รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ
การเตรียม สมบัติความร้อนและเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบชีวภาพ
ของเส้นใยใบสับปะรดและพอลิแลคติกแอซิด
Preparation, thermal and mechanical properties of
pineapple leaf fiber / polylactic acid biocomposites

โดย ผศ.ดร.ศุภัตรา ประทุมชาติ และคณะ
13 สิงหาคม 2558

1693772
2 TP
1180
.B55
ศ9365
2558

สัญญาเลขที่ * R2557B064*

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเตรียม สมบัติความร้อนและเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบชีวภาพของเส้นใยใบสับปะรดและพอลิแลคติกแอซิด

Preparation, thermal and mechanical properties of pineapple leaf fiber / polylactic acid biocomposites

คณะผู้วิจัย

1. ผศ.ดร.ศุภัตรา ประทุมชาติ สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
2. ผศ.ดร.พรสวรรค์ อมรศักดิ์ชัย สังกัด ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดิน
กองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัย เรื่อง การเตรียม สมบัติความร้อนและเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบชีวภาพของเส้นใยใบสับปะรดและพอลิแลคติกแอซิด สามารถสำเร็จไปได้ด้วยดีด้วยดี ผู้วิจัยได้รับการสนับสนุนด้านงบประมาณจากงบประมาณแผ่นดิน กองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร ประจำปีงบประมาณ 2557 ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ใช้สถานที่ในการทำงานวิจัย ขอขอบคุณ รศ.ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัยและภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดลที่ให้ความอนุเคราะห์การเตรียมเส้นใยใบสับปะรดและเทคนิค DMA ขอบคุณสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) สำหรับเทคนิค SAXS และ WAXS หากรายงานการวิจัยฉบับนี้มีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยใคร่ขออภัยไว้ที่นี้ด้วย

คณะผู้จัดทำ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการนำเส้นใยใบสับปะรดมาใช้เป็นวัสดุเสริมแรงในพอลิแลคติกแอซิดในอัตราส่วนต่างๆ และผลของการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารเคมี เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ สารละลายไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างกันสามชนิด ได้แก่ γ-(Aminopropyl) triethoxy silane (APS), γ-Methacrylate propyl trimethoxy silane(A174) และ (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxysilane (GPS) เทคนิค FTIR ยืนยันหมู่ฟังก์ชันของไซเลนทั้งสามชนิด การปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าผิวของเส้นใยมีความขรุขระมากกว่าเส้นใยที่ไม่ผ่านการปรับผิว ในขณะที่การปรับผิวด้วยสารละลายไซเลนพบว่า ลักษณะของเส้นใยมีความขรุขระน้อยลง สภาวะที่เหมาะสมในการปรับผิวคือ ความเข้มข้น 3%wt เวลา 2 ชั่วโมง การทดสอบค่าการทนต่อแรงดึงของวัสดุเชิงประกอบ พบว่าค่าการทนแรงดึงและร้อยละการยืดณ จุดขาดมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับพอลิแลคติกแอซิด ในขณะที่ค่ามอดูลัสสูงเพิ่มขึ้นประมาณ 64% เทียบกับพอลิแลคติกแอซิด ซึ่งสมบัติการทนแรงดึงของวัสดุเชิงประกอบ ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของเส้นใยใบสับปะรดที่ใส่ลงในพอลิแล็กติกแอซิดและการปรับผิวของเส้นใยใบสับปะรด การทดสอบสมบัติวิสโคอีลาสติก พบว่าการปรับผิวของเส้นใยด้วยไซเลนทำให้เกิดความเข้ากันได้ดีส่งผลให้มอดูลัสที่เหนืออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมเส้นใยทำให้อุณหภูมิตกผลึกและอุณหภูมิหลอมไม่เปลี่ยนแปลง ร้อยละการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นเล็กน้อย การปรับผิวเส้นใยสับปะรดด้วยวิธีทางเคมีและปริมาณเส้นใย พบว่าไม่มีผลต่อการจัดเรียงผลึก การจัดเรียงโครงสร้าง โครงผลึก และความหนาลาเมลลาร์ เมื่อพอลิแล็กติกแอซิดตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ กรณีการตกผลึกภายในสภาวะอุณหภูมิคงที่ทำให้ได้พอลิแล็กติกแอซิดแบบผลึก สัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบหลังจากทดสอบแรงดึงและแรงดัดโค้งแสดงลักษณะผิวที่แตกพบว่าเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวมีลักษณะขาด

คำสำคัญ: เส้นใยใบสับปะรด/ พอลิแลคติกแอซิด/ การปรับผิวด้วยสารละลายไซเลน/ การปรับผิวเส้นใย

Abstract

In this work the effect of the addition of Pineapple Leaf Fiber (PALF) to reinforce polylactic acid (PLA) composite (PALF/PLA) was studied. The effect of fiber surface modification by sodium hydroxide solution and silane coupling agent was also studied. Three different type of functional groups of silane solution are γ-(Aminopropyl) trimethoxy silane (APS), γ-Methacrylate propyl trimethoxy silane (A174) and (3-Glycidyloxypropyl) trimethoxy silane (GPS). The FTIR results confirm the functional groups of these silanes. SEM micrographs of pretreated PALF with sodium hydroxide solution showed a rough surface while untreated and silane treated PALF revealed less roughness. The optimum condition for silane treatment is concentration 3%wt for 2 h. Tensile testing showed the tensile strength at break and %elongation at break of PLA composites are lower than that of PLA. While tensile modulus increase up to 64% compared to PLA. The tensile properties of PLA composites are depend on the fiber content and fiber surface modification. Viscoelastic properties of PLA composites reveal the increasing in storage modulus above glass transition temperature of PLA. The addition of PALF do not affect to crystallization and melting temperature of PLA while slightly increase in % crystallinity. Chemical treatment and fiber content do not affect to crystal orientation, structural orientation crystal structure and long period since PLA was crystallized under non isothermal. Crystalline structure can be obtained when PLA crystallized under isothermal for long time. SEM micrographs of the composites after tensile and flexural testing showed fiber break of pretreated and silane treated fiber composites.

Keyword: Pineapple leaf fiber (PALF) composite/ Polylactic acid (PLA)/ Silane surface treatment/ fiber surface modification

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.2 เทคนิคในการวิเคราะห์	6
2.2.1 ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี	6
2.2.2 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์	8
2.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลของวัสดุ	9
2.3.1 การทดสอบแรงดึง	9
2.3.2 การทดสอบแรงดัดโค้ง	10
2.4 เทคนิค Small และ Wide-Angle X-ray Scattering (SAXS and WAXS)	14
2.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิก (Dynamic Mechanical Thermal Analysis)	15
บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย	17
3.1 อุปกรณ์	17
3.2 สารเคมี	18
3.3 การเตรียมเส้นใยใบสับรดจากใบสับปะรดสด	18
3.4 การปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	19
3.5 การปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายไซเลน	19
3.6 การเตรียมชิ้นงานเพื่อใช้ในการทดสอบสมบัติต่างๆ	19
3.7 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของเส้นใยใบสับปะรด	20
3.8 สมบัติด้านความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดและวัสดุเชิงประกอบ	20

	หน้า
3.9 การทดสอบสมบัติความแข็งแรงต่อแรงดึง	20
3.10การทดสอบความทนต่อแรงดัดโค้ง	21
3.11 การศึกษาสมบัติวิสโคอีลาสติก	21
3.12 Small-angle X-ray Scattering (SAXS) และ Wide-angle X-ray Scattering (WAXS)	21
3.13 การศึกษาสัณฐานวิทยาของเส้นใยใบสับปะรดและวัสดุเชิงประกอบ	22
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานวิจัย	23
4.1 การปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยวิธีทางเคมี	23
4.2 สัณฐานวิทยาของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวและไม่ผ่านการปรับผิว	28
4.3 ผลของการปรับผิวและปริมาณเส้นใยใบสับปะรดที่มีผลต่อพฤติกรรมการตกผลึกและสมบัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดด้วยเทคนิค DSC	32
4.4 สมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยใบสับปะรด	47
4.4.1 ค่าความทนต่อแรงดึง	47
4.4.2 ค่าความทนต่อแรงดัดโค้ง	49
4.5 สมบัติวิสโคอีลาสติก	51
4.6 ผลของเส้นใยต่อการจัดเรียงโครงสร้างและโครงผลึกของ PLA ด้วยเทคนิค SAXS และ WAXS	57
4.6.1 กระบวนการตกผลึกของ PLA แบบ Non isothermal และ Isothermal	57
4.6.2 กระบวนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ	61
4.6.3 การปรับผิวและไม่ปรับผิวเส้นใย	63
4.6.4 การปรับผิวด้วยไซเลน	66
4.7 สัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบของของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยใบสับปะรด	68
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	72
เอกสารอ้างอิง	74
ภาคผนวก	77
Output ที่ได้	77

สารบัญรูป

หน้า

รูป 2.1 เครื่อง Infrared Spectrometer 7

รูป 2.2 ไดอะแกรมของเครื่อง DSC 8

รูป 2.3 กราฟระหว่างแรงเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์หรือวัสดุทั่วไป 10

รูป 2.5 การทดสอบการดัดงอแบบ 3 จุด 11

รูป 2.6 การทดสอบการดัดงอแบบ 4 จุด 13

รูป 2.7 แสดงลักษณะการกระเจิง 14

รูป 3.1 การเตรียมเส้นใยใบสับรดจากใบสับปะรดสด 18

รูป 3.2 เส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 4%โดยน้ำหนัก 19

รูป 3.3 โครงสร้างของไซเลนทั้ง 3 ชนิด 19

รูป 3.4 ชิ้นงานสำหรับการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง 21

รูป 3.5 การทดสอบแรงดัดโค้ง 21

รูป 3.6 ชิ้นงานหลังการทดสอบ (a) ความทนต่อแรงดึง (b) ความทนต่อแรงดัดโค้ง 22

รูป 4.1 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนัก เวลา 3 ชั่วโมง (pretreated PALF) กับเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิว (untreated PALF) 23

รูป 4.2 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 1, 2, 3% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 1 ชั่วโมง 24

รูป 4.3 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 1, 2, 3% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 2 ชั่วโมง 24

รูป 4.4 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 1,2,3% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 3 ชั่วโมง 25

รูป 4.5 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 3% โดยน้ำหนักของ APS เวลา 1, 2, 3 ชั่วโมง 25

รูป 4.6 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 3% โดยน้ำหนักของ GPS เวลา 1, 2, 3 ชั่วโมง 26

รูป 4.7 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 1% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 1, 2, 3 ชั่วโมง 27

รูป 4.8 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 2% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 1, 2, 3 ชั่วโมง 27

รูป 4.9 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 3% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 1, 2, 3 ชั่วโมง 28

รูป 4.10 SEM micrographs ของเส้นใยใบสับปะรด ที่กำลังขยาย 1000x (a) ไม่ผ่านการปรับผิว (b) ปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนัก 29

หน้า

รูป 4.11 SEM micrographs ของเส้นใยสับปะรด (a) เส้นใยไม่ผ่านการปรับผิว (b) เส้นใยผ่านการปรับผิวด้วย NaOH (c) เส้นใยผ่านการปรับผิวด้วย GPS 3% โดยน้ำหนัก (กำลังขยาย 25X) 30
รูป 4.12 SEM micrographs ของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนักและตามด้วยสารละลาย 3% APS, A174 และ GPS โดยน้ำหนัก (a),(b),(c) ตามลำดับ (กำลังขยาย 1000X) 30
รูป 4.13 SEM micrographs ของเส้นใยสับปะรดผ่านการปรับผิวด้วย APS 3% โดยน้ำหนัก (a) กำลังขยาย 25X (b) กำลังขยาย 1000X 31
รูป 4.14 SEM micrographs ของเส้นใยสับปะรดผ่านการปรับผิวด้วย A174 3% wt/v (a) กำลังขยาย 25X (b) กำลังขยาย 1000X 32
รูป 4.15 SEM micrographs ของเส้นใยสับปะรดผ่านการปรับผิวด้วย GPS 3% โดยน้ำหนัก (a) กำลังขยาย 25X (b) กำลังขยาย 1000X 32
รูป 4.16 DSC thermograms of PLA และ composites ที่ใส่ P-PALF 33
รูป 4.17 DSC thermograms of PLA และ PLA/10% U-PALF /P-PALF 35
รูป 4.18 DSC thermograms of PLA และ PLA/silane PALF 37
รูป 4.19 DSC thermograms of PLA และ PLA/10% U-PALF /P-PALF เตรียมโดย isothermal 100 °C 6 ชม 40
รูป 4.20 DSC thermograms of PLA เตรียมแบบ isothermal 120 °C 43
รูป 4.21 DSC thermograms of PLA ขณะ isothermal 120 °C 45
รูป 4.22 TGA curves ของ PLA , PLA/20U-PALF และ PLA/20P-PALF 46
รูป 4.23 TGA curves ของ PLA , PLA/20GPS-PALF , PLA/20APS-PALF และ PLA/20A174-PALF 46
รูป 4.24 Tensile strength at break ของ PLA และ PLA composites 47
รูป 4.25 Tensile modulus at break ของ PLA และ PLA composites 48
รูป 4.26 %Elongation at break ของ PLA และ PLA composites 48
รูป 4.27 Flexural strength at 1%strain ของ PLA และ PLA composite 50
รูป 4.28 Flexural modulus at 1%strain ของ PLA และ PLA composite 50
รูป 4.29 PLA และ PLA /PALF ปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 51
รูป 4.30 PLA และ PLA /PALF ปรับผิวด้วยไซเลน 53
รูป 4.31 PLA และ PLA /PALF ปรับผิวด้วย A174 55
รูป 4.32 SAXS patterns of PLA crystallized from non isothermal (left) and isothermal condition, 120 ^{o}C for 6 h (right) 57
รูป 4.33 Equatorial section of SAXS pattern of PLA crystallized from non isothermal condition 57
รูป 4.34 Equatorial section of SAXS pattern of PLA crystallized at various Tc for 6 h 58

หน้า

รูป 4.35 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA crystallized at isothermal condition, 120 °C for 2, 4, and 6 h 58
รูป 4.36 WAXS patterns of PLA crystallized from non isothermal (left) and isothermal condition, 120 C 6h (right) 59
รูป 4.37 Equatorial section of WAXS pattern of PLA crystallized from non isothermal condition 59
รูป 4.38 Equatorial section of WAXS pattern of PLA crystallized at various Tc for 6 h 60
รูป 4.39 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA crystallized at isothermal condition, 120 °C for 2, 4, and 6 h 60
รูป 4.40 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /U-PALF 61
รูป 4.41 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /P-PALF 62
รูป 4.42 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /U-PALF 62
รูป 4.43 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /P-PALF 63
รูป 4.44 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /U-PALF 64
รูป 4.45 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /P-PALF 64
รูป 4.46 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /U-PALF 65
รูป 4.47 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /P-PALF 65
รูป 4.48 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /APS-PALF 66
รูป 4.49 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /A174-PALF 66
รูป 4.50 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /APS-PALF 67
รูป 4.51 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /A174-PALF 67
รูป 4.52 SEM micrographs ของวัสดุเชิงประกอบจากการทดสอบแรงดึงที่กำลังขยาย 1000x (a) PLA (b), (c), (d) PLA/untreated PALF 5, 10 และ 20 %wt (e), (f). (g) PLA/pretreated PALF 5, 10 และ 20 %wt 69
รูป 4.53 SEM micrographs ของวัสดุเชิงประกอบจากการทดสอบแรงดึงที่กำลังขยาย 750x (a), (b) PLA/GPS-PALF 5, 20 %wt (c),(d) PLA/A174-PALF 5, 20 %wt (500x) (e), (f) PLA/APS-PALF 5, 20 %wt 70
รูป 4.54 SEM micrographs ของวัสดุเชิงประกอบจากการทดสอบแรงดัดโค้งที่กำลังขยาย 750x (a) PLA/GPS-PALF 5%wt (b) PLA/A174-PALF 5 %wt (c) PLA/APS-PALF 5%wt 71
รูป 4.55 SEM micrographs ของ PLA/GPS-PALF 20%wt จากการทดสอบแรงดัดโค้งที่กำลังขยาย (a) 250x (b) 750x 71

สารบัญตาราง

		หน้า
ตาราง 1.1	สมบัติเชิงกลของเส้นใยใบสับปะรด (PALF) และเส้นใยธรรมชาติบางชนิดเทียบกับเส้นใยสังเคราะห์	1
ตาราง 2.1	สูตรการคำนวณในการทดสอบแรงดัดงอแบบ 3 จุด	12
ตาราง 2.2	สูตรการคำนวณในการทดสอบแรงดัดงอแบบ 4 จุด	13
ตาราง 4.1	T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA/P-PALF จาก first heating	34
ตาราง 4.2	T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA/P-PALF จาก second heating	34
ตาราง 4.3	ร้อยละความเป็นผลึก (% crystallinity, Xc) ของ PLA และ PLA/P-PALF	35
ตาราง 4.4	T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA/10% U-PALF/P- PALF จาก first heating	36
ตาราง 4.5	T_g , T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA/10% U-PALF/P-PALF จาก second heating	37
ตาราง 4.6	ร้อยละความเป็นผลึกของ PLA และ PLA/10% U-PALF/P-PALF	37
ตาราง 4.7	T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA composites จาก first heating	39
ตาราง 4.8	T_g , T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA composites จาก second heating	39
ตาราง 4.9	ร้อยละความเป็นผลึกของ PLA และ PLA composites	39
ตาราง 4.10	T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA composites เตรียมแบบ isothermal 100 °C 6 ชม จาก first heating	42
ตาราง 4.11	T_g , T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA composites เตรียมแบบ isothermal 100 °C 6 ชม จาก second heating	42
ตาราง 4.12	ร้อยละความเป็นผลึกของ PLA และ PLA composites เตรียมแบบ isothermal 100 °C 6 ชม	42
ตาราง 4.13	T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA เตรียมแบบ isothermal 120 °C จาก first heating	44
ตาราง 4.14	T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA เตรียมแบบ isothermal 120 °C จาก second heating	44
ตาราง 4.15	ร้อยละความเป็นผลึกของ PLA เตรียมแบบ isothermal 120 °C	44
ตาราง 4.16	%residue ของ PLA , PLA/20GPS-PALF , PLA/20APS-PALF และ PLA/20A174-PALF	46

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบัน ประเทศไทยเป็นผู้ส่งออกสับปะรดกระป๋องอันดับ 1 ของโลก สร้างรายได้สูงถึงปีละ 13,000 ล้านบาท พื้นที่การปลูกสับปะรดในประเทศไทยมีมากกว่า 600,000 ไร่ [1] (บางรายงานอาจสูงถึง 990,000 ไร่ [2]) ในแต่ละระยะการผลิต เกษตรกรจะมีการลิดใบสับปะรดทิ้งหรือการฟันใบและต้นทิ้งและไถกลบก่อนที่จะเริ่มปลูกรอบใหม่ ในบางพื้นที่ใบสับปะรดจะถูกไถออกจากพื้นที่ปลูกไปกองรวมกันทิ้งไว้โดยเปล่าประโยชน์ การทับถมของเศษใบเหล่านี้อาจทำให้เกิดแก๊สมีเทน [3] ซึ่งเป็นแก๊สเรือนกระจกที่สำคัญชนิดหนึ่ง มีการประมาณกันไว้ว่า ในแต่ละรอบการผลิตของสับปะรดจะมีใบสับปะรดสดที่ถูกทิ้งรวมมากกว่า 4000 กิโลกรัมต่อไร่ [4] (ค่าประมาณต่ำสุด จากการปลูก 4, 000 ต้นต่อไร่ และแต่ละต้นมีเศษใบ 1-2 กิโลกรัม) จากการศึกษาเบื้องต้นพบว่าใบสับปะรดนี้ โดยเฉลี่ยจะมีเส้นใยประมาณร้อยละ 2.7 ดังนั้น หากสามารถแยกเส้นใยเหล่านี้ออกมาจากใบสับปะรดได้ ก็จะได้เส้นใยอย่างน้อยประมาณ 100 กิโลกรัมต่อไร่ (เป็นค่าประมาณขั้นต่ำ ปริมาณเส้นใยที่ได้อาจมากกว่านี้ ขึ้นอยู่กับการปลูกของเกษตรกรว่าจะมีจำนวนต้นต่อไร่เท่าใด ซึ่งเกษตรกรอาจปลูกได้มากถึง 8,000 – 10,000 ต้นต่อไร่ ซึ่งจะทำให้มีเศษใบสูงถึง 8,000 – 10,000 ตันต่อไร่ และทำให้ปริมาณเส้นใยแห้งที่ได้สูงขึ้นไปเป็น 216 – 270 กิโลกรัมต่อไร่) ปริมาณเส้นใยแห้งที่ได้นี้อาจถือได้ว่าเป็นสัดส่วนที่ค่อนข้างสูงหากเทียบกับผลผลิตปอที่มีอัตราผลผลิตเฉลี่ยเส้นใยแห้งประมาณ 240 กิโลกรัมต่อไร่ [5] ซึ่งการผลิตปอ นอกจากจะต้องใช้พื้นที่ในการปลูกแล้ว ยังจะต้องมีต้นทุนต่างๆ อีก รวมถึงต้นทุนในการแยกเส้นใยอีกด้วย การแยกเส้นใยจากใบสับปะรดจะถือได้ว่าเป็นการสร้างมูลค่าจากของเหลือทิ้ง

ในปัจจุบัน มีความสนใจในการนำเส้นใยธรรมชาติมาใช้ประโยชน์ในรูปแบบต่างๆ มากมาย เช่น แผ่นฉนวนกันความร้อน ฉนวนกันเสียง [6-8] ในการเสริมแรงพลาสติก [9-15] โดยเส้นใยที่ได้รับความสนใจมาก คือ เส้นใยจากปอคิวบา (kenaf) และแฟลกซ์ (flax) เส้นใยอื่นๆ ก็มีการศึกษาเชิงวิชาการ เช่น เส้นใยกล้วย เส้นใยใบสับปะรด เส้นใยมะพร้าว เส้นใยป่านศรนารายณ์ เป็นต้น แต่การใช้ประโยชน์เส้นใยกลุ่มหลังนี้ ยังไม่มีเป็นรูปธรรมนัก

เส้นใยใบสับปะรดมีสมบัติที่น่าสนใจกว่าเส้นใยธรรมชาติอื่นๆ หลายประการ คือ มีองค์ประกอบที่เป็นเซลลูโลสสูง [12] จึงทำให้มีมอดูลัสและความแข็งแรงสูง มีขนาดเล็ก (ตารางที่ 1.1) [15] หากพิจารณาสมบัติเชิงกลจำเพาะ (specific mechanical properties) ซึ่งเทียบกับความหนาแน่น จะพบว่ามีค่าอยู่ในระดับเดียวกับเส้นใยแก้ว ที่มีการใช้งานอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมหลายชนิด การใช้เส้นใยใบสับปะรดมีข้อได้เปรียบกว่าการใช้เส้นใยแก้วในหลายด้าน [16] เช่น ทำให้เครื่องจักรสึกหรอน้อยกว่า เส้นใยไม่เปราะหรือแตกหัก จึงไม่ทำให้เกิดฝุ่นหรือผงที่มีความระคายเคืองต่อผิวหนังและระบบทางเดินหายใจ มีความหนาแน่นน้อยกว่าจึงทำให้น้ำหนักผลิตภัณฑ์น้อยกว่า สามารถรีไซเคิลหรือนำกลับมาใช้ใหม่ได้ สามารถเผาทิ้งได้โดยไม่เหลือเศษเส้นใยซึ่งเป็นข้อได้เปรียบในเรื่องการลดปัญหาสิ่งแวดล้อม

ตาราง 1.1 สมบัติเชิงกลของเส้นใยใบสับปะรด (PALF) และเส้นใยธรรมชาติบางชนิดเทียบกับเส้นใยสังเคราะห์ [15]

Fiber	Density (g/cm^3)	Diameter (μm)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)
Jute	1.3–1.45	20–200	393–773	13–26.5	7–8
Flax	1.5–3	–	45–1100	27.6	2.7–3.2
Hemp	–	–	690	–	1.6
Ramie	1.5	–	400–938	61.4–128	1.2–3.8
Sisal	1.45	50–200	468–640	9.4–22	3–7
Palf	–	20–80	413–1627	34.5–82.51	1.6
Cotton	1.5–1.6	–	287–800	5.5–12.6	7–8
Coir	1.15	100–450	131–175	4–6	15–40
E-glass	2.5	–	2000–3500	70	2.5
S-glass	2.5	–	4570	86	2.8
Aramid	1.4	–	3000–3150	63–67	3.3–3.7
Carbon	1.7	–	4000	230–240	1.4–1.8

ดังนั้น การนำใบสับปะรดมาใช้ประโยชน์เชิงอุตสาหกรรมอย่างจริงจัง โดยเฉพาะในรูปของเส้นใยจากใบสับปะรด หากนำมาผสมกับพลาสติกจะสามารถเสริมแรง การนำเส้นใยใบสับปะรดมาใช้ประโยชน์เชิงอุตสาหกรรม เกิดมูลค่าเพิ่มตามห่วงโซ่คุณค่า (value chain) ของการใช้เส้นใยใบสับปะรด เช่น เส้นใยแห้ง เส้นใยแห้งเกรดพิเศษ เม็ดพลาสติกผสมเส้นใยใบสับปะรดชนิดต่างๆ เพื่อผลิตฉนวนกันความร้อนและเสียง บรรจุภัณฑ์ ผลิตภัณฑ์ประสิทธิภาพสูงชนิดต่างๆ (ที่ผลิตจากเม็ดพลาสติกผสมเส้นใยใบสับปะรด) โดยเฉพาะอย่างยิ่งหากพลาสติกที่นำมาใช้เป็นพลาสติกที่ย่อยสลายได้ทางชีวภาพ เช่น พอลิแลคติกแอซิดหรือพอลิคาโปรแลคโทน เมื่อนำมาผสมกับเส้นใยสับปะรดซึ่งจัดเป็นเส้นใยธรรมชาติด้วยแล้ว สามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพ ที่มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดีเหมาะแก่การใช้งานในด้านต่างๆ เช่น บรรจุภัณฑ์ ชิ้นส่วนในยานยนต์ สอดคล้องกับแนวโน้มในปัจจุบันที่ต้องการผลิตภัณฑ์สีเขียว (green composites) เป็นการเพิ่มมูลค่าและภาพลักษณ์ของสินค้าได้เป็นอย่างดี

งานวิจัยนี้ จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะศึกษาความเป็นไปได้ของการนำเส้นใยสับปะรดซึ่งได้จากใบสับปะรดซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร มาใช้เป็นสารเสริมแรงในพอลิแลคติกแอซิด เพื่อศึกษาความเข้ากันได้ระหว่างเส้นใยสับปะรดและพอลิแลคติกแอซิด เพื่อให้ได้ชิ้นงานที่มีสมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลที่ดีและเหมาะสมกับการประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ เพื่อเป็นการพัฒนาและเพิ่มคุณค่าของผลผลิตทางการเกษตร

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.เพื่อเตรียมวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยสับปะรดที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวในปริมาณต่างๆ

2.เพื่อทราบชนิดของการปรับผิวเส้นใยสับปะรดที่มีต่อพฤติกรรมการตกผลึกและสมบัติด้านความร้อนของพอลิแลคติกแอซิด

3. เพื่อทราบสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยสับปะรด

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาการปรับผิวเส้นใยสับปะรดด้วยวิธีต่างๆ เช่น silane, alkali treatment
2. ศึกษาสัณฐานวิทยาของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวและไม่ผ่านปรับผิว
3. เตรียมวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยสับปะรดปริมาณต่างๆ ทั้งที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิว โดยเทคนิคการให้ความร้อนในเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งและการขึ้นรูปชิ้นงานแบบอัดที่สภาวะต่างๆ เช่น crystallization temperature
4. ศึกษาผลของการปรับผิวและปริมาณเส้นใยสับปะรดที่มีต่อพฤติกรรมการตกผลึกและสมบัติด้านความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดด้วยเทคนิค DSC และ/หรือTGA
5. ทดสอบสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยสับปะรด เช่น ความแข็งแรงต่อแรงดึง แรงดัดโค้ง แรงกระแทก
6. ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยสับปะรดด้วยเทคนิค WAXS, SAXS และ SEM
7. วิเคราะห์และสรุปผล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ผลิตภัณฑ์พลาสติกย่อยสลายได้ทางชีวภาพเสริมแรงด้วยเส้นใยสับปะรดที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม
2. ได้ตัวอย่างผลิตภัณฑ์มูลค่าเพิ่มจากการใช้เส้นใยสับปะรดในการเสริมแรงพอลิแลคติกแอซิดและแนวทางการพัฒนาจนถึงระดับการใช้งานจริงในอุตสาหกรรมเส้นใยเสริมแรง
3. เป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไปสำหรับเส้นใยธรรมชาติประเภทอื่นๆ หรือพอลิเมอร์เมทริกอื่นๆ
4. เพิ่มขอบเขตการใช้งานใบสับปะรดและสร้างมูลค่าเพิ่มให้กับเกษตรกรที่ปลูกสับปะรด

