

การวิเคราะห์การผสมกันของพอลิแอลแล็กไทด์และพอลิดีแล็กไทด์ด้วยวิธีการหล่อฟิล์ม Characterization of Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide) blends by solution casting process

ทิพย์ธิดา อัครกะประสา¹, ยศฐา ศรีเทพ²

Thiptida Akkaprasa¹, Yottha Srithep²

Received: 12 July 2019; Revised: 13 August 2019; Accepted: 10 September 2019

บทคัดย่อ

พอลิแล็กไทด์เป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ที่นิยมใช้มากที่สุด การเพิ่มเสถียรทางความร้อนและสมบัติทางกลของพอลิแล็กไทด์ทำให้สามารถประยุกต์ใช้งานทางอุตสาหกรรมได้หลากหลายขึ้น พอลิแล็กไทด์มีสองไอโซเมอร์คือ พอลิแอลแล็กไทด์ (PLLA) และพอลิดีแล็กไทด์ (PDLA) การผสมของ PLLA และ PDLA ทำให้เกิดสเตอริโอคอมเพล็กซ์ ซึ่งมีจุดหลอมเหลวประมาณ 220-230°C สูงกว่า PLLA หรือ PDLA มากกว่า 50°C ในการทดลองนี้ PLLA และ PDLA ถูกผสมเข้าด้วยกัน ด้วยวิธีการหล่อฟิล์ม ซึ่งมีไคลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย โดยมีอัตราส่วน PLLA:PDLA ที่ 100:0, 90:10, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90 และ 0:100 ฟิล์มที่ได้จากการผสม ถูกทดสอบสมบัติทางกลด้วยวิธีการดึง การวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อน และจุดหลอมเหลวจากผลการทดลองพบว่า การผสม PLLA:PDLA ที่ 50:50 ทำให้จุดหลอมเหลวมีค่าประมาณ 225°C ในขณะที่จุดหลอมเหลวของ PLLA และ PDLA มีค่าประมาณ 172-175°C นอกจากนี้วัสดุผสมยังมีค่าความเค้นสูงสุดสูงกว่า PLLA หรือ PDLA มากกว่า 55% รวมทั้งเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า PLLA และ PDLA

คำสำคัญ: ฟิล์ม พอลิแอลแล็กไทด์ พอลิดีแล็กไทด์ สเตอริโอคอมเพล็กซ์

Abstract

Poly lactide is the most widely used biodegradable polymer. The high thermal stability and mechanical properties of poly lactide makes permit a wide range of industrial applications. Poly lactide has two isomers; Poly (L-lactide) (PLLA) and Poly (D-lactide) (PDLA). Blended PLLA and PDLA forms in a stereocomplex have melting points around 220-230°C higher than pure PLLA or PDLA 50°C. In this experiment, PLLA and PDLA were blended by a solution casting process using dichloromethane as solvent. The ratios of PLLA:PDLA were 100:0, 90:10, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90 and 0:100. The blended films were then tested for their mechanical properties and thermal stability. The results showed that PLLA:PDLA at 50:50 had only one melting point around 225°C while the melting temperatures of neat PLLA and PDLA were about 172-175°C. Moreover, the blend materials also had higher tensile strength than pure PLLA or PDLA 55% as well as higher thermal stability than pure PLLA or PDLA.

Keywords: Film, Polylactide, Poly(L-lactide), Poly (D-lactide), Stereocomplex

บทนำ

พอลิแล็กไทด์เป็นพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ได้มาจากการผลิตทางการเกษตร เช่น อ้อย ข้าวโพด และมันสำปะหลัง¹ พอลิแล็กไทด์มีข้อดีอยู่หลายประการ ทำให้พอลิแล็กไทด์กำลังได้รับความนิยมอย่างมากในทางวิจัยและอุตสาหกรรมในปัจจุบัน มีข้อดีคือมีสมบัติด้านการป้องกันการซึมผ่านของไอน้ำและก๊าซ

