสติกใสให้เข้ากันและอบไล่ความชื้นที่ 80 ° เป็นเวลา 24 ชม. และอบพอลิแลคติกแอสิทที่ 60 °C เป็นเวลา 24 ชม. เช่นเดียวกัน โดยจะทำการเตรียมแป้งสามชนิดดังตารางที่ 3.1 ในเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 135 °C ความเร็วรอบ 80 rpm ใช้เวลาการผสม 15 นาที

ตารางที่ 3. 1 แสดงองค์ประกอบของสารที่เติมในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

Sample name	Glycerol(%)	Reactive agent
TPS	30	-
maTPS	30	MA*
perTPS	30	Peroxide*

*ปริมาณรีแอคทีฟเอเจนต์ที่เติมจะพิจารณาจากปริมาณที่เหมาะสมจากตอนที่ 3.3.1

3.3.2.2 เตรียมของผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

นำพอลิแลคติกแอซิดมาผสมกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชตามส่วนประกอบดังตารางที่ 3.2 ในเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 160 °C ความเร็วรอบ 80 rpm ใช้เวลาการผสม 15 นาที

ตารางที่ 3. 2 แสดงองค์ประกอบของของผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

Sample name	Thermoplastic starch type	Blend with PLA	
	30%wt	MA (phr)	Peroxide (phr)
TPS-MP	TPS	*	*
MTPS-P	maTPS	-	*
MTPS	maTPS	-	-
TPS-M	TPS	*	-
PTPS-P	perTPS	-	*
PTPS	perTPS	-	-
TPS-P	TPS	-	*
Phy	TPS	-	-

*ปริมาณรีแอคทีฟเอเจนต์ที่เดิมจะพิจารณาจากปริมาณที่เหมาะสมจากตอนที่ 3.3.1

3.3.2.3 เตรียมตัวอย่าง

นำตัวอย่างที่ได้จากการผสมไปขึ้นรูปด้วย compression molding ที่อุณหภูมิ 160 °C ให้ชิ้นงานมีขนาด 25cm.x25 cm.ความหนา 0.5 mm.

3.3.2.4 ทดสอบสมบัติต่างๆของสารผสม

3.3.2.4.1 ทำการศึกษาสัณฐานวิทยา โดยนำชิ้นงานที่ได้จากการผสมในเครื่องผสมแบบปิด และที่ขึ้นรูปเป็นแผ่น ไปแช่ในไนโตรเจนเหลวแล้วตัดให้แตกด้วยค้อน หลังจากนั้นนำชิ้นงานบริเวณรอยแตกไปแช่ใน HCl 1 N เป็นเวลา 3 ชม เพื่อสกัดแป้งออก สำหรับตัวอย่างที่มีปริมาณแป้งน้อยกว่า 70 % โดยน้ำหนัก ส่วนในตัวอย่างที่มีแป้งมากกว่า 50% โดยน้ำหนัก แช่ในคลอโรฟอร์ม 3 ชม.เช่นเดียวกัน เพื่อสกัดพอลิแลคติกแอซิดออก จากนั้นทำการเคลือบด้วยทองแล้วนำไปศึกษาด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ของบริษัท Cam Scan รุ่น MX 2000

3.3.2.4.2 ทำการศึกษสมบัติทางเชิงกล โดยนำชิ้นงานที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นมาตัดด้วย die cut โดยขนาดชิ้นงานเป็นไปตาม ASTM D638 type IV แรงที่ใช้ในการทดสอบ 5 kN ด้วยอัตราเร็ว 5 mm/min ด้วยเครื่อง Universal testing machine



ภาพที่ 3.12 ชิ้นงาน dumbbell ที่ตัดด้วย Die cut ตาม ASTM D638

3.3.2.4.3 ทำการศึกษสมบัติการละลาย (modau test) โดยการนำชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูปเป็นแผ่น ตัดเป็นชิ้นเล็กขนาด 1cm. X 1 cm. น้ำหนัก 0.5 กรัม ลงไปแช่ในคลอโรฟอร์มปริมาตร 50 cm³ 24 ชม. และเปรียบเทียบความขุ่นของสารละลายที่ได้

3.3.3 ทำการศึกษสมบัติ ของรีแอกทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และ เทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์ ทำการผสมด้วย twin-screw extruder ที่อัตราส่วนต่างๆ

3.3.3.1 เตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์

ผสมแป้งกับกลีเซอรอลที่ปริมาณ 30%wt โดยน้ำหนักในถุงพลาสติกใสให้เข้ากันและอบไล่ความชื้นที่ 80 °C เป็นเวลา 24 ชม. และอบพอลิแลคติกแอซิดที่ 60 °C เป็นเวลา 24 ชม.เช่นเดียวกันโดยจะทำการเตรียมแป้งสามชนิดดังตารางที่ 3.1 ใน twin-screw extruder ที่อุณหภูมิตั้งแต่ feed zone ถึง หัว die 80-135 °C ความเร็วรอบ 100 rpm และนำไปตัดเป็นเม็ด

3.3.3.2 เตรียมของผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาเร็กซ์

นำพอลิแลคติกแอสิทมาผสมกับเทอร์โมพลาสติกสตาบิลิซเซอร์ตามส่วนประกอบ
 ดังตารางที่ 3.3 โดยแต่ละตัวอย่างนั้นจะปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของพอลิแลคติกแอสิทและเทอร์โม
 พลาสติกสตาบิลิซเซอร์ดังนี้ 10:90,30:70,50:50,70:30 และ 90:10 .ใน twin-screw extruder ที่อุณหภูมิ
 ตั้งแต่ feed zone ถึง หัว die 100-160 °C ความเร็วรอบ 100 rpm และนำไปตัดเป็นเม็ด
 ตารางที่ 3. 3 แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเตรียมรีเอคทีฟเอเจนต์

Material	MS			PLA/acetylated TPS	
	Glycerol (%)	MA (phr)	Peroxide (phr)	MA (phr)	Peroxide (phr)
Phy	30	-	-	-	-
TPS-MP	30	-	-	*	*
MTPS-P	30	*	-	-	*
PTPS-P	30	-	*	-	*

*ปริมาณรีเอคทีฟเอเจนต์ที่เติมจะพิจารณาจากปริมาณที่เหมาะสมจากตอนที่ 3.3.1

3.3.3.3 เตรียมตัวอย่าง

นำตัวอย่างที่ได้จากการผสมไปขึ้นรูปด้วย compression molding ที่
 อุณหภูมิ 160 °C ให้ชิ้นงานมีขนาด 25cm.x25 cm.ความหนา 0.5 mm.

3.3.3.4 ทดสอบสมบัติต่างๆของสารผสม

3.3.3.4.1 ทำการศึกษาพื้นฐานวิทยา โดยนำชิ้นงานที่ได้จากการผสมใน
 twin-screw extruder และที่ขึ้นรูปเป็นแผ่น ไปแช่ในไนโตรเจนเหลวแล้วตัดให้แตกด้วยค้อน
 หลังจากนั้นนำชิ้นงานบริเวณรอยแตกไปแช่ใน HCl 1 N เป็นเวลา 3 ชม เพื่อสกัดแป้งออกสำหรับ

ตัวอย่างที่มีปริมาณแป้งน้อยกว่า 70 % โดยน้ำหนัก ส่วนในตัวอย่างที่มีแป้งมากกว่า 50% โดยน้ำหนักแช่ในคลอโรฟอร์ม 3 ชม.เช่นเดียวกัน เพื่อสกัดพอลิแลคติกแอซิดออกและนำไปเคลือบด้วยทองแล้วนำไปศึกษาด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)ของบริษัท Cam Scan รุ่น MX 2000

3.3.3.4.2 ทำการศึกษาสมบัติทางเชิงกล โดยนำชิ้นงานที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นมาตัดด้วย die cut โดยขนาดชิ้นงานเป็นไปตาม ASTM D638 ด้วยอัตราเร็ว แรงที่ใช้ในการทดสอบ 5 kN ด้วยอัตราเร็ว 5 mm/min ด้วยเครื่อง Universal testing machine

3.3.3.4.3 ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของตัวอย่าง โดยนำตัวอย่างมาทำการสกัดโดยการแช่ลงในคลอโรฟอร์ม 24 ชม.และนำตะกอนที่เหลือมาทำการวิเคราะห์ด้วย Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) ที่ใช้ในการพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงไปจากการสังเคราะห์วัสดุเมโซพอร์รัสจากแคลบโดยช่วงของการวิเคราะห์คือ $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ความละเอียดในการเก็บข้อมูล (Resolution) 4 cm^{-1} จำนวนรอบของการสแกน 16 รอบ แล้ววิเคราะห์หุ้มฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

3.3.3.4.4 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeter(DSC) เพื่อศึกษาเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของพอลิเมอร์ผสม ในช่วงอุณหภูมิ 25°C ถึง 200°C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 5°C ต่อนาทีเช่นเดียวกัน โดยมีการให้ความร้อนแบบ heat-cool-heat

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษา ผลของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ปริมาณเล็กน้อยต่อสมบัติทางสัญญาณวิทยา สมบัติทางเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางรีโอโลยี ของรีแอคทีฟเบลนดระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช และเปรียบเทียบอิทธิพลของรีแอคทีฟเอเจนต์ต่อกระบวนการเบลนด์แบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอน

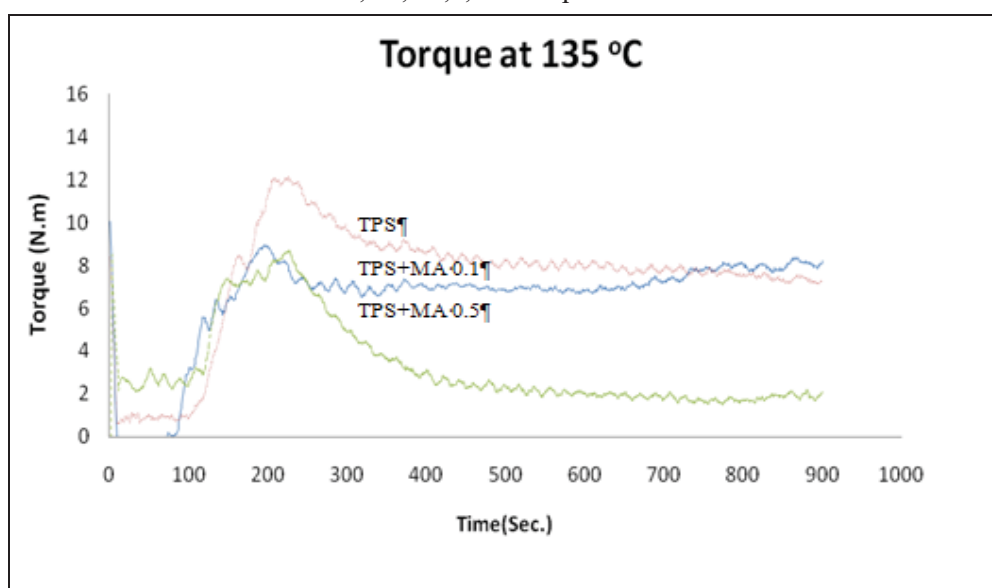
จากการเบลนดระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชมีความเข้ากันได้ น้อยจึงต้องมีการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ โดยในการศึกษาจะแบ่งออกเป็น 3 ตอน ได้แก่ ตอนที่ 1 ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีฟเอเจนต์เช่น maleic anhydride (MA) และ peroxide ต่อค่าทอร์ก (torque) ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ของพอลิแลคติกแอซิด(PLA)และเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช(TPS)เพื่อหาปริมาณรีแอคทีฟเอเจนต์ที่เหมาะสม ตอนที่ 2 ทำการศึกษาผลของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์แต่ละชนิด และระบบเมื่อใช้รีแอคทีฟเอเจนต์ร่วมกันต่อสมบัติทางสัญญาณวิทยา สมบัติทางรีโอโลยี (rheology) และสมบัติทางเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนดระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชผสมในเครื่องผสมแบบปิด และตอนที่ 3 ทำการศึกษาสมบัติทางสัญญาณวิทยา สมบัติทางเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางรีโอโลยี ของรีแอคทีฟเบลนดระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ทำการผสมด้วย twin-screw extruder โดยเลือกใช้ปริมาณของรีแอคทีฟเอเจนต์ที่เหมาะสมและระบบการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ที่เหมาะสมจากตอนที่ 1 และตอนที่ 2 ที่อัตราส่วนของพอลิแลคติกแอซิดต่อเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช 10-90%

4.1 ศึกษาผลของปริมาณรีแอคทีฟ ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)

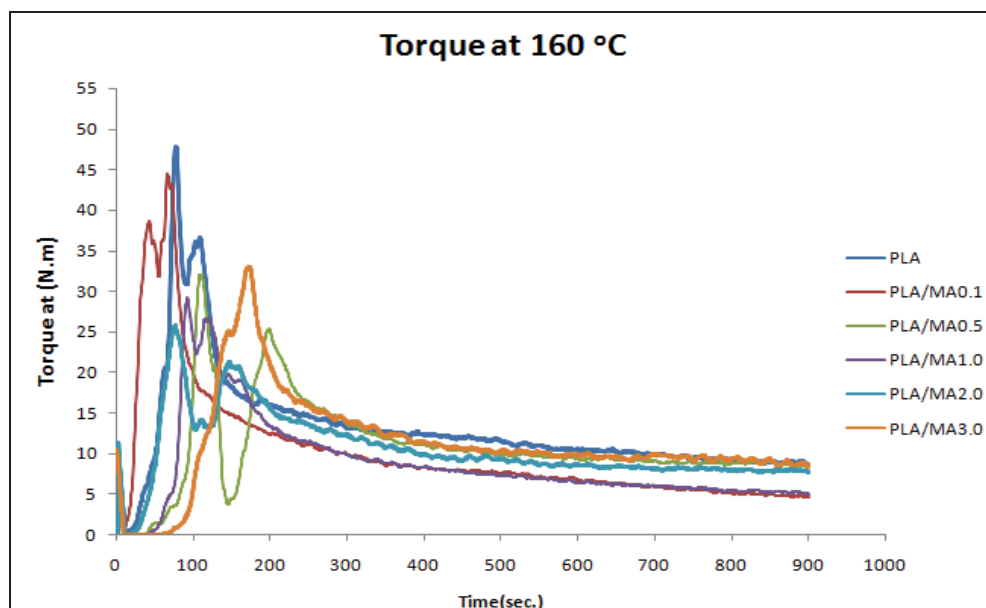
ซึ่งในการทดลองนี้จะทำการศึกษาปริมาณของ reactive gent ที่ส่งผลต่อ TPS และ PLA เพื่อที่จะศึกษาหาปริมาณของ reactive agent ที่เหมาะสมในการใส่ reactive agent

4.1.1 ผลของปริมาณรีแอคทีฟเอเจนต์ต่อค่าทอร์ค ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer)

ในงานวิจัยนี้ทำการผสมในเครื่องผสมแบบปิด เป็นเวลา 15 นาทีโดยจะเปรียบเทียบปริมาณ maleic anhydride (MA) ที่เติมลงไปไนพอลิแลคติกแอสิท และเทอร์โมพลาสติกสตา์ซ์ ที่ 0,0.1 0.5 และ 1.0 phr และปริมาณ เปอร้ออกไซด์ที่เติมลงไปไนพอลิแลคติกแอสิท และเทอร์โมพลาสติกสตา์ซ์ที่ 0,0.1,0.5,1,2 และ3 phr



(a)

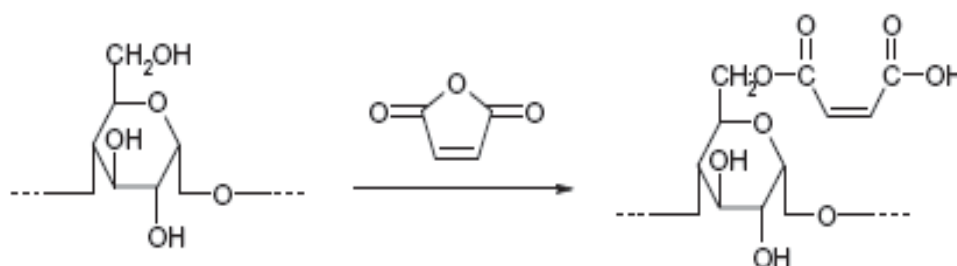


(b)

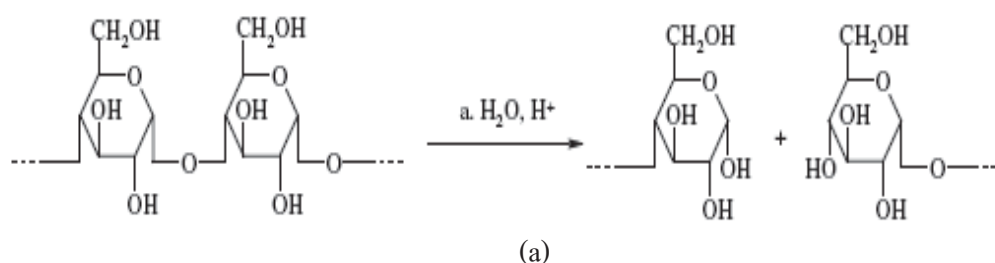
ภาพที่ 4. 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque กับเวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช(a) และพอลิแลคติกแอซิด (b)เมื่อปริมาณ MA เพิ่มขึ้น

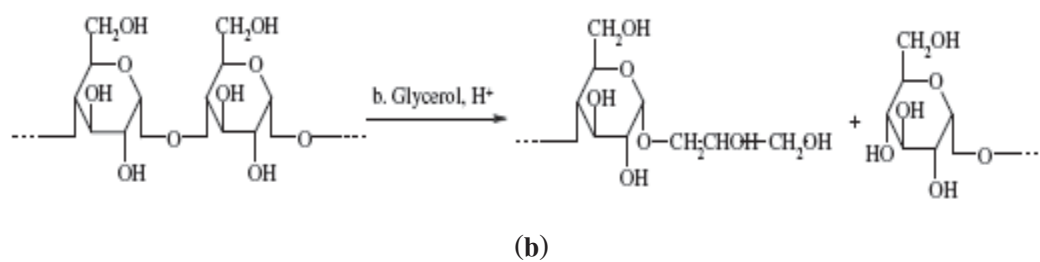
จากภาพที่ 4.1a หลังจากเวลาการผสม 900 วินาทีพบว่าเมื่อปริมาณของ MA ที่เติมลงไป ในเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเพิ่มขึ้น ค่าทอร์กที่บ่งบอกถึงความหนืดนั้นจะมีค่าลดลงเมื่อเติม MA ลงไปในปริมาณน้อยที่ 0.1 phr เมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ไม่ได้เติม MA แต่เมื่อเติมปริมาณ MA ที่ปริมาณ 0.5 phr ค่าทอร์กจะลดลงอย่างมากถึง 50% เมื่อเปรียบเทียบกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ไม่มี MA และที่มี MA 0.1 phr และที่มีปริมาณ MA 1.0 phr ค่าทอร์กนั้นจะมีค่าเป็นศูนย์ซึ่งไม่ได้แสดงในกราฟและลักษณะของตัวอย่างที่ได้จากการผสมใน internal mixer ใหญ่เป็นของเหลวที่มีความหนืดต่ำมาก น่าจะเป็นผลมาจากโมเลกุลของแป้งมีขนาดเล็กลง ซึ่งอาจเกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งของ MA ร่วมกับการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Raquez J.M. [10] ที่พบว่า การเติม MA มีผลต่อการเกิด graft reaction ดังภาพที่ 4.2 แล้วอาจมีผลต่อการตัดสายโซ่ผ่านปฏิกิริยา hydrolysis [10] ดังภาพที่ 4.3 ซึ่งจะส่งผลต่อความหนืดของ TPS ที่มาจากความชื้นที่เหลืออยู่ในเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ความชื้นที่เกิดขึ้นระหว่างการบวกรวมการผสมและความชื้นที่มาจาก MA เนื่องจากมีสมบัติดูดความชื้น จากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่อเติมปริมาณ MA มากขึ้นความหนืดจึงลดลงอย่างมากเนื่องจากการขาดของสายโซ่ของเทอร์โมพลาสติก

สตาร์ช โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ปริมาณ 1.0 phr ดังนั้นจึงเห็นว่าปริมาณ MA ที่ใช้ควรต่ำกว่า 1.0 phr เมื่อพิจารณาผลของ MA ต่อพอลิแลคติกแอซิด(ภาพที่ 4.1b)พบว่าเมื่อปริมาณ MA เพิ่มขึ้นค่าทอร์คลดลงเพียงเล็กน้อยซึ่งเกิดจากการตัดสายโซ่โมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิด แต่เมื่อเพิ่ม MA มากขึ้นมากกว่า 1.0 จะไม่มีผลต่อค่าทอร์คอาจเป็นผลมาจากเกิดการ graft reaction [34]ดังภาพที่ 4.4 ร่วมด้วยกับการตัดสายโซ่โมเลกุล กับพอลิแลคติกแอซิดจึงทำให้โมเลกุลของพอลิแลคติกแอซิดใหญ่ขึ้นการเคลื่อนที่ของโมเลกุลยากขึ้นความหนืดของพอลิแลคติกแอซิด[35, 36] จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิแลคติกแอซิดที่ไม่มีการเติม MA ซึ่งในการศึกษาผลของปริมาณเปอร์ออกไซด์ต่อค่าทอร์คก็เป็นไปในแนวทางเดียวกันคือเมื่อเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์ค่าทอร์คของTPSไม่มีการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกันดังภาพที่ 4.5 จากการศึกษาดังกล่าวในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ปริมาณของรีแอคทีฟเอเจนต์คือ MA ที่ 0.1 phr และเปอร์ออกไซด์ที่ 0.1phrซึ่งปริมาณดังกล่าวเป็นปริมาณที่ค่าทอร์คไม่แตกต่างจากระบบที่ไม่มีการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์และเกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชให้เล็กลงเพื่อให้ความหนืดใกล้เคียงกับความหนืดของพอลิแลคติกแอซิดเพื่อจะส่งผลให้ระบบเบลนด์เข้ากันได้มากขึ้น

