

ผลของยางธรรมชาติ/ไคโตซานดัดแปร
ต่อสมบัติการป้องกันการซึมผ่าน สมบัติทางความร้อน
และสมบัติเชิงกลของฟิล์มบรรจุภัณฑ์พอลิแลคติกแอซิด

Influence of Natural Rubber/Modified Chitosan on Barrier,
Thermal and Mechanical Properties of PLA Film Packaging

ปาณิสสา แสงนาค และช.วยากรณ์ เพ็ชฌัญไพบิชัย*

ภาควิชาเคมี และศูนย์ความเป็นเลิศทางด้านวัสดุชีวภาพ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยนเรศวร ตำบลท่าโพธิ์ อำเภอเมืองจังหวัดพิษณุโลก 65000

เพชรรุ้ง เสนานูช

ภาควิชาอุตสาหกรรมเกษตร คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม
มหาวิทยาลัยนเรศวร ตำบลท่าโพธิ์ อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก 65000

Panisa Sangnak and Chor. Wayakron Phetphaisit*

Department of Chemistry and Center of Excellence in Biomaterials, Faculty of Science,
Naresuan University, Tha Pho, Muang, Phitsanulok 65000

Petrung Seananud

Department of Agro-Industry, Faculty of Agriculture Natural Resources and Environment,
Naresuan University, Tha Pho, Muang, Phitsanulok 65000

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบรรจุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ที่มีสมบัติการป้องกันการผ่านของแสง ความชื้น และออกซิเจน เพื่อยืดอายุของอาหารจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด [poly(lactic acid), PLA] ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) และไคโตซานดัดแปรหรือไคโตซานกราฟต์พอลิอะคริลามิโด-2-เมทิลโพรเพนซัลโฟนิค (chitosan-g-PAMPs, Cg) โดยผสม NR และ Cg (NR:Cg) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ กันในสถานะน้ำยาง หลังจากแห้งผสม NR:Cg ร่วมกับ PLA ในสถานะหลอมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยว จากนั้นเป่าโดยเครื่องเป่าฟิล์ม ผลการทดลองพบว่า NR และ Cg ผสมเข้ากันเป็นเนื้อเดียวได้ในสถานะน้ำยาง สมบัติด้านการยึดตัวของพอลิเมอร์ผสมลดลงตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น หลังจากผสมร่วมกับ PLA สันฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมพบว่ามีพื้นผิวที่ขรุขระ และสังเกตเห็นการกระจายตัวของอนุภาค NR และ Cg ขนาดเล็กในเมทริกซ์ของ PLA โดยอนุภาคดังกล่าวมี

ขนาดเล็กกว่าขนาดของ NR:Cg เริ่มต้น ซึ่งแสดงถึงการเข้ากันได้บางส่วนระหว่าง NR:Cg และ PLA การรวมกันระหว่าง NR:Cg ที่เข้ากันได้กับ PLA และอนุภาค NR:Cg ที่เหลืออยู่ส่งผลต่อการเพิ่มความยืดหยุ่นที่สุด ณ จุดขาดและความเหนียวของฟิล์ม PLA นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันการผ่านของแสงยูวี-วิซีเบิล ความชื้น และออกซิเจนของฟิล์ม PLA และทุกอัตราส่วนผสมพบค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และค่าอุณหภูมิในการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (T_{cc}) ต่ำกว่าฟิล์ม PLA ในขณะที่ปริมาณผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า NR:Cg สามารถเข้ากันได้บางส่วนกับ PLA และช่วยในการยับยั้งและเหนี่ยวนำการเกิดผลึกของฟิล์ม PLA

คำสำคัญ : บรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร; พอลิแลคติกแอซิด; ยางธรรมชาติ; ไคโตซานดัดแปร; การป้องกันการผ่าน

Abstract

This study aimed to prepare environmentally friendly packaging films with light, moisture, and oxygen barrier properties from poly(lactic acid) (PLA), natural rubber (NR) and modified chitosan or chitosan graft- poly acrylamide- 2- methyl propane sulfonic acid (chitosan- g- PAMPs, Cg) blend. Various ratios of NR and Cg (NR:Cg) were blended in the latex stage. After drying, each NR:Cg was blended with PLA via a melt mixing process using single screw extruder and film blowing machine. It was found that NR and Cg blends were miscible in the latex stage. The elongation at break of the blends decreased with Cg content. After mixing with PLA, the morphology of the blends showed coarse surface with small particles of NR and Cg dispersed in the PLA matrix. The size of the NR:Cg particles found in the blends became smaller than that of the initial particles indicating the partial compatibility of NR:Cg and PLA blend components. The compatibility of the NR:Cg and the remaining NR:Cg particles may contribute to the improvement of the elongation at break and toughness properties of the PLA films. Moreover, the addition of NR:Cg improved the UV- vis transition, moisture and oxygen protection of PLA films. On the other hand, all blends showed lower glass transition temperatures (T_g) and lower cold crystallization temperatures (T_{cc}) than the pure PLA films while the percent of crystallinity increased. It can be concluded that NR:Cg is partially compatible and may contribute to the chain movement and inducing crystallinity of PLA films.

Keywords: food packaging; poly(lactic acid); natural rubber; modified chitosan; barrier

1. บทนำ

ปัจจุบันการใช้ฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารที่ผลิตจากพอลิเมอร์ชีวภาพ (biobased) และพอลิเมอร์

ที่สามารถย่อยสลาย (biodegradable) เป็นทางเลือกหนึ่งในการแก้ปัญหาสิ่งแวดล้อม ทั้งลดการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการผลิตพลาสติก

และลดขยะพลาสติกที่ไม่สามารถย่อยสลาย โดยข้อมูลจากกรมควบคุมมลพิษพบว่าปริมาณขยะพลาสติกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง [1,2] โดยระหว่างปี พ.ศ. 2560-2562 พบปริมาณขยะในประเทศไทยเฉลี่ยอยู่ที่ 27 ล้านตันต่อปี และเป็นขยะพลาสติก 2 ล้านตัน โดยพบว่าการใช้ถุงพลาสติกประมาณ 4.5 หมื่นล้านใบต่อปี เมื่อเปรียบเทียบกับข้อมูลของโครงการสิ่งแวดล้อมแห่งสหประชาชาติ ในแต่ละปีทั่วโลกมีการใช้ถุงพลาสติกมากถึง 5 แสนล้านใบ โดยครึ่งหนึ่งเป็นพลาสติกแบบใช้เพียงครั้งเดียว [3] ดังนั้นเพื่อเป็นการแก้ปัญหาดังกล่าว พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติจึงได้รับความสนใจในการนำมาใช้ทดแทนถุงหรือบรรจุภัณฑ์พลาสติกที่มาจากปิโตรเคมี โดยพอลิแลคติกแอซิด [poly(lactic acid), PLA] เป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ชีวภาพที่อยู่ในความสนใจ เพราะ PLA สามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบจากธรรมชาติ เช่น อ้อย ข้าวโพด มันสำปะหลัง มีสมบัติความทนต่อแรงดึงสูง ทนต่อความร้อนได้ดี สามารถย่อยสลายในสภาวะที่เหมาะสม ทั้งยังเป็นพลาสติกที่มีความปลอดภัยสำหรับนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ที่สัมผัสอาหารได้โดยตรง [2] โดยได้รับการยอมรับจากองค์การอาหารและยาแห่งสหรัฐอเมริกา (United States Food and Drug Administration, FDA) อย่างไรก็ตาม PLA มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) สูง ส่งผลให้ฟิล์มมีความยืดตัวต่ำ ทำให้การขึ้นรูปโดยกระบวนการเป่าฟิล์มทำได้ยาก จำเป็นต้องผสมร่วมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นในการขึ้นรูปเป็นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ [4] นอกจากนี้ PLA ยังมีการผ่านของแสงในช่วง UV-Vis ได้ดี มีการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน ความชื้น และไอน้ำสูง จึงไม่เหมาะที่จะนำไปบรรจุอาหารมากนัก เนื่องจากแสง ไอน้ำ และก๊าซออกซิเจนมีส่วนสำคัญในการควบคุมอัตราการเสื่อมสภาพของอาหาร โดยการมีความชื้นอยู่ในบรรจุภัณฑ์ที่มากเกินไปจะก่อให้เกิดการสะสมและกระตุ้น

