การศึกษาฟิล์มพลาสติกชีวภาพพีบีเอสผสมแป้งดัดแปรที่เตรียมจากเทคนิคอัดรีดด้วยสลิทดาย

Study of Biodegradable Bioplastic Films made from Blends of Polybutylene Succinate (PBS)/Modified Starch by Slit Die

อุไร จันทร์หนองสรวง[1] และ อิทธิพล แจ้งชัด[1]

Urai Channongsraung[1] and Ittipol Jangchud[1]

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาฟิล์มพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการ อัดรีดแบบสลิทดาย (Slit die) เตรียมได้จากพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate, PBS) ผสมกับแป้งมันสำปะหลังดัดแปร (Modified starch) ชนิดต่างๆ ได้แก่ แป้งอีเทอร์ (Ether starch, ETS) แป้งอีเทอร์ที่ผ่านการเชื่อมโยง (Ether crosslink starch, ETSc) และแป้งไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic starch, HBS) ที่มีองศาการแทนที่ (Degree of substitution, DS) แบบต่ำ ปานกลาง และสูง (l, m and h) โดยควบคุมอัตราส่วนระหว่าง พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และแป้งดัดแปร 70:30 (โดยน้ำหนัก) และใช้ปริมาณพลาสติไซเซอร์ คือ กลีเซอรอลเป็น 30% (โดยน้ำหนัก) ของปริมาณแป้งดัดแปร สามารถเตรียมได้จากการผสมโดยเทคนิคผสมแบบหลอมเหลว (Melt blending) ด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin-screw extruder) และขึ้นรูปฟิล์มจากเครื่องอัดรีดแบบสลิทดาย (Slit die film extruder) โดยศึกษาชนิดแป้งดัดแปร และปริมาณองศาการแทนที่ของแป้งไฮโดรโฟบิก จากนั้นนำตัวอย่างไปทดสอบสมบัติเชิงกล สัณฐานวิทยา และการดูดซับน้ำ จากสัณฐานวิทยาพบว่าแป้งมีการกระจายตัวที่ดี เมื่อเติมแป้งสตาร์ชลงไปสมบัติเชิงกลลดลง โดยสูตร PBS/HBSh มีค่าความแข็งแรงดึง และมอดุลัสสูงสุด และมีความสามารถในการดูดซับน้ำน้อยสุด เนื่องมาจากการดัดแปรแป้งให้มีขั้วลดลงจึงสามารถเข้ากับ PBS ได้ดีขึ้น

ABSTRACT

In this research work, biodegradable bioplastic films were prepared from blending between of polybutylene succinate (PBS) and modified tapioca starch, i.e. ether starch (ETS), ether crosslink starch (ETcS) and hydrophobic starch using (HBS) slit die extrusion process. The hydrophobic starch was used in this work, It had low, medium and high degree of substitution (DS = l m and h respectively). PBS and modified starch were mixed in ratio of 70:30 (wt/wt) with glycerol plasticizer loading 30% by weight of modified starch. The blends were compounded by using a twin-screw extruder. Film samples were prepared by slit die film extrusion technique. The film samples were

Keywords: polybutylene succinate, modified tapioca starch, slid die film extrusion technique

E-mail address: urai.ch@hotmail.com

[1] ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520

characterized for mechanical, morphological properties, and water absorption. Some factors affecting the blend properties were studied, i.e., types of modified starch and DS of hydrophobic starch. Some SEM micrographs, it was found that starch particles seemed to disperse well in PBS matrix. By adding the starch, mechanical properties of PBS were deteriorated. It was found that mechanical and morphological properties of PBS/HBSh higher than those of other formulae, with low water absorption.