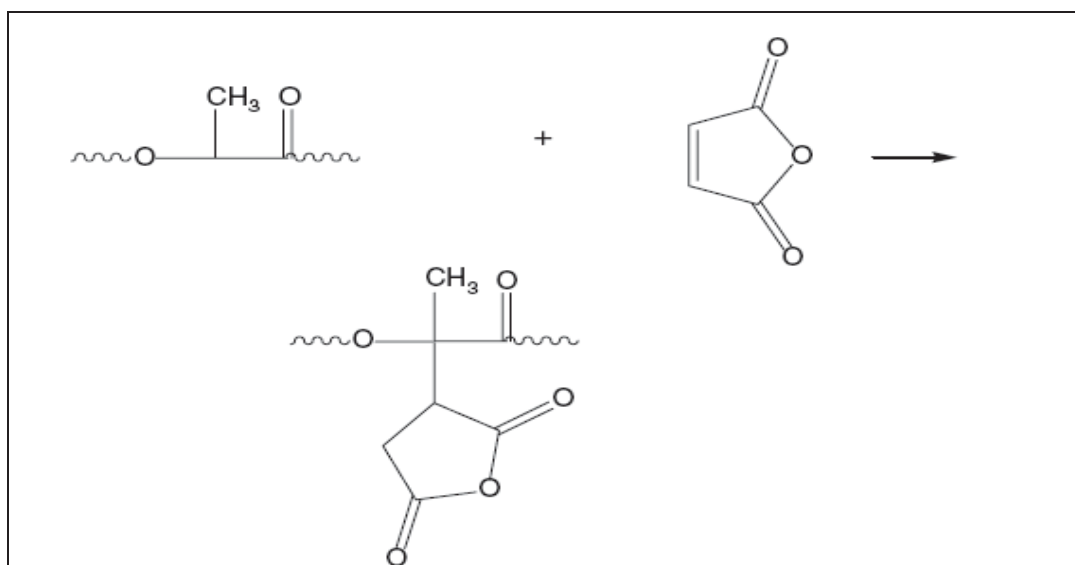


ภาพที่ 4. 2 ปฏิกริยา esterification ระหว่าง TPS กับ MA

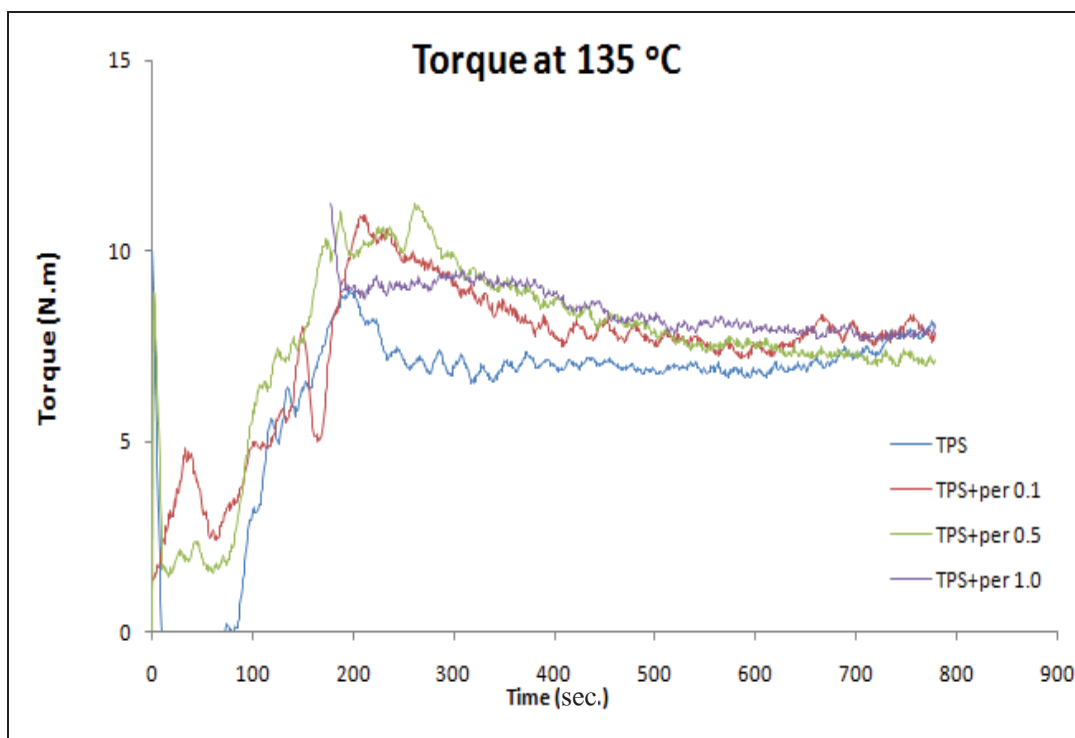




ภาพที่ 4. 3 ปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ของ TPS เนื่องจากปฏิกิริยา hydrolysis (a) และปฏิกิริยา glucosidation[10]



ภาพที่ 4. 4 ปฏิกิริยาการ graft ของ MA บนสายโซ่โมเลกุลของ PLA[34]



ภาพที่ 4. 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque กับเวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช เมื่อปริมาณ peroxide เพิ่มขึ้น

4.2 ทำการศึกษาการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในระบบรีแอคทีฟเบลนด์ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน

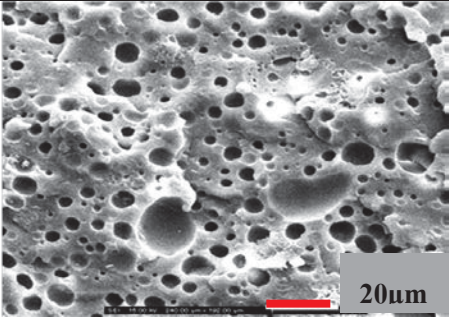
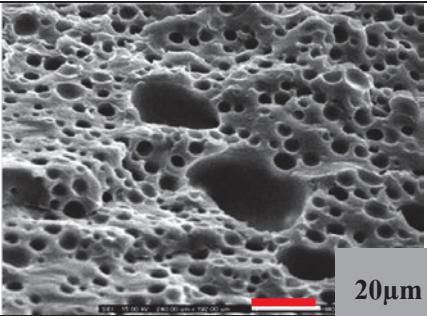
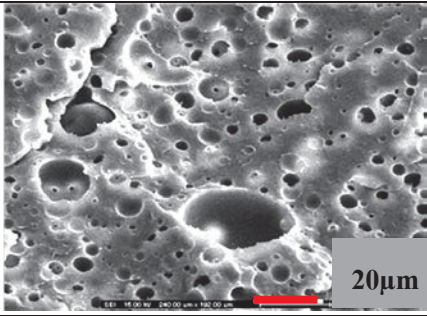
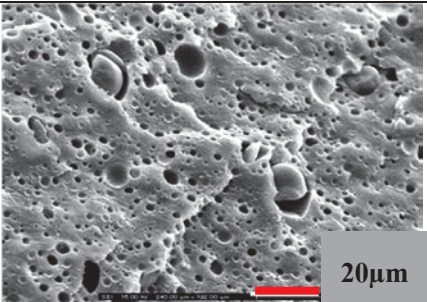
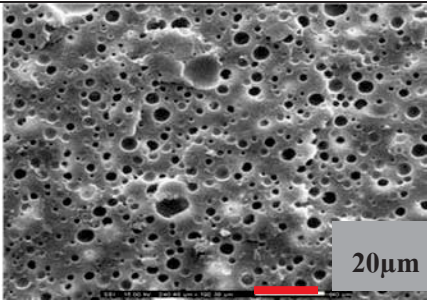
ในขั้นตอนนี้จะทำการศึกษาผลของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ทั้งสองตัวในแต่ละขั้นตอน ซึ่งจะแบ่งออกเป็นสองขั้นตอนคือ 1. ขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช 2. ขั้นตอน ซึ่งจะแบ่งขั้นตอนการใส่รีแอคทีฟเอเจนต์แต่ละการทดลองดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4. 1 แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ที่อัตราส่วน 70:30(PLA :TPS)แบบ
ขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน

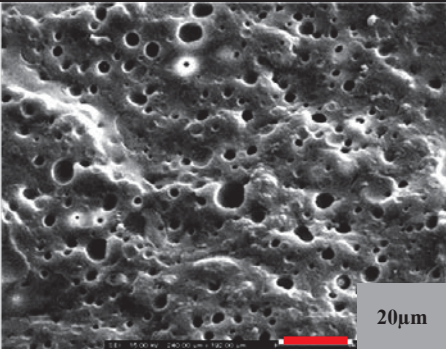
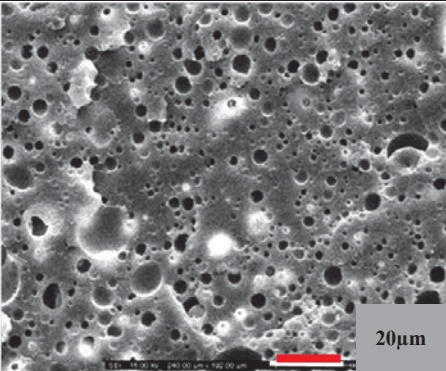
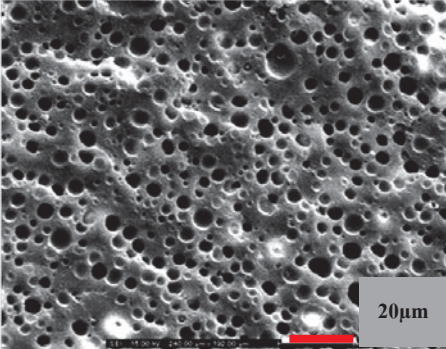
Sample name	ขั้นตอนการเตรียม TPS			ขั้นตอนการเบลนด์กับ PLA	
	Glycerol (%)	MA (phr)	Peroxide (phr)	MA (phr)	Peroxide (phr)
TPS-MP	30	-	-	0.1	0.1
MTPS-P	30	0.1	-	-	0.1
MTPS	30	0.1	-	-	-
TPS-M	30	-	-	0.1	-
PTPS-P	30	-	0.1	-	0.1
PTPS	30	-	0.1	-	
TPS-P	30	-	-	-	0.1
Phy	30	-	-	-	-

4.2.1 ศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในระบบรีแอคทีฟเบลนด์ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน

ตารางที่ 4. 2 ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีฟเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิด เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 500 เท่า 20 μm)

Reactive agent	ขั้นตอน1 (add in Prepared TPS step)	ขั้นตอนที่2 (add in blending step)
non		
	Phy	
peroxide		
	PTPS	TPS-P
MA		
	MTPS	TPS-M

ตารางที่ 4. 3 ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีฟเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิด เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 500 เท่า 20 μm)

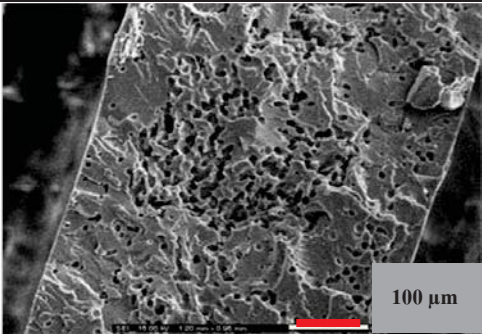
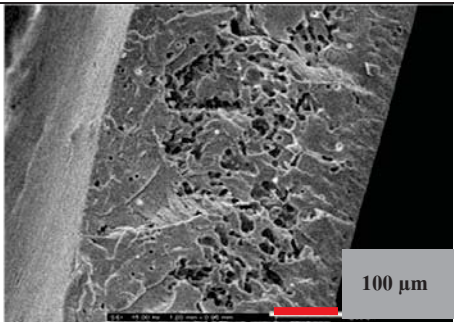
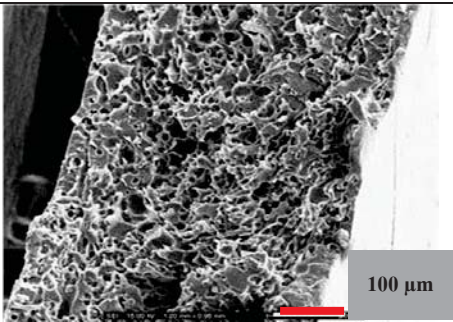
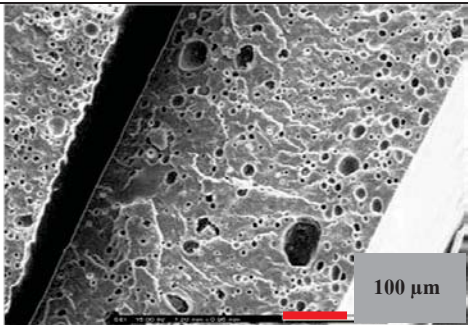
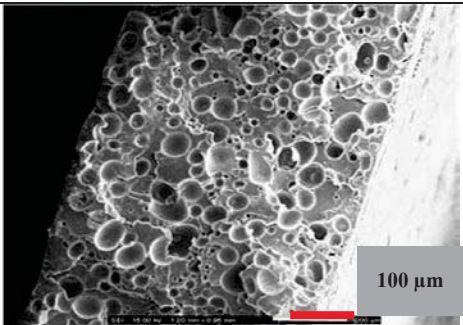
Sample name	ใส่ในขั้นตอนการเตรียม TPS	ใส่ในขั้นตอนการเบลนด์	Morphology
PTPS-P	peroxide	peroxide	
MTPS-P	MA	peroxide	
TPS-MP	-	MA+peroxide	

เมื่อพิจารณาภาพ SEM ของตัวอย่างที่มาจากการผสมในเครื่องผสมแบบปิด ของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในขั้นตอนของการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเท่านั้น ดังตารางที่ 4.2 จะเห็นว่า การเติม MA ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (MTPS) ทำให้ขนาดอนุภาคของแป้งเล็กลงมี

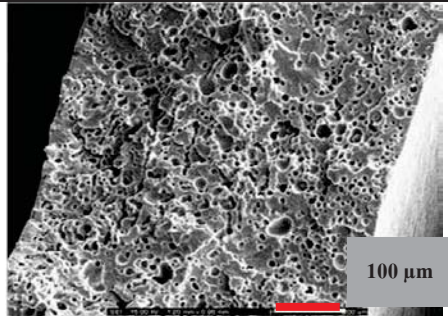
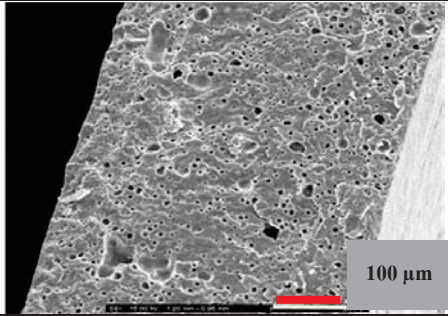
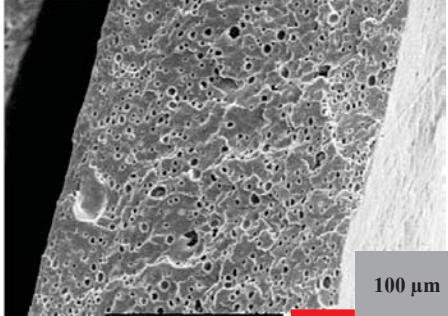
ขนาดประมาณ 1-5 μm เมื่อเปรียบเทียบกับแป้งที่ไม่มีการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ (Phy) และเติมเพียงเปอร์ออกไซด์เท่านั้น (PTPS) ซึ่งขนาดอนุภาคมีขนาด 5-40 μm เนื่องจาก MA ตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งจึงทำให้โมเลกุลของแป้งเล็กลงซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลในตอนที่ 1 เมื่อพิจารณาการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ดังกล่าวแต่ละเติมในขั้นตอนการเบลนด (TPS-M, TPS-P) พบว่าขนาดอนุภาคแป้งมีลักษณะแนวโน้มนั้นเช่นเดียวกันกับการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในขั้นตอนเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาโรล (MTPS) เมื่อเปรียบเทียบชนิดของรีแอคทีฟเอเจนต์ เมื่อทำการเติมทั้ง เปอร์ออกไซด์และ MA ลงไปพบว่าทั้งระบบที่ทำการเติม MA ในขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาโรลพร้อมกับเติมเปอร์ออกไซด์ (MTPS-P) ในขั้นตอนการเบลนด และระบบที่เติมรีแอคทีฟเอเจนต์ทั้งสองชนิดพร้อมกัน ในขั้นตอนรีแอคทีฟเบลนด (TPS-MP) ดังตารางที่ 4.3 ขนาดของอนุภาคแป้งมีขนาดเล็กลงมีขนาดใกล้เคียงกับ MTPS แต่การกระจายตัวของแป้งในเฟสพอลิแลคติกแอซิดได้ดีกว่าและลักษณะของอนุภาคของแป้งสม่ำเสมอกว่า MTPS ซึ่งบ่งบอกว่าการเติม MA และเปอร์ออกไซด์นอกจากจะตัดสายโซ่ของแป้งแล้วยังทำให้การยึดติดกันระหว่างเฟสของพอลิแลคติกแอซิดดีขึ้นด้วย เป็นผลมาจากการที่สายโซ่ของแป้งถูกกราฟด้วย MA ผ่าน free radical ที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยเปอร์ออกไซด์ และนอกจากนั้นสายโซ่โมเลกุลของแป้งที่ถูกตัดสั้นลงนั้นทำให้ความหนืดของแป้งที่สูงนั้นลดลงใกล้เคียงกับความหนืดของพอลิแลคติกแอซิดทำให้ทั้งสองเฟสเข้ากันได้มากขึ้น

นอกจากนี้ทำการพิจารณาตัวอย่างที่ขึ้นรูปด้วย compression molding โดยทั่วไปแล้วเมื่อพอลิเมอร์เบลนได้รับความร้อนและเกิดการหลอมพอลิเมอร์มักจะมีพฤติกรรมที่ไหลกลับไปเพื่อรวมกับพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันมากกว่าที่จะกระจายตัวในอีกเฟส ซึ่งจากการศึกษาพบว่า Phy และ PTPS และ TPS-P ซึ่งเป็นระบบที่มีการใช้เพียง peroxide เพียงอย่างเดียว อนุภาคของ TPS อยู่กันเป็นกลุ่มซึ่งแสดงถึงการที่เมื่อแป้งเกิดการหลอมในระหว่างที่ได้รับความร้อนในกระบวนการขึ้นรูปชอบที่จะรวมตัวกันเองมากกว่าที่จะกระจายตัวในเฟสของ PLA ซึ่งอาจบ่งบอกถึงว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสน้อย หรือ อาจจะเป็นผลมาจากการที่ความหนืดของทั้งสองเฟสมีความแตกต่างกันมาก ดังตารางที่ 4.4 แต่เมื่อพิจารณาเพียง MA (MTPS และ TPS-M) จะพบว่าการรวมกลุ่มกันของ TPS เกิดขึ้นน้อยลง และมีการกระจายตัวดีขึ้น แต่เมื่อเปรียบเทียบขั้นตอนการใส่จะพบว่าอนุภาคของ TPS ของ MTPS ซึ่งบอกได้ว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างทั้งสองดีขึ้น นอกจากนี้เมื่อพิจารณาระบบที่มีการใช้ เปอร์ออกไซด์และ MA ร่วมกันดังตารางที่ 4.5 พบว่าทั้ง TPS-MP และ MTPS-P มีขนาดของอนุภาคของแป้งมีขนาดเล็กลงและการกระจายตัวในเฟสพอลิแลคติกแอซิดได้ลักษณะของอนุภาคของแป้งสม่ำเสมอกว่า ซึ่งบ่งบอกว่าการเติม MA และเปอร์ออกไซด์นอกจากจะตัดสายโซ่ของแป้งแล้วยังทำให้การยึดติดกันระหว่างเฟสของพอลิแลคติกแอซิดดีขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลใน internal mixer

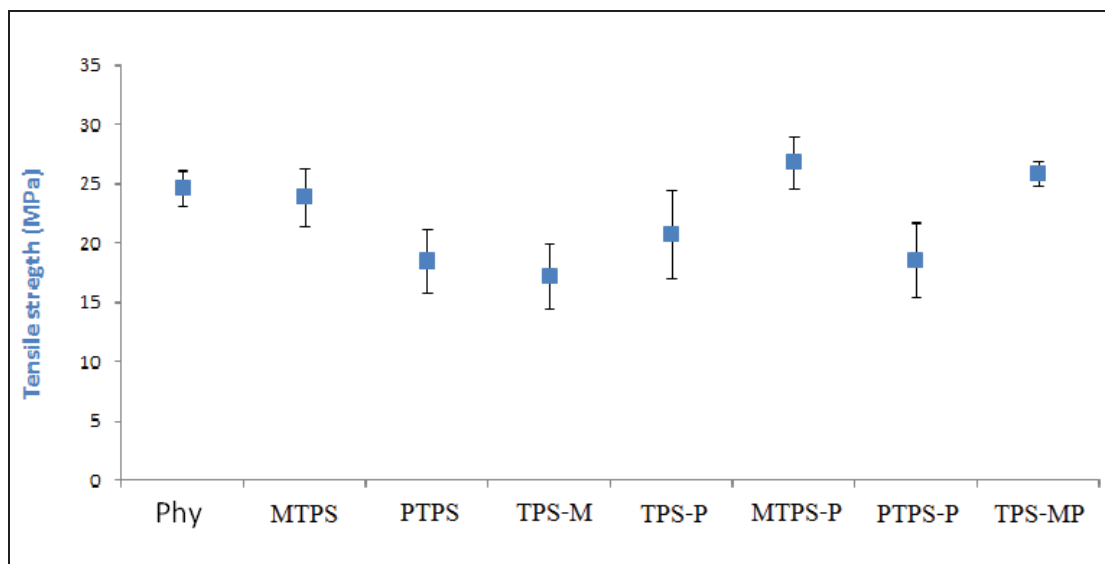
ตารางที่ 4. 4 ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีฟเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและขึ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 100 เท่า 100 μm)

Reactive agent	Step1 (add in Prepared TPS step)	Step2 (add in blending step)
non		
	Phy	
peroxide		
	PTPS	TPS-P
MA		
	MTPS	TPS-M

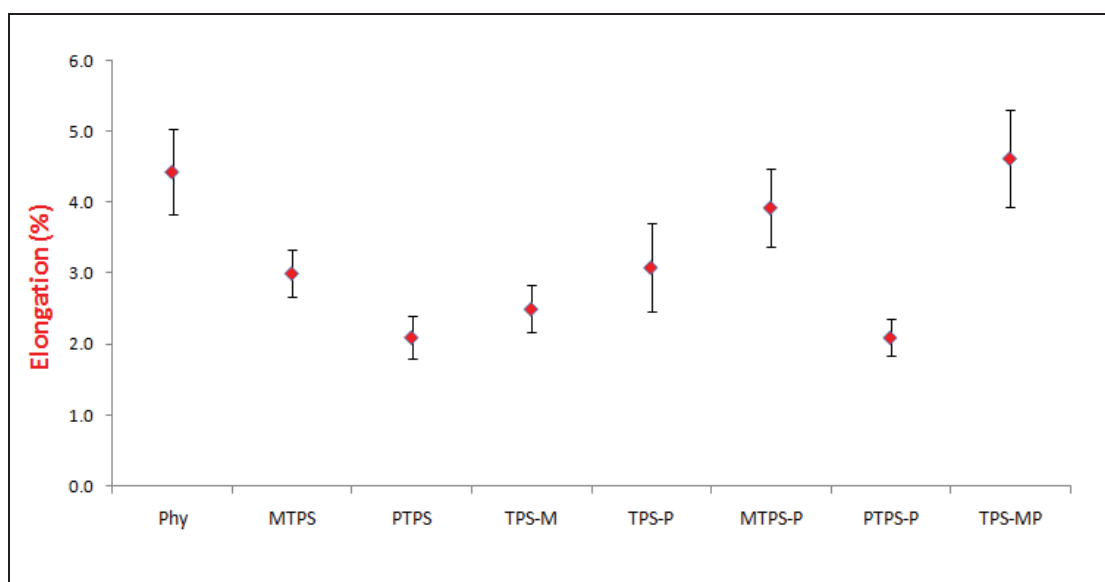
ตารางที่ 4. 5 ภาพถ่าย SEM ของรีแอคทีฟเบลนดระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและขึ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน (กำลังขยาย 100 เท่า 100 μm)

Sample name	Step1 (add in Prepared TPS step)	Step2 (add in blending step)	Morphology
PTPS-P	peroxide	peroxide	
MTPS-P	MA	peroxide	
TPS-MP	-	MA+peroxide	

4.2.2 ศึกษาสมบัติทางเชิงกลของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในระบบรีแอคทีฟเบลนด์ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน



(a)