การเจริญเติบโตของแบคทีเรียในอาหาร ขณะที่แสงและก๊าซออกซิเจนจะทำปฏิกิริยากับไขมัน และสารอาหารที่ไวต่อการเสื่อมสภาพที่อยู่ในอาหาร ทำให้เกิดกลิ่นเหม็นหืนที่ไม่เป็นที่ยอมรับของผู้บริโภค ทั้งยังลดคุณภาพของอาหาร [5]

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารจาก PLA ที่สามารถขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น ลดการผ่านของแสง การซึมผ่านของไอน้ำ และก๊าซออกซิเจน เพื่อช่วยให้อาหารมีความสดใหม่ ซึ่งเป็นการรักษาคุณภาพของอาหารและยืดอายุการเก็บอาหารให้นานขึ้น โดยผสม PLA ร่วมกับยางธรรมชาติและโคโตซานดัดแปรซึ่งโคโตซาน (chitosan, CH) ได้จากการดื้ออะซิเตชัน (deacetylation) หรือการกำจัดหมู่อะซิเตชันของ N-acetyl-D-glucosamine บางส่วนในโครงสร้างของไคติน CH ซึ่งเป็นพอลิแคโทอนิกที่ได้มาจากเปลือกปู เปลือกกุ้ง และผนังรา CH มีประสิทธิภาพสูงในทางชีวภาพ ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ นอกจากนี้โคโตซานยังจัดว่าเป็นสารที่มีความปลอดภัยในการนำมาใช้กับมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม ที่สำคัญโคโตซานมีความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) เมื่อเตรียมเป็นฟิล์มบรรจุภัณฑ์คาดว่าจะลดการผ่านเข้า-ออกของไอน้ำได้ดี [6] อย่างไรก็ตาม โคโตซานมีความเข้ากันได้กับ PLA ต่ำ โดยงานวิจัยของ Bonilla และคณะ [7] ได้เตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ CH โดยตรงพบว่าเกิดการแยกเฟสอย่างชัดเจนระหว่าง PLA และอนุภาคของ CH ส่งผลให้สมบัติเชิงกลในทุกด้านลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจกราฟต์ PAMPs ลงบนโครงสร้างของโคโตซาน (Chitosan-g-PAMPs, Cg) ซึ่ง PAMPs มีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิคแอซิดที่น่าจะเข้ากันกับหมู่เอสเทอร์ของ PLA ได้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังใช้เทคนิคในการผสมร่วมระหว่าง Cg กับยางธรรมชาติ (NR) ในสภาวะน้ำยางเพื่อช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง Cg และ PLA ให้เพิ่มขึ้น ซึ่งนอกจาก

NR จะช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่าง Cg และ PLA แล้วนั้น NR ยังเป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่น และความเหนียวสูง ผู้วิจัยจึงคาดหวังว่า NR น่าจะมีส่วนช่วยให้ฟิล์ม PLA สามารถเป่าขึ้นรูปง่ายขึ้น ทั้งยังมีสมบัติด้านความเหนียวที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ NR ยังเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้ว จึงน่าจะช่วยลดการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์ม PLA ได้ดีขึ้น [8]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ โคโตซานดัดแปรที่มีการกราฟต่อโครลามีโดเมทิลโพรเพนซัลโฟนิกแอซิดลงบนโครงสร้างของโคโตซาน เพื่อเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารที่สามารถเป่าขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น มีการผ่านของแสง การซึมผ่านเข้า-ออกของไอน้ำ และก๊าซออกซิเจนลดลง เพื่อให้ได้ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ที่เหมาะสมสำหรับใช้ยืดอายุการเก็บรักษาอาหาร

2. วิธีการดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

พอลิแลคติกแอซิด เกรด 4043 D จากบริษัท Nature Works นํ้ายางชันชนิดแอมโมเนียสูง (60 % DRC) จากบริษัท ทัทวิน จำกัด โคโตซานจากปู (98 % deacetylation, $\bar{M}_n$ 1.4×10^6 g/mol) จากบริษัท ต้าหมิง เอ็นเตอร์ไพรส์ จำกัด 2-อะโครลามีโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิกแอซิด (99 % AMPS) และแอมโมเนียซีเรียม (IV) ไนเตรต เกรดทางเคมีวิเคราะห์ จากบริษัท Acros Organics กลูโคสและโพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต เกรดทางเคมีวิเคราะห์ จากบริษัท Carlo Erba Reagent

2.2 ขั้นตอนการทดลอง

2.2.1 การเตรียมโคโตซานดัดแปร (โคโตซาน-กราฟต์-พอลิอะโครลามีโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิก แอซิด, chitosan-g-PAMPs, Cg)

เทสารละลายโคโตซานความเข้มข้น 1.5 %v/v ที่เตรียมใน 2 %v/v กรดอะซิติก ลงในขวด

ก้นกลมแบบ 3 คอ จากนั้นเติมสารละลายยอนอเมอร์ลงไป (AMPS) ปั่นกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาเติม 0.4 %v/v กรดซัลฟิวริกเข้มข้นลงไป ปั่นกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 15 นาที ปรับระบบให้อยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นค่อย ๆ เติมสารละลายของสารริเริ่มปฏิกิริยา (กลูโคส แอมโมเนียซีเรียม (IV) ไนเตรต และโพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟตอย่างละ 0.25 เท่าต่อโมลของ โคโตซาน) ลงในขวดก้นกลม ปั่นกวนสารละลายทั้งหมดให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 50 °C ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้โคโตซานดัดแปร (Cg)

2.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและโคโตซานดัดแปร (NR:Cg)

เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างนํ้ายางธรรมชาติที่เพิ่มเสถียรภาพด้วยสารลดแรงตึงผิวร่วมกับโคโตซานดัดแปรที่ได้จากข้อ 2.2.1 ในอัตราส่วนนํ้ายางธรรมชาติต่อโคโตซานดัดแปร 3 อัตราส่วน คือ 9:1, 4:1 และ 2:1 w/w ปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเทลงเพลต ทิ้งให้แห้งใน hood จากนั้นนำมาล้างด้วยนํ้าหลาย ๆ ครั้งเพื่อกำจัดโฮโมพอลิเมอร์ (poly acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid homopolymer) ออกจากชิ้นงาน นำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C จนชิ้นงานแห้ง วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้โดยเทคนิค ATR-IR spectroscopy

2.2.3 การเตรียมพอลิเมอร์คอมพาวนด์

เตรียมพอลิเมอร์คอมพาวนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติผสมกับโคโตซานดัดแปรที่อัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติต่อโคโตซานดัดแปรต่าง ๆ ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยวจำนวน 2 รอบ โดยผสมด้วยอัตราเร็ว 50 รอบต่อนาที โดยใช้

ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่โซน 1 ถึงโซน 4 (165-175 °C) อัตราส่วนสารเคมีที่ใช้ดังแสดงใน ตารางที่ 1

2.2.4 การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

นำเม็ดพอลิเมอร์ผสมคอมพาวนด์ที่เตรียมได้จากข้อ 2.2.3 มาขึ้นรูปเป็นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ ขนาดความกว้าง 16 cm ด้วยเครื่องเป่าฟิล์ม (blow film machine) ที่อัตราเร็ว 80 รอบต่อนาที โดยใช้ช่วงอุณหภูมิเครื่องเป่าตั้งแต่ โซน 1 ถึงโซน 6 (Annular) 160-175 °C

