

การเตรียม และการวิเคราะห์ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ด้านเชื้อจุลินทรีย์จากพอลิแลคติกแอซิด
ยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร



วิทยานิพนธ์เสนอบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยนเรศวร เพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
มิถุนายน 2563
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยนเรศวร

วิทยานิพนธ์ เรื่อง “การเตรียม และการวิเคราะห์ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ด้านเชื้อจุลชีพ
จากพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร”

ของนางสาวปาณิสรา แสงนาค

ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปราณี ภิญโญชีพ) ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชวยากรณ์ เพ็ชฌุฬศิษฏ์) ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศุภัตรา ประทุมชาติ) กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายใน

อนุมัติ

.....
(ศาสตราจารย์ ดร.ไพศาล มณีสว่าง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

10 มิ.ย. 2563

ประกาศคุณูปการ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จได้ด้วยความเอาใจใส่ดูแลเป็นอย่างยิ่งจาก รองศาสตราจารย์ ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฎ์ ประธานที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษา และแนะนำแนวคิดในการทำวิจัยนี้แก่ผู้วิจัยด้วยดีมาโดยตลอด ผู้วิจัยขอขอบคุณในความกรุณาของอาจารย์เป็นอย่างยิ่ง

ขอขอบคุณคุณเพชรรุ้ง เสนานุช ภาควิชาอุตสาหกรรมเกษตร คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ได้กรุณาให้ความรู้ และทดสอบสมบัติการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ Professeur Philippe DANIEL ณ Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Le Mans Université เมือง Le Mans ประเทศฝรั่งเศส ที่ให้คำปรึกษา แนะนำแนวคิด และให้ใช้เครื่องมือ Raman spectrometer และ FT-IR spectrometer ในการทำวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบคุณกรรมการสอบวิทยานิพนธ์อันประกอบไปด้วย รองศาสตราจารย์ ดร.ปราณี ภิญโญชีพ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศุภัตรา ประทุมชาติ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์นี้ด้วยความเอาใจใส่ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์

ขอขอบคุณอาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ตลอดระยะเวลาที่ผู้วิจัยเข้ารับการศึกษ ณ สถาบันการศึกษาแห่งนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือกลางทุกท่าน โดยเฉพาะนายสุชาติ สุพัฒน์ผลานผล ที่ให้ความรู้ คำแนะนำ และทดสอบสมบัติด้านต่าง ๆ ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมในการทำวิจัย

ขอขอบคุณสำนักงานพัฒนาเศรษฐกิจจากฐานความหลากหลายทางชีวภาพ (องค์กรมหาชน) สำหรับเงินทุนอุดหนุนการวิจัย

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ให้สถานที่ และเครื่องมือในการทำวิจัยครั้งนี้

เหนือสิ่งอื่นใดขอขอบคุณ บิดา มารดา และน้องสาวของผู้วิจัยที่ให้กำลังใจ และให้การสนับสนุนในทุก ๆ ด้านอย่างดีที่สุดเสมอมา

ปาณิสดา แสงนาค

ชื่อเรื่อง	การเตรียม และการวิเคราะห์ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ด้านเชื้อจุลินทรีย์ จากพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร
ผู้วิจัย	ปาณิสรา แสงนาค
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ญไพศิษฐ์
ประเภทสารนิพนธ์	วิทยานิพนธ์ วท.ม. สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม, มหาวิทยาลัยย่นเรศวร, 2562
คำสำคัญ	พอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ ไคโตซานดัดแปร ซิลเวอร์ไอออน สมบัติการต้านเชื้อจุลินทรีย์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแบบแอคทีฟที่มีสมบัติป้องกันการผ่านของแสง ความชื้น และต้านเชื้อจุลินทรีย์เพื่อยืดอายุของอาหาร ผลิตภัณฑ์จากวัตถุดิบที่มาจากธรรมชาติ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งประกอบด้วยพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ยางธรรมชาติ (NR) และไคโตซานดัดแปร หรือไคโตซานกราฟพอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด (Chitosan-g-PAMPS, Cg) ที่มีการคีเลตร่วมกับซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) อัตราส่วนต่าง ๆ ของ NR และ Cg (NR:Cg= 9:1, 4:1 และ 2:1) ถูกผสมในสถานะน้ำยาง หลังจากแห้ง NR:Cg จะถูกนำไปพอลิเมอไรส์ร่วมกับ Ag^+ (NR:Cg- Ag^+) ทำการผสม NR:Cg/NR:Cg- Ag^+ ร่วมกับ PLA ในสถานะหลอมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยว จากนั้นจึงทำการเป่าโดยเครื่องเป่าฟิล์ม จากผลการทดลองพบว่า NR และ Cg สามารถผสมเข้ากันเป็นเนื้อเดียวได้ในสถานะน้ำยาง ไม่ปรากฏการแยกเฟสของ Cg ออกจาก NR ในทุกอัตราส่วน โดยพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR:Cg มีความสามารถในการจับ Ag^+ เท่ากับ 10.34 ± 0.37 , 13.14 ± 1.36 และ 15.89 ± 3.76 mg/g ตามลำดับ

การผสม NR:Cg/NR:Cg- Ag^+ ร่วมกับ PLA ซึ่ง NR:Cg พบว่าสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมมีพื้นผิวที่ขรุขระ และสังเกตเห็นการกระจายตัวของอนุภาค NR และ Cg ขนาดเล็กในเมทริกซ์ของ PLA ซึ่งอนุภาคนี้นั้นมีขนาดเล็กกว่าขนาดของ NR:Cg เริ่มต้น ซึ่งแสดงถึงการเข้ากันได้บางส่วนระหว่าง NR:Cg/NR:Cg- Ag^+ และ PLA ซึ่งการรวมกันระหว่าง NR:Cg/NR:Cg- Ag^+ ที่เข้ากันได้กับ PLA และอนุภาค NR:Cg ที่เหลืออยู่ส่งผลต่อการเพิ่มความยืดหยุ่น จุดหลอมเหลว และความเหนียวของฟิล์ม PLA นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันการผ่านของแสงยูวี-บี ความชื้น และออกซิเจนของฟิล์ม PLA นอกจากนี้ยังพบว่าในทุกอัตราส่วนผสมค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และค่าอุณหภูมิในการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (T_c) มีค่าต่ำกว่าฟิล์ม PLA ในขณะที่ปริมาณ

ผลึกมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า NR:Cg สามารถเข้ากันได้บางส่วนกับ PLA และช่วยในการยับยั้ง และเหนี่ยวนำการเกิดผลึกของฟิล์ม PLA

การเคลือบร่วมกับ Ag^+ ช่วยให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ทั้งแกรมบวก และแกรมลบจำนวน 5 สายพันธุ์ได้เมื่อทดสอบแบบการนับโคโลนีของจุลินทรีย์ โดยพบว่าสามารถลดการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้มากกว่า 99% เมื่อเทียบกับฟิล์มควบคุม ที่เวลาทดสอบ 48 ชั่วโมง และฟิล์มมีการหลุดออกของ Ag^+ ประมาณ $5-500 \text{ ng/cm}^2$ ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายและเวลาในการทดสอบ นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มที่มีปริมาณ Ag^+ 1.5% สามารถลดการเน่าเสีย และการเกิดเมือกของชิ้นเนื้อสดที่ทำการทดสอบได้ดีกว่าการเก็บรักษาในฟิล์ม PLA สามารถช่วยลด/ควบคุมการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ที่อยู่ในชิ้นเนื้อ ส่งผลให้ช่วยยืดอายุการเก็บรักษาเนื้อสัตว์ และลดปัญหาการเกิดโรคอาหารเป็นพิษได้



Title PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF
ANTIMICROBIAL PACKAGING FILM FROM POLY (LACTIC
ACID), NATURAL RUBBER AND MODIFIED CHITOSAN

Author Panisa Sangnak

Advisor Associate Professor Chor. Wayakron Phetphaisit, Ph.D.

Academic Paper Thesis M.S. in Industrial Chemistry,
Naresuan University, 2019

Keywords Poly (lactic acid), Natural rubber, Modified chitosan, Silver
ion, Antimicrobial property

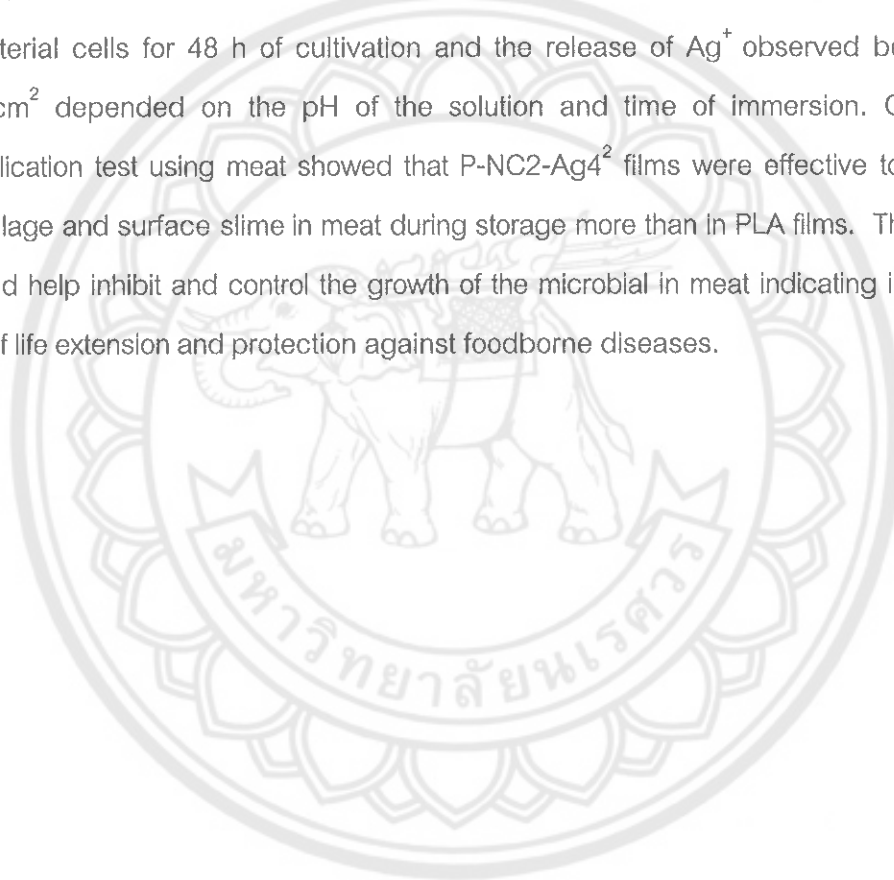
ABSTRACT

This research interested in the preparation of active food packaging films with light, moisture barrier, and antimicrobial properties from environmentally friendly raw materials 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) chelated with silver ion (Ag^+) blend. Various ratios of NR and Cg (NR:Cg= 9:1, 4:1 and 2:1 w/w) were blended in the latex stage. After drying, NR:Cg was chelated with Ag^+ (NR:Cg- Ag^+). The final materials were prepared by mixing NR:Cg/NR:Cg- Ag^+ 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 maximum adsorption capacity of Ag^+ were 10.34 ± 0.37 , 13.14 ± 1.36 and 15.89 ± 3.76 mg/g, respectively.

After mixing NR:Cg/NR:Cg- Ag^+ 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 partial compatibility of the blend between NR:Cg/NR:Cg- Ag^+ and PLA. The compatibility of NR:Cg and the remaining NR:Cg particles may contribute to the improvement of the elongation at break and toughness properties of PLA films. In addition, the blend helped improve UV-vis transition, moisture and oxygen protection properties than original PLA films. On the other hand, all blends showed lower glass

transition temperatures (T_g) and lower cold crystallization temperatures (T_{cc}) than pure PLA films while 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.

Chelating with Ag^+ resulted in antimicrobial activity of the final materials tested using colony count method with 5 bacterial species both gram-negative and gram-positive bacteria. The blended film exhibited more than 99% reduction in numbers of all bacterial cells for 48 h of cultivation and the release of Ag^+ observed between 5-500 ng/cm^2 depended on the pH of the solution and time of immersion. On packaging application test using meat showed that P-NC2- Ag_4^{2+} films were effective to reduce food spoilage and surface slime in meat during storage more than in PLA films. The blend films could help inhibit and control the growth of the microbial in meat indicating improved food shelf life extension and protection against foodborne diseases.



อักษรย่อ

<i>E. coli</i>	=	<i>Escherichia coli</i>
<i>B. cereus</i>	=	<i>Bacillus cereus</i>
<i>S. aureus</i>	=	<i>Staphylococcus aureus</i>
<i>S. typhimurium</i>	=	<i>Salmonella typhimurium</i>
<i>P. fluorescens</i>	=	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
PLA	=	พอลิแลคติกแอซิด
PBAT	=	พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท
NR	=	ยางธรรมชาติ
CH	=	ไคโตซาน
AMPS	=	2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด
PAMPS	=	พอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด
CH-g-PAMPS	=	ไคโตซานกราฟพอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด
Cg	=	ไคโตซานกราฟพอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด
Ag ⁺	=	ซิลเวอร์ไอออน
AgNPs	=	อนุภาคซิลเวอร์นาโน
OM	=	กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง
SEM	=	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
DSC	=	Differential scanning calorimetry
FT-IR	=	Fourier transform infrared spectroscopy
ATR-IR	=	Attenuated total reflection infrared spectrometry
AAS	=	Atomic absorption spectrophotometry
UV/VIS	=	Ultraviolet and visible
g	=	กรัม
mg/g	=	มิลลิกรัมต่อกรัม
mL	=	มิลลิลิตร
nm	=	นาโนเมตร
mm	=	มิลลิเมตร
A	=	พื้นที่ (Area)

อักษรย่อ (ต่อ)

m^2	=	ตารางเมตร
cm^2	=	ตารางเซนติเมตร
mm/min	=	มิลลิเมตรต่อนาที
$^{\circ}C$	=	องศาเซลเซียส
$^{\circ}C/min$	=	องศาเซลเซียสต่อนาที
kN	=	กิโลนิวตัน
μL	=	ไมโครลิตร
ppm	=	Part per million
w/w	=	อัตราส่วนโดยมวล
%w/w	=	ร้อยละโดยมวล
%w/v	=	ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตร
%v/v	=	ร้อยละโดยปริมาตร
MPa	=	เมกะปาสคาล
CFU/mL	=	Colony forming unit/milliliter
%RH	=	ร้อยละความชื้นสัมพัทธ์ (%Relative humidity)
OTR	=	อัตราการซึมผ่านของออกซิเจน (Oxygen transmission rate)
WVTR	=	อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor transmission rate)
pH	=	Power of hydrogen ion concentration
TD	=	ตามแนวขวางเครื่องจักร (Machine direction)
MD	=	ตามแนวเครื่องจักร (Transverse direction)
T_g	=	อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature)
T_m	=	อุณหภูมิหลอมผลึก (melting temperature)
T_{cc}	=	อุณหภูมิในการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (cold crystallization temperature)

สารบัญ

บทที่	หน้า
1 บทนำ.....	1
ความเป็นมาของปัญหา.....	1
จุดมุ่งหมายของการศึกษา.....	4
ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
บรรจุภัณฑ์แอคทีฟ.....	6
โรคอาหารเป็นพิษ.....	7
จุลชีพที่ปนเปื้อนในอาหาร.....	8
พอลิเมอร์.....	12
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด พอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทรฟทาเลท ยางธรรมชาติ และไคโตซาน....	18
ประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลชีพของบรรจุภัณฑ์แอคทีฟ.....	24
ประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักของ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิคแอซิด.....	30
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	32
เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	34
สารเคมี.....	35
วิธีการดำเนินการวิจัย.....	36

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4 ผลการวิจัย.....	50
ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน ไคโตซานดัดแปร และไคโตซานดัดแปร	
ผสมกับยางธรรมชาติ.....	51
ศึกษาลักษณะทางกายภาพของไคโตซานดัดแปรผสมกับยางธรรมชาติ.....	57
ศึกษาประสิทธิภาพในการจับ (adsorption) ซิลเวอร์ไอออนของไคโตซานดัด	
แปรผสมกับยางธรรมชาติ.....	58
การเตรียมคอมพาวนด์ และฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	61
สมบัติการต้านจุลชีพของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	104
5 บทสรุป.....	117
สรุปผลการวิจัย.....	117
บรรณานุกรม.....	121
ภาคผนวก.....	132
ประวัติผู้วิจัย.....	134

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
1	บรรจุภัณฑ์นาโนคอมพอลิตโดยใช้พลาสติกผสมร่วมกับอนุภาคซิลเวอร์นาโน.....	6
2	อัตราส่วนสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสม.....	40
3	อุณหภูมิที่ใช้ในการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยว.....	41
4	อุณหภูมิที่ใช้ในการเป่าฟิล์มของของบาราเรลในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอน เดี่ยวของพอลิเมอร์ผสม.....	42
5	การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน และไคโตซานดัดแปร.....	53
6	การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติ/ไคโตซานดัด แปร.....	56
7	ภาพถ่ายชิ้นงานยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติผสมไคโตซานดัดแปรที่อัตรา ส่วนผสมระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซานดัดแปรที่ต่างกัน ก่อนและ ขณะการดึงยืดชิ้นงาน.....	57
8	ประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ 5 ชนิด	61
9	ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน ที่ เตรียมจากการหักชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการผสมโดยเครื่องอัดรีดเกลียว หนอนคู่ในขั้นตอนสุดท้าย.....	62
10	ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน.....	63
11	ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR: CH-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน.....	65

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
12 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:CH-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....	69
13 ค่าสี และการส่องแสงสว่างของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:CH-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน.....	71
14 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของโคโตซาน และโคโตซานดัดแปร.....	75
15 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณของ Ag^+ ที่แตกต่างกัน ที่เตรียมจากการหักชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการผสมโดยเครื่องอัลตราสอนิกในขั้นตอนสุดท้าย.....	77
16 ภาพถ่าย BSE-SEM ของพื้นผิวพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณของ Ag^+ ที่แตกต่างกันที่เตรียมจากการหักชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการผสมโดยเครื่องอัลตราสอนิกในขั้นตอนสุดท้าย.....	78
17 ภาพถ่าย SEM และ BSE-SEM ของพื้นผิวพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณของ Ag^+ 0.82% และ 1.50% ที่เตรียมจากการหักชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการผสมโดยเครื่องอัลตราสอนิกในขั้นตอนสุดท้าย แบบไมกราฟ ¹ และแบบกราฟ ²	80
18 .ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีปริมาณ Ag^+ ที่แตกต่างกัน	81
19 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:Cg ที่มี Ag^+ ในปริมาณที่แตกต่างกัน	82

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
20 ภาพถ่าย BSE-SEM ของพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีปริมาณของ Ag^+ แตกต่างกัน	84
21 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PLA/NR:Cg และฟิล์ม PLA/NR:Cg ที่มีปริมาณซิลเวอร์ในอัตราส่วน 0.8% จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2	89
22 ค่าสี และการส่องแสงสว่างของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR/ C-g-PAMPS ที่มีปริมาณของ Ag^+ ที่แตกต่างกัน.....	90
23 ภาพ SEM ของพื้นผิว PLA พอลิเมอร์ผสม P-NC2 และ พอลิเมอร์ผสม PBAT ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และ PLA/PBAT/NR:Cg- Ag^+ ในอัตราส่วน 0.8% ของพื้นผิวจากการหักชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการผสม โดยเครื่องอัดรีดเกลียวหมุนเดียวในขั้นตอนสุดท้าย.....	93
24 ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT/NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg- Ag^+ ในอัตราส่วน 0.8%.....	95
25 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT/NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg- Ag^+ ในอัตราส่วน 0.8%.....	96
26 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PLA/NR:Cg และฟิล์ม PLA/NR:Cg ที่มีปริมาณซิลเวอร์ในปริมาณ 0.29% จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2.....	101
27 ค่าสี และการส่องแสงสว่างของฟิล์ม PLA และ PLA/PBAT/NR/C-g-PAMPS ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg- Ag^+ ในอัตราส่วน 0.8%.....	103

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
28 ประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของพอลิเมอร์ผสม P-NC2 และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Ag^+ ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน	107
29 ร้อยละการลดลงของเชื้อจุลินทรีย์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Ag^+ ที่แตกต่างกันในเวลา 6, 24 และ 48 ชั่วโมง.....	110
30 การปลดปล่อยของซิลเวอร์ เมื่อนำไปแช่สารละลายที่ pH 3 และ 7 เป็นเวลาต่าง ๆ กันคิดในหน่วย ng/cm^2	114
31 การปลดปล่อยของซิลเวอร์ เมื่อนำไปแช่สารละลายที่ pH 3 และ 7 เป็นเวลาต่าง ๆ กันคิดในหน่วย %.....	115
32 ภาพถ่ายการใช้งานฟิล์มบรรจุภัณฑ์ PLA และ P-NgC2-Ag3 ในการเก็บรักษาเนื้อหมู	116

สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
1 โครงสร้างของแบคทีเรีย (A) แกรมบวก และ (B) แกรมลบ.....	9
2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด.....	12
3 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ.....	13
4 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน.....	14
5 ไคโตซานคือเลตกับไอออนของโลหะหนัก	16
6 โครงสร้างทางเคมีของพอลิไวนิลีนอะดิเพต-โค-เทเรฟทาเลท.....	17
7 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชิ้นงานหลังการทดสอบการทนต่อแรงดึง เมื่อ (A) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ผสมไคโตซานในอัตราส่วน (B) 5 phr (ไคโตซานผง) (C) 6 phr (สารละลายไคโตซาน) และ (D) 10 phr (สารละลายไคโตซาน).....	22
8 กลไกการทำงานของซิลเวอร์ต่อการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์	26
9 สร้างภายในของเซลล์แบคทีเรีย <i>E. coli</i> (A-B) ก่อน และ (C-F) หลังมีการเติม Ag^+	27
10 สร้างภายในของเซลล์แบคทีเรีย <i>S. aureus</i> (A-B) ก่อน และ (C-D) หลังมีการเติม Ag^+	28
11 โครงสร้างอะโครลามีโดเมทิลโพรเพนซัลโฟนิคแอซิด.....	31
12 ภาพรวมงานวิจัยในการเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแบบแอคทีฟ.....	33
13 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นของไคโตซาน-กราฟ-พอลิ 2-อะโครลามีโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด.....	37
14 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นของการผสมไคโตซานดัดแปรกับน้ำยางธรรมชาติ.....	38
15 ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นของยางธรรมชาติกราฟไคโตซานดัด.....	39
16 ขั้นตอนการดูดซับซิลเวอร์ไอออนของพอลิเมอร์ผสม.....	40
17 การขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องเป่าขึ้นรูป (Blowing machine).....	41
18 การบรรยายสีในระบบ CIE Lab.....	45
19 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบการซึมผ่านไอน้ำ.....	46
20 ลักษณะของชิ้นงานการทดสอบการทนต่อแรงดึง.....	47

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
21 ลักษณะของชิ้นงานการทดสอบการทนต่อแรงกระแทก.....	47
22 การทดสอบประสิทธิภาพการต้านเชื้อแบคทีเรียแบบการทดสอบรัศมีการยับยั้งเชื้อ (A) และการนับโคโลนีของจุลินทรีย์ (B).....	49
23 การคาดเดาโครงสร้างทางเคมีของโคโตซานดัดแปรที่เตรียมด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยา แบบรีดอกซ์.....	52
24 ATR-IR สเปกตรัมของ (A) โคโตซาน (CS) และ (B) โคโตซานดัดแปร (Cg).....	53
25 ATR-IR สเปกตรัมของ (A) ยางธรรมชาติ (NR) และ (B) ยางธรรมชาติ/โคโตซาน ดัดแปร (NR:Cg) ในอัตราส่วน 9:1 w/w.....	55
26 ATR-IR สเปกตรัมของ NR:Cg ในอัตราส่วน (A) 9:1 (B) 4:1 และ (C) 2:1 w/w.....	56
27 ขั้นตอนการเปลี่ยนหมู่กรดซัลฟอนิกเป็นหมู่กรดซัลโฟเนตและการจับกับซิลเวอร์ ไอออนในสารละลาย.....	59
28 ปริมาณซิลเวอร์ไอออน (mg/g adsorbed) ที่เกิดการแลกเปลี่ยนกับยางธรรมชาติ ผสมโคโตซานดัดแปรที่อัตราส่วนผสมระหว่างยางธรรมชาติและโคโตซานดัด แปรที่แตกต่างกัน.....	60
29 (A) ค่าการทนต่อแรงดึง (B) ค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และ (C) ค่ายังมอดุลัส ของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่าง กันทั้งในแนวเครื่องจักร (MD) และแนวขวาง (TD).....	66
30 ค่าการทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR/CH-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน.....	67
31 DSC เทอร์โมแกรมของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสม ระหว่าง PLA/NR/CH-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่าง กัน.....	69
32 ค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance) ของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสม ระหว่าง PLA/NR/C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน.....	70

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ		หน้า
33	ค่าการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapour transmission rate) ของฟิล์ม PLA และ พอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR/C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน.....	72
34	Raman สเปกตรัมของ (A) PLA (B) P-NC2 (C) P-NC2Ag4 ในช่วงความยาวคลื่น 200-3200 cm^{-1}	74
35	Raman สเปกตรัมของ (A) PLA (B) P-NC2 (C) P-NC2Ag4 ในช่วงความยาวคลื่น 200-1000 cm^{-1}	75
36	การคาดเดาการเกิดการรวมกลุ่มกันของโคโคซานดัดแปรที่ฟอร์มคอมเพล็กซ์ ร่วมกับ Ag^+ ขณะหลอม.....	79
37	(A) ค่าการทนต่อแรงดึง (B) ค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และ (C) ค่ายังมอดูลัส ของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีปริมาณของ Ag^+ ที่แตกต่างกัน ทั้ง ในแนวเครื่องจักร (MD) และแนวขวาง (TD).....	86
38	ค่าการทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR/CH-g-PAMPS ที่มีปริมาณของ Ag^+ ที่แตกต่างกัน.....	87
39	DSC เทอร์โมแกรมของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PLA/NR:Cg ที่ไม่มี และ มี Ag^+ ในปริมาณ 0.8%.....	88
40	ค่าการส่งผ่านของแสง (Transmittance) ของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสม ระหว่าง PLA/NR:Cg ที่มีปริมาณของ Ag^+ ที่แตกต่างกัน.....	90
41	อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapour transmission rate, WVTR) ของ PLA, P-NC2, P-NC2-Ag1, P-NC2-Ag2, P-NC2-Ag3 ² และ P-NC2-Ag4 ²	91
42	(A) ค่าการทนต่อแรงดึง (B) ค่าการระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และ (C) ค่ายังมอดูลัส ของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT/NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg- Ag^+ ใน อัตราส่วน 0.8% ทั้งในแนวเครื่องจักร (MD) และแนวขวาง (TD).....	98

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
43 ค่าการทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA และ PLA/PBAT/ NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag ⁺ ในอัตราส่วน 0.8%.....	99
44 DSC เทอร์โมแกรมของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม P-NC2 และฟิล์ม PLA/PBAT/NR:Cg และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag ⁺ ในอัตราส่วน 0.8%.....	101
45 ค่าการส่งผ่านของแสง (Transmittance) ของฟิล์ม PLA และ PLA/PBAT/ NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag ⁺ ในอัตราส่วน 0.8%.....	102
46 ค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์ม PLA และ PLA/PBAT/NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag ⁺ ในอัตราส่วน 0.8%.....	104
47 การเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์เมื่อใส่ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Ag ⁺ 0.3% (P-NC2-Ag2) 0.82% (P-NC2-Ag32) และ 1.50% (P-NC2-Ag42) เทียบกับตัวควบคุมเชื้อจุลินทรีย์ที่ไม่ใส่ฟิล์มพอลิเมอร์ และใส่ฟิล์ม PLA กับเชื้อจุลินทรีย์ทั้ง 5 ชนิด คือ B. cereus (A) S. aureus (B) E. coli (C) S. typhimurium (D) และ P. fluorescens (E).....	108
48 ร้อยละการลดลงของเชื้อจุลินทรีย์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Ag ⁺ ที่แตกต่างกัน เทียบกับฟิล์ม PLA ทดสอบกับเชื้อจุลินทรีย์ทั้ง 5 ชนิด คือ B. cereus (A) S. aureus (B) E. coli (C) S. typhimurium (D) และ P. fluorescens (E).....	111

บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาของปัญหา

ในปัจจุบันบรรจุภัณฑ์แอคทีฟ (active packaging) ได้รับความสนใจในการพัฒนาจากนักวิจัยทั่วโลก บรรจุภัณฑ์แอคทีฟทำหน้าที่ป้องกันอาหาร และในขณะเดียวกันยังช่วยควบคุมสภาพบรรยากาศภายในบรรจุภัณฑ์ให้มีความเหมาะสมตามความต้องการของอาหาร เพื่อรักษาคุณภาพของอาหาร และยืดอายุการวางจำหน่าย (shelf life) สมบัติของบรรจุภัณฑ์แอคทีฟที่สามารถแยกย่อยได้หลากหลายชนิด เช่น บรรจุภัณฑ์แอคทีฟที่สามารถควบคุมการผ่านเข้าออกของก๊าซ (gas barrier) ออกซิเจน และ/หรือก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ได้ สามารถควบคุมการผ่านเข้าออกของความชื้น (vapor barrier) สามารถควบคุมการผ่านเข้าออกของกลิ่น (aroma barrier) ควบคุมอุณหภูมิได้ (thermal property) สามารถดูด หรือลดก๊าซเอทิลีน มีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ (antimicrobial property) หรือเป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เป็นต้น [1] ซึ่งงานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแบบแอคทีฟที่มีสมบัติในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ และผลิตจากวัตถุดิบที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งประกอบด้วยพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร-ซิลเวอร์คอมเพล็กซ์

เชื้อจุลินทรีย์ทั้งแบคทีเรียแกรมบวก แบคทีเรียแกรมลบ และเชื้อรา พบว่ามีส่วนอย่างมากต่อการเน่าเสียของอาหาร ทั้งนี้เชื้อจุลินทรีย์มีด้วยกันหลายชนิด ทั้งจุลินทรีย์ชนิดที่ไม่ก่อให้เกิดโรค ซึ่งจะทำให้อาหารบูดเน่าเท่านั้น และจุลินทรีย์ชนิดที่ก่อให้เกิดโรค เช่น *B. cereus*, *E. coli*, *S. aureus* เชื้อรา และไวรัส เป็นต้น ซึ่งเชื้อจุลินทรีย์กลุ่มนี้จะเป็นสาเหตุสำคัญของโรคอาหารเป็นพิษ ทำให้ผู้ที่บริโภคอาหารที่มีการปนเปื้อนเชื้อจุลินทรีย์เหล่านี้มีอาการปวดท้องอาเจียน ท้องเสียอย่างรุนแรง และอาจมีอันตรายถึงชีวิตได้ ในกรณีที่ผู้บริโภคเป็นเด็กเล็ก ผู้สูงอายุ และผู้ที่มีสุขภาพร่างกายไม่แข็งแรง [2] ซึ่งพบว่าโรคอาหารเป็นพิษมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในทุก ๆ ปีทั่วโลก โดยศูนย์ควบคุม และป้องกันโรค (Center for disease control and prevention, CDC) ในประเทศสหรัฐอเมริกาพบว่าในแต่ละปีมีผู้ป่วยด้วยโรคอาหารเป็นพิษถึง 76 ล้านคน มีผู้ป่วย 325,000 คนต้องเข้ารับการรักษานในโรงพยาบาล และมีผู้ป่วยที่ตายด้วยโรคนี้ถึง 5,000 คน [3] ในขณะที่ประเทศไทยอัตราป่วยในช่วง 10 ปีที่ผ่านมา (พ.ศ. 2549-2558) พบว่าในจำนวนผู้ป่วย 100,000 คน มีผู้ป่วยที่เป็นโรคอาหารเป็นพิษประมาณ 188 คน และมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น [4] ดังนั้น

การพัฒนาบรรจุภัณฑ์ใส่อาหารที่สามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้จึงเป็นอีกหนึ่งวิธีที่สามารถช่วยลดการเกิด และป้องกันการปนเปื้อนของจุลินทรีย์ในอาหาร ซึ่งเป็นสาเหตุของโรคอาหารเป็นพิษได้

ดังนั้นการพัฒนาบรรจุภัณฑ์ที่สามารถลด หรือชะลอการเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ที่ฝังตัวอยู่ในอาหาร จึงมีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับอุตสาหกรรมอาหาร การเติมสารเติมแต่ง เช่น กรดอินทรีย์ สารสกัดธรรมชาติ (น้ำมันหอมระเหย) สารแอนตีไบโอติก และสารฆ่าเชื้อราลงไปผสมร่วมกับบรรจุภัณฑ์ พบว่ามีประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้ แต่สารเติมแต่งโมเลกุลเล็กเหล่านี้สามารถเกิดการหลุดออกจากบรรจุภัณฑ์ได้ เช่น เกิดการระเหยของกรด หรือการเคลื่อนตัว (migration) ของสารเติมแต่งออกจากบรรจุภัณฑ์ เมื่อบรรจุภัณฑ์ขึ้นหรือเปียกทำให้ประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ของบรรจุภัณฑ์ลดลง เมื่อเก็บบรรจุภัณฑ์นั้นไว้เป็นเวลานาน หรือเมื่อใช้งานที่ต้องสัมผัสกับความชื้นเป็นเวลานาน (ได้น้ำจากการคายน้ำของผักผลไม้ หรือของเหลวที่ออกจากเนื้อสัตว์)

สารเติมแต่งตัวหนึ่งที่มีประสิทธิภาพสูงในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ คือ ซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) โดยซิลเวอร์ไอออนเมื่อสัมผัสกับผนังเซลล์ของแบคทีเรีย หรือเชื้อราจะสามารถเกาะกับผนังเซลล์ และแทรกเข้าไปภายในเซลล์ของเชื้อจุลินทรีย์ รบกวนการทำงานในระดับเซลล์ของเชื้อจุลินทรีย์ ทำให้เชื้อจุลินทรีย์ไม่สามารถขยายเซลล์ หรือแบ่งเซลล์ได้ และตายในที่สุด

ในปัจจุบันซิลเวอร์ที่นิยมเติมลงในบรรจุภัณฑ์เป็นอนุภาคซิลเวอร์นาโน ซึ่งมีอนุภาคขนาดเล็ก มีพื้นผิวมาก ทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ อย่างไรก็ตามการเติมอนุภาคซิลเวอร์นาโนลงไปผสมร่วมกับบรรจุภัณฑ์โดยตรง อนุภาคซิลเวอร์นาโนดังกล่าวสามารถหลุดออกจากผลิตภัณฑ์ไปปนเปื้อนกับสิ่งแวดล้อม และอาหารได้ แม้ว่าจะมีนักวิจัยบางส่วนกล่าวว่าซิลเวอร์เป็นธาตุเฉื่อยที่มีอยู่ในธรรมชาติ และมีความปลอดภัยต่อร่างกายมนุษย์ แต่การปลดปล่อยอนุภาคซิลเวอร์จำนวนมากลงสู่สิ่งแวดล้อม หรืออาหาร ยังมีข้อถกเถียงกันถึงอันตรายที่สัตว์ หรือมนุษย์จะได้รับในระยะยาว ดังนั้นในหลายประเทศจึงเริ่มออกมาตรการป้องกันไม่ให้เติมอนุภาคซิลเวอร์นาโนที่สามารถหลุดออกจากบรรจุภัณฑ์ได้ รวมถึงหน่วยงานความปลอดภัยด้านอาหารแห่งสหภาพยุโรป (European food safety authority, EFSA) ได้ออกเกณฑ์ควบคุมปริมาณของซิลเวอร์ที่หลุดออกจากบรรจุภัณฑ์ต้องไม่เกิน 0.05 mg/kg ของอาหาร [5] ทำให้งานวิจัยใหม่ ๆ เน้นการพัฒนาทั้งในส่วนของพอลิเมอร์ หรืออนุภาคซิลเวอร์เพื่อลดการหลุดของซิลเวอร์จากบรรจุภัณฑ์ เช่น การปรับโครงสร้างของซิลเวอร์ให้ถูกห่อหุ้มด้วยสารเคมีที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับบรรจุภัณฑ์ได้ [6] เป็นต้น ดังนั้นเพื่อป้องกันการหลุดออกของซิลเวอร์ไอออนจากบรรจุภัณฑ์ งานวิจัยนี้จึงสนใจเทคนิคการเคลือบซิลเวอร์ไอออนกับสารผสม

ในบรรจุภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็นพอลิเออนไออนิกที่สามารถคีเลตกับซิลเวอร์ไอออนได้ดี ส่งผลให้ลดการหลุดออกของซิลเวอร์ไอออนจากผลิตภัณฑ์ได้ ซึ่งพอลิเออนไออนิกดังกล่าว คือ พอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด (Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid), PAMPS) โดย PAMPS จะเป็นตัวจับไอออน (adsorbent) ที่มีกำลังแรง และสามารถใช้ในสารละลายที่ค่า pH ช่วงกว้างได้ [7] แต่การใช้ PAMPS โดยตรงจะใช้งานได้ยาก เนื่องจาก PAMPS มีความสามารถในการละลายน้ำสูง ทำให้สามารถหลุดออกจากบรรจุภัณฑ์ได้ง่ายเมื่อได้รับความชื้น หรืออยู่ในสภาวะเปียก งานวิจัยนี้จึงสนใจกราฟ PAMPS ลงบนโครงสร้างของไคโตซาน ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพตัวหนึ่งที่สามารถทำการดัดแปรโครงสร้างได้ง่าย ทั้งยังมีราคาถูก และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม จากนั้นนำไคโตซานกราฟ PAMPS มาฟอร์มคอมเพล็กซ์ร่วมกับซิลเวอร์ไอออนก่อนนำมาผสมร่วมกับพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดย่อยสลายได้ และได้รับการยอมรับว่าปลอดภัยสำหรับการนำไปใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร [8] อย่างไรก็ตามหากผสมไคโตซานดัดแปรซิลเวอร์คอมเพล็กซ์ร่วมกับ PLA โดยตรงอาจจะทำให้เกิดการแยกเฟสของไคโตซานกับ PLA ได้ง่าย ส่งผลให้ฟิล์มที่ได้มีสมบัติเชิงกลลดลง [9]

งานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาเทคนิคการเตรียมสารเติมแต่งพอลิเมอร์ชีวภาพด้านเชื้อจุลินทรีย์ที่ได้จากการผสมรวมกันของยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร ซึ่งพอลิเมอร์ทั้ง 2 หากเตรียมถูกวิธีก็จะไม่เกิดการแยกเฟสของไคโตซานออกจากยางธรรมชาติ พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จะเป็นเนื้อเดียวกัน และเมื่อนำไปผสมร่วมกับ PLA ยางธรรมชาติจะช่วยให้ไคโตซานดัดแปรสามารถกระจายตัวในฟิล์ม PLA ได้ดีขึ้น ช่วยให้ฟิล์มที่เตรียมมีสมบัติเชิงกลที่ดี ทั้งยังมีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ และไม่เกิดการหลุดออกจากบรรจุภัณฑ์เหมือนสารเติมแต่งโมเลกุลเล็ก เนื่องจากทั้งยางธรรมชาติ และไคโตซานมีน้ำหนักโมเลกุลสูง จึงสามารถเกิดการเกี่ยวพันกัน (entanglement) กับ PLA ได้ดี

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ ไคโตซานดัดแปรที่มีการกราฟอะไครลามิโดเมทิลโพรเพนซัลโฟนิคแอซิดลงบนโครงสร้างของไคโตซาน ซึ่งหมู่ซัลโฟนิคแอซิดจะเกิดการคีเลตร่วมกับซิลเวอร์ไอออน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ และลดการหลุดของซิลเวอร์ออกจากบรรจุภัณฑ์ นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังสนใจทดสอบฤทธิ์ในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ 5 ชนิด คือ *E. coli*, *S. typhimurium*, *P. fluorescens*, *B. cereus*, และ *S. aureus*

จุดมุ่งหมายของการศึกษา

เพื่อศึกษาการเตรียม และประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของบรรจุภัณฑ์แอคทีฟจากวัสดุธรรมชาติที่เตรียมจากพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ ไคโตซานดัดแปร-ซิลเวอร์คอมเพล็กซ์

ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์ไคโตซานกราฟพอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Attenuated total reflection infrared spectrometry (ATR-IR)
2. เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร ตามเทคนิค และอัตราส่วนที่กำหนด วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ATR-IR
3. ศึกษาการจับ (adsorption) ซิลเวอร์ไอออนความเข้มข้นต่าง ๆ กันของพอลิเมอร์ผสม วิเคราะห์ประสิทธิภาพในการจับไอออนด้วยเทคนิค Flame atomic absorption spectrometry (FAAS)
4. เตรียมเม็ดพลาสติกคอมพาวนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และยางธรรมชาติผสมร่วมกับไคโตซานดัดแปรที่มีปริมาณซิลเวอร์ไอออนต่าง ๆ กันในอัตราส่วนที่กำหนด
5. เตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมโดยการเป่าขึ้นรูป (blow film) และขึ้นงานพอลิเมอร์ผสมโดยเครื่องฉีด (Injection molding)
6. วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของฟิล์มพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค ATR-IR และ Raman spectroscopy
7. การวิเคราะห์ความเข้มข้นของซิลเวอร์ ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชันสเปกโทรมิเตอร์ (Atomic absorption spectrometer, AAS)
8. ศึกษาพื้นฐานวิทยาของพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค Optical microscopy (OM) และ Scanning electron microscopy (SEM)
9. ศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์ เช่น สมบัติการทนต่อแรงดึง และสมบัติการทนต่อแรงกระแทก เป็นต้น
10. ศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy calorimetry (DSC)
11. ศึกษาความสามารถในการผ่านของแสงของฟิล์มพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค UV/Vis Spectrometry
12. ศึกษาสี และการส่องผ่านแสงสว่างของฟิล์มพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค Colorimetric

13. การทดสอบการซึมผ่านไอน้ำ (Water vapor transmission rate, WVTR)
14. การทดสอบอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen gas transmission rate, OTR)
15. ศึกษาการหลุดของซิลเวอร์ไอออนในชิ้นงาน เมื่อแช่น้ำที่ pH ต่าง ๆ เป็นเวลาต่าง ๆ กัน ด้วยเทคนิค Flame atomic absorption spectrometer, FAAS
16. ศึกษาสมบัติการต้านเชื้อของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้โดยศึกษาการยับยั้งการเจริญของแบคทีเรีย 5 สายพันธุ์ ได้แก่ *E. coli*, *S. typhimurium*, *P. fluorescens*, *B. cereus*, และ *S. aureus*
17. ศึกษาประสิทธิภาพของแผ่นผลิตภัณฑ์ในการใช้ห่อหุ้มกับเนื้อหมู



บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บรรจุภัณฑ์แอคทีฟ

บรรจุภัณฑ์แอคทีฟมีการพัฒนาขึ้นโดยมีเป้าหมายเพื่อยืดอายุการเก็บรักษาอาหาร และการเพิ่มระยะเวลาการวางจำหน่ายอาหาร เทคโนโลยีของบรรจุภัณฑ์แบบแอคทีฟมีการพัฒนาทั้งทางกายภาพ ทางเคมี และทางชีวภาพ เพื่อให้ได้ผลลัพธ์ตามที่ลูกค้าต้องการ บรรจุภัณฑ์แอคทีฟมีสมบัติที่หลากหลาย แต่สมบัติที่นิยมนำมาใช้กันทั่วไปคือสมบัติการควบคุมการผ่านเข้าออกของก๊าซออกซิเจน และสมบัติการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ ทั้งนี้ในส่วนของบรรจุภัณฑ์ที่มีสมบัติด้านเชื้อจุลินทรีย์ ในปัจจุบันนิยมเติมสารต้านจุลินทรีย์กลุ่มอนุภาคนาโนลงไปผสมร่วมกับพลาสติกที่สนใจ เช่น การผสมร่วมกันของพอลิเอทิลีนกับอนุภาคซิลเวอร์นาโน และอนุภาคของซิงค์ออกไซด์นาโน เป็นต้น (ตาราง 1) โดยอนุภาคนาโนที่นิยมใช้มากที่สุด คือ อนุภาคซิลเวอร์นาโนเพราะเป็นโลหะหนักที่มีประสิทธิภาพสูงในการต้านจุลินทรีย์หลากหลายชนิดทั้งแบคทีเรีย และเชื้อรา เป็นต้น [3]

ตาราง 1 บรรจุภัณฑ์นาโนคอมพอสิตโดยใช้พลาสติกผสมร่วมกับอนุภาคซิลเวอร์นาโน [3]

Polymer matrix	Tested food	Tested microorganisms
LDPE + AgNPs, ZnO NPs	orange juice	yeast, molds, total aerobic bacteria
LDPE + AgNPs	barberry	total aerobic bacteria
LDPE + AgNPs, TiO ₂ , kaolin	strawberry	-
PVC + AgNPs	minced beef	total mesophilic bacteria, <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
EVOH + AgNPs	Chicken, pork, cheese, lettuce, apples, peels, eggshells	<i>Salmonella</i> spp., <i>L. monocytogenes</i>
Polyurethane + AgNPs	-	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>

ตาราง 1 (ต่อ)

Polymer matrix	Tested food	Tested microorganisms
Polyethylene + Ag NPs,	fresh apples, white slice	Penicillium, Lactobacillus
TiO ₂ NPs	bread, fresh carrots, soft cheese	
Polystyrene + AgNPs	fresh apples, white slice	<i>S. aureus</i> , <i>B. subtilis</i> ,
	bread, fresh carrots,	<i>E. faecalis</i> , <i>P. aeruginosa</i> ,
	atmosphere packaging milk powder, fresh orange juice	<i>E. coli</i> , <i>S. typhimurium</i>

โรคอาหารเป็นพิษ

โรคอาหารเป็นพิษ (Foodborne disease) เกิดจากการรับประทานอาหาร หรือดื่มน้ำที่มีการปนเปื้อนเชื้อจุลินทรีย์ (แบคทีเรีย ไวรัส หรือพยาธิ) ซึ่งมาจากอาหารที่ปรุงสุก ๆ ดิบ ๆ จากเนื้อสัตว์ที่ปนเปื้อนเชื้อ เช่น เนื้อไก่ เนื้อหมู เนื้อวัว ไข่ รวมทั้งอาหารกระป๋อง อาหารทะเล และน้ำนมที่ยังไม่ได้ผ่านการฆ่าเชื้อโรค นอกจากนี้อาจพบในอาหารที่ทำทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลานาน ซึ่งหากรับประทานเข้าไปก็จะทำให้เป็นโรคอาหารเป็นพิษได้เช่นกัน

ในปี พ.ศ. 2555-2559 กรมควบคุมโรคแห่งประเทศไทย พบว่าโรคอาหารเป็นพิษมีอัตราป่วยอยู่ใน 10 อันดับแรกของโรคที่อยู่ในระบบเฝ้าระวังของสำนักโรคระบาดวิทยา ผู้ป่วยอาหารเป็นพิษมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยอย่างต่อเนื่องในทุก ๆ ปี โดยมีอัตราป่วยด้วยโรคอาหารเป็นพิษต่อประชากรแสนคน ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2555-2559 เท่ากับ 185.78, 207.51, 209.61, 199.06 และ 211.83 ตามลำดับ [10] โดยพบอัตราป่วยสูงสุดในกลุ่มผู้ป่วยอายุต่ำกว่า 5 ปี (491 ต่อประชากรแสนคน) รองลงมาคือกลุ่มอายุ 5-9 ปี (329 คน) และ 10-14 ปี (250 คน) ตามลำดับ ลักษณะการกระจายตามภาคในรอบ 5 ปี ที่ผ่านมามีความเหมือนกันทุกปี คือภาคตะวันออกเฉียงเหนือมีอัตราป่วยสูงสุด รองลงมา ได้แก่ ภาคเหนือ ภาคกลาง และภาคใต้ [11]

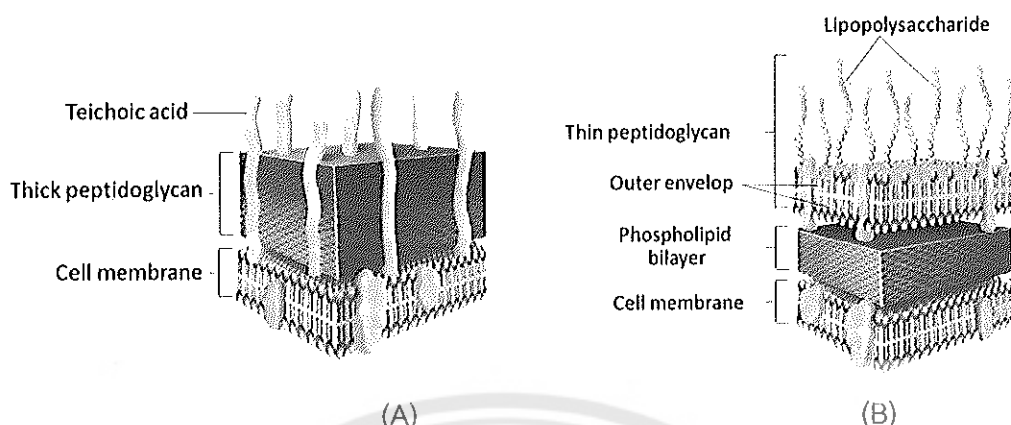
อาการของโรคอาหารเป็นพิษ จะมีอาการคลื่นไส้ อาเจียน ท้องเสีย หรือปวดท้อง ซึ่งอาการส่วนใหญ่ไม่ร้ายแรง แต่หากเกิดอาการรุนแรงขึ้นอาจทำให้ร่างกายเสียน้ำ และเกลือแร่จนเป็นอันตรายถึงชีวิตได้ โดยอาหารเป็นพิษเป็นเรื่องใกล้ตัวที่สามารถเกิดขึ้นได้กับคนทุกเพศ ทุกวัย ตั้งแต่เด็กจนถึงผู้สูงอายุ โดยเฉพาะในประเทศเขตร้อนอย่างเมืองไทยที่เชื้อโรคสามารถเจริญเติบโต

ได้เป็นอย่างดี ดังนั้นจึงควรระมัดระวังในการรับประทานอาหารอยู่เสมอ เพื่อป้องกันการเกิดภาวะนี้

จุลชีพที่ปนเปื้อนในอาหาร

จุลชีพที่ปนเปื้อนในอาหารเป็นปัญหาสำคัญที่ทำให้อาหารเกิดการเสื่อมคุณภาพเร็ว และยังทำให้อาหารมีอายุการเก็บรักษาสั้น และเป็นอันตราย ถ้าอาหารมีการปนเปื้อนของจุลชีพก่อโรคในอาหาร เช่น *E. coli*, *S. typhimurium*, *B. cereus* และ *S. aureus* เป็นต้น โดยจุลชีพเหล่านี้เป็นสาเหตุสำคัญของโรคอาหารเป็นพิษ [2] นอกจากนี้ยังมีจุลชีพที่ไม่ก่อให้เกิดโรค แต่จะทำให้อาหารเกิดการเน่าเสีย เช่น *C. botulinum* และ *P. fluorescens* เป็นต้น

อย่างไรก็ตามแบคทีเรีย สามารถแบ่งตามการย้อมติดสีแกรมได้ 2 ประเภท คือ แบคทีเรียแกรมบวก (Gram positive bacteria) ซึ่งจะย้อมติดสีน้ำเงิน และแบคทีเรียชนิดแกรมลบ (Gram negative bacteria) ซึ่งจะย้อมติดสีแดง โดยโครงสร้างผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมบวก และแบคทีเรียแกรมลบ (ภาพ 1) เป็นส่วนที่สำคัญต่อประสิทธิภาพของสารยับยั้งเชื้อจุลชีพ ในการยับยั้งการเพิ่มขึ้น/การตายของเชื้อจุลชีพ โดยโครงสร้างผนังเซลล์แบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก ๆ คือ ส่วนที่ 1 เซลล์เมมเบรนซึ่งอยู่ด้านนอกสุด และส่วนที่ 2 ผนังเซลล์ของแบคทีเรียซึ่งเป็นโครงสร้างที่แข็งแรง ซึ่งแบคทีเรียแกรมบวก และแบคทีเรียแกรมลบบีผนังเซลล์ที่แตกต่างกัน คือ แบคทีเรียแกรมบวกจะมีชั้นเพปทิโดไกลแคนเพียงอย่างเดียว มีความหนาประมาณ 15-80 นาโนเมตร และมีส่วนของกรดไตรไฮอิก (Trihoic acid) และกรดไทยูโรนิก (Teich uronic acid) แทรกอยู่ในส่วนของชั้นเพปทิโดไกลแคน ในขณะที่แบคทีเรียแกรมลบบีโครงสร้างผนังเซลล์ที่ประกอบด้วยชั้นเพปทิโดไกลแคนอยู่ชั้นในสุด มีความหนาประมาณ 20 nm จากนั้นจึงเป็นชั้นของไลโปพอลิแซ็กคาไรด์ และไลโปโปรตีน ซึ่งชั้นของเพปทิโดไกลแคนในแบคทีเรียแกรมลบบางกว่าของแกรมบวกมาก และมีพันธะเพปไทด์ที่เชื่อมระหว่างเส้นเพปทิโดไกลแคนน้อยกว่า และไม่มีพันธะของ Teichoic acid ที่เพิ่มความแข็งแรงให้กับผนังเซลล์ ดังนั้นผนังเซลล์ของพวกแกรมลบจึงแข็งแรงน้อยกว่าแกรมบวก [12]



ภาพ 1 โครงสร้างของแบคทีเรีย (A) แกรมบวก และ (B) แกรมลบ [13]

1. แบคทีเรียแกรมลบ

1.1 *E. coli* หรือ *Escherichia coli* เป็นแบคทีเรียรูปแท่ง มีความยาวประมาณ 2 μm รอบเซลล์มีโครงสร้างคล้ายเส้นขน 2 แบบ ได้แก่ แฟลเจลลา (flagella) ซึ่งเป็นเส้นยาวใช้เคลื่อนที่ และพริมเบีย (frimbria) ซึ่งเป็นเส้นสั้นๆ ใช้ยึดติดกับผนังลำไส้ [14] *E. coli* เป็นแบคทีเรียชนิดแกรมลบ ดำรงชีวิตอยู่ได้ทั้งในสภาวะที่มีออกซิเจน และไม่มีออกซิเจน อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเจริญคือ 37 °C สร้างสปอร์ไม่ได้ โดยปกติ *E. coli* เป็นแบคทีเรียที่อยู่ในลำไส้ของมนุษย์ และสัตว์เลือดอุ่น *E. coli* ไม่เป็นอันตรายต่อร่างกาย ยังสามารถสร้างวิตามิน K และป้องกันไม่ให้แบคทีเรียก่อโรคชนิดอื่นเจริญอยู่ภายในลำไส้ได้ *E. coli* จึงถูกนำมาใช้เป็นตัวชี้วัดคุณภาพแหล่งน้ำที่มีการปนเปื้อนอุจจาระ แต่อย่างไรก็ตามมี *E. coli* บางสายพันธุ์ที่ก่อโรคในมนุษย์ได้ โดยสามารถถ่ายโอนยีน และพลาสมิด กับ *E. coli* ด้วยกันเอง หรือกับแบคทีเรียชนิดอื่น การถ่ายโอนนี้อาจเกิดจากการผสมพันธุ์แบบจับคู่ (conjugation) ซึ่งต้องใช้โครงสร้างพิเศษในการแลกเปลี่ยน DNA หรืออาจเกิดจากการถ่ายโอนยีน (transduction) ซึ่งเป็นการถ่ายทอด DNA จากแบคทีเรียของเซลล์หนึ่งสู่อีกเซลล์หนึ่งโดยมีไวรัสเป็นพาหะ การได้รับยีนหรือพลาสมิดจากแบคทีเรียก่อโรคชนิดอื่น ทำให้ *E. coli* กลายเป็นสายพันธุ์ที่ก่อโรคได้ ซึ่ง *E. coli* O104:H4 เป็นสายพันธุ์ที่ก่อโรค สามารถผลิตสารพิษที่เรียกว่า ชิกาท็อกซิน (Shiga toxin) ทำให้เกิดอาการท้องร่วงรุนแรง อุจจาระมีเลือดปน ท้องเป็นตะคริวที่ท้อง ชัก หรืออาจมีไข้ร่วมด้วย และอาจเกิดปัญหาแทรกซ้อนทางไต [15]

