

Dissertation Title	Antibacterial and Biodegradation Performance for Poly(Lactic acid) and Wood Flour/poly (Lactic Acid) Composites
Dissertation Credits	42
Candidate	Mr. Chana Praprudivongs
Dissertation Advisor	Prof. Dr. Narongrit Sombatsompop
Program	Doctor of Philosophy
Field of Study	Materials Technology
Department	Materials Technology
Faculty	School of Energy, Environment and Materials
Academic Year	2013

Abstract

This work aimed to study the properties of poly(lactic acid) (PLA) and wood/poly (lactic acid) (PLA) based composites including mechanical, thermal, antibacterial, barrier properties and biodegradable performance. The first part of this work, Poly(lactic acid) (PLA) and wood flour/PLA composites were prepared and blended with two antimicrobial agents, triclosan and silver-substituted zeolite (Zeomic), using a twin-screw extruder. The mechanical and thermal properties, antimicrobial activity, and biodegradation performance were investigated. The addition of wood was found to increase the Young's modulus of the composites, whereas the tensile strength, elongation at break, and impact strength dropped because of its incompatibility. The mechanical properties of the PLA and wood/PLA composites filled with Zeomic were also found to drop, especially at a presence of 10 %wt wood, because of the degradation of the PLA matrix as a result of a hydrolysis reaction between PLA, water molecules in the zeolite structure and absorbed water molecules by the wood particles. However, the mechanical properties of PLA and wood/PLA loaded with triclosan did not show any definite trends. Differential scanning calorimeter (DSC) data indicated that the T_g value of neat PLA was 63°C, whereas those of wood/PLA composites were lower. When wood and Zeomic were incorporated, PLA exhibited double melting peaks. For triclosan system, *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) growth appeared to increase with contact time for PLA, but to decrease with contact time for the wood/PLA composites. Based on the results and quantitative evidence, it

was proposed that the wood flour acted as an “antibacterial promoter” for triclosan blended wood/PLA composites, which facilitated triclosan migration onto the wood/PLA composite surfaces to kill the bacteria. The molecular interactions between PLA, triclosan and wood were quantitatively characterized experimentally by water contact angle and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). However, Zeomic did not show antibacterial performance under the test condition. Biodegradation tests of neat PLA and wood/PLA composites showed that after a 60-day incubation period the biodegradation rate of wood/PLA was higher than that of PLA. PLA and wood/PLA containing Zeomic were found to degrade more quickly, suggesting that wood and Zeomic acted as biodegradation promoters. On the other hand, triclosan could be considered a biodegradation retarder, since no biodegradation was observed for any triclosan-loaded samples during the initial 20 days of incubation, while neat PLA and wood/PLA composites began to degrade within the first few days.

For the second part, the PLA, triclosan, wood and Cloisite[®] 30B were compounded using twin screw extruder. This part focused on determinations of mechanical, antibacterial, thermal and barrier properties of PLA composites. It was found that only the tensile modulus of PLA composites increased while the others decreased when 10 %wt wood was loaded. The effect of triclosan and Cloisite[®] 30B compounding did not change the mechanical properties and glass transition temperature. However, by the presence of wood and Cloisite[®] 30B, T_m values of the composites exhibited double peak characteristic which was related to an increase in crystallinity level. Antibacterial activity of the PLA composites was improved with the Cloisite[®] 30B content, and this was attributed to cationic bactericide quaternary ammonium group between the silicates layers. Hydrophobic material triclosan obviously changed water vapor permeability (WVP) of the PLA from 8.24×10^{-11} to 7.26×10^{-11} g.mm/mm².h.Pa for triclosan/PLA specimens. All PLA composites samples with 0.5 %wt clay content showed a significant increase in oxygen barrier property as a result of the exfoliate dispersion.

