



พฤติกรรมการเกิดผลึกและสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบที่สามารถย่อยสลายได้
ทางชีวภาพและหน่วงไฟของพอลิแล็กไทด์และซิงค์บอเรต

Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Flame Retarding

Poly lactide Biodegradable Composites based on Zinc Borate

รัชสุดา สุกรานนท์¹ นรินทร์ ภูสันติ² และ วรศักดิ์ เพชรวโรทัย^{1,3*}

¹ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

²ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

³หน่วยวิจัยพลาสติกชีวภาพ ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

*E-mail: w.phetwarotai@hotmail.com

บทคัดย่อ

วัสดุเชิงประกอบที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและหน่วงไฟของพอลิแล็กไทด์และซิงค์บอเรต สามารถเตรียมโดยใช้เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ งานวิจัยนี้ศึกษาผลของปริมาณซิงค์บอเรต (0-20 ส่วนในร้อยส่วน (phr)) ที่มีต่อสมบัติเชิงกล ลักษณะทางสัณฐานวิทยา สมบัติทางความร้อน และสมบัติหน่วงไฟของ วัสดุเชิงประกอบพอลิแล็กไทด์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นการปรับปรุงอย่างมีนัยสำคัญของความทนแรง กระแทก พฤติกรรมการเกิดผลึก และการหน่วงไฟของวัสดุเชิงประกอบพอลิแล็กไทด์และซิงค์บอเรต ความทน แรงกระแทกของวัสดุเพิ่มขึ้นร้อยละ 197.6 เมื่อมีการเติมซิงค์บอเรตที่ 5 phr สอดคล้องกับผลจาก EDS/SEM การเติมซิงค์บอเรตยังช่วยลดอุณหภูมิการเกิดผลึกแบบเย็นและเร่งการเกิดผลึกของพอลิแล็กไทด์ นอกจากนี้ยัง ช่วยเพิ่มค่าปริมาณออกซิเจนที่น้อยที่สุดที่ใช้ติดไฟจากร้อยละ 18 เป็นร้อยละ 23 นอกจากนี้เวลารวมที่ใช้ใน การติดไฟของวัสดุลดลงอย่างชัดเจนจาก 281 วินาที เหลือน้อยกว่า 25 วินาที รวมทั้งสามารถดับไฟได้เอง

Received: July 18, 2017

Revised: October 12, 2017

Accepted: October 16, 2017

ผลเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าซิงค์โบเรตเป็นสารเติมแต่งที่มีประสิทธิภาพในการใช้เป็นสารเพิ่มความทนแรงกระแทก สารก่อผลึก และสารหน่วงไฟให้กับพอลิแลกไทด์ได้

คำสำคัญ: พอลิแลกไทด์ วัสดุเชิงประกอบ การเกิดผลึก สารหน่วงไฟ ความทนแรงกระแทก

Abstract

Flame retarding polylactide (PLA) biodegradable composites based on zinc borate (ZB) were prepared by a twin screw extruder. The influence of ZB contents (0-20 phr) on mechanical, morphological, thermal, and flame retardant properties of PLA composites was studied. The results indicated significant improvements in impact strength, crystallization behavior, and fire retardant performance of the PLA/ZB composites. The normalized impact strength increased to 197.6% for PLA composite containing 5 phr ZB, which was consistent with EDS/SEM results. The addition of ZB led to a reduction of cold crystallization temperature (T_{cc}) and an acceleration of PLA crystallization. Limiting oxygen index (LOI) increased from 18% of neat PLA to 23% of PLA/ZB composite; in addition, total flame time significantly decreased from 281 s to lower 25 s with self-extinguishing behavior. These revealed that ZB could be an effective additive for PLA functionalized impact modifier, nucleating agent, and flame retardant.

Keywords: Polylactide, Composite, Crystallization, Flame retardant, Impact strength

1. บทนำ

พอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพได้รับความสนใจอย่างมากในการนำมาใช้ทดแทนพลาสติกที่ได้จากปิโตรเลียมที่ไม่สามารถย่อยสลายได้ในสิ่งแวดล้อมและส่งผลเสียแก่ระบบนิเวศ [1] เนื่องจากพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพกับสิ่งมีชีวิต และไม่มีความเป็นพิษ [2,3] หนึ่งในพอลิเมอร์ย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่ได้รับความนิยมและโดดเด่นอย่างมาก คือ พอลิแลกไทด์ (Polylactide, PLA) ซึ่งสามารถเตรียมได้จากวัตถุดิบทางชีวภาพ เช่น แป้งมันสำปะหลังและแป้งข้าวโพด เป็นต้น โดยนำมาผ่านกระบวนการบดและย่อยให้เป็นน้ำตาลแล้วนำไปหมักกับจุลินทรีย์ให้กลายเป็น

กรดแลกติก หลังจากนั้นนำไปผ่านกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวงแหวนได้เป็นพอลิแลกไทด์ตามลำดับ [4] พอลิแลกไทด์มีข้อโดดเด่นหลายประการ เช่น มีความใส ความแข็งแรงสูง สามารถขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย [5,6] ทำให้พอลิแลกไทด์ถูกนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ เช่น ด้านการเกษตร ทางการแพทย์ บรรจุภัณฑ์ อุตสาหกรรมยานยนต์ และเครื่องใช้ในอาคารสำนักงาน เป็นต้น [7,8] อย่างไรก็ตามพอลิแลกไทด์ยังคงมีข้อจำกัดบางประการ เช่น ความทนแรงกระแทกต่ำ เกิดผลึกยาก และติดไฟได้ง่าย [9,10] โดยการลามไฟของพอลิแลกไทด์นี้ทำให้พอลิแลกไทด์เป็นวัสดุที่เกิดการจุดติดไฟได้ง่ายและลุกลามเป็นเปลวเพลิงขนาดใหญ่อย่างรวดเร็ว ก่อให้เกิดการ