1.2 *S. typhimurium* หรือ *Salmonella typhimurium* เป็นแบคทีเรียแกรมลบ ที่มีลักษณะเป็นรูปท่อน ขนาด 0.7–1.5x2.5 μm เคลื่อนที่โดยใช้แฟลเจลลารอบเซลล์ เจริญได้ทั้งในสภาวะที่มีอากาศ และไม่มีอากาศ แต่ในสภาวะที่มีอากาศเจริญได้ดีกว่า และไม่สร้างสปอร์

อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเจริญเติบโตของเซลล์ประมาณ 37 °C ซึ่ง *S. typhimurium* ไม่ทนต่อความร้อน โดยถูกทำลายที่อุณหภูมิ 55 °C นาน 1 ชั่วโมง หรือที่อุณหภูมิ 60 °C นาน 15 - 20 นาที อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิต่ำกว่า 5 °C จะไม่ถูกทำลาย แต่จะไม่มีการเจริญเติบโต [16] *S. typhimurium* เป็นเชื้อก่อโรคในระบบทางเดินอาหารที่สำคัญ เนื่องจากเป็นเชื้อที่มีการปนเปื้อนในตัวอย่างอาหาร โดยเฉพาะอาหารที่มาจากเนื้อสัตว์ เช่น เนื้อหมู เนื้อไก่ และเนื้อวัว โดยเชื้อนี้มักพบในระบบทางเดินอาหารของสัตว์ โดยสัตว์ที่ติดเชื้อมักไม่แสดงอาการรุนแรงให้เห็นอย่างชัดเจน แต่จะเป็นพาหะของโรคในการแพร่กระจายของเชื้อไปยังสัตว์ตัวอื่น ๆ รวมถึงมนุษย์ด้วยเช่นกัน นอกจากนี้สัตว์เลี้ยงบางชนิดโดยเฉพาะในกลุ่มสัตว์เลื้อยคลาน เช่น งู เต่า หรือ กิ้งก่า สามารถทำให้เกิดการแพร่เชื้อได้ อาการของการติดเชื้อ *S. typhimurium* จะแสดงอาการทางระบบทางเดินอาหาร เช่น ท้องร่วง ปวดท้อง คลื่นไส้ อาเจียน และอาจรุนแรงถึงเสียชีวิตได้ หากเกิดภาวะโลหิตเป็นพิษ [17]

1.3 *P. fluorescens* หรือ *Pseudomonas fluorescens* เป็นแบคทีเรียแกรมลบ มีลักษณะเป็นท่อน ไม่สร้างสปอร์ เจริญได้ในสภาวะที่มีออกซิเจนเท่านั้น *P. fluorescens* เป็นแบคทีเรียที่ไม่ก่อให้เกิดโรคในมนุษย์ แต่จะเกิดขึ้นบนอาหาร เนื่องจากเป็นแบคทีเรียที่ย่อยโปรตีนได้ จึงเป็นสาเหตุการเน่าเสียของอาหารที่มีโปรตีนเป็นส่วนประกอบ เช่น เนื้อสัตว์ นม ไข่ และอาหารทะเล เป็นต้น ส่วนใหญ่จะเกิดที่ผิวของอาหารที่สัมผัสกับอากาศ ซึ่งแบคทีเรียนี้เจริญได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้อาหารที่เก็บรักษาด้วยการแช่เย็นเน่าเสียได้ นอกจากนี้สามารถสร้างรงควัตถุที่มีสีต่าง ๆ ทำให้อาหารเปลี่ยนสี หรือเรืองแสง เช่น ไพโอไซยานิน (pyocyanin) มีสีฟ้า ไพโอรูบิน (pyorubin) มีสีแดง ไพโอเมลานิน (pyomelanin) มีสีน้ำตาล ไพโอเวอร์ดิน (pyoverdins) มีสีเหลืองเรืองแสงได้ภายใต้แสง UV [18] *P. fluorescens* มีบทบาทสำคัญมากเกี่ยวกับการเน่าเสียของอาหาร เช่น การเน่าเสียของผัก และผลไม้ โดยจะมีการเกิดจุดสีน้ำตาล (brown spot) ขึ้นบนผัก และผลไม้ ในขณะที่การเน่าเสียของเนื้อหมู จะมีเมือกเกิดขึ้น ส่วนการเน่าเสียของไข่ทำให้ไข่เน่าเหม็น และเป็นจุดสี หรือเรืองแสงที่ไข่ขาว หรือไข่แดง เช่น สีเขียว (green rot) สีชมพู (pink rot) สีดำ (black rot) หรือลิมโล (colorless rot) เป็นต้น [19]

2. แบคทีเรียแกรมบวก

2.1 *B. cereus* หรือ *Bacillus cereus* เป็นแบคทีเรียแกรมบวก มีลักษณะรูปร่างเป็นท่อนขนาด 0.3-2.2x1.2-7.0 μm สร้างสปอร์ได้ เจริญได้ดีที่อุณหภูมิระหว่าง 30-37 °C ไม่เจริญที่อุณหภูมิต่ำกว่า 4 °C และสูงกว่า 55 °C และสามารถเติบโตได้ดีในสภาพที่มีออกซิเจน แต่จะขับสารพิษออกมาขณะปนเปื้อนอยู่ในอาหาร เมื่ออยู่ภายใต้สภาพที่มีออกซิเจนน้อย [20] *B. cereus* สามารถทนต่อสภาวะแวดล้อมต่าง ๆ ได้ดี จึงพบได้ทั่วไปในธรรมชาติตามดิน แหล่งน้ำ

หรือฝุ่นละออง ดังนั้นการปนเปื้อน *B. cereus* ในอาหารจึงเกิดขึ้นได้ง่าย *B. cereus* เป็นแบคทีเรียที่ทำให้อาหารเป็นพิษ และสามารถเข้าสู่ร่างกายได้ โดยรับประทานอาหารที่มีเชื้อนี้ปนเปื้อน โดยพิษของเชื้อ *B. cereus* สามารถสร้าง enterotoxin ได้ 2 ชนิด ชนิดแรก แบคทีเรียนี้จะสร้างขึ้นในอาหารก่อนที่จะบริโภคเข้าไป สารพิษนี้ทนต่อความร้อน (heat stable) และทนต่อความเป็นกรด ในกระเพาะอาหารได้ดี เป็นสาเหตุให้เกิดอาการอาเจียน พบได้ในอาหารประเภทข้าว แป้ง และเนยแข็ง เป็นต้น ส่วนอีกชนิดหนึ่งมีสารพิษเอนเทอโรทอกซิน (enterotoxin) ที่ไม่ทนต่อความร้อน ใช้เวลาพักตัวประมาณ 8-16 ชั่วโมง ทำให้เกิดอาการปวดท้อง เป็นตะคริวที่ท้อง และถ่ายอุจจาระเหลว [21] พบในอาหารประเภท ผัก สลัด อาหารที่มีเนื้อสัตว์เป็นส่วนประกอบ ซอส และซूप เป็นต้น

2.2 *S. aureus* หรือ *Staphylococcus aureus* เป็นแบคทีเรียแกรมบวก มีลักษณะเป็นทรงกลมอยู่รวมกันเป็นพวงคล้ายพวงอุ้งนูน ไม่สร้างสปอร์ ไม่เคลื่อนไหว เจริญได้ในที่มีอากาศ และไม่มีอากาศ เติบโตได้ในช่วงอุณหภูมิ 6-46 °C โดยมีช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสม คือ 30-37 °C สร้างสารพิษได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 10 °C อาหารที่มีการปนเปื้อนด้วยเชื้อแบคทีเรีย *S. aureus* มีหลายชนิด ได้แก่ อาหารพวกเนื้อสัตว์ ผลิตภัณฑ์จากเนื้อสัตว์ (แฮม ฮอทดอก) สลัด อาหารพวกนม เนย คัสตาร์ด ขนมสอได้ชนิดต่าง ๆ ซึ่งคน และสัตว์จัดเป็นแหล่งของเชื้อที่ปนเปื้อนมาสู่อาหาร โดยเชื้ออาศัยอยู่ในรูจมูกและพบตามผิวหนัง แผล ผื่นต่าง ๆ ถ้ามีการพบ *S. aureus* ในอาหารประเภทผ่านการแปรรูป จะเป็นตัวบ่งชี้ถึงสุขลักษณะของอาหารว่ามีการปนเปื้อนขึ้นภายหลังโดยอาจจะมาจากตัวผู้ประกอบอาหาร หรือระหว่างการเก็บ การขนส่งในอาหารกระป๋องที่มีความเป็นกรดต่ำ *S. aureus* สร้างสารพิษ (toxin) ชนิดเอนเทอโรทอกซิน (enterotoxin) สารพิษที่สร้างมีสมบัติพิเศษ คือ ทนความร้อน สารพิษของ *S. aureus* สามารถละลายได้ดีในน้ำ และสารละลายเกลือ ทนต่อความร้อนได้สูง สามารถทนต่อความร้อน 100 °C ได้นานมากกว่า 30 นาที การใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C 10 นาที สามารถลดความรุนแรงของเชื้อได้แต่ไม่สามารถทำลายได้หมด อาการของโรคเมื่อได้รับเชื้อเข้าไป คือ มีไข้ คลื่นไส้ อาเจียน เป็นตะคริวที่ท้อง ท้องเดิน และมีไข้ เป็นต้น [22, 23]

จากข้อมูลข้างต้นจะพบว่าเชื้อแบคทีเรียที่ก่อให้เกิดโรค มีการปนเปื้อนได้จากทุกที่ไม่ว่าจะเป็นจากตัววัตถุดิบเอง แหล่งที่ผลิต จนสามารถพบได้ในชีวิตประจำวันผ่านการรับประทาน อาหาร การป้องกันมีได้หลายวิธี ซึ่งวิธีที่ผู้ผลิตสามารถป้องกันเชื้อแบคทีเรียได้ก่อนถึงมือผู้บริโภค คือ การเลือกบรรจุภัณฑ์ใส่อาหารที่สามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้ ดังนั้นงานวิจัยนี้สนใจเตรียมบรรจุภัณฑ์ที่มีสมบัติต้านเชื้อจุลินทรีย์ ที่มีองค์ประกอบบางส่วนของพอลิเมอร์หลักที่สามารถย่อยสลายได้ ซึ่งได้แก่ พอลิแลคติกแอซิด ส่วนที่ใช้ในการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับ PLA และช่วยในการกระจาย

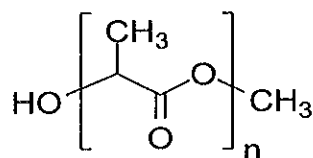
ตัวของไคโตซาน ได้แก่ ยางธรรมชาติ และส่วนที่ใช้ในการฟอร์มคอมเพล็กซ์ร่วมกับซิลเวอร์ไอออน เพื่อป้องกันการหลุดออกเป็นจำนวนมากของซิลเวอร์ไอออนในบรรจุภัณฑ์สุภาพ และสิ่งแวดล้อม ซึ่งได้แก่ ไคโตซานกราฟโคพอลิเมอร์

พอลิเมอร์

1. พอลิแลคติกแอซิด (Poly (lactic acid), PLA)

พอลิแลคติกแอซิด (Poly (lactic acid), PLA) (ภาพ 2) เป็นเทอร์โมพลาสติก ประเภท พอลิเอสเทอร์ที่ผลิตมาจากวัตถุดิบทางการเกษตร เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง และอ้อย เป็นต้น ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม สามารถผลิตทดแทนขึ้นใหม่ได้ในธรรมชาติ (renewable resource) การสังเคราะห์ PLA อาจกระทำโดยสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นแบบอะซิโ ไทโรปิค (Azeotropic dehydrative condensation) ปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรง (direct condensation polymerization) และ/หรือการสังเคราะห์ผ่านการเปิดวงของแลคไทด์ (ring opening polymerization) ซึ่ง PLA น้ำหนักโมเลกุลสูง (มากกว่า 100,000 ดาลตัน) ในเชิงพาณิชย์ นิยมสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการเปิดวงของแลคไทด์ [24]

พอลิแลคติกแอซิด มีสมบัติทนต่อแรงดึงสูง ใส สามารถย่อยสลายได้ สามารถขึ้นรูป ได้หลายเทคนิค เช่น เทคนิคการหล่อฟิล์ม (casting technique) การหลอมอัดรีด (extrusion) และการเป่าฟิล์ม (blow film) เป็นต้น [25] มีความเข้ากันได้กับอาหาร ทั้งอาหารที่มีสมบัติเป็นกรด หรือ อาหารประเภทไขมัน [8, 9] ทำให้มีการนำ PLA มาประยุกต์ใช้งานในหลายประเภท ได้แก่ ทางการแพทย์ ทางการเกษตร สิ่งทอ และบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร เป็นต้น แต่การใช้งานจริงของ PLA ยังมีข้อจำกัด เนื่องจาก PLA มีการยืดตัวต่ำ ไม่ยืดหยุ่น ทำให้มีปัญหาในการนำไปใช้งาน โดยเฉพาะงานที่ต้องการการขยายตัว หรือการรับแรง เช่น การใช้งานเป็นถุงปลูก หรือถุงบรรจุภัณฑ์ การผสม PLA ร่วมกับสารเพิ่มความเหนียว [26-29] เป็นแนวทางหนึ่งที่นักวิจัยสนใจในการเพิ่ม สมบัติด้านความยืดหยุ่นให้กับ PLA

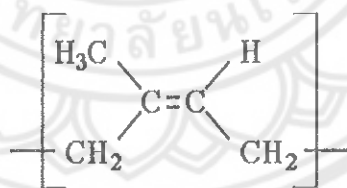


ภาพ 2 โครงสร้างทางเคมีของพอลิแลคติกแอซิด

2. ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR)

ยางธรรมชาติ (NR) (ภาพ 3) เป็นหนึ่งในพอลิเมอร์สำคัญที่ผลิตจากทรัพยากรธรรมชาติของประเทศไทย ยางธรรมชาติที่นิยมใช้งานในปัจจุบันเป็นต้นยางพาราสกุล *Hevea Brazilliensis* มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวคล้ายน้ำมัน มีสมบัติเป็นคอลลอยด์ มีตัวกลางเป็นน้ำ หรือที่เรียกว่า น้ำยาง ในน้ำยางประกอบด้วยน้ำ โปรตีน ไขมัน ฟอสโฟลิพิด คาร์โบไฮเดรต สารประกอบอินทรีย์ สารประกอบอนินทรีย์ และ NR มีสมบัติเชิงกลที่ดี (หลังการวัลคาไนซ์) มีความยืดหยุ่นสูง มีค่าความทนต่อแรงดึง และความทนต่อการฉีกขาดสูงเมื่อเทียบกับพลาสติก และยางสังเคราะห์บางชนิด เนื่องจาก NR มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่ายางสังเคราะห์

ยางธรรมชาติมีการใช้งานมากกว่า 50% ในอุตสาหกรรมยานยนต์ 17.8% ในอุตสาหกรรมการจุ่ม เช่น อุตสาหกรรมการถักมือยาง อุตสาหกรรมถุงยางอนามัย และอุตสาหกรรมอื่น ๆ อีก 32.2% เช่น อุตสาหกรรมฟองน้ำที่เกี่ยวข้องกับยางพารา เป็นต้น [30] โดยพบว่าการผลิตผลิตภัณฑ์จาก NR ของประเทศไทยในปัจจุบันอยู่ที่ 12.5% สามารถนำรายได้เข้าประเทศได้ เทียบเท่ากับการขาย NR ในรูปของยางดิบ หรือการแปรรูปขั้นต้น เช่น การขายในรูปของน้ำยางข้น ซึ่งคิดเป็น 87.5% ของ NR ทั้งหมดที่ผลิตได้ในประเทศ ดังนั้นการเพิ่มแนวทางการใช้ประโยชน์ของ NR เช่นการนำมาผสมร่วมกับพลาสติกเพื่อช่วยในการเพิ่มความเหนียว หรือผลิตเป็นผลิตภัณฑ์เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ จึงเป็นแนวทางหนึ่งในการเพิ่มมูลค่าให้กับยางดิบของประเทศ [31, 32]

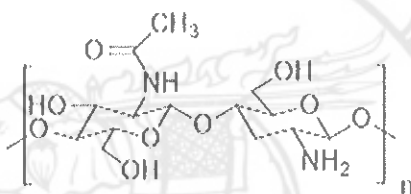


ภาพ 3 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

3. ไคโตซาน (Chitosan, CH)

ไคโตซานจัดเป็นพอลิเมอร์ที่มีมากเป็นอันดับสองในธรรมชาติรองจากเซลลูโลส จัดอยู่ในกลุ่มคาร์โบไฮเดรต ไคโตซานได้จากการดีอะซิทิเวชัน (deacetylation) หรือการกำจัดหมู่อะซิติดของ N-acetyl-D-glucosamine บางส่วนในโครงสร้างของไคติน เปลี่ยนเป็น glucosamine ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของน้ำตาลกลูโคสที่มีหมู่เอมีนหรือหมู่อะมิโน (NH_2) ติดอยู่ โดยการทำปฏิกิริยา

ดีอะซีทิลเลชัน ของไคตินจะมากกว่า 60% ขึ้นไป เมื่อค่าร้อยละดีอะซีทิลเลชัน (%Deacetylation, %DD) เกินกว่า 60% การกระจายตัวของไคโตซานในกรดอินทรีย์จะเพิ่มขึ้น หมู่อะมิโนของ glucosamine สามารถรับโปรตอนจากสารละลายได้เพิ่มขึ้น ซึ่งช่วยให้การละลายดีขึ้น เพราะมีสมบัติของประจุบวกเพิ่มขึ้น (ภาพ 4) ทำให้ไคโตซานมีสมบัติที่โดดเด่น มีประสิทธิภาพสูงในทางชีวภาพ และย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ นอกจากนี้ไคโตซานยังจัดว่าเป็นสารที่มีความปลอดภัยในการนำมาใช้กับมนุษย์ สัตว์ และสิ่งแวดล้อม ในบางงานวิจัยกล่าวว่าไคโตซานมีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ จึงทำให้มีการใช้งานทั้งทางการแพทย์ เช่น วัสดุรักษาบาดแผล (wound dressing) วัสดุโครงสร้าง (scaffold) อุปกรณ์ทางการแพทย์ และมีการใช้งานในบรรจุภัณฑ์ใส่อาหารต่าง ๆ เพื่อให้มาเชื้อจุลินทรีย์ที่ปนเปื้อนในอาหารได้ [33]



ภาพ 4 โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน

กลไกการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของไคโตซาน [34]

เมื่อค่า pH ต่ำกว่า pKa ของไคโตซาน ($\text{pH} < 6.3$) หมู่เอมีนของไคโตซานจะเกิดการรับโปรตอน หรือโปรตอนเนชัน (Protonation) จาก $-\text{NH}_2$ เป็น $-\text{NH}_3^+$ ไคโตซานจะสามารถละลายน้ำได้มากขึ้น ทั้งยังทำให้ไคโตซานมีฤทธิ์ยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้ โดยพบว่าไคโตซานเมื่อเกิดการโปรตอนเนตกลายเป็นพอลิแคตไอออนิกไคโตซาน จะมีฤทธิ์ในการต้านการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ โดยประจุบวกของไคโตซานจะเกิดอันตรกิริยากับผนังเซลล์ของเชื้อจุลินทรีย์ที่มีสภาพเป็นลบ ประสิทธิภาพในการต้านเชื้อขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของประจุบวกในไคโตซาน โดยเมื่อมีประจุบวกมากจะทำให้ยับยั้งเชื้อได้ดี โดยกลไกการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของไคโตซานมีด้วยกัน 5 แบบหลัก คือ

1. การเกิดแรงไฟฟ้าระหว่างพอลิแคตไอออนิกไคโตซานกับผนังเซลล์ของจุลินทรีย์

การยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของไคโตซานวิธีนี้เกิดจากแรงไฟฟ้าระหว่างหมู่เอมีนของไคโตซานที่เกิดโปรตอนเนตกลายเป็น $-\text{NH}_3^+$ ทำให้สายโซ่มีประจุบวกไปเกิดอันตรกิริยากับผนังเซลล์จุลินทรีย์ ซึ่งผนังเซลล์จุลินทรีย์ประกอบด้วยไลโปพอลิแซคคาไรด์ (lipopolysaccharide) และโปรตีน (protein) ซึ่งมีขั้วลบ โดยแรงไฟฟ้างกล่าวทำให้เกิดความเสียหายต่อผนังเซลล์ ส่งผลให้สมบัติ

การเลือกผ่านเข้าออกของสารอาหาร แร่ธาตุต่าง ๆ ถูกรบกวน ทำให้แรงดันออสโมติกภายในเซลล์ไม่สมดุล และแรงไฟฟ้าดังกล่าวยังก่อให้เกิดความเสียหายต่อชั้นเพปทิโดไกลแคน (peptidoglycan) ในผนังเซลล์ของจุลชีพ ทำให้เกิดการรั่วไหลของสารอิเล็กทรอนิกส์ไตรไลต์ภายในเซลล์ เช่น โพแทสเซียมไอออน (Potassium ion, K^+) รวมถึงองค์ประกอบอื่น ๆ เช่น โปรตีน กลูโคส และกรดนิวคลีอิก เป็นต้น ด้วยกลไกดังกล่าว จึงทำให้เซลล์จุลินทรีย์ถูกยับยั้ง และไม่สามารถเจริญได้

2. ไคโตซานกลายเป็นฟิล์มบางปกคลุมบนผนังเซลล์จุลชีพ

กลไกการยับยั้งแบคทีเรียเกิดจากสายโซ่ร่างแหไคโตซานกลายเป็นฟิล์มบางปกคลุมผนังเซลล์จุลชีพ เนื่องจากแรงไฟฟ้า ซึ่งชั้นฟิล์มดังกล่าวจะขัดขวางการส่งผ่านสารอาหารที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโตของเซลล์ และทำให้สมบัติการเลือกผ่านสารเข้าออกเปลี่ยนไป จนในที่สุดเซลล์ตาย โดยพบว่าหากความเข้มข้นของไคโตซานต่ำเกินไป (≤ 0.2 mg/mL) จะไม่สามารถเกิดเป็นโครงข่ายร่างแหที่มีสภาพประจุบวก และเข้ากับผนังเซลล์ของจุลชีพที่มีขั้วลบได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไคโตซานให้สูงขึ้น พบว่าสามารถต้านเชื้อได้ดีขึ้น

3. การแทรกซึมของไคโตซานโอลิโกเมอร์เข้าไปยังภายในเซลล์จุลชีพ

กลไกการยับยั้งจุลชีพวิธีนี้เกิดจากไคโตซานที่มีลักษณะเป็นสายโซ่สั้นๆ หรือโอลิโกเมอร์เคลื่อนที่ผ่านช่องว่างของผนังเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยชั้นเพปทิโดไกลแคน และเข้าไปยังภายในเซลล์ ทำให้เกิดความผิดปกติของเอนไซม์ภายในเซลล์ และแทรกซึมเข้าไปในนิวเคลียส จากนั้นจะไปรวมตัวกับดีเอ็นเอ (DNA) ยับยั้งการสังเคราะห์เอ็มอาร์เอ็นเอ (mRNA) ยับยั้งการแปลรหัสอาร์เอ็นเอ (RNA) รบกวนกระบวนการสร้างโปรตีน และเอนไซม์ของจุลชีพ นอกจากนี้ไคโตซานโอลิโกเมอร์ยังสามารถกระจายตัวแทรกซึมไปทั่วทั้งเซลล์ คอยดูดซับสารอาหารของเซลล์ที่มีสภาพขั้วลบ แล้วทำให้เกิดการตกตะกอน ทำให้จุลชีพไม่สามารถนำสารอาหารไปใช้ได้ สำหรับไคโตซานที่มีสายโซ่ยาว หรือมีโมเลกุลที่ขนาดใหญ่ จะมีกลไกการยับยั้งเชื้อจุลชีพที่แตกต่าง โดยจะเกิดอันตรกิริยากับผนังเซลล์ ส่งผลให้เกิดความผิดปกติของโครงสร้าง และการทำหน้าที่ควบคุมการเข้าออกของสารผ่านผนังเซลล์

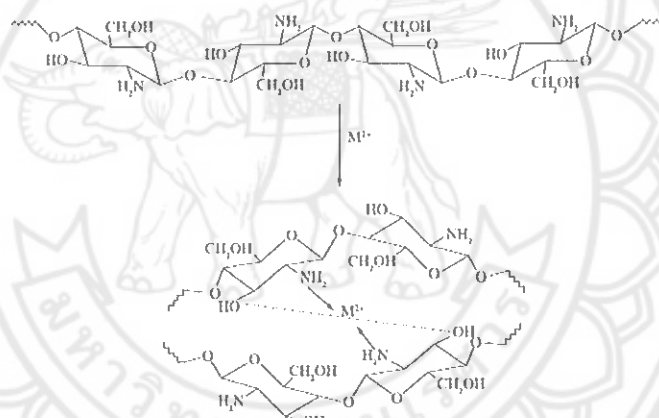
4. กลไกการยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวก และแกรมลบของไคโตซาน

ไคโตซานมีฤทธิ์ในการยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวก และแบคทีเรียแกรมลบของไคโตซานผ่านกลไกที่ต่างกัน โดยพบว่าแบคทีเรียแกรมบวก เช่น *S. aureus* และแบคทีเรียแกรมลบ เช่น *E. coli* ตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงมวลโมเลกุลของไคโตซานที่ต่างกัน โดยมวลโมเลกุลของไคโตซานที่เพิ่มขึ้นพบว่ามีความสามารถในการยับยั้งแบคทีเรียแกรมบวกได้ดีขึ้น ในขณะที่ฤทธิ์ในการยับยั้งแบคทีเรียแกรมลบกลับลดลง จากการทดลองพบว่าความเข้มข้น 1 %w/v

โคโตซานมวเลกุล 305 kDa สามารถยับยั้งการเจริญของทั้ง *S. aureus* และ *E. coli* ได้ แต่หากมวเลกุลน้อยกว่า 305 kDa กลับพบว่าสามารถยับยั้งการเจริญของ *E. coli* ได้อย่างสมบูรณ์ ทั้งนี้หากโคโตซานมีมวเลกุลน้อย ๆ จะสามารถแทรกซึม และกระจายตัวไปทั่วทั้งแบคทีเรียได้ดีขึ้น จนทำให้จุลชีพตายในที่สุด

5. การคีเลตระหว่างโมเลกุลของโคโตซานกับไอออนของโลหะ

กลไกการยับยั้งเชื้อจุลชีพวิธีนี้เกิดจากโมเลกุลของโคโตซานเกิดการคีเลตกับไอออนของโลหะ เช่น Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} และ Cu^{2+} ทั้งในสภาวะที่เป็นกรด และในสภาวะที่เป็นกลาง ซึ่งไอออนของโลหะบางชนิดเป็นสารอาหารที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโตของจุลชีพ อีกทั้งสารคีเลตของโคโตซานกับไอออนของโลหะยังสามารถจับกับผนังเซลล์ และทำลายกลไกควบคุมการผ่านเข้าออกของสาร ส่งผลให้เกิดการยับยั้งการเติบโตของเซลล์เกิดขึ้น (ภาพ 5)



ภาพ 5 โคโตซานคีเลตกับไอออนของโลหะหนัก [35]

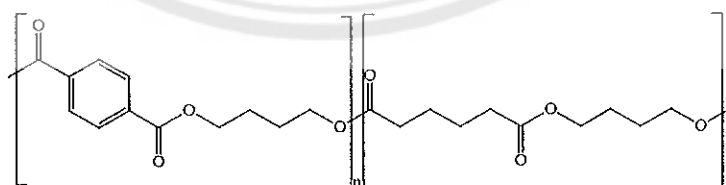
จากกลไกทั้ง 5 วิธี พบว่าปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการต้านจุลชีพของโคโตซาน คือ การทำให้โคโตซานอยู่ในรูปของพอลิแคตไอออนิกโคโตซาน และมีน้ำหนักโมเลกุลที่ไม่สูงนัก ซึ่งงานวิจัยนี้สนใจใช้โคโตซานที่ไม่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล ซึ่งเป็นโคโตซานจากโคตินเริ่มต้นที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และใช้งานในรูปที่เป็นกลาง ($-\text{NH}_2$) ดังนั้นโคโตซานที่ใช้ในงานวิจัยนี้จึงไม่มีประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อจุลชีพ แต่เนื่องจากโครงสร้างของโคโตซานที่สามารถดัดแปรได้ง่าย งานวิจัยนี้จึงสนใจดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของโคโตซานผ่านปฏิกิริยาก้าวโคพอลิเมอไรเซชันร่วมกับกับ 2-อะโครลามิโด-2-เมทิล-1-ไพโรเพนซิลฟีนิกแอซิด (AMPs) เพื่อใช้เป็นสารที่จะไปฟอร์มคีเลตร่วมกับซิลเวอร์ไอออน ซึ่งเป็นอนุภาคโลหะที่มีประสิทธิภาพสูงในการต้านจุลชีพต่อไป

ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลที่สูงของโคโตะซานจะทำให้โคโตะซานเกิดการเคลื่อนที่ (migration) หลุดออกจากฟิล์มพอลิเมอร์ผสมได้ยากขึ้น และการค้ำเสาระหว่างพอลิ 2-อะโครลามีโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด (PAMPS) ที่ติดอยู่บนสายโซ่ของโคโตะซานกับซิลเวอร์ไอออนก็จะช่วยลดการหลุดออกของซิลเวอร์ไอออนจากบรรจุภัณฑ์ได้ดีขึ้น

4. พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท (Polybutylene Adipate-co-Terephthalate, PBAT)

พอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท (Polybutylene Adipate-co-Terephthalate, PBAT) เป็นพลาสติกชีวภาพที่ได้จากผลิตภัณฑ์จากแหล่งปิโตรเคมี PBAT สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation polymerization) ของมอนอเมอร์ 3 ชนิด คือ กรดเทเรฟทาลิกแอซิด (Terephthalic acid), กรดอะดิปิก (Adipic acid) และ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol) ซึ่งมอนอเมอร์ทั้ง 3 ชนิดนี้สามารถสังเคราะห์ได้จากผลิตภัณฑ์จากแหล่งปิโตรเคมี ซึ่ง PBAT มีสมบัติย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ และเนื่องจาก PBAT เป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ และวงอะโรมาติกเป็นองค์ประกอบบนสายโซ่หลัก (ภาพ 6) ทำให้มีความแข็งแรงเหนียว มีความยืดหยุ่นสูง และขึ้นรูปได้ง่าย มีสมบัติคล้ายกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene, LDPE) ดังนั้นในปัจจุบันจึงนิยมนำ PBAT มาประยุกต์ใช้งานในด้านการผลิตฟิล์มประเภทต่าง ๆ ทั้งฟิล์มห่ออาหาร ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ ฟิล์มทางการเกษตร เป็นต้น แต่เนื่องจากต้นทุนการผลิต PBAT ยังมีราคาสูง จึงนิยมผสมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ เช่น เทอร์โมพลาสติกสตาติค พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และพอลิแลคติกแอซิด

ซึ่งในหลายงานวิจัยนิยมนำ PBAT ผสมร่วมกับ PLA เพื่อช่วยเพิ่มความยืดหยุ่น และความเหนียวให้กับ PLA [36-38]



ภาพ 6 โครงสร้างทางเคมีของพอลิบิวทิลีนอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด พอลิบิวทิรีนอะดิเพต-โค-เทเรฟทาเลท ยางธรรมชาติ และไคโตซาน

ในปี 2013 Bie P, et al. [39] สนใจในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA CH และ เทอร์โมพลาสติกสตาอริก (TPS) เพื่อประยุกต์ใช้เป็นฟิล์มสำหรับด้านเชื้อจุลชีพ ผสมเทอร์โมพลาสติกสตาอริก (TPS) กับ PLA และ CH โดยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคูน จากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์ม โดยงานวิจัยนี้คาดหวังว่า TPS ซึ่งมีสมบัติชอบน้ำ จะช่วยให้ CH ซึ่งอยู่ใน PLA สามารถแสดงสมบัติด้านเชื้อแบคทีเรียได้ จากผลการทดลองพบว่าค่ามุมสัมผัสของฟิล์มลดลงตามอัตราส่วนของ TPS (30, 40 และ 50%wt) และเวลาที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงถึงความชอบน้ำฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เพิ่มขึ้น ภาพถ่าย SEM พื้นผิวของฟิล์มที่มีอัตราส่วนของ TPS:PLA:CH เท่ากับ 38:57:5 ก่อน และหลังแช่น้ำ พบว่าก่อนแช่น้ำพื้นผิวของฟิล์มมีความขรุขระ มีการรวมกลุ่มกันของ TPS และ CH เมื่อนำฟิล์มไปแช่น้ำ พื้นผิวของฟิล์มมีช่องว่างเกิดขึ้น ซึ่งช่องว่างดังกล่าวน่าจะมาจากการหลุดของ TPS และ CH และเมื่อศึกษาสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรียโดยการวัดระยะยับยั้งเชื้อ *E. coli* และ *S. aureus* พบว่าฟิล์ม PLA และฟิล์ม PLA ที่ผสมร่วมกับ CH ในอัตราส่วน 90:10 ไม่สามารถต้านเชื้อแบคทีเรียได้ ในขณะที่การผสม CH ในอัตราส่วนของ TPS:PLA:CH=36:54:10 พบว่ามีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียทั้ง 2 ชนิด ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก TPS ช่วยเพิ่มความชอบน้ำให้กับฟิล์ม PLA และช่วยในการหลุดออกของ CH ที่ฝังตัวออกจากฟิล์ม PLA ส่งผลให้เกิดการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียเมื่อทดสอบโดยการวัดรัศมีการยับยั้งเชื้อ

จากผลดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่า ถึงแม้ว่าไคโตซานจะมีสมบัติในการต้านเชื้อแบคทีเรียตามกลไกที่กล่าวมาข้างต้น แต่การนำไคโตซานมาผสมกับ PLA ทำให้สมบัติการต้านเชื้อลดลงหรือไม่สามารถต้านได้ อาจเนื่องมาจาก CH ไม่สามารถหลุดออกมาจาก PLA เพื่อไปสัมผัสกับเชื้อแบคทีเรีย แล้วจึงแสดงกลไกการยับยั้งเชื้อ การผสม PLA ร่วมกับพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำ เช่น แป้ง หรือการเติมพลาสติกไซเซอร์ เช่น ATBC เป็นแนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหของการผสม CH ร่วมกับ PLA

ปี ค.ศ. 2013 Pongtanayut K, et al. [40] ศึกษาผลของการใช้ยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (ENR) เป็นสารเพิ่มความเหนียวให้กับ PLA โดยผสม PLA ร่วมกับ NR และ ENR โดยใช้เครื่องบดผสมภายใน จากนั้นจึงขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องกดอัด (compression molding) ในอัตราส่วน PLA:rubber = 90:10, 80:20 และ 70:30 จากผลการทดลองพบว่าพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมมีลักษณะขรุขระมากกว่า PLA บริสุทธิ์ ทั้งยังสังเกตเห็นหยด (droplet) ขนาดเล็กของ NR กระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน ในขณะที่พื้นผิวของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ ENR มีความเข้ากันได้ดีกว่า ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากหมู่ไฮดรอกไซด์ของ ENR สามารถเกิดอันตรกิริยาร่วมกับ

หมู่คาร์บอนิลของ PLA ได้ ศึกษาสมบัติทางความร้อนของ พอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค DSC พบว่า สมบัติทางความร้อนของชิ้นงานเมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 1 (1^{st} heat) พอลิเมอร์ผสมมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงคล้ายแก้วลดลงใกล้เคียงกันในทุกสูตร เมื่อเทียบกับ PLA บริสุทธิ์ โดยมีค่าลดลงจาก 61.2°C เป็น $52-55^{\circ}\text{C}$ โดยชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมมีผลึกของ PLA เกิดขึ้นน้อยกว่าชิ้นงาน PLA เล็กน้อย แต่เมื่อทำการลดอุณหภูมิด้วยอัตราเร็ว 3°C ต่อนาที เพื่อสร้างผลึกให้ตัวอย่างอีกครั้ง พบว่าเมื่อทดสอบการเกิดผลึกโดยการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (2^{nd} heat) มีเพียงสูตรที่ผสม NR เท่านั้นที่พบการเกิดผลึกในชิ้นงาน จึงอาจกล่าวได้ว่าอนุภาค NR ที่กระจายตัวอยู่ในเฟสของ PLA สามารถเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้ นอกจากนี้เมื่อศึกษาสมบัติเชิงกลของชิ้นงานพบว่า พอลิเมอร์ผสมทุกสูตรมีค่าการทนต่อแรงดึง (TS) และค่ามอดุลัสต่ำกว่าชิ้นงาน PLA และมีเพียง สูตร PLA:NR = 90:10 และ 80:20 ที่มีความยืดตัวสูงสุด ณ จุดขาด (E_b) ของชิ้นงานสูงกว่าชิ้นงาน PLA โดยมีความยืดตัวสูงสุด ณ จุดขาด ของ PLA, PLA:NR อัตราส่วน 90:10 และ 80:20 ประมาณ 4%, 23% และ 7% ตามลำดับ

จากผลการทดลองอาจกล่าวได้ว่า NR ซึ่งมีความเข้ากันได้กับ PLA น้อยกว่า ENR โดย ปรากฏการแยกเฟสของ NR ของจากเฟสหลักของ PLA ซึ่งการแยกเฟสดังกล่าวหากมีขนาดของ อนุภาคที่เหมาะสมก็จะสามารถประพฤติตนเป็นสารเหนี่ยวนำให้เกิดผลึก (nucleating agent) ได้ ส่งผลให้ PLA มีปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามอัตราส่วนที่มากเกินไปของ NR จะทำให้เฟส กระจายตัว (dispersed phase) มีขนาดใหญ่ขึ้น ความแตกต่างระหว่างเฟสของ NR และ PLA เพิ่มขึ้น ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมลดลง

ปี ค.ศ. 2013 Bonilla J, et al. [9] ได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ ผงไคโตซานที่แตกต่างกัน 2 ขนาด คือ 180 และ $715\ \mu\text{m}$ โดยผสมไคโตซานในอัตราส่วน 5% และ 10% ด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคู่ จากนั้นจึงทำเป็นฟิล์ม (casting technique) จากผลการ ทดลองพบว่าสามารถสังเกตเห็นของอนุภาคของไคโตซานกระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงานได้ด้วยสายตา ฟิล์มมีลักษณะทึบแสง และมีสีเหลือง (ฟิล์ม PLA มีลักษณะใส และไม่มีสี) ทั้งนี้ลักษณะทึบแสง และมีสีเหลือง พบว่าช่วยลดความเข้มของแสงอัลตราไวโอเลตในช่วงความยาวคลื่น 200-400 nm ได้ ซึ่งคลื่นแสงที่ความยาวคลื่นดังกล่าวเป็นคลื่นแสงที่เร่งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมัน (lipid oxidation) ในอาหาร ทดสอบการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ในเนื้อหมูเมื่อทำการเก็บอาหาร ในฟิล์มที่เตรียมได้เทียบกับฟิล์ม PLA และเนื้อที่ไม่ห่อหุ้ม (ตัวควบคุม) พบว่าเนื้อที่ไม่ห่อหุ้มมีการ เจริญเติบโตของเชื้อสูงสุด โดยมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ $3\ \log\text{CFU/g}$ รองลงไปคือเนื้อหมูที่ห่อหุ้มด้วย PLA ซึ่งค่าที่ลดลงดังกล่าวอาจเนื่องมาจากปริมาณออกซิเจนที่ผ่านเข้าออกในฟิล์มน้อย ส่งผลให้

เชื้อจุลินทรีย์เจริญเติบโตได้น้อยกว่าเนื้อหุ้มที่ไม่ห่อหุ้ม จากนั้นจึงเป็นฟิล์ม PLA ที่ผสมไคโตซานขนาด 715 และ 180 μm ตามลำดับ โดยฟิล์มที่เตรียมจาก PLA/chitosan 180 μm มีการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ (total aerobic counts) เพิ่มขึ้นน้อยกว่าฟิล์ม PLA ประมาณ 0.5 logCFU/g อย่างไรก็ตาม แม้ว่าฟิล์มที่เตรียมได้จะสามารถลดการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้แต่พบว่าสมบัติการทนต่อแรงดึง และการยืดตัวสูงสุด ณ จุดขาดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงค่อนข้างมาก เมื่อเทียบกับฟิล์ม PLA ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการแยกเฟสระหว่างอนุภาคของไคโตซานกับ PLA ทำให้ชิ้นงานขาดได้ง่ายขึ้น โดยมีค่าการทนต่อแรงดึงลดลงจาก 23 MPa เหลือเพียง 3-7 MPa และมีค่าการยืดตัวสูงสุด ณ จุดขาดลดลงจาก 70% เหลือเพียง 30-60% ขึ้นกับขนาดของอนุภาคของไคโตซาน โดยอนุภาคขนาดเล็กจะมีสมบัติการทนต่อแรงดึง และการยืดตัวสูงสุด ณ จุดขาดของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสูงกว่าอนุภาคไคโตซานขนาดใหญ่

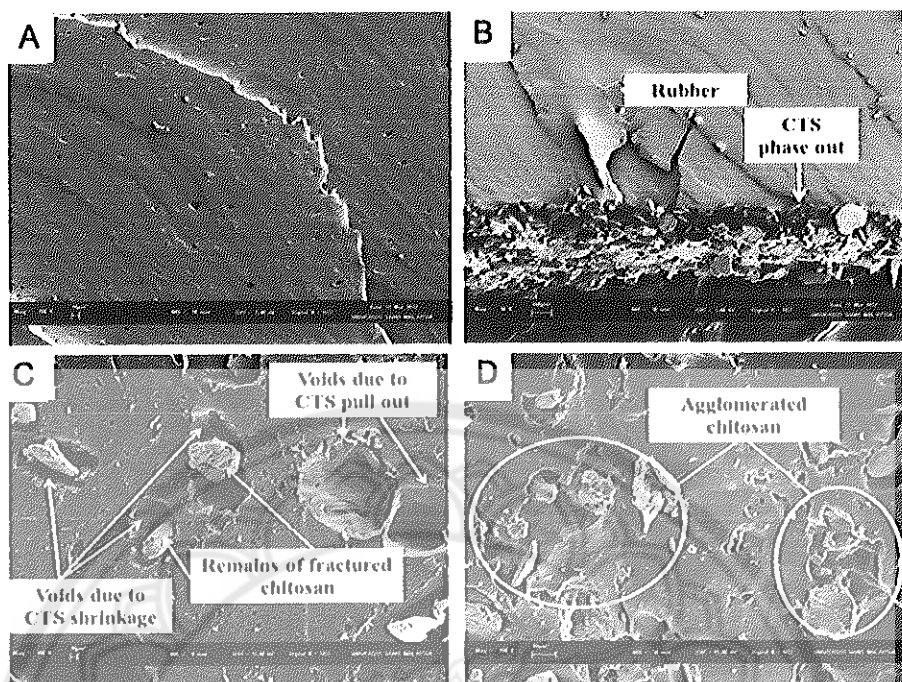
จากผลการทดลองพบว่า PLA ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็น PLA เกรด 3015D ซึ่งเป็นเกรดที่มีค่าความยืดหยุ่นสูง ณ จุดขาดค่อนข้างสูง และมีค่าการทนต่อแรงดึงที่ไม่สูงมากนัก การผสมไคโตซานโดยตรงในลักษณะผงส่งผลให้สมบัติเชิงกลในทุกด้านลดลงอย่างเห็นได้ชัด ในขณะที่สมบัติการต้านจุลินทรีย์พบว่ายังไม่ชัดเจนนัก

ปีค.ศ. 2014 Yuan D, et al. [41] ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR และมีการใช้สารวัลคาไนซ์ในระบบเพอร์ออกไซด์ ซึ่งจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางทั้งในส่วนของ PLA-PLA, NR-NR และ PLA-NR โดยเครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 150 °C โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนผสม NR 0-40 phr ขึ้นรูปชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องฉีด (Injection molding) จากผลการทดลองพบว่าค่าการทนต่อแรงกระแทก (Izod impact strength) และค่าความยืดหยุ่นสูง ณ จุดขาด ของพอลิเมอร์ผสมเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ NR ที่เพิ่มขึ้น โดยชิ้นงานสามารถยืดตัวออกได้ 70% เมื่อใช้ NR ในอัตราส่วน 40 phr และเมื่อนำชิ้นงาน PLA:NR อัตราส่วนผสมเท่ากับ 65:35 ไปสกัดเฟสของ PLA ออกโดยใช้ไดคลอโรมีเทน พบว่าภาพถ่าย TEM แสดงโครงสร้างของ NR แบบร่างแห ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวน่าจะมีส่วนสำคัญที่ทำให้พอลิเมอร์ผสมยืดตัวออกได้ อย่างไรก็ตามค่าการทนต่อแรงดึงและค่าความแข็งของชิ้นงานพบว่าลดลงตามปริมาณ NR ที่เพิ่มขึ้น โดยค่าการทนต่อแรงดึงมีค่าลดลงจากประมาณ 60 MPa เหลือเพียงประมาณ 15 MPa เมื่อเติม NR ในอัตราส่วน 40 phr ซึ่งค่าการทนต่อแรงดึงที่ลดลงดังกล่าวน่าจะเกิดจากความไม่เข้ากันระหว่างเฟสของ PLA และ NR ส่งผลให้ชิ้นงานทนต่อแรงดึงได้ลดลง

ปี 2016 Raju, G. และคณะ [42] ศึกษาการเตรียมและการวิเคราะห์ไคโตซานผสมร่วมกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดร์ (ENR) ในสถานะน้ำยาง โดยใช้ไคโตซานใน 2 รูปแบบ คือไคโตซานใน

สภาวะสารละลาย (ความเข้มข้น 0, 2.5, 5, 10, 15 และ 20 phr ใน 2%v/v กรดอะซิติก) และ ไคโตซานผง จากนั้นขึ้นรูปเป็นแผ่นโดยเทคนิคการหล่อฟิล์ม (casting technique) จากภาพถ่าย SEM (ภาพ 7) บริเวณรอยขาดของชิ้นงานที่ได้จากการทดสอบสมบัติการทนต่อแรงดึงพบว่าชิ้นงานที่เตรียมจาก ENR เพียงอย่างเดียว (ภาพ 7 (A)) ชิ้นงานมีพื้นผิวที่เรียบ การผสมไคโตซานแบบผง ส่งผลต่อการแยกเฟสของผงไคโตซานออกจาก ENR ได้อย่างชัดเจน (ภาพ 7 (B)) โดยพบว่าไคโตซานถูกดันออกมาให้อยู่บริเวณขอบนอกของชิ้นงาน ในขณะที่ในอัตราส่วนผสมเดียวกันแต่เป็นการผสมในสภาวะสารละลาย (ภาพ 7 (C)) พบการกระจายตัวของอนุภาคไคโตซานอยู่ทั่วทั้งเฟสของยาง จึงอาจกล่าวได้ว่าการผสมในสภาวะสารละลายของไคโตซานร่วมกับน้ำยาง ENR มีส่วนช่วยในการกระจายตัวของไคโตซานในเฟสของยางได้ดีกว่าการผสมในลักษณะผง แต่อย่างไรก็ตามการผสมดังกล่าวพบว่าไม่ช่วยเรื่องความเข้ากันได้ (compatibility) ของชิ้นงาน โดยยังคงสังเกตเห็นการแยกตัวของอนุภาคของไคโตซาน และช่องว่างจำนวนมากในเฟสของยาง การเพิ่มอัตราส่วนของไคโตซาน (ภาพ 7 (D)) พบการรวมกลุ่มกัน (agglomeration chitosan) ของไคโตซานที่กระจายตัวอยู่ในเฟสของ ENR มากขึ้น ศึกษาสมบัติการทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสม พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก ENR ร่วมกับไคโตซานในสภาวะสารละลาย มีค่าการทนต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นประมาณ 8 MPa เมื่อเทียบกับชิ้นงาน ENR ที่มีค่าประมาณ 5 MPa ในขณะที่พอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก ENR ร่วมกับไคโตซานผง มีค่าการทนต่อแรงดึงลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยมีค่าเหลือเพียง 1 MPa อย่างไรก็ตามสมบัติการทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากไคโตซานในสภาวะสารละลาย พบว่ามีค่าลดลงตามความเข้มข้นของไคโตซานที่เพิ่มขึ้น (> 5 phr) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเกาะกลุ่มกันของไคโตซาน ทำให้เกิดการแยกเฟสของพอลิเมอร์ผสมทั้งสองมากขึ้น ส่งผลให้ชิ้นงานมีค่าการทนต่อแรงดึงลดลง นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดมีค่าเป็นไปในทำนองเดียวกับค่าการทนต่อแรงดึงโดยการผสมไคโตซานความเข้มข้น 5 phr ให้ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นจากประมาณ 550% (NR ไม่ผสมไคโตซาน) เป็น 750% และมีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดลดลงตามปริมาณไคโตซานที่เพิ่มขึ้น โดยเมื่อผสมไคโตซาน 10 phr พบว่าพอลิเมอร์ผสมมีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดเหลือเพียง 100%

จากผลการทดลองอาจกล่าวได้ว่าการผสมยางในสภาวะน้ำยางร่วมกับไคโตซานในสภาวะสารละลายในอัตราส่วนของไคโตซานที่เหมาะสม ช่วยให้ชิ้นงานมีความเข้ากันได้ และมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น



ภาพ 7 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวชิ้นงานหลังการทดสอบการทนต่อแรงดึง เมื่อ (A) ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ และยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ ผสมไคโตซานในอัตรา ส่วน (B) 5 phr (ไคโตซานผง) (C) 5 phr (สารละลายไคโตซาน) และ (D) 10 phr (สารละลายไคโตซาน)

ปี ค.ศ. 2016 Rapa M, et al. [43] ศึกษาผลของอัตราส่วนของไคโตซาน (CH) ต่อสมบัติของ PLA โดยได้มีการเติม tributyl o-acetyl citrate (ATBC) ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ให้กับ PLA ในอัตราส่วน PLA:ATBC:CH คือ 100:0:0 (PLA), 80:20:0 (PLA/ATBC), 79.2:19.8:1 (PLA/CH1), 77.6:19.4:3 (PLA/CH2) และ 79:19:5 (PLA/CH3) เตรียมโดยนำผงไคโตซานผสมกับ ATBC ให้มีความเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นนำไปผสมร่วมกับ PLA ในสภาวะหลอม โดยเครื่องบดผสมภายใน (Brabender) อุณหภูมิที่ใช้ 170 °C จากนั้นขึ้นรูปเป็นชิ้นงานโดยเครื่องกดอัด (compression molding) เพื่อประยุกต์ใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร ที่ช่วยลดการเกิดเชื้อรา และแบคทีเรีย จากผลการทดลองพบว่าในขั้นตอนการผสม PLA ร่วมกับ ATBC แรงบิด (torque) ที่เกิดขึ้นมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ PLA เพียงอย่างเดียว จึงอาจกล่าวได้ว่า ATBC สามารถทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ ช่วยให้การขยับสายโซ่ของ PLA ง่ายขึ้น และเมื่อผสมกับ CH พบว่าแรงบิดมีค่าสูงขึ้น จากนั้นขึ้นรูปเป็นฟิล์ม พบว่าฟิล์ม PLA และ PLA/ATBC มีลักษณะใส การส่องผ่านของแสงในช่วง visible (400-700 nm) สามารถผ่านได้ประมาณ 90% การเติม CH ทำให้การ

ส่องผ่านของแสงลดลงถึง 50% (PLA/CH3) เนื่องจาก CH ที่ทำให้ฟิล์มมีความทึบขึ้น และกระจายตัวของ CH บนฟิล์มสามารถเกิดการกระเจิงของแสงได้

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค DSC พบว่าสมบัติทางความร้อนของชิ้นงานเมื่อให้ความร้อนครั้งที่ 1 (1st heat) พอลิเมอร์ผสมมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพคล้ายแก้ว (T_g) ลดลงใกล้เคียงกันในทุกสูตร เมื่อเทียบกับ PLA โดยมีค่าลดลงจาก 56.3°C เป็น 38-40°C ในขณะที่อุณหภูมิในการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (T_c) และอุณหภูมิในการหลอมผลึก (T_m) มีค่าลดลง ในขณะที่ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจาก CH ทำหน้าที่เป็นสารเหนี่ยวนำ (nucleating agent) ทำให้ PLA เกิดผลึกได้ง่ายขึ้น ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสม พบว่าการผสม ATBC ร่วมกับ PLA ช่วยให้ชิ้นงานมีค่าความทนต่อแรงดึง และมอดุลัสลดลง เมื่อเทียบกับ PLA แต่มีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้น โดยมีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 200% อย่างไรก็ตาม ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาดพบว่าลดลงตามอัตราส่วนของ CH ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องจากความไม่เข้ากันของ CH และ PLA

ศึกษาสมบัติการต้านเชื้อแบคทีเรีย *S. aureus* และ *E. coli* โดยใช้เทคนิคการนับจำนวนโคโลนีของแบคทีเรีย โดยใช้ถุงอเนกประสงค์จากพอลิเอทิลีนเป็นตัวควบคุมเป็น พบว่า PLA ไม่สามารถต้านเชื้อแบคทีเรียได้ในทุกเวลาที่ทดสอบ ในขณะที่การผสมร่วมกับ CH ในอัตราส่วน 3 และ 5 %wt สามารถลดจำนวนเชื้อ *S. aureus* ได้ประมาณ 2.7-2.8 log ลดจำนวนเชื้อ *E. coli* ได้ประมาณ 5 log เมื่อทำการทดสอบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จากผลการทดลองข้างต้นพบว่าการเติมพลาสติกไซเซอร์ช่วยเพิ่มความเข้ากันได้ให้กับ PLA และ CH ได้ดีขึ้น ส่งผลให้ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PLA ทั้งยังช่วยให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีความชอบน้ำมากขึ้น ทำให้ CH สามารถหลุดออกจากฟิล์ม PLA มาแสดงสมบัติการยับยั้งการเจริญเติบโตเชื้อจุลินทรีย์ได้ นอกจากนี้อนุภาค CH ที่กระจายตัวในเฟสของ PLA ในขนาดที่เหมาะสม พบว่าสามารถแสดงพฤติกรรมเป็นสารเหนี่ยวนำผลึกได้

ปี 2010 Ren J, et al. [44] ศึกษาการเตรียม และสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับพอลิเอสเทอร์ 3 ชนิด ได้แก่ poly(butylene adipate, PBA), poly(butylene succinate, PBS) และ poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate, PBAT) โดยใช้เครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคู่ ที่อุณหภูมิ 150-180 °C ที่อัตราส่วน PLA:(PBAT/PBS/PBA) เท่ากับ 95:5, 90:10, 85:15, 80:20 และ 75:25 นำพอลิเมอร์คอมพาวนด์ที่ได้มาขึ้นรูปชิ้นงานสำหรับทดสอบด้วยเครื่องฉีดพลาสติก จากผลการทดลองพบว่าการผสม PLA ร่วมกับพอลิเอสเทอร์ทั้ง 3 ชนิด ให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลใกล้เคียงกัน โดยมีค่าความทนต่อแรงดึง และค่ามอดุลัสมีค่าลดลงตามอัตราส่วนของ

PBAT/PBS/PBA ที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่มีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด เพิ่มขึ้นใกล้เคียงกัน โดยอัตราส่วนระหว่าง PLA:PBAT = 85:15 พบว่ามีค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด สูงที่สุด โดยมีค่าประมาณ 650% อย่างไรก็ตามแม้ว่าชิ้นงาน PLA ที่ผสมร่วมกับพอลิเอสเตอร์ทั้ง 3 ชนิด จะให้ค่าความยืดสูงสุด ณ จุดขาด ใกล้เคียงกัน แต่มีเฉพาะการผสมร่วมกับ PBAT เท่านั้นที่มีค่าความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงานที่ดี ซึ่งแสดงถึงการแสดงพฤติกรรมเป็นสารช่วยรับแรงที่ดีของ PBAT ทั้งแบบค่อย ๆ รับการเปลี่ยนแปลง (การดึง) และแบบฉับพลัน (การกระแทก)

