

<http://journal.rmutp.ac.th/>

การวิเคราะห์การผสมพลาสติกชีวภาพพอลิแลคติกแอซิดและเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช

ยศฐา ศรีเทพ* ญัฐกรณ์ หงษ์คำ และ พัทธระ ตะโคตร

สาขาวิชาวิศวกรรมการผลิต คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม

41/20 ตำบลขามเรียง อำเภอกันทรวิชัย จังหวัดมหาสารคาม 44150

รับบทความ 20 พฤษภาคม 2563 แก้ไขบทความ 24 กรกฎาคม 2563 ตอบรับบทความ 15 กันยายน 2563

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เน้นการตรวจสอบสมบัติเชิงกลและการปรับความเข้ากันได้ของพอลิแลคติกแอซิด (PLA) กับเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (TPS) เป็นวัสดุผสมพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ซึ่ง PLA ถูกผสมกับ TPS ที่อัตราส่วนร้อยละ 10, 20, 30, 50, และ 70 โดยน้ำหนัก และสารช่วยยืดสายโซ่โมเลกุล 2 phr โดยเครื่องผสมภายในที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส วัสดุผสมถูกฉีดขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส จากการทดสอบแรงดึงพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ TPS เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่ความต้านทานแรงดึงและมอดูลัสมีแนวโน้มลดลง สันฐานวิทยาถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่ามีความแตกต่างทางสันฐานวิทยาที่ชัดเจนเมื่อ PLA ถูกผสมกับ TPS แต่สารช่วยยืดสายโซ่โมเลกุลสามารถปรับปรุงความเข้ากันได้ดีขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนโดยเทคนิค DSC เพื่อศึกษาสมบัติทางความร้อนพบว่า เมื่อปริมาณ TPS เพิ่มขึ้นอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g), อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) และอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ลดลง นอกจากนี้สารช่วยยืดสายโซ่โมเลกุลไม่ส่งผลต่อสมบัติทางความร้อนต่อวัสดุผสม การวิเคราะห์ความเสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุผสมลดลงเมื่อปริมาณ TPS เพิ่มขึ้น เนื่องจากการสลายตัวของ TPS ใน PLA อย่างไรก็ดี เมื่อทดสอบการทนความร้อนเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตัวอย่าง PLA เกิดการเสียรูป ในขณะที่ TPS ไม่เกิดการเสียรูป เมื่อ PLA ผสมกับ TPS วัสดุผสมจึงเกิดการเสียรูปลดลงตามปริมาณของ TPS ที่เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด; เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช; การฉีดขึ้นรูป

<http://journal.rmutp.ac.th/>

Characterization of Bioplastics Poly (lactic acid) Blended with Thermoplastic Starch

Yottha Srithep* Nutthagorn Hongkhaum and Padchara Takhot

Department of Manufacturing Engineering, Faculty of Engineering, Mahasarakham University
41/20 Kamriang Kantarawichai Mahasarakham 44150

Received 20 May 2020; Revised 24 July 2020; Accepted 15 September 2020

Abstract

This research was concentrated on characterized mechanical properties and adjusted compatibility of poly (lactic acid) (PLA) with thermoplastic starch (TPS) as biodegradable polymers composites. PLA was blended with TPS at the proportion of 10, 20, 30, 50, and 70 wt% as well as 2 phr chain extender by an internal mixer at 200°C. The blended materials were then injection molded at 230°C. Tensile testing showed that as the amount of TPS increase, the elongation at break tended to increase but the tensile strength and modulus tended to decrease. The morphology was investigated by scanning electron microscope. It was found that distinct phase between PLA and TPS was observed. Yet, adding the chain extender clearly improved the compatibility between PLA and TPS. The blended materials were also analyzed by differential scanning calorimetry method to study thermal properties. It was found that, as the amount of TPS increased, the glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m), and cold crystallization temperature (T_{cc}) decreased. Additionally, chain extenders did not affect thermal properties. The thermal stability of the composites decreased when increasing the amount of TPS because of the degradation of TPS in PLA. However, when heated at 100°C for 1 hr, the PLA sample bent while TPS did not bend. When PLA was mixed with TPS, the composite was bent according to adding TPS.

Keywords : Poly (lactic acid); Thermoplastic Starch; Injection Molding

* Corresponding Author. Tel: +669 1061 4566, E-mail: yottha.s@msu.ac.th

1. บทนำ

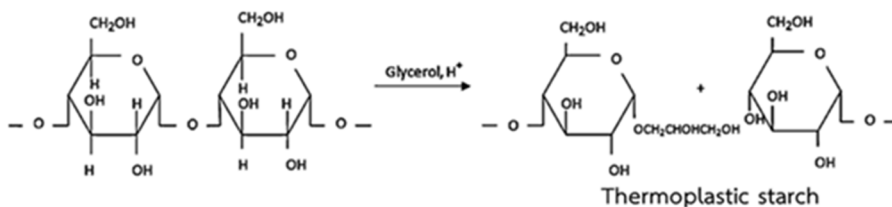
ปัจจุบันมีการนำพอลิเมอร์มาใช้งานในชีวิตประจำวันในด้านต่าง ๆ มากขึ้น เช่น บรรจุภัณฑ์ การแพทย์ อุตสาหกรรมยานยนต์ อิเล็กทรอนิกส์ และเครื่องนุ่งห่ม เป็นต้น [1] เมื่อพิจารณาในด้านบรรจุภัณฑ์พบว่ามีความโน้มแน้มปริมาณการใช้งานสูงขึ้นเป็นอย่างมาก ซึ่งพอลิเมอร์ที่ใช้งานกันอยู่ทั่วไปนั้นผลิตมาจากสารตั้งต้นที่มาจากปิโตรเคมีและต้องใช้เวลาในการย่อยสลายหลายร้อยปี หรือบางประเภทไม่สามารถย่อยสลายได้ จึงเกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมจากขยะที่มาจากพอลิเมอร์สูงขึ้น [2] เมื่อเกิดการตระหนักถึงปัญหาดังกล่าว พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable Polymers) จึงได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากพอลิเมอร์เหล่านี้มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ

พอลิแลคติกแอซิด (Polylactic Acid, PLA) เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายทางชีวภาพที่นิยมนำมาใช้ในปัจจุบัน จัดอยู่ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ซึ่งได้จากการดแลคติก (Lactic Acid) ที่ได้จากผลผลิตทางการเกษตรประเภทแป้งและน้ำตาล เช่น ข้าวโพด อ้อย และมันสำปะหลัง เป็นต้น [3], [4] โดยเริ่มต้นจากการย่อยแป้งให้เป็นน้ำตาล แล้วนำไปหมักด้วยจุลินทรีย์เกิดเป็นกรดแลคติก นำมาผ่านกระบวนการทางเคมีได้แลคไทด์ (Lactide) ที่มีโครงสร้างเป็นวงแหวน จากนั้นผ่านกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization) เพื่อเปลี่ยนเป็น PLA สมบัติของ PLA สามารถขึ้นรูปได้ง่าย มีความปลอดภัยกับการใช้งานที่ต้องสัมผัสอาหาร จึงได้รับความนิยมอย่างมากในอุตสาหกรรมอาหารและยา [5] แต่ด้วยต้นทุนที่สูงและความเปราะบางของ PLA เป็นข้อจำกัดในการนำมาใช้งาน

เทอร์โมพลาสติกสตาร์ช (Thermoplastic Starch) เป็นพลาสติกชีวฐาน (Bio-based Plastic) จัดอยู่ในกลุ่มที่มาจากธรรมชาติโดยตรง ไม่เป็นพิษ ย่อยสลายได้โดยการฝังกลบและโดยการกระทำของจุลินทรีย์

ที่สามารถหาใหม่ทดแทนได้ มีพืชที่มีแป้งเป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่ ข้าว ข้าวโพด มันสำปะหลัง และถั่วต่าง ๆ เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูกและสามารถเกิดใหม่ได้ตามธรรมชาติในเวลาอันสั้น โดยทั่วไปแล้วแป้งไม่สามารถขึ้นรูปได้โดยกระบวนการทางความร้อนเหมือนพลาสติกทั่วไปเนื่องจากเกิดการไหม้และเสื่อมสภาพก่อนหลอม ดังนั้นจึงจำเป็นต้องพัฒนาแป้งให้เป็นเทอร์โมพลาสติก เพื่อให้สามารถขึ้นรูปได้โดยกระบวนการเดียวกับพลาสติกทั่วไป การพัฒนาแป้งให้เป็นเทอร์โมพลาสติกเพื่อให้สามารถขึ้นรูปได้โดยกระบวนการทางความร้อน ทำได้โดยการเติมพลาสติกไซเซอร์ (Plasticizer) ลงในแป้งด้วยสถานะที่เหมาะสม จะได้โครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 1 เพื่อลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของแป้ง ทำให้แป้งสามารถหลอมขึ้นรูปได้ กระบวนการดังกล่าวจะทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างกิ่งผลึกของแป้งให้เป็นโครงสร้างอสัณฐาน [6] เช่น เมื่อผสม Glycerol กับสารในกลุ่ม Polyol ที่มีมวลโมเลกุลสูง จะทำให้เสถียรภาพทางความร้อนและสมบัติเชิงกลดีขึ้น แต่ทำให้ค่าแรงฉีกของการผสมสูงขึ้น [7]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติทางกลของ PLA เพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นและเป็นแนวทางในการลดปัญหาด้านต้นทุนของ PLA โดยการผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช ซึ่งเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชได้จากการพลาสติกไซเซชัน (Plasticization) ของแป้งโดยใช้ Glycerol เป็นพลาสติกไซเซอร์ภายใต้ความร้อน ทำให้แป้งไม่ไหม้ในระหว่างการผสมกับพอลิเมอร์ เป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่เกิดตามธรรมชาติได้ แต่พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ TPS นั้นยังไม่สามารถผสมเข้ากันได้ ส่งผลให้มีสมบัติทางกลที่ไม่ดี ซึ่งการปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่าง TPS กับ PLA สามารถทำได้โดยการเติมสารช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer) เพื่อให้ PLA ผสมกับ TPS ได้ดีขึ้น ทั้งนี้เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุทดแทนที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งยังไม่มีการวิจัยที่ศึกษาก่อนหน้านี้



รูปที่ 1 โครงสร้างเทอร์โมพลาสติกสตาร์ช [8]

2. ระเบียบวิธีวิจัย

เป็นศึกษาการปรับปรุงสมบัติทางกลของ PLA เพื่อลดความแข็ง โดยการผสมเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ได้จากการพลาสติกไซเซชันของแป้งโดยใช้ Glycerol เป็นพลาสติกไซเซอร์ ซึ่งปริมาณเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชที่ใช้คือร้อยละ 10, 20, 30, 50, และ 70 โดยที่อัตราส่วนปริมาณเทอร์โมพลาสติกสตาร์ชร้อยละ 50 เติมสารช่วยยืดสายโซ่โมเลกุล (Chain Extender) 2 phr ซึ่งได้ศึกษาการเติมสารช่วยยืดสายโซ่โมเลกุลที่อัตราส่วนร้อยละ 50 เนื่องจากมีปริมาณ PLA และ TPS เท่ากันเพื่อศึกษาความเข้ากันได้ของวัสดุทั้งสอง