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากข้อจำกัดเรื่องระดับความเข้ากันได้ของเส้นใยธรรมชาติและพอลิเมอร์เมทริกซ์ ซึ่งจะมีผลกระทบอย่างมากต่อสมบัติเชิงกลของชิ้นงานนั้นๆ ในภายหลังมีการศึกษาการเตรียมวัสดุเชิงประกอบระหว่างพอลิเมอร์กับเส้นใยธรรมชาติมากมาย พยายามศึกษาการลดระดับความมีขั้วของผิวของเส้นใยธรรมชาติลง เพื่อเพิ่มระดับความเข้ากันได้ของเส้นใยธรรมชาติซึ่งมีขั้วสูงกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ซึ่งมีขั้วต่ำให้ดียิ่งขึ้น ทั้งนี้การปรับผิวของเส้นใยธรรมชาติขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่นำมาใช้ การปรับผิวของเส้นใยธรรมชาติส่วนใหญ่ได้แก่ การกร้าฟหมู่ฟังก์ชันที่ช่วยเพิ่ม interfacial interactions ระหว่างสารตัวเติมกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ เทคนิคเหล่านี้ได้แก่ [17]

-Alkali treatment หรือ mercerization มักใช้กับเส้นใยสั้น โดยให้ความร้อนประมาณ 80 ^{o}C ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10% เป็นเวลา 3-4 ชั่วโมง ล้างแล้วทำให้แห้ง ทำให้ได้กลุ่มเส้นใยที่มีขนาดเล็กลง สมบัติ wettability ที่ดีขึ้น

-Acylation ทำได้โดยนำเส้นใยแช่ในกรดอะซิติก 1 ชั่วโมงหลังจากนั้นนำไปแช่ในของผสมระหว่างอะซิติกแอนไฮไดรด์กับกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 2-3 หยด เป็นเวลา2-3 นาที จากนั้นกรองเส้นใย ล้างและทำให้แห้งในตู้อบ วิธีนี้ช่วยทำให้ผนังเซลล์เสถียร ทำให้การดูดซับความชื้นและความเสถียรของรูปร่างเส้นใยที่ดี

-การปรับผิวด้วยกรดสเตียริก ทำได้โดยใช้สารละลายกรดสเตียริกในเอทานอลเข้มข้นได้ถึง 10% โดยหยดผ่านเส้นใยจากนั้นทำให้แห้งในตู้อบ วิธีนี้จัดเป็นเอสเทอริฟิเคชันอีกวิธีหนึ่ง

-Benzylation เส้นใยแช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10% จากนั้นนำไปแช่ใน benzoyl chloride กวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง กรอง ล้างและทำให้แห้ง จากนั้นนำเส้นใยไปแช่ในเอทานอลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ล้างและอบให้แห้งในตู้อบ วิธีนี้ช่วยลด hydrophilicity ของเส้นใย

-การปรับผิวด้วย TDI นำเส้นใยแช่ในคลอโรฟอร์มและหยด 2-3 หยดของ dibutyltin dilaurate ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เติม toluene-2,4-diisocyanate แล้วกวนเป็นเวลา2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำเส้นใยไปล้างด้วยอะซีโตนและทำให้แห้งในตู้อบ

-การปรับผิวด้วยเปอร์ออกไซด์ นำเส้นใยแช่ในสารละลาย dicumyl หรือ benzoyl peroxide ในอะซีโตน ประมาณ 30 นาที จากนั้นเทสารละลายออกแล้วทำให้แห้ง พบว่าเส้นใยที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

-การปรับผิวด้วยแอนไฮไดรด์ โดยใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ หรือมาเลเอทพอลิพรอพิลีน หรือมาเลเอทพอลิเอทิลีน ในโทลูอีนหรือไซลีน โดยแช่เส้นใยเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวเส้นใย พบว่าทำให้ค่าการดูดซับน้ำของเส้นใยลดลง

-การปรับผิวด้วยเปอร์แมงกาเนท โดยนำเส้นใยแช่ในสารละลายโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนทที่มีอะซีโตนเป็นตัวทำละลาย (ความเข้มข้น 0.005 and 0.205%) เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นเทสารละลายออกแล้วทำให้แห้ง พบว่าความเป็น hydrophilic ของเส้นใยลดลง

-การปรับผิวด้วยไซเลน เส้นใยแช่ในสารละลายผสมระหว่างอัลกอฮอล์และน้ำอัตราส่วน 3:2 ซึ่งมีไซเลนอยู่ด้วยที่ ph4 เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นและทำให้แห้งในตู้อบ ไซเลนจะทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของเส้นใยและช่วยปรับปรุงคุณภาพของพื้นผิวเส้นใย

-การปรับผิวด้วย Isocyanate เนื่องจากสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของเส้นใย ทำให้ค่า interface adhesion ระหว่างเส้นใยกับ polymer matrix เพิ่มขึ้น วิธีนี้มักทำที่อุณหภูมิ 50 ^{o}C เป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง

-การปรับผิวด้วยพลาสมา เป็นวิธีที่ปรับปรุงพื้นผิวของเส้นใยที่สำคัญ อย่างไรก็ตาม สมบัติทางเคมีและสัณฐานของเส้นใยที่ได้จากการปรับผิวด้วยเทคนิคนี้ขึ้นกับสภาวะที่ใช้ในการปรับผิว ซึ่งมีผลมากต่อสมบัติของเส้นใยที่ได้ นอกจากนี้ยังพบว่า วิธี process ที่แตกต่างกัน เช่น mixing single screw twin screw injection moulding มีผลต่อสมบัติเชิงกลของ green composite/wood flour ด้วย [17,18]

L. U. Devi และคณะ [19] ศึกษาสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบพอลิเอสเทอร์กับเส้นใยสับปะรด โดยศึกษาปริมาณเส้นใยสับปะรด ความยาวของเส้นใย และการปรับพื้นผิวของเส้นใย ที่มีต่อความแข็งแรงต่อแรงดึง ความคงทนต่อการดัดงอ ความแข็งแรงต่อแรงกระแทกของวัสดุเชิงประกอบพบว่า ความแข็งแรงต่อแรงดึงและ young modulus เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณเส้นใย ค่า flexural stiffness และ flexural modulus ของวัสดุเชิงประกอบพอลิเอสเทอร์กับเส้นใยสับปะรด 30% โดยน้ำหนัก มีค่า 2.76 GPa และ 80.2 MPa ค่า specific flexural stiffness ของวัสดุเชิงประกอบมีค่าสูงกว่าพอลิเอสเทอร์บริสุทธิ์ 2.3 เท่า ค่าความแข็งแรงต่อแรงกระแทกของวัสดุเชิงประกอบที่มีเส้นใยสับปะรด 30% โดยน้ำหนักมีค่าเท่ากับ 24 kJ/m^2 ในขณะที่เส้นใยที่ถูกปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าค่าความแข็งแรงต่อแรงดึงของวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับเส้นใยที่ไม่ได้ผ่านการปรับผิว เนื่องจากเส้นใยหลังปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีลักษณะผิวขรุขระทำให้เกิด mechanical interlocking ระหว่างเส้นใยกับพอลิเอสเทอร์ แต่ค่า flexural young modulus ลดลง เมื่อเส้นใยสับปะรดถูกดัดแปรผิวด้วย silane A172 พบว่าค่าความแข็งแรงต่อแรงดึงและ flexural strength เพิ่มเนื่องจากเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชันของเส้นใยกับ silane นอกจากนี้วัสดุเชิงประกอบของพอลิเอสเทอร์กับเส้นใยสับปะรด ให้ค่าความแข็งแรงต่อแรงดึง flexural strength และความแข็งแรงต่อแรงกระแทกสูงกว่าวัสดุเชิงประกอบของพอลิเอสเทอร์กับ straw และ sisal fiber เมื่อใช้เส้นใยในปริมาณเท่ากัน

N. Lopatananon และคณะ [20] ศึกษาผลของการปรับผิวเส้นใยและสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบของอีพอกซีและเส้นใยสับปะรด โดยเส้นใยสับปะรดมีการจัดเรียงตัวแบบทิศทางเดียว พบว่าเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5% w/v สารละลาย 1% w/v diglycidyl ether of bisphenol A ในโทลูอีนและปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5%w/v ตามด้วยสารละลาย 1%w/v diglycidyl ether of bisphenol A ในโทลูอีน มีค่า interfacial shear strength เพิ่มมากกว่าเส้นใยที่ไม่ผ่านการปรับผิว 2-2.7 เท่าและสมบัติด้านการทนต่อแรงดึงดีขึ้น เนื่องจากเกิดแรงยึดเหนี่ยวที่ดีระหว่างเส้นใยสับปะรดและอีพอกซีเรซิน การปรับผิวด้วยวิธีสุดท้ายให้ค่า interfacial shear strength สูงที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าความแข็งแรงต่อการโค้งงอ ความแข็งแรงต่อแรงกระแทกของวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวลงไป 15%v/v มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีที่ใส่เส้นใยสับปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิวถึง 33% และ 86% ตามลำดับ

P. Threepopnatkul [21] และคณะ ศึกษาผลของการปรับผิวเส้นใยและสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบของพอลิคาร์บอเนตและเส้นใยสับปะรด การปรับผิวเส้นใยสับปะรดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และตามด้วยการปรับผิวด้วยไซเลนสองชนิดคือ γ-aminopropyltrimethoxy silane (Z-6011) และ γ--methacrylate propyl trimethoxy silane (Z-6030) ในงานวิจัยนี้เตรียมวัสดุเชิงประกอบโดยใช้เส้นใยสับปะรดยาว 2 mm ผสมกับพอลิคาร์บอเนตใน internal mixer ที่ 230 ^{o}C 3-6 นาที จากนั้นนำไปขึ้นรูปชิ้นงานสำหรับการทดสอบด้วย injection molding เส้นใยสับปะรดที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิว ปริมาณ 5 ,10 , 20%wt พบว่า young modulus ของวัสดุเชิงประกอบเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิคาร์บอเนตบริสุทธิ์ ในขณะที่เส้นใยที่ปรับผิวด้วยไซเลนให้ค่า young modulus ลดลง เนื่องจากเกิด flexible siloxane ความแข็งแรงต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นเมื่อใส่เส้นใยสับปะรด แต่เมื่อเส้นใยมากขึ้นเป็น 20% ความแข็งแรงต่อแรงดึงลดลง

เนื่องจากเส้นใยอาจเกิดเป็น flaw เกิดช่องว่างทำให้ interfacial strength ระหว่างเส้นใยกับเมทริกซ์ลดลง ความแข็งแรงต่อแรงกระแทกของวัสดุเชิงประกอบและความเสถียรทางความร้อน ลดลงเมื่อเทียบกับพอลิคาร์บอเนตบริสุทธิ์ FTIR แสดงให้เห็นพีคหมู่อะมิโนของ PALF/Z-6011 ในขณะที่ PALF/Z-6030 ไม่เห็น ยืนยันว่าไม่มีพันธะเคมีเกิดขึ้นระหว่างกับเส้นใยสับปะรดกับ Z-6030

S. Ochi [22] ศึกษาสมบัติเชิงกลของเส้นใยปอแก้ว (kenaf fiber) และวัสดุเชิงประกอบระหว่าง PLA และเส้นใยปอแก้วและการนำไปใช้ประโยชน์ จากการศึกษาสมบัติทางความร้อน พบว่าความแข็งแรงต่อแรงดึงของเส้นใยปอแก้วลดลงเมื่อนำเส้นใยไปผ่านความร้อนที่ 180 °C เป็นเวลา 60 นาที จึงทำการเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการขึ้นรูปด้วยการกดอัดที่อุณหภูมิ 160 °C โดยเส้นใยในวัสดุเชิงประกอบมีการจัดเรียงตัวแบบทิศทางเดียวกัน (unidirectional fiber-reinforced composites) พบว่าค่าความแข็งแรงต่อแรงดึงและ flexural strength มีค่า 223 และ 254 MPa ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณเส้นใยปอแก้วถึง 50% โดยน้ำหนัก พบว่าความแข็งแรงต่อแรงดึง ค่า flexural strength และ elastic moduli ของวัสดุเชิงประกอบมีค่าเพิ่มขึ้น การสลายตัวทางชีวภาพของ kenaf/PLA composites ทดสอบโดยใช้ garbage-processing machine เป็นเวลา 4 สัปดาห์พบว่าน้ำหนักของ kenaf/PLA composites ลดลง 38%

M A. Sawpan และคณะ [23] ได้ศึกษาการปรับพื้นผิวของเส้นใยกัญชา เพื่อปรับปรุงค่า interfacial shear strength (IFSS) สำหรับใช้ในการเสริมแรงวัสดุเชิงประกอบ polylactide (PLA) และ unsaturated polyester (UPE) เส้นใยถูกปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ อะซีติกแอนไฮไดรด์ มาเลอิกแอนไฮไดรด์และไซเลน พบว่าค่า IFSS ของตัวอย่างเพิ่มขึ้นหลังการปรับผิว ยกเว้นเมื่อเส้นใยถูกปรับผิวด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ค่า IFSS ที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการยึดกันที่ดีของพันธะระหว่าง PLA กับเส้นใยที่ถูกปรับผิวและเพิ่ม PLA transcrystallinity วัสดุเชิงประกอบ PLA ที่มีเส้นใยที่ถูกปรับผิวด้วยอัลคาไลน์ให้ค่า IFSS สูงสุดถึง 11.4 MPa สำหรับวัสดุเชิงประกอบพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวเมื่อใส่เส้นใยกัญชาที่ผ่านการปรับผิวทุกแบบพบว่าค่า IFSS เพิ่มขึ้นทุกกรณี เนื่องจากพันธะเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างเส้นใยกัญชาที่ผ่านการปรับผิวแล้วและพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัวซึ่งยืนยันด้วยผล FT-IR นอกจากนี้ยังพบว่าวัสดุเชิงประกอบพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่ใส่เส้นใยกัญชาที่ปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และไซเลนให้ค่า IFSS สูงสุดถึง 20.3 MPa

SH.Lee และS.Wang [24] ศึกษา PLA/bamboo fibers composites และผลของ lysine-based coupling agent พบว่า สมบัติเชิงกลดีขึ้นเมื่อใส่เส้นใยไผ่และความเสถียรต่อความร้อนของวัสดุเชิงประกอบดีขึ้น

M.S.Huda และคณะ [25] ศึกษาสมบัติของ PLA/recycled cellulose composites ซึ่งเตรียมโดยเทคนิค extrusion และ injection molding พบว่าการเติม filler เข้าไป 30 % โดยน้ำหนักทำให้ความแข็งของวัสดุเชิงประกอบดีขึ้นโดยที่ดีกรีความเป็นผลึก (crystallinity degree) และความเสถียรต่อความร้อน (thermal stability) ไม่เปลี่ยนแปลง

D.Plackett และคณะ [26] เตรียม PLA/jute composites โดยเทคนิค film stacking พบว่าสมบัติการทนต่อแรงดึงของวัสดุเชิงประกอบดีขึ้น แต่ค่าการทนต่อแรงกระแทกและค่าการแตกหักลดลง

2.2 เทคนิคในการวิเคราะห์

2.2.1 ฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) [27-29]

อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี เป็นเทคนิคอย่างหนึ่งที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบพิสูจน์และศึกษาเกี่ยวกับโมเลกุลของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสภาวะของแข็ง ของเหลวหรือก๊าซ โดยโมเลกุลใด ๆ เมื่อดูดกลืนคลื่นแสง

อินฟราเรดที่ความยาวคลื่นเฉพาะจะเกิดการสั่น (vibration) และการหมุน (rotation) ของโมเลกุล ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่เป็นประโยชน์ต่อนักเคมีจะอยู่ในช่วง 4000-400 cm^{-1} ซึ่งจัดเป็นแสงอินฟราเรดช่วงกลาง (Middle IR) มีความถี่ซึ่งตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะโควาเลนซ์ในโมเลกุลของสาร เมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่พอเหมาะจะเกิดการสั่นหรือการหมุนของพันธะของโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสง แล้ววัดแสงที่ส่งผ่านออกมาแสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของความถี่หรือ wave number กับค่าการส่งผ่านของแสง เรียกว่าอินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared Spectrum: IR spectrum) อินฟราเรดสเปกตรัมเป็นข้อมูลเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิดซึ่งแตกต่างจากสารชนิดอื่น โมเลกุลที่มีพันธะต่างชนิดกันจะมีความถี่ของการดูดกลืนคลื่นต่างกัน ทำให้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลของสารนั้นๆว่ามีหมู่ฟังก์ชันอะไรบ้าง ในตำแหน่งไหน ผลการวิเคราะห์สามารถนำไปใช้ประโยชน์จากอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการวิเคราะห์ของผสมพวกไฮโดรคาร์บอนและสารในกลุ่มใกล้เคียงกันสเปคโทรสโคปีสามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ

รูป 2.1 เครื่อง Infrared Spectrometer

การดูดกลืนแสงอินฟราเรดของสารมีลักษณะคือ โมเลกุลหนึ่งๆ จะดูดกลืนแสงที่มีพลังงานพอดีที่ทำให้เกิดการกระตุ้นหนึ่งๆ เท่านั้น แต่แสงอินฟราเรดมีพลังงานต่ำ เมื่อโมเลกุลดูดกลืนแสงจึงทำให้เกิดเพียงการเคลื่อนไหวของพันธะ โดยพันธะแต่ละชนิดจะดูดกลืนแสงที่มีความถี่เฉพาะแตกต่างกันไป การดูดกลืนขนาดพลังงานที่เฉพาะนี้ เรียกว่าเป็น quantized energy ผลของการดูดกลืนพลังงานที่เฉพาะนี้ ทำให้ทราบได้ว่าเป็นการดูดกลืนแสงที่เกิดจากพันธะชนิดใดแต่หากการเคลื่อนไหวของพันธะเป็นการเคลื่อนไหวในลักษณะที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง dipole moment แล้ว จะตรวจไม่พบการดูดกลืนแสงของพันธะนั้น ๆ ยิ่งการเคลื่อนไหวของพันธะที่ก่อให้เกิด dipole moment มากเท่าใดสัญญาณที่ตรวจได้จะยิ่งสูงขึ้นเท่านั้น ลักษณะการสั่นแบ่งเป็น 2 ลักษณะ คือ

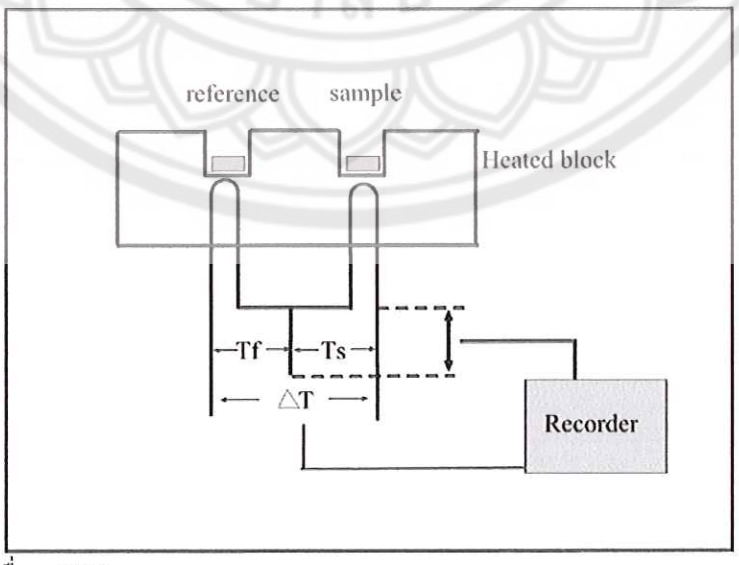
1. การยืด (stretching) เป็นการเปลี่ยนแปลงระยะทางระหว่างอะตอมตามแนวแกนพันธะ แต่มุมของพันธะไม่เปลี่ยนแปลง
2. การงอ (bending) เป็นการสั่นที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของมุมระหว่างอะตอม เช่น การขยับเข้าหากันและแยกกันแบบกรรไกร (scissoring) การเหวี่ยง (rocking) การกระดิก (wagging) การบิด (twisting)

ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดกลืนแสงของสาร ปัจจัยแรก คือ ความอิ่มตัวของพันธะ พันธะที่แข็งแรงกว่าก็จะดูดกลืนแสงที่ค่าความถี่สูง โดยพันธะสาม > พันธะสอง > พันธะเดี่ยว ปัจจัยที่สอง คือ ขนาดอะตอม อะตอมที่มีมวลมาก (ขนาดใหญ่) ทำให้ค่า μ สูง จะดูดกลืนแสงที่ค่าความถี่ต่ำลง $\left(\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right)$ และปัจจัยที่สาม คือ ลักษณะของการสั่น พลังงานที่ใช้ในการยืดพันธะจะสูงกว่าพลังงานที่ใช้ในการงอพันธะ

2.2.2 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry, DSC) [30]

DSC เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ทดสอบวัสดุโดยการวัดค่าพลังงานความร้อนและอุณหภูมิของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพหรือการเปลี่ยนแปลงทางเคมี เช่น การหลอมเหลว การเปลี่ยนสถานะ การเปลี่ยนรูปผลึก การเกิดปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น โดยที่พื้นที่ใต้กราฟที่เกิดขึ้นจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับการเปลี่ยนแปลงความร้อนของตัวอย่าง ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานอะลูมิเนียมที่อยู่ภายในเตาที่ควบคุมอุณหภูมิได้ โดยภายในเตาจะมีสารอ้างอิงซึ่งเป็นจานอะลูมิเนียมเปล่า เพื่อใช้เป็นตัวเปรียบเทียบกับตัวอย่างภายใต้สภาวะเดียวกัน

หลักพื้นฐานของ DSC ก็คือ นำถาด 2 ถาด ถาดแรกเป็นถาดที่บรรจุสารตัวอย่าง (Sample Pan) ถาดที่สองเป็นถาดอ้างอิง (Reference Pan) ซึ่งเป็นถาดเปล่า ไปวางอยู่บนอุปกรณ์ให้ความร้อน (Furnace) ชนิดเดียวกัน ซึ่งวางอยู่ข้าง ๆ กัน ดังแสดงในรูป 2.2 เมื่อเริ่มการทดลอง Furnace จะเริ่มให้ความร้อนแก่ถาดทั้งสอง โดยเครื่อง DSC จะควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้คงที่ เครื่อง DSC จะควบคุมให้ Furnace ทั้งสองเพิ่มอุณหภูมิถาดทั้งสองที่วางแยกกัน ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อนที่เท่ากันตลอดทั้งการทดลอง เนื่องจากถาดทั้งสองมีความแตกต่างกัน คือ Sample Pan มีตัวอย่างพอลิเมอร์อยู่ข้างใน แต่ Reference Pan ไม่มี ทำให้ความร้อนของถาดทั้งสองจะเพิ่มด้วยอัตราที่ไม่เท่ากัน การมีสารตัวอย่างอยู่ข้างในทำให้ Sample Pan มีสสารในปริมาณที่มากกว่า Reference Pan หมายความว่า Furnace ต้องให้ความร้อน Sample Pan มากกว่าที่ให้ Reference Pan เพื่อที่จะคงอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้เท่ากัน ดังนั้น Furnace ที่อยู่ใต้ Sample Pan จะต้องทำงานหนักกว่า Furnace ที่อยู่ใต้ Reference Pan กล่าวคือต้องให้ความร้อนมากกว่าและการวัดความแตกต่างของปริมาณความร้อนจาก Furnace ทั้งสองนี้ ก็คือหน้าที่หลักของเครื่อง DSC



รูป 2.2 ไดอะแกรมของเครื่อง DSC

ความร้อนที่ให้สารตัวอย่าง (Heat Flow) มีค่าสอดคล้องกับพลังงานที่ให้สารตัวอย่างและถูกวัดในหน่วยมิลลิวัตต์ (milliwatts, mW) เมื่อนำค่าพลังงานมาคูณด้วยเวลา ผลลัพธ์ที่ได้คือปริมาณพลังงานที่ถูกแสดงในหน่วย มิลลิวัตต์วินาที (mW.s) หรือ มิลลิจูลล์ (mJ) พลังงานที่ให้สารตัวอย่างมีค่าสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (Enthalpy) ของสารตัวอย่าง เมื่อสารตัวอย่างดูดพลังงาน เรียกว่า Enthalpy มีการเปลี่ยนแปลงแบบ Endothermic และเมื่อสารตัวอย่างคายพลังงาน เรียกว่า Enthalpy มีการเปลี่ยนแปลงแบบ Exothermic เมื่อสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น การหลอมเหลว (Melting) Furnace ต้องให้ความร้อน Sample Pan มากกว่าที่ให้ Reference Pan เพื่อที่จะคุมอุณหภูมิของ Sample Pan และ Reference Pan ให้เท่ากัน ความร้อนจะถูกส่งผ่านไปยัง Sample Pan มากกว่าหรือน้อยกว่าที่ถูกส่งผ่านไปยัง Reference Pan นั้น ขึ้นอยู่กับว่าความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนั้นเป็นแบบ Exothermic หรือแบบ Endothermic

DSC เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย ตั้งแต่ในอุตสาหกรรมเคมี พลาสติก อิเล็กทรอนิกส์ ยานยนต์ อากาศยาน ไปจนถึงอาหารและยา โดยถูกนำไปประยุกต์ใช้ทั้งสำหรับการวิเคราะห์คุณภาพผลิตภัณฑ์และสำหรับงานวิจัย ตัวอย่างของข้อมูลที่สามารถวัดได้จากการใช้เครื่อง DSC เช่น Melting Point (จุดหลอมเหลว) Glass Transition Temperature (Tg, อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว) Oxidation Stability (ความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน) Reaction Kinetics (จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา) หรือ Purity (ความบริสุทธิ์)

2.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลของวัสดุ

2.3.1 การทดสอบแรงดึง (Tensile tesing)

การทดสอบแรงดึงเป็นการทดสอบพื้นฐานที่สุดอย่างหนึ่งที่ใช้ทดสอบสมบัติของวัสดุต่างๆ ปกติการทดสอบแรงดึงจะใช้ชิ้นทดสอบตามแบบมาตรฐาน แต่ขณะเดียวกันก็สามารถใช้ชิ้นทดสอบแบบอื่นที่ทราบค่าพื้นที่หน้าตัดและความยาวเริ่มต้น โดยการทดสอบแรงดึงใช้ในการตรวจวัดพฤติกรรมเชิงกลของวัสดุภายใต้แรงดึงหรือการยืดในแนวแกน ข้อมูลและการคำนวณในการทดสอบแรงดึงโดยทั่วไปได้แก่ ขีดจำกัดการยืดหยุ่น (elastic limit) ร้อยละการยืด (percent elongation) มอดูลัสความยืดหยุ่น (modulus of elasticity) ขีดจำกัดแบบสัดส่วน (proportional limit) ร้อยละการลดลงของพื้นที่หน้าตัด (percent reduction in area) ความแข็งแรงดึง (tensile strength) จุดจำนนหรือจุดคราก (yield point) และความแข็งแรงจำนน (yield strength) เป็นต้น