2.2.5 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สันฐานวิทยา และสมบัติเชิงกล

วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของ NR CH และ Cg ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Perkin Elmer รุ่น Spectrum GX ในโหมด attenuated total reflection infrared spectrometry (ATR-IR) ในช่วง 400-4,000 cm^{-1}

วัดค่าการผ่านของแสง UV-Vis ของฟิล์ม PLA และฟิล์ม PLA/NR:Cg ด้วยเครื่อง UV-Vis สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ยี่ห้อ Jasco V-650 ที่ความยาวคลื่น 200-900 nm ความละเอียด 0.5 nm

วัดค่าการซึมผ่านของไอน้ำ (water vapor transmission rate, WVTR) ของฟิล์ม PLA และฟิล์ม PLA/NR:Cg โดยตัดแผ่นฟิล์มขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 cm วางบนขวดทดสอบที่มีขนาด 5 mL (บรรจุ silica gel) ให้แนบสนิท ชั่งน้ำหนักตัวอย่างแผ่นฟิล์มรวมกับขวดทดสอบ นำขวดทดสอบใส่โถควบคุมความชื้นที่ 80 ± 2 %RH ที่อุณหภูมิห้อง (30 ± 2 °C) โดยชั่งน้ำหนักขวดทดสอบทุก ๆ 24 ชั่วโมง (แผ่นฟิล์ม silica gel และขวดทดสอบ) เป็นเวลา 7 วัน ทดสอบสุตรละ 3 ชิ้นงาน คำนวณหาค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อพื้นที่และเวลา คำนวณค่าอัตราการซึมผ่านไอน้ำ [9] โดยสมการ (1)

Table 1 Composition of PLA/NR:Cg blends for blown film

Samples	PLA (wt%)	NR:Cg (wt%)		
		9:1	4:1	2:1
PLA	100	-	-	-
P-NCg1	80	20	-	-
P-NCg2	80	-	20	-
P-NCg3	80	-	-	20

$$\text{WVTR (g/h.m}^2\text{)} = (\text{G/t})/\text{A} \quad (1)$$

เมื่อ G/t = ค่าความชันของเส้นตรงของกราฟระหว่างน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลง (กรัม) ต่อเวลา (ชั่วโมง), กรัม/ชั่วโมง (g/h); A = พื้นที่หน้าตัดของฟิล์ม (พื้นที่ปากขวดไวแอล), ตารางเมตร (m^2)

ศึกษาอัตราการผ่านของก๊าซออกซิเจน ด้วยเครื่อง permeability test system tester รุ่น Labthink DZ01 โดยใช้ coulometric sensor ตามมาตรฐาน ASTM D3985-17 โดยวางแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ขนาด $13 \times 13 \text{ cm}^2$ ในเครื่องทดสอบที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 23 °C ความชื้นสัมพัทธ์ 0 % ได้ทดสอบสุตรละ 2 ครั้ง

ศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของฟิล์ม PLA และฟิล์ม PLA/NR:Cg ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer DSC7 โดยชั่งตัวอย่างประมาณ 10 mg ลงในถ้วยอะลูมิเนียม (aluminum pan) พร้อมทั้งปิดฝา จากนั้นจึงให้ความร้อนกับชิ้นงาน ในช่วงอุณหภูมิ -100 ถึง 200 และ 200 ถึง -100 °C ด้วยอัตราเร็ว 10 °C/min จำนวน 2 cycle (heat-cool-heat) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน การคำนวณปริมาณผลึก ดังแสดงในสมการ (2)

$$X_c(\%) = \left[\left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m} \right) \times \frac{1}{W_{PLA}} \right] \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ $\Delta H_{m,PLA}^0$ = ค่าพลังงานความร้อนทางทฤษฎีที่ใช้

ในการหลอมผลึกของ PLA (93.7 J/g); ΔH_m = ค่าพลังงานความร้อนที่พอลิเมอร์ใช้ในการหลอมผลึก (melting enthalpy); ΔH_{cc} = ค่าพลังงานความร้อนที่พอลิเมอร์ใช้ในการเกิดผลึก (cold crystallization enthalpy); W_{PLA} = เศษส่วนโดยน้ำหนักของ PLA

ศึกษาฐานฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ โดยขึ้นงานพอลิเมอร์ผสมเตรียมโดยการนำเส้นพอลิเมอร์คอมพาวนด์ที่ออกจากเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยวมาจุ่มแช่ในไนโตรเจนเหลว จากนั้นหักชิ้นงานและเคลือบพื้นผิวของชิ้นงานด้วยทองคำภายใต้สุญญากาศ ก่อนวิเคราะห์ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น Leo1455VP ด้วยกล้อง LEO 1455VP โดยมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ thermionic emission ศักย์เร่งอิเล็กตรอน 20 kV ขณะที่ชิ้นงานที่เป็นแผ่นฟิล์มจะติดลงบนสตัปโดยตรงก่อนเคลือบพื้นผิวของชิ้นงานด้วยทองคำ

ทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึงของฟิล์ม PLA และฟิล์ม PLA/NR:Cg ด้วยเครื่องทดสอบแรงดึงของบริษัท Instron โดยใช้หัวโหลด 1 kN ด้วยอัตราเร็วคงที่ 50 mm/min ทดสอบสูตรละ 20 ชิ้นงาน โดยแบ่งเป็นชิ้นงานในทิศเครื่องจักร (MD) 10 ชิ้นงาน และชิ้นงานในทิศขวาง (TD) 10 ชิ้นงาน

ศึกษาค่าความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงาน PLA และ PLA/NR:Cg ที่ขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีดพลาสติก (Injection molding machine) ของบริษัท C.B.N. Engineering ชิ้นงานมีขนาด $63 \times 12.6 \times 4.3 \text{ mm}^3$ รอยบาก (notch) ลึก 2.5 mm มุม 45° จากนั้นนำชิ้นงานมาทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแรงกระแทกแบบ zod (Izod impact test) ยี่ห้อ Model XC-22Z Impact Tester ตามมาตรฐาน-D256 โดยใช้น้ำหนักในการกระแทก 1 kN ทดสอบสูตรละ 5 ชิ้นงาน

3. ผลการวิจัยและอภิปราย

3.1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติโคโตนัดแปร และยางธรรมชาติผสมโคโตนัดแปร

รูปที่ 1 แสดง IR สเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ (NR) (b) โคโตนัดแปร (Cg) และ (c) ยางธรรมชาติผสมโคโตนัดแปร (NR:Cg) โดย รูปที่ 1 (a) ปรากฏสัญญาณที่แสดงถึงโครงสร้างของพอลิไอโซพรีนของ NR ที่ตำแหน่ง $2,960 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3 stretching) $2,854 \text{ cm}^{-1}$ และ $2,920 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2 stretching) $1,647 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$ stretching) $1,448 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2 bending) และ $1,377 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3 bending) [10]

