



การศึกษาสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตชีวภาพระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและ
เส้นใยสับปะรด



โดย
นางสาวปภาดา กันติพงศ์พิพัฒน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การศึกษาสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตชีวภาพระหว่างพอลิแลคติก
แอซิดและเส้นใยสับปะรด



โดย
นางสาวปภาดา กันติพงศ์พิพัฒน์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2561

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)/PINEAPPLE
LEAF FIBER BIOCOMPOSITE



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 2018

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ	การศึกษาศมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของคอมโพสิต ชีวภาพระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเส้นใยสับปะรด
โดย	ปภาดา กันตพิงศ์พิพัฒน์
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่दान)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร. ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สมหมาย ผิวสะอาด)

59402211 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : พอลิแลคติกแอซิด, เส้นใยสับปะรด, คอมโพสิต

นางสาว ปภาดา กันตพิงศ์พิพัฒน์: การศึกษาสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตชีวภาพระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเส้นใยสับปะรด อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

พอลิแลคติกแอซิด (PLA) จัดเป็นหนึ่งในพลาสติกชีวภาพที่มีศักยภาพในการผลิตและนำไปใช้งานจริงในอุตสาหกรรม แต่ยังคงมีข้อจำกัดในเรื่องของอุณหภูมิที่นำไปใช้งานเนื่องจาก PLA มีการเสีรูปร่างทางความร้อนได้เมื่อได้รับอุณหภูมิสูง งานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของปริมาณเส้นใยธรรมชาติที่มีต่อสมบัติของคอมโพสิตระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเส้นใยสับปะรด ซึ่งใช้เส้นใยสับปะรดที่เตรียมจากกระบวนการปั่น และมีการใช้สารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเส้นใยและเมทริกซ์ที่ประกอบด้วยหมู่ฮีฟ็อกซี โดยการหลอมผสมด้วยเครื่อง Single screw extruder รวมถึงปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของคอมโพสิต ด้วยการเติมสารเสริมแรงชนิด Hydrophobic fumed nano-silica และทำการเติมพอลิ-ดี-แลคติกแอซิด (PDLA) เพื่อให้เกิดผลึกลักษณะ Stereocomplex crystal จากการศึกษาด้วยเทคนิค DMA พบว่าการเติมเส้นใยสับปะรดช่วยเพิ่มค่า Storage modulus ของคอมโพสิตที่มีการลดลงในช่วง Glass transition region และการเติมซิลิกาทำให้ค่า Storage modulus เพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณในทุกๆช่วงอุณหภูมิ สำหรับผลการศึกษาสมบัติเชิงกลพบว่าค่า Flexural modulus ของคอมโพสิตมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเส้นใยสับปะรด โดยเพิ่มขึ้นสูงสุด 72% เมื่อเติมเส้นใยสับปะรดปริมาณ 30 wt% ในการศึกษา DSC พบว่าการเติมเส้นใยส่งผลให้ค่า T_c ของคอมโพสิตมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่าง PLA ทั้งนี้ปริมาณซิลิกาในคอมโพสิตไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลแบบ Flexural, สมบัติทางความร้อน และค่า HDT อย่างมีนัยสำคัญ นอกจากนี้การเติม PDLA 4-6 wt% ส่งผลให้ PLLA มีปริมาณผลึกแบบ Homo-crystal ของ PLLA ลดลง ในขณะที่พบการเกิดผลึกแบบ Stereocomplex crystal และการคงอยู่ของ Stereocomplex crystal ภายหลังจากให้ความร้อนครั้งแรกทำให้ช่วยเหนี่ยวนำให้ PLLA เกิดผลึกได้เร็วขึ้น สอดคล้องกับค่า T_c ที่สูงขึ้น นอกจากนี้การเติม PDLA ร่วมกับการเติมเส้นใยสับปะรด 30 wt% ส่งผลให้คอมโพสิตมีค่า HDT เพิ่มขึ้น

59402211 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Poly(lactic acid), PALF, composites

MISS PAPHADA KANTIPONGPIPAT : THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID)/PINEAPPLE LEAF FIBER BIOCOMPOSITE THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR SUPAKIJ SUTRIRUENGWONG, Dr.Ing.

Poly(lactic acid) (PLA) is one of bioplastics having great potential in production and application in industry. However, the using of PLA is still limited due to its poor resistance to high temperatures. Therefore, in this study aims to explore the effect of different PALF content on properties of PLA/PALF biocomposites to utilize of agricultural waste. The PALF was prepared from milling technique and melt blended with PLA using multifunctional epoxide as a compatibilizer in single screw extruder. To improve the heat distortion temperature (HDT) of PLA composites, using hydrophobic fumed nano-silica as a reinforcement and poly(D-lactic acid) (PDLA) to crystallize in a stereocomplex crystal. From DMA analysis, the additional of PALF lead to higher storage modulus at glass transition region. The additional of silica showed the storage modulus slightly increased from PLA/PALF biocomposites. The flexural modulus was increase with increasing PALF contents. The PF30 sample had the highest value (increasing 72% from PLA). From cooling process on DSC analysis, the crystallization temperature (T_c) of PLA/PALF biocomposites was lower than PLA. However, the silica contents has no significant effect on flexural properties, thermal properties and HDT of PLA composites. Furthermore, the homo-crystal of PLLA was reduce by addition of PDLA 4-6 wt% while finding the crystallization of stereocomplex crystal. The existence of stereocomplex crystal after first-heating can induce PLLA to crystallize faster which corresponding to the higher T_c . In addition, the synergistic of PDLA and PALF 30 wt% can be improve the HDT of PLA composites.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษางานวิจัย รองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน ที่ปรึกษาร่วมผู้ให้คำปรึกษาในการวิเคราะห์ผลการทดลองโดยตลอด และตรวจสอบความเรียบร้อยของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และรองศาสตราจารย์ ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย ที่ปรึกษาร่วม ผู้ให้ความอนุเคราะห์เส้นใยสับปะรดที่ใช้ในงานวิจัย รวมถึงให้คำปรึกษาเกี่ยวกับการเตรียมเส้นใยสับปะรดและการนำไปใช้งาน

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ญัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สมหมาย ผิวสะอาด ที่ให้ข้อเสนอแนะและสละเวลาในการสอบวิทยานิพนธ์ นอกจากนี้ขอขอบคุณ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม ที่ให้ความอนุเคราะห์ทุนในการทำงานวิจัย สถานที่ อุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆ รวมถึงภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ อุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆที่ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่คอยอำนวยความสะดวกในการจัดหาอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ดำเนินงานวิจัย และเจ้าหน้าที่สำนักงานภาควิชาที่คอยอำนวยความสะดวกด้านการทำเอกสารต่างๆ รวมถึงการเบิกจ่ายเงินทุนสำหรับการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณ บริษัท Total Corbion PLA (Thailand) Ltd. ที่ให้ความอนุเคราะห์เม็ดพลาสติกพอลิแลคติกแอซิด (PLA) ชนิด PLLA (เกรด L-175) และ PDLA (เกรด D-070) สำหรับใช้ดำเนินงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณรุ่นพี่ปริญญาเอก รุ่นพี่ปริญญาโท เพื่อนๆ และรุ่นน้อง ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา ตลอดจนให้กำลังใจที่ดีเสมอมา รวมถึงคนในครอบครัว ที่ให้การอบรมและเป็นกำลังใจให้แก้ปัญหาและอุปสรรคต่างๆ จนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยดี

ปภาดา กันติพงศ์พิพัฒน์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 แนวคิดของงานวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย.....	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป.....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid)).....	5
2.2 เส้นใยธรรมชาติ (Natural fibers).....	6
2.3 เส้นใยสับปะรด (Pineapple leaf fiber, PALF).....	7
2.3.1 การเตรียมเส้นใยสับปะรด.....	8
2.4 รายงานผลงานวิจัยที่ผู้อื่นได้ทำมาแล้ว.....	10
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	25
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	25

3.1.1	พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA).....	25
3.1.1.1	พอลิแอลแลคติกแอซิด (Poly(L-lactic acid), PLLA).....	25
3.1.1.2	พอลิติดีแลคติกแอซิด (Poly(D-lactic acid), PDLA).....	25
3.1.2	เส้นใยสับปะรด (Pineapple leaf fiber, PALF).....	25
3.1.3	ซิลิกา (Hydrophobic fumed silica).....	26
3.1.4	สารปรับปรุงความเข้ากันได้ (Compatibilizer).....	26
3.1.5	คลอโรฟอร์ม (Chloroform).....	26
3.2	เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	27
3.2.1	เครื่องมือที่ใช้ในการผสมและขึ้นรูปชิ้นงาน.....	27
3.2.2	เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์และทดสอบ.....	27
3.3	ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	28
3.3.1	ศึกษาค้นคว้าข้อมูลเบื้องต้น.....	28
3.3.2	รวบรวมข้อมูลที่สำคัญและสอดคล้องกับงานวิจัย.....	28
3.3.3	ออกแบบและวางแผนการสำหรับงานวิจัย.....	28
3.3.4	เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย.....	28
3.3.5	ดำเนินงานวิจัย ซึ่งแบ่งเป็น 3 ส่วนดังนี้.....	28
3.2.6	วิเคราะห์และสรุปผลงานวิจัย.....	31
3.2.7	จัดทำรายงานผลงานวิจัย.....	31
3.2.8	เสนอผลงานวิจัย.....	31
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	32
4.1	การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลแบบไดนามิก.....	33
4.2	การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลแบบ Flexural.....	38
4.3	การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวการแตกหัก.....	40
4.4	การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน.....	44

4.5 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและความสามารถในการตกผลึก	45
4.6 การวิเคราะห์ค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อน	50
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	54
5.1 สรุปผลการวิจัย	54
5.2. ข้อเสนอแนะ	55
ภาคผนวก	56
ภาคผนวก ก. ข้อมูลและผลการศึกษาเบื้องต้นก่อนการทำวิจัย.....	57
ภาคผนวก ข. ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่างๆ.....	61
ภาคผนวก ค. การนำเสนอผลงานวิจัย.....	75
รายการอ้างอิง.....	82
ประวัติผู้เขียน	87



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 แสดงรายการสารเคมีและปริมาณที่ใช้ในงานวิจัย.....	2
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยจากพืช [8].....	7
ตารางที่ 2.2 สมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพของเส้นใยจากพืชและเส้นใยสังเคราะห์ [8].....	9
ตารางที่ 2.3 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลได้และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยสับปะรดที่ได้จากกระบวนการการสกัดต่างๆ [10].....	9
ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตระหว่าง PP และเส้นใยสับปะรดที่มีการเติม MAPP ช่วยในการปรับปรุงความเข้ากันได้ [4].....	12
ตารางที่ 2.5 สมบัติการดึงยึดของ PA6 และคอมโพสิตระหว่าง PA6 และ PLAF [9].....	13
ตารางที่ 2.6 ค่า HDT ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ และคอมโพสิตของพอลิเมอร์เหล่านั้น [12].....	14
ตารางที่ 2.7 ค่า Melting temperature (T_m), Absolute crystallinities (X_c) และ Peak crystallization times (T_p) ของ neat PLA และคอมโพสิตระหว่าง PLA และ ซิลิกา (SiO_2) ที่ปริมาณของซิลิกาต่างๆ (%โดยน้ำหนัก) จากการศึกษาในโหมด Isothermal ที่ 125 °C [13].....	15
ตารางที่ 2.8 ค่า Ultimate tensile strength (UTS), yield stress (YS), Young's modulus (E), elongation at break (ϵ_b) impact strength (IS) และ HDT ของ neat PLA และคอมโพสิตระหว่าง PLA และ ซิลิกา (SiO_2) ที่ปริมาณของซิลิกาต่างๆ (%โดยน้ำหนัก) [13].....	17
ตารางที่ 2.9 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนจาก DSC thermogram ของ neat PLA, คอมโพสิตของ PLA/kenaf และ PLA/kenaf/thymol [14].....	17
ตารางที่ 2.10 ค่า Vicat softening temperature ของ neat PLA และคอมโพสิตของ PLA [15].	18
ตารางที่ 2.11 รายชื่อสารก่อกผลึกที่ใช้ในการศึกษา [16].....	19
ตารางที่ 2.12 ข้อมูลการตกผลึกในโหมด non-isothermal ของ neat PLA , PTMC และ PPETC [16].....	19
ตารางที่ 2.13 ค่า HDT ของ PLA, PLA composites และ PLA ที่ผ่านการปรับปรุงทางความร้อนจากการทบทวนวรรณกรรม.....	24

ตารางที่ 3.1 ระบบการผสมของ PLA และคอมโพลีเมอร์ของ PLA31

ตารางที่ 4.1 ขนาดเส้นใยสับปะรดภายหลังการสกัดจากคอมโพลีเมอร์ที่ผ่านกระบวนการผสมที่ความเร็วรอบต่างๆ.....34

ตารางที่ 4.2 ค่าอุณหภูมิคลายแก้วที่ได้จากการทดสอบ DMA ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่ที่ 10 °C/min ของ PLLA และ PLLA composites.....38

ตารางที่ 4.3 ปริมาณโดยร้อยละของธาตุองค์ประกอบบริเวณผิวเส้นใยสับปะรดจากตัวอย่างคอมโพลีเมอร์ PF30 ด้วยเทคนิค EDS ที่ตำแหน่งต่างๆ.....44

ตารางที่ 4.4 ผลการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของคอมโพลีเมอร์ที่มีการเติมเส้นใยสับปะรด และซิลิกา.....45

ตารางที่ 4.5 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิและอัตราการลดอุณหภูมิคงที่ที่ 10 °C/min ของ PLLA และ PLLA composites46



สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติก [7].....	6
ภาพที่ 2.2 แผนผังแสดงการจัดหมวดหมู่ของเส้นใยธรรมชาติ [8]	8
ภาพที่ 2.3 SEM photograph แสดงพื้นผิวแตกหักของคอมโพสิตระหว่าง PP และ 5 wt% ของ PALF : (a) S-PALF, (b) R-PALF, (c) BM-PALF, (d) M-PALF และ (e) MD-PALF [10].....	11
ภาพที่ 2.4 แสดงค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิของ PALF/polyester composites ที่มีค่า aspect ratio ของแตกต่างกัน (ปริมาณเส้นใยคงที่ที่ 40 wt%).....	13
ภาพที่ 2.5 DSC curves ในการให้ความร้อนครั้งแรกของ PLA ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 1 ชั่วโมง [17].....	20
ภาพที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง HDT และ %Crystallinity ของ PLA ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 80 °C ณ เวลาต่างๆ และที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 1 ชั่วโมง [17].....	21
ภาพที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงของค่า (a) Storage modulus (G'), (b) Loss modulus (G''), (c) Loss tangent ($\tan \delta$), และ (d) Complex viscosity ($ \eta^* $) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ.....	22
ภาพที่ 2.8 WAXD profiles (a) และ DSC melting curves (b) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA/PDLA ที่อุณหภูมิในการผสมแตกต่างกันเทียบกับกระบวนการ Solution casting. [19].....	23
ภาพที่ 3.1 สูตรโครงสร้างของ Poly(lactic acid) (PLA).....	25
ภาพที่ 3.2 ลักษณะเส้นสับปะรดที่ใช้ในคอมโพสิต.....	25
ภาพที่ 3.3 สูตรโครงสร้างของ Multifunctional epoxide.....	26
ภาพที่ 3.4 สูตรโครงสร้างของ Chloroform.....	26
ภาพที่ 3.5 ลักษณะเส้นใยสับปะรดที่ผ่านกระบวนการ (a) บดจากใบสดและตากแห้ง และ.....	29
ภาพที่ 4.1 ค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ PLLA และ.....	33
ภาพที่ 4.2 ค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ PLLA, PLLA/PALF biocomposites และ, PLLA/PALF/Silica hybrid composites.....	35

ภาพที่ 4.3 ค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ PLLA,	36
ภาพที่ 4.4 ค่า $\tan \delta$ ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ PLLA และ PLLA composites.....	37
ภาพที่ 4.5 ค่า Flexural modulus ของ PLLA และ PLLA composites	39
ภาพที่ 4.6 ค่า Flexural strength ของ PLLA และ PLLA composites	40
ภาพที่ 4.7 FE-SEM photograph บริเวณพื้นผิวแตกหักที่กำลังขยาย 150 เท่า (a) และ ที่กำลังขยาย 20,000 เท่าของ (b) PF30, (c) PF30Si2 และ (d) PF30Si2D6.....	41
ภาพที่ 4.8 FE-SEM photograph บริเวณพื้นผิวแตกหักที่กำลังขยาย 20,000 เท่า	42
ภาพที่ 4.9 FE-SEM photograph ที่กำลังขยาย 50,000 เท่าของ	43
ภาพที่ 4.10 ภาพระบุดำแห่งการศึกษาราคาต่อองค์ประกอบบริเวณผิวเส้นใยสับปรดด้วยเทคนิค EDS จากตัวอย่างคอมโพสิต PF30	44
ภาพที่ 4.11 XRD spectrum ของตัวอย่าง PLA และ PLA_D6 ก่อนและหลังการอบอ่อน	48
ภาพที่ 4.12 DSC thermogram จากการให้ความร้อนครั้งแรกที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min ของ PLLA composites.....	49
ภาพที่ 4.13 DSC thermogram ขณะทำให้เย็นตัวที่อัตราการลดอุณหภูมิ 10 °C/min ของ PLLA และ PLLA composites	49
ภาพที่ 4.14 ค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของ PLLA และ PLLA composites.....	50
ภาพที่ 4.15 ค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ PLLA และ PLLA composites ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 °C/min.....	52

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญปัญหา

สังคมในปัจจุบันให้ความสำคัญกับสิ่งแวดล้อมมากขึ้น การหาวัสดุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม หรือได้จากวัสดุหมุนเวียนจึงเป็นสิ่งสำคัญ เพื่อตอบสนองความต้องการของตลาดและใช้ทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่จำกัดอย่างคุ้มค่า พลาสติกชีวภาพ (Bioplastics) ทั้งที่สามารถผลิตจากวัสดุที่สามารถทดแทนได้จากธรรมชาติ (Bio-base) และวัสดุที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ (Biodegradable) โดยไม่ก่อให้เกิดพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าไปสู่เศรษฐกิจจากสารชีวภาพ (Bio-base economy) [1] Poly(lactic acid) หรือ PLA เป็นหนึ่งในพลาสติกชีวภาพที่ได้รับความนิยมในการนำมาใช้งาน แต่มีข้อจำกัดในเรื่องอุณหภูมิการนำไปใช้งาน เนื่องจาก PLA มีการเสีรูปร่างความร้อนได้เมื่อได้รับอุณหภูมิสูงเกินค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; T_g) ซึ่งมีค่าประมาณ 50-65 องศาเซลเซียส [2]

คอมโพสิตชีวภาพที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยธรรมชาติเป็นอีกหนึ่งความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานในหลากหลายรูปแบบเช่น ชิ้นส่วนรถยนต์ วัสดุก่อสร้าง รวมถึงบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากเส้นใยธรรมชาติมีราคาถูก น้ำหนักเบา มีสมบัติเชิงกลที่ดี และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [3] ประกอบกับประเทศไทยจัดเป็นผู้ผลิตสับปะรดรายใหญ่ของโลก ทำให้มีของเหลือทิ้งจากภาคเกษตรกรรมจำนวนมาก [4] ซึ่งเส้นใยสับปะรดมีศักยภาพในการนำไปเสริมแรงในวัสดุเสริมองค์ประกอบ เนื่องจากมีความแข็งแรงสูง ความหนาแน่นต่ำ และมีองค์ประกอบของเซลล์ลูลอสสูง (ประมาณร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก) [5]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาผลของปริมาณเส้นใยที่มีต่อสมบัติของคอมโพสิตระหว่าง PLA และเส้นใยสับปะรด โดยสนใจที่สมบัติเชิงกล เช่น ความแข็งแรงต่อการโค้งงอ (Flexural strength) โมดูลัส (Modulus) และสมบัติทางความร้อน เช่น อุณหภูมิในการตกผลึก (Crystalline temperature) ปริมาณผลึก (Degree of crystallinity) และอุณหภูมิการคงรูปร่างความร้อน (Heat deflection temperature, HDT) เพื่อพิจารณาความเป็นไปได้ในการของเหลือทิ้งจากภาคเกษตรมาใช้ให้เกิดประโยชน์ รวมถึงมุ่งเน้นการปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปร่างความร้อนของคอมโพสิตระหว่าง PLA และเส้นใยสับปะรดโดยการเติมสารเสริมแรง ได้แก่ ซิลิกา และการปรับปรุงความสามารถในการตกผลึกของ PLA

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณเส้นใยสับปะรดที่มีต่อสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของคอมโพสิตชีวภาพระหว่าง PLA และเส้นใยสับปะรด
2. เพื่อปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อน (HDT) ของคอมโพสิตชีวภาพระหว่าง PLA และเส้นใยสับปะรด

1.3 แนวคิดของงานวิจัย

การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลที่สามารถเกิดจากการเติมเส้นใยสับปะรดลงใน PLA โดยศึกษาอัตราส่วนของเส้นใยสับปะรด เพื่อแสดงศักยภาพในการนำของเสียจากภาคการเกษตรไปใช้ให้เกิดประโยชน์ รวมถึงการปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของ PLA จากการเพิ่มความแข็งแรง (Stiffness) ทั้งจากการปรับปรุงค่าโมดูลัสของคอมโพสิต โดยเติมสารเสริมแรง และการปรับปรุงความสามารถในการตกผลึกของ PLA ทั้งผลึกแบบ Homo-crystal และแบบ Stereocomplex crystal ซึ่งนำไปสู่การลดข้อจำกัดด้านอุณหภูมิในการนำไปใช้งานของ PLA

1.4 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

1.4.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยดังแสดงในตารางที่ 1.1

1.4.2 ทำการเตรียมคอมโพสิตระหว่าง PLA และเส้นใยสับปะรดที่ไม่มีการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใย โดยปรับปรุงค่า HDT ของคอมโพสิตจากเติมซิลิกาซึ่งทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรง และเติม PDLA เพื่อเพิ่มความสามารถในการตกผลึกของ PLA

ตารางที่ 1.1 แสดงรายการสารเคมีและปริมาณที่ใช้ในงานวิจัย

ลำดับ	ชื่อสารเคมี	หน้าที่	ปริมาณ (wt%)
1	PLA เกรด L175 (Corbion)	วัสดุหลัก	-
2	PLA เกรด D070 (Corbion)	วัสดุรอง	ไม่เกิน 10
3	เส้นใยสับปะรด *	ฟิลเลอร์	ไม่เกิน 30
4	Nano-silica เกรด AEROSIL R972	ฟิลเลอร์	ไม่เกิน 2

หมายเหตุ

* เส้นใยเส้นขนาดความยาวไม่เกิน 6 mm. ที่ไม่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใย

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

1.5.1 ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

- ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัย

1.5.2 ออกแบบวิธีการทดลองและวางแผนการทดลอง

- ออกแบบและวางแผนการทดลอง

- จัดซื้อสารเคมีและอุปกรณ์ต่างๆ รวมถึงการเตรียมเส้นใยสับปะรดที่ห้องปฏิบัติการ

ภายในมหาวิทยาลัยมหิดล เพื่อในการดำเนินการวิจัย

1.5.3 ดำเนินงานวิจัย

ส่วนที่ 1 ศึกษาการผสมพอลิแลคติกแอซิดเกรดอัตรัดคือ L175 กับเส้นใยสับปะรด โดยเติมเส้นใยลงไปไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในเครื่องผสม Single screw extruder และตัดด้วยเครื่องตัดเม็ดพลาสติก จากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบด้วยกระบวนการกดอัด (Compression molding) และกระบวนการฉีด (Injection molding) เพื่อนำไปทดสอบสมบัติการโค้งงอ (Flexural test) ด้วยเครื่อง Universal testing machine (UTM) ทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Differential scanning calorimeters (DSC) ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) ศึกษาอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อน (Heat deflection temperature, HDT) และศึกษาสมบัติเชิงกลแบบไดนามิกด้วยเครื่อง Dynamic mechanical analyser (DMA) โดยใช้ Torsion mode

ส่วนที่ 2 ปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนจากการเพิ่มค่าโมดูลัสของคอมโพสิตระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และเส้นใยสับปะรดจากสูตรที่มีสมบัติเชิงกลดีที่สุด 1 สูตรที่ได้จากส่วนที่ 1 โดยทำการเติมสารเสริมแรงได้แก่ ซิลิกา ที่อัตราส่วนไม่เกิน 2 phr ในเครื่องผสม Single screw extruder และตัดด้วยเครื่องตัดเม็ดพลาสติก จากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบด้วยกระบวนการกดอัด และกระบวนการฉีด จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสัณฐานวิทยา

ส่วนที่ 3 ปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนจากการเพิ่มความสามารถในการตกผลึกของคอมโพสิตระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และเส้นใยสับปะรดจากสูตรที่มีสมบัติเชิงกลดีที่สุด 1 สูตรที่ได้จากส่วนที่ 2 โดยทำการพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ PDLA คือ PLA เกรด L175 และ D070 ตามลำดับโดย PDLA (D070) ใช้ปริมาณไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในเครื่องผสม Single screw extruder และตัดด้วยเครื่องตัดเม็ดพลาสติก จากนั้นทำการขึ้นรูปเป็นชิ้นงานทดสอบด้วยกระบวนการกดอัด และกระบวนการฉีด จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและสัณฐานวิทยา

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- เพื่อทราบถึงปริมาณของเส้นใยสับปะรดที่มีความเหมาะสมในการใช้เสริมแรงใน PLA เพื่อให้ได้คอมโพสิตชีวภาพที่มีประสิทธิภาพในการนำไปใช้งาน
- เพื่อถึงความเป็นไปได้ในการนำของเหลือทิ้งจากภาคเกษตรมาใช้ให้เกิดประโยชน์
- สามารถปรับปรุงค่าคุณสมบัติการคงรูปทางความร้อนของ PLA เพื่อลดข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน
- สามารถเผยแพร่ความรู้ที่ได้จากการวิจัยไปสาธารณะชน เพื่อให้เกิดแนวทางในการวิจัยพัฒนาและการผลิตในภาคอุตสาหกรรมเป็นลำดับต่อไป

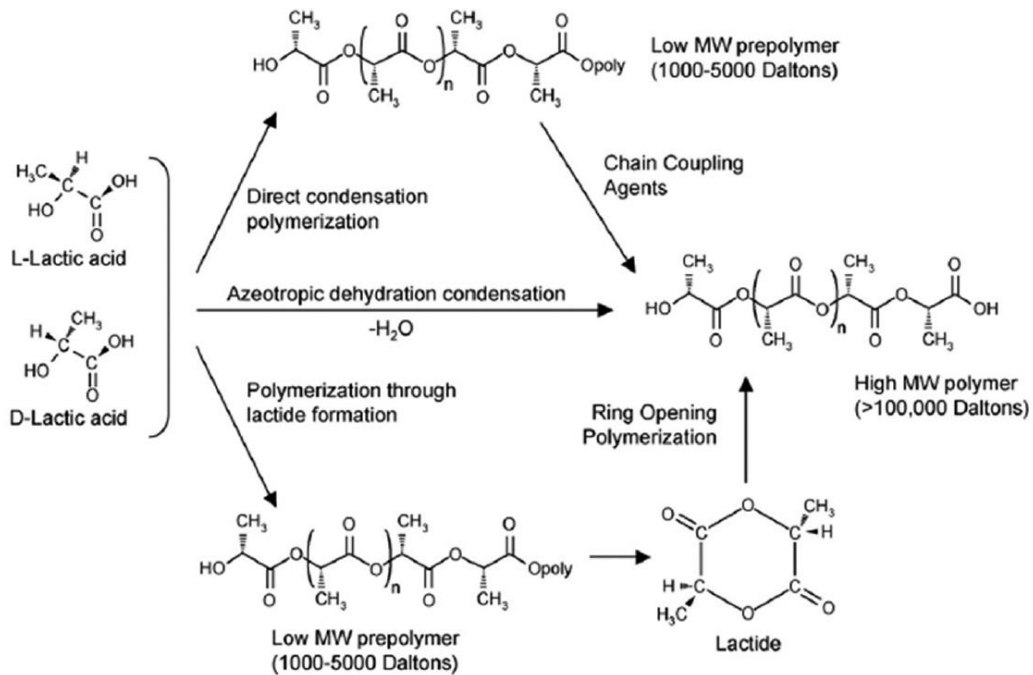


บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

คอมโพสิต (Composite) หรือวัสดุเสริมองค์ประกอบเป็นวัสดุที่เกิดจากการผสมวัสดุตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป เพื่อการนำไปใช้งานเฉพาะเจาะจง มีส่วนสำคัญ 2 ส่วน ได้แก่วัสดุที่เป็นเมทริกซ์ ซึ่งอาจเป็นพอลิเมอร์ โลหะ หรือเซรามิก และวัสดุที่ทำหน้าที่ในการเสริมแรง กรณีพอลิเมอร์เมทริกซ์ (ทั้งเมทริกซ์ประเภทเทอร์โมเซต และเทอร์โมพลาสติก) มักมีการใช้วัสดุเสริมแรงประเภทเส้นใย เพื่อทำหน้าที่รับและกระจายแรง คอมโพสิตชีวภาพ (Biocomposite) คือคอมโพสิตที่เตรียมได้จากเส้นใยธรรมชาติและพอลิเมอร์ที่ได้จากปิโตรเลียม (Petroleum-base polymer) หรือพอลิเมอร์ที่ได้จากสารชีวภาพ (Bio-base polymer) รวมถึงคอมโพสิตที่เตรียมได้จากเส้นใยสังเคราะห์และพอลิเมอร์ที่ได้จากสารชีวภาพ ทั้งนี้คอมโพสิตชีวภาพที่เตรียมได้จากเส้นใยธรรมชาติและพอลิเมอร์ที่ได้จากสารชีวภาพถือว่าเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมาก (Eco-friendly) จึงสามารถเรียกได้อีกชื่อหนึ่งว่า คอมโพสิตสีเขียว (Green composite) [6]

2.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid))

เป็นพลาสติกชีวภาพในกลุ่มพอลิเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ตรง (Aliphatic polyester) มีมอนอเมอร์คือกรดแลคติก (Lactic acid) หรืออีกชื่อคือ 2-ไฮดรอกซีโพรพิโอนิกแอซิด (2-Hydroxy propionic acid) ซึ่งมี 2 ไอโซเมอร์คือแบบดี และแอล สามารถสังเคราะห์ได้จากหลายปฏิกิริยา (ดังแสดงในภาพที่ 2.1) ได้แก่ ปฏิกิริยาการควบแน่นแบบอะซีโอโทรปิก (Azeotropic dehydrative condensation) ปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรง (Direct condensation polymerization) และการสังเคราะห์ผ่านการเกิดแลคไทด์ (Lactide formation) ซึ่งในเชิงพาณิชย์จะทำการสังเคราะห์ผ่านการเปิดวง (Ring-opening polymerization) ของแลคไทด์ พอลิแลคติกแอซิดที่มีสัดส่วนของไอโซเมอร์แบบแอล (L-Lactic acid) มากกว่า 90% มีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semi-crystalline polymer) ในขณะที่การเพิ่มสัดส่วนของไอโซเมอร์แบบดี (D-Lactic acid) ทำให้มีแนวโน้มเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous polymer) [7] กรณีสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และการสลายตัวทางความร้อนของ PLA ขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุล ความสามารถในการตกผลึก และความบริสุทธิ์ของ PLA ซึ่งสมบัติเชิงกลโดยทั่วไปของ PLA พบว่าค่า Young's modulus มีค่าอยู่ในช่วง 2 – 5 GPa ค่า tensile strength มีค่าอยู่ในช่วง 30 – 65 MPa และค่า strain at break มีค่าอยู่ในช่วง 1 – 7 % [2]



ภาพที่ 2.1 การสังเคราะห์พอลิแลคติกแอซิดจากกรดแลคติก [7]

2.2 เส้นใยธรรมชาติ (Natural fibers)

โดยทั่วไปสามารถจำแนกเส้นใยออกเป็น 2 ประเภท คือเส้นใยธรรมชาติ (Natural fiber) และเส้นใยสังเคราะห์ (Synthetic fiber) สำหรับเส้นใยธรรมชาติสามารถจำแนกย่อยได้อีกจากแหล่งที่มา เช่น เส้นใยที่ได้จากพืช, สัตว์ และแร่ธาตุ (ดังแสดงในภาพที่ 2.2) ซึ่งกรณีคอมโพสิตชีวภาพที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยธรรมชาติส่วนใหญ่ใช้เส้นใยที่ได้จากพืชเป็นหลัก เช่น ฝ้าย (Cotton) ปอกระเจา (Jute) ป่าน (Ramie) ไช้ซาล (Sisal) ปอ (Flax) และสับปะรด (Pineapple) เป็นต้น ซึ่งเส้นใยแต่ละชนิดมีองค์ประกอบทางเคมีที่แตกต่างกันไป โดยองค์ประกอบหลักของเส้นใยจากพืชได้แก่ เซลลูโลส (Cellulose) เฮมิเซลลูโลส (Hemicelluloses) ลิกนิน (Lignin) เพคติน (Pectin) และไขมัน (Wax) ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งปริมาณเซลลูโลสในเส้นใย และความเป็นผลึกเป็นปัจจัยหลักของความสามารถในการเสริมแรงของเส้นใยจากพืช [8]

นอกจากนี้สมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพของเส้นใยแต่ละชนิดจะมีความแตกต่างกันไปตามสถานที่ผลิต (ปัจจัยจากภูมิประเทศ) และตามองค์ประกอบทางเคมีดังกล่าว ความหนาแน่นของเส้นใยมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติเชิงกล เช่น เส้นใยที่มีความหนาแน่นสูงทำให้มีความแข็งแรงมากกว่าเส้นใยที่มีความหนาแน่นต่ำ รวมถึงปริมาณความชื้นของเส้นใยซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณรูพรุนของเส้นใย องค์ประกอบทางเคมี เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติของเส้นใยซึ่งแสดงได้ดังตารางที่ 2.2 ข้อดีของ