นอกจากนี้ Ren J, et al. [44] ยังได้ศึกษาลักษณะ และสมบัติทางสัณฐานวิทยาของ PLA/ PBAT หลังการทดสอบการรับแรงกระแทก พบว่าชิ้นงานมีลักษณะการขาดแบบพลาสติก (plastic deformation) ภาพถ่าย SEM พบการกระจายตัวของ PBAT ลักษณะเป็นหยดในเมทริกซ์ของ PLA อย่างสม่ำเสมอ พบการเกิดช่องว่างบริเวณรอยต่อระหว่างเฟสของ PLA และ PBAT ซึ่งอาจเกิดจากการแตกหักของพันธะ (debonding) ของอนุภาค PBAT รอบ ๆ เมทริกซ์ PLA หลังได้รับแรงกระแทก ศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT พบว่าค่า T_g และ T_m ของ PLA จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (2nd heat) ไม่แตกต่างกับ PLA บริสุทธิ์ จึงอาจกล่าวได้ว่า PLA และ PBAT ไม่เข้ากันทางเทอร์โมไดนามิกส์ แต่การกระจายตัวของ PBAT ในเฟสของ PLA พบว่ามีผลให้ค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง และมีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ PBAT ที่เพิ่มขึ้น (5-15%) ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าลักษณะการกระจายตัว และค่า T_g ที่ต่ำของ PBAT น่าจะเป็นปัจจัยสำคัญต่อการรับ และกระจายแรงของพอลิเมอร์ผสม

ประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของบรรจุภัณฑ์แอคทีฟ

ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาบรรจุภัณฑ์แอคทีฟที่มีความสามารถในการต้านเชื้อจุลินทรีย์โดยการผสมสารต้านจุลินทรีย์ลงไปในบรรจุภัณฑ์ ซึ่งสารต้านจุลินทรีย์ที่ใช้ในปัจจุบันมีหลากหลายทั้งสารอินทรีย์ที่มาจากธรรมชาติ สมุนไพร และสารอนินทรีย์ โดยสารต้านจุลินทรีย์จากสารอินทรีย์ที่มาจากธรรมชาติ และสมุนไพร ที่เป็นที่รู้จัก เช่น ขมิ้นชัน ขุมเห็ดเทศ จันทน์แดง จันทน์แปดกลีบ ฝรั่งไทยดำ พื้ทะเลลายใจร ยี่หระ สมอไทย และอบเชย เป็นต้น ซึ่งสารดังกล่าวจะมีสารประกอบกลุ่มฟีนอลิก (phenolic compound) ฟลาโวนอยด์ (flavonoids) ซาโปนิน (saponin) และแทนนิน (tannin) ที่มีประสิทธิภาพในการต้านจุลินทรีย์ [45] อย่างไรก็ตามสารต้านจุลินทรีย์กลุ่มนี้พบว่าไม่เสถียรต่อความร้อน เกิดการระเหยได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนสูง ดังนั้นจึงอาจมีข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน ในขณะที่สารต้านจุลินทรีย์ที่มาจากสารอนินทรีย์ เช่น ไอออนหรืออนุภาคนาโนของโลหะหนักต่าง ๆ เช่น ทองแดง สังกะสี เหล็ก และเงิน จะเป็นที่ยอมรับมากกว่าเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์สูง มีความเสถียรต่อความร้อน ไม่ระเหยง่าย [3] ดังนั้นเมื่อนำไปผสมกับพลาสติก

เพื่อขึ้นรูปเป็นบรรจุภัณฑ์โดยจะผ่านกระบวนการหลอมที่อุณหภูมิสูง ไอออน หรืออนุภาคนาโนของโลหะหนักดังกล่าวจะยังคงอยู่ในบรรจุภัณฑ์

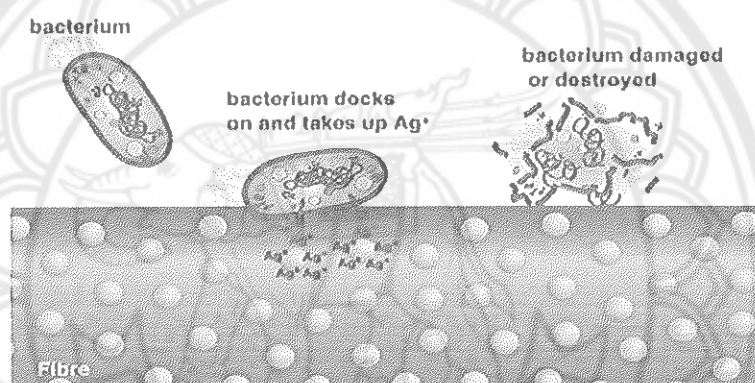
1. ซิลเวอร์ไอออน (Silver ion)

ปัจจุบันมีการนำซิลเวอร์มาประยุกต์ใช้ในงานหลากหลายด้าน เช่น การใช้งานด้านสุขภาพ เช่น การนำไปเคลือบผิวท่อที่ต้องมีการใช้ในมนุษย์ และต้องการสมบัติในการต้านจุลชีพ มีหลายงานวิจัยกล่าวว่าซิลเวอร์ปลอดภัยต่อร่างกายของมนุษย์ ถ้าได้รับในปริมาณน้อย เนื่องจากซิลเวอร์เป็นธาตุเฉื่อยที่มีอยู่แล้วในธรรมชาติคล้ายกับทองคำ และเซลล์ของมนุษย์เป็นเซลล์ยูคาริโอต (eukaryotic cell) ที่มีขนาดใหญ่ และโครงสร้างซับซ้อน มีหน่วยย่อยในการทำงานที่มากกว่าเซลล์แบคทีเรียที่เป็นเซลล์โพรคาริโอต (prokaryotic cell) ดังนั้นเซลล์ยูคาริโอตในมนุษย์จึงไม่ได้รับความเสียหายเมื่อใช้ปริมาณสารซิลเวอร์ในปริมาณน้อย ๆ [46] แต่อย่างไรก็ตามหากมีการสะสมของซิลเวอร์ในร่างกายมนุษย์ สัตว์ หรือในสิ่งแวดล้อมเป็นเวลานานก็พบว่าเป็นอันตรายได้ โดยเฉพาะอนุภาคซิลเวอร์นาโนที่พบว่ามีอันตรายต่อสัตว์น้ำมากกว่าอนุภาคซิลเวอร์แบบปกติถึง 10 เท่า ดังนั้นในหลายประเทศจึงออกกฎหมายควบคุมการหลุดออกของซิลเวอร์จากบรรจุภัณฑ์อาหาร เช่น สหภาพยุโรปได้ออกกฎหมายควบคุมปริมาณการหลุดออกของซิลเวอร์จากบรรจุภัณฑ์อาหารว่าต้องมีปริมาณไม่เกิน 0.5 mg/kg ของอาหาร [5] ซึ่งการใส่อนุภาคซิลเวอร์ลงไปในบรรจุภัณฑ์โดยตรง อนุภาคซิลเวอร์ดังกล่าวจะสามารถเคลื่อนที่ (migrate) หลุดออกจากบรรจุภัณฑ์ได้ง่าย ทั้งก่อนการใช้งาน ในขณะที่ใช้ หรือหลังการใช้งาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งหากมีการทิ้งชิ้นงานที่มีอนุภาคซิลเวอร์ลงสู่แหล่งน้ำ หรือการฝังดิน ก็จะทำให้แหล่งน้ำ และพื้นดินบริเวณนั้นเกิดการสะสมของอนุภาคซิลเวอร์จำนวนมากได้ ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตน้ำ และพืชที่เจริญเติบโตในบริเวณดังกล่าว

2. กลไกการทำงานของซิลเวอร์ในการต้านเชื้อจุลชีพ [34, 47, 48]

กลไกการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของซิลเวอร์นาโน และไอออนซิลเวอร์ คือ เมื่อซิลเวอร์สัมผัสกับผนังเซลล์ของแบคทีเรีย ซิลเวอร์จะสามารถแพร่กระจายประจุบวกไปเกาะบริเวณผนังเซลล์ของแบคทีเรีย และเกิดการแทรกเข้าไปภายในเซลล์ทำให้เกิดการรวมตัวกันของดีเอ็นเอภายในเซลล์ จากนั้นประจุบวกของ Ag^+ จะเข้าไปจับกับเอนไซม์โปรตีนเอส (proteinase) ซึ่งมีหมู่ (-SH) ที่มีอะตอมของซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบ ซึ่งเอนไซม์โปรตีนเอสทำหน้าที่เกี่ยวกับระบบเมตาบอลิซึม (metabolism) ของเซลล์ ส่งผลให้โปรตีนเปลี่ยนแปลงสภาพ (denature) ทำให้การควบคุมระบบลำเลียงสารเข้า และออกจากเซลล์ผิดปกติ เมื่อการลำเลียงสารเข้าออกเซลล์ผิดปกติจะส่งผลให้เซลล์แตกทำให้แบคทีเรียตาย นอกจากนี้ Ag^+ ที่เข้าไปภายในเซลล์แบคทีเรียได้ ยังสามารถทำให้ดีเอ็นเอภายในเซลล์ที่ประกอบด้วยฟอสฟอรัสจำนวนมากเกิดการรวมตัวกัน เนื่องจาก Ag^+ เป็นกรดอ่อน (soft acid)

จึงสามารถจับกับเบสอ่อน (soft base) จำพวกฟอสฟอรัส (P) และกำมะถัน (S) ได้ ส่งผลให้แบคทีเรียไม่สามารถเพิ่มจำนวนได้ อีกทั้ง Ag^+ ที่เข้าไปภายในเซลล์ยังสามารถจับกับโปรตีนอื่นได้ เช่น โปรตีนที่เกี่ยวข้องกับการหายใจระดับเซลล์ (respiration) ดังนั้นเมื่อโปรตีนดังกล่าวทำงานผิดปกติ จะทำให้กระบวนการทำงานของเอนไซม์หยุดทำงาน ระบบกระบวนการหายใจ (respiration) และกระบวนการสืบพันธุ์ (reproduction) ของเซลล์แบคทีเรีย เซลล์แบคทีเรียดังกล่าวจะหยุดการเจริญเติบโต เสื่อมสภาพ และตายในที่สุด อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการฆ่าเชื้อแบคทีเรียของ Ag^+ นั้นยังขึ้นอยู่กับชนิดของเชื้อแบคทีเรียอีกด้วย กลไกการทำงานของซิลเวอร์แสดงดังภาพ 8



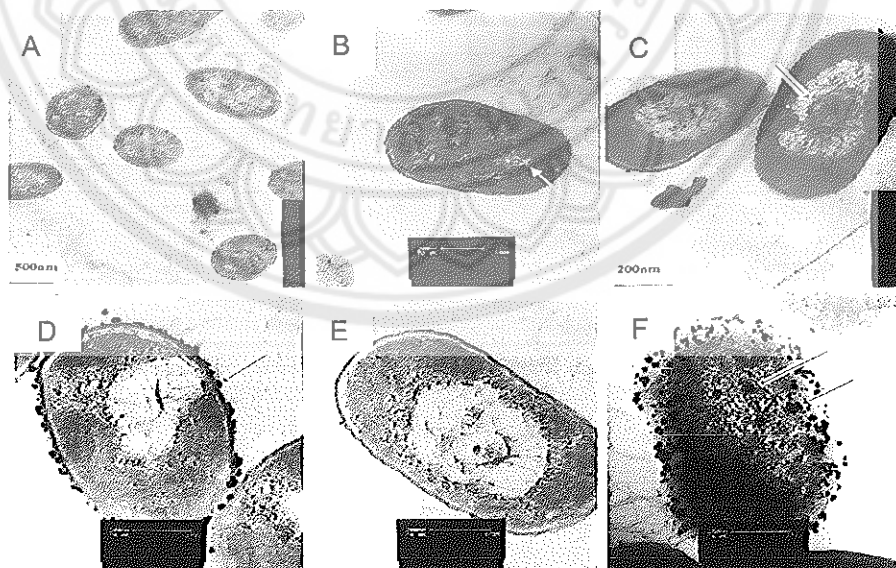
ภาพ 8 กลไกการทำงานของซิลเวอร์ต่อการฆ่าเชื้อจุลินทรีย์ [46]

ปี 2000 Feng QL, et al. [49] ได้ศึกษากลไกการต้านเชื้อแบคทีเรียของ Ag^+ โดยทดสอบกับเชื้อแบคทีเรียทั้งแกรมลบ (*E. coli*) และแกรมบวก (*S. aureus*) โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างภายในเซลล์แบคทีเรียก่อน และหลังการเติม Ag^+ ด้วยเทคนิค TEM ภาพ 9 (A-B) แสดงภาพ TEM ภายในของ *E. coli* ที่ไม่ได้ทรีตด้วย Ag^+ พบบริเวณที่มีแสงสีขาว (light electron) ซึ่งแสดงถึงโมเลกุลของ DNA การกระจายอยู่ทั่วทั้งเซลล์ เมื่อทำการเติม Ag^+ (ภาพ 9 (C)) พบการเปลี่ยนแปลงของเซลล์ *E. coli* โดยพบว่าบริเวณกึ่งกลางเซลล์มีแสงสีขาวเกิดขึ้นจำนวนมาก ซึ่งอาจเกิดจากองค์ประกอบภายในเซลล์มีการบิดเข้าหากัน (twisted) เกิดการรวมตัวกันของโมเลกุล DNA จากนั้นพบการเกิดช่องว่างขนาดใหญ่ระหว่างเยื่อหุ้มเซลล์ไซโทพลาสซึมกับผนังเซลล์เกิดขึ้น (ภาพ 9 (D)) ส่งผลให้เกิดการแยกตัวของเยื่อหุ้มเซลล์ออกจากผนังเซลล์ (ภาพ 9 (E)) พบกลุ่มอิเล็กตรอนจำนวนมากอยู่รอบ ๆ ผนังเซลล์ (ภาพ 9 (F)) รวมถึงในไซโทพลาสซึมซึ่งแสดงถึงการแตกออกของผนัง

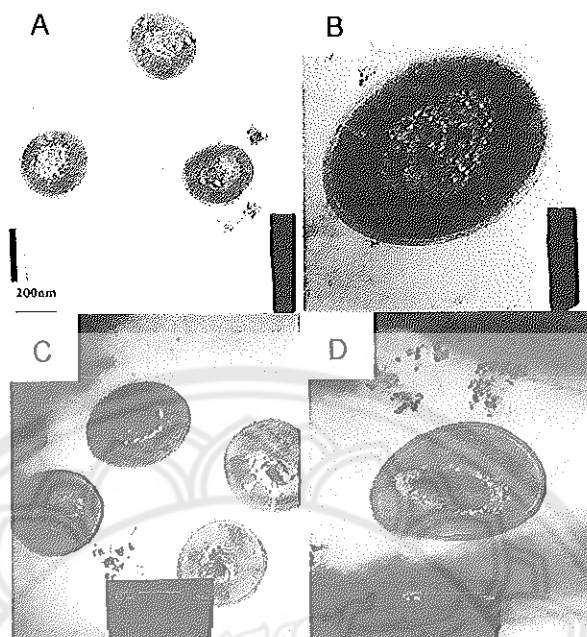
เซลล์ นอกจากนี้ได้จากการตรวจสอบหาองค์ประกอบภายในของกลุ่มอิเล็กทรอนิกส์ด้วย X-ray microanalysis พบว่าการปรากฏของสัญญาณที่แสดงถึง Ag และ S จึงอาจกล่าวได้ว่า Ag^+ เข้าสู่เซลล์ และรวมตัวกับสารประกอบที่มีซัลเฟอร์ที่อยู่ภายในไซโตพลาสซึม และ DNA ของเซลล์ของแบคทีเรีย

ในขณะที่ *S. aureus* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมบวกที่มีความหนาของผนังเซลล์มากกว่า *E. coli* พบการปรากฏนิวเคลียสที่เป็นโมเลกุลของ DNA บริเวณตรงกลางของเซลล์ ที่แตกต่างกับ *E. coli* (ภาพ 10 (A)) หลังจากทรีตด้วย Ag^+ ปรากฏส่วนสว่างบริเวณกึ่งกลางเซลล์คล้ายกับ *E. coli* (ภาพ 10 (B)) นอกจากนี้ยังพบการหดตัวของเยื่อหุ้มเซลล์ไซโตพลาสซึม และพบการแยกออกจากผนังเซลล์เล็กน้อย ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวพบว่ามีน้อยกว่า *E. coli* ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า *S. aureus* น่าจะต้านทานต่อ Ag^+ ได้ดีกว่า *E. coli* (ภาพ 10 C-D)

ซึ่ง DNA เป็นข้อมูลทางพันธุกรรมที่สำคัญมาก เมื่อ DNA ได้รับอันตราย ทำให้ DNA สูญเสียการจำลองตัวเอง (replication) นำไปสู่การกลายพันธุ์ หรือการตายของสิ่งมีชีวิต โดยปกติเซลล์บางชนิดทำหน้าที่ป้องกันโมเลกุล DNA จากอันตราย ซึ่งบริเวณที่มีแสงสีขาวอาจทำหน้าที่ในการป้องกัน DNA ดังนั้น Ag^+ ซึ่งมีปฏิสัมพันธ์กับกลุ่ม thiol ในโปรตีนจึงน่าจะเป็นสาเหตุของการยับยั้งการทำงานของโปรตีนในแบคทีเรีย



ภาพ 9 โครงสร้างภายในของเซลล์แบคทีเรีย *E. coli* (A-B) ก่อน และ (C-F) หลังมีการเติม Ag^+



ภาพ 10 โครงสร้างภายในของเซลล์แบคทีเรีย *S. aureus* (A-B) ก่อน และ (C-D) หลังมีการเติม Ag^+

ปี 2014 Abad AM, et al. [5] ศึกษาการเติมซิลเวอร์ในรูปแบบต่าง ๆ (ซิลเวอร์คอมพาวนด์) กับ PLA โดยใช้การเตรียมแบบหลอม (melt-compounding) เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร ทั้งนี้ผู้วิจัยสนใจการเปลี่ยนสีของผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการรีดิวซ์ของซิลเวอร์ไอออนโดยความร้อน ประสิทธิภาพในการต้านจุลชีพ และการหลุดออกของซิลเวอร์จากผลิตภัณฑ์ ซึ่งซิลเวอร์ในงานวิจัยนี้จะเตรียมในหลายรูปแบบ ทั้งในรูปของเกลือซิลเวอร์ โดยการทำปฏิกิริยาของซิลเวอร์ไอออนกับสารละลายเบสชนิดต่าง ๆ ทั้งการใช้โซเดียมโบคาร์บอเนต โซเดียมฟอสเฟต ได้เป็นซิลเวอร์โบคาร์บอเนต ซิลเวอร์ฟอสเฟต เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการเตรียมในรูปแบบคอลลอยด์ เช่น การใช้เอทิลีนไดอะมีนเตตระอะซิติกแอซิด (EDTA) ร่วมกับพอลิเอทิลีนไกลคอลในการคอลลอยด์ร่วมกับซิลเวอร์ไอออน (Ag-EDTA+PEG) และการใช้สารลดแรงตึงผิว เช่นโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต ($\text{Ag}_3\text{SO}_4+\text{SDS}$) ทำการผสมซิลเวอร์คอมพาวนด์กับ PLA ในอัตราส่วน $\text{PLA:Ag compound} = 99:1 \text{ wt\%}$ โดยใช้เครื่องบดผสมภายใน (brabender mixer) ที่อุณหภูมิ 135°C เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นนำไปขึ้นรูปแบบกดอัดที่อุณหภูมิ 155°C เป็นเวลา 4 นาที ทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นงานด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง ทดสอบการเปลี่ยนสีของชิ้นงานด้วยเครื่องโครมิเตอร์

(chromameter) ทดสอบการหลุดของซิลเวอร์ออกจากชิ้นงานโดยจุ่มแช่ชิ้นงานในสารละลายชุบฝาก ความเป็นกรดต่างเท่ากับ 6 เป็นเวลาต่าง ๆ กัน วัดปริมาณซิลเวอร์ที่หลุดออกโดยเครื่องโวลต์ แอมมิเตอร์ (stripping voltammeter)

จากผลการทดลองพบว่าชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA ผสมร่วมกับซิลเวอร์คอมพาวนด์ ทุกสูตร (15 สูตร) มีสมบัติเชิงกล (ความทนต่อแรงดึง ความยืดหยุ่น จุดขาด และโมดูลัสของ ย้ง) ใกล้เคียงกับชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามฟิล์มที่ได้มีความทึบแสงเพิ่มขึ้น และมีการเปลี่ยนสีของผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นโดยเฉพาะเฉดสีเขียวและเฉดสีเหลือง ทดสอบการหลุด ของซิลเวอร์ พบว่าซิลเวอร์คอมพาวนด์ที่เตรียมในรูปของเกลือมีการหลุดออกอย่างมากใน 1-2 วัน แรก (ประมาณ 70-275 ng/cm²) และมีปริมาณน้อยลงตามลำดับ ยกเว้นสูตรที่มีการเคลือบการ หลุดออกของซิลเวอร์น้อยมากในวันแรก (16-26 ng/cm²) และไม่พบการหลุดออก/หลุดออกน้อย มาก หลังการทดสอบในวันที่ 2 ในขณะที่ซิลเวอร์คอมพาวนด์ที่เตรียมโดยการเติมสารลดแรงตึงผิว พบการหลุดออกของซิลเวอร์ออกจากชิ้นงานมากที่สุด โดยพบการหลุดออกสูงถึง 2000-6500 ng/cm² ซึ่งค่าดังกล่าวมีค่าเกินกว่าเกณฑ์ควบคุมการหลุดออกของซิลเวอร์ในบรรจุภัณฑ์ที่เกี่ยวข้อง กับอาหารของสหภาพยุโรปที่กำหนดว่าต้องมีปริมาณซิลเวอร์หลุดออกจากผลิตภัณฑ์ได้ไม่เกิน 0.05 mg/kg ทั้งนี้ผู้วิจัยได้กล่าวว่าการหลุดออกของซิลเวอร์อย่างช้า ๆ ในปริมาณที่เหมาะสม และไม่เกิน ข้อกำหนดมีข้อดีในการช่วยป้องกันการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ของผลิตภัณฑ์ได้ดี อย่างไรก็ตาม ค่าการหลุดออกของซิลเวอร์ยังขึ้นอยู่กับอีกหลายปัจจัย เช่น ความเป็นกรดต่างของอาหาร และ ความชื้นของตัวอย่าง เป็นต้น

ปี 2016 Turalija M, et al. [25] ศึกษาการเตรียมฟิล์มต้านเชื้อจุลินทรีย์จากพลาสติกที่ ย่อยสลายได้จากพอลิแลคติกแอซิด กับสารต้านเชื้อจุลินทรีย์ซิลเวอร์ (Ag) โดยทำการดัดแปรพื้นผิว ของฟิล์ม PLA จากนั้นจึงทำการเคลือบพื้นผิว PLA ด้วยซิลเวอร์โดยเครื่องพลาสมาทดสอบ ประสิทธิภาพการต้านเชื้อแบคทีเรีย 4 ชนิด คือ *L. monocytogenes*, *S. aureus*, *S. typhimurium* และ *E. coli* ศึกษาสมบัติการหลุดออกของซิลเวอร์จากฟิล์ม PLA โดยแช่ฟิล์ม PLA/Ag ใน เอทานอลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และในอาหารเลี้ยงเชื้อ เป็นเวลา 18 ชั่วโมง โดยใช้ ICP-OES จากผล การทดลองพบว่า Ag ที่เคลือบอยู่บนผิว PLA มีปริมาณเริ่มต้นประมาณ 2.3 µg/cm² หลังจากแช่ ในเอทานอล และอาหารเลี้ยงเชื้อ พบว่ามีปริมาณ Ag หลุดออกจากฟิล์ม PLA 2.0 µg/cm² และ 0.17 µg cm² หรือคิดเป็น 87% และ 7.4% ตามลำดับ และเมื่อศึกษาประสิทธิภาพในการต้านเชื้อ จุลินทรีย์ พบว่าฟิล์ม PLA/Ag สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียทั้ง 4 ชนิดได้ 99.99 %

ปี 2017 Li WR, et al. [50] ศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพการต้านเชื้อแบคทีเรียระหว่างซิลเวอร์ไอออน (Ag^+) และอนุภาคซิลเวอร์นาโน 2 ชนิด โดยทดสอบกับเชื้อแบคทีเรีย 4 ชนิด ได้แก่ *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus* และ *S. epidermidis* โดย Ag^+ จะเตรียมจากสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต ในขณะที่อนุภาคซิลเวอร์นาโนชนิดที่ 1 (AgNPsI) และ 2 (AgNPsII) ต่างกันที่ขนาดอนุภาค คือ 5 nm และ 20 nm ตามลำดับ เตรียมความเข้มข้นของซิลเวอร์ทั้ง 3 ชนิด ที่ 0, 0.125, 0.25, 0.5, 1, 2, 4 และ 8 $\mu\text{g/mL}$ จากนั้นนำไปทดสอบกับเชื้อแบคทีเรีย พบว่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของแบคทีเรียแต่ละชนิดได้ (Minimum inhibitory concentrations, MICs) ของ Ag^+ AgNPs (I) และ AgNPs (II) สำหรับเชื้อ *E. coli* คือ 0.5, 1 และ 2 $\mu\text{g/mL}$ สำหรับเชื้อ *P. aeruginosa* คือ 1, 2 และ 8 $\mu\text{g/mL}$ สำหรับเชื้อ *S. aureus* คือ 1, 2 และ 4 $\mu\text{g/mL}$ และสำหรับเชื้อ *S. epidermidis* 1, 2 และ 2 $\mu\text{g/mL}$ ตามลำดับ จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าซิลเวอร์ไอออนมีประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตดีกว่าอนุภาคซิลเวอร์นาโน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอนุภาคซิลเวอร์นาโนต้องแตกตัวเป็นซิลเวอร์ไอออนก่อน จึงจะสามารถเริ่มเกิดกลไกการต้านจุลชีพ

นอกจากนี้ยังศึกษาการนำซิลเวอร์ทั้ง 3 ชนิดที่ความเข้มข้น 2 $\mu\text{g/mL}$ มาป้อนร่วมกับเชื้อแบคทีเรียทั้ง 5 ชนิดเป็นเวลา 5 ชั่วโมง ศึกษาสัณฐานวิทยาของแบคทีเรียเทียบกับแบคทีเรียที่ไม่ได้ป้อนร่วมกับซิลเวอร์ พบว่าผนังเซลล์แบคทีเรียของเกิดความเสียหายอย่างรุนแรง โดยเกิดช่องว่างขึ้นหลายจุดบนพื้นผิวของเซลล์ โดยเซลล์ที่สัมผัสกับ Ag^+ เกิดความเสียหายมากกว่าเซลล์ที่สัมผัสกับ อนุภาคซิลเวอร์นาโน ซึ่งช่องว่างที่เกิดขึ้นดังกล่าวส่งผลให้เกิดการรั่วไหลของไซโทพลาสซึม และสารเมคโครโมเลกุลอีกหลายชนิด ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เซลล์ตาย ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าซิลเวอร์ไอออนสามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรียได้ดีกว่าอนุภาคซิลเวอร์นาโน

ประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักของอะไครลามิโดเมทิลโฟรเพนซัลโฟนิคแอซิด

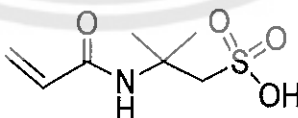
อะไครลามิโดเมทิลโฟรเพนซัลโฟนิคแอซิด (ภาพ 11) เป็นมอนอเมอร์ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา มีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic) สามารถย่อยสลายได้ และเนื่องจากมอนอเมอร์ชนิดนี้มีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิคแอซิด (SO_3H) ซึ่งมีความเป็นกรดที่แรง ทำให้สามารถแสดงประจุลบได้ในช่วง pH ที่กว้าง [7] การที่พอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โฟรเพนซัลโฟนิคแอซิด (PAMPS) สามารถดูดซับน้ำได้อย่างง่ายดาย และรวดเร็ว ส่งผลต่อสมบัติของ PAMPS ทำให้ PAMPS มีความสามารถในการดูดซับน้ำสูง จึงนิยมนำ PAMPS ไปใช้ในรูปของพอลิเมอร์ประจุลบ เช่น การใช้งานที่เกี่ยวข้องกับการบำบัดน้ำเสีย [51] การทำเป็นไฮโดรเจล และเมมเบรน [52] เป็นต้น

ทั้งนี้หมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิคแอซิดของ PAMPS เมื่อจับกับไอออนของโลหะหนัก อาจจับกันโดยพันธะไอออนิก (Ionic bind) หรืออันตรกิริยาอิเล็กโตรสแตติก (Electrostatic interaction) ซึ่งต่างก็เป็นพันธะที่แข็งแรง หรืออาจเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับโลหะหนักก็ได้ โดยจะเปลี่ยนจากหมู่ซัลโฟนิคแอซิด ($\text{R-SO}_3\text{H}$) เป็นหมู่ซัลโฟเนต (R-SO_3^-) จากนั้นจะเกิดการจับไอออนของโลหะหนักซึ่งมีประจุบวก ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจในการจับกับซิลเวอร์ไอออน ทำให้ซิลเวอร์ไอออนสามารถคงอยู่ในบรรจุภัณฑ์ไม่หลุดออกไปได้โดยง่าย

จากงานวิจัยของ Cavus S, et al. [7] กล่าวว่าประสิทธิภาพในการจับกับโลหะหนักขึ้นอยู่กับวัสดุดูดซับ (sorbent material) และสมบัติของไอออนโลหะหนัก เช่น

1. ความเป็นกรดแก่ และกรดอ่อนของหมู่ฟังก์ชันของวัสดุที่ใช้ดูดซับ เช่น SO_3H มีความเป็นกรดที่แรงกว่า $-\text{COOH}$
2. ลักษณะของวัสดุดูดซับ เช่น ความเป็นรูพรุน การบวมตัวเมื่ออยู่ในสารละลาย
3. จำนวนประจุไอออนของโลหะมากจะถูกจับได้ดีกว่า เช่น Cu^{2+} จะถูกจับได้มากกว่า Ag^+
4. โลหะหนักที่มีเลขอะตอมมากจะถูกจับได้ดีกว่า เช่น Cu มีเลขอะตอมที่ 29 จะถูกจับได้มากกว่า Fe ที่มีเลขอะตอม 26
5. ขนาดรัศมีไอออนของโลหะถูกจับได้ดีกว่า เช่น Fe^{2+} มีรัศมีไอออน 0.77 Å จะถูกจับได้มากกว่า Ni^{2+} ซึ่งมีรัศมีไอออน 0.69 Å

อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการจับไอออนของโลหะหนักอาจไม่เป็นไปตามข้อกำหนดทั้งนี้ยังขึ้นกับปัจจัยอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของโลหะหนัก และสิ่งสกปรกเจือปน เป็นต้น



ภาพ 11 โครงสร้างอะไครลามิโดเมทิลโพรเพนซัลโฟนิคแอซิด

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

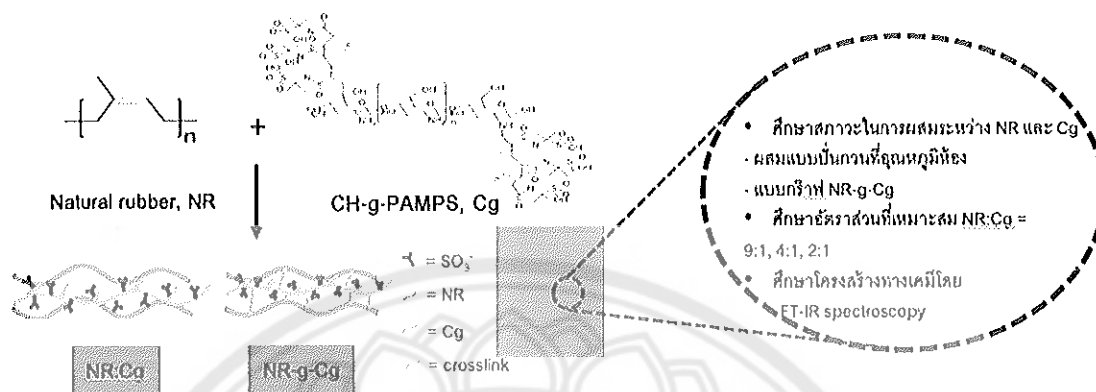
งานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแบบแอคทีฟที่มีสมบัติในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งประกอบด้วยพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร-ซิลเวอร์คอมเพล็กซ์ ทั้งนี้ได้แบ่งขั้นตอนในการเตรียม และการทดสอบ ดังนี้

1. สังเคราะห์ไคโตซานกราฟ 2-อะโครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด (Cg)
2. เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร ตามเทคนิค และอัตราส่วนที่กำหนด (NR:Cg)
3. ศึกษาการจับ (adsorption) ซิลเวอร์ไอออนความเข้มข้นต่าง ๆ กันของพอลิเมอร์ผสม
4. เตรียมเมมเบรนพลาสติกคอมพาวนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติผสมร่วมกับไคโตซานดัดแปร (PLA/NR:Cg) ที่มีปริมาณซิลเวอร์ไอออนต่าง ๆ กัน ในอัตราส่วนที่กำหนด
5. การเตรียมฟิล์ม และชิ้นงานสำหรับทดสอบการทนต่อแรงกระแทก
6. ศึกษาโครงสร้างทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์
7. ศึกษาการหลุดของซิลเวอร์ไอออนจากชิ้นงาน เมื่อแช่สารละลาย pH 3 และ pH 7 เป็นเวลาต่าง ๆ กัน
8. ศึกษาสมบัติการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมกับแบคทีเรีย 5 สายพันธุ์ ได้แก่ *E. coli*, *S. typhimurium*, *B. cereus*, *S. aureus* และ *P. fluorescens*
9. ศึกษาการใช้งานผลิตภัณฑ์ด้านเชื้อจุลินทรีย์เบื้องต้น

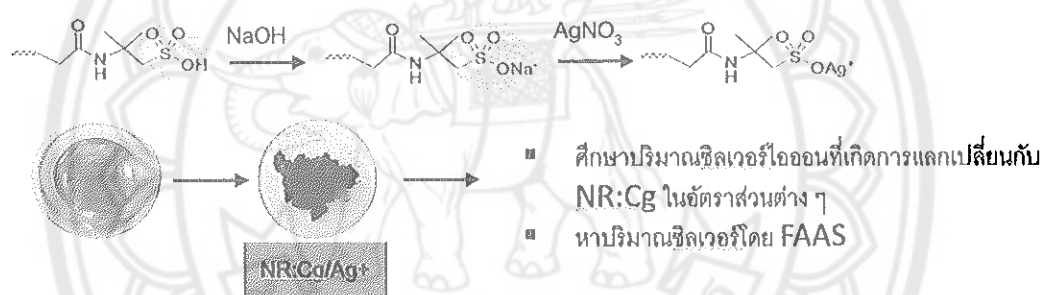
โดยขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแบบแอคทีฟที่มีสมบัติในการต้านเชื้อจุลินทรีย์จากพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร-ซิลเวอร์คอมเพล็กซ์ แสดงดังแผนภาพดังนี้

ฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแบบแอคทีฟ

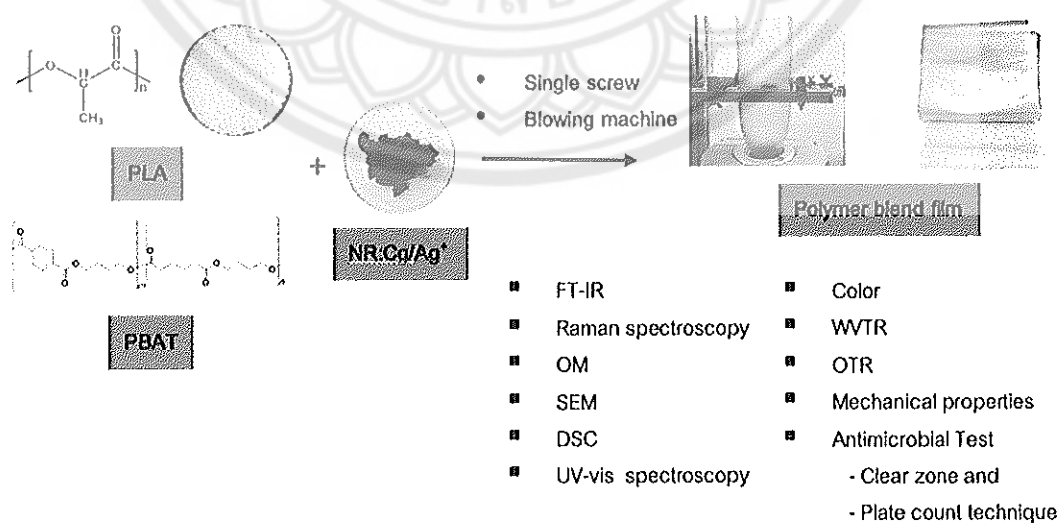
1. การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร



2. การเตรียมการดูดซับซิลเวอร์ไอออนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร



3. การเตรียมพอลิเมอร์คอมพาวนด์ ฟิล์มระหว่าง PLA และ PBAT และยางธรรมชาติผสมไคโตซานดัดแปรที่มีซิลเวอร์ไอออนในอัตราส่วนต่าง ๆ



ภาพ 12 ภาพรวมงานวิจัยในการเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแบบแอคทีฟ

เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1. ขวดก้นกลม 3 คอ (3-neck round bottom flask) ขนาด 1,000 mL
2. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 100, 250, 600 และ 2000 mL
3. กระบอกตวง (Cylinder) ขนาด 10, 50, 250 และ 500 mL
4. ไมโครปิเปต (Micropipette)
5. แม็กเนติกบาร์ (Magnetic bar)
6. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง; ST-234, Denver Instrument
7. เครื่องชั่งละเอียด 2 ตำแหน่ง; TP-2102, Denver Instrument
8. เครื่องกวนสารละลายแบบใช้มอเตอร์; RCT basic, KIA
9. เครื่องให้ความร้อนพร้อมกวนสารละลาย; RW 20 digital, ARL labortechnik
10. ตู้อบความร้อน (Hot Air Oven); Binder
11. เครื่องวัดการดูดกลืนแสงของอะตอม (Atomic absorption spectrometer, AAS); Analyst 200, Perkin Elmer
12. เครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนชนิดเดียว (Single screw extruder); LTE16-40 FAC, Labtech Engineering Co., Ltd.
13. เครื่องเป่าฟิล์มขนาดเล็ก (Blow film machine, BFM); LF-250, Labtech Engineering Co., Ltd.
14. เครื่องตัดเม็ดพลาสติก; LZ-80, Labtech Engineering Co., Ltd.
15. เวอร์เนีย คาลิเปอร์ (Vernier Caliper); 110-DBL series, Tonan asia autotech Co., Ltd.
16. เครื่องฉีดเม็ดพลาสติก (Injection machine); C.B.N. Engineering Co., Ltd.
17. เครื่องทดสอบแรงกระแทก (Impact tester); XC-22Z,
18. เครื่องทดสอบการทนต่อแรงดึง; 5965, Instron Universal
19. เครื่องฟูริเออร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR); system 2000, Perkin Elmer
20. เครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ (Raman spectrometer); UM-Labspec6/EU, Horiba scientific
21. กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope, OM); SZ2-ILST T5 SN 1D02459, Olympus microscope digital camera

22. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM); Leo1455VP, Carl Zeiss
23. เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC); TGA/DSC1 STAR[®] system, Mettler Toledo
24. เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง (UV/VIS spectrophotometer); SPECORD 200 plus S/N 2232006C, Lab connection
25. เครื่องวัดสี และวัดความสว่างของฟิล์ม (Colorimetric); Color reader CR-20, Konica Minolta
26. โถดูดความชื้น (Desiccator)

สารเคมี

1. ไคโตซานปู (Crab chitosan 98% deacetylation, $\overline{Mn}$ 1.4×10^5 g/mol); Taming Enterprise Co., Ltd.
2. น้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (60% DRC, High ammonia concentrated natural rubber latex, HANR); TTN Rubber Co., Ltd.
3. พอลิแลคติกแอซิด (Poly (lactic acid), PLA); 4043 D grade (biaxial oriented film), Nature works Co., Ltd
4. พอลิบิวทิลีนอะดิเปต-โค-เทเรฟทาเรท (Polybutylene adipate-co-terephthalate, PBAT); Ecoflex F blend C1200 grade, Unic technology (Thailand) Co., Ltd.
5. เทอริก (Poly (ethylene oxide fatty alcohol), hexadecyl ether, Teric); Commercial grade, East Asiatic (Thailand) Public Co., Ltd.
6. กรดอะซิติก (Acetic acid, CH_3COOH); Analytical reagent grade, Acros
7. 2-อะคริลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพน ซัลโฟนิกแอซิด (2-Acrylamido-2-methy-1-propane sulfonic acid, AMPs); Analytical reagent grade, Sigma-Aldeich
8. ซัลฟูริกแอซิด (98% Sulfuric acid, H_2SO_4); Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
9. กลูโคส (D (+) Glucose anhydrous); Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
10. แอมโมเนียซีเรียม (IV) ไนเตรต (Ammonia cerium (IV) nitrate, $NH_4)_2Ce(NO_3)_6$); Analytical reagent grade, Across organics

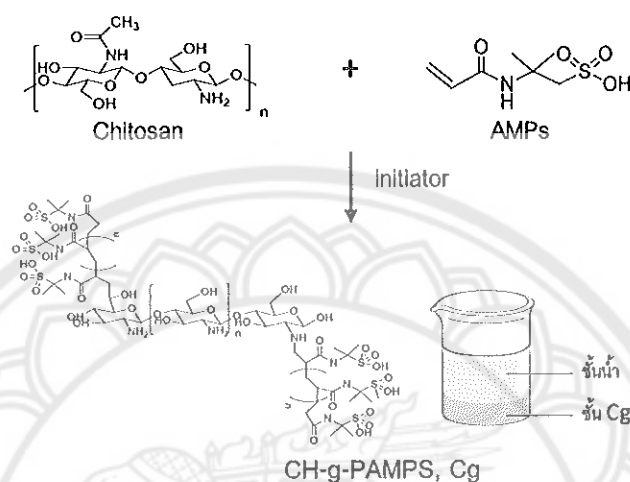
11. โพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต (Potassium persulfate, $K_2S_2O_8$); Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
12. ซิลเวอร์ไนเตรท (Silver nitrate, $AgNO_3$); Analytical reagent grade, RCI Lab scan Co., Ltd.
13. กรดไนตริก (Nitric acid, HNO_3); Analytical reagent grade, Acros
14. แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride, $CaCl_2$); Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
15. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH); Analytical reagent grade, Carlo erba reagent
16. แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์สูง (Gas Nitrogen); HP grade, บริษัททรายทอง จำกัด มหาชน

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. สังเคราะห์โคโตซาน-กราฟ-พอลิ 2-อะโครลามีโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิค แอซิด (โคโตซานดัดแปร) (CH-g-PAMPS, Cg)

เตรียมสารละลายโคโตซานความเข้มข้น 2 %w/v (โคโตซาน 8 g ในสารละลาย 2% กรดอะซิติก 400 mL) บ่มกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จนโคโตซานละลายเป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน เติมน้ำโคโตซานลงในขวดก้นกลมแบบ 3 คอ จากนั้นเติมสารละลายมอนอเมอร์ลงไป (AMPS 10.2882 g ในตัวทำละลาย 15 mL คิดเป็น 1.0 เท่าต่อโมลของโคโตซาน) บ่มกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นลงไป 2.25 mL (0.5 %v/v) บ่มกวนให้เข้ากันเป็นเวลา 15 นาที ปรับระบบให้อยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน จากนั้นค่อย ๆ เติมน้ำโคโตซานของสารริเริ่มปฏิกิริยาด้วยเข็มฉีดยา (syringe) ตามลำดับขั้นที่กำหนด (น้ำตาลกลูโคส 0.2234 g คิดเป็น 0.025 เท่าต่อโมลของโคโตซาน แอมโมเนียมซีเรียม (IV) ไนเตรต 0.6796 g คิดเป็น 0.025 เท่าต่อโมลของโคโตซาน และโพแทสเซียมเพอร์ซัลเฟต 0.3352 g คิดเป็น 0.025 เท่าต่อโมลของโคโตซาน) บ่มกวนสารละลายทั้งหมดให้เข้ากันที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที ปรับเพิ่มอุณหภูมิเป็น 50 °C บ่มกวนต่อเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ภาพ 13) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแบ่งโคโตซานดัดแปรส่วนหนึ่งออก เพื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี โดยนำส่วนดังกล่าวไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้มาล้างด้วยน้ำจำนวนหลายครั้งเพื่อล้างมอนอเมอร์/ไฮโมพอลิเมอร์ของ PAMPS ที่ตกค้างอยู่ในชิ้นงานออก ล้างด้วยน้ำกลั่นในครั้งสุดท้ายก่อนนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของ

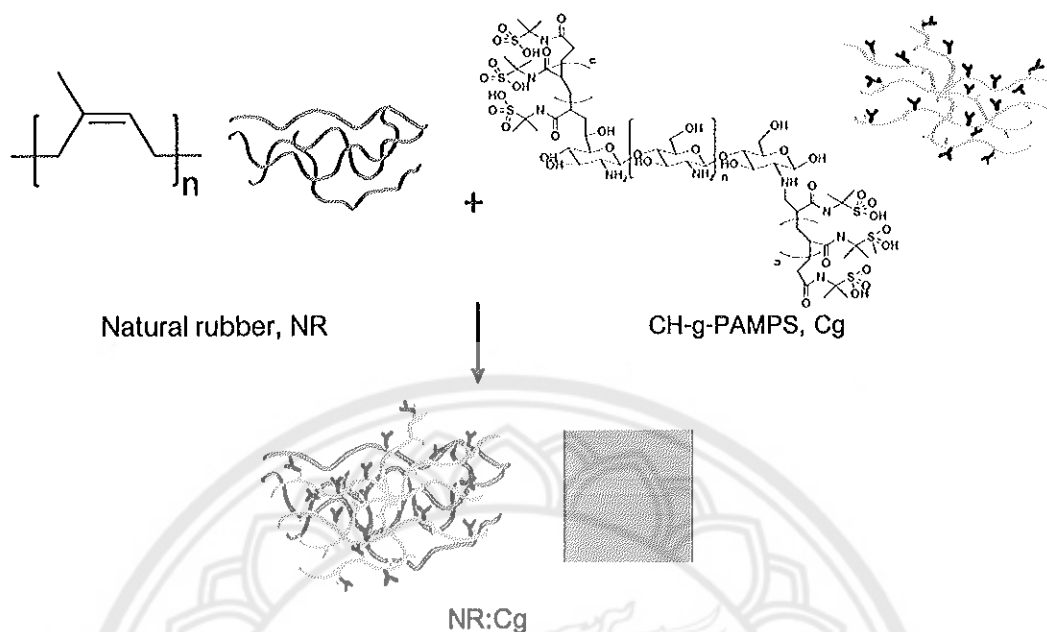
ไคโตซานดัดแปรที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค ATR-IR spectroscopy ในขณะที่ไคโตซานดัดแปรส่วนที่เหลือนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกน้ำ นำสารแขวนลอยที่ได้ไปผสมรวมกับน้ำยางธรรมชาติที่เตรียมไว้ต่อไป



ภาพ 13 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นของไคโตซาน-กราฟ-พอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด

2. การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซานดัดแปร (NR:Cg, NC)

เตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติที่เพิ่มเสถียรภาพด้วยสารลดแรงตึงผิว (เทอริก 4%w/w) ร่วมกับไคโตซานดัดแปรที่ได้จากข้อ 1 (ภาพ 14) ในอัตราส่วนน้ำยางธรรมชาติต่อไคโตซานดัดแปร คือ 9:1 4:1 และ 2:1 w/w ตามลำดับ ปั่นจนอย่างต่อเนืองเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเทลงเพลต ทิ้งให้แห้งใน Hood นำมาล้างด้วยน้ำประปาหลาย ๆ ครั้งเพื่อกำจัดไฮโดรพอลิเมอร์ออกจากชิ้นงาน นำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C จนชิ้นงานแห้ง วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้โดยเทคนิค ATR-IR spectroscopy จากนั้นนำพอลิเมอร์ผสมส่วนที่เหลือไปใช้ในขั้นต่อไป

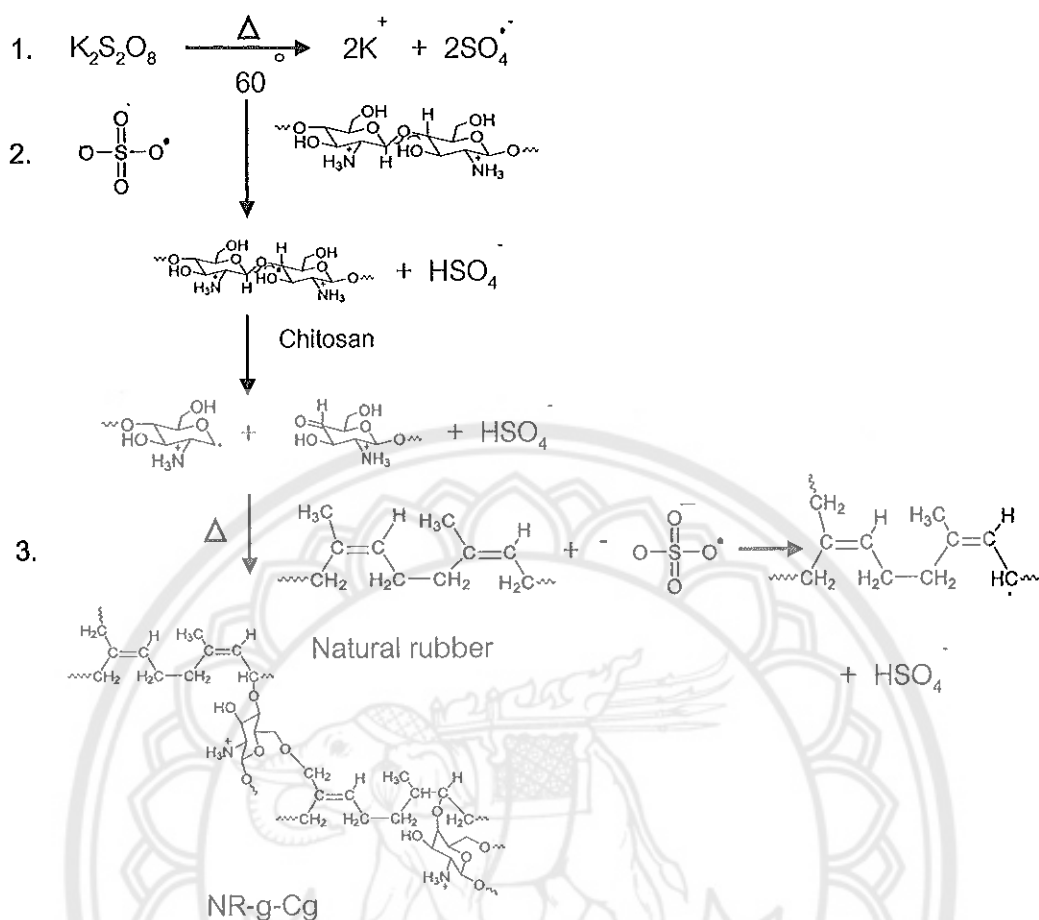


ภาพ 14 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นของการผสมโคโตนดัดแปรกับน้ำยางธรรมชาติ

3. การเตรียมยางธรรมชาติกราฟโคโตนดัดแปร (NR-g-Cg, NgC)

เตรียมยางธรรมชาติกราฟโคโตนดัดแปร โดยเริ่มจากนำโคโตนดัดแปรที่ได้จาก

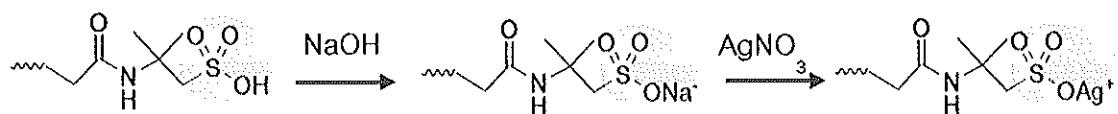
ข้อ 1 เกลงในขวดก้นกลม 3 คอ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C เติมตัวริเริ่มปฏิกริยา $K_2S_2O_8$ (0.025 เท่าของโมลโคโตน) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นค่อย ๆ หยดน้ำยางธรรมชาติที่เพิ่มเสถียรภาพด้วยสารลดแรงตึงผิว (เทอริก 4 %w/w) ลงในสารละลายโคโตนดัดแปรในอัตราส่วนน้ำยางธรรมชาติต่อโคโตนดัดแปร คือ 4:1 w/w บั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดเวลาเทลงเพลตทิ้งให้แห้งใน Hood จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำประปาหลาย ๆ ครั้งเพื่อกำจัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ออกจากชิ้นงานนำไปอบที่อุณหภูมิ 50 °C จนชิ้นงานแห้ง ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้น แสดงดังภาพ 15



ภาพ 15 ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นของยางธรรมชาติกราฟไคโตซานดัดแปร [53]

4. การเตรียมการดูดซับซิลเวอร์ไอออนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซานดัดแปร (NC-Ag⁺)

นำแผ่นพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จากข้อ 2 และ 3 มาแช่ในน้ำเป็นเวลา 2 วัน เพื่อให้น้ำขึ้นงานเกิดการบวมตัว จากนั้นนำมาแช่ในสารละลายเบส (2% โซเดียมไฮดรอกไซด์) เพื่อเปลี่ยนหมู่กรดซัลโฟนิก (SO₃H) เป็นหมู่ซัลโฟเนต (SO₃⁻) เป็นเวลา 1 วัน ล้างชิ้นงานด้วยน้ำปราศจากไอออน เพื่อกำจัดสารละลายเบส นำชิ้นงานที่ได้แช่ในสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดความเข้มข้นต่าง ๆ (ภาพ 16) ในที่มีด่างกับการเติม 0.1 N กรดไนตริก (อัตราส่วนสารละลายซิลเวอร์ไนเตรด:กรดไนตริก 95:5) เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของซิลเวอร์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังสิ้นสุดปฏิกิริยานำสารละลายได้ไปหาปริมาณ Ag⁺ ที่ถูกจับโดยชิ้นงานด้วยเครื่อง FAAS



ภาพ 16 ขั้นตอนการดูดซับซิลเวอร์ไอออนของพอลิเมอร์ผสม

5. การเตรียมพอลิเมอร์คอมพาวนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและยางธรรมชาติผสมโคโตะซานดัดแปรที่มีซิลเวอร์ไอออนในอัตราส่วนต่าง ๆ (PNC-Ag)

เตรียมพอลิเมอร์คอมพาวนด์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดกับยางธรรมชาติผสมกับโคโตะซานดัดแปรที่มีซิลเวอร์ไอออนในอัตราส่วนต่าง ๆ นอกจากนี้ยังศึกษาผลของการเติมสารเพิ่มความเหนียว (Polybutylene adipate terephthalate, PBAT) ต่อสมบัติในด้านต่าง ๆ ของฟิล์มบรรจุภัณฑ์ ทั้งนี้การเตรียมพอลิเมอร์คอมพาวนด์ใช้เครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยว (Single screw) จำนวน 2 รอบ โดยผสมด้วยอัตราเร็ว 50 รอบต่อนาที โดยใช้ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ zone 1-zone 4 165-175 °C (ตาราง 3) อัตราส่วนสารเคมีที่ใช้ดังแสดงใน ตาราง 2