ขณะที่ IR สเปกตรัมของ Cg [รูปที่ 1 (b)] พบการปรากฏสัญญาณของทั้งโคโตนัดแปรและอะโครลามีโดซิลโพนิกแอซิดพอลิเมอร์ (PAMPs) โดยพบการซ้อนกันบางส่วนของสัญญาณที่แสดงถึง O-H stretching ของ PAMPs และ N-H stretching ของโคโตนัดแปร ที่ตำแหน่ง $3,290 \text{ cm}^{-1}$ พบการขยับของสัญญาณเล็กน้อยที่ตำแหน่ง $1,633$ และ $1,531 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นสัญญาณของ secondary amide $\text{C}=\text{O}$ stretching และ secondary amide N-H-bending ซึ่งทั้งสองสัญญาณนี้เป็นสัญญาณเอนด์ของทั้งโคโตนัดแปรและ PAMPs นอกจากนี้ยังพบสัญญาณอื่น ๆ ที่แสดงถึง PAMPs ที่ตำแหน่ง $1,452 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{H}$ bending) $1,152 \text{ cm}^{-1}$ (SO_2 symmetric stretching) และ $1,030 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{S}=\text{O}$ stretching) ตามลำดับ [11] หลังผสมรวมระหว่าง NR และ Cg พบการปรากฏสัญญาณของทั้ง NR ที่ตำแหน่ง $2,959 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3 stretching) $2,851 \text{ cm}^{-1}$ และ $2,912 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2 stretching) $1,638 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ stretching) $1,446 \text{ cm}^{-1}$ (CH_2 bending) และ $1,375 \text{ cm}^{-1}$ (CH_3 bending) และสัญญาณที่แสดงถึง Cg ที่ตำแหน่ง $1,535 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นสัญญาณของ secondary amide N-H-bending ของทั้งโคโตนัดแปรและ PAMPs [รูปที่ 1 (c)]

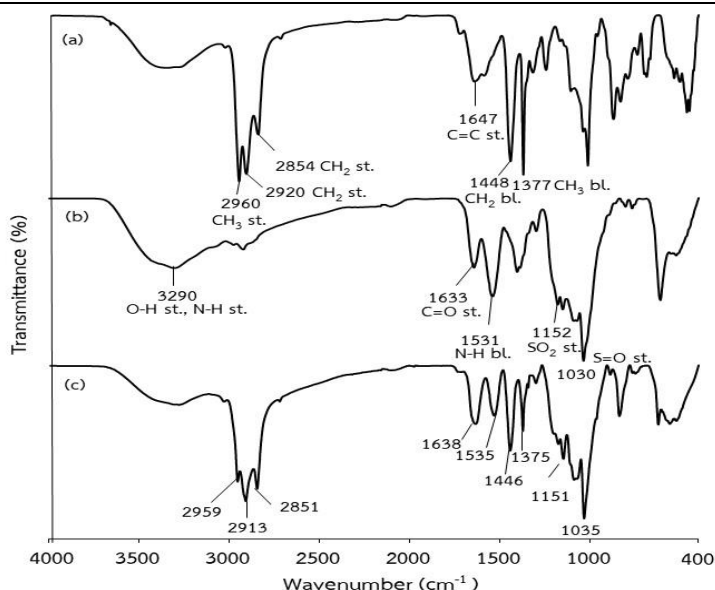


Figure 1 ATR-IR spectra of (a) natural rubber (NR), (b) modified chitosan (Cg) and (c) natural rubber / modified chitosan (NR:Cg = 2:1)

3.2 ลักษณะทางกายภาพของโคโตซานดัดแปรผสมกับยางธรรมชาติ

ผสม Cg ในสภาวะสารละลายร่วมกับน้ำยางธรรมชาติ (NR latex) ในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน พบว่าการผสม Cg ในทุกอัตราส่วนไม่ปรากฏการแยกเฟสของ Cg ออกจาก NR โดยในอัตราส่วน NR:Cg = 9:1 และ 4:1 w/w ให้ชิ้นงานที่มีสีเหลืองอ่อนใกล้เคียงกับชิ้นงานที่เตรียมจาก NR (นำน้ำยางมาอบแห้ง) ในขณะที่การผสม Cg ในอัตราส่วนที่มากเกินไป (NR:Cg = 2:1 w/w) พบว่าชิ้นงานมีสีแดงเข้ม ซึ่งสีดังกล่าวเป็นสีซึ่งเป็นลักษณะเด่นของโคโตซาน (ตารางที่ 2)

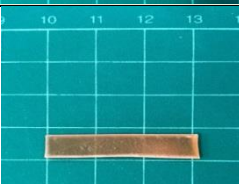
ทดสอบการดึงยึดชิ้นงานของพอลิเมอร์ผสม NR:Cg เทียบกับยางธรรมชาติ พบว่าการผสมโคโตซานดัดแปรทำให้ชิ้นงานมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น (Cg เป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะแข็งเมื่อแห้ง) แต่การผสมในอัตราส่วนที่เหมาะสม (NR:Cg = 9:1 และ 4:1) ชิ้นงานยังคงยืดตัวได้ดี ใกล้เคียงกับการยืดตัวของยางธรรมชาติ ขณะที่อัตราส่วนของโคโตซานที่มากเกินไป (NR:Cg = 2:1) ชิ้นงานไม่สามารถแสดงสมบัติเด่นด้าน

การยืดตัวของ NR (ตารางที่ 2) นอกจากนี้ยังพบว่าชิ้นงานที่เตรียมจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR:Cg ในอัตราส่วน 9:1 และ 4:1 คั้นรูปได้ 100 % หลังเอาแรงกระทำออก ขณะที่การผสมโคโตซานดัดแปรที่มากเกินไป (NR:Cg = 2:1) ทำให้ชิ้นงานเกิดรอยครากขณะดึง ส่งผลให้ชิ้นงานไม่สามารถคั้นรูป 100 % หลังเอาแรงกระทำออก

3.3 ลักษณะทางกายภาพและสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์คอมพาวนด์และฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

รูปที่ 2 แสดงภาพถ่าย SEM ของการหักชิ้นงาน PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR:Cg ในอัตราส่วน 80:20 โดยมีอัตราส่วนของ NR:Cg เท่ากับ 9:1, 4:1 และ 2:1 w/w หลังออกจากเครื่องอัดรีดเกลียวหนอน พบว่าพื้นผิวรอยหักของ PLA มีลักษณะเรียบ ซึ่งแสดงถึงการหักแบบเปราะ การผสมร่วมกับ NR-Cg พบว่าพื้นผิวมีลักษณะขรุขระมากขึ้น พบฟองอากาศจำนวนมากอยู่ในชิ้นงาน แต่ไม่พบการแยกเฟสอย่างชัดเจนระหว่าง PLA กับ NR:Cg โดยพบการแยกเฟสของ NR:Cg ขนาดเล็กบางส่วนจากการแยกเฟสของ PLA เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น

Table 2 Photographs of natural rubber and natural rubber/modified chitosan blends at various NR:Cg ratios before and during stretching

Samples	Photographs	Before stretching	Doing stretching
NR			
NCg1 (NR:Cg = 9:1)			
NCg2 (NR:Cg = 4:1)			
NCg3 (NR:Cg = 2:1)			

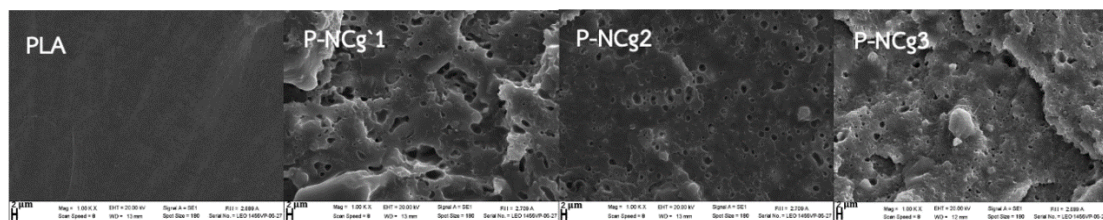


Figure 2 SEM images (1000x) of fractured surfaces of PLA and PLA/NR:Cg blends, at various ratios of NR:Cg