คำนำ

มันสำปะหลังเป็นพืชเศรษฐกิจที่มีความสำคัญพืชหนึ่ง สำหรับประเทศไทยมันสำปะหลังมีความสำคัญทางเศรษฐกิจอย่างมากเพราะมีพื้นที่ปลูกมากเป็นอันดับ 4 รองจาก ข้าว ข้าวโพด และยางพารา แม้ว่าประเทศไทยไม่ใช่ประเทศที่ผลิตมันสำปะหลังมากที่สุดในโลก แต่เป็นประเทศที่มีการส่งออกผลิตภัณฑ์มันสำปะหลังมากที่สุด เพราะประเทศที่ผลิตได้มากกว่าใช้บริโภคภายในประเทศหมด ผลิตภัณฑ์มันสำปะหลังที่ใช้ส่งออกอยู่ในรูปของมันเส้นและมันอัดเม็ด ตลาดที่สำคัญได้แก่ประชาคมยุโรป ญี่ปุ่น สหรัฐอเมริกา ไต้หวัน และเกาหลี เป็นต้น ปัจจุบันได้มีพลาสติกชีวภาพชนิดอื่นๆ เข้ามามีบทบาทมากขึ้น ซึ่งงานวิจัยจะนำพลาสติกที่ย่อยสลายได้ (Degradable bioplastic) คือ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate, PBS) มาใช้ในงานวิจัย เนื่องจาก PBS มีสมบัติเชิงกล และความยืดหยุ่นได้ดีกว่าพอลิแลกติกแอซิด ทนต่อความร้อนได้สูงโดยไม่เสียสภาพ และสามารถขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ได้ง่าย โดยส่วนมากแล้วจะนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มเนื่องจากสามารถขึ้นรูปฟิล์มได้บาง และเหมาะสมกับการใช้งานได้ ในงานวิจัยได้มีการปรับปรุงเม็ดพลาสติกคอมพาวด์พลาสติกชีวภาพที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพชนิดพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโดยการใช้สารตัวเติม (Filler) ชนิดแป้งมันมันสำปะหลังดัดแปร (Topioca modified starch) ในการผลิตเม็ดคอมพาวด์ เพื่อเป็นการลดต้นทุนในการผลิต และมุ่งเน้นการส่งเสริมทางด้านการเกษตรที่มีอยู่ในประเทศไทย ในงานวิจัยได้ใช้แป้งที่มีการดัดแปรสมบัติด้านต่างๆ เช่น แป้งดัดแปรอีเทอร์ (Ether modified starch) และแป้งดัดแปรไฮโดรบิก (Hydrophobic modified starch) เพื่อนำไปขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ฟิล์มที่ใช้ในด้านการเกษตร เช่น ฟิล์มคลุมดิน (Mulch film) เพื่อช่วยรักษาความชื้นในดิน ป้องกันวัชพืช และยังช่วยลดขั้นตอนในการจัดเก็บโดยสามารถไถกลบได้ภายหลังเสร็จสิ้นการใช้งาน

อุปกรณ์และวิธีการ

ผสมพอลิบิวทิลีนซักซิเนต แป้งสตาร์ช และสารเคมีต่างๆ สูตรตามตารางที่ 1 ทำการผสมสารเข้าด้วยกันด้วยเครื่อง High speed mixer ความเร็ว 4,000 รอบต่อนาที (rpm) เป็นเวลา 2 นาที แล้วทำผ่านด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนคู่ (Twin-screw extruder) ที่อุณหภูมิ 130 °C ความเร็วรอบสกรู 150 รอบต่อนาที ทำการตัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องตัดเม็ดนำ จากนั้นทำการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่องขึ้นรูปฟิล์มแบบสลิทดายโดยตั้งอุณหภูมิที่เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยวที่อุณหภูมิหัวดายเท่ากับ 150 °C และใช้ความเร็วรอบสกรูของเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยวเท่ากับ 100 รอบต่อนาที ความเร็วในการดึงฟิล์มผ่านลูกกลิ้ง 5 เมตรต่อนาที ทำการวัดความสามารถในการไหลของพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่อง Melt flow indexer โดยใช้อุณหภูมิ 190 °C และใช้น้ำหนัก 2.16 kg ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศ์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron

microscope; SEM) ทดสอบการดูดซับน้ำ (Water absorption) ตามมาตรฐาน ASTM D 570 และทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D 882 ตามลำดับ