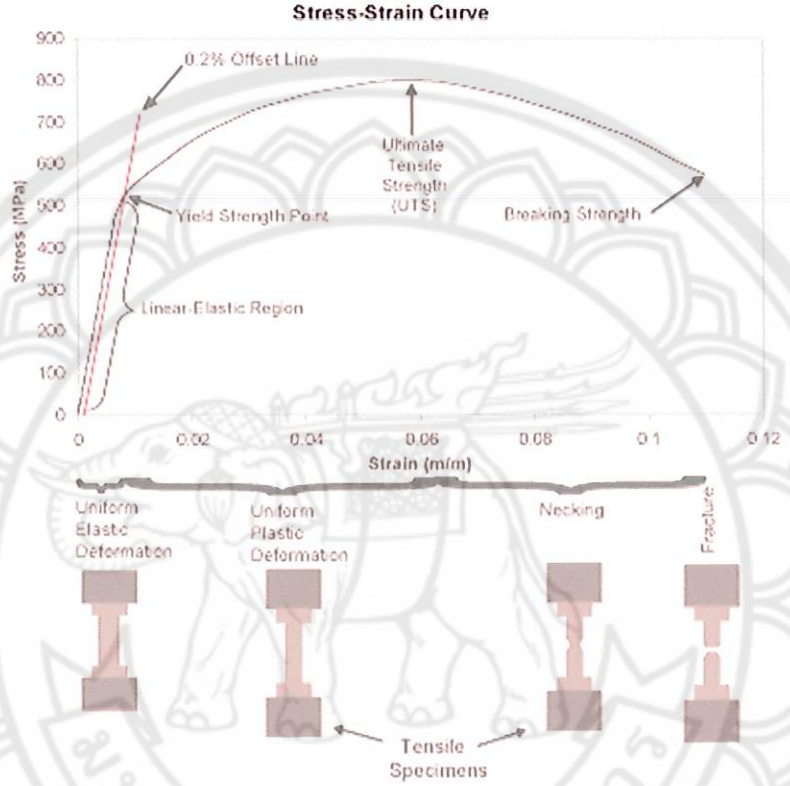
ในการทดสอบแรงดึง แรงเค้น (stress) คำนวณได้จากน้ำหนักดึงจะแทนด้วยสัญลักษณ์ F ในหน่วยของปอนด์กิโลกรัมหรือนิวตัน หารด้วยพื้นที่หน้าตัดชิ้นงาน ความแข็งแรงดึงคิดเป็นน้ำหนักที่ชิ้นทดสอบสามารถทนได้ต่อหน่วยพื้นที่หน้าตัด น้ำหนักเทียบกับพื้นที่หน้าตัดหนึ่งตารางหน่วยเรียกว่า แรงเค้น (stress, σ)

$$\text{แรงเค้น } (\sigma) = \frac{F}{A}$$

ความเครียด (strain) โดยนิยามความเครียดเป็นการยืดอันเนื่องจากแรงดึงทางเดียวที่กระทำกับชิ้นทดสอบ ซึ่งเป็นอัตราการเปลี่ยนแปลงความยาวของชิ้นทดสอบในทิศทางของแรงนั้นเทียบกับความยาวเริ่มต้นของชิ้นทดสอบ ดังนั้นก่อนทำการทดสอบต้องวัดพื้นที่หน้าตัดและระยะทดสอบ เริ่มต้นของชิ้นทดสอบ โดยระยะทดสอบเริ่มต้นจะทำเป็นเครื่องหมายสองจุดบนชิ้นทดสอบ อุปกรณ์วัดการยืดหรือความเครียดจะใช้ในการวัดระยะยืดของชิ้นทดสอบในระหว่างการทดสอบ หรืออาจวัดจากผลต่างของระยะห่างของสองจุดข้างต้น

ผลต่างระหว่างระยะทดสอบเริ่มต้นกับสุดท้ายเรียกว่าระยะยืด (elongation) หน่วยของระยะยืดใช้เป็นนิ้วหรือมิลลิเมตร และถ้านำค่าระยะยืดหารด้วยระยะทดสอบเริ่มต้นเรียกว่าความเครียด ดังนั้นความเครียดสามารถหาได้ดังสมการ

$$\text{ความเครียด (strain, } \varepsilon) = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$



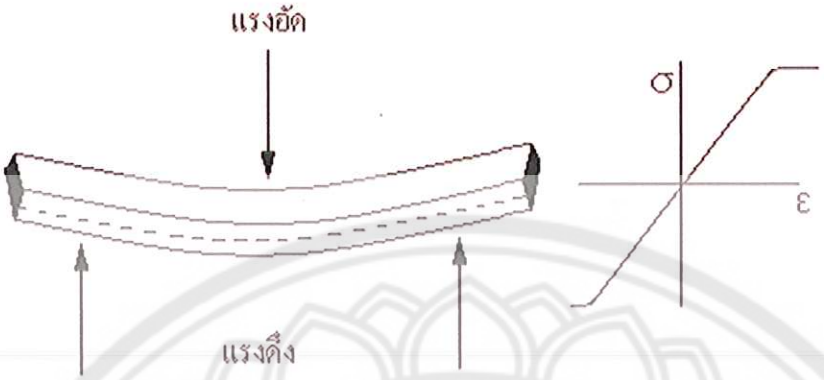
รูป 2.3 กราฟระหว่างแรงเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์หรือวัสดุทั่วไป [31]

2.3.2 การทดสอบแรงดัดโค้ง (Flexural testing)[32]

การทดสอบแรงดัดโค้งหรือแรงดัดงอเป็นอีกวิธีหนึ่งสำหรับการทดสอบแบบอัตราเร็วคงที่ ซึ่งนิยมใช้ในการทดสอบพลาสติกและมักใช้เป็นวิธีประมาณค่าความต้านทานแรงดึงของวัสดุ เนื่องจากวิธีนี้จะไม่ค่อยมีปัญหาซึ่งเกิดจากการเยื้องศูนย์ระหว่างชิ้นงานและเครื่องทดสอบเหมือนการทดสอบแรงดึง นอกจากนี้การกระจายตัวของแนวแรงยังถูกจำกัดอยู่แต่ในบริเวณที่จะเสียหายอีกด้วย อย่างไรก็ตามสภาพของแรงที่เกิดขึ้นทั้งสองประเภทนี้แตกต่างกัน ในการทดสอบแรงดึงนั้น ชิ้นทดสอบจะได้รับแรงที่เท่ากันตลอดพื้นที่หน้าตัด (uniform tension) แต่ในการทดสอบแรงดัดโค้ง ชิ้นทดสอบจะได้รับแรงที่ไม่สม่ำเสมอตลอดพื้นที่หน้าตัด เนื่องจากในสภาวะที่ชิ้นงานถูกดัดงอนั้น ชิ้นงานทดสอบจะได้รับแรงสูงสุดบนผิวผิวหนึ่งและได้รับแรงอัดบนผิวตรงกันข้าม

โดยทั่วไปแล้วการทดสอบนี้เหมาะสำหรับการทดสอบพลาสติกที่มีลักษณะแข็งเปราะ แต่ไม่เหมาะสำหรับพลาสติกอ่อนที่สามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างภายใต้แรงดัดได้มาก เนื่องจากสมการที่ใช้ในการคำนวณของสภาพการดัดงอนี้จะถูกต้องในกรณีที่การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุในระดับต่ำ วัสดุแสดงความสัมพันธ์

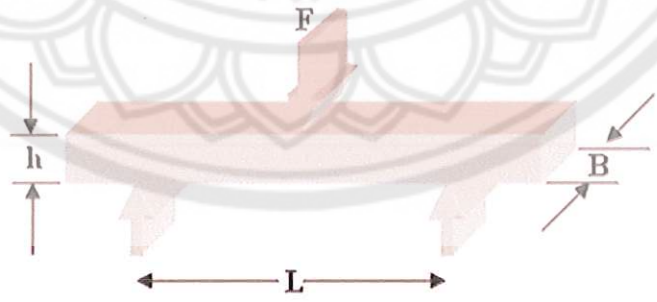
ระหว่างความเค้นและความเครียดแบบเชิงเส้นและอยู่ภายใต้แรงดัดโค้งล้วนๆ เท่านั้น ดังนั้นโดยทั่วไปมักจะไม่ใช้ทดสอบที่ระดับความเครียดเกิน 5%



โดยทั่วไป การทดสอบการดัดโค้งแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่การดัดงอแบบ 3 จุด (three-pointed bending) และการทดสอบแบบ 4 จุด (four-pointed bending)

การทดสอบการดัดงอแบบ 3 จุด

การทดสอบแบบนี้เป็นการให้แรงกระทำที่จุดกึ่งกลางของชิ้นงานทดสอบและจุดรับรองในทิศทางตรงกันข้ามบริเวณปลายทั้งสองด้านที่มีระยะห่างจากจุดกึ่งกลางเท่ากัน เหมาะสำหรับการทดสอบพลาสติกที่เปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ต่ำ หัวกดที่ใช้ให้แรงกระทำและชุดรองรับมีลักษณะเป็นใบมีดมน (round knife edges) หรือเพลาโลหะแข็งก็ได้ รัศมีของหัวกดและชุดให้แรงกระทำต้องมีรัศมีอย่างต่ำ 3.2 มิลลิเมตรและมีรัศมีสูงสุดไม่เกิน 4 เท่าของความหนาชิ้นงานทดสอบสำหรับหัวกดและ 1.5 เท่าของความหนาชิ้นทดสอบสำหรับชุดรองรับ การที่ชุดกดและชุดรองรับต้องมีลักษณะเป็นผิวโค้งที่จุดสัมผัสดังกล่าวเพื่อเป็นการลดความเข้มของความเค้น (stress concentration) ที่อาจเกิดขึ้นบริเวณจุดสัมผัสดังกล่าวและอาจทำให้ชิ้นงานเกิดการแตกหักบริเวณจุดสัมผัสนั้น นอกจากนี้ระยะห่างระหว่างจุดรองรับทั้งสองสามารถกำหนดได้จากอัตราส่วนของระยะห่างระหว่างจุดรองรับทั้งสองกับความหนาของชิ้นทดสอบโดยมีค่าได้ระหว่าง 16:1 ถึง 60:1



รูป 2.5 การทดสอบการดัดงอแบบ 3 จุด

ตาราง 2.1 สูตรการคำนวณในการทดสอบแรงดัดงอแบบ 3 จุด

พื้นที่หน้าตัด	สี่เหลี่ยม	ทรงกระบอก
ความแค้น	$\sigma = \frac{3FL}{2Bh^2}$	$\sigma = \frac{8FL}{\pi D^3}$
ความแครียด	$\varepsilon = \frac{6Yh}{L^2}$	$\varepsilon = \frac{6YD}{L^2}$
มอดูลัส	$E = \frac{L^3}{4Bh^3}\left(\frac{F}{Y}\right)$	$E = \frac{4L^3}{3\pi D^4}\left(\frac{F}{Y}\right)$

โดยที่ F คือ แรงกระทำ

L คือ ระยะห่างระหว่างจุดรองรับที่ปลายทั้งสองด้าน (span length)

h คือ ความหนา

B คือ ความกว้าง

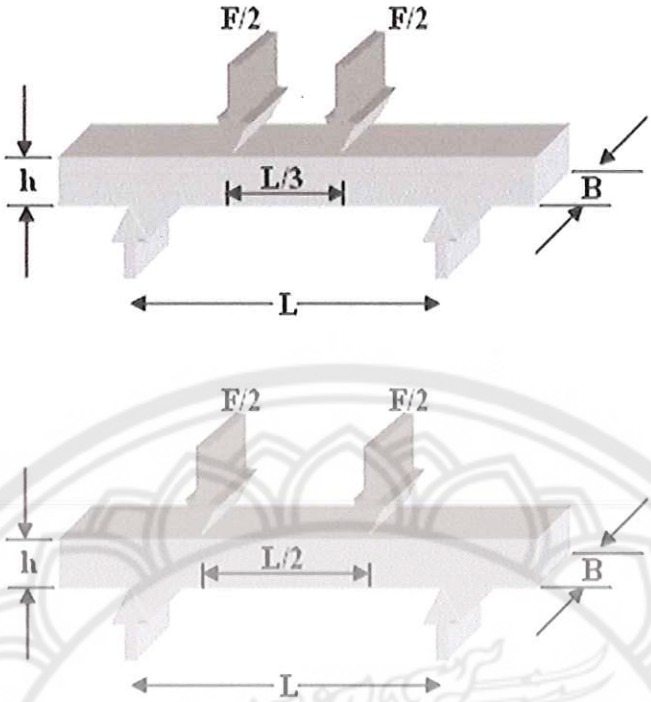
Y คือ ระยะการดัดงอของชิ้นงาน

D คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกระบอกต้น

ดังนั้นอัตราส่วนระหว่าง F และ Y ในวงเล็บจะเท่ากับความชันในช่วงแรกของกราฟที่ความสัมพันธ์ระหว่างแรงและระยะการดัดงอของชิ้นงานในช่วงแรกที่กราฟยังเป็นเส้นตรง

การดัดงอแบบ 4 จุด

การทดสอบแบบนี้เป็นการให้แรงกระทำที่ 2 จุดในบริเวณกึ่งกลางของชิ้นทดสอบและจุดรองรับในทิศทางตรงกันข้ามบริเวณปลายทั้งสองด้านที่มีระยะห่างจากจุดกึ่งกลางเท่ากัน เหมาะสำหรับการทดสอบวัสดุที่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างสูงกว่าในกรณีของการทดสอบการดัดงอแบบ 3 จุด หัวกดที่ให้ภาระและชุดรองรับมีลักษณะเป็นใบมีดมนหรือเพลาโลหะแข็งเช่นเดียวกับการทดสอบแบบ 3 จุด แต่รัศมีของหัวกดและชุดให้ภาระจะมีค่าเท่ากันโดยจะต้องมีรัศมีอย่างต่ำ 3.2 มิลลิเมตร และมีรัศมีสูงสุดไม่เกิน 1.5 เท่าของความหนาของชิ้นงานทดสอบ ระยะห่างระหว่างชุดกดและชุดรองรับในการทดสอบสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทคือ แบบ 1/3 และแบบ 1/4 การจัดระยะ 1/3 หมายถึง ระยะห่างระหว่างจุดรองรับ-จุดกดและระหว่างจุดกดทั้งสองมีค่าเท่ากันคือ 1/3 ของระยะห่างระหว่างจุดรองรับทั้งสอง ในขณะที่การจัดระยะแบบ 1/4 หมายถึงระยะห่างระหว่างจุดรองรับและจุดกดมีค่าเท่ากับ 1/4 ของระยะห่างระหว่างจุดรองรับทั้งสอง ในขณะที่ระยะห่างระหว่างจุดกดทั้งสองเท่ากับ 2/4 เท่าของระยะห่างระหว่างจุดรองรับทั้งสอง ทั้งนี้ระยะห่างระหว่างจุดรองรับทั้งสองหรือระยะสแปนสามารถกำหนดได้โดยจาก อัตราส่วนของระยะห่างระหว่างจุดรองรับทั้งสองกับความหนาของชิ้นงานทดสอบโดย มีค่าได้ระหว่าง 16 : 1 ถึง 60 : 1



รูป 2.6 การทดสอบการดัดงอแบบ 4 จุด

ตาราง 2.2 สูตรการคำนวณในการทดสอบแรงดัดงอแบบ 4 จุด

พื้นที่หน้าตัด	สี่เหลี่ยม		ทรงกระบอก	
	1/3 ของระยะสแปน	1/4 ของระยะสแปน	1/3 ของระยะสแปน	1/4 ของระยะสแปน
ความเค้น	$\sigma = \frac{FL}{Bh^2}$	$\sigma = \frac{3FL}{4Bh^2}$	$\sigma = \frac{16FL}{3\pi D^3}$	$\sigma = \frac{4FL}{\pi D^3}$
ความเครียด	$\varepsilon = \frac{4.70Yh}{L^2}$	$\varepsilon = \frac{4.36Yh}{L^2}$	$\varepsilon = \frac{4.70YD}{L^2}$	$\varepsilon = \frac{4.36YD}{L^2}$
มอดูลัส	$E = \frac{0.21L^3}{Bh^3}\left(\frac{F}{Y}\right)$	$E = \frac{0.17L^3}{Bh^3}\left(\frac{F}{Y}\right)$	$E = \frac{1.12L^3}{\pi D^4}\left(\frac{F}{Y}\right)$	$E = \frac{0.91L^3}{\pi D^4}\left(\frac{F}{Y}\right)$

โดยที่ F คือ แรงกระทำ

L คือ ระยะห่างระหว่างจุดรองรับที่ปลายทั้งสองด้าน (span length)

h คือ ความหนา

B คือ ความกว้าง

Y คือ ระยะการดัดงอของชิ้นงาน

D คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของทรงกระบอกต้น

ลักษณะชิ้นงานสำหรับการทดสอบการดัดงอทั้งแบบ 3 จุดและ 4 จุดนั้นจะอยู่ในลักษณะของคาน โดยอาจจะมีพื้นที่หน้าตัดเป็นรูปวงกลมหรือสี่เหลี่ยมก็ได้ แต่ส่วนใหญ่แล้วจะมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยม ในการเตรียมชิ้นงานนั้น ชิ้นงานที่ได้จะต้องมีขนาดตรงตามที่กำหนดไว้ พื้นผิวจะต้องมีความขนานและไม่มีจุดบกพร่องที่เกิดขึ้นจากกระบวนการเตรียมชิ้นงานทดสอบ นอกจากนี้สำหรับวัสดุบางประเภท เช่น เซรามิก บริเวณขอบของชิ้นงานอาจจะมีการทำให้มนโค้งหรือปาดทำมุม (chamfer) เพื่อลดความเข้มของความเค้นในบริเวณดังกล่าว

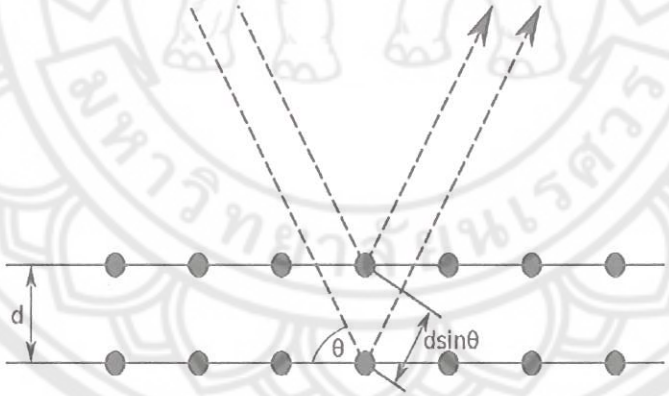
ชิ้นงานในการทดสอบแรงดัดโค้งจะไม่ถูกจับยึดแต่อย่างใด แต่จะถูกวางอยู่ตรงกลางบนแท่นรองรับ ระหว่างจะรับแรงสองจุด จากนั้นชิ้นงานจะถูกกดด้วยแท่นกดจากด้านบนซึ่งจะมีจำนวนจุดรองรับแรงกดขึ้นอยู่กับลักษณะของการทดสอบ โดยจุดรองรับในการส่งผ่านแรงกดชิ้นงานทุกจุดจะต้องมีความโค้งมนเพื่อลดความเข้มความเค้นในบริเวณนั้น ซึ่งอาจจะส่งผลให้ชิ้นงานทดสอบเกิดการแตกหักในบริเวณจุดกดนั้นได้ นอกจากนี้จุดรับแรงกดทั้งหมดสามารถที่จะเป็นแบบยึดติดโดยไม่สามารถหมุนได้ หรืออาจจะมีลักษณะที่หมุนตัวได้บ้างเพื่อที่จะลดแรงเสียดทานระหว่างชิ้นงานทดสอบและจุดรองรับ ซึ่งจะมีผลต่อผลการทดสอบได้

2.4 เทคนิค Small และ Wide-Angle X-ray Scattering (SAXS and WAXS)

เทคนิค X-ray scattering เป็นเทคนิคที่นำมาใช้ศึกษาโครงสร้าง ข้อมูลที่ได้จะรวมถึง การระบุเฟสคุณภาพ ขนาดผลึก ร้อยละความเป็นผลึก การแพคโมเลกุลและ order การจัดเรียงโมเลกุลและ โครงสร้างอสัณฐาน [33].

SAXS เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาระดับนาโนเมตร โดยทำการทดลองที่มุมเล็ก (โดยทั่วไป 0.1 - 10°) ข้อมูลที่ได้บอกเกี่ยวกับรูปร่างและขนาดของแมคโครโมเลกุล ระยะห่างระหว่าง order ขนาดรูพรุน และอื่นๆ [34] SAXS ใช้บอกขนาดและรูปร่างของช่องว่างหรือเส้นใยและยังสามารถใช้คำนวณหา lamellar spacing ในพอลิเมอร์ชนิดนิด crystalline ได้อีกด้วย [33]

WAXS ใช้บอกลักษณะของ crystalline phase ร้อยละความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ดีกรีความสมบูรณ์และการจัดเรียงผลึก โดยใช้หลักการสมการของ Bragg [35] ในการทดลองสามารถทำทั้ง SAXS และ WAXS ไปพร้อมกันได้ โดยปรับระยะห่างระหว่าง ตัวอย่างและ detector โดยระยะระหว่างตัวอย่างและ detector ของ WAXS จะสั้นกว่าดังนั้นจะพบ diffraction maxima ที่มุมใหญ่กว่า



รูป 2.7 Bragg diffraction. Two beams with identical wavelength and phase approach a crystalline solid and are scattered off two different atoms within it. The lower beam traverses an extra length of $2d\sin\theta$. Constructive interference occurs when this length is equal to an integer multiple of the wavelength of the radiation [36]

รูป 2.7 แสดงลักษณะการกระเจิง สำหรับ crystalline solid คลื่นถูกกระเจิงจาก lattice planes โดยระยะห่างระหว่าง interplanar distance *d* โดยอิสระต่อกัน เมื่อคลื่นถูกกระเจิงเป็นแบบ constructive จะยังคงให้ลักษณะ in phase เมื่อ path length ของแต่ละคลื่นเท่ากับเลขจำนวนเต็มเป็นจำนวนเท่าของความ

ยาวคลื่น ความแตกต่างของ path ระหว่างสองคลื่น หากเป็นไปตาม constructive interference จะทำให้ได้ $2d\sin\Theta$, เมื่อ Θ คือ the scattering angle ซึ่งนำไปสู่ Bragg's law ซึ่งใช้อธิบายการเกิด constructive interference จาก crystallographic planes (*h*, *k*, and *l*) [36 3] ของ crystalline lattice

2.5 การวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิก (Dynamic Mechanical Thermal Analysis)[29]

Dynamic Mechanical Analysis (DMA) หรือการวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิกหมายถึงเทคนิคการทดสอบประเภทหนึ่งหรือเครื่องมือทดสอบที่ใช้วัดค่าสมบัติทางกายภาพของของแข็งและพอลิเมอร์หลอมเหลวเพื่อให้ได้ค่ามอดูลัสและแดมปิ้ง โดยสามารถกำหนดให้วัดค่าแรง ความเค้น ความเครียด ความถี่และอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังหมายถึงสมบัติทางรีโอโลยีของของแข็งและ Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) หรือการวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิกและความร้อน เมื่อใช้งานร่วมกับข้อมูลด้านการตอบสนองต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง

เครื่องทดสอบ DMA นั้นจะให้แรงที่แกว่งไปมา (ความเค้น) แล้วทำการบันทึกการตอบสนองแบบที่แกว่งไปมาของตัวอย่างที่เกิดขึ้น โดยค่ามอดูลัสจะคำนวณจากการตอบสนองแบบยืดหยุ่น ตัวอย่างเช่น ตัวอย่างตอบสนองประสานกัน (in phase) กับความเค้นแบบวงรอบที่ป้อนเข้า ส่วนค่าแดมปิ้งจะคำนวณจากการตอบสนองแบบหนืด ตัวอย่างเช่น ตัวอย่างตอบสนองไม่ประสาน (out of phase) กับความเค้นแบบวงรอบที่ป้อนเข้า โดยตัวอย่างจะถูกจับยึดในตำแหน่งระหว่างอุปกรณ์จับยึดสองชุดหรือชิ้นส่วนที่ช่วยจำกัดขอบเขต จากนั้นแรงที่แกว่งไปมา (ไดนามิก) จะถูกให้แก่ตัวอย่างทดสอบโดยการใช้มอเตอร์ไฟฟ้าในการเคลื่อนที่แบบหมุนรอบ ตัว (ไปและกลับ) หรือเชิงเส้น (ขึ้นและลง) โดยจำกัดค่าความถี่ (ความเร็วของการแกว่ง) และแรง (พลังงานที่ป้อนเข้ายังตัวอย่าง) ความเค้น (ระยะการเคลื่อนที่) ที่เกิดขึ้นจะถูกวัดค่าโดยอุปกรณ์ LVDT แต่สามารถใช้ทรานสดิวเซอร์วัดแรงได้เช่นกัน โดยทั่วไปจะสร้างเส้นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ามอดูลัสสะสม (Storage Modulus) และ Tan Delta (แดมปิ้ง) กับอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังใช้คำนวณค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว Tg (การเปลี่ยนผ่านคล้ายแก้ว หรือการหลอมเหลวของส่วนอสัณฐาน) และค่าการเปลี่ยนผ่านบีต้า (การลดลงของมอดูลัสที่อุณหภูมิต่ำ) ตัวอย่างที่ทดสอบได้แก่ แท่งทดสอบของแข็งตามมาตรฐาน ASTM/แผ่นฟิล์ม/เส้นใย พอลิเมอร์หลอมเหลว ของไหล

วิธีทดสอบ มีหลายวิธี ได้แก่

1. สแกนอุณหภูมิ: ค่ามอดูลัสและแดมปิ้งจะถูกบันทึกเมื่อชิ้นงานถูกให้ความร้อน
2. สแกนความถี่: ค่ามอดูลัสและแดมปิ้งจะถูกบันทึกเมื่อชิ้นงานถูกสั่นสะเทือนที่ความเร็วเพิ่มขึ้น
3. สแกนความเค้น: ค่ามอดูลัสและแดมปิ้งจะถูกบันทึกเมื่อชิ้นงานถูกให้ความเค้นเพิ่มขึ้น
4. สแกนความเครียด: ค่ามอดูลัสและแดมปิ้งจะถูกบันทึกเมื่อชิ้นงานถูกให้ความเครียดเพิ่มขึ้น

5. การทดสอบการเปลี่ยนผ่าน (ไม่มีการสั่นแกว่งไปมา): การทดสอบการคืบตัว-การคลายตัวของความเค้น และการคืนตัวของความเค้น
6. สแกนทวีคูณ: การรวมกันของวิธีทดสอบด้านบน

บทที่ 3
การดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์

เครื่องแก้ว	ขนาด
1. บีกเกอร์	500 และ 1000 cm^3
2. กระบองตวง	10 และ 100 ml
3. หลอดหยด	
4. แท่งแก้วคนสาร	-
5. จานเพาะเชื้อ	

เครื่องมือวิทยาศาสตร์	บริษัท	รุ่น
1. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง	Sartorius	-
2. Heater	IKA	C-MAG HS 7
3. ตู้อบแบบธรรมดา		
4. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	Perkin Elmer	Spectrum GX
5. เครื่องผสมสองลูกกลิ้ง (Two roll mill)	ภิรมย์โอสาร	MGLRM-110-3E
6. เครื่องขึ้นรูปชิ้นงานด้วยแรงอัด (Compression)	หงษ์ยาวไทย	SYR 06
7. เครื่องทดสอบความแข็งแรงต่อแรงดึง (Tensile)	Time Grouping	WDW – 5E
8. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)	Leo	1455VP
9. เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC)	Mettler-Toledo	DSC1
10. เครื่อง Digitronic Micrometer	MOORE&WRIGHT	201Series
11. เครื่องทดสอบ Dynamic Mechanical Analyser	Mettler-Toledo	
12.		