การใช้เส้นใยจากพืชคือมีราคาถูก ความหนาแน่นต่ำ ค่าความแข็งแรงจำเพาะสูง (specific strength) ซึ่งมีการนำไปใช้งานให้หลากหลายรูปแบบทั้ง อุตสาหกรรมสิ่งทอ อุตสาหกรรมยานยนต์ กระดาษ และอุตสาหกรรมก่อสร้าง เป็นต้น [8]

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยจากพืช [8]

Fibres	Chemical constituents				
	Cellulose (wt%)	Hemicellulose (wt%)	Lignin (wt%)	Pectin (wt%)	Wax (wt%)
Abaca	56-63	20-25	7-9	1	3
Pineapple	70-82	-	5-12	1.1	2
Sisal	67-78	10-14.2	8-11	10	2
Cotton	82.7	5.7	-	0-1	0.6
Flax	71	18.6-20.6	2.2	2.3	1.7
Hemp	70.2-74.4	17.9-22.4	3.7-5.7	0.9	0.8
Jute	61-71.5	13.6-20.4	12-13	0.2	0.5
Kenaf	31-39	21.5	15-19	3-5	-
Ramie	68.6-76.2	13.1-16.7	0.6-0.7	1.9	0.3
Bamboo	26-43	30	21-31	-	-

2.3 เส้นใยสับปะรด (Pineapple leaf fiber, PALF)

เส้นใยสับปะรดเป็นเส้นใยธรรมชาติที่ได้จากส่วนใบของสับปะรด (Species : *Ananas Comosus*, Family : *Bromeliaceae*) ที่สามารถปลูกได้ในประเทศเขตร้อน เช่น ประเทศอินเดีย บราซิล อินโดนีเซีย มาเลเซีย รวมถึง ประเทศไทย เป็นต้น ภายหลังจากเก็บเกี่ยวทำให้เกิดของเหลือทิ้งจากภาคเกษตรจำนวนมากซึ่งก่อให้เกิดปัญหาในการกำจัด และมีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นของเกษตรกร[4]

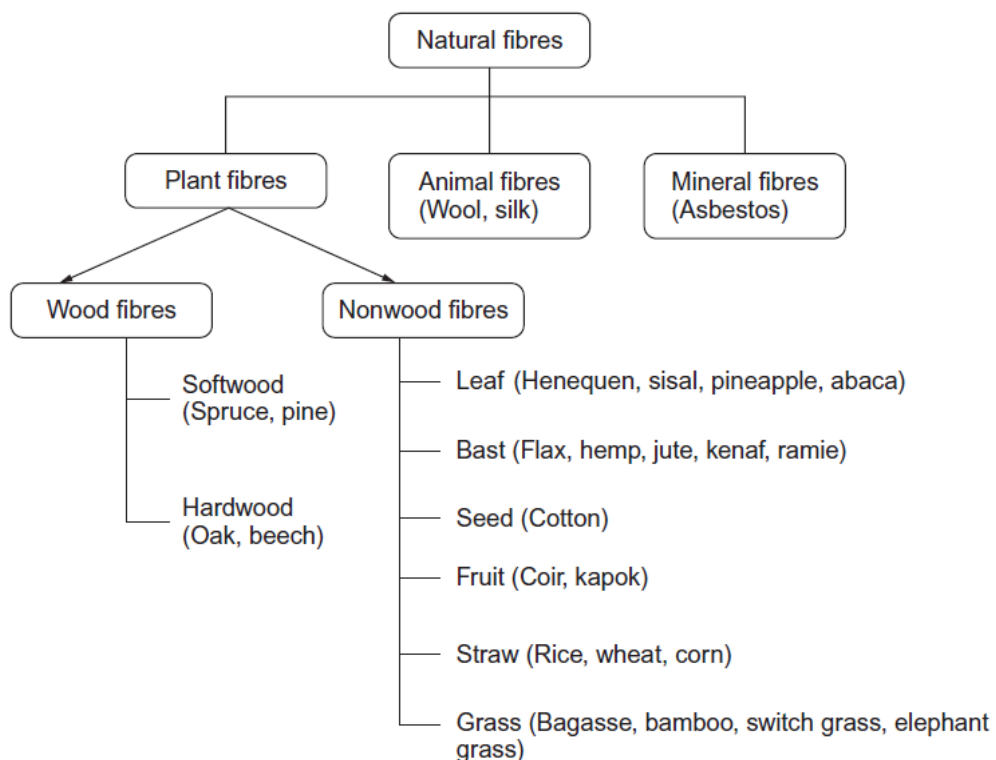
เส้นใยสับปะรดจัดเป็นเส้นใยลิกโนเซลลูโลส (lignocellulosic fiber) ที่มีองค์ประกอบของเซลลูโลสสูงถึง 80 wt% (องค์ประกอบทางเคมีดังแสดงในตารางที่ 2.1) และจัดเป็นเส้นใยที่มีความชอบน้ำ ดังนั้นน้ำจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของเส้นใยสับปะรด ซึ่งพบว่าเมื่อเส้นใยมีความชื้นทำให้ bundle strength ลดลงถึง 50% จุดเด่นทางด้านสมบัติเชิงกลของเส้นใยสับปะรด (ค่า tensile strength อยู่ในช่วง 413-1,627 MPa และค่า modulus อยู่ในช่วง 34.5-82.5 GPa)

ทำให้มีความสนใจในการนำมาใช้ในการเสริมแรงในวัสดุพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นผลมาจากการมีปริมาณเซลลูโลสที่สูง อีกทั้งมี microfibrillar angle ที่ต่ำ (ดังแสดงในตารางที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ) [1]

2.3.1 การเตรียมเส้นใยสับปะรด

นำใบสับปะรดสดมาตัดในทิศทางขวางความยาวของใบให้มีความยาวประมาณ 5-6 มิลลิเมตร จากนั้นนำใบสดที่ตัดให้สั้นแล้วมาบดโดยใช้ไม้หิน (stone grinder) หรือเครื่องบดอื่นๆ จนละเอียดแล้วนำไปตากแห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน ได้เป็นวัสดุตั้งต้นในการทำไปแยกต่อ หรือเรียกว่า Whole Ground Leaf (WGL)

สำหรับการแยกองค์ประกอบที่เป็นเส้นใยของใบสับปะรด ทำได้โดยการนำส่วนที่เป็น WGL มาปั่นด้วยเครื่องปั่นที่มีความเร็วรอบสูง (ประมาณ 25,000 rpm เป็นเวลา 30 วินาที) จากนั้นนำส่วนที่ได้ไปร่อน (sieve) ได้เป็นส่วนที่เป็นเส้นใย (Pineapple Leaf Fiber, PALF) และส่วนที่ไม่เป็นเส้นใย (Non-Fibrous Material, NFM) [4, 9, 10]



ภาพที่ 2.2 แผนผังแสดงการจัดหมวดหมู่ของเส้นใยธรรมชาติ [8]

ตารางที่ 2.2 สมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพของเส้นใยจากพืชและเส้นใยสังเคราะห์ [8]

Fibres	Physical properties				Mechanical properties		
	Diameter (μm)	Density (g/cm^3)	Moisture content (%)	Microfibrillar (degree)	Tensile strength (MPa)	E-modulus (GPa)	Elongation at break (%)
<i>Plant fibres</i>							
Abaca	-	1.5	5-10	-	400	12	3-10
Pineapple	20-80	-	,11.8	14	413-1627	34.5-82.5	1.6
Sisal	50-200	1.4	10-22	10-22	468-640	9.4-22	3-7
Cotton	12-38	1.5-1.6	7.85-8.5	46	287-800	5.5-12.6	7-8
Flax	40-600	1.5	8-12	5-10	345-1100	27.6	2.7-3.2
Hemp	25-500	-	6.2-12	2-6.2	690	30-60	1.6
Jute	25-200	1.3-1.4	12.5-13.7	8	393-773	13.0-26.5	1.2-1.5
Kenaf	-	-	-	-	930	53	1.6
Ramie	-	1.5	7.5-17	7.5	400-938	61.4-128.0	1.2-3.8
Bamboo	-	0.6-1.1	8.9	8-11	140-230	11-17	-
<i>Synthetic reinforcement fibres</i>							
E-glass	-	2.50-2.55	-	-	2000-3500	73	29
Aramid	-	1.40-1.45	-	-	3000-3150	63-67	45-48
Carbon	-	1.40-1.75	-	-	4000	230-500	164-171

ตารางที่ 2.3 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลได้และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยสับปะรดที่ได้จากกระบวนการการสกัดต่างๆ [10]

Methods	Fiber designation	Fiber yield (%)	Range of diameter (μm)	Average diameter (μm)
Retting	R-PALF	1.8	5 – 166	58.98
Scraping	S-PALF	1.4	5 – 129	57.36
Ball milling	BM-PALF	2.9	3 – 95	8.66
Milling	M-PALF	2.8	3 – 68	18.70
Milling of dried leaf	MD-PALF	3.0	5 – 194	63.43

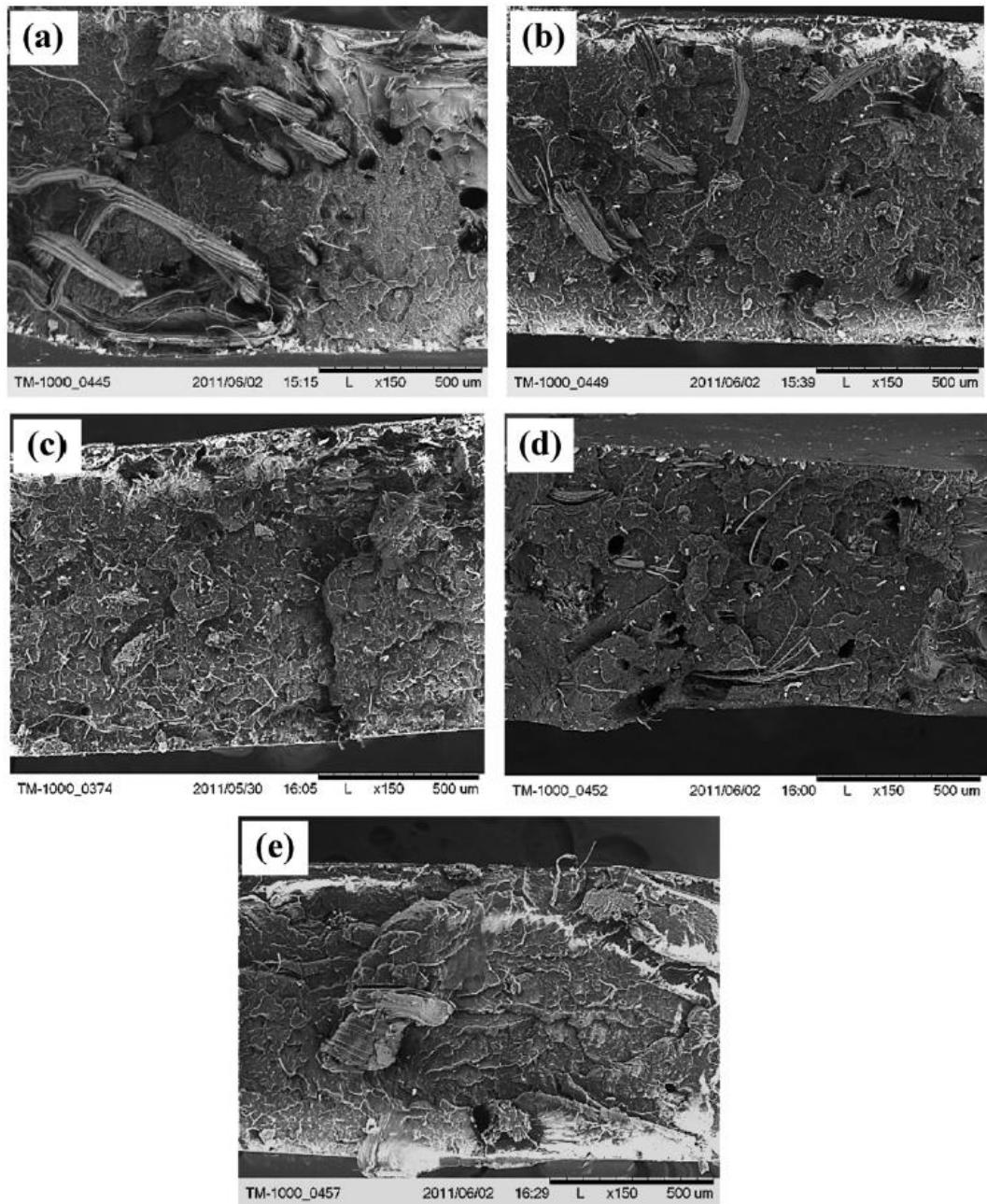
2.4 รายงานผลงานวิจัยที่ผู้อื่นได้ทำมาแล้ว

คุณนันทยา เก่งเขตรกิจ และคณะ [10] ทำการศึกษาการใช้เส้นใยสับปะรดในการเสริมแรงพอลิพรอพิลีน (Polypropylene, PP) โดยทำการเปรียบเทียบผลของกระบวนการการสกัดให้ได้เส้นใยที่มีต่อลักษณะของเส้นใยที่ได้ ตลอดจนสมบัติของคอมโพสิตที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งวิธีในการสกัดที่ใช้คือการ แช่เส้นใย (Retting, R-PALF) ขูดเส้นใย (Scraping, S-PLAF) การบดด้วยลูกบอลสี (Ball milling, BM-PALF) การบดจากใบเปียก (Milling, M-PALF) และการบดจากใบแห้ง (Milling of dried leaf, MD-PLAF) ซึ่งมีการหาเปอร์เซ็นต์ผลได้ของเส้นใยสับปะรดดังสมการ

$$\text{Fiber yield (\%)} = \frac{\text{weight of dry PALF (g)}}{\text{weight of fresh pineapple leaves (g)}} \times 100$$

เปอร์เซ็นต์ผลได้ของเส้นใยสับปะรดที่ได้จากกระบวนการต่างๆ แสดงดังตารางที่ 2.3 เมื่อทำการทดสอบสมบัติการดึงยึดของคอมโพสิตระหว่าง PP และ PALF พบว่าสามารถเพิ่มค่า modulus แต่ไม่ส่งผลต่อค่า tensile strength ของคอมโพสิตมากนัก นอกจากนี้เส้นใยที่มีประสิทธิภาพในการเสริมแรงมากที่สุดคือ M-PALF และ S-PALF, BM-PALF, MD-PALF และ R-PALF ลดลงตามลำดับ เมื่อพิจารณาลักษณะพื้นผิวการแตกหักของคอมโพสิต ดังแสดงในภาพที่ 2.3 พบว่า S-PALF และ R-PALF ในคอมโพสิตมีลักษณะเป็นมัด (fiber bundles) ขนาดใหญ่ และมีการหลุดออก (pull-out) จากเมทริกซ์ สำหรับ M-PALF และ BM-PALF พบเส้นใยที่มีขนาดเล็ก (ซึ่งสอดคล้องกับค่าที่พบในตารางที่ 2.3) ในขณะที่กรณี MD-PALF ไม่พบการหลุดออกของเส้นใยแต่พบกลไกการแตกหักของเส้นใยซึ่งแสดงให้เห็นถึงสมบัติเชิงกลที่ไม่ดี

คุณนันทยา เก่งเขตรกิจ และคณะ [4] ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ทุกส่วนของของเหลือทิ้งจากภาคเกษตรในการปลูกสับปะรดเป็นฟิลเลอร์ในวัสดุคอมโพสิต โดยใช้ส่วนที่ได้จากการบดเชิงกล (WGL) ส่วนที่เป็นเส้นใย (PALF) และส่วนที่ไม่เป็นเส้นใย (NFM) ปริมาณ 10,20 และ 30 wt% กับพอลิพรอพิลีน (Polypropylene, PP) พบว่าการเสริมแรง PP ด้วยเส้นใยสับปะรดที่ช่วยปรับปรุงให้ PP composite มีสมบัติเชิงกล (tensile, flexural และ impact tests) และอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อน (HDT) ที่สูงที่สุดคือ PALF, WGL และ NFM ตามลำดับ และสูงที่สุดที่การเติมเส้นใย 30 wt% นอกจากนี้การใช้ MAPP (Maleic anhydride grafted polypropylene) เป็นสารปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเส้นใย และพอลิเมอร์เมทริกซ์ในอัตราส่วน 5 wt% สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลได้อย่างมีนัยสำคัญดังแสดงในตารางที่ 2.4



ภาพที่ 2.3 SEM photograph แสดงพื้นผิวแตกหักของคอมโพสิตระหว่าง PP และ 5 wt% ของ PALF : (a) S-PALF, (b) R-PALF, (c) BM-PALF, (d) M-PALF และ (e) MD-PALF [10]

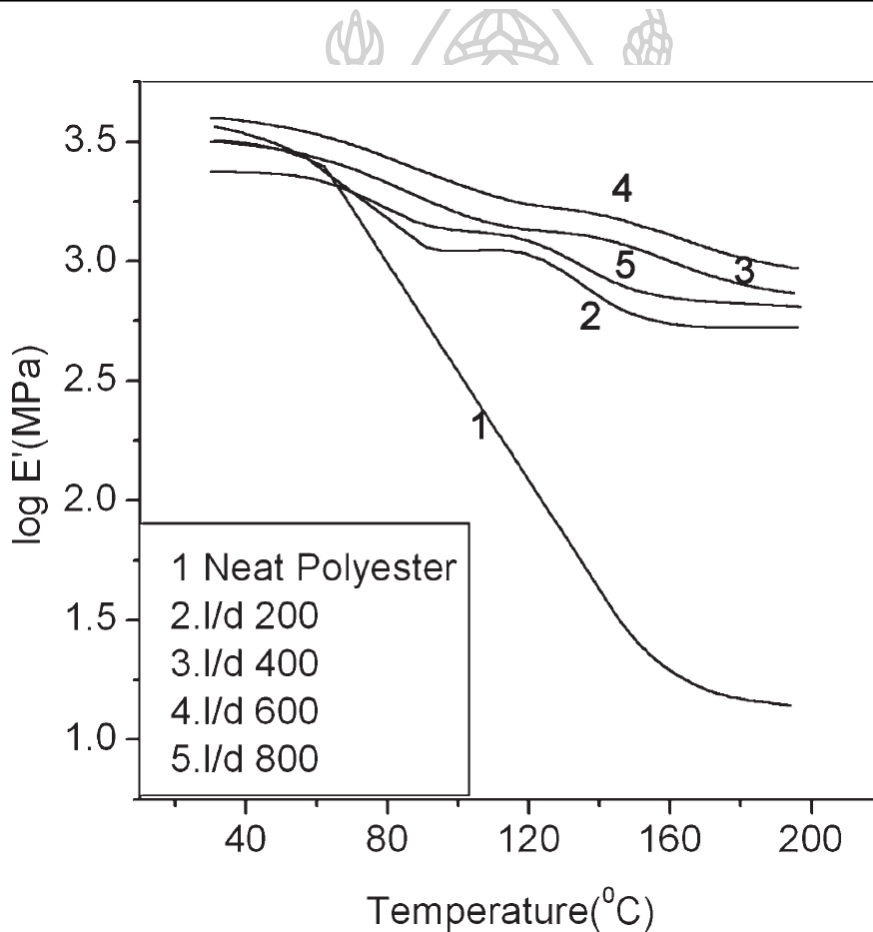
ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตระหว่าง PP และเส้นใยสับปะรดที่มีการเติม MAPP ช่วยในการปรับปรุงความเข้ากันได้ [4]

Properties		Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)
PP	No MAPP	29.09 ± 0.69	1.13 ± 0.05	33.16 ± 3.66	1.12 ± 0.15
	5%MAPP	29.63 ± 1.01	1.08 ± 0.04	36.31 ± 3.53	1.21 ± 0.15
30PALF	No MAPP	42.43 ± 1.21	2.62 ± 0.12	63.96 ± 2.00	3.51 ± 0.09
	5%MAPP	44.55 ± 0.73	2.15 ± 0.08	65.59 ± 0.68	2.78 ± 0.06
30WGL	No MAPP	24.47 ± 0.61	1.69 ± 0.04	41.83 ± 1.95	1.74 ± 0.14
	5%MAPP	35.69 ± 0.69	1.72 ± 0.03	61.11 ± 1.86	2.29 ± 0.17
30NFM	No MAPP	23.03 ± 0.86	1.48 ± 0.05	38.63 ± 2.47	1.41 ± 0.16
	5%MAPP	34.44 ± 0.79	1.59 ± 0.06	57.36 ± 1.88	2.12 ± 0.17

คุณกอลอยกมล ปัญญาศาสตร์ และคณะ [9] ทำการศึกษาคอมโพสิตระหว่างพอลิเอไมด์ 6 (Polyamide 6, PA6) และเส้นใยสับปะรด (PALF) โดยมีการปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยด้วยต่าง (NaOH) และ ไซเลน (3-Aminopropyl(diethoxy)methylsilane , APDES) ปริมาณ 5 wt% ทำการเตรียมคอมโพสิตโดยใช้เครื่อง twin screw extruder ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลพบว่า PALF ไม่ส่งผลต่อสมบัติทางความร้อนของคอมโพสิต (T_c , T_m และ $\%X_c$) แต่ช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกล ค่า modulus และ tensile strength เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่า elongation at break ลดลง ดังแสดงในตารางที่ 2.5 โดยพบว่าการเติม PALF 30 wt% ทำให้ได้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด และเมื่อพิจารณาผลของการปรับปรุงเส้นใยพบว่า การปรับปรุงพื้นผิวด้วยไซเลนส่งผลให้มีการยึดติดระหว่างผิว (interfacial adhesion) ที่ดีที่สุด เนื่องจาก การปรับปรุงพื้นผิวเส้นใยด้วยต่างเป็นการกำจัดสิ่งปนเปื้อน และทำให้พื้นผิวของเส้นใยมีความหยาบมากขึ้น อีกทั้งเมื่อนำไปทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยไซเลนต่อทำให้เกิด Siloxane linkage ขึ้นระหว่างเส้นใยและพอลิเมอร์เมทริกซ์

ตารางที่ 2.5 สมบัติการดึงยึดของ PA6 และคอมโพสิตระหว่าง PA6 และ PLAF [9]

Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PA 6	1,007.7 ± 51.4	62.3 ± 2.1	46.8 ± 4.1
R-PALF 20	1,420.0 ± 41.0	67.6 ± 1.8	10.3 ± 0.4
R-PALF 30	1,600.0 ± 27.7	70.9 ± 0.9	8.2 ± 0.3
R-PALF 40	1,962.5 ± 50.1	68.6 ± 2.2	5.2 ± 0.3
Na-PALF 20	1,540.0 ± 36.0	73.7 ± 1.5	9.5 ± 0.3
Na-PALF 30	1,820.0 ± 49.1	78.2 ± 2.1	8.0 ± 0.3
Na-PALF 40	2,040.8 ± 40.1	73.5 ± 2.2	5.6 ± 0.3
Si-PALF 20	1,570.0 ± 35.9	75.3 ± 1.4	10.8 ± 0.3
Si-PALF 30	1,848.5 ± 48.1	81.8 ± 1.3	7.9 ± 0.2
Si-PALF 40	2,091.3 ± 49.6	79.6 ± 2.7	6.0 ± 0.3



ภาพที่ 2.4 แสดงค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิของ PALF/polyester composites ที่มีค่า aspect ratio ของแตกต่างกัน (ปริมาณเส้นใยคงที่ที่ 40 wt%)

ทดสอบที่ความถี่คงที่ 10 Hz [11]

L.Uma Devi และคณะ [11] ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลแบบไดนามิกของคอมโพสิตระหว่างพอลิเอสเทอร์และเส้นใยสับปะรด โดยพิจารณาอิทธิพลของขนาดเส้นใย (Aspect ratio หรือ L/D ratio) และปริมาณเส้นใยสับปะรดในคอมโพสิตต่อค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิ จากภาพที่ 2.4 แสดงให้เห็นว่าการเสริมแรงด้วยเส้นใยสับปะรดไม่ส่งผลต่อความแข็งแรง () ของคอมโพสิตในช่วงอุณหภูมิต่ำ ทั้งนี้ที่อุณหภูมิสูงมีการลดลงของค่า Storage modulus การเสริมแรงด้วยเส้นใยสับปะรดช่วยลดการลดลงของค่า Storage modulus ความสามารถในการเสริมแรงของเส้นใยเพิ่มขึ้นตามค่า Aspect ratio ซึ่งสูงสุดที่ค่า Aspect ratio 600 (เส้นใยที่มีความยาวเฉลี่ยประมาณ 30 mm.) หากใช้เส้นใยที่มีความยาวมากเกินไปอาจทำให้เกิดการเกี่ยวพันกัน (Entanglement) ของเส้นใย ส่งผลต่อการกระจายตัวของเส้นใยในคอมโพสิต

คุณรัตติกาล ชันธุ์เครือ และคณะ [12] ทำการศึกษาสมบัติของพอลิเอสเทอร์ ได้แก่ PLA, PHBV และ PBS และคอมโพสิตของพอลิเอสเทอร์เหล่านั้นที่มีการเติม hydrophilic fumed silica ตั้งแต่ 0.1 – 5 wt% ในกรณีของเมทริกซ์ PLA พบว่าการเติมซิลิกาที่อัตราส่วนต่างๆไม่ส่งผลต่อค่า modulus มากนัก เมื่อพิจารณาค่า impact strength พบว่าการเติมซิลิกาปริมาณ 0.1 – 0.5 wt% ไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญ แต่เมื่อเติมในปริมาณที่มากกว่า 0.5 wt% ทำให้ค่า impact strength ลดลงเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์บริสุทธิ์ เนื่องจากเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของซิลิกา ทำให้เสมือนเป็นจุดรวมความเค้นภายในชิ้นงานตัวอย่าง จากตารางที่ 2.6 พบว่าการเติมซิลิกา 5 wt% ใน PLA ทำให้ค่า HDT ลดลงจาก neat PLA เล็กน้อย ซึ่งค่าที่ได้ยังคงอยู่ในช่วง T_g ของ PLA คือ 55-60 °C

ตารางที่ 2.6 ค่า HDT ของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ และคอมโพสิตของพอลิเมอร์เหล่านั้น [12]

Samples	HDT (°C)
Neat PLA	57.3 ± 0.6
PLA/silica 5.0 wt%	55.3 ± 0.2
Neat PBS	87.8 ± 0.3
PBS/silica 5.0 wt%	90.3 ± 0.6
Neat PHBV	140.0 ± 1.0
PHBV/silica 5.0 wt%	145.7 ± 4.0

Jyh-Hong Wu และคณะ [13] ทำการศึกษาสมบัติของคอมโพสิตระหว่าง PLA และซิลิกาที่มีการปรับปรุงด้วยกรด (Stearic acid modified nano-silica) เพื่อให้มีลักษณะไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) บริเวณพื้นผิวของซิลิกา จากการศึกษาด้วยเทคนิค DSC ในโหมด Isothermal ที่ 125 °C แสดงผลดังตารางที่ 2.7 การเพิ่มปริมาณซิลิกาทำให้คอมโพสิตมีความสามารถในการตกผลึกเพิ่มขึ้น โดยปริมาณผลึกสูงสุดเมื่อเติมซิลิกา 0.8 wt% (ปริมาณผลึก 48.44%) และลดลงเพิ่มมีปริมาณมากเกินไป เนื่องจากมีการพฤติกรรมที่แข่งขันกันระหว่าง (1) การเพิ่มความสามารถในการตกผลึกจาก Heterogeneous nucleation (2) การลดความสามารถในการเกิดผลึกจากการขัดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุล สำหรับสมบัติเชิงกลดังตารางที่ 2.8 พบว่าการเติมซิลิกาที่ปริมาณต่างๆส่งผลต่อค่า Young's modulus โดยเพิ่มขึ้นจาก Neat PLA ประมาณ 2.7 – 21.7% เมื่อเติมซิลิกา 0.1 – 1.5 wt% ตามลำดับ นอกจากนี้การเติมซิลิกาช่วยให้คอมโพสิตมีความเหนียว (Toughness) มากขึ้น ดังแสดงในค่า Impact strength ที่เพิ่มจาก 1.57 เป็น 5.13 kJ/m² (เพิ่มขึ้นประมาณ 227%) เมื่อเติมซิลิกาเพิ่มถึง 0.8 wt% เมื่อพิจารณาค่า HDT พบว่าการเติมซิลิกาเพิ่มขึ้นถึง 1.5 wt% ทำให้ HDT ของคอมโพสิตเพิ่มขึ้นประมาณ 25 °C คือจาก neat PLA 55.2 °C เป็น 80.2 °C

ตารางที่ 2.7 ค่า Melting temperature (T_m), Absolute crystallinities (X_c) และ Peak crystallization times (τ_p) ของ neat PLA และคอมโพสิตระหว่าง PLA และ ซิลิกา (SiO_2) ที่ ปริมาณของซิลิกาต่างๆ (%โดยน้ำหนัก) จากการศึกษาในโหมด Isothermal ที่ 125 °C [13]

Sample	T_m (°C)	X_c (%)	τ_p (min)
Neat PLA	167.6	42.60	18.81
SiO ₂ 0.1%	167.4	43.05	17.28
SiO ₂ 0.3%	167.4	43.12	16.67
SiO ₂ 0.5%	167.3	43.33	11.48
SiO ₂ 0.8%	167.1	48.44	6.94
SiO ₂ 1.0%	166.9	47.35	8.45
SiO ₂ 1.5%	166.9	46.97	8.67

Intan S.M.A. Tawakkal และคณะ [14] ทำการศึกษาคอมโพสิตระหว่าง PLA, kanef และ thymol ซึ่งมีการปรับปรุงพื้นผิว Kanaf fiber ด้วยสารละลาย NaOH 5%(w/v) ก่อนทำการเตรียมคอมโพสิต โดยเติม Thymol เพื่อทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ 5 และ 10 wt% ผสมในเครื่อง Internal mixer จากนั้นทำการศึกษสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อน จากการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่ากรณี 0 และ 5 wt% Thymol พบว่าค่า tensile strength มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณเส้นใย 10 - 30 wt% และคงที่เมื่อเพิ่มปริมาณเส้นใยถึง 40 wt% ทั้งนี้กรณีเติม 10 wt% thymol มีการเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญของค่า Tensile strength เมื่อพิจารณาค่า modulus พบว่าทุกอัตราส่วนของ Thymol มีแนวโน้มเหมือนกันคือค่า Modulus เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณเส้นใย ในขณะที่ค่า Elongation at break มีค่าลดลง สำหรับสมบัติทางความร้อน จากตารางที่ 2.9 พบว่าการเติมเส้นใยไม่ส่งผลต่อค่า T_g แต่ที่ปริมาณเส้นใยสูงถึง 40 wt% ทำให้ค่า T_{cc} ลดลงจาก neat PLA (จาก 107.8 °C เป็น 101.7 °C) เนื่องจาก Kanaf fiber ทำหน้าที่เป็น Nucleating agent การเติม Thymol มากขึ้นทำให้ค่า T_g และ T_{cc} ของคอมโพสิตลดลงเนื่องจาก Plasticizing effect ทั้งนี้การเติมฟิลเลอร์และสารเติมแต่งดังกล่าวไม่ส่งผลต่อความสามารถในการเกิดผลึกของคอมโพสิต นอกจากนี้การสลายตัวทางความร้อนของมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณเส้นใยจากความไม่เสถียรทางความร้อนของเส้นใยและความชื้นของเส้นใย ซึ่งการสลายตัวทางความร้อนของคอมโพสิตเกิดขึ้น 3 ช่วง ในช่วงแรก (ก่อน 100 °C) เป็นการระเหยของน้ำ จากนั้นในช่วง 100-200 °C เป็นการสลายตัวของ Thymol สุดท้ายเป็นการสลายตัวของ PLA ในช่วง 280-350 °C



ตารางที่ 2.8 ค่า Ultimate tensile strength (UTS), yield stress (YS), Young's modulus (E), elongation at break (ϵ_b) impact strength (IS) และ HDT ของ neat PLA และคอมโพสิตระหว่าง PLA และ ซิลิกา (SiO_2) ที่ปริมาณของซิลิกาต่างๆ (%โดยน้ำหนัก) [13]

Sample	UTS (MPa)	YS (MPa)	E (MPa)	ϵ_b (%)	IS (kJ m^{-2})	HDT ($^{\circ}\text{C}$)
Neat PLA	60.7 \pm 5.4	55.5 \pm 2.5	2050 \pm 137	4.54 \pm 0.38	1.57 \pm 0.33	55.2 \pm 0.6
SiO ₂ 0.1%	58.3 \pm 2.9	50.4 \pm 2.3	2105 \pm 290	6.50 \pm 1.67	3.09 \pm 0.28	56.4 \pm 0.5
SiO ₂ 0.3%	58.7 \pm 5.1	51.5 \pm 2.8	2209 \pm 200	6.65 \pm 1.57	4.29 \pm 0.25	59.5 \pm 0.8
SiO ₂ 0.5%	58.6 \pm 6.7	55.1 \pm 3.3	2271 \pm 278	9.17 \pm 2.58	4.49 \pm 0.34	62.7 \pm 0.9
SiO ₂ 0.8%	59.0 \pm 5.2	56.1 \pm 2.8	2316 \pm 145	16.64 \pm 2.65	5.13 \pm 0.30	70.4 \pm 1.2
SiO ₂ 1.0%	59.0 \pm 2.8	55.5 \pm 2.1	2394 \pm 367	14.86 \pm 2.69	4.84 \pm 0.35	75.9 \pm 0.9
SiO ₂ 1.5%	58.9 \pm 3.3	56.2 \pm 2.5	2495 \pm 191	9.31 \pm 2.44	3.73 \pm 0.32	80.2 \pm 0.7

ตารางที่ 2.9 ผลการศึกษามบัติทางความร้อนจาก DSC thermogram ของ neat PLA, คอมโพสิตของ PLA/kenaf และ PLA/kenaf/thymol [14]

Kenaf content/(% (w/w))	Thymol content/(% (w/w))	T_g / $^{\circ}\text{C}$	T_{cc} / $^{\circ}\text{C}$	T_{m1} / $^{\circ}\text{C}$	T_{m2} / $^{\circ}\text{C}$	ΔH_{m1} / J g^{-1}	X_c /%
0	0	61.7	107.8	147.5 ^a	152.5	26.1	28.0
	5	53.0	101.3	139.6	147.2	24.6	27.8
	10	44.5	94.5	132.6	142.7	22.1	26.4
10	0	62.2	107.7	146.1	152.4	23.3	27.8
	5	52.5	98.7	137.6	147.2	19.9	27.6
	10	39.1	90.6	128.7	140.4	16.6	26.2
40	0	61.7	101.7	141.0	148.8	15.4	27.6
	5	50.4	91.9	132.7	143.1	13.5	26.3
	10	37.4	84.5	113.8	135.5	12.2	26.1

^a Shoulder on the main PLA peak.