Table 1 Formulae of PBS/ETS, PBS/ETcS, PBS/HBSl, PBS/HBSm and PBS/HBSh

สูตร	PBS (g)	Starch (g)	%Glycerol (by starch/weight)	Antioxidant (php)	
				Anox-20	Alkanox-240
PBS	100	-	-	-	-
PBS/ETS	70	30	30	0.05	0.05
PBS/ETcS	70	30	30	0.05	0.05
PBS/HBSl	70	30	30	0.05	0.05
PBS/HBSm	70	30	30	0.05	0.05
PBS/HBSh	70	30	30	0.05	0.05

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

ความสามารถในการไหลของพอลิเมอร์

จากการทดสอบความสามารถในการไหลของพอลิเมอร์ พบว่าแป้งเป็นคาร์โบไฮเดรตโมเลกุลขนาดใหญ่ไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ ส่งผลให้สายโซ่มีการเคลื่อนที่ลดลง แต่เนื่องจากมีการผสมกลีเซอรอลที่ทำหน้าที่เป็นพลาสติไซเซอร์จึงทำให้พอลิเมอร์ผสมมีดัชนีการหลอมไหล (MFI) มากกว่า PBS และแต่ละสูตรของพอ-ลิเมอร์ผสมมีดัชนีการหลอมไหลไม่แตกต่างกันโดยนัยสำคัญ ดังนั้นอัตราการไหลจึงไม่ส่งผลต่อการขึ้นรูปฟิล์มโดยตรง

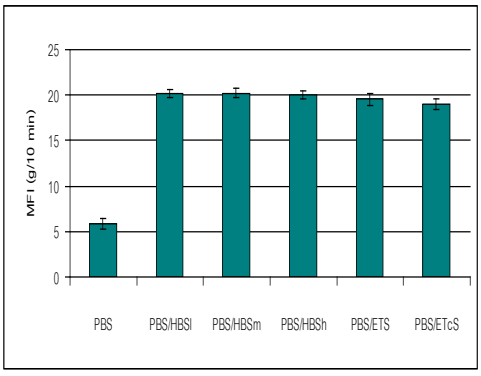

Figure 1 Melt flow index of polymer blends

การศึกษาสัณฐานวิทยา

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาพบว่าแป้งมีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลมมีขนาด 40-50 ไมโครเมตร (μm) โดยแป้งสตาร์ชมีโครงสร้างมหภาคเป็นเม็ด (Starch granule) กระจายตัวอยู่ใน PBS แป้งสตาร์ชมีลักษณะคล้ายสารตัวเติม (Fillers) กระจายอยู่ในเมทริกซ์วัฏภาคต่อเนื่องคือ PBS โดยแป้ง HBSh และ ETcS มีการกระจายตัวที่ดี เนื่องจากแป้ง HBSh มีการดัดแปรให้มีขั้วลดลงจึงเข้ากันกับ PBS ที่มีขั้วต่ำได้ดี แต่จากสัณฐานวิทยาพบว่าเกิดช่องว่างระหว่างรอยต่อวัฏภาค (Interface) ระหว่าง PBS กับเม็ดแป้งเกิดขึ้น อาจเนื่องมาจาก แป้งสตาร์ชและ พอลิเมอร์มีสัมประสิทธิ์การขยายตัวไม่เท่ากัน เมื่อวัสดุเกิดการแช่เย็นที่อุณหภูมิต่ำมากขณะการเตรียมตัวอย่าง