อุปกรณ์อื่นๆ

1. แผ่นพลาสติกใส
2. ถุงพลาสติก
3. ที่คีบ
4. เกรียงโลหะผสม
5. แปรงทองเหลือง

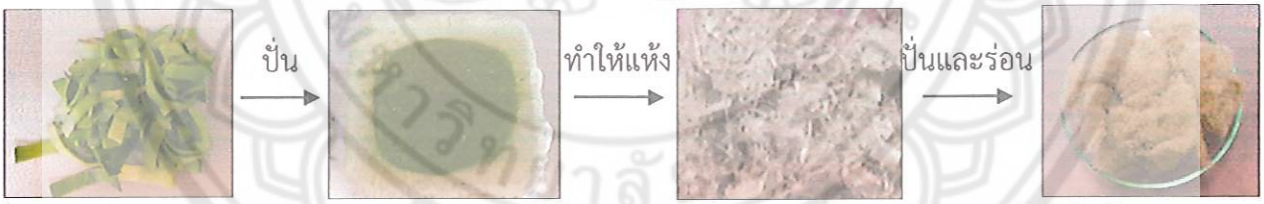
6. แผ่นแม่พิมพ์โลหะ (mold) หนาขนาด 1 และ 3 มิลลิเมตร
7. เครื่องปั่นเส้นใย
8. ถาดโลหะ

3.2 สารเคมี

สารเคมี	บริษัท
1. Sodium hydroxide (NaOH) Analytical reagent grade	Ajax
2. Polylactic acid (PLA) grade 5060B MW=136,357 g/mol	Nature work LLC
3. Acetic acid (CH_3COOH) Analytical reagent grade	J.T.Beaker
4. Ethanol (C_2H_5OH) Commercial grade	ALDRICH
5. γ-(Aminopropyl) triethoxy silane (APS)	ALDRICH
6. γ-Methacrylate propyl trimethoxy silane (A174)	ALDRICH
7. 3-Glycidyloxypropyl trimethoxy silane (GPS)	ALDRICH

3.3 การเตรียมเส้นใยจากใบสับปะรดสด

นำใบสับปะรดสดล้างน้ำเปล่าให้สะอาด ตัดใบสับปะรดสดให้มีความยาว 6 มิลลิเมตร จากนั้นนำไปปั่นพร้อมน้ำสะอาดด้วยเครื่องปั่นเส้นใยนาน 10 วินาที กรองและแยกเอาเฉพาะกากและเส้นใย ซึ่งเส้นใยที่ได้จะเรียกว่า เส้นใยหยาบ นำเส้นใยหยาบทำให้แห้ง ณ อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 วัน จากนั้นนำเส้นใยหยาบแห้งมาทำการปั่นด้วยเครื่องปั่นเส้นใยแห้งที่อัตราเร็ว 25,000 rpm เป็นเวลา 1นาที กรองและร่อนเพื่อแยกเอาเฉพาะเส้นใยแห้งออกจากสิ่งเจือปนอื่น



รูป 3.1 การเตรียมเส้นใยใบสับรดจากใบสับปะรดสด

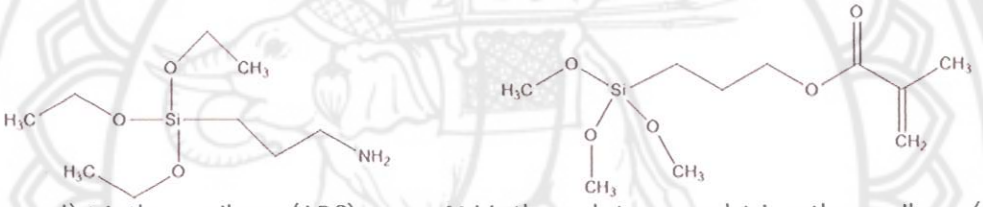
3.4 การปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

นำเส้นใยใบสับปะรดแห้งอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงแช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4%โดยน้ำหนัก นาน 3 ชั่วโมง กรองและล้างเส้นใยใบสับปะรดด้วยน้ำกลั่น 1 ลิตร กรองและนำเส้นใยที่ได้อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

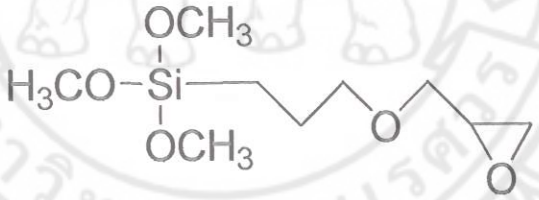
รูป 3.2 เส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนัก

3.5 การปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายไซเลน

นำเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการอบแล้วแช่ในสารละลายไซเลน เข้มข้นต่างๆ เช่น 1, 2, 3% โดยน้ำหนัก โดยมีตัวทำละลายเป็นของผสมระหว่าง ethanol : water อัตราส่วน 6:4 และปรับ pH ให้เป็น 3.5 ด้วย acetic acid จากนั้นนำเส้นใยแช่เป็นเวลาต่างๆ พร้อมทั้งกวนในขณะที่ทำการแช่เส้นใยในสารละลายด้วยอัตราเร็ว 1 rpm กรองและนำเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในงานวิจัยนี้ใช้ไซเลน ที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน 3 ชนิดดังแสดงในรูป 3.3



γ-(Aminopropyl) triethoxy silane (APS) γ-Methacrylate propyl trimethoxy silane (A174)



3-Glycidyloxypropyl trimethoxy silane (GPS)

รูป 3.3 โครงสร้างของไซเลนทั้ง 3 ชนิด

3.6 การเตรียมชิ้นงานเพื่อใช้ในการทดสอบสมบัติต่างๆ

นำเส้นใยใบสับปะรดทั้งที่ไม่ผ่านการปรับผิวและผ่านการปรับผิวด้วยสารเคมีมาผสมกับเม็ดพลาสติก PLA ตามอัตราส่วนของเส้นใยใบสับปะรดแห้ง (0, 5, 10 และ 20%โดยน้ำหนัก) ด้วยเครื่องผสมแบบให้ความร้อนชนิด 2 ลูกกลิ้ง โดยใช้ความเร็วลูกกลิ้งหน้า 3 rpm และลูกกลิ้งหลัง 4 rpm อุณหภูมิของลูกกลิ้งหน้า 165±5 องศาเซลเซียสและอุณหภูมิลูกกลิ้งหลัง 90±5 องศาเซลเซียส ใช้ระยะเวลาในการผสม 25-30 นาที จากนั้นนำคอมโพสิตที่ได้มาทำการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องกดอัด (compression molding) ให้มีความหนา 1 และ 3 มิลลิเมตร โดยใช้อุณหภูมิในการกดอัด 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที และ 10 นาที ตามลำดับ โดยใช้ความดันในการกดอัดที่ 110 kg/cm^3 จากนั้นทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเรียก non isothermal crystallization นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังได้เตรียมตัวอย่างแบบ isothermal crystallization โดยหลอม

ตัวอย่างที่ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นทำให้เย็นลงมาที่ 100 องศาเซลเซียส และคงไว้เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง

3.7 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของเส้นใยใบสับปะรด

นำเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (pretreated PALF) และปรับผิวด้วยสารละลายไซเลน 3 ชนิด อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำมาใส่ลงใน mortar บดเพื่อทำการกระจายเส้นใย เติม KBr ประมาณ 200 mg ผสมให้เข้ากันแล้วนำไปอัดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่อง Hydraulic press จากนั้นนำมาทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของเส้นใยด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) บริษัท Perkin Elmer รุ่น Spectrum GX (โดย scan ทั้งหมด 16 ครั้ง) ช่วงเลขคลื่น 4,000-400 cm^{-1}

3.8 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดและวัสดุเชิงประกอบ

เทคนิค DSC

นำพอลิแลคติกแอซิดและวัสดุเชิงประกอบที่ได้จากการอัดขึ้นรูป มาตัดแล้วชั่งให้มีน้ำหนักอยู่ระหว่าง 10-15 มิลลิกรัม จากนั้นนำชิ้นงานใส่ลงไปใน Aluminum pan จากนำไปวิเคราะห์สมบัติด้านความร้อนโดยใช้เทคนิค DSC ตามสภาวะต่างๆ โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์มี 2 สภาวะ ดังนี้

-แบบที่ 1 non isothermal

ให้ความร้อนจาก 25 - 200°C อัตราเร็ว 5°C/min คงไว้ที่ 200°C เป็นเวลา 5 นาที จากนั้นทำให้เย็นลงจาก 200°C - 25°C ด้วยอัตรา 50°C/min และให้ความร้อนอีกครั้งจาก 25 - 200°C อัตราเร็ว 5°C/min

-แบบที่ 2 isothermal

ให้ความร้อนจาก 25 - 200°C อัตราเร็ว 5°C/min คงไว้ที่ คงไว้ที่ 200°C เป็นเวลา 5 นาที ลดอุณหภูมิลงเป็น 120 °C และคงไว้ที่ 120°C เป็นเวลา 2 และ 6 ชั่วโมง จากนั้นทำให้เย็นลงจาก 120°C - 25°C ด้วยอัตรา 50°C/min และให้ความร้อนอีกครั้งจาก 25 - 200°C อัตราเร็ว 5°C/min

เทคนิค TGA

นำพอลิแลคติกแอซิดและวัสดุเชิงประกอบที่ได้จากการอัดขึ้นรูป มาตัดแล้วชั่งให้มีน้ำหนักอยู่ระหว่าง 10-15 มิลลิกรัม จากนั้นนำชิ้นงานใส่ลงไปใน Aluminum pan จากนำไปวิเคราะห์สมบัติด้านความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA โดยให้ความร้อนจาก 40-670 °C อัตราเร็ว 10°C/min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และ 670-800 °C อัตราเร็ว 20°C/min ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน

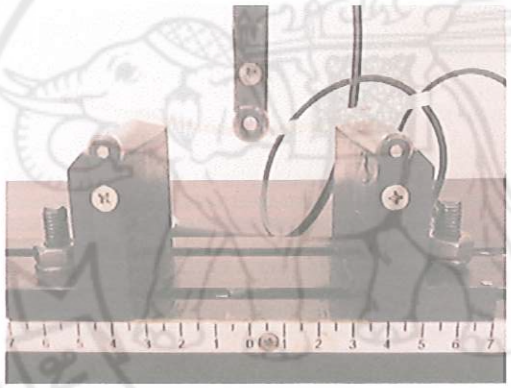
3.9 การทดสอบความทนต่อแรงดึง

นำแผ่นวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องกดอัดที่มีความหนา 1 mm ตัดให้ได้ขนาดตามการทดสอบ ASTM D638 type I ด้วยเครื่อง Tensile ยี่ห้อ Time Grouping โดยใช้ load cell 1kN, อัตราเร็วในการดึง 5 mm/min และ gauge length 50 mm จำนวนชิ้นงานที่ใช้ทดสอบ 7 ชิ้น จากนั้นนำบริเวณรอยแตกของชิ้นงาน มาทำการศึกษาสัณฐานวิทยาต่อไป

รูป 3.4 ชิ้นงานสำหรับการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

3.10 การทดสอบความทนต่อแรงดัดโค้ง

นำแผ่นวัสดุเชิงประกอบที่ผ่านการอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องกดอัดที่มีความหนา 3 mm ตัดให้ได้ขนาดตามการทดสอบ ASTM D 790 (3-point bending) ด้วยเครื่อง Tensile โหมด compression ยี่ห้อ Time Grouping โดยใช้ load cell 1kN, อัตราเร็วในการกด 1 mm/min และ gauge length 48 mm จำนวนชิ้นงานที่ใช้ทดสอบ 7 ชิ้น จากนั้นนำบริเวณรอยแตกของชิ้นงาน มาทำการศึกษาสัณฐานวิทยาต่อไป



รูป 3.5 การทดสอบแรงดัดโค้ง

3.11การศึกษาสมบัติวิสโคอีลาสติก

ชิ้นงานที่ได้จากการขึ้นรูปโดยการอัดหนา 3 มิลลิเมตร มาตัดให้มีขนาดกว้าง 1.3 เซนติเมตร ยาว 3.5 เซนติเมตร แล้วนำมาวัดขนาดความกว้างและความหนาอย่างละ 3 จุด เพื่อหาความกว้างและความหนาเฉลี่ย นำมาทดสอบด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Thermal Analyser โหมด single cantilever โดยทำการศึกษา Temperature sweep ให้ความร้อนกับชิ้นงานจากอุณหภูมิ 35 - 130 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 2 องศาเซลเซียสต่อนาทีทิ้งไว้ที่ 130 องศาเซลเซียสนาน 5 นาที ที่ความถี่ 1 เฮิรตซ์ แอมปลิจูด 15 ไมโครเมตร

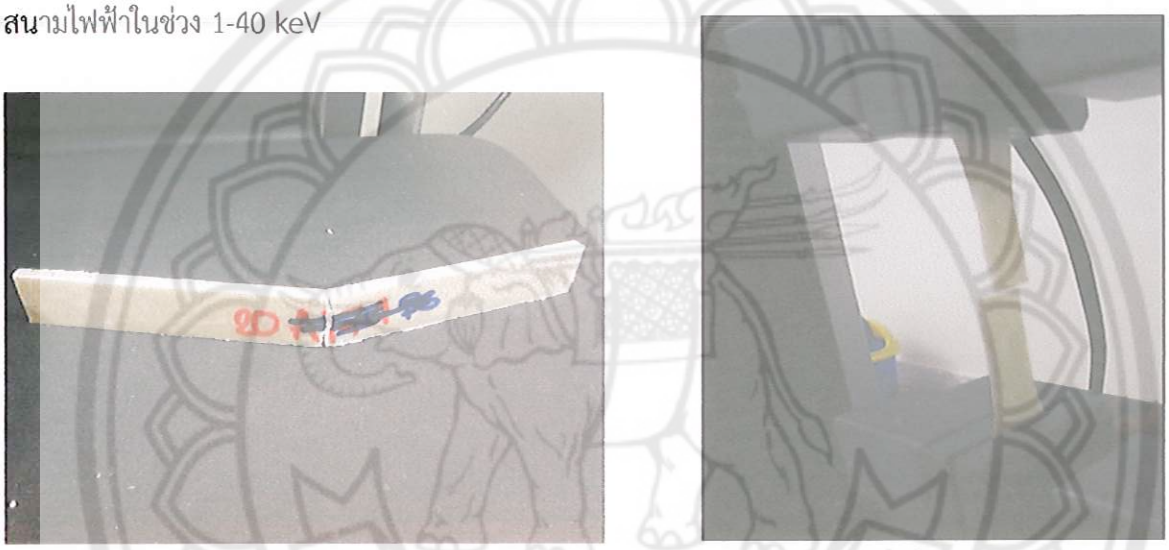
3.12 Small-angle X-ray Scattering (SAXS) และ Wide-angle X-ray Scattering (WAXS)

การทดลอง SAXS และ WAXS ใช้ศึกษาโครงสร้างลาเมลลาร์ การจัดเรียงตัวและโครงผลึก ของ PLA และ PLA composites โดยดูผลของ การปรับผิวและการจัดเรียงเส้นใยที่มีต่อโครงผลึก และ long period ของ PLA ทั้งสองเทคนิคทำการทดลองที่ beam line BL1.3W: SAXS สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอนแห่งชาติ (องค์การมหาชน) จังหวัดนครราชสีมา ประเทศไทย สำหรับ detector ที่ใช้สำหรับเทคนิค SAXS คือ

CCD (Mar SX165) และสำหรับเทคนิค WAXS คือ Phosphore (Mar 345 Image Plate) ระยะห่างระหว่างตัวอย่างถึง detector สำหรับเทคนิค SAXS และสำหรับเทคนิค WAXS คือ 2500 mm และ 140 mm ตามลำดับ เวลาที่ใช้สำหรับเทคนิค SAXS และ WAXS คือ 200s และ 120s ตามลำดับ

3.13 การศึกษาสัณฐานวิทยาของเส้นใยใบสับปะรดและวัสดุเชิงประกอบ

นำเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิว และชิ้นงานหลังการทดสอบความทนต่อแรงดึงและความทนต่อแรงดัดโค้ง โดยตัดบริเวณรอยแตกของชิ้นงานโดยระยะห่างจากรอยแตกประมาณ 2 มิลลิเมตร จากนั้นนำตัวอย่างติดบน stub ด้วยคาร์บอนเทปและฉาบผิวด้วยทองคำ และทำการศึกษาสัณฐานวิทยาลักษณะผิวของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารเคมีและไม่ผ่านการปรับผิวและรอยแตก (fracture surface) ของวัสดุเชิงประกอบ ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) รุ่น Leo 1455vp ที่สนามไฟฟ้าในช่วง 1-40 keV



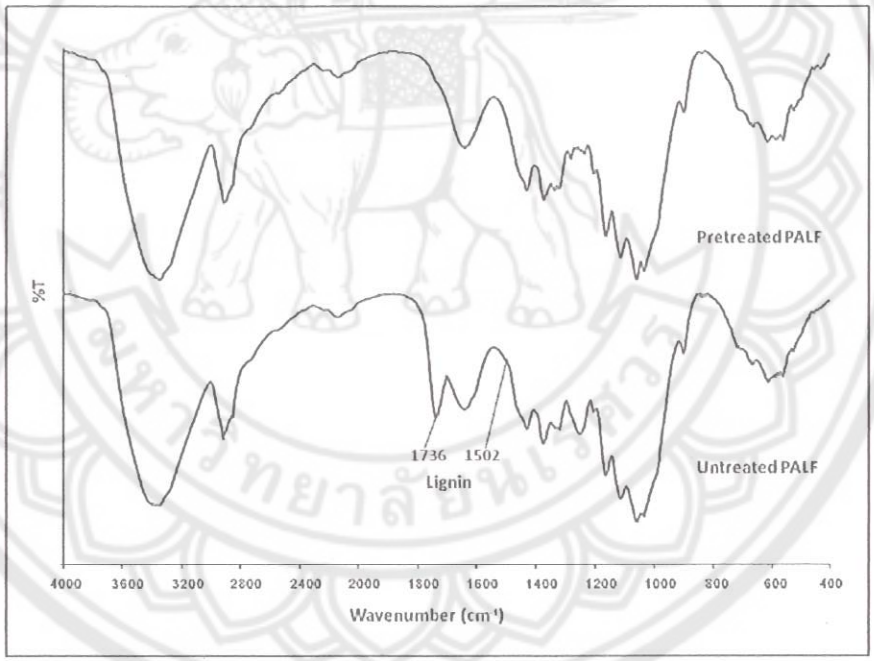
(a) (b)

รูป 3.6 ชิ้นงานหลังการทดสอบ (a) ความทนต่อแรงดึง (b) ความทนต่อแรงดัดโค้ง

บทที่ 4
ผลการดำเนินงานวิจัย

4.1 การปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยวิธีทางเคมี

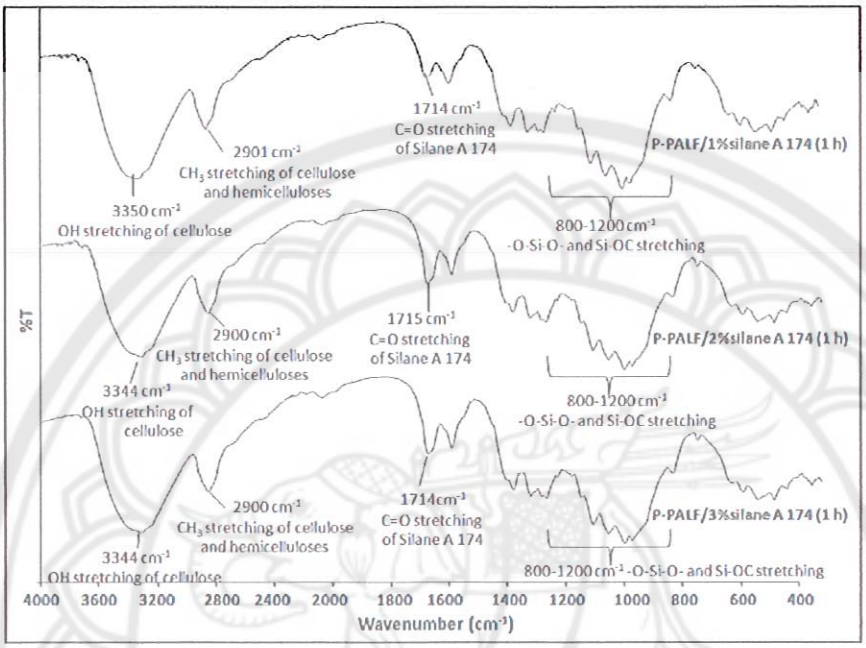
การศึกษาการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารเคมีในงานวิจัยนี้ได้แก่ alkali และ Silane treatment โดยทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย Fourier transforms infrared (FT-IR) spectroscopy โดยการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนักเป็นเวลา 3 ชั่วโมง (pretreated PALF) เปรียบเทียบกับเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิว (untreated PALF) วิเคราะห์ได้จากการดูดกลืนแสงอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1} ดังรูป 4.1 จากสเปคตรัมพบว่า หลังจากเส้นใยใบสับปะรดผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วไม่พบเลขคลื่นที่ตำแหน่ง 1736 และ 1502 cm^{-1} ซึ่งเป็นของลิกนิน (lignin) โดยเลขคลื่นที่ตำแหน่งดังกล่าวแสดงถึงองค์ประกอบของเส้นใยที่ไม่ผ่านการปรับผิว เนื่องจากการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นการกำจัดส่วนที่ไม่ใช่ เซลลูโลส (cellulose) ออกจากโครงสร้าง เช่น ลิกนิน (lignin) แวกซ์ (wax) และเฮมิเซลลูโลส (hemicelluloses) เป็นต้น



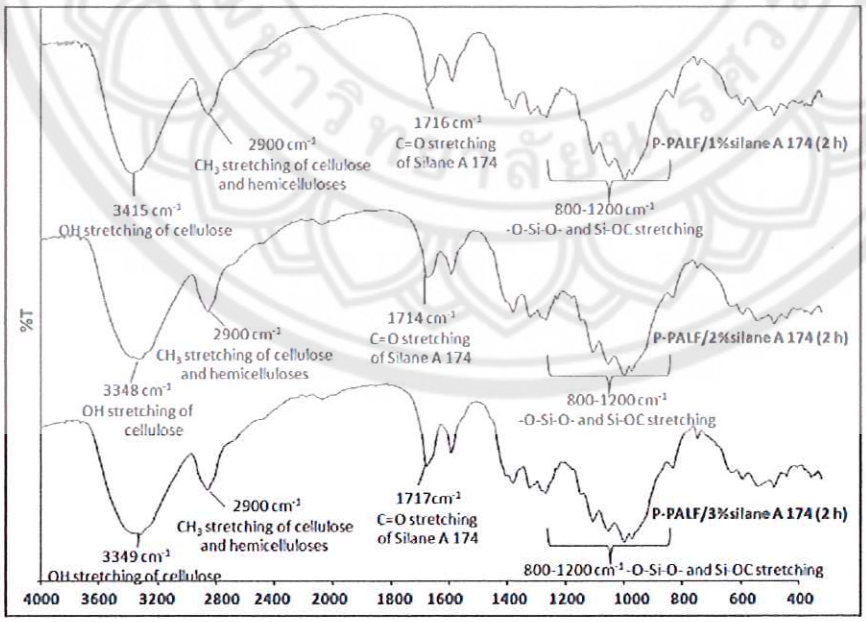
รูป 4.1 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนัก เวลา 3 ชั่วโมง (pretreated PALF) กับเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิว (untreated PALF)

จากนั้นทำการศึกษาผลของการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างกัน 3 ชนิดได้แก่ γ-(Aminopropyl) triethoxy silane (APS), γ-Methacrylate propyl trimethoxy silane (A174) และ 3-Glycidyloxypropyl trimethoxy silane (GPS) โดยนำเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนัก (pretreated PALF) มาทำการปรับผิวต่อด้วยสารละลายไซเลนจากนั้นทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR

จากการศึกษาก่อนหน้าพบว่าความเข้มข้นของสารละลายไซเลน 3 และ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักให้ผลไม่ต่างกัน และเมื่อศึกษาเวลาทำปฏิกิริยานานขึ้น เป็น 2, 4 และ 6 ชั่วโมง พบว่า 3 เปอร์เซ็นต์ 2 ชั่วโมงให้ผลดีที่สุด [ref รายงานทุน วช 56] ในงานวิจัยนี้จึงได้ลดความเข้มข้นลงเป็น 1, 2 และ 3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

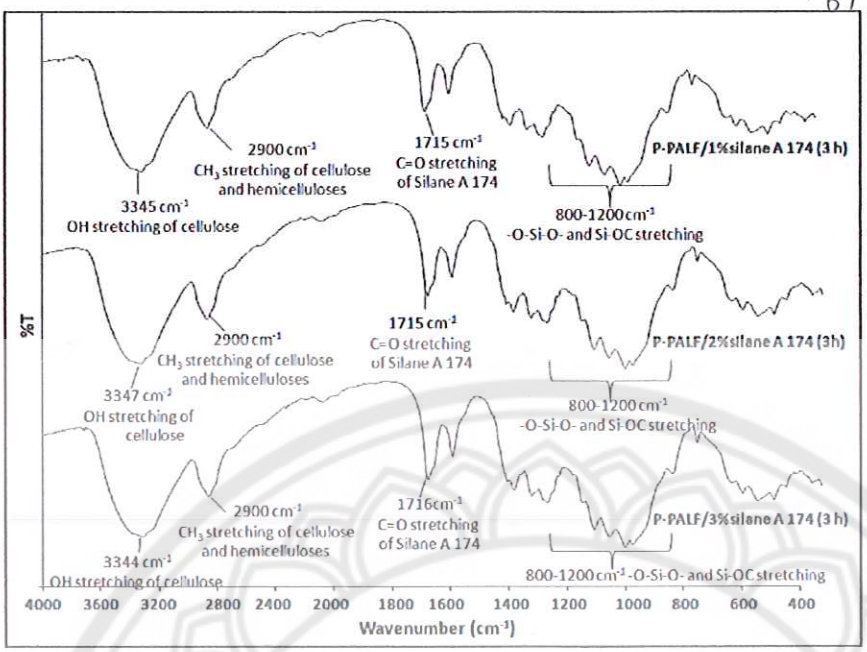


รูป 4.2 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 1, 2, 3% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 1 ชั่วโมง



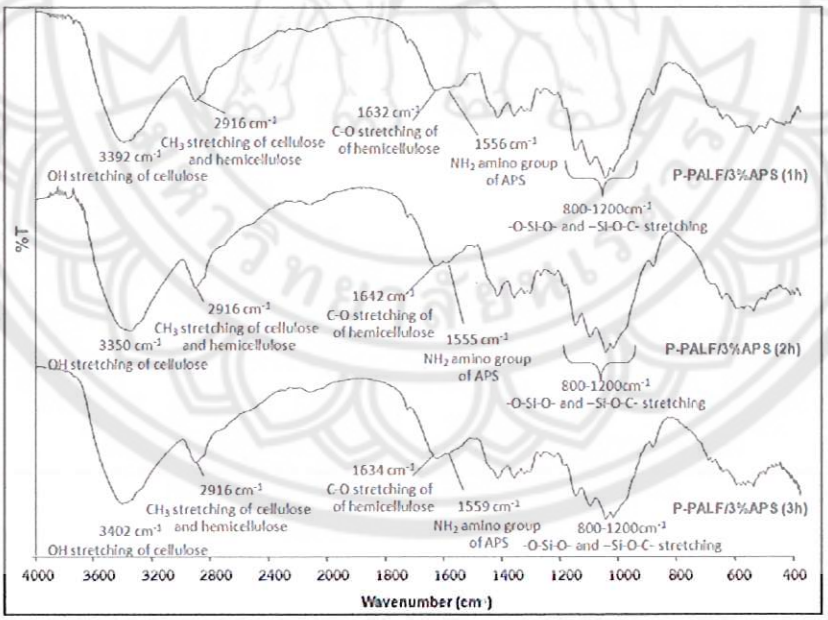
รูป 4.3 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 1, 2, 3% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 2 ชั่วโมง

i6938772.
TP
1180
.B55
ด7315
2556

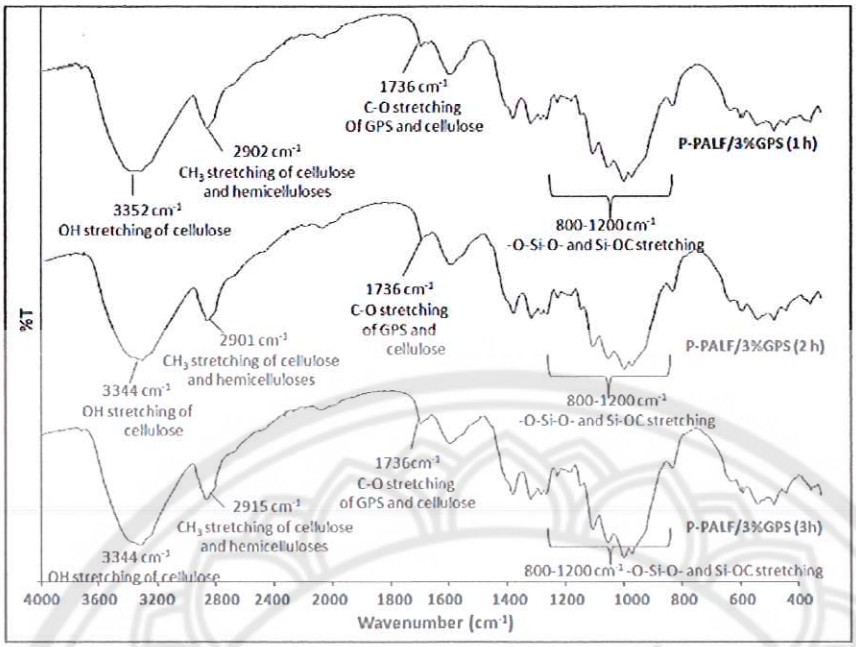


รูป 4.4 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 1,2,3% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 3 ชั่วโมง

จากรูป 4.2-4.4 พบว่าเมื่อความเข้มข้นของไซเลน A174 เพิ่มขึ้น ในระยะเวลาคงที่ สเปกตรัมที่ตำแหน่ง 1715 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ carbonyl จาก A174 เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

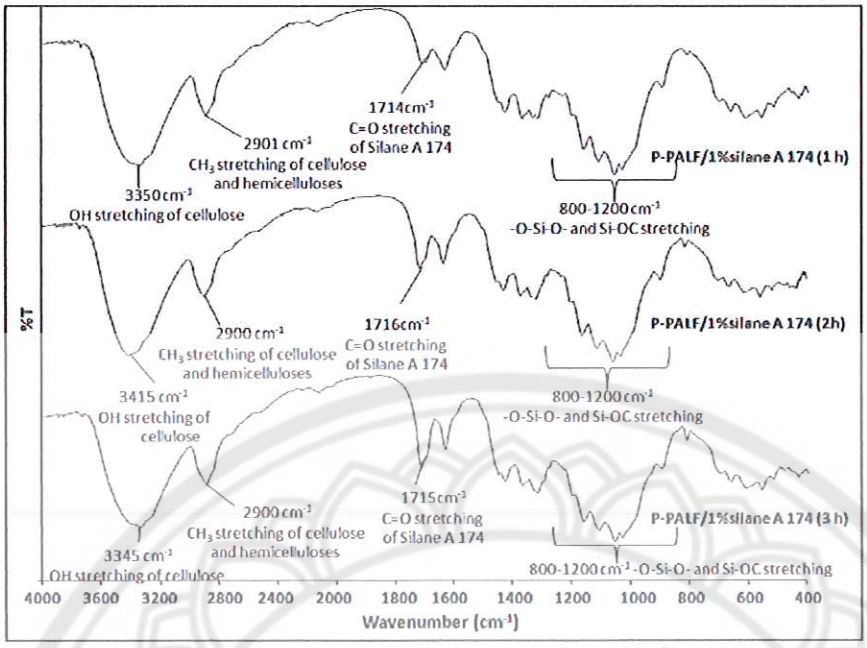


รูป 4.5 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 3% โดยน้ำหนักของ APS เวลา 1, 2, 3 ชั่วโมง

