



การเตรียมและสมบัติของวัสดุคอมโพสิต Poly(lactic acid) ที่เสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลส



โดย
นางสาวหนึ่งฤทัย เปรมนิม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การเตรียมและสมบัติของวัสดุคอมโพสิต Poly(lactic acid) ที่เสริมแรงด้วยแบคทีเรีย
เซลลูโลส



โดย
นางสาวหนึ่งฤทัย เปรมนันทน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

PREPARATION AND PROPERTIES OF BACTERIAL CELLULOSE REINFORCED
POLY(LACTIC ACID) COMPOSITES



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for Master of Engineering (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2017

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ การเตรียมและสมบัติของวัสดุคอมโพสิต Poly(lactic acid) ที่เสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลส

โดย หนึ่งฤทัย เปรมนียม

สาขาวิชา วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา
มหาบัณฑิต

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เข้มชะปะบุตร

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.ปานใจ ธารทัศน์วงศ์)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ญัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เข้มชะปะบุตร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ญัฐวุฒิ ชัยยุตต์)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(ดร. ศิริพงษ์ โรจน์ลือชัย)

57402209 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด, แבקที่เรียเซลลูโลส, การปรับปรุงด้วยไซเลน

นางสาว หนึ่งฤทัย เปรณนิม: การเตรียมและสมบัติของวัสดุคอมโพสิต Poly(lactic acid) ที่เสริมแรงด้วยแบคที่เรียเซลลูโลส อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. บุศรินทร์ เหมชะปะบุตร

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของการปรับปรุงพื้นผิวของแบคที่เรียเซลลูโลสด้วยไซเลนและปริมาณการเติมแบคที่เรียเซลลูโลสที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล เชิงความร้อนและการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิตของพอลิแลคติกแอซิด โดยไซเลนที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคที่เรียเซลลูโลสมือ 2 ชนิดคือ 3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane (APDES) และ bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfane (Si69) ที่ปริมาณ 1 3 และ 5 % โดยน้ำหนักและศึกษาปริมาณของแบคที่เรียเซลลูโลสที่ใช้ในการเสริมแรงให้กับ PLA ในปริมาณ 1 4 และ 7% โดยน้ำหนัก จากการศึกษาพบว่าการใช้ไซเลนชนิด Si69 ในปริมาณ 5% โดยน้ำหนักและเติมแบคที่เรียเซลลูโลสปริมาณ 7% โดยน้ำหนัก (PLA/7SiBC(5)) จะส่งผลให้วัสดุคอมโพสิตมีสมบัติที่ดีที่สุดเมื่อเทียบกับคอมโพสิตอื่นๆในงานวิจัยนี้ เมื่อพิจารณาภาพจาก SEM พบว่า ภาคตัดขวางของ PLA/7SiBC(5) จะมีการกระจายตัวของเส้นใยที่ตีในเนื้อพอลิเมอร์และพบการแตกหักเกิดขึ้นที่เส้นใย และเมื่อพิจารณาธาตุซิลิกอนบนแบคที่เรียเซลลูโลสพบว่า แบคที่เรียเซลลูโลสที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยไซเลนจะมีปริมาณซิลิกอนมากกว่าแบคที่เรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว นอกจากนี้ยังพบว่า SiBC(5) จะมีปริมาณซิลิกอนมากที่สุดอีกด้วย และจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่า มีการเกิดพีคที่ตำแหน่ง 766 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของ Si-O-C stretching และพบพีคที่ตำแหน่ง 873 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของ Si-O-Si asymmetric stretching ซึ่งพีคเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าแบคที่เรียเซลลูโลสถูกปรับปรุงด้วยไซเลนแล้ว จากนั้นเมื่อพิจารณาสมบัติทางความร้อนพบว่า PLA/7SiBC(5) มีอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงกว่าพอลิเมอร์คอมโพสิตทั้งที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย APDES ในปริมาณการเติมแบคที่เรียเซลลูโลสที่เท่ากัน รวมถึงยังมีความเป็นผลึกสูงที่สุด และเมื่อพิจารณาสมบัติเชิงกลพบว่า PLA/7SiBC(5) มีค่า Impact strength ที่สูงกว่าพอลิเมอร์คอมโพสิตที่มีการเติมแบคที่เรียเซลลูโลสในปริมาณที่เท่ากันอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีค่า Young's modulus และค่า Tensile strength ที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับ PLA และ PLA คอมโพสิตที่มีการเติมแบคที่เรียเซลลูโลสในปริมาณต่างๆ แต่อย่างไรก็ตามพบว่าค่า Elongation at break ของพอลิเมอร์คอมโพสิตจะมีค่าที่ลดลงตามปริมาณการเติมแบคที่เรียเซลลูโลส ต่อมาเมื่อพิจารณาความสามารถในการดูดซึมน้ำก็พบว่า การดูดซึมน้ำจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมแบคที่เรียเซลลูโลส แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาอิทธิพลของการปรับปรุงผิวแบคที่เรียเซลลูโลสก็พบว่า ที่ปริมาณการเติมแบคที่เรียเซลลูโลสที่เท่ากัน พอลิเมอร์คอมโพสิตที่เติมแบคที่เรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Si69 จะมีการดูดซึมน้ำน้อยที่สุด

57402209 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Poly(lactic acid), Bacterial cellulose, Silane treatment

MISS NUNGRUTHAI PREAMNIM : PREPARATION AND PROPERTIES OF BACTERIAL CELLULOSE REINFORCED POLY(LACTIC ACID) COMPOSITES THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR BUSSARIN KSAPABUTR, Ph.D.

This research is aimed to study the influence of silane modified bacterial cellulose surface and the addition of bacterial cellulose on the morphology, mechanical and thermal properties and water absorption of Poly(lactic acid) composites (PLA composites). Silane coupling agents which used in this research were 3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane (APDES) and Bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfane (Si69), the amount of silane coupling agent used was 1, 3 and 5 wt%. The amount of bacterial cellulose added in PLA was 1, 4 and 7 wt%. From the studies, PLA composite with 7 wt.% bacterial cellulose treated by 5 wt.% Si69 (PLA/7SiBC(5)) showed the best performance. SEM micrograph of PLA/7SiBC(5) cross section exhibited good distribution of bacterial cellulose and found the breakage through the bacterial cellulose fibers. SiBC(5) has the highest Si contents which deduced from EDX analysis. From FT-IR spectra of SiBC(5) showed peak at 766 cm^{-1} which is the position of Si-O-C stretching and 873 cm^{-1} which is the position of Si-O-Si asymmetric stretching. This referred that bacterial cellulose has already been modified by silane coupling agent. PLA/7SiBC(5) has higher thermal degradation temperature than PLA composites incorporated with untreated and APDES treated BC at the same BC contents. PLA/7SiBC(5) also showed the highest crystallinity. Impact strength of PLA/7SiBC(5) was higher than other PLA composites at the same fiber content. In addition, PLA/7SiBC(5) showed the highest young's modulus and tensile strength whereas the elongation at break of PLA composites decreased with the addition of bacterial cellulose. As well as the water absorption of the composites increased with the BC content. However, PLA composites with Si69 modified BC showed the lowest water absorption.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีจากความช่วยเหลือและการให้คำแนะนำของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.บุศรินทร์ เหมชะปะบุตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผู้ให้คำปรึกษางานวิจัย ช่วยชี้แนะแนวทางการวิจัยและการวิเคราะห์ผลการทดลองจากงานวิจัย ตลอดจนตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้อย่างละเอียด อีกทั้งความเมตตา ความห่วงใย ความใส่ใจ และกำลังใจรวมทั้งมอบความรู้ และโอกาสในการเรียนรู้ให้แก่ผู้วิจัย ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณคณาจารย์ทุกท่านที่เคยอบรมสั่งสอนให้ความรู้ ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้โอกาสในการดำเนินการวิจัยรวมทั้งสนับสนุนสถานที่ อุปกรณ์เครื่องมือวิเคราะห์ ขอขอบคุณคุณพินิจ เจียนระลิก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คุณไพโรจน์ ตั้งสุขธวัช นายช่างเทคนิคประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ และเจ้าหน้าที่สำนักงานภาควิชา สำหรับการอำนวยความสะดวกในทุกๆด้าน จนกระทั่งงานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อคุณแม่และครอบครัว ที่มอบความรัก ความห่วงใย ให้โอกาสในการศึกษาต่อ รวมถึงความเข้าใจ กำลังใจ ซึ่งเป็นแรงผลักดันจนผู้วิจัยสามารถประ
ผลสำเร็จในการดำเนินงานวิจัย

หนึ่งฤทัย เปรมนิ่ม

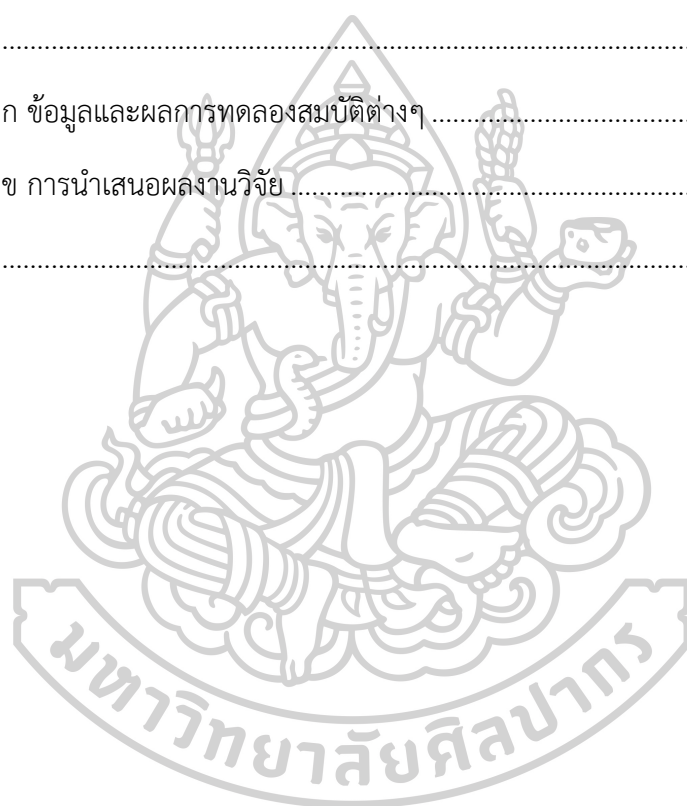
สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 แนวคิดของงานวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
1.6 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 วัสดุคอมโพสิตจากพอลิเมอร์ (Polymer matrix composites; PMCs).....	5
2.1.1 สมบัติทั่วไปของวัสดุคอมโพสิตจากพอลิเมอร์.....	6
2.2 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับไบโอพลาสติก	7
2.2.1 ประเภทของพลาสติกย่อยสลายได้.....	7
2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับ Poly(lactic acid); (PLA).....	9
2.3.1 Poly(lactic acid); (PLA).....	9
2.3.2 แลคติกแอซิด (lactic acid).....	10
2.3.3 แลคไทด์ (lactide).....	11
2.3.4 สมบัติโดยทั่วไปของ Poly (lactic acid).....	12

2.3.5 การนำไปใช้ประโยชน์ของ Poly(lactic acid).....	15
2.4 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับแบคทีเรียเซลลูโลส	17
2.4.1 เซลลูโลส (Cellulose).....	17
2.4.2 เซลลูโลสจากแบคทีเรีย.....	18
2.4.3 กระบวนการสังเคราะห์แบคทีเรียเซลลูโลส	18
2.5 การปรับปรุงพื้นผิวทางเคมีสำหรับเส้นใยธรรมชาติ	19
2.5.1 การปรับปรุงด้วยเบส (alkali treatment).....	19
2.5.2 การปรับปรุงด้วยซิลเลน (silane treatment (SiH ₄)).....	19
2.5.3 การปรับปรุงด้วยเปอร์ออกไซด์ (peroxide treatment).....	20
2.5.4 การปรับปรุงด้วยวิธีอะซิไทลเลชัน (acetylation treatment).....	20
2.5.5 การปรับปรุงด้วยวิธีเบนโซอิลเลชัน (benzoylation treatment).....	20
2.5.6 การปรับปรุงด้วยวิธี Acrylation และ Acrylonitrile grafting	21
2.5.7 การปรับปรุงด้วย Maleated treatment	21
2.5.8 การปรับปรุงด้วย Permanganate treatment	21
2.5.9 การปรับปรุงด้วย Isocyanate Treatment	22
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3 แนวทางและขั้นตอนการวิจัย	26
3.1 แผนการดำเนินงานวิจัย	26
3.2 วัสดุดิบ (Materials).....	26
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	27
3.4 ดัชนีอักษรย่อ	28
3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	29
3.5.1 ศึกษาชนิดของ Silane coupling agent และปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อ สมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต	29

3.5.2	ศึกษาอิทธิพลของปริมาณ Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิว แบบที่เรียยเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต	33
3.5.3	ศึกษาอิทธิพลของการปรับปรุงพื้นผิวของแบบที่เรียยเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุ คอมโพสิต	33
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	34
4.1	ผลของชนิดของ Silane coupling agent และปริมาณของแบบที่เรียยเซลลูโลส.....	34
4.1.1	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแบบที่เรียยเซลลูโลสชนิดต่างๆ โดยใช้เทคนิค FT-IR	35
4.1.2	ลักษณะสัญญาณวิทยาของวัสดุคอมโพสิต PLA.....	37
4.1.3	เอกลักษณ์ทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิต PLA	39
4.1.4	การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA.....	41
4.1.5	สมบัติเชิงกล	43
4.1.6	การดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต.....	48
4.2	ผลของปริมาณ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบบที่เรียยเซลลูโลส.....	50
4.2.1	การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแบบที่เรียยเซลลูโลสปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณต่างๆ โดยใช้เทคนิค FT-IR	51
4.2.2	ลักษณะสัญญาณวิทยาของวัสดุคอมโพสิต PLA.....	53
4.2.3	เอกลักษณ์ทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิต PLA	55
4.2.4	การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA.....	57
4.2.5	สมบัติเชิงกล	58
4.2.6	การดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต.....	63
4.3	ผลของการปรับปรุงพื้นผิวแบบที่เรียยเซลลูโลส	65
4.3.1	ลักษณะสัญญาณวิทยาของวัสดุคอมโพสิต PLA.....	66
4.3.2	เอกลักษณ์ทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิต PLA	67
4.3.3	การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA.....	69
4.3.4	สมบัติเชิงกล	70

4.3.5 การดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต.....	74
บทที่ 5	76
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	76
5.1 สรุปผลการทดลอง	76
5.2 ข้อเสนอแนะ	77
รายการอ้างอิง	78
ภาคผนวก.....	82
ภาคผนวก ก ข้อมูลและผลการทดลองสมบัติต่างๆ.....	83
ภาคผนวก ข การนำเสนอผลงานวิจัย.....	89
ประวัติผู้เขียน.....	97



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีการใช้ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากพลาสติกกันอย่างแพร่หลายส่งผลให้เกิดปัญหามลพิษตามมา เนื่องจากขยะพลาสติกเหล่านี้ไม่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ โดยผลิตขึ้นจากพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์มาจากวัตถุดิบจากธรรมชาติ เช่น ข้าว มันสำปะหลัง ข้าวโพด อ้อย เป็นต้น โดย Polylactic acid (PLA) เป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้และได้รับความนิยมสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีสมบัติเชิงกลที่ดีมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ และง่ายต่อการขึ้นรูป [1] PLA นั้นเป็นพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ซึ่งได้มาจากแหล่งทดแทน เช่น ข้าวโพด แป้ง และน้ำตาลจากหัวบีท ซึ่งทำการหมักและเกิดกรดแลคติก จากนั้นขึ้นรูปเป็นพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาเปิดวงหรือเกิด Polycondensation polymerization จนได้เป็น PLA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตามที่ต้องการ โดย PLA นั้นถูกนำมาใช้งานอย่างหลากหลาย เช่น ฟิล์ม เส้นใย บรรจุภัณฑ์อาหาร วัสดุทางการแพทย์ ถุงปุ๋ย ชิ้นส่วนยานยนต์ อุปกรณ์ทั่วไป และชิ้นส่วนของโทรศัพท์ เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามพบว่าการใช้ PLA นั้นก็ยังมีข้อจำกัดอยู่เนื่องจากมีราคาสูงกว่าวัสดุพอลิเมอร์ที่ได้จากปิโตรเลียม เช่น Polypropylene (PP) และ Polyethylene (PE) เป็นต้นด้วยเหตุนี้จึงได้มีการทำวัสดุคอมพอสิตของ PLA โดยการผสม PLA กับวัสดุจากธรรมชาติเช่น ผงไม้ เส้นใยไม้ เป็นต้น นอกจากจะช่วยลดต้นทุนการผลิตแล้วยังสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติอีกด้วย [2]

PLA สามารถสังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (lactic acid) ซึ่งกรดแลคติกสามารถผลิตได้จากการหมักแป้งหรือน้ำตาลด้วยกระบวนการหมักด้วยแบคทีเรีย (bacterial fermentation) ดังนั้นพืชที่มีแป้งหรือน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง ข้าวสาลีหรืออ้อย จึงสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตได้ ซึ่งทรัพยากรเหล่านี้สามารถผลิตขึ้นทดแทนใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง โดยทั่วไป Poly(lactic acid) มีสมบัติทางกลและสมบัติทางกายภาพที่ดีซึ่งส่วนใหญ่ใกล้เคียงกับ Petroleum-based synthetic polymer และยังสามารถนำมาขึ้นรูปได้ง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับ Biobased polymer ชนิดอื่นๆ จึงนับเป็นพอลิเมอร์ที่มีศักยภาพสูงที่จะนำมาใช้ทดแทน Conventional polymer แต่ในระยะเริ่มแรกนั้น Poly(lactic acid) ถูกนำมาใช้งานเป็นวัสดุทางการแพทย์เป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีราคาค่อนข้างสูง แต่หลังจากมีการพัฒนา

เทคโนโลยีในการหมักส่งผลให้ Lactic acid มีราคาต่ำลง ดังนั้นในปัจจุบัน Poly(lactic acid) จึงเป็น Biodegradable polymer ที่มีการผลิตในเชิงการค้าในปริมาณมากและได้รับการนำไปประยุกต์ในงานด้านต่างๆอย่างแพร่หลาย [3]

เซลลูโลสจัดเป็นโพลิเมอร์ที่พบได้มากที่สุดตามธรรมชาติ โดยเซลลูโลสที่ได้จากพืชนั้นถูกนำมาใช้เป็นสารเสริมแรงให้กับพอลิเมอร์กันอย่างแพร่หลาย นอกจากเซลลูโลสที่ได้จากพืชแล้วเซลลูโลสยังได้จากการสังเคราะห์จากแบคทีเรียบางชนิดซึ่งเราจะเรียกเซลลูโลสที่ได้นี้ว่า แบคทีเรียเซลลูโลส แม้ว่าจะมีองค์ประกอบทางเคมีที่เหมือนกันแต่โครงสร้างของแบคทีเรียเซลลูโลสแตกต่างจากเซลลูโลสที่ได้จากพืช ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบกันพบว่าแบคทีเรียเซลลูโลสจะมีสมบัติเชิงกลและความแข็งแรงสูงกว่า มีขนาดเล็กกว่า มีโครงสร้างแบบโครงร่างตาข่ายและมีความบริสุทธิ์สูง [4]

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุคอมโพสิตจากพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสเพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์คอมโพสิต แต่อย่างไรก็ตามพบว่าสมบัติของพอลิเมอร์คอมโพสิตนั้นก็ยิ่งขึ้นอยู่ความสามารถในการยึดเกาะกันและความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์เมทริกซ์และสารเสริมแรงด้วย ดังนั้นจึงมีการใช้ Silane coupling agent ในการปรับปรุงแบคทีเรียเซลลูโลสเพื่อพิจารณาอิทธิพลของความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์เมทริกซ์และแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์คอมโพสิตอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดของ Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสและปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต
- 1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณ Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต
- 1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสที่เป็นสารเสริมแรงในพอลิแลคติกแอซิดเทียบกับพอลิแลคติกแอซิดที่เสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต

1.3 แนวคิดของงานวิจัย

งานวิจัยนี้มีแนวคิดในการพัฒนาวัสดุคอมโพสิตที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพให้มีสมบัติที่ดีขึ้น เพื่อที่จะสามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆที่ใช้ในชีวิตประจำวัน เช่น กล่องพลาสติกบรรจุ

สิ่งของ ตะกร้า กระถางเพาะชำต้นไม้ ชิ้นส่วนและอุปกรณ์สำหรับรถยนต์ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์บางประเภท เป็นต้น เพื่อลดปัญหามลภาวะที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอันเนื่องมาจากขยะพลาสติกที่ได้จากแหล่งปิโตรเลียม นอกจากนี้ยังมีแนวคิดที่จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิแลคติกแอซิดโดยการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ได้จากการสังเคราะห์จากแบคทีเรีย *Acetobacter xylinum* ซึ่งเป็นวัตถุดิบทางการเกษตรที่ถือได้ว่าเป็นการนำวัตถุดิบทางการเกษตรมาพัฒนาเพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับภาคเกษตรกรรมอีกด้วย

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.4.1 Polylactic acid (PLA) เกรด Injection (3051D) จาก NatureWorks® IngeoTM
- 1.4.2 แบคทีเรียเซลลูโลสที่ผลิตจากแบคทีเรีย *Acetobacter xylinum* ในน้ำมะพร้าว
- 1.4.3 Silane coupling agent ชนิด Bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfane (Si69) ที่มีค่า density 1.08 g/ml และ assay 90% จาก Sigma-Aldrich
- 1.4.4 Silane coupling agent ชนิด 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane (APD) ที่มีค่า density 0.916 g/ml และ assay 97% จาก Sigma-Aldrich

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.5.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.5.2 ออกแบบวิธีการและวางแผนการวิจัย
- 1.5.3 ดำเนินงานวิจัย

ส่วนที่ 1 ศึกษาชนิดของ Silane coupling agent และปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต

ส่วนที่ 2 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณ Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต

ส่วนที่ 3 ศึกษาอิทธิพลของการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต

- 1.5.4 พิสูจน์เอกลักษณ์ของ PLA composites ด้วยเทคนิค FT-IR
- 1.5.5 ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ PLA composites ด้วยเทคนิค SEM
- 1.5.6 วิเคราะห์ธาตุของ PLA composites ด้วยเทคนิค EDX
- 1.5.7 ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของ PLA composites ด้วยเทคนิค TGA

- 1.5.8 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของ PLA composites ด้วยเทคนิค DSC
- 1.5.9 ศึกษาสมบัติการดึงยึดของ PLA composites ด้วยเทคนิค Tensile testing
- 1.5.10 ศึกษาสมบัติการรับแรงกระแทกของ PLA composites ด้วยเทคนิค Impact testing
- 1.5.11 ศึกษาการดูดซึมน้ำของ PLA composites
- 1.5.12 วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย
- 1.5.13 จัดทำรายงานผลการวิจัย
- 1.5.14 รายงานผลการวิจัย

1.6 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

- 1.6.1 สามารถปรับปรุงแบคทีเรียเซลลูโลสให้สามารถยึดเกาะกับ PLA ได้ดีขึ้นโดยการใช้สารเชื่อมประสานประเภทซิลเลน (silane coupling agent)
- 1.6.2 ทราบถึงชนิดและปริมาณของ Silane coupling agent และปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลสที่เหมาะสมในการเป็นสารเสริมแรงใน PLA คอมโพสิต
- 1.6.3 สามารถส่งเสริมและสนับสนุนภาคเกษตรกรรม โดยการแปรรูปผลิตภัณฑ์จากน้ำมะพร้าว ด้วยการผลิตเป็นแบคทีเรียเซลลูโลส
- 1.6.4 สามารถเผยแพร่ความรู้ที่ได้จากการวิจัยไปสาธารณะชน เพื่อให้เกิดแนวทางในการวิจัยพัฒนาและการผลิตในภาคอุตสาหกรรมเป็นลำดับต่อไป

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัสดุคอมโพสิตจากพอลิเมอร์ (Polymer matrix composites; PMCs)

วัสดุคอมโพสิตคือ วัสดุที่ประกอบไปด้วยวัสดุ 2 ประเภทขึ้นไปโดยมีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันแต่จะต้องไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งอาจเกิดจาก 2 ลักษณะคือ

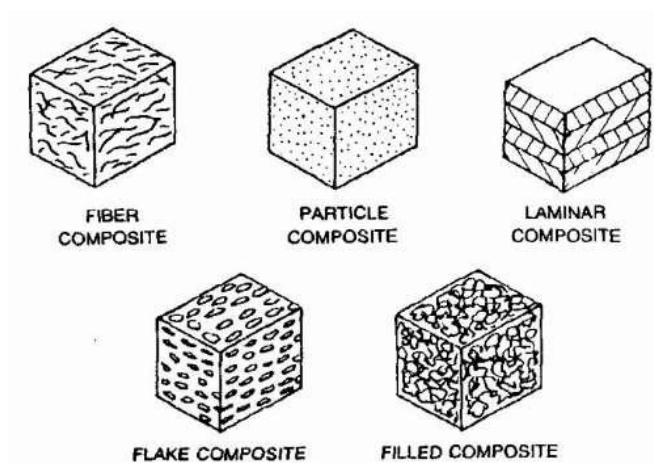
1. เกิดจากการผสมกันระหว่างวัสดุที่เป็นองค์ประกอบ
2. เกิดจากการสร้างพันธะขององค์ประกอบที่อยู่ในระดับโมเลกุล

วัสดุคอมโพสิตนั้นเป็นวัสดุที่ประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นตัวเสริมแรง (reinforce phase) ซึ่งอาจอยู่ในลักษณะของเส้นใย อนุภาค แผ่นหรือชิ้นขนาดเล็กๆ และเป็นสารตัวเติมซึ่งเป็นเฟสกระจาย (dispersed phase) ที่ฝังตัวอยู่ในเนื้อเมทริกซ์หรือเนื้อพอลิเมอร์ ตัวเสริมแรงนั้นจะช่วยทำให้สมบัติเชิงกลโดยรวมของวัสดุคอมโพสิตดีขึ้น เนื่องจากว่าวัสดุแต่ละชนิดนั้นจะมีทั้งข้อดีและข้อเสีย เช่น โลหะจะมีความแข็งแรง และความเหนียวสูงแต่จะเป็นสนิมง่ายและหนัก พอลิเมอร์มีน้ำหนักเบาแต่จะมีความแข็งแรงต่ำ ทนความร้อนได้ไม่ดี นำไฟฟ้าไม่ได้ ในส่วนของเซรามิกจะมีความแข็งแรงสูง ทนต่อการสึกหรอและการผุกร่อนได้ดี ทนความร้อนได้ดี แต่มีความเปราะ มีความเหนียวต่ำ เป็นต้น ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการนำเอาวัสดุต่างชนิดกันมาผสมกันเพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นมีสมบัติพิเศษที่ได้จากข้อดีของวัสดุแต่ละชนิด เช่น คอนกรีตเสริมเหล็กเป็นวัสดุผสมที่จะให้ทั้งความแข็งแรงที่มาจากสมบัติที่ดีของคอนกรีตซึ่งเป็นเซรามิก และความเหนียวที่มาจากสมบัติที่ดีของเหล็กซึ่งเป็นโลหะ หรือไฟเบอร์กลาสซึ่งเป็นวัสดุผสมที่มีน้ำหนักเบาที่มาจากสมบัติที่ดีของพอลิเมอร์ และมีความแข็งแรงจากสมบัติที่ดีของใยแก้ว เป็นต้น [5, 6]

ประเภทของวัสดุคอมโพสิตถูกแบ่งได้ตามเนื้อพื้นหรือเนื้อเมทริกซ์ได้เป็น 3 กลุ่มคือ กลุ่มที่มีพอลิเมอร์เป็นส่วนผสมหลัก (polymer-matrix composite, PMC) กลุ่มที่มีเซรามิกเป็นส่วนผสมหลัก (ceramic-matrix composite, CMC) และกลุ่มที่มีโลหะเป็นส่วนผสมหลัก (metal-matrix composite, MMC) นอกจากนี้ วัสดุคอมโพสิตอาจจะแบ่งได้ตามลักษณะของตัวเสริมแรง ดังรูปที่ 1 ได้แก่

- วัสดุคอมโพสิตที่มีตัวเสริมแรงมีลักษณะเป็นเส้นใย (fibrous composites)
- วัสดุคอมโพสิตที่มีตัวเสริมแรงมีลักษณะเป็นอนุภาค (particulate composites)
- วัสดุคอมโพสิตที่มีตัวเสริมแรงมีลักษณะเป็นชิ้นเล็กๆ (flake composites)

- วัสดุคอมโพสิตที่มีตัวเสริมแรงเป็นสารตัวเติม (filled composites)
- วัสดุคอมโพสิตที่มีตัวเสริมแรงมีลักษณะเป็นชั้นหรือชนิดซ้อนแผ่น (laminar or layered composites)



รูปที่ 1 วัสดุคอมโพสิตในชีวิตประจำวัน [6]

2.1.1 สมบัติทั่วไปของวัสดุคอมโพสิตจากพอลิเมอร์

สมบัติโดยทั่วไปของวัสดุคอมโพสิตจากพอลิเมอร์ [6] ได้แก่

1. วัสดุคอมโพสิตที่ใช้เส้นใยเป็นสารเสริมแรงจะมีความหนาแน่นต่ำแต่ในขณะเดียวกันก็จะมีความแข็งแรงและความแข็งแรงจำเพาะสูง ซึ่งมีผลให้วัสดุคอมโพสิตนั้นมีน้ำหนักน้อยและมีสมบัติจำเพาะที่ใกล้เคียงและหรือมากกว่าวัสดุดั้งเดิม
2. มีความเสถียรเชิงรูปร่างขณะใช้งานที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากเส้นใยต่างๆ เช่น เส้นใยแก้ว เส้นใยคาร์บอนที่ใช้เป็นวัสดุเสริมแรงมีการขยายตัวเนื่องจากความร้อนต่ำ แต่ทนความร้อนได้สูง
3. ทนทานต่อการสึกกร่อนจากสิ่งแวดล้อมและทนต่อสภาพอากาศได้ดีกว่าโลหะและอลูมิเนียมซึ่งเกิดการสึกกร่อนได้ง่ายเมื่อมีการสัมผัสกับความชื้นในอากาศ เนื่องจากว่าเมทริกซ์ที่เป็นพอลิเมอร์หลายชนิด เช่น พอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน มีความทนต่อการสึกกร่อนและสารเคมี หรือความชื้น
4. เป็นฉนวนไฟฟ้า และมีการดูดซับความชื้นต่ำ
5. สามารถตกแต่งลักษณะภายนอกได้ โดยการเคลือบผิวหรือมีการเคลือบสีชนิดต่างๆ
6. ทนการกระแทกสูง

2.2 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับไบโอพลาสติก

พลาสติก (plastic) หมายถึงสารประกอบอินทรีย์ที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อใช้แทนวัสดุธรรมชาติ บางชนิด เมื่อเย็นก็จะเกิดการแข็งตัว และเมื่อได้รับความร้อนก็จะอ่อนตัว ส่วนบางชนิดแข็งตัวถาวร ปัจจุบันพลาสติกเป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากย่อยสลายยากและใช้เวลานาน ส่งผลให้ดินเสื่อมคุณภาพ หากนำไปเผาทำลายก็จะทำให้เกิดมลพิษในอากาศ

พลาสติกชีวภาพ (bioplastic) หรือพลาสติกชีวภาพย่อยสลายได้ (biodegradable plastic) หมายถึงพลาสติกที่ผลิตขึ้นจากวัสดุธรรมชาติโดยที่ส่วนใหญ่ผลิตมาจากพืช และเป็นวัสดุที่สามารถย่อยสลายได้ในธรรมชาติ (biodegradable) ซึ่งสามารถช่วยลดปัญหามลพิษในสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากขยะพลาสติกได้ วัสดุธรรมชาติที่สามารถนำมาผลิตเป็นพลาสติกชีวภาพมีหลายชนิด เช่น Cellulose, Collagen, Casein, Polyester, แป้ง โปรตีนจากถั่ว และข้าวโพด เป็นต้น โดยแป้งนั้นนับว่าเป็นวัสดุทางธรรมชาติที่มีความเหมาะสมที่สุดเพราะมีจำนวนมากและราคาถูก เนื่องจากสามารถหาได้จากพืชชนิดต่าง ๆ เช่น ข้าวโพด ข้าวสาลี มันฝรั่ง มันเทศ มันสำปะหลัง เป็นต้น พลาสติกชีวภาพที่ผลิตจากแป้งโดยตรงนั้นจะมีขีดจำกัด เพราะจะเกิดการพองตัวและเสียรูปเมื่อได้รับความชื้น ดังนั้นจึงได้มีการใช้เชื้อจุลินทรีย์เข้าไปย่อยสลายแป้ง แล้วเปลี่ยนแป้งให้กลายเป็นโมโนเมอร์ (monomer) ที่เรียกว่า กรดแลคติก (lactic acid) จากนั้นนำกรดแลคติกไปผ่านกระบวนการ Polymerization เพื่อทำให้กรดแลคติกเชื่อมกันเป็นสายยาวที่เรียกว่า พอลิเมอร์ (polymer) [7]

2.2.1 ประเภทของพลาสติกย่อยสลายได้

สามารถแบ่งประเภทของการย่อยสลายออกเป็น 5 ประเภทใหญ่ ๆ คือ

1. การย่อยสลายได้โดยแสง (photodegradation) การย่อยสลายโดยแสงส่วนมากจะเกิดจากการเติมสารเติมแต่งที่มีความไวต่อแสงลงไปในพลาสติกหรือสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันหรือพันธะเคมีที่ไม่แข็งแรง แตกหักง่ายภายใต้รังสียูวี เช่น หมู่คีโตน (ketone group) อยู่ในโครงสร้าง เมื่อสารหรือหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวสัมผัสกับรังสียูวี ก็จะส่งผลให้เกิดการแตกของพันธะกลายเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งไม่เสถียร จึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยาต่อได้อย่างรวดเร็วที่พันธะเคมีบริเวณตำแหน่งคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการขาดออกของสายโซ่ แต่การย่อยสลายนี้จะไม่เกิดขึ้นภายในบ่อฝังกลบขยะ กองคอมโพสท์ หรือสภาวะแวดล้อมอื่นที่เป็นที่มืด หรือแม้กระทั่งขึ้นพลาสติกที่มีการเคลือบด้วยหมึกที่หนาмаกบนพื้นผิว เนื่องจากพลาสติกไม่ได้สัมผัสกับรังสียูวีโดยตรง

2. การย่อยสลายทางกล (mechanical degradation) โดยการให้แรงกระทำแก่ชิ้นพลาสติก ทำให้ชิ้นส่วนพลาสติกแตกออก ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้โดยทั่วไปในการทำให้พลาสติกแตกเป็นชิ้นเล็กๆ

3. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidative degradation) การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของพลาสติกนั้นเป็นปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนลงในโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้เองในธรรมชาติอย่างช้าๆ โดยมีออกซิเจน และความชื้น แสงยูวี หรือแรงทางกล เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดเป็นสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (hydroperoxide, ROOH) ในพลาสติกที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่งที่ทำหน้าที่เพิ่มความเสถียร (stabilizing additive) แสงและความชื้นจะส่งผลให้ ROOH เกิดการแตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ $RO\cdot$ และ $\cdot OH$ ที่ไม่เสถียรและเข้าทำปฏิกิริยาต่อที่พันธะเคมีบนตำแหน่งของคาร์บอนในสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้เกิดการแตกหักขึ้นและเกิดการสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็ว แต่ด้วยเทคโนโลยีการผลิตที่ได้รับการวิจัยและพัฒนาขึ้นในปัจจุบันทำให้พอลิโอเลฟินเกิดการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนได้เร็วขึ้นภายในช่วงเวลาที่กำหนด โดยการเติมสารเติมแต่งที่เป็นเกลือของโลหะทรานสิชันที่ทำหน้าที่เป็นคะตะลิสต์เร่งการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ให้เป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการแตกหักและสูญเสียสมบัติเชิงกลอย่างรวดเร็วยิ่งขึ้น

4. การย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolytic degradation) การย่อยสลายของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เอสเทอร์ หรือเอไมด์ เช่น แป้ง พอลิเอสเทอร์ พอลิแอนไฮดราต พอลิคาร์บอเนต และพอลิยูรีเทน เมื่อผ่านปฏิกิริยาจะส่งผลให้เกิดการแตกหักของสายโซ่พอลิเมอร์ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่เกิดขึ้นนั้นโดยทั่วไปจะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ ประเภทที่ใช้คะตะลิสต์ (catalytic hydrolysis) และไม่ใช่คะตะลิสต์ (non-catalytic hydrolysis) ซึ่งประเภทแรกนั้นยังแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ แบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายนอกโมเลกุลของพอลิเมอร์มาเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (external catalytic degradation) และแบบที่ใช้คะตะลิสต์จากภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์เองในการเร่งให้เกิดการย่อยสลาย (internal catalytic degradation) โดยคะตะลิสต์จากภายนอกมี 2 ชนิด คือ คะตะลิสต์ที่เป็นเอนไซม์ต่างๆ (enzyme) เช่น Depolymerase lipase esterase และ Glycohydrolase ในกรณีนี้จะจัดเป็นการย่อยสลายทางชีวภาพ และคะตะลิสต์ที่ไม่ใช่เอนไซม์ (non-enzyme) เช่น โลหะแอสคาไลต์ (alkaline metal) เบส (base) และกรด (acid) ที่มีอยู่ในสภาวะแวดล้อมในธรรมชาติ ในกรณีนี้จะจัดเป็นการย่อยสลายทางเคมี สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแบบใช้คะตะลิสต์ภายในโมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นจะใช้หมู่คาร์บอกซิล (carboxyl group) ของหมู่