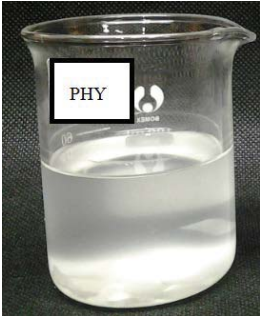
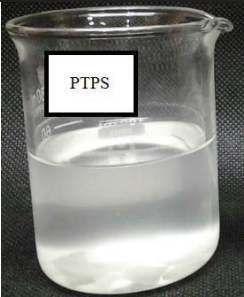
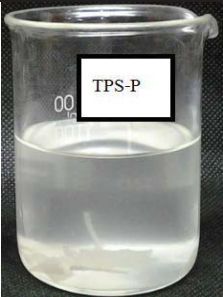
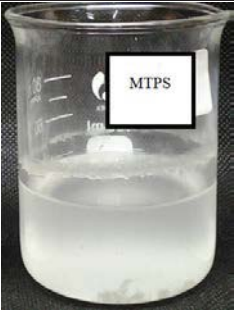
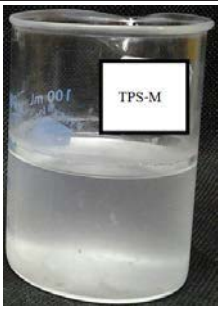
(b)

ภาพที่ 4. 6 แสดงสมบัติทางเชิงกลของระบบที่มีการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในแบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน Tensile strengths (a) Elongation at break (b)

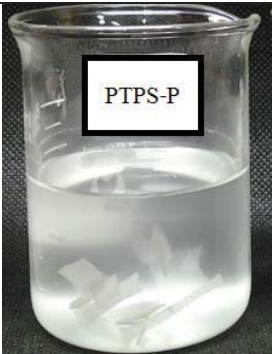
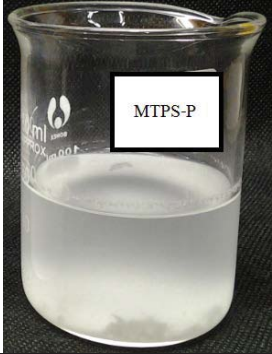
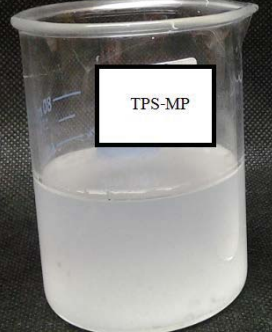
จากการศึกษาสมบัติทางเชิงกลดังภาพที่ 4.6a ของระบบที่มีการการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในขั้นตอนเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (Phy, PTSP และ MTPS) พบว่าเมื่อเติม MA (MTPS) ลงไปค่า tensile strength มีค่าใกล้เคียงกับ Phy แม้ว่าจะเกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งก็ตาม แต่การที่แป้งถูกตัดสายโซ่จะทำให้โมเลกุลของแป้งเกิดการกระจายตัวได้ดีขึ้น การถ่ายเทแรงจึงทำได้ดี จึงทำให้ความแข็งแรงไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลง แต่ในส่วนของการเติม peroxide ลงไปไม่ได้มีการตัดสายโซ่ของโมเลกุล โมเลกุลของแป้งจึงมีขนาดใหญ่ แป้งจึงมีความหนืดสูงการไหลและกระจายตัวจึงเป็นไปได้ยาก เฟสของแป้งจึงรวมตัวกันเกิดการแยกระหว่างสองเฟสอย่างชัดเจนการถ่ายเทแรงเป็นไปได้ยาก จึงทำให้ความแข็งแรงลดลงซึ่งสอดคล้องกับลักษณะทางสัณฐานวิทยาข้างต้น แต่ในส่วนของการ elongation at break นั้น(ภาพที่ 4.6b) ทั้ง MTPS และ PTSP ลดลงเนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสทั้งสองเฟสต่ำถึงแม้ว่า MTPS จะเกิดการกราฟ MA บนสายโซ่โมเลกุลของแป้งแล้ว แต่ปฏิกิริยาที่จะยึดติดระหว่างเฟสน้อยขึ้นอาจเกิดจาก free radical ที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิแลคติกน้อยลง ส่วน PTSP นั้นเกิดจากการที่แป้งรวมตัวกันเองดังที่กล่าวข้างต้น เมื่อพิจารณา ระบบที่เติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในขั้นตอนการเบลนด์พบว่า TPS-M มีค่า tensile strength และ elongation at break ลดลงเมื่อเทียบกับ Phy และ TPS-P เนื่องจาก MA มีสมบัติการตัดสายโซ่ ดังนั้นไม่เพียงจะตัดสายโซ่ของแป้งแล้วยังสามารถที่จะตัดสายโซ่โมเลกุลของพอลิแลคติกแอตด้วย และเมื่อพิจารณาระบบที่มีการใช้ MA และ เปอร์ออกไซด์ร่วมกัน (TPS-MP และ MTPS-P) พบว่าสมบัติทางเชิงกลของ TPS-MP และ MTPS-P ดีขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับ Phy และ PTSP-P เนื่องจากการที่ใส่ MA ทำให้โมเลกุลของแป้งเกิดการกระจายตัวของแป้งจึงดีขึ้นและการเติมเปอร์ออกไซด์ทำให้การยึดติดระหว่างเฟสดีขึ้นด้วยโดยการเกิดปฏิกิริยาผ่าน free radical ในการศึกษาตอนที่ 2 แม้ว่าการเติม MA เป็นรีแอคทีฟเพียงชนิดเดียวแล้วลักษณะทางสัณฐานวิทยาของรีแอคทีฟเบลนด์จะดีขึ้นแต่สมบัติทางเชิงกลยังคงไม่มีการปรับปรุงให้ดีขึ้น ดังนั้นจากการศึกษาในตอน 4.2 นี้พบว่าระบบที่เหมาะสมที่สุดในการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์คือการใช้ทั้ง MA และ peroxide ร่วมกันซึ่งจะทำให้การเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ทั้งในขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกหรือขั้นตอนการเบลนด์ทำให้สมบัติทั้งทางเชิงกลและทางสัณฐานวิทยาดีขึ้นเช่นเดียวกัน

4.2.2 ศึกษาสมบัติการละลาย (Molau test) ของการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในระบบรีแอคทีฟเบลนด์ในเครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) แบบขั้นตอนเดียว และสองขั้นตอน

ตารางที่ 4. 6 Molau test ของรีแอคทีฟเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและขึ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent เพียงหนึ่งชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

	
Phy	
	
PTPS	TPS-P
	
MTPS	TPS-M

ตารางที่ 4. 7 Molau test ของรีแอคทีฟเบลนด์ระหว่าง PLA กับ TPS (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่องผสมแบบปิดและขึ้นงานตัวอย่างขึ้นรูปด้วย compression molding เมื่อใช้ reactive agent ทั้งสองชนิดและเติมในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

Sample name	Morpology	
PTPS-P		
MTPS-P		
TPS-MP		

ซึ่ง Molau test ใช้ศึกษาการเกิด interaction ของพอลิเมอร์เบลนด์ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งจะใช้ตัวทำละลายที่เป็น good solvent ของพอลิเมอร์ตัวใดตัวหนึ่ง เมื่อพอลิเมอร์ดังกล่าวละลายในตัวทำละลายแล้ว และพอลิเมอร์อีกชนิดที่ไม่ละลายจะลอยที่ผิวของ solvent ส่วนพอลิเมอร์ที่เกิด interaction กันจะแขวนลอยอยู่ในสารละลายดังกล่าวซึ่ง มาทดสอบว่าเกิดการยึดติดกันระหว่างเฟส

หรือไม่ ก็คือสารละลายจะขาวขุ่น(สีน้ำตาล) ซึ่งเป็นอนุภาคคอลลอยด์ลอยตัวในสารละลายจะทำให้เราสามารถระบุได้ว่าพอลิเมอร์สองชนิดน่าจะมี interaction ระหว่างเฟสที่ดี ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ คลอโรฟอร์มซึ่งเป็น good solvent ของ PLA และไม่ละลาย TPS จากตารางที่ 4.6 และ 4.7 ซึ่งพบว่าในสารละลายที่ใสตัวอย่าง PHY และตัวอย่างที่ใช้เพียง reactive agent ชนิดเดียว ทั้งแบบขั้นตอนเดียว PTPS, TPS-P, MTPS และ TPS-M และระบบการผสมแบบสองขั้นตอนที่ใช้เพียง peroxide (PTPS-P) จะเห็นว่าสารละลายค่อนข้างที่จะใสกว่าระบบการผสมแบบสองขั้นตอนที่ใช้ MA และ peroxide ร่วมกัน (TPS-MP และ MTPS-P) ซึ่งมีการแขวนลอยของอนุภาคในสารละลายจึงพบว่าสารละลายมีสีที่ขุ่นกว่าซึ่งบ่งบอกได้ว่าระบบที่ใช้ MA และ peroxide เป็น reactive agent ร่วมกันนั้น มีการยึดติดกันระหว่างเฟสของ PLA และ TPS ดีกว่า ระบบการผสมแบบใช้ reactive agent เพียงชนิดเดียว ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาทางฐานวิทยาศาสตร์ทางเชิงกลข้างต้น

4.3 ทำการศึกษารีแอคทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder

ในการทดลองนี้ทำการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆที่สัดส่วนการผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกตั้งแต่ 10:90 ถึง 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก ดังตารางที่ 4.8 ซึ่งระบบการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์จะใช้ระบบที่มีการใช้ MA และ peroxide ร่วมกันซึ่งเป็นระบบที่เหมาะสมที่สุดจากการศึกษาในตอนต้นที่ 4.2 ซึ่งในการทดลองจะทำการเปรียบเทียบขั้นตอนการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์โดยจะทำการเปรียบเทียบระหว่างการเติมในขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชและขั้นตอนการเบลนด์ และจะใช้ปริมาณ MA และ peroxide ที่ 0.1 phr และ 0.1 phr ตามลำดับซึ่งเป็นปริมาณที่เหมาะสมจากการทดลองตอนที่ 4.1 โดยแต่ละตัวอย่างจะแสดงดังตารางที่ 4.8 ซึ่ง Phy คือระบบเบลนด์ที่ไม่มีการเติมรีแอคทีฟเบลนด์ TPS-MP เป็นระบบที่เติมรีแอคทีฟเบลนด์ทั้งสองชนิดในขั้นตอนการเบลนด์ MTPS-P เป็นระบบที่เติม MA ในขั้นตอนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช และเติม peroxide ในขั้นตอนการเบลนด์ และ PTPS-P เป็นระบบที่เติม peroxide ทั้งสองขั้นตอน

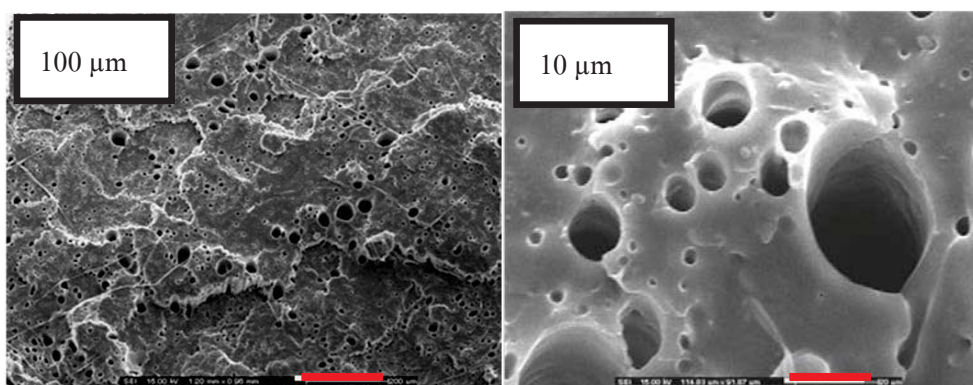
ตารางที่ 4. 8 แสดงสัดส่วนและขั้นตอนการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสไตร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder

material	MS			PLA/acetylated TPS	
	Glycerol (%)	MA (phr)	Peroxide (phr)	MA (phr)	Peroxide (phr)
Phy	30	-	-	-	-
TPS-MP	30	-	-	0.1	0.1
MTPS-P	30	0.1	-	-	0.1
PTPS-P	30	-	0.1	-	0.1

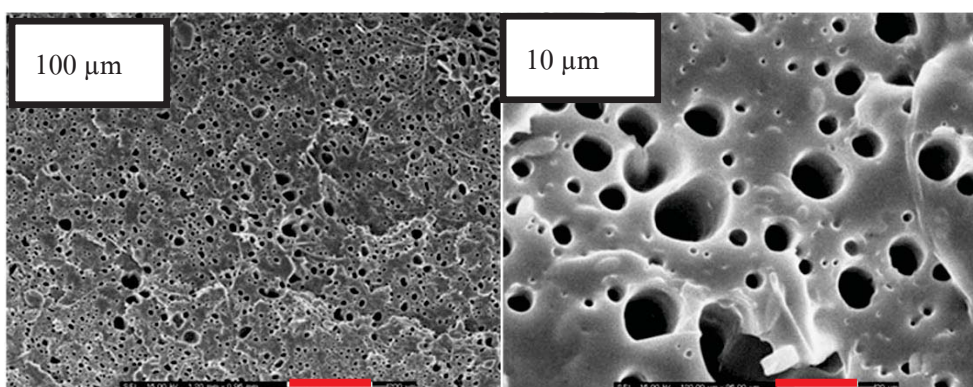
4.3.1 ศึกษาสมบัติทางลักษณะพื้นฐานวิทยารีแอคทีฟเบลนดระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสไตร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder

จากการศึกษาด้วย SEM ดังภาพที่ 4.7พบว่าลักษณะพื้นฐานวิทยาของระบบที่มีการเติม MA และ peroxide (TPS-MP และ MTPS-P) ในการเบลนดระหว่าง พอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสไตร์ชเพียงปริมาณเล็กน้อย ทำให้อนุภาคของแป้งมีขนาดเล็กลงและมีการปรับปรุงการยึดเหนี่ยว

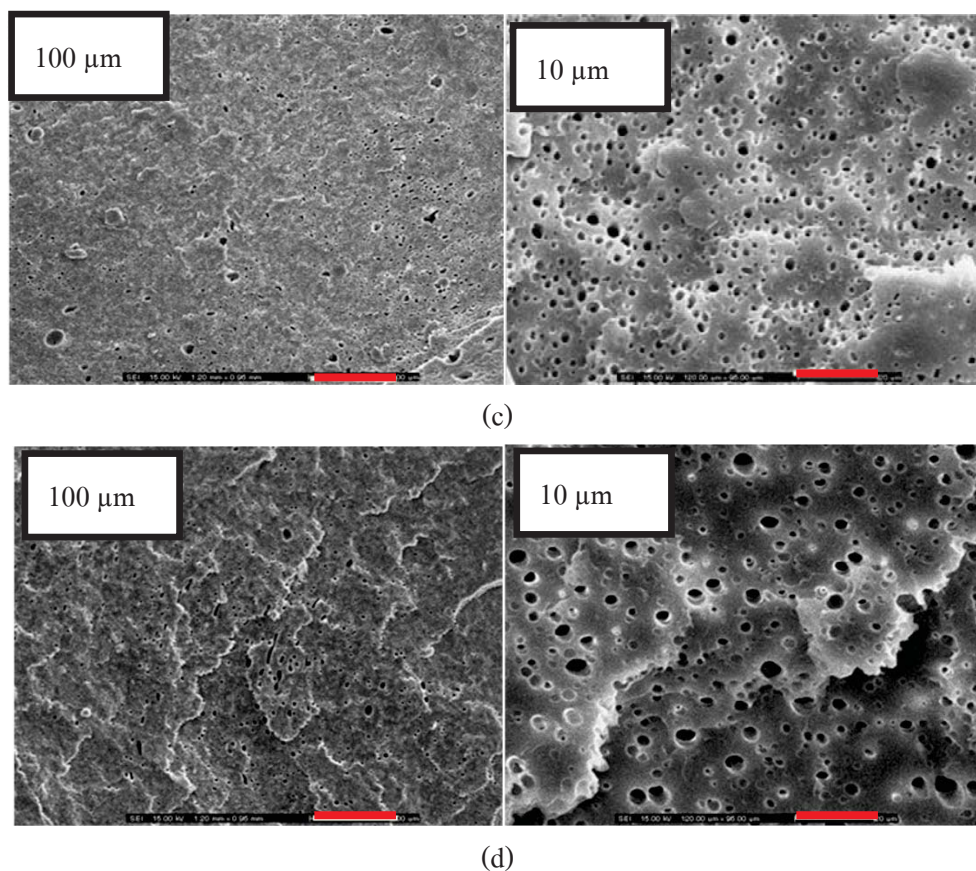
ระหว่างเฟสซึ่งจะส่งผลให้การกระจายตัวของแป้งในเฟสของพอลิแลคติกแอสิทดีขึ้น และอนุภาคของแป้งที่กระจายตัวนั้นมีความสม่ำเสมอมากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่ได้มีการใช้ แอคทิเพเจนต์ (Phy) ซึ่งสอดคล้องกับผลในตอนที่ 4.2 เป็นผลมาจากการที่ MA กราฟบนโมเลกุลของแป้ง และนอกจากนั้นยังเกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งไปพร้อมกันซึ่งยืนยันด้วยผลการทดลองตอนที่ 1 ที่ค่าทอร์คลดลง 50% เมื่อเติม MA เพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ซึ่งในทุกๆอัตราส่วนมีลักษณะเช่นเดียวกัน เมื่อพิจารณาระบบที่มีการใช้เพียงเปอร์ออกไซด์ (PTPS) พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยานั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปรียบเทียบกับ Phy ซึ่งขนาดอนุภาคแป้งนั้นมีขนาด 5-40 μm และแป้งมักจะรวมกลุ่มกันมากกว่ากระจายตัวในเฟสพอลิแลคติกแอสิท



(a)



(b)

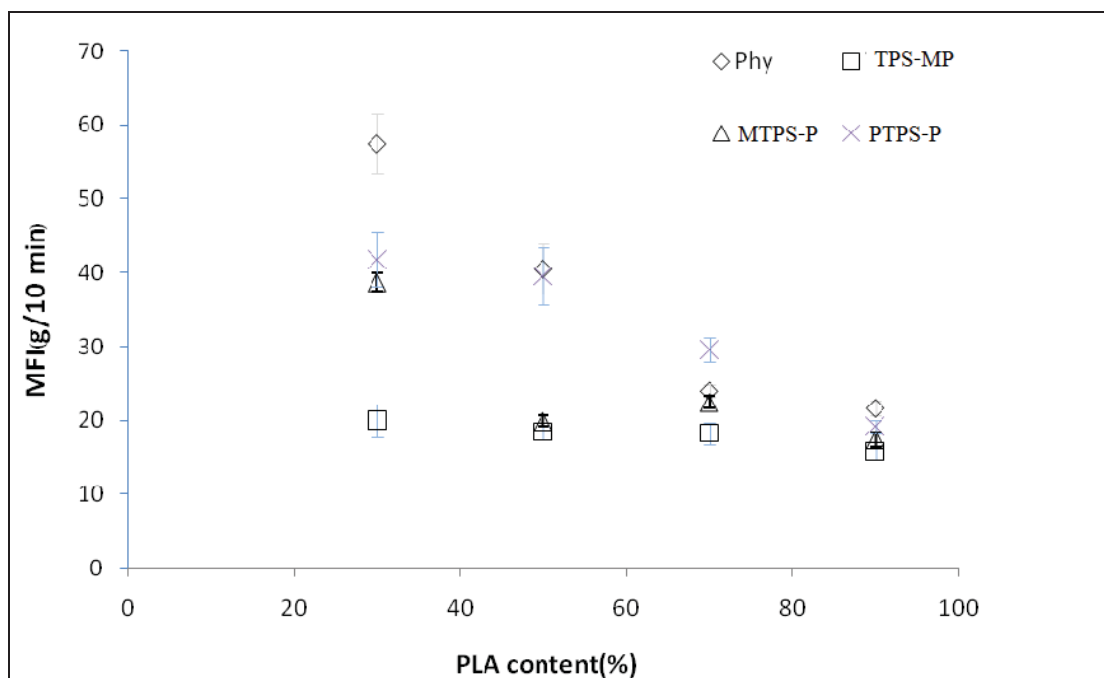


ภาพที่ 4. 7 ภาพถ่าย SEM ของ Extrudate ของรีแอกทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับเทอร์โมพลาสติกสตาโรซ์ (อัตราส่วน 70:30) ในเครื่อง twin-screws extruder (a)Phy, (b)PTPS-P, (c)MTPS-P และ (d)TPS-MP

4.3.2 ศึกษาสมบัติทางรีออลอจี (rheology) รีแอกทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาโรซ์ที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder

ทำการศึกษาโดยใช้เครื่องทดสอบดรรชนีการไหลของพลาสติก (Melt flow index ในภาพที่ 4.8) ใช้ทดสอบดรรชนีการไหลขณะหลอมของพอลิเมอร์ โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิและแรงกดที่กำหนดโดยมาตรฐาน ASTM D1238 ใช้อุณหภูมิ 190 °C ภายใต้น้ำหนักกด 2.16 กก. พบว่าเมื่อปริมาณของ TPS เพิ่มขึ้นจะพบว่าความหนืดของแต่ละระบบเริ่มเปลี่ยนแปลงไปซึ่งบ่งบอกว่า reactive agent ที่ใส่ลงไปนั้นน่าจะส่งผลต่อ TPS มากกว่าเฟสของ PLA โดยเริ่มพิจารณาที่ PLA 90 % แล้วพบค่า MFI ของแต่ละระบบนั้นไม่ได้มีความแตกต่างกัน เนื่องจาก MA และ peroxide นั้นไม่ได้มีผลต่อการตัดสายโซ่ของโมเลกุล ของ PLA ซึ่งสอดคล้องกับผลตอนที่ 4.1 จากการศึกษาข้างต้น