สูญเสียทั้งจากตัวเปลวไฟ รวมถึงหยดพลาสติก หลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อนของวัสดุ ก่อให้เกิด การเร่งการจุดติดไฟและเผาไหม้ต่อไปซึ่งทำให้เกิด ความเสียหาย ต่อชีวิตและทรัพย์สิน [11] ดังนั้น พอลิแลกไทด์ จึงมีความจำเป็นต้องได้รับการ ปรับปรุงสมบัติหนังงไฟด้วยการเติมสารหนังงไฟที่ เหมาะสม ทำให้ลามไฟได้น้อยลงและจุดติดไฟยาก ขึ้นเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไปประยุกต์ใช้ งานด้านต่าง ๆ เพิ่มขึ้น เช่น ด้านยานยนต์ อิเล็กทรอนิกส์ โดยทั่วไปสารหนังงไฟที่ถูกใช้ ปรับปรุงสมบัติหนังงไฟของพอลิเมอร์อย่าง กว้างขวาง คือ สารหนังงไฟที่มีองค์ประกอบของธาตุ ฮาโลเจน (Halogen flame retardant) เนื่องจากเป็น สารหนังงไฟที่มีประสิทธิภาพสูง แต่อย่างไรก็ตาม สารหนังงไฟฮาโลเจนทำให้เกิดควันเป็นจำนวนมาก ปลดปล่อยแก๊สที่มีการกัดกร่อนและเป็นพิษ ทำให้เกิดอันตรายในการใช้งาน [12] จึงมีการศึกษา สารหนังงไฟชนิดอื่นที่มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แทนการใช้สารหนังงไฟฮาโลเจน ซึ่งเป็นสารหนังง ไฟที่ไม่มีองค์ประกอบของธาตุฮาโลเจน (Halogen free flame retardant) ที่จะไม่ก่อให้เกิดการกัดกร่อน และแก๊สพิษที่เกิดจากการเผาไหม้ในสิ่งแวดล้อม [13] สารหนังงไฟที่ถูกใช้ในงานวิจัยนี้ คือ ซิงค์บอเรต (Zinc borate, ZB) โดยจากการศึกษาพบว่า ซิงค์บอเรต สามารถปรับปรุงสมบัติหนังงไฟของพอลิเมอร์ชนิด อื่น เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinylchloride, PVC) ได้อย่างมีประสิทธิภาพ [14] และมีข้อดี คือ มีราคา ถูก มีความเป็นพิษต่ำและสามารถทำหน้าที่เป็นทั้ง สารระงับควัน สารก่อกำเนิด และสารเพิ่มความเสถียร ทางความร้อนให้กับพอลิเมอร์ได้ [15] ดังนั้น วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือเพื่อศึกษาผล ของปริมาณซิงค์บอเรตที่มีต่อสมบัติเชิงกล ลักษณะ

สัณฐานวิทยา สมบัติหนังงไฟของวัสดุเชิงประกอบ พอลิแลกไทด์ รวมทั้งผลที่มีต่อพฤติกรรมทางความ ร้อนและการเกิดผลึก

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 สารเคมี

พอลิแลกไทด์ (PLA 4043D) จากบริษัท Nature Work Co. LLC. ซึ่งมีความหนาแน่นเท่ากับ 1.25 g/cm^3 มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และอุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) เท่ากับ 60 และ 170°C ตามลำดับ และงานวิจัยนี้ใช้ซิงค์บอเรตเป็น สารเติมแต่งที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ ซึ่งมีลักษณะ เป็นผงละเอียดสีขาวขุ่นจากบริษัท Sigma-Aldrich LLC

2.2 การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ

อบเม็ดพลาสติกพอลิแลกไทด์ที่อุณหภูมิ 60°C ในตู้อบสาร เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนการผสม เพื่อกำจัดความชื้น โดยพอลิแลกไทด์ถูกใช้เป็น พอลิเมอร์หลักและ ซิงค์บอเรต ถูกใช้เป็นสารเติม แต่งซึ่งแปรปริมาณตั้งแต่ 5 ถึง 20 phr ผสมเม็ด พลาสติกและสารเติมแต่งดังสูตรการผสมที่แสดง ในตารางที่ 1 ด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Prism TSE 16TC, Thermmo Electron Corporation) ซึ่งมีเส้นผ่าน ศูนย์กลางสกรู 16.5 mm อัตราส่วนความยาวต่อเส้น ผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 15 ที่ความเร็วสกรูเท่ากับ 30-40 รอบต่อนาที (rpm) อุณหภูมิการผสมที่ $110-170^\circ\text{C}$ หลังจากนั้นวัสดุเชิงประกอบที่ได้ถูกตัดเป็นเม็ด และนำไปอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดขึ้นรูป (KT-7014, Kao Tieh Machinery Industrial) โดยใช้ อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 17 นาที ก่อนนำไปเตรียม เป็นชิ้นทดสอบตามมาตรฐานต่าง ๆ ต่อไป

ตารางที่ 1 สูตรการผสมต่าง ๆ ของวัสดุเชิงประกอบพอลิแลกไทด์

สูตร	PLA (wt%)	ZB (phr)
Neat PLA	100	0
PLZ5	100	5
PLZ10	100	10
PLZ15	100	15
PLZ20	100	20

2.3 การทดสอบและการวิเคราะห์ผล

2.3.1 ความทนแรงดึง

เตรียมชิ้นตัวอย่างสำหรับการทดสอบ (รูปคัมเบล) ขนาด 20 mm x 127 mm x 3 mm ตามมาตรฐาน ASTM D638-14 ทดสอบความทนแรงดึงด้วยเครื่อง Universal testing machine (Instron 3365) ใช้ความเร็วในการดึงและ load cell เท่ากับ 10 mm/min และ 5 kN ตามลำดับ ตัวอย่างทุกชิ้นถูกเก็บไว้ในอุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนการทดสอบใช้ตัวอย่างอย่างน้อย 5 ชิ้น ในการทดสอบและหาค่าเฉลี่ย

2.3.2 ความทนแรงกระแทก

เตรียมชิ้นตัวอย่างขนาด 63.5 mm x 12.7 mm x 3 mm ทำการทดสอบแบบ Notched izod ตามมาตรฐาน ASTM D256-10 ด้วยเครื่องทดสอบความทนแรงกระแทก (Zwick 5102 Pendulum) โดยใช้หัวค้อนขนาด 4 J ความเร็วในการทดสอบ 2.93 m/s มุมในการกระทบ 160° ความยาวก้านหัวค้อน 225 mm ใช้ตัวอย่างอย่างน้อย 5 ชิ้น ในการทดสอบและหาค่าเฉลี่ย และคำนวณความทนแรงกระแทกดังสมการที่ 1

$$E_{Im} = \frac{E_{ab}}{bxh} \quad (1)$$

เมื่อ E_{Im} คือ ความทนแรงกระแทก (kJ/m²)