Tao Yu และคณะ [15] ศึกษาการเตรียมและสมบัติของคอมโพสิตของ PLA ที่มีการเสริมแรงด้วยเส้นใยธรรมชาติชนิดเส้นใยสั้น ได้แก่ Ramie และ Jute พบว่าคอมโพสิตมีสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดเมื่อเติมเส้นใยสั้นปริมาณ 30 wt% และพบว่ากรรมวิธีของเส้นใย Ramie ทำให้คอมโพสิตของ PLA มีค่า Tensile strength, flexural strength และ Impact strength สูงกว่ากรรมวิธีที่เติมเส้นใย Jute ที่สัดส่วนเท่ากัน สำหรับการศึกษ Vicat softening temperature แสดงผลดังตารางที่ 2.10 พบว่าการเติมเส้นใยสั้นทำให้ค่า Vicat softening temperature ของ PLA เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 2.10 ค่า Vicat softening temperature ของ neat PLA และคอมโพสิตของ PLA [15]

Composite	Vicat softening temperature/°C
Neat PLA	60.4 ± 43.3
PLA/Ramie(70/30)	103.5 ± 2.5
PLA/Jute(70/30)	93.5 ± 1.7

Zongyan Gui และคณะ [16] ศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกและการหลอมเหลวของ PLA ที่มีการเติมสารก่อผลึกที่การผลิตเชิงพาณิชย์ โดยรายชื่อสารก่อผลึกที่ใช้แสดงดังตารางที่ 2.11 เมื่อทำการเติมสารก่อผลึกปริมาณ 5wt% และศึกษาด้วยเทคนิค DSC จาก Cooling curve ที่อัตราการลดอุณหภูมิ 10 °C/min พบว่าสารก่อผลึกที่มีอิทธิพลต่อ PLA มากที่สุดคือ TMC และ PETC จึงทำการศึกษาเพิ่มเติม โดยปรับเปลี่ยนปริมาณสารก่อผลึกเป็น 0.2, 0.5 และ 1 wt% และทำการศึกษาที่อัตราการลดอุณหภูมิ 2.5, 5 และ 10 °C/min ดังแสดงผลในตารางที่ 2.12 PLA ที่เติม TMC สามารถตกผลึกในช่วง 123.5 – 138.9 °C ซึ่งสูงกว่ากรรมวิธีที่เติม PETC ประมาณ 15 °C นอกจากนี้พบว่าค่า Half crystallization times ($t_{1/2}$) ของ PLA มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อลดอัตราการลดอุณหภูมิ และค่า $t_{1/2}$ ของตัวอย่างที่เติมสารก่อผลึกชนิด TMC มีค่าสูงกว่ากรรมวิธีเติม PETC ในสัดส่วนที่เท่ากัน แสดงให้เห็นว่า PTMC มีอัตราการตกผลึกช้ากว่า PPETC นอกจากนี้พบว่า การเพิ่มปริมาณสารก่อผลึกชนิด TMC มากขึ้น ทำให้ค่า $t_{1/2}$ ของ PTMC ลดลง แต่การเพิ่มปริมาณ PETC ไม่ส่งผลต่อค่า $t_{1/2}$ ของ PPETC อย่างมีนัยสำคัญ และค่า $t_{1/2}$ ของ PTMC และ PPETC มีค่าใกล้เคียงกันเมื่อเติมสารก่อผลึกปริมาณ 1 wt% กล่าวคือสารก่อผลึกข้างต้นส่งผลต่อพฤติกรรมการตกผลึกของ PLA ต่างกันคือ TMC ช่วยเร่งการเกิดนิวเคลียสได้ดีกว่า PETC ในขณะที่ PETC ช่วยเร่งการเติบโตของผลึกได้ดีกว่า TMC

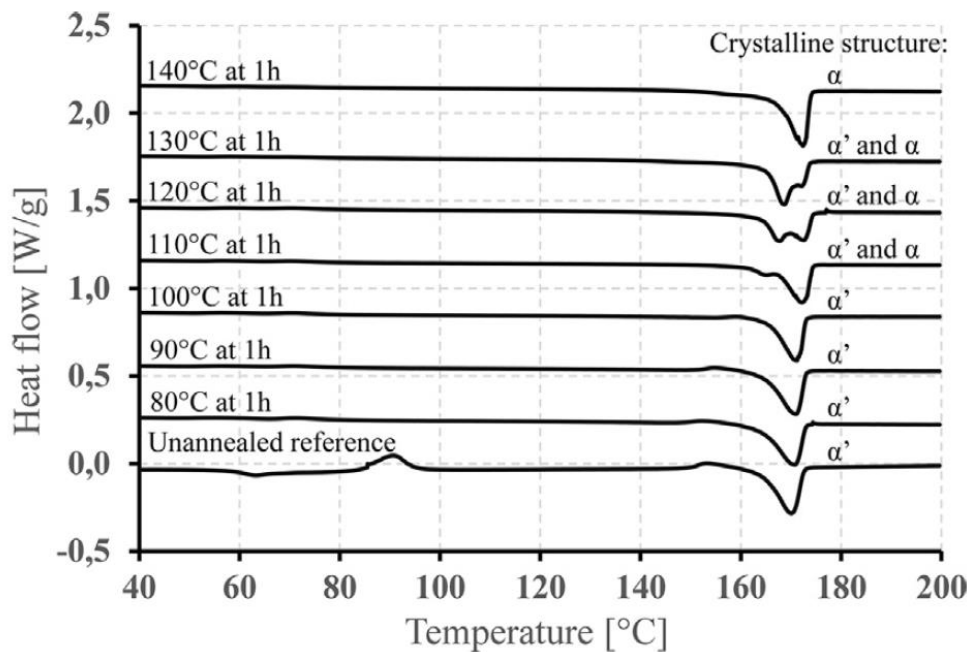
ตารางที่ 2.11 รายชื่อสารก่อผลึกที่ใช้ในการศึกษา [16]

Code	Name	Component	General use
M3988	Millad 3988	sorbitol derivative	PP
HPN68L	Hyperform	carboxylic acid	PP
	HPN-68L	sodium salt	
WBGII	WBG-II	rare-earth organometallic derivative	PP
TMB	TMB-5	amide compound	PP
P22	Bruggolen P22	mixture of organic and inorganic nucleation agents	PA
P250	Bruggolen P250	mixture of organic and inorganic nucleation agents	PET, PP
PETC	PET-C	organically modified montmorillonite clay	PET
TMC	TMC-328	amide compound	PLA

ตารางที่ 2.12 ข้อมูลการตกผลึกในโหมด non-isothermal ของ neat PLA , PTMC และ PPETC [16]

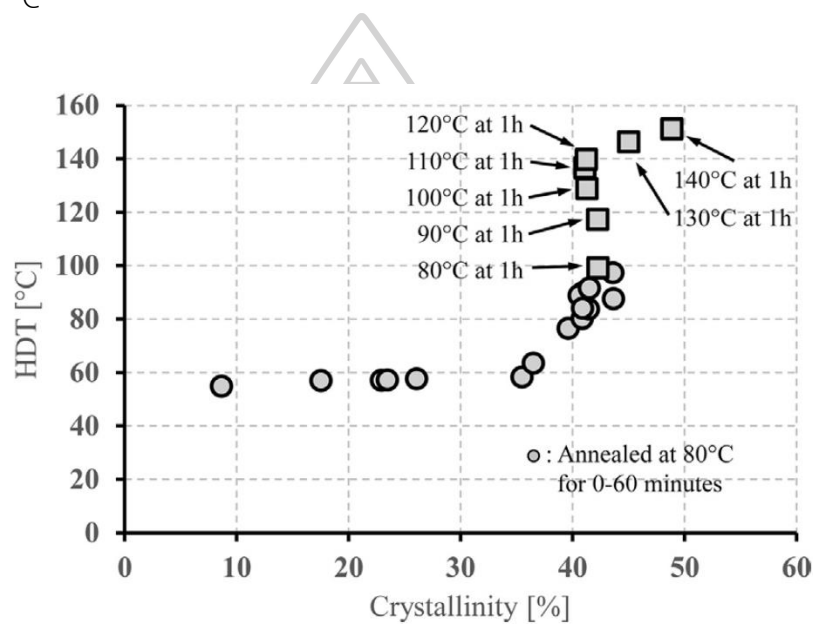
Sample	ϕ (°C/min)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	Δt_i (min)	$t_{1/2}$ (min)	n	Z_c (min ⁻ⁿ / °C)
Neat PLA	10	-	-	0	-	-	-	-
	5	97.9	6.2	7	18.0	-	-	-
	2.5	102.2	28.4	31	34.9	4.1	2.22	0.25
PTMC-0.2	10	123.5	43.8	47	6.7	1.1	2.25	0.94
	5	131.6	47.0	51	12.5	1.3	2.24	0.82
	2.5	136.9	50.0	54	23.6	1.8	2.12	0.55
PTMC-0.5	10	125.3	45.9	49	6.8	0.8	2.26	1.02
	5	132.6	47.3	51	12.6	0.9	2.26	0.94
	2.5	137.9	50.5	54	23.5	1.4	2.35	0.62
PTMC-1	10	126.3	46.9	50	6.8	0.6	2.10	1.07
	5	133.9	49.1	53	12.4	0.8	2.29	0.98
	2.5	138.9	51.0	55	23.2	1.3	2.25	0.67
PPETC-0.2	10	109.3	35.4	38	8.4	0.7	2.04	1.08
	5	116.9	40.5	44	15.9	0.8	2.10	1.02
	2.5	121.8	43.6	47	30.1	1.2	2.38	0.74
PPETC-0.5	10	110.8	35.3	38	8.4	0.7	2.26	1.07
	5	117.8	40.7	44	15.7	0.8	2.24	1.03
	2.5	122.4	42.6	46	30.0	1.1	2.18	0.77
PPETC-1	10	110.9	35.3	38	8.3	0.6	2.32	1.07
	5	118.1	39.0	42	15.7	0.8	2.15	1.05
	2.5	123.0	42.0	45	29.6	1.2	2.30	0.75

T.Tabi และคณะ [17] ศึกษาอิทธิพลของรูปแบบผลึกของ PLA (รูปแบบ α และ α') ที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงเวลาและอุณหภูมิในการอบอ่อน (Annealing) ในช่วง 0-60 นาที และ 80-140 °C จากภาพที่ 2.5 พบว่าตัวอย่าง PLA มีค่า T_g ประมาณ 60-65 °C สำหรับ PLA ที่ไม่ผ่านการอบอ่อนพบพีค Cold-crystallization ในช่วง 80-100 °C และช่วงอุณหภูมิ 147-160 °C พบพีค Exothermic บ่งบอกการเปลี่ยนแปลงรูปแบบผลึกจาก α' เป็น α ในสถานะของแข็ง เช่นเดียวกับที่พบในตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 80, 90 และ 100 °C แต่มีการเลื่อนของพีคไปที่ตำแหน่งอุณหภูมิสูงขึ้นเล็กน้อยตามลำดับ (ยังคงต่ำกว่าอุณหภูมิในการหลอมเหลว) จากนั้นเกิดการหลอมในช่วง 160-174 °C ในขณะที่ตัวอย่างที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 110, 120 และ 130 °C ไม่พบพีค exothermic ก่อนการหลอมเหลว และพบพีคการหลอมเหลวเป็น 2 พีคแสดงให้เห็นว่าเกิดผลึกขึ้นทั้ง 2 รูปแบบ ตัวอย่าง PLA ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 140 °C พบพีคการหลอมเหลวเป็นพีคเดียวของผลึกรูปแบบ α กล่าวคือการเพิ่มอุณหภูมิในการอบอ่อนทำให้มีแนวโน้มในการเกิดผลึกรูปแบบ α มากขึ้น



ภาพที่ 2.5 DSC curves ในการให้ความร้อนครั้งแรกของ PLA ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 1 ชั่วโมง [17]

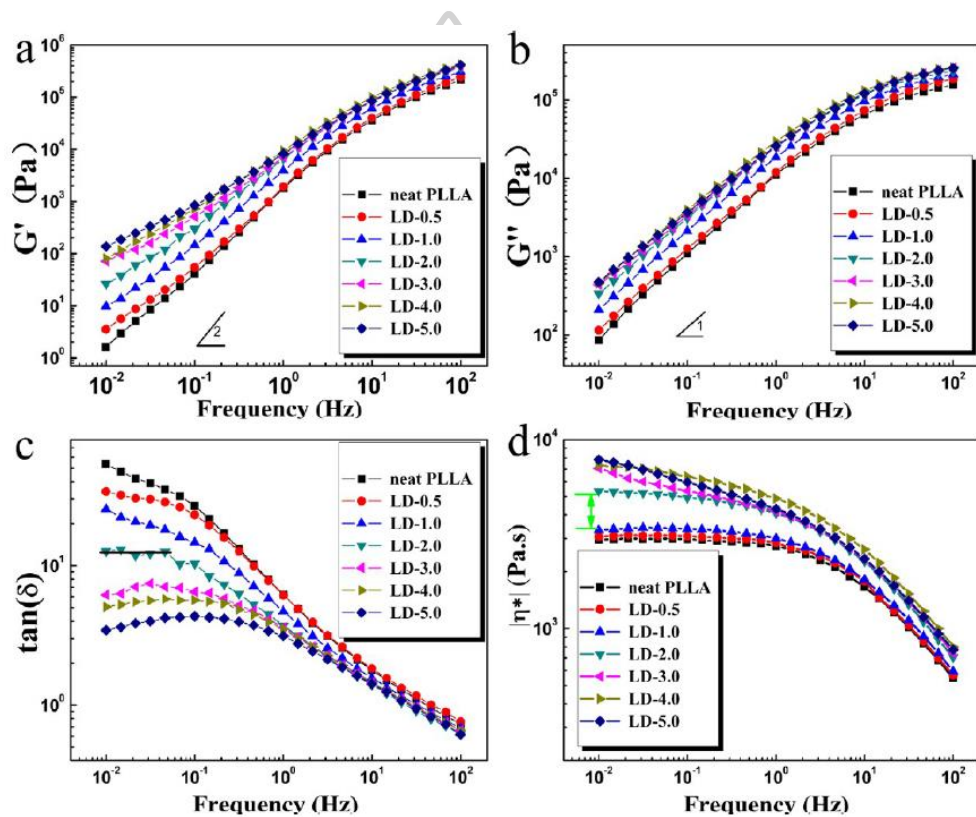
นอกจากนี้ทำการศึกษาระดับ HDT ของ PLA จากภาพที่ 2.6 พบว่า การเพิ่มเวลาในการอบอ่อนที่ 80 °C ซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณผลึกมากถึง 35% ส่งผลให้ค่า HDT เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 55 เป็น 58 °C ในขณะที่เมื่อปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเกิน 35% (มากที่สุด 44%) จะส่งผลให้ค่า HDT ของ PLA เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ (จาก 58 เป็น 97 °C) และเมื่อพิจารณาอิทธิพลของรูปแบบผลึก หากทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการอบอ่อนจาก 80 เป็น 120 °C (ปริมาณผลึก 40 และ 42% ตามลำดับ) ค่า HDT มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 97 เป็น 140 °C แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการตกผลึกหรือ T_c ไม่ส่งผลต่อความสามารถในการตกผลึก แต่ส่งผลอย่างมากต่อค่า HDT ซึ่งในงานวิจัยนี้สามารถเพิ่มจาก HDT ได้สูงสุดถึง 151 °C



ภาพที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง HDT และ %Crystallinity ของ PLA ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิ 80 °C ณ เวลาต่างๆ และที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 1 ชั่วโมง [17]

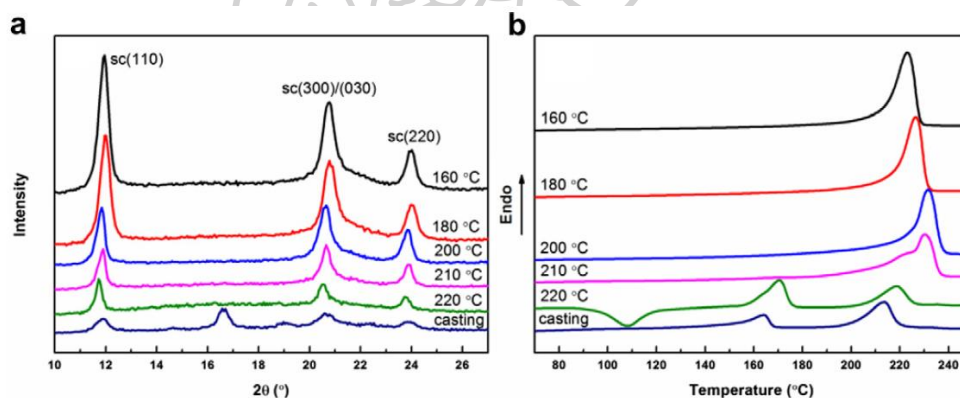
Xin-Feng Wei และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาผลของการเกิดโครงสร้างผลึกแบบ Stereocomplex crystal ต่ออัตราการตกผลึกแบบ Homo-crystalline โดยในงานวิจัยได้ทำการผสม PDLA ที่ปริมาณ 0.5-5 %wt. เข้ากับ PLLA พบว่า จากผลการทดสอบ DSC การเติม PDLA จะทำให้เกิดโครงสร้างผลึกแบบ Stereocomplex crystal ขึ้นโดยปรากฏพีคขึ้นที่อุณหภูมิ 220 °C และเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD จะพบพีคแบบ sharp ของผลึกดังกล่าวที่ 11.8°, 20.6° และ 23.8° ซึ่งสอดคล้องกับพีคของโครงสร้างผลึกแบบดังกล่าว อีกทั้งจากผลการทดสอบ DMA (แสดงในภาพที่ 2.7) พบว่า การเกิดโครงสร้างผลึกแบบ Stereocomplex crystal นั้นจะทำให้พฤติกรรมการไหลของพอลิเมอร์ผสมเปลี่ยนแปลงไป โดยเมื่อมีการเติม PDLA ที่ปริมาณมากกว่า 2%wt. จะทำให้พฤติกรรม

การไหลเปลี่ยนจาก Newtonian fluid เป็นแบบ Shear thinning เมื่อทำการทดสอบที่ความถี่ต่างๆ ซึ่งแสดงว่าโครงสร้างผลึกแบบดังกล่าวจะทำให้ทำหน้าที่เป็นอนุภาคของแข็ง หรือเป็นฟิลเลอร์ที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรง เนื่องจากโครงสร้างผลึกดังกล่าวมีอุณหภูมิหลอมเหลวสูงกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ ทำให้เมื่อมีโครงสร้างผลึกดังกล่าว จะทำให้พอลิเมอร์สามารถตอบสนองแบบยืดหยุ่นได้ดีกว่า และเมื่อพิจารณาผลของตกผลึกพบว่าการเติมปริมาณ PDLA ที่มากขึ้นจะทำให้ค่า $t_{1/2}$ มีค่าที่ลดต่ำลง อีกทั้งจากการทดสอบ POM ช่วยยืนยันว่าการมี PDLA อยู่ในระบบจะทำให้เกิดการตกผลึกได้เร็วขึ้นและผลึกที่ได้มีขนาดเล็กลง



ภาพที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงของค่า (a) Storage modulus (G'), (b) Loss modulus (G''), (c) Loss tangent ($\tan \delta$), และ (d) Complex viscosity ($|\eta^*|$) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความถี่ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA/PDLA ที่ปริมาณ PDLA ต่างๆ ที่ค่า Strain คงที่ที่ 1.0% อุณหภูมิ 180 °C [18]

Rui-Ying Bao และคณะ [19] ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการผสมต่อผลของการเกิดโครงสร้างผลึกแบบ Stereocomplex crystal ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ PDLA ที่ สัดส่วน 50:50 โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 160, 180, 200, 210 และ 220°C ดังแสดงในภาพที่ 2.8 โดยจากผลการทดสอบพบว่า การผสมที่อุณหภูมิ 160°C จะทำให้เกิดปริมาณโครงสร้างผลึกแบบ Stereocomplex crystal เกิดได้ขึ้นมากกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ และเมื่อพิจารณาผลของการทดสอบ DSC พบว่า จะเกิดพีคของการหลอมเหลวของผลึกในรูปแบบดังกล่าวที่อุณหภูมิในช่วง 223°C และมีปริมาณผลึกมากที่สุดที่อุณหภูมิ 160°C และเมื่อทำการลดสัดส่วนของปริมาณ PDLA ลดลง พบว่า เมื่อมีปริมาณ PDLA ลดลงจะทำให้เกิดโครงสร้างผลึกแบบ homo-crystalline เพิ่มมากขึ้น แต่จะมีปริมาณของ Stereocomplex crystal ลดลง อีกทั้งเมื่อพิจารณาเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมพบว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการผสมที่สูงมากขึ้น จะทำให้อุณหภูมิเริ่มต้นในการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงต่ำกว่าการผสมที่อุณหภูมิต่ำ และแม้ว่าจะมีสัดส่วน PDLA ที่ลดลงเป็น 30%wt. แต่หากยังผสมที่อุณหภูมิต่ำ จะทำให้อุณหภูมิในการสลายตัวมีค่าใกล้เคียงกับการเติม PDLA ที่ ปริมาณ 50%wt.



ภาพที่ 2.8 WAXD profiles (a) และ DSC melting curves (b) ของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA/PDLA ที่อุณหภูมิในการผสมแตกต่างกันเทียบกับกระบวนการ Solution casting. [19]

ตารางที่ 2.13 ค่า HDT ของ PLA, PLA composites และ PLA ที่ผ่านการปรับปรุงทางความร้อน
จากการทบทวนวรรณกรรม

Recipe and condition	HDT (°C)		Ref.
	Neat Polymer	Composites/ after treatment	
PLA/CreaMix-TC1004 (70/30)	64.5	73.1	[20]
PLA/CreaMix-R0083 (70/30)	64.5	72.5	[20]
PLA/CreaMix-R0084 (70/30)	64.5	73.0	[20]
PLA/Bamboo(80/20)	63.0	64.4	[21]
PLA/Talc (80/20)	63.0	62.8	[21]
PLA/ Bamboo/Talc (60/20/20)	63.0	66.3	[21]
PLA/5%Hydrophilic fumed silica	57.3	55.3	[12]
PLA/1.5%SiO ₂	55.2	80.2	[13]
PLA/0.5%LAK (molded temp.110 °C)	56.1	88.3	[22]
PLA/0.75%LAK (molded temp.110 °C)	56.1	116.0	[22]
PLA/1.0%LAK (molded temp.110 °C)	56.1	140.8	[22]
PLA/2%EBS at 80°C for 15 min	58.0	71.0	[23]
PLA/2%Talc at 80°C for 15 min	58.0	76.0	[23]

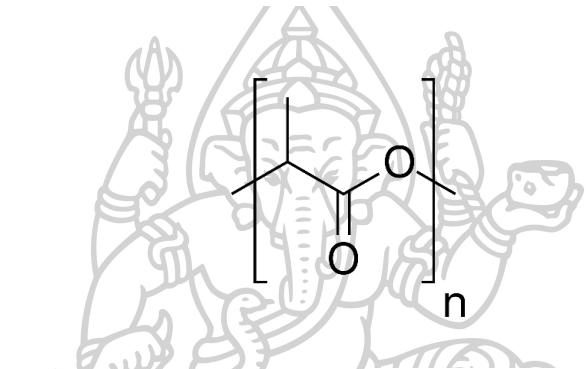
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.1 พอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid), PLA) ซึ่งในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย 2 เกรด ที่ผลิตโดยคือบริษัท Corbion Purac Thailand ได้แก่

3.1.1.1 พอลิแอลแลคติกแอซิด (Poly(L-lactic acid), PLLA) เกรด L-175 มีลักษณะเม็ดทรงกระบอก สีขาวขุ่น มีความหนาแน่น 1.24 g/cm^3 และมี %L-isomer > 99%

3.1.1.2 พอลิดิแลคติกแอซิด (Poly(D-lactic acid), PDLA) เกรด D-070 มีลักษณะเม็ดรี สีเหลืองใส มีความหนาแน่น 1.24 g/cm^3 และมี %D-isomer > 99%



ภาพที่ 3.1 สูตรโครงสร้างของ Poly(lactic acid) (PLA)

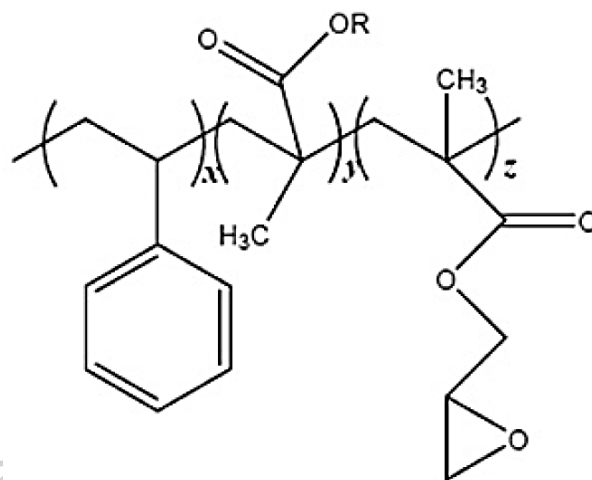
3.1.2 เส้นใยสับปะรด (Pineapple leaf fiber, PALF) ที่ได้จากของเหลือทิ้งจากการเกษตรบริเวณอำเภอ นครไทย จังหวัดพิษณุโลก ประเทศไทย ที่ผ่านกระบวนการตัด บด ปั่น กระทั่งได้เส้นใยสับปะรด ลักษณะเป็นปุย สีขาวอมน้ำตาลอ่อน ดังแสดงในภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 ลักษณะเส้นใยสับปะรดที่ใช้ในคอมโพสิต

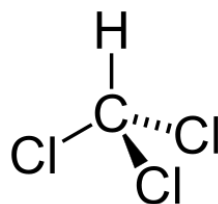
3.1.3 ซิลิกา (Hydrophobic fumed silica) เกรด AEROSIL R-972 Pharma ผลิตโดยบริษัท EVONIK Industries มีลักษณะเป็นผงสีขาว มีน้ำหนักเบา มีค่า Specific surface area (BET) 90-130 m²/g ความบริสุทธิ์ของ SiO₂ > 99.8%

3.1.4 สารปรับปรุงความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ระหว่างเมทริกซ์และเส้นใย ชนิด Multifunctional epoxide ชื่อทางการค้า Joncryl ® เกรด ADR-4368F ผลิตโดยบริษัท BASF Corporation มีลักษณะเป็นเกล็ดใส น้ำหนักโมเลกุล 6800 g/mol มีค่า Epoxy equivalent weight 285 g/mol



ภาพที่ 3.3 สูตรโครงสร้างของ Multifunctional epoxide

3.1.5 คลอโรฟอร์ม (Chloroform) เกรด GPR ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan Limited มีลักษณะเป็นของเหลวใส มีกลิ่นเอกลักษณ์ น้ำหนักโมเลกุล 119.38 g/mol ความหนาแน่น 1.48 g/cm³ ความบริสุทธิ์ > 99% จุดเดือด 60.5 - 61.5 °C



ภาพที่ 3.4 สูตรโครงสร้างของ Chloroform

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการผสมและขึ้นรูปชิ้นงาน

- เครื่องกวนสารแบบใบกวน (Mechanical stirrer) รุ่น EUROSTAR Power Control-Visc Stirrer บริษัท IKA-Werke GmbH & Co.KG
- เครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว (Single screw extruder) รุ่น SE-D28L540 บริษัท เจริญทัศน์ จำกัด ประเทศไทย
- เครื่องอัดขึ้นรูป (Compression molding machine) รุ่น PR10-W300L350 บริษัท เจริญทัศน์ จำกัด ประเทศไทย
- เครื่องฉีดขึ้นรูป (Injection molding machine) รุ่น PS40E5ASE บริษัท NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO.,LTD.

3.2.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์และทดสอบ

- เครื่องมือศึกษาสมบัติเชิงกลโดยใช้เครื่อง Universal Testing Machine (UTM) รุ่น 5969 บริษัท Instron Engineering Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา ทดสอบในโหมดสมบัติความโค้งงอของชิ้นงาน (Flexural test)
- เครื่องมือศึกษาลักษณะสัณฐานทางวิทยาโดยใช้เครื่อง Field Emission Scanning Slectron Microscope (FE-SEM) รุ่น MIRA3 TESCAN ศึกษาบริเวณพื้นผิวแตกหักของชิ้นงานภายหลังจากทดสอบสมบัติเชิงกล
- เครื่องมือศึกษาปริมาณผลึกโดยใช้เครื่อง Differential Scanning Calorimeters (DSC) รุ่น Perkin Elmer Pyris 1
- เครื่องมือศึกษาสมบัติเชิงกลแบบไดนามิกโดยใช้เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) รุ่น MCR 302 บริษัท Anton Paar ทดสอบในโหมด Torsion
- เครื่องมือศึกษาอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อน (Heat Deflection Temperature, HDT)
- เครื่องมือศึกษาขนาดเส้นใยโดยใช้เครื่อง Fiber Quality Analyzer (FQA) รุ่น FQA Hi-Res (LAD02116) บริษัท OpTest Equipment ประเทศแคนาดา

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 ศึกษาค้นคว้าข้อมูลเบื้องต้น

3.3.2 รวบรวมข้อมูลที่สำคัญและสอดคล้องกับงานวิจัย

3.3.3 ออกแบบและวางแผนการสำหรับงานวิจัย

3.3.4 เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

ทำการเตรียมเส้นใยสั้นจากเส้นใยสับปะรดโดยการนำใบสับปะรดที่ผ่านการตัดให้มีความยาวประมาณ 5 mm. ไปบดขณะที่เป็นใบสด (ใบสับปะรดสดมีน้ำเป็นองค์ประกอบประมาณร้อยละ 85 [4]) จากนั้นนำกากที่ได้จากการบดไปล้างด้วยน้ำสะอาด และตากแห้งเป็นระยะเวลา 3 วัน กระทั่งได้กากของสับปะรดดังภาพที่ 3.5(a) โดยการเตรียมเส้นใยสับปะรดส่วนนี้เตรียมที่ห้องปฏิบัติการคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล วิทยาเขตศาลายา จังหวัดนครปฐม จากการทำกากที่ได้ไปปั่นโดยใช้เครื่องปั่นจากบริษัท Hao Peng ประเทศจีน ซึ่งปั่นด้วยความเร็วรอบ 25,000 rpm เป็นเวลาประมาณ 30 วินาที จากนั้นนำกากที่ได้ไปร่อนผ่านตระแกรงที่มีรูขนาด 2-3 mm. ทำการปั่นซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อกำจัดกากส่วนที่ไม่เป็นเส้นใยออกให้มากที่สุด (ดังภาพที่ 3.5(b-d)) อบไล่ความชื้นก่อนนำไปใช้งานที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ทำการเตรียม Pre-mix PLA/PALF ซึ่งเป็นคอมโพลีเมอร์ระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเส้นใยสับปะรดในอัตราส่วน 40/60 โดยน้ำหนัก จากการผสมแบบสารละลายเพื่อลดความพู่ของเส้นใยสับปะรด โดยการนำพอลิแลคติกแอซิดเกรด L175 มาละลายในคลอโรฟอร์มที่อุณหภูมิ 40 °C กวนตลอดด้วยเครื่อง Mechanical stirrer จนกระทั่งพอลิแลคติกแอซิดละลายจนหมด จากนั้นเติมเส้นใยสับปะรดให้มีสัดส่วน 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นำสารละลายคอมโพลีเมอร์ที่ได้เทใส่อะลูมิเนียมฟอยด์และใช้แท่งแก้วกัวยให้มึลักษณะเป็นแผ่นบาง ทิ้งไว้ในตู้ดูดควัน 4-6 ชั่วโมง เพื่อให้คลอโรฟอร์มระเหยออกจากคอมโพลีเมอร์จนหมด นำแผ่นคอมโพลีเมอร์ที่ได้มาตัดเป็นชิ้นเล็กๆเพื่อนำไปใช้เจือจางเป็นความเข้มข้นต่างๆในกระบวนการผสมด้วย Single screw extruder

3.3.5 ดำเนินงานวิจัย ซึ่งแบ่งเป็น 3 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 ศึกษาการผสมพอลิแลคติกแอซิดเกรดอัตรัดคือเกรด L175 และเส้นใยสับปะรดโดยเติมเส้นใยลงไปไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก รวมถึงสารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ชนิด Multifunctional epoxide ปริมาณ 1.5 phr [24] (องค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 3.1)

- ก่อนการผสมอบไล่ความชื้นพอลิแลคติกแอซิด และ Pre-mix PLA/PALF ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงในตู้อบ



ภาพที่ 3.5 ลักษณะเส้นใยสับปะรดที่ผ่านกระบวนการ (a) บดจากใบสดและตากแห้ง และ (b-d) ภายหลังจากปั่นและร้อนรอบที่ 1-3

- ส่วนผสมทั้งหมดจะถูกผสมในเครื่อง Single screw extruder ที่อุณหภูมิ 160/190/200 °C (จาก Feed zone ถึง Die ตามลำดับ) ความเร็วรอบของสกรู 40 rpm และตัดด้วยเครื่องตัดเม็ดพลาสติก
- อบไล่ความชื้นคอมโพสิตที่ได้ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงในตู้อบลมร้อน
- ขึ้นรูปเป็นชิ้นงานสำหรับทดสอบด้วยกระบวนการกดอัด ที่อุณหภูมิ 195 °C ให้ได้ชิ้นงานขนาด $40 \times 10 \times 1.16 \text{ mm}^3$ เพื่อนำชิ้นงานไปทดสอบสมบัติเชิงกลแบบไดนามิก
- ขึ้นรูปเป็นชิ้นงานสำหรับทดสอบด้วยกระบวนการฉีด ที่อุณหภูมิ 195 °C ความดันในการฉีด (Injection pressure) 95 bar ความเร็วในการฉีด (Flux) 62-65% ความดันในการอัดย้า (Holding pressure) 80 bar ให้ได้ชิ้นงานขนาด $12.6 \times 3 \times 126 \text{ mm}^3$ เพื่อนำชิ้นงานไปทดสอบสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สันฐานวิทยา และอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของคอมโพสิตระหว่าง PLA และเส้นใยสับปะรด
- ศึกษาสมบัติเชิงกลแบบไดนามิก ด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) ของตัวอย่างชิ้นงานในสถานะของแข็ง โดยใช้หัวจับ Torsion (SF12) โดยใช้ความถี่คงที่ที่ 1.0 Hz ให้ความร้อนจาก 30 - 150 °C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min.

