บทความวิจัย (Research Article)

การพัฒนาสูตรผสมสำหรับบรรจุภัณฑ์ย่อยสลายทางชีวภาพ: การผสมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต

ยุพา ศรีวิราช*, กิตติทัต ทานท่า

Formulation development for biodegradable packaging: Polybutylene succinate and cellulose acetate butyrate blends

Yupa Sriwirat*, Kittitat Tanta
Faculty of Oriental Medicine, Chiangrai College, Chiangrai Province 57000
* Corresponding author, E-mail: dai_btk@hotmail.com
Naresuan Phayao J. 2015;8(3):174-177.

บทคัดย่อ

พอลิเมอร์ธรรมชาติสังเคราะห์และชีวภาพสังเคราะห์ เป็นสิ่งย่อยสลายทางชีวภาพและสิ่งแวดล้อม เพราะฉะนั้นพอลเมอร์ย่อยสลายทางชีวภาพเป็นทางเลือกที่ฉลาด โดยเฉพาะอย่างยิ่งพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต อย่างไรก็ตามพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเมื่อผ่านกรรมวิธีก่อรูปเป็นแผ่นฟิล์มกลับขุ่น, จึงไม่เหมาะกับการทำเป็นบรรจุภัณฑ์ จุดมุ่งหมายของการศึกษาเพื่อกำหนดคุณสมบัติเกี่ยวกับการเข้ากันได้, อุณหภูมิและลักษณะเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรตให้เข้ากันในอัตราส่วนต่างๆ, ทั้งไม่เติมและเติมพอลิเอทิลีนไกลคอล, สารช่วยพอลิเมอร์อ่อนตัว, ใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลายในการขึ้นรูปฟิล์ม พบว่าอัตราส่วนของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ต่อเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต ต่อพอลิเอทิลีนไกลคอลดีที่สุดคือ 30 ต่อ 70 ต่อ 20 โดยน้ำหนัก, เห็นเด่นชัดโดยอาศัยอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วนุ่มคล้ายยาง และไม่มีการแยกชั้นเมื่อส่องกวาดดูภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน, ขณะที่การทดสอบแรงดึงการยืดของทดสอบที่จุดขาดสูงสุดเท่ากับร้อยละ 81.24, ยิ่งกว่านั้นเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรตสามารถเพิ่มความโปร่งใสของพอลิเมอร์ผสม

คำสำคัญ: พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต, ผสมพอลิเมอร์, ย่อยสลายทางชีวภาพ

Abstract

A variety of natural, synthetic, and biosynthetic polymers are bio and environmentally degradable. Therefore Biodegradable polymer was a wise alternative especially polybutylene succinate (PBS). However, PBS became opacity when it was processed by film casting technique, not suitable to be packaging. The aim of study was to determine the compatible, thermal and mechanical properties of PBS/cellulose acetate butyrate (CAB) blends of various compositions without and with polyethylene glycol (PEG) as a polymeric plasticizer by film casting using chloroform as solvent. The result founded that the best composition PBS/CAB/PEG was 30/70/20 by weight, noticed by glass transition temperature (T_g), without phase separation from scanning electron microscope (SEM) images. While, the tensile testing, the highest elongation at break was 81.24%. Moreover, CAB can increase the transparency of polymer blends.

Keywords: Polybutylene succinate, polymer blend, biodegradability

---

คณะแพทย์ตะวันออก วิทยาลัยเชียงราย จังหวัดเชียงราย 57000
รับต้นฉบับวันที่ 15 กรกฎาคม 2558, รับลงตีพิมพ์วันที่ 16 พฤศจิกายน 2558

บทนำ

วัสดุพอลิเมอร์ทำให้ชีวิตสะดวกสบาย ขณะที่ต้องเผชิญหน้ากับสองปัญหาใหญ่ ทรัพยากรปิโตรเลียมลดลงทีละน้อย นำไปสู่การต้นทุนของพอลิเมอร์ดั้งเดิมอย่างต่อเนื่อง, ยิ่งกว่านั้นมีการสะสมพอลิเมอร์ดั้งเดิมที่ไม่ย่อยสลายและเป็นอันตรายต่อชีวิต, หนทางที่ดีต่อการเอาชนะสองประเด็นข้างต้นคือ การประยุกต์ทรัพยากรอิงชีวภาพแบบทำใหม่ได้ [1]