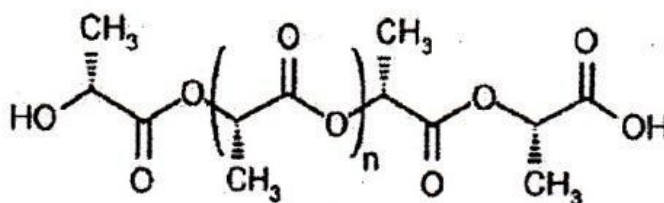
เอสเทอร์หรือเอไมด์บริเวณปลายสายโซ่พอลิเมอร์ในการเร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

5. การย่อยสลายทางชีวภาพ (biodegradation) การย่อยสลายของพอลิเมอร์จากการทำงานของจุลินทรีย์โดยทั่วไปกระบวนการจะมีด้วยกัน 2 ขั้นตอน เนื่องจากขนาดของสายพอลิเมอร์ยังคงมีขนาดใหญ่และไม่ละลายน้ำ ในขั้นตอนแรกของการย่อยสลายจึงเกิดขึ้นที่ภายนอกของเซลล์โดยการปลดปล่อยเอนไซม์ของจุลินทรีย์ซึ่งเกิดขึ้นได้ทั้งในแบบใช้ Endo-enzyme หรือ เอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะภายในสายโซ่พอลิเมอร์อย่างไม่เป็นระเบียบ และแบบ Exo-enzyme หรือ เอนไซม์ที่ทำให้เกิดการแตกหักของพันธะทีละหน่วยจากหน่วยซ้ำที่เล็กที่สุดที่อยู่บริเวณส่วนปลายของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อพอลิเมอร์แตกตัวจนมีขนาดเล็กพอ มันจะแพร่ผ่านผนังเซลล์เข้าไปในเซลล์ และเกิดการย่อยสลายต่อในขั้นตอนที่ 2 ได้ผลิตภัณฑ์ในขั้นสุดท้าย (ultimate biodegradation) คือ พลังงานและสารประกอบขนาดเล็กที่เสถียรในธรรมชาติ (mineralization) เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สมีเทน น้ำ เกลือ แร่ธาตุต่างๆ และมวลชีวภาพ (biomass) [7]

2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับ Poly(lactic acid); (PLA)

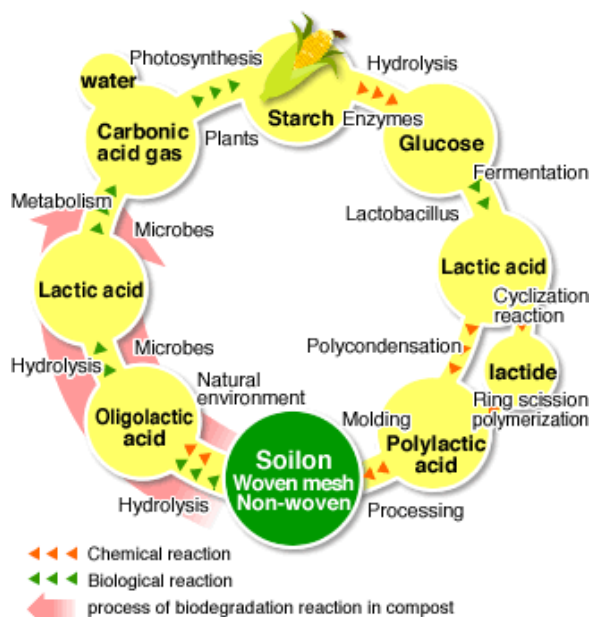
2.3.1 Poly(lactic acid); (PLA)

พอลิแลคติกแอซิด, poly(lactic acid); PLA, (หรือเรียกอีกอย่างว่า polylactide) จัดเป็น Biodegradable polymer ชนิด Biobased polymer ที่จัดอยู่ในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ตรง (aliphatic polyester) เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างทางเคมี ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 โครงสร้างทางเคมีของ poly(lactic acid) [3]

PLA สามารถสังเคราะห์ได้จากกรดแลคติก (lactic acid) ซึ่งกรดแลคติกสามารถผลิตได้จากการหมักแป้งหรือน้ำตาลจากกระบวนการหมักด้วยแบคทีเรีย (bacterial fermentation) ดังนั้นพืชที่มีแป้งหรือน้ำตาลเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น ข้าวโพด มันสำปะหลัง ข้าวสาลีหรืออ้อย จึงสามารถที่จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตได้ซึ่งทรัพยากรเหล่านี้และสามารถที่จะผลิตขึ้นทดแทนใหม่ได้อย่างต่อเนื่อง ดังรูปที่ 3

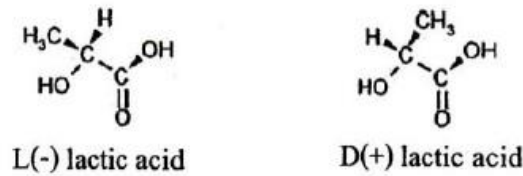


รูปที่ 3 วัฏจักรของพอลิแลคติกแอซิด [8]

โดยทั่วไป Poly(lactic acid) จะมีสมบัติทางกลและสมบัติทางกายภาพที่ดีซึ่งส่วนใหญ่ใกล้เคียงกับ Petroleum-based synthetic polymer และยังสามารถนำมาขึ้นรูปได้ง่ายกว่าเมื่อเทียบกับ Biobased polymer ชนิดอื่นๆ ดังนั้น PLA จึงนับเป็นพอลิเมอร์ที่มีศักยภาพสูงที่จะนำมาใช้ทดแทน Conventional polymer แต่ในระยะเริ่มแรกนั้นส่วนใหญ่ PLA จะถูกนำมาใช้เป็นวัสดุทางการแพทย์ เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีราคาค่อนข้างสูงแต่หลังจากที่มีการพัฒนาเทคโนโลยีในการหมักก็ส่งผลให้ Lactic acid นั้นมีราคาที่ต่ำลง ทำให้ในปัจจุบัน Poly(lactic acid) กลายมาเป็น Biodegradable polymer ที่มีการผลิตในเชิงการค้าในปริมาณมากและได้รับการนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆอย่างแพร่หลาย [3, 8]

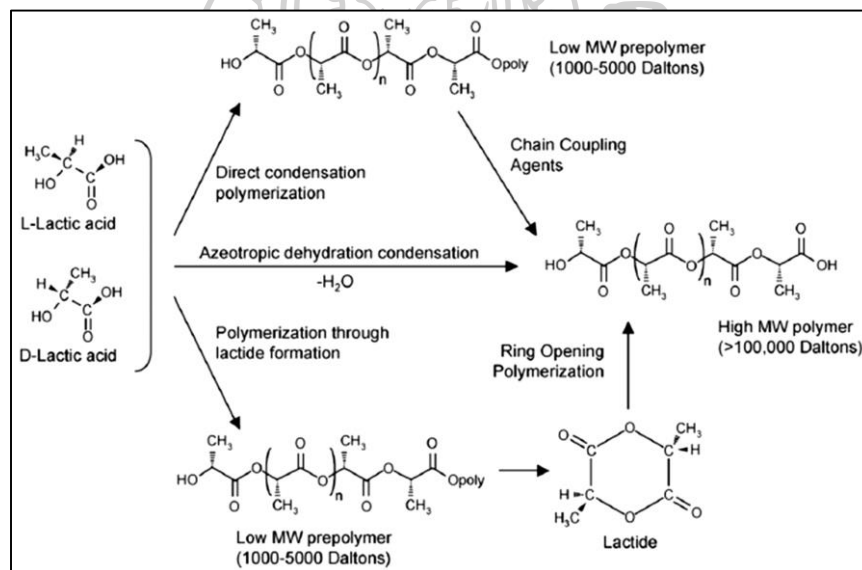
2.3.2 แลคติกแอซิด (lactic acid)

พอลิแลคติกแอซิดสังเคราะห์ขึ้นจาก กรดอัลฟาไฮดรอกซี (α -hydroxy acids) โดยที่หน่วยย่อยหรือมอนอเมอร์ของพอลิแลคติกแอซิด คือ กรดแลคติก หรือมีชื่อทางเคมีคือ 2-ไฮดรอกซี โพรพิโอนิกแอซิด (2-hydroxy propionic acid) โดยที่ภายในโมเลกุลของ Lactic acid จะประกอบด้วย Asymmetrical carbon อยู่หนึ่งอะตอม ดังนั้น Lactic acid จึงเป็นโมเลกุลประเภท Optically active ซึ่งเป็นผลทำให้โมเลกุลของ Lactic acid มีสองไอโซเมอร์ คือ L(-) lactic acid และ D(+) lactic acid [3, 8] ดังแสดงดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 โครงสร้างทางเคมีของโมเลกุล L(-) lactic acid และ D(+) lactic acid [3]

ในการผลิตพอลิแลคติกแอซิดอาจทำได้โดยการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นแบบอะซีโอโทรปิก (azeotropic dehydrative condensation) ปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรง (direct condensation polymerization) และ/หรือการสังเคราะห์ผ่านการเกิดแลคไทด์ (lactide formation) และการสังเคราะห์โดยผ่านการเปิดวง (Ring-opening polymerization) ของแลคไทด์ ดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติกชนิดแอลและดี [9]

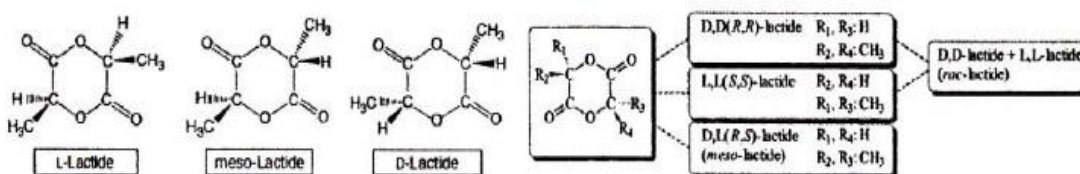
2.3.3 แลคไทด์ (lactide)

Lactide คือ Cyclic dimer ของ Lactic acid เนื่องด้วย Lactic acid มี 2 Isomer คือ D และ L เป็นผลให้โมเลกุลของ Lactide มีทั้งหมด 3 ชนิด คือ

- L-lactide (หรือ LL-lactide) ซึ่งเป็นโมเลกุลที่เกิดจาก 2 โมเลกุลของ L-lactic acid
- D-lactide (หรือ DD-lactide) ซึ่งเป็นโมเลกุลที่เกิดจาก 2 โมเลกุลของ D-lactic acid

- Meso-lactide (หรือ LD-lactide) ซึ่งเป็นโมเลกุลที่เกิดจาก 1 โมเลกุลของ L-lactic acid และ 1 โมเลกุลของ D-lactic acid

Stereoforms ของ lactide แบบต่างๆ แสดงได้ดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 โครงสร้างโมเลกุลของ L-lactide, D-lactide และ Meso-lactide [10]

ของผสมระหว่าง L-lactide กับ D-lactide เรียกว่า Racemic lactide (Rac-lactide) โดยปกติแล้ว Lactide ที่เกิดจากกระบวนการ Depolymerization ของ Low-molecular-weight lactic acid ภายใต้ความดันต่ำ ผลึกภัณฑ์ที่ได้จะเป็น Mixture ของ L-lactide, D-lactide และ Meso-lactide ซึ่งสัดส่วนของแต่ละ Lactide isomer ก็จะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น สัดส่วนของ Lactic-acid isomer ที่ใช้เป็นวัตถุดิบ อุณหภูมิ ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เป็นต้น Lactide stereoisomer แต่ละชนิดจะถูกแยกออกจากกันโดยใช้กระบวนการ Vacuum distillation เนื่องจาก Lactide แต่ละ Isomer นั้นมีจุดเดือดที่ไม่เท่ากัน (จุดเดือดของ L-lactide และ D-lactide อยู่ที่ประมาณ 95-99 °C ในขณะที่ Meso-lactide นั้นมีจุดเดือดประมาณ 53-54 °C) ความบริสุทธิ์ของ Lactide isomer หลังจากที่ได้ผ่านกระบวนการแยกแล้วนั้นนับเป็นปัจจัยสำคัญยิ่งที่จะควบคุมสมบัติของผลิตภัณฑ์ Poly(lactic acid) ที่ได้ [10]

2.3.4 สมบัติโดยทั่วไปของ Poly (lactic acid)

สมบัติของ PLA จะขึ้นอยู่กับลักษณะของโครงสร้างทางโมเลกุล ซึ่งถ้าระบุอย่างเฉพาะเจาะจงลงไปก็คือ ขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของ Enantiomeric ของ Lactic acid ที่มาประกอบกันเป็นสายโซ่พอลิเมอร์และความบริสุทธิ์เชิงแสง (optical purity) ของพอลิแลกติกแอซิดส่งผลอย่างมากต่อสมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกลและสมบัติด้านการซึมผ่านของก๊าซและของเหลว (barrier properties) [11] พอลิแลกติกแอซิดที่มีสัดส่วนของแอล-ไอโซเมอร์สูงกว่าร้อยละ 90 มีแนวโน้มที่จะเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (semicrystalline polymer) ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีดี-ไอโซเมอร์ในองค์ประกอบเพิ่มขึ้น ก็จะมีค่าความบริสุทธิ์เชิงแสงที่ต่ำลงและมีแนวโน้มที่จะเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (amorphous polymer) [3] นอกจากนี้อุณหภูมิการหลอมเหลว อุณหภูมิกลาสทรานสิชันและระดับ

ความเป็นผลึกก็จะมีแนวโน้มลดลงไปตามสัดส่วนของแอล-ไอโซเมอร์ที่ลดลงด้วย โดยสัดส่วนของไอโซเมอร์ที่แตกต่างกันในสายโซ่พอลิเมอร์นั้นจะทำให้พอลิแลคติกแอซิดที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีสมบัติที่แตกต่างกันจึงสามารถปรับให้รองรับความต้องการต่อใช้งานได้อย่างหลากหลายเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) และพอลิสไตรีน (PS) ซึ่งพอลิแลคติกแอซิดจะมีความใส สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติด้านการซึมผ่านของก๊าซใกล้เคียงกันกับพอลิเมอร์ที่ผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี [8] โดยสมบัติทางกายภาพทั่วไปของ PLA แสดงได้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปของ PLA [3]

Property	Units	Condition	Value
Degree of crystallinity X_c	%	L-PLA	0-37
Density ρ	g/cm ³	Amorphous	1.248
		Single crystal	1.290
Heat of fusion ΔH_f	KJ/mol	L-PLA complete crystalline	146
		L-PLA fiber	
		As-extruded	2.5
		After hot drawing	6.4
Heat capacity C_p	J/K/g	L-PLA with $M_v = 5300$	0.60
		$M_v = (0.2-6.91) \times 10^5$	0.54
Glass transition temperature	K		326-337
Melting point	K		418-459
Decomposition temperature	K		500-528
Swelling in water %		pH 7 buffer	2
Intrinsic viscosity (η) in chloroform at 25 °C	dl/g		3.8-8.2
Radiation resistance	G value	Under nitrogen	
Co^{60} in benzene solution, 30 °C		Chain scission	26.5
		Cross linking	4.5
In water		Chain scission	
		Cross linking	23.0
			6.5
IR peaks	cm ⁻¹		
OH (alcohol/carboxylic)			3700-3450
-C = O			1750-1735
-COO			1600-1580
C-O			1200-1000
CH			950-700

นอกจากนี้สมบัติต่างๆที่สำคัญของพอลิแลคติกแอซิด ได้แก่

- สมบัติการละลาย

การละลายของพอลิแลคติกแอซิดขึ้นอยู่กับสัดส่วนของหน่วยที่เป็นองค์ประกอบในสายโซ่พอลิเมอร์ และระดับความเป็นผลึก (degree of crystallinity) ของพอลิแลคติกแอซิดด้วย พอลิแลคติกแอซิดไม่ละลายน้ำ แอลกอฮอล์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีหมู่แทนที่ เช่น เฮกเซน (hexane) และเฮปเทน (heptane) ตัวทำละลายที่ดีสำหรับพอลิแลคติกแอซิดที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสงสูง (poly(L-lactic acid), PLLA) ได้แก่ ตัวทำละลายอินทรีย์กลุ่มคลอรีเนตและ

ฟลูออรีเนเตด (chlorinated and fluorinated organic solvents) ไดออกเซน (dioxane) ไดออกโซเลน (dioxolane) และฟูเรน (furan) นอกจากพอลิแลคติกจะละลายได้ในตัวทำละลายสำหรับพอลิแลคติกแอซิดที่มีความบริสุทธิ์เชิงแสงสูงดังที่ได้กล่าวแล้วข้างต้นแล้วพอลิแลคติกแอซิดยังสามารถละลายได้ใน อะซิโตน (acetone) ไพริดีน (pyridine) เอทิลแลกเตต (ethyl lactate) เอทิลอะซิเตต (ethyl acetate) เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran) ไชลีน (xylene) ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (dimethylsulfoxide) เอ็น,เอ็น ไดเมทิลฟอร์มามิด (N,N dimethylformamide) และ เมทิลเอทิลคีโตน (methyl ethyl ketone)

- สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกล

สมบัติเชิงกล (mechanical properties) ของ PLA ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล อัตราส่วนระหว่างอีแนนซีโอเมอร์ (L:D ratio) ความเป็นผลึก (crystallinity) และสถานะในกระบวนการผลิต โดย PLA ที่มีความบริสุทธิ์ของ L isomer สูงกว่ามักจะมีสมบัติเชิงกลที่สูงกว่า เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากัน ดังแสดงในตารางที่ 2

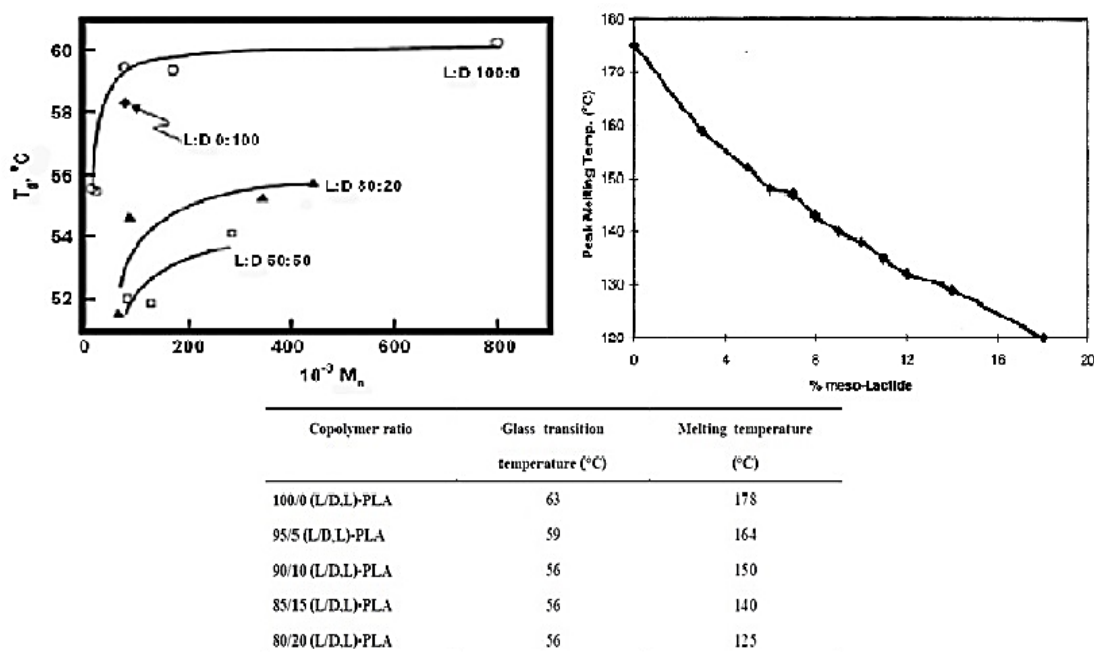
ตารางที่ 2 สมบัติเชิงกลของ PLA [3]

Polymer	T_g (°C)	T_m (°C)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)	Flexural modulus (MPa)	Elongation	
						Yield (%)	Break (%)
L-PLA (M_w :50,000)	54	170	28	1200	1400	3.7	6.0
L-PLA (M_w :100,000)	58	159	50	2700	3000	2.6	3.3
L-PLA (M_w :300,000)	59	178	48	3000	3250	1.8	2.0
D,L-PLA (M_w :20,000)	50	-	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
D,L-PLA (M_w :107,000)	51	-	29	1900	1950	4.0	6.0
D,L-PLA (M_w :550,000)	53	-	35	2400	2350	3.5	5.0

- สมบัติทางความร้อน

พอลิแลคติกแอซิดมีอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ที่ค่อนข้างสูงกว่าเทอร์โมพลาสติกทั่วไปดังแสดงในรูปที่ 7 โดยค่าของอุณหภูมิกลาสทรานสิชันนั้นจะขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลและอัตราส่วนระหว่างอีแนนซีโอเมอร์ (L:D ratio) โดยพบว่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล สำหรับการผสมแอลอีแนนซีโอเมอร์เข้ากับอีแนนซีโอเมอร์จะ

ทำให้อุณหภูมิกลาสทรานสิชันมีแนวโน้มต่ำลงและเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิหลอมเหลวพบว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์จะมีค่าลดลง หากว่าในโครงสร้างมีปริมาณของดี-แลคไทด์เป็นองค์ประกอบเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 อิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุล และสัดส่วนของ D-lactic acid ในสายโซ่พอลิเมอร์ PLA ที่มีผลต่อ T_g และ T_m [8]

2.3.5 การนำไปใช้ประโยชน์ของ Poly(lactic acid)

บริษัท Cargill Dow ของประเทศสหรัฐอเมริกา นับได้ว่าเป็นบริษัทที่มีการผลิต PLA ในเชิงการค้าเป็นบริษัทแรก และมีกำลังการผลิต PLA-based polymer มากที่สุดในปัจจุบัน อีกทั้งยังมีผลิตภัณฑ์จำหน่ายในทางการค้าอยู่อย่างหลากหลาย อย่างไรก็ตามพบว่าในปัจจุบันได้มีบริษัทผู้ผลิตอื่นๆที่มีกำลังการผลิต PLA ในปริมาณมากกระจายอยู่ทั้งใน สหรัฐอเมริกา ยุโรป และเอเชีย เนื่องด้วย PLA ได้รับการนำมาใช้งานในด้านต่างๆอย่างหลากหลาย จากตารางที่ 3 แสดงให้เห็นถึงบริษัทผู้ผลิต กระบวนการผลิตและผลิตภัณฑ์ PLA ในทางการค้า และจากตารางที่ 4 จะแสดงให้เห็นถึงตัวอย่างสมบัติของ PLA ที่ผลิตออกจำหน่ายทางการค้า

ตารางที่ 3 บริษัทผู้ผลิต กระบวนการผลิตและผลิตภัณฑ์ PLA ในทางการค้า [11]

Company name/location	Trade name	Production capacity (metric tons/year)	M_w (Da)	M_n (Da)	Process used
NatureWorks (Cargill/Teijin)/NB, USA ²	NatureWork PLA (Eco PLA)	140,000	NA	1.22×10^4 (94% L-LA content)	Solvent free Melt PC/ROP
Toyota (Shimadzu Co.)/Kyoto, Japan	LACTY™ 5000 LACTY™ 2012 Eco-plastic	>100	2.89×10^5 1.6×10^5	1.7×10^5 1.883×10^5 (100% L-LA content)	ROP
Dupont/USA ^b	Medisorb	NA	1.0×10^5	NA	ROP
Purac plc./Netherlands	Purasorb® PL	NA	3.5×10^5	1.5×10^5	ROP/Solution PC
Mitsui Chemicals Co./Japan ^c	LACEA	500	NA	NA	Solution PC
Birmingham Polymers/AL, USA ^d	LACTEL	NA	NA	NA	NA
Toyobo/Japan	Vyloecol	NA	43×10^3	NA	NA
Hisun Biomaterials Co.Ltd./China ^e	REVODE	5,000	NA	70×10^3	NA

ตารางที่ 4 สมบัติของ PLA ที่ผลิตออกจำหน่ายทางการค้า [11]

สมบัติ	NatureWork® PLA ¹	Biomer® L9000 ²
ความหนาแน่น (กรัม/มล.)	1.24	1.25
Tg (°C)	56.7 - 57.9	n/a
Tm (°C)	140 - 152	n/a
HDT (°C)	40 - 45 (amorphous) 135 (crystalline)	n/a
Tensile strength (MPa)	53	70
Elongation (%)	6	2.4
Flexular Modulus (MPa)	350 - 450	3,600

PLA เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติหลากหลายทำให้สามารถนำไปประยุกต์เป็นพลาสติกมูลค่าเพิ่มต่างๆได้หลายด้าน ได้แก่

- ด้านการแพทย์ เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (biodegradable) ดังนั้น PLA จึงสามารถเข้ากับเนื้อเยื่อ (biocompatible) และสามารถถูกดูดซึม (bioresorbable) โดยระบบชีวภาพ (biological system) ในร่างกายได้ จึงทำให้ PLA เป็นวัสดุที่มีศักยภาพสูงสำหรับงานทางการแพทย์ และถูกนำมาใช้ทางด้านนี้มานานกว่า 2 ทศวรรษ เช่น ไหม

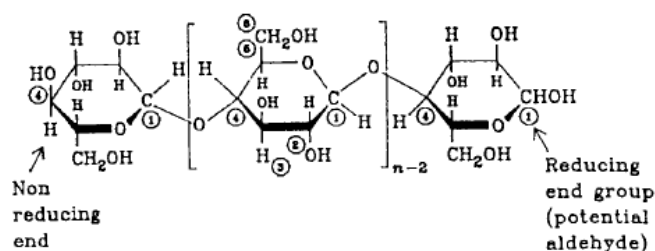
เย็บแผล (sutures) ตัวเย็บแผล (staples) วัสดุปิดแผล (wound dressing) อุปกรณ์ฝังในร่างกาย (surgical implants) อุปกรณ์สำหรับยึดกระดูก (orthopedic fixation devices) วัสดุสำหรับนำพาหรือปลดปล่อยตัวยาที่สามารถควบคุมอัตราการปลดปล่อยยาและระยะเวลาในการปลดปล่อยยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ

- ด้านการเกษตร PLA ถูกนำมาใช้ในงานต่างๆ เช่น ทำเป็นภาชนะปลูกพืช วัสดุห่อหุ้มและปลดปล่อยยาฆ่าแมลง ยาฆ่าวัชพืช หรือปุ๋ยตามช่วงเวลาที่กำหนด
- ด้านบรรจุภัณฑ์ เช่น บรรจุภัณฑ์ที่ใช้แล้วทิ้ง ภาชนะบรรจุอาหาร ขวดน้ำ ถูพลาสติก กล่องโฟม พลาสติกสำหรับหีบห่อ เม็ดโฟมกันกระแทก ตัวเคลือบภาชนะกระดาศ
- ด้านการผลิตเส้นใย และแผ่นผ้าแบบ Non-woven เช่น ผลิตภัณฑ์อนามัย ผ้าอ้อมสำเร็จรูป เสื้อผ้าและเครื่องนุ่งห่ม เส้นใยสำหรับบรรจุในเครื่องนอน
- ด้านยานยนต์ เช่น อุปกรณ์ลดแรงกระแทก (bumpers) แผ่นรองพื้น (floor mats) และอุปกรณ์ตกแต่งภายใน [12]

2.4 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับแบคทีเรียเซลลูโลส

2.4.1 เซลลูโลส (Cellulose)

เซลลูโลสเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรตที่ประกอบด้วยหน่วยย่อยของน้ำตาลกลูโคส (glucose) จำนวน 1,000-10,000 โมเลกุล ต่อกันเป็นพอลิเมอร์ เชื่อมต่อกันด้วยพันธะ β -1,4-glycosidic bond ระหว่าง Alcoholic hydroxyl groups โดยโมเลกุลสายยาวของเซลลูโลสประกอบไปด้วยกลูโคส 2,000-15,000 โมเลกุล และมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 20,000-2,400,000 ดาลตัน (dalton) การเรียงตัวของโมเลกุลเซลลูโลสมีลักษณะเป็นเส้นตรง ไม่มีแขนงย่อยดังแสดงในรูปที่ 8 มีสูตรเคมีทั่วไป คือ $(C_6H_{10}O_5)_n$ เมื่อ n คือ จำนวนหน่วยกลูโคสทั้งหมดที่ประกอบกันเป็นโครงสร้าง



รูปที่ 8 โครงสร้างของเซลลูโลส [13]

ในธรรมชาตินั้นเซลลูโลสประมาณ 40 – 60 สายจะพันกันเป็นมัด (bundles) หรือเส้นใยในทิศทางเดียวกัน โดยมีพันธะไฮโดรเจนเป็นแรงยึดระหว่างสายโซ่และภายในสายโซ่ ในเส้นใยเซลลูโลสจะประกอบด้วยโครงสร้างที่เป็นระเบียบ คือ บริเวณที่เป็นผลึก และโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ คือ บริเวณอสัณฐาน [13]

2.4.2 เซลลูโลสจากแบคทีเรีย

เซลลูโลสเป็นสารอินทรีย์โมเลกุลขนาดใหญ่ที่มีมากและพบได้ในวัฏจักรคาร์บอน ในพืชชั้นสูงนั้นจะมีการสังเคราะห์เซลลูโลสในการเจริญเติบโตและการพัฒนาของเซลล์ เช่นเดียวกับกับแบคทีเรียบางชนิดที่สามารถผลิตเซลลูโลสได้ เช่น *Acetobacter*, *Rhizobium*, *Agrobacterium* และ *Sarcina* โดยแบคทีเรียที่รู้จักกันมากที่สุดคือ *Acetobacter xylinum*

เซลลูโลสจากแบคทีเรียที่ผลิตจากแบคทีเรีย *Acetobacter xylinum* เกิดขึ้นจากการเลี้ยงแบคทีเรียดังกล่าวในแหล่งอาหารที่มีกลูโคสเป็นองค์ประกอบ เช่น น้ำมะพร้าว เป็นต้น ซึ่งจัดเป็นคาร์โบไฮเดรตประเภทโฮโมโพลีแซคคาไรด์เชิงเส้น ประกอบด้วยหน่วยย่อยๆของกลูโคส (β -D-glucopyranose) ที่เชื่อมต่อกันเป็นสายยาวด้วยพันธะ β -1,4-glycosidic โครงสร้างจะประกอบไปด้วยหน่วยย่อยเล็กๆที่เรียกว่า ไมโครไฟบริล ที่มีขนาดกว้างประมาณ 1-25 นาโนเมตร และมีลักษณะการจัดเรียงตัวเป็นสายเรียงยาวขนานกัน โดยแต่ละสายจะเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจนรวมอยู่เป็นมัดมีลักษณะเป็นเส้นใยเล็กๆที่เรียกว่า เซลลูโลสไฟบริล ซึ่งมีขนาดกว้างประมาณ 100 นาโนเมตร และหนาประมาณ 3-8 นาโนเมตร มีขนาดเล็กกว่าเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากพืชประมาณ 1000 เท่า นอกจากนี้ยังมีความบริสุทธิ์ที่มากกว่าเซลลูโลสที่ได้จากการสังเคราะห์จากพืชชั้นสูง โดยไม่มีการปนเปื้อนของเฮมิเซลลูโลสและลิกนิน [14]

2.4.3 กระบวนการสังเคราะห์แบคทีเรียเซลลูโลส

กระบวนการสังเคราะห์แบคทีเรียเซลลูโลสของเชื้อ *Acetobacter xylinum* จะมีความคล้ายกับการสังเคราะห์เซลลูโลสของพืชชั้นสูง ในระหว่างการสังเคราะห์แบคทีเรียเซลลูโลส แบคทีเรีย *Acetobacter xylinum* ต้องการอาหารและแหล่งคาร์บอนเพื่อประสานโครงสร้างของแบคทีเรียเซลลูโลสในปฏิกิริยาโพลีเมอเรชัน โดยมี UDP – Glucose (uridine diphosphoglucose) เป็นสารตั้งต้น โดยเริ่มจากน้ำตาลกลูโคสจะถูกนำเข้าสู่เซลล์ในรูปของ Glucose-6-phosphate โดยที่เอนไซม์กลูโคโคเคนสผ่านกระบวนการฟอสโฟรีเลชัน จากนั้น Glucose-6-phosphate จะถูก isomerization ของสารตัวกลางไปเป็น Glucose-1-phosphate โดยเอนไซม์ฟอสโฟกลูโคมิวเตส

(phosphoglucosyltransferase) และเปลี่ยนไปเป็น UDPGlc โดยเอนไซม์ตัวสุดท้ายนี้คือ UDPGlc pyrophosphorylase ซึ่งเป็นตัวสำคัญในการสังเคราะห์เซลลูโลส หลังจากที่เซลลูโลสถูกปล่อยสู่อาหารเลี้ยงเชื้อ ก็จะมีลักษณะเป็นเส้นใยเจริญอยู่บริเวณผิวหน้าของอาหารเลี้ยงเชื้อ พบว่าสถานะที่เหมาะสมคือ การเลี้ยงในอาหารเหลวที่มีการให้อากาศและมีการเขย่าจะให้ผลดีที่สุด สำหรับการสร้างเซลลูโลสจะเกิดขึ้นในเซลล์ของแบคทีเรียและเส้นใยเหล่านี้จะถูกขับออกมาทางรูของเซลล์และเพิ่มปริมาณขึ้นบนพื้นผิวของเหลวจนกลายเป็นเยื่อและเมื่อได้เยื่อเซลลูโลสจากการสังเคราะห์ด้วยแบคทีเรียเราพบว่ายังคงมีโปรตีน สารอาหาร และเซลล์แบคทีเรียติดอยู่ ซึ่งปกติจะใช้เบส เช่น NaOH ในการกำจัดสิ่งที่ยึดติดเพื่อให้ได้เซลลูโลสเพียงอย่างเดียว [14]

2.5 การปรับปรุงพื้นผิวทางเคมีสำหรับเส้นใยธรรมชาติ

2.5.1 การปรับปรุงด้วยเบส (alkali treatment)

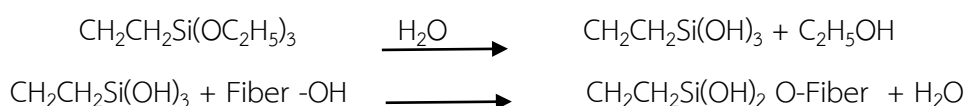
การปรับปรุงด้วยเบสนั้นเป็นอีกหนึ่งในการปรับปรุงที่ดีที่สุดที่ใช้สำหรับเส้นใยธรรมชาติ เนื่องจากเบสจะทำให้ปริมาณของเซลลูโลสเพิ่มขึ้นและมีความเป็นอสัณฐาน โดยวิธีนี้จะมีการกำจัดพันธะไฮโดรเจนในโครงสร้าง โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะแสดงอยู่ด้านล่าง



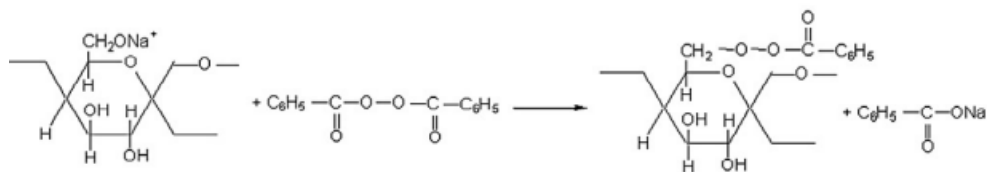
เบสส่วนใหญ่ที่ใช้ได้แก่ KOH, LiOH, NaOH และความเข้มข้นของเบสจะมีอิทธิพลต่อระดับของการบวมตัว และระดับของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นเซลลูโลส สารละลายเบสไม่เพียงแต่จะมีผลต่อองค์ประกอบเซลลูโลสเท่านั้นแต่ยังส่งผลต่อองค์ประกอบอื่นๆด้วย เช่น ลิกนิน แวกทิน และ เฮมิเซลลูโลส [15]

2.5.2 การปรับปรุงด้วยไซเลน (silane treatment (SiH₄))

ไซเลนจะถูกใช้เป็นตัวเชื่อมประสานในเส้นใยแก้วกับพอลิเมอร์เมทริกซ์เพื่อให้มีความเสถียรในวัสดุคอมโพสิต โดยไซเลนจะไปลดจำนวนของกลุ่มไฮดรอกซิล OH บนพื้นผิวของเส้นใยที่อยู่ในรูปของความชื้นโดยหมู่ Alkoxy จะฟอร์มตัวเป็นหมู่ Silanols และหมู่ Silanols จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของเส้นใยและมีความเสถียรเป็นพันธะโควาเลนต์ซึ่งเป็นการประยุกต์เพื่อยับยั้งการบวมของเส้นใยโดยการสร้างพันธะเชื่อมขวางเครือข่ายเนื่องจากพันธะโควาเลนต์ระหว่างเมทริกซ์ และเส้นใย [15] ปฏิกิริยาเป็นดังนี้



2.5.3 การปรับปรุงด้วยเปอร์ออกไซด์ (peroxide treatment)



เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ $(C_6H_5CO)_2O_2$ และไดคูมิลเปอร์ออกไซด์ $C_6H_5C(CH_3)_2O_2$ เป็นสารเคมีที่อยู่ในกลุ่มเปอร์ออกไซด์อินทรีย์ที่ใช้ในการปรับเปลี่ยนพื้นผิวเส้นใยธรรมชาติ ในการปรับปรุงด้วยเปอร์ออกไซด์จะใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ หรือ ไดคูมิลเปอร์ออกไซด์ ละลายในอะซิโตน แล้วแช่เส้นใยไว้ประมาณ 30 นาที หลังจากปรับปรุงด้วยเบสเสร็จแล้วจะพบว่าความชอบน้ำของเส้นใยลดลง [16]