Keywords: Antibacterial Agent/Biodegradation/Organoclay/Poly(Lactic Acid)/
Wood polymer composite

หัวข้อวิทยานิพนธ์ :	ความสามารถในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียและการย่อยสลายทางชีวภาพสำหรับพอลิแลกติกแอซิดและวัสดุเชิงประกอบระหว่างผงจีเลียวไม้กับพอลิแลกติกแอซิด
หน่วยกิต	42
ผู้เขียน	นายชนะ ประพฤทธิวงศ์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ศ. ดร. ณรงค์ฤทธิ์ สมบัติสมภพ
หลักสูตร	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
สาขาวิชา	เทคโนโลยีวัสดุ
สายวิชา	เทคโนโลยีวัสดุ
คณะ	พลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ
ปีการศึกษา	2556

บทคัดย่อ

จุดประสงค์ของงานนี้คือเพื่อการศึกษาสมบัติของพอลิแลกติกแอซิด และวัสดุเชิงประกอบระหว่างผงจีเลียวไม้และพอลิแลกติกแอซิด ซึ่งประกอบไปด้วยสมบัติเชิงกล เชิงความร้อน การยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย การป้องกันการซึมผ่าน และประสิทธิภาพในการย่อยสลายทางชีวภาพ ในส่วนแรกของงานนั้นเป็นการเตรียม พอลิแลกติกแอซิด และวัสดุเชิงประกอบของผงจีเลียวไม้และพอลิแลกติกแอซิด โดยการผสมกับสารยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย 2 ชนิด คือ triclosan และ Zeomic โดยใช้เครื่องอัดรีดผสมชนิดเกลียวหนอนคู่ จากนั้นทำการศึกษาสมบัติเชิงกล เชิงความร้อน การยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย และประสิทธิภาพในการย่อยสลายทางชีวภาพ การผสมผงจีเลียวทำให้มอดูลัสของยังมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่สมบัติการต้านทานแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาดและสมบัติการต้านทานแรงกระแทกลดลงเพราะการเข้ากันระหว่างผงจีเลียวไม้และพอลิแลกติกแอซิดที่ไม่ดีนัก สมบัติเชิงกลของพอลิแลกติกแอซิดและวัสดุเชิงประกอบระหว่างผงจีเลียวไม้และพอลิแลกติกแอซิดที่ผสม Zeomic มีค่าลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีการผสมผงจีเลียวไม้ 10 % โดยน้ำหนัก ทั้งนี้เนื่องจากการเสื่อมสภาพของพอลิแลกติกแอซิดอันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างพอลิแลกติกแอซิดกับโมเลกุลของน้ำภายในโครงสร้างของ Zeomic และโมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซึมไว้โดยผงจีเลียวไม้ อย่างไรก็ตามสมบัติเชิงกลของพอลิแลกติกแอซิดและวัสดุเชิงประกอบระหว่างผงจีเลียวไม้และพอลิแลกติกแอซิดที่ผสม triclosan ไม่ได้มีการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนนัก ข้อมูลจาก DSC บ่งชี้ว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิแลกติกแอซิดคือ 63 องศาเซลเซียส ในขณะที่อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของวัสดุเชิงประกอบระหว่างผงจีเลียวไม้และพอลิแลกติกแอซิดที่มีค่าลดลง นอกจากนี้พอลิแลกติกแอซิดแสดงพีคการสลายผลึกแบบสองพีค (double melting peak) เมื่อมีการ