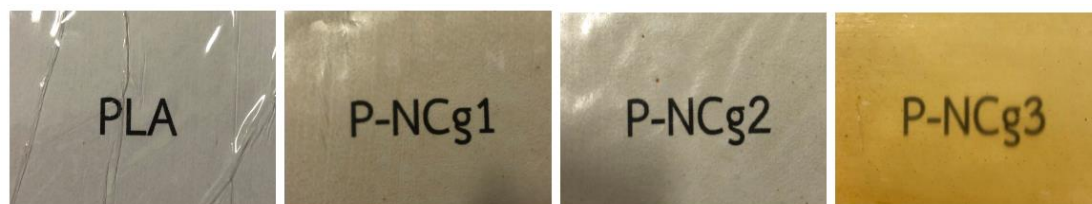


Figure 3 Photographs of PLA and PLA/NR:Cg blend films, at various ratios of NR:Cg

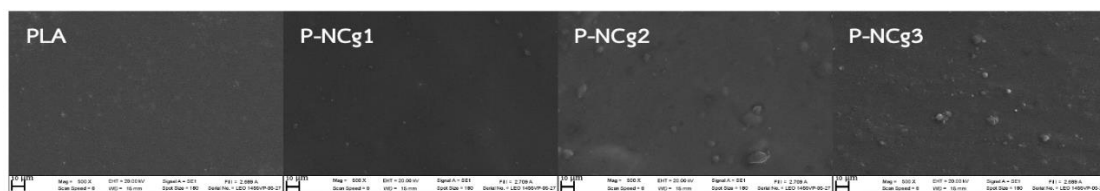


Figure 4 SEM images (500x) of PLA and PLA/NR:Cg blend films, at various ratios of NR:Cg

รูปที่ 3 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยกล้องถ่ายภาพพบว่าฟิล์ม PLA มีลักษณะใส ขึ้นรูปยาก ฟิล์มเกิดรอยยับขณะเป่า ขึ้นรูปได้ง่าย การผสม NR:Cg ในทุกอัตราส่วนช่วยให้เป่าฟิล์ม PLA ได้ง่ายขึ้น ฟิล์มเกิดการยับลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มที่ผสม NR:Cg มีสีน้ำตาลอ่อน และมีสีเข้มขึ้นตามอัตราส่วนของไคโตซานที่เพิ่มขึ้น และพบการกระจายตัวของอนุภาคขนาดเล็กของไคโตซานอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน ทั้งนี้แม้ว่าในขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับไคโตซานกราฟต์โคพอลิเมอร์จะให้ชิ้นงานที่มีความเข้ากันได้ดี โดยปรากฏเฟสเพียงเฟสเดียว แต่การผสมแบบหลอมโดยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอน น่าจะมีส่วนให้เกิดการแยกเฟสของไคโตซานออกจากยางธรรมชาติ ซึ่งปัญหาการแยกเฟสขณะหลอมของ NR และ Cg น่าจะลดได้หากมีการตรึง Cg ร่วมกับ NR ผ่านปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์

รูปที่ 4 แสดงภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าฟิล์ม PLA มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ มีอนุภาคขนาดเล็กประมาณ 1-5 μm กระจายอยู่ทั่วไปทั้งชิ้นงาน ในกรณี PLA อนุภาคดังกล่าวอาจเป็นสารเติมแต่งที่บริษัทผู้ผลิตเติมลงไปเพื่อปรับปรุงสมบัติของ PLA ในขณะที่ฟิล์ม SEM ของพอลิเมอร์ผสมทุกสูตรพบอนุภาคขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน ซึ่งอนุภาคนี้น่าจะเป็นอนุภาคของยาง และไคโตซานที่ไม่ละลาย (soluble) และแยกตัวออกจาก PLA โดยอนุภาคนี้น่าจะมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก

ขนาดน้อยกว่า 3 μm เป็นขนาดประมาณ 10 μm ตามอัตราส่วนไคโตซานที่เพิ่มขึ้น

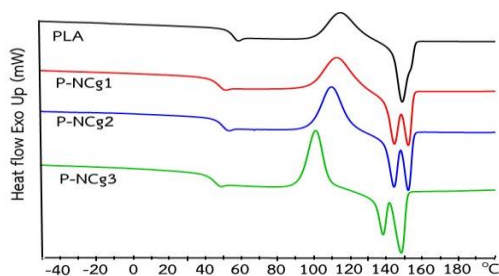
ผลดังกล่าวอาจกล่าวได้ว่า NR:Cg บางส่วนสามารถเข้ากัน (partially compatible) กับ PLA ขณะที่ NR:Cg บางส่วนเกิดการแยกเฟสออก ซึ่งการแยกเฟสดังกล่าวอาจเกิดจากการผสมแบบหลอม ซึ่งทำให้ Cg ที่อยู่เป็นเนื้อเดียวกับ NR ในตอนต้นเกิดการแยกตัวออก ทั้งแรงยึดเกาะระหว่างรอยต่อของ PLA กับ NR และ Cg เป็นการยึดกันแบบอ่อน (weak interfacial adhesion) [12] ทำให้อาจเกิดจากการหลุดตัวของทั้ง NR และ Cg ที่แตกต่างจาก PLA จึงทำให้เกิดการแยกตัวของ NR และ Cg ออกจากเฟสของ PLA [13] โดยพบผลของการแยกตัวออกดังกล่าวเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น

3.4 สมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม (รูปที่ 5 และตารางที่ 3) พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่า T_g ต่ำกว่าค่า T_g ของฟิล์ม PLA และมีค่าลดลงตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าลดลงประมาณ 7-11 $^{\circ}\text{C}$ (ทั้งนี้มีหลายงานวิจัยรายงานว่ายางธรรมชาติ และไคโตซานไม่มีส่วนในการเปลี่ยนแปลงค่า T_g ของ PLA) [7,12] จึงอาจกล่าวได้ว่า Cg ที่ผสมร่วมกับ NR สามารถแสดงพฤติกรรมคล้ายสารพลาสติกไซเซอร์ (plasticizing agent) ช่วยเพิ่มการขยับโซ่ของ PLA ทำให้ PLA มีค่า T_g ลดลง [14-16]

Table 3 Thermal properties obtained from DSC 2nd heating scan of PLA and PLA/NR:Cg blend films

Samples	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PLA	53.51	114.51	148.38	27.83	27.20	0
P-NCg1	45.66	112.34	144.05, 151.71	29.00	30.14	1.52
P-NCg2	47.87	109.52	143.71, 151.70	28.40	30.86	3.28
P-NCg3	43.06	100.69	137.72, 147.85	30.98	36.12	6.86

**Figure 5** DSC thermograms obtained from DSC 2nd heating scan of PLA and PLA/NR:Cg blend films

ศึกษาค่าอุณหภูมิในการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (cold crystallization temperature, T_{cc}) ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนสถานะจากอสัณฐานเป็นผลึก (reorganization) ในระหว่างการให้ความร้อน พบว่า T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเปลี่ยนแปลงไปจาก T_{cc} ของฟิล์ม PLA บริสุทธิ์ จึงอาจกล่าวได้ว่าการปรากฏของอนุภาค NR และ Cg มีส่วนสำคัญต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA ซึ่งผลกระทบดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Pongtanayut และคณะ [12] ที่พบว่า การผสม PLA ร่วมกับ NR ซึ่งปรากฏการแยกเฟสของ NR ออกจาก PLA ส่งผลกระทบต่อการเกิดผลึกของ PLA ในขณะที่ ENR ซึ่งเข้ากับ PLA ได้ดีกว่า (ไม่ปรากฏการแยกเฟสระหว่าง ENR ออกจาก PLA) ไม่พบการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นของ PLA ซึ่งในงานวิจัยนี้ Cg บางส่วนสามารถเกิดอันตรกิริยาเข้ากันกับ PLA (ค่า T_g