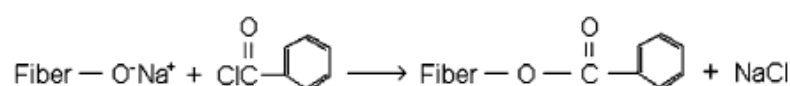
2.5.4 การปรับปรุงด้วยวิธีอะซิทิเลชัน (acetylation treatment)

เป็นการเติมหมู่ Acetyl (CH_3COO) ในสารประกอบอินทรีย์ ปฏิกริยา Acetylation ของเส้นใยธรรมชาติคือปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันทำให้เกิด Plasticization ของเส้นใยเซลลูโลสปฏิกริยาที่เกี่ยวข้องกับการเกิดจะได้กรดอะซิติกเป็นสารโมเลกุลเล็กซึ่งจะถูกกำจัดออกก่อนที่จะนำเส้นใยไปใช้ การปรับปรุงวิธีนี้หมู่ Acetic anhydride จะแทนที่หมู่ Hydroxyl ของผนังเซลล์ทำให้เส้นใยมีความเป็นขั้วลดลง [16]



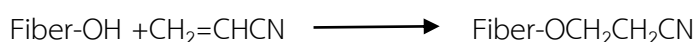
2.5.5 การปรับปรุงด้วยวิธีเบนโซอิลเลชัน (benzoylation treatment)

คือการเปลี่ยนรูปที่สำคัญในการสังเคราะห์สารอินทรีย์โดย Benzoyl chloride เป็นตัวที่ใช้กันมากในการปรับปรุงเส้นใยโดยจะไปลดความเป็นขั้วของเส้นใยและปรับปรุงอันตรกิริยากับความไม่เป็นขั้วของเมทริกซ์ โดยการปรับปรุงวิธีนี้จะไปเพิ่มความแข็งแรงของวัสดุเสริมองค์ประกอบ ลดการดูดกลืนแสงและปรับปรุงเสถียรภาพทางความร้อน [16]



2.5.6 การปรับปรุงด้วยวิธี Acrylation และ Acrylonitrile grafting

ปฏิกิริยาจะเริ่มจาก Free radical ของโมเลกุลเซลลูโลส โดยที่เซลลูโลสถูกปรับปรุงโดยการให้พลังงานสูง เพื่อให้เกิดเป็น Radical ร่วมกับการถูกตัดของสายโซ่ Acrylic acid สามารถที่จะกราฟต์กับเส้นใยแก้ว ซึ่งการปรับปรุงด้วยวิธีนี้จะเกิดพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแรงระหว่าง Acrylonitrile กับ Hydroxyl ของเส้นใย [16, 17]

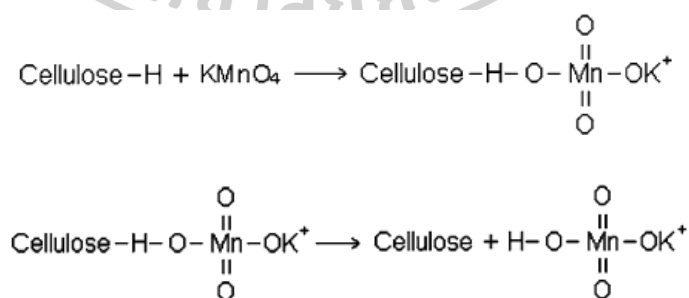


2.5.7 การปรับปรุงด้วย Maleated treatment

ใช้กันอย่างมากในวัสดุเสริมองค์ประกอบที่มี Filler และเส้นใยเป็นสารเสริมแรง โดย Maleic anhydride ไม่เพียงแต่ปรับปรุงผิวเส้นใยแต่ยังปรับปรุง PP matrix เพื่อให้เกิดพันธะที่แข็งแรงและสมบัติเชิงกลที่ดีภายในวัสดุเสริมองค์ประกอบ การใช้ PP สามารถให้ Maleic anhydride เป็นตัวยึดเกาะร่วมในการผลิต Maleic anhydride graft PP (MAPP) ดังนั้นการปรับปรุงด้วย MAPP ทำให้เกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างผิว กลไกปฏิกิริยาของ Maleic กับ PP และเส้นใยอธิบายโดย Copolymer ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนที่ 170 °C ก่อนการปรับปรุงเส้นใยและจากนั้นจะเกิด Esterification ของเส้นใย หลังการปรับปรุงพลังงานพื้นผิวของเส้นใยจะเพิ่มขึ้นใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ และส่งผลให้ความสามารถในการเปียกผิวดีขึ้นและทำให้การยึดเกาะระหว่างผิวสูงขึ้น [16, 17]

2.5.8 การปรับปรุงด้วย Permanganate treatment

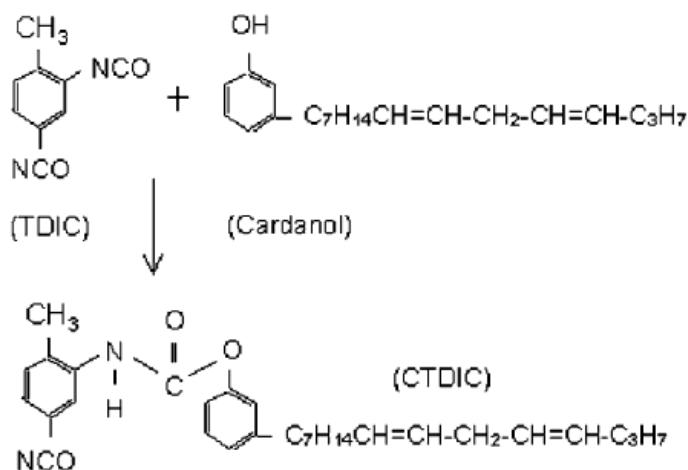
เป็นสารประกอบที่มีหมู่ Permanganate ซึ่งนำไปสู่การฟอร์มตัวของเซลลูโลสจาก MnO^{3-} Mn^{3+} มีความไวในการทำปฏิกิริยาสูงซึ่งเป็นตัวร่วมในการเกิด Graft polymerization



การปรับปรุงด้วย Permanganate ส่วนมากใช้ Potassium permanganate ในอะซิโตนที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า 1 % โดยใช้เวลา 1-3 นาทีหลังการทำ Alkaline treatment [16, 17]

2.5.9 การปรับปรุงด้วย Isocyanate Treatment

คือสารประกอบที่มีหมู่ Isocyanate ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับ Hydroxyl group ของ เซลลูโลส และลิกนิน โดยที่ Isocyanate เป็นสารคู่ควบที่ถูกใช้กับเส้นใยที่เสริมแรงในวัสดุเสริม องค์ประกอบ [16, 17]



2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ M. Jonoobi และคณะ [18] มีจุดมุ่งหมายที่จะพัฒนาคอมโพสิตที่มีการเติม Cellulose nanofiber (CNF) จากปอแก้วเป็นสารเสริมแรงให้กับ Poly(lactic acid) โดยผ่านการขึ้นรูปด้วย Twin screw extrusion สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิตจะทำการผสมให้เป็น Masterbatch ก่อนที่จะขึ้นรูปด้วย Extrusion โดยชิ้นงานที่ได้จะมีการเติม CNF 1 3 และ 5 wt.% จากนั้นจึงนำไปศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลเพื่อศึกษาผลของปริมาณการเติม CNF ที่ส่งผลต่อสมบัติต่างๆ จากผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของชิ้นงานตัวอย่างด้วยเทคนิค SEM พบว่าชิ้นงานที่มีการเติม CNF ลงไปจะมีลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระเมื่อเทียบกับ PLA บริสุทธิ์ โดยเมื่อพิจารณาในส่วนของชิ้นงานที่มีการเติม CNF จะเห็นว่าที่ปริมาณการเติม CNF 1wt.% และ 3wt.% นั้นพื้นผิวของชิ้นงานมีลักษณะที่คล้ายกันมาก ในขณะที่ชิ้นงานที่มีการเติม CNF 5wt.% พบว่าพื้นผิวของชิ้นงานมีความขรุขระมากกว่าอย่างเห็นได้ชัด สำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่าคอมโพสิตที่มีการเติม CNF จะมีค่า Tensile modulus และ Tensile strength เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมเส้นใย โดยชิ้นงานที่มีการเติม CNF 5wt.% จะมีค่า Tensile modulus และ Tensile strength มากที่สุดและเมื่อเทียบกับ PLA บริสุทธิ์พบว่าค่า Tensile modulus เพิ่มขึ้นจาก 2.9 GPa ไปเป็น 3.6 GPa และ Tensile strength เพิ่มขึ้นจาก 58 MPa ไปเป็น 71 MPa

จากงานวิจัยของ M. Luddee และคณะ [19] ทำการศึกษาอิทธิพลของขนาดอนุภาคของแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) ที่ใช้เป็นสารเสริมแรงให้กับ Polylactic acid (PLA) โดยในการทดสอบเติมอนุภาคของแบคทีเรียเซลลูโลส ในปริมาณคงที่ที่ 5 phr. และเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาคของแบคทีเรียเซลลูโลสให้มีขนาดที่ต่างกัน ได้แก่ < 90, 106-125, 150-180 และ 180-250 μm ผลที่ได้จากการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุคอมโพสิตพบว่าการเติมอนุภาคของแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นไม่มีผลต่อ Glass transition temperature (T_g) และ Melting temperature (T_m) ของ PLA แต่เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิการสลายตัวของฟิล์ม PLA พบว่า เมื่อมีการเติมอนุภาคของแบคทีเรียเซลลูโลสจะส่งผลให้อุณหภูมิการสลายตัวของฟิล์มลดลงเล็กน้อย

จากงานวิจัยของ M.G. Martins และคณะ [20] ทำการศึกษาวัสดุไบโอคอมโพสิตของ Thermoplastic starch (TPS) ที่เสริมแรงด้วยเส้นใยจากแบคทีเรียเซลลูโลส (BC) ที่ได้จากการสังเคราะห์จากแบคทีเรียชนิด *Acetobacter xylinum* เทียบกับ Thermoplastic starch ที่เสริมแรงด้วยเส้นใยเซลลูโลสจากพืช สำหรับการเตรียมชิ้นงานนั้นจะใช้ Glycerol เป็นพลาสติกไซเซอร์ และมีการเติมเส้นใยเป็นสารเสริมแรงในปริมาณ 1 % และ 5 % w/w แล้วขึ้นรูปเป็นฟิล์ม จากนั้นนำไปศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM พบว่า ชิ้นงานที่มีการเติมเส้นใยจากแบคทีเรียเซลลูโลส ซึ่งเป็นเส้นใยในระดับนาโนจะมีการกระจายตัวของเส้นใยในชิ้นงานได้ดีกว่าและไม่เกิดการเกาะกลุ่มกันของเส้นใยเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่มีการเติมเส้นใยเซลลูโลสจากพืช ซึ่งเป็นเส้นใยในระดับไมโคร ในปริมาณการเติมเส้นใยที่เท่ากัน จากนั้นเมื่อทำการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า ค่า Young's modulus และ Tensile strength ของชิ้นงานที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยทั้งสองชนิดจะมีค่าสูงกว่าเมื่อเทียบกับ Thermoplastic starch ที่ไม่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใย และเมื่อพิจารณาระหว่างชิ้นงานที่มีการเติมเส้นใยพบว่าค่า Young's modulus และ Tensile strength จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมเส้นใย ในส่วนของชิ้นงานที่มีการเติมเส้นใยในปริมาณที่เท่ากัน ชิ้นงานที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยจากแบคทีเรียเซลลูโลส จะมีค่า Young's modulus และ Tensile strength ที่สูงกว่าชิ้นงานที่เสริมแรงด้วยเส้นใยเซลลูโลสจากพืช ต่อมาเมื่อพิจารณาที่ค่า Elongation at break พบว่า Thermoplastic starch ที่ไม่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใย มีค่า Elongation at break สูงที่สุดในขณะที่ชิ้นงานที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยมีค่า Elongation at break ที่ลดลงตามปริมาณการเติมเส้นใยที่มากขึ้น โดยที่ปริมาณการเติมเส้นใยที่เท่ากันพบว่า ชิ้นงานที่เสริมแรงด้วยเส้นใยจากแบคทีเรียเซลลูโลส จะมีค่า Elongation at break ที่ต่ำกว่าชิ้นงานที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยเซลลูโลสจากพืช ในส่วนของการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA พบว่าชิ้นงาน

ที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยทั้งสองชนิดมีเสถียรภาพทางความร้อนที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่ไม่ได้เสริมแรงด้วยเส้นใย

จากงานวิจัยของ H. Peltola และคณะ [21] ทำการศึกษาผลของการเติมเส้นใยไม้และผงไม้เป็นสารเสริมแรงใน Poly(lactic acid) และ Polypropylene โดยการขึ้นรูปด้วย Melt processing ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการเปรียบเทียบผลของการใช้เส้นใยไม้เป็นสารเสริมแรงกับการใช้ผงไม้เป็นสารเสริมแรง ซึ่งผงไม้และเส้นใยไม้นั้นจะทำการศึกษาลักษณะต่างๆก่อนที่จะขึ้นรูปและหลังจากการขึ้นรูปแล้ว โดยในการขึ้นรูปนั้นจะทำการผสมพอลิเมอร์กับเส้นใยด้วยเครื่อง Extrusion molding แล้วขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่อง Injection molding จากนั้นจึงนำชิ้นงานไปทำการทดสอบสมบัติต่างๆ เมื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของชิ้นงานที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยไม้และผงไม้พบว่าชิ้นงานที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยไม้จะมีสมบัติที่ดีกว่าชิ้นงานที่เสริมแรงด้วยผงไม้ ดังนั้นเส้นใยไม้จึงทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรงได้ดีกว่าผงไม้

จากงานวิจัยของ N. Soykeabkaew และคณะ [22] ศึกษาผลของขนาดและปริมาณการเสริมแรงด้วยเส้นใยระดับไมโครและนาโนที่มีต่อสมบัติของฟิล์มแบง์ โดยเส้นใยระดับไมโครนั้นเตรียมจากเส้นใยปอกระเจา ในขณะที่เส้นใยระดับนาโนนั้นได้มาจากแบคทีเรียเซลลูโลส โดยฟิล์มตัวอย่างนั้นจะมีการเติมเส้นใยในปริมาณ 10 20 30 40 50 60 และ 70 %w/w จากนั้นศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM พบว่าเส้นใยที่ได้จากแบคทีเรียเซลลูโลส มีขนาดเล็กกว่าเส้นใยจากปอกระเจา นอกจากนี้เส้นใยจากแบคทีเรียเซลลูโลส ยังมีลักษณะเป็น Continuous network อีกด้วย จากนั้นเมื่อพิจารณา Fractured surface ของชิ้นงานพบว่า แบง์และเส้นใยจากแบคทีเรียเซลลูโลส นั้นมีความสามารถในการยึดเกาะกันได้ดีเนื่องจากบนเส้นใยที่ Pulled-out ออกมานั้นมีแบง์ติดอยู่ นอกจากนี้จาก SEM ยังแสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวที่ดีของเส้นใยในเนื้อ เมทริกซ์ด้วยในส่วนของการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า ฟิล์มแบง์ที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยทั้งสองชนิดจะมีค่า Young's modulus และ Tensile strength สูงกว่าฟิล์มแบง์ที่ไม่ได้มีการเสริมแรงด้วยเส้นใย โดยฟิล์มที่เสริมแรงด้วยเส้นใยจากแบคทีเรียเซลลูโลส จะมีค่า Young's modulus และ Tensile strength ที่สูงกว่าฟิล์มที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยจากปอกระเจา ต่อมาเมื่อพิจารณาที่ค่า Elongation at break พบว่าฟิล์มแบง์ที่ไม่ได้เสริมแรงด้วยเส้นใยจะมีค่า Elongation at break ที่สูงที่สุด ส่วนฟิล์มที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยทั้งสองชนิดพบว่าฟิล์มที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยจากปอกระเจาจะมีค่า Elongation at break มากกว่าฟิล์มที่เสริมแรงด้วยเส้นใยจากแบคทีเรียเซลลูโลส ใน

ส่วนของเสถียรภาพทางความร้อนซึ่งทดสอบด้วยเทคนิค TGA พบว่า ฟิล์มที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใย จะมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่าฟิล์มแข็งที่ไม่ได้เสริมแรงด้วยเส้นใย

จากงานวิจัยของ M.J. Cho และคณะ [23] ศึกษาสมบัติเชิงกลและเชิงความร้อนของ Poly(vinyl alcohol) ที่มีการเสริมแรงด้วย Nanocellulose ที่ได้จากการนำเส้นใยฝ้ายมาผ่านการทำ Isolation จากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสด้วยกรดซัลฟิวริกในปริมาณ 1 3 5 และ 7 wt.% จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของฟิล์มตัวอย่างที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใย Nanocellulose พบว่าค่า Tensile modulus และ Tensile strength จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมเส้นใย จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมเส้นใยเป็น 7wt.% จะพบว่าค่า Tensile modulus และ Tensile strength กลับมีค่าที่ลดลง ต่อมาเมื่อพิจารณาเสถียรภาพทางความร้อนพบว่า เสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์มนั้น จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมเส้นใย Nanocellulose

จากงานวิจัยของ P.J. Jandas และคณะ [24] ทำการศึกษาไบโอคอมโพสิตของ Poly(lactic acid) (PLA) / เส้นใยกล้วย (BF) โดยขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่อง Compression molding ซึ่งมีการเติมเส้นใยกล้วยในปริมาณ 10 20 30 และ 40 wt.% และพบว่าการเติมเส้นใยกล้วยในปริมาณ 30 wt.% ส่งผลให้คอมพอสิตมีสมบัติที่ดีที่สุด จึงเลือกการเติม 30 wt.% มาใช้ในส่วนต่อไป โดยในส่วนต่อมากจะมีการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยซึ่งพื้นผิวของเส้นใยกล้วยนั้นจะถูกปรับปรุงด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และใช้ไซเลนเป็นตัวเชื่อมประสานเพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเส้นใยกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ โดยในงานวิจัยนี้จะมีการใช้ Silane coupling agent 2 ชนิดคือ 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) และ bis-(3-triethoxy silylpropyl) tetrasulfane (Si69) เมื่อทำการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่าไบโอคอมโพสิตที่มีการเติมเส้นใยกล้วยที่ผ่านการปรับปรุงผิวด้วย Si69 จะมีค่า Tensite strength เพิ่มขึ้น 136% และค่า Impact strength เพิ่มขึ้น 49% เมื่อเทียบกับไบโอคอมโพสิตที่เติมเส้นใยกล้วยที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงผิวด้วยไซเลน สำหรับสมบัติทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิตนั้นถูกทำการทดสอบด้วยเทคนิค DSC และ TGA โดยจาก DSC thermogram แสดงให้เห็นว่าวัสดุคอมโพสิตมี Melting transition ที่เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลจากการที่เส้นใยและเมทริกซ์มีความสามารถในการยึดเกาะกันได้ดีนั่นเอง ในส่วนของเสถียรภาพทางความร้อนนั้น จะมีค่าสูงขึ้นในกรณีที่เส้นใยกล้วยที่เติมลงในพอลิเมอร์ผ่านการปรับปรุงผิวด้วย Si69

บทที่ 3

แนวทางและขั้นตอนการวิจัย

3.1 แผนการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

ส่วนที่ 1 ศึกษาชนิดของ Silane coupling agent และปริมาณของแบคทีเรียเซลล์โลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต

ส่วนที่ 2 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณ Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลล์โลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต

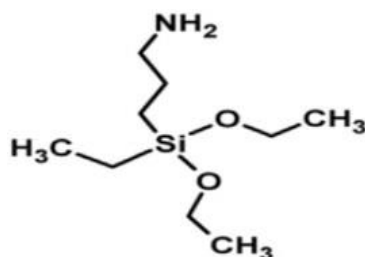
ส่วนที่ 3 ศึกษาอิทธิพลของการปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคแบคทีเรียเซลล์โลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต

3.2 วัสดุดิบ (Materials)

3.2.1 Poly(lactic acid) (PLA) injection molding grade 3051D จากบริษัท พี ซี โพลีเมอร์ส มาร์เก็ตติ้ง จำกัด

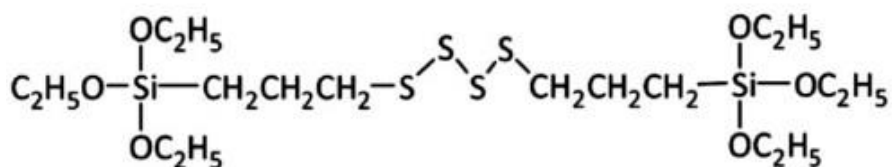
3.2.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (commercial grade) ความบริสุทธิ์ 95% จากห้างหุ้นส่วน เบทเทอร์ เคมี ซัพพลาย จำกัด

3.2.3 สารเชื่อมประสานชนิด 3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane (APDES) ที่มีความบริสุทธิ์ 97% จากบริษัท Sigma-Aldrich มีสูตรเคมีเป็น $C_8H_{21}NO_2Si$ น้ำหนักโมเลกุล 191.34 g/mol ความหนาแน่น 0.916 g/ml โดยโครงสร้างทางเคมีแสดงดังรูปที่ 9



รูปที่ 9 โครงสร้างของ APDES [4]

- 3.2.4 สารเชื่อมประสานชนิด bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfane (Si69) ความบริสุทธิ์มากกว่า 90% จากบริษัท Sigma-Aldrich มีสูตรเคมี $C_{18}H_{42}O_6S_4Si_2$ น้ำหนักโมเลกุล 538.95 g/mol ความหนาแน่น 1.08 g/ml โดยโครงสร้างทางเคมีแสดงดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 โครงสร้างของ Si69 [25]

- 3.2.5 Dichloromethane ความบริสุทธิ์ 99.5% มีสูตรเคมีเป็น CH_2Cl_2 จากบริษัท RCI Labscan
- 3.2.6 น้ำมะพร้าว
- 3.2.7 แอมโมเนียม ซัลเฟต (Ammonium sulfate) จากบริษัท RCI Labscan
- 3.2.8 หัวเชื้อ *Acetobacter xylinum* จากสถาบันค้นคว้าและพัฒนาผลิตภัณฑ์อาหาร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
- 3.2.9 น้ำตาลทราย
- 3.2.10 กรดอะซิติก (Glacial acetic acid, 99.7%) จากบริษัท RCI Labscan
- 3.2.11 เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ความบริสุทธิ์ 95% น้ำหนักโมเลกุล 46.07 g/mol จากบริษัท RCI Labscan Limited
- 3.2.12 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (commercial grade) ความบริสุทธิ์ 95% จากห้างหุ้นส่วน เบทเทอร์ เคมี ซัพพลาย จำกัด
- 3.2.13 น้ำกลั่นที่ผ่านกระบวนการ Reverse osmosis จากโรงผลิตน้ำดื่มศิลปากร มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.3.1 ตู้อบความร้อน (Hot air oven, Binder: Series: R3-controller, Germany)
- 3.3.2 เครื่องโฮโมจีไนเซอร์ (Homogenizer, Daihan, WiseTis HG-15D, South Korea)

- 3.3.3 เครื่อง Mechanical stirrer (RW20 digital, IKA)
- 3.3.4 เครื่อง pH meter (CyberScan 1000, Eutech Cybernetics, Singapore)
- 3.3.5 เครื่องกวนสารละลายพร้อมเตาให้ความร้อน (Hotplate and magnetic stirrer, IKA: C-MAG HS7, Germany)
- 3.3.6 เครื่องชั่งความละเอียดสูง (Analytical balance, Sartorius: BL210S, Germany)
- 3.3.7 เครื่องชั่งน้ำหนัก (TE214S และ 1502S, Sartorius, Germany)
- 3.3.8 Chamber ควบคุมความชื้นสัมพัทธ์ด้วยเกลือแมกนีเซียมไนเตรด
- 3.3.9 เครื่อง Universal testing instrument (Instron: model 5965, USA)
- 3.3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, TM3030, S-3400N Type II, Hitachi, Japan)
- 3.3.11 เครื่อง Thermogravimetry analyzer (TGA) (TGA 7, Perkin-Elmer, USA)
- 3.3.12 เครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC) (DSC 1, Mettler Toledo, Switzerland)
- 3.3.13 เครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) (Vertex70, Bruker Optic, Germany)
- 3.3.14 เครื่อง Pendulum impact tester (B5102.202 4 J, Swick, Australia)
- 3.3.15 เครื่อง Injection molding (BA 250 CDC, Battenfeld Technologies, Germany)

3.4 ดัชนีอักษรย่อ

เนื่องจากงานวิจัยมีการศึกษาหลายอย่างทั้งศึกษาชนิดของ Silane coupling agent และ ปริมาณของแบบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต การศึกษาอิทธิพลของปริมาณ Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต ดังนั้นเพื่อให้เข้าใจถึงความหมายจึงขอแสดงรายละเอียดเกี่ยวกับอักษรย่อแทนชนิดของพอลิเมอร์คอมโพสิตชนิดต่างๆที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ดังนี้

PLA	หมายถึง	Poly(lactic acid)
BC	หมายถึง	แบคทีเรียเซลลูโลส
Si	หมายถึง	สารเชื่อมประสานชนิด bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfane (Si69)
APD	หมายถึง	สารเชื่อมประสานชนิด 3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane (APDES)
SiBC	หมายถึง	แบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารเชื่อมประสานชนิด Si69
APDBC	หมายถึง	แบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงด้วยสารเชื่อมประสานชนิด APDES
		PLA / xSiBC (y)
x	หมายถึง	ปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลส (w/w) เมื่อเทียบกับปริมาณ PLA
y	หมายถึง	ปริมาณไซเลน (w/w) เมื่อเทียบกับปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลส

3.5 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.5.1 ศึกษาชนิดของ Silane coupling agent และปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต

3.5.1.1 การเตรียมแบคทีเรียเซลลูโลส

3.5.1.1.1 การเตรียมหัวเชื้อ

นำน้ำมะพร้าว 300 มิลลิลิตร เติมน้ำตาล 0.5% w/v จากนั้นให้ความร้อน 121 °C เพื่อฆ่าเชื้อเป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำมาหลอ่น้ำเย็นแล้วเทบรรจุลงในขวดแก้ว จากนั้นเติมเชื้อ Acetobacter xylinum 10% v/v ปิดจุกสำลีและตามด้วยฟลอยด์ บ่มทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 28-30 °C เป็นเวลา 2 วัน จนเกิดเป็นแผ่นวุ้นเยื่อบางๆ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเชื้อ Acetobacter xylinum ที่นำมาต่อเชื้อสามารถใช้เป็นหัวเชื้อในการเตรียมแผ่นแบคทีเรียเซลลูโลสในขั้นต่อไปได้

3.5.1.1.2 วิธีการเตรียมแผ่นเซลลูโลส

นำน้ำมะพร้าว 10 ลิตร มาต้มจนเดือด 15 นาที จากนั้นนำมาหลอ่น้ำเย็น แล้วเติมกรดอะซิติก 1%v/v , น้ำตาล 5 % w/v , แอมโมเนียมซัลเฟต 0.5 % w/v แล้วเติมหัวเชื้อ Acetobacter xylinum ที่ได้จากการต่อเชื้อในขั้นที่ 3.5.1.1.1 ปริมาณ 10% v/v แล้วเทลงภาตสะอาด ทิ้งไว้ 2-3 วัน จะได้เซลลูโลสเป็นแผ่นหลังจากนั้นนำแผ่นเซลลูโลสที่ได้ไปต้มในสารละลาย

โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 M เป็นเวลา 30 นาที แล้วล้างด้วยน้ำสะอาดจนแผ่นเซลลูโลสมี pH เป็นกลาง

3.5.1.1.3 การเตรียมแบคทีเรียเซลลูโลส

นำแผ่นเซลลูโลสที่ได้มาเติมน้ำแล้วปั่นด้วยเครื่องปั่นน้ำผลไม้จนได้ลักษณะเป็นสารแขวนลอย จากนั้นทำการกรองเพื่อเอาแต่แบคทีเรียเซลลูโลส ผึ่งลมเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อระเหยน้ำออกบางส่วน

3.5.1.1.4 การปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสด้วย Silane coupling agent

3.5.1.1.4.1 เตรียมสารละลาย bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfane (Si69) หรือ 3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane (APDES) ความเข้มข้น 5 % โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลส โดยทำการละลาย Si69 หรือ APDES ลงในสารละลายผสมของน้ำ/เอทานอล (40/60 โดยปริมาตร) ให้มีอัตราส่วนของสารละลายผสมต่อแบคทีเรียเซลลูโลสเป็น 60:1 โดยน้ำหนัก

3.5.1.1.4.2 หลังจากนั้นปรับ pH ของสารละลายให้เป็น 4 ด้วยกรดอะซิติก โดยทำการกวนด้วย Magnetic bar เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ Silane เกิดปฏิกิริยา Hydrolysis กลายเป็น Silanol

3.5.1.1.4.3 นำแบคทีเรียเซลลูโลสแช่ลงในสารละลายดังกล่าวและทำการกวนด้วยเครื่อง Mechanical stirrer เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.5.1.1.4.4 ทำการล้างแบคทีเรียเซลลูโลสด้วยน้ำกลั่น โดยทำการกวนด้วยเครื่อง Mechanical stirrer เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเปลี่ยนน้ำอีก 1 ครั้ง

3.5.1.1.5 การเตรียมแบคทีเรียเซลลูโลส

นำสารแขวนลอยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Silane coupling agent ไปผ่านกระบวนการ Freeze drying เพื่อให้ได้เป็นแบคทีเรียเซลลูโลส

3.5.1.2 การเตรียมคอมโพสิตระหว่าง Poly(lactic acid) กับแบคทีเรียเซลลูโลส

3.5.1.2.1 นำเม็ด Poly(lactic acid) และแบคทีเรียเซลลูโลสไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำ PLA 100 กรัม ไปละลายใน Dichloromethane 500 มิลลิลิตร

3.5.1.2.2 ทำการผสม PLA กับแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Silane ในปริมาณ 1 4 และ 7 % โดยน้ำหนัก ทำการผสมด้วยเครื่องโฮโมจีไนเซอร์ด้วยความเร็ว 7000 rpm เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำมาเทลงบนภาตกระจก จากนั้นเมื่อ Dichloromethane ระเหยหมดจะได้แผ่นคอมโพสิตระหว่าง PLA กับแบคทีเรียเซลลูโลส จากนั้นนำมาตัดเป็นสี่เหลี่ยมเล็กๆ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และทำการขึ้นรูปด้วย Injection molding ด้วยสภาวะอุณหภูมิ 200 °C, ความดัน 40 bar และความเร็วในการฉีด 35 mm/s เพื่อให้ได้ชิ้นงานสำหรับทดสอบตามมาตรฐานการทดสอบต่อไป

3.5.1.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์และสมบัติของวัสดุคอมพอสิตที่ได้

3.5.1.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

นำแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Silane coupling agent ทั้ง 2 ชนิด มาทำการอัดเพื่อเตรียมตัวอย่างแบบ KBr disc จากนั้นนำไปใส่ในเครื่อง Bruker Optic, Vertex70 โดยใช้โหมด Transmittance ในการทดสอบมีค่าเลขคลื่นอยู่ในช่วง 4,000 – 400 cm^{-1}

3.5.1.3.2 การศึกษาโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาของชิ้นงานด้วย SEM

นำชิ้นงานสำหรับทดสอบการไปปากและนำมาแช่ในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นนำมารับแรงกระแทกแบบ Izod ด้วยเครื่อง Pendulum impact tester แล้วนำชิ้นงานไปเคลือบทองคำ จากนั้นทดสอบด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM)

3.5.1.3.3 การทดสอบสมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

3.5.1.3.3.1 การศึกษาสมบัติการดึงยึด (Tensile testing)

นำชิ้นงานรูป Dog bone ที่เตรียมขึ้นจำนวนอย่างน้อย 10 ชิ้นมาทดสอบการต้านทานต่อการดึงยึดตามมาตรฐาน ASTM D-638 ที่อัตราเร็วในการดึง 50 มิลลิเมตรต่อนาที ใช้ Load cell ขนาด 50 กิโลนิวตัน ด้วยเครื่อง Universal testing machine โดยมีการวัดความหนา

และความกว้างของชิ้นงานทดสอบที่บริเวณ Gauge length อย่างละ 3 จุด แล้วหาค่าเฉลี่ย เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการทดสอบการดึงยึด

3.5.1.3.3.2 การศึกษาสมบัติการรับแรงกระแทก (Impact testing)

นำชิ้นงานขนาดกว้าง 12.7 mm. ยาว 64 mm. หนา 3.2 mm. มาทำการทดสอบการรับแรงกระแทกแบบ Izod โดยทำการวัดขนาดชิ้นงานก่อนการทดสอบด้วยเวอร์เนียคาลิเปอร์ 2 ตำแหน่งแล้วเฉลี่ย จากนั้นบากชิ้นงานด้วยเครื่องทำรอยบาก (specimen notching machine) แล้วทำการทดสอบด้วยเครื่อง Impact tester ตามมาตรฐาน ASTM D-256 สามารถคำนวณความทนทานต่อแรงกระแทก (impact strength) จากสมการต่อไปนี้

$$\text{ความทนทานต่อแรงกระแทก} \left(\frac{kJ}{m^2} \right) = \frac{\text{พลังงานที่ใช้ในการทำให้วัสดุแตกหัก (kJ)}}{\text{พื้นที่ในการรับแรง (m^2)}}$$

3.5.1.3.4 การศึกษาสมบัติทางความร้อน (Thermal properties)

3.5.1.3.4.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนและปริมาณผลึก

ทดสอบชิ้นงานด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) ทำการทดสอบในสถานะไนโตรเจน อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min อุณหภูมิ 25-200 °C

3.5.1.3.4.2 การศึกษาความเสถียรทางความร้อน

ทดสอบชิ้นงานด้วยเครื่อง Thermal Gravimetric Analyzer (TGA) ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 600 °C และมีอัตราการให้ความร้อน 10 °C/min

3.5.1.3.5 การศึกษาการดูดซึมน้ำของชิ้นงาน

นำชิ้นงานขนาดกว้าง 12.7 mm. ยาว 64 mm. หนา 3.2 mm จำนวน 5 ชิ้น อบชิ้นงานที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วปล่อยให้ชิ้นงานเย็นตัวในเดซิเคเตอร์ ชั่งน้ำหนักชิ้นงานก่อนนำไปทดสอบการดูดซึมน้ำ โดยวางแช่ในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง เมื่อถึงเวลาที่กำหนดนำชิ้นงานตัวอย่างออกมาปาดน้ำส่วนเกินบริเวณผิวชิ้นงานด้วยกระดาษกรองก่อนชั่งน้ำหนัก จากนั้นนำชิ้นงานกลับไปแช่ในน้ำกลั่นอีกครั้งเพื่อให้ครบระยะเวลา จนกระทั่งชิ้นงานมีการดูดซึมน้ำจนเข้าสู่สมดุล โดยเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่เพิ่มขึ้น (Mt) สามารถคำนวณจากสมการต่อไปนี้

$$M_t(\%) = \frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100$$

เมื่อ W_d คือน้ำหนักเริ่มต้นของวัสดุ และ W_w คือน้ำหนักของวัสดุหลังจากดูดซึมน้ำในช่วงเวลาใดๆ

3.5.2 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณ Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิว แบคทีเรียเซลล์โลสที่มีต่อสมบัติต่างๆของวัสดุคอมโพสิต

ในส่วนนี้เป็นการเปรียบเทียบปริมาณของ Silane coupling agent ที่ใช้สำหรับปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลล์โลส โดยทำการเลือกชนิดของไซเลนและปริมาณของแบคทีเรียเซลล์โลสที่ส่งผลให้คอมโพสิตมีสมบัติที่ดีที่สุดจาก 3.5.1 แล้วนำมาทำการเปรียบเทียบปริมาณของไซเลนที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลล์โลสที่ 1 3 และ 5 % โดยน้ำหนัก สำหรับการเตรียมชิ้นงานจะมีขั้นตอนเหมือนกับ 3.5.1 จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของเส้นใยด้วยเทคนิค FTIR ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต

3.5.3 ศึกษาอิทธิพลของการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลล์โลสที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของวัสดุคอมโพสิต

ในส่วนนี้จะเป็นการเปรียบเทียบวัสดุคอมโพสิตที่เติมแบคทีเรียเซลล์โลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Silane coupling agent โดยเลือกชนิดและปริมาณของ Silane coupling agent และปริมาณของแบคทีเรียเซลล์โลส ที่ดีที่สุดจากการทดลองก่อนหน้า มาเปรียบเทียบกับวัสดุคอมโพสิตที่เติมอนุภาคแบคทีเรียเซลล์โลสที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว โดยวิธีการเตรียมวัสดุคอมโพสิตมีขั้นตอนเหมือนกับในหัวข้อ 3.5.1 และ 3.5.2 จากนั้นทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของเส้นใยด้วยเทคนิค FTIR ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน ลักษณะทางสัณฐานวิทยา และการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติของวัสดุคอมโพสิตจากพอลิแลคติกแอซิดที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Silane coupling agent 2 ชนิด โดยงานวิจัยนี้จะแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 ศึกษาผลของชนิด Silane coupling agent และปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต PLA โดยใช้ Si69 และ APDES ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส และใช้แบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 1 4 และ 7% โดยน้ำหนักของพอลิแลคติกแอซิด

ส่วนที่ 2 ศึกษาผลของปริมาณ Silane coupling agent ที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต PLA โดยเลือกใช้ Silane coupling agent ชนิดที่ดีที่สุดที่ได้จากส่วนที่ 1 และใช้แบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณที่ให้ผลดีที่สุดในส่วนที่ 1 เช่นกัน โดยใช้ Silane coupling agent ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส

ส่วนที่ 3 ศึกษาอิทธิพลของการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสเมื่อเปรียบเทียบกับแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว โดยใช้ชนิดของ Silane coupling agent และปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสที่ได้ผลดีที่สุดในส่วนที่ 1 และปริมาณของ Silane coupling agent ที่ได้ผลดีที่สุดในส่วนที่ 2

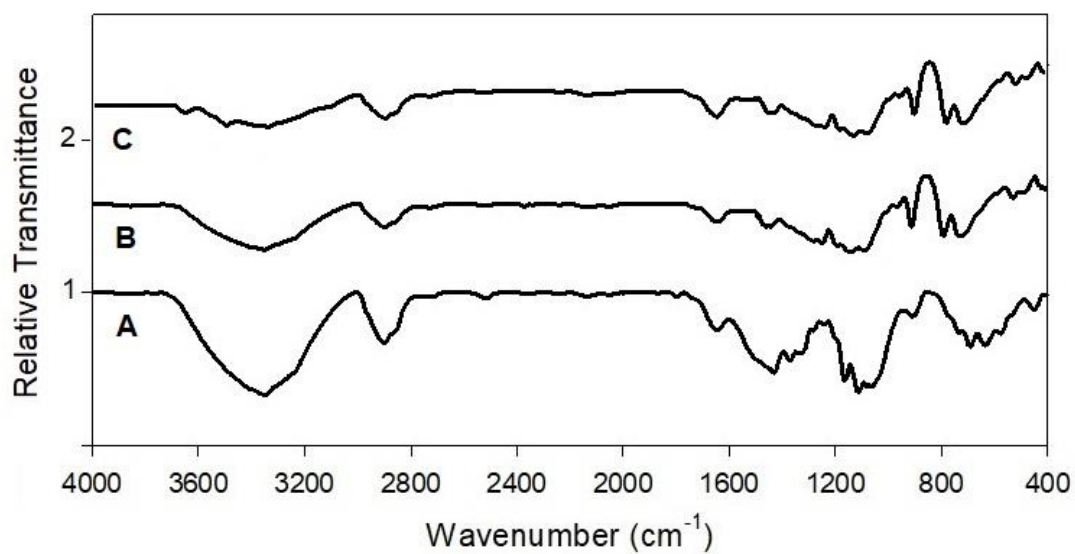
4.1 ผลของชนิดของ Silane coupling agent และปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลส

ส่วนที่ 1 นี้เป็นการศึกษาผลของชนิดของ Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสและปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีผลต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติอื่นๆ ของวัสดุคอมโพสิต ซึ่ง Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวได้แก่ Si69 และ APDES โดยเตรียมแบคทีเรียเซลลูโลสจากแผ่นเซลลูโลสที่เตรียมจากน้ำมะพร้าวและเติมสารต่างๆ และใช้ Si69 และ APDES ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลสในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลส โดยนำแบคทีเรียเซลลูโลสไปแช่ในสารละลายผสมน้ำ/เอทานอล (40/60 โดยปริมาตร) ที่มีการเติม Silane coupling agent 5 % โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส แล้วปรับค่า pH ให้เป็นกลาง และทำการกวนปั่นด้วยเครื่อง Mechanical stirrer

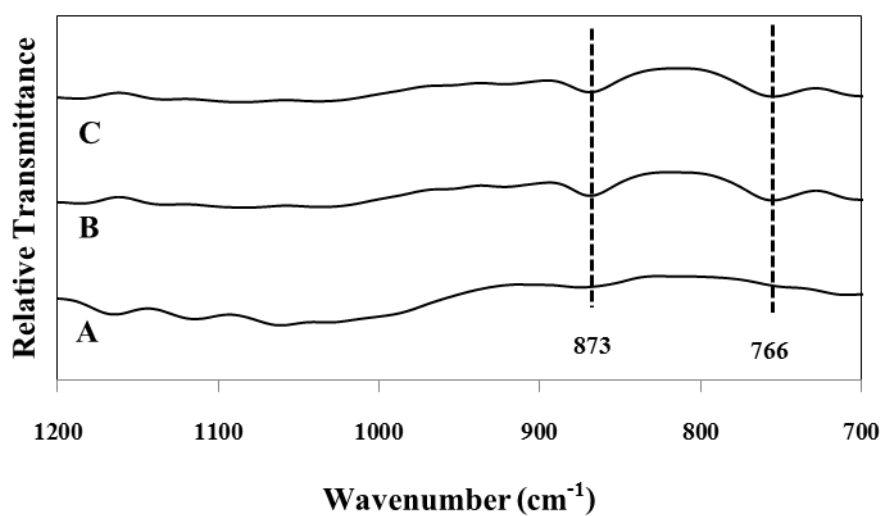
จากนั้นทำการล้างด้วยน้ำกลั่น หลังจากนั้นนำแบคทีเรียเซลลูโลสที่แขวนลอยไปผ่านกระบวนการ Freeze drying ดังที่อธิบายไว้ในหัวข้อ 3.5.1.1 จากนั้นนำแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงพื้นผิวแล้วที่ ปริมาณ 1 4 และ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ไปผสมกับ PLA ด้วยเครื่องโฮโมจิไนเซอร์โดยใช้ ไตคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลาย จากนั้นระเหยไตคลอโรมีเทนออกเพื่อให้ได้แผ่นคอมโพสิตด้วย เทคนิค Solution casting แล้วนำแผ่นคอมโพสิตที่ได้ไปตัดเป็นชิ้นเล็กๆแล้วขึ้นรูปชิ้นงานด้วย กระบวนการ Injection molding จากนั้นใช้เทคนิค FT-IR มาใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ทาง โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงพื้นผิวแล้ว และพิสูจน์เอกลักษณ์ ของแบคทีเรียเซลลูโลสและคอมโพสิตโดยศึกษาสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค SEM และ EDX ทดสอบสมบัติเชิงกลโดยใช้เทคนิค Tensile testing และ Impact testing ทดสอบสมบัติทาง ความร้อนโดยใช้เทคนิค DSC และ TGA และทดสอบการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต

4.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแบคทีเรียเซลลูโลสชนิดต่างๆ โดยใช้เทคนิค FT-IR

รูปที่ 11 แสดงผลจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR ของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ยัง ไม่ได้ปรับปรุง (BC) (รูปที่ 11(A)) และที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 (SiBC(5)) (รูปที่ 11(B)) และที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย APDES (APDBC(5)) (รูปที่ 11(C)) เมื่อพิจารณาแบคทีเรียเซลลูโลส ที่ยังไม่ได้ปรับปรุง ดังภาพ 11(A) พบพิกที่ตำแหน่งประมาณ 862 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่ C-C stretching พิกที่ตำแหน่ง $1,111\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงหมู่ $\text{C}_2\text{-O}_2\text{H}$ พิกที่ตำแหน่ง $1,375\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงหมู่ CH_3 asymmetric bending พิกที่ตำแหน่ง $2,850 - 3,000\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงหมู่ C-H stretching และมีพิกที่มีลักษณะกว้างเกิดขึ้นที่ตำแหน่งในช่วงประมาณ $3,300 - 3,650\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงหมู่ O-H stretching เมื่อพิจารณาแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 และ APDES ที่ ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส ดังแสดงในรูปที่ 12(B) และ 12(C) ตามลำดับซึ่งเป็นการขยาย FT-IR spectra ในช่วง $1200 - 700\text{ cm}^{-1}$ พบว่ามีพิกที่ตำแหน่งประมาณ 766 cm^{-1} ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของหมู่ Si-O และพิกที่ตำแหน่ง 873 cm^{-1} ซึ่งมีความใกล้เคียงกับเอกลักษณ์ของหมู่ Si-O-Si asymmetric stretching[26] ซึ่งจากตารางที่ 5 จะพบว่าที่ตำแหน่งประมาณ 766 cm^{-1} และ 873 cm^{-1} สำหรับ SiBC(5) จะมีค่า I_{766}/I_{2900} และ I_{873}/I_{2900} ที่มากกว่า APDBC(5) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า SiBC(5) มีหมู่ Si-O และ Si-O-Si asymmetric stretching ที่มากกว่า APDBC(5) นอกจากนี้ เมื่อปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสด้วย Si69 และ APDES แล้วยังทำให้พิกที่ตำแหน่ง $1,111\text{ cm}^{-1}$ สัณเกตได้ยากขึ้นแสดงให้เห็นว่าหมู่ $\text{C}_2\text{-O}_2\text{H}$ ยึดเหนี่ยวกันน้อยลง ซึ่งลักษณะของพิกทั้ง 3 ตำแหน่งนี้ เป็นการยืนยันได้ว่าแบคทีเรียเซลลูโลสเกิดการปรับปรุงพื้นผิวด้วย APDES และ Si69 แล้ว [27]



รูปที่ 11 FT-IR spectra ของ (A) BC (B) SiBC(5) และ (C) APDBC(5)

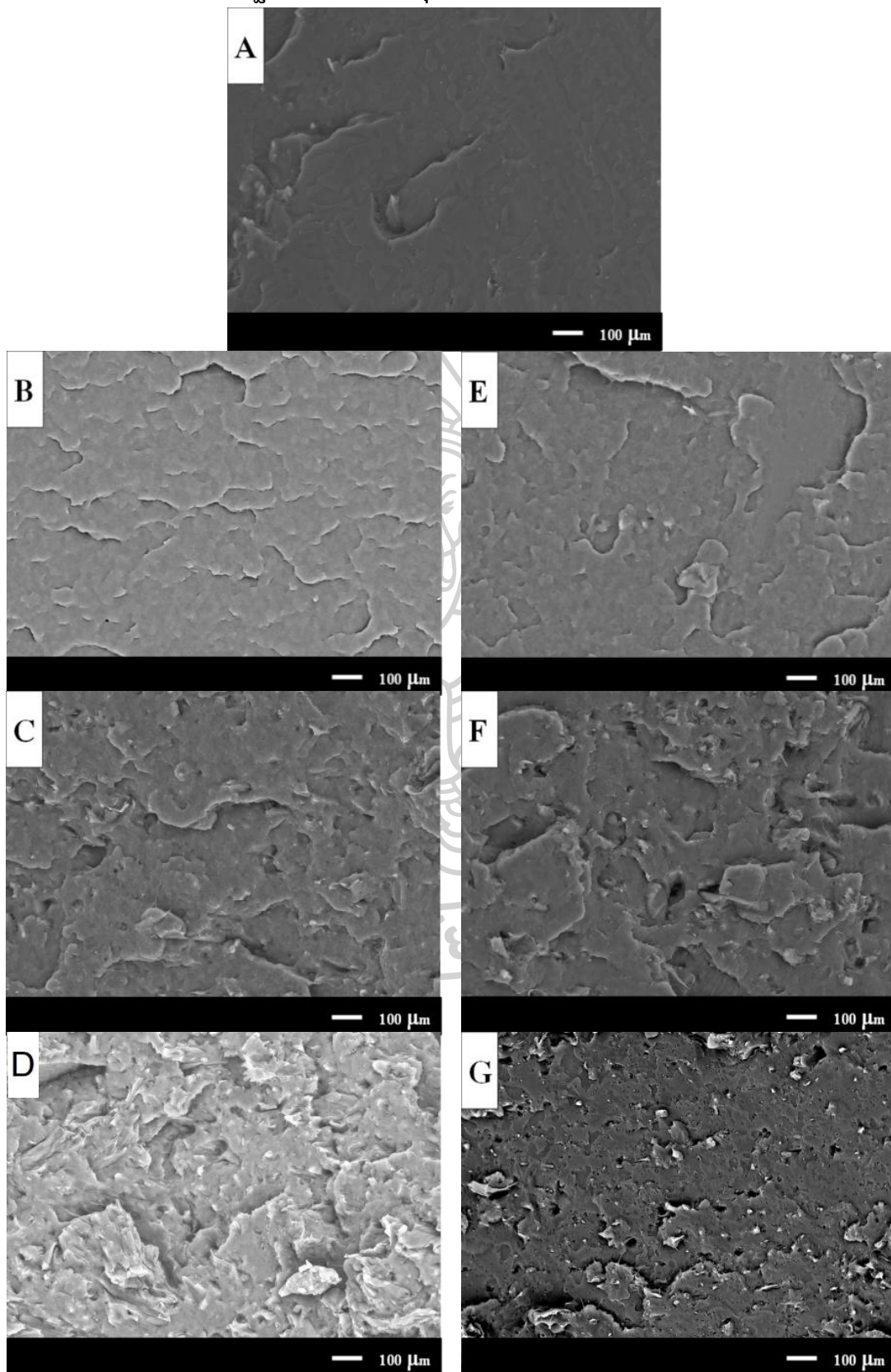


รูปที่ 12 FT-IR spectra ในช่วง 1200 – 700 cm^{-1} ของ (A) BC (B) SiBC(5) และ (C) APDBC(5)

ตารางที่ 5 Semiquantitative ของแบคทีเรียเซลลูโลสและแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุง
พื้นผิวด้วย Si69(5) และ APDES(5)

Type	I_{766}	I_{873}	I_{2900}	I_{766} / I_{2900}	I_{873} / I_{2900}
BC	0.17	0.04	0.31	0.55	0.13
SiBC(5)	0.29	0.15	0.15	1.93	1.00
APDBC(5)	0.25	0.12	0.17	1.47	0.71

4.1.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุคอมโพสิต PLA



รูปที่ 13 SEM photographs ของ (A) PLA (B) PLA/1SiBC(5) (C) PLA/4SiBC(5) (D) PLA/7SiBC(5) (E) PLA/1APDBC(5) (F) PLA/4APDBC(5) และ (G) PLA/7APDBC(5)

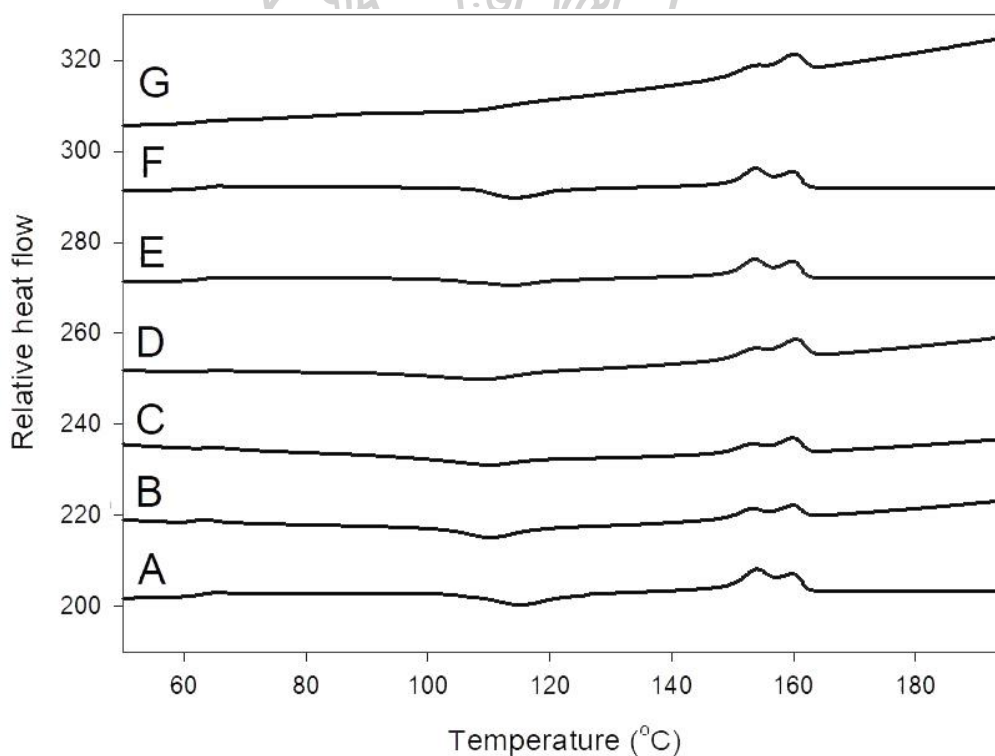
วัสดุคอมโพสิต PLA ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการ Injection molding โดยใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณ 1 4 และ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่มีการปรับปรุงผิวด้วย Si69 และ APDES ที่ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส เพื่อเสริมแรงให้กับวัสดุคอมโพสิต เมื่อนำชิ้นงานที่ถูกทำให้แตกหักหลังจากจุ่มในไนโตรเจนเหลวไปถ่ายภาพด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า สามารถวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาได้ดังรูปที่ 13 จากรูปที่ 13(A) เป็นภาพ SEM แสดงภาคตัดขวางของ PLA ซึ่งพบว่าพื้นผิวที่แตกหักจะมีความเรียบและสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน แต่เมื่อมีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีการปรับปรุงผิวด้วย Si69 และ APDES ที่ปริมาณต่างๆ พบว่าจะทำให้เกิดความขรุขระบนภาคตัดขวางของวัสดุคอมโพสิต โดยเมื่อเติมแบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณ 1 และ 4% โดยน้ำหนักของ PLA ดังแสดงในรูปที่ 13(B C E และ F) จะเห็นความขรุขระบนภาคตัดขวางเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลส โดยพบช่องว่างระหว่างสองเฟส (void) น้อยมากแสดงให้เห็นว่ามีการยึดติดกันดีระหว่าง 2 เฟสซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้ และมีลักษณะการแตกหักที่แบคทีเรียเซลลูโลส แสดงว่าการยึดติดระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับพอลิเมอร์ดี แต่จากรูปที่ 13(D และ G) ที่ปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลส 7% โดยน้ำหนักของ PLA พบว่ามีช่องว่างเพิ่มขึ้น ช่องว่างที่เกิดขึ้นอาจเนื่องมาจากปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลสที่เพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกัน เมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสด้วย Si69 และ APDES แล้วพบว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของคอมโพสิตที่เสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ยึดเหนี่ยวกับ PLA ได้ดีกว่าการใช้ APDES ซึ่งสังเกตได้จากขนาดและปริมาณช่องว่างระหว่างสองเฟสที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 13(F และ G) ซึ่งจะมีช่องว่างระหว่างสองเฟสมากกว่ารูปที่ 13(C และ D) [28]

ตารางที่ 6 ปริมาณของธาตุ Si (at.%) ของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ยังไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 และ APDES

Sample	Si contents (at.%)
BC	0.01
SiBC(5)	0.30
APDBC(5)	0.21

จากการทดสอบด้วยเทคนิค EDX ดังแสดงในตารางที่ 6 พบว่าปริมาณธาตุ Si ของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ยังไม่ได้ปรับปรุงมีค่า 0.01 at.% ในขณะที่ปริมาณของธาตุ Si ของแบคทีเรียเซลลูโลสเมื่อใช้ Si69 และ APDES ปรับปรุงพื้นแบคทีเรียเซลลูโลสมีค่าเป็น 0.30 และ 0.21 at.% ตามลำดับ ซึ่งการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นมีปริมาณ Si มากกว่าการใช้ APDES เนื่องจากสูตรโครงสร้างของ Si69 มีจำนวนอะตอมของ Si มากกว่า APDES ดังแสดงในรูปที่ 9 และ 10 ซึ่งจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค EDX นี้แสดงให้เห็นว่าการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นทำให้แบคทีเรียเซลลูโลสยึดติดกับ PLA ได้ดีกว่า APDES เนื่องจากจำนวนอะตอมของ Si มากกว่าซึ่งเป็น Si ที่มาจากพันธะ Si-O-Si ที่มากกว่าจึงทำให้มีหมู่ที่เกิดการเชื่อมประสานที่มากกว่า ซึ่งการเชื่อมประสานมากก็จะแสดงถึงการยึดเหนี่ยวกันระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA ที่ดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 13 ที่เป็นผลที่ได้จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM [29]

4.1.3 เอกลักษณะทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิต PLA



รูปที่ 14 DSC thermograms ของ (A) PLA (B) PLA/1SiBC(5) (C) PLA/4SiBC(5) (D) PLA/7SiBC(5) (E) PLA/1APDBC(5) (F) PLA/4APDBC(5) และ (G) PLA/7APDBC(5)

จากรูปที่ 14 และตารางที่ 7 ซึ่งเป็น DSC thermogram และตารางสรุปเอกลักษณ์ทางความร้อนที่ได้จากการทดสอบ DSC ของ PLA และวัสดุคอมโพสิต PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณต่างๆ ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 และ APDES พบว่า T_g ของวัสดุคอมโพสิตแทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับ PLA ส่วนค่า T_{cc} ของวัสดุคอมโพสิตจะมีค่าลดลงเล็กน้อยตามปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลส ทั้งนี้การลดลงของค่า T_{cc} จะมากหรือน้อยนั้นจะขึ้นอยู่กับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟส ซึ่งจากรูปที่ 13 ซึ่งเป็นผลการทดสอบ SEM พบว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของวัสดุคอมโพสิต PLA/APDBC นั้นไม่ตึ้นกเมื่อเทียบกับ PLA/SiBC เพราะมีช่องว่างเกิดขึ้นระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA จึงทำให้ค่า T_{cc} ลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แตกต่างจากค่า T_{cc} ของวัสดุคอมโพสิต PLA/SiBC ที่ลดลงมากกว่า เพราะเกิดความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของแบคทีเรียเซลลูโลสและ PLA ที่ดีกว่าซึ่งเป็นไปได้ว่าเกิดจากการเหนี่ยวนำสายโซ่พอลิเมอร์ให้เกิดเป็นผลึกตามแนวตั้งฉากกับแบคทีเรียเซลลูโลส (transcrystallization) [19] สำหรับการเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้ค่า T_{cc} ลดลง เนื่องจากสามารถทำให้เกิดผลึกได้เร็วขึ้นเพราะแบคทีเรียเซลลูโลสอาจเหนี่ยวนำให้เกิดผลึก [30]

ตารางที่ 7 เอกลักษณ์ทางความร้อนที่ได้จากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณต่างๆ ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 และ APDES

Sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	Crystallinity (%)
PLA	63.13	114.63	151.40	157.92	32.27
PLA/1SiBC(5)	64.67	112.77	150.59	157.93	32.86
PLA/4SiBC(5)	63.65	109.75	150.25	157.60	33.78
PLA/7SiBC(5)	62.13	109.25	150.24	158.27	35.59
PLA/1APDBC(5)	63.11	113.78	151.08	157.60	32.55
PLA/4APDBC(5)	64.40	112.44	151.42	157.60	33.25
PLA/7APDBC(5)	62.83	112.41	151.09	157.94	35.14

เมื่อพิจารณาค่า T_{m1} ของ PLA และวัสดุคอมโพสิตพบว่าค่า T_{m1} ของวัสดุคอมโพสิตแทบจะไม่เปลี่ยนแปลงเลยเมื่อเทียบกับ PLA ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของ T_{m1} นั้นเป็นผลอันเนื่องมาจากการหลอมของผลึกที่เกิดจากการอบอุ่นภายในกระบวนการให้ความร้อน ในส่วนของค่า T_{m1} ของวัสดุคอมโพสิต PLA/APDBC จะมีค่าลดลงน้อยกว่า PLA/SiBC เป็นผลเนื่องมาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง

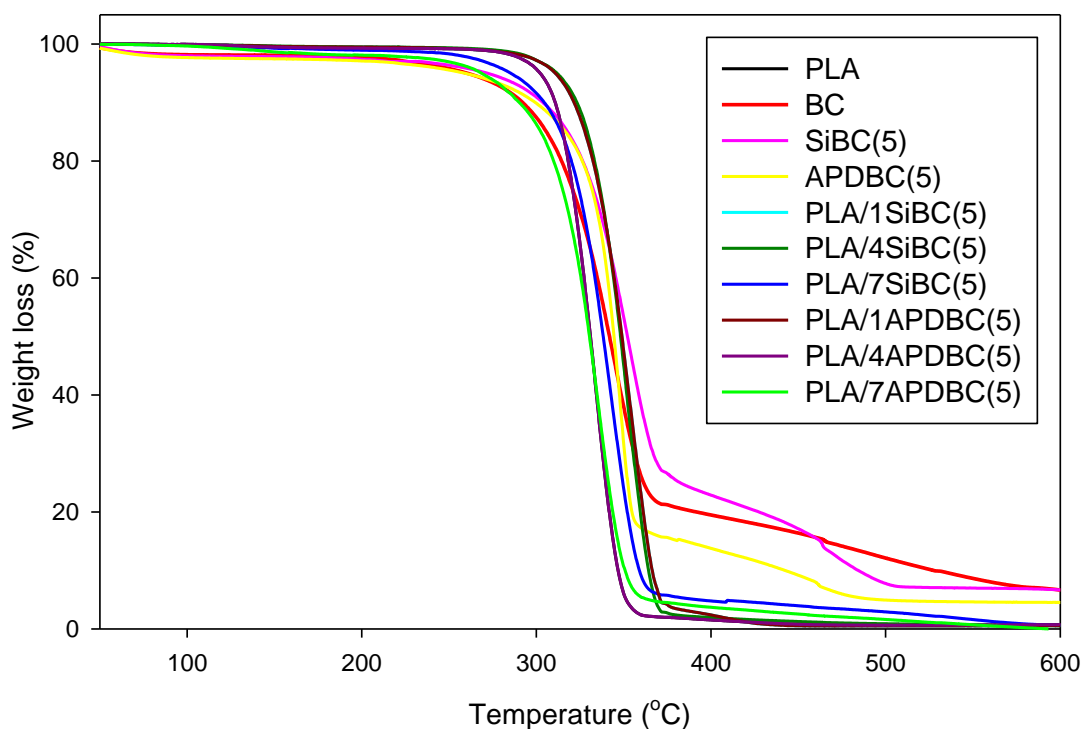
เฟสที่ไม่ดีนัก [31] ส่วนวัสดุคอมโพสิต PLA/SiBC นั้นจะมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ดีกว่าวัสดุคอมโพสิต PLA/APDBC จึงทำให้ค่า T_{m1} ลดลงมากกว่า ส่งผลทำให้เกิดผลึกที่มีขนาดเล็กลงซึ่งสัมพันธ์กับค่า T_{cc} ของวัสดุคอมโพสิต PLA/SiBC ที่ลดลงมากกว่าทำให้เกิดผลึกได้ง่ายขึ้นแต่เกิดการอบอ่อนที่น้อยลง ส่วน T_{m2} ซึ่งเป็นอุณหภูมิการหลอมเหลวปกติของผลึก PLA จะไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลงส่วนเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสก็แทบจะไม่มีผลต่อค่า T_{m1} และ T_{m2} ของวัสดุคอมโพสิต

เมื่อพิจารณาถึงปริมาณผลึกจากตารางที่ 7 พบว่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของวัสดุคอมโพสิตมีค่ามากขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA แต่เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของวัสดุคอมโพสิต PLA/SiBC จะมีค่ามากกว่า PLA/APDBC เนื่องจากแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 นั้นยึดเกาะกับ PLA ได้ดีกว่าแบคทีเรียเซลลูโลสที่ใช้ APDES ในการปรับปรุงพื้นผิว ทำให้มีความสามารถในการเหนียวนำให้เกิดผลึกได้ง่ายกว่า ซึ่งเป็นผลมาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ดีนั่นเอง [28] เมื่อทำการพิจารณาปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่า เมื่อเติมแบคทีเรียเซลลูโลสเพิ่มขึ้นจะทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสลงไปวัสดุคอมโพสิตเป็นการเพิ่มความหนาแน่นในการเกิด Nucleation ซึ่งอาจจะส่งผลต่อการเกิด Transcrystallization รอบพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้น [19]

4.1.4 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA

TGA thermograms ของ PLA และวัสดุคอมโพสิต PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณ 1 4 และ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสด้วย Si69 และ APDES ที่ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส แสดงดังรูปที่ 15 และในตารางที่ 8 ซึ่งพบว่าวัสดุคอมโพสิตมีอุณหภูมิเริ่มสลายตัวที่ต่ำกว่า PLA เนื่องจากอุณหภูมิเริ่มสลายตัวของแบคทีเรียเซลลูโลสมีค่าต่ำกว่า PLA จึงทำให้วัสดุคอมโพสิตมีอุณหภูมิเริ่มสลายตัวลดลง จากนั้นเมื่อพิจารณาชนิดของไซเลนที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่า การใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้วัสดุคอมโพสิตมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงกว่า APDES เนื่องจากการมีอยู่ของ Si ในแบคทีเรียเซลลูโลส โดย Si69 มีจำนวนอะตอมของ Si มากกว่า APDES ซึ่ง Si เป็นสารอนินทรีย์ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดี นอกจากนี้ Si69 ยังช่วยให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของ PLA กับแบคทีเรียเซลลูโลสที่ดีกว่า APDES อีกด้วย [24] เมื่อพิจารณาปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่า เมื่อปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลสเพิ่มขึ้นจะทำให้เสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิตลดลงเนื่องจากแบคทีเรียเซลลูโลสมีเสถียรภาพทางความร้อนที่ต่ำกว่า PLA

ดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น และเมื่อสังเกตค่าอุณหภูมิการสลายตัวที่สูงที่สุด พบว่าการเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้อุณหภูมิการสลายตัวที่สูงที่สุดลดลงเช่นเดียวกับกับค่าอุณหภูมิเริ่มสลายตัว



รูปที่ 15 TGA thermograms ของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 1 4 และ 7% โดยน้ำหนักของ PLA โดยปรับปรุงผิวด้วย Si69 และ APDES ที่ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของ BC

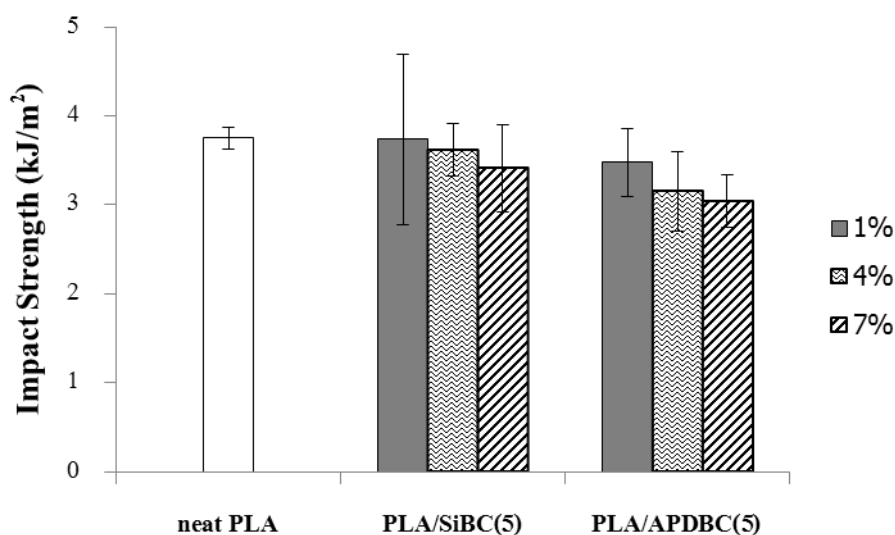
เมื่อพิจารณาเนื้อหาของ PLA เทียบกับวัสดุคอมโพสิตพบว่าวัสดุคอมโพสิตมีปริมาณเถ้าสูงกว่า PLA เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของแบคทีเรียเซลลูโลสจะเกิดการแตกออกของโครงสร้างโมเลกุลพอลิเมอร์ (depolymerisation) การขจัดน้ำ (dehydration) และเกิดการสลายตัว (decomposition) ของหน่วยไกลโคซิด (glycosyl units) ตามด้วยการเกิดเถ้า [32] เมื่อพิจารณาชนิดของไซเลนที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสนั้น พบว่าปริมาณเถ้ามีค่าที่ใกล้เคียงกันเพราะปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสที่เติมลงไปมีปริมาณเท่ากัน แสดงให้เห็นว่าชนิดของไซเลนที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสไม่ส่งผลต่อปริมาณเถ้าที่เหลืออยู่ของวัสดุคอมโพสิต แต่เมื่อเปรียบเทียบจากปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่าการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณมากขึ้นก็จะทำให้เถ้าของวัสดุคอมโพสิตมีค่าเพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 8 เสถียรภาพทางความร้อนที่ได้จากการทดสอบ TGA ของ PLA และ PLA ที่มีการเติม
 แบนด์ที่เรียเซลล์ูลอสที่ปริมาณต่างๆ ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 และ APDES

Sample	T _{onset} (°C)	T _d (°C)	Residue (wt%)
PLA	279.48	335.58	0.42
BC	221.95	341.91	6.68
SiBC(5)	263.10	350.50	6.70
APDBC(5)	246.37	346.81	4.55
PLA/1SiBC(5)	285.31	351.72	0.55
PLA/4SiBC(5)	279.62	350.51	0.75
PLA/7SiBC(5)	252.14	340.26	0.91
PLA/1APDBC(5)	281.67	350.95	0.55
PLA/4APDBC(5)	277.15	331.52	0.72
PLA/7APDBC(5)	231.94	330.61	0.81

4.1.5 สมบัติเชิงกล

4.1.5.1 การทดสอบการกระแทก (Impact testing)



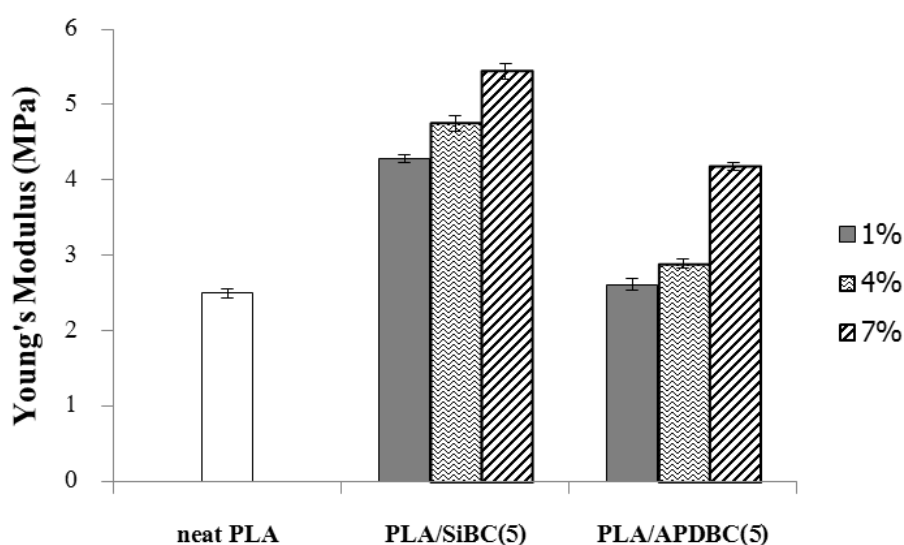
รูปที่ 16 สมบัติความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบนด์ที่เรียเซลล์ูลอส ปริมาณ 1 4 และ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่ปรับปรุงผิวด้วย Si69 และ APDES ที่ปริมาณ 5% โดย น้ำหนักของ BC

พิจารณาความต้านทานต่อแรงกระแทกของวัสดุคอมโพสิตจากรูปที่ 16 พบว่าความต้านทานต่อแรงกระแทกของวัสดุคอมโพสิตที่เสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 และ APDES จะมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ PLA ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่า แบคทีเรียเซลลูโลสจะเป็นจุดเริ่มต้นของการแตกหักของวัสดุคอมโพสิต ซึ่งอาจเกิดจากแบคทีเรียเซลลูโลสเกิดการรวมกลุ่มกัน ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ในการเกิดจุดรวมแรงเค้น (stress concentrator) ส่งผลให้พลังงานเพียงเล็กน้อยก็อาจก่อให้เกิดการแตกหักได้ [33] นอกจากนี้วัสดุคอมโพสิตมีความต้านทานต่อแรงกระแทกที่น้อยกว่า PLA เนื่องจากการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสลงไปทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเหนียว (toughness) ของวัสดุคอมโพสิตมีค่าลดลง เป็นผลให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าลดลงด้วย [28] และเมื่อทำการเปรียบเทียบชนิดของไซเลนที่ใช้ในการปรับปรุงผิวของแบคทีเรียเซลลูโลส พบว่า PLA/SiBC จะมีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกที่ดีกว่า PLA/APDBC ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของแบคทีเรียเซลลูโลสและ PLA ที่ดีกว่าทำให้สามารถช่วยรับแรงกระแทกได้ดี จึงกล่าวได้ว่าการใช้ Si69 ในการปรับปรุงผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้วัสดุคอมโพสิตมีความสามารถในการรับแรงกระแทกได้ดีกว่าการใช้ APDES ในการปรับปรุงพื้นผิว

สำหรับปริมาณในการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ต่างกันวัสดุคอมโพสิตนั้น พบว่าการเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกของวัสดุคอมโพสิตลดลง ทั้งนี้สามารถอธิบายผลการทดสอบได้ว่า การเติมแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความเหนียว (toughness) ของวัสดุคอมโพสิตมีค่าลดลงเป็นผลให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าลดลงด้วย [28] นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตเห็นได้จากรูปที่ 13 ซึ่งเป็นภาพ SEM ที่แสดงเฟสของแบคทีเรียเซลลูโลสและ PLA มีความเข้ากันได้ดีทำให้มี Interfacial adhesion ที่ดีทำให้เกิดการส่งผ่านแรงไปยังแบคทีเรียเซลลูโลสได้ดี [34] อีกทั้งการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสลงใน PLA จะเป็นจุดรวมแรงเค้นดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น เมื่อได้รับแรงกระแทกอย่างทันทีทันใดวัสดุคอมโพสิตจึงมีการแตกหักแบบสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสไม่ได้ทำให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกตกลงมากนัก เนื่องจากการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวที่ดีระหว่างเฟสของ PLA และแบคทีเรียเซลลูโลส จึงมีความสามารถในการส่งผ่านแรงที่ดี [28] ซึ่ง PLA/7SiBC(5) มีความต้านทานต่อแรงกระแทก $3.41 \pm 0.49 \text{ kJ/m}^2$ โดยมีความต้านทานต่อแรงกระแทกมากกว่า PLA/7APDBC(5)