2.1 ขั้นตอนการวิจัย

2.1.1 การเตรียมเครื่องมือและวัสดุ

เตรียมพอลิแลคติกแอซิด PLA เกรด Luminy L175 จากบริษัท Corbion (ประเทศไทย) มีน้ำหนักโมเลกุล: 210,000 g/mol, ความหนาแน่น: 1.24 g/cm³, อัตราการไหล: 8 g/10 min, อุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g): 60°C, จุดหลอมเหลว (T_m): 175°C แป้งมันสำปะหลัง จากบริษัทเกรียง (เกียงไต้) ค้าแป้ง จำกัด พลาสติกไซเซอร์ ชนิดกลีเซอรอล (Glycerol) จากบริษัท เคมีภัณฑ์ และสารช่วยยืดสายโซ่โมเลกุล (CE) ที่ใช้คือ Joncryl ADR 4368-C มีลักษณะเป็นเกล็ดสีขาว จากบริษัท BASF The chemical Company (USA)

นำวัสดุมาอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ทำการผสมแป้งมันและ Glycerol เพื่อได้เป็น TPS ที่อัตราส่วนร้อยละ 30:70 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำ PLA และ TPS ผสมกันที่อัตราส่วนร้อยละ

100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 50:50, 70:30 และ 0:100 โดยน้ำหนัก โดยที่อัตราส่วน 50:50 ผสม CE 2 phr ทำการผสมโดยเครื่องผสมระบบปิดแบบอินเตอร์มิกซ์ (internal mixer) อุณหภูมิในการผสมคงที่ 200°C ความเร็วรอบที่ 60 รอบต่อนาที เวลาในการผสม 6 นาที ปลดปล่อยให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้อง

นำพอลิเมอร์ที่ได้จากการผสมเข้าเครื่องบด (Plastic Crushing Machine) เพื่อเตรียมทำการฉีดขึ้นรูป (Injection Molding) ที่อุณหภูมิ 230°C เป็นชิ้นงานรูปดรัมเบลเพื่อนำไปวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ต่อไป

2.1.2 การทดสอบแรงดึง (Tensile Test)

นำตัวอย่างที่ผ่านการผสมและฉีดขึ้นรูปแล้วมาทดสอบ Tensile Test ตามมาตรฐาน ASTM D638-10 ซึ่งมีความเร็วในการดึง 50 mm/min โดยชิ้นงานยาว 57 mm กว้าง 13 mm หนา 3.2 mm ด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง (Narin Instrument Co. Ltd., รุ่น NRI-TS500-2S) มี Initial Load ประมาณ 0.5 N ที่อุณหภูมิห้อง ทำการทดลองดึง 5 ครั้งต่อตัวอย่าง และผลที่ได้ถูกนำมาหาค่าเฉลี่ย

2.1.3 การทดสอบสัณฐานวิทยา (Morphology Analysis)

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตัวอย่างพื้นผิวแตกหักถูกทดสอบโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) รุ่น LEO 1450VP 10 กิโลโวลต์ โดยตัวอย่างทั้งหมดถูกพ่นเคลือบทองด้วยชั้นบาง 20 นาโนเมตร ก่อนทำการวิเคราะห์

2.1.4 การทดสอบสมบัติทางความร้อน (Thermal Properties Analysis)

ทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) โดยใช้เครื่อง DSC-4000 จากบริษัท PerkinElmer (USA) เป็นการวิเคราะห์ทางความร้อนที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พลังงาน และเอนทัลปี โดยตัดชิ้นงาน 3-5 มิลลิกรัม ใส่ในถาดอลูมิเนียม นำเข้าเครื่องทดสอบ เริ่มให้ความร้อนแก่ตัวอย่างตั้งแต่ 0 ถึง 250 °C ที่อัตรา 10 °C/min ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน เพื่อศึกษาอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงคล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิการเกิดผลึกเมื่อได้รับความร้อน (T_c) อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) พลังงานที่ใช้ในการเกิดผลึก (ΔH_c) และพลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลว (ΔH_m) ของตัวอย่าง

2.1.5 การทดสอบความเสถียรภาพทางความร้อน (Thermo Gravimetric Analysis)

นำชิ้นงานที่ผ่านการผสมและการฉีดขึ้นรูปแล้วมาทำการทดสอบด้วยเครื่อง TGA 4000 (Perkin-Elmer, USA) โดยให้อุณหภูมิ 320°C ค้างไว้เป็นเวลา 60 นาที ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ด้วยอัตรา 10 °C/min เพื่อวิเคราะห์ร้อยละของน้ำหนักคงเหลือต่อเวลาของแต่ละตัวอย่าง

2.1.6 การทดสอบการทนความร้อน (Heat Resistance Analysis)

เพื่อแสดงให้เห็นในเชิงคุณภาพว่าความต้านทานความร้อนของแท่งตัวอย่างที่อัตราส่วนต่าง ๆ ที่มีการแนวน้ำหนักการเสียรูปเนื่องจากความร้อน โดยชิ้นงานเหล่านี้จะถูกลงไว้ในเตาอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 60 นาที เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของแต่ละตัวอย่าง โดยอ้างอิงจากงานวิจัยก่อนหน้าของ Srithep et.al. [9]

3. ผลการศึกษาและอภิปรายผล

3.1 ผลการทดสอบแรงดึง (Tensile Test)