ตาราง 2 อัตราส่วนสารเคมีที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ตัวอย่าง	PLA (wt%)	NR:Cg (wt%)			PBAT (wt%)	Ag ⁺ (%)
		9:1	4:1	2:1		
PLA	100	-	-	-	-	-
P-NC1	80	20	-	-	-	-
P-NC2	80	-	20	-	-	-
P-NC3	80	-	-	20	-	-
P-NC2-Ag1	80	-	20	-	-	0.17
P-NC2-Ag2	80	-	20	-	-	0.29
P-NC2-Ag3 ^{1,2}	80	-	20	-	-	0.82
P-NC2-Ag4 ^{1,2}	80	-	20	-	-	1.50
PB-NC1	70	-	20	-	10	-
PB-NC2	65	-	20	-	15	-
PB-NC3	60	-	20	-	20	-
PB-NC2-Ag3	65	-	20	-	15	0.82

หมายเหตุ: ¹ หมายถึง การใช้ยางธรรมชาติผสมร่วมกับไคโตซานดัดแปรตามข้อ 2 ในการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

² หมายถึง การใช้ยางธรรมชาติกราฟไคโตซานดัดแปรตามข้อ 3 ในการเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ตาราง 3 อุณหภูมิที่ใช้ในการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยว

Barrel temperature (°C)			
Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
165	170	170	175

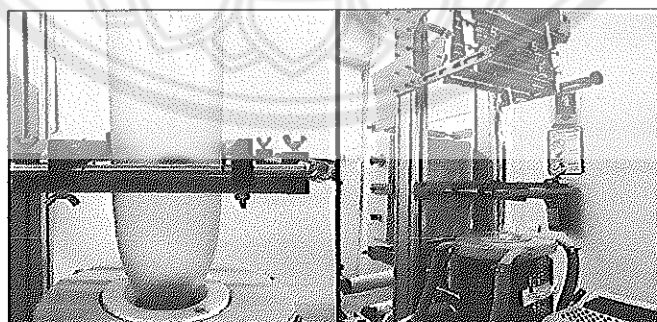
หมายเหตุ: 1 หมายถึง จุดบ่อนเม็ดพลาสติก

2 หมายถึง หัวดาย (die)

6. การเตรียมฟิล์ม และชิ้นงานทดสอบการทนต่อแรงกระแทก

6.1 การเตรียมฟิล์มพอลิเมอร์ผสมโดยการเป่าขึ้นรูป

นำเม็ดพอลิเมอร์ผสมคอมพาวนด์ที่เตรียมได้จากข้อ 5 มาทำการขึ้นรูปเป็นถุงโดยการเป่าด้วยเครื่องเป่าฟิล์ม (Blow film machine) (ภาพ 17) ด้วยอัตราเร็ว 80 รอบต่อนาที โดยใช้ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ zone 1–zone 6 160-175 °C แสดงดังตาราง 4



ภาพ 17 การขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องเป่าขึ้นรูป (Blowing machine)

ตาราง 4 อุณหภูมิที่ใช้ในการเป่าฟิล์มของของบารเรลในเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหนอนเดี่ยวของพอลิเมอร์ผสม

Barrel temperature (°C)					
Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Zone 6
160	170	170	175	170	170

หมายเหตุ: 1 หมายถึง จุดบ่อนเม็ดพลาสติก

2 หมายถึง หัวดาย (die)

6.2 การเตรียมชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมโดยเครื่องฉีดพลาสติก

ในการเตรียมชิ้นงานสำหรับทดสอบการทนต่อแรงกระแทก เตรียมโดยนำเม็ดพอลิเมอร์คอมพาวนด์ที่เตรียมได้ข้อ 5 ขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีดพลาสติก โดยมีอุณหภูมิในส่วนฉีด 175 °C และมีอุณหภูมิในส่วนอุณหภูมิแม่พิมพ์ 80 °C

7. วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเมอร์

7.1 วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่องฟูรีเออร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier infrared spectrometer, IR)

ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ ไคโตซาน และไคโตซานดัดแปรด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ บริษัท Perkin Elmer รุ่น Spectrum GX โดยเตรียมชิ้นงานให้เป็นแผ่นเรียบ ทำการวิเคราะห์ในโหมด Attenuated total reflection Infrared Spectrometry (ATR-IR) ด้วยความยาวคลื่นระหว่าง 400–4000 cm^{-1}

7.2 วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ (Raman spectrometer)

ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ บริษัท Horiba scientific รุ่น UM-LabSpec6/EU โหมด Surface enhanced raman spectroscopy (SERS) โดยทำการตัดตัวอย่างขนาด 2x3 cm^2 วางบนแผ่นใส จากนั้นทำการตรวจวัดโดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ 638 nm ความยาวคลื่น 200–3500 nm

7.3 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของซิลเวอร์ ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรมิเตอร์ (Atomic absorption spectrometer, AAS)

เตรียมสารละลายมาตรฐานของซิลเวอร์ 6 ความเข้มข้น คือ 0.02, 0.06, 0.10, 0.40, 0.80 และ 1.00 ppm ปริมาตร 50 mL ด้วยน้ำปราศจากไอออน เพื่อใช้ในการสร้างกราฟมาตรฐานของซิลเวอร์ นำสารละลายไปวัดค่าการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง FAAS ด้วยความยาวคลื่น 328.07 nm

7.4 วิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ (Optical microscope, OM)

ศึกษาสภาพพื้นผิวของชิ้นงาน และขนาดของอนุภาคโคโตะซานดัดแปรในแผ่นฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง บริษัท Olympus microscope digital camera รุ่น SZ2-ILST T5 SN 1D02459 ที่กำลังขยาย 1 เท่า

7.5 วิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

ศึกษาสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมและฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น Leo1455VP โดยมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบ Thermionic Emission ศักย์เร่งอิเล็กตรอน 20 kV ทั้งนี้การตรวจสอบสัณฐานวิทยา 2 ส่วน คือ ส่วนคอมพาวนด์ และส่วนของฟิล์ม โดยตัวอย่างส่วนคอมพาวนด์เป็นการเก็บในขั้นตอนสุดท้ายของการผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบเกลียวหมุนเดียว โดยจะเก็บชิ้นงานในลักษณะเส้น ทำการจุ่มชิ้นงานในไนโตรเจนเหลว เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทำการหักชิ้นงาน ตัดชิ้นงานด้านที่หักลงบนสตัป และทำการเคลือบพื้นผิวของชิ้นงานด้วยทองคำภายใต้สุญญากาศ วิเคราะห์พื้นผิวของชิ้นงานที่กำลังขยาย 300, 500, 1000 และ 5,000 เท่า ในขณะที่ตัวอย่างฟิล์มพอลิเมอร์ จะทำการเคลือบทองคำก่อนทำการตรวจวัดที่กำลังขยาย 300, 500 และ 1000 เท่า โดยชิ้นงานที่ไม่มีซิลเวอร์ไอออนจะทำการวิเคราะห์ในโหมดตรวจจับสนุญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ในขณะที่ชิ้นงานที่มีซิลเวอร์ไอออน ทำการวิเคราะห์ด้วยโหมดตรวจจับสนุญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering)

7.6 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

ศึกษาสมบัติทางความร้อน โดยศึกษาอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิหลอมผลึก (Crystalline melting temperature, T_m) อุณหภูมิเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (Cold crystallization temperature, T_{cc}) และปริมาณผลึก

(%Crystallinity, %X_c) ด้วยเครื่อง Perkin-Elmer DSC7 โดยชั่งตัวอย่างประมาณ 10 mg ลงใน ถ้วยอะลูมิเนียม (Aluminum pan) พร้อมทั้งทำการปิดผนึก จากนั้นจึงให้ความร้อนครั้งแรกเพื่อล้าง ประวัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมในช่วงอุณหภูมิ -100 °C ถึง 200 °C คงอุณหภูมิไว้ เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นทำการลดอุณหภูมิลงจาก 200 °C ถึง -100 °C และให้ความร้อนอีกครั้ง ในช่วงอุณหภูมิ -100 °C ถึง 200 °C ด้วยอัตราเร็ว 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน การคำนวณปริมาณผลึก ดังแสดงในสมการ (1)

$$X_c (\%) = \left[\left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0} \right) \times \frac{1}{W_{PLA}} \right] \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

เมื่อ	X _c	คือ ปริมาณการเกิดผลึกของพอลิเมอร์
	ΔH _m	คือ เอนทัลปีของการหลอมผลึก
	ΔH _{cc}	คือ เอนทัลปีของการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน
	ΔH _m ⁰	คือ เอนทัลปีทางทฤษฎีของการหลอมผลึก (ΔH _{m,PLA} ⁰ = 93.7 J/g)
	W _{PLA}	คือ อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (weight fraction) ของ PLA ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

7.7 การศึกษาความสามารถในการส่องผ่านของแสงของฟิล์มพอลิเมอร์

ศึกษาความสามารถในการผ่านของแสง UV-Vis ของฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด และ ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด บายธรรมชาติ และโคโพลิซานดัดแปร โดยตัดชิ้นงาน ให้มีขนาด 1x7 cm² จากนั้นนำไปวัดการผ่านของแสงด้วยเทคนิค UV-Vis spectroscopy ที่ความยาวคลื่น 200-900 nm ความละเอียด 0.5 nm

7.8 การศึกษาสี และการส่องผ่านของแสงสว่างของฟิล์มพอลิเมอร์

วัดค่าสีของฟิล์มพอลิเมอร์และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ด้วยเครื่องวัดสี โดยค่าที่วัดได้ มีดังนี้ ค่า L* ซึ่งแสดงถึงความสว่าง (Lightness) ค่า a* จะแสดงถึงสีจากสีเขียว (-a*) ไปเป็นสีแดง (+a*) และค่า b* ซึ่งจะแสดงค่าจากสีน้ำเงิน (-b*) ไปเป็นสีเหลือง (+b*) ดังภาพ

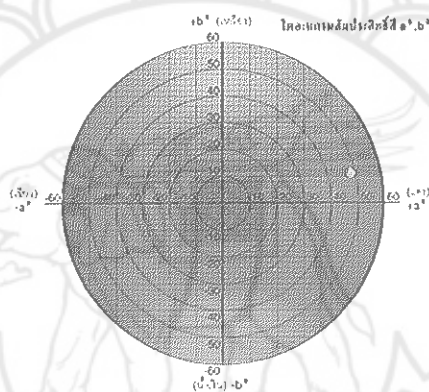
18

ศึกษาความสามารถในการเห็นสีและการส่องผ่านของแสงสว่างของฟิล์ม พอลิเมอร์และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมโดยตัดชิ้นงานให้มีขนาด 10x10 cm² จากฟิล์มที่เป่าในแต่ละสูตร มา 5 ชิ้น จากนั้นนำไปทดสอบเครื่องวัดสี (Colorimeter) จะทำการวัดสีทั้งหมด 5 ตำแหน่งบน

ขึ้นงานต่อโซน คำนวณหาค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่าที่วัดได้จากทั้งหมด 5 โซน ซึ่งค่าความแตกต่างของสี (ΔE) สามารถหาได้ดังสมการ (2)

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \dots\dots\dots (2)$$

เมื่อ L_1^*, a_1^*, b_1^* คือ จุด ๆ หนึ่ง ใน space
 L_2^*, a_2^*, b_2^* คือ สีที่มีการเปลี่ยนเฉดสีไปจะได้อีกจุดใน space
 ΔE คือ ค่าความต่างของสี



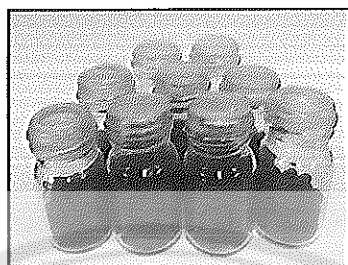
ภาพ 18 การบรรยายสีในระบบ CIE Lab [54]

7.9 การทดสอบการซึมผ่านไอน้ำ (Water vapor transmission rate, WVTR)

วัดค่าการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapor transmission rate, WVTR) ของฟิล์ม PLA และฟิล์ม PLA/NR:Cg โดยตัดแผ่นฟิล์มขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 cm วางบนขวดทดสอบที่มีขนาด 5 mL (บรรจุ silica gel) ให้แนบสนิท (ภาพ 19) ซึ่งน้ำหนักตัวอย่างแผ่นฟิล์มรวมกับขวดทดสอบ นำขวดทดสอบใส่โถควบคุมความชื้นที่ 80 ± 2 %RH ที่อุณหภูมิห้อง (30 ± 2 °C) โดยทำการชั่งน้ำหนักขวดทดสอบทุก ๆ 24 ชั่วโมง (แผ่นฟิล์ม silica gel และขวดทดสอบ) เป็นเวลา 7 วัน ทำการทดสอบสุทธละ 3 ขึ้นงาน คำนวณหาค่าน้ำหนักที่เพิ่มขึ้นต่อพื้นที่ และเวลา คำนวณค่าอัตราการซึมผ่านไอน้ำ [55] โดยคำนวณตามสมการ (3)

$$WVTR (g/h.m^2) = \frac{G/t}{A} \dots\dots\dots (3)$$

เมื่อ G/t คือ ความชื้น, g/h
 A คือ พื้นที่ (พื้นที่ปากขวดทดสอบ), m^2



ภาพ 19 การเตรียมตัวอย่างสำหรับการทดสอบการซึมผ่านไอน้ำ

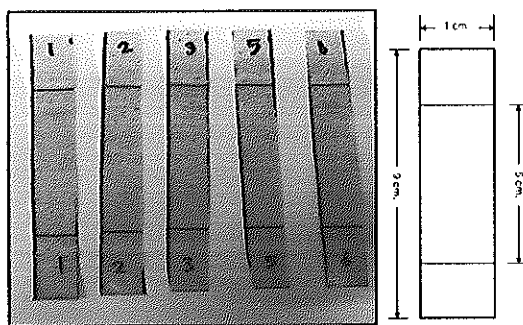
7.10 การทดสอบอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจน (Oxygen gas transmission rate, OTR)

ศึกษาอัตราการซึมผ่านของก๊าซออกซิเจนด้วยเครื่อง 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% ได้ทำการทดสอบสุทธิต่อ 2 ครั้ง

7.11 การทดสอบสมบัติเชิงกล

สมบัติการทนต่อแรงดึง (Tensile testing)

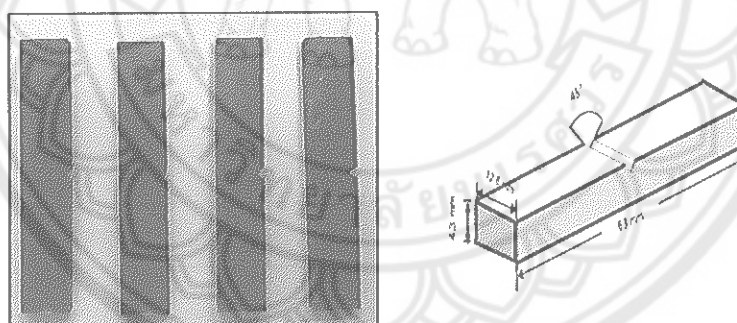
ทดสอบสมบัติการทนต่อแรงดึงของชิ้นงานด้วยเครื่อง Tensile testing machine โดยทำการศึกษาค่าการทนต่อแรงดึง (Tensile strength) ค่าการยืดตัวสูงสุด ณ จุดขาด (Elongation at break) และค่ามอดุลัส (Modulus) โดยตัดชิ้นงานขนาด $1 \times 9 \text{ cm}^2$ (ภาพ 20) ใช้แรงในการทดสอบ (Load Cell) 1 kN ที่ความเร็วในการดึงตัวอย่าง 50 mm/min ตามมาตรฐาน ASTM D 882 ทำการทดลองซ้ำสุทธิต่อ 16 ชิ้น ทั้งชิ้นงานตามแนวเครื่องจักร (Machine direction, MD) และแนวขวาง (Transverse direction, TD) จากนั้นทำการหาค่าเฉลี่ย และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน



ภาพ 20 ลักษณะของชิ้นงานการทดสอบการทนต่อแรงดึง

สมบัติความต้านทานการกระแทก (Impact testing)

ศึกษาค่าความทนต่อแรงกระแทก (Impact strength) ของชิ้นงานที่ขึ้นรูปด้วยเครื่องฉีดพลาสติก (Injection molding machine) ของ C.B.N. Engineering Ltd. โดยชิ้นงานขนาด 63x12.6x4.3 mm รอยบาก (notch) ลึก 2.6 mm และมุมองศา 45° (ภาพ 21) นำชิ้นงานมาทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแรงกระแทกแบบ Izod (Izod Impact test) ยี่ห้อ Model XC-22Z Impact tester ตามมาตรฐาน ASTM E 23 โดยใช้น้ำหนักในการกระแทก 1 kN ทดสอบซ้ำสุทธาระยะประมาณ 5-7 ชิ้น



ภาพ 21 ลักษณะของชิ้นงานการทดสอบการทนต่อแรงกระแทก

8. ศึกษาการหลุดออกของซิลเวอร์ไอออนในชิ้นงาน เมื่อแช่สารละลายที่ pH 3 และ 7

แช่ชิ้นทดสอบขนาด 5x5 cm² ในสารละลาย pH 3 (ปรับความเป็นกรดด้วยสารละลายอะซิติก) และสารละลาย pH 7 (น้ำปราศจากไอออน) ปริมาตร 100 mL ตามระยะเวลาที่กำหนด (1-7 วัน) เมื่อครบกำหนดแต่ละช่วงเวลา นำชิ้นทดสอบออกมาจากสารละลาย ทำการซับน้ำส่วนเกิน นำชิ้นทดสอบดังกล่าวไปใส่ในสารละลายขวดใหม่ ในขณะที่สารละลายที่ได้จะนำไป

วัดหาปริมาณซิลเวอร์ไอออนที่หลุดออกมาจากชั้นทดสอบ โดยใช้เทคนิค FAAS ทำการทดสอบ
สูตรละ 3 ครั้ง

9. การศึกษาประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของแผ่นผลิตภัณฑ์

9.1 การทดสอบประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อ

วางชิ้นงานขนาด 5x5 mm² บนจานเพาะเชื้อ นำตัวอย่างไปบ่มที่อุณหภูมิ 37 °C
เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการทดสอบโดยใช้ยาโคแรมเฟนิคอล 30 mg/mL และฟิล์มพอลิแลคติก
แอซิดเป็นตัวควบคุม (ภาพ 22A) โดยแต่ละสูตรจะทำการทดสอบ 2 ซ้ำ และทดสอบการต้านเชื้อ
กับจุลินทรีย์ทั้งหมด 5 ชนิด คือ

9.1.1 แบคทีเรียแกรมบวก 2 ชนิด คือ *Bacillus cereus* TISTR 1813 และ
Staphylococcus aureus TISTR 746

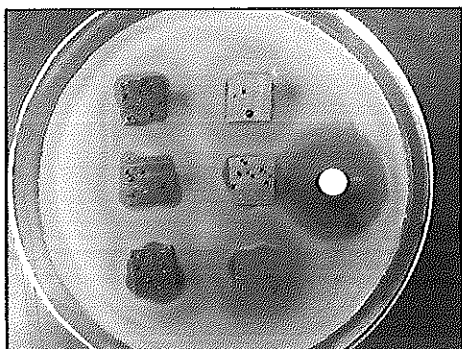
9.1.2 แบคทีเรียแกรมลบ 3 ชนิด คือ *Escherichia coli* TSTR 361, *Salmonella*
typhimurium TISTR 1472 และ *Pseudomonas fluorescens* TISTR 904

วัดประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ด้วยเทคนิค Agar well diffusion การวัดผล
โดยการวัดที่บริเวณใสที่มีการยับยั้ง ตามมาตรฐาน International standards of disk diffusion
method

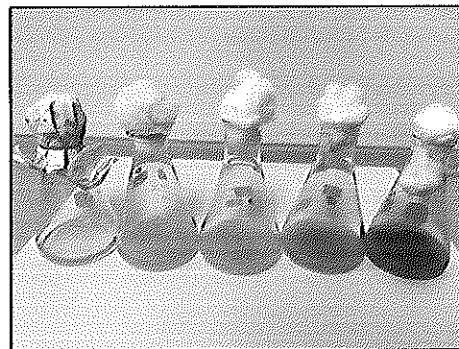
9.2 การทดสอบการนับโคโลนีของจุลินทรีย์

ใส่ฟิล์มพอลิเมอร์ ขนาด 10x10 cm² ลงในหลอดเชื้อจุลินทรีย์ที่มีอาหารเลี้ยงเชื้อ
และมีเชื้อจุลินทรีย์ความเข้มข้นเริ่มต้นประมาณ 1×10^4 - 7×10^6 CFU/mL นำไปบ่มในตู้บ่มเชื้อ
จุลินทรีย์ที่อุณหภูมิ 37 °C เป็นเวลา 6, 24 และ 48 ชั่วโมง (ภาพ 22B) เมื่อครบกำหนดเวลาทำการ
เจือจาง 500 เท่า ก่อนนำจุลินทรีย์ที่เจือจางแล้ว 100 μ L ไปเกลี่ยลงในจานเพาะเชื้อที่ทำมีอาหาร
เลี้ยงเชื้อ นำจานเพาะเชื้อไปบ่มในตู้บ่มเชื้อจุลินทรีย์ที่อุณหภูมิ 37 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อ
ครบกำหนดเวลาทำการคำนวณปริมาณเชื้อจุลินทรีย์ทั้งหมดที่เหลืออยู่ รายงานผลเป็นการนับ
จำนวนโคโลนี (log) ในหน่วย CFU/mL และคำนวณร้อยละการลดลงของเชื้อจุลินทรีย์ (%Reduction)
หลังผ่านการทดสอบตามเวลาที่กำหนด ดังสมการ (4)

$$\% \text{ Reduction} = \frac{(N_A - N_B)}{N_A} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$



A



B

ภาพ 22 การทดสอบประสิทธิภาพการต้านเชื้อแบคทีเรียแบบการทดสอบรัศมีการยับยั้งเชื้อ (A) และการนับโคโลนีของจุลินทรีย์ (B)

10. ศึกษาประสิทธิภาพในการใช้งานจริงของแผ่นผลิตภัณฑ์

ศึกษาการประยุกต์ใช้ฟิล์มในการเก็บรักษาเนื้อหมู โดยนำเนื้อหมู 1 ชิ้น มาทำการสไลด์แบ่งครึ่ง โดยชั้นที่ 1 ใส่ในฟิล์มพอลิแลคติกแอซิด (ชุดควบคุม) ในขณะที่ชั้นที่ 2 ใส่ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/NR:Cg ที่เคลือบร่วมกับ Ag^+ 1.5% วางขึ้นทดสอบที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 4 วัน ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของกลิ่น และลักษณะภายนอกที่ปรากฏ

บทที่ 4

ผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแบบแอคทีฟที่มีสมบัติในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากธรรมชาติและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งประกอบด้วย พอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร-ซัลเฟอร์คอมเพล็กซ์ ทั้งนี้ได้แบ่งผลการศึกษาดังต่อไปนี้

1. ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน ไคโตซานดัดแปร และไคโตซานดัดแปรผสมกับยางธรรมชาติ
 - 1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน-กราฟ-พอลิ 2-อะโครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด (Chitosan-g-PAMPS) หรือไคโตซานดัดแปร (Cg)
 - 1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติผสมไคโตซานดัดแปร
2. ศึกษาลักษณะทางกายภาพของไคโตซานดัดแปรผสมกับยางธรรมชาติ
3. ศึกษาประสิทธิภาพในการจับ (adsorption) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ของไคโตซานดัดแปรผสมกับยางธรรมชาติ
4. การเตรียมคอมพาวนด์ และฟิล์มพอลิเมอร์ผสม
 - 4.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างยางธรรมชาติผสมกับไคโตซานดัดแปร
 - 4.2 ผลของปริมาณซัลเฟอร์ในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และไคโตซานดัดแปรผสมกับยางธรรมชาติ
 - 4.3 ผลของพอลิไวนิลอะซิเตท-โค-เทรฟทาเลท (PBAT)
5. สมบัติการต้านจุลินทรีย์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน ไคโตซานดัดแปร และไคโตซานดัดแปรผสมกับยางธรรมชาติ

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมแผ่นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ด้านเชื้อจุลินทรีย์สำหรับอาหาร จากพอลิแลคติกแอซิด ยางธรรมชาติ ไคโตซานดัดแปร และซิลเวอร์ไอออน ในส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์ไคโตซานดัดแปร จากนั้นนำไคโตซานดัดแปรมาผสมกับยางธรรมชาติ 3 อัตราส่วนที่แตกต่างกัน คือ 9:1 4:1 และ 2:1 w/w ตามลำดับ วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน ไคโตซานดัดแปร ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติผสมกับไคโตซานด้วยเทคนิค ATR-IR

1. การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน-กราฟ-พอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด (Chitosan-g-PAMPS) หรือไคโตซานดัดแปร (Cg)

ไคโตซานกราฟพอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด หรือไคโตซานดัดแปร เป็นการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน โดยการทำปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์เซชันร่วมกับ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด มอนอเมอร์ ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญคือ หมู่ซัลโฟนิคแอซิด ($-\text{SO}_3\text{H}$) ซึ่งเป็นหมู่แอนไอออนิกแบบแรง เพื่อให้การคิเลตร่วมกับ Ag^+ ด้วยเทคนิคการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ซึ่งหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิคแอซิดสามารถเปลี่ยนเป็นซัลโฟเนต ($-\text{SO}_3^-$) เมื่อทำการแช่ไคโตซานดัดแปรในสารละลายเบส ทำให้ไคโตซานดัดแปร มีประจุลบประจำตัว ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยน Ag^+ ซึ่งเป็นไอออนบวกในสารละลายได้ และถึงแม้ว่าไคโตซานจะมีหมู่ฟังก์ชันเอมีน (NH_2) ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ แต่เอมีนมีประจุบวกประจำตัว ซึ่งสามารถแลกเปลี่ยนไอออนลบในสารละลายได้เท่านั้น ในขณะที่ Ag^+ เป็นไอออนบวก จึงไม่สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับเอมีนของไคโตซานได้

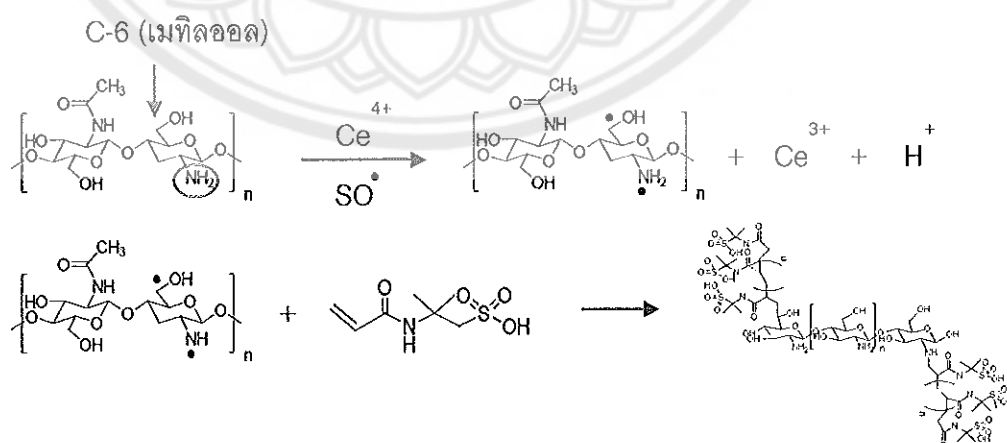
ดังนั้นงานวิจัยชิ้นนี้สนใจสังเคราะห์ไคโตซานดัดแปร โดยใช้ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิคแอซิด ($-\text{SO}_3\text{H}$) เพื่อใช้ในการจับกับ Ag^+ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของไคโตซานดัดแปรให้มีสมบัติด้านเชื้อจุลินทรีย์

ไคโตซานดัดแปร เตรียมได้จากปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์เซชันระหว่างไคโตซาน และ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิดมอนอเมอร์ ในสารละลาย 2% กรดอะซิติก โดยมีสารริเริ่มปฏิกิริยาร่วม คือ สารริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์ $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6/\text{glucose})$ และ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ โดย $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ต้องใช้ร่วมกับ glucose ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์เปลี่ยน Ce^{4+} เป็น Ce^{3+} ในขณะที่ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ สามารถแตกตัวได้เองที่อุณหภูมิต่ำ โดยจะแตกตัวจาก $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ เป็น $2\text{K}^+ + 2\text{SO}_4^-$ [56] การเกิดปฏิกิริยากับกราฟโคพอลิเมอร์เซชันจะเกิดตรงคาร์บอนตำแหน่งที่ 6 (C-6) ที่ติดกับอะตอมของออกซิเจน เรียกคาร์บอนตำแหน่งนี้ว่าเมทิลอล ($-\text{CH}_2\text{OH}$) [57] หรืออาจจะเกิดที่

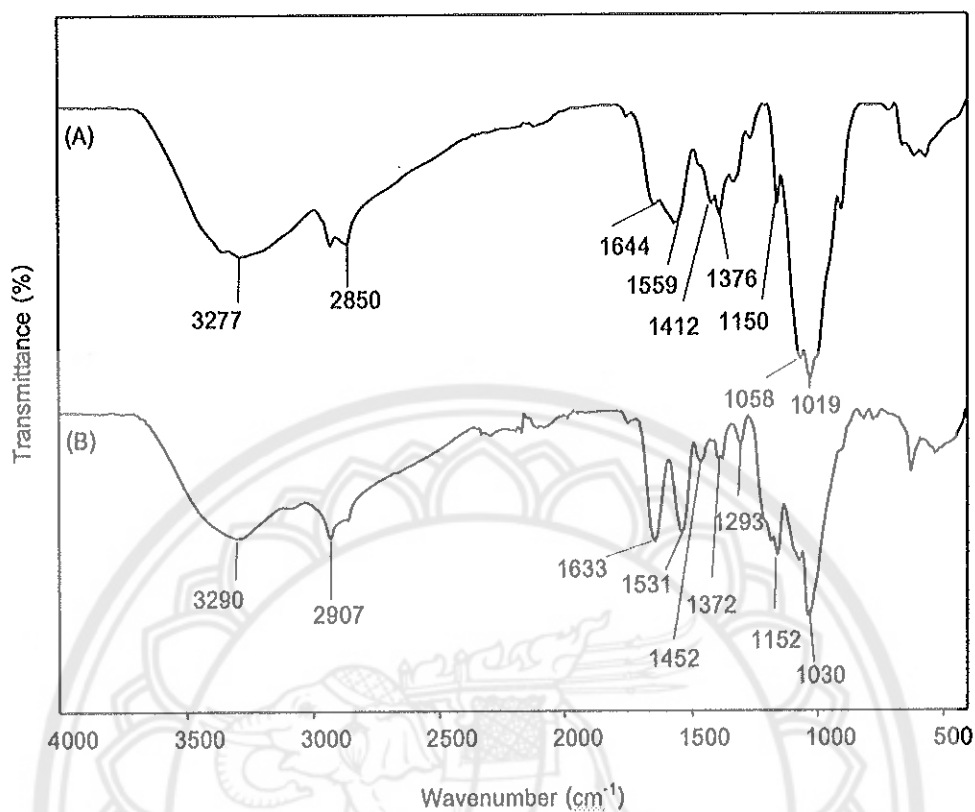
ตำแหน่งของ NH_2 ของไคโตซาน [58] (ภาพ 23) ได้เป็นไคโตซาน-กราฟ-พอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิกแอซิด หรือไคโตซานดัดแปรเกิดขึ้น

ภาพ 24 แสดง ATR-IR สเปกตรัมของ (A) ไคโตซาน และ (B) ไคโตซานดัดแปรหลังการกำจัดไฮโดรพอลิเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาการกราฟโคพอลิเมอร์เซชันขึ้น พบว่า IR สเปกตรัมของไคโตซาน (ภาพ 24 A) พบสัญญาณของ secondary amide $\text{C}=\text{O}$ stretching ของไคตินในไคโตซานที่ไม่ถูกดื้อซิติลเลชัน ที่ตำแหน่ง 1644 cm^{-1} และพบสัญญาณที่แสดงถึงไคโตซานที่ตำแหน่ง 1559 cm^{-1} (N-H bending), 1376 cm^{-1} (C-H bending), 1150 cm^{-1} (C-O-C stretching) และ 1058 cm^{-1} (C-O stretching) ตามลำดับ

หลังทำปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ ATR-IR สเปกตรัมของไคโตซานดัดแปร (Cg) (ภาพ 24 B) พบการปรากฏสัญญาณของทั้งไคโตซาน และพอลิ 2-อะไครลามิโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิกแอซิด (PAMPS) โดยพบการซ้อนกันบางส่วนของสัญญาณที่แสดงถึง O-H stretching ของ PAMPS และ N-H stretching ของไคโตซาน ที่ตำแหน่ง 3290 cm^{-1} พบการขยับของสัญญาณเล็กน้อยที่ตำแหน่ง 1633 cm^{-1} และ 1531 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของ secondary amide $\text{C}=\text{O}$ stretching และ Secondary amide N-H -bending ซึ่งทั้ง 2 สัญญาณดังกล่าวเป็นสัญญาณเอไมด์ของทั้งไคโตซานและ PAMPS นอกจากนี้ยังพบสัญญาณอื่น ๆ ที่แสดงถึง PAMPS ที่ตำแหน่ง 1452 cm^{-1} (C-H bending) 1293 cm^{-1} (SO_2 asymmetric stretching) 1152 cm^{-1} (SO_2 symmetric stretching) และ 1030 cm^{-1} (S=O stretching) ตามลำดับ [51] (ตาราง 5) จึงอาจกล่าวได้ว่า Cg ที่เตรียมได้มี PAMPS กราฟรวมอยู่บนสายโซ่ของไคโตซาน



ภาพ 23 การคาดเดาโครงสร้างทางเคมีของไคโตซานดัดแปรที่เตรียมด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบบรีดอกซ์



ภาพ 24 ATR-IR สเปคตร้าของ (A) ไคโตซาน (CH) และ (B) ไคโตซานดัดแปร (Cg)

ตาราง 5 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน และไคโตซานดัดแปร

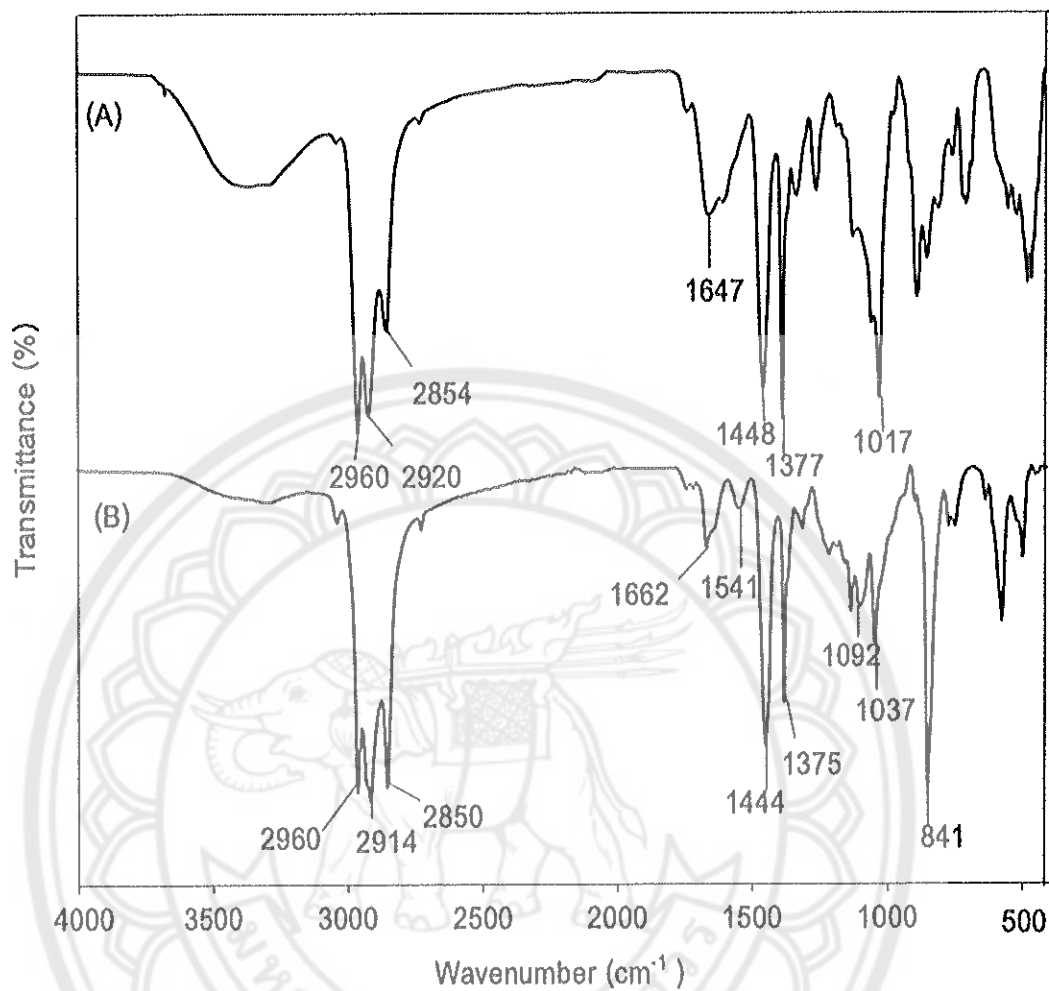
Functional group	Wavenumber (cm ⁻¹)	
	Chitosan	Chitosan-graft-PAMPS
N-H stretching/O-H stretching	3277	3290
C-H symmetrical stretching	2850	2907
Secondary amide C=O stretching	1644	1633
Secondary amide N-H bending	1559	1531
C-O-C stretching	1150	-
C-H bending	1376	1372
SO ₂ asymmetric stretching	-	1293
SO ₂ symmetric stretching	-	1152
S=O stretching	-	1030

2. การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติผสมไคโตซานดัดแปร

ภาพ 25 แสดง IR สเปกตรัมของ (A) ยางธรรมชาติ (NR) และ (B) ยางธรรมชาติผสมไคโตซานดัดแปร (NR:Cg) โดยภาพ 25 (A) ปรากฏสัญญาณที่แสดงถึงโครงสร้างของพอลิไอโซพรีนของ NR ที่ตำแหน่ง 2960 cm^{-1} (CH_3 stretching) 2854 cm^{-1} และ 2920 cm^{-1} (CH_2 stretching), 1647 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ stretching), 1448 cm^{-1} (CH_2 bending) และ 1377 cm^{-1} (CH_3 bending) ตามลำดับ [59]

หลังการผสมน้ำยางธรรมชาติร่วมกับไคโตซานดัดแปรในอัตราส่วนเนื้อยางแห้งต่อไคโตซานดัดแปรเท่ากับ 9:1 พบว่า IR สเปกตรัมของ NR:Cg (ภาพ 25 (B)) พบการปรากฏสัญญาณที่แสดงถึง NR ที่ตำแหน่ง 2960 cm^{-1} (CH_3 stretching) 2850 cm^{-1} และ 2914 cm^{-1} (CH_2 stretching) 1662 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ stretching) 1444 cm^{-1} (CH_2 bending) และ 1375 cm^{-1} (CH_3 bending) และสัญญาณที่แสดงถึง Cg ที่ตำแหน่ง 1541 cm^{-1} และ 1662 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของ Secondary amide NH-bending และ Secondary amide $\text{C}=\text{O}$ stretching ซึ่งเป็นสัญญาณของทั้งไคโตซาน และ PAMPS สัญญาณอื่น ๆ ดังแสดงในตาราง 6

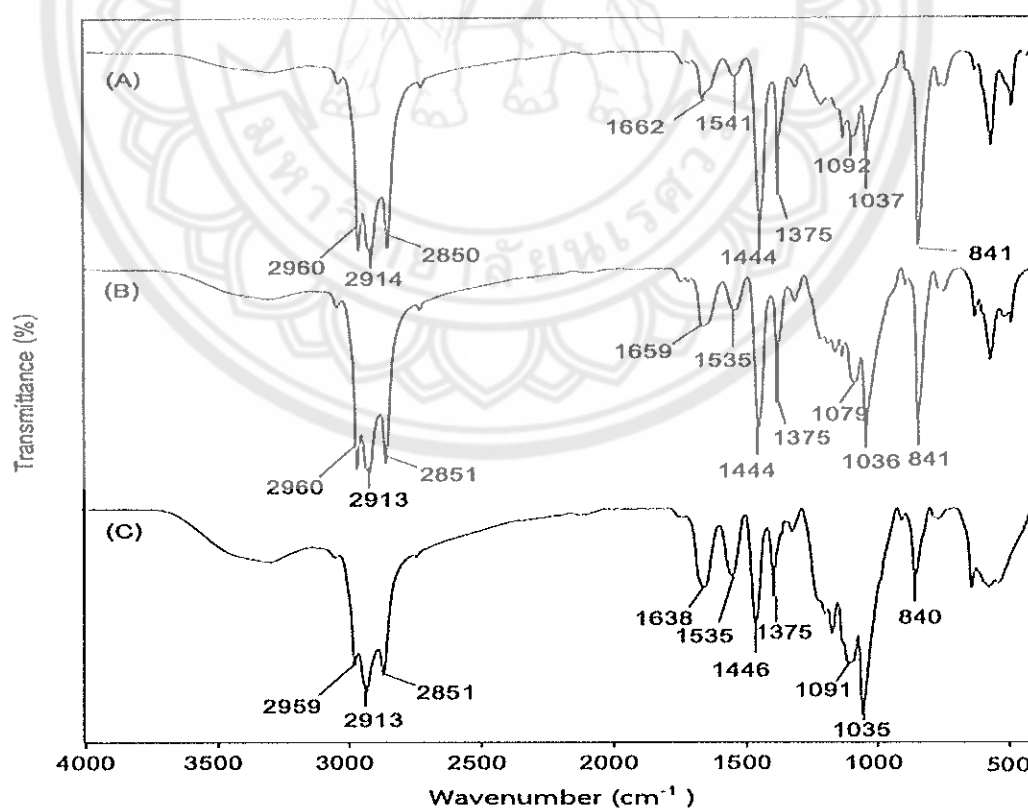
ภาพ 26 แสดงการเปรียบเทียบโครงสร้างของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจากยางธรรมชาติ และไคโตซานดัดแปร ในอัตราส่วน NR:Cg = 9:1, 4:1 และ 2:1 w/w พบว่าความเข้มของสัญญาณที่ตำแหน่ง $1658\text{--}1622\text{ cm}^{-1}$ (Secondary amide $\text{C}=\text{O}$ stretching) และ $1535\text{--}1541\text{ cm}^{-1}$ (Secondary amide N-H bending) ซึ่งแสดงถึงไคโตซาน และ PAMPS เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความเข้มของสัญญาณที่ตำแหน่ง 1444 cm^{-1} (CH_2 bending) และ 1375 cm^{-1} (CH_3 bending) ซึ่งแสดงถึง NR ลดลง ตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น



ภาพ 25 ATR-IR สเปคตร้าของ (A) ยางธรรมชาติ (NR) และ (B) ยางธรรมชาติ/คาร์บอนนาโนทิว (NR:Cg) ในอัตราส่วน 9:1 w/w

ตาราง 6 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติ/ไคโตซาน
ดัดแปร

Functional group	Wavenumber (cm ⁻¹)	
	NR	NR:C
C-H symmetrical stretching	2960	2960
C=C stretching	1647	-
C-H bending of CH ₂	1444	1444
Secondary amide C=O stretching	-	1662
Secondary amide N-H bending	-	1541
C-H bending of CH ₃	1377	1375
SO ₂ symmetric stretching	-	1125
S=O stretching	-	1037



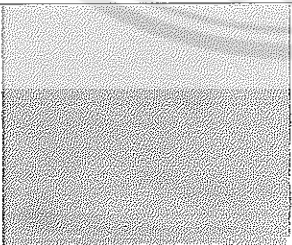
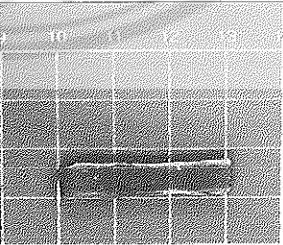
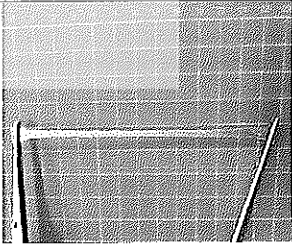
ภาพ 26 ATR-IR สเปกตรัมของ NR:Cg ในอัตราส่วน (A) 9:1 (B) 4:1 และ (C) 2:1 w/w

ศึกษาลักษณะทางกายภาพของไคโตซานดัดแปรผสมกับยางธรรมชาติ

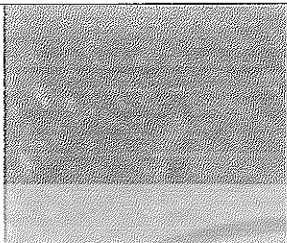
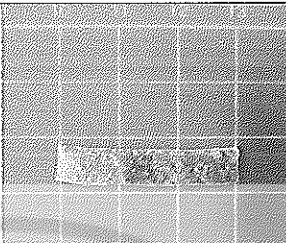
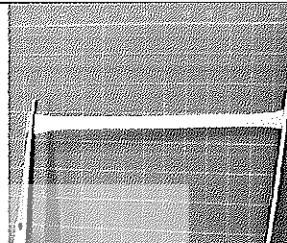
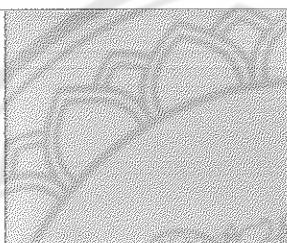
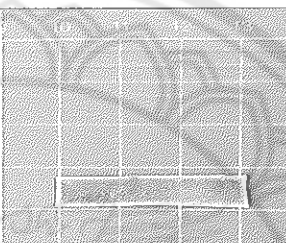
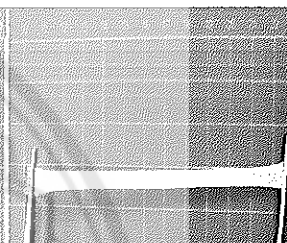
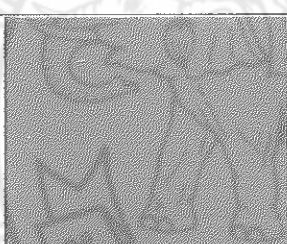
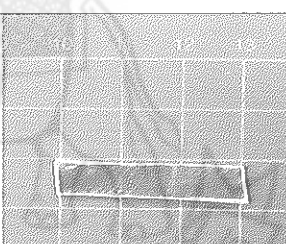
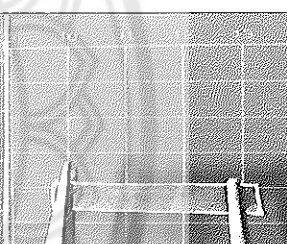
ผสมไคโตซานดัดแปร (Cg) ในสภาวะสารละลายร่วมกับน้ำยางธรรมชาติ (NR latex) ในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน พบว่าการผสม Cg ในทุกอัตราส่วนไม่ปรากฏการแยกเฟสของ Cg ออกจาก NR โดยในอัตราส่วน NR:Cg = 9:1 และ 4:1 w/w ให้ชิ้นงานที่มีสีเหลืองอ่อนใกล้เคียงกับชิ้นงานที่เตรียมจาก NR (นำน้ำยางมาอบแห้ง) ในขณะที่การผสม Cg ในอัตราส่วนที่มากเกินไป (NR:C = 2:1 w/w) พบว่าชิ้นงานมีสีน้ำตาลเข้ม ซึ่งโดยปกติแล้วสีของไคโตซานจะมีสีเหลือง แต่ชิ้นงานที่ได้มีสีน้ำตาลที่เข้มขึ้น อาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยา Maillard (Maillard reaction) [60] จากการทำปฏิกิริยาของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (carbonyl group) กับหมู่อะมิโน (amino group) ของไคโตซานดัดแปร ซึ่งปฏิกิริยานี้จะถูกเร่งเมื่อมีน้ำ และความร้อนในปฏิกิริยา ส่งผลให้ชิ้นงานมีสีน้ำตาลเข้มขึ้นได้

ทดสอบการดึงยืดชิ้นงานของพอลิเมอร์ผสม NR:Cg เทียบกับยางธรรมชาติ พบว่าการผสมไคโตซานดัดแปรทำให้ชิ้นงานมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น (Cg เป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะแข็งเมื่อแห้ง) ทั้งนี้การผสมในอัตราส่วนที่เหมาะสม (NR:Cg = 9:1 และ 4:1) ชิ้นงานยังคงยืดตัวได้ดี ใกล้เคียงกับการยืดตัวของยางธรรมชาติ ในขณะที่อัตราส่วนของไคโตซานที่มากเกินไป (NR:Cg = 2:1) ชิ้นงานไม่สามารถแสดงสมบัติเด่นด้านการยืดตัวของ NR ได้ (ตาราง 7)

ตาราง 7 ภาพถ่ายชิ้นงานยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติผสมไคโตซานดัดแปรที่อัตราส่วนผสมระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซานดัดแปรที่แตกต่างกัน ก่อน และขณะการดึงยืดชิ้นงาน

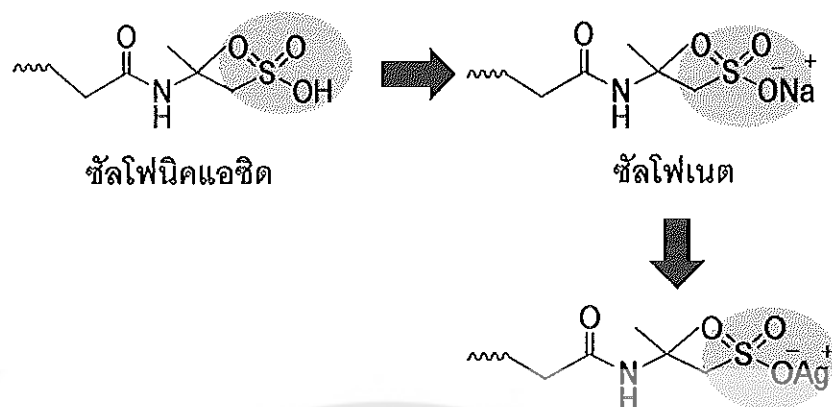
ตัวอย่าง	ภาพถ่ายตัวอย่าง	ก่อนการดึงยืด	ขณะการดึงยืด
NR			

ตาราง 7 (ต่อ)

ตัวอย่าง	ภาพถ่ายตัวอย่าง	ก่อนการดั่งยัด	ขณะการดั่งยัด
NC1 (NR:Cg อัตราส่วน 9:1)			
NC2 (NR:Cg อัตราส่วน 4:1)			
NC3 (NR:Cg อัตราส่วน 2:1)			

ศึกษาประสิทธิภาพในการจับ (adsorption) ซิลเวอร์ไอออนของโคโตซานดัดแปรผสมกับยางธรรมชาติ

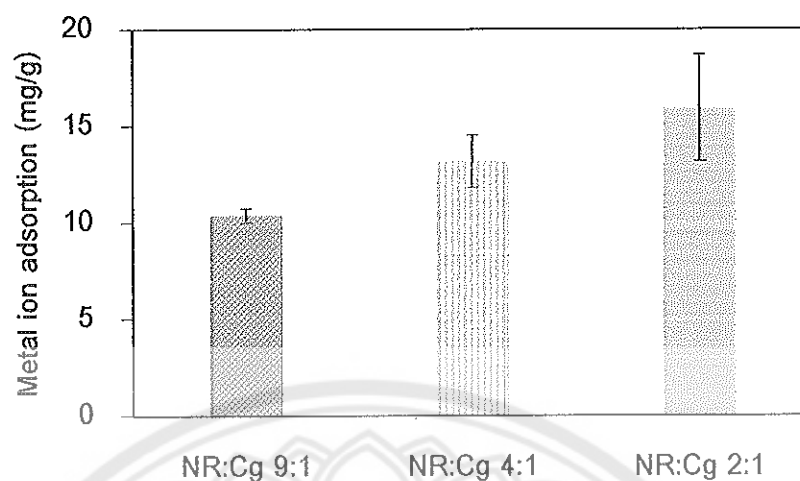
หมู่ซัลโฟนิคแอซิดของ PMAPs ที่กราฟลงบนโครงสร้างของ Cg เป็นส่วนสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาร่วมกับ Ag^+ ทั้ง PAMPS ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ชอบน้ำยังช่วยให้ชิ้นงาน NR:Cg สามารถบวมตัวในน้ำ และเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Ag^+ ในสารละลายได้ ในขณะที่ชิ้นงานที่เตรียมจาก NR เพียงอย่างเดียวพบว่าไม่เกิดการบวมตัว นำชิ้นงานที่ผ่านการแช่น้ำมาแช่ในสารละลาย NaOH เพื่อเปลี่ยนหมู่กรดซัลโฟนิค ($\text{R-SO}_3\text{H}$) เป็นหมู่ซัลโฟเนต (R-SO_3^-) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการจับกับ Ag^+ ในสารละลายด้วย electrostatic interaction [7] (ภาพ 27)



ภาพ 27 ขั้นตอนการเปลี่ยนหมู่กรดซัลโฟนิคเป็นหมู่กรดซัลโฟเนตและการจับกับซิลเวอร์ไอออนในสารละลาย

ภาพ 28 แสดงประสิทธิภาพในการจับกับ Ag^+ ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อมีอัตราส่วนของ NR:Cg ต่าง ๆ กัน ซึ่งโดยทั่วไปประสิทธิภาพในการจับไอออนของโลหะหนักของตัวจับจะขึ้นกับหลายปัจจัย เช่น อุณหภูมิ และความเป็นกรดต่างของสารละลาย โดยในสภาวะที่เป็นกรด ตัวจับจะจับกับไอออนของโลหะหนักได้น้อยลง ซึ่งเกิดจากการแย่งจับของ H^+ ของสารละลายกรด นอกจากนี้ยังขึ้นกับชนิด และจำนวนของหมู่ฟังก์ชันของตัวจับ [7]

โดยในงานวิจัยนี้ได้นำชิ้นงาน NR:Cg ที่เตรียมได้ไปแช่ในสารละลาย Ag^+ ความเข้มข้น 500 ppm ปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่มีการเติมกรดไนตริกเพื่อป้องกันการทำรีดิวซ์ของ Ag^+ พบว่าชิ้นงาน NR:Cg มีประสิทธิภาพในการจับ Ag^+ เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น โดยมีชิ้นงานที่เตรียมจาก NR:Cg ในอัตราส่วน 9:1, 4:1 และ 2:1 มีความสามารถในการจับ Ag^+ 10.13 ± 0.37 , 13.14 ± 1.36 และ 15.89 ± 3.76 mg/g ตามลำดับ



ภาพ 28 ปริมาณซิลเวอร์ไอออน (mg/g adsorbed) ที่เกิดการแลกเปลี่ยนกับยางธรรมชาติผสมไคโตซานดัดแปรที่อัตราส่วนผสมระหว่างยางธรรมชาติและไคโตซานดัดแปรที่แตกต่างกัน

จากผลการทดลองข้างต้น เมื่อพิจารณาทั้งในส่วนของคุณสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ผสม และประสิทธิภาพในการจับโลหะหนัก งานวิจัยนี้เลือกพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg = 4:1 มาทำการจับ Ag^+ สำหรับนำไปผสมร่วมกับ PLA ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน 4 ความเข้มข้น คือ 0.17% (NC2-Ag1) 0.29% (NC2-Ag2) 0.82% (NC2-Ag3) และ 1.50% (NC2-Ag4)

ศึกษาประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของ NR:Cg/ Ag^+ ก่อนนำไปผสมร่วมกับ PLA โดยทำการทดสอบประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ 5 ชนิด ของ NC2-Ag2 และ NC2-Ag3 โดยการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของโซนที่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ (clear zone) พบว่าชิ้นงานมีประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยมีประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ทั้งแกรมบวก และแกรมลบ ในช่วง 10-15 mm (ตาราง 8) โดยพบว่าสามารถยับยั้งเชื้อ *E. coli* ได้ดีที่สุด ทั้งนี้แม้ว่าจะมีงานวิจัยของ Lin S, et al. ในปี ค.ศ. 2015 [6] ได้รายงานไคโตซานสามารถยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ได้ เนื่องจากไคโตซานมีประจุบวกของเอมีน ทำให้สามารถเกิดอันตรกิริยากับเยื่อหุ้มเซลล์ของแบคทีเรียชนิดแกรมลบได้ นำไปสู่การรั่วไหลของโปรตีน และองค์ประกอบภายในเซลล์ แต่ในงานวิจัยนี้ได้ทดสอบแล้วพบว่าชิ้นงานทั้งไคโตซาน และไคโตซานดัดแปรไม่สามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้ ทั้งนี้เนื่องจากเนื้อมาจากหมู่เอมีนของทั้งไคโตซาน และไคโตซานดัดแปรไม่มีประจุบวก รวมทั้ง NR มีความไม่ชอบน้ำสูง จึงทำให้ Cg ที่อยู่ใน NR หลุดออกมาได้ยาก และ