E_{ab} คือ พลังงานจากแรงกระแทก (kJ)

b คือ ความหนาของชิ้นตัวอย่าง (m)

h คือ ความกว้างของชิ้นตัวอย่างถึงระยะรอยบาก (m)

2.3.3 ลักษณะทางสัณฐานวิทยา

วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาภาคตัดขวางของชิ้นตัวอย่างหลังจากการทดสอบความทนแรงดึงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM; Quanta 400) วิเคราะห์โดยใช้แรงดันทางไฟฟ้า 20 kV และเคลือบทองคำก่อนทำการทดสอบเป็นเวลา 4 นาที ร่วมกับการใช้เทคนิค EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) ในการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบภายในวัสดุเชิงประกอบ

2.3.4 พฤติกรรมทางความร้อนและการเกิดผลึก

พฤติกรรมทางความร้อนของวัสดุเชิงประกอบวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimeter (DSC 200 F3 Maia, NETZSCH Instruments) ตัวอย่างหนัก 6-8 mg ถูกบรรจุภายในฐานอลูมิเนียมปิดสนิทขนาด 3 μ L โดยทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ -60 °C ถึง 180 °C ด้วยอัตราการให้ความร้อนและความเย็นเท่ากับ 10 °C/min ซึ่งสามารถคำนวณปริมาณผลึก (χ_c) ของพอลิเมอร์ได้จากสมการที่ 2

$$\chi_c = \frac{(\Delta H_{m,PLA})}{(1-w_f)(\Delta H^0_{m,PLA})} \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ w_f คือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารเติมแต่ง

ΔH_m คือ เอนทัลปีการหลอมผลึกของวัสดุเชิงประกอบพอลิแลกไทด์

$\Delta H^0_{m,PLA}$ คือ เอนทัลปีการหลอมผลึกของพอลิแลกไทด์ที่มีความเป็นผลึก 100% ซึ่งมีค่า 93.0 J/g [16]

2.3.5 ปริมาณออกซิเจนที่น้อยที่สุดที่ใช้ในการจุดติดไฟ (Limiting oxygen index (LOI) test)

ทดสอบหาปริมาณออกซิเจนที่น้อยที่สุดที่ขึ้นตัวอย่างใช้ในการจุดติดไฟ ตามมาตรฐาน ASTM D2863-13 โดยเตรียมชิ้นตัวอย่างมีขนาด 6.5 mm x 110 mm x 3 mm ปรับอัตราส่วนระหว่างปริมาณก๊าซไนโตรเจนและออกซิเจนที่ใช้ในการติดไฟของชิ้นตัวอย่างในการทดสอบใช้ตัวอย่างอย่างน้อย 6 ชิ้นเพื่อรายงานผล

2.3.6 การลามไฟแบบแนวตั้ง (UL-94)

ชิ้นตัวอย่างสำหรับการทดสอบการลามไฟแบบแนวตั้ง มีขนาด 13 mm x 130 mm x 3 mm โดยทดสอบมาตรฐาน ASTM D3801-10 และคำนวณหาเวลารวมที่ขึ้นตัวอย่างใช้ในการดับไฟได้เองตามสมการที่ 3 ทดสอบโดยใช้ตัวอย่างอย่างน้อย 5 ชิ้นในการทดสอบและหาค่าเฉลี่ย

$$t_r = \sum_{i=1}^5 (t_{1,i} + t_{2,i}) \quad (3)$$

เมื่อ t_r คือ เวลารวมที่ขึ้นทดสอบดับไฟได้เองรวมของ 5 ชิ้นทดสอบ

t_1 คือ เวลาที่ขึ้นทดสอบดับไฟได้เองหลังนำแหล่งกำเนิดไฟออกครั้งที่ 1

t_2 คือ เวลาที่ขึ้นทดสอบดับไฟได้เองหลังนำแหล่งกำเนิดไฟออกครั้งที่ 2

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

3.1 สมบัติความทนแรงดึง

รูปที่ 1 แสดงสมบัติความทนแรงดึงและความทนแรงกระแทกของพอลิแลกไทด์และวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลกไทด์ที่เติมซิงค์บอเรตปริมาณต่าง ๆ จากผลการทดสอบความทนแรงดึงพบว่าพอลิแลกไทด์มีความทนแรงดึง และระยะยืด ณ จุดขาด เท่ากับ 52.71 MPa และ 1.80% ตามลำดับ

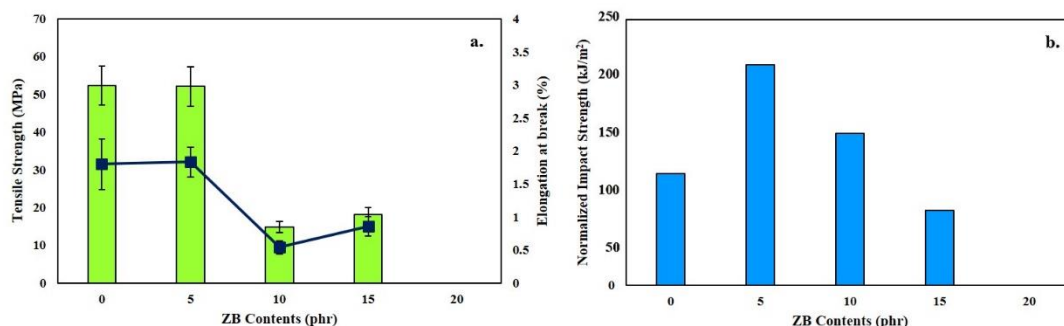
แสดงให้เห็นว่าพอลิแลกไทด์เป็นวัสดุที่มีความทนแรงดึงสูง แต่สามารถยืดตัวได้น้อย (จากรูปที่ 1a) การเติมซิงค์บอเรตในปริมาณเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความทนแรงดึง และระยะยืด ณ จุดขาดของวัสดุเชิงประกอบลดลงอย่างชัดเจน ยกตัวอย่างเช่นการเติมที่ 15 phr ความทนแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดลดลงเหลือ 18.71 MPa และ 0.86% นอกจากนี้เมื่อเติมซิงค์บอเรตในปริมาณที่มากขึ้นไป คือ 20 phr ส่งผลให้ตัวอย่างมีความแข็งแรงลดลงอย่างมาก มีความเปราะมากจนไม่สามารถขึ้นรูปเป็นชิ้นงานสำหรับการทดสอบได้ ซึ่งสมบัติความทนแรงดึงที่ลดลงนี้อาจเนื่องมาจากอนุภาคของซิงค์บอเรตเกิดการรวมตัวกันเกาะกลุ่มกัน ทำให้กระจายตัวในเนื้อของวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลกไทด์ไม่ได้ ส่งผลให้เกิดจุดบกพร่องในชิ้นงาน ทำให้ความแข็งแรงของวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลกไทด์และซิงค์บอเรตลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yerlesen และคณะ ซึ่งศึกษาการปรับปรุงสมบัติทนไฟของ HDPE ด้วยซิงค์บอเรต พบว่าการเติมซิงค์บอเรตในปริมาณมาก (15 phr) อนุภาคซิงค์บอเรตรวมตัวกันในพอลิเมอร์ทำให้สมบัติเชิงกลของวัสดุลดลง [15]