น้ำหนักเบา ไม่เป็นพิษ และราคาถูก สามารถย่อยสลายได้ทางธรรมชาติเมื่อออกสู่สภาพแวดล้อม โดยใช้เวลานับวันเร็ว² เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น Polystyrene และ Polyethylene โดยพลาสติกเหล่านี้มีปริมาณการตกค้างของพลาสติกเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ถึงแม้ว่าการกำจัดจะสามารถทำได้โดยการรีไซเคิล

¹ นิสิตปริญญาโท สาขาวิศวกรรมเครื่องกล, คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม จังหวัดมหาสารคาม 44150

² ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขาวิศวกรรมการผลิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม จังหวัดมหาสารคาม 44150

* E-mail: yottha.s@msu.ac.th

หรือนำกลับมาใช้ใหม่ การฝังกลบ หรือการเผา แต่กระบวนการกำจัดพอลิเมอร์ที่มาจากปิโตรเคมีล้วนส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งสิ้น

พอลิแล็กไทด์ผลิตจากวัสดุชีวภาพซึ่งจะถูกนำมาหมักเพื่อให้ได้กรดแลคติก สำหรับใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิด (PLA) โดยนิยมเปลี่ยนโครงสร้างกรดแลคติกให้เป็นโครงสร้างวงแหวนที่เรียกว่าแล็กไทด์ ก่อนที่จะนำไปสังเคราะห์ PLA ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงแหวน พอลิแล็กไทด์มีสองไอโซเมอร์คือ พอลิแอลแล็กไทด์ (PLLA) และพอลิดีแล็กไทด์ (PDLA) ซึ่งสามารถผลิตได้ขึ้นอยู่กับตำแหน่งบนมอนอเมอร์ พอลิแล็กไทด์ที่มีแอลแล็กไทด์เป็นสัดส่วนโดยมาก จะมีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semicrystalline polymer) ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีดีแล็กไทด์เป็นองค์ประกอบเพิ่มขึ้นจะเป็นพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวต่ำ ความเป็นผลึกลดลงและเป็นพอลิเมอร์ไม่มีรูปร่างหรือไม่มีรูปร่างที่แน่นอน (Amorphous) สัดส่วนของไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันในสายโซ่พอลิเมอร์³ ทำให้พอลิแล็กไทด์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีคุณสมบัติได้หลากหลาย จึงสามารถปรับ เปลี่ยนแปลงหรือขึ้นรูปให้มีรูปร่างและขนาดตามความต้องการใช้งานได้กว้างขึ้น

อย่างไรก็ตามพอลิแล็กไทด์ทนความร้อนได้น้อย จึงเกิดงานวิจัยที่ต้องการปรับปรุงคุณสมบัติเพื่อเพิ่มความสามารถที่จะนำไปใช้ประโยชน์ทั้งในด้านบรรจุภัณฑ์ การแพทย์ และอุตสาหกรรม⁴ คุณสมบัติของพอลิแล็กไทด์ที่ควรปรับปรุงเพื่อให้สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย โดยงานวิจัยก่อนหน้านีพบว่า พอลิแอลแล็กไทด์ และพอลิดีแล็กไทด์สามารถผสมด้วยวิธีการฉีดขึ้นรูปเกิดเป็นโครงสร้างสเตอริโอคอมเพล็กซ์ (Stereo-complex) โดยมีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ค่อนข้างสูงประมาณ 220-230 °C⁵ จึงเกิดงานวิจัยนี้ขึ้นโดยมีความต้องการที่จะศึกษาการผสมกันของพอลิแอลแล็กไทด์และพอลิดีแล็กไทด์ที่อัตราส่วนต่างๆด้วยวิธีการหล่อฟิล์ม เพื่อปรับปรุงการเพิ่มเสถียรทางความร้อนและสมบัติทางกล และทดสอบคุณสมบัติต่าง ๆ โดยการทดสอบสมบัติทางกลด้วยวิธีการดึง การวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA และจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