- ศึกษาสมบัติเชิงกล ในโหมด Flexural test (3- point bending) ตามมาตรฐาน ASTM D790 โดยกำหนดค่า crosshead speed rate 3.55 mm/min และค่า span length 80.0 mm.
- ศึกษาสัณฐานวิทยา โดยเทคนิค FE-SEM บริเวณพื้นผิวแตกหักของชิ้นงานตัวอย่างภายหลังการทดสอบสมบัติเชิงกล นำทุกตัวอย่างไปเคลือบผิวด้วยทองคำ โดยใช้เครื่อง Creeington 108 sputter coater ก่อนนำไปทดสอบที่กำลังขยายสูงสุด 2000 เท่า ที่ความต่างศักย์ (Acceleration voltage) 5.0 kV
- ศึกษาสมบัติทางความร้อน โดยเทคนิค DSC ในโหมด non-isothermal แบบ Heat-cool-heat ในช่วงอุณหภูมิ 30 – 250 °C ที่อัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิกึ่งที่ 10 °C/min.
- ศึกษาค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อน (Heat deflection temperature, HDT) ตามมาตรฐาน ASTM D648 Method B ให้ความร้อนเริ่มต้นจากอุณหภูมิ 30 °C ด้วยอัตราเพิ่มอุณหภูมิ 2 °C/min. พิจารณาค่าอุณหภูมิที่ทำให้ชิ้นงานเกิดการเสียรูปหรือโค้งงอไป 0.25 mm. เมื่อได้รับความเค้น 0.455 MPa

ส่วนที่ 2 ปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนจากการเพิ่มค่าโมดูลัสของคอมโพลีเอสเตอร์ระหว่าง PLA และเส้นใยสับปะรดดังนี้

- จากส่วนที่ 1 พิจารณาอัตราส่วนปริมาณเส้นใยที่เหมาะสมเพื่อนำมาใช้ศึกษา ซึ่งจากผลการทดลองเลือกใช้ปริมาณเส้นใยสับปะรดคงที่ที่ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (องค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 3.1)
- เติมฟิลเลอร์ ได้แก่ ซิลิกา (Hydrophobic fumed silica) ที่อัตราส่วนไม่เกิน 2 phr ในเครื่อง Single screw extruder ที่อุณหภูมิ 160/190/200 °C (จาก Feed zone ถึง Die ตามลำดับ) ความเร็วรอบของสกรู 40 rpm และตัดด้วยเครื่องตัดเม็ดพลาสติก
- ปล่อยให้ความชื้นคอมโพลีเอสเตอร์ที่ได้อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงในตู้อบลมร้อน
- ชิ้นรูปเป็นชิ้นงานสำหรับทดสอบด้วยกระบวนการกดอัด และกระบวนการฉีดในสถานะเดียวกับที่ใช้ในส่วนที่ 1
- ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สัณฐานวิทยา และอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของคอมโพลีเอสเตอร์ระหว่าง PLA และเส้นใยสับปะรด

ส่วนที่ 3 ปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนจากการเพิ่มความสามารถในการตกผลึกของคอมโพลีเอสเตอร์ระหว่าง PLA และเส้นใยสับปะรดดังนี้

- จากส่วนที่ 2 พิจารณาอัตราส่วนปริมาณเส้นใยที่เหมาะสมเพื่อนำมาใช้ศึกษาซึ่งจากผลการทดลองเลือกใช้ปริมาณเส้นใยสับปะรดคงที่ที่ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และใช้ปริมาณซิลิกา คงที่ที่ 2 phr (องค์ประกอบดังแสดงในตารางที่ 3.1)

- ทำการพอลิเมอไรส์ระหว่าง PLLA (L175) และ PDLA (D070) โดย PDLA (D070) ใช้ปริมาณไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในเครื่อง Single screw extruder ที่อุณหภูมิ 160/190/200 °C (จาก Feed zone ถึง Die ตามลำดับ) ความเร็วรอบของสกรู 40 rpm และตัดด้วยเครื่องตัดเม็ดพลาสติก
- อบไล่ความชื้นคอมโพสิตที่ได้ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงในตู้อบลมร้อน
- ขึ้นรูปเป็นชิ้นงานสำหรับทดสอบด้วยกระบวนการกดอัด อัด และกระบวนการฉีดในสถานะเดียวกับที่ใช้ในส่วนที่ 1 และ 2

-ศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สันฐานวิทยา และอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของคอมโพสิตระหว่าง PLA และเส้นใยสับปะรด

3.2.6 วิเคราะห์และสรุปผลงานวิจัย

3.2.7 จัดทำรายงานผลงานวิจัย

3.2.8 เสนอผลงานวิจัย

- การสอบโครงการวิจัย
- บทความวิจัยหรือนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการที่มีรายงานการประชุมฉบับเต็ม

ตารางที่ 3.1 ระบบการผสมของ PLA และคอมโพสิตของ PLA

Recipe	PLLA (wt%)	PALF (wt%)	Silica (phr)	PDLA (wt%)	Compatibilizer (phr)
PLA	100	-	-	-	1.5
PF10	90	10	-	-	1.5
PF20	80	20	-	-	1.5
PF30	70	30	-	-	1.5
PF30Si1	70	30	1	-	1.5
PF30Si2	70	30	2	-	1.5
PF30Si2D4	66	30	2	4	1.5
PF30Si2D6	64	30	2	6	1.5
PLA_D6	94	-	-	6	1.5
PLA_Si2D6	94	-	2	6	1.5
PLA_PF30D6	64	30	-	6	1.5

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

พอลิแลคติกแอซิดจัดเป็นหนึ่งในพลาสติกชีวภาพที่มีศักยภาพในการผลิตและนำไปใช้งานจริง ในอุตสาหกรรมปัจจุบัน แต่ยังคงมีข้อจำกัดในเรื่องของอุณหภูมิที่นำไปใช้งานเนื่องจาก PLA มีการเสียรูปทางความร้อนได้เมื่อได้รับอุณหภูมิสูงเกินค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature; T_g) ซึ่งมีค่าประมาณ 50-65 องศาเซลเซียส [2] ดังนั้นการปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดจึงช่วยให้มีความหลากหลายในการนำพลาสติกชีวภาพไปใช้งานจริง งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของปริมาณเส้นใยธรรมชาติที่มีต่อสมบัติของคอมโพสิตระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเส้นใยสับปะรด เพื่อนำของเหลือทิ้งทางภาคเกษตรมาใช้ให้เกิดประโยชน์ ซึ่งใช้เส้นใยสับปะรดที่เตรียมจากกระบวนการบด (Milling) และมีการใช้สารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ (Compatibilizer) ประกอบด้วยหมู่อีพอกซี (Epoxy functionality) ระหว่างเส้นใยและเมทริกซ์ที่รวมถึงปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของคอมโพสิต จากแนวคิดการเพิ่มความสามารถในการคงรูป (Modulus) ของคอมโพสิต จากการเติมสารเสริมแรงได้แก่ Hydrophobic fumed nano-silica รวมไปถึงการปรับปรุงความสามารถในการตกผลึกของพอลิแลคติกแอซิด โดยทำการเติมพอลิ-ดี-แลคติกแอซิด (PDLA) เพื่อให้เกิดผลึกลักษณะ Stereocomplex crystal ซึ่งแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนดังนี้

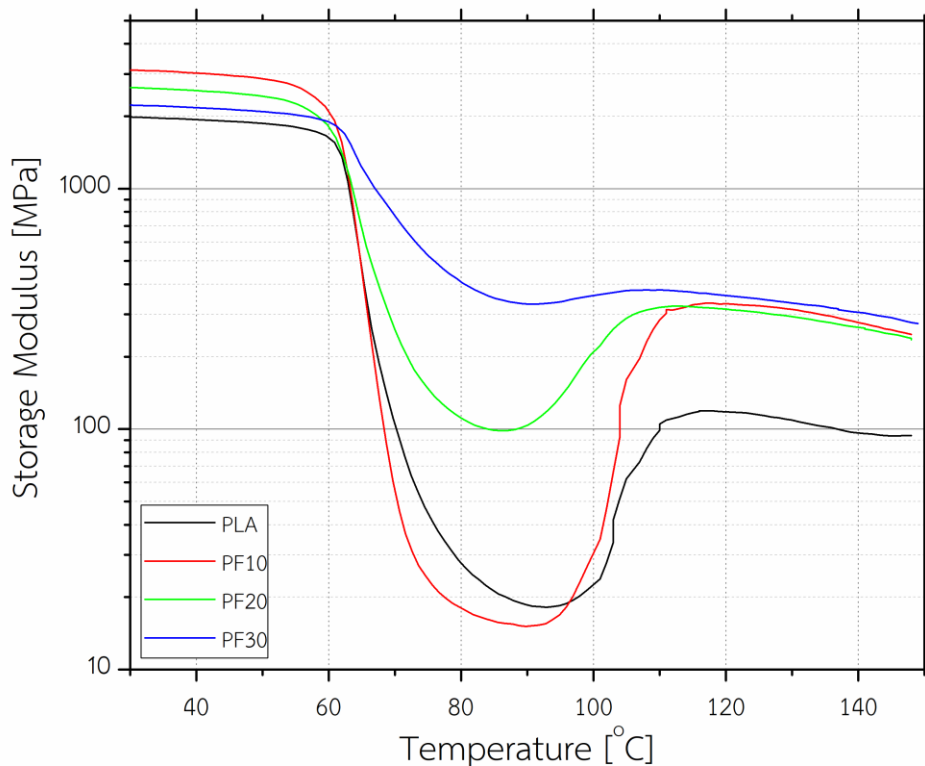
ส่วนที่ 1 ศึกษาการผสมพอลิแลคติกแอซิดเกรดอัตรัดคือ L175 กับเส้นใยสับปะรด ที่อัตราส่วนของเส้นใยต่างๆ โดยไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีการใช้สารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ชนิด Multifunctional epoxide ปริมาณคงที่ที่ 1.5 phr จากนั้นนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ

ส่วนที่ 2 ปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของคอมโพสิตระหว่างพอลิแลคติกแอซิด และเส้นใยสับปะรดที่มีปริมาณเส้นใยคงที่จากผลการทดลองในส่วนที่ 1 โดยทำการเติมสารเสริมแรง ได้แก่ ซิลิกา (Hydrophobic fumed silica) ที่อัตราส่วนไม่เกิน 2 phr และนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ

ส่วนที่ 3 ปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของคอมโพสิตพอลิแลคติกแอซิด และเส้นใยสับปะรดที่มีปริมาณเส้นใยคงที่จากผลการทดลองในส่วนที่ 2 โดยทำการพอลิเมอไรส์ระหว่าง PLLA และ PDLA คือ PLA เกรด L175 และ D070 ตามลำดับโดย PDLA (D070) ใช้ปริมาณไม่เกิน 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และนำไปศึกษาสมบัติต่างๆ

4.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลแบบไดนามิก

การศึกษาสมบัติเชิงกลแบบไดนามิกด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) ในสถานะของแข็งโดยใช้หัวจับ Torsion ทดสอบในโหมด Temperature sweep ที่ความถี่คงที่ 1.0 Hz ในช่วงอุณหภูมิ 30 - 150 °C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min จากภาพที่ 4.1 แสดงค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่าง PLLA และ PLLA/PALF biocomposites ที่มีอัตราส่วนเส้นใย 10 - 30 wt% และมีการเติมสารปรับปรุงความเข้ากันได้ชนิด Multifunctional epoxide ภายหลังการขึ้นรูปชิ้นงานด้วยวิธีกดอัด พบว่าการเปลี่ยนแปลงของค่า Storage modulus ของ PLLA และ PLLA/PALF biocomposites มีพฤติกรรมแบ่งเป็น 3 ช่วงคล้ายกัน



ภาพที่ 4.1 ค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ PLLA และ PLLA/PALF biocomposites

ช่วงแรกที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของพอลิแลคติกแอซิดสายโซ่พอลิเมอร์ของ PLLA อยู่ในสถานะคล้ายแก้ว (Glassy state) พลังงานมีไม่มากพอสำหรับการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้ค่า Storage modulus มีค่าสูงที่สุดค่อนข้างคงที่ (ประมาณ 2 GPa สำหรับตัวอย่าง PLA [25]) ทั้งนี้ค่า Storage modulus ของตัวอย่าง PF20 และ PF30 มีค่าต่ำกว่ากรณี PF10 อาจเป็นผลมาจากปริมาณผลึกที่แตกต่างกันภายหลังการขึ้นรูปด้วยวิธีการกดอัดที่ใช้ลมในการลดอุณหภูมิของชิ้นงานทำให้ไม่สามารถควบคุมอัตราการลดอุณหภูมิระหว่างกระบวนการขึ้นรูป ซึ่งอัตราการลดอุณหภูมิส่งผลต่อความสามารถในการตกผลึกของ PLA อีกทั้งจากรายงานของ L. Uma Devi และคณะ [11] ได้กล่าวถึงผลจากการทดลอง DMA สำหรับคอมโพสิตระหว่างพอลิเอสเทอร์และเส้นใยสับปะรดว่าการเติมเส้นใยสับปะรดไม่ส่งผลต่อความแข็งแรง (Stiffness) ของวัสดุที่อุณหภูมิต่ำ แต่ส่งผลในการเสริมแรงมากขึ้นที่อุณหภูมิสูง (เกินค่า T_g)

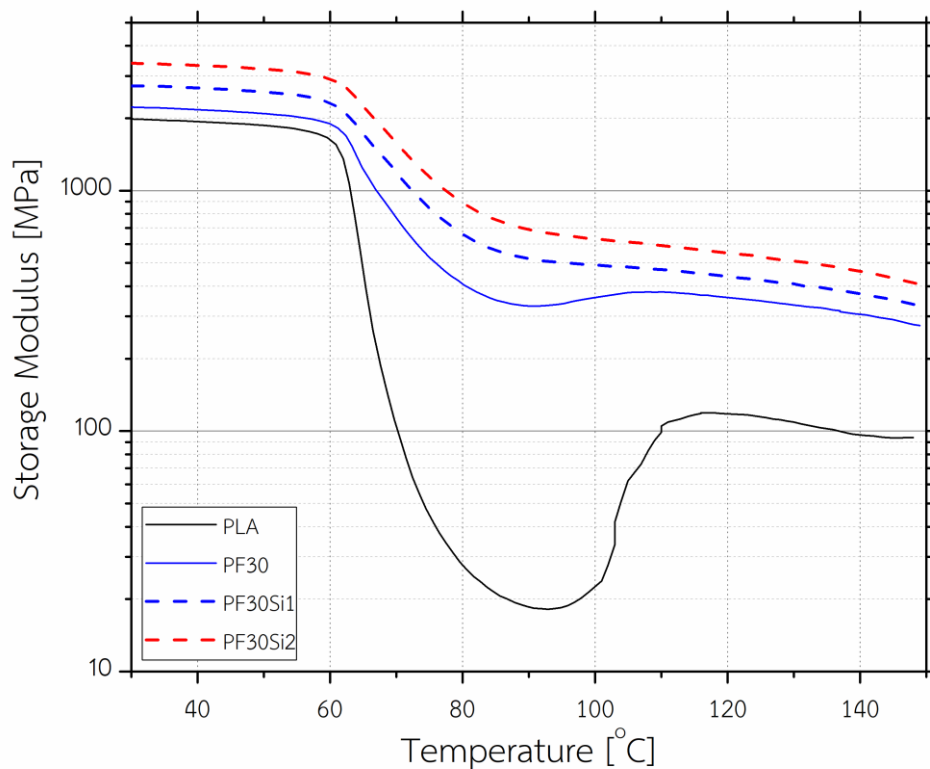
ช่วงที่ 2 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง $50 - 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ สอดคล้องกับช่วงอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะ (Glass transition region, T_g) จากสถานะคล้ายแก้วเป็นสถานะคล้ายยาง (Rubbery state) สายโซ่พอลิเมอร์ได้รับพลังงานความร้อนมากเพียงพอที่ทำให้เกิด α -relaxation [26] ทำให้ค่า Storage modulus ของตัวอย่าง PLA มีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็ว เช่นเดียวกับกรณีของตัวอย่าง PF10 นอกจากนี้จะพบว่าการเติมเส้นใยสับปะรดมากขึ้น (กรณี PF20 และ PF30) ทำให้ค่า Storage modulus มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากเส้นใยสับปะรดทำหน้าที่เสริมแรงให้กับ PLA ทำให้ในสถานะคล้ายยาง ค่า Storage modulus ที่ต่ำที่สุดของคอมโพสิตมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณเส้นใยสับปะรด

ช่วงที่ 3 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วง $80 - 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ สอดคล้องกับช่วงอุณหภูมิการเกิด Cold crystallization ของ PLLA [26, 27] ค่า Storage modulus มีการเพิ่มขึ้นอีกครั้งตามอุณหภูมิ เป็นผลจากสายโซ่พอลิเมอร์ส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous part) มีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกเพิ่มเติมจากการตกผลึกที่ไม่สมบูรณ์ในระหว่างกระบวนการขึ้นรูป

ตารางที่ 4.1 ขนาดเส้นใยสับปะรดภายหลังการสกัดจากคอมโพสิตที่ผ่านกระบวนการผสมที่ความเร็วรอบต่างๆ

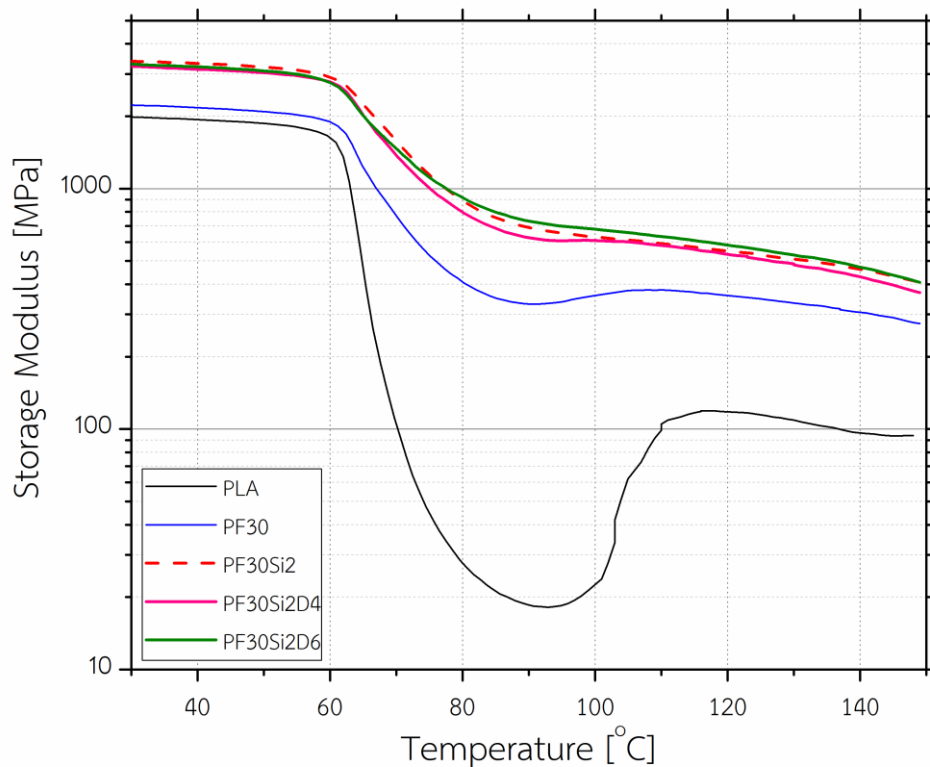
Screw speed	Length (μm)	Diameter (μm)	L/D ratio
40 rpm	605.2	17.0	35.6
80 rpm	578.6	17.5	33.0
120 rpm	545.6	16.6	32.9

ทั้งนี้จากรายงานของ L. Uma Devi และคณะ [11] ได้กล่าวไว้เกี่ยวกับค่า Storage modulus ที่เพิ่มขึ้นในช่วงสถานะคล้ายยางของคอมโพสิตที่มีการเสริมแรงพอลิเอสเทอร์ด้วยเส้นใย สับปะรดว่าค่า L/D ratio ส่งผลกับการกระจายตัวของเส้นใยสับปะรดในคอมโพสิตนำไปสู่ ประสิทธิภาพในการเสริมแรงที่ต่างกันสำหรับการทดสอบ DMA ที่อุณหภูมิสูง (อุณหภูมิเกินค่า T_g) โดยจากผลการทดลองที่รายงานไว้ค่า L/D ratio ไม่ควรมีค่าเกิน 600 เพื่อป้องกันการเกี่ยวพันกันของ เส้นใย ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงทำการสกัดเส้นใยสับปะรดออกจากตัวอย่างคอมโพสิตภายหลังการ ผสมที่ใช้ความเร็วรอบในการผสมต่างๆ ด้วยวิธีการ Soxhlet (ใช้ Chloroform เป็นตัวทำละลาย อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 4 วัน) จากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปวัดขนาด (ดังแสดงในตารางที่ 4.1) ด้วย เครื่อง Fiber quality analyser (FQA) ซึ่งพบว่าการเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบที่ใช้ในการผสมด้วย เครื่อง Single screw extruder ไม่ส่งผลต่อค่า L/D ratio อย่างมีนัยสำคัญ



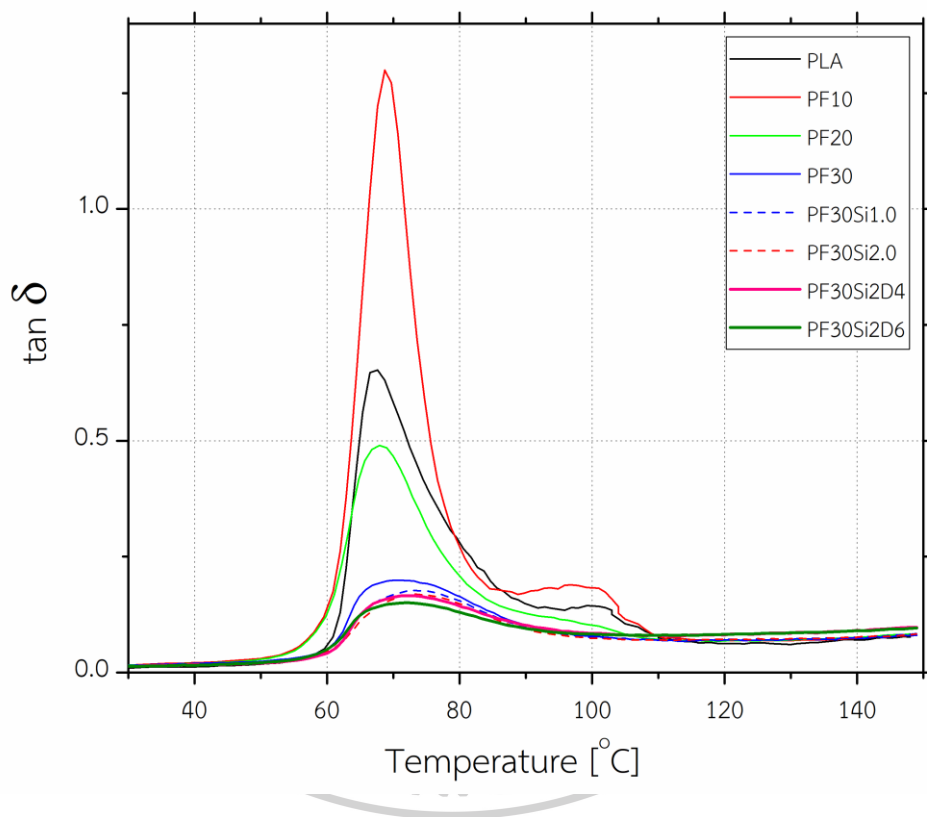
ภาพที่ 4.2 ค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ PLLA, PLLA/PALF biocomposites และ, PLLA/PALF/Silica hybrid composites

จากผลดังกล่าวทำให้ในงานวิจัยนี้เลือกเตรียมคอมโพสิตในการทดลองส่วนต่อไปโดยกำหนดปริมาณเส้นใยสับประดคองที่ 30 wt% และมีการเติมซิลิกา (Hydrophobic fumed silica) ปริมาณ 1 และ 2 phr จากภาพที่ 4.2 พบว่าเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่า Storage modulus ของ PLLA/PALF biocomposites และ PLLA/PALF/Silica hybrid composites มีพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิใกล้เคียงกัน โดยมีความต่างเล็กน้อยของค่า Storage modulus ที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณของซิลิกาที่เติมลงในคอมโพสิต (จากค่า Storage modulus ที่อุณหภูมิ 30 °C ของตัวอย่าง PF30 มีค่า 2,225 MPa เพิ่มขึ้นเป็น 3,390 MPa สำหรับตัวอย่าง PF30Si2) แสดงถึงการเสริมแรงของซิลิกาในคอมโพสิต [13]



ภาพที่ 4.3 ค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ PLLA, PLLA/PALF biocomposites, PLLA/PALF/Silica/ hybrid composites และ PLLA/PALF/Silica/PDLA hybrid composites

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของปริมาณซิลิกาในคอมโพสิตข้างต้น จึงเลือกเตรียมคอมโพสิตในการทดลองส่วนต่อไปโดยกำหนดปริมาณเส้นใยสับปะรดและซิลิกาปริมาณคงที่ที่ 30 wt% และ 2 phr ตามลำดับ นอกจากนี้ทำการเติม PDLA ปริมาณ 4 และ 6 wt% จากภาพที่ 4.3 พบว่า PLLA/PALF/Silica hybrid composites และ PLLA/PALF/Silica/PDLA hybrid composites มีค่า Storage modulus ที่แตกต่างกันไม่มีนัยสำคัญในทุกๆช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา แสดงให้เห็นว่า การเติม PDLA ที่ปริมาณต่างๆไม่ส่งผลต่อพฤติกรรมเชิงกลแบบไดนามิกของ PLLA composites



ภาพที่ 4.4 ค่า $\tan \delta$ ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ PLLA และ PLLA composites

เมื่อพิจารณาค่า $\tan \delta$ หรืออัตราส่วนระหว่างค่า Loss modulus ต่อค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ดังภาพที่ 4.4 ทำให้ได้ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) จากพิก $\tan \delta$ ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าการเติมเส้นใยสับปะรดส่งผลให้คอมโพสิตมีค่า T_g เพิ่มขึ้นเล็กน้อย จาก 68.7 °C เป็น 71.1 °C สำหรับตัวอย่าง PLA และ PF30 ตามลำดับ เนื่องจากการมีการขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์จึงลดเกิดการ Relaxation ของ PLLA [11, 21] สอดคล้องกับการชะลอการลดลงของค่า Storage modulus ที่ลดลงในช่วง Glass transition region เช่นเดียวกับ

กรณีการเติมซิลิกาลงในคอมโพสิตส่งผลให้คอมโพสิตมีค่า T_g เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 71.1 °C เป็น 74.1 °C สำหรับตัวอย่าง PF30 และ PF30Si2 ตามลำดับ ในขณะที่การเติม PDLA ลงในคอมโพสิตส่งผลให้ค่า T_g มีการเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.2 ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วที่ได้จากการทดสอบ DMA ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่ที่ 10 °C/min ของ PLLA และ PLLA composites

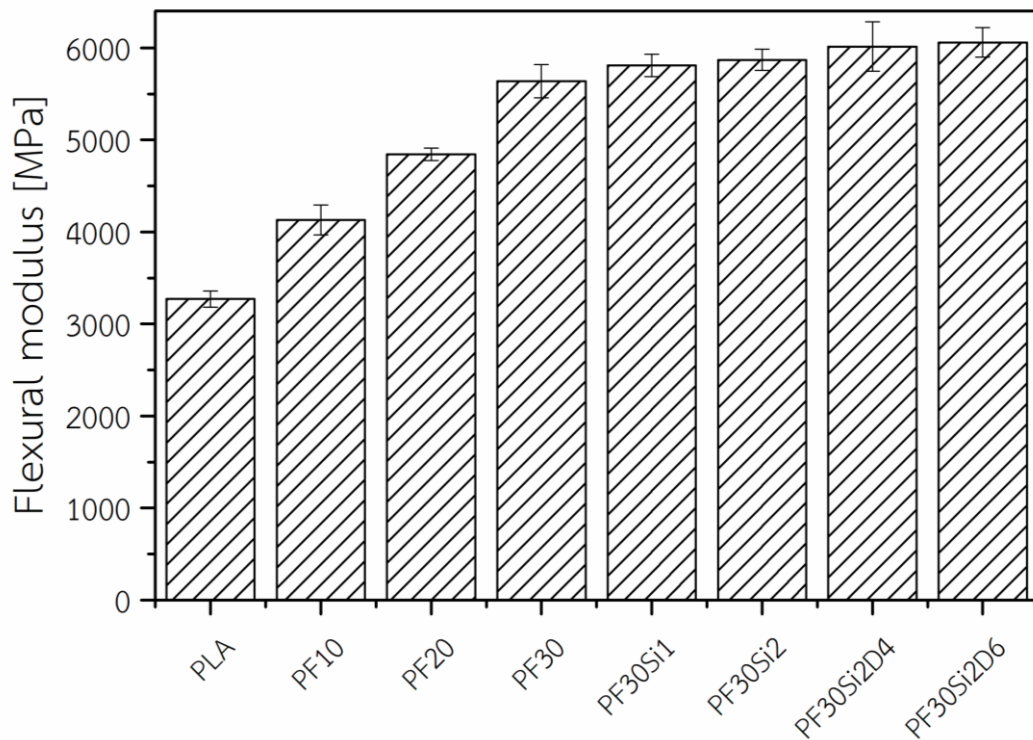
Recipe	T_g (°C)
PLA	68.7
PF10	69.7
PF20	69.0
PF30	71.1
PF30Si1	73.2
PF30Si2	74.1
PF30Si2D4	74.2
PF30Si2D6	73.0

4.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลแบบ Flexural

จากการทดสอบเชิงกลแสดงค่า Flexural modulus ของ PLLA และ PLLA composites ดังภาพที่ 4.5 เมื่อพิจารณาอิทธิพลของเส้นใยสับปะรดต่อสมบัติเชิงกลของคอมโพสิตพบว่า เส้นใยสับปะรดทำหน้าที่ช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับ PLLA (ค่า Young's modulus และ tensile strength ของเส้นใยสับปะรดมีค่าประมาณ 34.5-82.5 GPa และ 413-1627 MPa ตามลำดับ [1, 10]) โดยค่า Flexural modulus ของคอมโพสิตมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเส้นใยสับปะรดในคอมโพสิต ซึ่งที่ปริมาณเส้นใยสูงสุด 30 wt% ส่งผลให้ค่า Flexural modulus เพิ่มขึ้นถึง 72% (จาก 3,270 MPa เป็น 5,638 MPa สำหรับตัวอย่าง PLA และ PF30 ตามลำดับ)

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของการเติมซิลิกาปริมาณน้อย (1 และ 2 phr) ลงใน PLLA/PALF biocomposites พบว่าการเติมซิลิกาทำให้ค่า Flexural modulus ของคอมโพสิตมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย (จาก 5,638 MPa เป็น 5,869. MPa สำหรับตัวอย่าง PF30 และ PF30Si2 ตามลำดับ คิดเป็นการเพิ่มขึ้นประมาณ 4%) [12, 13] สอดคล้องกับค่า Storage modulus ที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติมซิลิกา ในผลการทดสอบ DMA

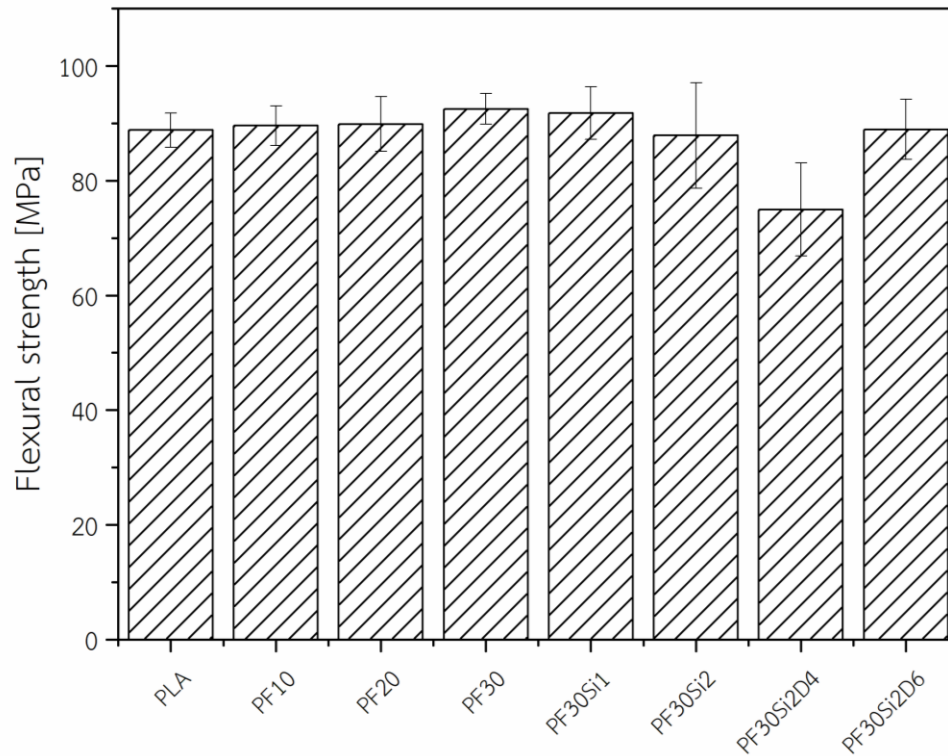
นอกจากนี้สำหรับคอมโพสิตที่มีการเติม PDLA พบว่า PDLA ส่งผลให้ค่า Flexural modulus ไม่มีแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ เช่นเดียวกับการทดสอบ DMA กล่าวได้ว่าการเติม PDLA ใน PLLA/PALF/Silica hybrid composites ไม่ส่งผลต่อความแข็งแรง (Stiffness) ของคอมโพสิตอย่างมีนัยสำคัญ