3.2 สมบัติความทนแรงกระแทก

จากรูปที่ 1b พบว่าพอลิแลกไทด์ มีความทนแรงกระแทกต่ำ เท่ากับ 1.26 kJ/m² ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิแลกไทด์ มีพฤติกรรมแข็งแต่เปราะ ความสามารถในการดูดซับพลังงานจากการกระแทกต่ำ ส่งผลให้ความทนแรงกระแทกต่ำ เมื่อเติมซิงค์บอเรตที่ 5 phr พบว่า ความทนแรงกระแทกของวัสดุเชิงประกอบเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน จาก 1.26 kJ/m² เป็น 2.49 kJ/m² หรือเพิ่มเป็น 198% เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิแลกไทด์ ซึ่งความทนแรงกระแทกที่เพิ่มขึ้นนี้อาจเกิดจากโครงสร้างของซิงค์

บอเร็ตที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในโครงสร้างหลักทำให้ช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับพลังงานจากการกระแทกได้อย่างมีนัยสำคัญ จึงส่งผลให้ความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้น ในทางกลับกันเมื่อเติมปริมาณซิงค์บอเร็ตเพิ่มมากขึ้น (> 5 phr) ความทนแรงกระแทกมีแนวโน้มลดลงซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคซิงค์บอเร็ต จึงทำให้กระจายตัวในพอลิแล็กไทด์ได้ยาก [17] เกิดเป็นจุดบกพร่องในชิ้นงาน สอดคล้องกับ

ผลที่ได้จากการทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM และการทดสอบความทนแรงดึง การเติมซิงค์บอเร็ตในปริมาณที่มากเกินไป คือ 20 phr ส่งผลให้พอลิแล็กไทด์และซิงค์บอเร็ตมีความเปราะมากเกินไป ทำให้ไม่สามารถเตรียมชิ้นตัวอย่างสำหรับการทดสอบได้ ดังนั้นการเติมซิงค์บอเร็ต ที่ 5 phr จึงเป็นปริมาณที่เหมาะสมและแสดงให้เห็นว่าซิงค์บอเร็ตทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความทนแรงกระแทกให้กับพอลิแล็กไทด์ได้ดี



รูปที่ 1 ผลของปริมาณของซิงค์บอเร็ต 5-20 phr ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิแล็กไทด์ (a) สมบัติความทนแรงดึง และ (b) สมบัติความทนแรงกระแทก

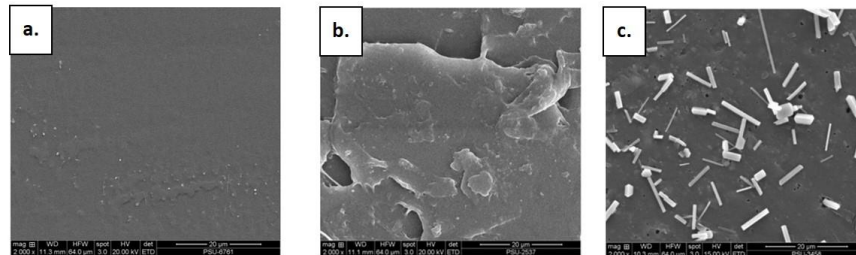
3.3 ลักษณะสัณฐานวิทยา

รูปที่ 2 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวที่แตกหักหลังจากการทดสอบความทนแรงดึงของชิ้นตัวอย่างที่กำลังขยาย 2000 เท่า ผลการทดลองแสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิแล็กไทด์ มีลักษณะเป็นพื้นผิวเรียบ (รูปที่ 2a) ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของพื้นผิวของวัสดุที่มีพฤติกรรมแบบแข็งแต่เปราะ สอดคล้องกับสมบัติเชิงกล สำหรับการเติมซิงค์บอเร็ต 5 phr (รูปที่ 2b) พบว่าพื้นผิวของวัสดุเชิงประกอบมีลักษณะเรียบและปรากฏรูพรุนบนพื้นผิวเล็กน้อย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุเชิงประกอบพอลิแล็กไทด์ที่มีการเติมซิงค์บอเร็ต 5 phr (PLZ5) มีความแข็งแรง ยึดตัวต่ำ สอดคล้องกับผลการทดสอบความทนแรงดึงของ