การยับยั้งได้ยากของชิ้นงาน ดังนั้นผลการต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่ได้ในงานวิจัยครั้งนี้ จึงน่าจะเป็นผลมาจาก Ag^+ เพียงอย่างเดียว จึงอาจกล่าวได้ว่า Ag^+ ช่วยให้งานด้านจุลินทรีย์ได้ [34, 47, 61,62]

ตาราง 8 ประสิทธิภาพการต้านเชื้อจุลินทรีย์ 5 ชนิด

ตัวอย่าง	ระยะเคลียร์โซน (มิลลิเมตร)				
	<i>B. cereus</i> (+)	<i>S. aureus</i> (+)	<i>E. coli</i> (-)	<i>S. typhimurium</i> (-)	<i>P. fluorescens</i> (-)
CH	-	-	-	-	-
Cg	-	-	-	-	-
NC2-Ag2	10	12	15	12	10
NC2-Ag3	12	15	15	12	12

การเตรียมคอมพาวนด์และฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

1. ผลของอัตราส่วนระหว่าง NR:Cg

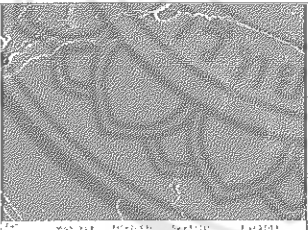
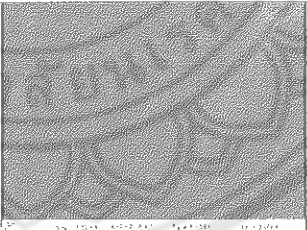
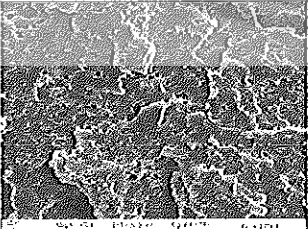
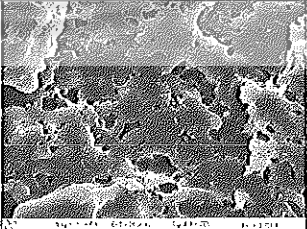
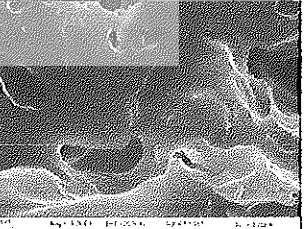
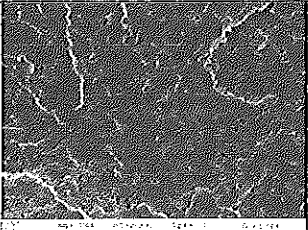
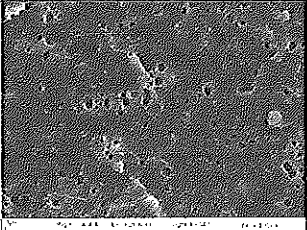
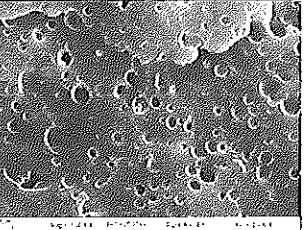
ตาราง 9 แสดงภาพถ่าย SEM ของการหักชิ้นงาน PLA และพอลิเมอร์ผสมคอมพาวนด์ระหว่าง PLA กับ NR:Cg ในอัตราส่วน 80:20 โดยมีอัตราส่วนของ NR:Cg เท่ากับ 9:1, 4:1 และ 2:1 w/w ตามลำดับ ทั้งนี้ในการศึกษาพื้นฐานวิทยาของ PLA ในส่วนของการหักชิ้นงานจะนำเม็ดพลาสติก PLA มาผ่านเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยวเพื่อให้มีลักษณะเป็นเส้น ก่อนนำไปจุ่มแช่ในไนโตรเจนเหลว จากนั้นจึงทำการหักชิ้นงาน เพื่อให้เหมือนกับตัวอย่างของพอลิเมอร์ผสมอื่น ๆ ที่จะศึกษาพื้นฐานวิทยา โดยใช้พอลิเมอร์ผสมหลังจากออกจากเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยว ซึ่งจะทำให้การเก็บตัวอย่างในลักษณะเส้นเช่นเดียวกัน

จากผลการทดลองพบว่าพื้นผิวบริเวณรอยหักของ PLA มีลักษณะเรียบ ซึ่งแสดงถึงการหักแบบเปราะ การผสมร่วมกับ NR:Cg พบว่าพื้นผิวมีลักษณะขรุขระมากขึ้น พบฟองอากาศจำนวนมากอยู่ในชิ้นงาน แต่ไม่พบการแยกเฟสอย่างชัดเจนระหว่าง PLA กับ NR:Cg ยกเว้นสูตรที่มีอัตราส่วน NR:Cg = 2:1 w/w ที่เริ่มสังเกตเห็นการแยกเฟสของ NR:Cg ออกจาก PLA บางส่วน

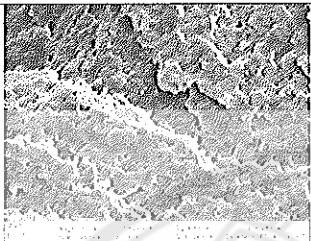
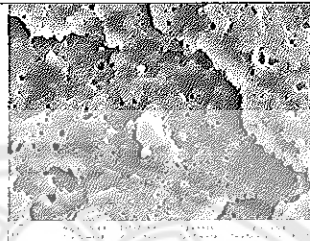
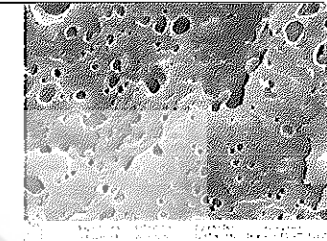
ตาราง 10 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยกล้องถ่ายภาพพบว่าฟิล์ม PLA มีลักษณะใส ขึ้นรูปยาก ฟิล์มเกิดรอยยับขณะเป่าขึ้นรูปได้ง่าย การผสม NR:Cg ในทุกอัตราส่วนช่วยให้เป่าฟิล์ม PLA ได้ง่ายขึ้น ฟิล์มเกิดการยับลดลงอย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มที่ผสม NR:Cg มีสีน้ำตาลอ่อน และมีสีเข้มขึ้นตามอัตราส่วนของไคโตซาน

ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนั้นยังพบการกระจายตัวของอนุภาคขนาดเล็กของไคโตซานอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน และมีจำนวนมากขึ้นตามอัตราส่วนของไคโตซานที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้แม้ว่าในขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับไคโตซานกราฟโคพอลิเมอร์จะให้ชิ้นงานที่มีความเข้ากันได้ดี โดยปรากฏเฟสเพียงเฟสเดียว แต่การผสมแบบหลอมโดยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอน น่าจะมีส่วนให้เกิดการแยกเฟสของไคโตซานออกจากยางธรรมชาติ ซึ่งการแยกตัวของไคโตซานดังกล่าวสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์ (Optical microscope, OM) ที่กำลังขยาย 1 เท่า โดยพบว่าฟิล์ม PLA ปรากฏอนุภาคขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วไปบนแผ่นฟิล์ม ซึ่งในกรณีของ PLA บริสุทธิ์ อนุภาคนี้น่าจะเป็นสารเติมแต่ง (additive) ที่ผู้ผลิตเติมเข้าไป ในขณะที่ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมพบการกระจายของอนุภาคไคโตซานอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน โดยอนุภาคนี้น่าจะมีจำนวน และขนาดเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของไคโตซานที่เพิ่มขึ้น

ตาราง 9 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน ที่เตรียมจากการหักชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการผสมโดยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอน ณ ขั้นตอนสุดท้าย

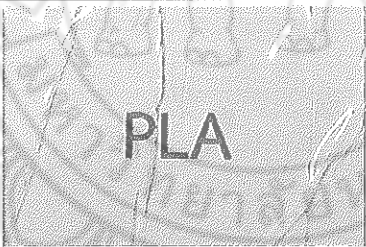
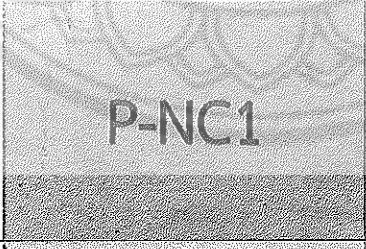
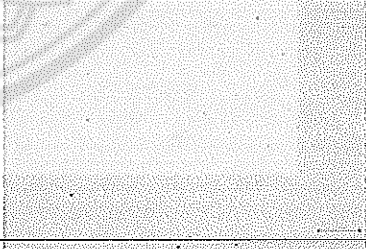
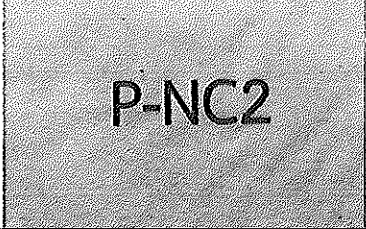
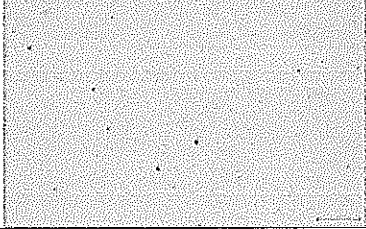
ตัวอย่าง	กำลังขยาย		
	300x	1000x	5000x
PLA			
P-NC1			
P-NC2			

ตาราง 9 (ต่อ)

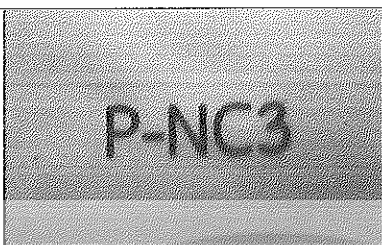
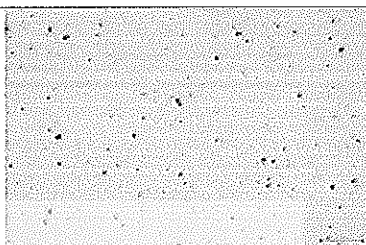
ตัวอย่าง	กำลังขยาย		
	300x	1000x	5000x
P-NC3			

หมายเหตุ: - ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ ฟิล์มเกิดการเสียสภาพขณะวิเคราะห์

ตาราง 10 ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน

ตัวอย่าง	ภาพถ่ายตัวอย่าง	ภาพถ่าย OM (1x)
PLA		
P-NC1		
P-NC2		

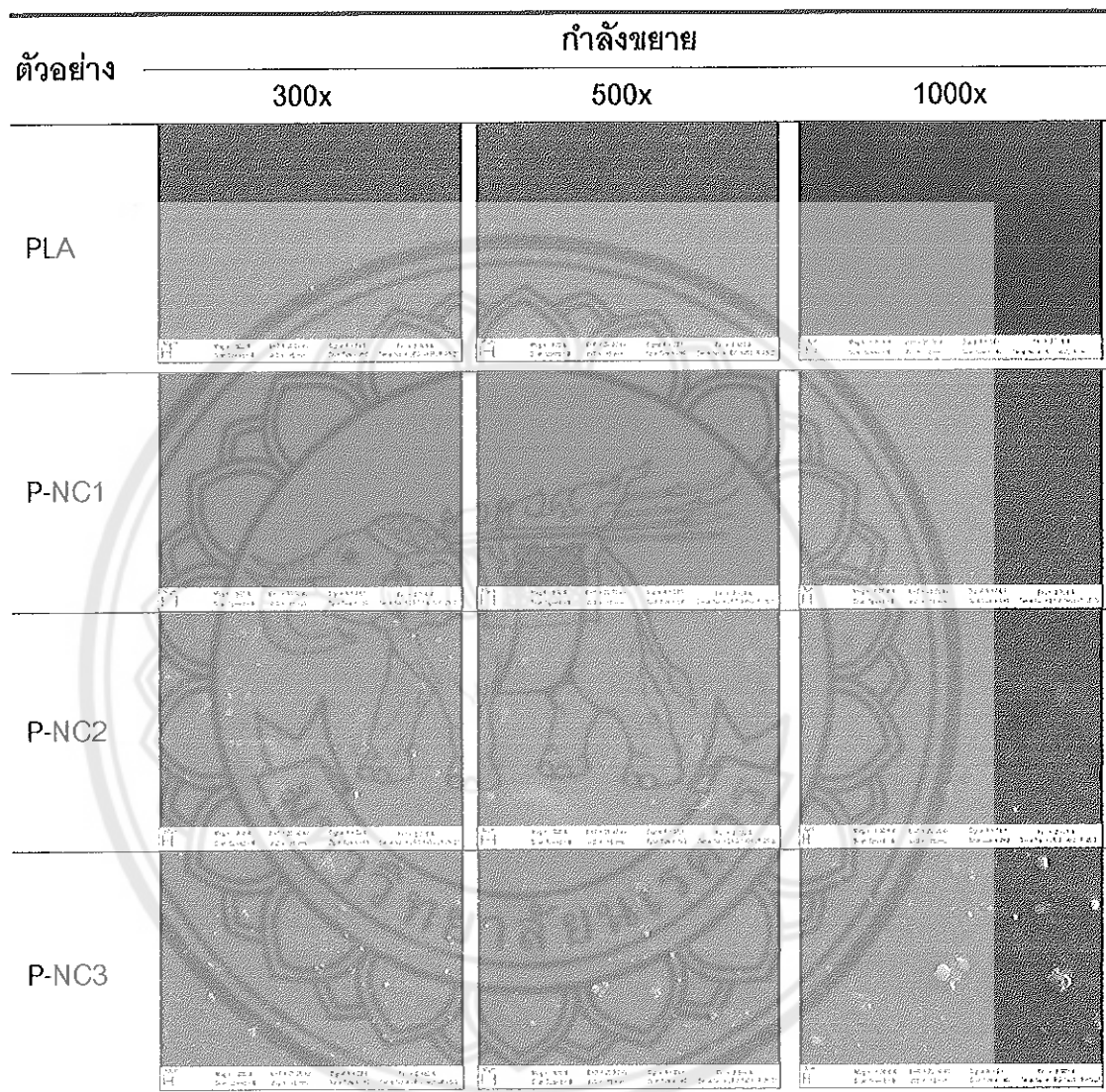
ตาราง 10 (ต่อ)

ตัวอย่าง	ภาพถ่ายตัวอย่าง	ภาพถ่าย OM (1x)
P-NC3		

ตาราง 11 แสดงภาพถ่าย SEM ของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าฟิล์ม PLA มีลักษณะพื้นผิวที่เรียบ มีอนุภาคนาขนาดเล็กของสารเติมแต่งประมาณ 1-5 μm กระจายอยู่ทั่วไปทั้งชิ้นงาน ในขณะที่ภาพ SEM ของพอลิเมอร์ผสมทุกสูตรพบอนุภาคนาขนาดเล็กกระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน ซึ่งอนุภาคนาดังกล่าวน่าจะเป็นอนุภาคของยาง และไคโตซานที่ไม่ละลาย (soluble) และแยกตัวออกจาก PLA โดยอนุภาคนา ดังกล่าวน่าจะมีขนาดใหญ่ขึ้นจากขนาดน้อยกว่า 3 μm เป็นขนาดประมาณ 10 μm ตามอัตราส่วนไคโตซานที่เพิ่มขึ้น

จากผลดังกล่าวอาจกล่าวได้ว่า NR:Cg บางส่วนสามารถเข้ากันได้ (partially compatible) กับ PLA ในขณะที่ NR:Cg บางส่วนเกิดการแยกเฟสออก ซึ่งการแยกเฟสดังกล่าวน่าจะเกิดจากการผสมแบบหลอม ซึ่งทำให้ Cg ที่อยู่เป็นเนื้อเดียวกับ NR ในตอนต้นเกิดการแยกตัวออก ทั้งแรงยึดเกาะระหว่างรอยต่อของ PLA กับ NR และ Cg เป็นการยึดกันแบบอ่อน (weak interfacial adhesion) [40] แรงกระทำระหว่างพื้นผิวกับโมเลกุลของพอลิเมอร์แต่ละตัวต่ำ (low interfacial interactions) [63] ทำให้อาจเกิดจากการหดตัวและการรวมกลุ่มกันของทั้ง NR และ Cg ที่แตกต่างจาก PLA จึงทำให้เกิดการแยกตัวออกของ NR และ Cg ออกจากเฟสของ PLA [42] โดยพบผลของการแยกตัวออกดังกล่าวเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น

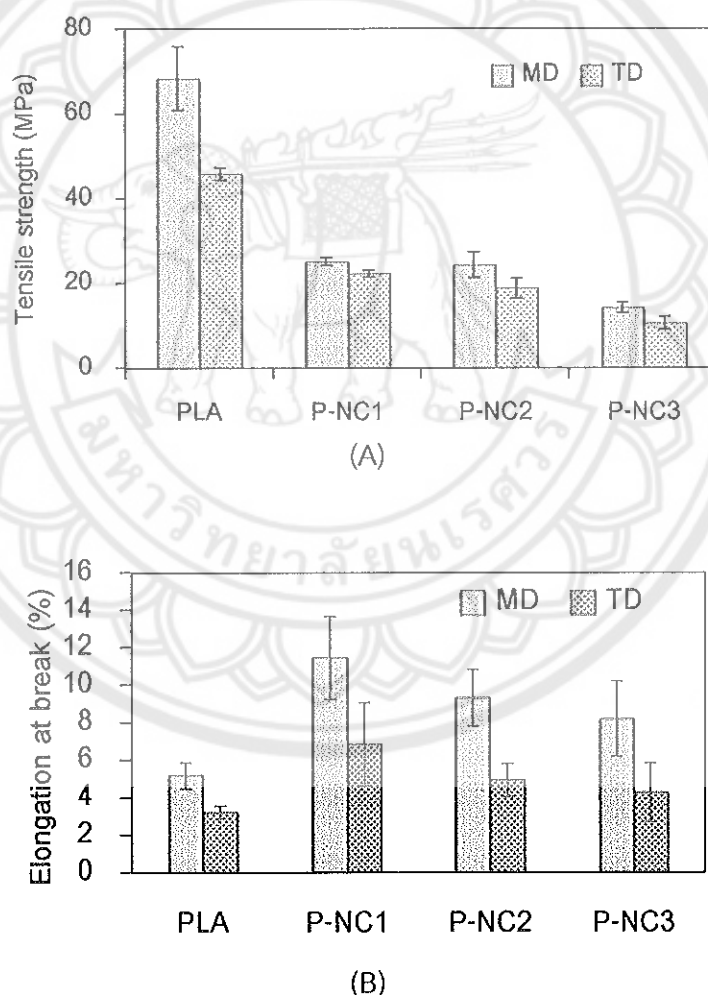
ตาราง 11 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/ NR:C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน



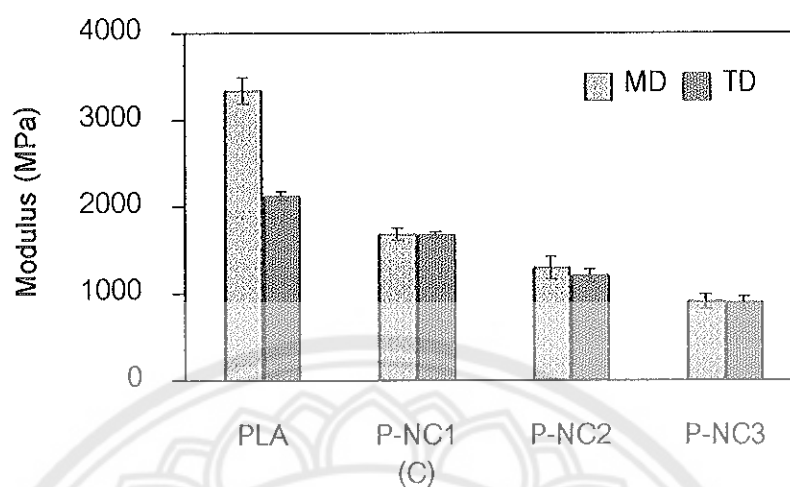
จากภาพถ่าย SEM ของฟิล์มอาจกล่าวได้ว่า NR:Cg มีบางส่วนที่เข้ากันได้ และบางส่วนที่ไม่เข้ากับ PLA เนื่องจาก NR:Cg ในขั้นตอนการเตรียมมีขนาดอนุภาคใหญ่ เมื่อผสมร่วมกับ PLA พบว่ามีขนาดอนุภาคเล็กลง เนื่องจากมีบางส่วนที่ละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกับ PLA ในขณะที่อนุภาคส่วนที่เหลืออยู่ คือ ส่วนที่เข้าไม่ได้กับ PLA จึงปรากฏการแยกเฟสออกมาจากเฟสของ PLA ส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทั้งในแนวขวาง (Transverse direction, TD) และแนวเครื่องจักร (Machine direction, MD) มีค่าความทนต่อแรงดึง และค่ามอดูลัสลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์ม PLA ซึ่งการลดลงของสมบัติความทนต่อแรงดึงจาก 68 MPa เป็น 14 MPa และมอดูลัสจาก

3334 MPa เป็น 900 MPa ถึงแม้ว่า NR:Cg มีบางส่วนที่เข้ากับ PLA ได้ แต่กลับพบว่าค่าความทนต่อแรงดึง และค่ามอดูลัสมีค่าลดลง เป็นผลมาจากการเพิ่มส่วนนุ่ม (soft segment) ของ NR ในขณะเดียวกันการแยกเฟสของ NR:Cg ออกจากเฟสของ PLA ก็ส่งผลให้ความทนต่อแรงดึง และค่ามอดูลัสลดลงเช่นเดียวกัน [42] อย่างไรก็ตามส่วนนุ่มของ NR พบว่ามีส่วนช่วยเพิ่มค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาดจากค่า 5 % เป็น 11.4 % (ภาพ 29)

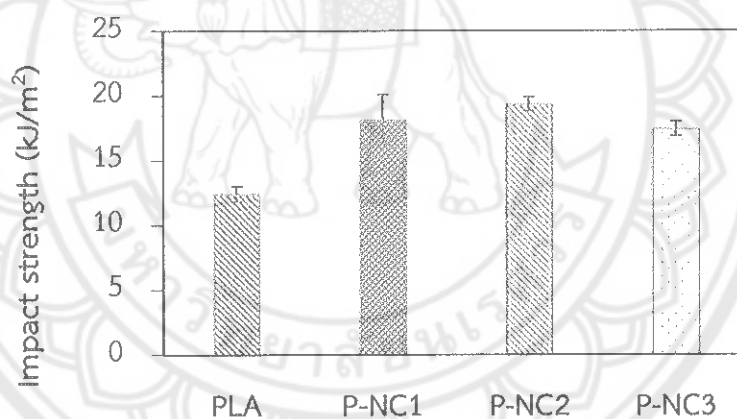
จากภาพ 30 ค่าความทนต่อแรงกระแทกพอลิเมอร์ผสม พบว่าพอลิเมอร์ผสมทุกสูตรมีค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงกว่า PLA เพียงอย่างเดียว โดยพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ NR ที่มากกว่า พบว่าช่วยให้ชิ้นงานสามารถยืดตัวออก [64] และมีค่าความทนต่อแรงกระแทกที่ดีกว่า



ภาพ 29 (A) ค่าความทนต่อแรงดึง (B) ค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และ (C) ค่ายังมอดูลัสของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกันทั้งในแนวเครื่องจักร (MD) และแนวขวาง (TD)



ภาพ 29 (ต่อ)



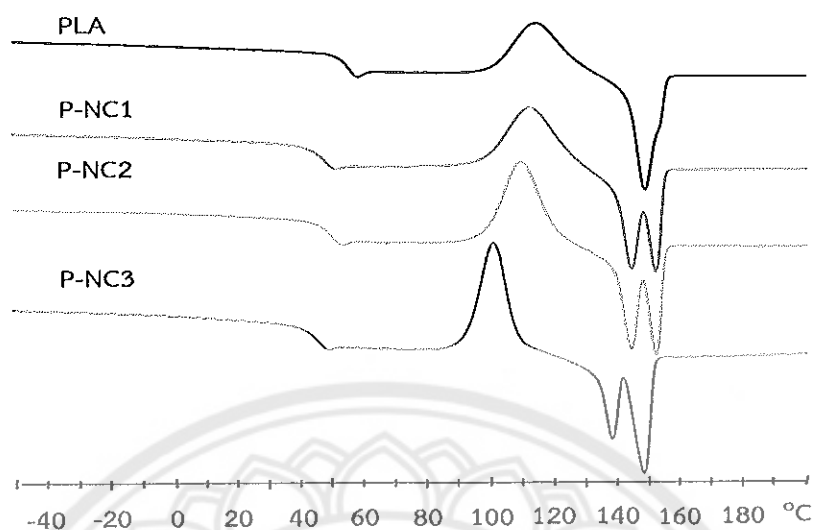
ภาพ 30 ค่าความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม (ภาพ 31 และ ตาราง 12) พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่า T_g ต่ำกว่าค่า T_g ของฟิล์ม PLA และมีค่าลดลงตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าลดลงประมาณ 7°C ถึง 11°C (ทั้งนี้ไม่มีหลายงานวิจัยรายงานว่ายางธรรมชาติ และ ไคโตซานไม่มีส่วนในการเปลี่ยนแปลงค่า T_g ของ PLA) [9, 63] จึงอาจกล่าวได้ว่า Cg ที่ผสมร่วมกับ NR สามารถแสดงพฤติกรรมคล้ายสารพลาสติไซเซอร์ (plasticizing agent) ช่วยเพิ่มการขยับไต่ของ PLA ทำให้ PLA มีค่า T_g ลดลง [65-67]

ศึกษาค่าอุณหภูมิในการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (cold crystallization Temperature, T_{cc}) ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนสถานะจากอสัณฐานเป็นผลึก (reorganization) ในระหว่างการให้ความร้อน พบว่า T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเปลี่ยนแปลงไปจาก T_{cc} ของฟิล์ม PLA บริสุทธิ์ จึงอาจกล่าวได้ว่าการปรากฏของอนุภาค NR และ Cg มีส่วนสำคัญต่อพฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA ซึ่งผลกระทบบ้างกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Pongtanayut K, et al. [40] ที่พบว่าการผสม PLA ร่วมกับ NR ซึ่งปรากฏการแยกเฟสของ NR ออกจาก PLA ส่งผลกระทบต่อการเกิดผลึกของ PLA ในขณะที่ ENR ซึ่งเข้ากับ PLA ได้ดีกว่า (ไม่ปรากฏการแยกเฟสระหว่าง ENR ออกจาก PLA) ไม่พบการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นของ PLA ซึ่งในงานวิจัยนี้ Cg บางส่วนสามารถเกิดอันตรกิริยาเข้ากันได้กับ PLA (ค่า T_g ลดลง) ในขณะที่ NR และ Cg บางส่วนยังคงมีการกระจายตัวเป็นอนุภาคนาโนขนาดเล็กอยู่ในเมทริกซ์ของ PLA ซึ่งอนุภาคนาโนดังกล่าวน่าจะมีส่วนสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมการเกิดผลึกของ PLA ทำให้ PLA เกิดผลึกได้ง่ายขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง (T_{cc} ลดลง) นอกจากนี้ผลที่ได้ยังสอดคล้องกับการขยับของค่า 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 [68, 69]

นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของค่าพลังงานความร้อนในการเกิดผลึก (cold crystallization enthalpy, ΔH_{cc}) ยังบ่งบอกถึงการเพิ่มขึ้นของอัตราการเคลื่อนที่ของโมเลกุล (relaxation rate exhibited) ในการพอร์มโครงสร้างผลึกของ PLA ส่งผลให้โครงสร้างผลึกขนาดใหญ่มีอัตราส่วนเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น [25]

ค่าอุณหภูมิหลอมผลึก (melting peaks, T_m) ของพอลิเมอร์ผสม มีการแยกออกเป็น 2 พีค ซึ่งแสดงถึงการจัดเรียงตัวใหม่ของผลึกที่มีความแตกต่างกัน โดยผลึกที่มีความสมบูรณ์ (perfect crystals) หรือผลึกที่มีโครงสร้างผลึกขนาดใหญ่กว่า จะมีค่า T_m ที่สูงกว่า ซึ่งจะเห็นได้ว่าอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น จะมีส่วนของผลึกที่มีความสมบูรณ์กว่ามากกว่า ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลของค่า T_{cc} และค่า ΔH_m ดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว น่าจะเกิดจากอนุภาค Cg ส่งผลให้เกิดการพอร์มนิวเคลียสที่เสถียร (stable nuclei) เพิ่มขึ้น ผลึกจึงมีขนาดใหญ่และมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น



ภาพ 31 DSC เทอร์โมแกรมของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน

ตาราง 12 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2

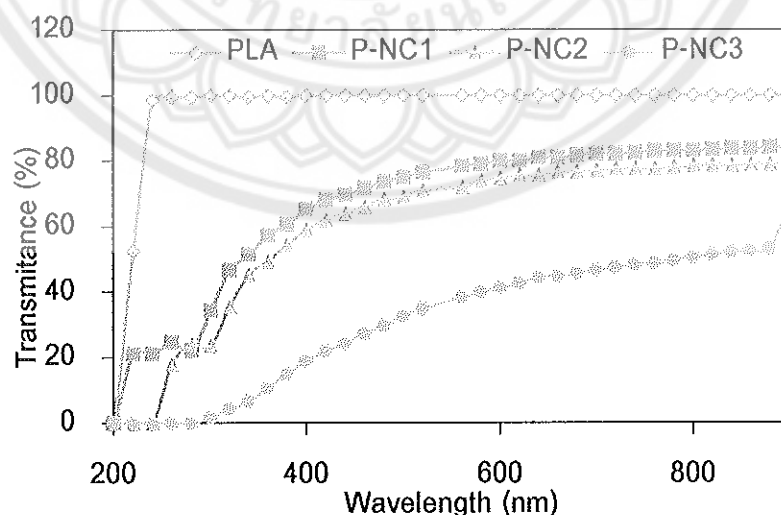
ตัวอย่าง	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PLA	53.51	114.51	148.38	27.83	27.20	0
P-NC1	45.56	112.34	144.05, 151.71	29.00	30.14	1.52
P-NC2	47.87	109.52	143.71, 151.70	28.40	30.86	3.28
P-NC3	43.06	100.69	137.72, 147.85	30.98	36.12	6.86

สมบัติการส่องผ่านของแสงของฟิล์มพอลิเมอร์

การใช้งานฟิล์มพอลิเมอร์เป็นฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหาร การผ่านของแสงไปยังอาหารมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนสมบัติของอาหาร โดยเฉพาะช่วงความยาวคลื่น 280 nm

(UV-B radiation) ที่พบว่ามีส่วนในการเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันของไขมัน (lipid) ในอาหาร ทำให้อาหารที่มีไขมันเกิดการเสื่อมสภาพเร็วขึ้น โดยอาหารที่มีไขมันเป็นองค์ประกอบ เช่น เนื้อสัตว์ต่าง ๆ [9, 65, 70] จากผลการทดลองพบว่าฟิล์ม PLA ซึ่งมีลักษณะใส แสงที่มีความยาวคลื่น 280 nm สามารถผ่านได้ 100% การเติม NR:Cg ช่วยลดการผ่านของแสงที่มีความยาวคลื่น 280 nm และมีการป้องกันการผ่านของแสงเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น โดยฟิล์ม P-NC3 ซึ่งมี PLA:NCg ในอัตราส่วน 80:20 และมี NR:Cg ในอัตราส่วน 2:1 สามารถป้องกันการผ่านของแสงที่มีความยาวคลื่น 280 nm ได้ 100% ในขณะที่ P-NC2 และ P-NC1 ซึ่งมีอัตราส่วน NR:Cg เท่ากับ 4:1 และ 9:1 พบการผ่านของแสงที่มีความยาวคลื่น 280 nm ใกล้เคียงกันคือประมาณ 24% (ภาพ 32) นอกจากนี้ยังพบการลดลงของช่วงแสงวิสิเบิล (400-700 nm) ซึ่งเป็นช่วงแสงที่มีส่วนเร่งการเสื่อมสภาพ หรือการเน่าเสียของอาหารโดยเฉพาะในส่วนที่ไวต่อการเสื่อมสภาพ เช่น วิตามิน และไขมันในอาหาร [57] จึงอาจกล่าวได้ว่า NR และ Cg มีส่วนช่วยลดการผ่านของแสงได้ดีโดยเฉพาะช่วงความยาวคลื่นที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอาหารที่มีไขมัน และวิตามินที่ไวต่อการเสื่อมสภาพเป็นองค์ประกอบ

การผ่านของแสงที่ลดลงของฟิล์ม PLA ผสม NR:Cg อาจเกิดจากการดูดซับคลื่นแสงโดยสีน้ำตาลของ NR และ Cg ในส่วนที่ผสมเป็นเนื้อเดียวกับ PLA (homogeneous blend) [71] และการกระเจิงแสงโดยอนุภาคขนาดเล็กของ NR และ Cg ในส่วนที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกับ PLA และกระจายอยู่ทั่วทั้งแผ่นฟิล์ม (heterogeneous blend) [43, 72]



ภาพ 32 ค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance) ของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน

ค่าสี และการส่องแสงสว่างของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทียบกับฟิล์ม PLA พบว่าฟิล์มมีค่าความสว่าง (L^*) ลดลง ในขณะที่มีสีแดง ($+a^*$) และเหลือง ($+b^*$) เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Cg ในพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR:Cg ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสีดังกล่าวเป็นลักษณะเด่นเฉพาะของโคโคซาน ในขณะที่ฟิล์ม PLA บริสุทธิ์มีสีออกโทนเขียว ($-a^*$) น้ำเงิน ($-b^*$) และเมื่อเปรียบเทียบความแตกต่างของสี (ΔE) ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทียบกับฟิล์ม PLA พบว่ามีค่าแตกต่างจากฟิล์ม PLA ค่อนข้างมาก และอัตราส่วนของ NR:Cg = 9:1 และ 4:1 มีค่าไม่ต่างกันมากนัก ในขณะที่อัตราส่วนของ NR:Cg = 2:1 มีค่าความแตกต่างที่เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน (ตาราง 13) จากผลดังกล่าวอาจกล่าวได้ว่า Cg มีผลต่อสีของฟิล์มมากกว่า NR

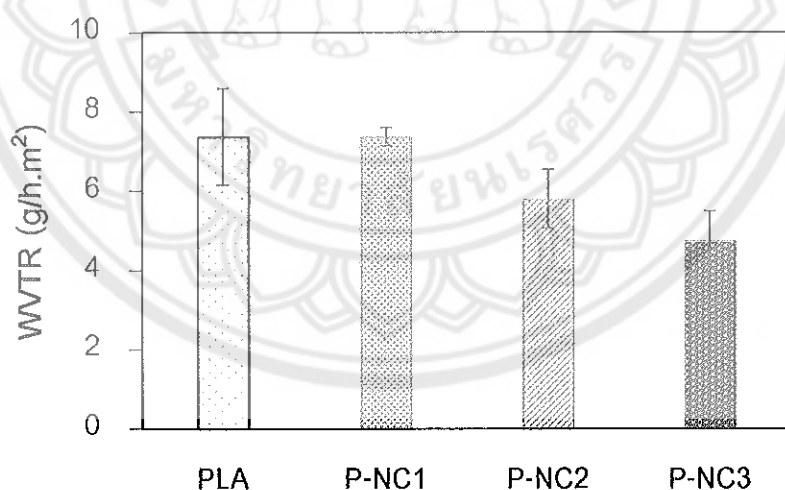
ตาราง 13 ค่าสี และการส่องแสงสว่างของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR: C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน

ตัวอย่าง	L^*	a^*	b^*	ΔE
PLA control	87.32	-0.22	-4.20	0.00
P-NC1	82.60	1.70	6.57	11.91
P-NC2	82.85	2.075	5.425	10.86
P-NC3	78.78	4.13	17.95	24.13

บรรจุภัณฑ์สำหรับบรรจุอาหารสด และอาหารบางประเภทมีความจำเป็นที่ต้องใช้บรรจุภัณฑ์จากพอลิเมอร์ที่มีสมบัติการซึมผ่านเข้าออกของไอน้ำต่ำ เนื่องจากน้ำมีส่วนสำคัญในการเติบโตของแบคทีเรีย ดังนั้นฟิล์มที่มีการซึมผ่านเข้าออกของไอน้ำต่ำจะมีโอกาสเกิดการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ต่ำเช่นกัน ส่งผลให้ลดการเสื่อมสภาพของอาหาร สามารถยืดอายุอาหารได้นานขึ้น [73] นอกจากนี้หากฟิล์มมีการซึมผ่านเข้าออกของไอน้ำสูงจะส่งผลต่อการสูญเสียของอาหารได้ง่าย [74] ทำให้อาหารเกิดการแห้ง/เสื่อมสภาพได้เร็วยิ่งขึ้น

จากการทดสอบค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (ภาพ 33) พบว่าค่า WVTR ของฟิล์ม PLA มีค่ามากที่สุด โดยมีค่าประมาณ 7.36 g/h.m^2 ทั้งนี้เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเอสเตอร์ที่มีสมบัติชอบน้ำ และมีความไวต่อความชื้น ทำให้ฟิล์ม PLA มีการผ่านเข้าออกของไอน้ำสูง การผสม NR และ Cg ในอัตราส่วน 9:1 (P-NC1) พบว่าฟิล์มมีค่า WVTR ไม่แตกต่างจากฟิล์ม PLA มากนัก ทั้งนี้แม้ว่า NR จะเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้ว ซึ่งน่าจะช่วยลดการซึมผ่านของไอน้ำได้ แต่เนื่องจาก NR

ไม่สามารถเกิดอันตรกิริยาร่วมกับ PLA ได้ทำให้เกิดการแยกตัวของอนุภาค NR ออกจากเฟสของ PLA ซึ่งอาจทำให้เกิดช่องว่างขนาดเล็กที่ผิวชิ้นงานขึ้น ส่งผลให้ความชื้นสามารถผ่านเข้าออกได้ดีใน ขณะที่เมื่ออัตราส่วนของ Cg ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้ว เนื่องจากหมู่ซัลโฟนิคของ PAMPS เพิ่มขึ้น (P-NC2 และ P-NC3) กลับพบค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำที่ลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก Cg แม้ว่าจะสามารถแสดงพฤติกรรมเป็นพลาสติกไซเซออร์ให้กับ PLA ได้ แต่ Cg ยังสามารถเกิดอันตรกิริยาร่วมกับ PLA ได้ด้วยเช่นกัน ส่งผลให้มีส่วนของ Cg ที่สามารถเข้ากันได้ (compatible) กับ PLA เพิ่มขึ้น [75] (จากผลของการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน) ทั้ง Cg ยังสามารถเหนี่ยวนำให้ PLA สามารถเกิดผลึกได้เพิ่มขึ้น ซึ่งผลทั้ง 2 ดังกล่าวน่าจะมีส่วนให้ส่วนของ PLA มีความว่องไวลดลง ส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำลดลงตามอัตราส่วนของ Cg ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวตรงข้ามกับงานวิจัยของ Rapa M, et al. [43] ที่พบว่าการผสมไคโตซานที่ไม่ผ่านการดัดแปรร่วมกับ PLA มีส่วนช่วยให้โมเลกุลของน้ำผ่านแผ่นฟิล์มได้ง่ายขึ้น โดยแม้ว่าไคโตซานจะเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำ แต่ในสถานะที่มีความชื้นเพียงพอ ไคโตซานจะสามารถแสดงพฤติกรรมเป็นพลาสติกไซเซออร์ [76] ส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของไคโตซานที่เพิ่มขึ้น



ภาพ 33 ค่าการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapour transmission rate) ของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR/C-g-PAMPS ที่มีอัตราส่วนของ NR:Cg ที่แตกต่างกัน

2. ผลของปริมาณซิลเวอร์ในพอลิเมอร์สมระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และ ไคโตซานดัดแปรผสมกับยางธรรมชาติ

จากผลการทดลองที่กล่าวมาในหัวข้อ 1 ผู้วิจัยได้ทำการเลือกอัตราส่วนของ NR:Cg = 4:1 (P-NC2) ในการดูดซับ Ag^+ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เพื่อใช้ในการเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับ ด้านเชื้อจุลินทรีย์ในขั้นตอนต่อไป เพราะเป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดที่สามารถเคลือบร่วมกับ Ag^+ ได้ดี สามารถเป่าขึ้นรูปเป็นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ได้ และมีสมบัติด้านต่าง ๆ อยู่ในเกณฑ์ปานกลาง ทั้งนี้แม้ว่าการผสม PLA ร่วมกับ NR:Cg ในอัตราส่วน = 9:1 (P-NC1) จะให้ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ที่มีสมบัติทั้งทางกายภาพ และเชิงกลดีที่สุด แต่อัตราส่วนของ Cg ที่น้อยเกินไปทำให้มีข้อจำกัดในการเคลือบร่วมกับ Ag^+ ในขณะที่การผสม PLA ร่วมกับ NR:Cg ในอัตราส่วน = 2:1 (P-NC3) จะมีปริมาณ Cg มากเพียงพอสำหรับเคลือบร่วมกับ Ag^+ แต่ปริมาณของ Cg ที่มากเกินไป ส่งผลให้เกิดการแยกเฟสของ Cg ออกจาก PLA ทำให้ขณะเป่าฟิล์มเกิดรูร่วนเกิดขึ้น ส่งผลให้ไม่สามารถเตรียมฟิล์มที่มีความกว้างตามที่ต้องการได้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้สนใจเตรียมฟิล์มด้านเชื้อจุลินทรีย์ในสูตร P-NC2 ซึ่งมีอัตราส่วน PLA:NCg คือ 80:20 โดยมีอัตราส่วน NR:Cg คือ 4:1 ที่มีการเคลือบร่วมกับ Ag^+ ในปริมาณที่แตกต่างกัน 4 ความเข้มข้น ได้แก่ P-NC2-Ag1 (0.17%), P-NC2-Ag2 (0.29%), P-NC2-Ag3 (0.82%) และ P-NC2-Ag4 (1.5%)

ยืนยันการคงอยู่ของ Ag^+ ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยเทคนิค Raman spectroscopy โดย ภาพ 34 แสดง Raman สเปกตรัมของทั้งฟิล์มพอลิเมอร์เริ่มต้น (A) PLA และ (B) P-NC2 และ ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เคลือบร่วมกับ Ag^+ (C) P-NC2-Ag4 (1.5%) โดยทำการวิเคราะห์ช่วง wavenumber ที่ $200-3200\text{ cm}^{-1}$

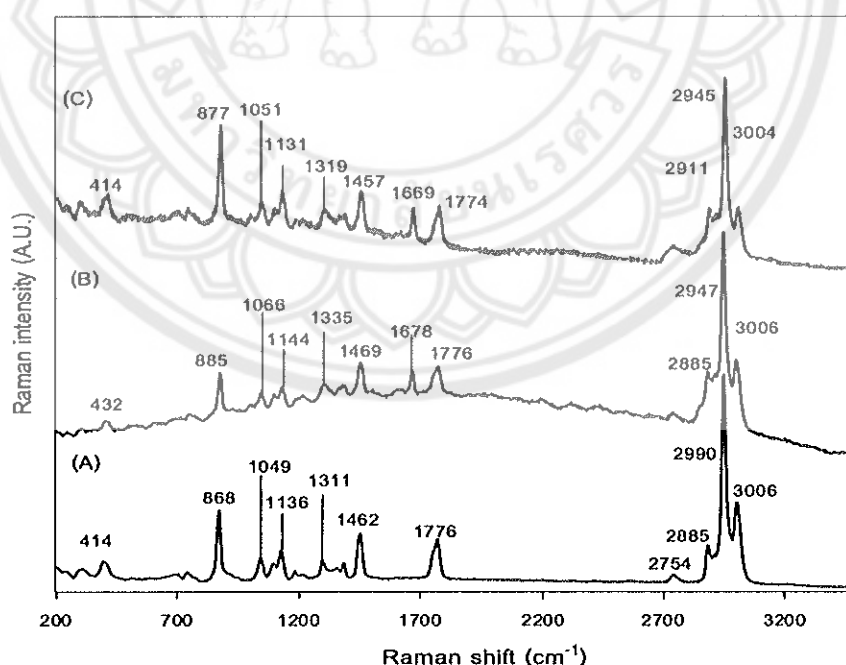
ภาพ 34 (A) แสดง Raman สเปกตรัมของฟิล์ม PLA พบสัญญาณที่แสดงถึงโครงสร้างของ PLA ที่ตำแหน่ง 3006 cm^{-1} , 2947 cm^{-1} , 2885 cm^{-1} และ 2754 cm^{-1} (C-H stretching), 1776 cm^{-1} (C=O stretching), 1462 cm^{-1} (CH_3 asymmetric deformation), 1311 cm^{-1} (C-H symmetric blending), 1136 cm^{-1} และ 1049 cm^{-1} (C-O-C stretching), 868 cm^{-1} (C-COO stretching) [77]

ในขณะที่ ภาพ 34 (B) แสดง Raman สเปกตรัมของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม P-NC2 พบการปรากฏสัญญาณที่แสดงถึง PLA โดยไม่พบการยับยั้งของสัญญาณหลักที่แสดงถึงโครงสร้างของ PLA เช่น C-H stretching และ C=O stretching ในขณะที่สัญญาณในตำแหน่งอื่น ๆ มีการยับยั้งเล็กน้อย และปรากฏสัญญาณใหม่ที่ตำแหน่ง 1678 cm^{-1} ซึ่งน่าจะเป็นสัญญาณ C=C stretching ของ NR แต่ไม่พบการปรากฏของสัญญาณที่แสดงถึง Cg ทั้งนี้อาจเนื่องจากสัญญาณของ PLA

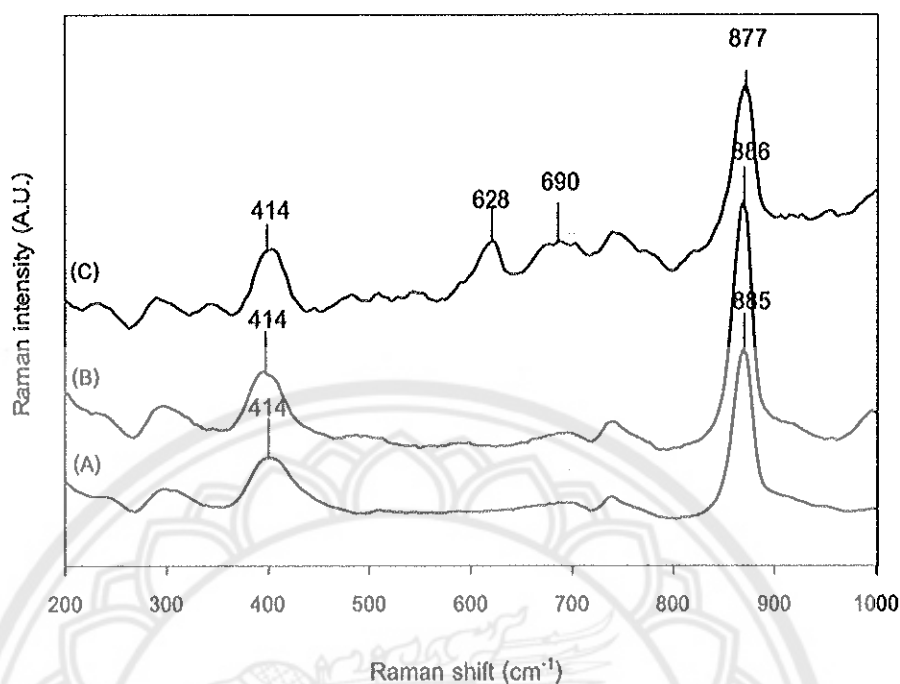
และ NR มีการบดบัง (overlap) สัญญาณของ Cg อย่างไรก็ตามเทคนิค Raman spectroscopy ยังคงสามารถแสดงให้เห็นถึงการคงอยู่ของ NR ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ในขณะที่หากใช้เทคนิค ATR-IR spectroscopy จะไม่พบสัญญาณที่แสดงถึงทั้ง NR และ Cg ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม [78] (ภาคผนวก ภาพ 49)

ภาพ 34 (C) แสดง Raman สเปกตรัมของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เคลือบร่วมกับ Ag^+ ความเข้มข้น 1.5% (P-NC2-Ag4) พบการปรากฏสัญญาณที่แสดงถึงทั้ง PLA และ NR ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม โดยพบการขยับของสัญญาณไปเล็กน้อย แต่ไม่สามารถสังเกตเห็นสัญญาณของ Ag^+ ที่เคลือบร่วมกับ Cg ได้ชัดเจนนัก

ภาพ 35 แสดง Raman สเปกตรัมของทั้งฟิล์ม PLA, P-NC2 และ P-NC2-Ag4 ที่ความยาวคลื่น $200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ เมื่อใช้เวลาในการวิเคราะห์ที่นานขึ้น พบการปรากฏสัญญาณของ Ag^+ ที่เคลือบร่วมกับ Cg ในฟิล์มพอลิเมอร์ผสม (P-NC2-Ag4) ที่ตำแหน่งประมาณ $575\text{--}637\text{ cm}^{-1}$ และ $650\text{--}716\text{ cm}^{-1}$ [79] ซึ่งสัญญาณดังกล่าวไม่ปรากฏบนสเปกตรัมของทั้ง PLA และ P-NC2 สัญญาณอื่น ๆ ที่แสดงถึงโครงสร้างทางเคมีของ PLA, P-NC2 และ P-NC2-Ag4 ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ดังแสดงในตาราง 14



ภาพ 34 Raman สเปกตรัมของ (A) PLA (B) P-NC2 (C) P-NC2Ag4 ในช่วงความยาวคลื่น $200\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$



ภาพ 35 Raman สเปกตรัมของ (A) PLA (B) P-NC2 (C) P-NC2Ag4 ในช่วงความยาวคลื่น 200-1000 cm^{-1}

ตาราง 14 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของไคโตซาน และไคโตซานดัดแปร

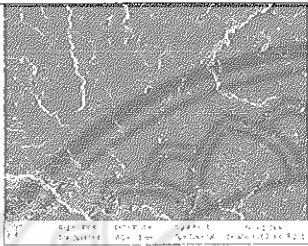
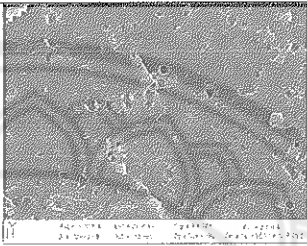
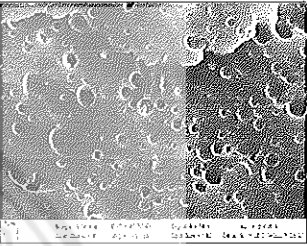
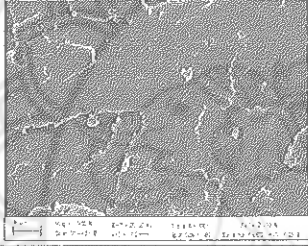
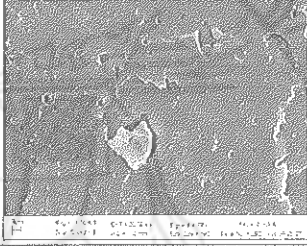
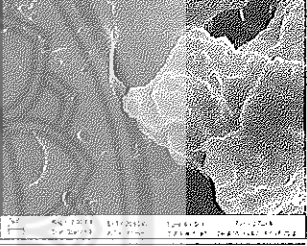
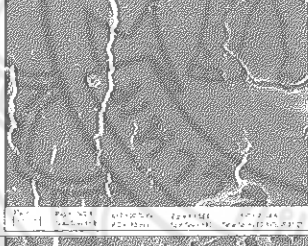
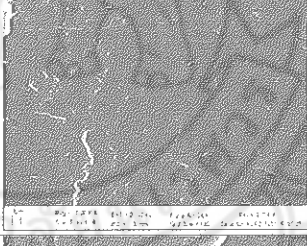
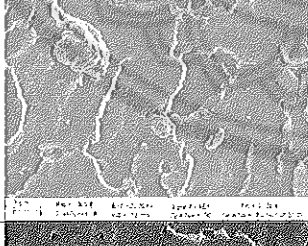
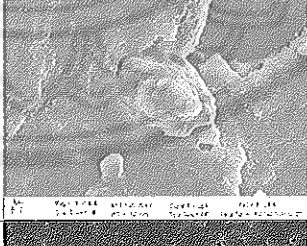
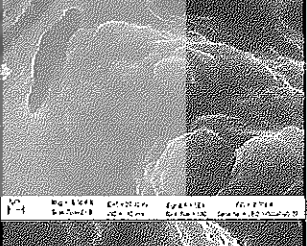
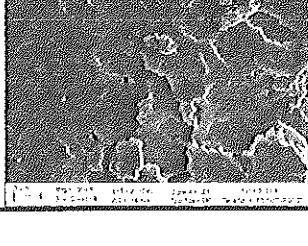
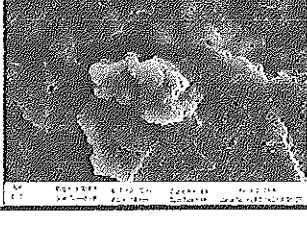
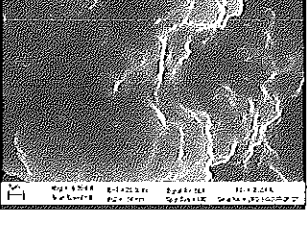
Functional group	Raman shift (cm^{-1})		
	PLA	P-NC2	P-NCAg
C-H stretching	3006, 2947, 2885	3006, 2947, 2885	3004, 2945, 2911
C=O stretching	1776	1776	1774
C=C stretching	-	1678	1669
CH ₃ asymmetric deformation	1462	1469	1457
C-H symmetric blending	1311	1335	1319
C-O-C stretching	1136, 1049	1144, 1066	1131, 1051
C-COO stretching	868	858	877
Ag ⁺	-	-	628, 690

วิเคราะห์พื้นฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม และฟิล์มพอลิเมอร์ผสม ที่มีปริมาณ Ag^+ ต่าง ๆ กัน โดยในส่วนของพอลิเมอร์ผสมจะได้จากขั้นตอนการผสมด้วยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยว ก่อนนำเม็ดคอมพาวนด์ไปเป่าด้วยเครื่องเป่าฟิล์ม

ตาราง 15 แสดงภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์ผสมสูตรที่ไม่มี Ag^+ (P-NC2) และสูตรที่มี Ag^+ ในปริมาณต่าง ๆ คือ 0.17% (P-NC2-Ag1), 0.29% (P-NC2-Ag2), 0.82% (P-NC2-Ag3) และ 1.5% (P-NC2-Ag4) ตามลำดับ วิเคราะห์โดยใช้อุปกรณ์ตรวจรับสัญญาณอิเล็กตรอนแบบทุติยภูมิ (secondary electron) พบว่ารอยหักของ P-NC2 มีพื้นผิวที่ขรุขระ พบฟองอากาศขนาดเล็กจำนวนมากอยู่ในชิ้นงาน แต่ไม่พบการแยกเฟสอย่างชัดเจนระหว่าง PLA กับ NR:Cg ดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 1 ในขณะที่ชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมที่ทำการคี่เลตร่วมกับ Ag^+ ทุกความเข้มข้นพบว่าพื้นผิวของชิ้นงานยังคงมีลักษณะที่ขรุขระ และมีจำนวนฟองอากาศขนาดเล็กในชิ้นงาน และยังคงไม่พบการแยกเฟสอย่างชัดเจนระหว่าง PLA กับ NR:Cg แต่พบการรวมกลุ่มก้อนกันของอนุภาคบางอย่าง ซึ่งกลุ่มก้อนดังกล่าวคล้ายถูกห่อหุ้มและฝังตัวอยู่ในเฟสของ PLA