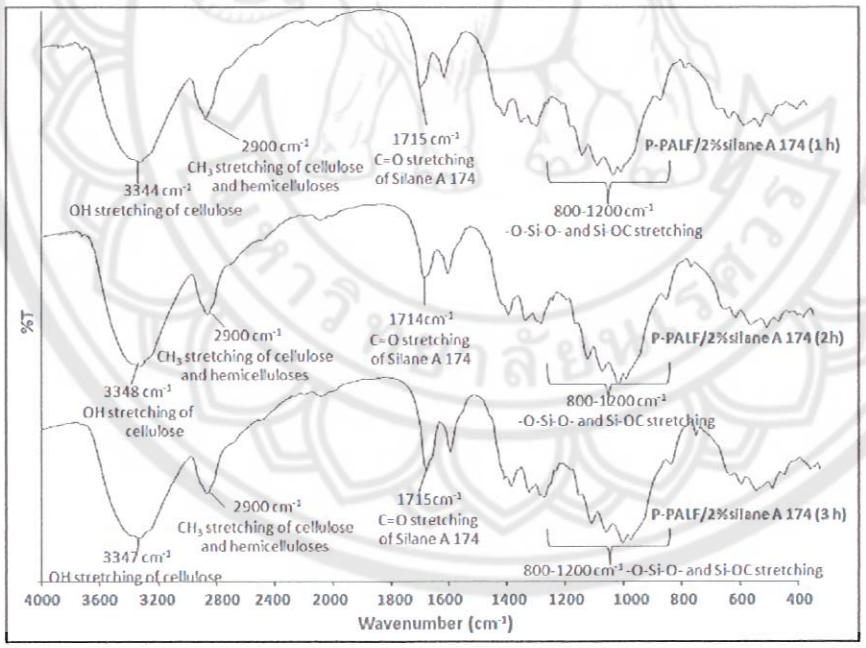


รูป 4.6 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 3% โดยน้ำหนักของ GPS เวลา 1, 2, 3 ชั่วโมง

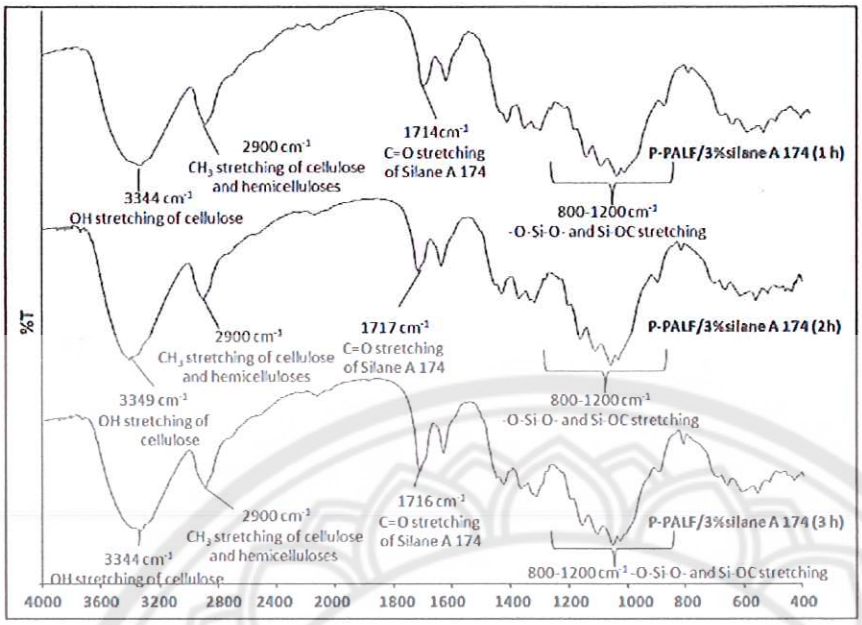
จากรูป 4.4-4.6 พบเลขคลื่นประมาณ 3500-3200 cm^{-1} ของหมู่ OH ใน cellulose, 3000-2850 cm^{-1} ของหมู่ methyl ใน cellulose และ hemicelluloses, เลขคลื่น 1165-1163 cm^{-1} ของพันธะ C-O-C ใน cellulose และ hemicelluloses และเลขคลื่นประมาณ 1058 และ 897 cm^{-1} ของ cellulose โดยไม่พบเลขคลื่นที่ประมาณ 1503 cm^{-1} ซึ่งเป็นของลิกนิน เป็นผลจากกำจัดลิกนินในขั้นตอนการปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ยังพบเลขคลื่นที่เป็นตำแหน่งของไซเลน ทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ ของพันธะ C=O ของหมู่ methacrylic ใน A174 ที่ประมาณ 1720-1710 cm^{-1} และพันธะ C=C ที่ 1640 cm^{-1} พบเลขคลื่นประมาณ 1568 cm^{-1} ของ NH_2 ใน APS และพบเลขคลื่นของพันธะ C-O ของ GPS ที่ประมาณ 1736 cm^{-1} การปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายไซเลนทั้ง 3 ชนิด ด้วยเทคนิค FTIR จากรูป 4.4- 4.6 นั้นแสดงให้เห็นว่าการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นการกำจัดลิกนินและเฮมิเซลลูโลส เนื่องจากสเปกตรัมที่ได้ ไม่พบตำแหน่งเลขคลื่นของลิกนินและเฮมิเซลลูโลส และเมื่อนำเส้นใยดังกล่าวมาปรับผิวด้วยสารละลายไซเลน ปรากฏตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของไซเลนทั้งสามชนิด ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของเซลลูโลสของของเส้นใยกับสารละลายไซเลน



รูป 4.7 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 1% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 1, 2, 3 ชั่วโมง



รูป 4.8 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 2% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 1, 2, 3 ชั่วโมง



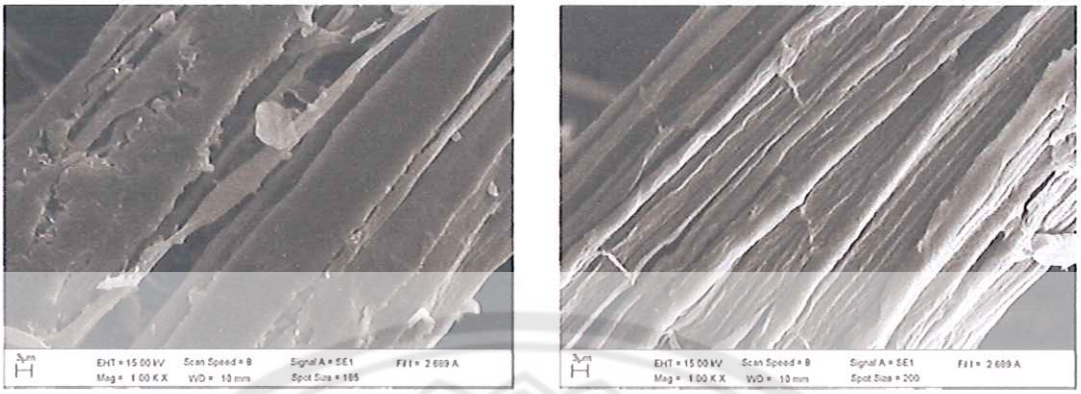
รูป 4.9 FTIR สเปคตรัมของเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิว (pretreated) และปรับผิวด้วยสารละลาย 3% โดยน้ำหนักของ A174 เวลา 1, 2, 3 ชั่วโมง

รูป 4.7-4.9 แสดงให้เห็นการปรับผิวเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายไซเลน A174 1, 2 และ 3 % โดยน้ำหนัก เป็นเวลาต่างๆ กัน คือ 1, 2 และ 3 ชั่วโมง จากสเปกตรัมจะเห็นว่า เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นทำให้หมู่ฟังก์ชันของ carbonyl ที่ตำแหน่ง 1715 cm^{-1} เพิ่มมากขึ้น

ผลการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดพบว่าความเข้มข้นที่การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไซเลนกับเซลลูโลสสูงสุดคือ ความเข้มข้นสารละลายไซเลนเท่ากับ 3%โดยน้ำหนักเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากผล FTIR สรุปได้ว่าในกระบวนการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายไซเลนจำเป็นต้องมีการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มาก่อน เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการปรับผิวที่ดี แต่เนื่องจากเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 และ 3 ชั่วโมง ให้ผลค่อนข้างใกล้เคียงกันในกรณีความเข้มข้น 3 % โดยน้ำหนักสำหรับไซเลนทั้งสามชนิด ดังนั้นในการปรับผิวเส้นใยเพื่อนำไปผสมกับพอลิแลคติกแอซิด จะใช้ความเข้มข้นของสารละลายไซเลน 3 %โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อลดเวลาในการเตรียมเส้นใย

4.2 สัณฐานวิทยาของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวและไม่ผ่านการปรับผิว

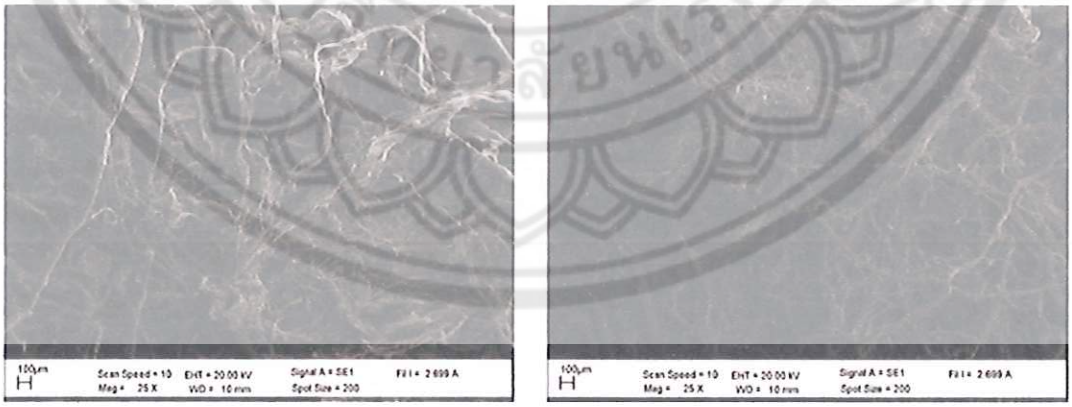
จากการผลของการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายไซเลนความเข้มข้น 3%โดยน้ำหนัก ที่ได้ในหัวข้อ 4.1 นำมาศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเส้นใยใบสับปะรดด้วยเทคนิค scanning electron microscope (SEM) ได้ผลดังนี้



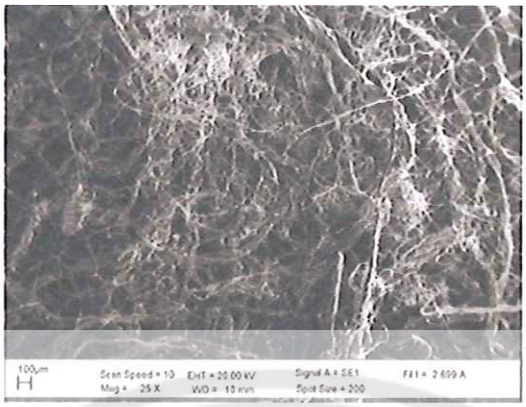
(a) (b)

รูป 4.10 SEM micrographs ของเส้นใยใบสับปะรด ที่กำลังขยาย 1000x (a) ไม่ผ่านการปรับผิว (b) ปรับผิว**ด้วย**สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาสัณฐานวิทยาเปรียบเทียบลักษณะผิวของเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิวและ**ผ่าน**การปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนัก แสดงในรูป 4.10 พบว่าผิวเส้นใย**ที่ป**รับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีลักษณะขรุขระและสามารถมองเห็นร่องลึกได้ชัดเจนกว่าเส้นใย**ใบสับ**ปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิวที่พบสิ่งเจือปนบนอนุภาคของเส้นใย ซึ่งเกิดจากสารละลายโซเดียมไฮดรอก**ไซด์**ไปกำจัดสิ่งที่ไม่ใช่gของเส้นใยออกไป เมื่อพิจารณาที่กำลังขยายต่ำดังรูป 4.11 พบว่าลักษณะของเส้นใย**คล้า**ยคลึงกัน คือยังเห็นเป็นกลุ่มของเส้นใย แต่เมื่อนำเส้นใยไปผ่านการปรับผิวด้วยไซเลน GPS รูป 4.11c จะ**พบ**ว่ากลุ่มของเส้นใยแตกออกจากกันมากกว่าตอนที่ยังไม่ปรับผิวและปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอก**ไซด์** รูป 4.12a และ 4.12b และยังได้เส้นใยที่มีขนาดเล็กลงด้วย อาจเป็นผลเนื่องมาจากการกวนเส้นใยเป็น**เวล**านานขึ้นทำให้กลุ่มของเส้นใยมีโอกาสแตกออกจากกันได้ง่าย

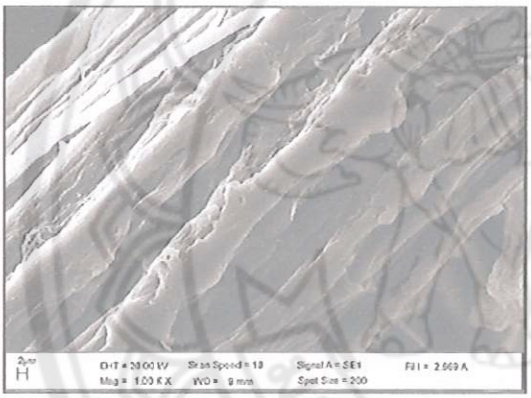


(a) (b)

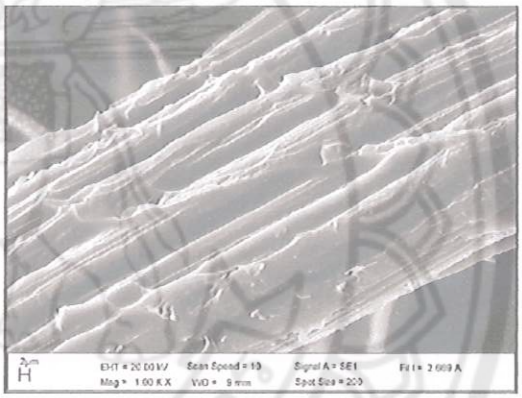


(c)

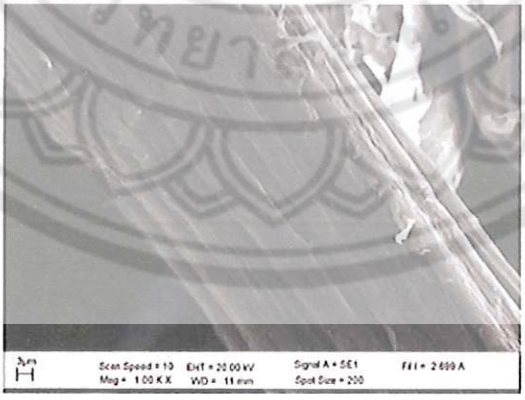
รูป 4.11 SEM micrographs ของเส้นใยสับปะรด (a) เส้นใยไม่ผ่านการปรับผิว (b) เส้นใยผ่านการปรับผิวด้วย NaOH (c) เส้นใยผ่านการปรับผิวด้วย GPS 3% โดยน้ำหนัก (กำลังขยาย 25X)



(a)



(b)

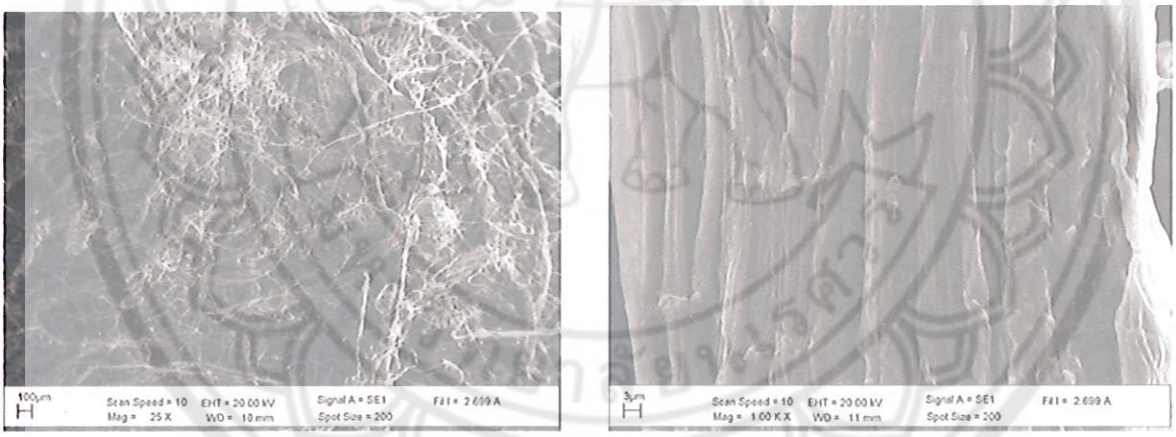


(c)

รูป 4.12 SEM micrographs ของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนักและตามด้วยสารละลาย 3% APS, A174 และ GPS โดยน้ำหนัก (a),(b),(c) ตามลำดับ (กำลังขยาย 1000X)

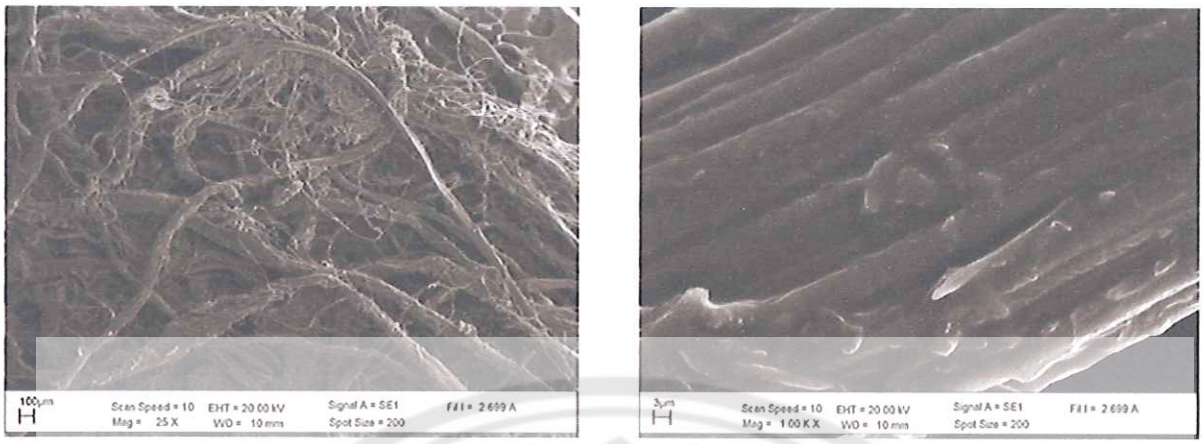
เมื่อนำเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4% โดยน้ำหนักมาปรับผิวต่อด้วยสารละลายไซเลนดังแสดงในรูป 4.12 พบว่าลักษณะผิวของเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายไซเลน รูป (4.12a-4.12c) นั้นมีความขรุขระน้อยลง ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเกิดจากผลของการปรับผิวเส้นใยด้วยสารละลายไซเลน ในขณะที่ไม่พบความแตกต่างของผิวเส้นใยที่ได้จากการปรับผิวด้วยไซเลนที่แตกต่างกัน

จากรูป 4.13, 4.14 และ 4.15 จะพบว่าเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลน 3% โดยน้ำหนักที่เวลา 2 ชั่วโมง จะเห็นว่าที่กำลังขยาย 25X จะเห็นว่าเส้นใยมีลักษณะที่แตกออกเป็นเส้นใยขนาดเล็กและยังมีบางส่วนที่ยังคงเป็นมัดขนาดใหญ่ ในขณะที่กำลังขยาย 1000X จะเห็นว่าพื้นผิวของเส้นใยมีลักษณะเหมือนถูกเคลือบอยู่ แต่ทั้งนี้ที่กำลังขยาย 25X (4.11a และ 4.11b) ยังไม่สามารถบอกความแตกต่างของเส้นใยที่ยังไม่ผ่านการปรับผิวและปรับผิวได้ และเมื่อศึกษาที่กำลังขยาย 1000X จะเห็นความแตกต่างของเส้นใยชัดเจนได้มากขึ้น โดยดูในรูปที่ 4.13a เป็นเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และ APS ที่กำลังขยายต่ำ จะเห็นเส้นใยยังอยู่ลักษณะเป็นกลุ่ม เมื่อดูที่กำลังขยายสูง จะเห็นพื้นผิวมีความขรุขระลดลงเมื่อเทียบกับเส้นใยที่ได้จากการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในรูป 4.13b และเมื่อปรับผิวด้วยสารละลายไซเลนอีกสองชนิด ก็ให้ผลลักษณะเดียวกัน จะเห็นว่าพื้นผิวของเส้นใยจากที่เคยเห็นร่องลึกกลับมีพื้นผิวที่ตื้นขึ้นเนื่องจากได้มีไซเลนได้เคลือบบนพื้นผิวของเส้นใย ดังแสดงในรูป 4.14 และ 4.15



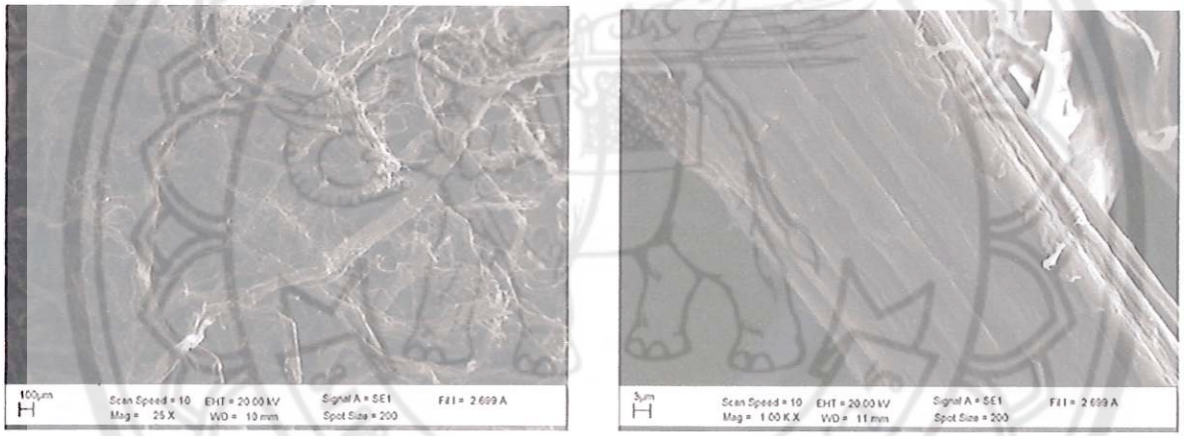
(a) (b)

รูป 4.13 SEM micrographs ของเส้นใยสับปะรดผ่านการปรับผิวด้วย APS 3% โดยน้ำหนัก (a) กำลังขยาย 25X (b) กำลังขยาย 1000X



(a) (b)

รูป 4.14 SEM micrographs ของเส้นใยสับปะรดผ่านการปรับผิวด้วย A174 3% wt/v (a) กำลังขยาย 25X **(b)** กำลังขยาย 1000X

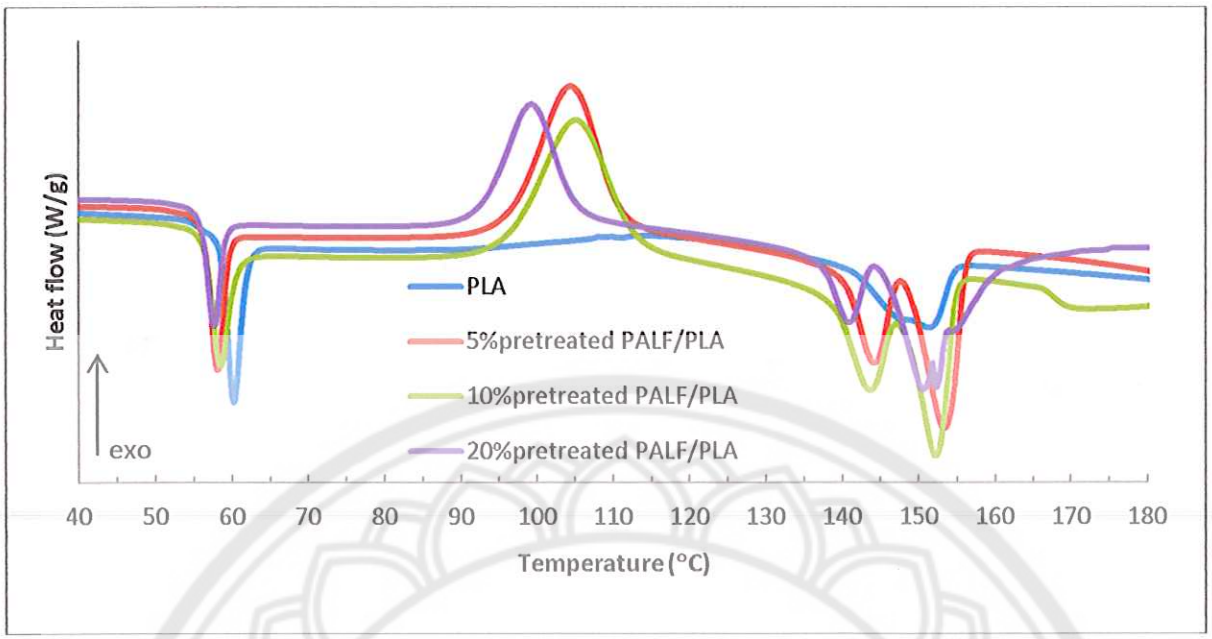


(a) (b)

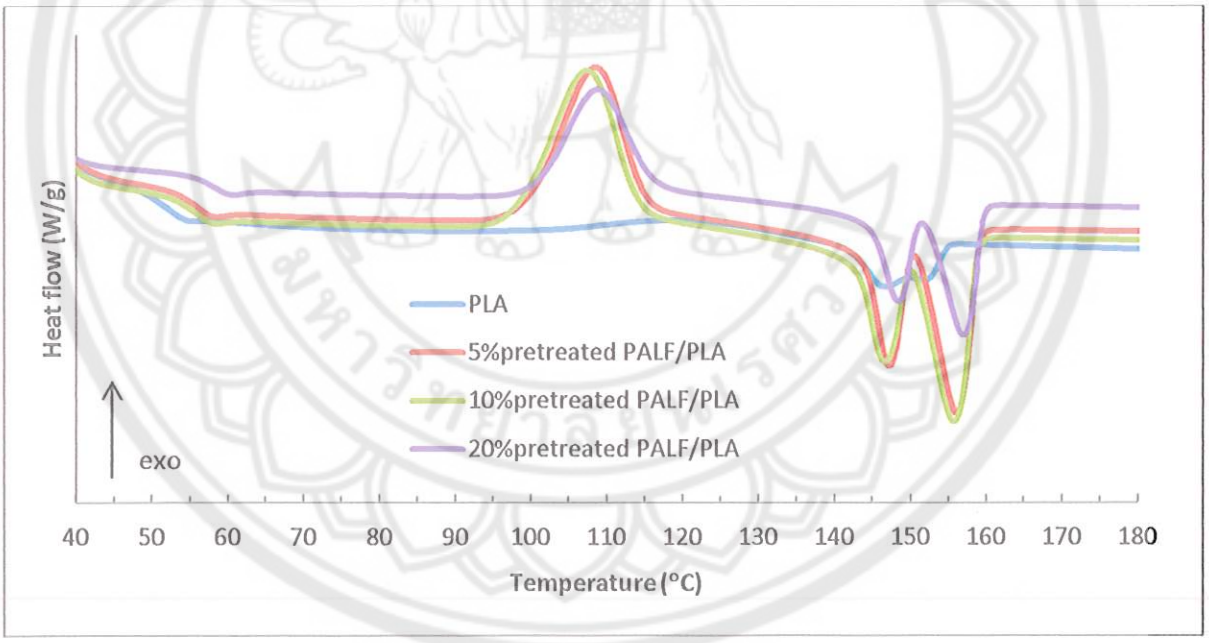
รูป 4.15 SEM micrographs ของเส้นใยสับปะรดผ่านการปรับผิวด้วย GPS 3% โดยน้ำหนัก (a) กำลังขยาย 25X (b) กำลังขยาย 1000X

4.3 ผลของการปรับผิวและปริมาณเส้นใยสับปะรดที่มีต่อพฤติกรรมการตกผลึกและสมบัติด้านความร้อน **ของพอลิแลคติกแอซิดด้วยเทคนิค DSC และ/หรือTGA**