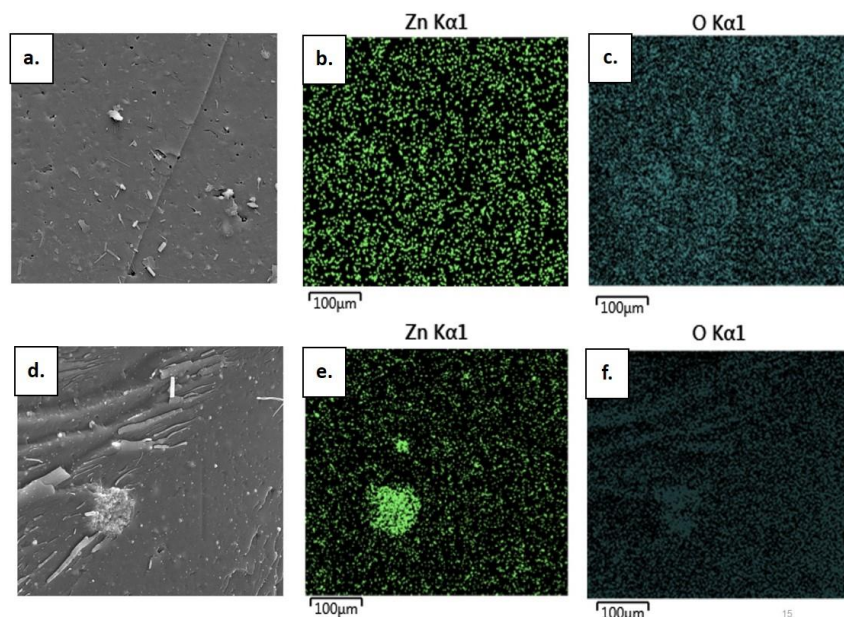
PLZ5 ซึ่งมีความทนแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด ต่ำกว่าพอลิแล็กไทด์ แต่อย่างไรก็ตามจากรูป 3a-c ซึ่งแสดง EDS/SEM ของ PLZ5 โดยเป็นการวิเคราะห์ธาตุสังกะสีและออกซิเจนที่เป็นองค์ประกอบหลักภายในอนุภาคซิงค์บอเร็ตพบว่าการเติม ซิงค์บอเร็ตในปริมาณน้อย อนุภาคซิงค์บอเร็ตสามารถกระจายตัวได้ดีในพอลิแล็กไทด์ ไม่เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคซิงค์บอเร็ต จึงส่งผลให้ระยะยืด ณ จุดขาด ยังคงมีความใกล้เคียงกับพอลิแล็กไทด์ เมื่อมีการเติมซิงค์บอเร็ตในปริมาณที่มากขึ้นพบอนุภาคซิงค์บอเร็ตมีลักษณะเป็นแท่งขนาดใหญ่อย่างชัดเจนบนพื้นผิว PLZ10 และมีรูขนาดใหญ่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ PLZ5 แสดงให้เห็นว่าการเติมซิงค์บอเร็ตเพิ่มขึ้นอนุภาคซิงค์บอเร็ตไม่สามารถเข้ากันได้ดีกับเนื้อ

ของพอลิแลกไทด์ภายในวัสดุเชิงประกอบ จึงเกิดการแยกเฟสอย่างชัดเจนระหว่างพอลิแลกไทด์และอนุภาคซิงค์บอเรต สอดคล้องกับการวิเคราะห์ EDS/SEM (ดังแสดงในรูปที่ 3d-f) โดยพบว่าการเติมซิงค์บอเรต 10 phr อนุภาคซิงค์บอเรตเกิดการแยก

เฟสจากพอลิแลกไทด์ และเกิดการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น จึงทำให้เกิดการกระจายแรงไม่ดีและส่งผลให้สมบัติเชิงกลของพอลิแลกไทด์ที่เติมซิงค์บอเรตปริมาณเพิ่มขึ้นลดลงอย่างมาก



รูปที่ 2 SEM ไมโครกราฟของลักษณะทางสัณฐานวิทยาของภาคตัดขวางของชิ้นตัวอย่างหลังการทดสอบความทนแรงดึงของ (a) พอลิแลกไทด์ (b) PLZ5 และ (c) PLZ10



รูปที่ 3 EDX/SEM ไมโครกราฟของลักษณะทางสัณฐานวิทยาของภาคตัดขวางของชิ้นตัวอย่างหลังการทดสอบความทนแรงดึงของ (a-c) PLZ5 และ (d-f) PLZ10

3.4 พฤติกรรมทางความร้อน

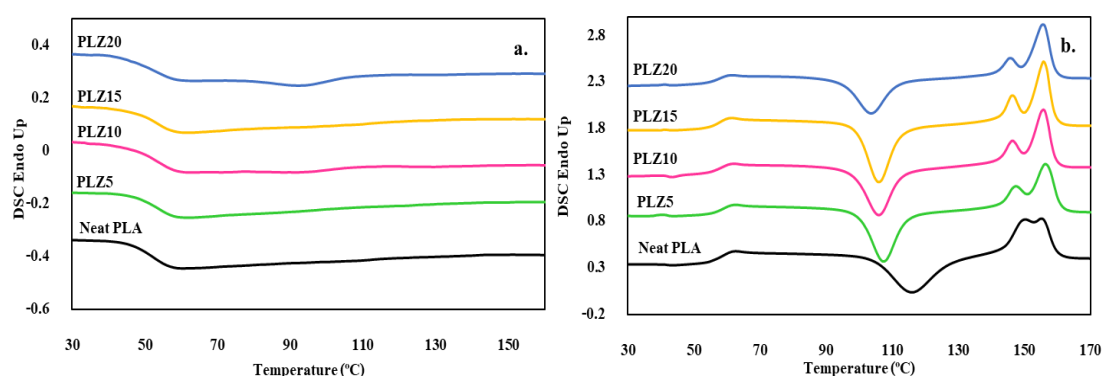
จากรูปที่ 4 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของวัสดุเชิงประกอบพอลิแลกไทด์ที่มีการเติมซิงค์บอเรตปริมาณต่างๆ ข้อมูลการทดลองแสดงให้เห็นว่าพอลิแลกไทด์มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้าย

แก้ว (glass transition temperature; T_g) ที่ 60.5°C ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีพฤติกรรมแบบแข็ง แต่เปราะ ทนแรงกระแทกได้ต่ำสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลของวัสดุ นอกจากนี้ใน DSC เทอร์โมแกรมขณะเย็นตัว (รูปที่ 4a) ไม่ปรากฏพีคของอุณหภูมิการเกิดผลึก

(crystallization temperature; T_c) แสดงให้เห็นว่า อัตราเร็วที่ใช้ในการเย็นตัวที่ $10^\circ\text{C}/\text{min}$ อาจเร็วเกินไป ทำให้พอลิแลกไทด์ไม่สามารถเกิดผลึกได้ อย่างไรก็ตามปรากฏพิกอณหภูมิ การเกิดผลึกแบบเย็น (cold crystallization temperature; T_{cc}) ที่ 115.9°C แสดงให้เห็นว่าพอลิแลกไทด์เกิดการจัดเรียงตัวใหม่เป็นผลึก (recrystallization) ได้ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (2^{nd} heating curve) และมีอุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature; T_m) 2 ค่า ที่ 150.2 และ 155.2°C ตามลำดับ เนื่องจากความสมบูรณ์ของผลึกที่แตกต่างจากผลึกแบบ α' และ α ของพอลิแลกไทด์ [16] ซึ่งพบได้ทั่วไปในพอลิเมอร์แบบพอลิเอสเทอร์ อุณหภูมิ การหลอมผลึกที่ต่ำกว่า (T_{m1}) เกิดจากการหลอมเหลวของผลึกที่ไม่สมบูรณ์ซึ่งใช้พลังงานน้อยกว่าในการหลอม จึงปรากฏที่อุณหภูมิต่ำกว่าซึ่งเกิดขึ้นก่อนพิการหลอมเหลวหลัก (T_{m2}) [17]