การเตรียมวัตถุดิบและสารเคมี

วัตถุดิบที่ใช้ได้แก่ เม็ดพอลิแลคติกแอซิด เกรด L175 และ D070 ซื้อมาจากบริษัท Corbion โดยข้อมูลจากผู้ผลิตถูกแสดงใน Table 1 จากนั้นนำเม็ด PLLA และ PDLA ผสมกัน

ในอัตราส่วน PLLA:PDLA 100:0, 90:10, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90 และ 0:100 มาละลายในไดคลอโรมีเทน ที่อัตราส่วนไดคลอโรมีเทนต่อเม็ดพลาสติก 80:10 จากนั้นนำไปเข้าเครื่องกวนสารละลายโดยใช้เครื่อง Hotplate Stirrer รุ่น MS300 magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ด้วยความเร็วรอบ 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนเห็นสารละลายใสเป็นเนื้อเดียวกัน

Table 1 PLA resin properties by Total Corbion PLA⁶

| Resin | %isomer | T _m (°C) | MFI (210°C/2.16kg) |
|-----------|---------|---------------------|--------------------|
| PLLA L175 | >99%L | 175 | 6 |
| PDLA D070 | >99%D | 175 | >75 |

การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล

ทำการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของเม็ดพลาสติกด้วยเทคนิค GPC (Gel Permeation Chromatography) โดยมีขั้นตอนดังนี้ ละลาย PLLA และ PDLA ปริมาณ 7.5 มิลลิกรัม ด้วย Tetrahydrofuran (THF) ปริมาณ 3 มิลลิลิตร ด้วยการคนอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิประมาณ 60°C เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง สารละลายที่ได้จะถูกกรองผ่าน 0.2µm PTFE membrane หลังจากนั้นสารละลายประมาณ 100 มิลลิลิตร จะถูกฉีดเข้าไปในเครื่อง GPC (Agilent Technologies, 1260 Infinity II) ที่อัตราการไหล 1 มิลลิลิตร/นาที ระบบได้รับการสอบเทียบโดยใช้มาตรฐานพอลิสไตรีน

การผลิตแผ่นฟิล์ม

สารละลายที่ได้จะถูกนำมาผลิตเป็นแผ่นฟิล์ม โดยการบรรจุในหลอดฉีดยาให้ได้ปริมาตร 6 มิลลิลิตร ฉีดลงในจานเพาะเชื้อแบบแก้ว (petri dish) ขนาด 5x5 เซนติเมตร และปล่อยให้เย็นตัวที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 2 ชั่วโมง⁷

การทดสอบสมบัติทางกล

การวิเคราะห์สมบัติทางกลของวัสดุ โดยทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง รุ่น TA.XT Plus บริษัท Stable Micro System ทำการทดสอบกับเนื้อสัมผัส (Texture analyser) โดยตัดชิ้นงานขนาดประมาณ 1.5 x 4.5 เซนติเมตร จำนวนตัวอย่างละ 3 ชิ้น ใช้ความเร็วในการดึงคงที่ 2 มิลลิเมตรต่อนาทีอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิห้อง จนกระทั่งชิ้นงานขาดออกจากกัน แล้วตรวจสอบพฤติกรรมการยืดตัวของแผ่นฟิล์ม ผลที่ได้จากการทดสอบจะถูกนำมาวิเคราะห์แรงที่ใช้ในการดึงและระยะยืด

การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน

การเสถียรภาพทางความร้อนของชิ้นงานทดสอบโดยเครื่อง Thermo Gravimetric Analysis (TGA) รุ่น TGA-4000 บริษัท PerkinElmer (สหรัฐอเมริกา) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อน ที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณหลักการพื้นฐานของเทคนิค TGA คือการวัดน้ำหนักที่สูญเสียไปตามอุณหภูมิที่คงที่ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนที่มีการควบคุม จากนั้นจึงทำการบันทึกผลพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักที่สูญเสียไปกับเวลา ใช้ชิ้นงานแผ่นฟิล์ม น้ำหนักประมาณ 10 มิลลิกรัม โดยการให้ความร้อนจากอุณหภูมิคงที่คือ 320 องศาเซลเซียส