ผลการทดสอบแรงดึงของ PLA/TPS ที่อัตราส่วนต่าง ๆ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น (Stress) และความเครียด (Strain) พบว่า PLA บริสุทธิ์มีค่าความเค้นสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 54.6 MPa ส่วน TPS มีค่าความเค้นต่ำสุดอยู่ที่ประมาณ 5.7 MPa เมื่อเพิ่มปริมาณ TPS ใน PLA ที่ 10, 20, 30, 50, และ 70% โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ค่าความเค้นมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเติม CE ในตัวอย่าง PLA+50%TPS ค่าความเค้นมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เติม CE ส่วนค่าความเครียดพบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณ TPS 30% มีค่าความเครียดสูงสุด แต่เมื่อผสม TPS มากกว่า 30% ความเครียดกลับมีแนวโน้มลดลง ซึ่งเมื่อเติม CE ในตัวอย่าง PLA+50%TPS จะเห็นว่าค่าความเครียดมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับไม่เติม CE ดังแสดงในรูปที่ 2

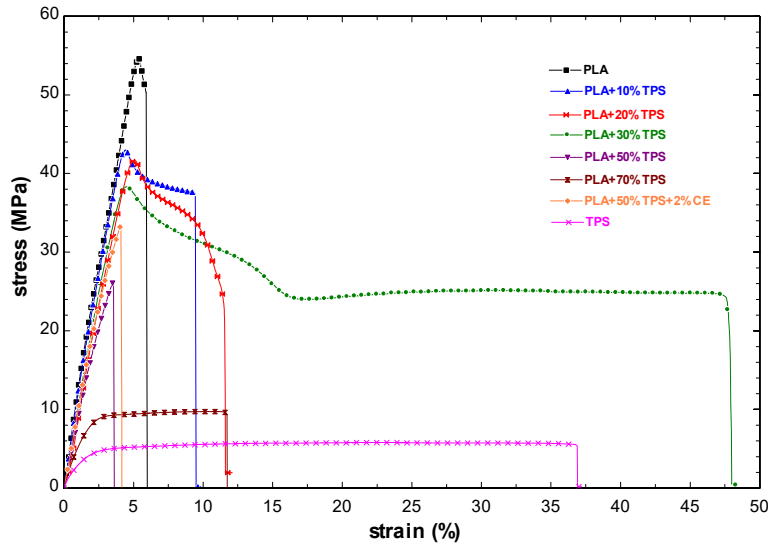
เมื่อวิเคราะห์ค่า Young's Modulus พบว่า PLA บริสุทธิ์มีค่าสูงสุดประมาณ 9.9 MPa ส่วน TPS มีค่าต่ำสุดประมาณ 0.2 MPa เมื่อเพิ่มปริมาณ TPS ใน PLA จะเห็นว่าค่า Young's Modulus มีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยในช่วงปริมาณ TPS 10-50% แต่เมื่อผสม TPS มากกว่า 50% ตัวอย่างมีค่า Young's Modulus ลดลงอย่างมาก จากที่อัตราส่วน TPS 70% จะเห็นว่ามีค่า Young's Modulus ลดลงเหลือประมาณ 0.9 MPa และเมื่อเติม CE ในตัวอย่าง PLA+50%TPS ส่งผลให้ค่า Young's Modulus มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เติม CE โดยสรุปตามตารางที่ 1

เมื่อวิเคราะห์ค่า Tensile Strength พบว่า PLA บริสุทธิ์มีค่าสูงสุดประมาณ 54.6 MPa ส่วน TPS มีค่าต่ำสุดประมาณ 5.7 MPa เมื่อผสม TPS ใน PLA จะเห็นว่า Tensile Strength มีแนวโน้มลดลงอย่างชัดเจนตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเติม CE ในตัวอย่าง

PLA+50% TPS ส่งผลให้ค่า Tensile Strength เพิ่มขึ้นประมาณ 7% เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เติม CE

ในส่วนของค่า % Elongation at Break พบว่า PLA บริสุทธิ์มีค่าประมาณ 6% ส่วน TPS มีค่าประมาณ 36% เมื่อผสม TPS ใน PLA พบว่ามีแนวโน้มการยืดตัว

เพิ่มขึ้นตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น จนถึงที่อัตราส่วน PLA+30%TPS ตัวอย่างสามารถยืดตัวได้สูงสุด และเมื่อผสม TPS มากกว่า 30% การยืดตัวมีแนวโน้มลดลง และเมื่อเติม CE ในตัวอย่าง PLA+50%TPS มีค่าการยืดตัวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เติม CE



รูปที่ 2 Stress-strain Curve ของ PLA, TPS และ PLA/TPS ที่อัตราส่วนต่างๆ

ตารางที่ 1 Tensile Testing of PLA, TPS and PLA/TPS Blends

Sample	Young's Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)
PLA	9.91±2.1	54.61±1.7	6.24±0.6
PLA+10%TPS	9.74±1.3	42.98±3.5	9.83±1.1
PLA+20%TPS	8.18±2.5	41.65±3.2	12.1±1.7
PLA+30%TPS	8.14±1.8	38.3±2.8	48.28±3.0
PLA+50%TPS	7.79±1.1	26.88±2.9	3.73±0.8
PLA+70%TPS	0.93±0.6	9.74±1.5	11.69±1.2
PLA+50%TPS+2%CE	7.67±1.3	33.37±2.2	4.52±1.5
TPS	0.25±0.7	5.78±0.9	36.45±2.9

จากผลข้างต้น เนื่องจากแรงของพันธะที่เกิดขึ้นระหว่างสายโซ่ในโมเลกุลลดลงซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแปลงให้มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกโดยการเติม Glycerol เพื่อลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้ง เมื่อได้รับแรงดึงจึงไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลได้น้อย ทำให้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้