ภาพที่ 4.5 ค่า Flexural modulus ของ PLLA และ PLLA composites

ทั้งนี้จากค่า Flexural strength ดังแสดงในภาพที่ 4.6 ของตัวอย่าง PLA และคอมโพสิตที่มีการเติมเส้นใยสับปะรดและซิลิกาไม่มีค่าแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่ผลการทดลองเบื้องต้นก่อนการทำวิจัยที่ทำการศึกษา Neat PLLA และ PLLA composites ที่ไม่มีการเติมสารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเส้นใยสับปะรดและเมทริกซ์ (ดังแสดงในภาพที่ ก.2) พบว่าการเติมเส้นใยสับปะรดส่งผลให้ค่า Flexural strength ของคอมโพสิตลดลงเมื่อเทียบกับกรณี Neat PLA แสดงว่าภายหลังการเติมสารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ชนิด Multifunctional epoxide ทำให้เส้นใยสับปะรดและ PLLA เมทริกซ์ มีความสามารถในการเข้ากันได้ระดับหนึ่ง [5, 15, 28] ทั้งนี้พบว่ากรณี PF30Si2D4 มีค่า Flexural strength ต่ำกว่าคอมโพสิตชนิดอื่นเล็กน้อย ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการกระจายตัวที่ไม่ดีของสารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ในช่วงกระบวนการผสมทำให้การยึดติดระหว่าง

ของเส้นใยสับปะรดแล้ว PLLA เมทริกซ์เกิดขึ้นได้ไม่ดี ซึ่งอธิบายเพิ่มเติมในส่วนของผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค FE-SEM



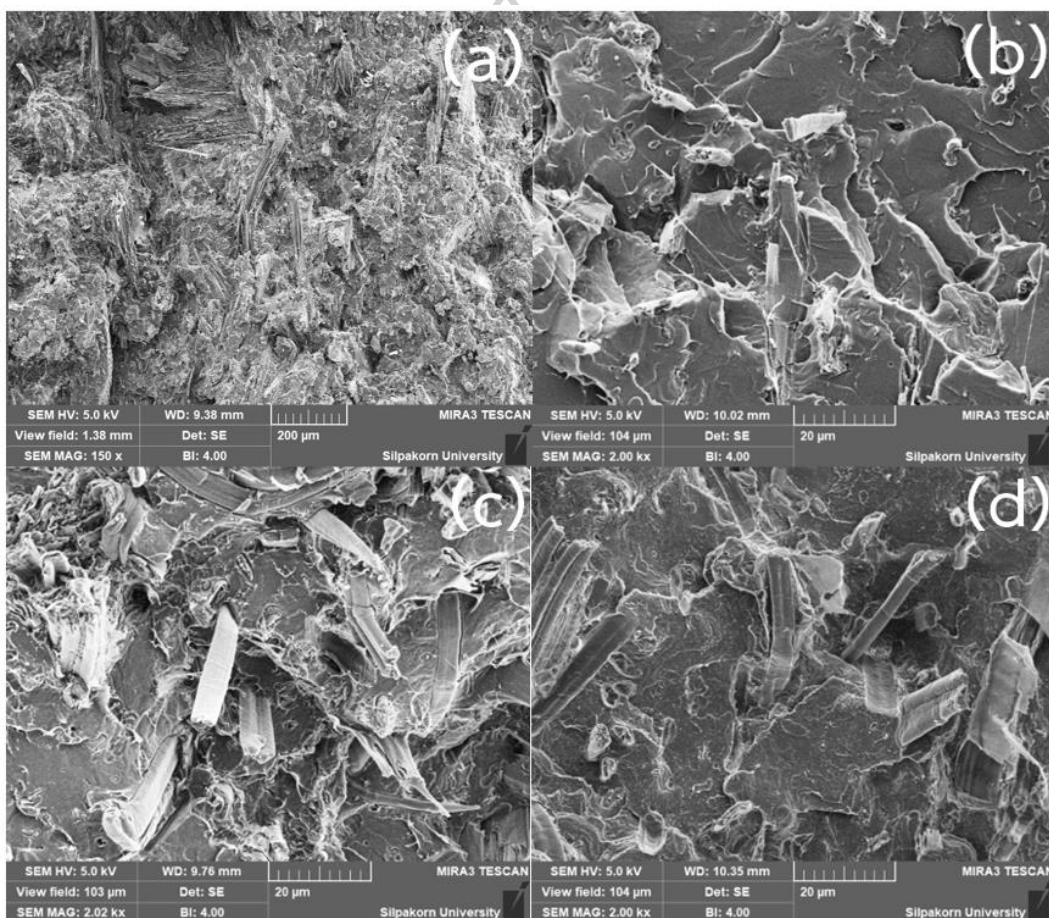
ภาพที่ 4.6 ค่า Flexural strength ของ PLLA และ PLLA composites

4.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวการแตกหัก

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวแตกหักภายหลังจากทดสอบสมบัติเชิงกลแบบ Flexural ที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิค FE-SEM ที่กำลังขยาย 150 เท่าและ 20,000 เท่าของตัวอย่าง PF30, PF30Si2 และ PF30Si2D6 แสดงดังภาพที่ 4.7 (a-d) ตามลำดับ จากการศึกษาที่กำลังขยายต่ำดังภาพที่ 4.7 (a) ที่กำลังขยาย 150 เท่าพบการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของเส้นใยสับปะรดใน PLLA เมทริกซ์ แต่ยังพบเส้นใยสับปะรดที่อยู่เป็นมัด (Bundle) แสดงให้เห็นว่าแรงเฉือนที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผสมจาก Single screw extrusion ไม่สามารถทำให้เส้นใยแตกออกจากกันเป็นเส้นใยขนาดเล็ก (Fine fiber) ได้ทั้งหมดในเครื่องผสม

เมื่อทำการศึกษาลักษณะการเปื่อยผิวยระหว่างเส้นใยสับปะรดและ PLLA เมทริกซ์ที่กำลังขยายสูงขึ้นไป 20,000 เท่าดังภาพที่ 4.7 (b-d) สังเกตมีการหลุดออกของเส้นใยระหว่างการแตกหักในบางบริเวณ แต่หากพิจารณาบริเวณรอยต่อระหว่างผิวของเส้นใยและ PLLA เมทริกซ์พบมีการแนบชิดกันระหว่างผิว ไม่พบช่องว่างที่ชัดเจนระหว่างของทั้งสองเฟส แสดงว่าเส้นใยสับปะรด

และ PLLA เมทริกซ์ มีความสามารถในการเข้ากันในระดับหนึ่ง ซึ่งส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากการเติมสารช่วยปรับความเข้ากันได้ชนิด Multifunctional epoxide 1.5 phr (FE-SEM photograph บริเวณพื้นผิวแตกหักของตัวอย่างคอมโพสิตที่ไม่มีการเติมสารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้แสดงในผลการศึกษาเบื้องต้นการการทำวิจัยดังภาพที่ ก.3) เนื่องจากมี Reactive epoxide group จำนวนมากที่สามารถเกิดปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการหลอมผสมกับ Hydroxyl group ของเส้นใยธรรมชาติและหมู่ปลายสายโซ่ของ PLA คือ Hydroxyl group และ Carbonyl group (หมู่ $-OH$ และหมู่ $-C=O$ ตามลำดับ) [29]

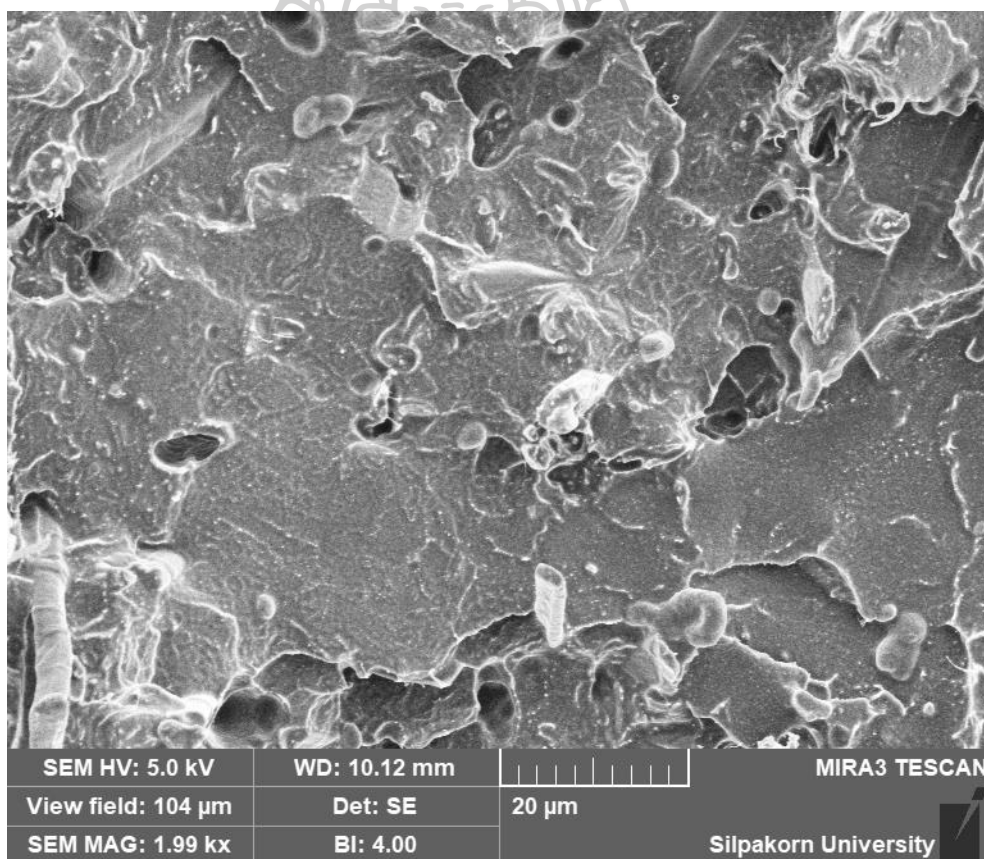


ภาพที่ 4.7 FE-SEM photograph บริเวณพื้นผิวแตกหักที่กำลังขยาย 150 เท่า (a) และ ที่กำลังขยาย 20,000 เท่าของ (b) PF30, (c) PF30Si2 และ (d) PF30Si2D6

ในขณะที่เมื่อพิจารณาพื้นผิวแตกหักของตัวอย่าง PF30Si2D4 ดังภาพที่ 4.8 มีช่องว่างบริเวณรอยต่อระหว่างผิวของเส้นใยและ PLLA เมทริกซ์ในบางบริเวณ อีกทั้งมีรอยหลุดออกบางส่วน

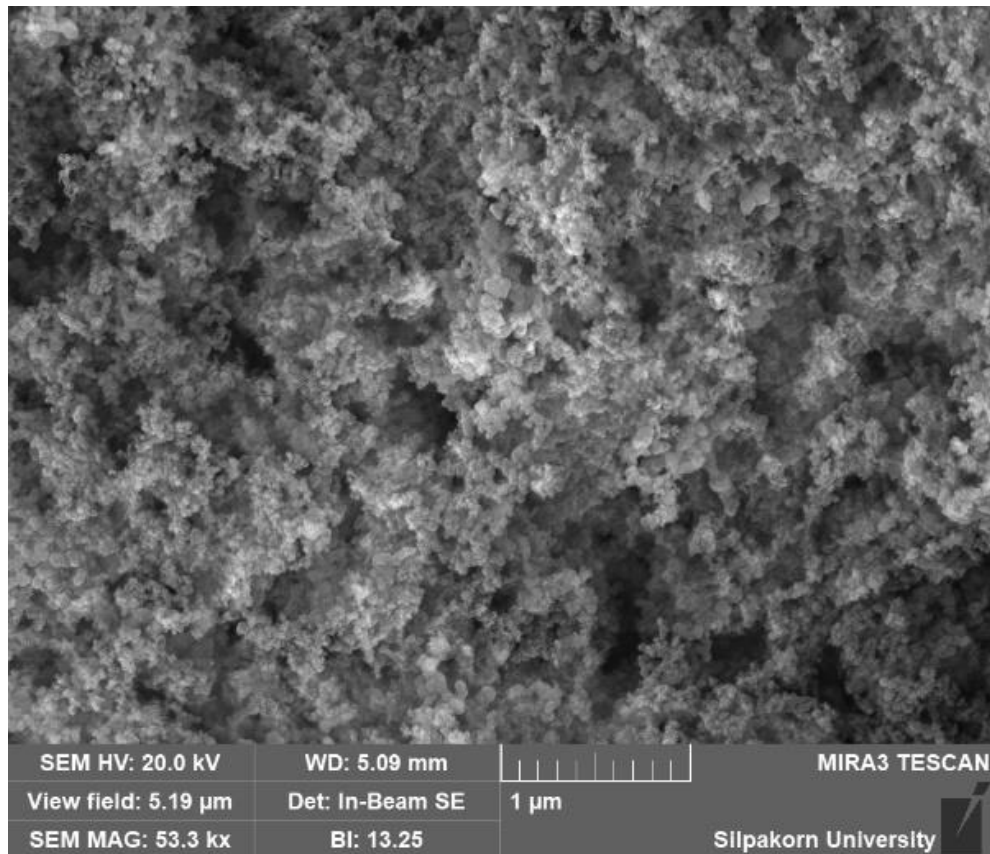
ของเส้นใย (Fiber pull-out) แสดงว่าในบางบริเวณมีความเข้ากันได้ระหว่างเฟสไม่เต็มที่เท่าที่ควร สอดคล้องกับค่า Flexural strength ที่ลดลงเมื่อเทียบกับตัวอย่าง PLA และคอมโพสิตอื่นๆ (ดังภาพที่ 4.6) ที่กล่าวไว้ข้างต้น

ทั้งนี้ มีผู้วิจัยหลายท่าน [11, 14, 27, 30, 31] กล่าวถึงการยึดติดผิวที่ไม่ดีระหว่างเส้นใยธรรมชาติและพอลิเมอร์เมทริกซ์ ส่งผลให้เกิดอุปสรรคของการถ่ายเทแรงที่คอมโพสิตได้รับไประหว่างแต่ละองค์ประกอบของคอมโพสิต นำไปสู่การลดลงของสมบัติเชิงกลบางประการ เช่น ค่า Flexural strength หรือ Tensile strength ในขณะที่บางงานวิจัยที่มีการปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยธรรมชาติหรือเติมสารช่วยปรับความเข้ากันได้ [1] เพื่อเพิ่มการยึดติดระหว่างผิวของเส้นใยธรรมชาติและพอลิเมอร์เมทริกซ์ช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลคือมีค่า Tensile strength สูงขึ้นเมื่อเทียบกับกรณี Neat polymer



ภาพที่ 4.8 FE-SEM photograph บริเวณพื้นผิวแตกหักที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ของตัวอย่าง PF30Si2D4

จากภาพที่ 4.7 (c-d) ไม่สามารถสังเกตเห็นการกระจายตัวของอนุภาคซิลิกา ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาคของซิลิกาที่ใช้ มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร สอดคล้องกับภาพที่ 4.9 ที่นำผงของ Hydrophobic fumed nano-silica มาทำการส่องที่กำลังขยายสูงถึง 50,000 เท่า พบผงซิลิกามีลักษณะเป็นอนุภาคขนาดเล็ก

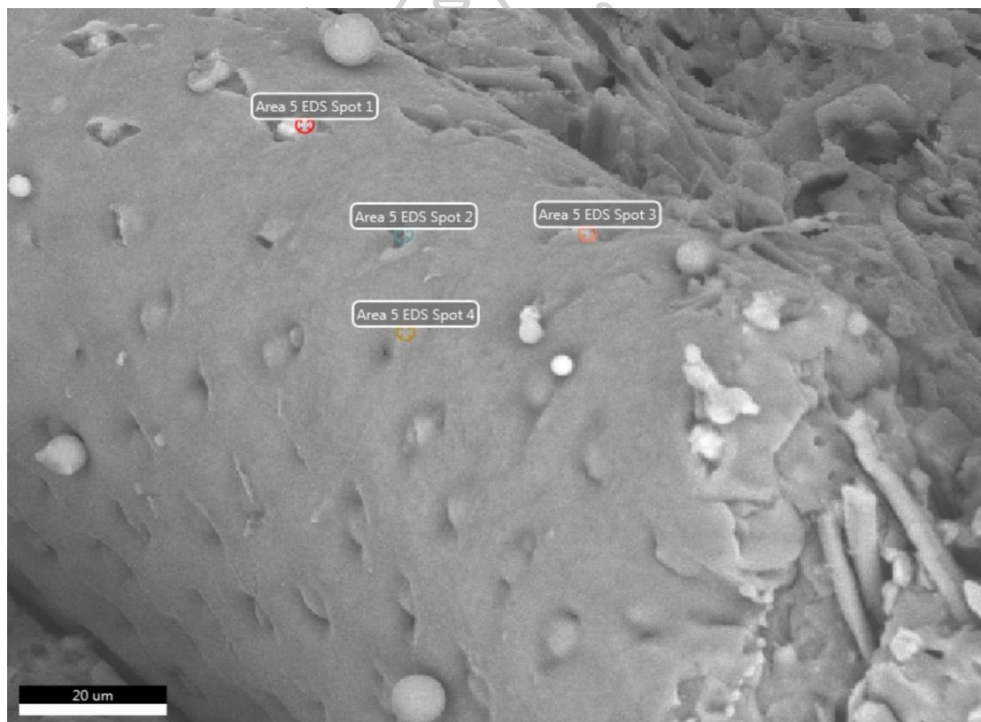


ภาพที่ 4.9 FE-SEM photograph ที่กำลังขยาย 50,000 เท่าของผง Hydrophobic fumed nano-silica

เช่นเดียวกันกับเมื่อทำการหาการกระจายตัวซิลิกา ด้วยเทคนิค EDS แบบ Mapping เพื่อหาองค์ประกอบของธาตุบริเวณที่ทำการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา เนื่องจากในเส้นใยสับปะรดที่ไม่ผ่าน Chemical treatment มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบ ยืนยันได้ดังแสดงในภาพที่ 4.10 พบอนุภาคที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมฝังตัวอยู่ทั่วผิวเส้นใยสับปะรดอย่างสม่ำเสมอ เมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS ไปยังจุดตัวอย่างทั้ง 4 จุดทำให้ได้ปริมาณธาตุองค์ประกอบดังตารางที่ 4.3 พบว่านอกจากพบธาตุคาร์บอน (C) และออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบพื้นฐานของเซลลูโลสแล้ว และพบธาตุซิลิกา (Si) เป็นองค์ประกอบเช่นกัน

ตารางที่ 4.3 ปริมาณโดยร้อยละของธาตุองค์ประกอบบริเวณผิวเส้นใยสับปะรดจากจากตัวอย่างคอมโพสิต PF30 ด้วยเทคนิค EDS ที่ตำแหน่งต่างๆ

Spot	Element of C (wt%)	Element of O (wt%)	Element of Si (wt%)
1	46.92	42.41	10.67
2	50.33	39.9	9.77
3	33.03	47.48	19.49
4	53.35	36.34	10.31



ภาพที่ 4.10 ภาพระบุตำแหน่งการศึกษาธาตุองค์ประกอบบริเวณผิวเส้นใยสับปะรดด้วยเทคนิค EDS จากตัวอย่างคอมโพสิต PF30

4.4 การวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน

จากผลการศึกษาธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS ข้างต้นทำให้ทราบว่าในเส้นใยสับปะรดมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบ ในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาปริมาณซิลิกาในคอมโพสิตจากการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA เพิ่มเติม โดยทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 50-700 °C อัตราการใช้ความร้อนคงที่ที่ 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศ ในตัวอย่าง PLLA/PALF biocomposites ที่มีการเติมและ

ไม่เต็มซีกา ดังแสดงในตารางที่ 4.3 จากการทดลองพบลักษณะการสลายตัวของตัวอย่างคอมโพสิต ทั้ง 3 ชนิดมีการสลายตัว 1 ชั้นเช่นเดียวกัน ทั้งนี้ในตัวอย่างที่มีการเติมซีกาลงในคอมโพสิต 0, 1 และ 2 phr พบปริมาณซีกาภายหลังกระบวนการหลอมผสมคิดเป็น 0.94, 1.69 และ 1.93 wt% ตามลำดับ

ตารางที่ 4.4 ผลการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของคอมโพสิตที่มีการเติมเส้นใยสับปะรด และซีกา

Recipe	Onset (°C)	Inflect point (°C)	Endset (°C)	Residue (%)
PF30	343.56	352.89	361.18	0.94
PF30Si1	346.33	357.41	365.93	1.69
PF30Si2	345.18	355.96	364.09	1.93

4.5 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนและความสามารถในการตกผลึก

จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC แบบ Non-isothermal โดยทำการให้ความร้อนแบบ Heat-cool-heat (ดังแสดงในตารางที่ 4.5) ในการให้ความร้อนครั้งแรก (1st Heating) ทำการให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 30-200 °C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่ที่ 10 °C/min เพื่อศึกษาปริมาณผลึกของ PLLA ที่เกิดขึ้นภายหลังการขึ้นรูปด้วยกระบวนการฉีด จากนั้นทำให้เย็นตัวจากอุณหภูมิ 200-30 °C เพื่อศึกษาพฤติกรรมและอุณหภูมิในการตกผลึก (Crystallization Temperature; T_c) ที่อัตราการทำให้เย็นตัวคงที่ที่ 10 °C/min จากนั้นทำการให้ความร้อนครั้งที่สอง (2nd Heating) จากอุณหภูมิ 30-250 °C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่ที่ 10 °C/min เพื่อศึกษาพฤติกรรมและการตกผลึกของ PLLA และการเกิด Stereocomplex crystal สำหรับคอมโพสิตที่มีการเติม PDLA ร่วมด้วย

จากผลการให้ความร้อนครั้งแรก พบว่ากรณี PLLA และ PLLA composites ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g), ค่าอุณหภูมิการตกผลึกเพิ่มเมื่อให้ความร้อน (Cold-crystallization temperature, T_{cc}) และอุณหภูมิการหลอมผลึก (Melt temperature, T_m) มีการเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ ทั้งนี้การเกิดพีก Cold-crystallization แสดงให้เห็นว่า PLLA ไม่สามารถตกผลึกได้อย่างสมบูรณ์ในระหว่างกระบวนการฉีดขึ้นรูป เนื่องจาก PLLA มีพฤติกรรมตกผลึกที่ค่อนข้างช้า [22, 25, 32] สำหรับปริมาณผลึก (Degree of crystallinity, % X_c) ของ PLLA ที่เกิดขึ้นภายหลังการฉีดขึ้นรูปสามารถคำนวณได้จากผลการให้ความร้อนครั้งแรกตามสมการที่ 4.1

ตารางที่ 4.5 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิและอัตราการลดอุณหภูมิคงที่ที่ 10 °C/min ของ PLLA และ PLLA composites

Recipe	1 st Heating						Cooling				2 nd Heating				
	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
PLA	60.7	94.6	-14.6	174.0	44.9	32.5	125.4	-33.8	173.0	40.5	43.6	-	-	-	-
PF10	59.2	91.6	-17.1	173.8	43.3	31.4	100.4	-19.4	173.9	40.3	48.2	-	-	-	-
PF20	58.7	92.4	-15.1	172.3	38.3	31.1	101.1	-19.9	173.0	33.9	45.6	-	-	-	-
PF30	60.0	91.3	-15.3	174.7	34.3	29.1	100.6	-13.5	175.2	30.2	46.4	-	-	-	-
PF30Si1	57.2	90.4	-14.3	171.5	35.7	32.9	101.6	-19.0	172.0	29.9	45.9	-	-	-	-
PF30Si2	57.4	91.8	-13.5	172.0	33.7	31.1	102.6	-13.9	173.0	28.8	44.3	-	-	-	-
PF30Si2D4	59.2	89.4	-16.9	170.8	27.3	17.0	113.9	-24.1	172.2	27.2	44.2	227.4	4.1	227.4	4.1
PF30Si2D6	59.5	90.3	-13.6	170.2	23.9	17.3	113.9	-17.4	170.0	25.6	43.0	233.4	10.8	233.4	10.8
PLA_D6	61.3	91.7	-13.4	173.1	34.4	24.1	131.4	-30.6	173.8	35.8	40.9	220.4	7.1	220.4	7.1
PLA_Si2D6	60.7	91.8	-17.8	174.0	31.4	15.5	129.8	-30.8	174.3	36.1	41.3	226.4	9.6	226.4	9.6
PLA_PF30D6	59.3	90.8	-13.9	171.0	23.5	16.1	118.2	-16.4	170.6	23.8	40.0	226.4	9.0	226.4	9.0

*หมายเหตุ ข้อมูลในตารางได้จากการใช้ความร้อนในขั้นตอนแรกจาก 30 °C ถึง 190 °C

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\omega_{PLLA} \cdot \Delta H_m^0} \times 100 \quad (\text{สมการที่ 4.1})$$

เมื่อ ΔH_m แทนค่า enthalpy of melting (J/g)

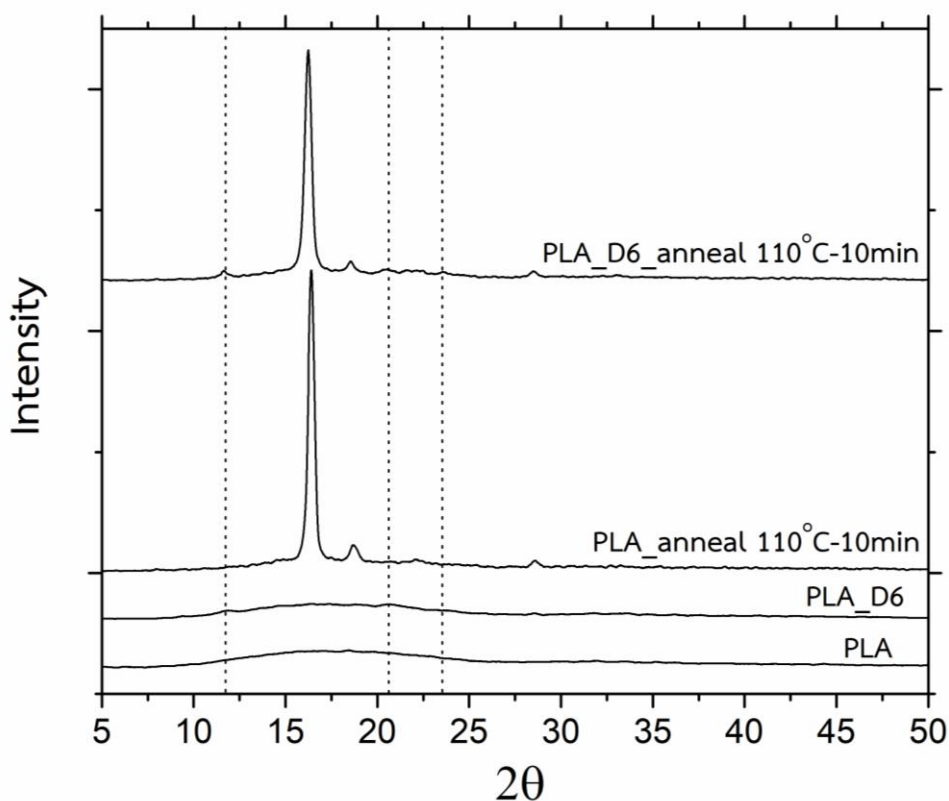
ΔH_{cc} คือค่า enthalpy of cold crystallization (J/g)

ω_{PLLA} คือ สัดส่วนโดยน้ำหนักของ PLLA ในคอมโพลีเมอร์

ΔH_m^0 คือ ค่า enthalpy of melting ของ PLLA ที่มีปริมาณผลึกอยู่ 100% (93 J/g [33])

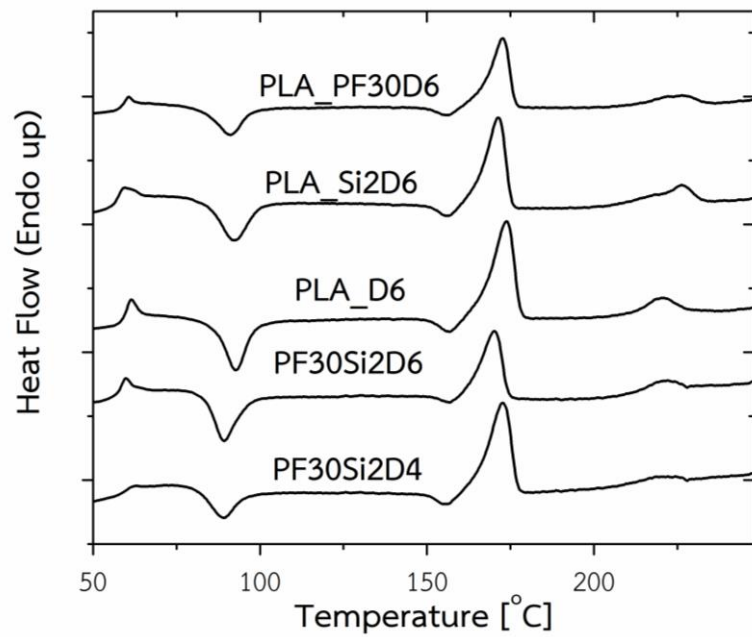
เมื่อพิจารณาปริมาณผลึกที่มีอยู่ในชิ้นงานภายหลังกระบวนการขึ้นรูป ซึ่งจากการให้ความร้อนครั้งแรกพบว่าการเพิ่มเส้นใยสับปะรดและซิลิกาไม่มีส่งผลต่อปริมาณผลึกของ PLLA อย่างมีนัยสำคัญ ชิ้นงานตัวอย่างที่มีปริมาณผลึกอยู่ในช่วง 29.1-32.9% ในขณะที่การเติม PDLA ส่งผลให้ปริมาณผลึกของ PLLA ลดลงกว่าครึ่ง คือมีปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นภายหลังกระบวนการขึ้นรูปประมาณ 17% เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของ PLLA และ PDLA สามารถเกิดการจัดเรียงตัวเกิดเป็น Stereocomplex crystal และการเกิด Stereocomplex crystal อาจทำหน้าที่เสมือนเป็น Physical crosslink [18, 32] ผลส่งผลให้เกิดการขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่ PLLA ที่ไปจัดเรียงตัวเป็น Homo-crystal สอดคล้องกับผลการทดลอง XRD ในช่วง 2θ ระหว่าง $5-50^\circ$ ของตัวอย่าง PLA และ PLA_D6 ทั้งก่อนและหลังการอบอ่อน (Anneal) ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 10 นาที จากภาพที่ 4.11 พบว่าภายหลังการฉีดขึ้นรูปชิ้นงาน PLA และ PLA_D6 มีลักษณะเป็นอสัณฐาน (Amorphous) ไม่พบพีคของผลึกที่ชัดเจน ซึ่งเมื่อทำการอบอ่อนพีคของผลึกมีความชัดเจนขึ้น โดยทั้งตัวอย่าง PLA และ PLA_D6 พบพีค Homo-crystal ของ PLLA ที่บริเวณ 2θ เท่ากับ 16.4° และ 18.7° และสำหรับตัวอย่าง PLA_D6 พบพีค ที่บริเวณ 2θ เท่ากับ 12.0° , 21.0° และ 24.0° ซึ่งเป็นพีคของ Stereocomplex crystal [34] เมื่อพิจารณาภายหลังการอบอ่อนที่อุณหภูมิและเวลาตามที่พบว่า การเติม PDLA อัตราส่วน 6wt% ส่งผลต่อลักษณะผลึกที่เกิดขึ้นของ PLA โดยเกิดการจัดเรียงตัวเป็นแบบ Homo-crystal ได้น้อยลงจากการที่ PLLA ส่วนหนึ่งเกิดการจัดเรียงตัวเป็นแบบ Stereocomplex crystal

ทั้งนี้จากการทดลองดังตารางที่ 4.5 ทำการให้ความร้อนในครั้งแรกถึง 200°C ทำให้ไม่สามารถพบพีคของ Stereocomplex crystallization ดังกล่าวเนื่องจากช่วงอุณหภูมิการหลอม Stereocomplex crystal อยู่ในช่วง $210-240^\circ\text{C}$ [32] ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองการให้ความร้อนในช่วง $30 - 250^\circ\text{C}$ ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ดังแสดงในภาพที่ 4.12 สำหรับคอมโพลีเมอร์ที่มีการเติม PDLA ทุกชนิดสังเกตเห็นพีคการหลอมผลึกของ Stereocomplex crystal บริเวณเดียวกันในช่วง $210-240^\circ\text{C}$