ประเภทหนึ่งของวัสดุอิงชีวภาพและย่อยสลายทางชีวภาพได้แก่ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (polybutylene succinate - PBS) [1-4] ได้รับความสนใจอย่างมากด้วยมีคุณสมบัติดีเลิศ, แตกต่างจากวัสดุพอลิเมอร์อิงปิโตรเลียมดั้งเดิมและย่อยสลายได้หมดสิ้น อย่างไรก็ตามมีข้อเสียเปรียบเช่นคุณสมบัติด้อยกว่าและต้นทุนสูง เพราะขาดความสมบูรณ์ทางเทคนิคส่งผลให้การประยุกต์ใช้วัสดุเหล่านี้ยังมีข้อจำกัด

เซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต (cellulose acetate butyrate – CAB) เกิดจากการนำกลุ่มบิวทิริล (butyryl) เข้าไปในเซลลูโลสอะซิเตท, จึงไม่เพียงมีคุณสมบัติยอดเยี่ยมของเซลลูโลสอะซิเตท แต่ยังแสดงการละลายในสารละลายอินทรีย์ (organic solvent) ดีกว่า เพราะมีคุณสมบัติความไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) นอกจากนี้ยังยืดหยุ่น, ทนสภาพอากาศ, ต้านทานแสงและความเย็น [5-7]

เติมสารช่วยอ่อนตัว (plasticizer) ในสูตรผสมฟิล์มเคลือบพอลิเมอร์, ทำให้ฟิล์มยืดหยุ่นและเหนียว, ด้วยมีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่าพอลิเมอร์, จึงช่วยเพิ่มพูนการเคลื่อนของโมเลกุลพอลิเมอร์ในฟิล์ม [8] ยกตัวอย่าง เมื่อใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลายพอลิเอทิลีนไกลคอล, ทำให้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรตเข้ากันได้ทุกอัตราส่วน [4]

วัสดุและวิธีการ

เตรียมพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต, ด้วยการอบในตู้อบอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (องศาซี), นาน 24 ชั่วโมง (ชม.), ผสมให้เข้ากันในสารละลาย (solution blending), ใช้อัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนักระหว่างพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรตเท่ากับ 100: 0, 70: 30, 50: 50, 30: 70 และ 0: 100, แต่ละส่วนผสมเติมพอลิเอทิลีนไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 400 กรัมต่อโมล (mol) ร้อยละ 10, 20 และ 30 โดยน้ำหนัก

เตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคก่อรูปสารละลาย (solvent casting technique), โดยใช้พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรตหลากหลายอัตราส่วน, น้ำหนักรวม 0.5 กรัม, บรรจุในขวดแก้วฝาเกลียวด้านบน, เติมคลอโรฟอร์ม 15 มล. เป็นตัวทำละลาย, คนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็กนาน 4 ชม. จนเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนี้เทสารละลายในแม่พิมพ์ปรับระดับเท่ากัน, โดยระวังไม่ให้เกิดฟองอากาศแสดงดังรูป 1.

รูป 1. การผสมสารและเทสารละลายใส่แม่พิมพ์

ทิ้งแม่พิมพ์ไว้ที่อุณหภูมิห้องนาน 3 วัน จากนั้นไล่ตัวทำละลายออกด้วยการอบในตู้สุญญากาศที่อุณหภูมิห้อง, ลอกแผ่นฟิล์มจากแม่พิมพ์ด้วยใบมีดพร้อมทดสอบคุณสมบัติ

วิเคราะห์คุณสมบัติทางแสง (optical property) ด้วยเครื่อง ultraviolet-visible spectrometer ที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร (nm)

วิเคราะห์คุณสมบัติเชิงกล (mechanical property) ด้วยเครื่อง universal tensile testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D882-91, ทดสอบแรงดึง, กำหนดหาร้อยละการยืดของทดสอบที่จุดขาด

วิเคราะห์คุณสมบัติความร้อน (thermal property) และโครงสร้างทางสัณฐานวิทยา ด้วยการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตัวอย่างใช้วัดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่าง, เมื่อเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ (differential scanning calorimeter – DSC) ได้แก่ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็นนุ่มคล้ายยาง (glass transition temperature, T_g), อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystalline temperature, T_c) และอุณหภูมิการ

หลอมตัวของผลึก (crystalline melting temperature, T_m)

วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและระยะแยกตัวของแผ่นฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (scanning electron microscopy - SEM) กำลังขยาย 2,000 เท่า

ผลการศึกษา

ร้อยละการส่องผ่านแสงของแผ่นฟิล์มแจกแจงตามหลากหลายอัตราส่วน แสดงดังตาราง 1. อัตราส่วนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตยิ่งมาก ความโปร่งใสของแผ่นฟิล์มยิ่งน้อย, ขณะที่เซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรตยิ่งมากความโปร่งใสของแผ่นฟิล์มเพิ่มมากตามลำดับ, หากอัตราส่วนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ต่อเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรตคงที่ ยิ่งเพิ่มสัดส่วนของพอลิเอทิลีนไกลคอลมากขึ้น, ความโปร่งใสของแผ่นฟิล์มกลับลดลงตามลำดับ อนึ่ง อัตราส่วนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ต่อเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต 30 ต่อ 70 และ 0 ต่อ 100 การส่องผ่านของแสงใกล้เคียงกัน เช่นเดียวกับพอลิเอทิลีนไกลคอลร้อยละ 20 หรือน้อยกว่า

ตาราง 1. ร้อยละการส่องผ่านแสงของแผ่นฟิล์มแจกแจงตามหลากหลายอัตราส่วน

พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ต่อ เซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต	**การส่องผ่านแสงของแผ่นฟิล์ม เมื่อเพิ่มพอลิเอทิลีนไกลคอล** (ร้อยละ)			
	0	10	20	30
100: 0	0.24	0.20	0.18	0.10
70: 30	1.61	1.50	1.22	1.05
50: 50	9.87	8.28	8.10	7.69
30: 70	84.39	82.25	81.22	75.30
0: 100	86.23	84.04	83.24	80.24

แผ่นฟิล์มปราศจากเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต ไม่สามารถก่อรูปเป็นแผ่นฟิล์ม, ยิ่งเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรตมากขึ้นเท่าไร แรงดึงกำหนดหาร้อยละการยืดของทดสอบที่จุดขาดยิ่งเพิ่มมากขึ้น, ตรงกันข้ามกับพอลิเอทิลีนไกลคอลค่ามากขึ้น ความใสของแผ่นฟิล์มลดลง ทั้งนี้องค์ประกอบของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ต่อเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต ต่อพอลิเอทิลีนไกลคอลดีที่สุดคือ 30 ต่อ 70 ต่อ 20 โดยน้ำหนัก แสดงดังภาพ 1 มีร้อยละการยืดของทดสอบที่จุดขาดสูงสุดเท่ากับร้อยละ 81.24

อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็นนุ่มคล้ายยางแปรผันจาก -31.8, -32.8, -16.8, 21.3 และ 106.1 องศาซี, จากน้อยไปหามากตามอัตราส่วนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ต่อเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต 100 ต่อ 0, 70 ต่อ 30, 50 ต่อ 50, 30 ต่อ 70 และ 0 ต่อ 100 ตามลำดับ หากอัตราส่วนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ต่อเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรตคงที่, ยิ่งเพิ่มสัดส่วนของพอลิเอทิลีนไกลคอลมากขึ้น, อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็นนุ่มคล้ายยางกลับลดลงตามลำดับ

ภาพ 1. ลักษณะพื้นผิวและระยะแยกตัวของแผ่นฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดขององค์ประกอบพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ต่อเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต ต่อพอลิเอทิลีนไกลคอลในสัดส่วนต่างๆ

อุณหภูมิการเกิดผลึก/อุณหภูมิการหลอมตัวของผลึกตรวจจับได้ตามอัตราส่วนพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ต่อเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต 100 ต่อ 0 และ 70 ต่อ 30 เท่ากับ 91.0/110.3 และ 25.7/97.8 องศาซี ตามลำดับ, ส่วนร้อยละการเกิดผนึกเริ่มแรกของทั้งสองอัตราส่วนเท่ากับ 52.4 และ 12.8 ตามลำดับ

สารละลายสามารถก่อเป็นแผ่นฟิล์มได้ทุกอัตราส่วน, ยกเว้นสารละลายปราศจากพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต, ส่วนระยะแยกตัวของแผ่นฟิล์มไม่ปรากฏ, เมื่อ

อัตราส่วนเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรตมากกว่าร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก

วิจารณ์

แผ่นฟิล์มจากสารละลายพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต เมื่อเพิ่มสัดส่วนของเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต, ส่งผลให้ยืดหยุ่นและมีความโปร่งใส, ดังนั้นการสร้างความสมดุลเพื่อให้แผ่นฟิล์มมีความยืดหยุ่น, โปร่งใส่มากที่สุด, สอดคล้องไปด้วยกัน, ขึ้นกับชนิดและอนุพันธ์พอลิเมอร์และเซลลูโลสอะซิเตทบิวทิเรต [9,10]

อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดอันจำเป็นต้องปรับปรุงและศึกษาต่อเป็นต้นว่า ความสามารถของกระบวนการ (processability), ความเปราะ (brittleness), การดูดน้ำ (hydrophilicity), ความชื้นต่ำ (poor moisture), กีดกั้นกาซ (gas barrier), การเข้ากันได้ต่ำ (inferior compatibility), นำไฟฟ้าต่ำ (poor electrical) และคุณสมบัติทางกายภาพกับทนความร้อน รวมถึงการเพิ่มสารช่วยอ่อนตัวเข้าไปในพอลิเมอร์ชีวภาพเพื่อปรับปรุงให้ข้อจำกัดข้างต้นดีขึ้น, เพิ่มความเหนียว และลดอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็นนุ่มคล้ายยาง [11]

พลาสติกอิงชีวภาพยังอยู่ระหว่างการพัฒนาและแสวงหาพลาสติกชีวภาพตัวอื่นเชิงลึกได้แก่ polylactic acid, polyhydroxyalkanoate, thermoplastic starch, proteinaceous plastic และ cellulose acetate จึงยังคงมีสิ่งท้าทายอย่างต่อเนื่อง, รวมถึงการค้นหาศักยภาพของสารช่วยอ่อนตัวต่างๆ

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณวิทยาลัยเชียงรายผู้ให้การสนับสนุนทางการเงิน, คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ผู้ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือใช้วิเคราะห์

เอกสารอ้างอิง

1. Zeng JB, Li YD, Li WD, Yang KK, Wang YZ. Synthesis and properties of poly(ester urethane)s consisting of poly(L-lactic acid) and poly(ethelene succinate) segments. Ind Eng Chem Res. 2009;48:1706-11.
2. Lim SK, Jang SG, Lee SI, Lee KH, Chin IJ. Preparation and characterization of biodegradable poly(butylene succinate)(PBS) foams. Macromol Res. 2008;16(3):218-23.
3. Liu XQ, Li CC, Zhang D, Xiao YN. Synthesis, characterization and properties of poly(butylene succinate) reinforced by trimellitic imide units. Macrmol Chem Phys. 2006;207(7):694-700.
4. Shih YF, Wang TY, Jeng RJ, Wu JY, Teng CC. Biodegradable nanocomposites based on poly(butylene succinate)/organoclay. J Polym Environ. 2007;15:151-8.
5. Edgard KJ, Buchanan CM, Debenham JS, Rundquist PA, Seiler BD, Shelton MC, et al. Advances cellulose ester performance and application. Prog Polym Sci. 2001;26(9):1605-88.
6. Sealey JE, Samaranayake G, Todd JG, Glasser WG. Novel cellulose derivatives. IV. Preparation and thermal analysis of waxy esters of cellulose. J Polym Sci Part B: Polym Phys. 1996;34(9):1613-20.
7. Xu DS. Cellulose derivatives. Beijing: Chemical Industry Press; 2001.
8. Honary S, Ebrahimi P, Emrani N. The effect of plasticizer molecular weights and concentrations on water vapor permeability of hydroxyl propyl methyl cellulose films. Int J Pharm Bio Sci. 2010;1(2):1.
9. Uesaka T, Nakane K, Maeda S, Ogihara T, Ogata N. Structure and physical properties of poly (butylenesuccinate)/cellulose acetate blends. Polymer. 2000;41:8449-54.
10. Tatsushima T, Ogata N, Nakane K, Ogihara T. Structure and property of cellulose butyrate/poly(butylene succinate) blend. J Appl Polym Sci. 2005;96(2):400-6.
11. Mekonnen T, Mussone P, Khalil H, Bressler D. Progress in bio-based and plasticizing modifications. J Mater Chem A. 2013;1:13379-98.