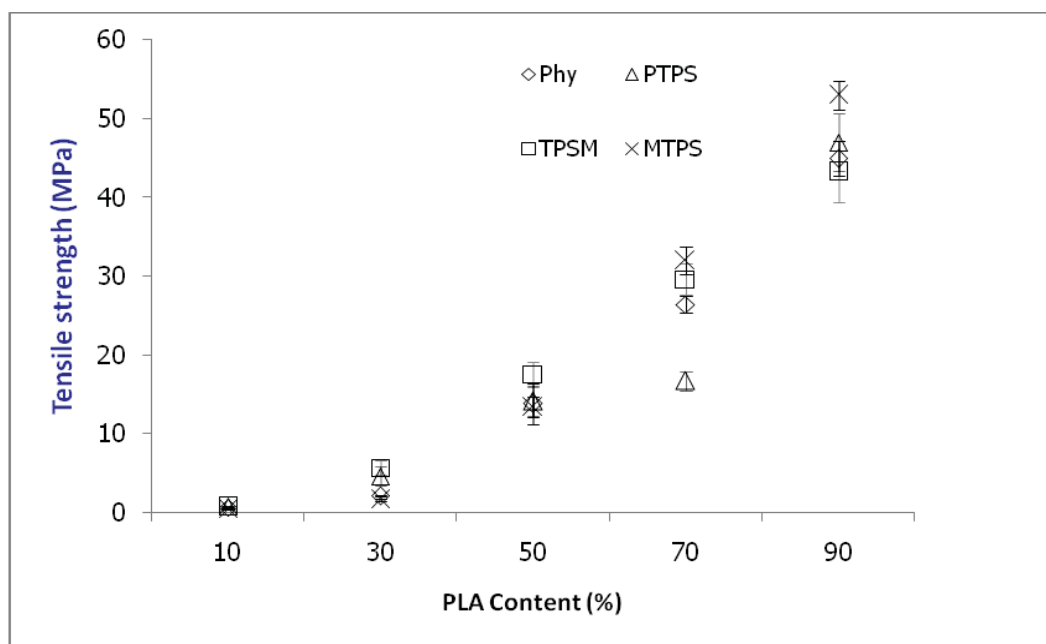
พบว่าระบบการผสมดังกล่าวนี้จะมีการแข่งขันกันระหว่างเปอร์ออกไซด์มีผลทำให้เรดิคัล PLA มากขึ้นเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คืออาจจะเกิดการเชื่อมโยง (Crosslinking) ส่วน MA ที่เติมลงไปจะเกิดการกราฟโมเลกุลบนแป้ง พร้อมทั้งเกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ผ่านกระบวนการทรานเอสเทอร์ (transesterificatio) และ ไฮโดรไลซิสเนื่องจากความชื้นที่เกิดขึ้นในกระบวนการซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณของ TPS เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 30% พบว่า Phy ซึ่งเป็นระบบที่ไม่มีการเติมรีเอเจนต์ใดๆ เลยนั้น ค่า MFI เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับทั้งสามระบบ จะเห็นว่าอาจมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือโซ่โมเลกุลของแป้งจะเกิด Chain scission ผ่าน กระบวนการไฮโดรไลซิสเนื่องจากแป้งมีสมบัติดูดความชื้นจึงอาจเกิดความชื้นในระบบส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงอย่างรวดเร็ว จะเห็นได้จากค่าดัชนีการไหลของพอลิเมอร์ของ Phy ที่เพิ่มขึ้นและเมื่อพิจารณาระบบที่เติม reactive agent พบว่า TPS-MP และ MTPS-P ที่มีการการใช้ MA ร่วมกับเปอร์ออกไซด์มีผลทำให้ขนาดอนุภาค TPS ลดลงเล็กน้อยและกระจาย ตัวในเฟส PLA ดีขึ้นเนื่องจาก MA ที่กราฟบน TPS จะเข้าร่วมกับเรดิคัล PLA ซึ่งทำให้การยึดติดระหว่างเฟสดีขึ้น ซึ่งอธิบายได้จากสัญญาณวิทยาข้างต้น จึงส่งผลให้ค่า MFI ของทั้งสองสูตรไม่มีค่าเปลี่ยนแปลง แม้จะเกิด Chain scission ร่วมด้วย แต่เมื่อพิจารณา PTPS-P แม้ว่า จะเกิดเรดิคัลของ PLA จึงเกิดการเชื่อมโยงซึ่งมักจะชอบเข้าร่วมกันกับ PLA กันเอง มากกว่า จึงเห็นการแยกเฟสกันอย่างชัดเจนจึงเห็นว่าอนุภาค TPS ที่มีขนาดใหญ่กระจายอยู่บน PLA ซึ่งยังส่งให้ ความหนืดของการผสมลดลงอีกด้วย ซึ่งจะเห็นได้จากค่าดัชนีการไหลที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับระบบที่มีการใช้ reactive agent (TPS-MP และ MTPS-P) ซึ่งสอดคล้องกับสมบัติทางสัญญาณวิทยา



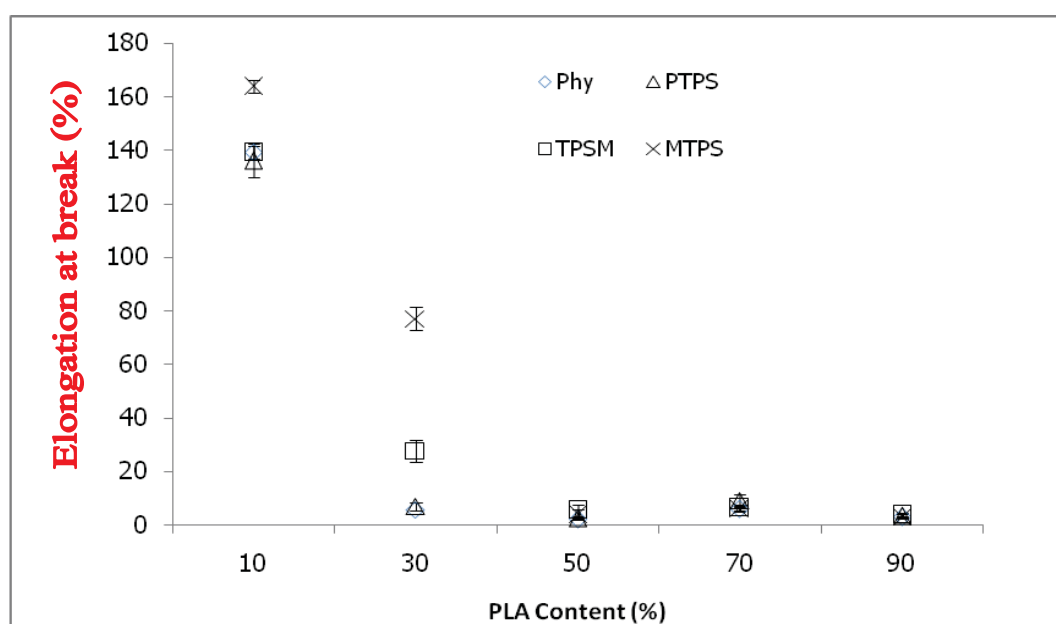
ภาพที่ 4. 8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าดัชนีการไหลของรีแอกทีฟเบลนดระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาเรชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder

4.3.3 ศึกษาสมบัติทางเชิงกลรีแอกทีฟเบลนดระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาเรชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 สัดส่วนโดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder

ในการศึกษาสมบัติเชิงกลดังภาพที่ 4.9 พบว่าเมื่อปริมาณพอลิแลคติกแอซิดเพิ่มขึ้นค่า tensile strength จะสูงขึ้นซึ่งในทุกตัวอย่างมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน เนื่องจากพอลิแลคติกแอซิดนั้นมีลักษณะแข็งเปราะเมื่อมีปริมาณมากขึ้นจึงมีความแข็งแรงมากขึ้น แต่เมื่อปริมาณของเทอร์โมพลาสติกสตาเรชเพิ่มขึ้นซึ่งมีลักษณะเหนียวและนิ่มค่า tensile strength จึงต่ำลง และยังส่งผลให้ค่า %elongation at break สูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าในระบบที่มีการเติมรีแอกทีฟเอเจนต์ลงไปทั้งสองชนิด (TPS-MP และ MTPS-P) ค่า tensile strength มีค่าสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งใน MTPS-P ที่ปริมาณพอลิแลคติกมากกว่า 50 %wt น่าเป็นผลเนื่องจาก MA เข้าปรับปรุงเทอร์โมพลาสติกสตาเรชให้เป็นมาลิเอทสตาเรช นอกจากนี้ยังตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งซึ่งยับยั้งได้จากการทดลองตอนที่ 4.1 เช่นเดียวกัน ซึ่งเป็นผลทำให้อนุภาคของแป้งมีขนาดเล็กลงและกระจายตัวได้ดีในเฟสของพอลิแลคติกแอซิด จึงส่งผลทำให้ %elongation at break ของ MTPS-P สูงขึ้นด้วย



(a)



(b)

ภาพที่ 4. 9 แสดงความสัมพันธ์ของสมบัติทางเชิงกลรีแอกทีฟเบลดระหว่างพอลิแลกติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสไตร์ที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder (a)tensile strength และ(b)%elongation at break

4.3.4 สมบัติทางความร้อนรีแอกทีฟเบลนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติก สตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 สกัดด้วยน้ำหนักร้อยใน twin-screw extruder

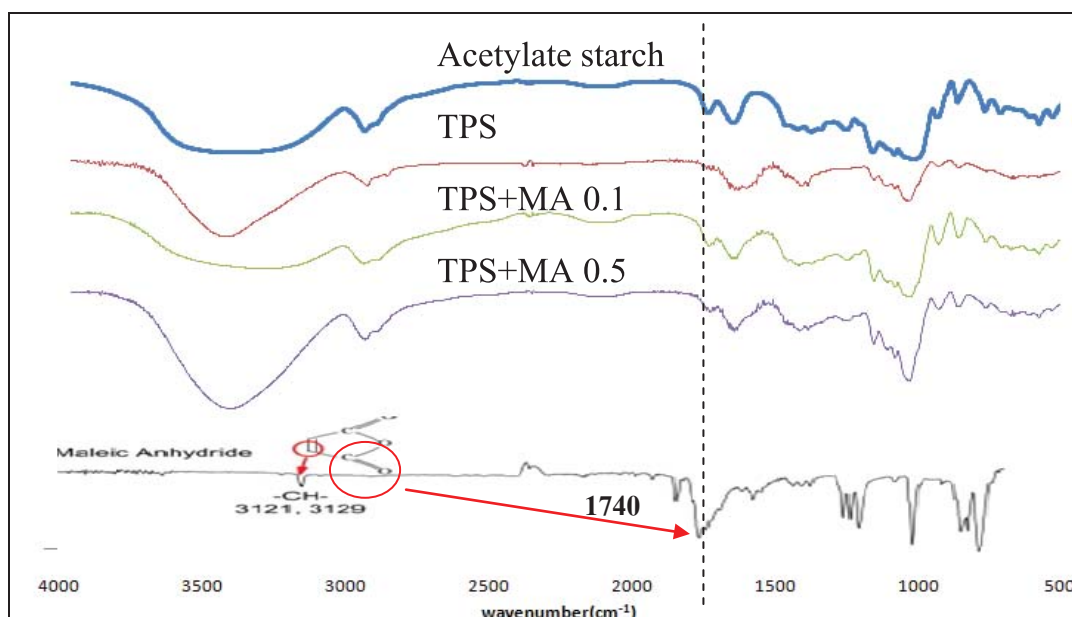
ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อน ของ PLA ผสมกับ TPS ทั้ง physical blend และ reactive blend พบว่าค่า melt temperature (T_m) ,glass transition temperature (T_g) และ crystallization temperature (T_c) ของ PLA ไม่ได้ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมอย่างชัดเจน (ซึ่งไม่ได้แสดงผล) แต่เมื่อพิจารณาความเป็นผลึกดังตารางที่ 4.9 จะพบว่าเมื่อมีปริมาณของ TPS เพิ่มขึ้น % crystallinity จะสูงขึ้น อาจเป็นผลมาจาก TPS ทำหน้าที่เป็น nucleating agent จะช่วยให้ PLA สามารถเกิดผลึกได้ง่ายขึ้น และนอกจากนี้อาจเป็นผลมาจาก glycerol ที่เหลือทำให้สายโซ่ PLA เคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น ก็ส่งผลต่อการตกผลึกเช่นกัน ดังนั้นเมื่อพิจารณาปริมาณผลึกจึงพบว่าเมื่อมีการผสมกับแป้งปริมาณผลึกของทั้ง ระบบการผสมแบบ physical blend และ reactive blend พบว่ามีปริมาณมากขึ้น แต่ผลการเพิ่มปริมาณแป้งสูงขึ้นมากกว่า 50% โดยน้ำหนักในระบบผสมจะส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของ PLA เช่นกันซึ่งจะเห็นได้ว่าปริมาณผลึกจะไม่มีการเปลี่ยนแปลง อาจจะเป็นผลมาจากการที่โมเลกุลของแป้งขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PLA

ตารางที่ 4. 9 สมบัติทางความร้อนรีแอกทีฟเบลนระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติก
สตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder
(1st heat)

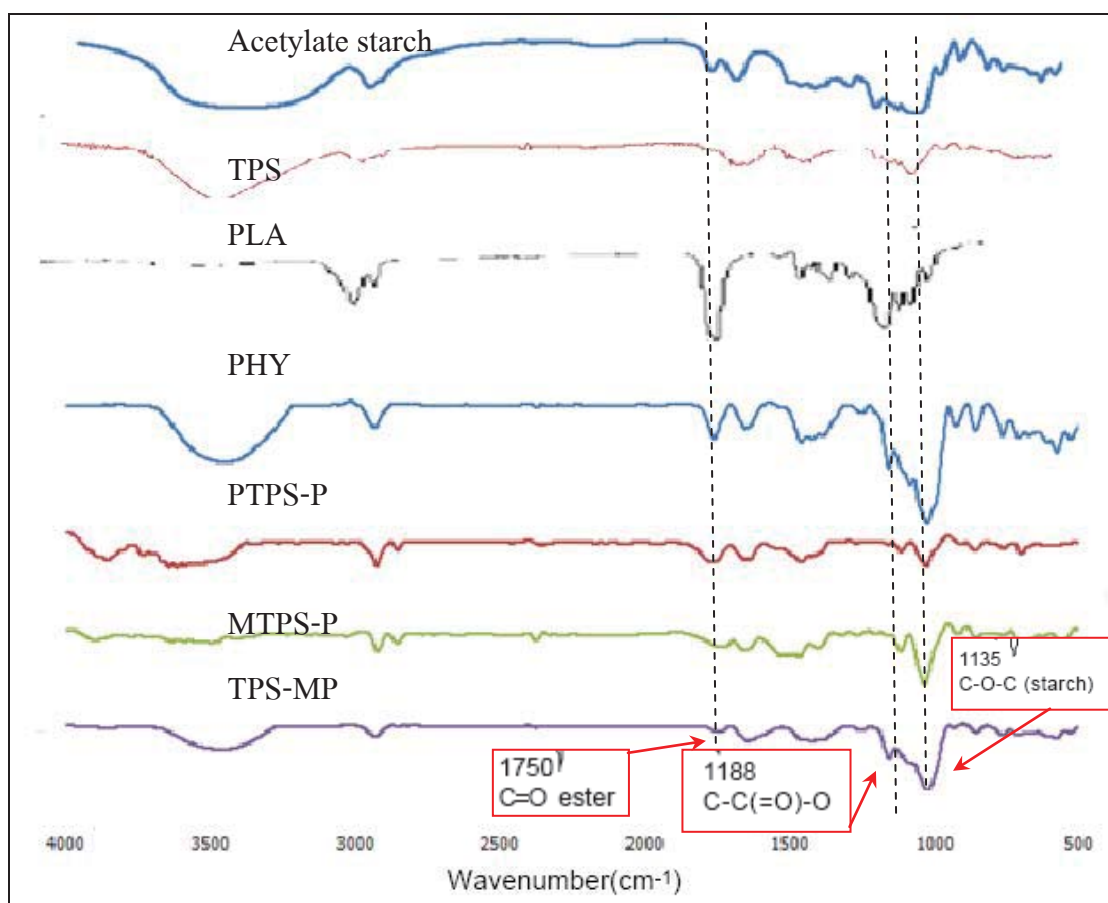
sample	%crystallinity
PLA	29.41
PHY 10/90	37.82
PHY 30/70	53.21
PHY 50/50	43.53
PHY 70/30	45.01
PHY 90/10	42.74
MTPS-P 10/90	27.56
MTPS-P 30/70	35.33
MTPS-P 50/50	42.65
MTPS-P 70/30	42.11
MTPS-P 90/10	43.79
PTPS-P 10/90	14.42
PTPS-P 30/70	34.76
PTPS-P 50/50	43.42
PTPS-P 70/30	12.42
PTPS-P 90/10	37.38
TPS-MP 10/90	37.18
TPS-MP 30/70	29.52
TPS-MP 50/50	45.85
TPS-MP 70/30	42.28
TPS-MP 90/10	41.45

4.3.5 พิสูจน์เอกลักษณ์เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ถูกปรับปรุงด้วย MA

จากการศึกษาสเปกตรัมของ FTIR ของรีแอคทีฟเบลนด์พบว่าไม่มีความแตกต่างกันอย่างเด่นชัด ระหว่างสเปกตรัม FTIR ของผสมที่มีปริมาณแป้งที่แตกต่างกัน ดังนั้นจึงเลือกอัตราส่วนที่มีพอลิแลคติก 70%wt ดังรูปที่พบพีกที่เป็นเอกลักษณ์ของแป้งของคือ OH-(3300 ~ 3900 cm^{-1}), CH (2927 cm^{-1}), OHที่เกิดจากความชื้น (1641 cm^{-1}), C-O-C (1135 cm^{-1}) และ C-H stretching (1250 ~ 900 cm^{-1}) สเปกตรัมของ PLA แสดงให้เห็น strong C=O ที่ cm^{-1} ซึ่งเกิดตำแหน่งใกล้เคียงกับ C=O stretching ของ MA 1740 cm^{-1} จึงเป็นไปได้ยากที่จะสามารถยืนยันการเกิดรีแอคชันระหว่างพอลิแลคติกแอคิท์กับ MA ดังภาพที่ 4.11 ดังนั้นจึงทำการพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง MA กับ เทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเพื่ออธิบายการเกิดรีแอคชันระหว่างเฟส และเพื่อยืนยันการกราฟของ MA บนเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชดังภาพที่ 4.10 ซึ่งพบว่าสเปกตรัม FT-IR ของ acetylate starch จะพบเอกลักษณ์ของ C=O (1740 cm^{-1}) แต่เมื่อทำการเติม glycerol ในการเตรียมจะพบว่าพีกดังกล่าวไม่ปรากฏอาจเป็นผลมาจาก glycerol ที่ใช้ในการเตรียม TPS ทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์กับหมู่เอสเทอร์ของ acetylate starch เมื่อพิจารณาในระบบที่มีการเติม MA ลงไปพบว่าจะปรากฏพีก ที่ 1720 และ 1760 cm^{-1} ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของ MA ดังนั้นจึงบอกถึงปฏิกิริยาของ MA กับแป้ง [23, 33] ซึ่งยืนยันได้ว่า MA เกิดการกราฟจริงบนซานโซโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช และสอดคล้องกับผลของฐานันฐานวิทยาและสมบัติทางเชิงกล



ภาพที่ 4. 10 แสดงสเปกตรัม FTIR ของ TPS ปรับปรุงด้วย MA



ภาพที่ 4. 11 แสดงสเปกตรัม FTIR ของรีแอคทีฟเบลนด์ที่อัตราส่วน 70:30%(PLA:TPS)ตะกอนที่
เหลือจากการสกัดในคลอโรฟอร์ม 24 ชม.

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้พบว่าการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์คือ MA และเปอร์ออกไซด์ เพียงเล็กน้อย ซึ่งเพียง 0.1 phr ก็เพียงพอที่จะปรับปรุงแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาอริช และข้อจำกัดของปริมาณของ MA ที่ใช้ไม่ควรที่จะเกิน 1 phr เพราะจะส่งผลต่อการสลายตัว TPS ระบบที่มีการเติม MA ในขั้นตอนการเตรียมแป้งก่อนที่จะนำมาเบลนด์(MTPS-P) หรือในระบบที่เติม MA ในขั้นตอนการเบลนด์นั้น(TPS-MP)พบว่าทำให้อนุภาคของแป้งและการกระจายตัวของแป้งดีขึ้น และในระบบที่มีการใช้ทั้ง peroxide และ MA ร่วมกันก็เช่นเดียวกัน แต่ความสม่ำเสมอของอนุภาคแป้งจะดีกว่าระบบที่ใช้เพียง MA แต่ระบบในการเติม peroxide เพียงอย่างเดียวไม่มีผลต่อการปรับปรุงสมบัติของระบบเบลนด์ ส่วนสมบัติทางเชิงกลพบว่าระบบที่มีการใช้ peroxide และ MA ร่วมกันนั้นจะมีสมบัติทางเชิงกลดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ physical blend และระบบที่ใช้เพียง MA หรือ peroxide เพียงชนิดเดียว เมื่อทำการเปรียบเทียบกับระบบการผสมชั้นตอนเดียว(TPS-MP) และระบบสองชั้นตอน(MTPS-P) โดยใช้ปริมาณ MA และเปอร์ออกไซด์ 0.1 phr ร่วมกันพบว่าทั้งสองระบบนั้นจะปรับปรุงลักษณะทางสัณฐานวิทยาให้ดีขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ physical blend ซึ่งในแต่ละอัตราส่วนมีแนวโน้มเช่นเดียวกันคือเมื่อใช้ระบบ reactive blend จะช่วยปรับปรุงสมบัติทางสัณฐานวิทยา และจากการศึกษาสมบัติทางเชิงกลพบว่าอัตราส่วนระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาอริช ซึ่งในระบบการผสมทั้งแบบ physical blend และ reactive blend ที่ใช้ MA และเปอร์ออกไซด์ 0.1 phr เมื่อปริมาณของ TPS สูงขึ้นจะพบว่าพอลิเมอร์ผสมมีพฤติกรรมทางเชิงกลจากวัสดุแบบแข็งเปราะเป็นวัสดุที่มีอ่อนนุ่มเพิ่มขึ้น แต่ระบบ reactive blend ที่ใช้ MA และเปอร์ออกไซด์ 0.1 phr จะมีสมบัติทางเชิงกลที่ดีกว่าทั้ง tensile strength และ elongation เมื่อเปรียบเทียบกับ physical blend และ MTPS-P ส่วนสมบัติทางความร้อนพบว่าการเปลี่ยนแปลงสมบัติดังกล่าวระหว่าง physical blend และ reactive blend ที่ปริมาณอัตราส่วนต่างมีความแตกต่างกันไม่เด่นชัด แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ pure PLA พบว่า melt temperature (T_m), glass transition temperature (T_g) และ crystallization temperature (T_c) มีค่าต่ำลง และปริมาณผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการปริมาณ TPS สูงขึ้น และปริมาณของผลึกสูงที่สุดเมื่อ TPS 50% โดยน้ำหนักและจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณมากกว่า 50%

ข้อเสนอแนะในงานวิจัย จะเห็นแล้วว่า reactive agent ที่ใช้ และความขึ้นในระบบ
ค่อนข้างที่จะมีผลต่อ TPS มาก ดังนั้นการผสม หรือการขึ้นรูปต่างๆควรที่จะนำไปผ่านกระบวนการ
การอบเพื่อไล่ความชื้นของสารเคมี และสารตัวอย่างที่จะนำมาใช้ และนอกจากนี้ เมื่อมีการใช้
reactive agent ร่วมด้วยแล้วจะส่งผลทำให้เกิดการตัดสายโซ่โมเลกุลของแป้งได้มากขึ้นเนื่องจาก
ปฏิกิริยาดังกล่าวนั้นส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของตัวอย่างเยลได้

บรรณานุกรม

- [1]Bioplastics, European. (2010). **Market development**. Accessed 1 <http://en.european-bioplastics.org/market/market-development/>
- [2]Fao, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2010). Accessed December <http://faostat.fao.org/site/342/default.aspx>
- [3]Denise, Carlson, Li, Nie, Ramani, Narayan and Philippe, Dubois. (1999). "Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion." **Journal of Applied Polymer Science** 72, 4(477-485.
- [4]Machado, A. V., Covas, J. A. and Van Duin, M. (2001). "Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting." **Polymer** 42, 8(3649-3655.
- [5]Lim, L. T., Auras, R. and Rubino, M. (2008). "Processing technologies for poly(lactic acid)." **Progress in Polymer Science** 33, 8(820-852.
- [6]L. Wang, W. Ma, Gross, R. A. and McCarthy*, S. P. (1998). "Reactive compatibilization of biodegradable blends of poly(lactic acid) and poly(Caprolactone)." **Polymer Degradation and Stability** 59, 161-168.
- [7]Dimzoski, B., Bogoeva-Gaceva, G., Gentile, G., Avella, M., Errico, M. E. and Srebrenkoska, V. (2008). "Preparation and Characterization of Poly(Lactic Acid)/Rice Hulls Based Biodegradable Composites." **Journal of Polymer Engineering** 28, 6-7(Aug-Oct): 369-384.
- [8]Chi, Hui, Xu, Kun, Wu, Xiuli, Chen, Qiang, Xue, Donghua, Song, Chunlei, Zhang, Wende and Wang, Pixin. (2008). "Effect of acetylation on the properties of corn starch." **Food Chemistry** 106, 3(923-928.
- [9]Singh, Jaspreet, Kaur, Lovedeep and Singh, Narpinder. (2004). "Effect of Acetylation on Some Properties of Corn and Potato Starches." **Starch - Stärke** 56, 12(586-601.
- [10]Raquez, J. M., Nabar, Y., Srinivasan, M., Shin, B. Y., Narayan, R. and Dubois, P. (2008). "Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion." **Carbohydrate Polymers** 74, 2(Oct 16): 159-169.
- [11]Bertram, J. P., Saluja, S. S., Mckain, J. and Lavik, E. B. (2009). "Sustained delivery of timolol maleate from poly(lactic-co-glycolic acid)/poly(lactic acid) microspheres for over 3 months." **J Microencapsul** 26, 1(Feb): 18-26.