4.1.5.2 การทดสอบการดึงยึด (Tensile testing)

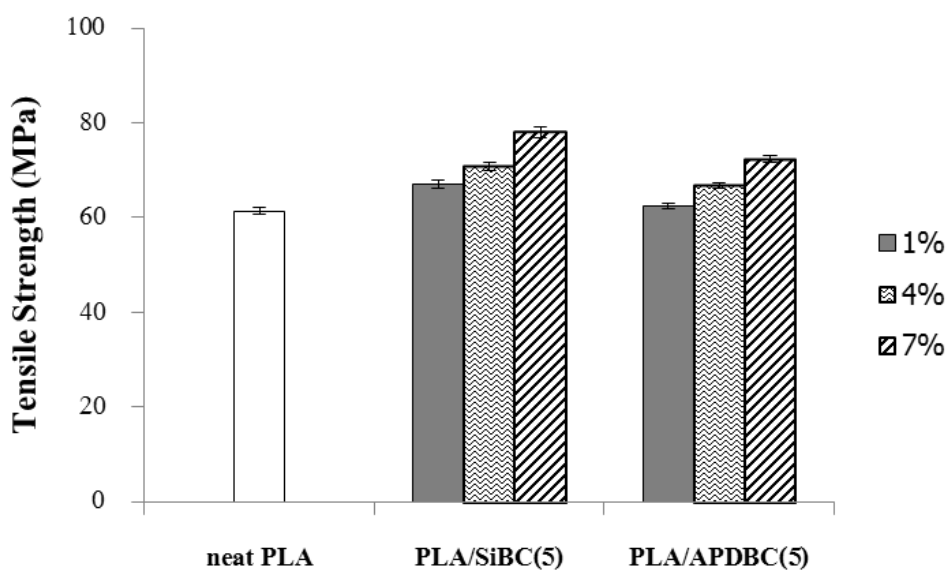
มอดูลัสของ PLA และคอมโพสิตที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 17 พบว่า PLA มีค่ามอดูลัสน้อยกว่าวัสดุคอมโพสิต ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากค่ามอดูลัสของแบคทีเรียเซลลูโลสมีค่าประมาณ 78 ± 17 GPa [35] จึงมีผลทำให้ค่ามอดูลัสของวัสดุคอมโพสิตมีค่าเพิ่มสูงขึ้น โดยเมื่อเปรียบเทียบชนิดของ Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่า การใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้คอมโพสิตมีค่ามอดูลัสสูงกว่าการใช้ APDES ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการทดสอบ DSC ที่กล่าวว่าปริมาณความเป็นผลึกของ PLA/SiBC มีมากกว่า PLA/APDBC จึงส่งผลให้ค่ามอดูลัสของ PLA/SiBC สูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวจะเป็นการเพิ่มพันธะไฮโดรเจนแก่ระบบทำให้ประพุดิตัวเป็น Nucleating site ที่ดีในการก่อตัวของนิวเคลียสของผลึก PLA [36] ซึ่งการใช้ Si69 จะเป็นการเพิ่มพันธะไฮโดรเจนแก่ระบบที่ดีมากกว่าการใช้ APDES จึงทำให้ PLA/SiBC มีค่ามอดูลัสที่มากกว่า PLA/APDBC



รูปที่ 17 มอดูลัสของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 1 4 และ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่ปรับปรุงผิวด้วย Si69 และ APDES ที่ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของ BC

สำหรับการเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้ค่ามอดูลัสเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากแบคทีเรียเซลลูโลสมีค่ามอดูลัสสูง ดังนั้นเมื่อเติมแบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณที่มากขึ้นจึงทำให้ค่ามอดูลัสของคอมโพสิตสูงขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสยังทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกสูงขึ้น

ซึ่งสามารถสังเกตได้จากผลการทดสอบ DSC ดังนั้นการเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสจึงทำให้ค่ามอดูลัสเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณมากขึ้นอาจทำให้ความหนาแน่นในการเกิด nucleation มากขึ้นส่งผลต่อการเกิด Transcrystallization รอบพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลส ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น ทำให้ค่ามอดูลัสเพิ่มขึ้นด้วย [19] โดยคอมโพสิตที่มีมอดูลัสสูงที่สุดคือ PLA/7SiBC(5) ซึ่งมีมอดูลัสสูงถึง 5.45 ± 0.10 MPa ซึ่งสูงกว่ามอดูลัสของ PLA อย่างเห็นได้ชัด

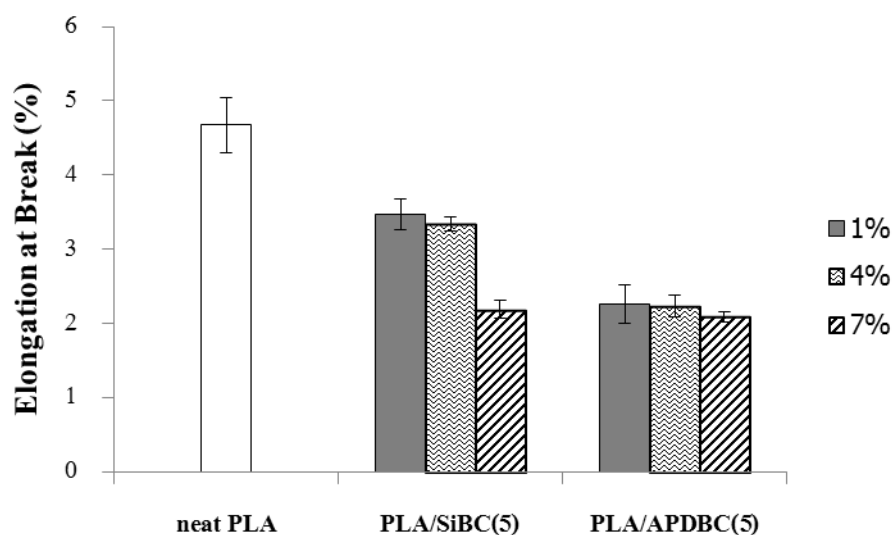


รูปที่ 18 ความต้านทานต่อแรงดึงของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 1 4 และ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 และ APDES ที่ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของ BC

ความต้านทานต่อแรงดึงของ PLA และคอมโพสิตดังแสดงในรูปที่ 18 พบว่าความต้านทานต่อแรงดึงของ PLA/SiBC มีค่าสูงกว่า PLA/APDBC เล็กน้อย ซึ่งคอมโพสิตทั้งหมดจะมีค่าสูงกว่า PLA เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ดีของคอมโพสิตทำให้การถ่ายเทแรงไปยังแบคทีเรียเซลลูโลสซึ่งเกิดขึ้นได้ดีซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 13 โดยสาเหตุที่ PLA/SiBC มีค่าสูงกว่า PLA/APDBC เนื่องจากการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นทำให้การยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA เกิดขึ้นได้ดีกว่าการใช้ APDES

เมื่อพิจารณาปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่าการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณ 1% โดยน้ำหนักของ PLA ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของคอมโพสิตสูงกว่า PLA เพียงเล็กน้อย

เท่านั้น เนื่องจากปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสยังไม่มากพอที่จะทำให้เกิดความแตกต่างของค่าความต้านทานต่อแรงดึงมากนัก แต่เมื่อเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณ 4 และ 7% จะทำให้ความแข็งแรงต่อการดึงของคอมโพสิตสูงกว่า PLA อย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากการใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงพื้นผิวแล้วทำให้เกิดความเข้ากันได้ระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA ได้ดี ทำให้ความสามารถในการส่งผ่านแรงระหว่าง PLA กับแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นดีมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสยังเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการรับแรงทำให้คอมโพสิตมีความสามารถในการส่งผ่านแรงได้ดีขึ้นจึงทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงขึ้น โดยคอมโพสิตที่มีความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุดคือ PLA/7SiBC(5) ซึ่งมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงถึง 78.04 ± 1.15 MPa โดยมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับ PLA



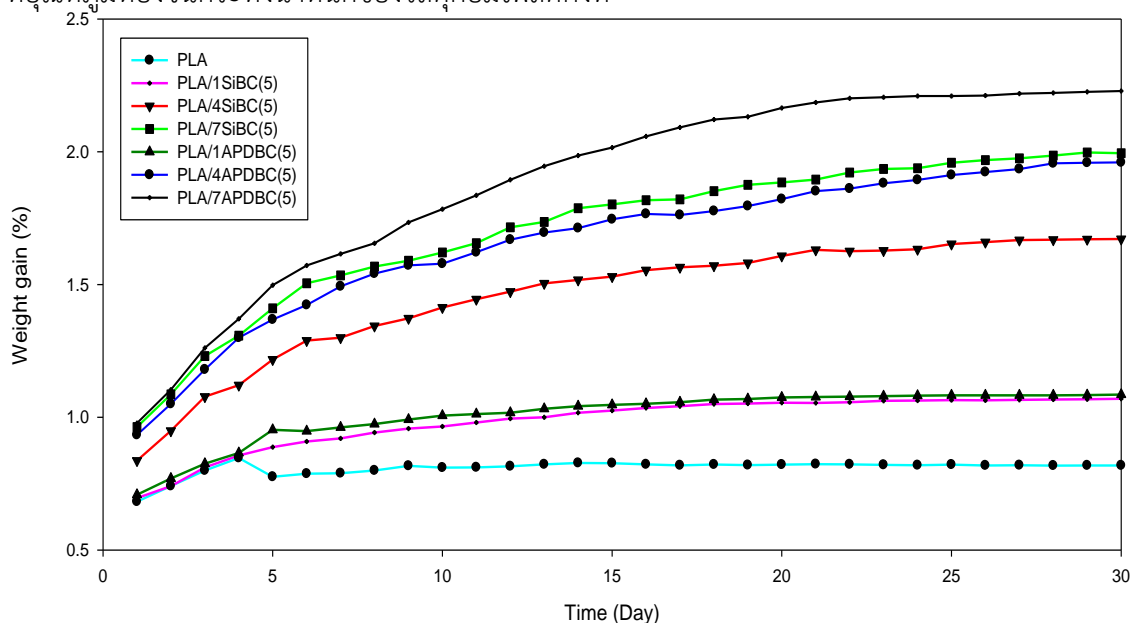
รูปที่ 19 เปรอ์เซ็นต์การดึงยืดของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 1 4 และ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่ปรับปรุงผิวด้วย Si69 และ APDES ที่ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของ BC

เปอร์เซ็นต์การดึงยืดของ PLA และคอมโพสิตแสดงดังรูปที่ 19 พบว่าวัสดุคอมโพสิตจะมีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดลดลงเมื่อเทียบกับ PLA เนื่องจากการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสเป็นการขัดขวางการเคลื่อนที่ผ่านกันของสายโซ่พอลิเมอร์จึงทำให้การยืดของวัสดุคอมโพสิตเกิดขึ้นได้ยากกว่า PLA เพราะเมื่อมีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสลงไปจะเป็นจุดรวมแรงเค้น (stress concentrator) ทำให้เกิดการแตกหักได้ง่ายขึ้น [33] เมื่อทำการเปรียบเทียบกันระหว่างชนิดของไซเลนที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่าการใช้ไซเลนชนิด Si69 จะทำให้คอมโพสิตมีเปอร์เซ็นต์การดึงยืดที่สูงกว่าการใช้ APDES เนื่องมาจากการยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของ PLA/SiBC ดีกว่า PLA/APDBC นั้นเอง

สำหรับการเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้วัสดุคอมโพสิตมีเปอร์เซ็นต์การดิ่งยัดมีค่าลดลง เนื่องจากเมื่อปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสเพิ่มขึ้นจะทำให้เกิดการขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์มากขึ้น นอกจากนี้การกระจายตัวของแบคทีเรียเซลลูโลสและการมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA ที่ดียังจะทำให้การเคลื่อนที่ผ่านกันของสายโซ่พอลิเมอร์เกิดขึ้นได้ยากยิ่งขึ้น จึงส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การดิ่งยัดลดลงเมื่อเติมแบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณที่มากขึ้นนั่นเอง [29] ซึ่ง PLA/7SiBC(5) มีเปอร์เซ็นต์การดิ่งยัด $2.19 \pm 0.12\%$ โดยมีเปอร์เซ็นต์การดิ่งยัดลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับ PLA

4.1.6 การดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต

การดูดซึมน้ำเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิตที่เสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลส ดังนั้นเมื่อนำ PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสไปใช้งาน จึงจำเป็นที่จะต้องพิจารณาถึงสมบัติทางด้าน การดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิตด้วย โดยการดูดซึมน้ำต่ำๆ จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในชิ้นส่วนรถยนต์ บรรจุภัณฑ์ และด้านอื่นๆ ได้ดีมากกว่าวัสดุคอมโพสิตที่มีค่าการดูดซึมน้ำสูง สำหรับการทดสอบทำได้โดยการวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปของวัสดุคอมโพสิตที่ดูดซึมน้ำที่แพร่ผ่านวัสดุคอมโพสิตในเวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งน้ำหนักของวัสดุคอมโพสิตคงที่



รูปที่ 20 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักจากการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณต่างๆ ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Silane coupling agent ชนิด

Si69 และ APDES

ผลการทดสอบการดูดซึมน้ำแสดงดังรูปที่ 20 พบว่า PLA บริสุทธิ์จะมีค่าการดูดซึมน้ำคงที่ แต่เมื่อเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงด้วย Si69 และ APDES จะทำให้การดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ถึงแม้ว่าแบคทีเรียเซลลูโลสจะมีหมู่ไฮดรอกซิลที่มีความชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งเป็นผลให้วัสดุคอมโพสิตมีการดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น แต่แบคทีเรียเซลลูโลสที่มีการปรับปรุงผิวด้วย Si69 และ APDES จะช่วยให้คอมโพสิตมีความเป็นผลึกสูงและหมู่ไฮดรอกซิลสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับเมทริกซ์ได้อย่างแข็งแรง น้ำจึงแพร่ผ่านบริเวณที่มีผลึกได้ยากขึ้น ดังนั้นเมื่อพิจารณาผลของปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่า เมื่อเติมแบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณมากขึ้นจะทำให้การดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่าการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้มีปริมาณผลึกสูงมากขึ้น ส่งผลให้บริเวณที่เป็นอสัณฐานของคอมโพสิตลดลง แต่ความชอบน้ำ (hydrophilic) ของแบคทีเรียเซลลูโลสเอาชนะความเป็นผลึกของวัสดุคอมโพสิตจึงทำให้น้ำแพร่ผ่านได้ง่ายขึ้น [19]

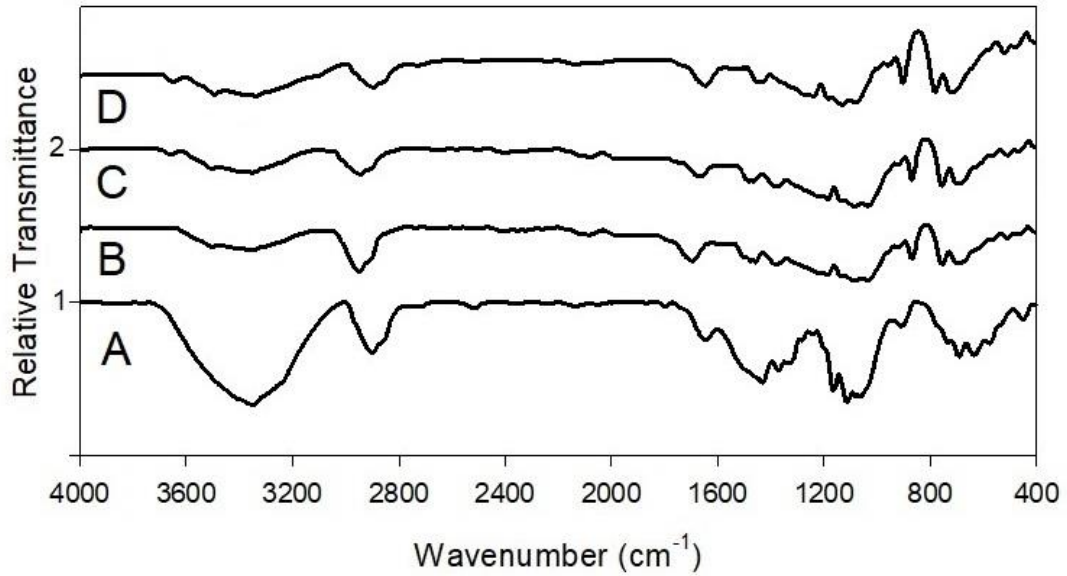
เมื่อพิจารณาชนิดของ Silane coupling agent ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่า การใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้คอมโพสิตมีการดูดซึมน้ำต่ำกว่าการใช้ APDES เนื่องจากการใช้ Si69 จะทำให้แบคทีเรียเซลลูโลสมีการยึดเกาะกับ PLA ได้ดีมากกว่าการใช้ APDES ดังนั้นจากผลการทดลองจึงพบว่า PLA/SiBC มีค่าการดูดซึมน้ำที่น้อยกว่า PLA/APDBC

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต สามารถกล่าวได้ว่าการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้ PLA/SiBC มีสมบัติต่างๆ ดีกว่าการใช้ APDES และปริมาณการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ดีที่สุดในการเสริมแรงให้กับ PLA คือปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ดังนั้นการวิจัยในส่วนที่ 2 จะเติมแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ในการเสริมแรง PLA และจะศึกษาผลของปริมาณ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีผลต่อสมบัติต่างๆ ของวัสดุคอมโพสิต

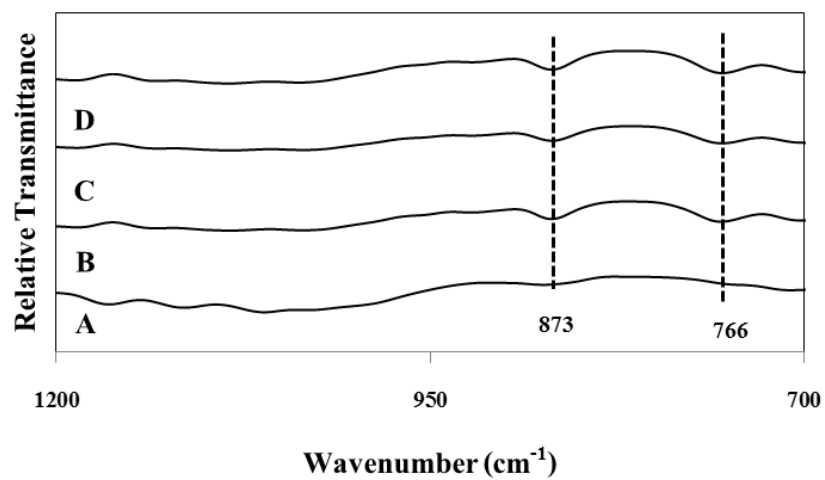
4.2 ผลของปริมาณ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลส

จากการทดลองในส่วนที่ 1 พบว่า Silane coupling agent ที่เหมาะสมในการปรับปรุงแบคทีเรียเซลลูโลสคือ Si69 และปริมาณการใช้แบคทีเรียเซลลูโลสในการเสริมแรงให้กับ PLA ที่เหมาะสมคือ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ดังนั้นในส่วนที่ 2 จึงใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ในการเสริมแรงให้กับ PLA และใช้ Si69 ในการปรับปรุงแบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสที่มีต่อสมบัติเชิงกล สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติอื่นๆ ของวัสดุคอมโพสิต โดยเตรียมแบคทีเรียเซลลูโลสซึ่งได้จากแผ่นเซลลูโลสที่เตรียมจากน้ำมะพร้าวและเติมสารต่างๆ และใช้ Si69 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลสในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลส โดยนำแบคทีเรียเซลลูโลสไปแช่ลงในสารละลายผสมของน้ำ/เอทานอล (40/60 โดยปริมาตร) ที่มีการเติม Si69 1 3 และ 5 % โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส แล้วปรับค่า pH ให้เป็นกลาง จากนั้นทำการกวนปั่นด้วยเครื่อง Mechanical stirrer แล้วทำการล้างด้วยน้ำกลั่น หลังจากนั้นนำแบคทีเรียเซลลูโลสที่แขวนลอยไปผ่านกระบวนการ Freeze drying ดังที่อธิบายไว้ในหัวข้อ 3.5.1.1 จากนั้นนำแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงพื้นผิวแล้วที่ปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ไปผสมกับ PLA ด้วยเครื่องโฮโมจีไนเซอร์โดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลาย จากนั้นระเหยไดคลอโรมีเทนออกเพื่อให้ได้แผ่นคอมโพสิตด้วยเทคนิค Solution casting แล้วนำแผ่นคอมโพสิตที่ได้ไปตัดเป็นชิ้นเล็กๆแล้วขึ้นรูปชิ้นงานด้วยกระบวนการ Injection molding จากนั้นใช้เทคนิค FT-IR ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันต่างๆของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้ว และพิสูจน์เอกลักษณ์ของคอมโพสิตโดยศึกษาสัณฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค SEM และ EDX ทดสอบสมบัติเชิงกลโดยใช้เทคนิค Tensile testing และ Impact testing ทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยใช้เทคนิค DSC และ TGA และทดสอบการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต

4.2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแบคทีเรียเซลลูโลสปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณต่างๆ โดยใช้เทคนิค FT-IR



รูปที่ 21 FT-IR spectra ของ (A) BC (B) SiBC(1) (C) SiBC(3) และ (D) SiBC(5)



รูปที่ 22 FT-IR spectra ในช่วง 1200 – 700 cm^{-1} ของ (A) BC (B) SiBC(1) (C) SiBC(3) และ (D) SiBC(5)

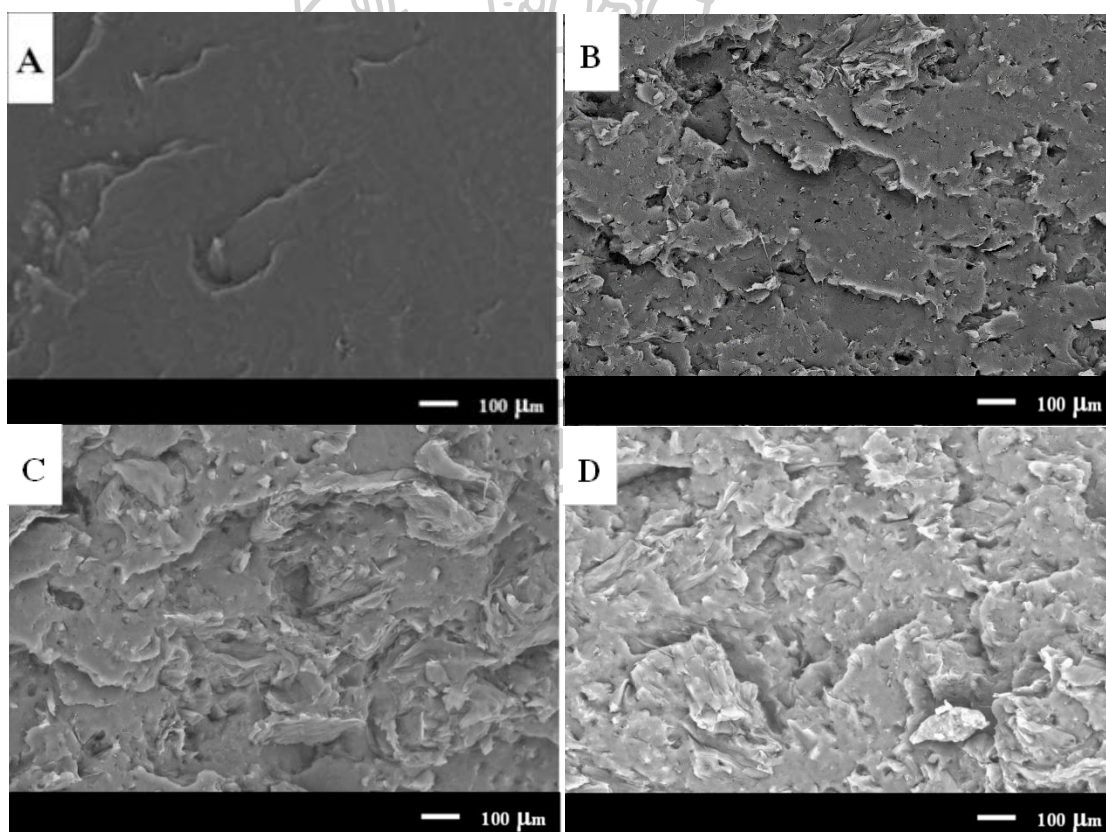
ตารางที่ 9 Semiquantitative ของแบคทีเรียเซลลูโลสและแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงด้วย Si69 ปริมาณ 1 3 และ 5 % โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส

Type	I ₇₆₆	I ₈₇₃	I ₂₉₀₀	I ₇₆₆ / I ₂₉₀₀	I ₈₇₃ / I ₂₉₀₀
BC	0.17	0.04	0.31	0.55	0.13
SiBC(1)	0.21	0.09	0.19	1.11	0.47
SiBC(3)	0.23	0.11	0.16	1.44	0.69
SiBC(5)	0.29	0.15	0.15	1.93	1.00

รูปที่ 21 แสดงผลจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR ของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ยังไม่ได้ปรับปรุง (BC) (รูปที่ 21(A)) และที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 (SiBC(1)) 3 (SiBC(3)) และ 5 % (SiBC(5)) โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส แสดงดังรูปที่ 21(B C และ D) ตามลำดับ เมื่อพิจารณาแบคทีเรียเซลลูโลสที่ยังไม่ได้ปรับปรุง ดังรูปที่ 21(A) พบพิกที่ตำแหน่งประมาณ 862 cm⁻¹ ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่ C-C stretching พิกที่ตำแหน่ง 1,111 cm⁻¹ แสดงถึงหมู่ C₂-O₂H พิกที่ตำแหน่ง 1,375 cm⁻¹ แสดงถึงหมู่ CH₃ asymmetric bending พิกที่ตำแหน่ง 2,850 – 3,000 cm⁻¹ แสดงถึงหมู่ C-H stretching และมีพิกที่มีลักษณะกว้างเกิดขึ้นที่ตำแหน่งในช่วงประมาณ 3,300 – 3,650 cm⁻¹ ซึ่งแสดงถึงหมู่ O-H stretching เมื่อพิจารณาแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5 % โดยน้ำหนัก ดังรูปที่ 22(B) 22(C) และ 22(D) ตามลำดับ พบว่ามีพิกที่ตำแหน่งประมาณ 766 cm⁻¹ ซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของหมู่ Si-O และ พิกที่ตำแหน่ง 873 cm⁻¹ ซึ่งมีความใกล้เคียงกับเอกลักษณ์ของหมู่ Si-O-Si asymmetric stretching [26] นอกจากนี้เมื่อปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสด้วย Si69 แล้วยังทำให้พิกที่ตำแหน่ง 1,111 cm⁻¹ สังเกตได้ยากขึ้นแสดงให้เห็นว่าหมู่ C₂-O₂H ยึดเหนี่ยวกันน้อยลง ซึ่งลักษณะของพิกทั้ง 3 ตำแหน่งนี้เป็นการยืนยันได้ว่าแบคทีเรียเซลลูโลสเกิดการปรับปรุงพื้นผิวแล้ว[27] อย่างไรก็ตามจากการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าการเพิ่มปริมาณของ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสไม่ได้ทำให้ลักษณะโครงสร้างนั้นมีความแตกต่างกันมากนัก อาจเป็นเพราะปริมาณของ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวนั้นใกล้เคียงกัน แต่อย่างไรก็ตามจากตารางที่ 9 พบว่าค่า I₇₆₆ / I₂₉₀₀ และ I₈₇₃ / I₂₉₀₀ ของ SiBC มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Si69 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าหมู่ Si-O และ Si-O-Si asymmetric stretching จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสนั่นเอง

4.2.2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุคอมโพสิต PLA

วัสดุคอมโพสิต PLA ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการ Injection molding โดยเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ซึ่งมีการปรับปรุงผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส เพื่อเสริมแรงให้กับวัสดุคอมโพสิต เมื่อนำชิ้นงานที่ถูกทำให้แตกหักหลังจากจุ่มในไนโตรเจนเหลวไปถ่ายภาพด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า สามารถวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาได้ดังรูปที่ 23 ซึ่งพบว่าเมื่อปริมาณ Si69 เพิ่มขึ้นจะทำให้พอลิเมอร์เมทริกซ์มีความขรุขระเพิ่มขึ้น ซึ่งจากรูปที่ 23 จะเห็นว่ารูปที่ 23(D) พื้นผิวของพอลิเมอร์เมทริกซ์จะมีความขรุขระมากที่สุด ซึ่งความขรุขระที่สังเกตเห็นนั้นอาจเนื่องมาจาก Si69 ทำให้ Cellular structure ของแบคทีเรียเซลลูโลสเสียรูปไป และเกิดการแตกออกของแบคทีเรียเซลลูโลสที่เคยเกาะกันเป็นกลุ่มและเกิดการฉีกออกที่บริเวณผิวของแบคทีเรียเซลลูโลส ดังนั้นจึงแสดงให้เห็นถึงความขรุขระที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Si69 ซึ่งความขรุขระของแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นจะส่งผลต่อการเกิดเกาะเกี่ยวเชิงกล (mechanical interlocking) ระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสและ PLA [37]



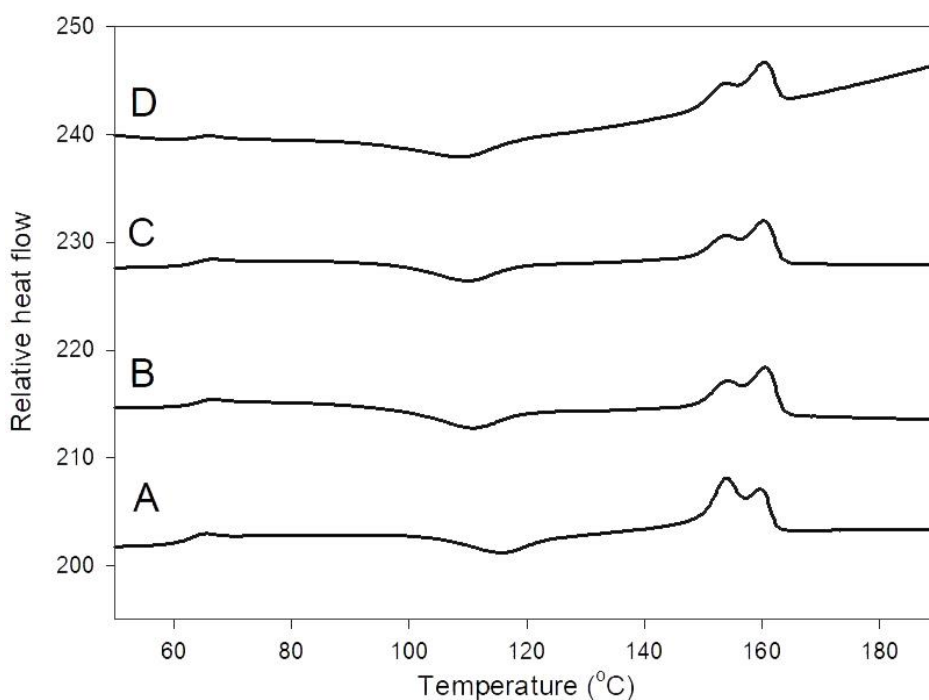
รูปที่ 23 SEM photographs ของ (A) PLA (B) PLA/Si69(1) (C) PLA/Si69(3) และ (D) PLA/Si69(5)

ตารางที่ 10 แสดงปริมาณธาตุ Si ของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส จากตารางพบว่าปริมาณของธาตุ Si ของการใช้ Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลสเป็น 0.24 0.27 และ 0.30 at.% ตามลำดับ ซึ่งการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณมากขึ้นนั้นทำให้ปริมาณธาตุ Si ที่ได้จากการทดสอบ EDX มีค่ามากขึ้น เนื่องจากสูตรโครงสร้างของ Si69 มีจำนวนอะตอมของ Si อยู่ดังแสดงในรูปที่ 10 ดังนั้นเมื่อใช้ Si69 ในปริมาณมากขึ้นจึงทำให้จำนวนอะตอมของ Si มีจำนวนมากขึ้นเช่นกัน ซึ่งจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค EDX นี้แสดงให้เห็นว่าการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นทำให้แบคทีเรียเซลลูโลสสามารถยึดเหนี่ยวกับ PLA ได้ และปริมาณของ Si69 ที่ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักทำให้แบคทีเรียเซลลูโลสเกิดการเกาะเกี่ยวเชิงกลซึ่งทำให้เกิดความเข้ากันได้มากขึ้น เนื่องจากจำนวนอะตอมของ Si เยอะกว่าแสดงให้เห็นว่ามีพันธะ Si-O-Si มากกว่าจึงทำให้มีหมู่ที่เกิดการเชื่อมประสานที่มากกว่านั่นเอง ยิ่งการเชื่อมประสานมากก็จะบ่งบอกถึงการเข้ากันได้ระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA มากเท่านั้น ซึ่งผลจากการทดสอบ EDX นี้สอดคล้องกับรูปที่ 23 ซึ่งได้จากการทดสอบ SEM [27]

ตารางที่ 10 ปริมาณของธาตุ Si (at.%) ของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส

Si 69 (% by weight)	Si contents (at.%)
BC	0.01
SiBC(1)	0.24
SiBC(3)	0.27
SiBC(5)	0.30

4.2.3 เอกลักษณะทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิต PLA



รูปที่ 24 DSC thermograms ของ (A) PLA (B) PLA/7SiBC(1) (C) PLA/7SiBC(3) และ (D) PLA/7SiBC(5)

จากรูปที่ 24 และตารางที่ 11 ซึ่งเป็น DSC thermogram และตารางสรุปเอกลักษณ์ทางความร้อนที่ได้จากการทดสอบ DSC ของ PLA และวัสดุคอมโพสิต PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส พบว่า T_g ของวัสดุคอมโพสิตแทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับ PLA ส่วนค่า T_{cc} ของวัสดุคอมโพสิตจะมีค่าลดลง ทั้งนี้การลดลงของค่า T_{cc} จะมากหรือน้อยนั้นจะขึ้นอยู่กับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟส [30] ซึ่งจากรูปที่ 23 ซึ่งเป็นผลการทดสอบ SEM พบว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของวัสดุคอมโพสิต PLA/SiBC ที่ใช้ Si69 ปริมาณ 1% โดยน้ำหนักนั้นไม่ตึงเมื่อเทียบกับ PLA/SiBC ที่ใช้ Si69 ปริมาณ 3 และ 5% โดยน้ำหนัก เนื่องจากปริมาณของ Si69 น้อยเกินไปทำให้เกิดการเกาะเกี่ยวกันระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสและ PLA ที่ไม่ค่อยดีส่งผลให้มีช่องว่างเกิดขึ้นระหว่างเฟสของแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA จึงทำให้ค่า T_{cc} ลดลงน้อยกว่าที่ปริมาณอื่นๆ สำหรับการใส่ Si69 ที่ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักนั้นจะมีค่า T_{cc} ที่ลดลงมากที่สุด เพราะเกิดความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของแบคทีเรียเซลลูโลสและ PLA ซึ่งเป็นไปได้ว่าทำให้เกิดการเหนี่ยวนำสายโซ่พอลิเมอร์ให้เกิดเป็นผลึกตามแนวตั้งฉากกับแบคทีเรียเซลลูโลส

(transcrystallization) [19] จึงสามารถสรุปได้ว่าค่า T_{cc} ของคอมโพสิตจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของ Si69 มีค่าเพิ่มขึ้น

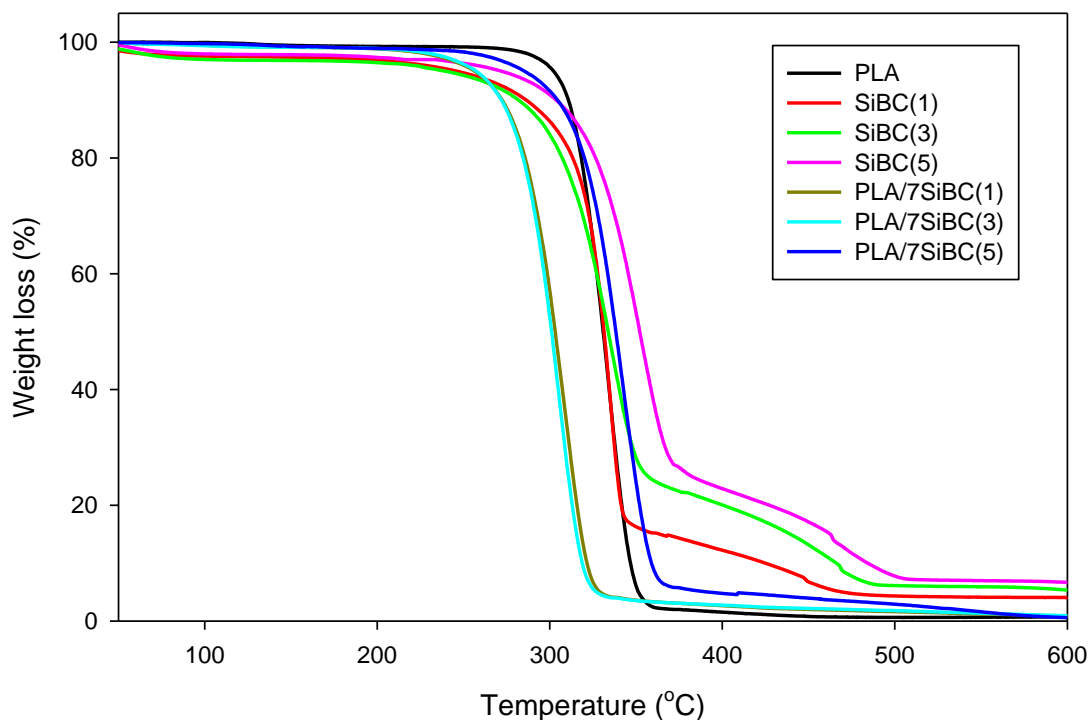
ตารางที่ 11 เอกลักษณะทางความร้อนที่ได้จากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณ 7% โดยน้ำหนัก ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณต่างๆ

Sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	Crystallinity (%)
PLA	63.13	114.63	151.40	157.92	32.27
PLA/7SiBC(1)	64.81	110.63	150.44	157.95	34.63
PLA/7SiBC(3)	63.65	109.75	150.41	157.92	35.21
PLA/7SiBC(5)	62.13	109.25	150.24	158.27	35.59

เมื่อพิจารณาค่า T_{m1} ของ PLA และวัสดุคอมโพสิตพบว่าค่า T_{m1} ของวัสดุคอมโพสิตมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยหรือแทบจะไม่เปลี่ยนแปลงเลยเมื่อเทียบกับ PLA เป็นผลอันเนื่องมาจากการหลอมของผลึกที่เกิดจากการอบอ่อนภายในกระบวนการให้ความร้อน โดยที่การเปลี่ยนแปลงปริมาณของ Si69 แทบจะไม่มีผลต่อค่า T_{m1} ของวัสดุคอมโพสิตเลย สำหรับปริมาณของ Si69 ที่มากขึ้นจะช่วยให้แบคทีเรียเซลลูโลสมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสกับ PLA ได้ดีขึ้นจึงทำให้ PLA/7SiBC(5) มีค่า T_{m1} ลดลงมากกว่า PLA/7SiBC(1) และ PLA/7SiBC(3) เมื่อเทียบกับ PLA เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ต่ำกว่า [14] ส่งผลทำให้เกิดผลึกที่มีขนาดเล็กลงซึ่งสัมพันธ์กับค่า T_{cc} ของวัสดุคอมโพสิต PLA/SiBC ที่ลดลงตามปริมาณของ Si69 ที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดผลึกได้ง่ายขึ้นแต่เกิดการอบอ่อนที่น้อยลงส่วน T_{m2} ซึ่งเป็นอุณหภูมิการหลอมเหลวปกติของผลึก PLA จะไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลง จึงสามารถสรุปได้ว่าปริมาณของ Si69 แทบจะไม่มีผลต่อค่า T_{m1} และค่า T_{m2} ของวัสดุคอมโพสิต

เมื่อพิจารณาถึงปริมาณผลึกจากตารางที่ 11 พบว่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของวัสดุคอมโพสิตมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของ Si69 ที่ใช้เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อปริมาณของ Si69 สูงขึ้นจะทำให้มีปริมาณของหมู่ที่จะเกิดปฏิกิริยาทำให้แบคทีเรียเซลลูโลสเกิดการยึดเกาะกับ PLA ได้ดีมากขึ้น ทำให้มีความสามารถในการเหนี่ยวนำให้เกิดผลึกได้ง่ายขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ดีนั่นเอง [19]

4.2.4 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA



รูปที่ 25 TGA thermograms ของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของ BC

TGA thermograms ของ PLA และวัสดุคอมโพสิต PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส แสดงดังรูปที่ 25 และตารางที่ 12 พบว่าวัสดุคอมโพสิตมีอุณหภูมิเริ่มสลายตัวต่ำกว่า PLA เนื่องจากอุณหภูมิเริ่มสลายตัวของแบคทีเรียเซลลูโลสมีค่าต่ำกว่า PLA จึงทำให้วัสดุคอมโพสิตมีอุณหภูมิเริ่มสลายตัวลดลง การใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้วัสดุคอมโพสิตมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงขึ้นตามปริมาณการใช้ Si69 ที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการมีอยู่ของซิลิกอน Si เพิ่มขึ้น ซึ่ง Si เป็นสารอนินทรีย์ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ติดนั่นเอง [24] และเมื่อสังเกตค่าอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด พบว่าการเพิ่มปริมาณของ Si69 จะทำให้อุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกันกับค่าอุณหภูมิเริ่มสลายตัว

ตารางที่ 12 เสถียรภาพทางความร้อนที่ได้จากการทดสอบ TGA ของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ปริมาณต่างๆ

Sample	T _{onset} (°C)	T _d (°C)	Residue (wt%)
PLA	279.48	335.58	0.42
SiBC(1)	228.38	333.94	4.09
SiBC(3)	230.47	334.57	5.41
SiBC(5)	263.10	350.5	6.70
PLA/7SiBC(1)	220.12	304.25	0.58
PLA/7SiBC(3)	231.82	308.96	0.76
PLA/7SiBC(5)	252.14	340.26	0.91

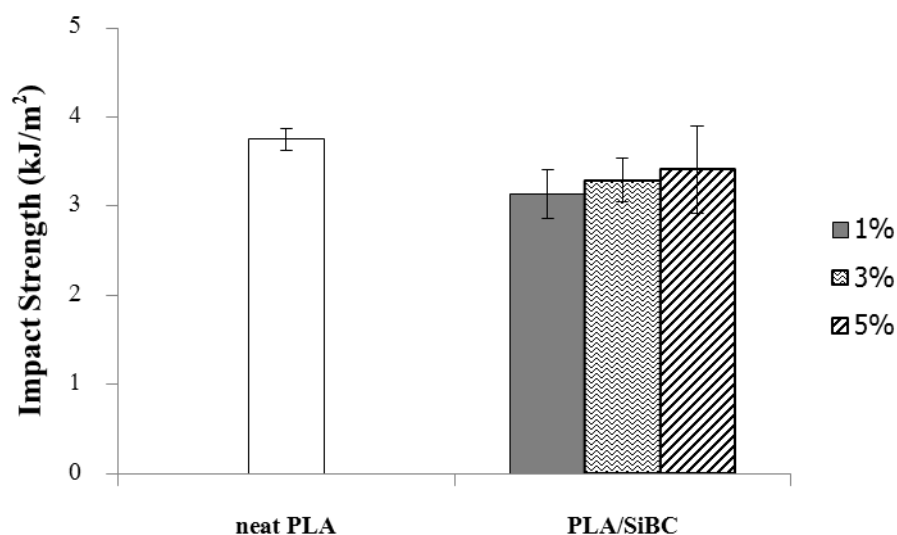
เมื่อพิจารณาเนื้อหาของ PLA เทียบกับวัสดุคอมโพสิตพบว่าวัสดุคอมโพสิตมีปริมาณเถ้าสูงกว่า PLA เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของแบคทีเรียเซลลูโลสจะเกิดการแตกออกของโครงสร้างโมเลกุลพอลิเมอร์ (depolymerisation) การขจัดน้ำ (dehydration) และเกิดการสลายตัว (decomposition) ของหน่วยไกลโคซิด (glycosyl units) ตามด้วยการเกิดเถ้า [32] เมื่อพิจารณาปริมาณของ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่าปริมาณเถ้ามากขึ้นเมื่อใช้ Si69 มีปริมาณสูงขึ้น เนื่องจากว่า Si69 ประกอบไปด้วยอะตอมของ Si ซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อนค่อนข้างสูง แต่ปริมาณเถ้าก็ไม่ได้แตกต่างกันมากนักเพราะปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสที่เติมลงไปเท่ากัน แสดงว่าปริมาณเถ้าที่เหลืออยู่ของวัสดุคอมโพสิตนั้นขึ้นอยู่กับแบคทีเรียเซลลูโลสเป็นหลัก ซึ่งสอดคล้องกับผล TGA ที่ได้จาก 4.1.4

4.2.5 สมบัติเชิงกล

4.2.5.1 การทดสอบการกระแทก (Impact testing)

จากรูปที่ 26 แสดงความต้านทานต่อแรงกระแทกของวัสดุคอมโพสิตพบว่า สมบัติเชิงกลทางด้านความต้านทานต่อแรงกระแทกของวัสดุคอมโพสิตที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณต่างๆ จะมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ PLA ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่าแบคทีเรียเซลลูโลสจะเป็นจุดเริ่มต้นของการแตกหักของวัสดุคอมโพสิต ซึ่งอาจเกิดจากแบคทีเรีย

เซลลูโลสเกิดการรวมกลุ่มกัน ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ในการเกิดจุดรวมแรงเค้น (stress concentrator) พลังงานเพียงเล็กน้อยก็อาจทำให้เกิดการแตกหักได้ [33] นอกจากนี้วัสดุคอมโพสิตมีความต้านทานต่อแรงกระแทกที่ลดลงเนื่องจากเมื่อมีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสลงไปทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ความเหนียว (toughness) ของคอมโพสิตมีค่าลดลงทำให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าลดลงด้วย [28] อีกทั้งการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสลงไป PLA จะเป็นจุดรวมแรงเค้นดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น เมื่อได้รับแรงกระแทกอย่างทันทีทันใดวัสดุคอมโพสิตจึงเกิดการแตกหักแบบสมบูรณ



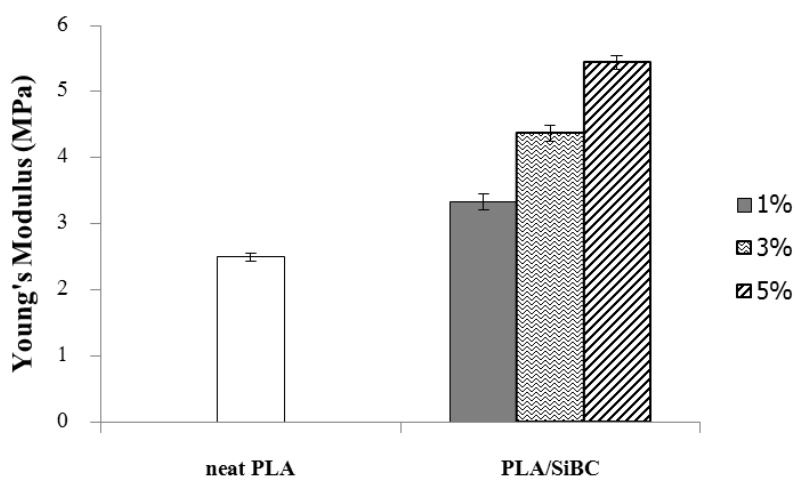
รูปที่ 26 ความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA และ PLA ที่เติมแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของ BC

อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสไม่ได้ทำให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกตกลงมากนัก เนื่องจากการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวที่ตีระหว่างเฟสของ PLA และแบคทีเรียเซลลูโลส จึงมีความสามารถในการส่งผ่านแรงที่ดี นอกจากนี้เมื่อพิจารณาปริมาณของ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่า เมื่อปริมาณของ Si69 เพิ่มขึ้นจะทำให้วัสดุคอมโพสิตมีค่าความต้านทานต่อแรงกระแทกสูงขึ้น แสดงให้เห็นถึงการยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ดีขึ้น ทำให้สามารถช่วยรับแรงกระแทกได้ดี จึงทำให้สรุปได้ว่าการใช้ Si69 ที่ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลสในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้คอมโพสิตมีความสามารถในการรับแรงกระแทกได้ดีที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการ

ทดสอบ SEM ในรูปที่ 23 ซึ่ง PLA/7SiBC(5) มีความต้านทานต่อแรงกระแทก $3.41 \pm 0.49 \text{ kJ/m}^2$ โดยมีความต้านทานต่อแรงกระแทกตกลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ PLA

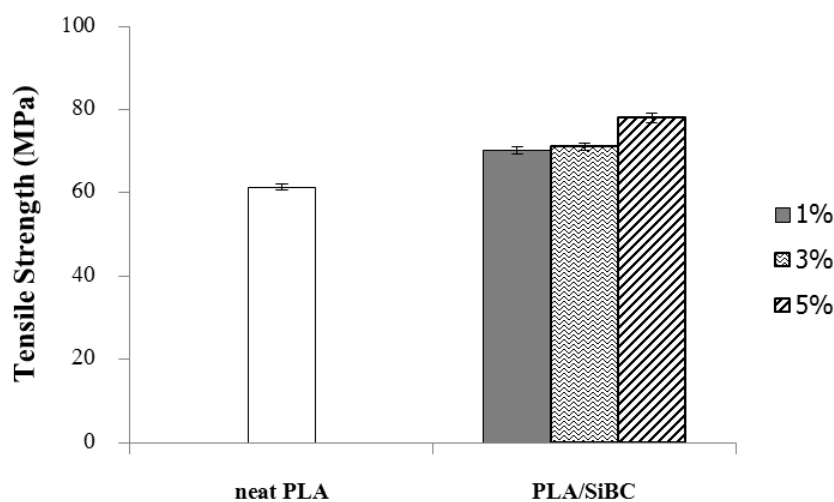
4.2.5.2 การทดสอบการดึงยึด (Tensile testing)

มอดูลัสของ PLA และคอมโพสิตของ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA และใช้ Si69 ที่ปริมาณต่างๆ ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสดังแสดงในรูปที่ 27 พบว่ามอดูลัสของ PLA มีค่าน้อยกว่าวัสดุคอมโพสิต ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากค่ามอดูลัสของแบคทีเรียเซลลูโลสมีค่าประมาณ $78 \pm 17 \text{ GPa}$ [35] จึงมีผลทำให้ค่ามอดูลัสของวัสดุคอมโพสิตมีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบปริมาณของ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่าการใช้ Si69 ในปริมาณมากขึ้นในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้คอมโพสิตมีค่ามอดูลัสสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการทดสอบ DSC ที่ว่าปริมาณความเป็นผลึกของคอมโพสิตมากขึ้นเมื่อปริมาณของ Si69 เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้ค่ามอดูลัสของคอมโพสิตสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวจะเป็นการเพิ่มพันธะไฮโดรเจนแก่ระบบทำให้ประพืดตัวเป็น nucleating site ที่ดีในการก่อตัวของนิวเคลียสของผลึก PLA [36] ซึ่งการใช้ Si69 ที่ปริมาณสูงก็เป็น การเพิ่มพันธะไฮโดรเจนแก่ระบบมากขึ้น ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ Si69 จะทำให้ค่ามอดูลัสของวัสดุคอมโพสิตเพิ่มขึ้น โดยคอมโพสิตที่ทำให้มีมอดูลัสสูงที่สุดคือ PLA/7SiBC(5) ซึ่งทำให้มีมอดูลัสสูงถึง $5.45 \pm 0.10 \text{ MPa}$ โดยมีมอดูลัสสูงชันอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับ PLA

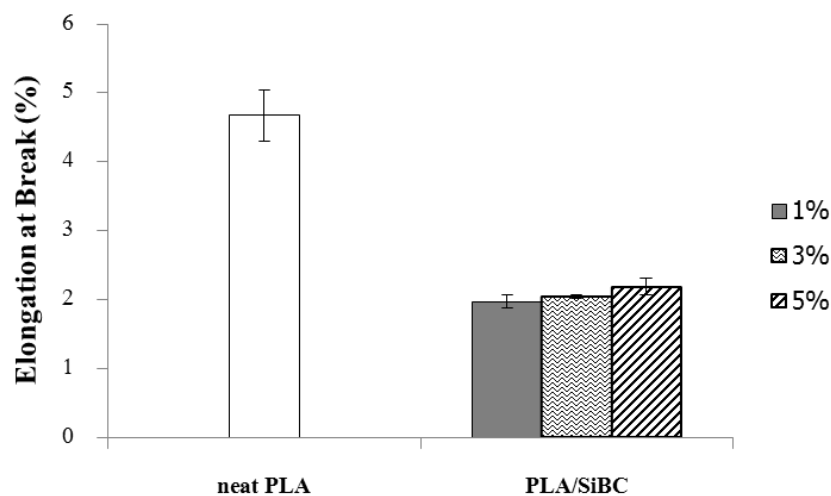


รูปที่ 27 มอดูลัสของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของ BC

ความต้านทานต่อแรงดึงของ PLA และคอมโพสิตดังแสดงในรูปที่ 28 พบว่าคอมโพสิตทั้งหมดจะมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่า PLA เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ดีของคอมโพสิตทำให้การถ่ายเทแรงไปยังแบคทีเรียเซลลูโลสเกิดขึ้นได้ดีซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 23 ความแข็งแรงต่อการดึงของ PLA/SiBC มีค่าสูงขึ้นเมื่อมีการใช้ Si69 ในปริมาณที่สูงขึ้น เนื่องจากว่าการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นทำให้การยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA เกิดขึ้นได้ดี ยิ่งปริมาณ Si69 มากขึ้นก็จะยิ่งทำให้การยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสดีขึ้น โดยคอมโพสิตที่มีความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุดคือ PLA/7SiBC(5) ซึ่งมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงถึง 78.04 ± 1.15 MPa โดยมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับ PLA



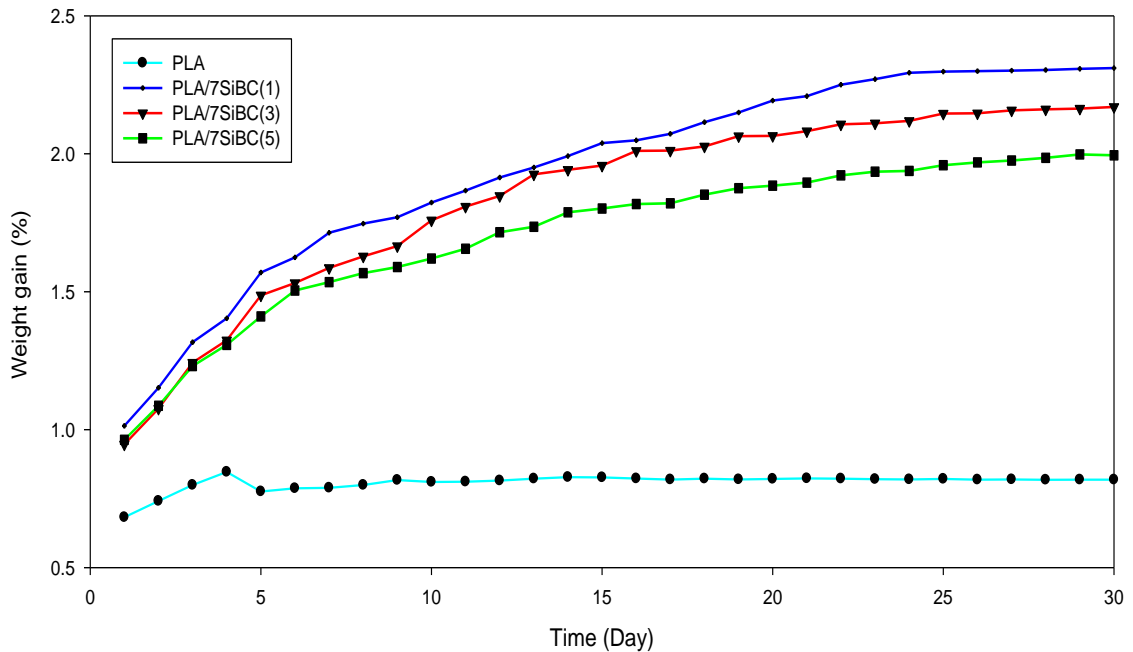
รูปที่ 28 ความต้านทานต่อแรงดึงของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของ BC



รูปที่ 29 เปอร์เซ็นต์การดึงยืดของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ปริมาณ 1.3 และ 5% โดยน้ำหนักของ BC

เปอร์เซ็นต์การดึงยืดของ PLA และคอมโพสิตแสดงดังรูปที่ 29 พบว่าวัสดุคอมโพสิตจะมีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยืดลดลงเมื่อเทียบกับ PLA เนื่องจากการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสเป็นการขัดขวางการเคลื่อนที่ผ่านกันของสายโซ่พอลิเมอร์จึงทำให้การยืดของวัสดุคอมโพสิตเกิดขึ้นได้ยากกว่า PLA เพราะเมื่อมีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสลงไปจะเป็นจุดรวมแรงเค้น (stress concentrator) ทำให้เกิดการแตกหักได้ง่ายขึ้น [33] นอกจากนี้การกระจายและแรงยึดเหนี่ยวระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA ที่ดีจะทำให้การเคลื่อนที่ผ่านกันของสายโซ่พอลิเมอร์เกิดขึ้นได้ยากยิ่งขึ้น จึงเป็นผลให้เปอร์เซ็นต์การดึงยืดลดลงเมื่อเติมแบคทีเรียเซลลูโลสลงไป และเมื่อเปรียบเทียบกันระหว่างปริมาณของ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่า เมื่อปริมาณของ Si69 มากขึ้นจะทำให้คอมโพสิตมีเปอร์เซ็นต์การดึงยืดเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

4.2.6 การดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต



รูปที่ 30 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักจากการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Silane coupling agent ชนิด Si69 ที่ปริมาณ 1 3 และ 5% โดยน้ำหนักของ BC

ผลการทดสอบการดูดซึมน้ำแสดงดังรูปที่ 30 พบว่า PLA บริสุทธิ์จะมีค่าการดูดซึมน้ำค่างที่ แต่เมื่อเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงด้วย Si69 จะทำให้การดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ถึงแม้ว่าแบคทีเรียเซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิลที่มีความชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งจะทำให้วัสดุคอมโพสิตมีการดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น แต่แบคทีเรียเซลลูโลสที่มีการปรับปรุงผิวด้วย Si69 ส่งผลให้วัสดุคอมโพสิตมีความเป็นผลึกสูงและหมู่ไฮดรอกซิลสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับเมทริกซ์ได้อย่างแข็งแรง น้ำจึงแพร่ผ่านบริเวณที่มีผลึกได้ยาก ดังนั้นเมื่อพิจารณาผลของปริมาณ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่า เมื่อใช้ Si69 ที่ปริมาณมากขึ้นจะทำให้การดูดซึมน้ำลดลง เนื่องจากการใช้ Si69 ที่ปริมาณมากขึ้นจะทำให้มีปริมาณผลึกสูงมากขึ้น (สังเกตได้จากตารางที่ 11) ทำให้บริเวณที่เป็นอสัณฐานของคอมโพสิตลดลง ส่งผลให้น้ำแพร่ผ่านได้ยากขึ้น [19] นอกจากนี้การปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสด้วย Si69 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นก็เป็นการเพิ่มคุณสมบัติความไม่ชอบน้ำของแบคทีเรียเซลลูโลสเพิ่มขึ้น จึงทำให้การดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิตลดลง

จากการศึกษาทางด้านสัณฐานวิทยา เอกลักษณ์ทางความร้อน เสถียรภาพทางความร้อน สมบัติเชิงกล และการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต สามารถสรุปได้ว่าการใช้ Si69 ที่ปริมาณสูงที่สุดใน การปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้คอมโพสิตมีสมบัติต่างๆ ดีกว่าการใช้ในปริมาณน้อย ซึ่งปริมาณ Si69 ที่เหมาะสมในการใช้ปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสคือ 5% โดยน้ำหนักของ แบคทีเรียเซลลูโลส ดังนั้นการวิจัยในส่วนที่ 3 จะใช้แบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ในการเสริมแรง PLA และใช้ Si69 ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลสในการ ปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลส เพื่อเปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆ กับการใช้แบคทีเรียเซลลูโลส โดยที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว

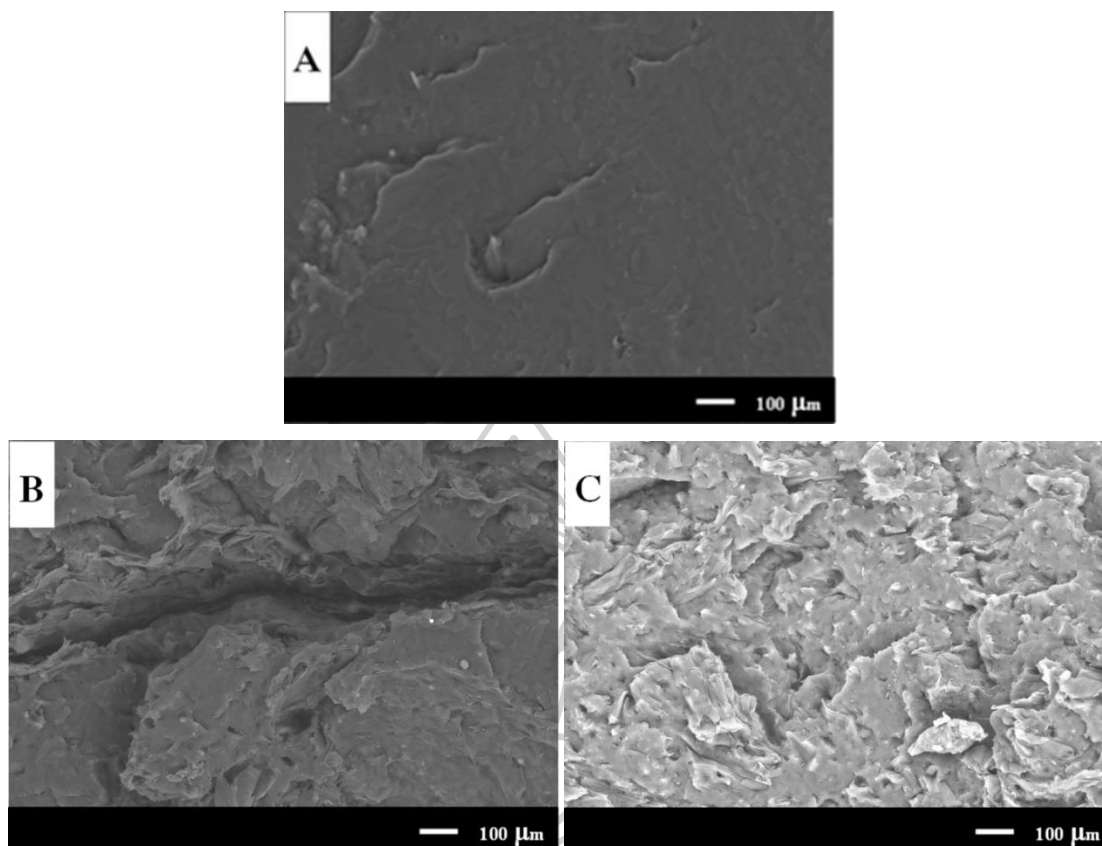


4.3 ผลของการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลส

ส่วนที่ 3 นี้เป็นส่วนสุดท้ายของงานวิจัยชิ้นนี้ ซึ่งจะใช้ผลที่ได้จากส่วนที่ 1 และส่วนที่ 2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสเทียบกับแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวที่ใช้ในการเสริมแรงให้กับ PLA โดยจะใช้ไซเลนชนิด Si69 ปริมาณ 5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลสในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลส โดยนำแบคทีเรียเซลลูโลสไปแช่ในสารละลายผสมน้ำ/เอทานอล (40/60 โดยปริมาตร) ที่มีการเติม Si69 5 % โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส แล้วปรับค่า pH ให้เป็นกลาง จากนั้นทำการกวนปั่นด้วยเครื่อง Mechanical stirrer แล้วทำการล้างด้วยน้ำกลั่น หลังจากนั้นนำแบคทีเรียเซลลูโลสที่แขวนลอยไปผ่านกระบวนการ Freeze drying ดังที่อธิบายไว้ในหัวข้อ 3.5.1.1 จากนั้นนำแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวและที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวแล้วที่ปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ไปผสมกับ PLA ด้วยเครื่องโฮโมจิไนเซอร์โดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลาย จากนั้นระเหยไดคลอโรมีเทนออกเพื่อให้ได้แผ่นคอมโพสิตด้วยเทคนิค Solution casting แล้วนำแผ่นคอมโพสิตที่ได้ไปตัดเป็นชิ้นเล็กๆแล้วขึ้นรูปชิ้นงานด้วยกระบวนการ Injection molding จากนั้นพิสูจน์เอกลักษณ์ของคอมโพสิตโดยทดสอบมาตรฐานวิทยาและวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค SEM และ EDX ทดสอบสมบัติเชิงกลโดยใช้เทคนิค Tensile testing และ Impact testing ทดสอบสมบัติทางความร้อนโดยใช้เทคนิค DSC และ TGA และศึกษาการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต



4.3.1 ลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุคอมโพสิต PLA

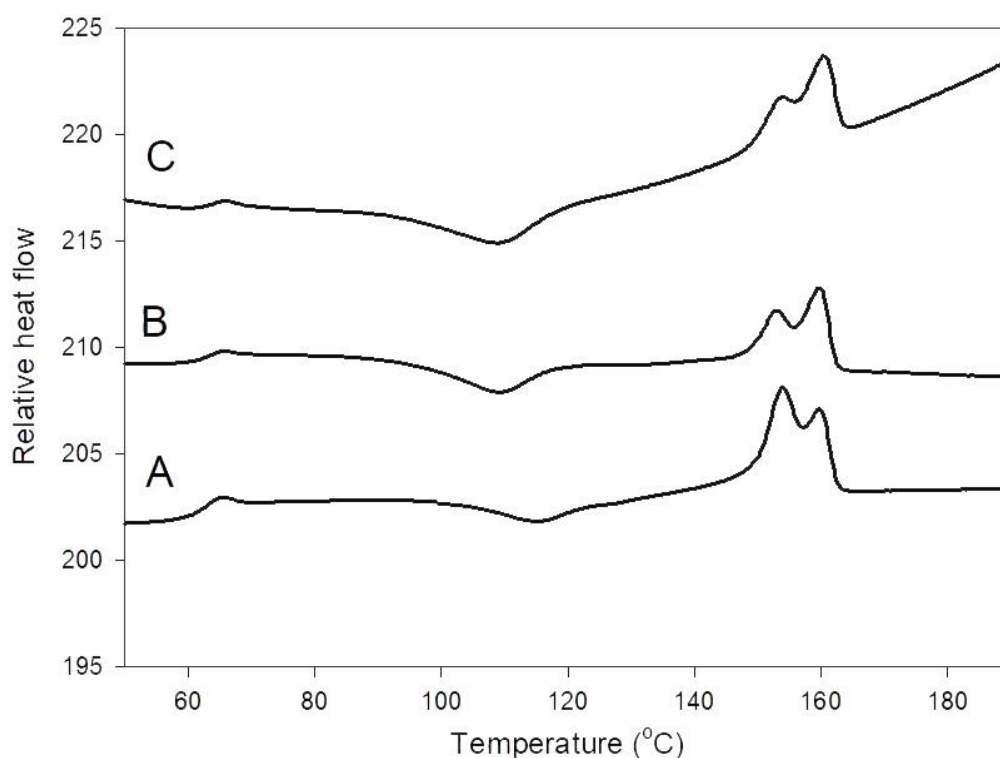


รูปที่ 31 SEM photographs ของ (A) PLA (B) PLA/7BC และ (C) PLA/7SiBC(5)

วัสดุคอมโพสิต PLA ที่ขึ้นรูปด้วยกระบวนการ Injection molding โดยใช้แม่พิมพ์ที่เรียยเซลลูโลสที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 และไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวที่ปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA เพื่อเสริมแรงให้กับวัสดุคอมโพสิต เมื่อนำชิ้นงานที่ถูกทำให้แตกหักหลังจากจุ่มในไนโตรเจนเหลว ไปถ่ายภาพด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า สามารถวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาได้ดังรูปที่ 31 จากรูปที่ 31(A) เป็นภาพ SEM แสดงภาคตัดขวางของ PLA ซึ่งพบว่าจะมีลักษณะเรียบและมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันของเนื้อพอลิเมอร์ แต่เมื่อมีการเติมแม่พิมพ์ที่เรียยเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว พบว่าภาคตัดขวางมีความขรุขระมากขึ้นเนื่องจากมีการเติมแม่พิมพ์ที่เรียยเซลลูโลส แต่อย่างไรก็ตามช่องว่างระหว่างเฟส (void) ที่เกิดขึ้นระหว่างเฟสของแม่พิมพ์ที่เรียยเซลลูโลสกับ PLA นั้นแสดงถึงความไม่เข้ากันระหว่างแม่พิมพ์ที่เรียยเซลลูโลสและ PLA ซึ่งสังเกตได้จากรูปที่ 31(B) แต่เมื่อมีการปรับปรุงพื้นผิวของแม่พิมพ์ที่เรียยเซลลูโลสด้วย Si69 พบว่าความขรุขระบนภาคตัดขวางของวัสดุคอมโพสิตจะเป็นดังที่แสดงในรูปที่ 31(C) ซึ่งจะเห็นว่าความขรุขระเพิ่มมากขึ้น แต่จะพบช่องว่างระหว่างสองเฟสลดน้อยลงแสดงให้เห็นถึงการยึดติดกันดีระหว่าง 2 เฟสซึ่งแสดงให้เห็นถึงความเข้ากันได้และแม่พิมพ์ที่เรียย

เซลลูโลสมีการกระจายตัวที่ดีในเนื้อ PLA นอกจากนี้ยังพบลักษณะการแตกหักที่เส้นใย แสดงว่าการยึดติดระหว่างเส้นใยกับพอลิเมอร์ดีกว่าวัสดุคอมโพสิตที่เติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุง

4.3.2 เอกลักษณะทางความร้อนของวัสดุคอมโพสิต PLA



รูปที่ 32 DSC thermograms ของ (A) PLA (B) PLA/7BC และ (C) PLA/7SiBC(5)

จากรูปที่ 32 และตารางที่ 13 ซึ่งเป็น DSC thermogram และตารางสรุปเอกลักษณ์ทางความร้อนที่ได้จากการทดสอบ DSC ของ PLA และวัสดุคอมโพสิต PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ยังไม่ได้ปรับปรุงผิวและที่ปรับปรุงผิวด้วย Si69 พบว่า T_g ของวัสดุคอมโพสิตแทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับ PLA ส่วนค่า T_{cc} ของวัสดุคอมโพสิตจะมีค่าลดลง ทั้งนี้การลดลงของค่า T_{cc} จะมากหรือน้อยนั้นจะขึ้นอยู่กับแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟส ซึ่งจากรูปที่ 31 ซึ่งเป็นผลการทดสอบ SEM พบว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของวัสดุคอมโพสิตที่ใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวนั้นไม่ตึงเมื่อเทียบกับการใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 เพราะมีช่องว่างเกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA จึงเป็นผลทำให้ค่า T_{cc} ลดลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แตกต่างจากค่า T_{cc} ของวัสดุคอมโพสิตที่ใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ที่ลดลงมากกว่า เนื่องจากเกิดความเข้ากันได้ระหว่างเฟสของแบคทีเรียเซลลูโลสและ PLA ที่

ดีกว่า ซึ่งเป็นไปได้ว่าพอลิเมอร์คอมโพสิตที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงนั้นทำให้เกิดการเหนียวนำสายโซ่พอลิเมอร์ให้เกิดเป็นผลึกตามแนวตั้งฉากกับแบคทีเรียเซลลูโลส (transcrystallization) [19]

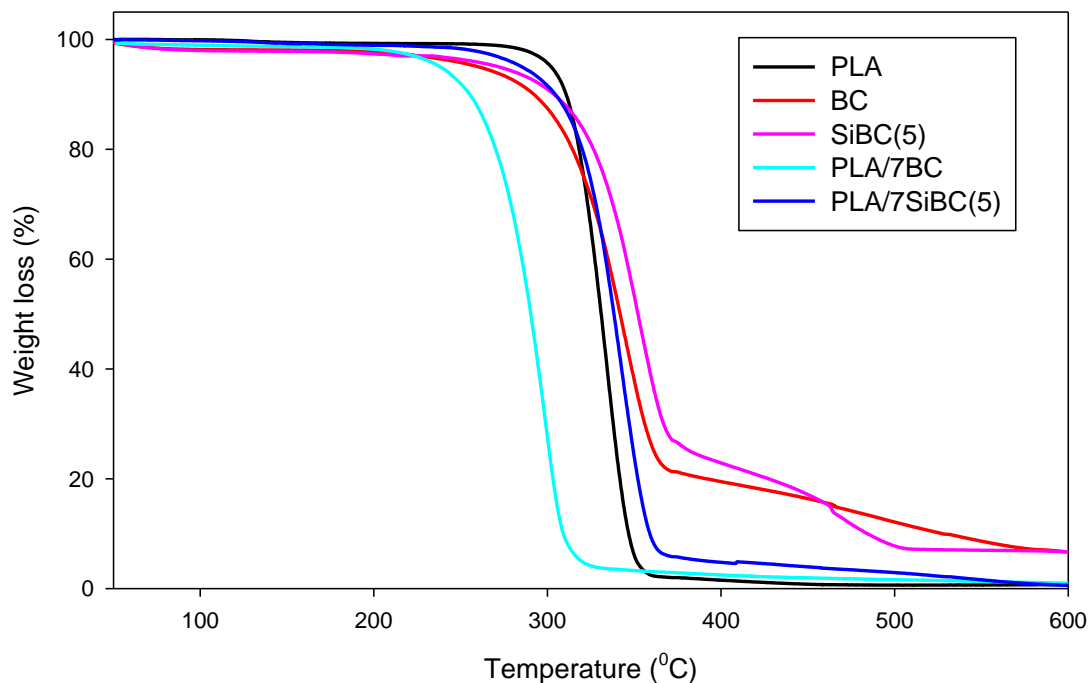
เมื่อพิจารณาค่า T_{m1} ของ PLA และวัสดุคอมโพสิตพบว่าค่า T_{m1} ของวัสดุคอมโพสิตแทบจะไม่เปลี่ยนแปลงเลยเมื่อเทียบกับ PLA เป็นผลอันเนื่องมาจากการหลอมของผลึกที่เกิดจากการอบอ่อนภายในกระบวนการให้ความร้อน ค่า T_{m1} ของวัสดุคอมโพสิตที่เติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวลดลงน้อยมากเป็นผลเนื่องมาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ไม่ดีนัก [31] ส่วนวัสดุคอมโพสิตที่เติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 นั้นจะมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสกับ PLA ที่ดีกว่า จึงทำให้ค่า T_{m1} มีค่าลดลงมากกว่าส่งผลทำให้เกิดผลึกที่มีขนาดเล็กลงซึ่งสัมพันธ์กับค่า T_{cc} ของวัสดุคอมโพสิตที่ลดลง ทำให้เกิดผลึกได้ง่ายขึ้นแต่เกิดการอบอ่อนที่น้อยลง ส่วน T_{m2} ซึ่งเป็นอุณหภูมิการหลอมเหลวปกติของผลึก PLA จะไม่ค่อยมีการเปลี่ยนแปลง