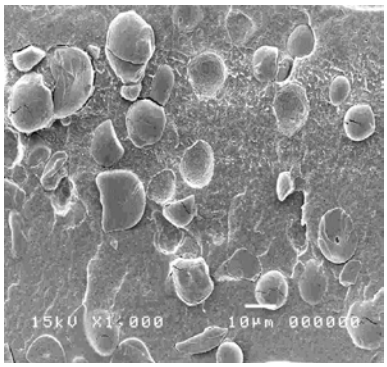

Figure 2 SEM micrograph of PBS/HBSh

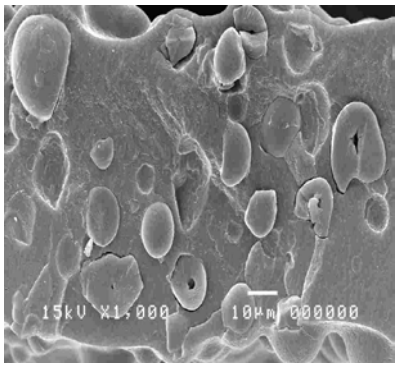

Figure 3 SEM micrograph of PBS/ETcS

การศึกษาปริมาณการดูดซับน้ำ

จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ปริมาณการดูดซับน้ำสะสมของ PBS/แป้งสตาร์ช (Figure 4) กับจำนวนวันที่แช่อยู่ในน้ำกลั่น พบว่าในช่วงแรกของการแช่น้ำฟิล์มสามารถดูดซับน้ำได้อย่างรวดเร็วใน 2 วันแรก ต่อมาจะสามารถดูดซับน้ำได้น้อยลงจนกระทั่งคงที่ โดย PBS สามารถดูดซับน้ำได้ 20.6 % เมื่อเติมสตาร์ชลงไปจะทำให้มีการดูดซับน้ำของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น เป็นที่ทราบกันดีแป้งมีความสามารถในการดูดซับน้ำได้ดี และ PBS/HBSh ดูดซับน้ำได้น้อยสุดเมื่อเทียบกับแป้งชนิดอื่น เนื่องจากมีการปรับปรุงพื้นผิวให้ไม่ชอบน้ำจึงทำให้การดูดซับน้ำลดลงซึ่งดูดได้เพียง 25.6 %

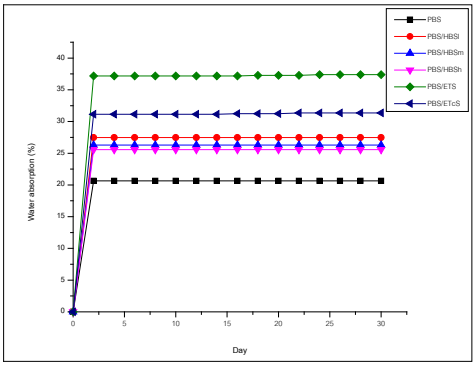

Figure 4 Water absorption of PBS/starch

การศึกษาสมบัติเชิงกล

การศึกษาสมบัติเชิงกล โดยเครื่อง Universal testing machine เพื่อทดสอบหาค่าความแข็งแรงดึง เปอร์เซ็นต์ดึงยืด ณ จุดขาด และค่ามอดุลัสของยัง ในทิศทางเครื่องจักร (Machine direction; MD) และแนวขวางเครื่องจักร (Transverse direction; TD) พบว่าในทิศทาง MD มีสมบัติเชิงกลโดยรวมมากกว่า TD เนื่องจากมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลของ PBS จากการให้แรงในการม้วนเก็บ และฟิล์ม PBS/HBSh มีสมบัติเชิงกลที่ดี เนื่องจาก HBSh ผ่านกระบวนการปรับปรุงสมบัติให้มีความไม่ชอบน้ำ หรือมีขั้วลดลง จึงสามารถเข้ากันได้ดีกับ PBS ทำให้สามารถรับแรงกระทำ และถ่ายเทแรงได้มากกว่าชนิดอื่น