การเติมเชิงคัปอเรตส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อพฤติกรรมทางความร้อนและการเกิดผลึกของวัสดุเชิงประกอบพอลิแลกไทด์ ผลการทดลองแสดง

ให้เห็นว่าการเติมเชิงคัปอเรตส่งผลให้ T_g ของวัสดุเชิงประกอบลดลง โดยเฉพาะที่เติมที่ 5 phr T_g ลดลงประมาณ 9°C แสดงให้เห็นว่าสายโซ่โมเลกุลหลักของพอลิแลกไทด์ มีการเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ T_g ลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องจากการเติมเชิงคัปอเรตในปริมาณเล็กน้อยมีการกระจายตัวได้ดีในพอลิแลกไทด์ แต่การเติมมากขึ้นไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุล ส่งผลให้ T_g เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับความทนแรงกระแทกที่เพิ่มสูงขึ้น และผลจาก EDS/SEM ใดๆก็ตามการเติมเชิงคัปอเรต ไม่มีผลต่อ T_c ของวัสดุ แสดงให้เห็นว่าผลึกของพอลิแลกไทด์เกิดได้ยากขณะเย็นตัว ข้อมูลที่น่าสนใจคือการเติมเชิงคัปอเรต ส่งผลให้ T_{cc} ลดลงอย่างชัดเจนจาก 115.9°C ของพอลิแลกไทด์ เหลือ $103-107^\circ\text{C}$ หรือลดลงประมาณ $8.5-12.2^\circ\text{C}$ ซึ่งระบุได้ว่ากระบวนการเกิดผลึกแบบเย็นเกิดได้ง่ายขึ้นหรือเร่งตัวเร็วขึ้นเมื่อเติมเชิงคัปอเรต ในอีกทางหนึ่งกล่าวได้ว่าเชิงคัปอเรตทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกที่ดีให้กับพอลิแลกไทด์ ผ่านกระบวนการเกิดผลึกแบบเนื้อผสม (heterogeneous nucleation) [18]



รูปที่ 4 DSC เทอร์โมแกรมของวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลกไทด์ที่มีการเติมเชิงคัปอเรตปริมาณต่าง ๆ (a) กราฟการเย็นตัว และ (b) กราฟการให้ความร้อนครั้งที่ 1

ตารางที่ 2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของพอลิแลกไทด์และวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลกไทด์และซิงค์บอเรต

Sample ID	Thermal transitions (°C)					ΔH_m (J/g)	X_c (%)
	T_g	T_c	T_{cc}	T_{m1}	T_{m2}		
Neat PLA	60.5	-	115.9	150.2	155.2	29.91	32.16
PLZ5	51.9	-	107.4	147.5	156.3	28.20	31.84
PLZ10	57.3	-	105.9	146.4	155.7	26.82	31.72
PLZ15	56.9	-	105.9	146.4	155.9	33.03	38.90
PLZ20	58.1	-	103.7	145.8	155.6	26.26	33.88

^aอุณหภูมิการหลอมเหลวที่ต่ำกว่า (Lower melting temperature; T_{m1})

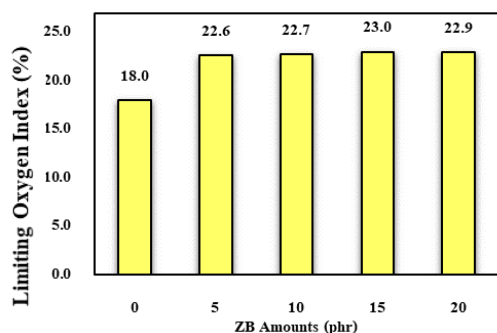
^bอุณหภูมิการหลอมเหลวที่สูงกว่า (Higher melting temperature; T_{m2})

นอกจากนี้การเติมซิงค์บอเรตยังส่งผลต่อการแยก T_m เป็น 2 พีกอย่างชัดเจน (double melting phenomena) ของวัสดุเชิงประกอบพอลิแลกไทด์ (ดังแสดงในรูปที่ 4b) ยกตัวอย่างเช่น การเติมซิงค์บอเรตที่ 20 phr ส่งผลให้ T_{m1} ลดลงเหลือ 145.8 °C เทียบกับ 150.2 °C (พอลิแลกไทด์) ผลการทดลองเปิดเผยว่าความแตกต่างของขนาดผลึกมีแนวโน้มมากขึ้น เมื่อเติมสารก่อผลึกซิงค์บอเรต ความสูงของพีก T_{m1} ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าผลึกขนาดเล็กและไม่สมบูรณ์มีแนวโน้มลดลงและเปลี่ยนไปเป็นผลึกที่มีความสมบูรณ์มากขึ้น ส่งผลให้พีก T_{m2} สูงขึ้น โดยยังคงอยู่ในช่วงใกล้เคียงกันที่ 155.2-155.9 °C และปริมาณผลึก (X_c) ไม่แตกต่างกันมากนัก แม้ซิงค์บอเรตจะทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึกที่ดีกับพอลิแลกไทด์ โดยมีผลให้เกิดผลึกเร็วขึ้นและสมบูรณ์ขึ้น แต่การเติมในปริมาณที่เหมาะสมเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลกระทบโดยตรงต่อสมบัติอื่น ๆ ของวัสดุเชิงประกอบเช่นกัน อาจกล่าวได้ว่าการเติมที่ 5 phr ของซิงค์บอเรต

เพียงพอที่เป็นสารก่อผลึกที่ให้สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนที่ดีให้กับวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลกไทด์