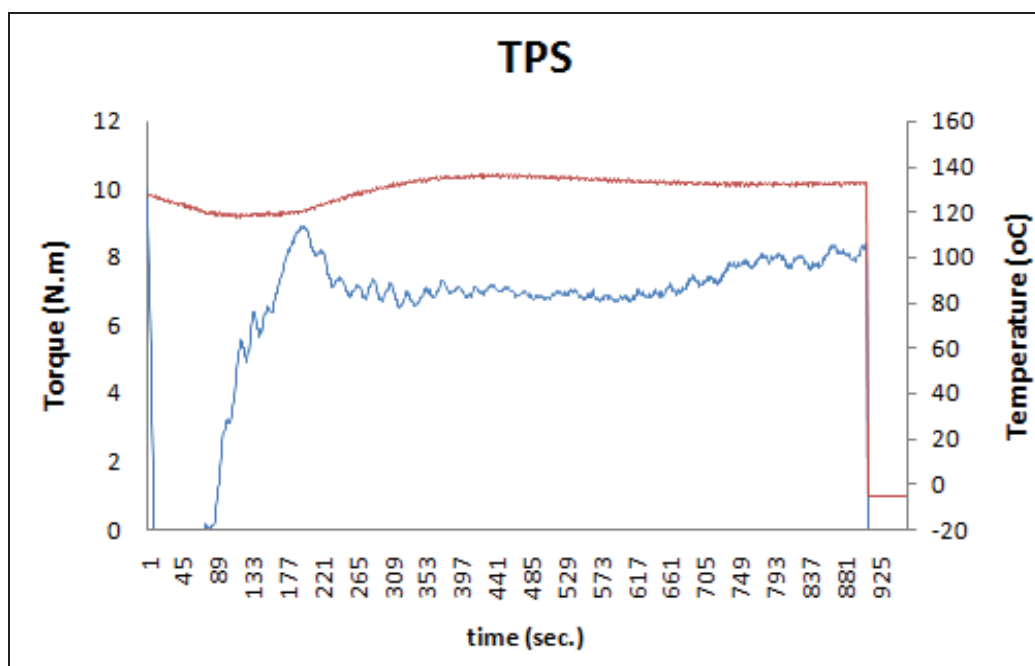
- [12]Institute for Prospective Technological Studies (Ipts), Eur 20515en. (2002). "Clean technologies in the materials Current and future environmental performance of material technologies. European Commission"
- [13]Plastics, Environment Australia Biodegradable. (2002). **Development and Environment Impact.** Accessed February 14 <http://www.deh.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/index.html>
- [14]กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, สำนักงานนวัตกรรมแห่งชาติ. (2551). "แผนที่นำทางแห่งชาติ การพัฒนาอุตสาหกรรมพลาสติกชีวภาพ."
- [15], Environment Australia Biodegradable Plastics (2002,). **Development and Environment Impact.** Accessed February 24 <http://www.deh.gov.au/settlements/publications/waste/degradables/biodegradable/index.html>
- [16]ลีจากภัย, ดร.ชนาวดี. (2549). "พลาสติกย่อยสลายได้เพื่อสิ่งแวดล้อม." ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ
- [17]E.V, European Bioplastics. (2011). Accessed <http://www.european-bioplastics.org>
- [18]Biodegradable Plastics, Market Development in Europe. **Biodegradable Materials and Natural Fiber Composites in Agriculture and Horticulture.** Accessed www.ktbl.de
- [19]Eur22103en. "Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe."
- [20]กล้าณรงค์ ศรีรอด , เกื้อกูล ปิยะจอมขวัญ. (2543). เทคโนโลยีของแป้ง. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [21]รังรอง ยกสำน, น้ำฝน ลำดับวงศ์, อำพร เสน่ห์ และ ขนิษฐา วัชรภรณ์. พลาสติกชีวฐานจากพืชเศรษฐกิจไทย. Accessed February 24 http://www.rdi.ku.ac.th/kasetresearch52/03-foods/rungrong/food_00.html
- [22]Zhang, Jian-Feng and Sun, Xiuzhi. (2004). "Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride." **Biomacromolecules** 5, 4(2012/02/23): 1446-1451.
- [23]Jang, Woo Yeul, Shin, Boo Young, Lee, Tae Jin and Narayan, And Ramani. (2007). "Thermal Properties and Morphology of Biodegradable PLA/Starch Compatibilized Blends." **J. Ind. Eng. Chem.** 13, February 7): 457-464.

- [24]Huneault, Michel A. and Li, Hongbo. (2007). "Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends." **Polymer** 48, 1(270-280).
- [25]Wang, Ning, Yu, Jiugao, Chang, Peter R. and Ma, Xiaofei. (2008). "Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends." **Carbohydrate Polymers** 71, 1(109-118).
- [26]Ganjyal, G. M., Weber, R. and Hanna, M. A. (2007). "Laboratory composting of extruded starch acetate and poly lactic acid blended foams." **Bioresour Technol** 98, 16(Nov): 3176-9.
- [27]Wang, N., Yu, J. G. and Ma, X. F. (2007). "Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion." **Polymer International** 56, 11(Nov): 1440-1447.
- [28]Iovino, R., Zullo, R., Rao, M. A., Cassar, L. and Gianfreda, L. (2008). "Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions." **Polymer Degradation and Stability** 93, 1(147-157).
- [29]Huang, Mingfu, Yu, Jiugao and Ma, Xiaofei. (2005). "Ethanolamine as a novel plasticiser for thermoplastic starch." **Polymer Degradation and Stability** 90, 3(501-507).
- [30]Rodriguez-Gonzalez, F. J., Virgilio, N., Ramsay, B. A. and Favis, B. D. (2003). "Influence of melt drawing on the morphology of one- and two-step processed LDPE/thermoplastic starch blends." **Advances in Polymer Technology** 22, 4(297-305).
- [31]Ma, X. F., Yu, J. G. and Wan, J. J. (2006). "Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch." **Carbohydrate Polymers** 64, 2(267-273).
- [32]Carvalho, A. J. F., Zambon, M. D., Curvelo, A. A. S. and Gandini, A. (2003). "Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites 1. Influence of plasticizer and fibre content." **Polymer Degradation and Stability** 79, 1(133-138).
- [33]Sodhi, Navdeep Singh and Singh, Narpinder. (2005). "Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars." **Journal of Food Engineering** 70, 1(117-127).
- [34]Plackett, David. (2004). "Maleated Polylactide as an Interfacial Compatibilizer in Biocomposites." **Journal of Polymers and the Environment** 12, 30(July): 131-138.

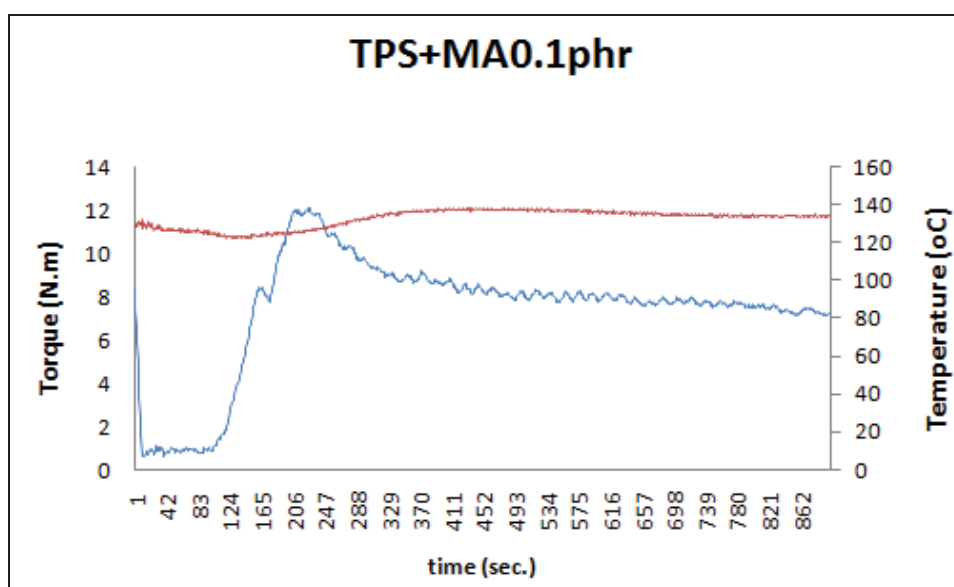
- [35]Leadprathom, J., Pinsurong,N. , Khankrua,R. ,Saedan, M. ,Suttiruengwong,S. (2009). "Change in Physical Property of Poly(lactic acid) Caused by an Addition of a Small Amount of Maleic Anhydride: Flow Characteristics and Molecular Weight." **7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium** 17-20 Nov. 2009):
- [36]Jirawat Leadprathom , Supakij Suttiruengwong, Poonsub Threepopnatkul, and Manus Seadan. . (2010). "Compatibilized Polylactic acid/Thermoplastic starch by Reactive Blend." **Journal of Metals, Materials and Minerals** 20, 3(87-90).

ภาคผนวก

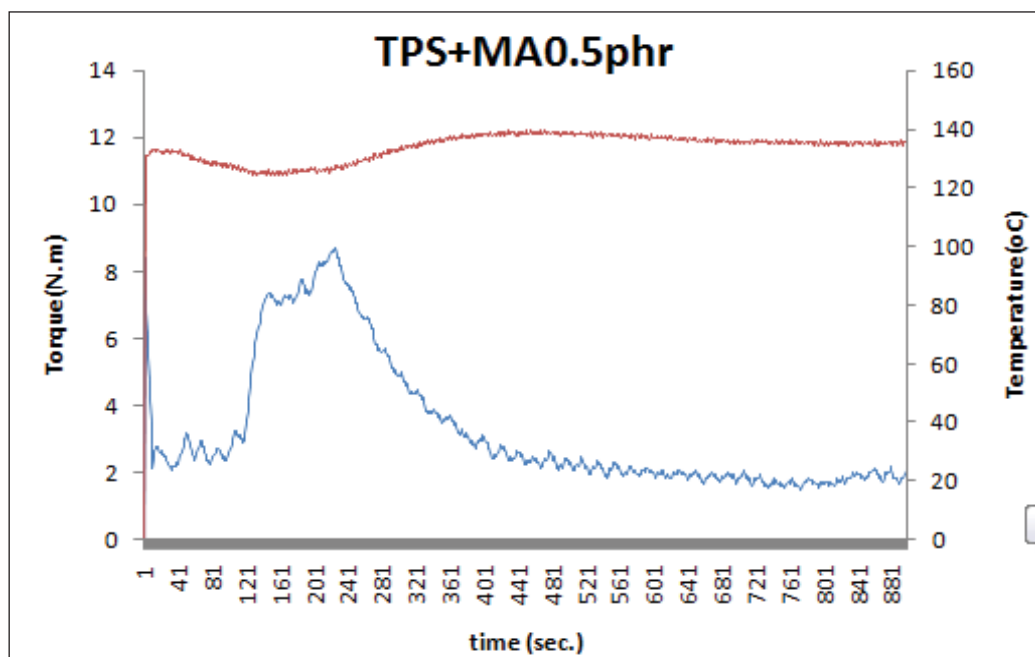
ภาคผนวก ก
ค่า Toque ของสารตัวอย่าง



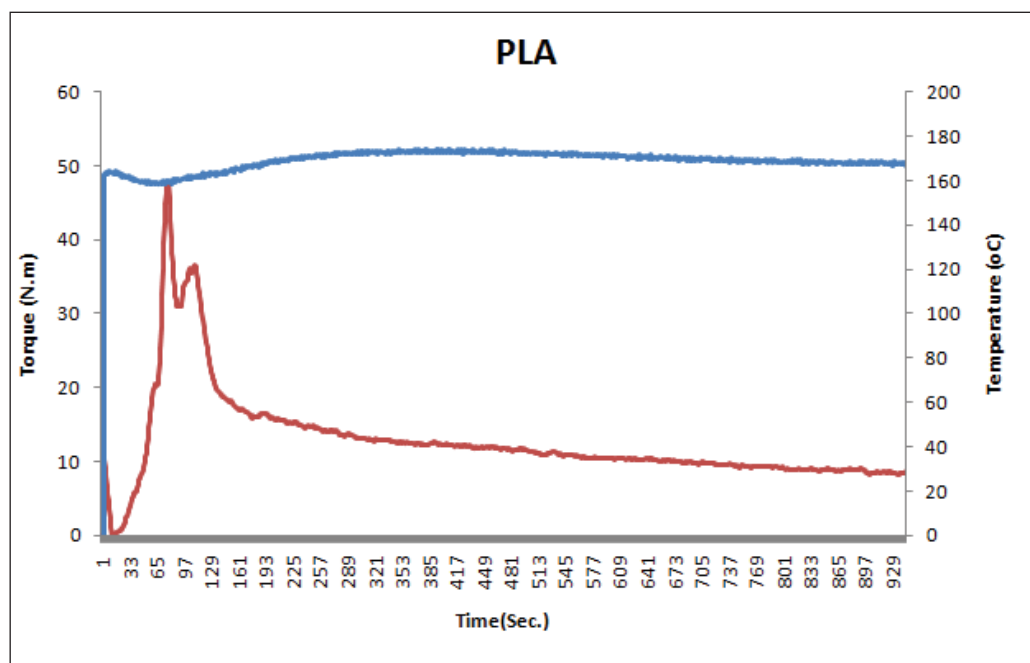
ภาพที่ ก.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช



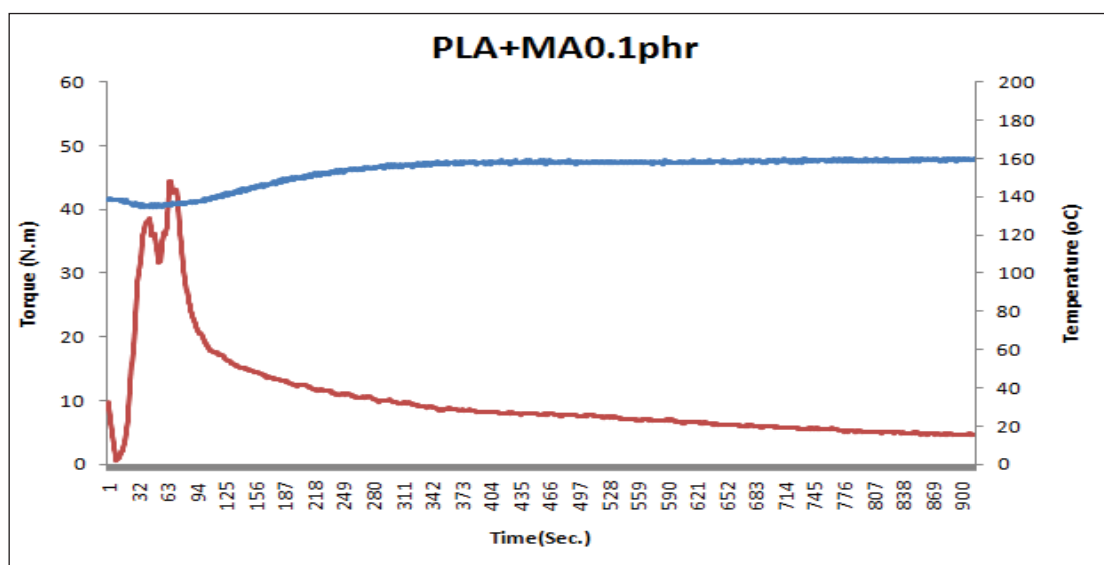
ภาพที่ ก.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชเมื่อเติมMA 0.1 phr



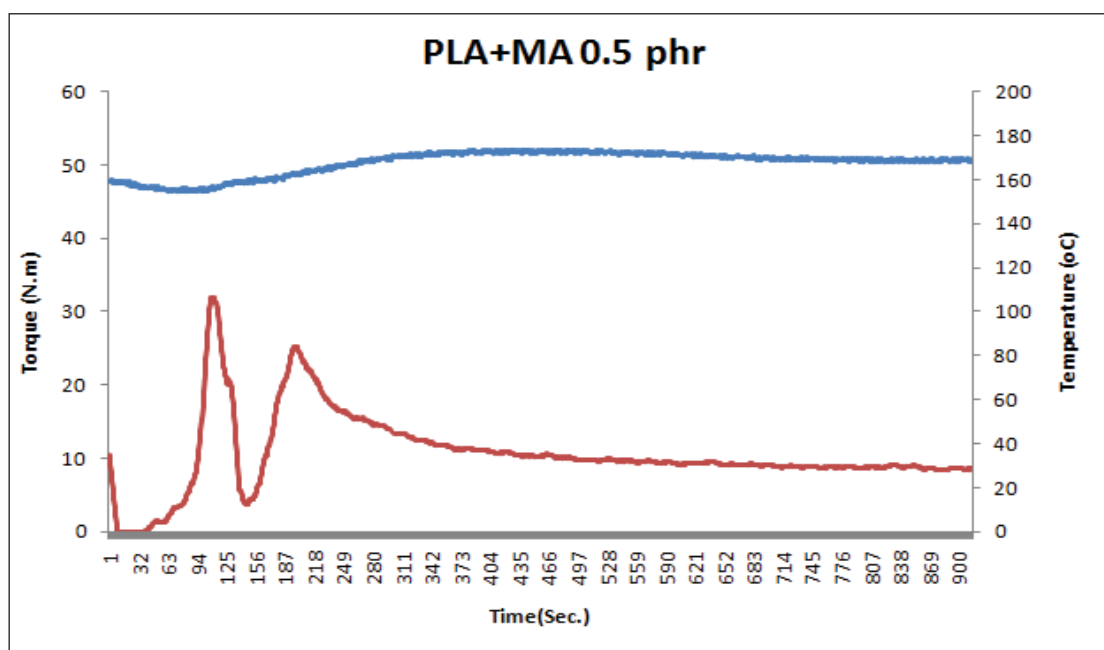
ภาพที่ ก.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของเทอร์โมพลาสติกstarixเมื่อเติมMA 0.5 phr



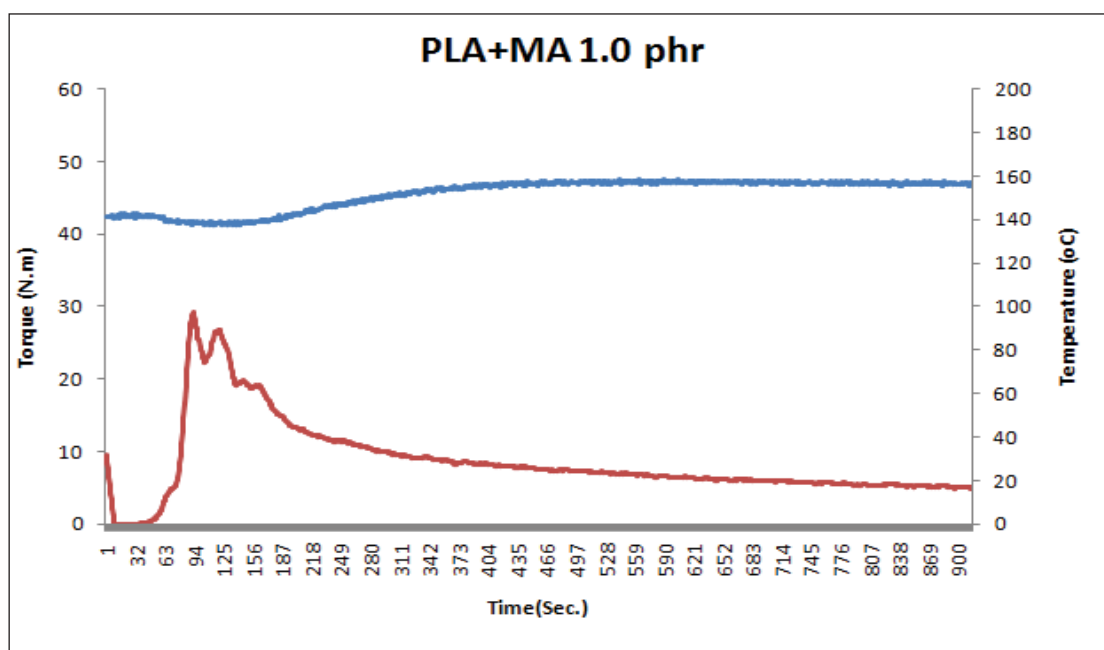
ภาพที่ ก.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA



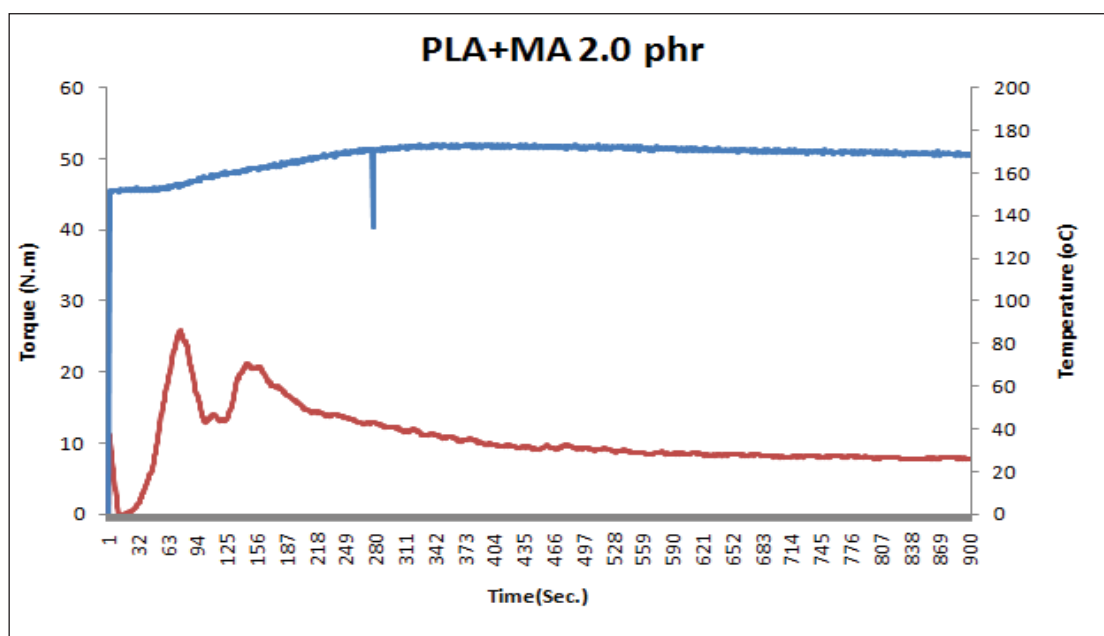
ภาพที่ ก.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 0.1 phr