เมื่อพิจารณาถึงปริมาณผลึกจากตารางที่ 13 พบว่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของวัสดุคอมโพสิตมีค่าเพิ่มขึ้นแต่เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของวัสดุคอมโพสิตที่เติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว จะมีค่าน้อยกว่าการใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 เนื่องจากการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้แบคทีเรียเซลลูโลสเกิดความเข้ากันได้กับ PLA มากขึ้น ทำให้มีความสามารถในการเหนียวนำให้เกิดผลึกได้ง่ายกว่า ซึ่งเป็นผลมาจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ดีนั่นเอง [19]

ตารางที่ 13 เอกลักษณ์ทางความร้อนที่ได้จากการทดสอบ DSC ของ PLA และ PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงและที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69

Sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	Crystallinity (%)
PLA	63.13	114.63	151.40	157.92	32.27
PLA/7BC	63.20	113.95	151.37	157.58	34.61
PLA/7SiBC(5)	62.13	109.25	150.24	158.27	35.59

4.3.3 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA



รูปที่ 33 TGA thermograms ของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลล์ูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69

TGA thermograms ของ PLA และวัสดุคอมโพสิต PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลล์ูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 แสดงดังรูปที่ 33 และตารางที่ 14 พบว่าวัสดุคอมโพสิตมีอุณหภูมิเริ่มสลายตัวต่ำกว่า PLA เนื่องจากอุณหภูมิเริ่มสลายตัวของแบคทีเรียเซลล์ูโลสมีค่าต่ำกว่า PLA จึงทำให้วัสดุคอมโพสิตมีอุณหภูมิเริ่มสลายตัวลดลง ดังนั้นการเติมแบคทีเรียเซลล์ูโลสให้กับ PLA จึงทำให้อุณหภูมิเริ่มสลายตัวลดลงอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อมีการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลล์ูโลสทำให้วัสดุคอมโพสิตมีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงขึ้น เนื่องจากการมีอยู่ของซิลิกอน Si ซึ่ง Si เป็นสารอนินทรีย์ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีนั่นเอง [24] และเมื่อสังเกตค่าอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด พบว่ามีแนวโน้มเป็นไปในทางเดียวกันกับค่าอุณหภูมิเริ่มสลายตัว โดยการเติมแบคทีเรียเซลล์ูโลสจะทำให้คอมโพสิตมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดลดลง แต่การใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวให้กับแบคทีเรียเซลล์ูโลสก็ทำให้อุณหภูมิการสลายตัวสูงสุดเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับคอมโพสิตที่มีการเติมแบคทีเรียเซลล์ูโลสที่ไม่ผ่านการปรับปรุง แต่อย่างไรก็ตามอุณหภูมิการสลายตัวที่สูง

ที่สุดก็ยังมีค่าต่ำกว่า PLA เนื่องมาจากสมบัติเฉพาะตัวของแบคทีเรียเซลลูโลสที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น

ตารางที่ 14 เสถียรภาพทางความร้อนที่ได้จากการทดสอบ TGA ของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69

Sample	T _{onset} (°C)	T _d (°C)	Residue (wt%)
PLA	279.48	335.58	0.42
BC	221.95	341.91	6.68
SiBC(5)	263.10	350.50	6.70
PLA/7BC	204.84	292.11	0.88
PLA/7SiBC(5)	252.14	340.26	0.91

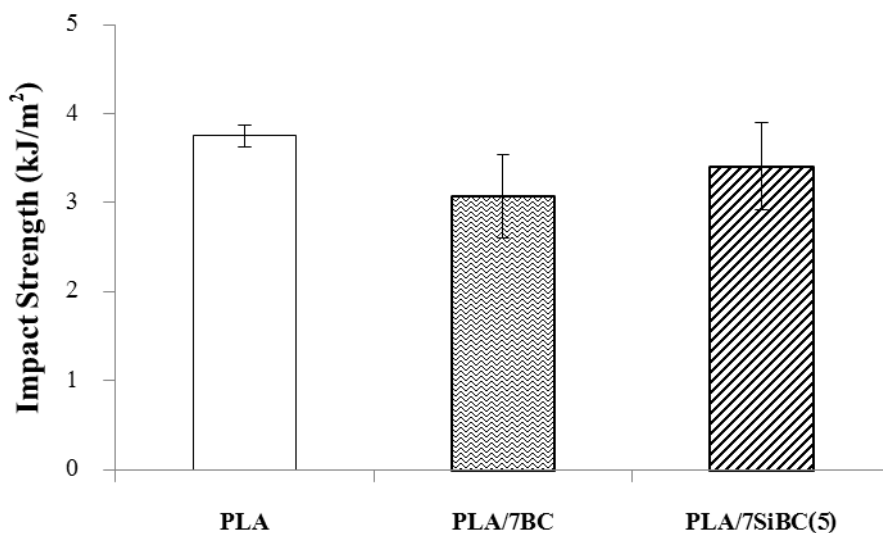
เมื่อพิจารณาเนื้อหาของ PLA เทียบกับวัสดุคอมโพสิตพบว่าวัสดุคอมโพสิตมีปริมาณเถ้าสูงกว่า PLA ค่อนข้างมาก เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของแบคทีเรียเซลลูโลสจะเกิดการแตกออกของโครงสร้างโมเลกุลพอลิเมอร์ (depolymerisation) การขจัดน้ำ (dehydration) และเกิดการสลายตัว (decomposition) ของหน่วยไกลโคซิล (glycosyl units) ตามด้วยการเกิดเถ้า [32] และเมื่อมีการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสด้วย Si69 นั้นพบว่าปริมาณเถ้ามีค่ามากขึ้นเมื่อเทียบกับ PLA/7BC เนื่องจากว่า Si69 ประกอบไปด้วยอะตอมของ Si ซึ่งมีเสถียรภาพทางความร้อนค่อนข้างสูงจึงทำให้มีปริมาณเถ้ามากกว่าแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว

4.3.4 สมบัติเชิงกล

4.3.4.1 การทดสอบการกระแทก (Impact testing)

จากรูปที่ 34 แสดงความต้านทานต่อแรงกระแทกของวัสดุคอมโพสิตพบว่า สมบัติเชิงกลทางด้านความต้านทานต่อแรงกระแทกของวัสดุคอมโพสิตที่มีการใช้แบคทีเรียเซลลูโลสจะมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ PLA ทั้งนี้สามารถอธิบายได้ว่า แบคทีเรียเซลลูโลสทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ความเหนียว (toughness) ของวัสดุคอมโพสิตมีค่าลดลงเป็นผลให้ความต้านทานต่อแรงกระแทกมีค่าลดลงด้วย [33] นอกจากนี้ยังสามารถสังเกตเห็นได้จากรูปที่ 31 ภาพ SEM แสดงเฟสของแบคทีเรียเซลลูโลสและ PLA มีความเข้ากันได้ดีมี Interfacial adhesion ที่ดีจึงเกิดการส่งผ่านแรงไปยังแบคทีเรียเซลลูโลสได้ดี [34] แต่อย่างไรก็ตามการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสลงใน PLA จะ

เป็นจุดเริ่มต้นของการแตกหักของวัสดุคอมโพสิต ซึ่งอาจเกิดจากแบคทีเรียเซลลูโลสเกิดการรวมกลุ่มกัน ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ในการเกิดจุดรวมแรงเค้น (stress concentrator) พลังงานเพียงเล็กน้อยก็อาจทำให้วัสดุคอมโพสิตเกิดการแตกหักได้ [33]



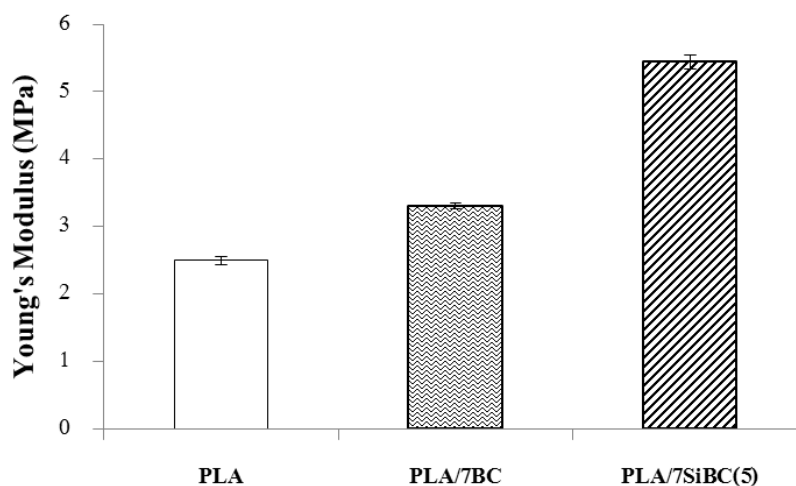
รูปที่ 34 ความต้านทานต่อแรงกระแทกของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69

นอกจากนี้ยังสังเกตได้ว่าการใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวจะมีความต้านทานต่อแรงกระแทกที่ต่ำกว่าการใช้ Si69 ปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลส แสดงให้เห็นว่า Si69 มีส่วนช่วยให้การยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA ดีขึ้น ทำให้สามารถช่วยรับแรงกระแทกได้ดี จึงทำให้สรุปได้ว่าการใช้ Si69 ในการปรับปรุงผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้คอมโพสิตมีความสามารถในการรับแรงกระแทกได้ดีกว่าการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว ซึ่ง PLA/7SiBC(5) มีความต้านทานต่อแรงกระแทก 3.41 ± 0.49 kJ/m² โดยมีความทนทานต่อแรงกระแทกลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ PLA

4.3.4.2 การทดสอบการดึงยืด (Tensile testing)

มอดูลัสของ PLA และคอมโพสิตที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ยังไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ดังแสดงในรูปที่ 35 พบว่ามอดูลัสของ PLA มีค่าน้อยกว่าวัสดุคอมโพสิต ทั้งนี้เป็นผลเนื่องมาจากค่ามอดูลัสของแบคทีเรียเซลลูโลสมีค่าประมาณ 78 ± 17 GPa [35] นอกจากนี้การเติมแบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณที่มากพอ จะทำให้ความหนาแน่นในการเกิด

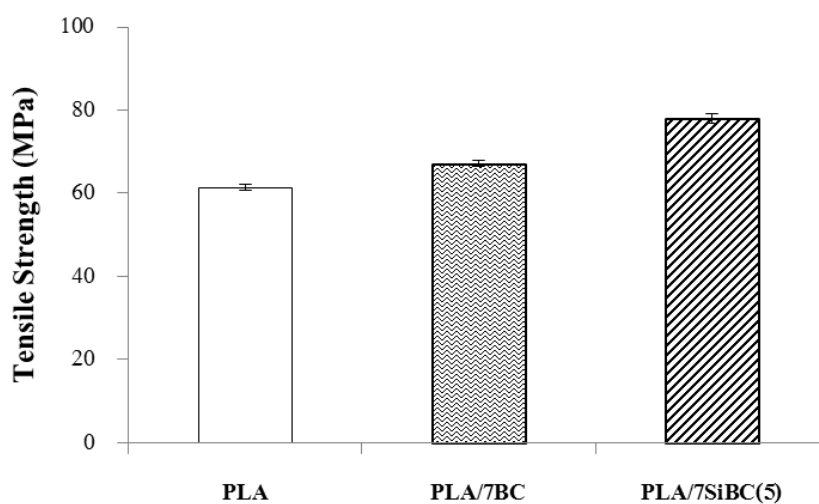
Nucleation มากขึ้นส่งผลต่อการเกิด Transcrystallization รอบแบบที่เรียเซลลูโลสทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกของวัสดุคอมโพสิตเพิ่มขึ้น [19] จึงมีผลทำให้ค่ามอดูลัสของวัสดุคอมโพสิตมีค่าเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวแบบที่เรียเซลลูโลสทำให้คอมโพสิตมีค่ามอดูลัสสูงกว่าแบบที่เรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการทดสอบ DSC ที่ว่าปริมาณความเป็นผลึกของคอมโพสิตที่เติมแบบที่เรียเซลลูโลสที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 มีค่ามากกว่าวัสดุคอมโพสิตที่เติมแบบที่เรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิว จึงเป็นผลให้ค่ามอดูลัสของ PLA/7SiBC(5) สูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากแบบที่เรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวจะเป็นการเพิ่มพันธะไฮโดรเจนแก่ระบบทำให้ประพืดตัวเป็น Nucleating site ที่ดีในการก่อตัวของผลึก PLA [36] โดยการใช้ Si69 จะเป็นการเพิ่มพันธะไฮโดรเจนแก่ระบบที่ดีจึงทำให้คอมโพสิตมีค่ามอดูลัสที่สูงขึ้น โดยคอมโพสิตที่มีมอดูลัสสูงที่สุดคือ PLA/7SiBC(5) ซึ่งมีมอดูลัสสูงถึง 5.45 ± 0.10 MPa ซึ่งมีค่าสูงกว่ามอดูลัสของ PLA/7BC อย่างเห็นได้ชัด



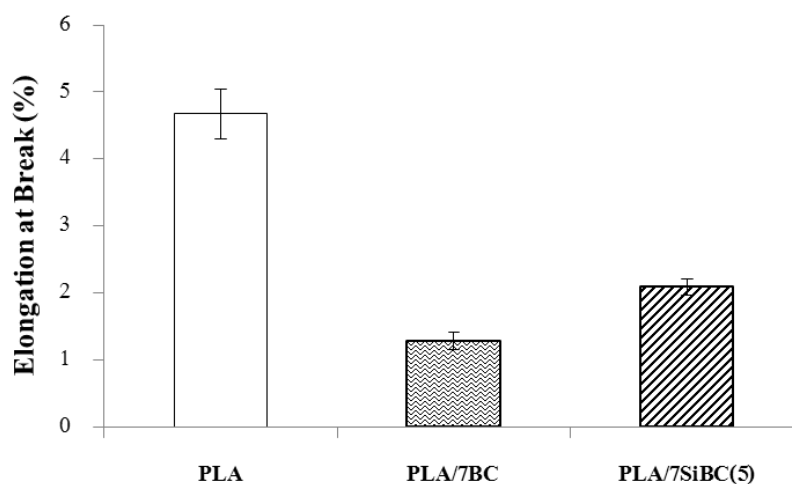
รูปที่ 35 มอดูลัสของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบบที่เรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69

ความต้านทานต่อแรงดึงของ PLA และคอมโพสิตดังแสดงในรูปที่ 36 พบว่าการเติมแบบที่เรียเซลลูโลสนั้นทำให้ความต้านทานต่อการดึงของคอมโพสิตสูงขึ้น เนื่องจากการเติมแบบที่เรียเซลลูโลสจะทำให้คอมโพสิตสามารถรับแรงและสามารถส่งผ่านแรงได้ดีขึ้นจึงทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงขึ้น สำหรับความต้านทานต่อแรงดึงของ PLA/7SiBC(5) มีค่าสูงกว่า PLA/BC เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสที่ดีของคอมโพสิตทำให้การถ่ายเทแรงไปยังแบบที่เรียเซลลูโลสเกิดขึ้นได้ดีซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 31 โดยสาเหตุที่ PLA/7SiBC(5) มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่า PLA/BC เนื่องจากว่าการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวแบบที่เรียเซลลูโลสนั้นทำให้การยึดเหนี่ยวระหว่างเฟส

ระหว่างแบคทีเรียเซลลูโลสกับ PLA เกิดขึ้นได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับการใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว โดยคอมโพสิตที่มีความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุดคือ PLA/7SiBC(5) ซึ่งมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงถึง 78.04 ± 1.15 MPa โดยมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงกว่า PLA และ PLA/7BC



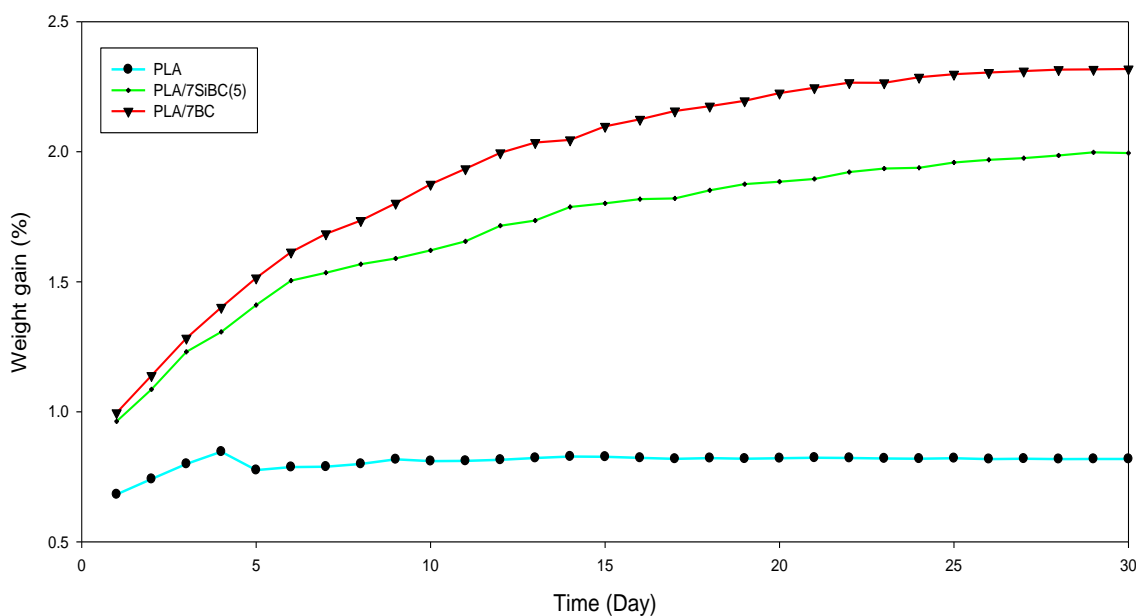
รูปที่ 36 ความต้านทานต่อแรงดึงของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69



รูปที่ 37 เปอร์เซนต์การดึงยืดของ PLA และ PLA ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69

เปอร์เซ็นต์การดึงยึดของ PLA และคอมโพสิตแสดงดังรูปที่ 37 พบว่าวัสดุคอมโพสิตจะมีค่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดลดลงเมื่อเทียบกับ PLA เนื่องจากการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสเป็นการขัดขวางการเคลื่อนที่ผ่านกันของสายโซ่พอลิเมอร์จึงทำให้การยึดของวัสดุคอมโพสิตเกิดขึ้นได้ยากกว่า PLA นอกจากนี้เมื่อมีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสลงไปจะเป็นจุดรวมแรงเค้น (stress concentrator) ทำให้เกิดการแตกหักได้ง่ายขึ้น [33] แต่เมื่อใช้ Si69 ในการปรับปรุงแบคทีเรียเซลลูโลสพบว่า PLA/7SiBC(5) มีเปอร์เซ็นต์การดึงยึดที่สูงกว่า PLA/7BC เนื่องมาจากการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างเฟสของคอมโพสิตดีกว่านั่นเอง ซึ่ง PLA/7SiBC(5) มีเปอร์เซ็นต์การดึงยึด $2.19 \pm 0.12\%$ ซึ่งมีค่าสูงกว่าเปอร์เซ็นต์การดึงยึดของ PLA/7BC

4.3.5 การดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต

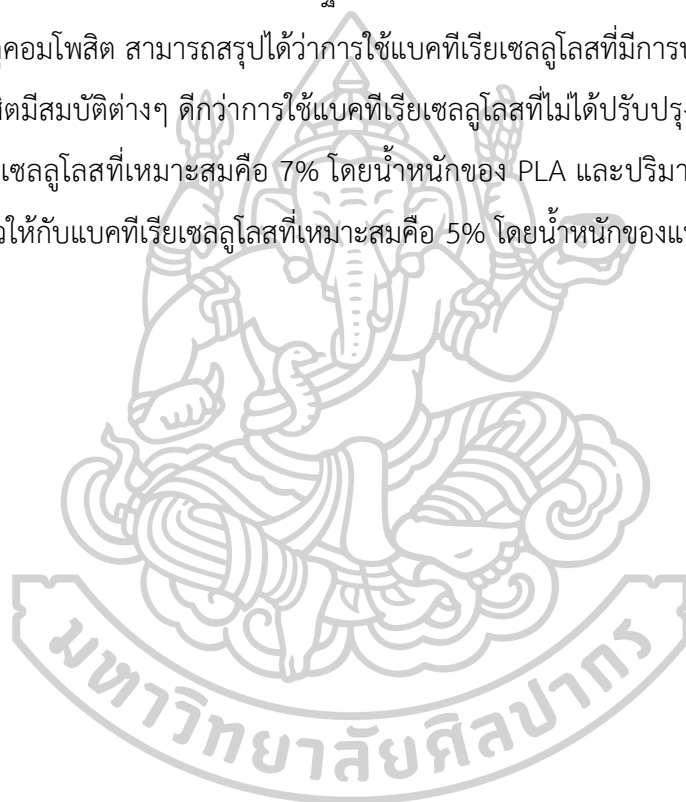


รูปที่ 38 การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักจากการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 และไม่ได้ผ่านการปรับปรุง

ผลการทดสอบแสดงดังรูปที่ 38 พบว่าวัสดุคอมโพสิตที่ไม่ได้เติมแบคทีเรียเซลลูโลสจะมีค่าการดูดซึมน้ำคงที่ เมื่อเติมแบคทีเรียเซลลูโลสทั้งที่ยังไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวและที่ปรับปรุงพื้นผิวแล้วจะทำให้การดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น เนื่องจากแบคทีเรียเซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิลที่มีความชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งจะทำให้วัสดุคอมโพสิตมีการดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการปรับปรุงพื้นผิวของ

แบบคทีเรียเซลลูโลสด้วย Si69 จะทำให้การดูดซึมน้ำลดลงเมื่อเทียบกับแบบคทีเรียเซลลูโลสที่ยังไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว เนื่องจากแบบคทีเรียเซลลูโลสที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 มีความเป็นผลึกสูงและหมู่ไฮดรอกซิลสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับเมทริกซ์ได้อย่างแข็งแรง น้ำจึงแพร่ผ่านบริเวณที่มีผลึกได้ยากขึ้น [19] นอกจากนี้การปรับปรุงพื้นผิวของแบบคทีเรียเซลลูโลสด้วย Si69 ก็ยังเป็นการเพิ่มคุณสมบัติความไม่ชอบน้ำของแบบคทีเรียเซลลูโลสให้เพิ่มขึ้น จึงทำให้การดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิตลดลง

จากการศึกษาทางด้านลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน สมบัติเชิงกล และการดูดซึมน้ำของวัสดุคอมโพสิต สามารถสรุปได้ว่าการใช้แบบคทีเรียเซลลูโลสที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 ทำให้คอมโพสิตมีสมบัติต่างๆ ดีกว่าการใช้แบบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว โดยปริมาณการเติมแบบคทีเรียเซลลูโลสที่เหมาะสมคือ 7% โดยน้ำหนักของ PLA และปริมาณของ Si69 ที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวให้กับแบบคทีเรียเซลลูโลสที่เหมาะสมคือ 5% โดยน้ำหนักของแบบคทีเรียเซลลูโลส



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาผลของชนิดของ Silane coupling agent และปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลส ที่มีต่อสมบัติต่างๆ ของวัสดุคอมโพสิตพบว่า การใช้ Silane coupling agent ชนิด Si69 และ APDES ในการสามารถปรับปรุงผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสได้ ซึ่งสามารถสังเกตได้จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค FT-IR และ EDX สำหรับการทดสอบด้วยเทคนิค SEM นั้นแสดงให้เห็นว่าการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้เห็นว่า แบคทีเรียเซลลูโลสนั้นสามารถยึดเหนี่ยวกับ PLA ได้ดีกว่าการใช้ APDES ซึ่งในทำนองเดียวกันการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสยังคงทำให้ปริมาณผลึก ความเสถียรทางความร้อน และ สมบัติเชิงกลของคอมโพสิตที่มากกว่า และการดูดซึมน้ำที่น้อยกว่าเมื่อเทียบกับ PLA composites ที่มีการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงและที่ผ่านการปรับปรุงโดยใช้ APDES

การเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสแทบจะไม่มีผลต่อค่า T_{m1} และ T_{m2} ของวัสดุคอมโพสิต แต่ทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น สำหรับการเพิ่มปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้ความเสถียรทางความร้อนลดลง ปริมาณแก้วนั้นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลส ในส่วนของการทดสอบสมบัติเชิงกลนั้น พบว่าการเพิ่มปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้คอมโพสิตมีความต้านทานต่อแรงกระแทก และเปอร์เซ็นต์การดึงยืดลดลง แต่ค่ามอดูลัส และความต้านทานต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลส นอกจากนี้จากการทดสอบการดูดซึมน้ำยังพบว่าการเพิ่มปริมาณของแบคทีเรียเซลลูโลสจะทำให้คอมโพสิตดูดซึมน้ำเพิ่มขึ้น

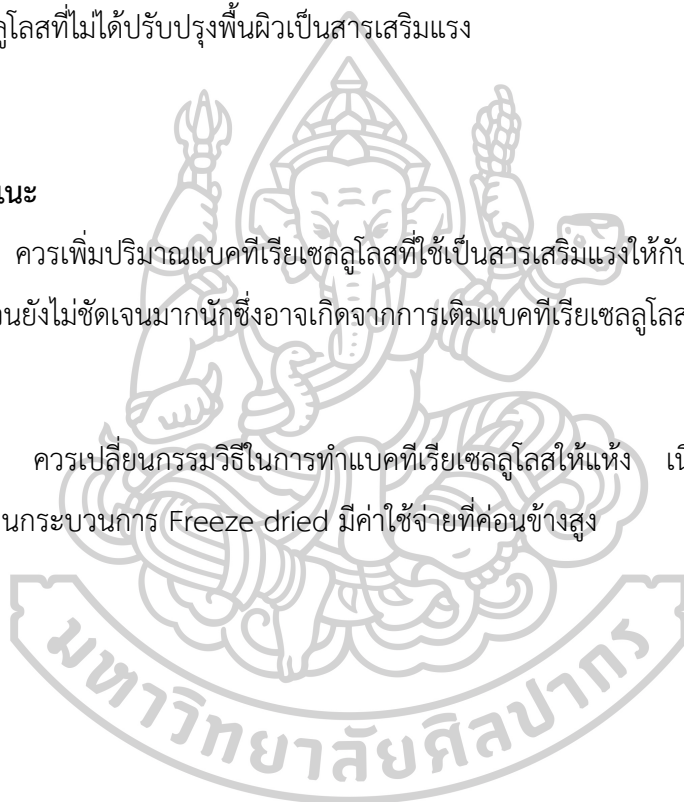
จากการศึกษาผลของปริมาณ Silane coupling agent พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ Si69 แทบจะไม่มีผลต่อค่า T_{m1} และ T_{m2} ของวัสดุคอมโพสิต แต่ทำให้เปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณ Si69 จะทำให้ความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้น และปริมาณแก้วนั้นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Si69 ในส่วนของการทดสอบสมบัติเชิงกลนั้นพบว่าการเพิ่มปริมาณ Si69 จะทำให้ความต้านทานต่อแรงกระแทก มอดูลัส และความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น แต่เปอร์เซ็นต์การดึงยืดจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณของ Si69 นอกจากนี้จากการทดสอบการดูดซึมน้ำยังพบว่าการเพิ่มปริมาณของ Si69 จะทำให้คอมโพสิตดูดซึมน้ำลดลง นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใส่แบคทีเรียเซลลูโลสที่มีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารละลาย Si69 ที่ปริมาณ

5% โดยน้ำหนักของแบคทีเรียเซลลูโลส และที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว โดยใช้แบคทีเรียเซลลูโลสปริมาณ 7% โดยน้ำหนักของ PLA ในการเสริมแรงให้กับ PLA พบว่าการใช้ Si69 ในการปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสนั้นช่วยให้แบคทีเรียเซลลูโลสยึดเหนี่ยวกับ PLA ได้ดีกว่าการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว การปรับปรุงพื้นผิวของแบคทีเรียเซลลูโลสทำให้ปริมาณผลึกเสถียรภาพทางความร้อน ความต้านทานต่อแรงกระแทก โมดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึงยึด และเปอร์เซ็นต์การดึงยึดสูงกว่าแบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว ในขณะที่การดูดซึมน้ำของคอมโพสิตที่ใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 จะมีค่าน้อยกว่าคอมโพสิตที่ใช้แบคทีเรียเซลลูโลสที่ไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิวเป็นสารเสริมแรง

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรเพิ่มปริมาณแบคทีเรียเซลลูโลสที่ใช้เป็นสารเสริมแรงให้กับ PLA เนื่องจากผลการทดสอบบางส่วนยังไม่ชัดเจนมากนักซึ่งอาจเกิดจากการเติมแบคทีเรียเซลลูโลสในปริมาณที่ค่อนข้างน้อย

5.2.2 ควรเปลี่ยนกรรมวิธีในการทำแบคทีเรียเซลลูโลสให้แห้ง เนื่องจากการนำแบคทีเรียเซลลูโลสไปผ่านกระบวนการ Freeze dried มีค่าใช้จ่ายที่ค่อนข้างสูง



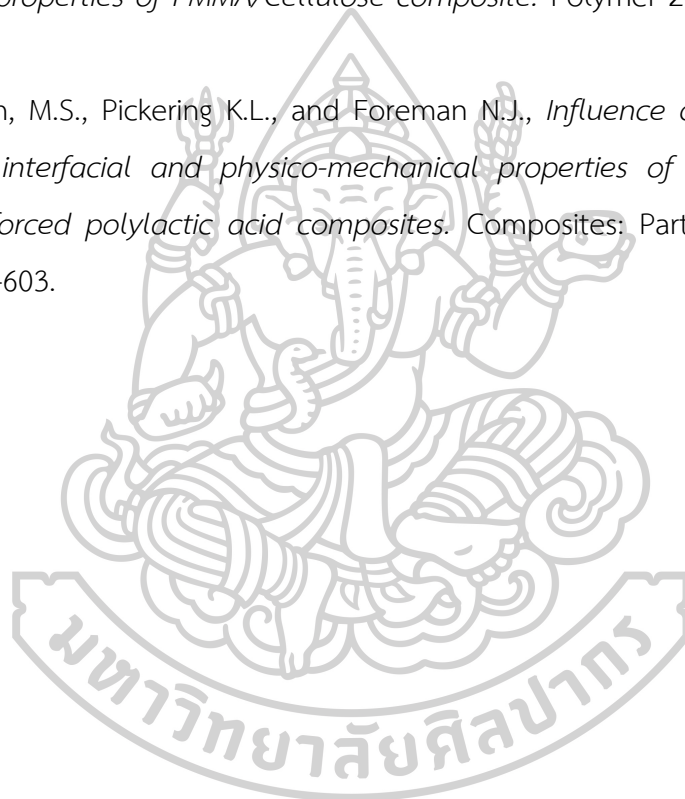
รายการอ้างอิง

1. Gunti, R., Prasad, A., and Gupta A., *Preparation and Properties of Successive Alkali Treated Completely Biodegradable Short Jute Fiber Reinforced PLA Composites*. Polymer Composites 2015. 2015.
2. Awal, A., Rana M., and Sain M., *Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites*. 2014. 2014(80): p. 87-95.
3. พอลิแลกติกแอซิด (polylactic acid) (PLA). 15 มิถุนายน 2558]; Available from: http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2555/amacro30355mk_ch2.
4. Martins, I., Sandra P., Lúcia O., Carmen S., Carlos P., and Alessandro G., *New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose*. 2009. 2009(69): p. 2163-2168.
5. พอลิเมอร์ วัสดุเอนกประสงค์. 13 มิถุนายน 2558]; Available from: <http://www.vcharkarn.com/varticle/18774/>.
6. วัสดุที่เรียกว่า คอมโพสิต (composites) คือวัสดุประเภทใด. 13 มิถุนายน 2558]; Available from: <http://www.mtec.or.th/index.php/2013-05-29-09-06-21/2013-10-29-04-40-02/169>.
7. พลาสติกชีวภาพ (Bioplastic). 13 มิถุนายน 2558; Available from: <http://library.dip.go.th/Industrial%20Innovation/www/innonew0-01.html>.
8. อมรรัตน์ เลิศวรสิริกุล, *Poly(lactic acid): Polyester from Renewable Resources*. 2554: ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขต บางเขน.
9. Rubino, M. and Lim L., *Processing technologies for poly(lactic acid)*. Polymer Science 2008. 2008(33): p. 820-852.
10. Lopes, M.S., Jardini A.L., and Filho R.M., *Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications*. Chemical Engineering Transactions 2014. 2014(38): p. 331-336.
11. Anders, S. and Mikael S., *Pro-perties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*. Polymer Science 2002. 2002(27): p. 1123 -1163.
12. PLA, N., เทคโนโลยีของประเทศผู้นำด้านพลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ. 2558.