ผสมขี้เลื่อยและ Zeomic ในระบบที่มีการผสม triclosan นั้นพบว่า *E.coli* และ *S.aureus* มีการเจริญเติบโต แต่การเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียลดลงเมื่อมีการเติมผงขี้เลื่อย ทำให้เกิดเป็นข้อสรุปว่าผงขี้เลื่อยไม่ทำหน้าที่เป็น "ตัวส่งเสริมการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรีย" เนื่องจากผงขี้เลื่อยไม่ช่วยให้ triclosan เคลื่อนที่ออกจากผิวของพอลิแลกติกแอซิดเพื่อฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ง่ายขึ้น การเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิแลกติกแอซิด triclosan และผงขี้เลื่อยนั้นสามารถตรวจสอบได้โดยการวัดค่ามุมสัมผัสของน้ำ และ FTIR อย่างไรก็ตาม Zeomic ไม่ได้แสดงสมบัติในการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียภายใต้ภาวะที่ทดสอบ การทดสอบการย่อยสลายทางชีวภาพของพอลิแลกติกแอซิด และวัสดุเชิงประกอบระหว่างผงขี้เลื่อยไม้กับพอลิแลกติกแอซิดแสดงให้เห็นว่า เมื่อเวลาผ่านไป 60 วัน การย่อยสลายทางชีวภาพของวัสดุเชิงประกอบระหว่างผงขี้เลื่อยไม้กับพอลิแลกติกแอซิดมีค่าสูงกว่าของพอลิแลกติกแอซิด สำหรับพอลิแลกติกแอซิดและวัสดุเชิงประกอบระหว่างผงขี้เลื่อยไม้และพอลิแลกติกแอซิดที่มีการผสม Zeomic นั้นพบว่า การย่อยสลายทางชีวภาพจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผงขี้เลื่อยและ Zeomic สามารถทำหน้าที่เป็นตัวส่งเสริมการย่อยสลายทางชีวภาพในทางตรงกันข้าม triclosan สามารถประพฤติตัวเสมือนเป็นสารช่วยยับยั้งการย่อยสลายทางชีวภาพ เนื่องจากไม่พบการย่อยสลายของพอลิแลกติกแอซิดภายในช่วงเวลา 20 วันแรกของการทดสอบ หลังจากนั้นการย่อยสลายทางชีวภาพจึงเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

สำหรับงานในส่วนที่ 2 พอลิแลกติกแอซิด triclosan ผงขี้เลื่อยและ Cloisite® 30B จะถูกนำมาผสมกันด้วยเครื่องอัดรีดผสมชนิดเกลียวหนอนคู่ งานในส่วนนี้จะสนใจศึกษาสมบัติเชิงกล การยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย สมบัติทางความร้อน และสมบัติการต้านทานการซึมผ่านของพอลิแลกติกแอซิดวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลกติกแอซิด ผลการทดลองพบว่ามีเพียงค่ามอดูลัสเท่านั้นที่มีค่าเพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่สมบัติอื่น ๆ มีค่าลดลงเมื่อผสมขี้เลื่อย 10 % โดยน้ำหนัก การเติม triclosan และ Cloisite® 30B ไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลอย่างมีนัยสำคัญ และเมื่อมีการผสมขี้เลื่อยและ Cloisite® 30B จะทำให้อุณหภูมิการสลายผลึกมี 2 ค่า และส่งผลให้มีปริมาณความเป็นผลึกของพอลิแลกติกแอซิดเพิ่มสูงขึ้น สมบัติการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของวัสดุเชิงประกอบพอลิแลกติกแอซิดเพิ่มขึ้นเมื่อมีการผสม Cloisite® 30B เนื่องจาก Cloisite® 30B มีหมู่ cationic bactericide quaternary ammonium อยู่ภายในชั้นซิลิเกตซึ่งมีความสามารถในการฆ่าเชื้อแบคทีเรีย การผสม triclosan ทำให้ค่าการซึมผ่านของน้ำ ลดลงอย่างชัดเจนจาก 8.24×10^{-11} เป็น 7.26×10^{-11} g mm/mm² h Pa วัสดุเชิงประกอบทั้งหมดที่มีการผสม Cloisite® 30B ที่ปริมาณ 0.5 % โดยน้ำหนัก เกิดการกระจายตัวแบบ exfoliation และทำให้ค่าการซึมผ่านของออกซิเจนลดลงอย่างชัดเจน

คำสำคัญ: การย่อยสลายทางชีวภาพ/พอลิแลกติกแอซิด/ออร์แกโนเคลย์/สารยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย/วัสดุเชิงประกอบของผงขี้เลื่อยไม้และพอลิเมอร์