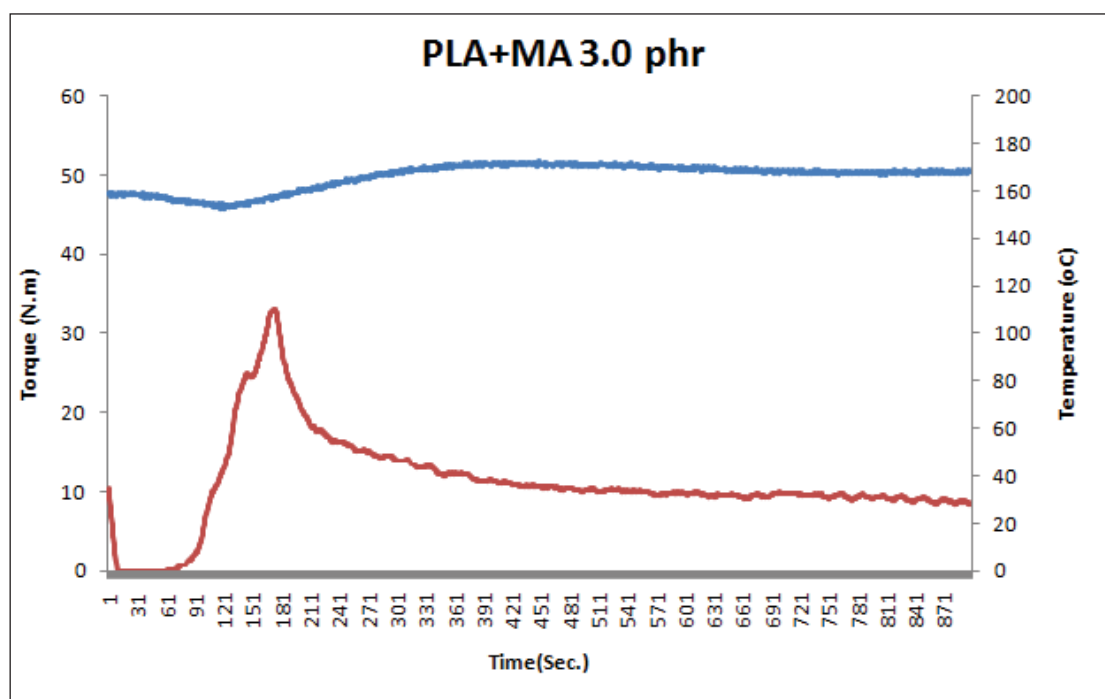
ภาพที่ ก.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 0.5 phr



ภาพที่ ก.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม
MA 1.0 phr



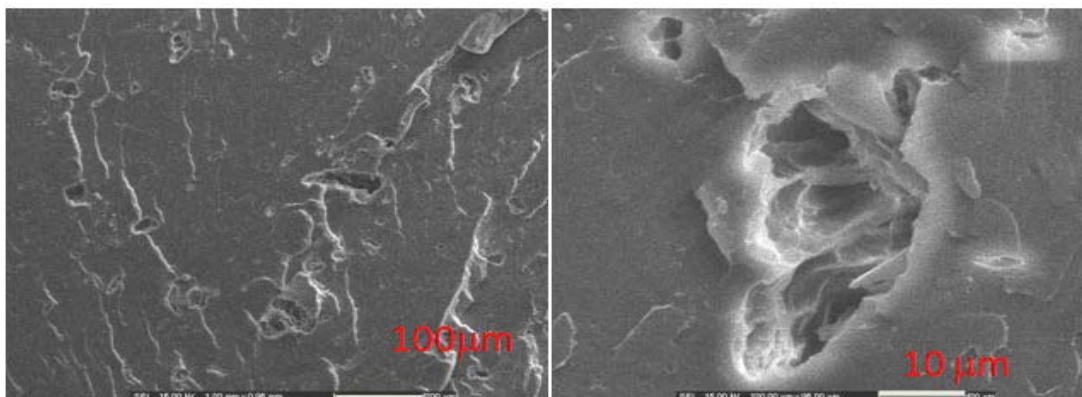
ภาพที่ ก.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม
MA 2.0 phr



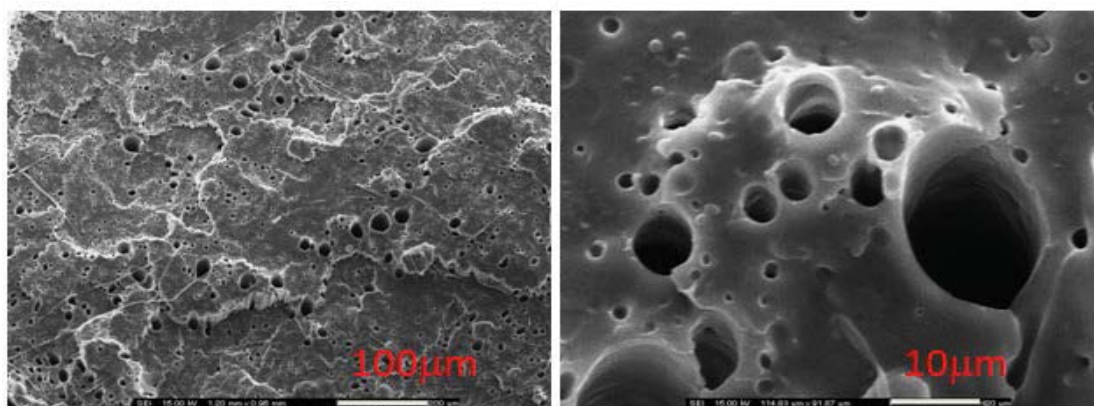
ภาพที่ ก.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Torque และ อุณหภูมิ ต่อ เวลาที่ผสมของ PLA เมื่อเติม MA 3.0 phr

ภาคผนวก ข

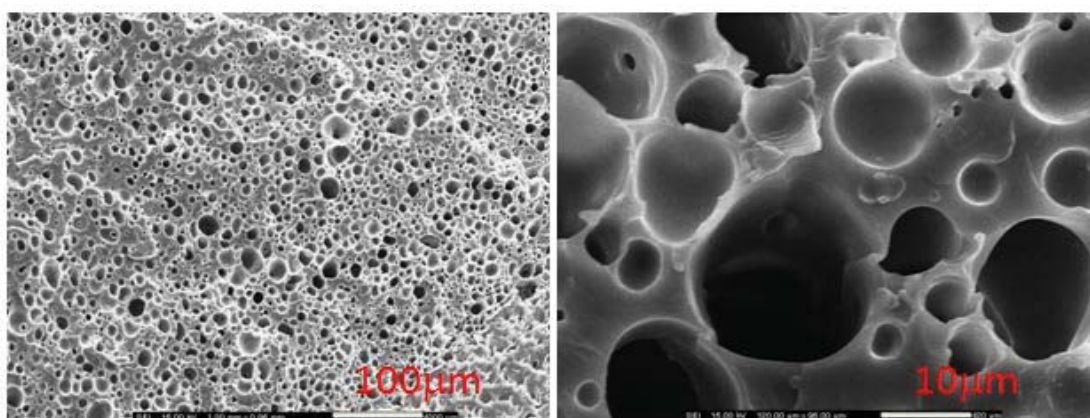
ภาพถ่ายสัณฐานวิทยาด้วย SEM ของสารตัวอย่าง



90:10

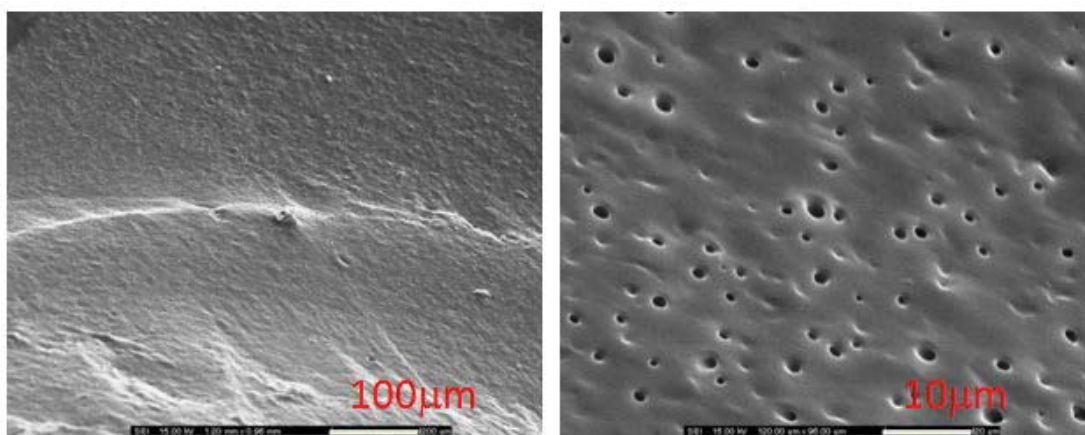


70:30



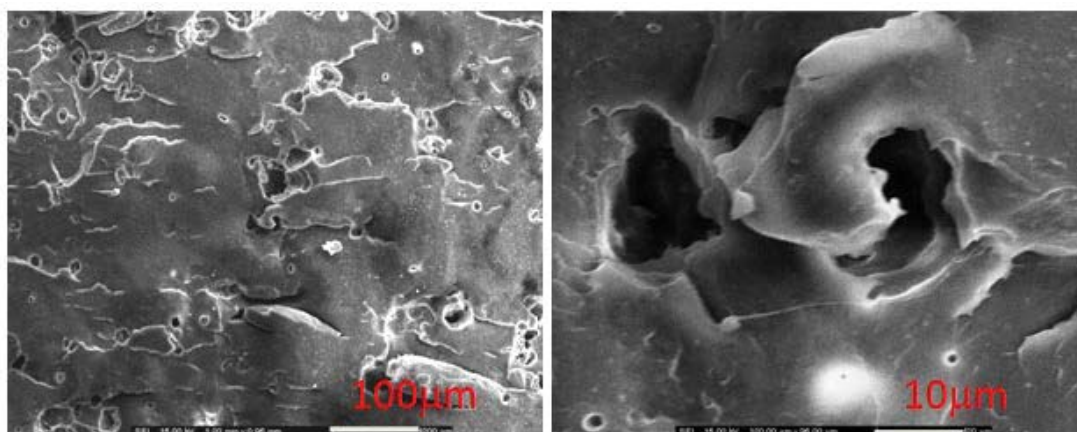
50:50

ภาพที่ ข.10 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PHY ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ

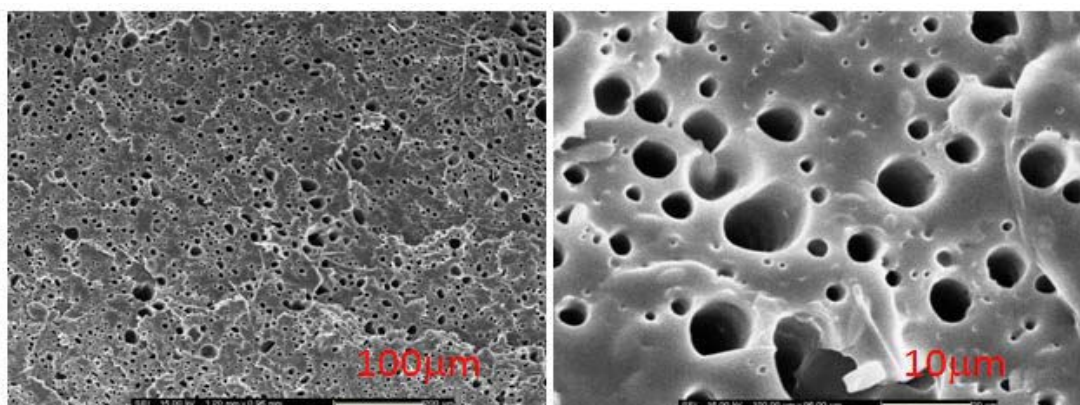


10:90

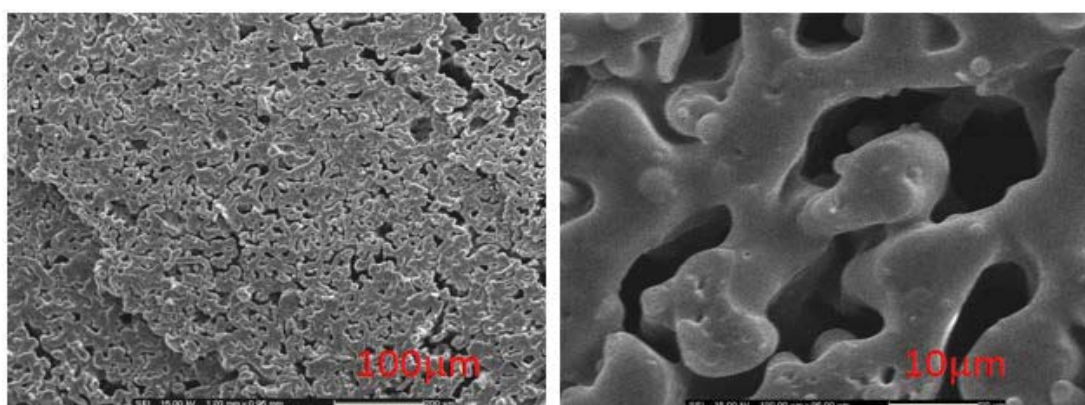
ภาพที่ ข.11 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PHY ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ



90:10

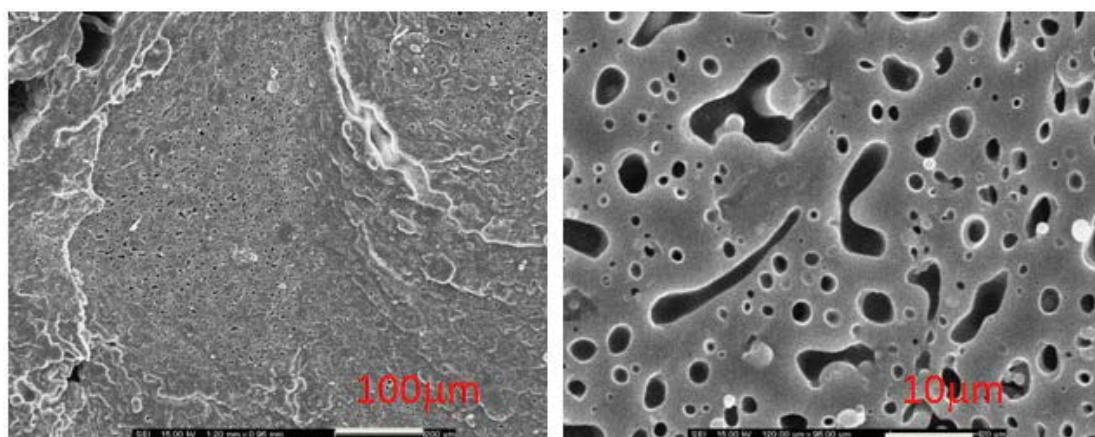


70:30

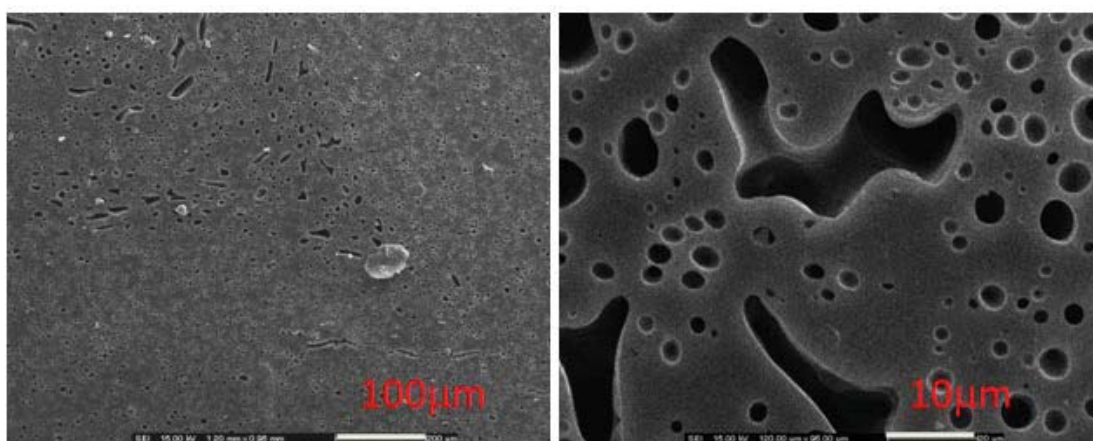


50:50

ภาพที่ ข.12 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PTPS-P ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ

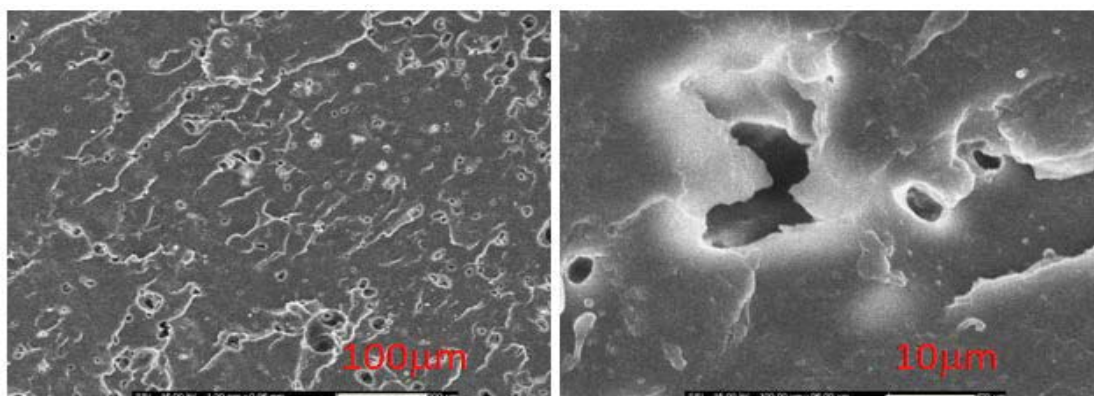


30:70

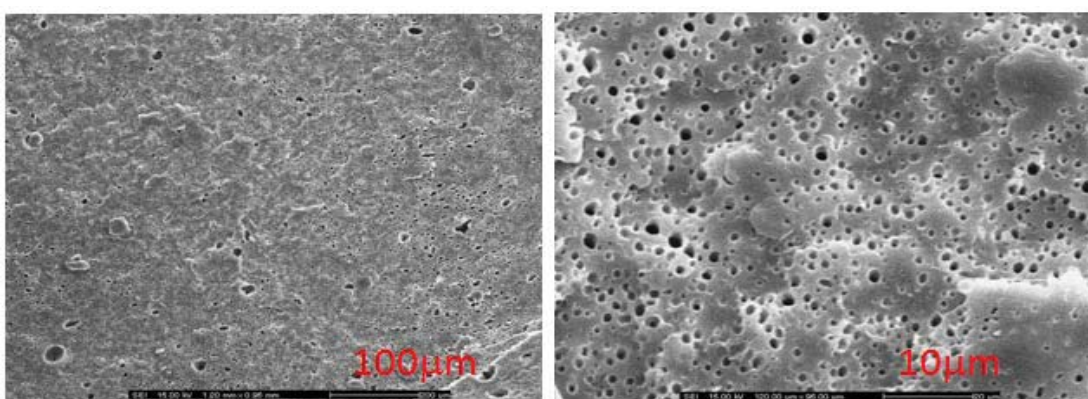


10:90

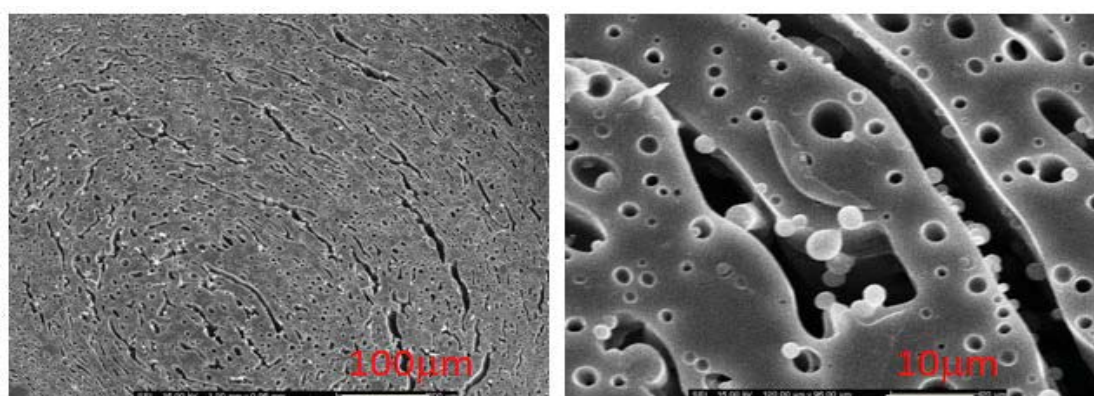
ภาพที่ ข.13 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง PTPS-P ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ



90:10

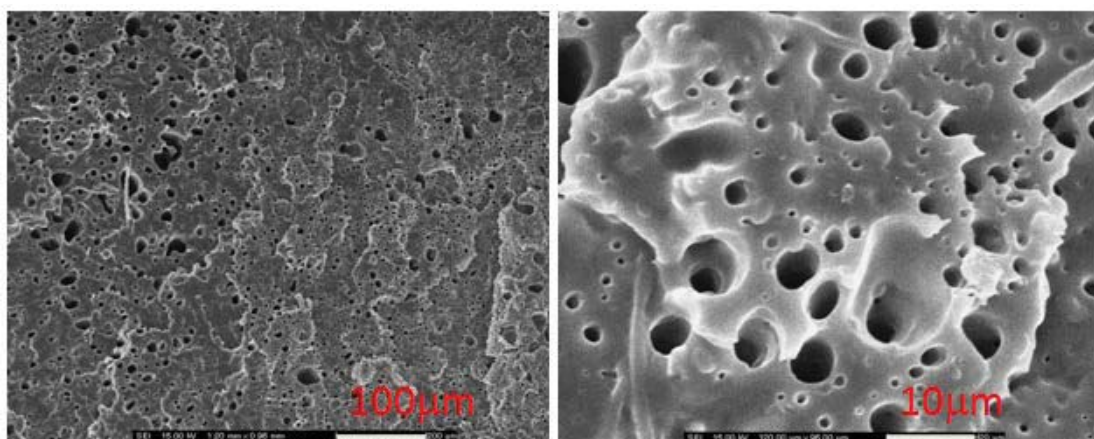


70:30

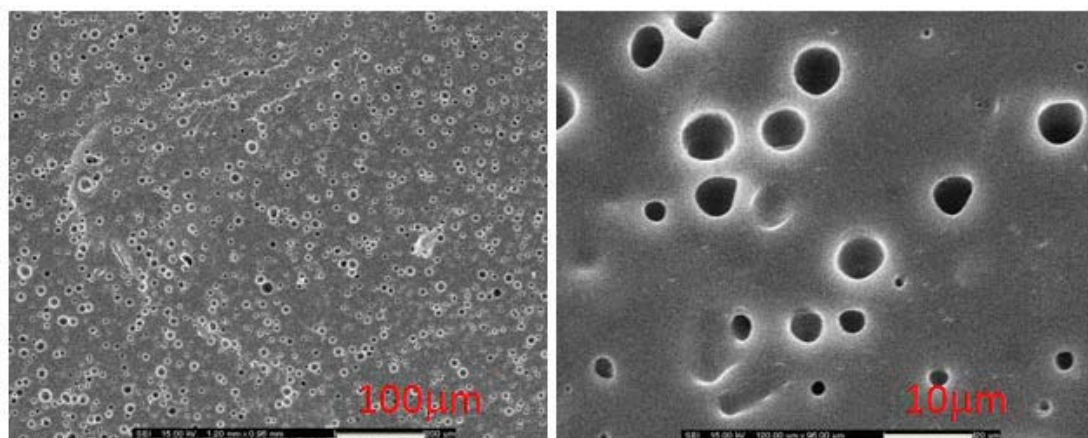


50:50

ภาพที่ ข.14 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง MTPS-P ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ

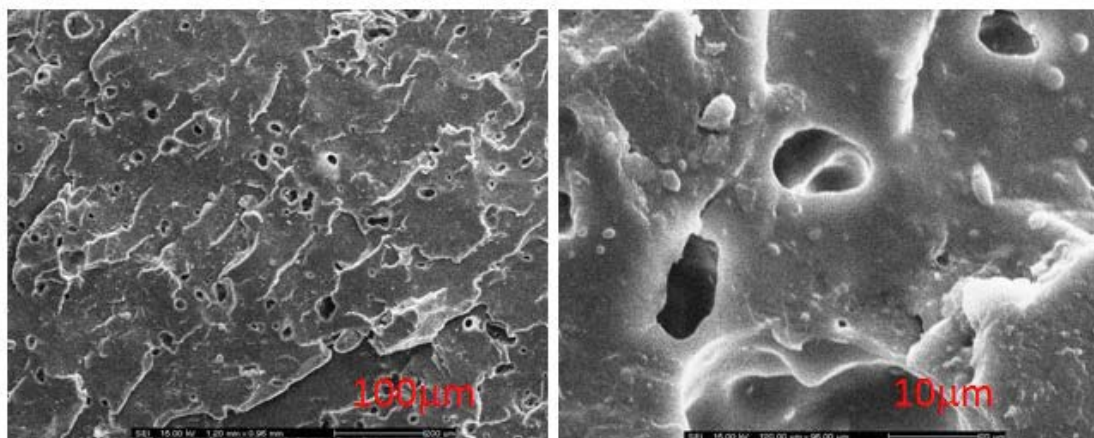


30:70

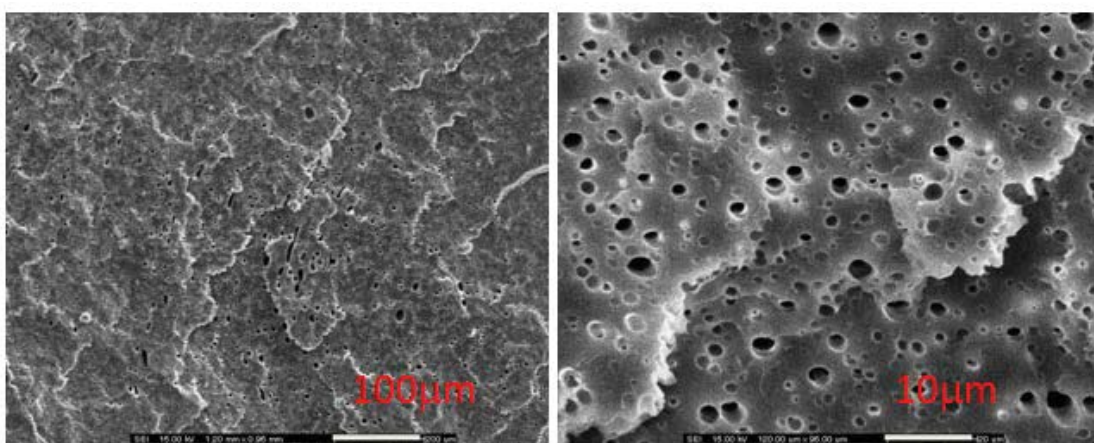


10:90

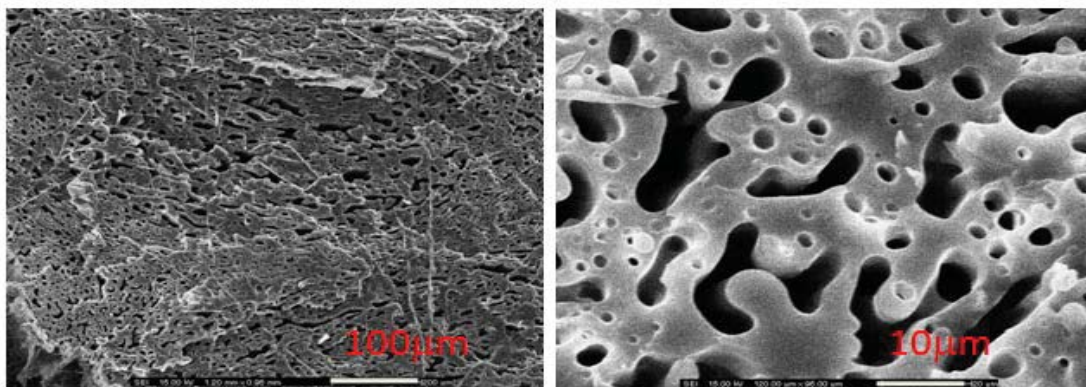
ภาพที่ ข.15 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง MTPS-P ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย
choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ



90:10

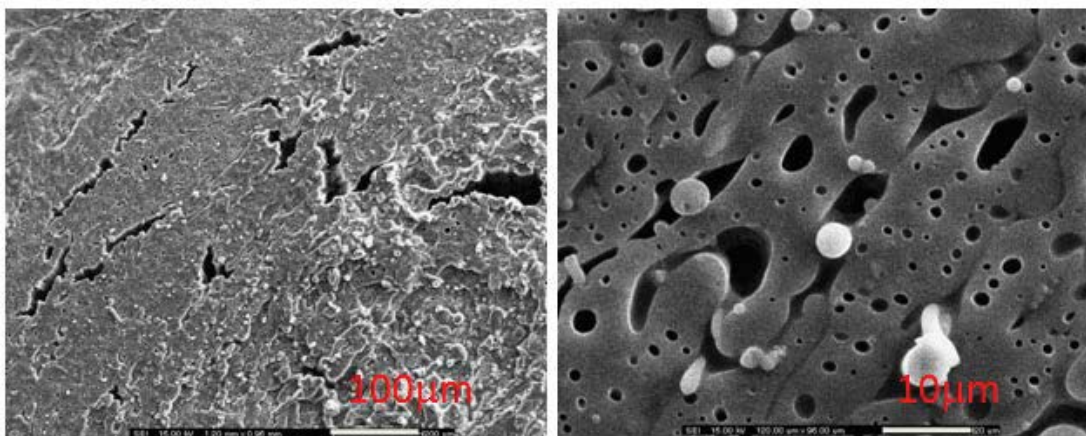


70:30

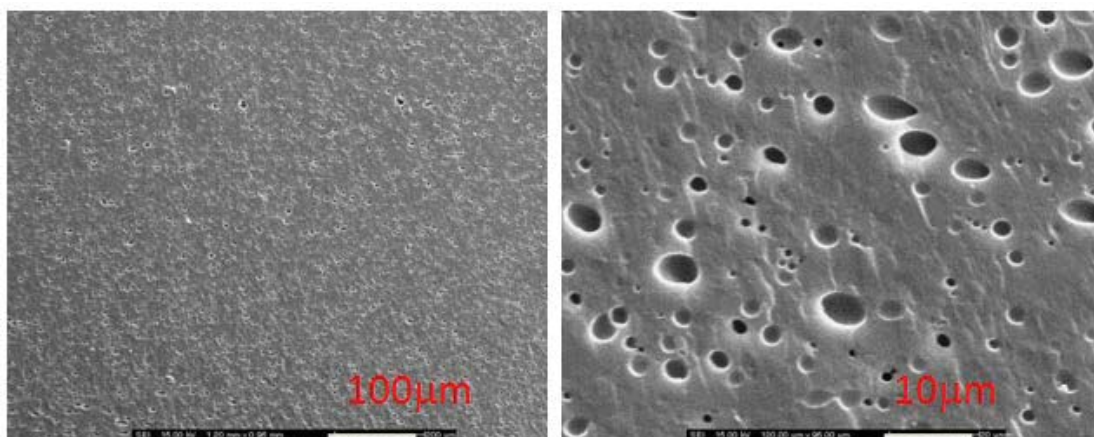


50:50

ภาพที่ ข.16 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง TPS-MP ที่ผ่านการสกัดแป้งออกด้วย HCl 1 N 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ



30:70



10:90

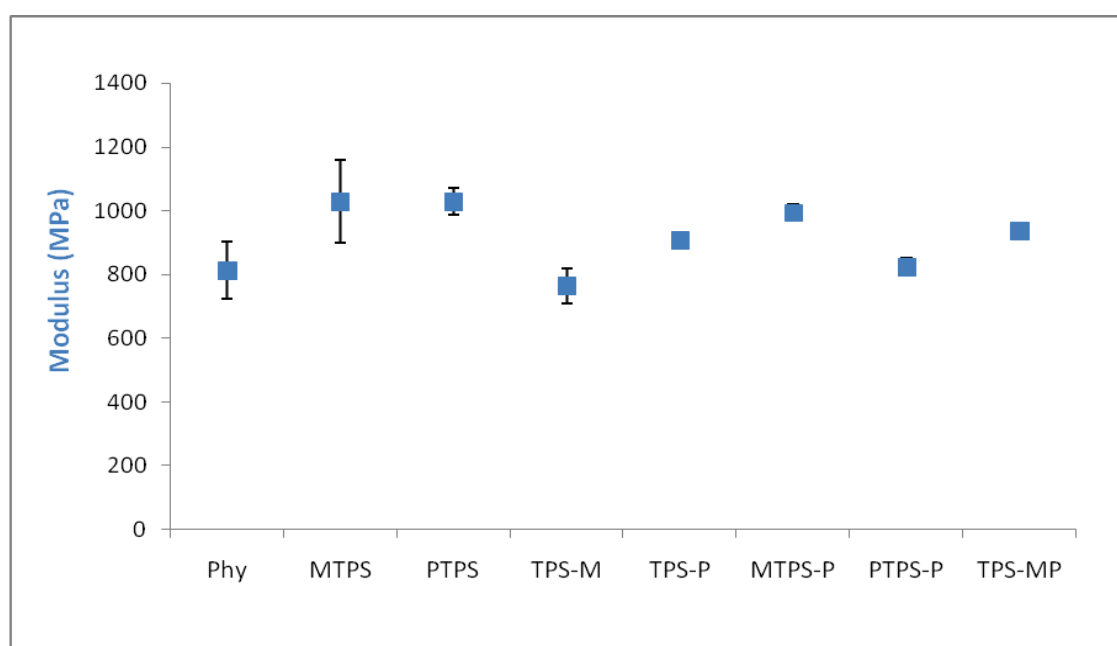
ภาพที่ ข.17 ภาพถ่าย SEM Extrudate ของ ตัวอย่าง TPS-MP ที่ผ่านการสกัด PLA ออกด้วย
choloform 3 hr ที่อัตราส่วน PLA:TPS ต่างๆ

ภาคผนวก ค

ค่าสมบัติทางเชิงกล ของสารตัวอย่าง

ตารางที่ ค.1 แสดงสมบัติทางเชิงกลของระบบที่มีการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

sample name	E.Modulus	SD.	Max Stress	SD.	Elong at Break	SD.
	MPa		MPa		%	
Phy	814	88.5	24.6	1.55	4.430	0.61
MTPS	1030	129.0	23.9	2.41	3.003	0.33
PTPS	1030	41.6	18.5	2.66	2.103	0.30
TPS-M	765	54.0	17.2	2.71	2.501	0.34
TPS-P	908	19.2	20.8	3.74	3.086	0.62
MTPS-P	994	25.4	26.8	2.25	3.927	0.55
PTPS-P	824	28.0	18.6	3.21	2.101	0.26
TPS-MP	938	15.2	25.9	1.03	4.619	0.68



ภาพที่ ค.18 แสดงค่า modulus ของระบบที่มีการเติมรีแอคทีฟเอเจนต์ในขั้นตอนที่แตกต่างกัน

ตารางที่ ค.2 สมบัติเชิงกลของ PHY ที่อัตราส่วน 10-90%wt ที่ผสมใน twin-screw extruder

Batch Reference	Max Stress	SD	Elong at Break	SD
	MPa		%	
PHY 10/90	0.67	0.03	139.02	4.01
PHY 30/70	2.16	0.14	5.69	1.55
PHY 50/50	13.83	2.58	2.06	0.59
PHY 70/30	26.47	1.14	5.96	1.58
PHY90/10	44.99	2.17	2.73	0.28

ตารางที่ ค.3 สมบัติเชิงกลของ PTPS-P ที่อัตราส่วน 10-90%wt ที่ผสมใน twin-screw extruder

Batch Reference	Max Stress	SD	Elong at Break	SD
	MPa		%	
PTPS-P10/90	0.86	0.07	136.00	6.24
PTPS-P 30/70	3.54	0.74	6.85	1.07
PTPS-P 50/50	14.20	1.93	2.50	0.40
PTPS-P 70/30	4.04	0.30	11.39	2.36
PTPS-P 90/10	47.02	3.65	3.36	0.72

ตารางที่ ค.4 สมบัติเชิงกลของ MTPS-P ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-screw extruder

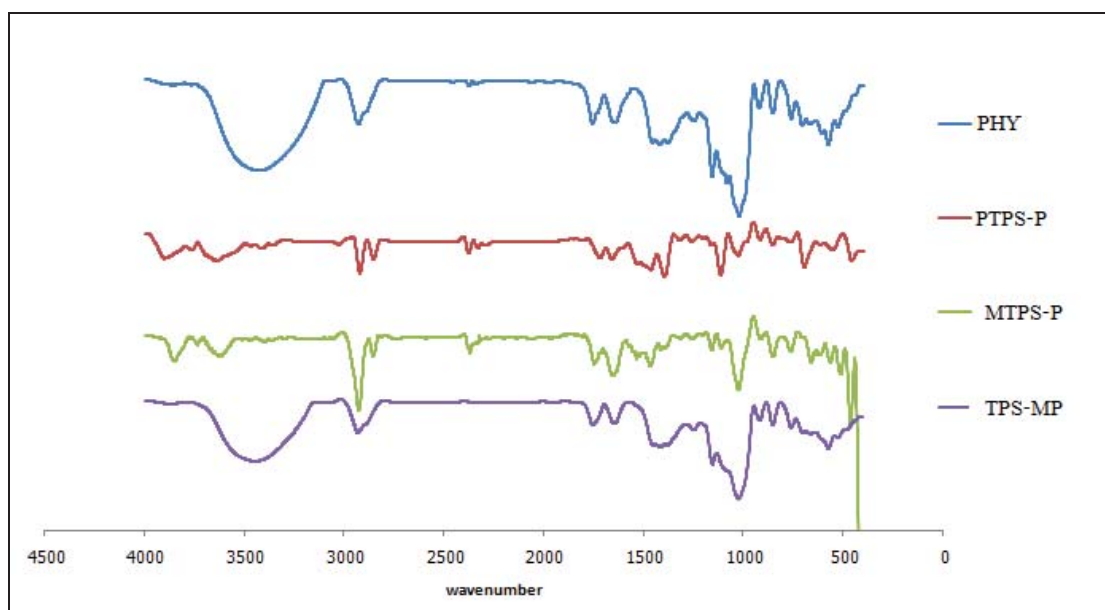
Batch Reference	Max Stress	SD	Elong at Break	SD
	MPa		%	
MTPS-P 10/90	0.49	0.02	163.75	7.42
MTPS-P 30/70	1.63	0.11	77.07	12.84
MTPS-P 50/50	13.40	1.34	3.77	1.19
MTPS-P 70/30	32.02	1.78	5.75	2.83
MTPS-P 90/10	53.03	1.80	3.13	0.31

ตารางที่ ค.5 สมบัติเชิงกลของ TPS-MP ที่อัตราส่วน10-90%wt ที่ผสมใน twin-screw extruder

Batch Reference	Max Stress	SD	Elong at Break	SD
	MPa		%	
TPS-MP 10/90	0.72	0.18	139.03	2.33
TPS-MP 30/70	1.66	0.19	27.26	5.16
TPS-MP 50/50	17.61	1.60	5.40	2.07
TPS-MP 70/30	29.61	2.00	6.38	0.87
TPSM90/10	43.30	3.87	3.68	0.67

ภาคผนวก ง

FTIR-Spectrum ของสารตัวอย่าง



ภาพที่ ง.19 แสดงสเปกตรัม FTIR ของรีแอคทีฟเบลนด์ที่อัตราส่วน 70:30%(PLA:TPS)ตะกอนที่
เหลือจากการสกัดในคลอโรฟอร์ม 24 ชม.

ภาคผนวก จ
สมบัติทางความร้อน

ตารางที่ จ. 6 สมบัติทางความร้อนรีแอกทีฟเบลนระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติก
สตาร์ชที่อัตราส่วน (PLA:TPS) 10:90 ถึง 90:10 %wt โดยน้ำหนัก ใน twin-screw extruder

sample	T _g (°C)	T _c (°C)	T _M		ΔH		%Crytallinity
			T _{M1} (°C)	T _{M2} (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _c (J/g)	
PLA	55.48	105.2	146.79	154.6	27.53	30.55	29.41
PHY 10/90	56.16	88.1	133.93	143.85	3.54	3.08	37.82
PHY 30/70	59.41	86.86	133.51	144.15	14.94	4.06	53.21
PHY 50/50	53.95	89.95	136	146.35	20.37	9.13	43.53
PHY 70/30	54.5	91.95	137.2	146.97	29.49	3.58	45.01
PHY 90/10	54.57	98.29	139.54	149.98	36	23.18	42.74
MTPS-P 10/90	-	-	136.13	145.37	2.58	1.46	27.56
MTPS-P 30/70	56.25	90.87	134.95	144.11	9.92	3.06	35.33
MTPS-P 50/50	58.9	95.03	138.88	148.57	19.96	0.00	42.65
MTPS-P 70/30	59.33	95.79	139	148.16	27.59	8.24	42.11
MTPS-P 90/10	54.59	95.46	139.6	149.63	36.89	16.02	43.79
PTPS-P 10/90	-	-	135.65	-	1.35	0.00	14.42
PTPS-P 30/70	55.75	90.03	134.54	145.54	9.76	2.06	34.76
PTPS-P 50/50	57	92.12	137.9	147.19	20.32	0.00	43.42
PTPS-P 70/30	57.32	94.85	136.7	146.76	8.14	3.00	12.42
PTPS-P 90/10	55.57	92.46	139.6	149.57	31.49	26.72	37.38
TPS-MP 10/90	57.32	90.25	-	144.66	3.48	0.00	37.18
TPS-MP 30/70	55	84.94	132.2	142.48	8.29	4.28	29.52
TPS-MP 50/50	58.32	92.78	137.36	147.16	21.46	1.63	45.85
TPS-MP 70/30	55.16	94.77	138.2	146.54	27.70	10.50	42.28
TPS-MP 90/10	54.79	92.71	139.3	150.56	34.92	22.17	41.45

ภาคผนวก จ
การผลงานวิจัย

The Sixth Thailand Materials Science and Technology Conference

August 26 - 27, 2010
Miracle Grand Convention Hotel, Bangkok, Thailand

Time	Function
08:00 - 09:00	Registration in front of Jupiter Room
Time Room	Jupiter Room (3rd Floor)
09:00 - 09:20	Open Ceremony Welcome Remark by Asst. Prof. Dr. Krisda Suchiva, Deputy Executive Director, National Metal and Materials Technology Center Opening Speech by Dr. Suchinda Chotipanich, Permanent Secretary, Ministry of Science and Technology
09:20 - 10:00	Keynote Lecture 1 : Multiscale Engineering Solutions for Biomedicine Prof. Dr. James Goh Cho Hong Division of Bioengineering, Faculty of Engineering & Department of Orthopaedic Surgery, Yong Loo Lin School of Medicine National University of Singapore, Singapore
10:00 - 10:40	Keynote Lecture 2 : Corrosion Analysis and Protection of Metals in Asia Pacific Area Dr. Tadashi Shinohara Materials Reliability Center, National Institute for Materials Science (NIMS), Japan

Refreshment

Jupiter Room (3 rd FL.)		Mars Room (3 rd FL.)		Venus Room (3 rd FL.)		Virgo Room (3 rd FL.)		Gemini Room (3 rd FL.)	Magic 1 Room (1 st FL.)
Session	Materials for Energy 1	Session	Materials for Automotive 1	Session	Materials for Environment 1	Session	Materials for Construction 1		
11:00 - 11:20	EO-01	11:00 - 11:30	IL-01	11:00 - 11:30	IL-02	11:00 - 11:30	IL-03		
11:20 - 11:40	EO-02	11:30 - 11:50	AO-01	11:30 - 11:50	EnvO-01	11:30 - 11:50	CO-01		
11:40 - 12:00	EO-03	11:50 - 12:10	AO-02	11:50 - 12:10	EnvO-02	11:50 - 12:10	CO-02		
12:00 - 12:20	EO-04	12:10 - 12:30	AO-03	12:10 - 12:30	EnvO-03	12:10 - 12:30	CO-03	ThaITEX2010	6 th NCCC

Lunch (12:00-13:30)

Session Time	Materials for Energy 2	Session Time	Materials for Automotive 2	Session Time	Materials for Environment 2	Corrosion Session	ThaITEX2010	6 th NCCC
13:30 - 13:50	EO-05	13:30 - 13:50	AO-04	13:30 - 13:50	EnvO-04			
13:50 - 14:10	EO-06	13:50 - 14:10	AO-05	13:50 - 14:10	EnvO-05			
14:10 - 14:30	EO-07	14:10 - 14:30	AO-06	14:10 - 14:30	EnvO-06			

Refreshment and Poster Presentation 1 (14:30-15:10)

Session	Materials for Energy 3	Session	Materials for Automotive 3	Session	Materials for Environment 3
Time		Time		Time	
15:10 - 15:30	EO-08	15:10 - 15:30	AO-07	15:10 - 15:30	
15:30 - 15:50	EO-09	15:30 - 15:50	AO-08	15:30 - 15:50	EnvO-07
15:50 - 16:10	EO-10	15:50 - 16:10	AO-09	15:50 - 16:10	EnvO-08
16:10 - 16:30	EO-11	16:10 - 16:30	AO-10	16:10 - 16:30	EnvO-09