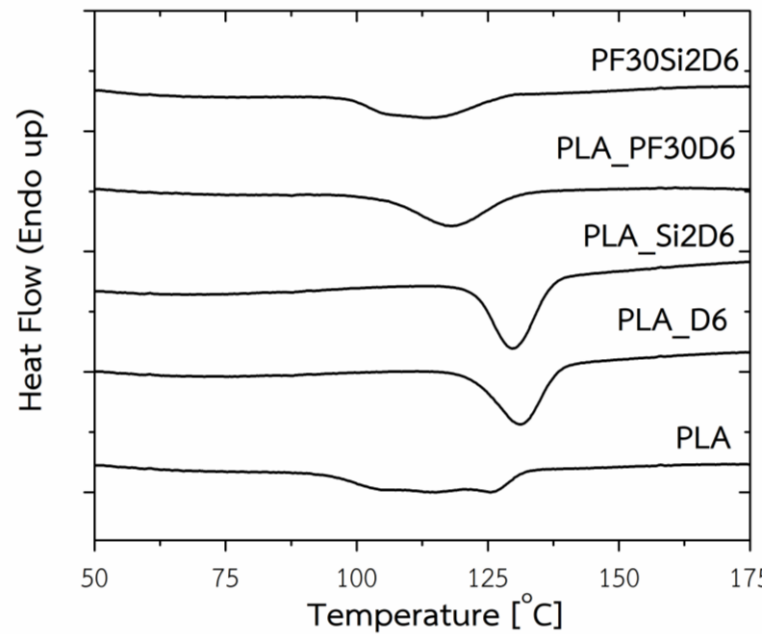


ภาพที่ 4.11 XRD spectrum ของตัวอย่าง PLA และ PLA_D6 ก่อนและหลังการอบอ่อน

ในขั้นตอนการเย็นตัวพบพีค Exothermic จากการเกิดผลึกของ PLLA เมื่อพิจารณาค่าอุณหภูมิการตกผลึกขณะทำการลดอุณหภูมิ (Crystallization temperature, T_c) พบว่าค่า T_c ของคอมโพลีเมอร์มีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่าง PLA ประมาณ 25°C แสดงให้เห็นว่าการเติมเส้นใยสับปะรดลงในคอมโพลีเมอร์ทำให้เกิดการขัดขวาง (Hinder) การจัดเรียงตัวของสายโซ่โพลีเมอร์ PLLA สำหรับการเติม PDLA สังเกตค่า T_c ของคอมโพลีเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้นจากกรณีไม่เติม แต่ยังคงต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่าง PLA เนื่องจากในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งแรกถึงอุณหภูมิ 200°C ยังไม่ทำให้เกิดการหลอมผลึกแบบ Stereocomplex crystal ส่งผลให้ในระหว่างเย็นตัว Stereocomplex crystal ที่มีอยู่ในชิ้นงานตัวอย่างทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกทำให้ PLLA [35] สอดคล้องกับ DSC thermogram ของการเย็นตัวดังภาพที่ 4.13 จากกรณีพอลิเมอร์ผสมระหว่าง PLLA และ PDLA (PLA_D6) ช่วยยืนยันการเป็นสารก่อผลึกของ Stereocomplex crystal ที่ทำให้ค่า T_c มีค่าสูงกว่าตัวอย่าง PLA คือ 131.4°C และ 125.4°C ตามลำดับ ในขณะที่การเติมซิลิกาไม่ส่งผลต่อการเกิดผลึกของ PLLA อย่างมีนัยสำคัญ

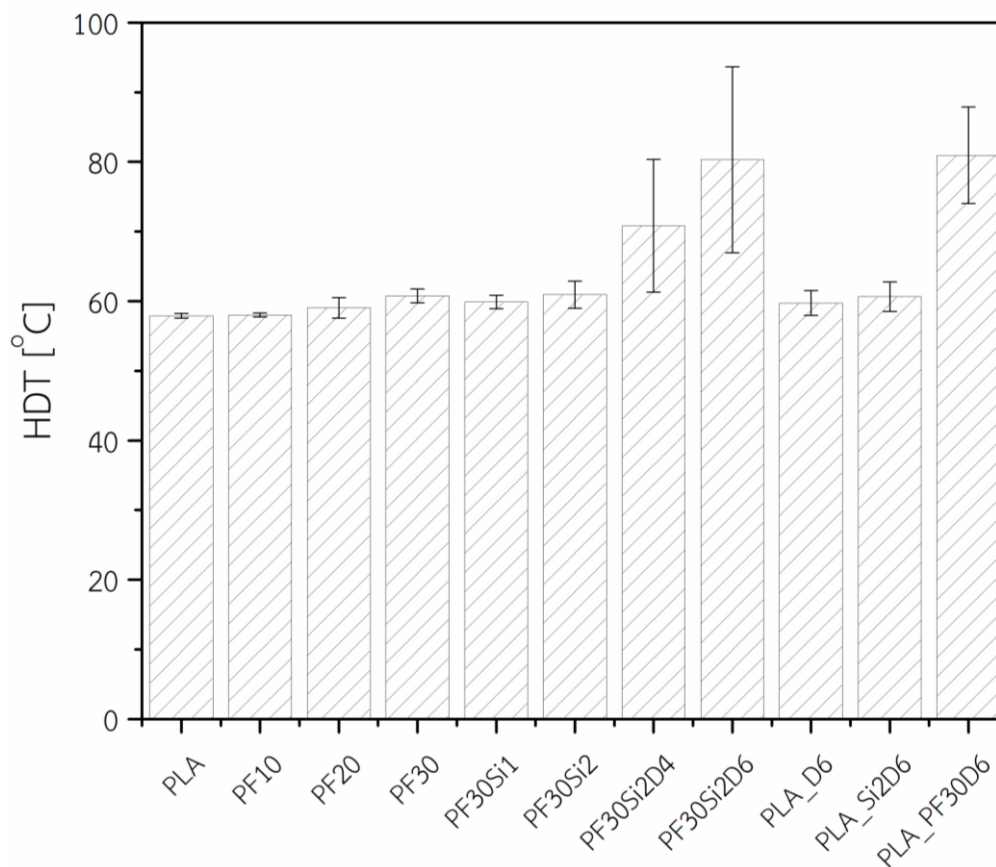


ภาพที่ 4.12 DSC thermogram จากการให้ความร้อนครั้งแรกที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10 °C/min ของ PLLA composites



ภาพที่ 4.13 DSC thermogram ขณะทำให้เย็นตัวที่อัตราการลดอุณหภูมิ 10 °C/min ของ PLLA และ PLLA composites

4.6 การวิเคราะห์ค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อน



ภาพที่ 4.14 ค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของ PLLA และ PLLA composites

จากการศึกษาค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อน ((Heat deflection temperature, HDT)) ของ PLLA และ PLLA composites ตามมาตรฐาน ASTM D648 Method B ให้ความร้อนเริ่มต้นจากอุณหภูมิ 30 °C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 °C/min. พิจารณาอุณหภูมิที่ทำให้ชิ้นงานเกิดการเสียรูปหรือโค้งงอไป 0.25 mm. (ความเครียด 0.195%) เมื่อได้รับความเค้น 0.455 MPa ดังแสดงในภาพที่ 4.14 จากการทดสอบพบว่า PLLA มีค่า HDT ประมาณ 57.9 °C สำหรับการเติมเส้นใยสับปะรด และซิลิกาไม่ส่งผลต่อค่า HDT ของตัวอย่างคอมโพสิตอย่างมีนัยสำคัญ ในขณะที่การเติม PDLA ลงใน PLLA/PALF/Silica/ hybrid composites ส่งผลให้ค่า HDT เพิ่มขึ้นเป็น 70.8 °C และ 80.3 °C สำหรับการเติม PDLA ปริมาณ 4 และ 6 wt% ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเกิดผลึกแบบ Stereocomplex crystal ร่วมกับการเติมเส้นใยสับปะรด 30 wt% ช่วยส่งเสริมความสามารถในการคงรูปทางความร้อนแก่ PLLA composites

ทั้งนี้เมื่อพิจารณาอิทธิพลของการเกิดผลึกแบบ Stereocomplex crystal ต่อการเพิ่มขึ้นของค่า HDT โดยทำการกำหนดปริมาณ PDLA คงที่ที่ 6 wt% พบว่าสำหรับตัวอย่างที่ทำการผสมระหว่าง PLLA และ PDLA (PLA_D6) และตัวอย่างที่ทำการผสมระหว่าง PLLA, PDLA และซิลิกาปริมาณ 2 phr (PLA_Si2D6) พบว่าทั้งสองตัวอย่างมีค่า HDT แตกต่างอย่างไม่มีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับตัวอย่าง PLLA (59.7 °C และ 60.7 °C ตามลำดับ) ในขณะที่การเติม PDLA ร่วมกับการเติมเส้นใยสับปะรด 30 wt% ส่งผลให้คอมโพสิตมีค่า HDT เพิ่มขึ้นเป็น 80.9 °C

นอกจากนี้ในการทดลองความสามารถในการคงรูปทางความร้อน (HDT) ตามมาตรฐาน ASTM D648 Method B ซึ่งมีค่าความเค้น 0.455 MPa ภายใต้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 °C/min สามารถเทียบเคียงโดยประมาณกับค่า Storage modulus ในการทดลองด้วยเทคนิค DMA [21] ในสถานะของแข็งตามวิธีการของ J.J. Scobbo [36] โดยกำหนดตัวแปรในการทดสอบ DMA ใช้สมการดังนี้

$$F = \frac{2Sdb^2}{3L} \quad (\text{สมการที่ 4.2})$$

$$\epsilon = \frac{6D_H b_H}{L_H^2} \quad (\text{สมการที่ 4.3})$$

$$D = \frac{\epsilon L^2}{6d} \quad (\text{สมการที่ 4.4})$$

$$E' = \frac{FL^3}{4db^3D} \quad (\text{สมการที่ 4.5})$$

เมื่อ

F แทนค่าแรงที่ใช้ในการกระทำเพื่อให้เกิดความเค้นค่านั้นๆ

S แทนค่าความเค้นของชิ้นงานในการทดสอบ DMA (0.455 MPa)

d แทนค่าความหนาของชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบ DMA (3 mm.)

b แทนค่าความกว้างของชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบ DMA (5 mm.)

L แทนค่าระยะห่างระหว่าง Support ที่วางชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบ DMA (40 mm.)

ϵ แทนค่า Strain ที่ผิวที่เกิดขึ้นกับชิ้นงานตัวอย่างในการทดสอบ HDT

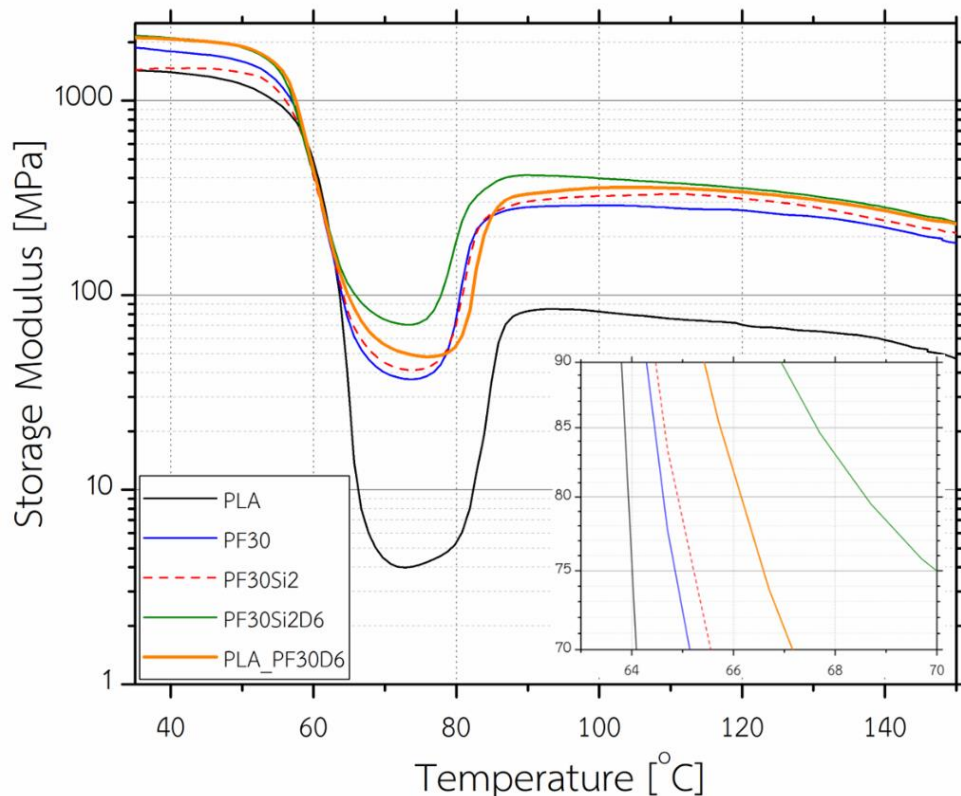
D_H แทนค่าระยะความโค้งงอสูงสุดที่เกิดกับชิ้นงานตัวอย่างในการทดสอบ HDT (0.25 mm.)

b_H แทนค่าความกว้างของชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบ HDT (13 mm.)

L_H แทนค่าระยะห่างระหว่าง Support ที่วางชิ้นงานตัวอย่างที่ใช้ในการทดสอบ HDT (100 mm.)

D แทนค่าระยะความโค้งงอสูงสุดที่เกิดกับชิ้นงานตัวอย่างในการทดสอบ DMA

E' แทนค่า Storage modulus สำหรับการทดสอบ DMA ที่ใช้ในการเทียบเคียงกับการทดสอบ HDT



ภาพที่ 4.15 ค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ PLLA และ PLLA composites ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 °C/min

ซึ่งจากการคำนวณจะพบว่าการทดสอบ HDT ขณะที่ชิ้นงานมีค่าความเครียด 0.195% และความเค้น 0.455 MPa มีค่า Young's modulus (E) ประมาณ 233 MPa ดังนั้นเมื่อเทียบเคียงกับการทดสอบ DMA กล่าวได้ว่าอุณหภูมิที่ค่า Storage modulus ลดลงถึง 233 MPa เป็นค่าอุณหภูมิคงรูปทางความร้อนของคอมโพสิต ทั้งนี้เพื่อเป็นการประยุกต์ใช้กับการทดสอบ DMA ในโหมด Torsion ซึ่งค่า Modulus ที่ได้เป็นค่า Shear modulus (G) ทั้งนี้ค่า Young's modulus และ Shear modulus มีความสัมพันธ์กันดังสมการที่ 4.6 [37]

$$E = 2(1+\nu)G \quad (\text{สมการที่ 4.6})$$

เมื่อ ν แทนค่า Poisson's ratio ของชิ้นงานตัวอย่าง (กรณีวัสดุชนิดพอลิเมอร์มีค่า Poisson's ratio อยู่ในช่วง 0.3-0.5 [37]) ซึ่งสำหรับ PLA ค่า Poisson's ratio มีค่า 0.36 [38] ดังนั้นเมื่อแทนค่าตามสมการที่ 4.6 พบว่ากรณีวัสดุพอลิเมอร์ค่า Young's modulus 233 MPa เทียบเคียงกับค่า Shear modulus ประมาณ 86 MPa

เพื่อเปรียบเทียบค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของคอมโพสิตที่ได้จากการทดสอบ HDT ตามมาตรฐาน ASTM D648 Method B และที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค DMA จึงนำตัวอย่างชิ้นงาน PLA และ PLA composites ภายหลังจากขึ้นรูปด้วยกระบวนการฉีด และตัดด้วยเครื่องตัดแบบเลเซอร์ให้มีขนาด $3 \times 5 \times 40 \text{ mm}^3$. มาทดสอบ DMA โดยให้แรงแบบ Torsion ในโหมด Temperature sweep ที่ความถี่คงที่ 1.0 Hz ในช่วงอุณหภูมิ 30 - 150 °C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 °C/min ภาพที่ 4.15 แสดงค่า Storage modulus ที่ได้จากการทดลอง

เมื่อพิจารณาอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนที่ทำให้ค่า Storage modulus ลดลงถึง 86 MPa พบว่าการเติมเส้นใยสับปะรด, ซิลิกา และ PDLA ทำให้ตัวอย่างคอมโพสิตมีค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับกรณี PLLA คือเพิ่มจาก 64.0 °C เป็น 67.5 °C (สำหรับตัวอย่าง PLA และ PF30Si2D6 ตามลำดับ) ทั้งนี้การที่ค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนที่ได้จากการทดสอบ DMA และจากการทดสอบ HDT มีค่าอุณหภูมิต่างกันอาจเป็นผลมาจากการคำนวณเพื่อเปลี่ยนแปลงค่า Young's modulus เป็นค่า Shear modulus ตามสมการที่ 4.6 เนื่องจากสมการดังกล่าวสมเหมาะสำหรับ Isotropic material [37, 38] แต่ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนจากภาพที่ 4.14 และการทดสอบ HDT ได้จากกระบวนการฉีดขึ้นรูปซึ่งทำให้มีสมบัติเป็น Anisotropic material

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาอิทธิพลของปริมาณเส้นใยธรรมชาติที่มีต่อสมบัติของคอมโพสิตระหว่างพอลิแลคติกแอซิดและเส้นใยสับปะรด เพื่อพิจารณาความเป็นไปได้ในการนำของเหลือทิ้งทางภาคเกษตรมาใช้ให้เกิดประโยชน์ ซึ่งใช้เส้นใยสับปะรดที่เตรียมจากกระบวนการบด (Milling) และมีการใช้สารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเส้นใยและเมทริกซ์ที่ประกอบด้วยหมู่อีพ็อกซี (Epoxy functionality) รวมถึงปรับปรุงค่าอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของคอมโพสิต จากแนวคิดการเพิ่มค่า Modulus ของคอมโพสิต จากการเติมสารเสริมแรงได้แก่ Hydrophobic fumed nano-silica รวมไปถึงการปรับปรุงความสามารถในการตกผลึกของพอลิแลคติกแอซิด โดยนอกจากการเกิดผลึกของ PLLA แล้ว ทำการเติม PDLA เพื่อให้เกิดผลึกลักษณะ Stereocomplex crystal เพิ่มขึ้น ซึ่งในการศึกษาแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณเส้นใยสับปะรดต่อสมบัติของ PLLA/PALF biocomposites จากผลการทดสอบ DMA พบว่าการเติมเส้นใยสับปะรดปริมาณมากขึ้นส่งผลในการชะลอการลดลงของค่า Storage modulus ในช่วง Glass transition region ของคอมโพสิต เนื่องจากเส้นใยมีการขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยของค่า T_g สำหรับผลการทดสอบสมบัติเชิงกลแบบ Flexural จากการเพิ่มขึ้นของค่า Flexural modulus ตามปริมาณเส้นใยสับปะรดโดยมีค่าสูงสุดที่ปริมาณเส้นใย 30 wt% แสดงให้เห็นว่าเส้นใยสับปะรดสามารถช่วยเพิ่มความแข็งแรง (Stiffness) ให้แก่คอมโพสิต ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงปริมาณเส้นใยส่งผลให้ค่า Flexural strength เปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับกรณี PLLA เมื่อพิจารณาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ในขั้นตอนการให้ความร้อนทั้งที่ 1 และ 2 พบว่าการเติมเส้นใยสับปะรดไม่ส่งผลต่อค่า T_g , T_{cc} , และ T_m ในขณะที่ในขั้นตอนการทำให้เย็นตัวพบค่า T_c ของคอมโพสิตมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่าง PLLA แสดงให้เห็นว่าเส้นใยทำให้เกิดการขัดขวางการจัดเรียงตัวของสายโซ่โพลีเมอร์ PLLA ทั้งนี้การเติมเส้นใยสับปะรดไม่สามารถช่วยปรับปรุงค่า HDT ของคอมโพสิต

ส่วนที่ 2 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณซิลิกาต่อสมบัติของ PLLA/PALF/Silica hybrid composites จากผลการทดสอบ DMA พบว่าการเติมซิลิกา 1 และ 2 phr ส่งผลให้ค่า Storage modulus เพิ่มขึ้นจากกรณี PF30 เล็กน้อยตามปริมาณการเติมซิลิกาในทุกช่วงอุณหภูมิ แสดงให้เห็นว่าซิลิกาสามารถเพิ่มความแข็งแรงให้คอมโพสิตเล็กน้อย และทำให้เกิดการขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้ค่า T_g มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งปริมาณซิลิกาในคอมโพสิตไม่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลแบบ Flexural, สมบัติทางความร้อน และค่า HDT อย่างมีนัยสำคัญ

ส่วนที่ 3 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณ PDLA ต่อสมบัติของ PLLA/PALF/Silica/PDLA hybrid composites จากผลการทดลอง DMA พบว่าการเติม PDLA ปริมาณ 4 และ 6 wt% ไม่ส่งผลต่อค่า Storage modulus และค่า T_g อย่างมีนัยสำคัญเมื่อเทียบกับของ PLLA/PALF/Silica hybrid composites เช่นเดียวกับผลการทดสอบสมบัติเชิงกลแบบ Flexural จากสมบัติทางความร้อนพบว่า การเติม PDLA ส่งผลให้ PLLA มีปริมาณผลึกแบบ Homo-crystal ลดลง แต่พบการเกิดผลึกแบบ Stereocomplex crystal และการคงอยู่ของ Stereocomplex crystal ภายหลังจากให้ความร้อนครั้งแรกทำให้ช่วยเหนี่ยวนำให้ PLLA เกิดผลึกได้เร็วขึ้น สอดคล้องกับค่า T_c ที่สูงขึ้น

การเติม PDLA ร่วมกับการเติมเส้นใยสับปะรด 30 wt% ส่งผลให้คอมโพสิตมีค่า HDT เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเส้นใยทำหน้าที่เสริมแรงทำให้ชิ้นงานมีความแข็งแรง (Stiffness) มากขึ้น และการเติม PDLA ทำหน้าที่เป็น Nucleating agent จากการมีอยู่ของ Stereocomplex crystal ภายหลังจากผสม ทำให้ PLLA สามารถตกผลึกได้ดีขึ้น ทั้งนี้หากไม่มีการใช้สารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ระหว่างเส้นใยและเมทริกซ์อาจไม่ทำให้ค่า HDT ของคอมโพสิตมีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากมีความเปื่อยกฉีกที่แตกต่างกันระหว่างเส้นใยสับปะรดและ PLA เมทริกซ์ ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างผิวสัมผัส (Interfacial) ซึ่งเป็นจุดบกพร่องของชิ้นงาน

5.2. ข้อเสนอแนะ

ทำการเตรียมและขึ้นรูปชิ้นงานตัวอย่าง PLA และ PLA/PALF biocomposites ที่สัดส่วนเส้นใยต่างๆ (10-30 wt%) โดยทำให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Quenching) และทำการอบอ่อน (Anneal) ที่เวลาต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบปริมาณผลึกที่เกิดขึ้นภายในชิ้นงาน และวัดค่า HDT ของชิ้นงาน เพื่อศึกษาอิทธิพลของเส้นใยสับปะรดต่ออัตราการตกผลึกของ PLA และหาจุดวิกฤตของผลึกและปริมาณเส้นใยสับปะรดสำหรับการปรับปรุงค่า HDT ของ PLA

ศึกษาอิทธิพลของการผสมระหว่าง PLLA และ PDLA ที่ผ่านการอบอ่อนที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ ต่อลักษณะผลึกของที่เกิดขึ้นแบบ Stereocomplex crystal, Homo-crystal ของ PLLA และ PDLA





ภาคผนวก ก.

ข้อมูลและผลการศึกษาเบื้องต้นก่อนการทำวิจัย

การศึกษาเบื้องต้นก่อนการทำวิจัย (Preliminary) ทำการศึกษาสมบัติเบื้องต้นของ Neat PLA, PLA/PALF biocomposites และ PLA/PALF/Silica hybrid composites ที่ไม่มีการเติมสารช่วยปรับปรุงความเข้ากันได้ ทำการผสมผ่านกระบวนการหลอมผสมด้วยเครื่องผสมภายใน (Internal mixer) ที่อุณหภูมิ 190 °C ความเร็วรอบของใบกวน 60 rpm เป็นเวลา 12 นาที โดยมีสัดส่วนของคอมโพสิตดังแสดงในตารางที่ ก.1

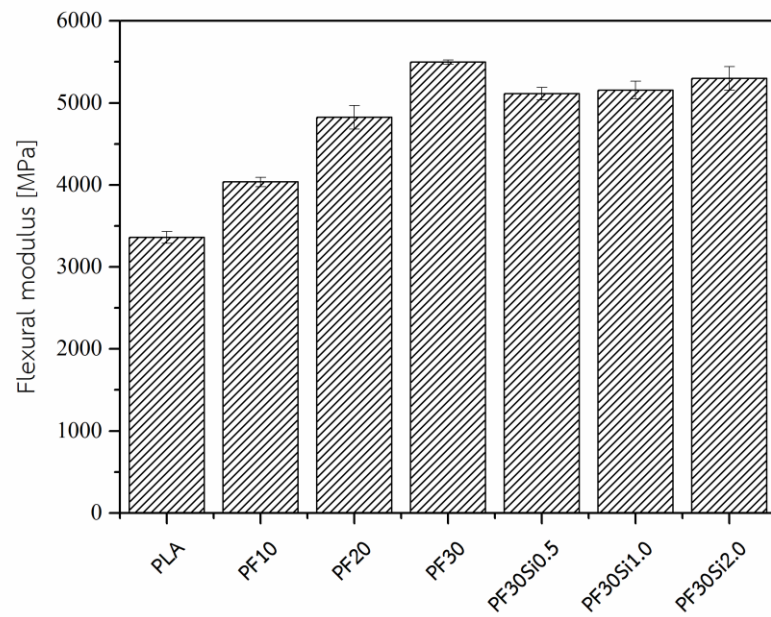
ตารางที่ ก.1 ระบบการผสมของ PLA และคอมโพสิตของ PLA (Preliminary)

Recipe	PLLA (wt%)	PALF* (wt%)	Silica (phr)
PLA	100	-	-
PF10	90	10	-
PF20	80	20	-
PF30	70	30	-
PF30Si0.5	70	30	0.5
PF30Si1.0	70	30	1.0
PF30Si2.0	66	30	2.0

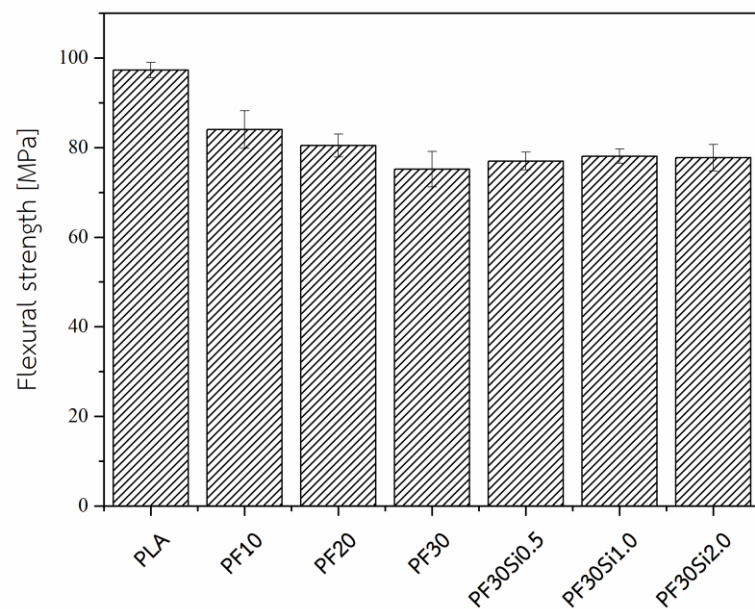
*หมายเหตุ

- ใช้เส้นใยสับปะรดที่ได้ภายหลังจากกระบวนการปั่นไม่มีการนำไปเตรียมเป็น Pre-mix PLA/PALF ก่อนนำไปผสม

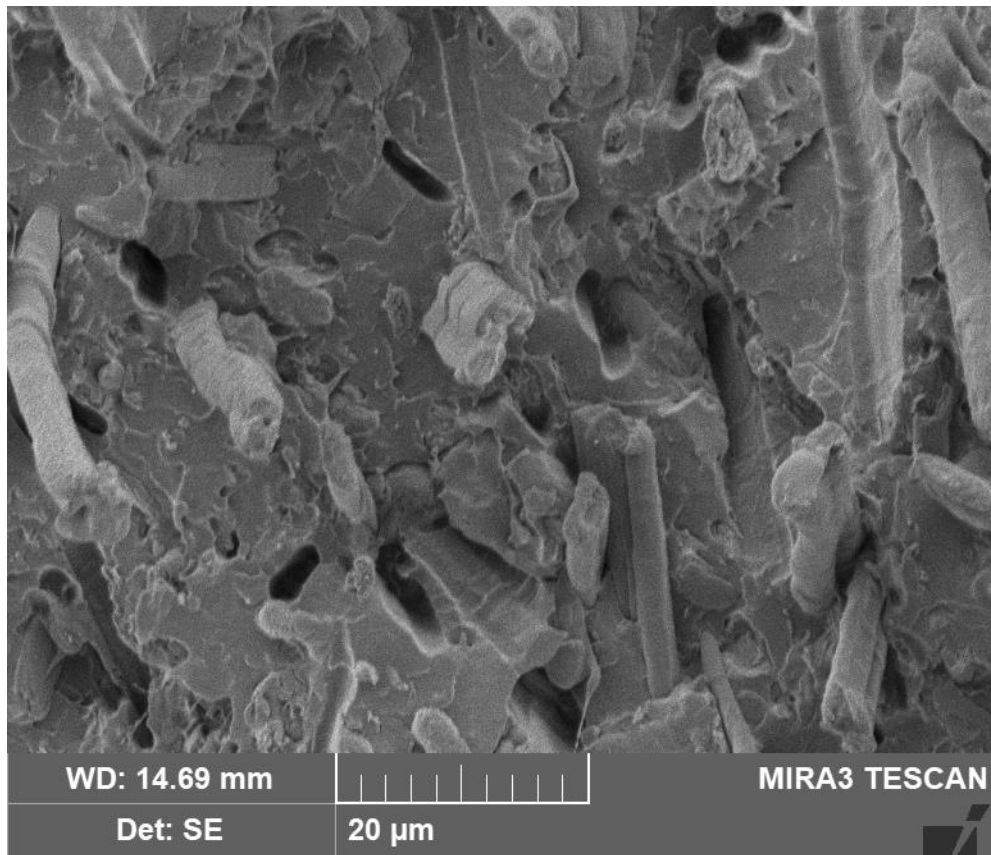
จากนั้นนำไปขึ้นรูปด้วยกระบวนการฉีด อุณหภูมิ 195 °C ความดันในการฉีด (Injection pressure) 95 bar ความเร็วในการฉีด (Flux) 62-65% ความดันในการอัดย้า (Holding pressure) 80 bar เพื่อนำชิ้นงานไปทดสอบสมบัติเชิงกลแบบ Flexural (ดังแสดงผลในภาพที่ ก.1 และ ก.2) และนำชิ้นงานที่แตกหักจากการทดสอบไปศึกษาพื้นผิวแตกหักด้วยเทคนิค FE-SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า (ดังแสดงในภาพที่ ก.3)



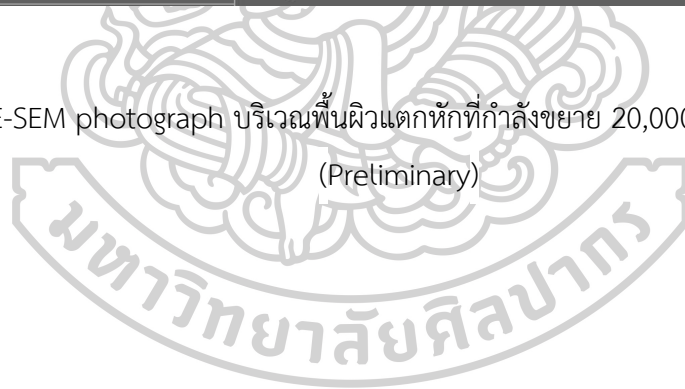
ภาพที่ ก.1 ค่า Flexural modulus ของ PLLA และ PLLA composites (Preliminary)



ภาพที่ ก.2 ค่า Flexural strength ของ PLLA และ PLLA composites (Preliminary)



ภาพที่ ก.3 FE-SEM photograph บริเวณพื้นผิวแตกหักที่กำลังขยาย 20,000 เท่าของตัวอย่าง PF30
(Preliminary)





ภาคผนวก ข.

ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่างๆ

ตารางที่ ข.1 สมบัติเชิงกลที่ได้จากการทดสอบ Flexural test

Recipe	Modulus (MPa)		Strength (MPa)		%Strain	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
PLA	3270.15	88.93	88.81	3.01	3.97	0.15
PF10	4129.58	162.30	89.60	3.46	2.99	0.29
PF20	4844.63	67.09	89.88	4.77	2.45	0.19
PF30	5638.73	180.01	92.52	2.71	2.13	0.15
PF30Si1	5810.07	122.65	91.79	4.56	2.01	0.13
PF30Si2	5869.88	113.71	87.89	9.21	1.90	0.25
PF30Si2D4	6015.03	267.43	64.96	8.12	0.01	0.00
PF30Si2D6	6059.26	159.44	78.94	5.24	0.02	0.00

ตารางที่ ข.2 สมบัติทางความร้อนจากการทดสอบ DSC ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่ที่ 10 °C/min จาก 30-250 °C

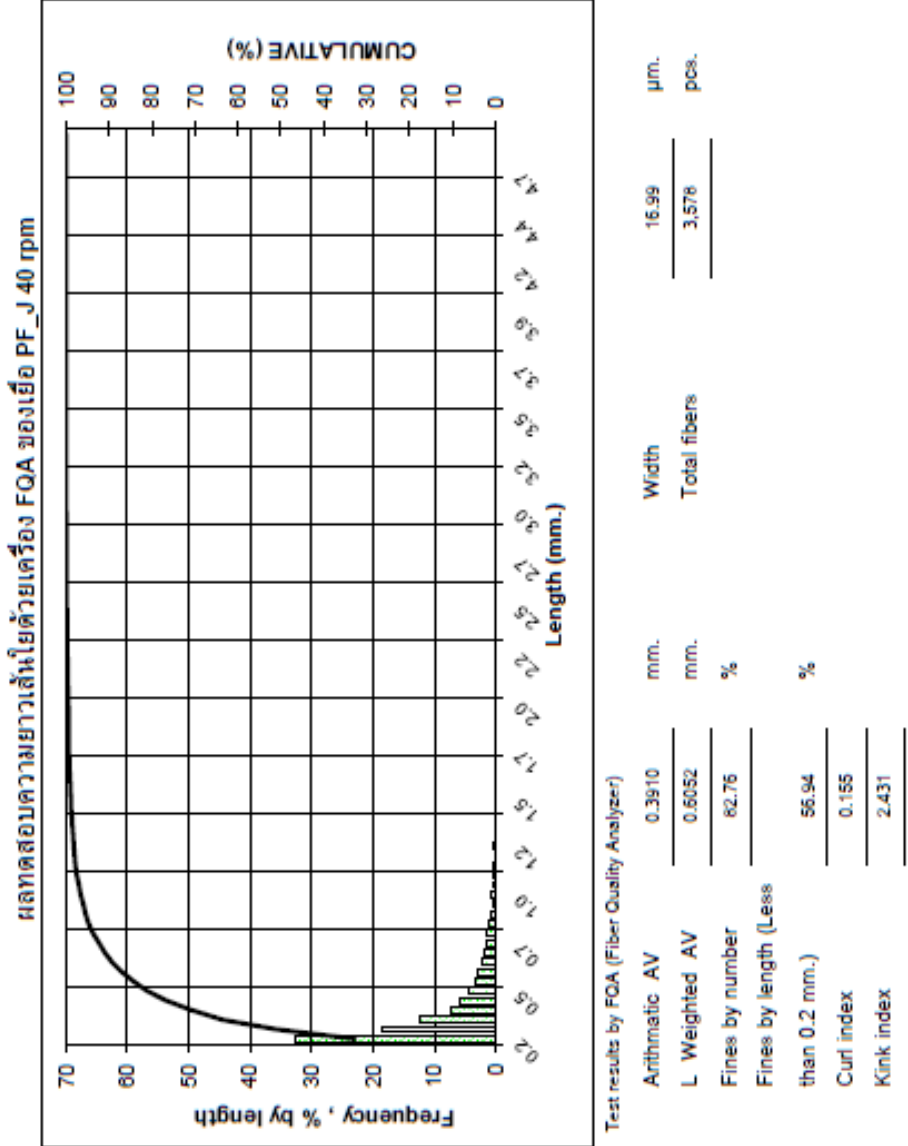
Recipe	1 st heating					
	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
PF30Si2D4	88.4	-15.4	172.0	28.0	226.4	4.9
PF30Si2D6	89.4	-14.2	170.1	23.4	222.2	5.3
PLA_D6	92.8	-12.5	173.8	35.6	220.4	7.4
PLA_Si2D6	91.1	-13.1	172.6	31.5	226.4	7.2
PLA_PF30D6	92.4	-11.8	171.5	22.9	226.4	6.8

ตารางที่ ข.3 สมบัติทางความร้อนจากการทดสอบ DSC ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่ที่ 10 °C/min ของตัวอย่าง PLA และ PLA_D6 ภายหลังจากการอบอ่อนที่ 110 °C เป็นเวลา 10 นาที

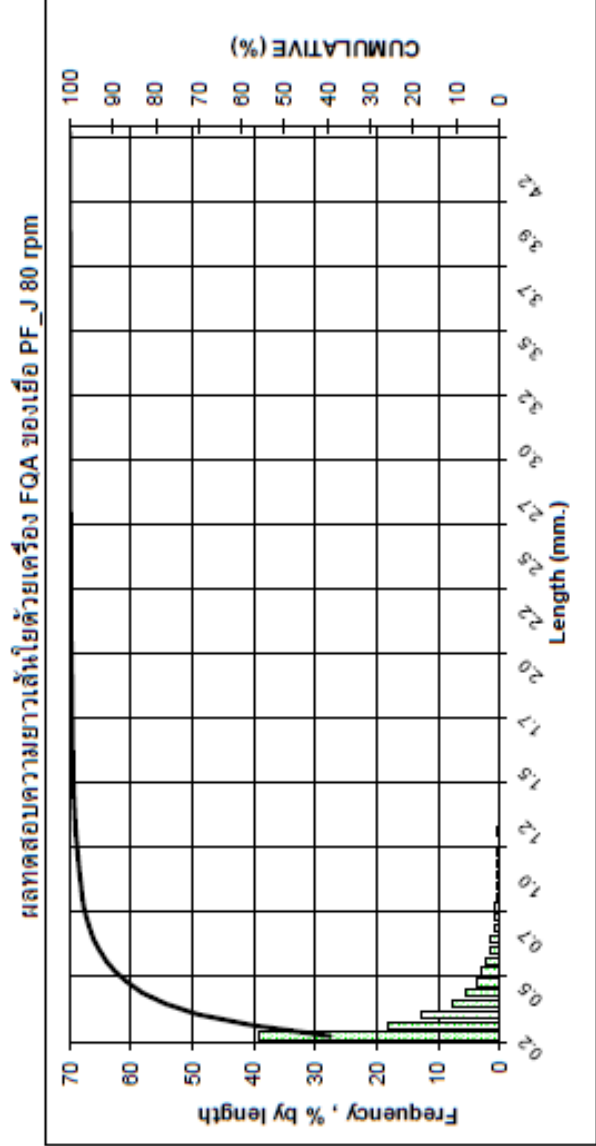
Recipe	1 st heating			cooling		2 nd heating				
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)	T _c (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)
PLA	175.3	46.4	49.9	119.0	-28.3	174.1	41.9	45.0	-	-
PLA_D6	174.3	34.6	39.6	129.6	-26.8	173.8	33.1	37.8	222.2	7.3

ตารางที่ ข.4 ผลการทดสอบอุณหภูมิการคงรูปทางความร้อนของ PLA และ PLA composites

Recipe	HDT (°C)													avg HDT (°C)	S.D.
	58.1	58.0	58.3	57.4	57.7	57.5	58.7	57.3	58.0	57.5	57.9	58.0	57.5		
PLA	58.1	58.0	58.3	57.4	57.7	57.5	58.7	57.3	58.0	57.5	57.9	58.0	57.5	57.9	0.4
PF10	57.6	58.1	58.2	57.9	58.3	58.6	57.1	58.3	57.9	57.8	58.0	57.9	57.8	58.0	0.4
PF20	58.1	61.1	57.1	58.4	59.3	59.8	60.3	60.7	58.9	57.5	59.1	58.9	57.5	59.1	1.4
PF30	60.1	61.3	62.3	60.2	60.0	61.4	60.2	61.8	59.8	60.7	60.8	59.8	60.7	60.8	0.9
PF30Si1	61.0	58.9	58.8	60.3	60.4	59.8	59.4	62.0	58.7	59.8	59.9	58.7	59.8	59.9	1.1
PF30Si2	57.9	61.9	63.2	60.7	61.0	61.8	57.2	60.4	61.8	62.7	60.9	61.8	62.7	60.9	1.9
PF30Si2D4	64.3	68.7	69.7	67.3	87.6	70.1	65.7	69.7	68.7	76.1	70.8	68.7	76.1	70.8	6.7
PF30Si2D6	70.9	98.7	87.5	65.1	79.3	78.0	92.1	78.2	81.0	71.8	80.3	81.0	71.8	80.3	10.2
PLA_D6	58.7	62.7	59.8	58.0	59.5	60.8	62.1	58.8	57.2	59.1	59.7	57.2	59.1	59.7	1.7
PLA_D6Si2.0	64.1	58.3	60.0	60.3	60.6	62.3	61.8	58.4	59.5	61.6	60.7	59.5	61.6	60.7	1.8
PLA_D6PF30	70.7	80.7	79.0	88.8	85.5	83.1	85.3	75.2	82.1	78.2	80.9	82.1	78.2	80.9	5.3



ภาพที่ ข.1 ผลการทดสอบ FOA ของตัวอย่างเส้นใยสับปรตที่ผ่านการผสมด้วย Single screw extruder โดยใช้ความเร็วรอบคงที่ที่ 40 rpm

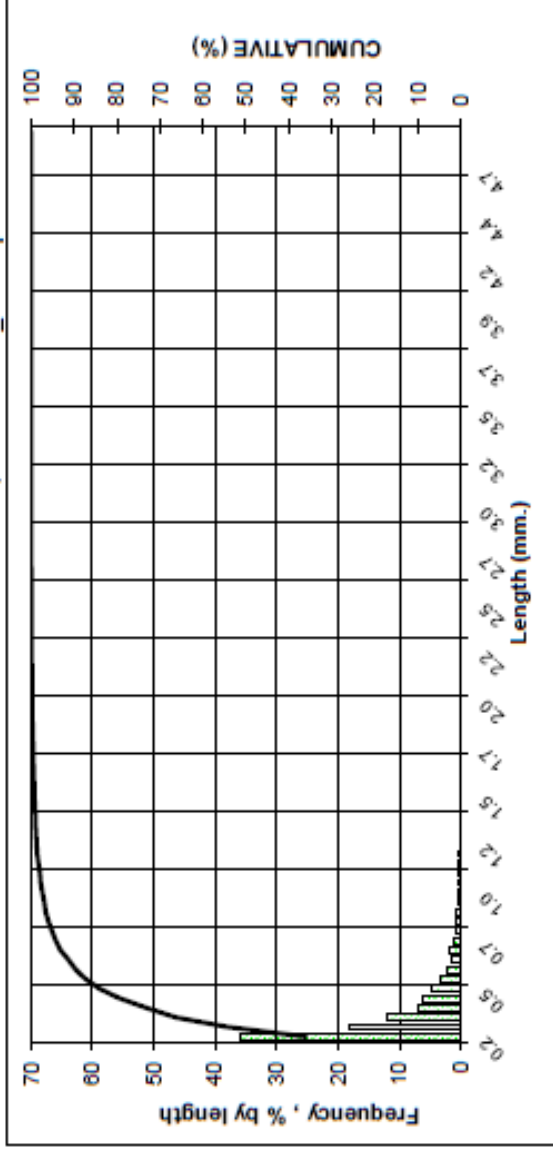


Test results by FQA (Fiber Quality Analyzer)

Arithmetic AV	0.3759	mm.	Width	17.51	µm.
L Weighted AV	0.5766	mm.	Total fibers	2,901	pcs.
Fines by number	85.19	%	Coarseness		mg/m
Fines by length (Less than 0.2 mm.)	62.29	%	Vessel		pcs.
Curl index	0.155		Shive		pcs.
Kink index	2.419		No.Fiber/g		pcs.
Softwood		%	No.Vessel/g		pcs.
			Hardwood		%

ภาพที่ ข.2 ผลการทดสอบ FQA ของตัวอย่างเส้นใยสับปรตที่ผ่านการผสมด้วย Single screw extruder โดยใช้ความเร็วรอบคงที่ 80 rpm

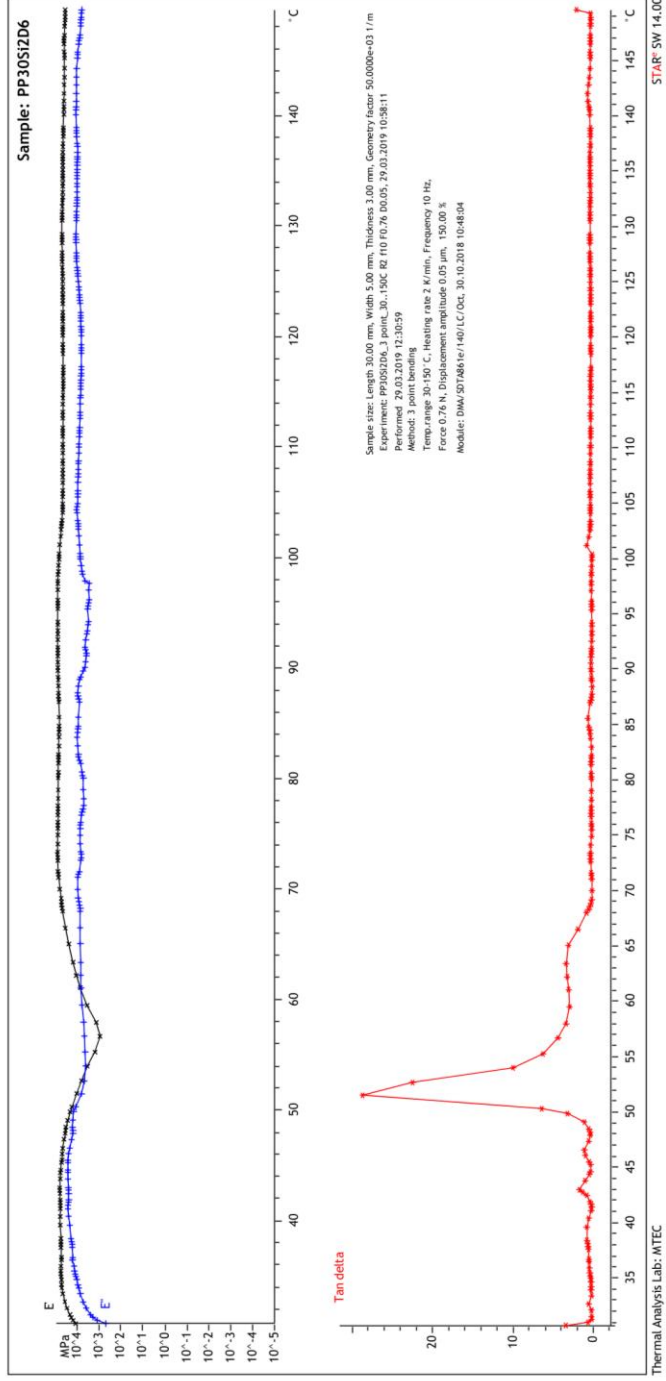
ผลทดสอบความยาวเส้นใยด้วยเครื่อง FOA ของเยื่อ PF_J 120 rpm



Test results by FOA (Fiber Quality Analyzer)

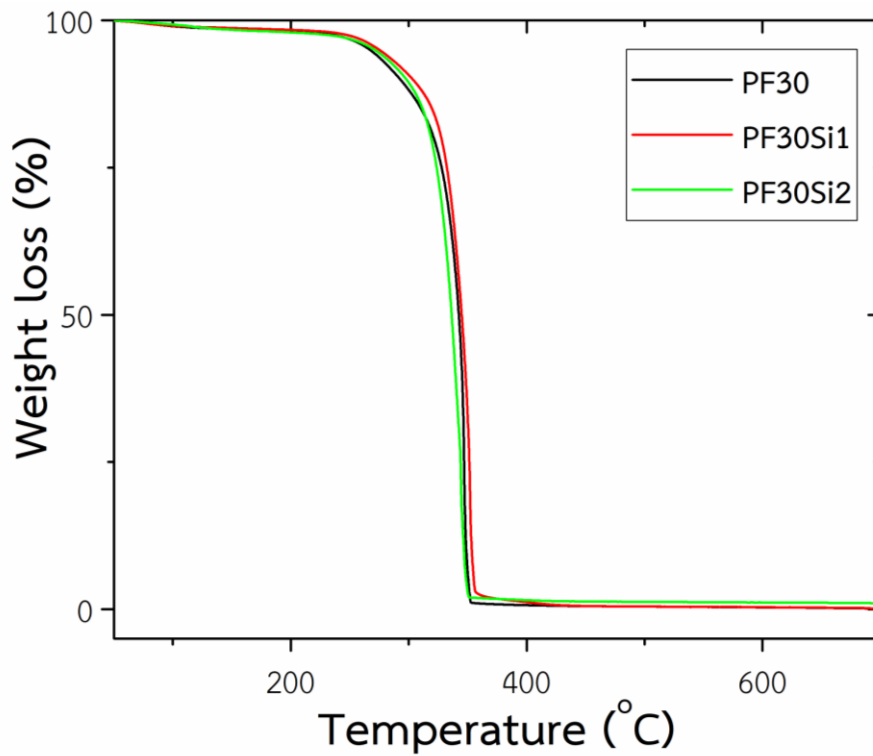
Arithmetic AV	0.3692	mm.	Width	16.57	µm.
L Weighted AV	0.5456	mm.	Total fibers	3.019	pcs.
Fines by number	67.45	%			
Fines by length (Less than 0.2 mm.)	66.15	%			
Curl index	0.194				
Kink index	2.669				

ภาพที่ ข.3 ผลการทดสอบ FOA ของตัวอย่างเส้นใยสับปรตที่ผ่านการผสมด้วย Single screw extruder โดยใช้ความเร็วรอบคงที่ 120 rpm

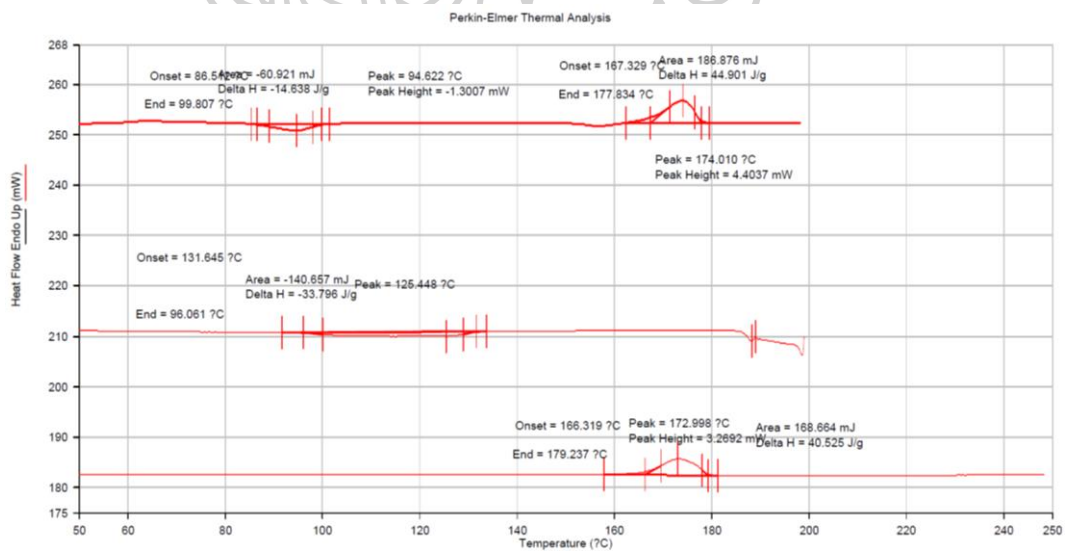


ภาพที่ ข.4 ผลการทดสอบ DMA โหมด 3-point bending ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่ที่ 2 °C/min ของตัวอย่าง PP30Si2D6

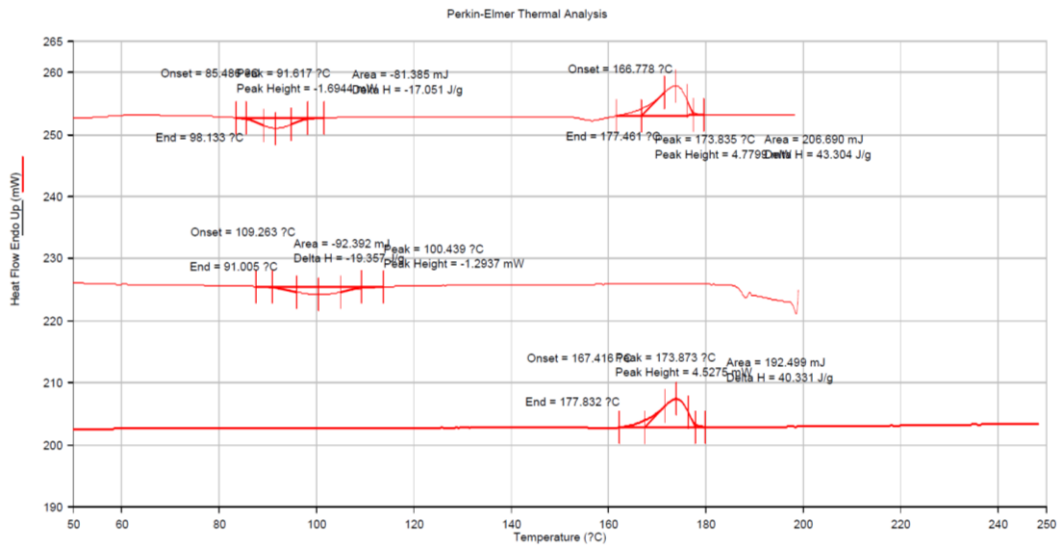




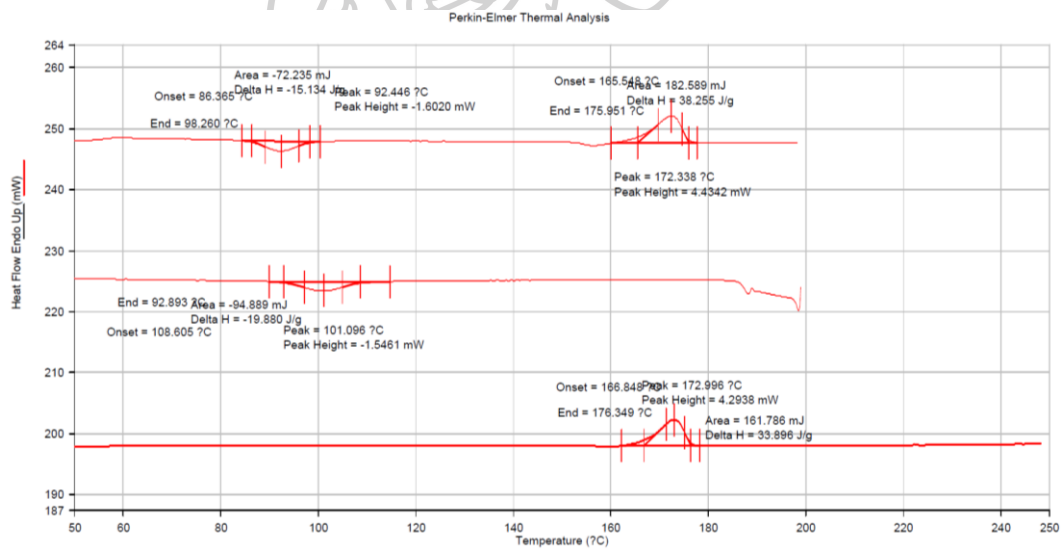
ภาพที่ ข.5 ผลการทดสอบ TGA ของเส้นใย PF30, PF30Si1 และ PF30Si2



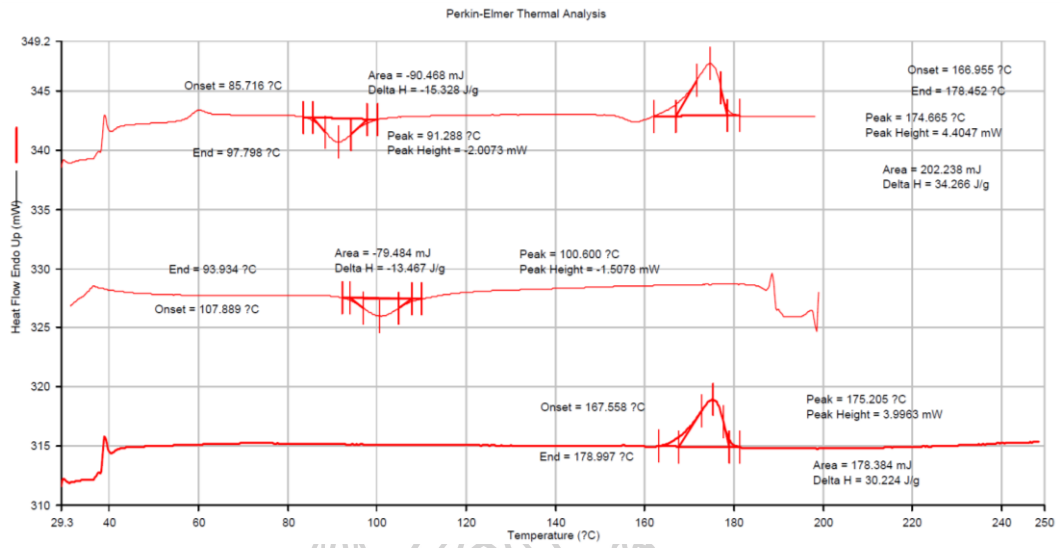
ภาพที่ ข.6 DSC thermogram ของตัวอย่าง PLA



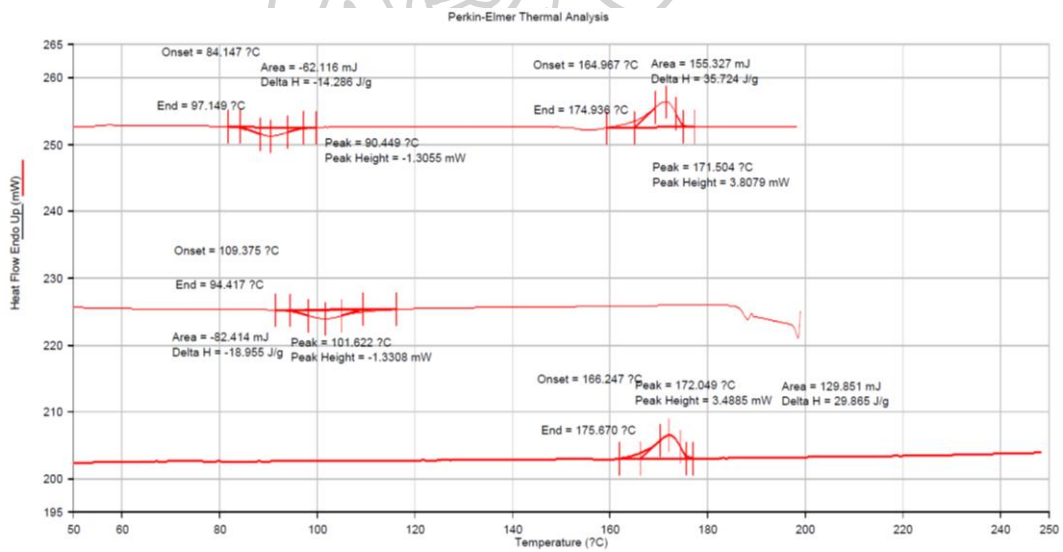
ภาพที่ ข.7 DSC thermogram ของตัวอย่าง PF10



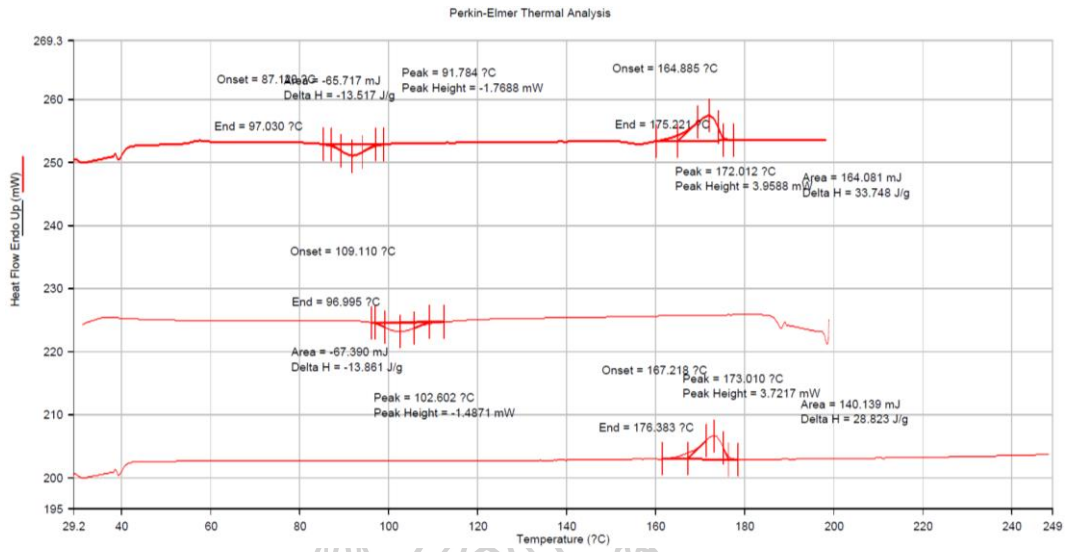
ภาพที่ ข.8 DSC thermogram ของตัวอย่าง PF20



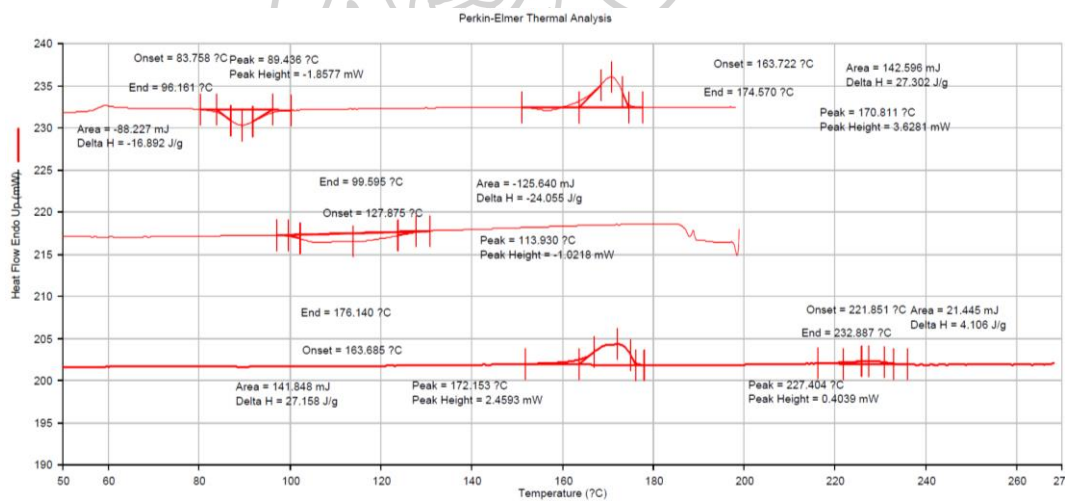
ภาพที่ ข.9 DSC thermogram ของตัวอย่าง PF30



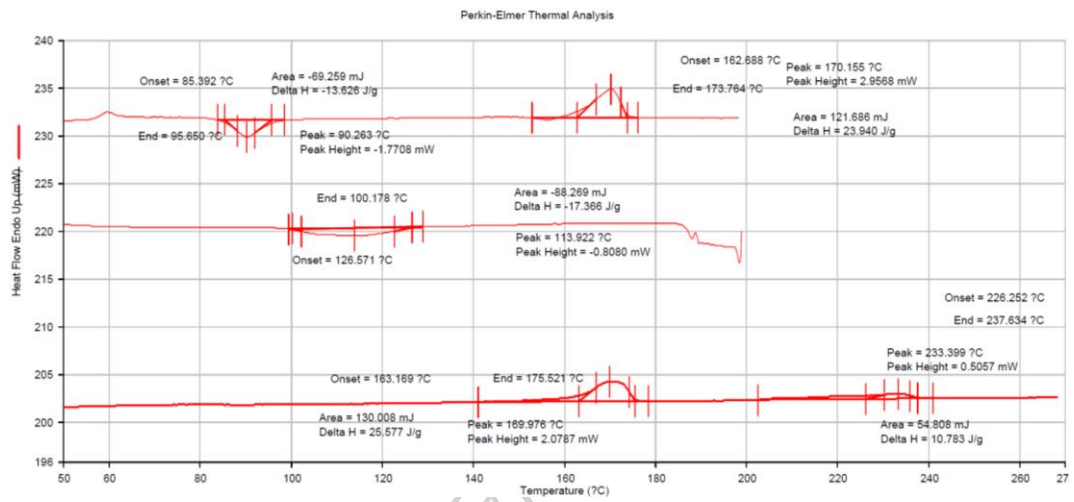
ภาพที่ ข.10 DSC thermogram ของตัวอย่าง PF30Si1



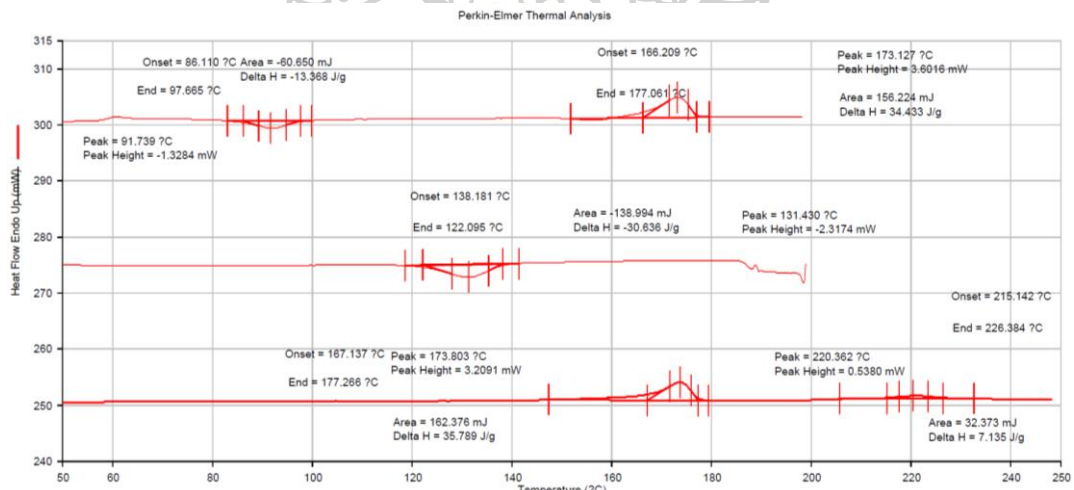
ภาพที่ ข.11 DSC thermogram ของตัวอย่าง PF30Si2



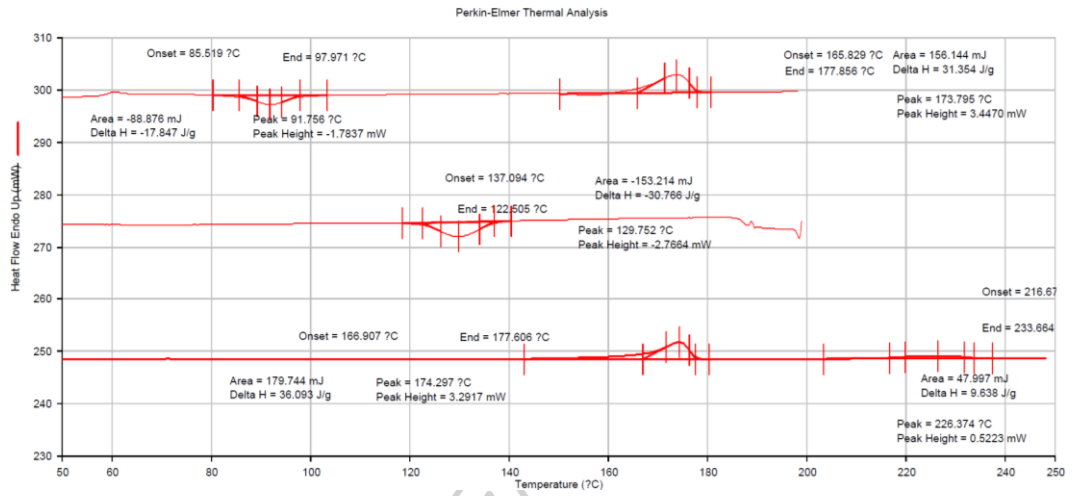
ภาพที่ ข.12 DSC thermogram ของตัวอย่าง PF30Si2D4