การทดสอบสมบัติทางความร้อน

ศึกษาการทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนของวัสดุพอลิเมอร์โดยทดสอบหาค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนจำเพาะของการหลอมเหลวและอุณหภูมิของการหลอมเหลวของผลึกพอลิเมอร์ (Crystalline Melting Point Temperature: T_m) โดยใช้เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) รุ่น Pyris Diamond DSC 4000 จากบริษัท Perkin Elmer Instruments (สหรัฐอเมริกา) โดยการนำแผ่นฟิล์มขนาด 3 ถึง 5 มิลลิกรัม ใส่ในถาดอลูมิเนียม และอีกถาดเป็นถาดเปล่าซึ่งใช้เป็นถาดอ้างอิง (Reference Pan) ทำการทดสอบด้วยการให้ความร้อนด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยเริ่มจากการให้ความร้อนแรกจากอุณหภูมิ -10 องศาเซลเซียส ไปจนถึงอุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและบันทึกข้อมูลการเปลี่ยนแปลงความร้อน

ผลการวิจัย

ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล

ค่า M_n M_w และ PDI ของเม็ดพอลิเมอร์ PLLA และ PDLA ที่ชื่อมาจากผู้ผลิตถูกตรวจสอบโดยเทคนิค GPC ผลการทดสอบของ GPC แสดงใน Table 2

Table 2 Molecular Weight of PLLA and PDLA

| Samples | M_n (g/mol) | M_w (g/mol) | PDI |
|---------|---------------|---------------|------|
| L175 | 114,000 | 210,000 | 1.84 |
| D070 | 48,000 | 73,000 | 1.52 |

ผลการทดสอบแรงดึง

ตัวแทนเส้นแรงดึงและระยะยืดของการผสม L175 และ D70 แสดงใน Figure 1 โดย Table 3 เป็นตารางสรุปค่าแรงดึงสูงสุด (maximum force) และระยะยืดขาด (elongation

at break) ของชิ้นงาน จาก Figure 1 จะเห็นได้ว่าชิ้นงานชิ้นงาน L175 สามารถทนแรงดึงสูงสุดได้ที่ประมาณ 79 N ในขณะที่ D070 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถทนแรงดึงสูงสุดได้ 33 N การผสม L175 และ D070 ทำให้เกิด stereocomplex ขึ้นโดยเกิด stereocomplex สูงสุดที่สัดส่วนการผสม 50:50 และมีค่าการทนแรงดึงสูงสุดที่ประมาณ 156 N ซึ่งมากกว่า L175 ประมาณ 2 เท่า

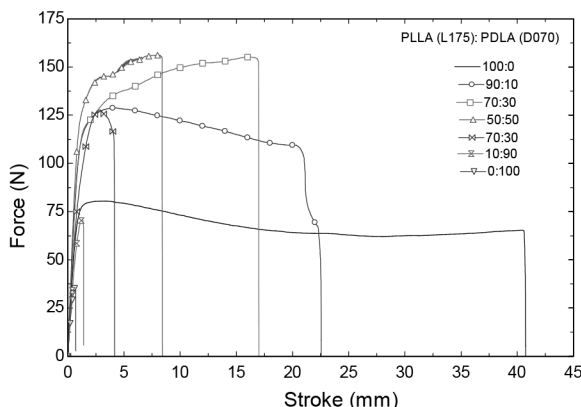


Figure 1 Maximum force and elongation at break of PLLA/PDLA

นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าการผสม PLLA และ PDLA ที่สัดส่วนต่างๆให้ค่าแรงดึงสูงสุดมากกว่า PLLA และ PDLA ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า การเกิด stereocomplex ส่งผลให้ PLA ทนแรงดึงสูงสุดได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของ PLLA และ PDLA อยู่ใกล้ชิดเข้าด้วยกันและมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูงขึ้น