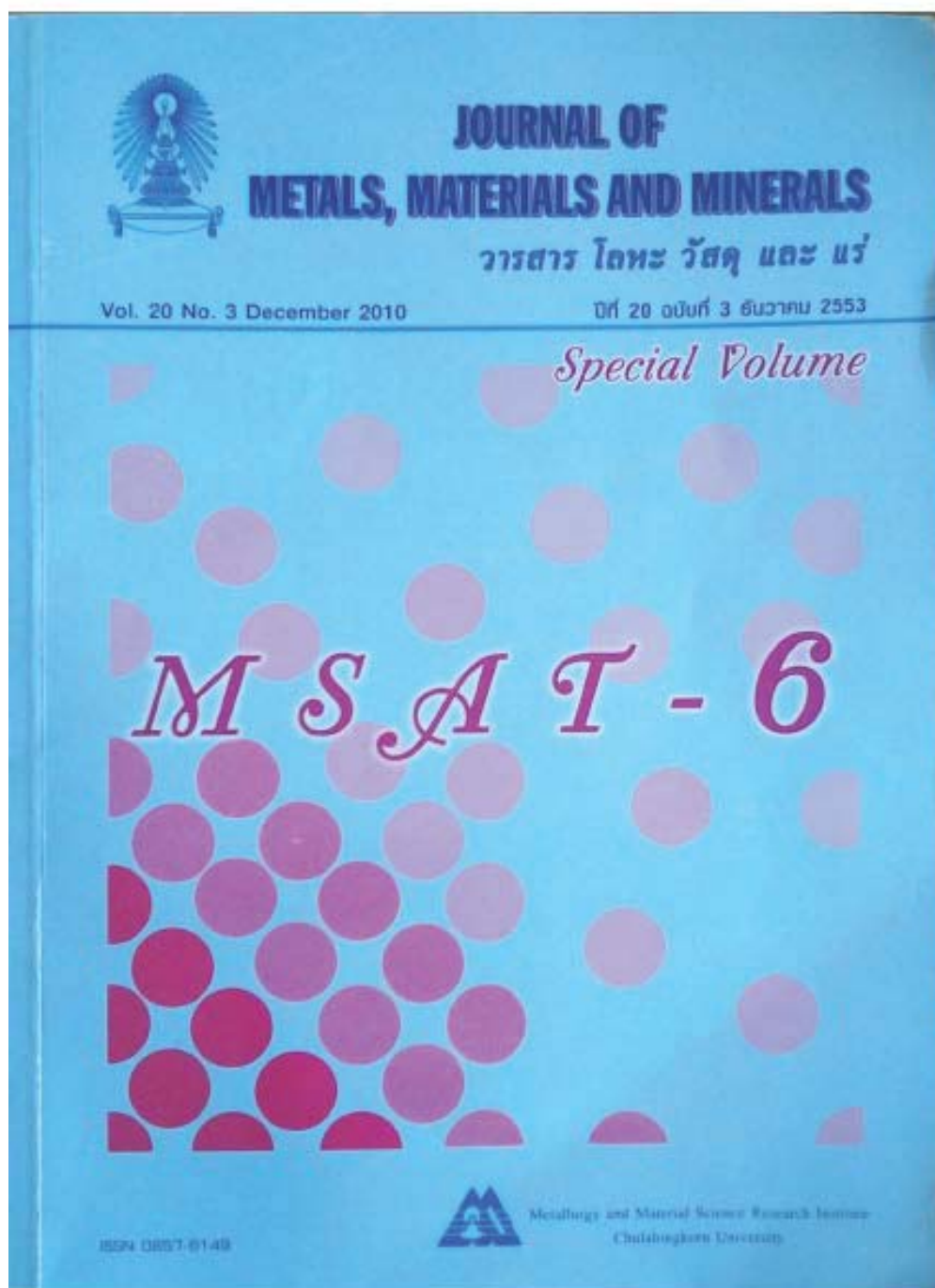
		
Session	Materials for Environment 3	Venus Room (3 rd Floor)
Date / Time	August 26, 2010 / 15:30 – 16:30	
Session Chair	Apinya Panupat	
EnvO-07	Static Dissipative Biopolymer Composites Prepared by <i>In Situ</i> Polymerization of Polypyrrole on Poly (lactic acid) Surfaces Walaiporn Prissanaroon-Ouajal Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology North Bangkok	
EnvO-08	Compatibilized Polylactic Acid/Thermoplastic Starch by Reactive Blend Jirawat Leadprathom Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University	
EnvO-09	Preparation and Characterization of Novel Polymer Hydrogel Based on Polyacrylamide Starch and NR by Microwave Method Charoenkwan Wongsu Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University	
Session	Materials for Environment 4	Venus Room (3 rd Floor)
Date / Time	August 27, 2010 / 09:00 – 10:20	
Session Chair	Samerkhae Jongthammanurak	
EnvO-10	In-Situ Gasification of Cassava Rhizome with Ceramic Based Catalyst Panchaluck Sornkade Program In Environmental Science (Interdisciplinary Program), Graduate School, Chulalongkorn University	
EnvO-11	Gaseous Fuels from Co-gasification of Black Liquor mixed with Eucalyptus Bark Wanvipa Kripittayakorn International Postgraduate Programs In Environmental Management, Graduate School, Chulalongkorn University	
EnvO-12	Fuel Gases from Co-Gasification of Pulp Sludge Mixed with Black Liquor Chanattapa Sirinawin International Postgraduate Programs In Environmental Management, Graduate School and National Center of Excellence for Environmental and Hazardous Waste Management, Chulalongkorn University	
EnvO-13	Conversion of Plastic Wastes from Landfill Using Pyrolysis and Gasification Processes Prangtip Kaewpengkrow Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University	

Oral Presentations

Materials for Automotive Session

- **AO-01**
Sintered Binary Fe-(Cu, Sn, C) Materials
Thanyaporn Yodkaew
 National Metal and Materials Technology Center
- **AO-02**
During Welding Investigation of Phase Transformations of Weld Metal by Using Single Sensor Differential Thermal Analysis (SS-DTA)
Wutipong Niumpradit
 Department of Control Systems & Instrumentation Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi
- **EnvO-06**
Rheological, Mechanical and Morphological Properties of Eggshell Powder (ESP) Filled High Density Polyethylene (HDPE)
Panuwat Pakdeechote
 School of Polymer Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology
- **EnvO-07**
Static Dissipative Biopolymer Composites Prepared by In Situ Polymerization of Polypyrrole on Poly (lactic acid) Surfaces
Walaiporn Prissanaroon-Ouajai
 Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology North Bangkok
- **EnvO-08**
Compatibilized Polylactic acid/Thermoplastic starch by Rreactive Bblend
Jirawat Leadprathom
 Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology,
 Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus
- **EnvO-09**
Preparation and characterization of novel polymer hydrogel based on polyacrylamide starch and NR by microwave method
Charoenkwan Wongs
 Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University

งานวิจัยที่ถูกต้องพิมพ์ในวารสารวิชาการ



Journal of Metals, Materials and Minerals

Volume 20 Number 3 (December) 2010.

Contents

Somton, K. et al.	1	Effect of Average Particle Size on the Porosity and Apparent Density of Alumina Sand Blasting Nozzles
Chaivacote, V. et al.	5	Mechanical Properties and Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{WC-Co}$ Composites
Paranard, S. et al.	9	Effect of Inhibitor Content on Corrosion Behaviour of AISI 1020 Carbon Steel
Wichianrat, P. et al.	15	Wear Behavior of Alumina Nozzles by Sand Blasting
Naewkanya, P. et al.	19	Effects of Annealing Temperature, Time and Oxygen on Secondary Oxide Formation of AISI 304 Stainless Steels
Sutthiprapa, K. et al.	25	Stress Corrosion Cracking Behavior of Austenitic Stainless Steel AISI 304 with Cold Work Severities of 60 and 90 Percent Reduction in Thickness
Rujisonmapa, J. et al.	31	High Temperature Oxidation Behaviour of Low Carbon Steel and Austenitic Stainless Steel
Pitakkoraras, S. et al.	37	Effect of Normalizing Temperature and Time on Microstructures and Mechanical Properties of Hot Rolled Steel Strip for Gas Cylinder Production
Promvongsa, J. et al.	43	On Evaporation Constants of Biodiesel-Diesel Blends: The Effects of Blending Ratios
Tuntivoranukul, K. et al.	47	Prediction of Evaporation Time of Biodiesel Spray Generated from Small Industrial Burner
Pichetapong, P. and Injarean, U.	51	Preparation of Samaria-Doped Ceria Nanoparticles by Spray Pyrolysis
Chokkha, S. and Kutharungrong, S.	55	Conductivity of Sr, Na and Li Doped BaCeO_3
Thongkham, W. et al.	61	Effect of Diffusion Barrier and Substrate Temperature on the Physical Properties of Flexible $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Thin Film Solar Cells
Yongvanich, N. et al.	67	Sinterability and Microstructure of Bi-Added SnO_2 Nanomaterials by Precipitation Method
Khongkasem, E. et al.	73	Effect on Adsorption of $\text{Cd}(\text{II})$ Ions by Modified Coir Pith as Agricultural Waste
Sinthao, J. et al.	77	Adsorption Isotherm of Methylene Blue on KNbO_3 Compound
Prissanaroon-Ouajai, W. et al.	81	Static Dissipative Biopolymer Composites Prepared by <i>In Situ</i> Polymerization of Polypyrrole on Poly(lactic acid) Surfaces
Leadprathom, J. et al.	87	Compatibilized Poly(lactic acid)/Thermoplastic Starch by Reactive Blend
Channasanon, S. et al.	91	Factors Influencing Compressive Strength of Glass Ionomer Cement
Kosorn, W. et al.	95	Hydrolyzed Poly(Butylene Succinate) Scaffolds Coated with Bioactive Agent
Leelapornpisid, P. et al.	101	Application of Chitosan for Preparation of Arbutin Nanoparticles as Skin Whitening
Meesap, P. et al.	107	Surface Hydrolyzed Poly(Butylene Succinate) Microsphere Incorporated Carboxymethylchitosan Scaffolds for Cartilage Tissue Engineering
Ngamviriyavong, P. et al.	113	Antibacterial Hydrogels from Chitosan Derivatives

Compatibilized Poly(lactic Acid)/Thermoplastic Starch by Reactive Blend

**Jirawat LEADPRATHOM¹, Supakij SUTTIRUENGWONG^{1,2*},
Poosub THREEPOP NATKUL^{1,2} and Manus SEADAN³**

¹ *Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus,
Nakorn Pathom, 73000, Thailand*

² *National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand*

³ *Department of Physics, Faculty of Science, Silpakorn University, Sanamchandra Palace Campus, Nakorn Pathom, 73000, Thailand*

Abstract

The aim of this work was to study reactive blending of poly(lactic acid) (PLA) and thermoplastic starch (TPS). Two types of TPS, one with reactive agents and one without, were prepared by mixing 30wt% of starch with glycerol in twin screw extruder. The as-prepared TPS was blended with PLA together with reactive agents in twin screw extruder. The blend ratios of PLA:TPS were 70:30 and 50:50. The samples were characterized by tensile testing, scanning electron microscope (SEM) and differential scanning calorimeter (DSC). For all blends ratios, the tensile strengths of PLA/TPS reactive blends were higher than the physical blend of PLA/TPS. When compared the same ratios of the blend (50:50), the system consisting of PLA, TPS prepared without reactive agents, maleic anhydride and peroxide exhibited the highest %strain. The differential thermal analysis indicated that the crystallization temperature of the reactive blend of PLA/TPS shifted to a lower temperature compared to the physical blend of PLA/TPS. This suggested that the compatibility between TPS and PLA was improved for the reactive blend system. Most of PLA/TPS reactive blends showed the better water resistance compared to the physical blend of PLA/TPS.

Key words: Reactive blend, Poly(lactic acid), Thermoplastic starch

Introduction

In the last two decades, concerning over the environmental issues and depleting oils have grown. From polymer science points of view, the materials derived from renewable resources and biodegradable are favored to address the above problems. Moreover, finding new raw material sources, new polymers and the adjustment of material properties are major challenges for material scientists and engineers. Although using biodegradable polymers have many advantages, some properties need to be adjusted for broadening their applications.

Many studies have been carried out for modifying the properties of biodegradable polymers such as poly(lactic acid) (PLA). The blending of with various polymers with PLA is one of the most popular choices in order to improve its properties, at the same time bring down the product cost. The

blends included poly(3-caprolactone) (PCL)⁽¹⁾, poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH)⁽²⁾, polyolefins, and starch.⁽³⁾ Among those blends, the compatibility becomes a key factor. The adhesion between two polymer matrices can be improved in many ways such as using compatibilizers, grafting reaction and reactive blending.

In case of the system comprising poly(lactic acid) (PLA) and thermoplastic starch (TPS), the interfacial adhesion may be improved through the grafting of maleic anhydride onto PLA. However, the adding of MA could have an adverse effect due to the chain scission.⁽⁴⁾ Therefore in this work, the effect of the addition of the small amount of MA, with and without peroxide, on the properties PLA/TPS blend systems was investigated. The blending ratios PLA:TPS of 70:30, and 50:50 were selected. The mechanical properties, morphology and thermal properties of PLA/TPS reactive blends were studied.

*Corresponding author Tel: +66 3421 9363; Fax: +66 3421 9363; E-mail: supakij@su.ac.th

Materials and Experimental Procedures

Material

The PLA (2002D) was purchased from Nature works[®]USA. Tapioca starch (modified) was kindly supplied by Siam Modified Starch Co., Ltd (Masutaniajitai). Glycerol (99.9%) and maleic anhydride were purchased from Fluka. Peroxide (PERKADOX) was supplied by AkzoNobel.

Table 1. Sample code and blend composition.

Material	TPS			blend		
	Glycerol (%)	MA (phr)	Per	PLA/TPS	MA (phr)	Per (phr)
TPSM1	30	-	-	70:30	0.1	0.1
TPSM2	30	-	-	50:50	0.1	0.1
MTPS	30	0.1	-	50:50	-	0.1
PTPS	30	-	0.1	50:50	-	0.1
PHY	30	-	-	50:50	-	-

Preparation of Thermoplastic Starch

Starch, glycerol with and without reactive agents were mixed as shown in Table 1. The mixture was transferred to high speed mixer at 30 rpm. TPS was prepared in a twin screw co-rotating extruder (SHJ-25, China) with a temperature profile 80-120°C at screw speed of 100 rpm.

Preparation of PLA/TPS Reactive Blend

PLA, TPS and reactive agent (Table 1) were melted blending in twin screw co-rotating extruder (SHJ-25, China) with a temperature profile 100-160°C at screw speed of 100 rpm. In case of samples denoted TPSM1-2, MA and peroxide were added in the PLA/TPS reactive blend step whereas MTPS and PTPS were prepared without MA addition in the PLA/TPS reactive blend step.

Mechanical Properties

The reactive blend pellet was compressed using compression molding at 160°C, sheet 20 cm x 20 cm thickness of 0.5-1 mm according to ASTM D638. The tests were conducted by using universal testing machine (LR 50K, LLOYD Instrument). with speed of 5 mm/min.

Morphology

The fracture surface of specimens was sputter-coated with gold for SEM observation.

Thermal Properties

The sample were scanned from 20-200°C with the rate of 5°C under nitrogen gas, using differential scanning calorimeter (DSC)(METTER-TOLEDO, DSC1).

Solubility Test

1wt% of sample was dissolved in chloroform. The physical appearance of solutions were observed and captured.

Water Resistance

The sample size of 1x1 cm² was cut and immersed in distilled water. The SEM micrographs were taken after 3 months.

Results and Discussion

Mechanical Properties

The composition of blends with and without reactive agents is listed in Table 1. In order to compare the effectiveness of the reactive blending, the physical mixture of PLA/TPS (PHY 50:50) was also prepared. From Figure 1 and 2, the modulus and tensile strength of PLA decreased with increasing the TPS content, but %strain increased. This may be due to the presence of more TPS content, which led to more ductile behavior. When comparing at the same ratio of PLA/TPS 50:50; MTPS, PTPS and TPSM2, the modulus of MTPS, PTPS and TPSM2 was higher than that PHY. TPSM2 represented the highest %strain. This could result from improved phase adhesion between PLA and TPS.

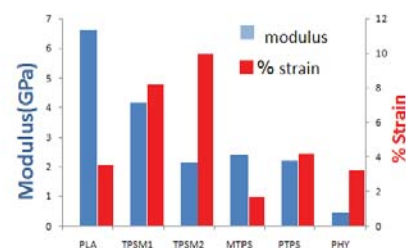


Figure 1. Modulus and %strain of PLA PLA/TPS reactive and physical blend.

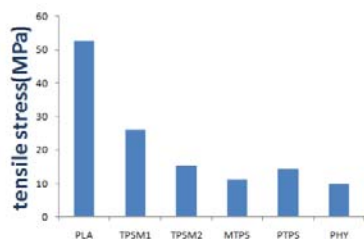


Figure 2. Tensile strength of PLA/TPS reactive and physical blend.

Solubility Test

To prove whether the interaction of PLA and TPS exists, all samples were dissolved in chloroform. Without a good phase adhesion, TPS would float on the surface of the chloroform rather than well-suspended in solvent. From observation and Figure 3, the solution containing TPSM2 was most turbid. The TPSM2 solution consisted of suspended particles whereas the PHY solution was rather clear. This suggested that the reaction of reactive agents with PLA and TPS could occur in TPSM2. However, for MTPS, where MA added in TPS preparation step, the mechanical properties were not improved. The tensile strength of MTPS was comparable to that of PHY.

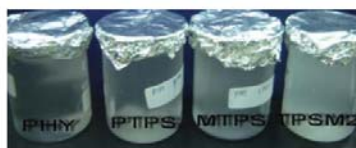


Figure 3. Solubility test.

Morphology

From SEM micrographs (Figure 4 (a)-(d)), the micrograph of PHY presented very clear phase separation (indicated by arrows), and hence poor interfacial adhesion (Figure 4(a)). The phase of PLA/TPS was improved for MTPS, PTPS and TPSM2. However, the surface of MTPS exhibited the brittle fracture (Figure 4 (b)) whereas the fracture surface of TPSM2 showed ductile behavior (Figure 4 (d)). The results were in good agreement with the mechanical properties.

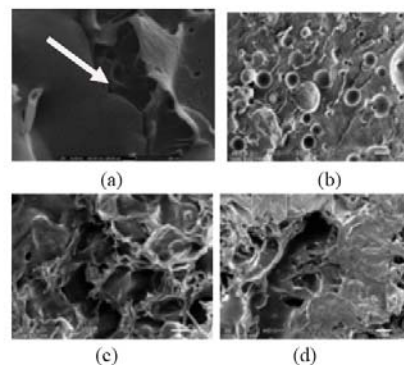


Figure 4. SEM fracture surface of tensile testing (50:50): PHY(a) MTPS (b) PTPS (c) and TPSM2 (d).

Thermal Properties

The DSC thermograms describing the recrystallization behavior indicated an important supercooling effect for PLA as found elsewhere.^(5,6,7) The recrystallization of the PLA phase was interrupted in the reactive blend samples as the recrystallization peak shifted to lower temperature. (Figure 5) The crystallization temperature (T_c) of PTPS, MTPS peak shifted to lower temperature, while T_c of TPSM2 peak even disappeared. This result also confirmed the improvement of phase adhesion.

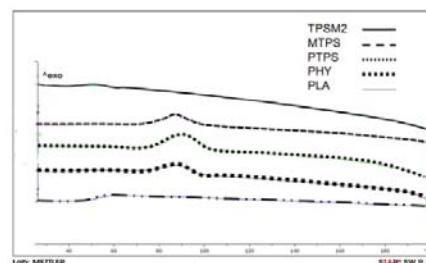


Figure 5. DSC thermograms of PLA and reactive blend in cooling step under nitrogen at a cooling rate of 5°C/min.

Water Resistance

The samples of the same ratio were immersed in the water for three months. The micrographs of the surface were captured (Figure 6). It could be seen that TPSM2 surface was smoothest. MTPS

micrograph showed the holes on the surface due to the leaching of the starch particles. This resulted from the poor interfacial adhesion between PLA and TPS phase. The surface morphology of TPSM2 presented smooth surface, thus good water resistance with good interfacial interaction between two polymeric phases. From Figure 6(c), the crack together with the hole on the surface of MTPS sample indicated the poor water resistance and poor interfacial adhesion between two polymers.

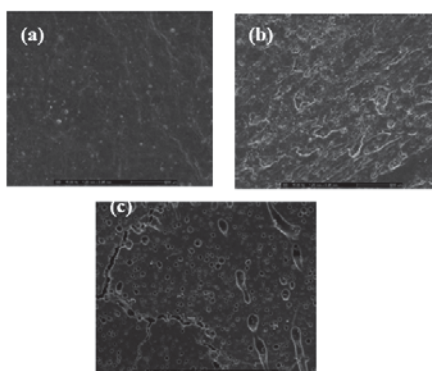


Figure 6. SEM surface of sample was immersed in the water for three months (50:50): TPSM2 (a) PTPS (b) and MTPS (c).

Conclusions

The reactive phase adhesion between PLA and TPS was improved by adding reactive agents. The addition of reactive agents into the PLA and TPS showed improvement in the mechanical properties and phase adhesion. TPSM2 represented most improved phase adhesion.

Acknowledgements

This study was supported by the department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, and the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials, Chulalongkorn University, Bangkok and Siam Modified Starch Co., Ltd

References

1. Sarazin, P., Li, G., Orts, W.J. & Favis, B.D. (2008). Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer* **49**(2) : 599-609.
2. Jiang, W., Qiao, X. & Sun, K. (2006). Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. *Carbohydr. Polym.* **65**(2) : 139-143.
3. Dimzoski, B., Bogoeva-Gaceva, G., Gentile, G., Avella, M., Errico, M.E. & Srebrenkoska, V. (2008). Preparation and characterization of poly(lactic acid)/rice hulls based biodegradable composites. *J. Polym. Eng.* **28**(6-7) : 369-384.
4. Denise, C., Li, N., Ramani, N. & Philipe, D. (1999). Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. *J. Appl. Polym. Sci.* **72**(4) : 477-485.
5. Chun, Y.S. & Kim, W.N. (2000). Thermal properties of poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly(ϵ -caprolactone)blends. *Polymer* **41**(6) : 2305-2308.
6. Lamba, M. & Seadan, M. (1993). Reactive blending of polymers by interfacial free radical grafting. *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **69** : 99-123.
7. Yordanov, C. & Minkova, L. (2005). Fractionated crystallization of compatibilized LDPE/PA6 blends. *Eur. Polym. J.* **41**(3) : 527-534.

ประวัติผู้ทำวิจัย

ชื่อ-สกุล	นาย จิรวัดน์ เลียดประถม
ที่อยู่	73/101 ถ.พระราม 4 แขวงทุ่งมหาเมฆ เขตสาทร จ.กรุงเทพฯ 10120
โทรศัพท์	(083) 440-4211
E-mail address	Jirawatsu@hotmail.com
ประวัติการศึกษา	
พ.ศ. 2547	สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น-ตอนปลาย โรงเรียน ทวีธาภิเศก
พ.ศ. 2551	สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและ วัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัย ศิลปากร
พ.ศ. 2551	ศึกษาต่อในระดับปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัย ศิลปากร
ประวัติการทำงาน	
พ.ศ. 2551-2553	ตำแหน่งผู้ช่วยอาจารย์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์ นครปฐม

ผลงานทางวิชาการ

1. Leadprathom, J., Pinsurong, N., Khankrua, R., Saedan, M., Suttiruengwong, S. "Change in Physical Property of Poly(lactic acid) Caused by an Addition of a Small Amount of Maleic Anhydride: Flow Characteristics and Molecular Weight." 7th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium 17-20 Nov. 2009[35]
2. Jirawat Leadprathom, Supakij Suttiruengwong, Poonsub Threepopnatkul and Manus Seadan. "Compatibilized Polylactic acid/Thermoplastic starch by Reactive Blend" Journal of Metals, Materials and Minerals, Vol.20 No.3 pp.87-90, 2010[36]