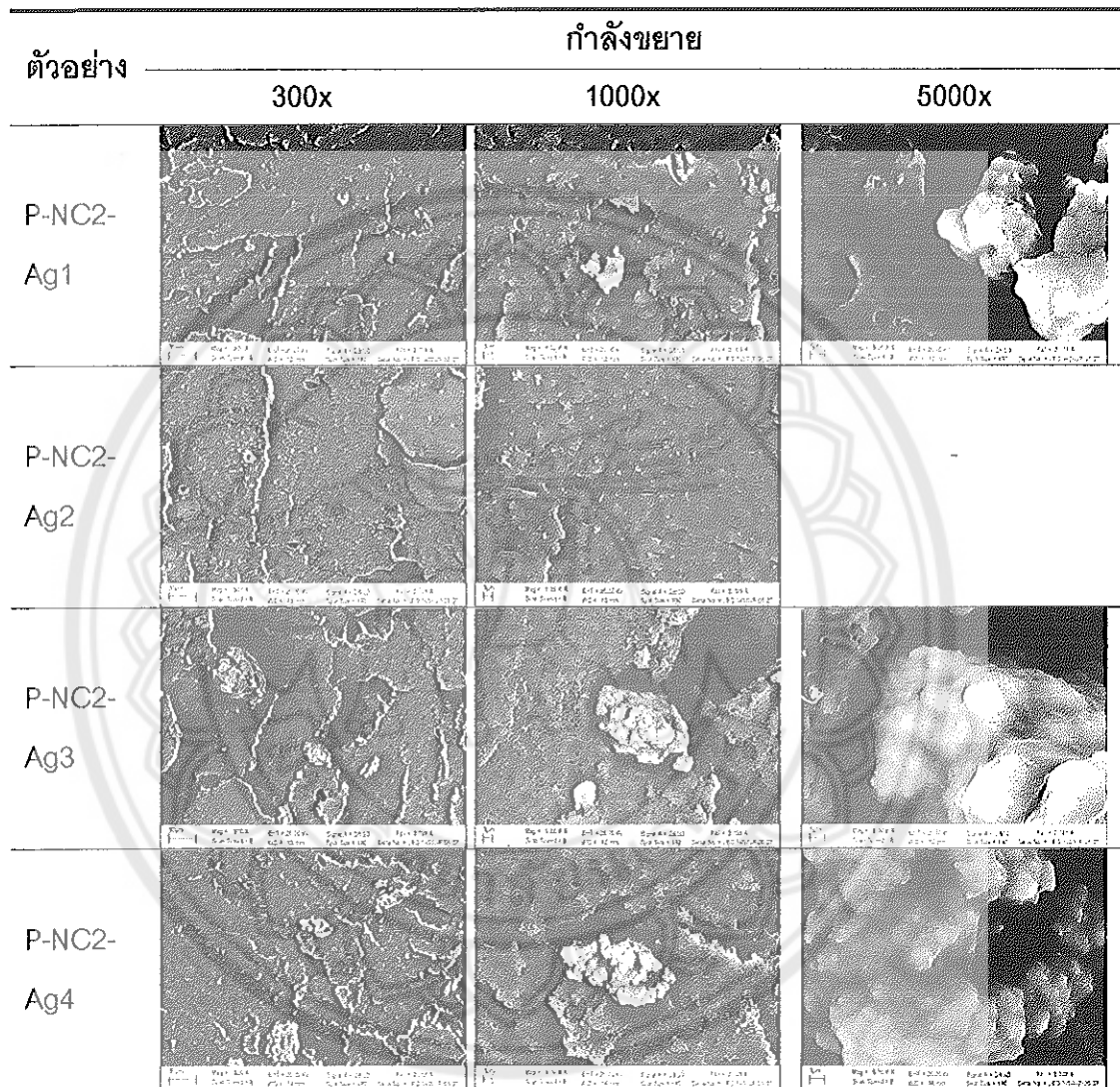
เมื่อนำชิ้นงานสูตรที่มี Ag^+ ไปวิเคราะห์โดยใช้อุปกรณ์ตรวจรับสัญญาณอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Backscattered electron detector) (ตาราง 16) ซึ่งสามารถตรวจจับสัญญาณของโลหะหนักที่มีค่าเลขอะตอมสูงได้ดี โดยธาตุที่มีเลขอะตอมสูงจะปรากฏเป็นภาพสว่างกว่าธาตุที่มีเลขอะตอมน้อยกว่า ซึ่งจากภาพ BSE-SEM ปรากฏเฟสที่มีลักษณะเป็นจุดสีขาว ซึ่งน่าจะแสดงถึง Ag^+ ซึ่งจากภาพ BSE-SEM พบการรวมกลุ่มกันของ Ag^+ อย่างชัดเจน และกลุ่มก้อนดังกล่าวมีขนาดใหญ่ขึ้นตามความเข้มข้นของ Ag^+ ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งกลุ่มก้อนดังกล่าวพบว่ามีขนาดใหญ่กว่า NR:Cg ที่เกิดการแยกตัวออกจาก PLA ดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 1 ซึ่งส่วนของ NR:Cg ที่เกิดการแยกตัวออกจาก PLA มีขนาดประมาณ 3-10 μm ในขณะที่กลุ่มก้อนของ Ag^+ มีขนาดประมาณ 75-1000 μm ซึ่งการรวมกลุ่มกันดังกล่าวอาจเนื่องมาจากไคโตซานดัดแปรเมื่อผสมกับ PLA ในสภาวะหลอมจะมีแนวโน้มรวมกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomerations) และการคี่เลตร่วมกับ Ag^+ จะช่วยเหนี่ยวนำให้เกิดการรวมกลุ่มกันของ Ag^+ มากขึ้น [80,81] ภาพ 36 แสดงการคาดเดาการเกิดการรวมกลุ่มกันของไคโตซานดัดแปรที่ฟอร์มคอมแพล็กส์ร่วมกับ Ag^+ ขณะหลอม

ตาราง 15 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณของ Ag^+ ที่แตกต่างกัน ที่เตรียมจากการหักชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการผสมโดยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยวในขั้นตอนสุดท้าย

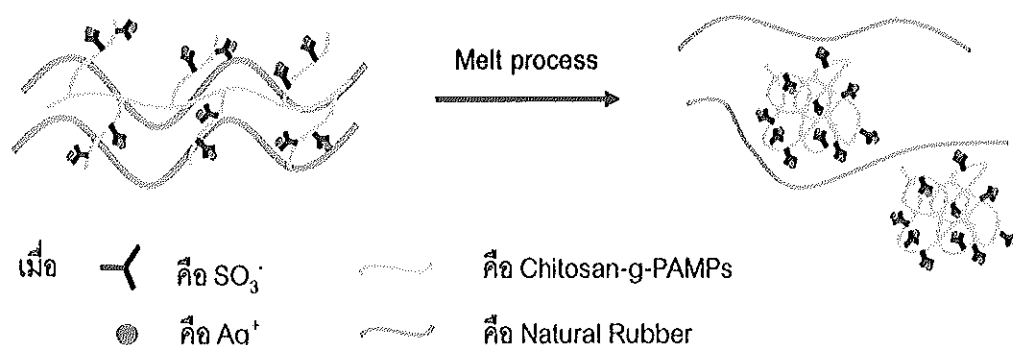
ตัวอย่าง	กำลังขยาย		
	300x	1000x	5000x
P-NC2			
P-NC2-Ag1 (0.17%)			
P-NC2-Ag2 (0.29%)			
P-NC2-Ag3 (0.82%)			
P-NC2-Ag4 (1.50%)			

หมายเหตุ: – หมายถึง ชิ้นงานเกิดการเสียสภาพขณะวิเคราะห์ ทำให้ไม่สามารถถ่ายภาพได้

ตาราง 16 ภาพถ่าย BSE-SEM ของพื้นผิวพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณของ Ag^+ ที่แตกต่างกัน
ที่เตรียมจากการหักชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการผสมโดยเครื่องอัดรีดเกลียว
หนอนเดียวในขั้นตอนสุดท้าย



หมายเหตุ: - หมายถึง ชิ้นงานเกิดการเสียสภาพจนวิเคราะห์ ทำให้ไม่สามารถถ่ายภาพได้



ภาพ 36 การคาดเดาการเกิดการรวมกลุ่มกันของไคโตซานดัดแปรที่ฟอร์มคอมแพล็กซ์ร่วมกับ Ag^+ ขณะหลอม

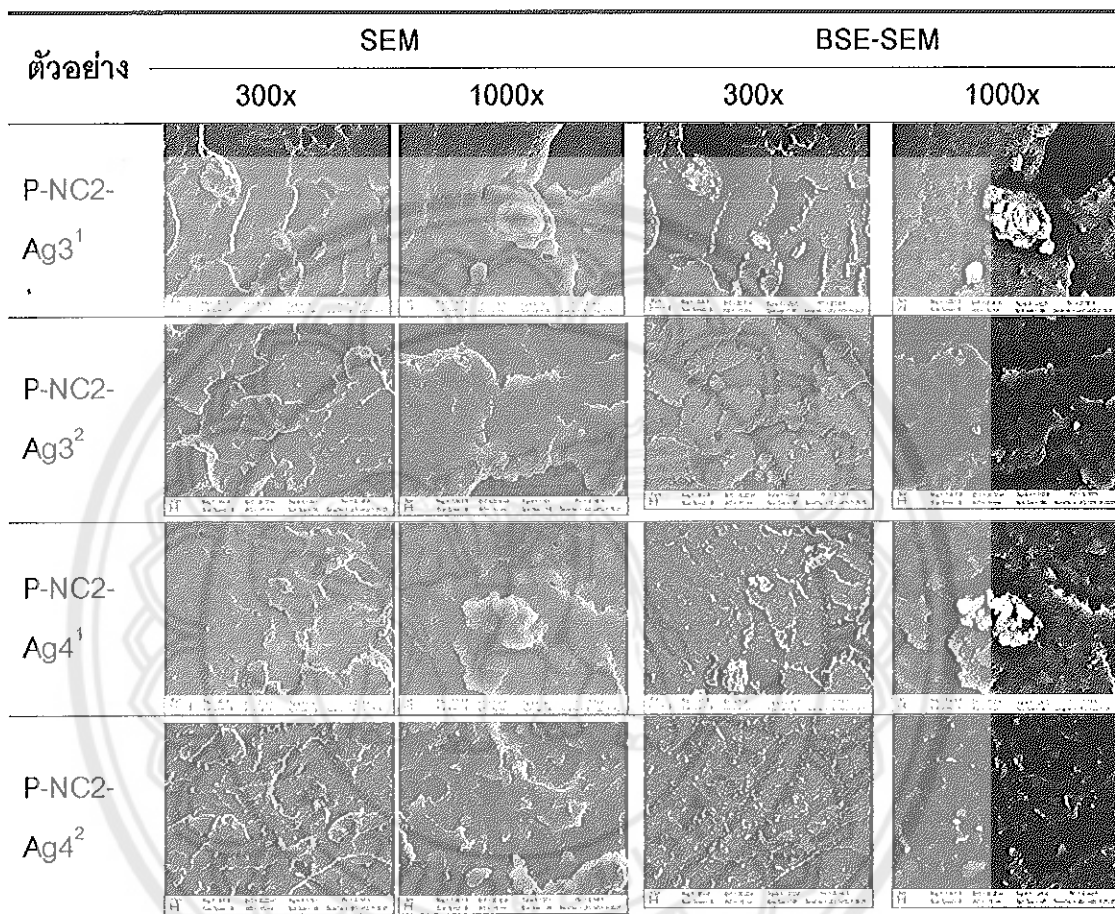
จากผล SEM ที่กล่าวมาข้างต้น พบว่าการผสม NR latex ร่วมกับ Cg ในสภาวะสารละลาย โดยการปั่นกวบเพียงอย่างเดียว แม้ว่าหลังการเคลือบร่วมกับ Ag^+ แล้วจะยังคงให้พอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR:Cg ที่เป็นเนื้อเดียวกัน แต่การผสมร่วมกับ PLA ในสภาวะหลอมจะส่งผลให้เกิดการแยกเฟส และการเกาะกลุ่มรวมกันของ Cg- Ag^+ ซึ่งการเกาะกลุ่มกันดังกล่าวส่งผลให้ Ag^+ กระจายตัวไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นฟิล์มหลังนำพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวไปเป่าฟิล์ม ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่ลดลง สมบัติเชิงกลในด้านอื่น ๆ ที่ลดลงเนื่องจากการเกาะกลุ่มดังกล่าว

ดังนั้นเพื่อแก้ปัญหาการแยกตัวออกของ Cg จาก NR ผู้วิจัยจึงได้เปลี่ยนการเตรียม NR:Cg จากการผสมแบบปกติ มาเป็นการทำปฏิกิริยาก้ำระหว่าง NR และ Cg (NR-g-Cg) โดยใช้ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา (กลไกคาดเดาการเกิดปฏิกิริยาก้ำฟิโคพอลิเมอร์ระหว่าง NR และ Cg ดังแสดงในภาพ 15) โดยคาดหวังว่าจะช่วยลดการเกาะกลุ่มกันของ Cg- Ag^+ ขณะหลอมร่วมกับ PLA ได้ฟิล์มที่มีการกระจายตัวของ Ag^+ อย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่นฟิล์ม

ตาราง 17 แสดงภาพถ่าย SEM และ BSE-SEM ของพอลิเมอร์ผสมที่มี Ag^+ ในอัตราส่วน 0.82% และ 15.0% ทั้งแบบไม่ทำปฏิกิริยาก้ำระหว่าง NR และ Cg (P-NC2-Ag3¹ และ P-NC2-Ag4¹) และแบบทำปฏิกิริยาก้ำปฏิกิริยาก้ำระหว่าง NR และ Cg (P-NC2-Ag3² และ P-NC2-Ag4²)

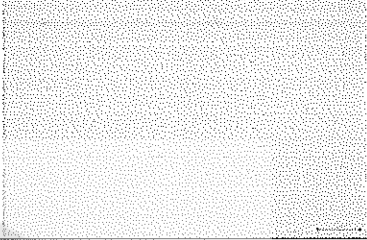
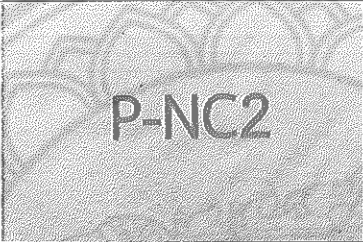
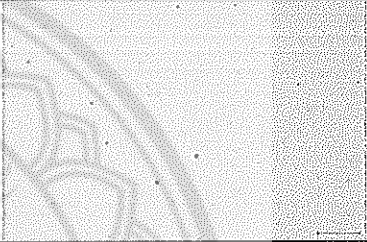
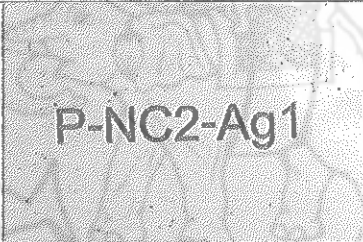
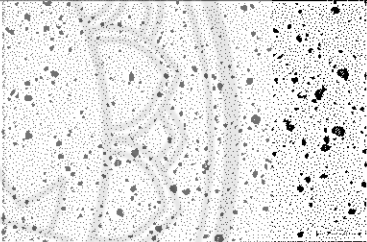
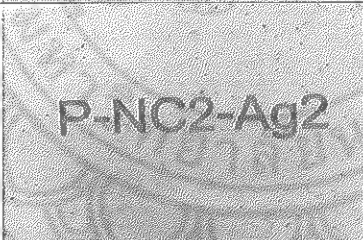
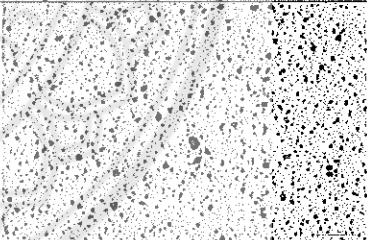
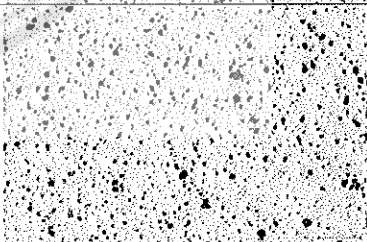
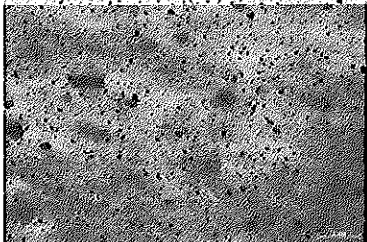
จากผลการทดลองพบว่าการก้ำระหว่าง NR และ Cg ช่วยลดการรวมกลุ่มกันของอนุภาค Cg ที่มี Ag^+ เคลือบได้ดีขึ้น และพบการกระจายตัวของ Ag^+ (จุดสีขาว) อย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งเมทริกซ์ของ PLA ซึ่งสามารถยืนยันการเชื่อมขวางของ NR และ Cg ได้อย่างดี

ตาราง 17 ภาพถ่าย SEM และ BSE-SEM ของพื้นผิวพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณของ Ag^+ 0.82% และ 1.50% ที่เตรียมจากการหักชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการผสมโดยเครื่องอัลตราโซนิกเดียวในขั้นตอนสุดท้ายแบบไม่กราฟ¹ และแบบกราฟ²



ตาราง 18 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR:Cg/NR-g-Cg ที่ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของ Ag^+ ที่ถูกเคลือบร่วมกับหมู่ซัลโฟเนตของ PAMPS ที่กราฟบนไคโตซานด้วยกล้องถ่ายภาพ และกล้องออฟติคอลไมโครสโคป จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มมีสีน้ำตาลเข้มขึ้น มีจุดสีน้ำตาลดำกระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน ซึ่งจุดสีน้ำตาลดำมีขนาดใหญ่ขึ้นตามปริมาณ Ag^+ ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มของขนาดดังกล่าวอาจเนื่องมาจาก Ag^+ มีส่วนทำให้ NR:Cg/NR-g-Cg เกิดการรวมกลุ่มกัน (coalescence) ขณะเป่าลม [83] ทั้งนี้ที่เข้มขึ้นดังกล่าวน่าจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาของ Ag^+ กับอากาศ แสง และความร้อน [84, 85] ทั้งยังอาจมีส่วนกระตุ้นให้ NR และ Cg เกิดปฏิกิริยา Maillard (Maillard reaction) [6] ส่งผลให้ฟิล์มมีสีน้ำตาลที่เข้มขึ้น

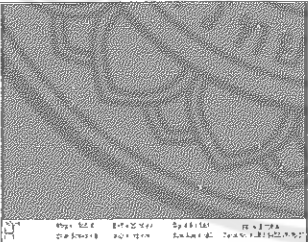
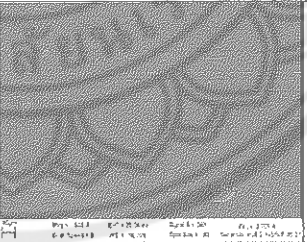
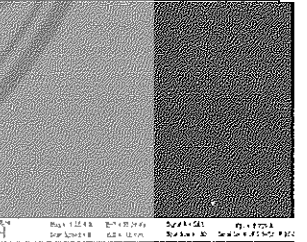
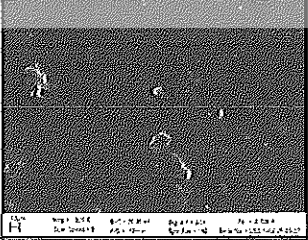
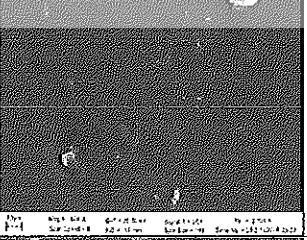
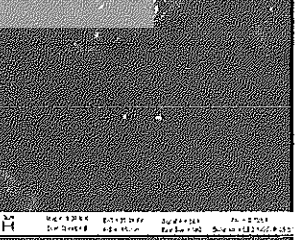
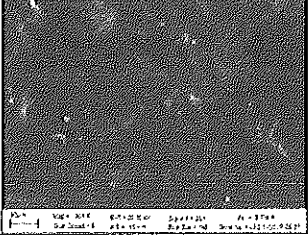
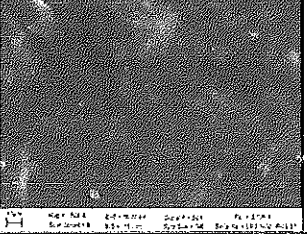
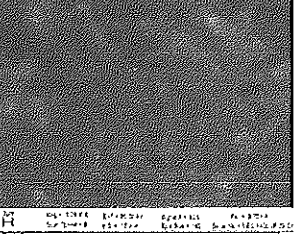
ตาราง 18 ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีปริมาณ Ag^+ ที่แตกต่างกัน

ตัวอย่าง	ภาพถ่ายตัวอย่าง	ภาพถ่าย OM
PLA		
P-NC2		
P-NC2-Ag1		
P-NC2-Ag2		
P-NC2-Ag3 ¹		
P-NC2-Ag4 ²		

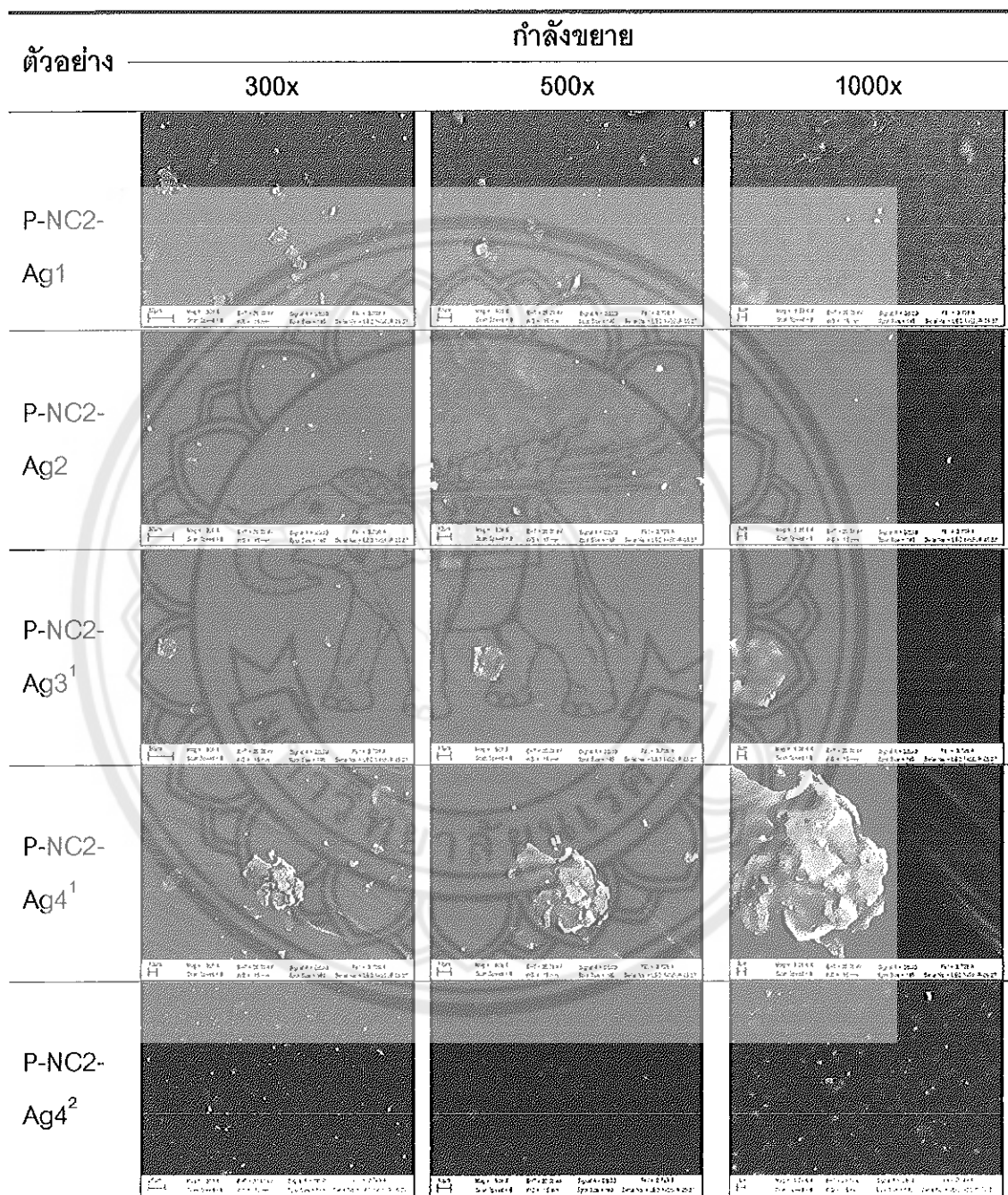
ตาราง 19 และตาราง 20 แสดงภาพถ่าย SEM และ BSE-SEM ของพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากการเป่าฟิล์ม โดยมีปริมาณ Ag^+ ต่าง ๆ กัน ดังนี้ 0.17% (P-NC2-Ag1) 0.29% (P-NC2-Ag 2), 0.82% แบบไม่กราฟ (P-NC2-Ag3¹) และแบบกราฟ (P-NC2-Ag3²) และ 1.5% แบบไม่กราฟ (P-NC2-Ag4¹) และแบบกราฟ (P-NC2-Ag4²)

จากภาพถ่าย SEM พบว่าลักษณะพื้นผิวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผสมร่วมกับ NR:Cg ขง Ag^+ แบบไม่กราฟ พบการเกาะกลุ่มรวมกันของไคโตซานแยกออกจากเฟสของ PLA ขนาดใหญ่กว่าสูตรที่ไม่ได้เคลือบร่วมกับ Ag^+ และมีขนาดใหญ่ขึ้นตามปริมาณของ Ag^+ ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลของพอลิเมอร์ผสมคอมพาวนด์ดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น ในขณะที่การผสมร่วมกับ NR-g-Cg ทั้งการเคลือบร่วมกับ Ag^+ 0.82% (P-NC2-Ag3²) และ 1.5% (P-NC2-Ag4²) พบกลุ่มก้อนที่เกิดการแยกเฟสออกจากเฟสของ PLA ที่เล็กกว่า ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าการเตรียมยางธรรมชาติกราฟไคโตซานดัดแปร สามารถช่วยลดการรวมกลุ่มของอนุภาค NR และ Cg ได้ จึงส่งผลให้ Ag^+ กระจายตัวได้ดีทั่วชิ้นงานได้ดีกว่าเมื่อผสมในสภาวะหลอม

ตาราง 19 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:Cg ที่มี Ag^+ ในปริมาณที่แตกต่างกัน

ตัวอย่าง	กำลังขยาย		
	300x	500x	1000x
P-NC2			
P-NC2-Ag1			
P-NC2-Ag2			

ตาราง 20 ภาพถ่าย BSE-SEM ของพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีปริมาณของ Ag^+ แตกต่างกัน

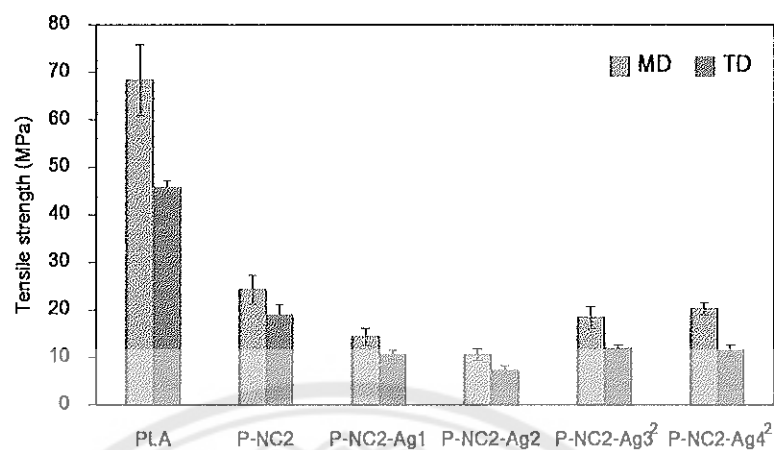


ภาพ 37 แสดงสมบัติความทนต่อแรงดึงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเทียบกับฟิล์ม PLA ซึ่ง จะแสดงเฉพาะสูตรที่ผสมร่วมกับ NR:Cg ที่คือเลตร่วมกับ Ag^+ 0.17 (P-NC2-Ag¹), 0.29% (P-NC2-Ag²) และ NR-g-Cg ที่คือเลตร่วมกับ Ag^+ 0.82% (P-NC2-Ag³²) และ 1.5% (P-NC2-

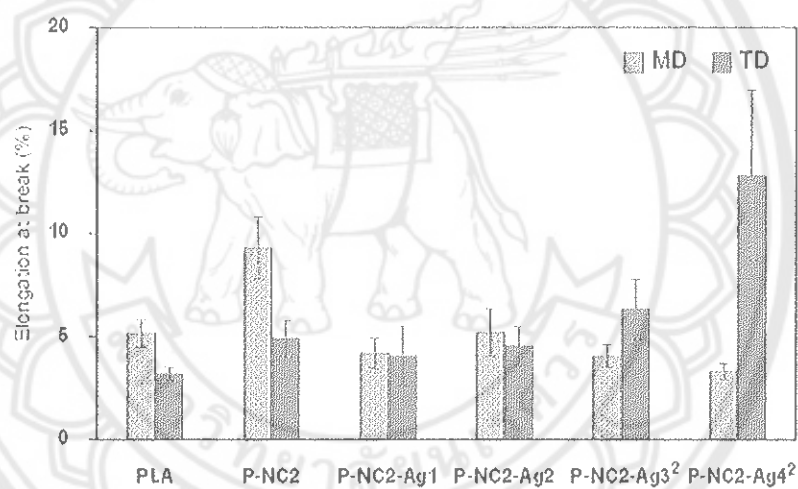
Ag₄²) ทั้งนี้เนื่องจาก NR:Cg ที่เคลือบร่วมกับ Ag⁺ 0.82% (P-NC2-Ag3¹) และ 1.5% (P-NC2-Ag4¹) มีการเกาะกลุ่มของ Cg/Ag⁺ ที่มีขนาดใหญ่เกินไป ส่งผลต่อการเป่าฟิล์ม โดยฟิล์มที่ได้มีขนาดความกว้างที่ไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากเกิดรอยร้าวตรงตำแหน่งที่มีการเกาะกลุ่มร่วมกันของ Cg-Ag⁺

จากผลการทดลองพบว่าฟิล์มมีค่าความทนต่อแรงดึง ค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และค่ามอดูลัสลดลงเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่เคลือบร่วมกับ Ag⁺ (P-NC2) และการใช้ NR:Cg/Ag⁺ พบการลดลงของสมบัติความทนต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Ag⁺ ที่เพิ่มขึ้น ทั้งยังมีสมบัติความทนต่อแรงดึงที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ NR-g-Cg/Ag⁺ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากช่องว่างระหว่างเฟสส่วนที่แยกตัวออกจากเฟสของ PLA ส่งผลให้ฟิล์มเกิดการขาดเกิดรอยขาดบริเวณที่มีการรวมกลุ่มกันของอนุภาคได้เร็วขึ้น โดยใช้แรงไม่มากนัก โดยในงานวิจัยของ Martinez A, et al. ในปี ค.ศ. 2014 [5] ได้สนใจเตรียม PLA ผสมร่วมกับเกล็ดของซิลเวอร์และซิลเวอร์คอมเพล็กซ์ ในเครื่องผสมบาร์เบนเดอร์ (Brabender mixer) และขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มด้วยเครื่องกดอัด จากผลของสมบัติเชิงกลพบว่าค่าความทนต่อแรงดึง ค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และมอดูลัสมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์ม PLA ซึ่งให้ผลการทดลองที่คล้ายกับงานวิจัยนี้

อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าความทนต่อแรงกระแทก พบว่าพอลิเมอร์ผสมที่เคลือบร่วมกับ Ag⁺ ทุกสูตร มีค่าความทนต่อแรงกระแทกลดลงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ผสมก่อนเคลือบร่วมกับ Ag⁺ และยังคงมีค่าสูงกว่าชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA เพียงอย่างเดียว (ภาพ 38) จากผลการทดลองในส่วนนี้อาจกล่าวได้ว่า NR มีส่วนช่วยในการดูดซับพลังงานจากการกระแทกได้ และการกราฟหรือไม่กราฟร่วมกับไคโตซาน และการเคลือบร่วมกับ Ag⁺ ไม่ส่งผลกระทบมากนักต่อการดูดซับพลังงานของ NR

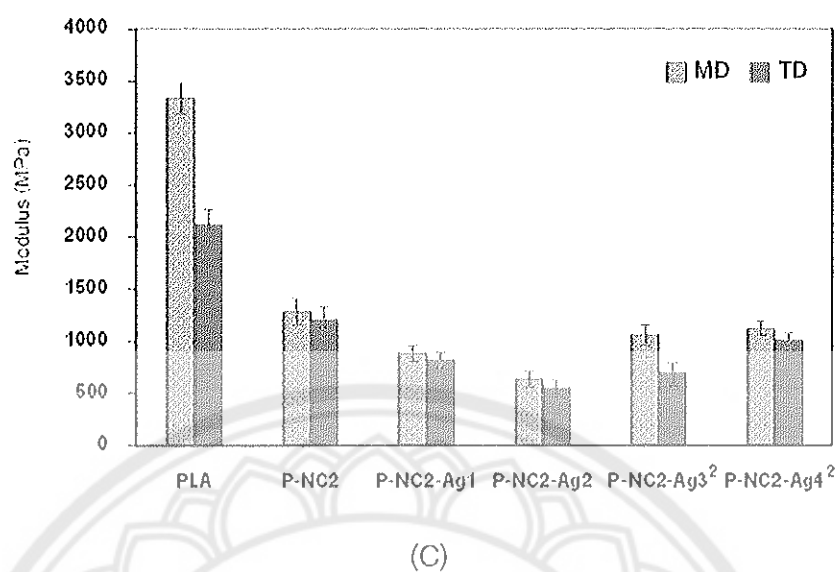


(A)

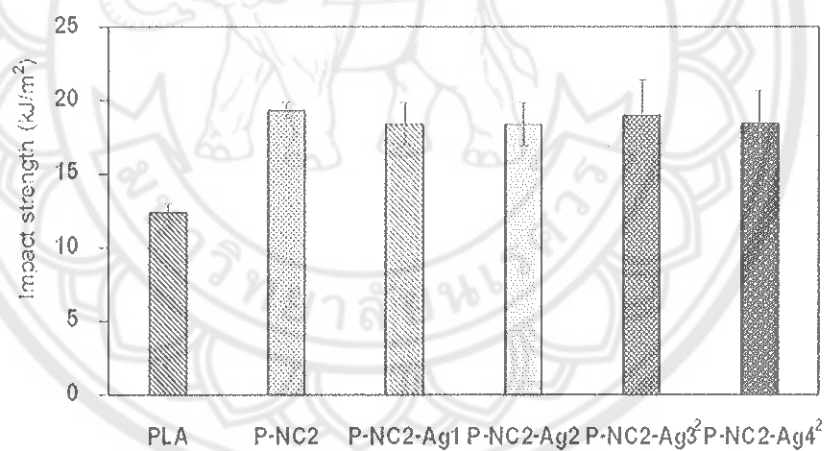


(B)

ภาพ 37 (A) ค่าความทนต่อแรงดึง (B) ค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และ (C) ค่ายังมอดูลัสของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีปริมาณของ Ag⁺ ที่แตกต่างกัน ทั้งในแนวเครื่องจักร (MD) และแนวขวาง (TD)

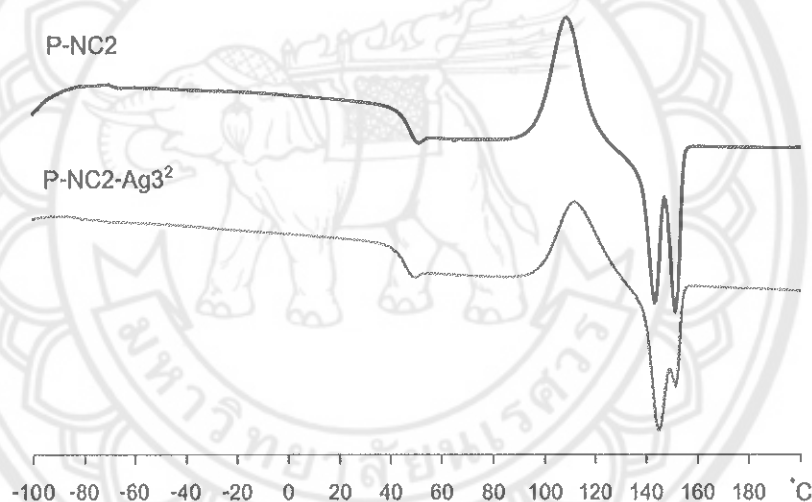


ภาพ 37 (ต่อ)



ภาพ 38 ค่าความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีปริมาณของ Ag⁺ ที่แตกต่างกัน

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทั้งที่ไม่มี (P-NC2) และมีการคิเลตร่วมกับ Ag^+ (P-NC2- $\text{Ag}3^2$) (ภาพ 39 และ ตาราง 21) พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่คิเลตร่วมกับ Ag^+ มีค่า T_g เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่ผสม Ag^+ และยังคงมีค่าต่ำกว่าค่า T_g ของฟิล์ม PLA (53.51°C) จากผลดังกล่าวอาจกล่าวได้ว่าการผสม NR และ Cg แบบเชื่อมขวางหรือไม่เชื่อมขวาง และการคิเลตร่วมกับ Ag^+ ไม่ส่งผลแตกต่างกันมากนักต่อการช่วยยับยั้งของ PLA อย่างไรก็ตามฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผสมร่วมกับ Ag^+ มีค่า T_{cc} เพิ่มขึ้นค่อนข้างมาก ซึ่งแสดงถึงการเกิดผลึกที่ยากขึ้นสอดคล้องกับค่า ΔH_{cc} ที่มีค่าลดลง ซึ่งบ่งบอกถึงการลดลงของอัตราการเคลื่อนที่ของโมเลกุลในการฟอร์มโครงสร้างผลึกของ PLA ทั้งผลึกที่ได้ยังมีผลึกส่วนที่ไม่สมบูรณ์ (T_m ที่ต่ำกว่า) มากกว่าส่วนที่สมบูรณ์ จึงอาจกล่าวได้ว่ากลุ่มของ Ag^+ ขัดขวางการเกิดผลึกของ PLA



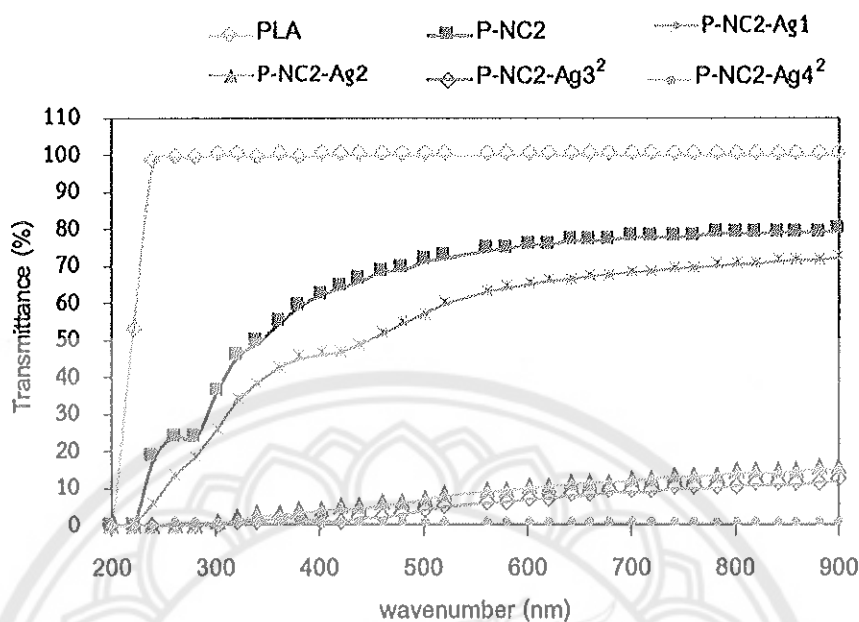
ภาพ 39 DSC เทอร์โมแกรมของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PLA/NR:Cg ที่ไม่มีและมี Ag^+ ในปริมาณ 0.8%

ตาราง 21 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PLA/NR:Cg และฟิล์ม PLA/NR:Cg ที่มีปริมาณซิลเวอร์ไอออนในอัตราส่วน 0.8% จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2

ตัวอย่าง	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
P-NC2	47.87	109.52	143.71, 151.70	28.40	30.86	3.28
P-NC2-Ag3 ²	48.379	114.33	146.36, 152.36	24.79	25.32	0.71

ศึกษาค่าการผ่านของแสงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มี Ag^+ เป็นองค์ประกอบ (ภาพ 40) พบว่าฟิล์มจะมีค่าการผ่านของแสงลดลง ตามอัตราส่วนของ Ag^+ ที่เพิ่มขึ้น โดยฟิล์มที่มีปริมาณ Ag^+ มากกว่า 0.3% พบว่าสามารถลดการผ่านของแสงที่ความยาวคลื่น 280 nm ได้ 100% และลดการผ่านของแสงช่วงแสงวิสิเบิล (400-700 nm) ได้มากกว่า 90% และ 100% ในสูตรที่ผสม Ag^+ ในอัตราส่วน 1.50% จึงอาจกล่าวได้ว่า Ag^+ มีส่วนช่วยลดการผ่านของแสง ทั้งในช่วงที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอาหารที่มีไขมันเป็นองค์ประกอบ และช่วงที่ก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพ หรือการเน่าเสียของอาหารโดยเฉพาะในส่วนที่ไวต่อการเสื่อมสภาพ ซึ่งการส่องผ่านของแสง UV/VIS ที่ลดลงตามปริมาณของ Ag^+ ที่เพิ่มขึ้นดังกล่าว น่าจะเป็นผลมาจากการเกิดปรากฏการณ์เชิงแสงของ Ag^+ คือ พลาสมอนเรโซแนนซ์ (plasmon resonance) ซึ่งเมื่อ Ag^+ มีขนาดที่เล็กกว่าความยาวคลื่นแสงที่มาตกกระทบ จะส่งผลให้ Ag^+ ดูดกลืนสเปกตรัมของแสงไว้ [83, 84]

ศึกษาค่าสี และความสว่างของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติม Ag^+ (ตาราง 22) พบว่า Ag^+ ทำให้ฟิล์มมีความสว่างลดลง แต่ไม่ขึ้นกับอัตราส่วนของ Ag^+ นอกจากนี้ยังมีผลทำให้สีของชิ้นงานมีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะสีเหลือง ที่มีความเข้มมากขึ้นเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่เติม Ag^+ ทั้งยังมีค่าความแตกต่างของสี (ΔE) เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่เติม Ag^+ (ตาราง 20) จึงอาจกล่าวได้ว่า Ag^+ แม้เติมปริมาณที่ไม่สูงมากนักก็ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าสี และความสว่างของฟิล์มอย่างมีนัยสำคัญ



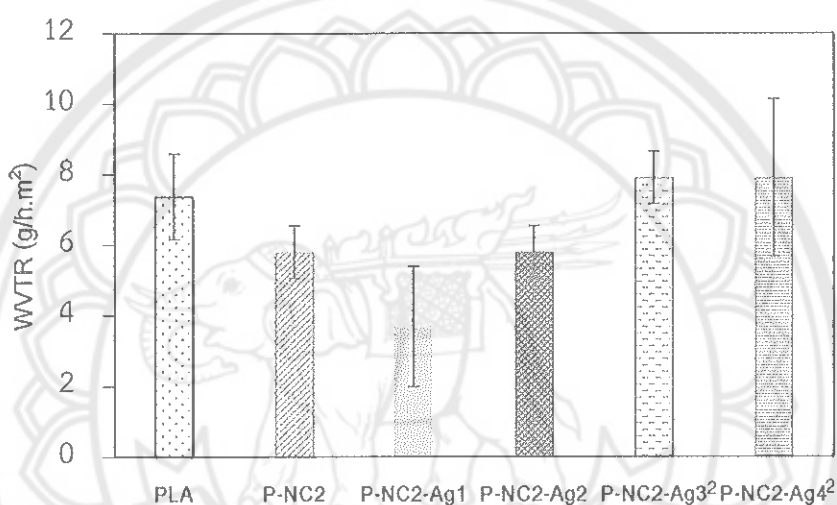
ภาพ 40 ค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance) ของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:Cg ที่มีปริมาณของ Ag^+ ที่แตกต่างกัน

ตาราง 22 ค่าสีและการส่องแสงสว่างของฟิล์ม PLA และพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/NR:C-g-PAMPS ที่มีปริมาณของ Ag^+ ที่แตกต่างกัน

ตัวอย่าง	L*	a*	b*	ΔE
PLA control	87.32	-0.22	-4.20	0.00
P-NC2	82.85	2.08	5.43	10.86
P-NC2-Ag1	78.33	2.18	14.98	24.05
P-NC2-Ag2	79.05	2.45	12.53	18.85
P-NC2-Ag3 ²	77.39	2.93	12.30	19.51
P-NC2-Ag4 ²	78.26	2.52	13.27	19.87

จากการทดสอบค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (ภาพ 41) พบว่าการผสม Ag^+ ในอัตราส่วน 0.17% (P-NC2-Ag1) ช่วยให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่า WVTR ลดลง ในขณะที่อัตราส่วนของ Ag^+ ที่เพิ่มขึ้น ร่วมทั้งการกราฟ หรือการตรึง Cg กับ NR พบว่ามีส่วนอย่างมากในการเพิ่มขึ้นของค่า WVTR ซึ่งการเพิ่มขึ้นดังกล่าวอาจเนื่องมาจากการจับกลุ่มกันของ Ag^+ ทำให้เกิดช่องว่าง

ขนาดเล็กเกิดขึ้น ซึ่งขนาดดังกล่าวมีจำนวน และขนาดใหญ่ขึ้นตามปริมาณ Ag^+ ที่เพิ่มขึ้น และการตรึง Cg ร่วมกับ NR ทำให้ลดการเกิดอันตรกิริยาระหว่าง Cg กับ PLA ทำให้ PLA สามารถยับยั้งได้ง่ายขึ้นในสถานะที่มีความชื้นเพียงพอ ส่งผลให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ Ag^+ ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังอาจเกี่ยวเนื่องกับปริมาณผลึกในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่พบว่าการเคลือบร่วมกับ Ag^+ ทำให้ฟิล์มมีปริมาณผลึกลดลง และมีค่าใกล้เคียงกับฟิล์ม PLA



ภาพ 41 อัตราการซึมผ่านของไอน้ำ (Water vapour transmission rate, WVTR) ของ PLA, P-NC2, P-NC2-Ag1, P-NC2-Ag2, P-NC2-Ag3² และ P-NC2-Ag4²

3. ผลของพอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทเรฟทาเลท (Poly [(butylene adipate)-co-terephthalate], PBAT)

จากผลของสมบัติเชิงกลที่กล่าวมาในหัวข้อ 2 พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/NR:Cg ที่มี Ag^+ ปริมาณต่าง ๆ มีค่าความทนต่อแรงดึง มอดูลัส และระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด ลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์ม PLA และ P-NC2 ซึ่งเป็นผลมาจากการแยกเฟสออกของ NR และ Cg จากเฟสของ PLA และการรวมกลุ่มกันของ Ag^+ ดังนั้นการผสมร่วมของ NR พบว่ายังไม่สามารถช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับฟิล์มได้มากนัก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจการผสมร่วมของพอลิบิวทิลีนอะดิเพต-โค-เทเรฟทาเลท (Poly[(butylene adipate)-co-terephthalate], PBAT) ซึ่ง PBAT เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากปิโตรเคมี แต่สามารถย่อยสลายได้ มีสมบัติเด่น คือ มีความยืดหยุ่นสูง และสามารถขึ้นรูปได้ง่าย [36,38,86] ทั้งนี้จากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า PBAT ไม่เข้ากับ PLA โดยพบการแยกเฟสของ

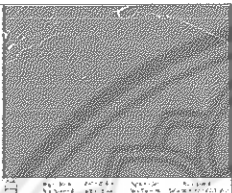
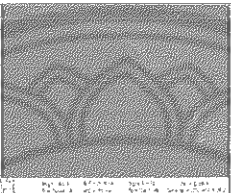
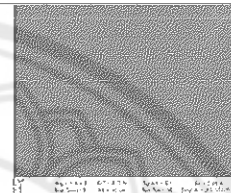
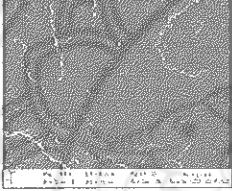
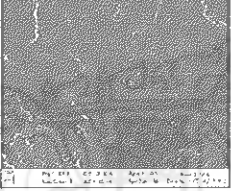
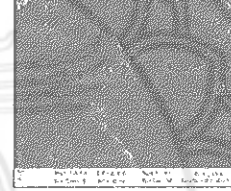
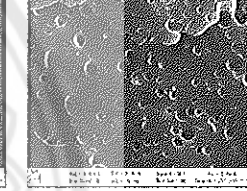
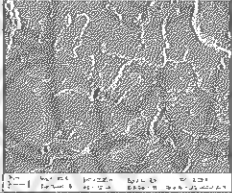
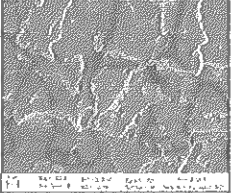
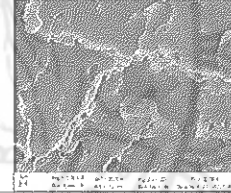
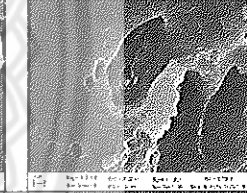
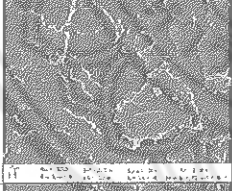
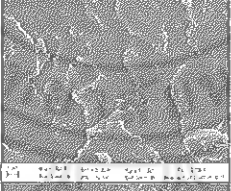
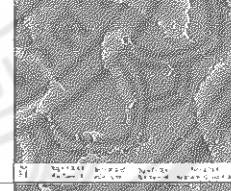
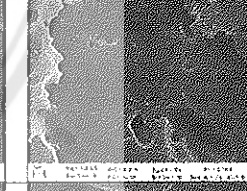
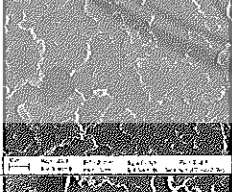
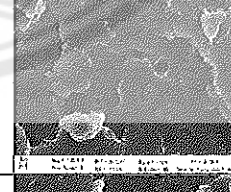
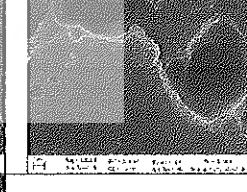
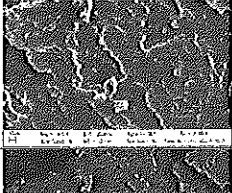
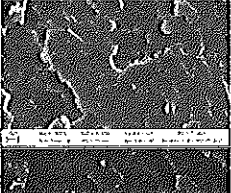
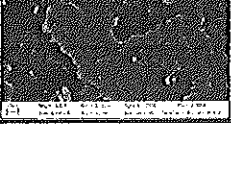
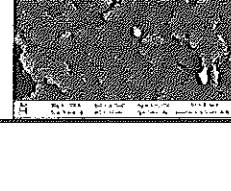
PBAT นอกจากเฟสของ PLA ทั้ง PBAT ยังไม่มีส่วนช่วยในการยับยั้งของ PLA แต่สามารถเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT ได้ เนื่องจาก T_g ที่ต่ำของ PBAT ($-23\text{ }^{\circ}\text{C}$) โดย PBAT ในอัตราส่วน 50 % พบว่าช่วยเพิ่มค่าความยืดหยุ่นสูงสุด ณ จุดขาดให้กับฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเมื่อใช้ PLA ชนิดออสฐาน (A-PLA) และ PLA ชนิดกิ่งผลึก (SC-PLA) 210 % และ 187 % ตามลำดับ [86]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาผลของการผสม PBAT ต่อสมบัติฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT/NR:Cg โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนของ PAT:PBAT = 60-70:10-20 wt% เมื่อคงที่อัตราส่วนของ NR:Cg ที่ 20 wt% (PB-NC1 (70:10:20), PB-NC2 (65:15:20) และ PB-NC3 (60:20:20) รวมถึงฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ทำการเคลือบร่วมกับ Ag^+ ในปริมาณ 0.8% (PB-NC2-Ag3)

จากตาราง 23 แสดงภาพ SEM ของการหักชิ้นงาน PLA, P-NC2 และพอลิเมอร์ผสมที่ผสมร่วมกับ PBAT ในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน พบว่าพื้นผิวของพอลิเมอร์ที่ผสมร่วมกับ PBAT มีลักษณะที่ขรุขระกว่า PLA และ P-NC2 ทั้งยังพบการแยกเฟสขนาดใหญ่ลักษณะหยด (droplet) กระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน และเฟสดังกล่าวมีขนาดใหญ่ขึ้นตามอัตราส่วนของ PBAT ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเฟสดังกล่าวน่าจะเป็นเฟสของ PBAT ซึ่งการแยกเฟสกันของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA PBAT และ NR:Cg อาจเกิดจากแรงยึดเกาะระหว่างรอยต่อของ PLA, PBAT และ NR:Cg เป็นการยึดกันแบบอ่อน (weak interfacial adhesion) แรงกระทำระหว่างพื้นผิวกับโมเลกุลของพอลิเมอร์แต่ละตัวต่ำ (low interfacial interactions) ทำให้เกิดช่องว่าง (interfacial gap) ระหว่างพอลิเมอร์ผสมเกิดขึ้น [56, 87-88] นอกจากนี้อาจมาจากความแตกต่างของค่าการละลาย (solubility parameter) ที่แตกต่างกันมากของ PLA และ PBAT ซึ่ง PLA มีค่า $10.1\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ ในขณะที่ PBAT มีค่าการละลาย $22.95\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [89] ซึ่งความแตกต่างนี้เป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้แรงกระทำระหว่างพื้นผิวกับโมเลกุลของพอลิเมอร์แต่ละตัวต่ำ

เมื่อนำพอลิเมอร์ผสมไปเคลือบร่วมกับ Ag^+ ปริมาณ 0.8% พบว่าพื้นผิวยังคงมีความขรุขระไม่เปลี่ยนไปมากนัก และพบช่องว่างขนาดเล็กจำนวนมากกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน นอกจากนี้เมื่อทำการวิเคราะห์ PB-NC2-Ag3 ในโหมด BSE-SEM (PB-NC2-Ag3*) พบการกระจายตัวของ Ag^+ (จุดขาว) ขนาดเล็ก ($<10\text{ }\mu\text{m}$) อยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน

ตาราง 23 ภาพ SEM ของพื้นผิว PLA พอลิเมอร์ผสม P-NC2 และ พอลิเมอร์ผสม PBAT ที่อัตราส่วนต่าง ๆ และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag⁺ ในอัตราส่วน 0.8% ของพื้นผิวจากการหักชิ้นงานที่ผ่านกระบวนการผสม โดยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนเดี่ยวในชั้น ตอนสุดท้าย

ตัวอย่าง	กำลังขยาย			
	300x	500x	1000x	5000x
PLA				-
P-NC2				
PB-NC1				
PB-NC2				
PB-NC3				
PB-NC2-Ag3				-
PB-NC2-Ag3*				-