3.5 ปริมาณออกซิเจนที่น้อยที่สุดที่ใช้ในการจุดติดไฟ

ค่า LOI ของพอลิแลกไทด์ จากรูปที่ 5 เท่ากับ 18% แสดงให้เห็นว่าการติดไฟของพอลิแลกไทด์ ต้องใช้ออกซิเจนอย่างน้อย 18% ซึ่งน้อยกว่าปริมาณออกซิเจนในอากาศ พอลิแลกไทด์จึงเป็นพอลิเมอร์ที่ติดไฟง่าย การเติม ซิงค์บอเรตพบว่าค่า LOI เพิ่มขึ้นเป็น 22.6-23.0% เมื่อเติมซิงค์บอเรตในปริมาณ 5-20 phr แสดงให้เห็นว่าซิงค์บอเรตสามารถทำหน้าที่เป็นสารหน่วงไฟที่ทำให้พอลิแลกไทด์และซิงค์บอเรต ติดไฟยากขึ้น เนื่องจากต้องใช้ออกซิเจนในปริมาณที่สูงขึ้นในการลุกติดไฟ เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิแลกไทด์ อย่างไรก็ตามปริมาณของซิงค์บอเรตที่เพิ่มขึ้น ไม่มีผลให้ค่า LOI แตกต่างกัน



รูปที่ 5 ค่า LOI ของพอลิแล็กไทด์และวัสดุเชิงประกอบของพอลิแล็กไทด์และซิงค์บอเรต

3.6 สมบัติหน่วงไฟ

การทดสอบอัตราการลามไฟแบบแนวตั้ง (UL-94 test) เป็นการศึกษาพฤติกรรมการดับไฟด้วยตนเอง และหยดของพลาสติกหลอมเหลว ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าพอลิแล็กไทด์มีเวลาที่ใช้ในการดับไฟหลังจากนำแหล่งกำเนิดไฟออกครั้งที่ 1 (1^{st} flame time) และเวลารวมที่ใช้การดับไฟได้เองของ 5 ชั้นทดสอบ (total flame time) เท่ากับ 20 และ 281 วินาที ตามลำดับ (ตารางที่ 3) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิแล็กไทด์ไม่สามารถดับไฟได้ด้วยตนเองภายใน 30 วินาที และมีเวลารวมที่ใช้การดับไฟหลังจากนำแหล่งกำเนิดไฟออกครั้งที่ 1 และ 2 ได้เองของ 5 ชั้นทดสอบมากกว่า 250 วินาที ยิ่งไปกว่านั้นพอลิแล็กไทด์มีหยดของเหลวเป็นจำนวนมากและทำให้สำลิจึงเกิดการจุดไฟต่อไป แสดงให้เห็นว่าหากพอลิแล็กไทด์เกิดการเผาไหม้หยดของเหลวของพอลิเมอร์หลอมสามารถทำให้เกิดการจุดติดไฟและลามไฟต่อไปได้ ดังนั้นพอลิแล็กไทด์จึงไม่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานการทดสอบแบบแนวตั้ง (No rating)

จากผลการทดสอบการลามไฟแบบแนวตั้ง พบว่าการเติมซิงค์บอเรตทำให้เวลาที่ใช้ในการดับไฟหลังจากนำแหล่งกำเนิดไฟออกครั้งที่ 1 และเวลารวมที่ใช้การดับไฟได้เองของ 5 ชั้น

ทดสอบของวัสดุเชิงประกอบของพอลิแล็กไทด์และซิงค์บอเรต ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อปริมาณซิงค์บอเรตเพิ่มสูงขึ้นโดยลดลงเหลือ 1.31-3.48 และ 11.98-23.59 วินาที สำหรับเวลาที่ใช้ในการดับไฟหลังจากนำแหล่งกำเนิดไฟออกครั้งที่ 1 และเวลารวมที่ใช้การดับไฟได้เองของ 5 ชั้นทดสอบตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าซิงค์บอเรตสามารถปรับปรุงสมบัติหน่วงไฟให้กับพอลิแล็กไทด์ได้อย่างชัดเจน อาจเนื่องมาจากเมื่อเกิดการเผาไหม้อนุภาคของซิงค์บอเรตสามารถเคลื่อนที่ออกมาบริเวณพื้นผิววัสดุที่เกิดการเผาไหม้และรวมตัวกันเป็นชั้นแก้วเคลือบบนผิวหน้าของวัสดุที่เกิดการเผาไหม้ทำให้เชื้อเพลิงหรือวัสดุไม่ได้สัมผัสกับความร้อนและออกซิเจนจากภายนอก [14,19] วัสดุจึงสามารถดับไฟได้ด้วยตนเองภายในเวลาไม่เกิน 10 วินาที ทำให้พอลิแล็กไทด์และซิงค์บอเรตผ่านเกณฑ์การทดสอบ ดังนั้นซิงค์บอเรตสามารถประพติดัวเป็นสารหน่วงไฟที่ทำให้พอลิแล็กไทด์จุดติดไฟยากขึ้น สามารถดับไฟได้เองในเวลาทีลดลงแต่อย่างไรก็ตามพอลิแล็กไทด์และซิงค์บอเรต ยังคงมีหยดของเหลวแม้มีปริมาณลดลงเทียบกับพอลิแล็กไทด์ แต่หยดของเหลวยังคงทำให้สำลิจึงเกิดการจุดติดไฟและลามไฟต่อไปได้ ดังนั้นพอลิแล็กไทด์และซิงค์บอเรตได้รับเกรด V-2 จากการทดสอบ การมีหยดของเหลวที่ทำให้สำลิจึงเกิดการจุดติดไฟเป็นสิ่งที่ควรมีการปรับปรุงเพื่อลดหยดของเหลว (antidripping) ซึ่งจะนำไปสู่การผ่านเกณฑ์วัสดุหน่วงไฟในเกรดที่สูงขึ้นได้

ตารางที่ 3 ข้อมูลการทดสอบการลามไฟแบบแนวตั้งของพอลิแลกไทด์และวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลกไทด์และซิงค์บอเรต

Sample ID	UL-94					
	t_1^a	t_2^b	$\sum_{i=1}^5 (t_1+t_2)^c$	Ignition the cotton	Observed dripping	Grade
Neat PLA	20.00±14.00	36.00±24.54	281.00	Yes	Heavy	NR ^d
PLZ5	3.72±0.14	1.00±0.00	23.59	Yes	Drip	V-2
PLZ10	3.33±0.7	1.00±0.00	21.66	Yes	Drip	V-2
PLZ15	1.40±0.27	1.00±0.00	11.98	Yes	Drip	V-2
PLZ20	1.42±0.47	1.00±0.00	12.08	Yes	Drip	V-2