Table 3 Maximum force and elongation at break of PLLA/PDLA

| Samples L175:D070 | Average Maximum Force (N) | Average Elongation at break (mm) |
|-------------------|---------------------------|----------------------------------|
| 100:0 | 79 | 41 |
| 90:10 | 128 | 22 |
| 70:30 | 155 | 17 |
| 50:50 | 156 | 8 |
| 30:70 | 125 | 4 |
| 10:90 | 71 | 1.3 |
| 0:100 | 33 | 0.5 |

ผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน

จากการทดสอบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิคงที่ 320 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง TGA ดัง Figure 2 พบว่ามีความเสถียรทางความร้อนของ PLLA 100% ที่ต่ำเมื่อเทียบกับแผ่นฟิล์มสเตอริโอคอมเพล็กซ์ ในการผสม PDLA ที่อัตราส่วน PLLA:PDLA ที่ 50:50 โดยมีการลดลงของน้ำหนัก (%) ชั่วที่สุด โดยที่เวลา 60 นาที PLLA มีน้ำหนักเหลืออยู่ประมาณ 25% ในขณะที่การผสมของ PLLA: PDLA 50:50 มีน้ำหนักของวัสดุเหลืออยู่เกือบ 40% และนอกจากนี้ใน PDLA 100% ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่สุดดังแสดงใน Table 1 มีความเสถียรทางความร้อนน้อยที่สุด

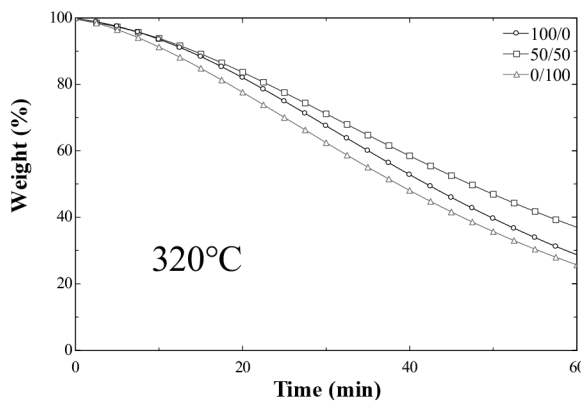


Figure 2 TGA thermograms of PLLA PDLA and the PLLA/PDLA at 50/50

ผลการทดสอบสมบัติทางความร้อน

จากการทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ดัง Figure 3 และ Table 4 โดยการให้ความร้อนจากอุณหภูมิ -10°C จนถึง 280°C จะเห็นได้ว่า PLLA มีอุณหภูมิในการหลอมเหลว (T_{m1}) ประมาณ 175°C และมีพลังงานในการหลอมเหลว (ΔH_{m1}) ประมาณ 33 J/g การผสม PDLA เพิ่มขึ้นในอัตราส่วนต่าง ๆ ทำให้พลังงานในการหลอมเหลว (ΔH_{m1}) ลดลง และเกิดจุดหลอมเหลวแบบ stereocomplex เพิ่มขึ้น โดยที่การผสม PLLA:PDLA 50:50 เกิดสเตอริโอคอมเพล็กซ์แบบสมบูรณ์ มีค่า T_{m2} สูงสุดคือ 224.99°C และมีพลังงานในการหลอม ΔH_{m2} ประมาณ 60 J/g