ลดลง) ขณะที่ NR และ Cg บางส่วนยังคงมีการกระจายตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็กอยู่ในเมทริกซ์ของ PLA ซึ่งอนุภาคนี้น่าจะมีส่วนสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA ทำให้ PLA เกิดผลึกได้ง่ายขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง (T_{cc} ลดลง) นอกจากนี้ผลที่ได้ยังสอดคล้องกับการยับยั้งของค่า T_m ซึ่งมีทั้งการปรากฏค่า T_m ที่ลดต่ำลง และการมี T_m 2 ค่า ซึ่งผลดังกล่าวแสดงถึงการเปลี่ยนพอร์มโครงสร้างผลึกของ PLA จาก α พอร์ม เป็นโครงสร้างผสมของ α และ β พอร์ม และการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเป็นผลกระทบมาจาก NR และ Cg ในขั้นตอนการเกิด T_{cc} ของ PLA [17,18]

นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของค่าพลังงานความร้อนในการเกิดผลึก (cold crystallization enthalpy, ΔH_{cc}) ยังบ่งบอกถึงการเพิ่มขึ้นของอัตราการเคลื่อนที่ของโมเลกุล (relaxation rate exhibited) ในการพอร์มโครงสร้างผลึกของ PLA ส่งผลให้โครงสร้างผลึกขนาดใหญ่มีอัตราส่วนเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น [19]

ค่าอุณหภูมิหลอมผลึก (melting peak, T_m) ของพอลิเมอร์ผสม มีการแยกเป็น 2 พิก ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวใหม่ของผลึกที่มีความแตกต่างกัน โดยผลึกที่มีความสมบูรณ์ (perfect crystal) กว่า จะมีค่า T_m ที่สูงกว่า ซึ่งจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น จะมีส่วนของผลึกที่มีความสมบูรณ์กว่ามากกว่า

ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลของค่า T_{cc} และค่า ΔH_m ดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว น่าจะเกิดจากอนุภาค Cg ส่งผลให้เกิดการฟอร์มนิวคลีโอไทด์เสถียร (stable nuclei) เพิ่มขึ้น ผลก็จึงมีขนาดใหญ่มากและมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น

3.5 สมบัติทางแสงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

การใช้งานฟิล์มพอลิเมอร์เป็นฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร การผ่านของแสงไปยังอาหารมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงสมบัติของอาหาร โดยเฉพาะช่วงความยาวคลื่น 280 nm (UV-B radiation) ที่พบว่ามีส่วนในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมัน (lipid) ในอาหาร ทำให้อาหารที่มีไขมันเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น โดยอาหารที่มีไขมันเป็นองค์ประกอบ เช่น เนื้อสัตว์ต่าง ๆ [7,14,20] ผลการทดลองพบว่าฟิล์ม PLA ซึ่งมีลักษณะใส แสงที่ความยาวคลื่น 280 nm สามารถผ่าน 100 % การเติม NR:Cg ช่วยลดการผ่านของแสงที่ความยาวคลื่น 280 nm และมีการป้องกันการผ่านของแสงเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น โดยฟิล์ม P-NCg3 ซึ่งมี PLA:NCg ในอัตราส่วน 80:20 และมี NR:Cg ในอัตราส่วน 2:1 สามารถป้องกันการผ่านของแสงที่ความยาวคลื่น 280 nm 100 % ขณะที่ P-NCg2 และ P-NCg1 ซึ่งมีอัตราส่วน NR:Cg เท่ากับ 4:1 และ 9:1 พบการผ่านของแสงที่ความยาวคลื่น 280 nm ใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ 24 % (รูปที่ 6) นอกจากนี้ยังพบการลดลงของช่วงแสงวิซิเบิล (400-700 nm) ซึ่งเป็นช่วงแสงที่มีส่วนเร่งการเสื่อมสภาพหรือการเน่าเสียของอาหาร โดยเฉพาะในส่วนที่ไวต่อการเสื่อมสภาพ เช่น วิตามินและไขมันในอาหาร [14] จึงอาจกล่าวได้ว่า NR และ Cg มีส่วนช่วยลดการผ่านของแสงได้ดีโดยเฉพาะช่วงความยาวคลื่นที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอาหารที่มีไขมันและวิตามินที่ไวต่อการเสื่อมสภาพเป็นองค์ประกอบ

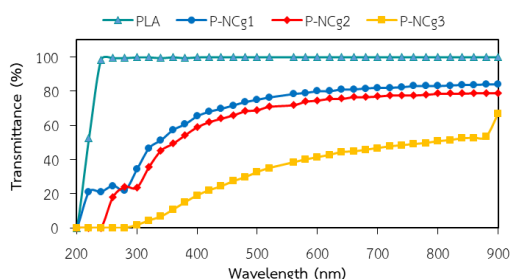


Figure 6 Light transmission of PLA film and PLA/NR/Cg blend films

การผ่านของแสงที่ลดลงของฟิล์ม PLA ผสม NR:Cg อาจเกิดจากการดูดซับคลื่นแสงโดยสีน้ำตาลของ NR และ Cg ในส่วนที่ผสมเป็นเนื้อเดียวกับ PLA (homogeneous blend) [11, 21] และการกระเจิงแสงโดยอนุภาคขนาดเล็กของ NR และ Cg ในส่วนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกับ PLA และกระจายอยู่ทั่วทั้งแผ่นฟิล์ม (heterogeneous blend) [11,22,23]

3.6 สมบัติการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซออกซิเจนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

บรรจุภัณฑ์สำหรับบรรจุอาหารสดและอาหารบางประเภทมีความจำเป็นที่ต้องใช้บรรจุภัณฑ์จากพอลิเมอร์ที่มีสมบัติการซึมผ่านเข้าออกของไอน้ำต่ำ เนื่องจากน้ำมีส่วนสำคัญในการเติบโตของแบคทีเรีย ดังนั้นฟิล์มที่มีการซึมผ่านเข้าออกของไอน้ำต่ำจะมีโอกาสเกิดการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ต่ำเช่นกัน ส่งผลให้ลดการเสื่อมสภาพของอาหาร สามารถยืดอายุอาหารให้นานขึ้น [24] นอกจากนี้หากฟิล์มมีการซึมผ่านเข้าออกของไอน้ำสูงจะส่งผลต่อการสูญเสียของอาหารได้ง่าย [25] ทำให้อาหารเกิดการแห้ง/เสื่อมสภาพได้เร็วยิ่งขึ้น

การทดสอบค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (รูปที่ 7) พบว่าค่า WVTR ของฟิล์ม PLA มีค่ามากที่สุด โดยมีค่าประมาณ 7.36 g/h.m² ทั้งนี้เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเอสเตอร์ที่มีสมบัติชอบน้ำ และมีความไวต่อ