สมบัติทางความร้อนของพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ์และวัสดุเชิงประกอบของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้น ทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค DSC แบบที่ 1 เพื่อศึกษาผลของการเติมเส้นใยใบสับปะรดต่ออุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว อุณหภูมิตกผลึก อุณหภูมิหลอมและร้อยละการเกิดผลึกของพอลิแลคติกแอซิด โดยจะแสดงในรูป DSC thermograms ดังนี้



รูป 4.16 DSC thermograms of PLA และ composites ที่ใส่ P-PALF (a) first heating



(b) second heating

ตาราง 4.1 T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA/P-PALF จาก first heating

Sample	1st heat									
	T_g(°C)		T_{cc}(°C)		T_{m1}(°C)		T_{m2}(°C)		T_{m3}(°C)	
	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}
PLA	58.47	60.03	-	-	140.03	151.20	-	-	-	-
5% P-PALF/PLA	56.37	57.88	96.16	104.46	140.26	144.01	148.71	153.12	-	-
10% P-PALF/PLA	56.46	58.30	95.95	105.10	139.11	143.32	148.22	152.01	-	-
20% P-PALF/PLA	55.97	57.49	92.93	99.28	137.31	140.79	146.77	149.99	151.61	152.15

ตาราง 4.2 T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA/P-PALF จาก second heating

Sample	2nd heat									
	T_g(°C)		T_{cc}(°C)		T_{m1}(°C)		T_{m2}(°C)		T_{m3}(°C)	
	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}
PLA	-	-	-	-	141.02	146.44	-	-	-	-
5% P-PALF/PLA	-	-	99.43	108.55	143.98	146.87	151.22	155.82	-	-
10% P-PALF/PLA	-	-	97.99	107.46	143.02	146.37	150.68	155.48	-	-
20% P-PALF/PLA	-	-	100.70	108.78	144.82	148.18	152.40	156.81	-	-

จากรูป 4.16 (a) และตาราง 4.1 พบว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของพอลิแลคติกแอซิดที่ใส่เส้นใยสับประรดลดลงเล็กน้อย อาจเนื่องมาจากเส้นใยไปช่วยทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิแลคติกแอซิดเกิดได้ง่ายขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิตกผลึกของพอลิแลคติกแอซิดบริสุทธิ์ (cold crystallization) ไม่สามารถสังเกตได้ แต่เมื่อปริมาณเส้นใยสับปะรดลงเพิ่มขึ้นพบว่าอุณหภูมิตกผลึกลดลง ในขณะที่อุณหภูมิหลอม ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก กรณี PLA พบลักษณะพีคเดี่ยว เมื่อใส่เส้นใยสับปะรดลงไปจะพบ melting peaks เป็นสองพีค อาจเนื่องจากการตกผลึกที่สภาวะ Non-isothermal ทำให้มีผลึกหลายขนาดจึงเกิด melting-recrystallization-remelting (mrr) [37] ขึ้น จึงทำให้เกิดเป็นพีคคู่ (double peak) จากรูป 4.16(b) และตาราง 4.2 เมื่อให้ความร้อนครั้งที่สองไม่สามารถสังเกต T_g ของตัวอย่างได้ อาจเนื่องมาจากขณะทำให้เย็นตัวและเกิดผลึกด้วยอัตราเร็วที่สูงมาก ในขณะที่ T_{cc} ของ PLA ที่ใส่ เส้นใยสับปะรดเพิ่มขึ้นมีค่าสูงขึ้น และยังคงไม่พบ cold crystallization ของ PLA เหมือนกันกับในการให้ความร้อนครั้งแรก ส่วน T_m ของ PLA และ PLA ที่ใส่เส้นใยสับปะรด ไม่แตกต่างกันมากนักและยังคงลักษณะพีคคู่ เมื่อพิจารณาร้อยละความเป็นผลึกดังตาราง 4.3 คำนวณได้จาก

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{PLA(100\%)}} \times 100$$

$\%X_c$ คือ ร้อยละความเป็นผลึก

ΔH_m คือ พลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอม หน่วยเป็น จูลต่อกรัม (J/g)

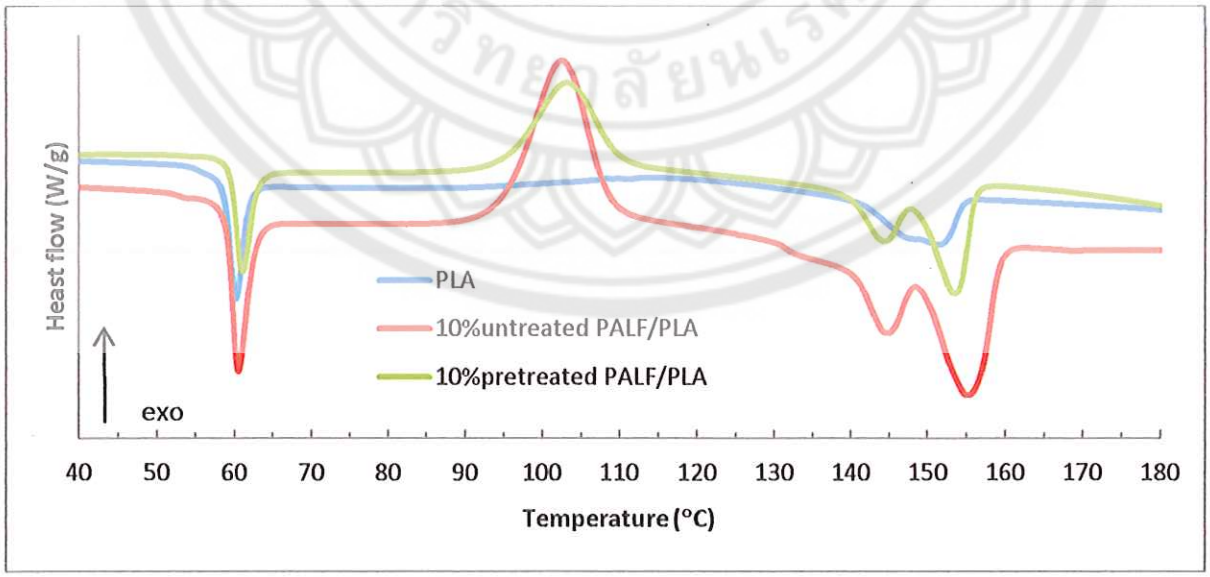
$\Delta H_{PLA(100\%)}$คือ พลังงานความร้อนที่ใช้ในการหลอม PLA 100%crystalline (93.6 J/g) หน่วยเป็น จูลต่อกรัม (J/g) [38]

พบว่า PLA มีค่าร้อยละความเป็นผลึกต่ำ แต่เมื่อเติมเส้นใยสับปะรดลงไปพบว่าร้อยละความเป็นผลึกรวมสูงขึ้น และมีปริมาณใกล้เคียงกันถึงแม้ว่าปริมาณเส้นใยจะเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากเส้นใยสับปะรดที่ใส่ไปช่วยทำให้สายโซ่ PLA เกิดการตกผลึกอย่างเป็นระเบียบได้มากขึ้น ทั้งนี้สัดส่วนของร้อยละความเป็นผลึกจากพีคที่หนึ่ง ($\%Xc_1$) และสอง ($\%Xc_2$) ยังคงสัมพันธ์กัน

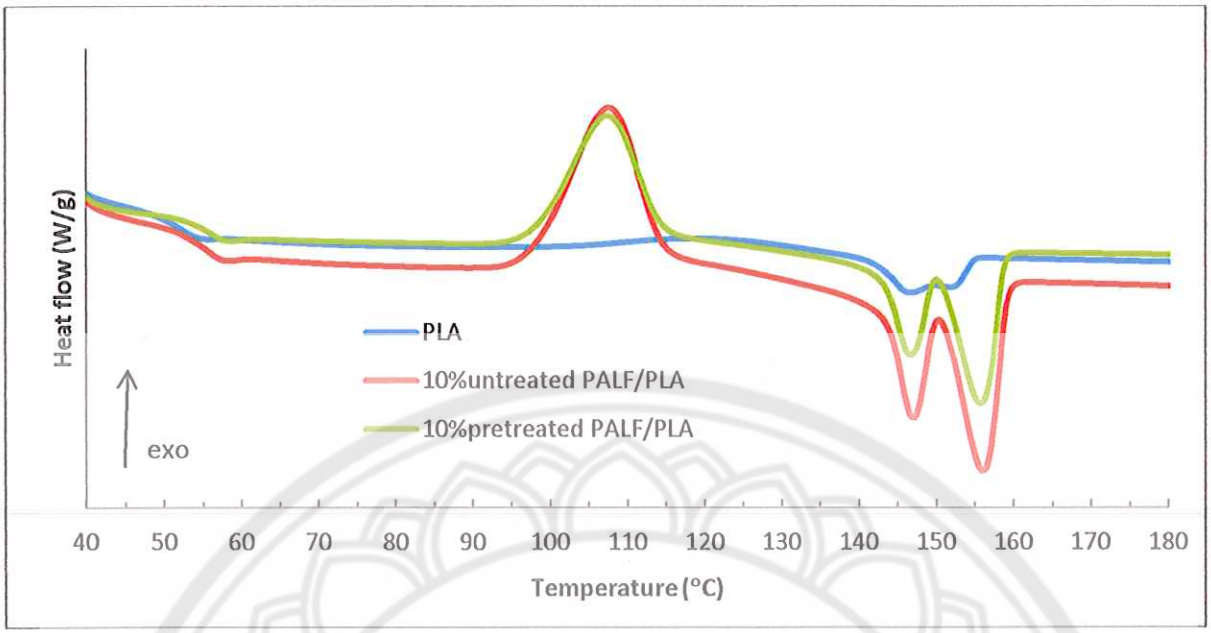
ตาราง 4.3 ร้อยละความเป็นผลึก (% crystallinity, Xc) ของ PLA และ PLA/P-PALF

Sample	%Xc (1st heat)				%Xc (2nd heat)			
	$\%Xc_1$	$\%Xc_2$	$\%Xc_3$	$\%Xc_{Total}$	$\%Xc_1$	$\%Xc_2$	$\%Xc_3$	$\%Xc_{Total}$
PLA	13.42	-	-	13.42	12.63	-	-	12.63
5% P-PALF/PLA	7.12	14.43	-	21.55	10.00	18.60	-	28.60
10% P-PALF/PLA	6.12	10.52	-	16.64	8.58	16.97	-	25.55
20% P-PALF/PLA	5.45	3.01	0.36	8.82	8.95	14.36	-	23.31

จากนั้นทำการศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของ PLA และวัสดุเชิงประกอบของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (P-PALF) และที่ไม่ผ่านการปรับผิว (U-PALF) โดยเปรียบเทียบปริมาณเส้นใย 10% โดยน้ำหนัก DSC thermograms แสดงในรูป 4.17 พบว่าเมื่อเติมเส้นใยที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวลงไปในปริมาณเท่ากัน DSC thermograms มีลักษณะคล้ายกันทั้งจาก first heating และ second heating สามารถสังเกต T_g , cold crystallization และ double melting peaks ซึ่งแตกต่างจากของ PLA ที่ไม่พบ cold crystallization และ Melting มีลักษณะเป็นพีคเดี่ยว



รูป 4.17 DSC thermograms of PLA และ PLA/10% U-PALF /P-PALF (a) first heating



(a) second heating

ค่า T_g ,T_{cc} ,T_m และร้อยละการเกิดผลึกแสดงในตาราง 4.4-4.6 พบว่า T_g ของ PLA ที่ใส่เส้นใยที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวลงไป 10% ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง เมื่อให้ความร้อนครั้งที่สองไม่สามารถสังเกต T_g ของตัวอย่างได้อธิบายได้เช่นเดียวกับก่อนหน้านี้เหมือนในกรณีของการเพิ่มปริมาณเส้นใย และ T_{cc} และ T_m ของ PLA ไม่แตกต่างกัน ระหว่างการใส่เส้นใยลงไปในปริมาณเท่ากัน ตาราง 4.6 พบว่า PLA มีค่าร้อยละความเป็นผลึกต่ำ แต่เมื่อเติมเส้นใยสับปะรดลงไปพบว่าร้อยละความเป็นผลึกรวมสูงขึ้นและมีปริมาณใกล้เคียงกัน อาจเนื่องมาจากเส้นใยสับปะรดที่ใส่ไปช่วยทำให้สายโซ่ PLA เกิดการตกผลึกอย่างเป็นระเบียบได้มากขึ้น ทั้งนี้สัดส่วนของร้อยละความเป็นผลึกจากพีคที่หนึ่ง ($\%X_{C_1}$) และสอง ($\%X_{C_2}$) ยังคงสัมพันธ์กัน

ตาราง 4.4 T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA/10% U-PALF/P- PALF จาก first heating

Sample	1st heat									
	T_g(°C)		T_{cc}(°C)		T_{m1}(°C)		T_{m2}(°C)		T_{m3}(°C)	
	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}
PLA	58.47	60.03	-	-	140.03	151.20	-	-	-	-
10% U-PALF/PLA	58.81	60.31	94.37	102.55	140.42	144.27	149.48	155.03	-	-
10% P-PALF/PLA	56.46	58.30	95.95	105.10	139.11	143.32	148.22	152.01	-	-

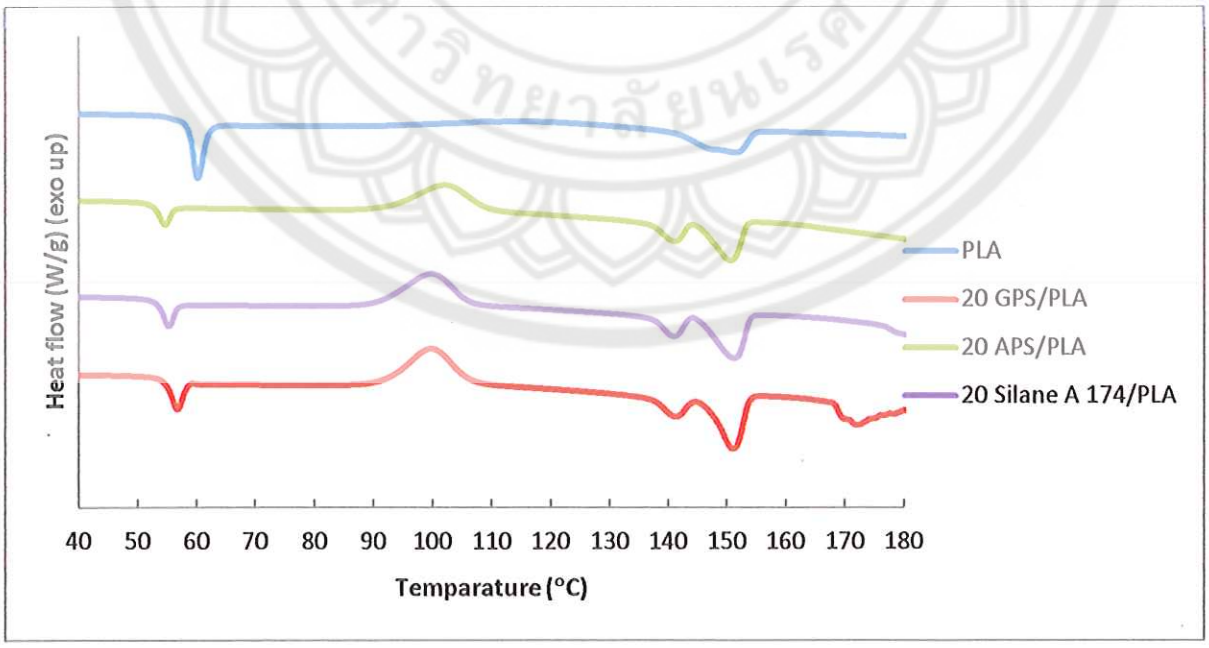
ตาราง 4.5 T_g , T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA/10% U-PALF/P-PALF จาก second heating

Sample	2nd heat									
	T_g(°C)		T_{cc}(°C)		T_{m1}(°C)		T_{m2}(°C)		T_{m3}(°C)	
	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}
PLA	-	-	-	-	141.02	146.44	-	-	-	-
10% U-PALF/PLA	-	-	97.56	107.64	143.50	146.64	150.89	155.73	-	-
10% P-PALF/PLA	-	-	97.99	107.46	143.02	146.37	150.68	155.48	-	-

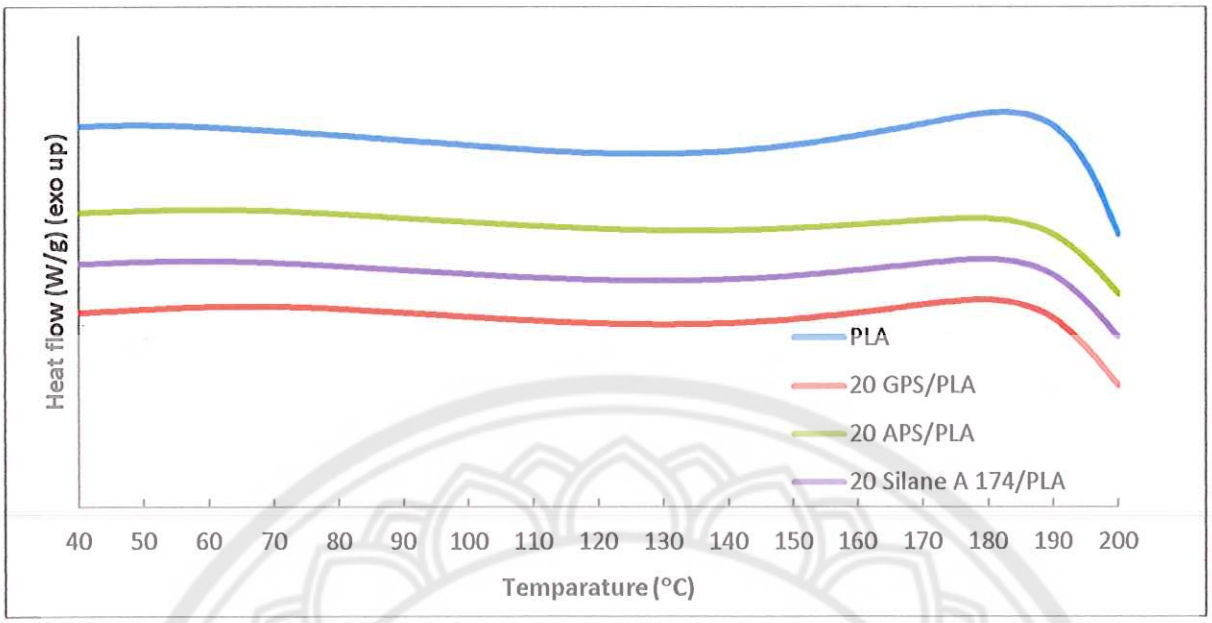
ตาราง 4.6 ร้อยละความเป็นผลึกของ PLA และ PLA/10% U-PALF/P-PALF

Sample	%Xc (1st heat)				% Xc (2nd heat)			
	$\%Xc_1$	$\%Xc_2$	$\%Xc_3$	$\%Xc_{Total}$	$\%Xc_1$	$\%Xc_2$	$\%Xc_3$	$\%Xc_{Total}$
PLA	13.42	-	-	13.42	12.63	-	-	12.63
10% U-PALF/PLA	5.41	15.51	-	20.92	8.22	17.55	-	25.77
10% P-PALF/PLA	6.12	10.52	-	16.64	8.58	16.97	-	25.55

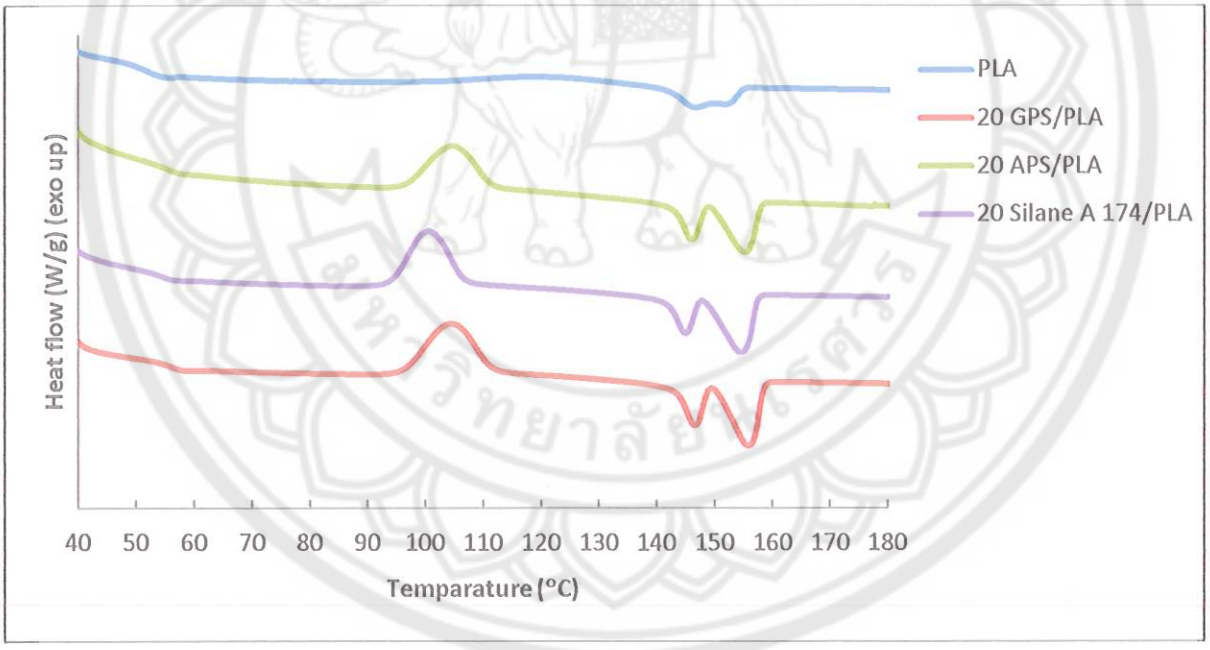
จากนั้นทำการศึกษาพฤติกรรมการตกผลึกของ PLA และวัสดุเชิงประกอบของเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (P-PALF) และปรับผิวด้วยไซเลนทั้งสามชนิด โดยเปรียบเทียบปริมาณเส้นใย 20% โดยน้ำหนัก DSC thermograms แสดงในรูป 4.18 และ T_g ,T_{cc} ,T_m และร้อยละความเป็นผลึกแสดงในตาราง 4.7-4.9



รูป 4.18 DSC thermograms of PLA และ PLA/silane PALF (a) first heating



(b) Cooling



(c) second heating

ตาราง 4.7 T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA composites จาก first heating

Sample	1st heat							
	T_g(°C)		T_{cc}(°C)		T_{m1}(°C)		T_{m2}(°C)	
	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}
PLA	58.47	60.03	-	-	140.03	151.20	-	-
20% P-PALF/GPS/PLA	54.65	56.58	91.49	99.76	137.29	141.11	147.06	150.87
20% P-PALF/APS/PLA	52.64	54.52	91.72	102.17	136.99	140.88	145.63	150.49
20% P-PALF/A174/PLA	53.26	55.10	90.50	99.85	137.20	140.79	145.27	151.07

ตาราง 4.8 T_g , T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA composites จาก second heating

Sample	2nd heat							
	T_g(°C)		T_{cc}(°C)		T_{m1}(°C)		T_{m2}(°C)	
	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}
PLA	-	-	-	-	141.02	146.44	-	-
20% P-PALF/GPS/PLA	-	-	96.33	104.52	143.36	146.32	150.49	155.61
20% P-PALF/APS/PLA	-	-	96.52	104.66	142.92	145.72	149.80	154.94
20% P-PALF/A174/PLA	-	-	94.09	100.53	141.80	144.67	148.58	154.29

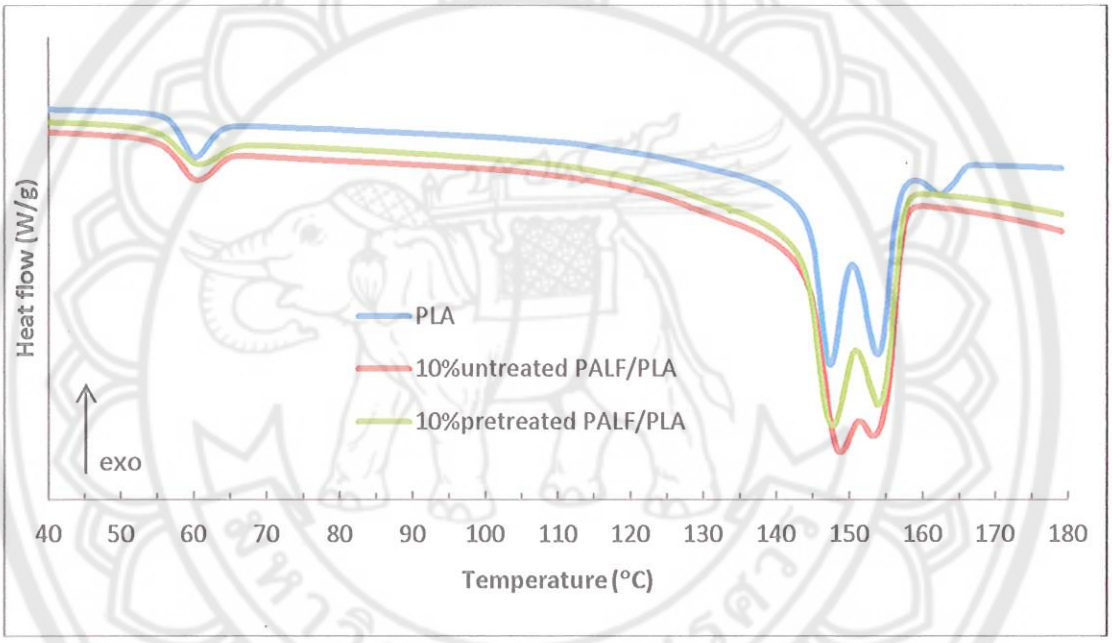
ตาราง 4.9 ร้อยละความเป็นผลึกของ PLA และ PLA composites

Sample	%Xc (1st heat)			%Xc (2nd heat)		
	T_{m1}	T_{m2}	Total	T_{m1}	T_{m2}	Total
PLA	13.42	-	13.42	12.63	-	12.63
20% P-PALF/GPS/PLA	4.78	14.25	19.03	8.13	17.00	25.13
20% P-PALF/APS/PLA	6.20	13.76	19.96	9.29	16.72	26.01
20% P-PALF/ A174/PLA	6.39	15.89	22.28	8.34	19.59	27.89

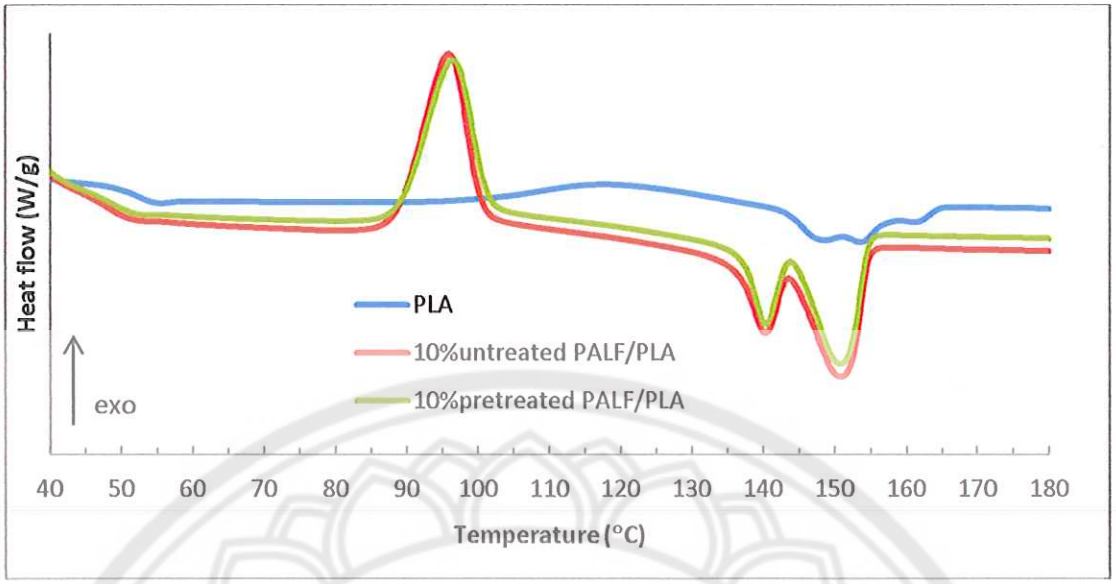
รูป 4.18 พบว่าเมื่อเติมเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนลงไปในปริมาณเท่ากัน DSC thermograms มีลักษณะคล้ายกันทั้งจาก first heating และ second heating สามารถสังเกต T_g , cold crystallization และ double melting peaks ซึ่งแตกต่างจาก ของ PLA ที่ไม่พบ cold crystallization และ Melting มีลักษณะเป็นพีคเดี่ยว ค่า T_g ,T_{cc} ,T_m และร้อยละการเกิดผลึกแสดงในตาราง 4.7-4.9 พบว่า T_g ของ PLA ที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนทั้งสามชนิด ลงไป 20% ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง เมื่อให้ความร้อนครั้งที่สองไม่สามารถสังเกต T_g ของตัวอย่างได้อธิบายได้เช่นเดียวกับก่อนหน้านี้เหมือนในกรณีของการเพิ่มปริมาณเส้นใย ส่วน T_{cc} และ T_m ของ PLA ที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลน APS มีค่าสูงกว่าตัวอย่างอื่นๆ เล็กน้อย