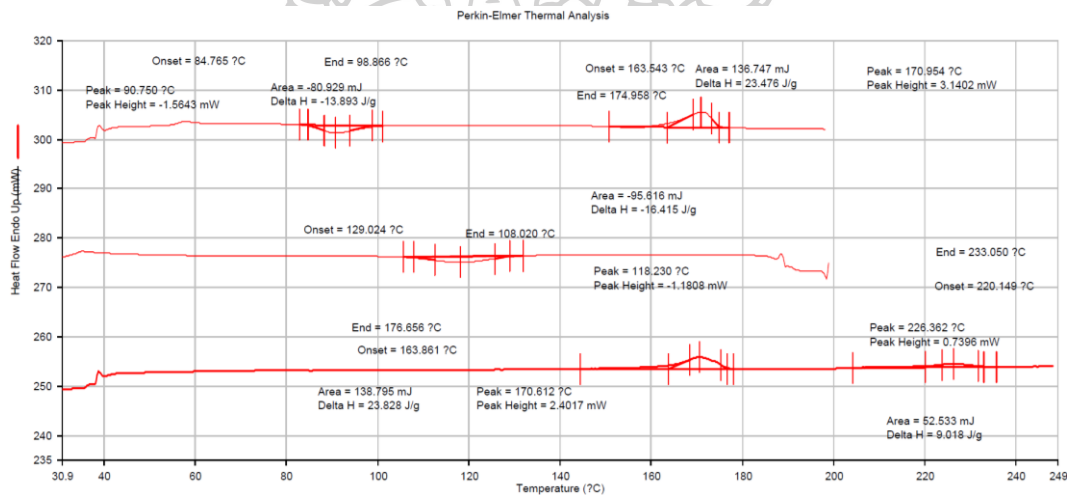
ภาพที่ ข.13 DSC thermogram ของตัวอย่าง PF30Si2D6



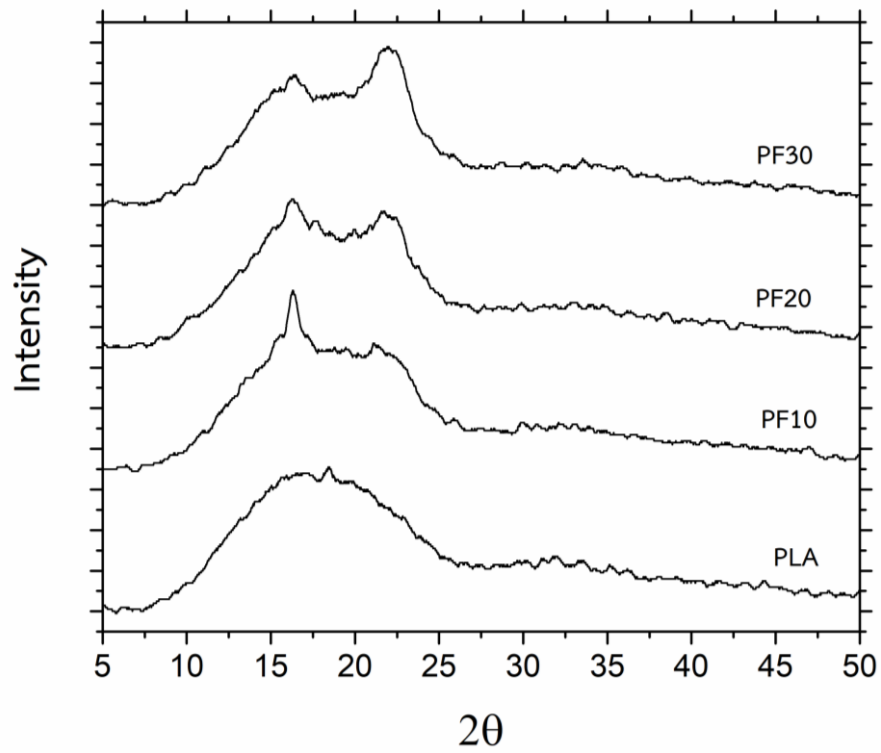
ภาพที่ ข.14 DSC thermogram ของตัวอย่าง PLA_D6



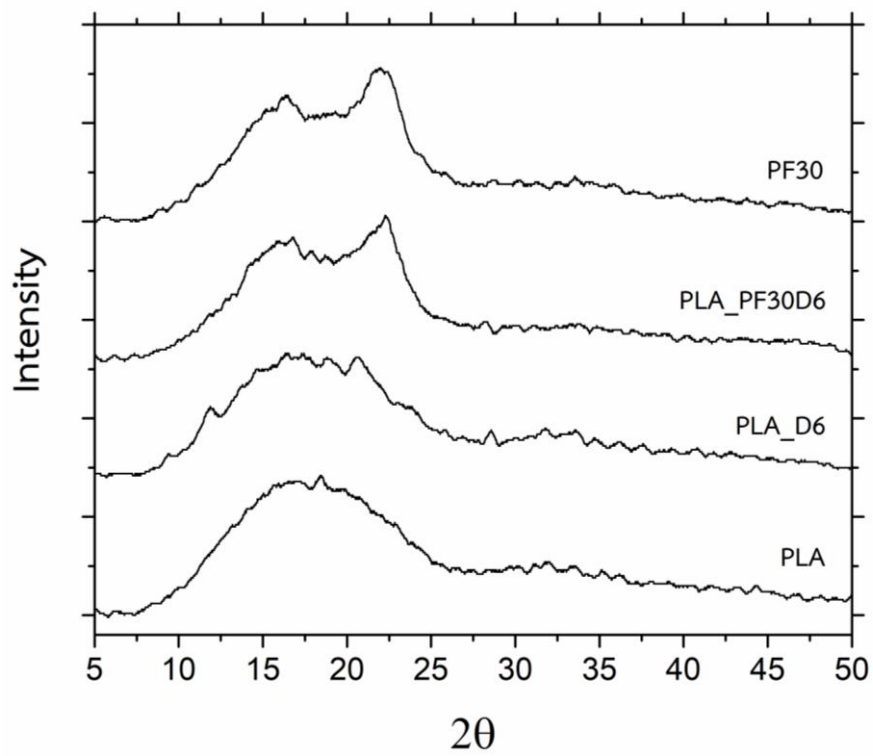
ภาพที่ ข.15 DSC thermogram ของตัวอย่าง PLA_Si2D6



ภาพที่ ข.16 DSC thermogram ของตัวอย่าง PLA_PF30D6



ภาพที่ ข.17 XRD spectrum ของตัวอย่าง PLA และ PLA/PALF biocomposites



ภาพที่ ข.18 XRD spectrum ของตัวอย่าง PLA และ PLA composites



ภาคผนวก ค
การนำเสนอผลงานวิจัย



Proceeding Book

The 14th Eco-Energy and Materials Science and
Engineering Symposium 2018

Session Topics:
Environment,
Energy Technology,
Materials,
Social Impact and Development and
New Energy and Fusion

Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Pineapple Leaf Fibers/Silica Hybrid Composites

Paphada Kantipongpipat

Department of Materials Science and Engineering
Faculty of Engineering and Industrial Technology, SU
Nakorn Pathom, Thailand
k.paphada@outlook.com

Supakij Suttiruengwong

Department of Materials Science and Engineering
Faculty of Engineering and Industrial Technology, SU
Nakorn Pathom, Thailand
suttiruengwong_s@su.ac.th

Manus Seadan

Department of Physics
Faculty of Science, SU
Nakorn Pathom, Thailand
manus_sc.su@hotmail.com

Taweechai Amornsakchai

Center of Sustainable and Green Materials,
Department of Chemistry
Faculty of Science, MU
Nakorn Pathom, Thailand
taweechai.amo@mahidol.ac.th

Abstract— This work aimed to study the mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) (PLA) reinforced with pineapple leaf fiber (PALF) and hydrophobic fumed silica. The hybrid composites of PLA, containing up to 30 wt% of PALF and up to 2.0 phr of hydrophobic fumed silica, were prepared in an **internal mixer at a rotational speed of 60 rpm, 190 °C** for 12 min. The specimens were then prepared for the flexural and thermal properties measurements. The results revealed that upon increasing PALF contents, the flexural modulus of the hybrid composites clearly increased, but the changes in flexural strength was less pronounced. This could be due to the poor interfacial adhesion between the fiber and PLA matrix as observed by SEM micrographs. The flexural modulus of PLA/PALF composites slightly decreased with the addition of fumed silica. The crystalline temperature (T_c) of neat PLA and its hybrid composites, as revealed by DSC, differed only slightly. This indicated that PALF and hydrophobic fumed silica did not promote the nucleation for PLA crystallization.

Keywords— Poly(lactic acid), Silica, Pineapple leaf fiber, Biocomposites, Hybrid

I. INTRODUCTION

Due to the concerns about environment and sustainability issues, biocomposites have received much attention. Fiber-reinforced plastics are being successfully used because of their combination of very high mechanical strength and low weight [1]. The increasing use of fiber-reinforced plastics also increasing environmental awareness like land fillings. This lead to the use of bioresources in fiber-reinforced plastics instead synthetic ones [2]. Availability of inexpensive

lignocellulosic natural fiber, such as pineapple leaf fiber (PALF) and sisal in tropical countries, provides an opportunity as candidate to replace currently used glass or aramid fiber[3]. PALF consists of cellulose about 80 wt% giving its high specific modulus and strength [4, 5]. On the other hand, Nanotechnology still tends to rapidly growing with high performance especially in plastics composites field. Nanocomposites are presently considered as a high performance materials because of creating a vary large interface between nano-particles and polymer matrix. The silica nanocomposites have been reported in several researchers. In case of an addition of nano-silica led to increase crystallization of PLA/SiO₂ nanocomposites [6, 7]. The nano-silica at low content (less than 1.5 wt%) can improved the Young's modulus, impact strength, and heat deflection temperature of PLA/SiO₂ nanocomposites [6].

The incorporation of two or more reinforcing/filling materials into single matrix, or one type of reinforcing/filling material is added in a different matrices (blends) has led to hybrid composites[8], [9]. The way to improve the mechanical properties of natural fiber-reinforced plastics is to produce hybrid composites by combining several types of reinforcing materials with polymers. Hybrid composites that exploit the synergy between nano-particles and natural fiber in a bio-based polymer can lead to improved properties along with maintaining eco-friendly appeal [10]. Poly(lactic acid) (PLA) is at present one of the most advanced bioplastics in terms of its commercialization and easy processability in standard equipment at temperatures below the point where natural fibers start to degrade [11]. However, the properties of PLA such as brittleness limit the PLA polymer application [12].

The present study was aimed at evaluating the effect of different PALF content on properties of PLA/PALF composites. Hybrid composites of PLA reinforced with natural fibers (PALF) and filler (hydrophobic fumed silica) are also prepared. Morphological study as well as thermal and mechanical properties were examined.

II. EXPERIMENT SECTION

A. Materials

The fiber was prepared from fresh pineapple leaves according to milling technique following Kengkhetkit N. et al. [13] and the general characteristics of PALF have been reported elsewhere [5, 13].

Commercially available, extrusion grade PLA (PURAPOL L175; density 1.24 g/cm³) was purchased from Corbion Purac. Silica Aerosil® R 972 was obtained from EVONIK. It is the hydrophobic fumed silica with silica content $\geq 99.8\%$, specific surface area (BET) is 90-130 m²/g.

B. Sample preparations

Prior mixing, the PLA were dried at 60 °C for 12 h, and the fibers were dried at 80 °C for 24 h, to reduce the moisture content. The composites in this study were prepared by MX 105-D40L50 internal mixer operating at 190 °C and 60 rpm for 12 min. Formulations of all composites are shown in Table 1.

Neat PLA and PLA composites were injection molded for flexural test using a HY-350 injection molding machine HY-350 with injection temperature and pressure of 170-190 °C and 50-85 bar, respectively, for the composites specimens. On the other hands, 170-190 °C and 45-70 bar were set for neat PLA. Mold temperature and cooling time were fixed at 30 °C and 30 s, respectively.

C. Characterization

1) Differential Scanning Calorimetry

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were performed on Perkin Elmer Pyris 1 instrument by using 3-5 mg of samples taken from compression specimens. The non-isothermal mode (heat/cool/heat) were performed from 30-200 °C with a heating rate of 10 °C/min under nitrogen atmosphere.

2) Flexural properties

The neat PLA and composites were tested for flexural modulus under three-point bend in a Instron 5969 universal testing machine according to ASTM D790. The size of the flexural testing samples used was 12.6 x 6 x 126 mm³. The machine was operated at a

crosshead speed of 2.56 mm/min and a span length of 96 mm.

3) Composites morphology

For the study of fracture surfaces obtained as a result of flexural testing of sample and morphology of the composite, a scanning electron microscope (SEM) was used; model MIRA3 TESCAN, with an acceleration voltage of 3.0 kV. Before examination all sample were sputtered coated with gold to avoid charging using the Cressington 108auto sputter coater.

TABLE IV. FORMULATIONS OF COMPOSIES.

Recipe	L175 (%wt)	PALF (%wt)	Silica (phr)
neat PLA	100	-	-
PF10NF	90	10	-
PF20NF	80	20	-
PF30NF	70	30	-
PF30Si0.5	70	30	0.5
PF30Si1.0	70	30	1.0
PF30Si2.0	70	30	2.0

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Flexural properties of composites

Fig.1 displays the flexural modulus and strength of neat PLA and PLA-base composites. The flexural modulus of neat PLA is much lower than its composites having PALF as hardening agents (PALF has Young's modulus and tensile strength of 6,210 MPa and 170 MPa, respectively.[14])

The flexural modulus of the composites improved by increasing the content of PALF (Fig. 1a), but will not significantly improve the flexural strength (Fig.1b) [15]. This could be the result of the poor interfacial adhesion between the fiber and PLA matrix as observed in the SEM photographs. On the many relevant literature it is reported that addition of natural fibers to a polymer matrix not improve the ultimate stress of composite, explained by the quality of fibers and adhesion with matrix [1, 12, 15-17]. PLA composites containing 30 wt% of PALF showed the highest stiffness (PF30NF has flexural modulus of 5,496 MPa), corresponding to an increase of 64% form neat PLA.

The flexural modulus of PLA/PALF composite with addition of hydrophobic fumed silica slightly lower compared to the unfilled silica composites. Moreover, at all content of hydrophobic fumed silica resulted in no significant change to both flexural modulus and strength.

B. Composites fractured surface morphologies

The fracture surface and interfacial adhesion between PLA and PALF in the composites are demonstrated in Fig.2. As shown in Fig.2a and b, either in the PF30NF or in the PF30Si2.0 sample, the PALF

exhibit relatively homogeneous dispersion in PLA matrix. On the other hand, many PALF bundle can be clearly seen in both sample. The poorly wetted between the fiber surface and

TABLE V. THERMAL ANALYSIS VALUES OBTAINED FROM DSC THERMOGRAMS OF NEAT PLA AND ITS COMPOSITES.

Recipe	1 st Heating			Cooling	2 nd heating		
	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	X _c (%)		T _c (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)
neat PLA	94.7	174.6	31.4	98.0	99.9	174.6	45.2
PF10NF	95.7	174.4	34.3	100.5	-	174.8	46.7
PF20NF	94.4	174.1	33.9	102.7	-	175.3	47.9
PF30NF	89.5	173.8	42.3	103.7	-	174.9	47.5
PF30Si0.5	-	175.9	44.4	104.4	-	174.8	48.1
PF30Si1.0	90.5	173.8	44.8	103.2	-	175.3	49.1
PF30Si2.0	-	174.1	42.9	103.0	-	175.1	45.7

the matrix can be further demonstrated at higher magnifications. In PLA-base composites (Fig.2c and d), fiber pull-out can be observed in both sample indicating that poor interfacial adhesion occurred between PALF and PLA matrix [15, 16, 18-20]. This poor adhesion resulting in lack of load transfer between the composite components, and hence reduced mechanical properties such as flexural strength.

C. Thermal properties of composites

The values of the cold crystallization temperature (T_{cc}), melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_c) of various formulation were determined from the complete DSC analysis and these are summarized in Table II. In addition, the percentage of crystallinity (%X_c) of neat PLA and its composites were calculated from the first and second heating scan by using Eq. (1) [3] :

$$\%X_c = (\Delta H_m - \Delta H_{cc}) \cdot 100 / \Delta H_m^* \quad (1)$$

Where X_c (%) is the calculated crystallinity. ΔH_m (J/g) and ΔH_{cc} (J/g) are the enthalpy of fusion and the enthalpy of cold-crystallization respectively. Δ is weight fraction of PLA. ΔH_m^{*} (J/g) is the enthalpy of fusion for 100% crystalline PLA (93.0 J/g).

As shown in Table II, It was found that the incorporation of 30wt% PALF into the PLA matrix resulted in the cold crystallization temperature that shifted from 94.7 °C to 89.5 °C. The %X_c values for PLA/PALF composites higher than neat PLA. This can associated with the addition of PALF resulting in an increases the

crystallinity through heterogeneous nucleation [6]. In case addition of hydrophobic fumed silica, the highest %X_c value for the 1.0 phr of silica. Furthermore, PF30Si0.5 and PF30Si2.0 were not observed cold crystallization peak because the PLA was already complete crystallized in cooling process [21]. Both first and second heating, the melting temperature of neat PLA and its composites were no significant change. The addition of PALF into the PLA matrix resulted in slightly increases crystallization temperature from neat PLA. From second heating, the cold crystallization peak had disappeared by addition of only 10 wt% PALF. It was confirmed that PALF promoted nucleation for PLA crystallization. Moreover, PLA with addition of PALF can be complete crystallized in cooling rate 10 °C/min.

IV. CONCLUSION

The hybrid composites of PLA, containing up to 30 wt% of PALF and up to 2.0 phr of hydrophobic fumed silica, were prepared in an internal mixer. Based on mechanical properties, 30 wt% PALF content was selected for hybrid composites. Upon increasing of PALF contents, the flexural modulus of the composites clearly increased. This can associated with the short PALF can be used directly without surface treatment to improve the flexural modulus of PLA matrix. From SEM photographs, the PALF fiber were well dispersed in PLA matrix. However, fiber pulled-out can be observed in both PF30NF and PF30Si2.0 sample indicating that poor interfacial adhesion occurred between PALF and PLA matrix. The flexural modulus of PLA/PALF composites slightly decreased with the addition of hydrophobic fumed silica. DSC analysis shows that the PALF and hydrophobic fumed silica promoted nucleation for PLA

crystallization. The addition of PALF into the PLA matrix resulted in slightly increases crystallization temperature and %X_c values from neat PLA.

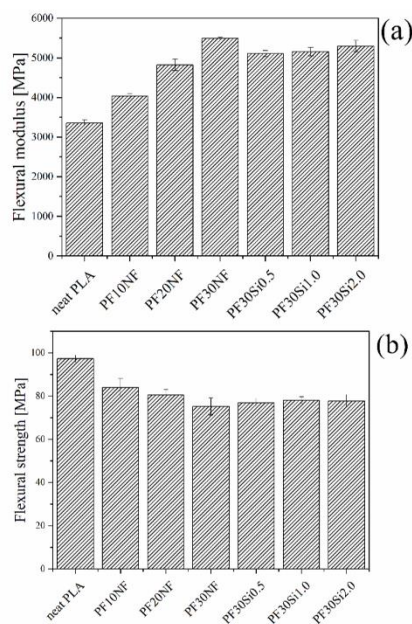


Fig.1 Flexural (a) modulus and (b) strength of neat PLA and its composites.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by a grant from Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University. The authors are also gratefully acknowledgments the support from Department of Physics, Faculty of Science, Silpakorn University and Center of Sustainable Energy and Green Materials, Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University.

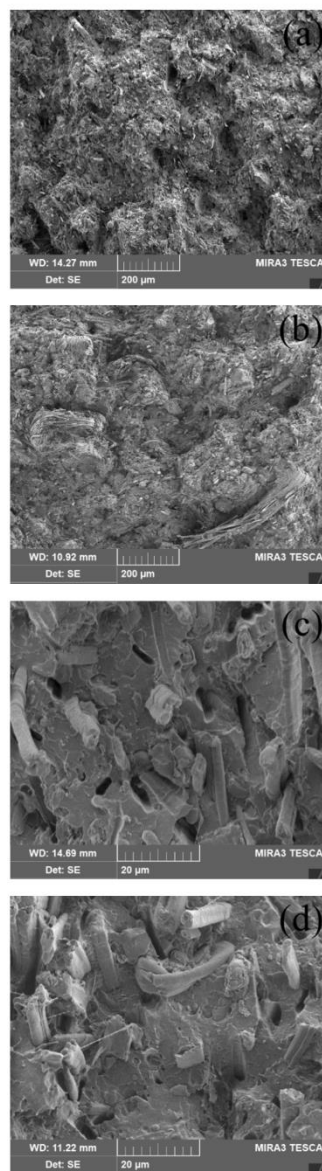


Fig.2 SEM micrographs of fracture surface of (a) PF30NF and (b) PF30Si2.0. (c) PF30NF and (d) PF30Si2.0 are observed at higher magnifications.

REFERENCES

- [1] Gurunathan, T., S. Mohanty, and S.K. Nayak, "A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol.77, pp.1-25, 2015.
- [2] Ray, D. and S. Sain, 1 - Plant fibre reinforcements, in *Biocomposites for High-Performance Applications*. 2017, Woodhead Publishing, p. 1-21.
- [3] Yu, T., N. Jiang, and Y. Li, "Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol.64, pp.139-146, 2014.
- [4] Yan, L., B. Kasal, and L. Huang, "A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering", *Composites Part B: Engineering*, vol.92, pp.94-132, 2016.
- [5] Panyasart, K., N. Chaiyut, T. Amornsakchai, and O. Santawitee, "Effect of Surface Treatment on the Properties of Pineapple Leaf Fibers Reinforced Polyamide 6 Composites", *Energy Procedia*, vol.56, pp.406-413, 2014.
- [6] Wu, J.-H., M.-S. Yen, M.C. Kuo, and B.-H. Chen, "Physical properties and crystallization behavior of silica particulates reinforced poly(lactic acid) composites", *Materials Chemistry and Physics*, vol.142, pp.726-733, 2013.
- [7] Lv, H., S. Song, S. Sun, L. Ren, and H. Zhang, "Enhanced properties of poly(lactic acid) with silica nanoparticles", *Polymers for Advanced Technologies*, vol.27, pp.1156-1163, 2016.
- [8] Beloshenko, V., Y. Voznyak, A. Voznyak, and B. Savchenko, "New approach to production of fiber reinforced polymer hybrid composites", *Composites Part B: Engineering*, vol.112, pp.22-30, 2017.
- [9] Fu, S.-Y., G. Xu, and Y.-W. Mai, "On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites", *Composites Part B: Engineering*, vol.33, pp.291-299, 2002.
- [10] Saba, N., P. Tahir, and M. Jawaid, "A Review on Potentiality of Nano Filler/Natural Fiber Filled Polymer Hybrid Composites", *Polymers*, vol.6, pp.2247, 2014.
- [11] Rafael Auras, L.-T.L., Susan E. M. Selke, Hideto Tsuji, *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, ed. D.N. Richard F. Grossman. 2010.
- [12] Yu, T., Y. Li, and J. Ren, "Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol.19, pp.s651-s655, 2009.
- [13] Kengkhetkit, N. and T. Amornsakchai, "Utilisation of pineapple leaf waste for plastic reinforcement: 1. A novel extraction method for short pineapple leaf fiber", *Industrial Crops and Products*, vol.40, pp.55-61, 2012.
- [14] Devi, L.U., S.S. Bhagawan, and S. Thomas, "Mechanical properties of pineapple leaf fiber-reinforced polyester composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol.64, pp.1739-1748, 1997.
- [15] Nassiopoulou, E. and J. Njuguna, "Thermo-mechanical performance of poly(lactic acid)/flax fibre-reinforced biocomposites", *Materials & Design*, vol.66, pp.473-485, 2015.
- [16] Oksman, K., M. Skrifvars, and J.F. Selin, "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites", *Composites Science and Technology*, vol.63, pp.1317-1324, 2003.
- [17] Plackett, D., T. Lægstrup Andersen, W. Batsberg Pedersen, and L. Nielsen, "Biodegradable composites based on l-poly(lactide and jute fibres)", *Composites Science and Technology*, vol.63, pp.1287-1296, 2003.
- [18] Tawakkal, I.S.M.A., M.J. Cran, and S.W. Bigger, "Effect of kenaf fibre loading and thymol concentration on the mechanical and thermal properties of PLA/kenaf/thymol composites", *Industrial Crops and Products*, vol.61, pp.74-83, 2014.
- [19] Gil-Castell, O., J.D. Badia, T. Kittikorn, E. Strömberg, M. Ek, S. Karlsson, and A. Ribes-Greus, "Impact of hydrothermal ageing on the thermal stability, morphology and viscoelastic performance of PLA/sisal biocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, vol.132, pp.87-96, 2016.
- [20] Devi, L.U., S.S. Bhagawan, and S. Thomas, "Dynamic mechanical properties of pineapple leaf fiber polyester composites", *Polymer Composites*, vol.32, pp.1741-1750, 2011.
- [21] Li, H. and M.A. Huneault, "Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid)", *Polymer*, vol.48, pp.6855-6866, 2007.

รายการอ้างอิง

1. Mishra, S., et al., *A Review on Pineapple Leaf Fibers, Sisal Fibers and Their Biocomposites*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2004. 289(11): p. 955-974.
2. Sarasini, F., 4 - *Thermoplastic biopolymer matrices for biocomposites* A2 - Ray, Dipa, in *Biocomposites for High-Performance Applications*. 2017, Woodhead Publishing. p. 81-123.
3. Nassiopoulos, E. and J. Njuguna, *Thermo-mechanical performance of poly(lactic acid)/flax fibre-reinforced biocomposites*. *Materials & Design*, 2015. 66: p. 473-485.
4. Kengkhetkit, N. and T. Amornsakchai, *A new approach to "Greening" plastic composites using pineapple leaf waste for performance and cost effectiveness*. *Materials & Design*, 2014. 55: p. 292-299.
5. Gurunathan, T., S. Mohanty, and S.K. Nayak, *A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015. 77: p. 1-25.
6. Berglund, L., et al., *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Mohanty, AK, 2005: p. 807.
7. เลิศวรสิริกุล, อ., *พอลิแลกติกแอซิด : พอลิเอสเทอร์จากทรัพยากรที่สร้างทดแทนใหม่ได้*. 2011: วิศวกรรมสาร มก. p. 99-110.
8. Ray, D. and S. Sain, 1 - *Plant fibre reinforcements*, in *Biocomposites for High-Performance Applications*. 2017, Woodhead Publishing. p. 1-21.
9. Panyasart, K., et al., *Effect of Surface Treatment on the Properties of Pineapple Leaf Fibers Reinforced Polyamide 6 Composites*. *Energy Procedia*, 2014. 56: p. 406-413.
10. Kengkhetkit, N. and T. Amornsakchai, *Utilisation of pineapple leaf waste for plastic reinforcement: 1. A novel extraction method for short pineapple leaf fiber*. *Industrial Crops and Products*, 2012. 40: p. 55-61.

11. Devi, L.U., S.S. Bhagawan, and S. Thomas, *Dynamic mechanical properties of pineapple leaf fiber polyester composites*. *Polymer Composites*, 2011. 32(11): p. 1741-1750.
12. Khankrua, R., et al., *Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Polyester/Silica Nanocomposites*. *Energy Procedia*, 2013. 34: p. 705-713.
13. Wu, J.-H., et al., *Physical properties and crystallization behavior of silica particulates reinforced poly(lactic acid) composites*. *Materials Chemistry and Physics*, 2013. 142(2): p. 726-733.
14. Tawakkal, I.S.M.A., M.J. Cran, and S.W. Bigger, *Effect of kenaf fibre loading and thymol concentration on the mechanical and thermal properties of PLA/kenaf/thymol composites*. *Industrial Crops and Products*, 2014. 61: p. 74-83.
15. Yu, T., Y. Li, and J. Ren, *Preparation and properties of short natural fiber reinforced poly(lactic acid) composites*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009. 19: p. s651-s655.
16. Gui, Z., C. Lu, and S. Cheng, *Comparison of the effects of commercial nucleation agents on the crystallization and melting behaviour of polylactide*. *Polymer Testing*, 2013. 32(1): p. 15-21.
17. Tábi, T., S. Hajba, and J.G. Kovács, *Effect of crystalline forms (α' and α) of poly(lactic acid) on its mechanical, thermo-mechanical, heat deflection temperature and creep properties*. *European Polymer Journal*, 2016. 82: p. 232-243.
18. Wei, X.-F., et al., *Stereocomplex Crystallite Network in Asymmetric PLLA/PDLA Blends: Formation, Structure, and Confining Effect on the Crystallization Rate of Homocrystallites*. *Macromolecules*, 2014. 47(4): p. 1439-1448.
19. Bao, R.-Y., et al., *Stereocomplex formation of high-molecular-weight polylactide: A low temperature approach*. *Polymer*, 2012. 53(24): p. 5449-5454.
20. Huda, M.S., et al., *"Green" composites from recycled cellulose and poly(lactic acid): Physico-mechanical and morphological properties evaluation*. *Journal of Materials Science*, 2005. 40(16): p. 4221-4229.
21. Shi, Q.F., et al., *Influence of heat treatment on the heat distortion temperature*

- of poly(lactic acid)/bamboo fiber/talc hybrid biocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. 123(5): p. 2828-2836.
22. Nagarajan, V., A.K. Mohanty, and M. Misra, *Crystallization behavior and morphology of polylactic acid (PLA) with aromatic sulfonate derivative*. Journal of Applied Polymer Science, 2016. 133(28): p. n/a-n/a.
 23. Harris, A.M. and E.C. Lee, *Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. 107(4): p. 2246-2255.
 24. Nanthananon, P., et al. *Facile Preparation and Characterization of Short-Fiber and Talc Reinforced Poly(Lactic Acid) Hybrid Composite with In Situ Reactive Compatibilizers*. Materials (Basel, Switzerland), 2018. 11, DOI: 10.3390/ma11071183.
 25. *Crystallization and Thermal Properties, in Poly(Lactic Acid)*.
 26. Rafael A. Auras, et al., *Mechanical Properties, in Poly(Lactic Acid)*. 2010.
 27. Oksman, K., M. Skrifvars, and J.F. Selin, *Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites*. Composites Science and Technology, 2003. 63(9): p. 1317-1324.
 28. Plackett, D., et al., *Biodegradable composites based on l-poly lactide and jute fibres*. Composites Science and Technology, 2003. 63(9): p. 1287-1296.
 29. Nanthananon, P., et al., *Reactive Compatibilization of Short-Fiber Reinforced Poly(lactic acid) Biocomposites*. Journal of Renewable Materials, 2018. 6: p. 573-583.
 30. Awal, A., M. Rana, and M. Sain, *Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites*. Mechanics of Materials, 2015. 80(Part A): p. 87-95.
 31. Gil-Castell, O., et al., *Impact of hydrothermal ageing on the thermal stability, morphology and viscoelastic performance of PLA/sisal biocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2016. 132: p. 87-96.
 32. Han, L., et al., *Stereocomplex crystallization of high-molecular-weight poly(l-lactic acid)/poly(d-lactic acid) racemic blends promoted by a selective nucleator*. Polymer, 2015. 63: p. 144-153.

33. Yu, T., N. Jiang, and Y. Li, *Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014. 64: p. 139-146.
34. Shao, J., et al., *Remarkable Melting Behavior of PLA Stereocomplex in Linear PLLA/PDLA Blends*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015. 54(7): p. 2246-2253.
35. Khwanpipat, T., M. Seadan, and S. Suttiruengwong, *Effect of PDLA and Amide Compounds as Mixed Nucleating Agents on Crystallization Behaviors of Poly (l-lactic Acid)*. *Materials*, 2018. 11(7): p. 1139.
36. J. J. Scobbo and Jr, *Polymer blend : Thermomechanical performance of polymer blends*. Vol. 2. 2000.
37. Mott, P.H. and C.M. Roland, *Limits to Poisson's ratio in isotropic materials*. *Physical Review B*, 2009. 80(13): p. 132104.
38. Torres, J., et al., *Mechanical Property Optimization of FDM PLA in Shear with Multiple Objectives*. *JOM*, 2015. 67(5): p. 1183-1193.





ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	
วัน เดือน ปี เกิด	27 ตุลาคม 2536
สถานที่เกิด	กรุงเทพมหานคร
วุฒิการศึกษา	พ.ศ. 2554 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาจากโรงเรียนเบญจมราชาลัย ในพระบรมราชูปถัมภ์ จังหวัดกรุงเทพมหานคร พ.ศ. 2558 สำเร็จการศึกษาปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมี และวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม พ.ศ. 2559 ศึกษาต่อระดับปริญญาโท สาขาวิทยาการและ วิศวกรรมพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร จังหวัดนครปฐม
ที่อยู่ปัจจุบัน	148 ซอยจรัญสนิทวงศ์ 66/1 ถนนจรัญสนิทวงศ์ แขวงบางพลัด เขตบาง พลัด กรุงเทพมหานคร 10700
ผลงานตีพิมพ์	Paphada Kantipongpipat, Manus Seadan, Taweechai Amornsakchai and Supakij Sutthiruengwong, "Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Pineapple Leaf Fibers/Silica Hybrid Composites", The 14th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES2018), April 03-06, 2018, Kyoto, Japan.
รางวัลที่ได้รับ	The 3rd Oral Presentation Award เรื่อง "Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Pineapple Leaf Fibers/Silica Hybrid Composites" ในการประชุมวิชาการ The 14th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES2018) ณ Kyoto University ประเทศญี่ปุ่น ระหว่างวันที่ 3-6 เมษายน 2561