^a เวลาที่ขึ้นทดสอบดับไฟได้เองหลังนำแหล่งกำเนิดไฟออกครั้งที่ 1

^b เวลาที่ขึ้นทดสอบดับไฟได้เองหลังนำแหล่งกำเนิดไฟออกครั้งที่ 2

^c เวลา รวมทั้งขึ้นทดสอบดับไฟได้เองรวมของ 5 ขึ้นทดสอบ

^d No rating

4. สรุปผลการวิจัย

จากการวิจัยพบว่าปริมาณของซิงค์บอเรตมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อสมบัติต่างๆ และพฤติกรรม การเกิดผลึกของวัสดุเชิงประกอบพอลิแลกไทด์ การเติมซิงค์บอเรตที่ปริมาณ 5 phr เป็นปริมาณที่เหมาะสมที่สุด สอดคล้องกับ การทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาและข้อมูลจากเทคนิค EDS/SEM ซิงค์บอเรตเป็นสารเติมแต่งที่มีประสิทธิภาพสำหรับพอลิแลกไทด์ โดยทำหน้าที่เป็นทั้งสารเพิ่มความทนแรงกระแทก สารก่อผลึก และสารหน่วงไฟ ยืนยันได้จากการเพิ่มขึ้นอย่างเด่นชัดของความทนแรงกระแทก การเกิดผลึกที่เร็วขึ้น ค่า LOI ที่สูงขึ้น เวลา รวมทั้งใช้ในการติดไฟลดลงและสามารถดับไฟได้เอง อย่างไรก็ตามการแก้ปัญหาหยดของเหลวที่ทำให้สำลิดไฟ (anti-dripping) จะเป็นแนวทางหลักในการศึกษาวิจัยต่อไปเพื่อปรับปรุง

ประสิทธิภาพในการหน่วงไฟของพอลิแลกไทด์ให้ดีขึ้น

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจาก กองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เลขที่ สัญญา (SCI 600593S) และกองทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สัญญา เลขที่ (1-2558-02-006)

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Jauzein T., Huneault M.A. and Heuaey M.C. Crystallinity and mechanical properties of polylactide/ether-amide copolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. 134(14):44677-44686

- [2] Liao F., Ju Y., Dai X., and Wang X. A novel efficient polymeric flame retardant for poly (lactic acid) (PLA): Synthesis and its effects on flame retardancy and crystallization of PLA. *Polymer Degradation and Stability*. 2015. 120:251-261.
- [3] Liu Y.J., Mao L. and Fan S.H. Preparation and study of intumescent flame retardant PBS using MgAlZnFe-CO₃ Layered Double. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. 131(17):40736-40737.
- [4] Bocz K., Domonkos M., Igricz T., Kmetty A., Bárányb T. and Marosi G. Flame retarded self-reinforced poly(lactic acid) composites of outstanding impact resistance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015. 70:27-34.
- [5] Shi X., Zhang G., Phuong T.V. and Lazzeri A. Synergistic effects of nucleating agents and plasticizers on the crystallization behavior of poly(lactic acid). *Molecule*. 2015. 20(1):1579-1593.
- [6] Mohapatra A.K., Mohanty S. and Nayak S.K. Study of thermo-mechanical and morphological behavior of biodegradable PLA/PBAT/layered silicate blend nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*. 2014. 22(3):398-408.
- [7] Lim L.T., Auras R. and Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. 2008. 33(8):820-852.
- [8] Wang C.F., Xie H.Y., Cheng Y.P., Chen L., Hu M.Z. and Chen S. Chemical synthesis and optical properties of CdS-poly(lactic acid) nanocomposites and their transparent fluorescent films. *Colloid and Polymer Science*. 2011. 289(4):395-400.
- [9] Suksut B. and Deeprasertkul C. Effect of nucleating agents on physical properties of poly(lactic acid) and its blend with natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011. 19:288-296
- [10] Gavvani J.N., Adelnia H., Sadeghi G.M.M. and Zafari F. Intumescent flame retardant polyurethane/starch composites: thermal, mechanical, and rheological properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014. 131(23):41158-41166.
- [11] Cheng K.C., Lin Y.H., Guo W., Hwang T. and Don T.M. Flammability and tensile properties of polylactide nanocomposites with short carbon fibers, *Journal of Materials Science*. 2015. 50(4):1605-1612.
- [12] Murariu M., Bonnaud L., Yoann P., Fontaine F., Bourbigot S. and Dubois P. New trends in polylactide (PLA)-based materials: “Green” PLA-Calcium sulfate (nano)composites tailored with flame retardant properties. *Polymer Degradation and Stability*. 2010. 95(3):374-381.
- [13] Zhang R., Xiao X., Tai Q., Huang H., Yang J. and Hu Y. Preparation of lignin-silica

- hybrids and its application in intumescent flame-retardant poly(lactic acid) system. *SAGE Publications*, 2012. 24(8):738-746.
- [14] Garba b. Effect of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods., *Polymer Degradation and Stability*, 1998. 64:517-522.
- [15] Yerlesen U. and Tasdemir M. Effect of zinc oxide and zinc borate on mechanical properties of high density polyethylene. Romania. *Journal of Materials Science*. 2015. 45(3):240-243.
- [16] Battegazzore D., Bocchini S. and Frache A. Crystallization kinetics of poly(lactic acid)-talc composites. *Express Polymer Lettes*. 2011. 5:849-858.
- [17] วรศักดิ์ เพชรวโรทัย และ นිරนุช ภู่อันติ. โครงสร้างผลึกและกระบวนการก่อผลึกของพอลิแลกไทด์. *วารสารวิทยาศาสตร์ มศว*. 2559. 32:259-272.
- [18] Li H. and Huneault M. A. Effect of Nucleation and Plasticization on the Crystallization of Poly(lactic acid). *Polymer*. 2007. 48:6855-6866.
- [19] Zhan J., Wang L., Hong N., Hu W., Wang J., Song L. and Hu Y. Flame-retardant and Anti-dripping Properties of Intumescent Flame-retardant Polylactide with Different Synergists. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2014. 53(4): 387-934.