ตาราง 4.9 พบว่า PLA มีค่าร้อยละความเป็นผลึกต่ำ แต่เมื่อเติมเส้นใยสับปะรดลงไปพบว่าร้อยละความเป็นผลึกรวมสูงขึ้นและมีปริมาณใกล้เคียงกัน โดยเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วย A174 ค่าร้อยละความเป็นผลึกสูงกว่า PLA ที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วย ไซเลนอีกสองชนิดเล็กน้อย อาจเนื่องมาจากเส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วย A174 ช่วยทำให้สายโซ่ PLA เกิดการตกผลึกอย่างเป็นระเบียบได้ง่าย ทั้งนี้สัดส่วนของร้อยละความเป็นผลึกจากพีคที่หนึ่ง ($\%X_{C_1}$) และสอง ($\%X_{C_2}$) ยังคงสัมพันธ์กัน

นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมตัวอย่างวัสดุเชิงประกอบแบบ isothermal crystallization คือ เมื่อให้ความร้อนด้วยเครื่องกดอัดจนพอลิเมอร์หลอม จากนั้นลงอุณหภูมิลงมาที่ 100 °C และคงไว้ที่ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาจึงลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปศึกษาด้วยเทคนิค DSC แบบที่ 1 ได้ผลดังนี้



รูป 4.19 DSC thermograms of PLA และ PLA/10% U-PALF /P-PALF เตรียมโดย isothermal 100 °C 6 ชม (a) First heating



(b) Second heating

รูป 4.19a พบว่าเมื่อเติมเส้นใยที่ไม่ผ่านและผ่านการปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปในปริมาณเท่ากัน DSC thermograms มีลักษณะคล้ายกัน สามารถสังเกต T_g และ double melting peaks ซึ่ง ไม่พบ cold crystallization อาจเนื่องมาจากเกิดการตกผลึกของ PLA ที่สมบูรณ์ เมื่อทิ้งไว้ที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานาน แตกต่างจาก DSC thermograms ในรูป 4.19b PLA ที่ไม่พบ cold crystallization และ Melting มีลักษณะกว้างมาก ซึ่งแตกต่างจาก melting peak ของ PLA ที่เติมเส้นใยลงไป ส่วนกรณีเติมเส้นใยทั้งสองชนิดให้ผลไม่แตกต่างกัน ค่า T_g ,T_{cc} ,T_m และร้อยละการเกิดผลึกแสดงในตาราง 4.7-4.9 พบว่า T_g ของ PLA ที่ใส่เส้นใยที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ลงไป 10% ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง เมื่อให้ความร้อนครั้งที่สองไม่สามารถสังเกต T_g ของตัวอย่างได้อธิบายได้เช่นเดียวกับก่อนหน้านี้เหมือนในกรณีของการเพิ่มปริมาณเส้นใย ส่วน T_{cc} และ T_m ของ PLA ที่ใส่เส้นใยมีค่าต่ำกว่า PLA เล็กน้อย

ตาราง 4.12 พบว่า PLA มีค่าร้อยละความเป็นผลึกใกล้เคียงกับ PLA ที่เตรียมแบบ non isothermal คือมีค่าอยู่ประมาณร้อยละ 14 แต่เมื่อเติมเส้นใยสับปะรดลงไปพบว่าร้อยละความเป็นผลึกรวมสูงขึ้น มีค่าประมาณ ร้อยละ 40-44 และมีปริมาณใกล้เคียงกัน สำหรับกรณี first heating แต่เมื่อตัวอย่างผ่านความร้อนครั้งที่ 2 พบว่าร้อยละความเป็นผลึกลดลงจากครั้งแรก เหลือร้อยละ 25-26 สำหรับตัวอย่างที่ใส่เส้นใยใบสับปะรด เนื่องมาจากกระบวนการตกผลึกที่อุณหภูมิและเวลาต่างกัน โดยการปรับผิวของเส้นใยไม่มีผลต่อสมบัติความร้อนที่ได้ ในกรณีที่ผ่านกระบวนการให้ความร้อนแบบ isothermal ทั้งนี้สัดส่วนของร้อยละความเป็นผลึกจากพีคที่หนึ่ง ($\%X_{c_1}$) และสอง ($\%X_{c_2}$) ยังคงสัมพันธ์กัน

ตาราง 4.10 T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA composites เตรียมแบบ isothermal 100 ^{o}C 6 ชม จาก first heating

Sample	1st heat									
	T_g(^{o}C)		T_{cc}(^{o}C)		T_{m1}(^{o}C)		T_{m2}(^{o}C)		T_{m3}(^{o}C)	
	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}
PLA	56.85	60.11	-	-	144.67	147.04	150.94	153.79	159.76	162.39
10%U-PALF/ PLA	56.18	60.27	-	-	126.19	148.40	-	-	-	-
10%P-PALF/ PLA	55.60	60.61	-	-	115.28	147.42	-	-	-	-

ตาราง 4.11 T_g , T_{cc} ,T_m ของ PLA และ PLA composites เตรียมแบบ isothermal 100 ^{o}C 6 ชม จาก second heating

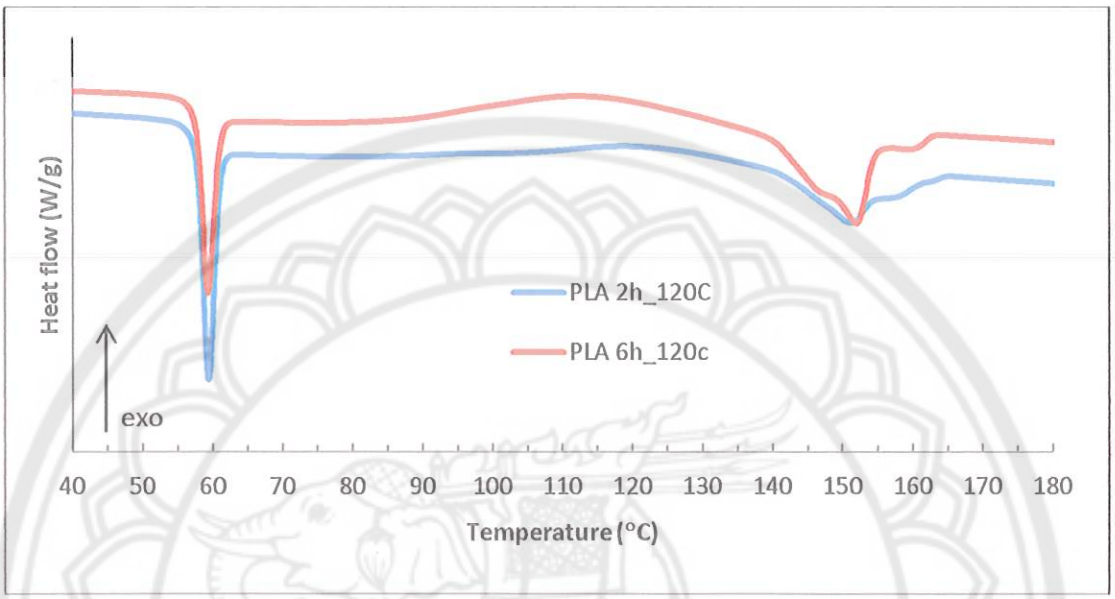
Sample	2nd heat									
	T_g(^{o}C)		T_{cc}(^{o}C)		T_{m1}(^{o}C)		T_{m2}(^{o}C)		T_{m3}(^{o}C)	
	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}
PLA	-	-	99.64	117.95	142.31	153.37	-	-	-	-
10%UPALF/PLA	-	-	88.62	95.92	136.54	140.02	144.38	150.79	-	-
10%P-PALF/PLA	-	-	88.94	96.50	137.14	140.11	144.71	150.64	-	-

ตาราง 4.12 ร้อยละความเป็นผลึกของ PLA และ PLA composites เตรียมแบบ isothermal 100 ^{o}C 6 ชม

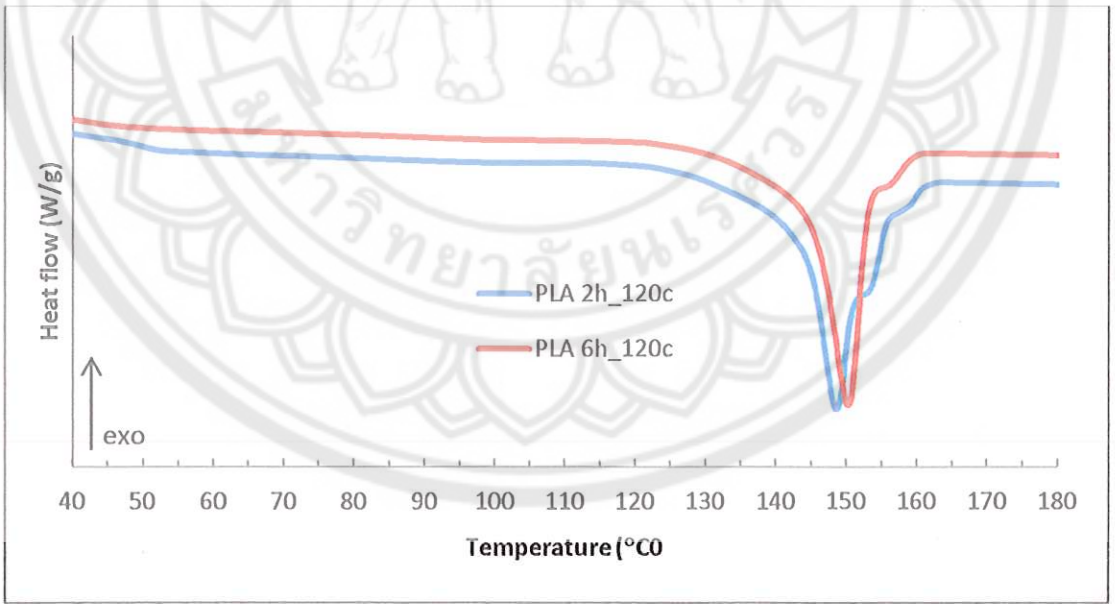
Sample	%Xc (1st heat)				%Xc (2nd heat)			
	X_{c1}	X_{c2}	X_{c3}	$X_{c\ total}$	X_{c1}	X_{c2}	X_{c3}	$X_{c\ total}$
PLA	6.60	6.82	1.04	14.46	16.28	-	-	16.28
10%U-PALF/PLA	40.73	-	-	40.73	6.41	18.67	-	25.08
10%P-PALF/PLA	44.42	-	-	44.42	6.53	19.56	-	26.09

เนื่องจาก PLA เป็นพอลิเมอร์ที่ตกผลึกได้ช้ามาก ดังจะเห็นได้จาก cooling curve ในรูปที่ 4.18b ไม่พบพีคขณะทำให้ตัวอย่างเย็นลงจากอุณหภูมิสขณะหลอม ดังนั้นเพื่อศึกษากระบวนการตกผลึกของ PLA อย่างละเอียด จึงได้ทำการทดลองแบบ isothermal แบบที่ 2 โดยเตรียมตัวอย่าง PLA จากการอัดแบบปกติ และ

นำมาให้ความร้อนและตกผลึกแบบ isothermal crystallization ด้วยเทคนิค DSC โดยทำการทดลองดังนี้ ให้ความร้อนครั้งแรกจาก 25 - 200°C อัตราเร็ว 5°C/min จากนั้นลดอุณหภูมิลงมาที่ 120 °C คงไว้ที่ 120 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและ 6 ชั่วโมง ตามลำดับ จากนั้นทำให้เย็นลงจาก 120°C - 25°C ด้วยอัตรา 50°C/min และให้ความร้อนอีกครั้งจาก 25 - 200°C อัตราเร็ว 5°C/min



รูป 4.20 DSC thermograms of PLA เตรียมแบบ isothermal 120 °C (a) First heating



(c) Second heating

ตาราง 4.13 T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA เตรียมแบบ isothermal 120 °C จาก first heating

Sample	1st heat									
	T_g(°C)		T_{cc}(°C)		T_{m1}(°C)		T_{m2}(°C)		T_{m3}(°C)	
	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}
PLA 2h_120C	57.79	59.16	-	-	140.76	150.95	-	-	-	-
PLA 6h_120C	57.68	59.12	-	-	143.82	151.78	157.01	160.08	-	-

ตาราง 4.14 T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA เตรียมแบบ isothermal 120 °C จาก second heating

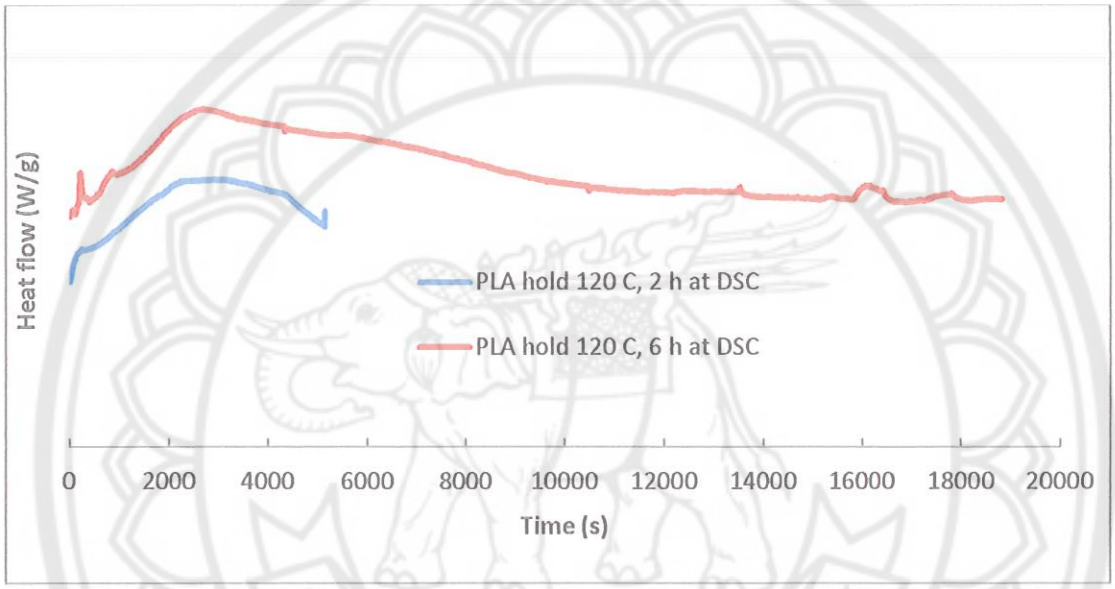
Sample	2nd heat									
	T_g(°C)		T_{cc}(°C)		T_{m1}(°C)		T_{m2}(°C)		T_{m3}(°C)	
	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}	T_{onset}	T_{peak}
PLA 2h_120C	-	-	-	-	143.20	148.34	-	-	-	-
PLA 6h_120C	-	-	-	-	144.51	149.93	-	-	-	-

ตาราง 4.15 ร้อยละความเป็นผลึกของ PLA เตรียมแบบ isothermal 120 °C

Sample	%Xc (1st heat)				%Xc (2nd heat)			
	X_{c1}	X_{c2}	X_{c3}	$X_{c\ total}$	X_{c1}	X_{c2}	X_{c3}	$X_{c\ total}$
PLA 2h_120C	11.40	-	-	11.40	50.55	-	-	50.55
PLA 6h_120C	14.17	0.44	-	14.61	57.67	-	-	57.67

รูป 4.20a พบว่า DSC thermograms ของ PLA มีลักษณะคล้ายกันเนื่องจากเป็นตัวอย่างเดียวกัน สามารถสังเกต T_g และ double melting peaks ซึ่ง ไม่พบcold crystallization อาจเนื่องมาจากเกิดการตกผลึกของ PLA ที่สมบูรณ์ เมื่อทิ้งไว้ที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานาน แตกต่างจาก DSC thermograms ในรูป 4.20b PLA ที่ไม่พบ cold crystallization และ Melting มีลักษณะเป็นพีคเดี่ยวและแคบ ค่า T_g ,T_{cc} ,T_m และร้อยละการเกิดผลึกแสดงในตาราง 4.13-4.15 พบว่า T_g ของ PLA จาก first heating เท่ากัน เมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อนด้วยการคงไว้ที่ 120 เป็นเวลาต่างกัน พบว่า เมื่อให้ความร้อนครั้งที่สองไม่สามารถสังเกต T_g ของตัวอย่างได้อธิบายได้เช่นเดียวกับก่อนหน้านี้เหมือนในกรณีของการเพิ่มปริมาณเส้นใย ส่วน T_m ของ PLA ทั้งสองตัวอย่างมีค่าไม่ต่างกัน

ตาราง 4.15 พบว่า PLA ทั้งสองตัวอย่างเมื่อพิจาราณา first heating มีค่าร้อยละความเป็นผลึกใกล้เคียงกันคือประมาณ 11-14 แต่เมื่อผ่านการทำ isothermal ที่เวลาต่างกัน พบว่าค่าร้อยละความเป็นผลึกต่างกัน พิจารณาจาก second heating โดยตัวอย่างที่มีเวลาในการตกผลึกนานว่า คือ 6 ชั่วโมง มีค่าร้อยละความเป็นผลึกสูงถึง 57 และทั้งสองตัวอย่างให้ค่าร้อยละความเป็นผลึกที่สูงมาก ต่างจากการเตรียมตัวอย่างแบบ non isothermal แสดงให้เห็นว่าหากสายโซ่ของ PLA มีเวลามากพอที่อุณหภูมิสูง จะสามารถจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและแสดงส่วนที่เป็นผลึกได้อย่างชัดเจน ต่างจาก PLA ที่เตรียมแบบ non isothermal คือมีค่าอยู่ประมาณร้อยละ 14 ซึ่งร้อยละความเป็นผลึกนี้อาจสัมพันธ์กับสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบซึ่งจะได้กล่าวถึงต่อไปในหัวข้อ 4.4

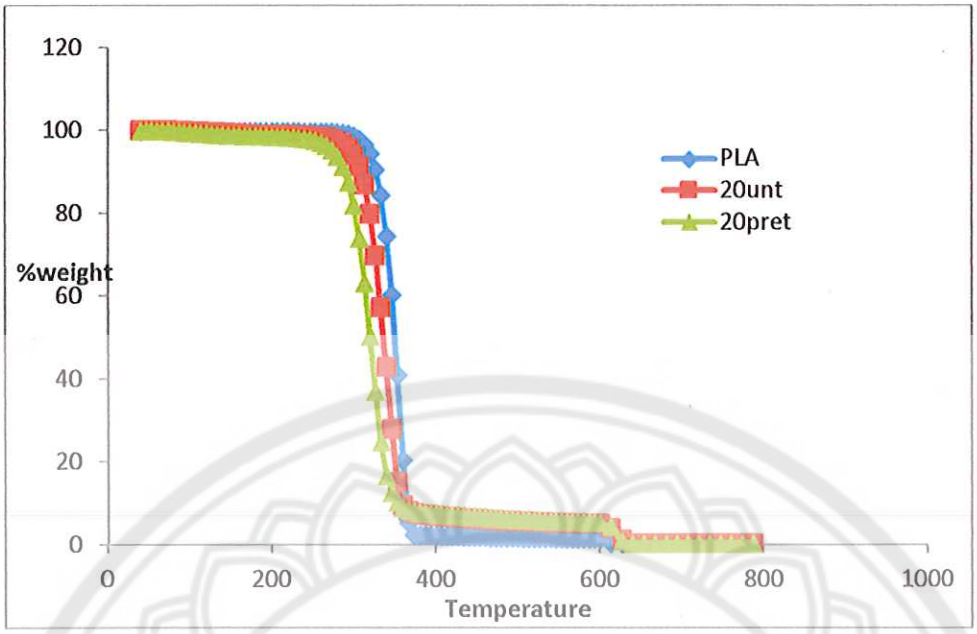


รูป 4.21 DSC thermograms of PLA ขณะ isothermal 120 ^{o}C

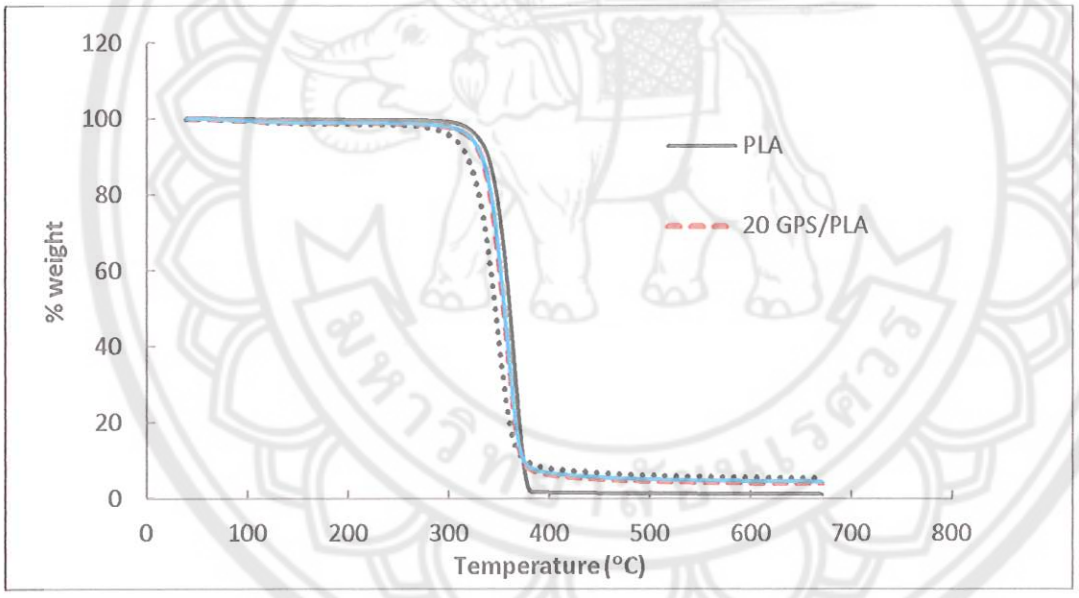
รูป 4.21 แสดง heat flow และเวลา ขณะทำการศึกษาที่สภาวะ isothermal จะเริ่มพบ exothermic peak เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 50 นาที (3000 s) แต่ยังตกผลึกไม่สมบูรณ์ถึงแม้ว่าเวลาจะผ่านไป 2 ชั่วโมง

สรุปจากการศึกษาปริมาณและชนิดของการปรับผิวเส้นใยสับปะรดต่อสมบัติทางความร้อนของ PLA พบว่าปริมาณไม่มีผลมากนักต่อ T_g ,T_{cc} ,T_m และร้อยละความเป็นผลึกของ PLA ในขณะที่การปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายไซเลนทั้งสามชนิด ไม่ทำให้ T_g ,T_{cc} ,T_m ของ PLA เปลี่ยนแปลงมากนัก ยกเว้นร้อยละความเป็นผลึก โดยการปรับผิวด้วยไซเลนชนิดแตกต่างกัน พบว่าให้ร้อยละความเป็นผลึกใกล้เคียงกันอาจเป็นเพราะกรณีนี้เป็นการศึกษาปริมาณเส้นใยที่ 20 %

นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาผลของการใส่เส้นใยและผลของการปรับผิวต่อความเสถียรของวัสดุเชิงประกอบ จากรูป 4.22 พบว่าเมื่อใส่เส้นใยทั้งชนิดไม่ผ่านการปรับผิวและปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปทำให้ decomposition temperature ของ PLA ลดลงเล็กน้อย แต่ปริมาณ residue ที่เหลืออยู่หลังปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าการใส่เส้นใยลงไปทำให้พบ ปริมาณ residue สูงกว่า



รูป 4.22 TGA curves ของ PLA , PLA/20U-PALF และ PLA/20P-PALF



รูป 4.23 TGA curves ของ PLA , PLA/20GPS-PALF , PLA/20APS-PALF และ PLA/20A174-PALF

ตาราง 4.16 %residue ของ PLA , PLA/20GPS-PALF , PLA/20APS-PALF และ PLA/20A174-PALF

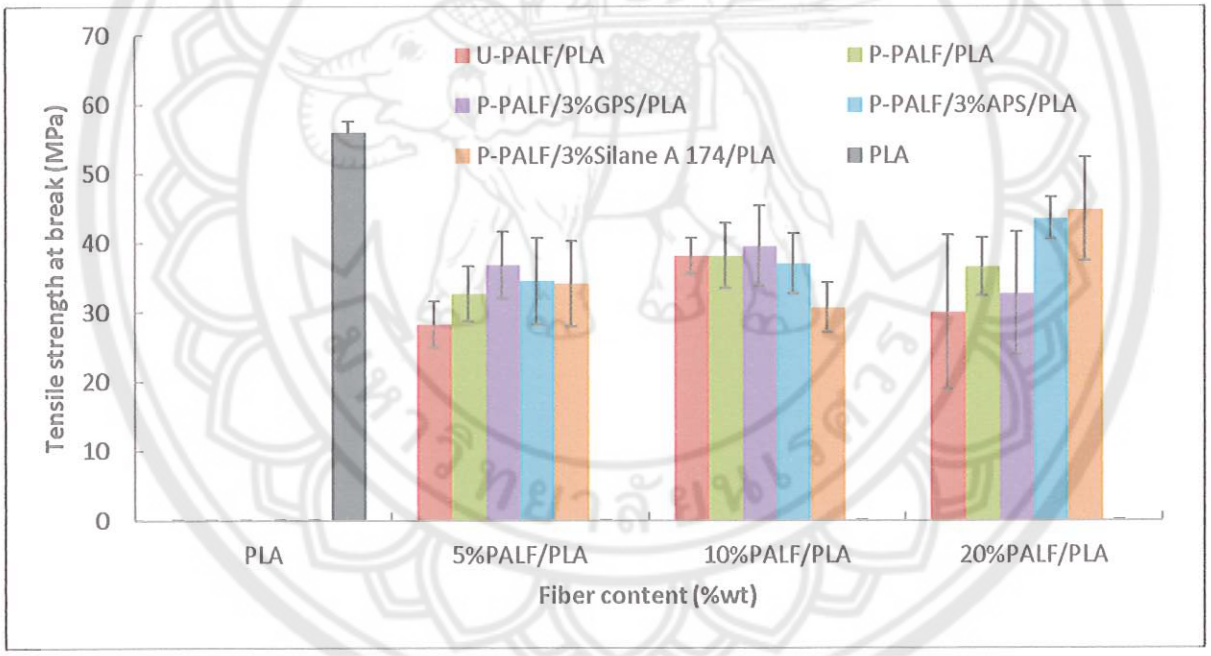
Materials	Residue (%)
PLA	1.39
20 GPS/PLA	5.16
20 APS/PLA	7.60
20 A 174/PLA	6.14

รูป 4.23 พบว่าเมื่อใส่เส้นใยที่ปผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนทั้งสามชนิดลงไป พบว่าค่า decomposition temperature ของ PLA ไม่เปลี่ยนแปลง แต่ปริมาณ residue ที่เหลืออยู่หลังปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตาราง 4.16 และพบว่าให้ผลคล้ายกับการใส่เส้นใยที่ปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ คือ การใส่เส้นใยลงไปทำให้พบปริมาณ residue สูงกว่า PLA ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณเซลลูโลสที่มีอยู่ในวัสดุเชิงประกอบและการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดไม่มีผลต่อปริมาณ residue