ความชื้น ทำให้ฟิล์ม PLA มีการผ่านเข้าออกของไอน้ำสูง การผสม NR และ Cg ในอัตราส่วน 9:1 (P-NCg1) พบว่าฟิล์มมีค่า WVTR ไม่ต่างจากฟิล์ม PLA มากนัก ทั้งนี้แม้ว่า NR จะเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้ว ซึ่งน่าจะช่วยลดการซึมผ่านของไอน้ำได้ แต่เนื่องจาก NR ไม่สามารถเกิดอันตรกิริยาร่วมกับ PLA ทำให้เกิดการแยกตัวของอนุภาค NR ออกจากเฟสของ PLA ซึ่งอาจทำให้เกิดช่องว่างขนาดเล็กที่ผิวชิ้นงานขึ้น ส่งผลให้ความชื้นผ่านเข้าออกได้ดี ขณะที่เมื่ออัตราส่วนของ Cg ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้วเนื่องจากหมู่ซัลโฟนิคของ PAMPs เพิ่มขึ้น (P-NCg2 และ P-NCg3) กลับพบค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำที่ลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก Cg แม้ว่าจะสามารถแสดงพฤติกรรมเป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับ PLA แต่ Cg ยังสามารถเกิดอันตรกิริยาร่วมกับ PLA ด้วยเช่นกัน ส่งผลให้มีส่วนของ Cg ที่สามารถเข้ากัน (compatible) กับ PLA เพิ่มขึ้น [26] (ผลของการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน) ทั้ง Cg ยังสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA สามารถเกิดผลึกเพิ่มขึ้น ซึ่งผลทั้งสองดังกล่าวน่าจะมีส่วนให้ส่วนที่ขอบน้ำของ PLA มีความว่องไวลดลง ส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำลดลงตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวตรงข้ามกับงานวิจัยของ Rapa และคณะ [22] ที่พบว่าการผสมไคโตซานที่ไม่ผ่านการดัดแปรร่วมกับ PLA มีส่วนช่วยให้โมเลกุลของน้ำผ่านแผ่นฟิล์มได้ง่ายขึ้น โดยแม้ว่าไคโตซานจะเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำ แต่ในสถานะที่มีความชื้นเพียงพอไคโตซานจะสามารถแสดงพฤติกรรมเป็นพลาสติกไซเซอร์ [4] ส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของไคโตซานที่เพิ่มขึ้น

ก๊าซออกซิเจนมีความสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอาหาร ซึ่งกระบวนการดังกล่าวเป็นการเร่งการเสื่อมสภาพของอาหารให้เกิด

ได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลต่อการหายใจของผักและผลไม้ ส่งผลให้ผักและผลไม้ในบรรจุภัณฑ์ที่ก๊าซออกซิเจนสามารถผ่านเข้าออกได้ดีเกิดการเหี่ยวเฉา นอกจากนี้ปริมาณก๊าซออกซิเจนในบรรจุภัณฑ์ที่มากเกินไปยังช่วยเร่งการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ ดังนั้นบรรจุภัณฑ์ที่สามารถควบคุมการผ่านเข้าออกของก๊าซออกซิเจนได้จึงมีความสำคัญอย่างมากต่ออายุของอาหาร [25] ผลการทดสอบพบว่าฟิล์ม PLA หนา 50 μm ที่อุณหภูมิ 23 $^{\circ}\text{C}$ มีค่าการผ่านของก๊าซออกซิเจน $734 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ การผสม PLA ร่วมกับ NR:Cg ในอัตราส่วน NR:Cg = 4:1 (P-NCg2) พบว่าฟิล์มมีผ่านเข้าออกของก๊าซออกซิเจนลดลงเหลือเพียง $314 \pm 20 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ ซึ่งผลดังกล่าวอาจเนื่องมาจาก Cg ที่แสดงพฤติกรรมเป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับโซ่ของ PLA ทั้งยังสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA สามารถเกิดการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบได้มากขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yuniarto และคณะ [27] ที่ใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) เป็นสารพลาสติกไซเซอร์ให้กับ PLA ทั้ง EG ยังสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้มากขึ้น พบว่าปริมาณ EG ที่เหมาะสม (5 %) สามารถช่วยลดการผ่านเข้าออกของก๊าซออกซิเจนของฟิล์ม PLA

3.7 สมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

รูปที่ 8 แสดงสมบัติความทนต่อแรงดึงของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ทั้งในแนวขวาง

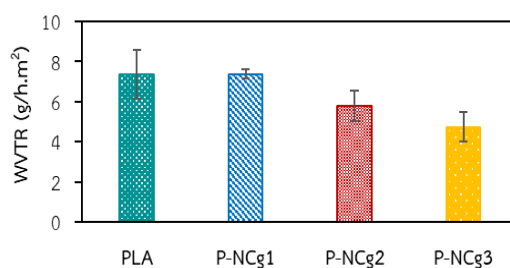


Figure 7 Water vapor transmission rate of PLA film and PLA/NR/Cg blend films

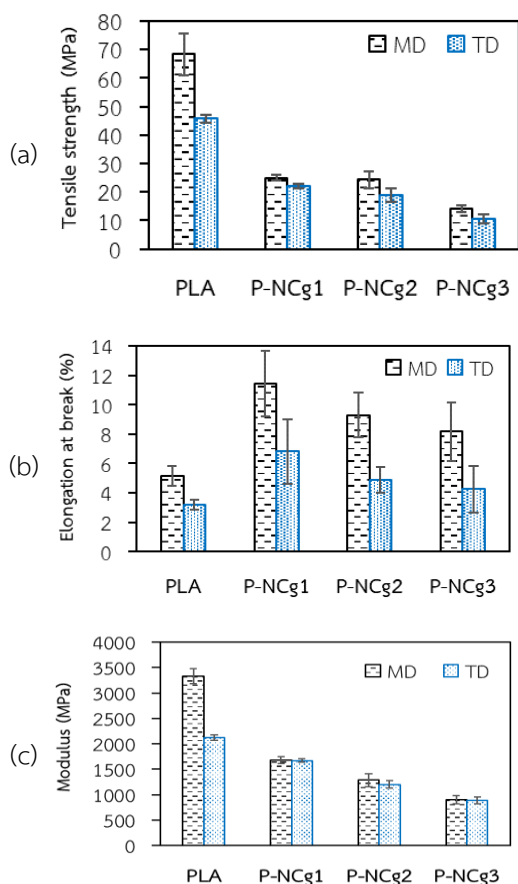


Figure 8 Tensile properties of PLA film and PLA/NR/Cg blend films: (a) tensile strength (b) elongation at break and (c) modulus in machine and transverse directions

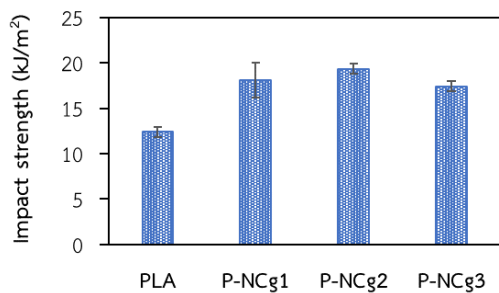


Figure 9 Izod impact strength of PLA and PLA/NR/Cg blends

(transverse direction, TD) และแนวเครื่องจักร (machine direction, MD) พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าความทนต่อแรงดึงและค่า Young's modulus ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PLA ซึ่งการลดลงของสมบัติความทนต่อแรงดึงและมอดุลัสดังกล่าวเป็นผลมาจากการเพิ่มส่วนนุ่ม (soft segment) ของ NR และการแยกเฟสของ NR:Cg ออกจากเฟสของ PLA [12] อย่างไรก็ตาม ส่วนนุ่มของ NR พบว่ามีส่วนช่วยเพิ่มค่าการยืดตัวออก ณ จุดขาด และค่าความทนต่อแรงกระแทกพอลิเมอร์ผสม (รูปที่ 9) โดยพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ NR ที่มากกว่าพบว่ามีค่าการยืดตัวออก และมอดุลัสการทนต่อแรงกระแทกที่ดีกว่า

4. สรุป

พอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR และ Cg สามารถเตรียมในสถานะน้ำยาง และสามารถผสมร่วมกับ PLA ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยว พอลิเมอร์คอมพาวนด์ที่ได้สามารถเป่าขึ้นรูปง่ายด้วยเครื่องเป่าฟิล์ม NR:Cg สามารถผสมเข้ากันบางส่วนกับ PLA โดยเทคนิคหลอม โดยส่วนที่ไม่เข้ากันจะกระจายตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็กอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน โดย NR:Cg ส่วนที่เข้ากันได้กับ PLA ส่งผลให้ฟิล์มค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และค่าอุณหภูมิในการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (T_c) ลดลง ซึ่งแสดงถึงการขยับโซ่ของ PLA ส่วนอสัณฐานที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวส่งผลให้ชิ้นงานมีค่าการยืดตัวออก ณ จุดขาด และค่าความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงานเพิ่มขึ้น ขณะที่ NR:Cg ส่วนที่แยกเฟสออกจาก PLA น่าจะประพฤติตนเป็นสารนิวคลีโอช่วยเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้ง่ายขึ้น แต่แม้ว่าชิ้นงานจะมีผลึกเพิ่มขึ้น แต่การแยกเฟสดังกล่าวพบว่าส่งผลให้ชิ้นงานมีค่าความทนต่อแรงดึงและค่า Young's modulus ลดลง นอกจากนี้ยังพบว่า NR:Cg ทั้งส่วนเข้าและไม่เข้ากันได้ดีกับ PLA พบว่ามีส่วนสำคัญในการแสดง