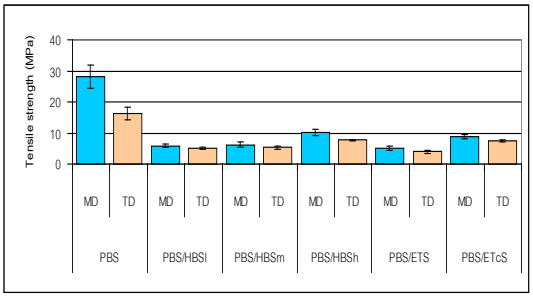

Figure 5 Tensile strength of polymer blends

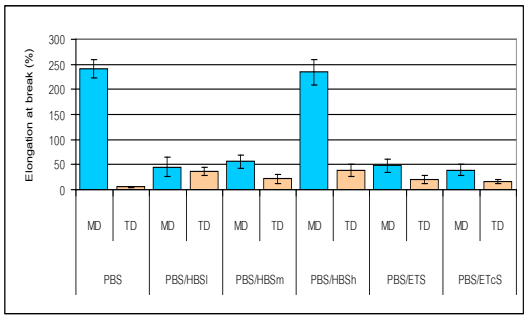

Figure 6 % Elongation at break of polymer blends

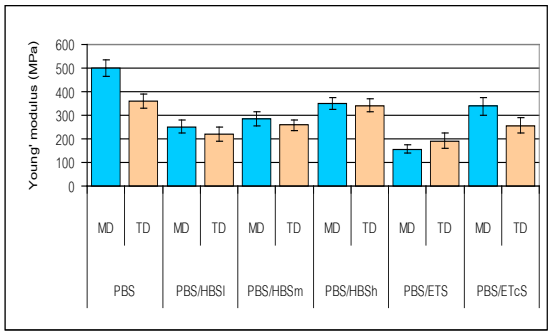

Figure 7 Modulus of polymer blends

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาฟิล์มพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ขึ้นรูปด้วยเทคนิคการอัดรีดแบบสลิทดาย เตรียมได้จากพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Polybutylene succinate, PBS) ผสมกับแป้งมันสำปะหลังดัดแปร (Modified starch) ชนิดต่างๆ ได้แก่ แป้งอีเทอร์ (Ether starch, ETS) แป้งอีเทอร์ที่ผ่านการเชื่อมโยง (Ether crosslink starch, ETSc) และแป้งไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic starch, HBS (l, m and h)) ที่มีองศาการแทนที่ (Degree of substitution) แบบต่ำ ปานกลาง และสูง พบว่าแป้ง HBSh มีความสามารถเข้ากับ PBS ได้ดีที่สุด โดยมีสมบัติเชิงกลและการกระจายตัวดีที่สุด ส่วนความสามารถในการดูดซับน้ำลดลง แต่สมบัติอัตราการไหลไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

เอกสารอ้างอิง

กล้าณรงค์ ศรีรอด และ เกื้อกูล ปิยะจอมขวัญ. เทคโนโลยีแป้ง. 2546. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

M.J. Folk and P.S. Hope. **Polymer Blends and Alloys.** 1993. Great Britain at the University Press, Cambridge.

กล้าณรงค์ ศรีรอด, ชลธิชา นุ่มหอม และ รังสิมา ชลคุป. "**ผลของปริมาณแป้งมันสำปะหลังต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติการย่อยสลายได้ของแป้ง/polycaprolactoneเบลนด์.**" ในการประชุมทางวิชาการของมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ครั้งที่ 36. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. 2541.

J.B. Zeng, L. Jiao, Y.D. Li, M. Srinivasan, T Li and Y.Z. Wang "**Bio-based blends of starch and poly(butylenes succinate) with improved miscibility, mechanical properties and reduced water absorption.**" Carbohydrate Polymers. Vol.80, 2011. pp. 762-768.

Ch. Kanemura, Sh. Nakashima and A. Hotta "**Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene succinate) for material reprocessing.**" Polymer Degradation and Stability. Vol.97, 2012 pp. 972-980.

M. Li, P. Liu, W. Zou, L. Yu, F. Xie, H. Pu, H. Lui. and L. Chen "**Extrusion processing and characterization of edible starch film with different amylase contents.**" Journal of Food Engineering. Vol.106, 2011. pp. 95-101.