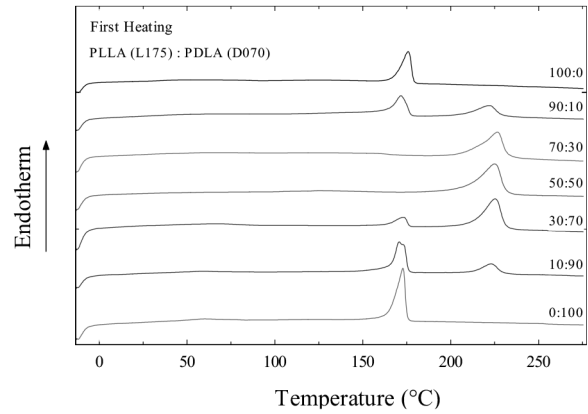


Figure 3 DSC thermograms of PLLA/PDLA

Table 4 Heating Thermal properties of PLLA PDLA and PLLA/PDLA

| Sample PLLA:PDLA | Melting1 | | Melting2 | |
|---------------------|---------------|-----------------------|---------------|-----------------------|
| | T_{m1} (°C) | ΔH_{m1} (J/g) | T_{m2} (°C) | ΔH_{m2} (J/g) |
| 100:0 | 175.77 | 33.3669 | - | - |
| 90:10 | 171.68 | 24.9566 | 222.20 | 17.7986 |
| 70:30 | | | 226.71 | 41.8208 |
| 50:50 | | | 224.99 | 60.1242 |
| 30:70 | 173.15 | 10.4911 | 225.29 | 46.0676 |
| 10:90 | 170.60 | 34.3511 | 223.14 | 12.5192 |
| 0:100 | 172.84 | 43.8078 | | |

ข้อสรุปและเสนอแนะ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาวิเคราะห์การผสมกันของพอลิแลคติกไทด์และพอลิติแลคติกไทด์ด้วยวิธีการหล่อฟิล์ม แบบสารละลาย เพื่อนำไปใช้ในงานด้านอุตสาหกรรม และผลการศึกษาที่ได้ช่วยประหยัดเวลา และวัสดุในการทดลองครั้งต่อไป โดยจากการศึกษาทดลองจะพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณของพอลิติแลคติกไทด์ในพอลิแลคติกไทด์ทำให้การผสม PLLA:PDLA ที่ 50:50 ทำให้จุดหลอมเหลวมีค่า 225°C ในขณะที่ PLLA หรือ PDLA มีจุดหลอมเหลวประมาณ 170-175°C และที่อัตราส่วน 50:50 มีค่าความเค้นสูงสุด สูงกว่า PLLA หรือ PDLA มากกว่า 55% รวมทั้งมีค่าเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า PLLA และ PDLA ในขณะเดียวกัน PDLA มีค่าเสถียรภาพทางความร้อนต่ำสุดเมื่อทดสอบด้วยอุณหภูมิคงที่ในเวลาเท่ากัน

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์มหาวิทยาลัยมหาสารคาม ที่ให้การสนับสนุนและอำนวยความสะดวกในการทำวิจัยในครั้งนี้เป็นอย่างดี

เอกสารอ้างอิง

1. อมรัตน์ เลิศวรสิริกุล. พอลิแลกติกแอซิด : พอลิเอสเทอร์จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้. วิศวกรรมสารมก 2554;77:99-110.
2. Datta R, Henry M. Lactic acid:recent advances in products, processes and technologies. J. Chem. Technol Biotechnology 2006;81:1119-1129.
3. กลุ่มส่งเสริมอุตสาหกรรมชีวภาพของอุตสาหกรรมอ้อยน้ำตาลทราย และอุตสาหกรรมต่อเนื่อง. พลาสติกที่สลายตัวได้ทางชีวภาพ : Polylactic acid (PLA) 2525. สืบค้นจาก <http://www.ocsb.go.th>, เข้าดูเมื่อวันที่ 08/11/2561
4. จันทิมา ดีประเสริฐกุล. การเตรียมฟิล์มพลาสติกชีวภาพจากพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแล็กติกแอซิดและยางธรรมชาติ, โครงการ SUT7-710-54-12-01 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี 2555
5. Srithep Y, Pholharn D, Turng LS, Veangin O. Injection and characterization of polylactide stereocomplex. Polym. Degrad. Stabil 2515;120:290-299.
6. สืบค้นจาก <https://www.total-corbion.com> เข้าดูเมื่อวันที่ 15/11/2561
7. Sriwirat Y, Tanta K. Formulation development for biodegradable packaging: Polybutylene succinate and cellulose acetate butyrate blends. Naresuan Phayao J 2015;8:174-177.