13. Bledzki, A. and Gassan J., *Composites reinforced with cellulose based fibres*. Polymer Science 1999. 1999(24): p. 221–274.
14. นายพัฒนพงษ์ วันจันทิก, การผลิตเซลลูโลสจากน้ำคั้นจากเปลือกสับประรดโดยเชื้อ *Acetobactor.*, in เทคโนโลยีชีวภาพ 2543, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตบางเขน.
15. Kabir, M.H., Wang H.H., and Lau K.T., *Cardona Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites*. Composites Part B: Engineering 2012. 2012(43): p. 2883-2892.
16. Gomes, A., Matsuo T., Koichi G., and Junji O., *Development and effect of alkali treatment on tensile properties of curaua fiber green composites*. Applied Science and Manufacturing, 2007. 2007(38): p. 1811-1820.
17. Goriparthi, B.K., Suman K.S., and Mohan R.N., *Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites*. Applied Science and Manufacturing 2012. 2012(43): p. 1800-1808.
18. Jonoobi, M., Harun J., Mathew P., and Oksman K., *Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion*. Composites Science and Technology 2010. 2010(70): p. 1742–1747.
19. Meechai, L., Sommai P., and Sarote S., *Particle size of ground bacterial cellulose affecting mechanical, thermal, and moisture barrier properties of PLA/BC biocomposites*. Energy Procedia 2014. 2014(56): p. 211 – 218.
20. Martins, M.G., Magina S.P., Freire S.R., Neto C.P., and Gandini A.A., *New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose*. Composites Science and Technology 2009. 2009(69): p. 2163–2168.
21. Peltola, H., Paakkonen E., Jetsu P., and Heinemann S., *Wood based PLA and PP composites: Effect of fibre type and matrix polymer on fibre morphology dispersion and composite properties*. Applied Science and Manufacturing, 2013. 2014(61): p. 13-22.
22. Soykeabkaew, N., Laosat N., Ngaokla A., Yodsuwan N., and Tunkasiri T., *Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites*. Composites Science and Technology 2012. 2012(72): p. 845–852.
23. Cho, M.J. and Park B.D., *Tensile and thermal properties of nanocellulose*

- reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposites*. Industrial and Engineering Chemistry, 2011. 2011(17): p. 36–40.
24. Jandas, P.J., Nayak S.K., and Srivastava S.H., *Effect of Surface Treatments of Banana Fiber on Mechanical, Thermal, and Biodegradability Properties of PLA/Banana Fiber Biocomposites*. Polymer Composite 2011.
 25. Yonghui, Z. and Mizi F., *Recycled tyre rubber-thermoplastic composites through interface optimisation*. RSC Advances, 2017. 2017(47): p. 29263-29270.
 26. Mustafa, A.G. and Yaser D., *Fabrication and enhanced mechanical properties of porous PLA/PEG copolymer reinforced with bacterial cellulose nanofibers for soft tissue engineering applications*. Polymer Testing, 2017. 2017(61): p. 114-131.
 27. Pu Liu, L. and Ning Yang X., *Preparation and characterization of a photocatalytic antibacterial material: Graphene oxide/TiO₂/bacterial cellulose nanocomposite*. Carbohydrate Polymers, 2017. 2017(174): p. 1078-1086.
 28. Iuliana, S., Raluca N.D., and Heli K., *Influence of fiber modifications on PLA/fiber composites. Behavior to accelerated weathering*. Composites Part B, 2016. 2016(92): p. 19-27.
 29. Natinee, L., Dolmalik J., and Manus S., *Hybridized Reinforcement of Natural Rubber with Silane-Modified Short Cellulose Fibers and Silica*. Applied Polymer Science, 2011. 2011(120): p. 3242–3254.
 30. Jonny, J.B., Matthew W., and Marc D., *Aligned unidirectional PLA/bacterial cellulose nanocomposite fibre reinforced PDLLA composites*. Reactive & Functional Polymers, 2014. 2014(85): p. 185-192.
 31. Omar, F., Andrzej K.B., and Hans P.F., *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010*. Progress in Polymer Science, 2012. 2012(37): p. 1552– 1596.
 32. Johnsy, G. and Ramana K.V., *Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites*. Biological Macromolecules, 2011. 2011(48): p. 50-57.
 33. Ons, C. and Sami B., *Cellulose nanofibrils/polyvinyl acetate nanocomposite adhesives with improved mechanical properties*. Carbohydrate Polymers, 2017. 2017(156): p. 64-70.
 34. Liliana, C.T., Ricardo J.B., and Eliane T., *Transparent bionanocomposites with*

- improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly(lactic acid) through a simple approach. Green Chemistry, 2011. 2011(13): p. 419–427.*
35. Supachok, T., Franck Q., and Masaya N., *Effective Young's Modulus of Bacterial and Microfibrillated Cellulose Fibrils in Fibrous Networks. Biomacromolecules, 2012. 2012(13): p. 1340–1349.*
36. Anju, V.P. and Sunil K.N., *Impact of Bis-(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulphide on the properties of PMMA/Cellulose composite. Polymer 2017. 2017(119): p. 224-237.*
37. Islam, M.S., Pickering K.L., and Foreman N.J., *Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites. Composites: Part A, 2010. 2010(41): p. 596–603.*

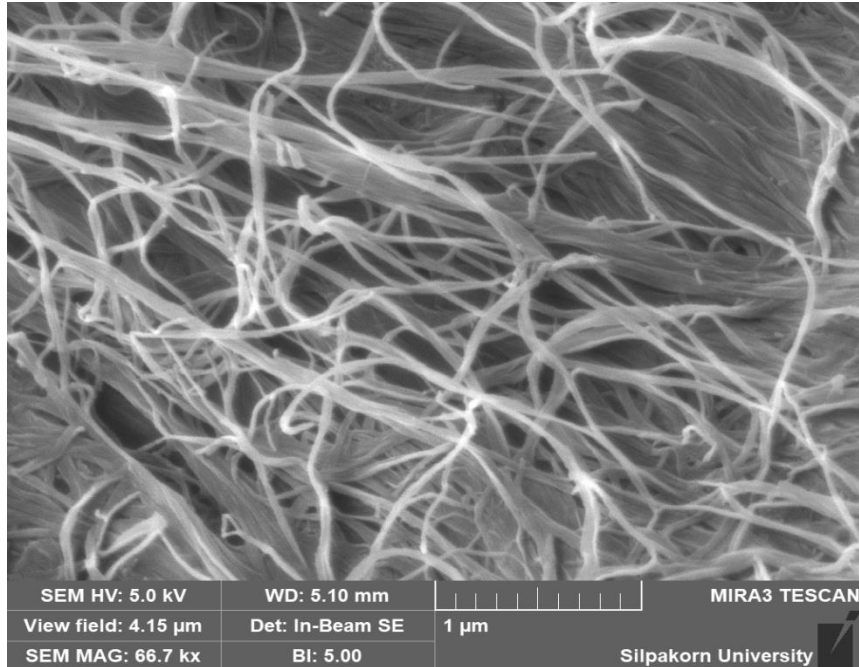




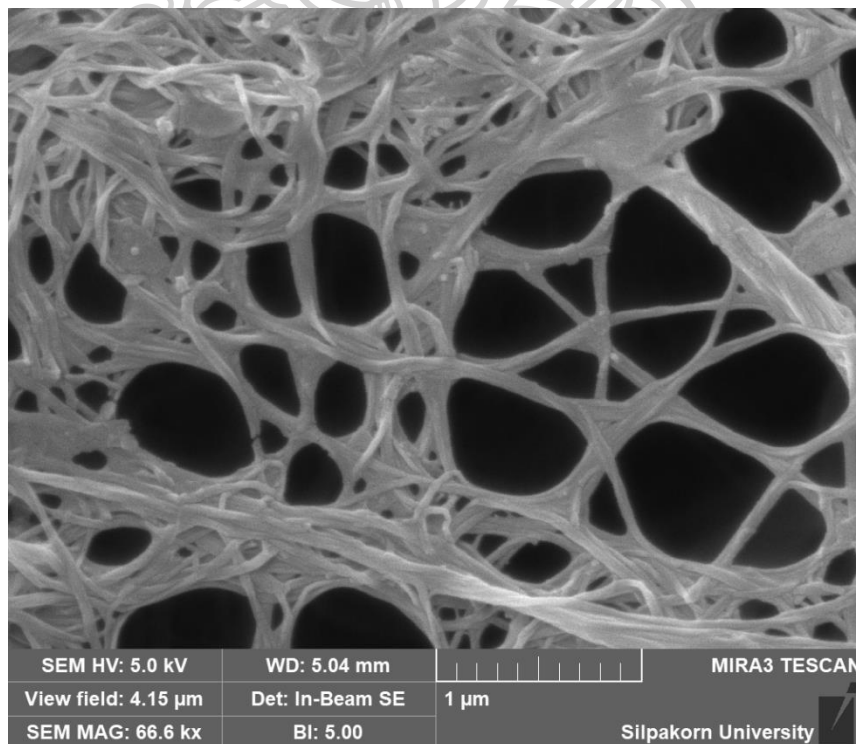
ภาคผนวก



ภาคผนวก ก.1 SEM photographs ของ BC หลังจากขั้นตอนการผ่านกระบวนการ Freeze dried ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า และ BC ที่ละลายออกจาก PLA



ภาพที่ 1 SEM photograph ของ BC ที่ผ่านกระบวนการ Freeze dried



ภาพที่ 2 SEM photograph ของ BC ที่ละลายออกจาก PLA

ภาคผนวก ก.2 ตารางแสดงสมบัติเชิงกลของ PLA และ PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยแบคทีเรียเซลลูโลส ที่ยังไม่ได้ปรับปรุงพื้นผิว และที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย Si69 และ APDES

	Impact Strength (kJ/m ²)	Young's Modulus (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)
PLA	3.75±0.12	2.49±0.06	61.34±0.69	4.68±0.37
PLA/1SiBC(5)	3.74±0.95	4.28±0.05	66.96±0.83	3.47±0.21
PLA/4SiBC(5)	3.62±0.29	4.75±0.10	70.77±0.94	3.34±0.10
PLA/7SiBC(5)	3.41±0.49	5.45±0.10	78.04±1.15	2.19±0.12
PLA/1APDBC(5)	3.48±0.38	2.61±0.07	62.39±0.64	2.26±0.26
PLA/4APDBC(5)	3.15±0.45	2.89±0.07	66.80±0.68	2.24±0.15
PLA/7APDBC(5)	3.04±0.29	4.18±0.06	72.41±0.67	2.09±0.07
PLA/7SiBC(1)	3.14±0.28	3.34±0.12	70.27±0.93	1.97±0.09
PLA/7SiBC(3)	3.29±0.24	4.37±0.12	71.08±0.99	2.04±0.03
PLA/7BC	3.07±0.47	3.30±0.06	67.13±0.70	1.29±0.13



ภาคผนวก ก.3 ตารางค่าการดูดซึมน้ำของ PLA และ PLA composites จากการทดลองตอนที่ 1

ระยะ เวลา (วัน)	น้ำหนักของชิ้นงานที่เพิ่มขึ้น (%wt)							
	PLA	PLA/1SiBC	PLA/4SiBC	PLA/7SiBC	PLA/1APDBC	PLA/4APDBC	PLA/7APDBC	PLA/7BC
1	0.6823	0.6959	0.8368	0.9633	0.7081	0.9337	0.9779	0.9962
2	0.7413	0.7407	0.9493	1.0864	0.7696	1.0502	1.1038	1.1396
3	0.7994	0.8113	1.0779	1.2304	0.8250	1.1800	1.2613	1.2831
4	0.8467	0.8560	1.1207	1.3075	0.8656	1.2998	1.3708	1.4015
5	0.7758	0.8878	1.2173	1.4105	0.9528	1.3681	1.4976	1.5148
6	0.7876	0.9087	1.2890	1.5045	0.9478	1.4230	1.5716	1.6141
7	0.7891	0.9206	1.3000	1.5345	0.9617	1.4929	1.6154	1.6845
8	0.7995	0.9425	1.3438	1.5675	0.9746	1.5412	1.6555	1.7355
9	0.8171	0.9574	1.3727	1.5896	0.9914	1.5724	1.7339	1.8021
10	0.8102	0.9654	1.4136	1.6206	1.0063	1.5786	1.7839	1.8752
11	0.8113	0.9803	1.4444	1.6556	1.0122	1.6216	1.8358	1.9346
12	0.8155	0.9952	1.4733	1.7156	1.0172	1.6688	1.8942	1.9957
13	0.8223	1.0002	1.5042	1.7356	1.0320	1.6955	1.9456	2.0355
14	0.8280	1.0171	1.5172	1.7876	1.0419	1.7126	1.9856	2.0458
15	0.8270	1.0250	1.5301	1.8016	1.0469	1.7455	2.0158	2.0975
16	0.8226	1.0350	1.5540	1.8176	1.0508	1.7657	2.0578	2.1246
17	0.8190	1.0419	1.5650	1.8206	1.0568	1.7617	2.0915	2.1567
18	0.8222	1.0499	1.5710	1.8517	1.0667	1.7766	2.1213	2.1755
19	0.8198	1.0519	1.5809	1.8755	1.0687	1.7954	2.1315	2.1957
20	0.8215	1.0548	1.6078	1.8846	1.0746	1.8216	2.1649	2.2255
21	0.8235	1.0538	1.6307	1.8955	1.0766	1.8515	2.1855	2.2458
22	0.8224	1.0568	1.6257	1.9218	1.0776	1.8612	2.2015	2.2656
23	0.8205	1.0618	1.6277	1.9352	1.0795	1.8811	2.2055	2.2649
24	0.8195	1.0628	1.6327	1.9380	1.0815	1.8942	2.2098	2.2866
25	0.8215	1.0648	1.6526	1.9588	1.0825	1.9125	2.2100	2.2979
26	0.8185	1.0638	1.6596	1.9688	1.0825	1.9235	2.2116	2.3046
27	0.8195	1.0658	1.6676	1.9754	1.0825	1.9348	2.2188	2.3100
28	0.8181	1.0668	1.6686	1.9854	1.0825	1.9565	2.2214	2.3155
29	0.8186	1.0678	1.6706	1.9975	1.0835	1.9588	2.2258	2.3166
30	0.8186	1.0698	1.6716	1.9947	1.0855	1.9601	2.2288	2.3180

ภาคผนวก ก.4 ตารางค่าการดูดซึมน้ำของ PLA และ PLA composites จากการทดลองตอนที่ 2

ระยะ เวลา (วัน)	น้ำหนักของชิ้นงานที่เพิ่มขึ้น (%wt)			
	PLA	PLA/7SiBC1	PLA/7SiBC3	PLA/7SiBC5
1	0.6823	1.0139	0.9466	0.9633
2	0.7413	1.1518	1.0762	1.0864
3	0.7994	1.3170	1.2431	1.2304
4	0.8467	1.4035	1.3241	1.3075
5	0.7758	1.5697	1.4871	1.4105
6	0.7876	1.6245	1.5316	1.5045
7	0.7891	1.7137	1.5864	1.5345
8	0.7995	1.7469	1.6282	1.5675
9	0.8171	1.7700	1.6654	1.5896
10	0.8102	1.8234	1.7588	1.6206
11	0.8113	1.8667	1.8084	1.6556
12	0.8155	1.9140	1.8474	1.7156
13	0.8223	1.9503	1.9256	1.7356
14	0.8280	1.9915	1.9418	1.7876
15	0.8270	2.0389	1.9571	1.8016
16	0.8226	2.0489	2.0104	1.8176
17	0.8190	2.0721	2.0114	1.8206
18	0.8222	2.1144	2.0267	1.8517
19	0.8198	2.1496	2.0638	1.8755
20	0.8215	2.1929	2.0648	1.8846
21	0.8235	2.2090	2.0819	1.8955
22	0.8224	2.2503	2.1067	1.9218
23	0.8205	2.2704	2.1105	1.9352
24	0.8195	2.2936	2.1191	1.9380
25	0.8215	2.2976	2.1458	1.9588
26	0.8185	2.2996	2.1468	1.9688
27	0.8195	2.3017	2.1573	1.9754
28	0.8181	2.3037	2.1611	1.9854
29	0.8186	2.3077	2.1639	1.9975
30	0.8186	2.3107	2.1696	1.9947

ภาคผนวก ก.5 ตารางค่าการดูดซึมน้ำของ PLA และ PLA composites จากการทดลองตอนที่ 3

ระยะ เวลา (วัน)	น้ำหนักของชิ้นงานที่เพิ่มขึ้น (%wt)		
	PLA/7SiBC1	PLA/7SiBC5	PLA/7BC
1	0.6823	0.9633	0.9962
2	0.7413	1.0864	1.1396
3	0.7994	1.2304	1.2831
4	0.8467	1.3075	1.4015
5	0.7758	1.4105	1.5148
6	0.7876	1.5045	1.6141
7	0.7891	1.5345	1.6845
8	0.7995	1.5675	1.7355
9	0.8171	1.5896	1.8021
10	0.8102	1.6206	1.8752
11	0.8113	1.6556	1.9346
12	0.8155	1.7156	1.9957
13	0.8223	1.7356	2.0355
14	0.8280	1.7876	2.0458
15	0.8270	1.8016	2.0975
16	0.8226	1.8176	2.1246
17	0.8190	1.8206	2.1567
18	0.8222	1.8517	2.1755
19	0.8198	1.8755	2.1957
20	0.8215	1.8846	2.2255
21	0.8235	1.8955	2.2458
22	0.8224	1.9218	2.2656
23	0.8205	1.9352	2.2649
24	0.8195	1.9380	2.2866
25	0.8215	1.9588	2.2979
26	0.8185	1.9688	2.3046
27	0.8195	1.9754	2.3100
28	0.8181	1.9854	2.3155
29	0.8186	1.9975	2.3166
30	0.8186	1.9947	2.3180



ภาคผนวก ข
การนำเสนอผลงานวิจัย

ท-1 การประชุมวิชาการ International Polymer Conference of Thailand (PCT-6-)



RUBCOM-P27

Preparation and properties of bacterial cellulose reinforced poly(lactic acid) composite

Nungruthai Preamnim¹, Nattawut Chaiyut^{1*}, Bussarin Ksapabutr^{1*}

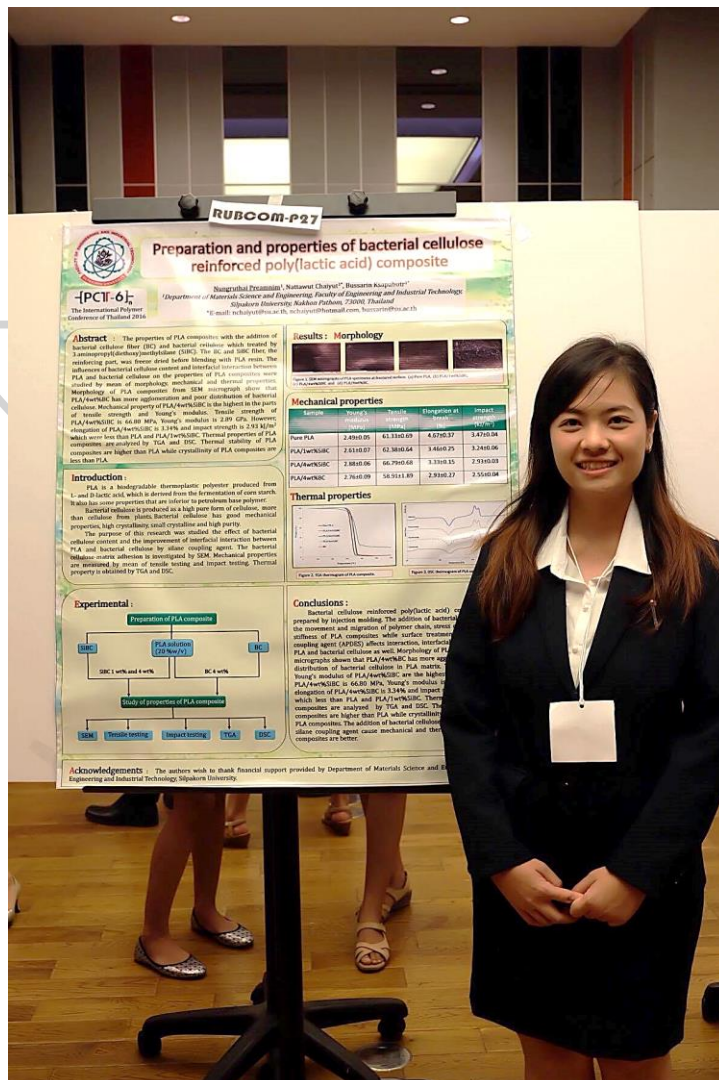
¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, 73000, Thailand

*E-mail: nchaiyut@su.ac.th, nchaiyut@hotmail.com, bussarin@su.ac.th

Abstract

This research studied the properties of PLA composites with the addition of bacterial cellulose fiber (BC) and bacterial cellulose which treated by 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane (SiBC). The BC and SiBC fiber, the reinforcing part, was freeze dried before blending with PLA resin. The influences of bacterial cellulose content and interfacial interaction between PLA and bacterial cellulose on the properties of PLA composites were studied by mean of morphology, mechanical and thermal properties. Morphology of PLA composites from SEM micrograph show that PLA/4wt%BC has more agglomeration and poor distribution of bacterial cellulose. Mechanical property of PLA/4wt%SiBC is the highest in the parts of tensile strength and Young's modulus. Tensile strength of PLA/4wt%SiBC is 66.80 MPa, Young's modulus is 2.89 GPa. However, elongation of PLA/4wt%SiBC is 3.34% and impact strength is 2.93 kJ/m² which were less than PLA and PLA/1wt%SiBC. Thermal properties of PLA composites are analyzed by TGA and DSC. Thermal stability of PLA composites are higher than PLA while crystallinity of PLA composites are less than PLA.

Keyword: Poly(lactic acid), Bacterial cellulose, Reinforced composites



RUBCOM-P27

Preparation and properties of bacterial cellulose reinforced poly(lactic acid) composite**Nungruthai Preammim**¹, Nattawut Chaiyut^{1*}, Bussarin Ksapabutr^{1*}¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, 73000, Thailand

*E-mail: nchaiyut@su.ac.th, nchaiyut@hotmail.com, bussarin@su.ac.th

Abstract

This research studied the properties of PLA composites with the addition of bacterial cellulose fiber (BC) and bacterial cellulose which treated by 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane (SiBC). The BC and SiBC fiber, the reinforcing part, was freeze dried before blending with PLA resin. The influences of bacterial cellulose content and interfacial interaction between PLA and bacterial cellulose on the properties of PLA composites were studied by mean of morphology, mechanical and thermal properties. Morphology of PLA composites from SEM micrograph show that PLA/4wt%BC has more agglomeration and poor distribution of bacterial cellulose. Mechanical property of PLA/4wt%SiBC is the highest in the parts of tensile strength and Young's modulus. Tensile strength of PLA/4wt%SiBC is 66.80 MPa, Young's modulus is 2.89 GPa. However, elongation of PLA/4wt%SiBC is 3.34% and impact strength is 2.93 kJ/m² which were less than PLA and PLA/1wt%SiBC. Thermal properties of PLA composites are analyzed by TGA and DSC. Thermal stability of PLA composites are higher than PLA while crystallinity of PLA composites are less than PLA.

Keyword: Poly(lactic acid), Bacterial cellulose, Reinforced composites**1. Introduction**

In the present, the human is experiencing environmental problems caused by waste materials which cannot degradable so that the use of biopolymer have been increasing due to biopolymer is biodegradable material which have a less disastrous effect on the environment in terms of greenhouse effect and other pollution compared to petroleum base [1]. Biopolymer is polymer which synthesized from natural ingredients such as rice, starch, sugarcane and corn. The synthesis of biopolymer has several ways. The fermentation of flour from agricultural raw materials is one of synthesis which popular because it has available materials in Thailand and low cost. Biopolymer which used widely are Thermo Plastic Starch (TPS), Polylactic acid (PLA) and Polyhydroxyalkanoates (PHA) [2].

PLA is a biodegradable thermoplastic polyester produced from L- and D-lactic acid, which is derived from the fermentation of corn starch [1]. PLA is one of biopolymers available today which have similar properties as petroleum based polymers. However, PLA softens at lower temperatures and It also has some properties that are inferior to petroleum base polymer [3].

Cellulose is the most abundant natural homopolymer which is considered to be one of the most promising renewable resources. Cellulose derived from plant that has been used extensively as a reinforcing filler in polymer matrix [4]. In addition, cellulose can synthesized by certain bacteria. Although there are the same chemical structure but different composition between bacterial cellulose and cellulose derived from plants. BC is produced as a high pure form of cellulose, more environmentally friendly, and demands less energetic methods than cellulose from plants for purification. In comparison, the bacterial cellulose has better mechanical properties, higher crystallinity, smaller crystalline and higher purity. The most important properties of bacterial cellulose are their mechanical

strength, water content, high degree of crystallinity and high purity [5,6].

Biodegradable composites of PLA reinforced with natural fibers have been extensively studied by several researchers [1,2]. Although natural fibers can offer the resulting composites many advantages, the usually polar fibers have inherently low compatibility with non-polar polymer matrices [2]. The incompatibility may cause problems in the composite processing and material properties. Hydrogen bonds may form between the hydrophilic fibers, and thus the fibers tend to agglomerate into bundles and unevenly distribute throughout the non-polar polymer matrix during compounding. There is also insufficient wetting of fibers by the non-polar polymer matrices, resulting in weak interfacial adhesion. As a result, the stress transfer efficiency from the matrix to the reinforcing fibers is decreased [3].

Surface modification techniques such as physical treatments using solvent extraction or physico-chemical treatments like the use of corona and plasma discharges or laser and UV bombardment further chemical modifications both by direct and grafting by free radical or ionic polymerization also have been attempted by various researchers [7,8].

In this study, bacterial cellulose was chemically modified using silane coupling agent which was 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane (APDES) in order to improve interfacial interaction between PLA and bacterial cellulose. The influences of bacterial cellulose content and bacterial cellulose surface treatment on the properties of the composites were evaluated by mechanical and thermal properties.

2. Experimental**2.1 Materials**

Poly(lactic acid) used in this study was purchased from NatureWorks[®] Ingco[™] (3051D Injection grade) with specific gravity of 1.24

3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane (APDES) was purchased from Sigma-Aldrich with density of 0.916 g/ml and 97% assay.

2.2 Preparation of bacterial cellulose

Bacterial cellulose (BC) was prepared by fermenting the *Acetobacter Xylinum* in coconut water for 3 day in static culture containing 5% (w/w) sucrose, 0.5% (w/w) ammonium sulfate and 1% acetic acid. The BC were purified by boiling in a 0.5 M aqueous solution of Sodium Hydroxide for 15 min. The BC pellicle was washed with water several times.

2.3 Silane treatment

5 wt% (compared to bacterial cellulose) of respective silane coupling agent 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane (APDES) was added into a mixture of water-ethanol (40:60) system. The pH of the solution was adjusted to 4 with acetic acid and stirred continuously for 1 h. Then the bacterial cellulose was soaked in the above prepared solution for 3 h and washed with distilled water and then freeze dried.

2.4 Preparation of PLA composites

20% w/v of PLA was dissolved in dichloromethane. The solution was stirred continuously for 6 hr by mechanical stirrer. After that, certain amount of bacterial cellulose was added into the solution and mixed by homogenizer at 7,000 rpm for 10 min. The mixture was then casted onto a glass plate and the solvent was left to evaporize at room temperature. The dried sheet was peeled out of the casting plate. Composite sheets were cut into small pieces and dried at 80°C for 24 hr. Finally, testing specimens were prepared by injection molding.

2.5 Morphology

Cross section of PLA composites were investigated under scanning electron microscope (JEOL, JSM-5410) at accelerating voltage of 15 kV. Specimens were fractured after immersion in liquid nitrogen and the fractured surface was then coated with gold.

2.6 Tensile testing

The specimens of PLA composites were kept in desiccator for 48 hr before testing. The tensile test was performed according to ASTM D-638 using a universal testing machine (Instron Model 5969) at crosshead speed of 50 mm/min with a load cell of 50 kN. Ten specimens were tested and the average values were reported.

2.7 Impact testing

Notched Izod impact test was conducted on PLA composite specimens according to ASTM D-256 using impact tester (Pendulum Impact Tester B5102.202 4 J). Ten specimens were tested and the average values were reported.

2.8 Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA test of PLA composites as conducted under nitrogen atmosphere (N₂) by using thermogravimetric

analyzer (Perkin-Elmer, TGA7). Samples were heated from 50 °C to 600 °C at heating rate of 10 °C/min.

2.9 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC test of PLA composite was conducted under nitrogen atmosphere by using differential scanning calorimeter (Mettler Toledo DSC 1). Samples were heated from 25°C to 200°C at heating rate of 10°C/min.

3. Results and Discussion

3.1 Morphology

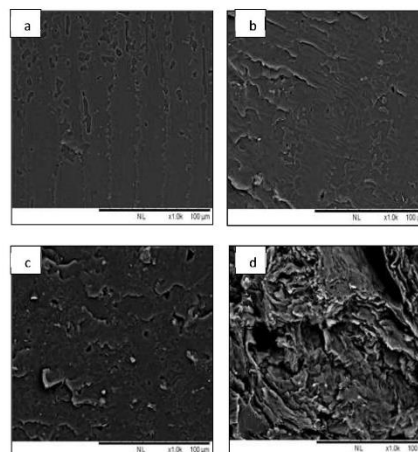


Figure 1. SEM micrographs of PLA specimens at fractured surface. (a) Pure PLA, (b) PLA/1wt%SiBC (c) PLA/4wt%SiBC and (d) PLA/4wt%BC.

SEM micrographs of PLA specimens at fractured surface are exhibited in Figure 1. Rather smooth surface of pure PLA is shown in Figure 1(a). Figure 1(b) shows fractured surface of PLA composites with 1 wt% of silane modified BC (PLA/1wt%SiBC). There are small BC fibers embedded in the PLA matrix and pores which occurring from pulling out of the BC fiber. With loading more silane modified BC content (PLA/4wt%SiBC), higher amount of pores and BC fibers can be observed in Figure 1(c). In addition, distribution of BC fiber in the matrix is still well distributed. However, in Figure 1(d), the composite with unmodified BC fiber (PLA/4wt%BC) exhibits rough surface with a number of larger pores and clusters and layers of BC fiber. These results indicate that poor interfacial adhesion occurs between unmodified BC fiber and PLA matrix [4,7,10].

3.2 Tensile testing

The tensile strength of PLA composites are shown in Figure 2. Tensile strength is increased by the addition of bacterial cellulose which modified surface by using silane coupling agent type 3-aminopropyl (diethoxy) methyl silane (APDES). The composite with addition of bacterial cellulose 4 wt% which modified surface by using APDES

(PLA/4wt%SiBC) is the highest tensile strength (66.80 MPa).

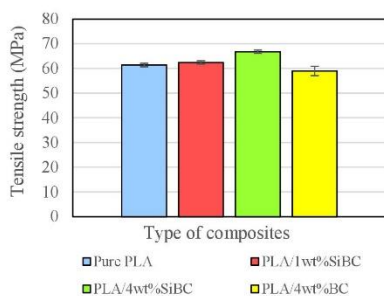


Figure 2. Tensile strength of PLA composites

The addition of bacterial cellulose 4 wt% (PLA/4wt%BC) gives the lowest tensile strength (58.91 MPa). The incorporation of BC within the PLA matrix decreases the tensile strength which is probably due to poor adhesion between the BC and matrix that contributes to poor stress transfer from the matrix to BC. Apart from bacterial cellulose content and interfacial adhesion between PLA and bacterial cellulose are affect to tensile strength of composites [2,7]. The tensile strength in Figure 2 shown that the increase in SiBC as a result of the increase in the tensile strength. However, PLA/4wt%SiBC shown increased tensile strength as compared with PLA/4wt%BC due to surface treatment of bacterial cellulose by using silane treatment, silane form siloxane bond with bacterial cellulose and form hydrogen bond with PLA [1,4] and SEM micrographs in Figure 1 shown that silane helps in fibrillation of SiBC that contributes improved dispersion and interfacial adhesion within PLA so that the incorporation of SiBC within the PLA matrix increases the tensile strength due to it contributes to good stress transfer from the matrix to SiBC [10].

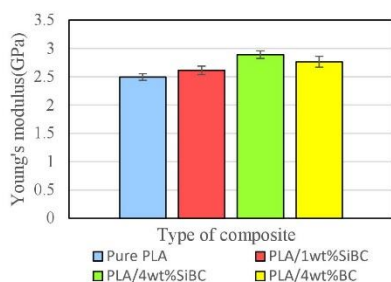


Figure 3. Young's modulus of PLA composites

Young's modulus is increased by the addition of bacterial cellulose due to bacterial cellulose is rigid than PLA [4,9]. The Young's modulus of PLA composites are shown in Figure 3. Young's modulus of PLA/4wt%SiBC is the highest (2.89 GPa) while Young's modulus of PLA/4wt%BC is 2.76 GPa due to PLA composite with

bacterial cellulose which modified by using APDES has more rigidity of interfacial adhesion between PLA and bacterial cellulose when compare to PLA composite with bacterial cellulose which noticed from SEM [10] and from the result of DSC in Table 2 found that the crystallinity of PLA/4wt%SiBC is higher than PLA/4wt%BC which the crystallinity of PLA composite is the one of influences which affect to Young's modulus of PLA composites [6].

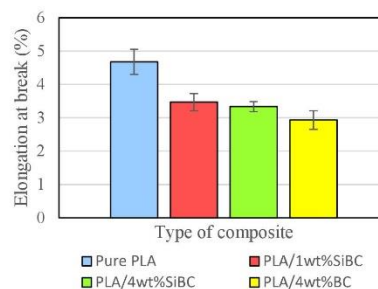


Figure 4. Elongation at break of PLA composites

Elongation at break of PLA composite is decreased when bacterial cellulose content is increased due to increasing bacterial cellulose content contributes to an increase in the discontinuity of dispersion which results in decrease in the percentage of elongation in PLA composite but increase in brittleness of PLA composite is increased. Moreover, from SEM micrographs found that bacterial cellulose disperse in PLA matrix which interrupt the vibration and the movement of the polymer chains so the chains are difficult to slip through each other [2,8,10]. Considering the influence of surface treatment of bacterial cellulose, in the result from Figure 4 found that PLA/4wt%SiBC is higher elongation when compare to PLA/4wt%BC due to PLA composite with untreated bacterial cellulose has worse interfacial adhesion between PLA and bacterial cellulose [10].

3.3 Impact testing

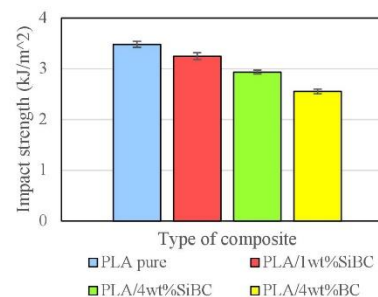


Figure 5. Impact strength of PLA composites

Impact strength of PLA composite is decreased when bacterial cellulose is increased due to increasing bacterial cellulose content contributes to an increase in the discontinuity of dispersion which results in the increasing

stress concentration [3,9]. From the result in Figure 5 considering the influence of surface treatment found that impact strength of PLA/4wt%SiBC is more than PLA/4wt%BC due to PLA/4wt%BC is poor interfacial adhesion between PLA and bacterial cellulose and from SEM micrographs found the agglomeration of BC and voids in PLA/4wt%BC also act as the defect to decrease the mechanical properties [3,10].

3.4 TGA analysis

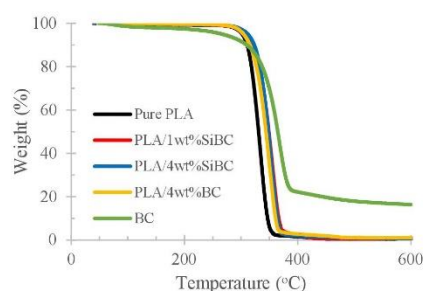


Figure 6. TGA thermogram of PLA composite

Table 1. Thermogravimetric analyses (TGA)

Composite	T_{onset} (°C)	T_d (°C)
Pure PLA	313.90	335.58
PLA/1wt%SiBC	330.90	356.05
PLA/4wt%SiBC	330.38	352.97
PLA/4wt%BC	325.25	351.72
BC	338.81	348.06

All composite show weight loss in two steps. The first weight loss at approximately 80-120°C was due to volatilization of water. The second weight loss at 300-400°C is due to the thermal degradation of the PLA and bacterial cellulose [4,7]. Thermal degradation of PLA composites are also enumerated in Table 1, the addition of bacterial cellulose affect to the increase in T_{onset} and T_d of PLA composites due to thermal stability of bacterial cellulose is higher than PLA. Considering the influence of surface treatment, T_{onset} and T_d of PLA/4wt%SiBC is higher than PLA/4wt%BC due to silane helps in fibrillation of SiBC that contributes improve interfacial adhesion and interaction within PLA [3].

3.5 DSC analysis

Table 2. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Composite	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	X_c (%)
Pure PLA	63.13	114.63	154.62	160.31	54.71
PLA/1wt%SiBC	63.02	114.61	154.09	160.11	51.36
PLA/4wt%SiBC	63.70	114.28	154.25	160.12	48.21
PLA/4wt%	63.36	113.78	154.20	160.12	43.04

Thermal properties of PLA composites by DSC are shown in Table 2 which found that the addition of bacterial cellulose doesn't affect to glass transition temperature (T_g) of PLA composites. For cold crystallization temperature (T_{cc}) and melting temperature (T_m), the addition of bacterial cellulose affect to T_{cc} and T_m slightly. However, comparison of T_{cc} and T_m between PLA/4wt%SiBC and PLA/4wt%BC found that T_{cc} and T_m of PLA/4wt%BC are less than PLA/4wt%SiBC due to PLA composite with untreated bacterial cellulose has poor interfacial adhesion and interaction between PLA and bacterial cellulose. Considering crystallinity of PLA composite, crystallinity of PLA composite is lower than PLA due to bacterial cellulose interrupt the migration and movement of polymer chain which affect to crystallization of PLA composite [5,9]. However, crystallinity of PLA/4wt%BC is less than PLA/4wt%SiBC due to interfacial adhesion and interaction between bacterial cellulose which treated by silane coupling agent and PLA has better.

4. Conclusion

Bacterial cellulose reinforced poly(lactic acid) composites were prepared by injection molding. The addition of bacterial cellulose affects the movement and migration of polymer chain, stress concentration and stiffness of PLA composites while surface treatment by using silane coupling agent (APDES) affects interaction, interfacial adhesion between PLA and bacterial cellulose as well. Morphology of PLA composite in SEM micrographs shown that PLA/4wt%BC has more agglomeration and poor distribution of bacterial cellulose in PLA matrix. Tensile strength and Young's modulus of PLA/4wt%SiBC are the highest. Tensile strength of PLA/4wt%SiBC is 66.80 MPa, Young's modulus is 2.89 GPa. However, elongation of PLA/4wt%SiBC is 3.34% and impact strength is 2.93 kJ/m² which less than PLA and PLA/1wt%SiBC. Thermal properties of PLA composites are analyzed by TGA and DSC. Thermal stability of PLA composites are higher than PLA while crystallinity of PLA is higher than PLA composites. The addition of bacterial cellulose which treated by using silane coupling agent cause mechanical and thermal properties of PLA composites are better.

Acknowledgements

The authors wish to thank financial support provided by Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University.

Reference

- [1] Gunti, R.A., Prasad, A. and Gupta, K.S., "Preparation and Properties of Successive Alkali Treated Completely Biodegradable Short Jute Fiber Reinforced PLA Composites", *Polymer Composites*, DOI. 10.1002/pc.23395, (2015).
- [2] Hong, J. and Kim, D.S., "Preparation and Physical Properties of Polylactide/Cellulose, Nanowhisker/

- Nanoclay Composites”, *Polymer Composites*, DOI. 10.1002/pc.22413, (2013).
- [3] Anders, S. and Mikael, S., “Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition”, *Polymer Science*, 1123 -1163 (2002).
- [4] Bledzki, A.K. and Gassan, J., “Composites reinforced with cellulose based fibres”, *Polymer Science*, 221–274 (1999).
- [5] Trovatti, E., Dufresne, A. and Pothan, L.A., “Bacterial Cellulose”, *Biopolymer Nanocomposites*, 339-356 (2013).
- [6] Martins, I. V., Sandra, P., Lúcia, O., Carmen, S. R. and Alessandro, G., “ New biocomposites based on thermoplastic starch and bacterial cellulose”, *Composites Science and Technology*, 69: 2163–2168 (2009).
- [7] Kabir, M., Wang, H. and Lau, K., “Cardona Chemical treatments on plant based natural fibre reinforced polymer composites”, *Composites Part B: Engineering*, 43: 2883-2892 (2012).
- [8] Goriparthi, B. K., Suman, K. N. and Mohan R., “Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites”, *Applied Science and Manufacturing*, 43: 1800-1808 (2012).
- [9] Jandas, J., Mohanty, S. and Srivastava, H., “Effect of Surface Treatments of Banana Fiber on Mechanical, Thermal, and Biodegradability Properties of PLA/Banana Fiber Biocomposites”, *Polymer Composite*, DOI 10.1002/pc 21165 (2011).
- [10] Chamaiporn, Y. and Rathawan, M., “Effect of Peanut Shell Content on Mechanical, Thermal, and Biodegradable Properties of Peanut Shell/Polylactic Acid Biocomposites” *Polymer Composite*, DOI 10.1002/pc (2015).

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวหนึ่งฤทัย เปรมนิน
วัน เดือน ปี เกิด	8 กันยายน 2534
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2553 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนนาวิวุฒิกิจ จังหวัดราชบุรี พ.ศ. 2557 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม พ.ศ. 2557 ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิทยาการ และวิศวกรรมพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม ที่อยู่ปัจจุบัน ผลงานตีพิมพ์
	77/2 ม.1 ต. ดอนขมิ้น อ. ท่ามะกา จ. กาญจนบุรี 71120 Nungruthai Preamnim, Bussarin Ksapabutr, and Nattawut Chaiyut., "Preparation and properties of bacterial cellulose reinforced poly(lactic acid) composite" International Polymer Conference of Thailand, Bangkok, Thailand, June 30-July 1, 2016.