หมายเหตุ: – หมายถึง ชิ้นงานเกิดการเสียสภาพขณะวิเคราะห์ ทำให้ไม่สามารถถ่ายภาพได้

* หมายถึง ภาพถ่ายด้วยเทคนิค BSE-SEM

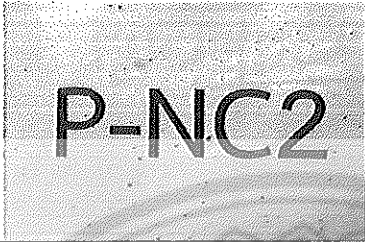
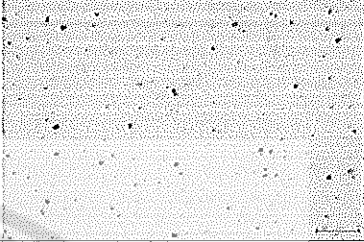
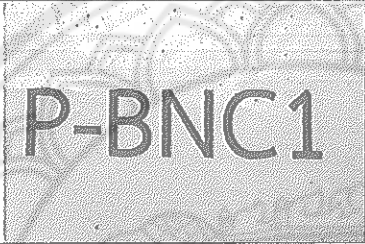
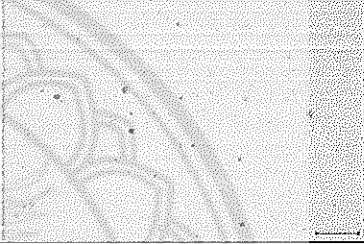
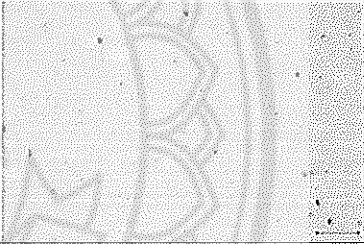
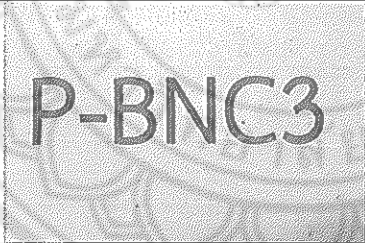
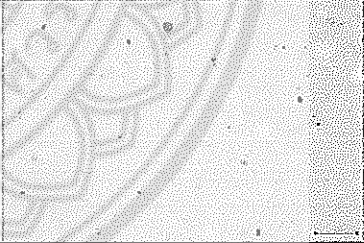
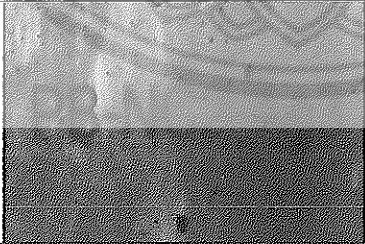
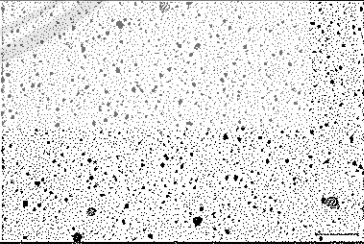
จากตาราง 24 แสดงภาพถ่ายฟิล์มพอลิเมอร์ผสมด้วยกลีโกลจุลทรรศน์แบบใช้แสง (OM) ที่กำลังขยาย 1 เท่า และกล้องถ่ายภาพ พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผสมร่วมกับ PBAT มีลักษณะใส แสงสามารถผ่านได้ มีการกระจายตัวของโคโตะซานบนแผ่นฟิล์มน้อยลงเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่ผสม PBAT แต่อย่างไรก็ตามฟิล์มที่ได้กลับเป่าขึ้นรูปได้ยากกว่าสูตรที่ไม่ผสมร่วมกับ PBAT โดยพบฟองอากาศจำนวนมากบนแผ่นฟิล์ม และมีจำนวนมากขึ้นตามอัตราส่วนของ PBAT ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความชื้นในเม็ดพอลิเมอร์ผสมที่แม้จะทำการอบก่อนเข้าสู่กระบวนการเป่าขึ้นรูปก็ไม่สามารถลดการเกิดฟองอากาศในชิ้นงานได้ ซึ่งสาเหตุนี้ส่งผลให้การเป่าขึ้นรูปตามขนาดที่ต้องการ ทำได้ยาก และพบความไม่ต่อเนื่องของความหนาของฟิล์ม

การผสมร่วมกับ Ag^+ ปริมาณ 0.8% ส่งผลต่อสี และจำนวนอนุภาคที่เกิดการแยกเฟสออกจากเฟสของ PLA อย่างเห็นได้ชัด ซึ่งผลดังกล่าวส่งผลให้ไม่สามารถเป่าขึ้นฟิล์มให้มีความกว้างตามที่ต้องการได้

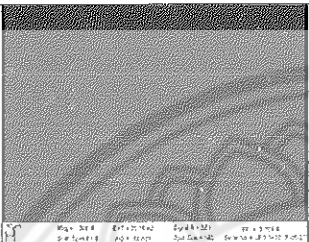
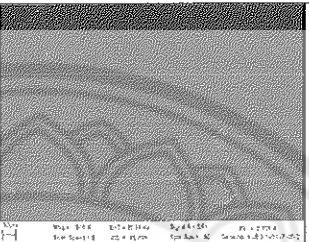
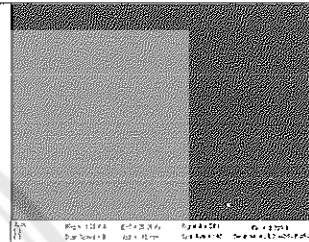
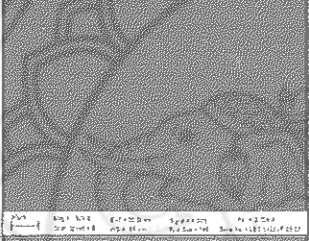
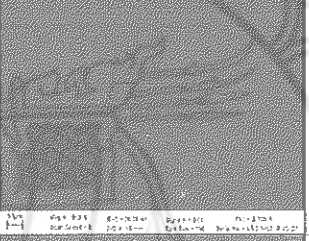
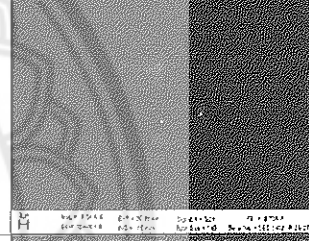
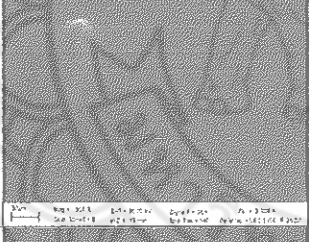
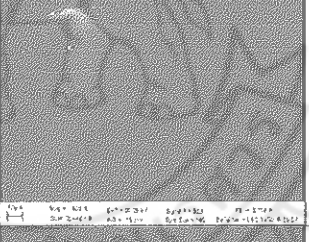
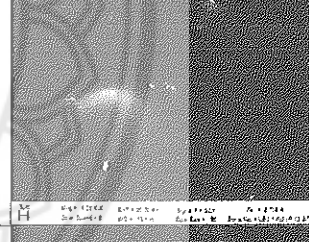
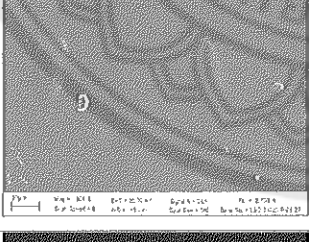
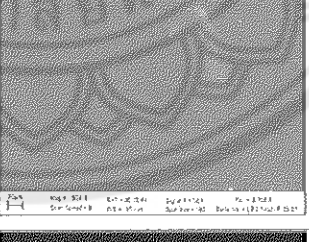
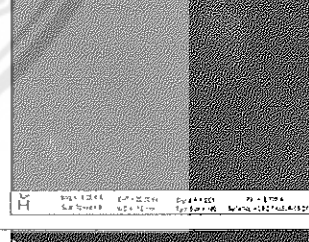
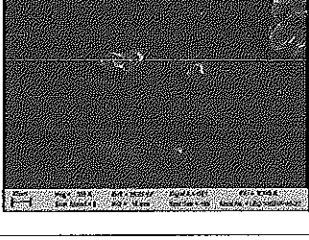
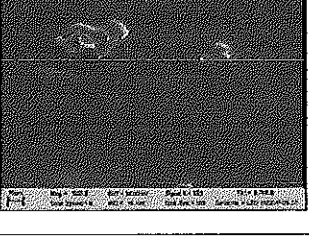
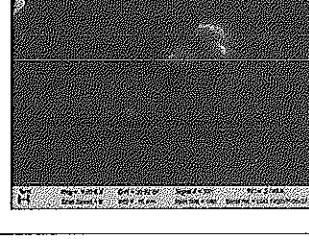
ซึ่งเมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม (ตาราง 25) พบการฝังตัว (embedded) หรือถูกห่อหุ้ม (wrapped) ของ PBAT ในเฟสของ PLA [90] โดยขนาดของ PBAT พบว่ามีขนาดเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนของ PBAT ที่เพิ่มขึ้น และการแยกเฟสดังกล่าวมีลักษณะที่รุนแรงขึ้น ซึ่งแตกต่างจากฟิล์ม P-NC2 ซึ่งจะพบอนุภาค NR:Cg ลักษณะเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในเฟสของ PLA และไม่ได้อยู่ในลักษณะที่ถูกห่อหุ้ม อย่างไรก็ตามในสูตร PB-NC3 จะสังเกตว่าอนุภาคของ NR:Cg มีลักษณะทั้ง 2 แบบ คือ แบบที่ไม่ฝัง และฝังตัว อาจเนื่องมาจากการมี PBAT ที่มากเกินไป ทำให้เกิดการแยกเฟสออกมาของอนุภาค NR:Cg และมีการรวมกลุ่มกัน

การผสมร่วมกับ Ag^+ (PB-NC2-Ag3) พบการเกาะกลุ่มกันของ Ag^+ ขนาดใหญ่กว่าที่ปรากฏในชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมก่อนทำการเป่า ($> 10 \mu m$) (โหมด BSE-SEM (PB-NC2-Ag3*)) ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวอาจเกิดขึ้นขณะหลอมชิ้นงานก่อนเป่า และการเกาะกลุ่มกันดังกล่าวส่งผลให้ไม่สามารถเป่าขึ้นรูปฟิล์มให้มีขนาดตามต้องการได้

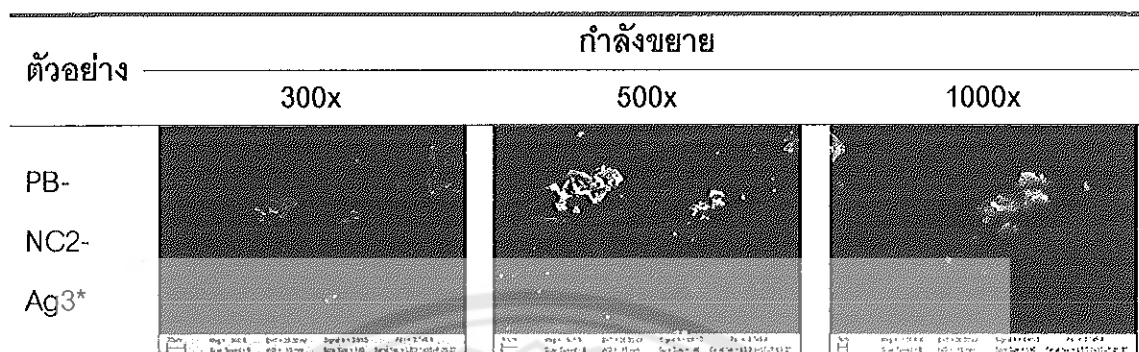
ตาราง 24 ภาพถ่ายพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT/NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag⁺ ในอัตราส่วน 0.8%

ตัวอย่าง	ภาพถ่ายตัวอย่าง	ภาพถ่าย OM
P-NC2		
PB-NC1		
PB-NC2		
PB-NC3		
PB-NC2-Ag3		

ตาราง 25 ภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT/NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag⁺ ในอัตราส่วน 0.8%

ตัวอย่าง	กำลังขยาย		
	300x	500x	1000x
P-NC2			
PB-NC1			
PB-NC2			
PB-NC3			
PB-NC2-Ag3			

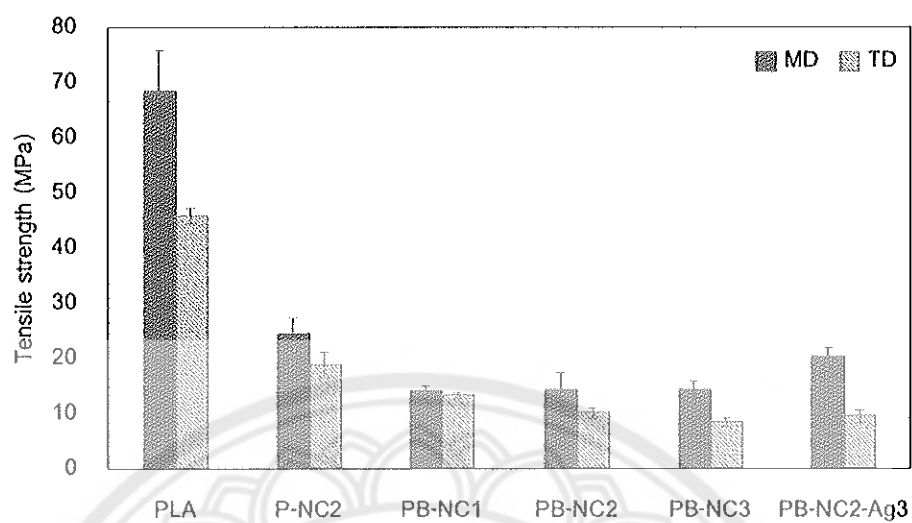
ตาราง 25 (ต่อ)



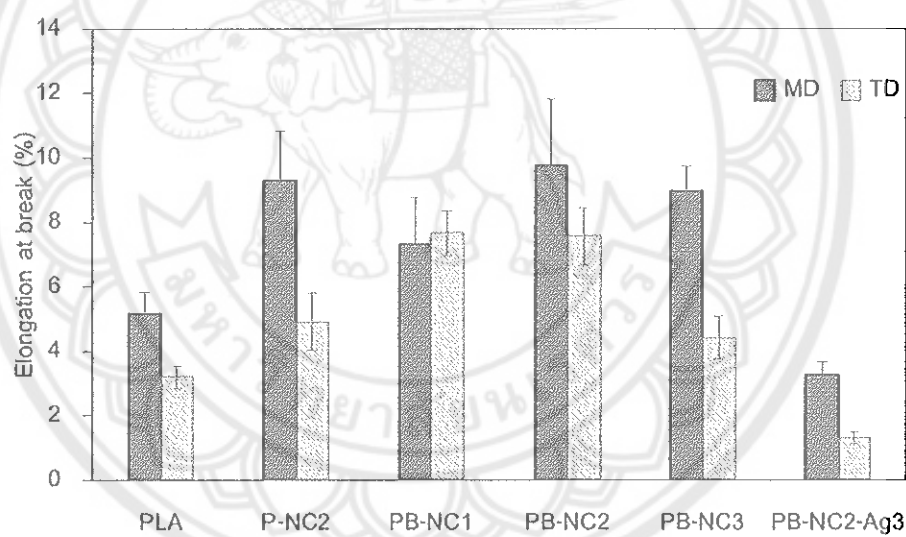
หมายเหตุ: – หมายถึง ชิ้นงานเกิดการเสียสภาพขณะวิเคราะห์ ทำให้ไม่สามารถถ่ายภาพได้

* หมายถึง ภาพถ่ายด้วยเทคนิค BSE-SEM

ทั้งนี้แม้ว่าจะมีหลายงานวิจัยกล่าวว่า PBAT สามารถแสดงพฤติกรรมเป็นส่วนนุ่ม (soft elastomeric phase) ให้กับเฟสของ PLA ช่วยให้ PLA สามารถยืดตัวออกได้ดีขึ้น แต่การผสมร่วมกับ NR และ Cg ในงานวิจัยนี้พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผสมร่วมกับ PBAT มีค่าความทนต่อแรงดึง และค่ามอดูลัสลดลง ในขณะที่มีค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด (ภาพ 42) ไม่แตกต่างจากสูตรที่ไม่ผสม PBAT มากนัก แต่มีค่าความทนต่อแรงกระแทกเพิ่มขึ้น โดยอัตราส่วนของ PBAT ที่เพิ่มขึ้นไม่ส่งผลแตกต่างกันมากนักต่อการเพิ่มขึ้นของค่าความทนต่อแรงกระแทก (ภาพ 43) ซึ่งการลดลงของค่าความทนต่อแรงดึง และค่ามอดูลัสอาจเนื่องมาจากการแยกเฟสกันของ PLA PBAT และ NR/Cg ในขณะที่การกระแทกเป็นการศึกษาผลของการดูดซับพลังงาน ซึ่ง PBAT เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติด้านการดูดซับพลังงานที่ดี จึงช่วยเสริมร่วมกับ NR ให้วัสดุสามารถทนต่อแรงกระแทกได้มากขึ้น [90] นอกจากนี้การเคลือบร่วมกับ Ag^+ ส่งผลให้ชิ้นงานมีค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และค่าความทนต่อแรงกระแทกลดลง ซึ่งอาจเกิดจากการรวมกลุ่มกันของ Ag^+ ในชิ้นงาน

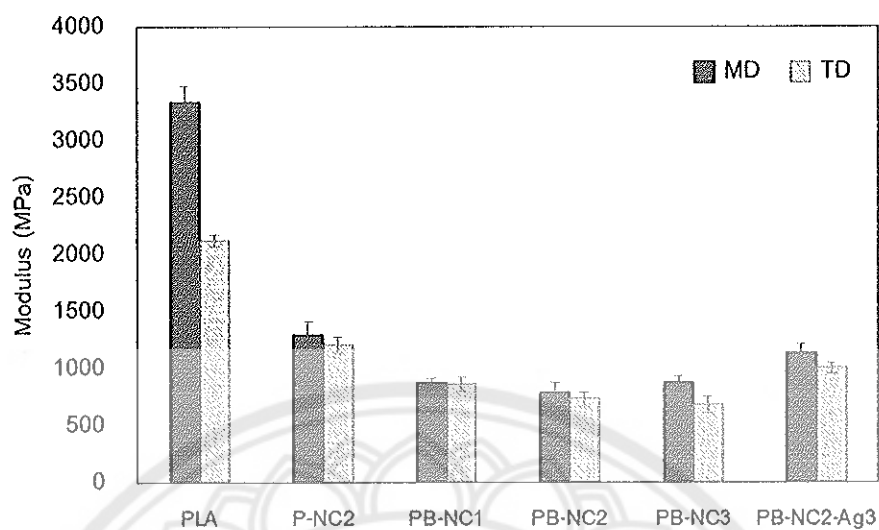


(A)



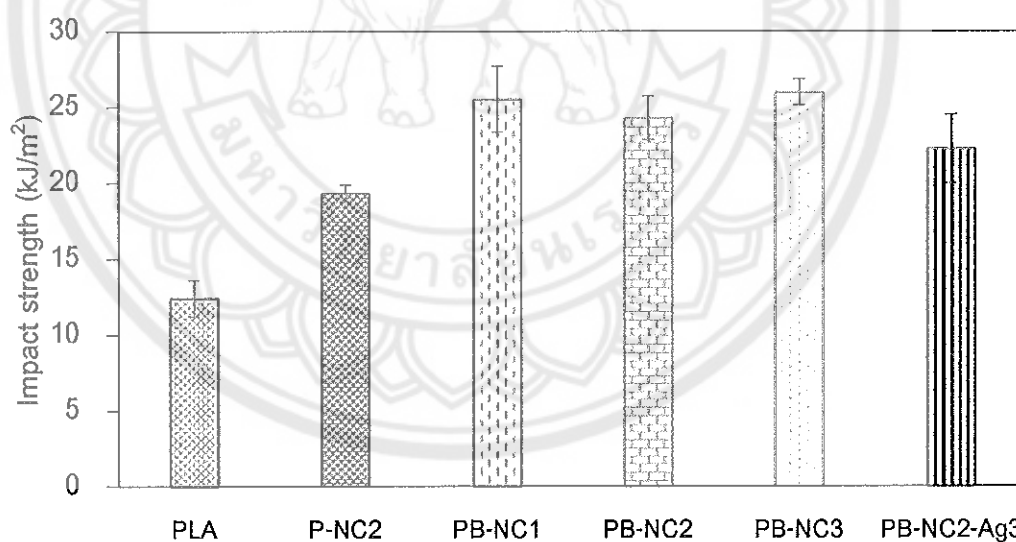
(B)

ภาพ 42 (A) ค่าความทนต่อแรงดึง (B) ค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และ (C) ค่ายังมอดูลัสของฟิล์ม PLA และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT/NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag⁺ ในอัตราส่วน 0.8% ทั้งในแนวเครื่องจักร (MD) และแนวขวาง (TD)



(C)

ภาพ 42 (ต่อ)

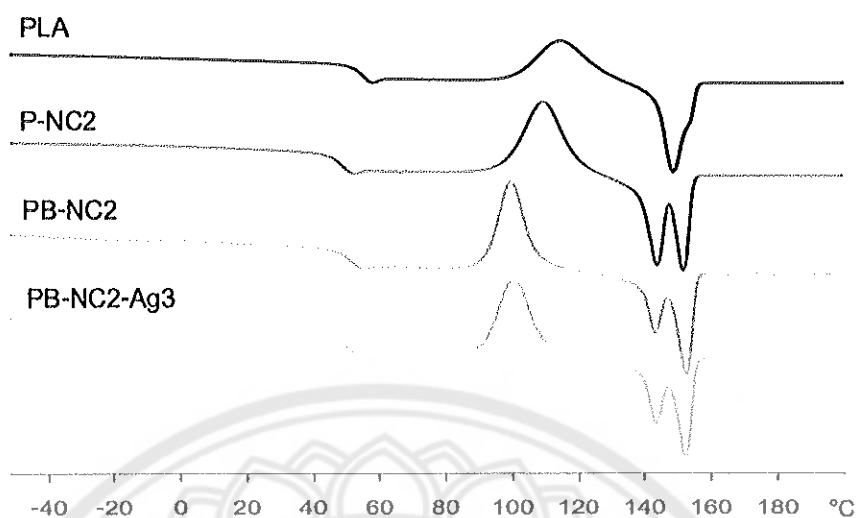


ภาพ 43 ค่าความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA และ PLA/PBAT/ NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag⁺ ในอัตราส่วน 0.8%

ศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผสมร่วมกับ PBAT ในอัตราส่วน 15 wt% (PB-NC2) (ภาพ 44 และ ตาราง 26) พบว่าการผสม PBAT ไม่มีผลต่อค่า T_g ของ PLA มากนักโดยมีค่า T_g เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ประมาณ 1°C เมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่ผสม PBAT (P-NC2) โดยงานวิจัยของ Peng ZH, et al. [67] ได้สนใจศึกษาสมบัติทางความร้อนของ PLA ที่ผสมร่วมกับ PBAT ในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน (5, 10, 15, 20 และ 25 wt%) โดยเทคนิค DSC พบว่าค่า T_g ของพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วนของ PBAT ที่แตกต่างกัน มีค่าไม่แตกต่างกันมากนักเมื่อเทียบกับค่า T_g ของ PLA โดยมีค่า $\sim 58^\circ\text{C}$ เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้ง 2 ไม่เข้ากันทางความร้อน (thermodynamic compatible) และไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่างกัน ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า PBAT ที่ผสมร่วมกับ PLA/NR:Cg ไม่ส่งผลต่อค่า T_g ของ PLA

แม้ว่าการผสมร่วมกับ PBAT จะไม่ส่งผลกระทบต่อการยับยั้งโซ่สั่นฐานของ PLA แต่พบว่ามีผลต่อการเกิดผลึกของ PLA โดยค่า T_{cc} ของพอลิเมอร์ผสมที่ผสมร่วมกับ PBAT มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด จึงอาจกล่าวได้ว่า PBAT แม้ไม่มีส่วนมากต่อการยับยั้งโซ่ของ PLA แต่ก็มีส่วนสำคัญในการยับยั้งโซ่เพื่อเกิดผลึกของ PLA ในขณะที่เปลี่ยนสถานะจากอสัณฐานเป็นผลึก (reorganization) โดย PBAT ช่วยให้ PLA เกิดผลึกได้ง่ายขึ้นที่อุณหภูมิต่ำลง (T_{cc} ลดลง) ส่งผลให้ได้ผลึกของ PLA ที่มีขนาดใหญ่มากขึ้น และมีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่เติม PBAT

การผสมร่วมกับ Ag^+ ไม่ส่งผลมากต่อการยับยั้งโซ่ของ PLA แต่ส่งผลต่อค่า T_{cc} ที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งแสดงถึงการเกิดผลึกที่ยากขึ้น สอดคล้องกับค่า ΔH_{cc} ที่มีค่าลดลง อย่างไรก็ตามผลที่ได้มีความแตกต่างกับสูตรที่ไม่ผสม PBAT คือชิ้นงานมีขนาดของผลึกที่มีความสมบูรณ์เพิ่มขึ้น (T_m สูงขึ้น) ทั้งยังมีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น จึงอาจกล่าวได้ว่า PBAT ไม่ส่งผลต่อการยับยั้งโซ่ของ PLA แต่ช่วย Cg ให้สามารถเหนี่ยวนำการเกิดผลึกได้มากขึ้น



ภาพ 44 DSC เทอร์โมแกรมของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม P-NC2 และฟิล์ม PLA/PBAT/NR:Cg และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag⁺ ในอัตราส่วน 0.8%

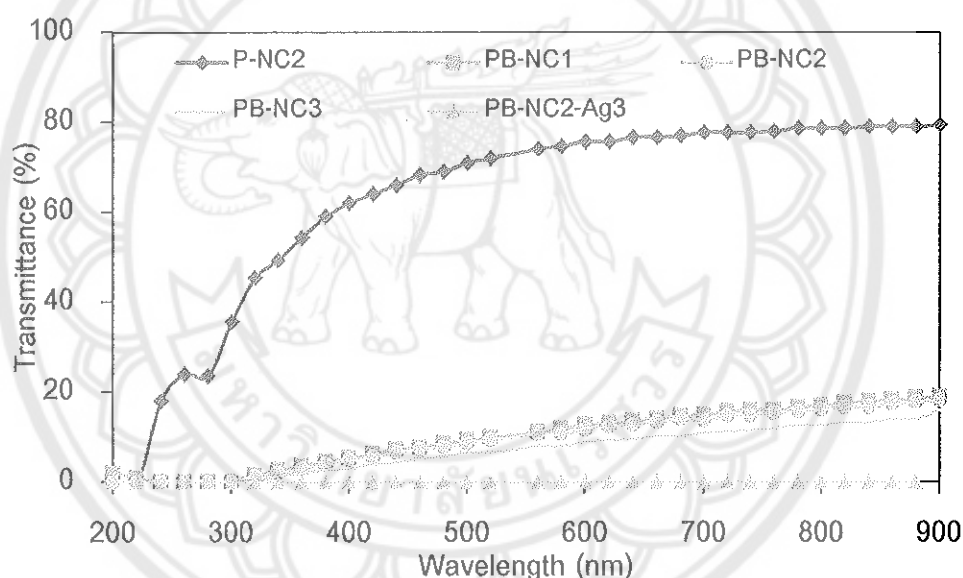
ตาราง 26 สมบัติทางความร้อนของฟิล์ม PLA/PBAT/NR:Cg และฟิล์ม PLA/PBAT/NR:Cg ที่มีปริมาณซิลเวอร์ในปริมาณ 0.8% จากการให้ความร้อนครั้งที่ 2

ตัวอย่าง	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-NC2	47.87	109.52	143.71, 151.70	28.40	30.86	3.28
PB-NC2	49.15	98.69	142.07, 151.53	22.28	25.10	4.63
PB-NC2-Ag3	49.57	100.68	143.24, 152.04	21.50	24.56	5.02

ศึกษาค่าการผ่านของแสงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ผสมร่วมกับ PBAT ในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน (10-20 wt%) (ภาพ 45) พบว่าแม้ว่าฟิล์มที่ผสมร่วมกับ PBAT จะให้ความใสของฟิล์มใกล้เคียงกับสูตรที่ไม่ผสมร่วมกับ PBAT แต่ฟิล์มที่ผสมร่วมกับ PBAT มีการผ่านของแสงลดลง

อย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่ผสมร่วมกับ PBAT (P-NC2) โดยเฉพาะแสงที่ความยาวคลื่น 280 nm ที่สามารถป้องกันการผ่านของแสงได้ 100% และลดการผ่านของแสงช่วงแสงวิจิเบิล (400-700 nm) ได้มากกว่า 90% แต่อัตราส่วนของ PBAT ที่แตกต่างกันพบว่ามีความการผ่านของแสงไม่แตกต่างกันมากนัก ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า PBAT มีส่วนช่วยลดการผ่านของแสงโดยไม่ขึ้นกับอัตราส่วนที่ผสม เมื่อใช้ในอัตราส่วน 10-20 wt% ทั้งในช่วงที่ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอาหารที่มีไขมันเป็นองค์ประกอบ และช่วงที่ก่อให้เกิดการเสื่อมสภาพ หรือการเน่าเสียของอาหาร โดยเฉพาะในส่วนที่ไวต่อการเสื่อมสภาพ

การเคลือบร่วมกับ Ag^+ ทำให้ชิ้นงานมีสีน้ำตาล ทึบแสง ซึ่งผลดังกล่าวพบว่าแสงไม่สามารถผ่านได้ในทุกช่วงความยาวคลื่น



ภาพ 45 ค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance) ของฟิล์ม PLA และ PLA/PBAT/NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg- Ag^+ ในอัตราส่วน 0.8%

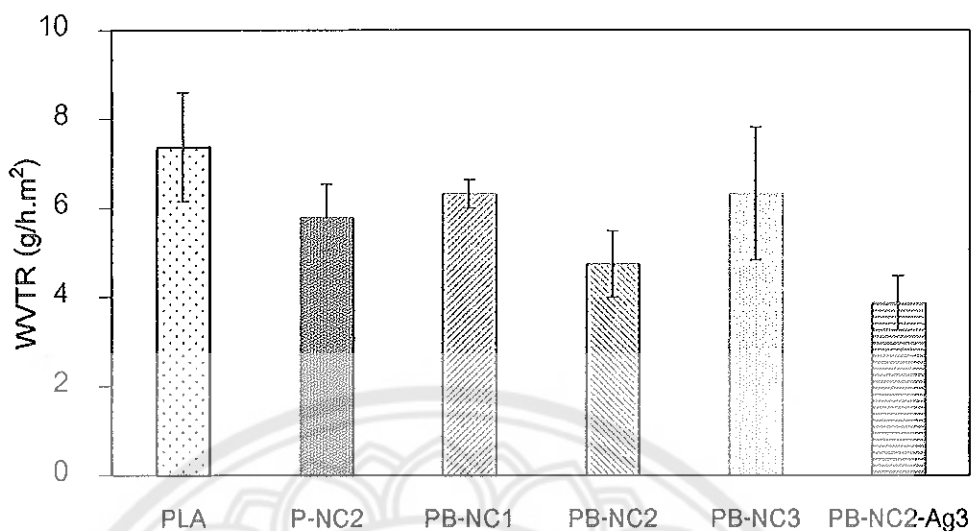
ศึกษาค่าสี และความสว่างของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เติม PBAT เทียบกับ PLA บริสุทธิ์ และสูตรที่ไม่เติม PBAT พบว่าการเติม PBAT ในอัตราส่วน 10-20 wt% ให้ฟิล์มที่มีค่าสี และการความสว่างของฟิล์มไม่แตกต่างจากฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA กับ NR:Cg มากนัก ฟิล์มที่ได้จากการผสมร่วมกับ PBAT มีความสว่างเพิ่มขึ้น มีสีเหลืองเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก PBAT มีสีขาวขุ่นเมื่อผสมในสภาวะหลอมจะทำให้มีสีน้ำตาลของ NR และ Cg อ่อนลง นอกจากนี้ฟิล์มที่ผสม

ร่วมกับ PBAT มีค่าความแตกต่างของสี (ΔE) เมื่อเทียบกับฟิล์ม PLA เพิ่มขึ้น แต่อัตราส่วนผลผสมของ PBAT ที่แตกต่างกันส่งผลต่อค่าสี และการความสว่างของฟิล์มที่ไม่แตกต่างกันมากนัก (ตาราง 27) ในขณะที่การเคลือบร่วมกับ Ag^+ ทำให้ชิ้นงานมีสีน้ำตาลเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปรากฏการณ์พลาสมอน ซึ่งเมื่อ Ag^+ มีขนาดที่เล็กกว่าความยาวคลื่นแสงที่มากตกกระทบ จะส่งผลให้ Ag^+ ดูดกลืนสเปกตรัมของแสงไว้ [91, 92]

ตาราง 27 ค่าสีและการส่องแสงสว่างของฟิล์ม PLA และ PLA/PBAT/NR/C-g-PAMPS ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg- Ag^+ ในอัตราส่วน 0.8%

ตัวอย่าง	L*	a*	b*	ΔE
PLA control	87.32	-0.22	-4.20	0.00
P-NC2	82.85	2.075	5.425	10.86
PB-NC1	83.60	1.92	8.10	13.03
PB-NC2	83.74	1.96	7.92	12.82
PB-NC3	83.62	2.14	8.70	13.63
PB-NC2-Ag3	78.21	2.45	11.16	18.16

ภาพ 46 แสดงค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA/PBAT/NR:Cg พบว่าค่า WVTR ของฟิล์มมีค่าต่ำสุดเมื่อผสม PLA:PBAT ในอัตราส่วน 65:15 %w/w (PB-NC2) การผสมรวมของ PBAT ที่มาก หรือน้อยเกินไป พบว่ามีค่า WVTR ที่เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากความไม่เข้ากันของ PLA และ PBAT ซึ่งส่งผลต่อขนาดของเฟสกระจาย (dispersed phase) ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ PBAT ซึ่งมีค่า T_g ต่ำ ทำให้โซโม่เลกุลซึ่งมีหมู่เอสเทอร์ที่ชอบน้ำสามารถขยับตัวได้ง่ายขึ้นตามอัตราส่วนของ PBAT ที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการผสมร่วมกับ PBAT ในทุกอัตราส่วน พบว่ามีค่า WVTR ต่ำกว่าฟิล์ม PLA บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังพบว่าการผสมร่วมกับ Ag^+ ช่วยให้ฟิล์มป้องกันการผ่านของไอน้ำได้เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณผลึกของฟิล์มที่เพิ่มขึ้น ซึ่งแตกต่างจากสูตรที่ไม่เติม PBAT



ภาพ 46 ค่าอัตราการซึมผ่านของไอน้ำของฟิล์ม PLA และ PLA/PBAT/NR:Cg ที่มีปริมาณของ PBAT ที่แตกต่างกัน และ PLA/PBAT/NR:Cg-Ag⁺ ในอัตราส่วน 0.8%

สมบัติการต้านจุลชีพของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์ต้านเชื้อจุลชีพจากพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA, NR และ Cg ที่มีการเคลือบร่วมกับ Ag⁺ ความเข้มข้นต่าง ๆ (P-NC2-Ag1 (0.17%), P-NC2-Ag2 (0.29%), P-NC2-Ag3² (0.82%) และ P-NC2-Ag4² (1.50%)) โดยการทดสอบวัดการยับยั้งเชื้อและการทดสอบการนับโคโลนีของจุลชีพกับเชื้อจุลชีพ 5 ชนิด คือ แบคทีเรียแกรมบวก 2 ชนิด ได้แก่ *Bacillus cereus* (*B. cereus*) ซึ่งเป็นแบคทีเรียที่สร้างสปอร์ และ *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) ซึ่งเป็นแบคทีเรียที่ก่อให้เกิดโรค และแบคทีเรียแกรมลบ 3 ชนิด ได้แก่ *Escherichia coli* (*E. coli*) และ *Salmonella typhimurium* (*S. typhimurium*) ซึ่งเป็นแบคทีเรียที่ก่อให้เกิดโรค และ *Pseudomonas fluorescens* (*P. fluorescens*) ซึ่งเป็นแบคทีเรียที่ทำให้อาหารเน่าเสีย ทั้งนี้ ในส่วนของการทดสอบวัดการยับยั้งเชื้อจะใช้ยาควบคุมแฟนิคอล และฟิล์มพอลิแลคติกแอซิดเป็นตัวควบคุม ในขณะที่การทดสอบการนับโคโลนีของจุลชีพจะใช้จุลชีพเริ่มต้น (control) ฟิล์ม PLA บริสุทธิ์ (PLA) และฟิล์ม PLA ที่ผสมร่วมกับ NR:Cg (P-NC2) ที่ไม่ฟอร์มดีเลตร่วมกับ Ag⁺ (P-NC2) ตัวควบคุม

การทดสอบวัดการยับยั้งเชื้อเป็นการวัดเส้นผ่านศูนย์กลางของโซนที่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลชีพได้ โดยวัดระยะของเคลียร์โซนที่เกิดขึ้น หากมีความกว้างของเคลียร์โซนมากแสดงถึงการมีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลชีพที่ดี ตาราง 28 แสดงประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลชีพของฟิล์ม PLA ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม P-NC2 และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Ag⁺ ต่าง ๆ

พบว่าฟิล์ม PLA ฟิล์มพอลิเมอร์ผสม P-NC2 และ P-NC2-Ag1 ซึ่งมีปริมาณ Ag^+ 0.17% ไม่พบโซนการยับยั้ง จึงอาจกล่าวได้ว่า Cg และ Ag^+ ในอัตราส่วน 0.17% ไม่ช่วยให้ฟิล์มแสดงประสิทธิภาพในการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ ทั้งนี้ถึงแม้ว่าจะมีหลายงานวิจัยกล่าวว่าไคโตซานจะมีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ [9, 35, 43] แต่ในงานวิจัยนี้พบว่าไคโตซานดัดแปรไม่สามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้ ซึ่งก็มีความสอดคล้องกับอีกหลายงานวิจัยเช่นกัน [39, 93, 94] ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก 2 เหตุผลหลัก คือ การกร้าฟ PAMPS ลงบนโครงสร้างของไคโตซาน ซึ่งเกิดปฏิกิริยาได้ 2 ตำแหน่ง คือ ที่คาร์บอนตำแหน่งเมทิลอล (-C-OH) และที่ตำแหน่ง NH_2 ทำให้การกร้าฟอาจไปรบกวนการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของไคโตซานซึ่งการต้านเชื้อของไคโตซานจะมีประสิทธิภาพเมื่ออยู่ในรูปของ NH_3^+ และอีกเหตุผลที่สำคัญคือ สมบัติความไม่ชอบน้ำของ PLA ทำให้ไคโตซานแพร่ออกมาจาก PLA ได้ยากเมื่อสัมผัสกับของเหลว (น้ำในอาหารเลี้ยงเชื้อ และเนื้อสด) ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bie P, et al. [39] ที่สนใจเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA แป้ง และไคโตซาน ในสภาวะหลอมโดยเครื่องอัดรีดเกลียวหนอนคู่ เพื่อประยุกต์ใช้เป็นฟิล์มบรรจุภัณฑ์ต้านเชื้อจุลินทรีย์ จากผลการต้านเชื้อ 2 ชนิด คือ *E.coli* และ *S. aureus* โดยการวัดระยะเคลียร์โซนที่เกิดขึ้นของฟิล์ม PLA:CH ในอัตราส่วน 90:10 พบว่าไม่สามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้ เนื่องจากความไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ของ PLA ทำให้ CH ไม่สามารถเคลื่อนตัวออกจาก PLA เพื่อไปทำปฏิกิริยากับเชื้อจุลินทรีย์ได้ การเติมเทอร์โมพลาสติกสตาบิลไรเซอร์ (TPS) ซึ่งมีสมบัติชอบน้ำลงไปผสมรวม ทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ได้มีความชอบน้ำมากขึ้น โดยพบการหลุดออกของส่วนของ TPS และ CH ออกจากฟิล์มบรรจุภัณฑ์ และพบการปรากฏของวงเคลียร์โซนแสดงถึงมีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์เกิดขึ้น

การเคลือบร่วมกับ Ag^+ 0.17% ไม่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้ อาจเนื่องมาจากสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobicity) ของ PLA และ NR ส่งผลขัดขวาง/ลดการยับยั้งของไคโตซานส่วนที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับแบคทีเรีย ทั้งยังขัดขวาง/ลดการแพร่ของ Ag^+ ไปยังผิวของแผ่นฟิล์มเพื่อแสดงประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ [95] รวมถึงการเคลือบที่แข็งแรงระหว่างหมู่ซัลโฟเนตของ PAMPS กับ Ag^+ ที่ทำให้ลดการแพร่ของ Ag^+ ออกจากฟิล์มบรรจุภัณฑ์ ส่งผลให้ไม่พบโซนที่สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้

การเคลือบร่วมกับ Ag^+ ความเข้มข้น 0.29% และ 0.8% พบรัศมีการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์เพียงบางชนิด โดยเฉพาะแบคทีเรียแกรมลบ (*E. coli* และ *S. typhimurium*) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากขั้นตอนการทดสอบมีขนาดเล็กมาก ทำให้อาจมีปริมาณ Ag^+ บนชิ้นทดสอบน้อยมาก ซึ่งอาจมีความเข้มข้นไม่เพียงพอต่อการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ที่ศึกษา (ตาราง 28) อย่างไรก็ตามเมื่อทดสอบการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์พบการลดลงของเชื้อจุลินทรีย์ทั้ง 5 ชนิด โดยการเคลือบร่วมกับ Ag^+ ความเข้มข้น 0.29% พบการลดลงของ

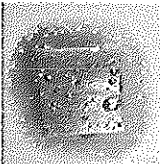
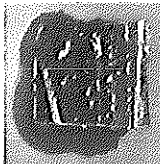
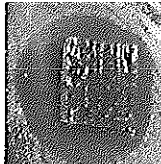
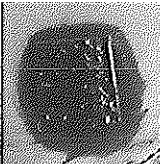
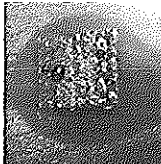
แบคทีเรียแกรมบวก และแบคทีเรียแกรมลบ 0.1-1.5 log และ 0.2-1.2 log ในขณะที่การคิเลตร่วมกับ Ag^+ ความเข้มข้น 0.8% พบการลดลงของแบคทีเรียแกรมบวก (*S. aureus*) และแบคทีเรียแกรมลบ (*E. coli* และ *S. typhimurium*) 0.7-1.6 log และ 0.6-2.3 log ตามลำดับ หลังจากการบ่ม 6-48 ชั่วโมง (ภาพ 47) การคิเลตร่วมกับ Ag^+ ความเข้มข้น 0.29% และ 0.8% ยังคงพบการลดลงของเชื้อจุลินทรีย์ตามช่วงเวลาทดสอบเมื่อเทียบกับตัวควบคุม แต่การลดลงดังกล่าว (%Reduction) มีค่าการลดลงน้อยกว่า 99% (ตาราง 29 และภาพ 48) ซึ่งถือว่าไม่สามารถต้านเชื้อจุลินทรีย์ได้

ในขณะที่การคิเลตร่วมกับ Ag^+ ความเข้มข้น 1.5% พบว่ามีการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ทั้ง 5 ชนิด ได้อย่างชัดเจน และเมื่อทดสอบการนับโคโลนีของจุลินทรีย์ พบว่าการลดลงของเชื้อจุลินทรีย์ทั้ง 5 ชนิด โดยพบการลดลงของแบคทีเรียแกรมบวก และแบคทีเรียแกรมลบ 1.5-2.3 log และ 1.5-3.3 log ตามลำดับ โดยเฉพาะแบคทีเรียแกรมลบที่ไม่พบเฉพาะการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ แต่ยังพบการทำลายเชื้อจุลินทรีย์นั้น ๆ ด้วย โดยพบว่าจำนวนของเชื้อจุลินทรีย์มีจำนวนลดลงเมื่อเทียบกับจำนวนเชื้อจุลินทรีย์เริ่มต้น เมื่อทำการทดสอบเป็นระยะเวลา 48 ชั่วโมง โดยแสดงผลการทำลายเชื้อจุลินทรีย์นั้น ๆ ได้อย่างชัดเจน เมื่อทดสอบเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในขณะที่แบคทีเรียแกรมบวกพบจำนวนเชื้อจุลินทรีย์ใกล้เคียงกับจำนวนเชื้อเริ่มต้น และมีประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้ดีภายใน 24 ชั่วโมง และพบการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 48 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามเชื้อแบคทีเรียทั้ง 5 ชนิด มีค่าการลดลงของเชื้อจุลินทรีย์ตามช่วงเวลาทดสอบเมื่อเทียบกับหลอดควบคุมมากกว่า 99% ในระยะเวลาทดสอบ 48 ชั่วโมง จึงอาจกล่าวได้ว่าการคิเลตร่วมกับ Ag^+ ความเข้มข้น 1.5% ช่วยให้มีฟิล์มพอลิเมอร์ผสมยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ทั้ง 5 ชนิดได้ไม่น้อยกว่า 48 ชั่วโมง

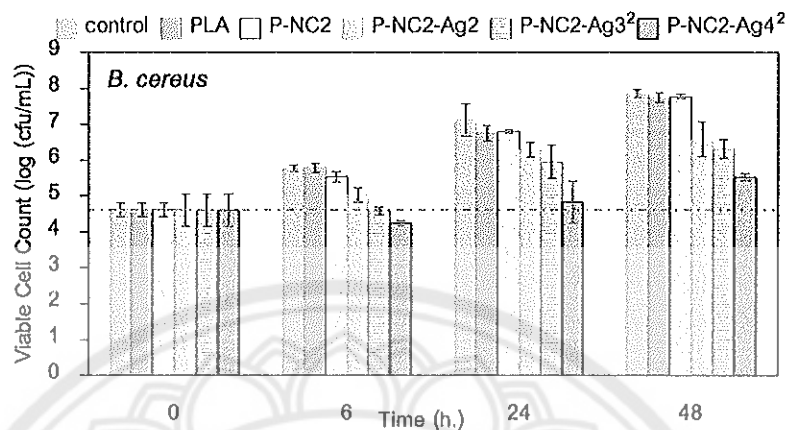
ทั้งนี้ในการทดสอบประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ ภายในระยะเวลา 24 ชั่วโมง พบการลดลงของแบคทีเรียแกรมลบได้อย่างชัดเจน ในขณะที่แบคทีเรียแกรมบวกมีจำนวนคงที่ และมีการเพิ่มจำนวนขึ้นเล็กน้อยเมื่อใช้เวลาในการทดสอบนานขึ้น (48 ชั่วโมง) ซึ่งการลดลงของแบคทีเรียแกรมลบดังกล่าวน่าจะมาจากเยื่อหุ้มเซลล์ภายนอกของแบคทีเรียแกรมลบ ประกอบด้วยไลโปพอลิแซคคาไรด์ (Lipopolysaccharides, LPS) ที่มีฟอสเฟต และไพโรไลฟอสเฟต ซึ่งเป็นหมู่ที่ทำให้แบคทีเรียแกรมลบมีประจุลบอยู่ที่พื้นผิวของเซลล์ [8] โดยผนังเซลล์ของแบคทีเรียสามารถยึดติดกับ Ag^+ โดยอันตรกิริยาไฟฟ้าสถิต (electrostatic interaction) การที่มีปริมาณ Ag^+ มากจะส่งผลให้เกิดอันตรกิริยากับผนังเซลล์ของแบคทีเรียได้มากขึ้น เซลล์จะเกิดการเสียหายได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้แบคทีเรียแกรมบวกซึ่งมีผนังเซลล์ที่หนา และความทนทานต่อสารเคมี และสิ่งรุกรานนอกที่มากกว่าผนังเซลล์ของแบคทีเรียแกรมลบจึงทำให้ Ag^+ เข้าไปได้ยากขึ้น ส่งผลให้ Ag^+ มีประสิทธิภาพในการต้านเชื้อแบคทีเรียแกรมลบได้ดีกว่าแบคทีเรียแกรมบวก

จากผลการวัดเคลียร์โซน และการวัดจำนวนโคโลนีในงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่า Ag^+ ปริมาณต่ำสุดในฟิล์มพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLA และ NR/Cg ที่สามารถต้านเชื้อแบคทีเรียได้ คือ 0.29% และปริมาณ Ag^+ สูงสุดที่สามารถฆ่าเชื้อแบคทีเรียได้ครบทุกชนิด คือ 1.5% โดยสูตร P-NC2- $Ag4^2$ ซึ่งมี Ag^+ 1.5% มีประสิทธิภาพสูงในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ โดยสามารถลด/ยับยั้งการเจริญเติบโตของโคโลนีของแบคทีเรียได้ไม่น้อยกว่า 48 ชั่วโมง ซึ่งประสิทธิภาพดังกล่าวน่าจะมาจากจำนวน Ag^+ ที่หลุดออกจากฟิล์มในปริมาณที่เพียงพอต่อการต้านเชื้อจุลินทรีย์ [96]

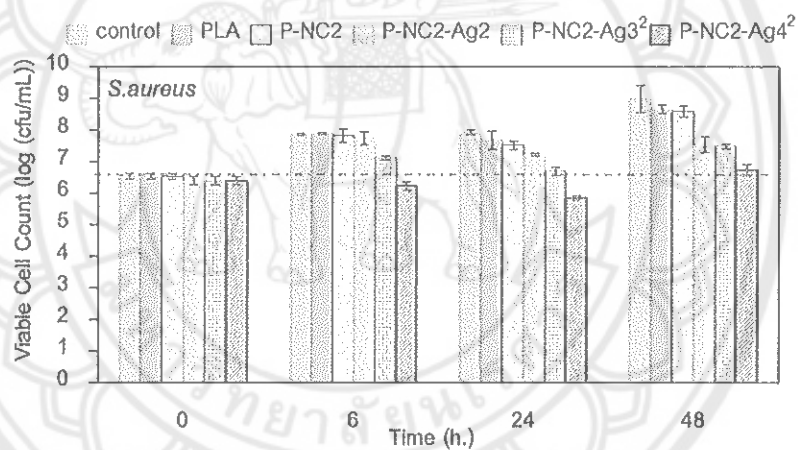
ตาราง 28 ประสิทธิภาพในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ของ PLA พอลิเมอร์ผสม P-NC2 และฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Ag^+ ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน

ตัวอย่าง	ระยะเคลียร์โซน (มิลลิเมตร)				
	<i>B. cereus</i>	<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>S. typhimurium</i>	<i>P. fluorescens</i>
	(+)	(+)	(-)	(-)	(-)
PLA	x	x	x	x	x
P-NC2	x	x	x	x	x
P-NC2-Ag1	x	x	x	x	x
P-NC2-Ag2	x	x	10	7	x
P-NC2-Ag3 ²	x	9	12	9	x
	16	10	17	15	18
P-NC2-Ag4 ²					

หมายเหตุ: x หมายถึง ไม่สามารถยับยั้งได้

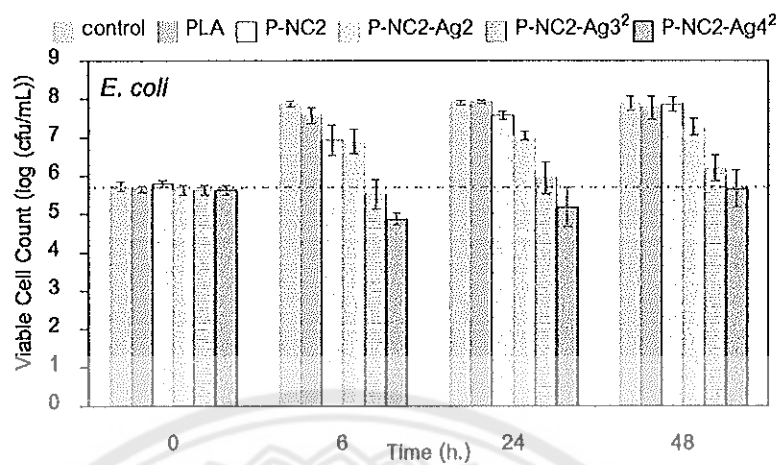


(A)

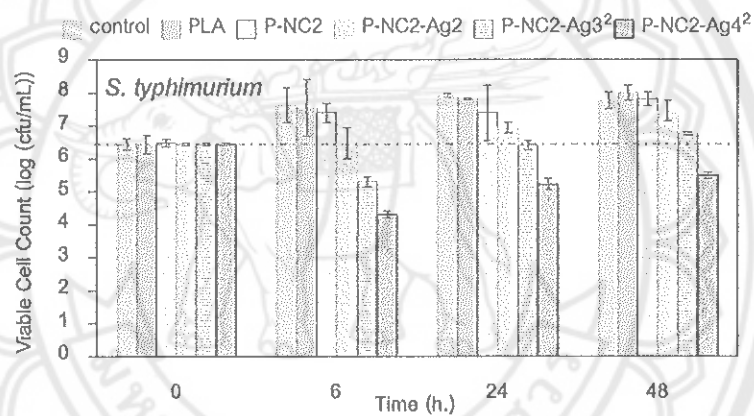


(B)

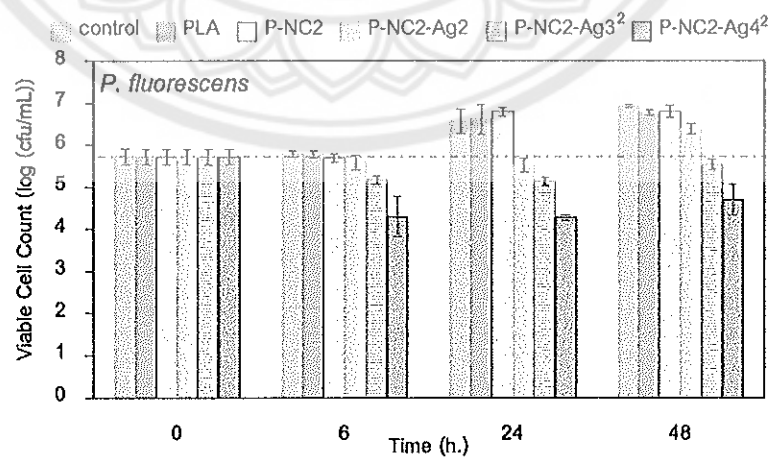
ภาพ 47 การเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์เมื่อใส่ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Ag^+ 0.3% (P-NC2-Ag2), 0.82% (P-NC2-Ag3²) และ 1.50% (P-NC2-Ag4²) เทียบกับตัวควบคุมเชื้อจุลินทรีย์ที่ไม่ใส่ฟิล์มพอลิเมอร์ และใส่ฟิล์ม PLA กับเชื้อจุลินทรีย์ทั้ง 5 ชนิด คือ *B. cereus* (A) *S. aureus* (B) *E. coli* (C) *S. typhimurium* (D) และ *P. fluorescens* (E)



(C)



(D)

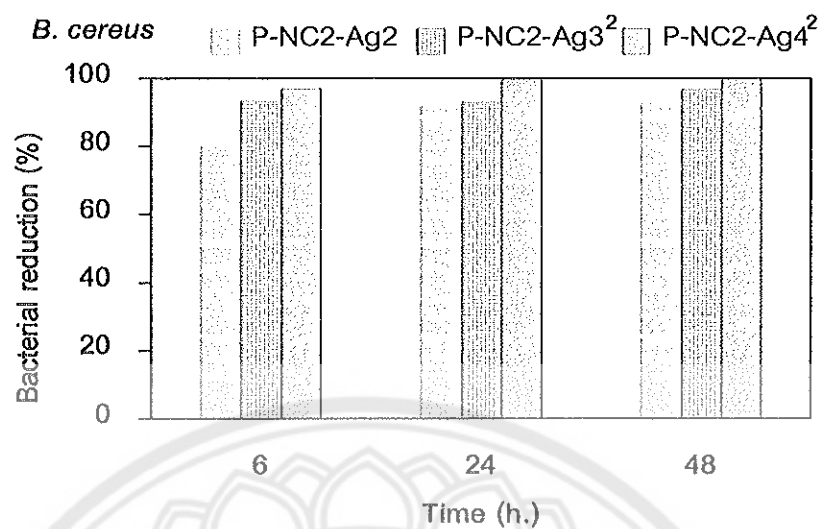


(E)

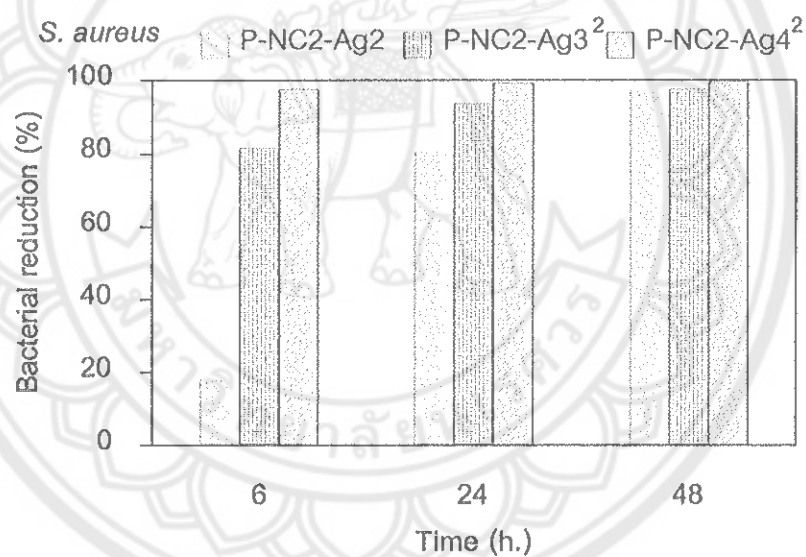
ภาพ 47 (ต่อ)