พฤติกรรมขัดขวางการผ่านของแสง ใอน้ำ และก๊าซ ออกซิเจนผ่านฟิล์ม PLA โดยฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสูตร P-NC2 ซึ่งเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสูตรที่สามารถเป่าขึ้นรูปได้ง่าย ทั้งยังมีสมบัติเชิงกลที่ดีเมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสูตรอื่น พบว่าสามารถลดการผ่านของแสง UV (ช่วงความยาวคลื่น 280 nm) ได้มากกว่า 80 % สามารถลดการซึมผ่านของใอน้ำและก๊าซ ออกซิเจนถึง 36 และ 60 % ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์ม PLA ตามลำดับ

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักงานพัฒนาเศรษฐกิจจากฐานความหลากหลายทางชีวภาพ (องค์กรมหาชน) สำหรับเงินทุนอุดหนุนการวิจัย ขอขอบคุณภาควิชาเคมีและศูนย์เครื่องมือกลาง คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ให้สถานที่และเครื่องมือในการวิจัยครั้งนี้

6. References

- [1] Baek, N., Kim, Y. T., Marcy, J. E., Duncan, S. E. and O' Keefe, S. F., 2018, Physical properties of nanocomposite poly(lactic acid) films prepared with oleic acid modified titanium dioxide, Food Pack. Shelf Life 17: 30-38.
- [2] Rhim, J.W., 2013, Preparation and characterization of vacuum sputter silver coated PLA film, Food Sci. Tech. 54: 477-484.
- [3] Buranasingh, N., Plastic Waste, Global Problems That Need to be Accelerated, Available Source: <https://www.parliament.go.th>, October 20, 2019. (in Thai)
- [4] Halász, K., Hosakun, Y. and Csóka, L., 2015, Reducing water vapor permeability of poly(lactic acid film and bottle through layer- by- layer deposition of green-processed cellulose nanocrystals and chitosan, Int. J. Polym. Sci. 2015: 1-6.
- [5] Erkmen, O. and Bozoglu, T.F., 2016, Food Preservation by Reducing Water Activity, pp. 44-58, Food Microbiology, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [6] Zhe, L.M., Li-feng, W., Lei, F., Pu-wang, L. and Li, S., 2017, Preparation and properties of natural rubber/ chitosan microsphere blends, Micro Nano Lett. 12: 386-390.
- [7] Bonilla, J., Fortunati, E., Vargas, M., Chiralt, A. and Kenny, J.M., 2013, Effect of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films, J. Food Eng. 119: 236-243.
- [8] Huang, Y., Zhang, C., Yonghao, P., Zhou, Y., Long, J. and Yi, D., 2013, Effect of NR on the hydrolytic degradation of PLA, Polym. Degrad. Stabil. 98: 943-950.
- [9] Song, Z., Xiao, H. and Zhao, Yi., 2014, Hydrophobic- modified nano- cellulose fiber/ PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper, Carbohydr. Polym. 111: 442-448.
- [10] Rolere, S., Liengprayoon, S., Vaysse, L., Jerome, S. B. and Bonfils, F., 2015, Investigating natural rubber composition with Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-

- destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously, *Polym. Test.* 43: 83-93.
- [11] Phetphaisit, C.W., Yuanyang, S. and Chuachud Chaiyasith, W., 2016, Bio-adsorbent from polyacrylamido- 2-methyl- 1- propane sulfonic acid- graft- natural rubber for heavy metal removal from aqueous standard solution and industrial waste water, *J. Hazard. Mat.* 301: 163-171.
- [12] Pongtanayut, K., Thongpin, C. and Santawitee, O., 2013, The effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/ NR and PLA/ENR blends, *Energy Proc.* 34: 888-897.
- [13] Raju, G. , Mas, R.H. and Mas, H. , 2016, Preparation and characterization of acidified chitosan immobilized in epoxidized natural rubber, *Polym. Test.* 53: 1-6.
- [14] Narayanan, M. , Loganathan, S. , Valapa, R.B. and Thomas, S., 2017, UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging, *Int. J. Biol. Macromol.* 99: 37-45.
- [15] Ozdemir, E. and Hacaloglu, J. , 2017, Characterizations of PLA- PEG blends involving organically modified montmorillonite, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 127: 343-349.
- [16] Zhao, P., Liu, W., Wu, O. and Ren, J., 2010, Preparation, mechanical, and thermal properties of bio degradable polyesters/ poly(lactic Acid) blends, *J. Nanomat.* article ID 287082.
- [17] Mascia, L., Haworth, B., Vignali, A., Megna, R., Acierno, D. and Russo, P., 2016, Thermal transitions and solidification kinetics of poly(lactic acid) and blends with epoxidized natural rubber, *Thermochim. Acta* 633: 82-90.
- [18] Gao, H. , Fang, X., Chen, H., Qin, Y., Xu, F. and Jin, T.Z., 2017, Physiochemical properties and food application of antimicrobial PLA film, *Food Control* 73: 1522-1531.
- [19] Turalija, M., Bischof, S., Budimir, A. and Gaan, S., 2016, Antimicrobial PLA films from environment friendly additives, *Compos. B.* 102: 94-99.
- [20] Kanatt, S.R. , Rao, M.S. , Chawla, S.P. and Sharma, A., 2012, Active chitosan- polyvinyl alcohol films with natural extracts, *Food Hydrocolloid.* 29: 290-297.
- [21] Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., Lopez-Manchado, M.A. and Kenny, J.M. , 2013, Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering, *Prog. Polym. Sci.* 38: 1720-1747.
- [22] Răpă, M., Mitelut, A.C., Tănase, E.E., Grosu, E. , Popescu, P. , Popa, M.E. , Rosnes, J.T. , Sivertsvik, M. , Darie-Niță, R.N. and Vasile, C., 2016, Influence of chitosan on

- mechanical, thermal, barrier and antimicrobial properties of PLA-biocomposites for food packaging, Compos. B 102: 112-121.
- [23] Yang, H. , Zhu, S. and Pan, N. , 2004, Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme, J. Appl. Polym. Sci. 92: 3201-3210.
- [24] Salaberria, A. M., Diaz, R. H., Andrés, M. A., Fernandes, S. C. M. and Labidi, J., 2017, The antifungal activity of functionalized chitin nanocrystals in poly(lactic acid) films, Materials 10: 546-561.
- [25] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S. and Rosa, M. D., 2008, Biodegradable polymers for food packaging: A review, Trends Food. Sci. Tech. 19: 634-643.
- [26] Teo, P. S. and Chow, W. S., 2014, Water vapor permeability of poly(lactic acid)/chitosan binary and ternary blends, KMUTNB: IJAST. 7: 23-27.
- [27] Yuniarto, K., Purwadaria, H. K., Welt, B. A., Abdellatief, A., Purwanto, Y., Sunarti, T. and Purwanto, S., 2014, Effect of plasticizer on oxygen permeability of cast polylactic acid (PLA) films determined using dynamic accumulation method, J. App. Packa. Res. 6: 51-57.