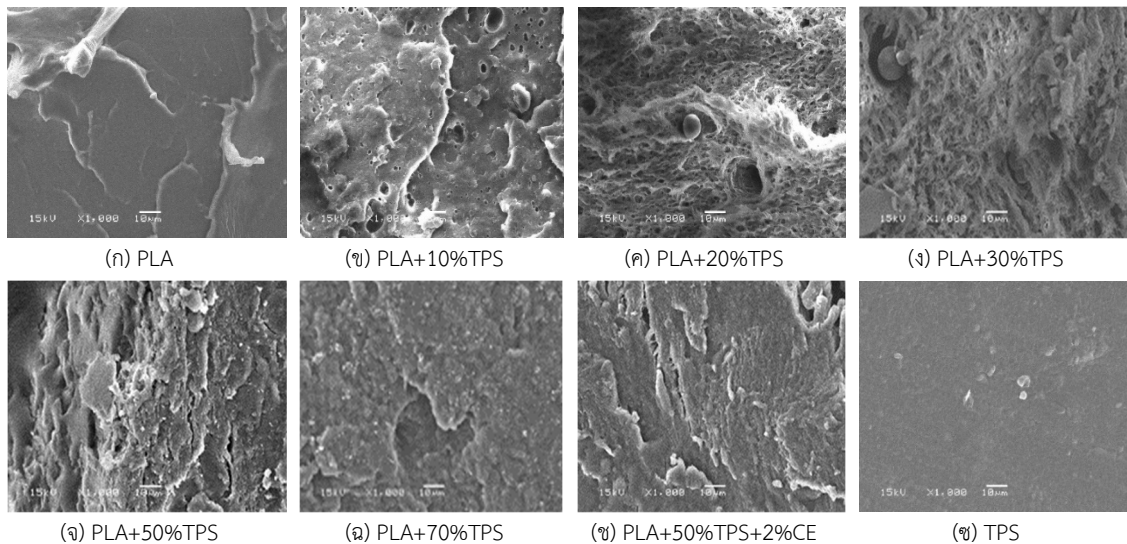
ง่าย [10] เมื่อ TPS ผสมใน PLA ปริมาณสูงทำให้ PLA มีพฤติกรรมคล้าย TPS จึงทำให้ความแข็งแรงลดลง ส่งผลให้ PLA มีค่าความแข็งแรงและความต้านทานแรงดึงลดลง ส่วนการยืดตัวมีแนวโน้มสูงขึ้น แต่หากผสม TPS สูงกว่า 30% การยืดตัวจะลดลง อาจเนื่องมาจากการแยกเฟสของ PLA และ TPS เมื่อผสม TPS ในปริมาณสูงมาก

เกินไป ซึ่งเมื่อเติม CE ที่อัตราส่วน PLA+50%TPS พบว่าค่า Young's Modulus มีค่าใกล้เคียงกัน ค่า Tensile Strength และค่า % Elongation at Break มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เติม CE แสดงให้เห็นว่า CE มีผลต่อสมบัติทางกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ TPS เล็กน้อย

3.2 ผลของการทดสอบสัณฐานวิทยา

การทดสอบสัณฐานวิทยาของลักษณะผิวที่แตกหักโดยใช้กำลังขยาย 1000 เท่า แสดงดังรูปที่ 3(ก) PLA บริสุทธิ์ พบว่ามีผิวแตกหักที่เรียบ ซึ่งเป็นพฤติกรรมการแตกแบบเปราะของ PLA [11] จาก รูปที่ 3(ข), (ค), (ง) และ (จ) คือ PLA ผสม TPS 10, 20, 30 และ 50% ตามลำดับ จะเห็นว่าพื้นผิวแตกหักเริ่มมีความขรุขระเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะ

พฤติกรรมของการแตกแบบเหนียว [12] โดยสอดคล้องกับสมบัติทางกล และเมื่อผสม TPS 70% จากรูปที่ 3(ฉ) พื้นผิวแตกหักกลับมามีลักษณะเรียบ เริ่มมีลักษณะผิวแตกหักคล้ายกับ TPS จากรูปที่ 3(ช) เนื่องจากเมื่อผสม TPS ในปริมาณมากส่งผลให้วัสดุมีลักษณะผิวคล้าย TPS มากขึ้น โดย TPS มีความเป็น amorphous สูง พื้นผิวแตกหักจึงมีความเป็นเนื้อเดียวกัน โดย glycerol เข้าไปทำลายพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้งแล้วเข้าไปแทนที่อยู่ระหว่างโมเลกุลของแป้งแทน [8] เมื่อเติม CE ในอัตราส่วน PLA/50%TPS จากรูปที่ 3(ซ) พบว่า มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ เป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้นเมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เติม CE ดังแสดงใน รูปที่ 3(จ) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า CE สามารถปรับปรุงความเข้ากันได้ของ PLA และ TPS ให้ผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดีขึ้น



รูปที่ 3 SEM Surface Images ของ PLA, TPS และ PLA/TPS ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 1000 เท่า