ตาราง 29 ร้อยละการลดลงของเชื้อจุลินทรีย์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Ag^+ ที่แตกต่างกันในเวลา 6, 24 และ 48 ชั่วโมง

เชื้อจุลินทรีย์	เวลา (ชั่วโมง)	ร้อยละการลดลงของเชื้อจุลินทรีย์ที่เวลา ทดสอบต่าง ๆ		
		P-NC2-Ag2	P-NC2-Ag3 ²	P-NC2-Ag4 ²
<i>B. cereus</i> (+)	6	80.4	93.4	97.0
	24	91.8	93.0	99.4
	48	92.4	96.6	99.5
<i>S. aureus</i> (+)	6	18.3	81.4	97.5
	24	80.7	93.9	99.2
	48	97.0	97.7	99.6
<i>E. coli</i> (-)	6	86.9	99.4	99.9
	24	85.8	98.4	99.7
	48	74.5	97.5	99.1
<i>S. typhimurium</i> (-)	6	93.8	99.7	100.0
	24	88.6	96.7	99.8
	48	43.9	91.7	99.5
<i>P. fluorescens</i> (-)	6	34.6	75.8	95.2
	24	91.9	96.8	99.6
	48	69.3	95.7	99.2

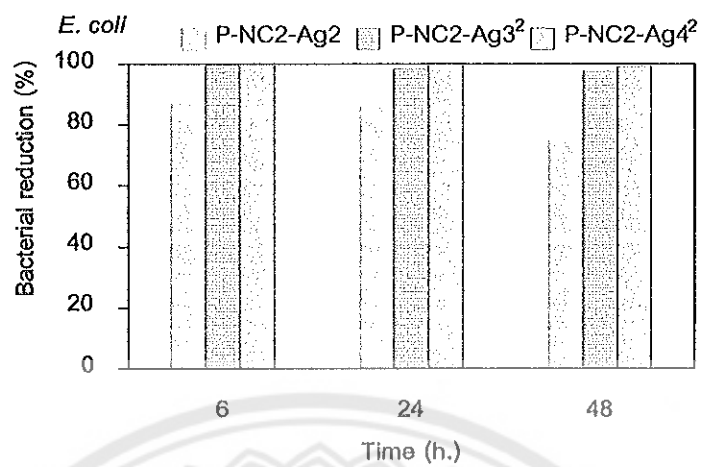


(A)

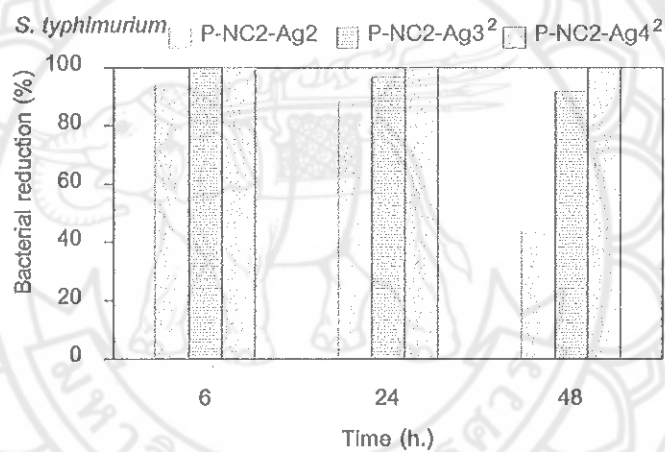


(B)

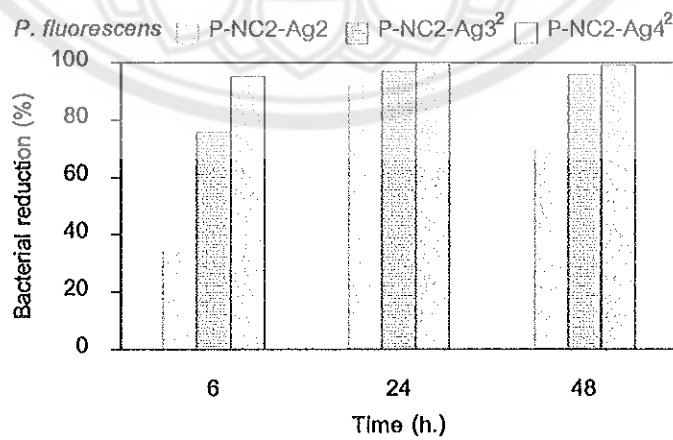
ภาพ 48 ร้อยละการลดลงของเชื้อจุลินทรีย์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ Ag⁺ ที่แตกต่างกัน เทียบกับฟิล์ม PLA ทดสอบกับเชื้อจุลินทรีย์ทั้ง 5 ชนิด คือ *B. cereus* (A) *S. aureus* (B) *E. coli* (C) *S. typhimurium* (D) และ *P. fluorescens* (E)



(C)



(D)



(E)

ภาพ 48 (ต่อ)

สิ่งที่สำคัญในการต้านเชื้อจุลินทรีย์คือสารต้านเชื้อต้องหลุดออกจากบรรจุภัณฑ์ไปสัมผัสกับจุลินทรีย์ได้ ซึ่งในอดีตบรรจุภัณฑ์ที่มีสมบัติต้านเชื้อจุลินทรีย์นิยมใส่ซิลเวอร์นาโนพาร์ติเคิล (AgNPs) ลงไป เนื่องจาก AgNPs เป็นสารอนินทรีย์ที่ทนความร้อนสูง สามารถทนต่อกระบวนการผลิตบรรจุภัณฑ์ได้ ทั้งยังมีอนุภาคขนาดเล็ก มีพื้นผิวมาก ทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ [62] และแม้ว่าจะมีนักวิจัยบางส่วนกล่าวว่าซิลเวอร์เป็นธาตุเฉื่อยที่มีอยู่ในธรรมชาติ และมีความปลอดภัยต่อร่างกายมนุษย์ แต่การปลดปล่อยอนุภาคซิลเวอร์จำนวนมากลงสู่สิ่งแวดล้อมหรืออาหารยังมีข้อถกเถียงกันถึงอันตรายที่สัตว์/มนุษย์จะได้รับในระยะยาว ดังนั้นในหลายประเทศจึงเริ่มออกมาตรการป้องกันไม่ให้เติมอนุภาคซิลเวอร์ที่สามารถหลุดออกจากบรรจุภัณฑ์ได้ง่าย งานวิจัยใหม่ ๆ จึงเน้นพัฒนาให้อนุภาคซิลเวอร์สามารถอยู่ในผลิตภัณฑ์ได้นานขึ้น และหลุดออกจากผลิตภัณฑ์ได้ช้าลง เช่น การปรับโครงสร้างของซิลเวอร์ด้วยสารเคมีให้มีหมู่ฟังก์ชันนอลที่สามารถเกิดอันตรกิริยาทางเคมีกับบรรจุภัณฑ์ได้ [3] เป็นต้น ซึ่งงานวิจัยนี้สนใจควบคุมการปลดปล่อยของ Ag^+ ที่เคลือบร่วมกับ PAMPS โดยศึกษาการหลุดออกของ Ag^+ จากฟิล์มบรรจุภัณฑ์ในสารละลายที่มีความเป็นกรด-ด่าง ต่าง ๆ กัน

ตาราง 30 แสดงการปลดปล่อยของ Ag^+ เมื่อนำฟิล์มที่มีปริมาณ Ag^+ ที่แตกต่างกัน ขนาด $5 \times 5 \text{ cm}^2$ ไปแช่สารละลายที่ pH 3 ซึ่งเป็นตัวแทนของอาหารที่มีความเป็นกรด และ pH 7 ซึ่งเป็นตัวแทนของอาหารทั่วไป ปริมาตร 100 mL โดยวัดปริมาณการหลุดออกของ Ag^+ ทุกวัน เป็นเวลา 7 วัน ด้วยเทคนิค FAAS ซึ่ง Ag^+ จะต้องมีการหลุดออกจากฟิล์มพอลิเมอร์ผสม เพื่อช่วยป้องกันการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ของผลิตภัณฑ์ โดยมีการหลุดออกของ Ag^+ อย่างช้า ๆ ในปริมาณที่เหมาะสม และไม่เกินข้อกำหนดของหน่วยงานความปลอดภัยด้านอาหารแห่งสหภาพยุโรป (European food safety authority, EFSA) ซึ่งได้ออกกฎหมายควบคุมปริมาณการหลุดออกของซิลเวอร์จากบรรจุภัณฑ์สู่อาหารว่าต้องมีปริมาณไม่เกิน 0.05 mg/kg ของอาหาร [5]

จากการทดสอบการปลดปล่อยของ Ag^+ พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทั้ง 3 สูตร คือ P-NC2-Ag2, P-NC2-Ag3² และ P-NC2-Ag4² มีการปลดปล่อยของ Ag^+ ในทุกสูตร โดยมีการหลุดออกอย่างมากใน 3 วันแรก และมีปริมาณน้อยลงตามลำดับ และ Ag^+ สามารถหลุดออกจากฟิล์มได้ดีเมื่อสัมผัสกับกรด ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากถึงแม้ว่า Ag^+ จะจับกับหมู่ซัลโฟเนตของ Cg ด้วย electrostatic interaction แต่โปรตอน (H^+) ในสารละลายกรดอะซิติกที่ pH 3 สามารถไปแย่งจับหรือแทนที่ Ag^+ ได้ จึงทำให้เกิดการปลดปล่อยของ Ag^+ ออกมาได้มาก [97]

เมื่อพิจารณาการปลดปล่อยของ Ag^+ ที่ pH 7 พบว่า ซึ่ง P-NC2-Ag4² ซึ่งมีปริมาณ Ag^+ ในบรรจุภัณฑ์มากที่สุด พบการปลดปล่อยของ Ag^+ ออกมาได้มากที่สุด ซึ่งปริมาณดังกล่าวเพียงพอ

(ประมาณ 100 ng/cm^2) ต่อการยับยั้ง/ลดการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ ในขณะที่ P-NC2-Ag2 และ P-NC2-Ag3² ซึ่งมีปริมาณ Ag^+ ที่ปลดปล่อยออกมาน้อยกว่า (28-31) พบการยับยั้ง/ลดการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ที่น้อยกว่า (ตาราง 30 และ 31) ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Martinez A. et al. [5] ที่พบว่าการหลุดออกของ Ag^+ จากฟิล์ม ที่มากกว่า 80 ng/cm^2 จะพบการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้ ในขณะที่หาก Ag^+ มีการหลุดออกจากฟิล์มที่น้อยเกินไป ($16\text{-}26 \text{ ng/cm}^2$) จะไม่แสดงประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์

ตาราง 30 การปลดปล่อยของซิลเวอร์ เมื่อนำไปแช่สารละลายที่ pH 3 และ 7 เป็นเวลาต่าง ๆ กันคิดในหน่วย ng/cm^2

ตัวอย่าง	วันที่ 1	วันที่ 2	วันที่ 3	วันที่ 4	วันที่ 5	วันที่ 6	วันที่ 7
pH=3							
P-NCAg2	239 ± 16	350 ± 13	168 ± 28	265 ± 2	173 ± 47	230 ± 32	28 ± 7
P-NCAg3 ²	197 ± 29	522 ± 40	495 ± 38	297 ± 15	184 ± 38	265 ± 92	119 ± 10
P-NCAg4 ²	369 ± 66	386 ± 89	335 ± 36	305 ± 13	214 ± 21	259 ± 30	152 ± 8
pH=7							
P-NCAg2	28 ± 1	20 ± 0.5	19 ± 0.5	9.6 ± 4	13 ± 0.03	20 ± 8	9 ± 4
P-NCAg3 ²	31 ± 4	34 ± 12	34 ± 12	12 ± 0.15	18 ± 2	9 ± 0.019	5 ± 3
P-NCAg4 ²	83 ± 33	172 ± 4	171 ± 4	103 ± 11	98 ± 15	85 ± 13	13 ± 2

ตาราง 31 การปลดปล่อยของซิลเวอร์ เมื่อนำไปแช่สารละลายที่ pH 3 และ 7 เป็นเวลาต่าง ๆ กันคิดในหน่วย %

ตัวอย่าง	วันที่ 1	วันที่ 2	วันที่ 3	วันที่ 4	วันที่ 5	วันที่ 6	วันที่ 7
pH=3							
P-NCAg2	0.26	1.43	0.68	1.58	0.98	1.27	0.16
P-NCAg3 ²	1.08	0.26	1.49	0.6	0.62	0.75	0.25
P-NCAg4 ²	0.4	0.55	0.5	0.42	0.29	0.35	0.18
pH=7							
P-NCAg2	0.15	0.11	0.23	0.05	0.07	0.11	0.06
P-NCAg3 ²	0.06	0.08	0.05	0.25	0.39	0.19	0.013
P-NCAg4 ²	0.12	0.19	0.35	0.13	0.11	0.09	0.02

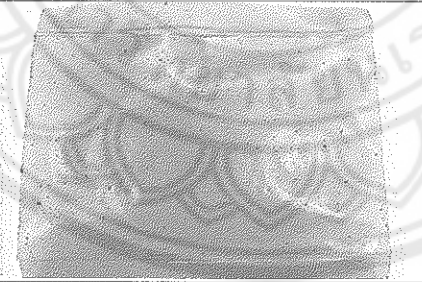
ศึกษาการประยุกต์ใช้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมในการเก็บรักษาเนื้อหมู โดยทดลองกับฟิล์ม P-NC2-Ag4² ซึ่งมีปริมาณ Ag⁺ อยู่ 1.5% โดยใช้ฟิล์ม PLA เป็นตัวควบคุม วางขึ้นทดสอบที่อุณหภูมิห้อง หลังบรรจุชิ้นงานและทำการปิดผนึก เป็นเวลา 5 วัน ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของกลิ่นและลักษณะภายนอกที่ปรากฏ

ตาราง 32 แสดงผลการทดสอบการใช้งานฟิล์มบรรจุภัณฑ์กับเนื้อหมู พบว่าเมื่อวางบรรจุภัณฑ์ดังกล่าวไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน บรรจุภัณฑ์ทั้ง 2 ชุด ส่งกลิ่นเหม็นของเนื้อหมูออกมา และเมื่อทำการแกะบรรจุภัณฑ์หลังทิ้งไว้เวลาน 5 วัน เนื้อหมูที่เก็บไว้ในฟิล์ม PLA มีสีที่เปลี่ยนไปจากสีชมพู เป็นสีน้ำตาล ปรากฏเมือกเกิดขึ้นที่ผิวหนังของเนื้อหมู และมีกลิ่นเหม็นมาก ในขณะที่เนื้อหมูที่เก็บไว้ในฟิล์มที่มี Ag⁺ มีการเปลี่ยนสีเป็นสีชมพูที่เข้มขึ้นเพียงเล็กน้อย ปรากฏเมือกเกิดขึ้นที่ผิวหนังของเนื้อหมูเช่นกันแต่มีปริมาณที่น้อยกว่า ซึ่งการเน่าเสียที่เกิดขึ้นนี้ น่าจะมาจากแบคทีเรียที่ปนเปื้อนอยู่ในเนื้อหมู ซึ่งแบคทีเรียที่พบมากในเนื้อหมูส่วนใหญ่จะเป็นแบคทีเรียที่มีเอนไซม์ย่อยโปรตีนได้ เช่น *P. fluorescens*, *M. Acinetobacter* และ *Moraxella* เป็นต้น ซึ่งมีเอนไซม์ที่ย่อยโปรตีนได้ คือ เอนไซม์โปรตีเอส (protease) จะย่อยโปรตีนโมเลกุลใหญ่ให้เป็นโมเลกุลเล็ก และย่อยสลายต่อไปจนกลายเป็นสารระเหยที่มีกลิ่นเหม็นฉาว เช่น แอมโมเนีย และย่อยกรดอะมิโน (amino acid) ซึ่งการสลายตัวของกรดอะมิโนที่มีกำมะถัน (sulfur) เป็นส่วนประกอบ ได้ก๊าซไฮโดรเจนซัลไฟด์ (hydrogen sulphide, H₂S) ซึ่งมีกลิ่นไข่น้ำ [98] ในส่วน

ของการเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากแบคทีเรียพวก *Lactobacillus* spp. และ *Leuconotoc* spp. จะสร้างสารพวกเปอร็อกไซด์ ซึ่งจะทำให้ผิวของเนื้อสัตว์มีสีเขียว สีน้ำตาล หรือซีด [99]

จากผลการทดลองอาจกล่าวได้ว่าฟิล์ม P-NC2-Ag⁴ สามารถลดการเน่าเสีย การเกิดเมือกในหมูได้ดีกว่าฟิล์ม PLA ซึ่งฟิล์มที่มี Ag⁺ นี้เหมาะกับบรรจุเนื้อสัตว์สำหรับการวางขายตามตลาดนัด หรือที่วางเนื้อสัตว์ไว้อุณหภูมิห้องหลาย ๆ ชั่วโมง ไม่ได้เก็บในตู้แช่อุณหภูมิต่ำ โดยจะช่วยลดการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ได้ ส่งผลให้ลดปัญหาการเกิดโรคอาหารเป็นพิษ

ตาราง 32 ภาพถ่ายการใช้งานฟิล์มบรรจุภัณฑ์ PLA และ P-NgC2-Ag3 ในการเก็บรักษาเนื้อหมู

ตัวอย่าง	ระยะเวลา (วัน)	
	เริ่มต้น	5
PLA		
P-NgC2-Ag ⁴		

บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมฟิล์มบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารแบบแอคทีฟที่มีสมบัติในการต้านเชื้อจุลินทรีย์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากธรรมชาติ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งประกอบด้วย พอลิแลคติกแอซิด (PLA) ยางธรรมชาติ (NR) และไคโตซานดัดแปร (Cg) ที่เกิดร่วมกับซิลเวอร์ไอออนผ่านหมู่กรดซัลโฟนิคของพอลิ 2-อะโครลามีโด-2-เมทิล-1-โพรเพนซัลโฟนิคแอซิด (PAMP) ที่กราฟีนโครงสร้างของ Cg

ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR และ Cg พบว่า NR ในสถานะน้ำยางสามารถผสมร่วมกับสารละลาย Cg ได้ดี ไม่ปรากฏการแยกเฟสของ Cg ออกจาก NR ในทุกอัตราส่วน (NR:Cg = 9:1, 4:1 และ 2:1) โดยพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR:Cg ที่มีอัตราส่วน Cg น้อยจะมีสีอ่อน มีความยืดหยุ่นดี แต่มีการบวมตัวในน้ำได้น้อย และมีการจับ Ag^+ ได้น้อย ในขณะที่เมื่ออัตราส่วนของ Cg เพิ่มขึ้น ชิ้นงานพอลิเมอร์ผสมจะมีสีเข้มขึ้น มีความยืดหยุ่นของชิ้นงานลดลง แต่สามารถบวมตัวในน้ำ และเกิดการจับกับ Ag^+ ได้ดีกว่า โดย NR:Cg ในอัตราส่วน 9:1, 4:1 และ 2:1 มีความสามารถในการจับ Ag^+ เท่ากับ 10.34 ± 0.37 , 13.14 ± 1.36 และ 15.89 ± 3.76 mg/g ตามลำดับ

การผสม NR:Cg ร่วมกับ PLA สามารถทำให้ฟิล์มขึ้นรูปง่ายขึ้น ฟิล์มยับน้อยลง เมื่อเทียบกับฟิล์มที่เตรียมจาก PLA บริสุทธิ์ โดย NR:Cg สามารถผสมเข้ากันได้บางส่วนกับ PLA โดยเทคนิคหลอม โดยส่วนที่ไม่เข้ากันจะกระจายตัวเป็นอนุภาคขนาดเล็กอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน ซึ่งส่วนของ NR:Cg ที่เข้ากันได้กับ PLA ส่งผลให้ฟิล์มมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และค่าอุณหภูมิในการเกิดผลึกขณะให้ความร้อน (T_c) ลดลง ซึ่งแสดงถึงการช่วยยับยั้งส่วนอสัณฐานของ PLA ที่เพิ่มขึ้นของ NR:Cg จากผลดังกล่าวส่งผลให้ชิ้นงานมีค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และค่าความทนต่อแรงกระแทกของชิ้นงานเพิ่มขึ้น ในขณะที่ NR:Cg ส่วนที่แยกเฟสออกจาก PLA จะประพฤติตนเป็นสารนิวคลีไอ ช่วยเหนี่ยวนำให้ PLA เกิดผลึกได้ง่ายขึ้น แต่แม้ว่าชิ้นงานจะมีผลึกเพิ่มขึ้น แต่การแยกเฟสดังกล่าวพบว่าส่งผลให้ชิ้นงานมีค่าความทนต่อแรงดึง และค่ายังมอดูลัสลดลง นอกจากนี้ NR:Cg ทั้งส่วนที่สามารถผสมเข้า และไม่เข้ากับเฟสของ PLA พบว่ามีส่วนสำคัญในการแสดงพฤติกรรมขัดขวางการผ่านของแสง ioni และก๊าซออกซิเจน โดยฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสูตร P-NC2 (NR:Cg = 4:1) ซึ่งเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสูตรที่สามารถเป่าขึ้นรูปได้ง่าย ทั้งยังมีสมบัติเชิงกลที่ดีเมื่อเทียบกับ

ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมสูตรอื่น และสามารถลดการผ่านของแสง UV (ช่วงความยาวคลื่น 280 nm) ได้มากกว่า 80% สามารถลดการซึมผ่านของไอน้ำ และก๊าซออกซิเจนได้ถึง 36% และ 60% เมื่อเทียบกับฟิล์ม PLA ตามลำดับ ดังนั้นสูตรที่เหมาะสมสำหรับขั้นตอนต่อไป คือ การผสม PLA ร่วมกับ NR:Cg อัตราส่วน 4:1 เนื่องจากอัตราส่วนนี้มีสมบัติเชิงกล และสมบัติทางกายภาพใกล้เคียงกับสูตร P-NC1 (NR:Cg = 9:1) แต่มีอัตราส่วนของโคโตะซานที่สามารถเคลือบร่วมกับ Ag^+ ได้มากกว่า

การนำ NR:Cg ที่เคลือบร่วมกับ Ag^+ ในปริมาณที่แตกต่างกัน มาผสมร่วมกับ PLA พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ได้พบการแยกเฟสของโคโตะซานออกจากเฟสของ PLA มากขึ้นตามปริมาณของ Ag^+ ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเกิดจากการเกาะกลุ่มรวมกันของ Ag^+ ที่เคลือบอยู่กับ Cg ส่งผลต่อการเป่าฟิล์ม และสมบัติการทนต่อแรงดึงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้ แต่ไม่ส่งผลการทบมากนักต่อการเตรียมชิ้นงานแบบฉีด และค่าความเหนียวของชิ้นงาน การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง NR และ Cg แบบกราฟ (NR-g-Cg) โดยใช้ $K_2S_2O_8$ เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยา พบว่าช่วยลดการเกาะกลุ่มกันของ Cg/ Ag^+ ขณะหลอมร่วมกับ PLA ได้ฟิล์มที่มีการกระจายตัวของ Ag^+ สมำเสมอทั่วทั้งแผ่นฟิล์มมากขึ้น ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของฟิล์ม NR-g-Cg/ Ag^+ มีค่าการทนต่อแรงดึง ค่าระยะยืดสูงสุด ณ จุดขาด และค่ามอดุลัสเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับสูตร NR:Cg- Ag^+ แต่ยังคงมีค่าที่น้อยกว่าฟิล์ม P-NC2 อย่างไรก็ตามค่าการทนต่อแรงกระแทกของพอลิเมอร์ผสมที่เคลือบร่วมกับ Ag^+ ทุกสูตรยังคงมีค่าสูงกว่าชิ้นงานที่เตรียมจาก PLA เพียงอย่างเดียว และมีค่าไม่ต่างจากสูตร NR:Cg/ Ag^+ มาก

นอกจากนี้ยังพบว่าการเคลือบร่วมกับ Ag^+ ส่งผลให้ค่า T_g ของ PLA เพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่มี Ag^+ แต่ยังคงมีค่าต่ำกว่าค่า T_g ของฟิล์ม PLA บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มมีปริมาณผลึกลดลง จึงอาจกล่าวได้ว่าการเคลือบร่วมกับ Ag^+ ไม่ส่งผลกระทบมากนักต่อการยับยั้งของ PLA แต่มีส่วนขัดขวางการเกิดผลึกของ PLA ทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีปริมาณผลึกลดลง

ศึกษาค่าการผ่านของแสงของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าการเคลือบร่วมกับ Ag^+ ช่วยลดการผ่านของแสงที่ความยาวคลื่น 280 nm และ 400-700 nm ได้ดี โดยเฉพาะการผสมร่วมกับ Ag^+ มากกว่า 0.3% สามารถลดการผ่านของแสงยูวีที่ความยาวคลื่น 280 nm ได้ 100% และลดการผ่านของแสงช่วงแสงวิสิเบิลที่ 400-700 nm ได้มากกว่า 90% ในขณะที่การเคลือบร่วมกับ Ag^+ ในอัตราส่วน 0.17% (P-NC2- Ag^+ 1) ช่วยให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่า WVTR ลดลง แต่การเคลือบร่วมกับ Ag^+ ในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น และการกราฟระหว่าง NR และ Cg พบว่ามีส่วนอย่างมากต่อการเพิ่มขึ้นของค่า WVTR

เนื่องจากฟิล์มพอลิเมอร์ผสม PLA/NR:Cg ที่มี Ag^+ ปริมาณต่าง ๆ มีสมบัติเชิงกลลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์ม PLA และ P-NC2 จึงสนใจการผสมร่วมของ PBAT ในอัตราส่วน 10 %wt

(PB-NC1), 15 %wt (PB-NC2) และ 20 %wt (PB-NC3) ในสภาวะหลอม พบว่าการผสมร่วมกับ PBAT ช่วยให้เป่าฟิล์มได้ง่ายขึ้น ฟิล์มมีความเรียบเนียน และมีความเหนียวเพิ่มขึ้น แต่ไม่ช่วยเพิ่มสมบัติการทนต่อแรงดึง และการยืดตัวของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม แม้ว่า PBAT จะช่วยเหนียวทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น ซึ่งการลดลงดังกล่าวน่าจะเกิดจากการแยกเฟสขนาดใหญ่ลักษณะหยดของ PBAT ที่กระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน และเฟสดังกล่าวมีขนาดใหญ่ขึ้นตามอัตราส่วนของ PBAT ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้เมื่อนำพอลิเมอร์ผสมที่ผสมกับ PBAT ไปคี่เลตร่วมกับ Ag^+ ที่ปริมาณ 0.8% (PB-NC2-Ag3) พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมเป่าขึ้นรูปได้ยาก เนื่องจากฟองอากาศขนาดเล็กที่กระจายอยู่ทั่วทั้งชิ้นงาน และฟิล์มที่ได้ยังคงมีสมบัติเชิงกลลดลง เช่นเดียวกับสูตรที่ไม่ผสมร่วมกับ PBAT

อย่างไรก็ตามการผสมร่วมกับ PBAT ในทุกอัตราส่วนพบว่ามีส่วนช่วยลดการผ่านของแสงลงอย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับสูตรที่ไม่ผสมร่วมกับ PBAT (P-NC2) โดยเฉพาะแสงที่มีความยาวคลื่น 280 nm ที่สามารถป้องกันการผ่านของแสงได้ 100 % และลดการผ่านของแสงช่วงแสงวิซิเบิล (400-700 nm) ได้มากกว่า 90 % ในขณะที่ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมมีค่าความสว่างเพิ่มขึ้น และการคี่เลตร่วมกับ Ag^+ ช่วยให้ฟิล์มพอลิเมอร์ผสมลดการผ่านของแสงในทุกช่วงความยาวคลื่นได้ 100% นอกจากนี้ยังพบว่าการผสมระหว่าง PLA:PBAT ในอัตราส่วน 65:15 %w/w (PB-NC1) และการคี่เลตร่วมกับ Ag^+ พบว่ามีส่วนช่วยให้ฟิล์มมีค่า WVTR ลดลง

ศึกษาการยับยั้งเชื้อจุลินทรีย์ของฟิล์มพอลิเมอร์ผสม พบว่าเฉพาะสูตร PLA/NR:Cg ที่คี่เลตร่วมกับ Ag^+ ในอัตราส่วน 1.5 % แสดงประสิทธิภาพในการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ทั้ง 5 สายพันธุ์ทั้งแบคทีเรียแกรมบวก (*B. cereus* และ *S. aureus*) และแบคทีเรียแกรมลบ (*E. coli*, *S. typhimurium* และ *P. fluorescens*) ได้ดี ทั้งการทดสอบแบบวัดมีการยับยั้งเชื้อ และการนับจำนวนโคโลนีของเชื้อจุลินทรีย์ โดยฟิล์มมีความสามารถในการลดจำนวนของเชื้อจุลินทรีย์ได้มากกว่า 99% เมื่อเทียบกับฟิล์มควบคุม เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ซึ่งประสิทธิภาพดังกล่าวน่าจะมาจากจำนวน Ag^+ ที่หลุดออกจากฟิล์มในปริมาณที่เพียงพอต่อการต้านเชื้อจุลินทรีย์

ศึกษาการหลุดออกของ Ag^+ จากฟิล์มในสารละลายที่ pH 3 และ pH 7 พบว่าฟิล์มพอลิเมอร์ผสมทุกสูตร (P-NC2-Ag2, P-NC2-Ag3² และ P-NC2-Ag4²) มีการปลดปล่อยของ Ag^+ ออกมา โดยมีการหลุดออกในปริมาณมากใน 3 วันแรก และมีปริมาณลดลงตามลำดับ และ Ag^+ สามารถหลุดออกจากฟิล์มทุกสูตรได้ดีในสารละลายกรด ในขณะที่การปลดปล่อยของ Ag^+ ในสารละลายที่เป็นกลาง พบว่า P-NC2-Ag4² ซึ่งมีปริมาณ Ag^+ มากที่สุด พบการปลดปล่อยของ Ag^+ ออกมามากที่สุด และปริมาณดังกล่าวเพียงพอ (ประมาณ 100 ng/cm²) ต่อการยับยั้ง/ลดการ

เจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ ในขณะที่ P-NC2-Ag2 และ P-NC2-Ag3² ซึ่งมีปริมาณ Ag⁺ ที่ปลดปล่อยออกมาน้อยกว่า พบประสิทธิภาพการยับยั้ง/ลดการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ที่ต่ำกว่า

การประยุกต์ใช้ฟิล์ม P-NC2-Ag4² ในการบรรจุเนื้อหมูสด พบว่าสามารถลดการเน่าเสียและการเกิดเมือกของชิ้นเนื้อได้ดีกว่าการเก็บรักษาในฟิล์ม PLA ซึ่งฟิล์มพอลิเมอร์ผสมที่ดีเลตร่วมกับ Ag⁺ นี้เหมาะกับการบรรจุเนื้อสัตว์สำหรับการวางขายทั่วไปที่อุณหภูมิห้อง เช่น ตลาดสด/ตลาดนัด หรือหลังการแล่เนื้อสัตว์ทิ้งไว้ก่อนแช่แข็ง โดยฟิล์มดังกล่าวจะช่วยลด/ควบคุมการเจริญเติบโตของเชื้อจุลินทรีย์ที่อยู่ในชิ้นเนื้อ ส่งผลให้ช่วยยืดอายุการเก็บรักษาเนื้อสัตว์ และลดปัญหาการเกิดโรคอาหารเป็นพิษได้





บรรณานุกรม

- 1 Majid I, Nayik GA, Dar SM, Nanda V. Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective. J saudi soci agri sci. 2018;17:454-62.
- 2 บุษกร ทองใบ. การผลิตฟิล์มที่มีฤทธิ์ยับยั้งจุลินทรีย์จากน้ำมะพร้าว. สารวิจัยเพื่อชุมชน. 2555;41:77-85.
- 3 Carbone M, Donia DT, Sabbatella G, Antiochiam R. Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. J King Saud Univ Sci. 2016;28:273-79.
- 4 กรรณิการ์ หมอนพั่งเทียม, จินต์สุจี กอบกุลธร, นิภาพรรณ สฤษดิ์อภิรักษ์. สถานการณ์โรคอาหารเป็นพิษในประเทศไทย ปี พ.ศ. 2557. เอกสารประกอบคำขอประเมินผลงานกรมควบคุมโรค;2559.
- 5 Abad AM, Lagarón JM, Ocio MJ. Characterization of transparent silver loaded poly (l-lactide) films produced by melt-compounding for the sustained release of antimicrobial silver ions in food applications. Food control. 2014;43:238-44.
- 6 Lin S, Chen L, Huang L, Cao S, Luo X, Liu K. Novel antimicrobial chitosan-cellulose composite films bioconjugated with silver nanoparticles. Ind Crops Prod. 2015;70:395-403.
- 7 Cavus S, Yasar G, Kaya Y, Gönder ZB, Gürdag G, Vergili I. Synthesis and characterization of gel beads based on ethyleneglycol dimethacrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid: Removal of Fe(II), Cu(II), Zn(II) and Ni(II) from metal finishing wastewater. Process Saf Environ Prot. 2016;10:227-36.
- 8 Conn RE, Kolstad JJ, Borzelleca JF, Dixler DS, Filer LJ, Ladu BN, et al. Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. Food Chem Toxicol. 1995;33:273-83.
- 9 Bonilla J, Fortunati E, Vargas M, Chiralt A, Kenny JM. Effect of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. J Food Eng. 2013;119:236-43.

- 10 สำนักโรคติดต่อทั่วไป. แผนงานโรคติดต่อทางอาหารและน้ำปี 2560-2564 [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 10 ก.พ. 2563]. จาก: <http://plan.ddc.moph.go.th/meeting.pdf>
- 11 จินต์สุจี กอบกุลธร. สถานการณ์โรคอาหารเป็นพิษในประเทศไทย ปี พ.ศ. 2557. เอกสารประกอบคำขอประเมินผลงานกรมควบคุมโรค;2559.
- 12 พริ้ม ภักดีธรรม. การเตรียมโคโคซาน/พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ไฮโดรเจล. [วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต]. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย; 2560.
- 13 เกียรติคุณ รัตนাপนนท์, นิธิยา รัตนูปนนท์, พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์. Cell wall/ผนังเซลล์ [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 10 พ.ย. 2561]. จาก: <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word.html>
- 14 ธีรพัฒน์ เวชชประสิทธิ์. เชื้อแบคทีเรีย E.coli ระบาด. รอบรู้วิทยุ แบคทีเรีย. 2554;39:6-8.
- 15 Villani F, Russo F, Blaiotta G, Moschetti G, Ercolini D. Presence and characterisation of verotoxin producing *E. coli* in fresh Italian pork sausages, and preparation and use of an antibiotic-resistant strain for challenge studies. *Meat Sci.* 2005; 70:181-8.
- 16 Richardson KE, Cox NA, Cosby DE, Berrang ME, Holcombe NL, Weller CE. Impact of Enrichment Media on H2S-Negative Salmonella Isolated From Xylose-Lysine-Tergitol 4 Agar. *J Appl Poult Res.* 2019;28:1255-61.
- 17 Hertwig AM, Iamanaka BT, Neto DPA, Rezende JB, Martins LM, Taniwaki MH, et al. Interaction of *Aspergillus flavus* and *A. parasiticus* with *Salmonella* spp. isolated from peanuts. *Int J Food Microbiol.* 2020;328:108666.
- 18 เกียรติคุณ รัตนูปนนท์, นิธิยา รัตนูปนนท์, พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์. Pseudomonas [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 10 พ.ย. 2561]. จาก: <https://www.foodnetworksolution.com/pseudomonas.html>
- 19 Compeau G, Achi BJ, Platsouka E, Levy SB. Survival of rifampicin-resistant mutants of *Pseudomonas fluorescens* and *Pseudomonas putida* in soil systems. *Appl Environ Microbiol.* 1988;54:2432-38.

- 20 เกียรติคุณ รัตนাপนนท์, นิธิยา รัตนูปนนท์, พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์. บาซิลลัส-ซีเรียส [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 10 พ.ย. 2561]. จาก: <http://www.foodnetworksolution.com/bacillus-cereus.html>
- 21 กระทรวงอุตสาหกรรม. บาซิลลัส ซีเรียส [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 10 พ.ย. 2561]. จาก:http://www.nfi.or.th/foodsafetybacillus_cereus.pdf
- 22 เกียรติคุณ รัตนูปนนท์, นิธิยา รัตนูปนนท์, พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงศ์. Staphylococcus aureus [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 10 พ.ย. 2561]. จาก:<http://www.foodnetworksolution.com/staphylococcus-aureus.html>
- 23 Iwamoto K, Moriwaki M, Miyake R, Hide M. Staphylococcus aureus in atopic dermatitis: Strain-specific cell wall proteins and skin immunity. *Allergol Int.* 2019;68:309-15.
- 24 Elsawy MA, Kim KH, Park JW, Deep A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. *Renewable and sustainable energy reviews.* 2017;79:1346-52.
- 25 Turalija M, Bischof S, Budimir A, Gaan S. Antimicrobial PLA films from environment friendly additives. *Compos B Eng.* 2016;102:94-9.
- 26 Ployetchara N, Suppakul P, Atong D, Pechyen C. Blend of polypropylene/poly (lactic acid) for medical packaging application: physicochemical, thermal, mechanical, and barrier properties. *Energy procedia.* 2014;56:201-10.
- 27 Nagarajan V, Mohanty AK, Misra M. Reactive compatibilization of poly trimethylene terephthalate (PTT) and polylactic acid (PLA) using terpolymer: Factorial design optimization of mechanical properties. *Mater Des.* 2016;110:581-91.
- 28 Ostafinska A, Fortelný I, Hodan J, Krejčíková S, Nevoralová M, Kredatusová J, et al. Strong synergistic effects in PLA/PCL blends: impact of PLA matrix viscosity. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2017;69:229-41.
- 29 Maroufkhani M, Katbab A, Liu W, Zhang J. Polylactide (PLA) and acrylonitrile butadiene rubber (NBR) blends: The effect of ACN content on morphology, compatibility and mechanical properties. *Polymer.* 2017;115:37-44.

- 30 สำนักงานพัฒนาการวิจัยการเกษตร (องค์การมหาชน). ขางพารากการนำไปใช้ประโยชน์ [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 28 พ.ย. 2561]. จาก: <http://www.arda.or.th/kasetinfo/south/para.html>
- 31 Pongsathit S, Pattamaprom C. Irradiation grafting of natural rubber latex with maleic anhydride and its compatibilization of poly (lactic acid)/natural rubber blends. *Radiat Phys Chem.* 2018;144:13-20.
- 32 Sousa EA, Silva MJ, Sanches AO, Soares VO, Job AE, Malmonge JA. Mechanical, thermal, and morphological properties of natural rubber/45S5 Bioglass® fibrous mat with ribbon-like morphology produced by solution blow spinning. *Eur Polym J.* 2019;119:1-7.
- 33 Lv MZ, Wang LF, Fang L, Li PW. Preparation and properties of natural rubber/chitosan microsphere blends. *Micro Nano Lett.* 2017;12:386-90.
- 34 จรัสลักษณ์ เพชรวัง, ณัฐธิดา รักกะเปา, บุญภพ ไชยศรีขวัญ, อติพล พัฒนิยะ, อุไรวรรณ วีระพันธ์.ฤทธิ์และกลไกการยับยั้งจุลินทรีย์ของไคโตซานตลอดจนอนุพันธ์และคอมพอสิตของไคโตซาน. *วารสารวิทยาศาสตร์ มศว.* 2560;33:299-315.
- 35 Goy CR, Odilio BG. A review of the antimicrobial activity of chitosan. *Polímeros.* 2009;19:241-47.
- 36 โครงการเพิ่มศักยภาพฐานข้อมูลอุตสาหกรรมฐานชีวภาพ. รายละเอียดข้อมูลพลาสติกชีวภาพประเภทพอลิเมอร์ที่สิ้นอะดิเพท-โค-เทเรฟทาเลท. เอกสารประกอบ การสอนมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. 2561;1-17.
- 37 Deng Y, Yu C, Wongwiwattana P, Thomas NL. Optimising ductility of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends through co-continuous phase morphology. *J Polym Environ.* 2018;26:3802-16.
- 38 Musiot M, Sikorska W, Janeczek H, Watach W, Hercog A, Johnston B, et al. (Bio)degradable polymeric materials for a sustainable future – part 1. Organic recycling of PLA/PBAT blends in the form of prototype packages with long shelf-life. *Waste management.* 2018;77:447-54.

- 39 Bie P, Liu P, Yu L, Li X, Chen L, Xie F. The properties of antimicrobial films derived from poly(lactic acid)/starch/chitosan blended matrix. *Carbohydr Polym.* 2013;98:959-66.
- 40 Pongtanayuta K, Thongpina C, Santawiteeb O. The effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends. *Energy procedia.* 2013;34:888-97.
- 41 Yuan D, Zu C, Chen Z, Chen Y. Crosslinked bicontinuous biobased polylactide/natural rubber materials: super toughness, "net-like"-structure of NR phase an excellent interfacial adhesion. *Polymer testing.* 2014;38:78-80.
- 42 Raju G, Haris MRHM. Preparation and characterization of acidified chitosan immobilized in epoxidized natural rubber. *Polymer testing.* 2016;53:1-6.
- 43 Râpa M, Mitelut AC, Tanase EE, Grosu E, Popescu P, Popa ME, et al. Influence of chitosan on mechanical, thermal, barrier and antimicrobial properties of PLA-biocomposites for food packaging. *Compos B Eng.* 2016;102:112-21.
- 44 Ren J, Zhao P, Liu W, Wu Q. Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly(Lactic Acid) blends. *J Nanomater.* 2010;2010:1-8.
- 45 พัชร กัมมมาเรษฎากุล, วชรินทร์ รังสีภาณุรัตน์, อธิยา จันทรวินยานุชิต.ฤทธิ์ของสารสกัดสมุนไพรไทย 10 ชนิด ต่อการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus cereus* และ *Escherichia coli* ATCC 25922 antibacterial activities of ten thai herbal extracts against *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Bacillus cereus* and *Escherichia coli* ATCC 25922. *วารสาร มจร.วิชาการ.* 2559;19:35-48.
- 46 สถาพร คำหอม. อนุภาคนาโนของซิลเวอร์. เอกสารของภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ มหาวิทยาลัยรังสิต;2560.
- 47 เทคโนโลยีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียในแผ่นกรองอากาศด้วยอนุภาคนาโนซิลเวอร์ [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 14 พ.ย. 2561]. จาก: <http://www.vali-tech.net/home.html>
- 48 Tikam CD, Anu K, Rita SM, Vinod Y. Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. *Front Microbiol.* 2016;1831:1-17.

- 49 Feng QL, Wu J, Chen GQ, Cui FZ, Kim TN, Kim JO. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. J Biomed Mater Res. 2000;52:662-68.
- 50 Li WR, Sun TL, Zhou SL, Ma YK, Shi QS, Xie XB, et al. A comparative analysis of antibacterial activity, dynamics, and effects of silver ions and silver nanoparticles against four bacterial strains. Int Biodeterior Biodegradation. 2017;1-7.
- 51 Phetphaisit CW, Yuanyang S, Chaiyasith WC. Polyacrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid-grafted-naturalrubber as bio-adsorbent for heavy metal removal from aqueous standard solution and industrial wastewater. J Hazard Mater. 2016;301: 163-71.
- 52 Nematia M, Hosseinia SM, Shabanianba M. Novel electrodialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions removal. J Hazard Mater. 2017;337:90-104.
- 53 Riyajan SA, Sukhlaaied W. Effect of chitosan content on gel content of epoxized natural rubber grafted with chitosan in latex form. Mater Sci Eng C. 2013;33:1041-47.
- 54 เจริญชัย เหลืองอ่อน. การวัดสีด้วยเทคนิค uv-vis-nir spectro photometry. ปทุมธานี: หน่วยปฏิบัติการวิจัยด้านสิ่งแวดล้อม ศูนย์เทคโนโลยีโลหะ และวัสดุแห่งชาติ; 2553.
- 55 Song Z, Xiao H, Zhao Yi. Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. Carbohydr Polym 2014;111:442-44.
- 56 จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. ปฏิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอนุโมลอิสระ. เอกสารประกอบการเรียน คณะพลังงานและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 17 เม.ย. 2562]. จาก: <http://www.seem.kmutt.ac.th/research.pdf>
- 57 Gurdag G, Sarmad S. Cellulose graft copolymers: synthesis, properties, and applications. Polysaccharide based graft copolymers. 2013:15-57.
- 58 Soliman EA, Mansour ESM, Hassan HAM, Hassan NAM. Optimization of graft polymerization and performance of carboxymethyl chitosan /polyacrylamide flocculants. Journal of research & developments in chemistry. 2014;18:1-16.

- 59 Rolere S, Liengprayoon S, Vaysse L, Jerome SB, Bonfils F. 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. *Polymer testing*. 2015;43:83-93.
- 60 Heuzey MC, Aji A, Sarazin P. Plasticized chitosan/polyolefin films produced by -:extrusion Marie Matet. *Carbohydr Polym*. 2015;117:117-84.
- 61 Aimjirakul N, Ekworapoj P, Poolnuam T. Silver nanoparticles in dentistry. *SwuDJ*. 2013;6:78-86.
- 62 เทคโนโลยีการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียในแผ่นกรองอากาศด้วยอนุภาคนาโนซิลเวอร์ [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 1 พ.ย. 2562]. จาก: <http://www.vali-tech.net/home.html>
- 63 Zakaria Z, Islam MS, Hassan A, Mohamad HMK, Arjmandi R, Inuwa IM, et al. Mechanical properties and morphological characterization of PLA/chitosan/epoxidized natural rubber composites. *Advances in materials science and engineering*. 2013:1-7
- 64 Xu C, Yuan D, Fu L, Chen Y. Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology. *Polymer testing*. 2014;37:94-101.
- 65 Narayanan M, Loganathan S, Valapa RB, Thomas S. UV protective poly (lactic acid)/rosin films for sustainable packaging. *Int J Biol Macromol*. 2017;99:37-45.
- 66 Ozdemir E, Hacaloglu J. Characterizations of PLA-PEG blends involving organically modified montmorillonite. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2017;127:343-349.
- 67 Peng ZH, Lice W, We Q, Ren J. Preparation, mechanical and thermal properties of biodegradable polyesters/poly (lactic acid) blends. *J Nanomater* 2010;2010–19.
- 68 Mascia L, Haworth B, Vignali A, Megna R, Acierno D, Russo P. thermal transitions and solidification kinetics of poly (lactic acid) and blends with epoxidized natural rubber. *Thermochim Acta*. 2016;633:82-90.
- 69 Gao H, Fang X, Chen H, Qin Y, Xu F, Jin TZ. Physiochemical properties and food application of antimicrobial PLA film. *Food control*. 2017;73:1522-31.

- 70 Kanatt SR, Rao MS, Chawla SP, Sharma A. Active chitosan-polyvinyl alcohol films with natural extracts. *Food Hydrocoll.* 2012;29:290-297.
- 71 Armentano I, Bitinis N, Fortunati E, Mattioli S, Rescignano N, Verdejo R, et al. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering, *Prog Polym Sci.* 2013;38:1720-47.
- 72 Yang H, Zhu S, Pan N. Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *J Appl Polym Sci.* 2004;92:3201-10.
- 73 Salaberria AM, Diaz RH, Andres MA, Fernandes SCM, Labidi J. The antifungal activity of functionalized chitin nanocrystals in poly (lactic Acid) films. *Material.* 2017;10: 546-61.
- 74 Siracusa V, Rocculi P, Romani S, Rosa MD. Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends Food Sci Technol.* 2008;19:634-43.
- 75 Teo PS, Chow WS. Water Vapor permeability of poly (lactic acid)/chitosan binary and ternary blends. *KMUTNB: IJAST.* 2014;7:23-7.
- 76 Halasz K, Hosakun Y, Csoka L. 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;DOI:10.1155/954290
- 77 Cai Y, Lv J, Feng J. Spectral characterization of four kinds of biodegradable plastics: poly (lactic acid), poly (butylenes adipate-co-terephthalate), poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and poly (butylenes succinate) with FTIR and Raman spectroscopy. *J Polym Environ.* 2013;21:108–14.
- 78 Herrera KV, Misiun A, Vogt C. Preparation and characterization of poly (lactic acid)/poly(methyl methacrylate) blend tablets for application in quantitative analysis by micro Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc.* 2015;46:273–79.
- 79 Manikandan P, Manikandan D, Elayaperumal M, Ferdinand AC. Surface enhanced Raman scattering (SERS) of silver ions embedded nanocomposite glass. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2014;124:203–7.

- 80 Kumar S, Shukla A, Baul PP, Mitra A, Halder D. Biodegradable hybrid nanocomposites of chitosan/gelatin and silver nanoparticles for active food packaging applications. *Food Packag Shelf Life*. 2018;16:178-84.
- 81 Zhang H, Hortal M, Beneyto MJ, Rosa E, Lledo ML. ZnO-PLA nanocomposite coated paper for antimicrobial packaging application. *Inmaculada lorente LWT - food science and technology*. 2017;78:250-57.
- 82 Lin HJ, Liu SR, Han LJ, Wang XM, Bian YJ, Dong LS. Effect of a phosphorus-containing oligomer on flame-retardant, rheological and mechanical properties of poly (lactic acid). *Polym Degrad Stab*. 2013;98:1389-96.
- 83 Vasile C, Rapa M, Stefan M, Stan M, Macavei S, Darie NRN. et al. New PLA/ZnO:Cu/Ag bionanocomposites for food packaging. *Express Polym Lett*. 2017; 11:531-44.
- 84 Kanmani P, Rhim JW Physical, mechanical and antimicrobial properties of gelatin based active nanocomposite films containing AgNPs and nanoclay. *Food hydrocoll*. 2013;10.
- 85 Kumar R, Munstedt H. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites. *Biomaterials*. 2005; 26:2081-88.
- 86 Nofar M, Salehiyan R, Ciftci U, Jalali A, Durmus A. Ductility improvements of PLA-based binary and ternary blends with controlled morphology using PBAT, PBSA, and nanoclay. *Compos B*. 2019;DOI10.1016.
- 87 Ding Y, Feng W, Lu B, Wang P, Wang G, Ji J. PLA-PEG-PLA tri-block copolymers: Effective compatibilizers for promotion of the interfacial structure and mechanical properties of PLA/PBAT blends. *Polym*. 2018; JPOL 20598.
- 88 Lopez MH, Pacheco ZNC, Banos SB, Avejar LZ, Jimenez JJB, Gutierrez MAS, et al. Bio-based composite fibers from pine essential oil and PLA/PBAT polymer blend. morphological, physicochemical, thermal and mechanical characterization. *Mater Chem Phys*. 2019;234:345-53.

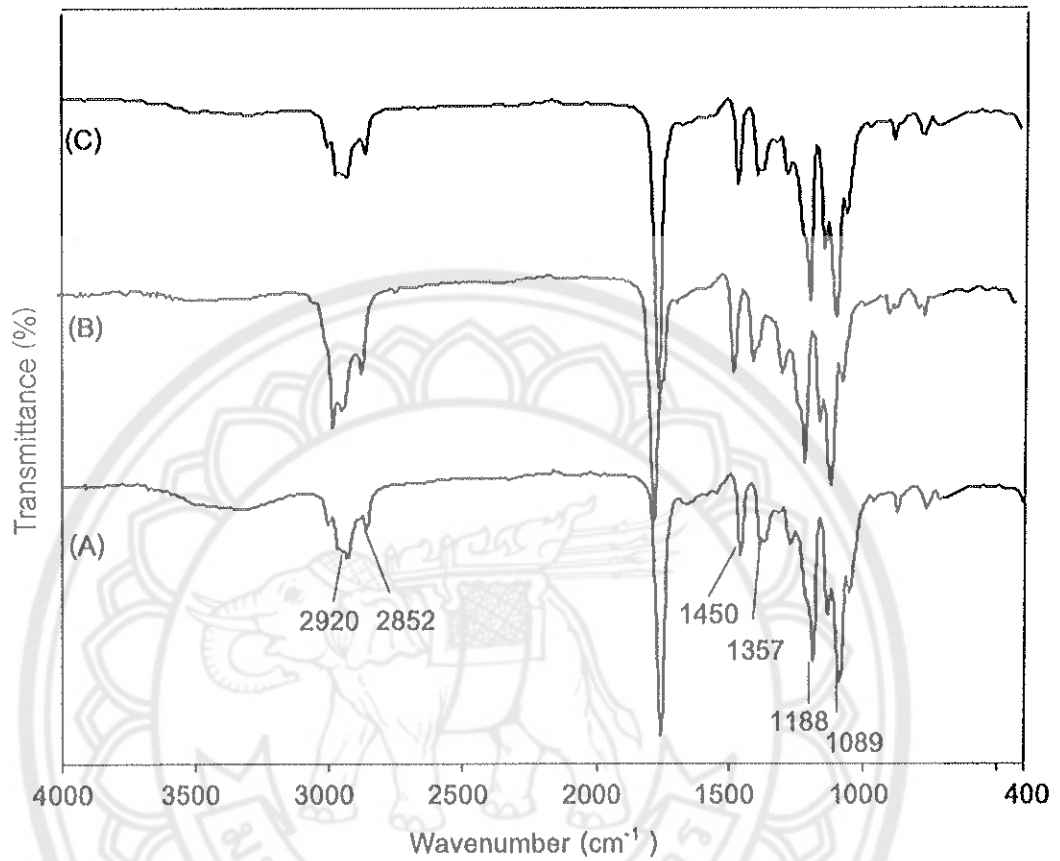
- 89 Kumar M, Mohanty S, Nayak SK, Rahail PM. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource technology*. 2010;101:8406-15.
- 90 Wu N, Zhang H. Mechanical properties and phase morphology of super-tough PLA/PBAT/ EMA-GMA multicomponent blends. *Mater Lett*. 2017;DOI10.1016
- 91 Jiang L, Wolcott MP, Zhang. Study of biodegradable polylactide/ poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*. 2006;7:199-207.
- 92 Shankar S, Rhim JW. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. *LWT - Food Science and Technology*. 2016;72:149-56.
- 93 Jin T, Liu L, Zhang H, Hicks K. Antimicrobial activity of nisin incorporated in pectin and polylactic acid composite films against *listeria monocytogenes*. *Int J Food Sci Technol*. 2009;44:322–29.
- 94 Rhim JW, Hong SI, Ha CS. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - food science and technology*. 2009;42:612–17.
- 95 Taranamai P, Phinyocheep P, Panbangred W, Janhom M, Daniel P. Antibacterial activity of sustainable composites derived from epoxidized natural rubber/ silver-substituted zeolite/poly(lactic acid) blends. *J Mater Sci*. 2019;54:10389-409.
- 96 Wang K, Lim PN, Tong SY, Thian ES. Development of grapefruit seed extract-loaded poly(ϵ -caprolactone)/ chitosan films for antimicrobial food packaging. *Food Packag Shelf Life*. 2019;22:100396.
- 97 Mahsa MA, Behnam P, Lobo EG. Novel, silver-ion-releasing nanofibrous scaffolds exhibit excellent antibacterial efficacy without the use of silver nanoparticles. *Acta Biomater*. 2014;10:2096–2104.
- 98 นิธิยา รัตนปนนท์, พิมเพ็ญ พรเฉลิมพงษ์. การเน่าเสียของเนื้อหมู [อินเทอร์เน็ต]. ม.ป.ป. [สืบค้นเมื่อวันที่ 6 ก.พ. 2563]. จาก: <http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/2804/spoilage-of-meat.html>

- 99 Panrong T, Karbowiak T, Harnkarnsujarit N. Thermoplastic starch and green tea blends with LLDPE films for active packaging of meat and oil-based products. Food packaging shelf life. 2019;21:100331.





ภาคผนวก



ภาพ 49 ATR-IR สเปกตรัมของ (A) PLA (B) P-NC2 (C) P-NC2Ag4