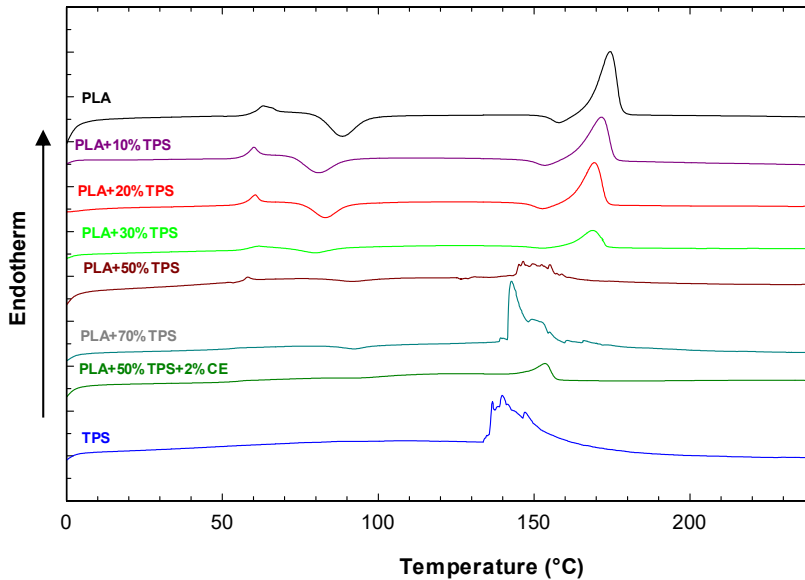
3.3 ผลการทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

จาก DSC Thermograms ของตัวอย่างที่ได้จากการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ซึ่งสามารถนำมาวิเคราะห์หาค่าต่างๆ จากค่า T_g พบว่า

PLA มีค่า T_g เกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 62°C เมื่อผสม TPS ค่า T_g มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น จนเมื่อผสม TPS มากกว่า 50% ค่า T_g ไม่ปรากฏขึ้นเนื่องจาก TPS ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับ PLA ทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนที่ได้ง่าย จึงเริ่มเปลี่ยนสถานะ

ได้ง่ายขึ้น [13] เมื่อเติม CE ในอัตราส่วน PLA+50%TPS พบว่าไม่ปรากฏค่า T_g เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เติม CE ซึ่งมีค่า T_g ที่ 58°C นั่นคือ CE มีผลทำให้ PLA

และ TPS ผสมเข้ากันได้ดีขึ้น จึงมีพฤติกรรมคล้าย TPS ได้ง่ายขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4 สรุปได้ตามตารางที่ 2



รูปที่ 4 DSC thermograms ของ PLA, TPS และ PLA/TPS ที่อัตราส่วนต่างๆ

ตารางที่ 2 สมบัติทางความร้อนของ PLA, TPS และ PLA/TPS ที่อัตราส่วนต่างๆ

samples	T_g ($^\circ\text{C}$)	cold crystallization		Melting	
		T_{cc} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
PLA	62.43	88.44	24.69	174.32	67.33
PLA+10%TPS	60.98	81.78	12.32	171.52	53.53
PLA+20%TPS	60.29	83.02	14.23	169.26	44.45
PLA+30%TPS	60.25	80.01	4.50	168.80	17.46
PLA+50%TPS	58.91	91.62	2.81	146.58	18.38
PLA+70%TPS	-	92.54	2.21	142.76	49.20
PLA+50%TPS+2%CE	-	-	-	153.65	13.49
TPS	-	-	-	139.74	60.18

หมายเหตุ สัญลักษณ์ - คือ ไม่ปรากฏดังกล่าวค่าในการทดสอบที่อุณหภูมิ $0-250^\circ\text{C}$

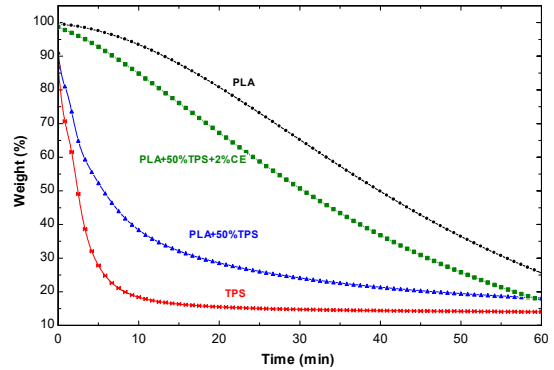
จากการวิเคราะห์ค่า T_{cc} พบว่า PLA เมื่อผสม TPS ค่า T_{cc} มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์เป็นไปได้ง่าย จึงเกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ ต่ำลง [14] และกลับมีแนวโน้มลดลงเมื่อผสม TPS

มากกว่า 30% เช่นเดียวกันกับค่าพลังงานที่ใช้ในการเกิด ผลึกเมื่อได้รับความร้อน มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น จนที่อัตราส่วน TPS 100% ไม่ปรากฏค่า T_{cc} ส่วนตัวอย่างที่เติม CE มีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่า T_g เมื่อวิเคราะห์ค่า T_m พบว่า PLA เมื่อผสม TPS มี

แนวโน้มของ T_m ลดลงตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อผสมพลาสติกไซเซอร์มากขึ้น ยิ่งจะส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนที่ได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนจึงหลอมเหลวได้ง่ายขึ้น [15] ในส่วนของค่าพลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลว มีแนวโน้มเช่นเดียวกับค่า T_m แต่เมื่อผสม TPS มากกว่า 50% พบว่ามีการใช้พลังงานในการหลอมเหลวสูงขึ้น เมื่อเติม CE ในอัตราส่วน PLA+50%TPS มีค่า T_m สูงขึ้น และใช้พลังงานในการหลอมเหลวลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เติม CE

3.4 ผลการทดสอบความเสถียรทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

เปอร์เซ็นต์น้ำหนักคงเหลือ 50% ($T_{50\%}$) ที่อุณหภูมิ 320°C เป็นเวลา 60 นาที ของ PLA, TPS และ PLA ผสม TPS 50% พบว่า PLA, TPS และ PLA+50%TPS มีเปอร์เซ็นต์น้ำหนักคงเหลือ 50% ประมาณ 52, 24 และ 14% ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่า PLA เมื่อผสม TPS มีผลทำให้มีความเสถียรทางความร้อนลดลงตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปริมาณ TPS เพิ่มขึ้น คือปริมาณพลาสติกไซเซอร์ที่เพิ่มมากขึ้น จึงไปทำลายพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้งมากขึ้น ทำให้สายตัวทางความร้อนได้ง่าย และเมื่อเติม CE ลงในตัวอย่าง PLA+50%TPS พบว่ามีค่า $T_{50\%}$ เพิ่มขึ้นประมาณ 26% เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่ไม่เติม CE ซึ่งสามารถบ่งบอกได้ว่า CE ช่วยเชื่อมสายโซ่โมเลกุลของ PLA ที่ถูกทำลายเนื่องจากน้ำและความร้อนจากการหลอมผสมและฉีดขึ้นรูป โดยการทำให้เกิดการเชื่อมโยงกันระหว่างสายโซ่ของพอลิเมอร์กลายเป็นโครงร่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น จึงทำให้ความเสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุผสมเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 5 สรุปผลตามตารางที่ 3



รูปที่ 5 TGA curves ของ PLA, TPS, PLA+50%TPS และ PLA+50%TPS เติม 2%CE

ตารางที่ 3 การทดสอบทางความร้อนด้วย TGA ที่ 50% เวลา 60 min ที่อุณหภูมิ 320°C ของ PLA, TPS, PLA+50%TPS และ PLA+50%TPS เติม 2%CE

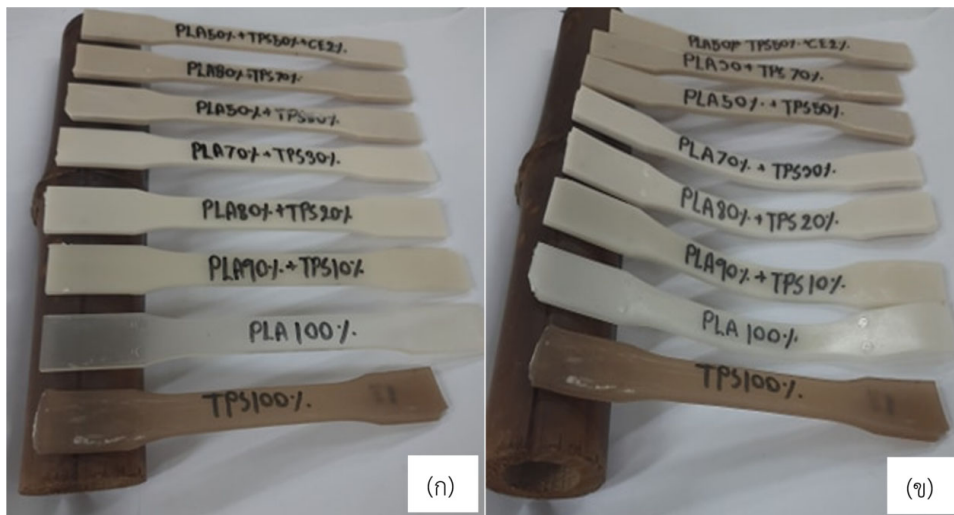
ตัวอย่าง	$T_{50\%}$ (%)	SD
PLA	65.19	±0.7
PLA+50%TPS	24.14	±1.1
PLA+50%TPS+2%CE	50.72	±1.5
TPS	14.76	±0.9

3.5 ผลการทดสอบการทนความร้อน

ตัวอย่างขึ้นงานที่ขึ้นรูปโดยการฉีดของ PLA, PLA ผสม TPS ที่อัตราส่วน 10, 20, 30, 50, 70 และ 100% และ PLA ผสม 50%TPS เติม 2%CE แสดงในรูปที่ 6 สำหรับ รูปที่ 6(ก) คือตัวอย่างที่อุณหภูมิห้องพบว่า มีลักษณะตรงแข็ง โดยเป็นรูปดรัมเบลตามแม่พิมพ์การฉีดขึ้นรูป เมื่อนำมาผ่านการอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 60 นาที ดังแสดงในรูปที่ 6(ข) พบว่า PLA เกิดการเสียรูปมากที่สุด เนื่องจากอุณหภูมิทดสอบอยู่ระหว่างอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและอุณหภูมิหลอมเหลว ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการขยับตัว จึงเกิดการเสียรูปเกิดขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณ TPS ใน PLA จะเห็นว่าตัวอย่างมีการเสียรูปลดลงตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผล DSC โดยค่า

ΔH_{cc} มีแนวโน้มลดลงตามปริมาณ TPS เพิ่มขึ้น คือสายโซ่โมเลกุลสามารถจัดเรียงตัวได้เป็นระเบียบมากขึ้น จึงเกิดการเสียรูปเนื่องจากความร้อนที่ 100°C ลดลงตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อเติม CE ลงในตัวอย่าง PLA+50%TPS ตัวอย่างเกิดการเสียรูปมากกว่าตัวอย่างที่ไม่เติม CE อาจเนื่องมาจาก CE ส่งผลให้ปริมาณผลึก

ในตัวอย่างลดลง นั่นคือสายโซ่โมเลกุลจัดเรียงตัวเป็นระเบียบยากขึ้น เนื่องจาก CE อาจเชื่อมต่อโมเลกุลแบบ branch เกิดโซ่ข้างสั้น ๆ ส่งผลให้ลดความเป็นผลึก เพราะรบกวนโครงสร้างผลึก เมื่อได้รับความร้อนจึงเสียรูปได้ง่ายกว่าชิ้นงานที่มีผลึกสูง [9]



รูปที่ 6 การทนความร้อนของ PLA, TPS ของ PLA/TPS ที่อัตราส่วนต่างๆ (ก) ที่อุณหภูมิห้อง และ (ข) หลังจากอบที่อุณหภูมิ 100°C เวลา 60 นาที

4. สรุป

การศึกษางานวิจัยในครั้งนี้มีจุดประสงค์เพื่อปรับปรุงสมบัติทางกลของ PLA ในด้านความแข็งแรง ให้มีความยืดหยุ่น มีการยืดตัวได้สูงขึ้น เพื่อประยุกต์ใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ที่ต้องการความเหนียว โดยการผสมเทอร์โมพลาสติกสตาบิลิซเซอร์ที่ได้จากการพลาสติกไซเซชันของน้ำมันสำปะหลังจากการเติม Glycerol เพื่อลดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่โมเลกุลของแป้ง พบว่า PLA ที่ผสม TPS มีแนวโน้มของค่า Young's Modulus และ Tensile Strength ลดลง ส่วนค่า % Elongation at Break มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยเมื่อใช้ TPS 30% จะส่งผลให้ค่าการยืดตัวมีค่าสูงสุดประมาณ 48% ซึ่งเหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้งาน ในด้านสมบัติทางความร้อน

จะเห็นว่าเมื่อ TPS เพิ่มขึ้นตัวอย่างมีค่า T_g , T_m และพลังงานที่ใช้ในการหลอมเหลวลดลง ในส่วนของความเสถียรทางความร้อนของน้ำหนักคงเหลือ 50% ที่อุณหภูมิคงที่ 320°C เปอร์เซ็นต่น้ำหนักคงเหลือมีปริมาณลดลง และการทดสอบการทนความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C ของ PLA เมื่อผสม TPS สามารถทนความร้อนได้ดีขึ้นตามปริมาณ TPS ที่เพิ่มขึ้น จากผลดังกล่าวชี้ว่า TPS ทำให้ PLA เกิดการยืดตัวได้สูงขึ้น คือมีความเหนียวเพิ่มขึ้น และเมื่อเติม CE ในตัวอย่าง PLA ผสม TPS 50% พบว่า สามารถช่วยให้การผสมเป็นเนื้อเดียวกันและสายโซ่โมเลกุลยาวขึ้น ทำให้ความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้น แต่เนื่องจาก CE ทำให้เกิดโครงสร้างเป็น branch ทำให้ความเป็นผลึกลดลงและการทนความร้อนลดลง

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ในการสนับสนุนทุนในการทำโครงการทางวิศวกรรมเพิ่มเติม เพื่อใช้ในการทำงานวิจัยในครั้งนี้

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] N. Herrera, H. Roch, A. M. Salaberria, M. A. Pino-Orellana, J. Labidi, S. C. M. Fernandes, *et al.*, "Functionalized blown films of plasticized polylactic acid/chitin nanocomposite: Preparation and characterization," *Materials & Design*, vol. 92, pp. 846-852, 2016.
- [2] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, pp. 63-84, 2001.
- [3] R. Datta and M. Henry, "Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies — a review," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 81, pp. 1119-1129, 2006.
- [4] Y. Srithep, O. Veang-in, and A. Lamom, "Effect of solvents on polylactide fiber morphology prepared by electrospinning process," *RMUTSB Acad. J.*, vol. 7, pp. 216-224, 2019.
- [5] C. J. Weber, V. Haugaard, R. Festersen, and G. Bertelsen, "Production and applications of biobased packaging materials for the food industry," *Food Additives & Contaminants*, vol. 19, pp. 172-177, 2002.
- [6] A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, and S. Ball, "Starch granules: structure and biosynthesis," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 23, pp. 85-112, 1998.
- [7] X. Qiao, Z. Tang, and K. Sun, "Plasticization of corn starch by polyol mixtures," *Carbohydrate Polymers*, vol. 83, pp. 659-664, 2011.
- [8] P. Baytahe, "Improvement of mechanical properties and moisture adsorption of thermoplastic starch using amide derivatives," *Silpakorn University*, 2012.
- [9] Y. Srithep, P. Nealey, and L.-S. Turng, "Effects of annealing time and temperature on the crystallinity and heat resistance behavior of injection-molded poly (lactic acid)," *Polymer Engineering & Science*, vol. 53, 2013.
- [10] W. Lerdwijitjarud, A. Sittattrakul, and J. Keawpara, "The production potential of thermoplastics prepared from starch," *Technology & InnoMAg*, vol. 35, Aug.-Sep. 2008.
- [11] O. Veang-in and Y. Srithep, "Characterization of Polymer Composites between Poly (lactic acid) and Poly (butylene succinate) with Chain Extender," *J Sci Technol MSU*, vol. 36, pp. 517-526, 2017.
- [12] R. Homklin and N. Hongsriphan, "Mechanical and Thermal Properties of PLA/PBS Co-continuous Blends Adding Nucleating Agent," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 871-879, 2013.
- [13] N. Petchwattana, "Plasticization of Poly (vinyl chloride)," *Journal of science & technology, Ubon Ratchathani University*, vol. 13, pp. 30-41, 2011.

- [14] G. Wypych, *Handbook of plasticizers: Third edition*, 2017.
- [15] O. Veang-in and Y. srithep, "Characterization of Using Low Molecular Weight Poly (lactic acid) as a Plasticizer in High Molecular Weight Poly (lactic acid)," in *Proceeding of The 33rd Conference of The Mechanical Engineering Network of Thailand*. 2-5 July 2019, Udon Thani, Thailand, 2019.