4.4 สมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยใบสับปะรด

4.4.1 ค่าความทนต่อแรงดึง

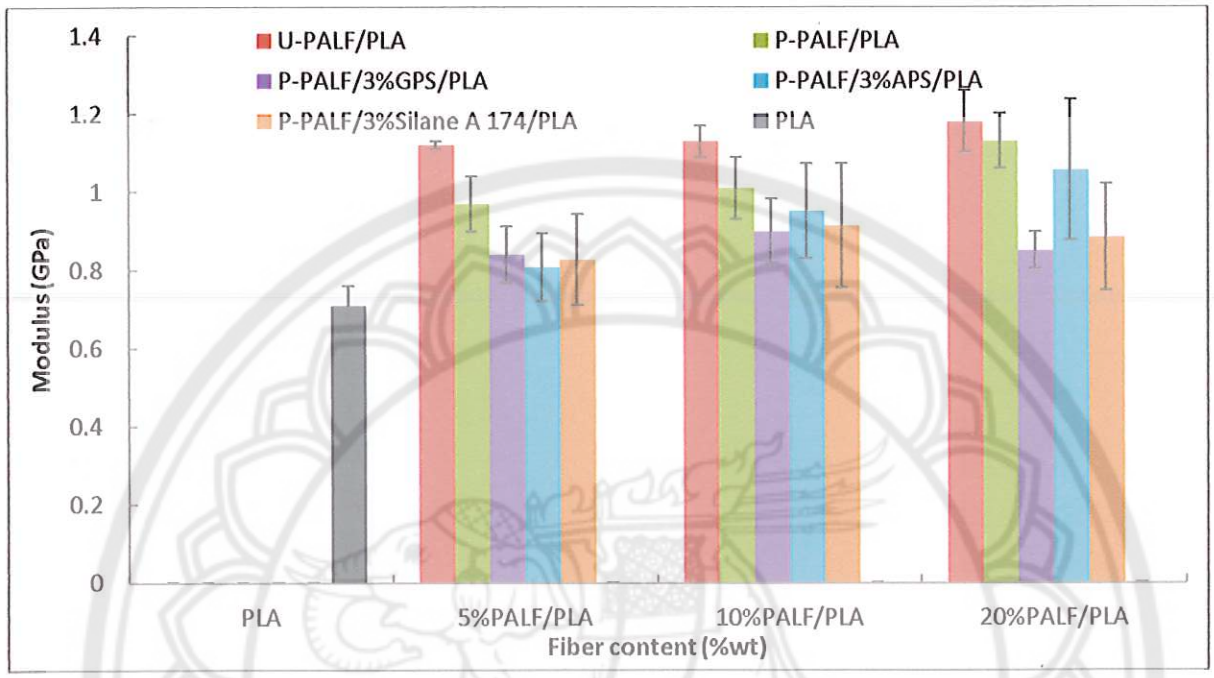
ค่าความทนต่อแรงดึงของวัสดุเชิงประกอบของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยใบสับปะรดทำได้โดยการทดสอบ Tensile testing ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D638-1 โดยใช้แรงในการทดสอบ 1kN อัตราเร็วในการดึง 5 mm/min และ gauge length 50 mm จำนวนชิ้นงานที่ใช้ทดสอบ 7 ชิ้น แล้วทำการหาค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของปริมาณเส้นใยใบสับปะรดและผลของการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยไซเลนและผสมในพอลิแลคติกแอซิดในอัตราส่วนต่างๆ ผลการทดสอบแสดงดังรูป 4.24-4.26



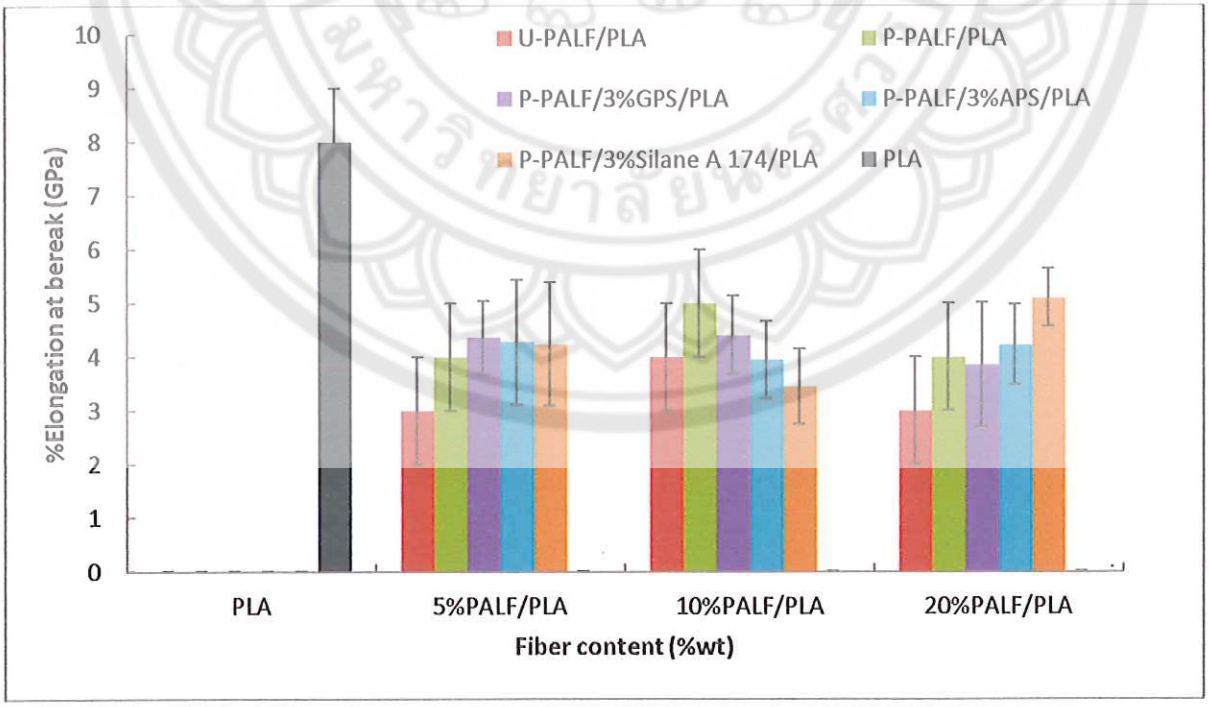
รูป 4.24 Tensile strength at break ของ PLA และ PLA composites

จากรูป 4.24 พบว่าการใส่เส้นใยใบสับปะรดลงใน PLA ส่งผลให้ค่าความทนต่อแรงดึงของ PLA ลดลงจาก 55 MPa เหลือประมาณ 30-40 MPa อาจเพราะเส้นใยที่ใส่ลงไปเข้าไปขัดขวางสายโซ่โมเลกุลของ PLA ส่งผลทำให้สายโซ่โมเลกุลมีความเกี่ยวพันลดลงซึ่งทำให้ความสามารถในการทนแรงดึงลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณเส้นใยพบว่าค่าความทนต่อแรงดึงไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก เส้นใยที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์พบว่าวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีสมบัติการทนแรงดึงได้ดีกว่าคอมโพสิตที่ใส่เส้นใยไม่ปรับผิวเล็กน้อย ในขณะที่ค่าความทนต่อแรงดึงของวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายไซเลนทั้งสามชนิด มีค่าต่ำกว่าของ PLA บริสุทธิ์ ค่าความทนต่อแรงดึงของวัสดุ

เชิงประกอบของเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วย GPS มีค่าสูงกว่า วัสดุเชิงประกอบของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วย APS และ A174 เล็กน้อย ปริมาณเส้นใยสับปะรดที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลมากนักต่อค่าความทนต่อแรงดึงหากเติม 5-10% แต่เมื่อปริมาณเส้นใยสูงถึง 20% พบว่าการปรับผิวด้วย APS และ A174 ให้ค่าความทนต่อแรงดึงสูงกว่าตัวอย่างอื่นๆ



รูป 4.25 Tensile modulus at break ของ PLA และ PLA composites



รูป 4.26 %Elongation at break ของ PLA และ PLA composites

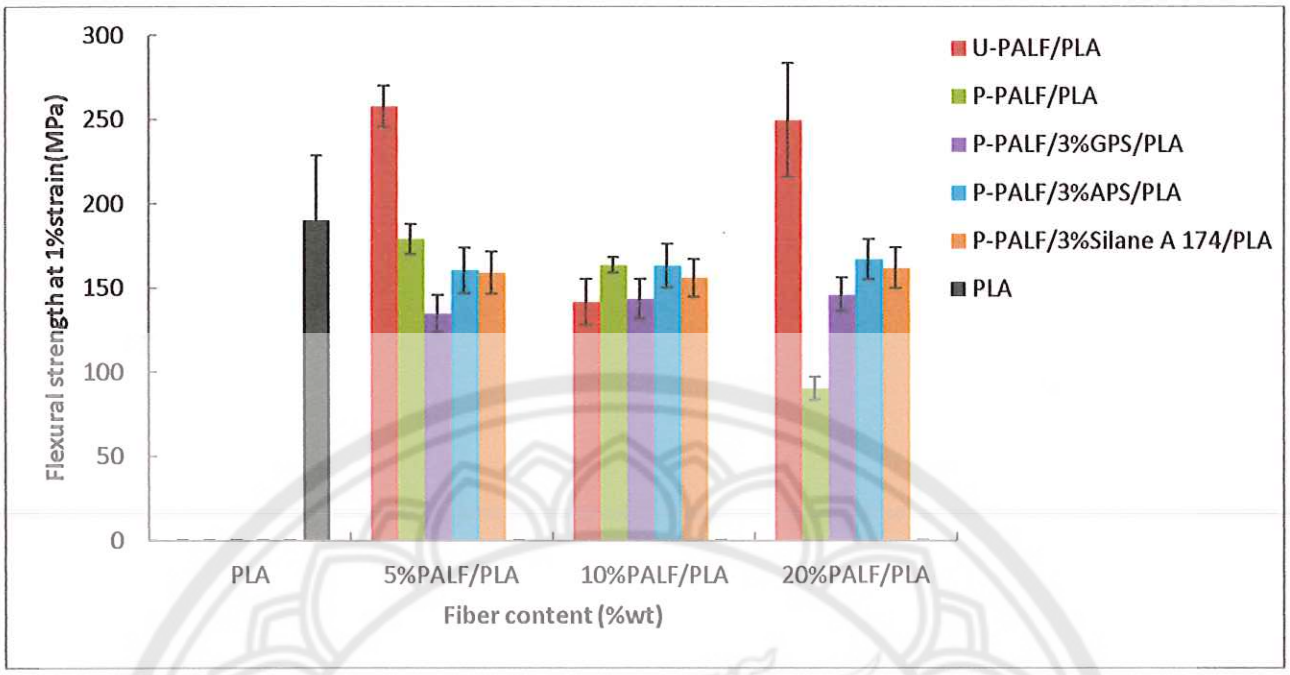
การใส่เส้นใยใบสับปะรดลงใน PLA ทำให้ Tensile modulus เพิ่มขึ้นประมาณ 64% ในกรณีที่ใส่เส้นใยแบบไม่ปรับผิว เชื่องเป็นไปได้ว่าการใส่เส้นใยใบสับปะรดทำให้พฤติกรรมของ PLA เปลี่ยนจากแข็งเปราะเป็นแข็งเหนียว ทำนองเดียวกันเมื่อเพิ่มปริมาณเส้นใยพบว่า Tensile modulus ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก เส้นใยที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์พบว่าวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยที่ไม่ผ่านการปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีค่า Tensile modulus สูงกว่าวัสดุเชิงประกอบใส่เส้นใยปรับผิวเล็กน้อยในทุกๆ อัตราส่วน ปริมาณเส้นใยสับปะรดที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลมากนักต่อ Tensile modulusในขณะที่การปรับผิวด้วยไซเลนทั้งสามชนิดก็ให้ผลไม่แตกต่างกัน ในทุกๆ สัดส่วน ซึ่งเป็นไปได้ว่าเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนทั้ง GPS, APS และ A174 สามารถยึดเกาะหรือเข้ากับ PLA ได้ดีระดับเดียวกันและยังทำหน้าที่เป็นวัสดุเสริมแรงใน PLA ช่วยในการรับแรงดึงและกระจายแรงดึงได้มากขึ้น ทำนองเดียวกันปริมาณเส้นใยสับปะรดที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลมากนักต่อค่า Tensile modulus

จากรูป 4.26 ค่า % Elongation ของวัสดุเชิงประกอบของเส้นใยที่ไม่ผ่านและผ่านการปรับผิวด้วยไซเลน พบว่าเมื่อมีการใส่เส้นใยลงไปทำให้ค่า% Elongation ลดลง และเมื่อเปลี่ยนชนิดของเส้นใยหรือเมื่อเพิ่มปริมาณ ไม่ค่อยมีผลต่อการเปลี่ยนแปลง เท่าใดนัก โดยทุกตัวอย่างให้ค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งการลดลงของการยืดตัวอันเนื่องมาจากการที่ใส่เส้นใยเข้าไปทำให้ไปแทรกตัวอยู่ระหว่างเนื้อเมทริกซ์ทำให้ความเหนียวลดลงขาดได้ง่ายขึ้น และอาจเป็นผลมาจากการกระจายตัวของเส้นใยอีกด้วย ซึ่งจะได้กล่าวถึงต่อในหัวข้อ 4.7

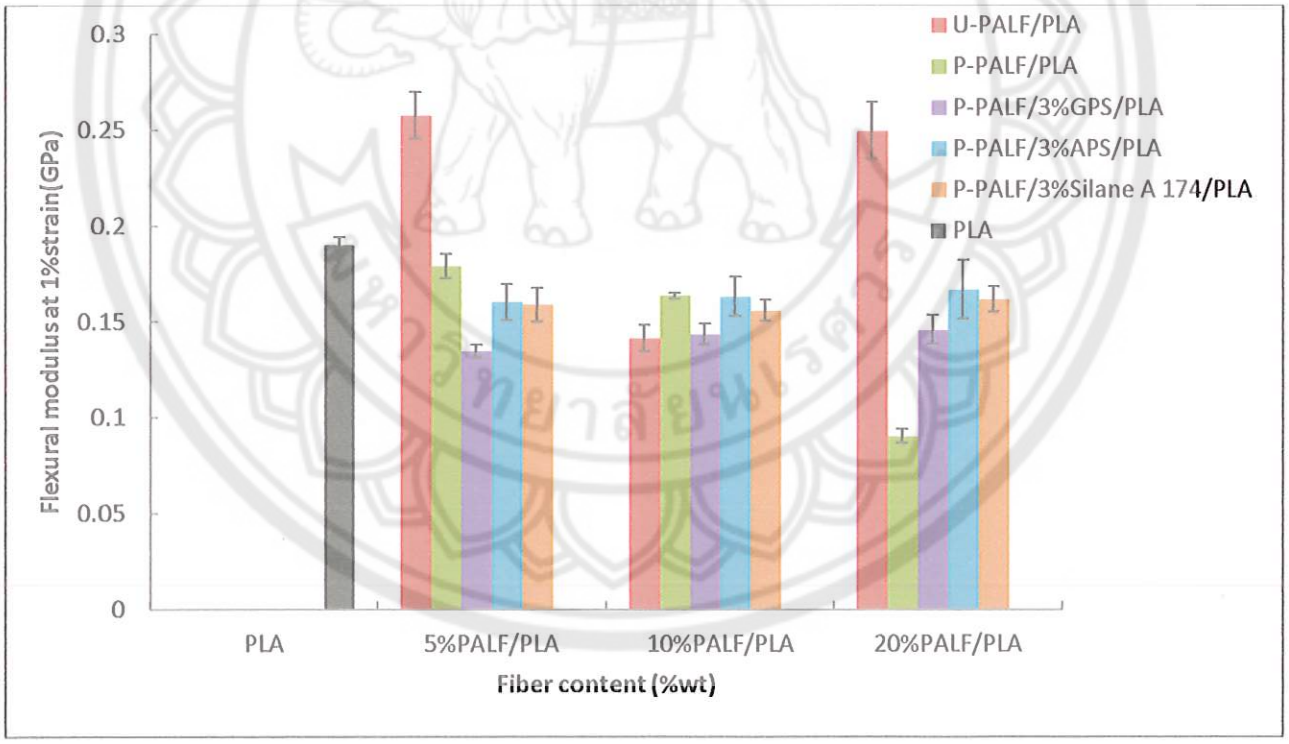
4.4.2 ค่าความทนต่อแรงดัดโค้ง

ค่าความทนต่อแรงดัดโค้งของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยใบสับปะรดทำได้โดยการทดสอบตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D 790 (3-point bending) โดยศึกษาผลของปริมาณเส้นใยใบสับปะรดและผลของการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยไซเลน เมื่อผสมใน PLA ในอัตราส่วนต่างๆ ผลการทดสอบแสดงดังรูป 4.27-4.28 โดยแสดงค่า Flexural strength และ Modulus ที่ 1% strain เนื่องจากตัวอย่างมีลักษณะแข็งเปราะทำให้แตกหักได้ง่ายก่อนที่ตัวอย่างจะเกิดการเปลี่ยนแปลงถึง 5%strain ตามมาตรฐาน ASTM

จากรูป 4.27 จะเห็นว่า PLA ที่ใส่เส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ค่า Flexural strength ต่ำกว่า PLA โดยรวมพบว่าเมื่อปริมาณเส้นใยเพิ่มขึ้น ค่า Flexural strength เปลี่ยนแปลงน้อยมาก สำหรับเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และมีค่าต่ำกว่าของ PLA บริสุทธิ์ ในขณะที่ PLA ที่ใส่เส้นใยสับปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิวเมื่อใส่ปริมาณ 5 และ 20% พบว่าค่า Flexural strength มีค่าสูงกว่าของ PLA บริสุทธิ์ประมาณ 32% ในขณะที่ 10% เส้นใยสับปะรดมีค่าต่ำ อาจเนื่องมาจากการกระจายตัวที่ไม่ดีของตัวอย่าง ในขณะที่ PLA ที่ใส่เส้นใยสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายไซเลนทั้งสามชนิดพบว่า มีค่าต่ำกว่า Flexural strength ของ PLA บริสุทธิ์และปริมาณเส้นใยที่ใส่เพิ่มขึ้นไม่มีผลมากนักต่อค่า Flexural strength เนื่องจากเมื่อปริมาณเส้นใยเพิ่มขึ้น ค่า Flexural strength ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ซึ่งพบได้ชัดเจนจากการปรับผิวจากไซเลนทั้งสามชนิด อย่างไรก็ตามพบว่า การปรับผิวด้วยไซเลนชนิด APS และ A174 แสดงค่า Flexural strength สูงกว่าเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลน GPS เล็กน้อย ซึ่งแนวโน้มเป็นเช่นนี้ในทุกๆ อัตราส่วนของเส้นใย ในกรณีนี้อาจกล่าวได้ว่าการปรับผิวด้วย APS และ A174 ทำให้เกิดการยึดเกาะกันที่ดีระหว่างเส้นใยสับปะรดกับ PLA โดยเฉพาะในช่วง strain ต่ำๆ ซึ่งผลที่ได้นี้ตรงกันข้ามกับจากผลที่ได้จากการทดสอบแรงดึง



รูป 4.27 Flexural strength at 1%strain ของ PLA และ PLA composite



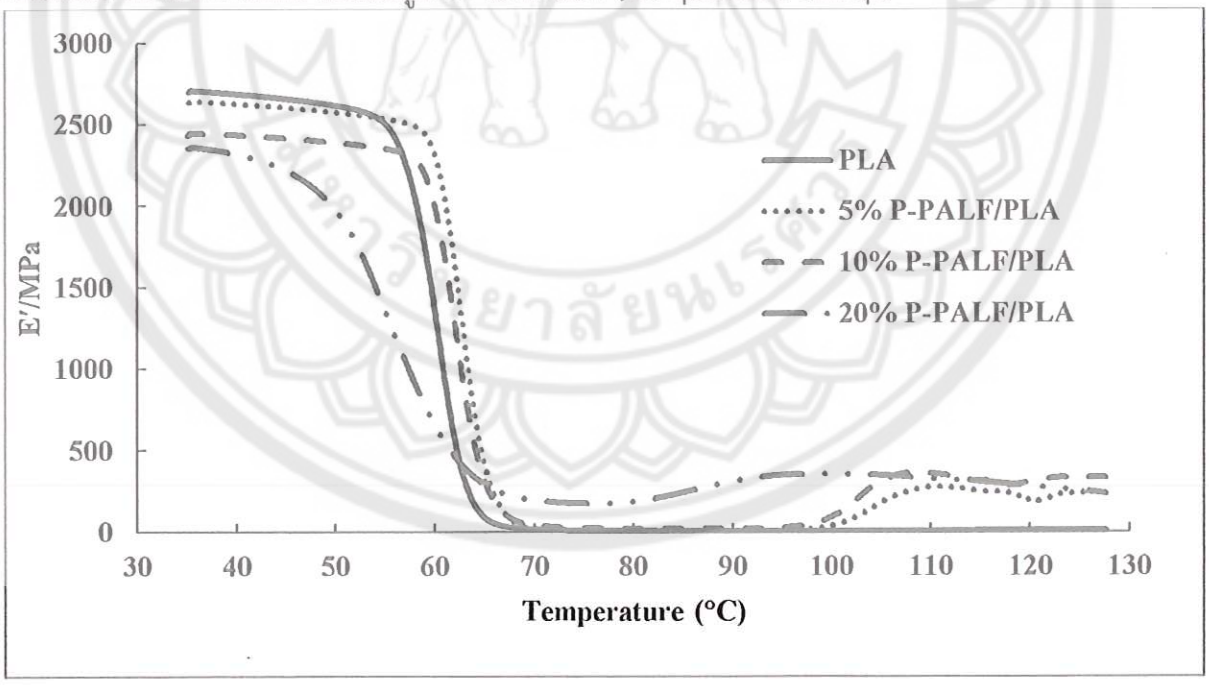
รูป 4.28 Flexural modulus at 1%strain ของ PLA และ PLA composite

จากรูป 4.28 ค่า Flexural modulus ที่ 1% strain ของ PLA ที่ใส่เส้นใยสับปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่ามีค่าสูงกว่าของ PLA บริสุทธิ์ เมื่อปริมาณเส้นใยเพิ่มขึ้น ค่า Flexural modulus ลดลงเล็กน้อย สำหรับเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

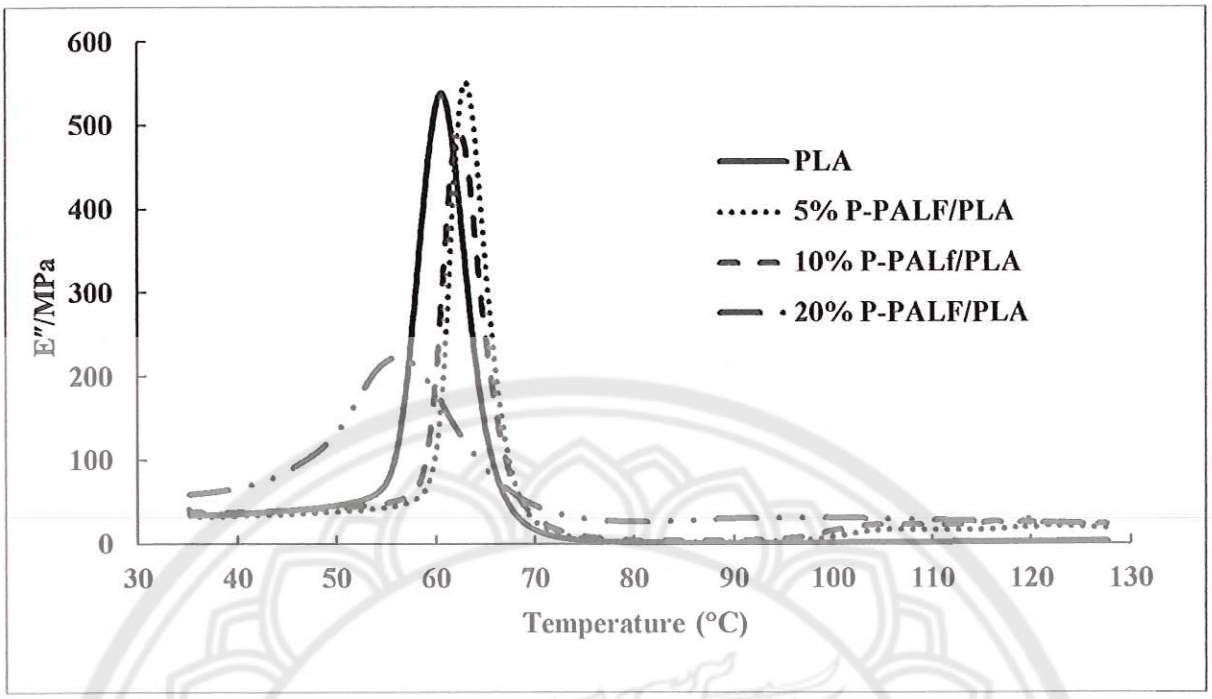
โดยเฉพาะเมื่อปริมาณเส้นใยเพิ่มขึ้นถึง 20% โดยน้ำหนักค่า Flexural modulus ลดลงมาก ในขณะที่ PLA ที่ใส่เส้นใยสับปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิวเมื่อใส่ปริมาณ 5 และ 20% พบว่าค่า Flexural modulus มีค่าสูงกว่าของ PLA บริสุทธิ์ประมาณ 32% ในขณะที่ 10% เส้นใยสับปะรดมีค่าใกล้เคียงกับ PLA บริสุทธิ์ อาจเนื่องมาจากการกระจายตัวที่ไม่ดีของตัวอย่าง กรณีการปรับผิวด้วยสารละลายไซเลน พบว่าค่า Flexural modulus ต่ำกว่าค่าของ PLA บริสุทธิ์เล็กน้อยและปริมาณเส้นใยที่ใส่เพิ่มขึ้นไม่มีผลมากนักต่อค่า Flexural modulus เนื่องจากเมื่อปริมาณเส้นใยเพิ่มขึ้น ค่า Flexural modulus ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ซึ่งพบได้ชัดเจนจากการปรับผิวจากไซเลนทั้งสามชนิด ทำนองเดียวกันกับค่า Flexural strength พบว่าการปรับผิวด้วยไซเลนชนิด APS และ A174 แสดงค่า Flexural modulus สูงกว่าเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลน GPS เล็กน้อย ซึ่งแนวโน้มเป็นเช่นนี้ในทุกๆ อัตราส่วนของเส้นใย ในกรณีนี้อาจกล่าวได้ว่าการปรับผิวด้วย APS และ A174 ทำให้เกิดการยึดเกาะกันที่ดีระหว่างเส้นใยสับปะรดกับ PLA โดยเฉพาะในช่วง strain ต่ำๆ ซึ่งผลที่ได้นี้ตรงกันข้ามกับจากผลที่ได้จากการทดสอบแรงดึง

4.5 สมบัติวิสโคอีลาสติก

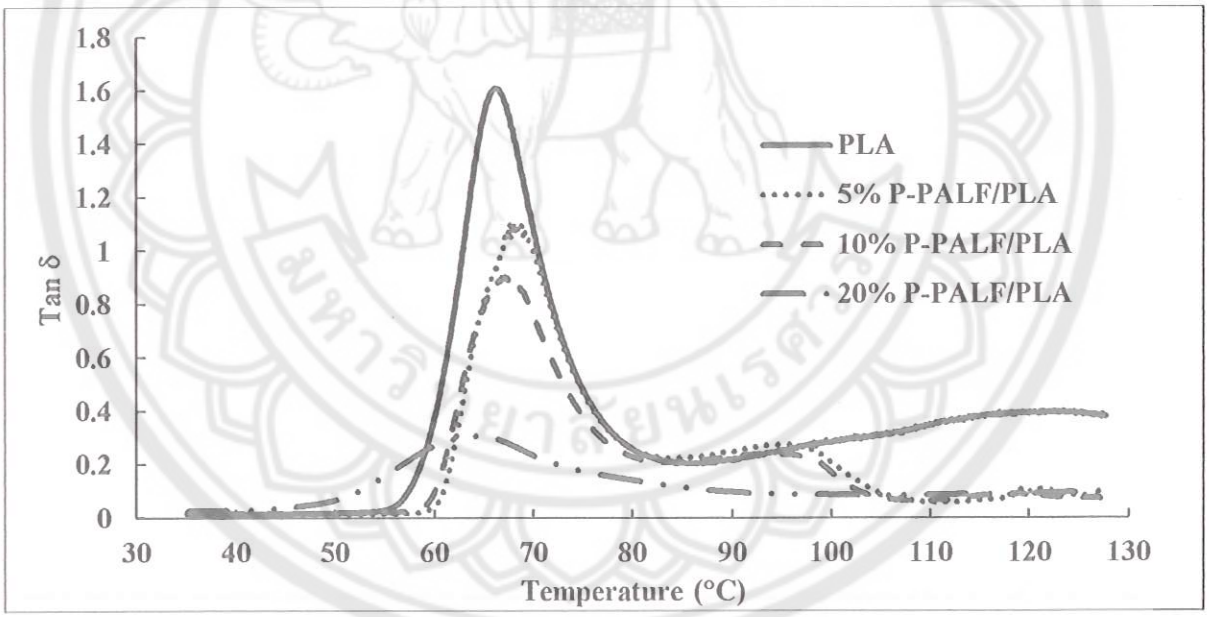
การศึกษาสมบัติวิสโคอีลาสติก (Viscoelastic properties) เพื่อให้เข้าใจพฤติกรรมของพอลิเมอร์เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิหรือเพิ่มความถี่ของการสั่น โดยใช้เครื่อง DMA ซึ่งจะเกิดการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยจะรายงานเป็นค่า storage modulus, loss modulus และ Tan δ ของ PLA และ PLA composites ที่เติมเส้นใยในปริมาณต่างๆ กัน รวมไปถึงศึกษาผลการปรับผิวเส้นใยที่แตกต่างกันต่อสมบัติที่ได้กล่าวไปแล้ว โดยทำการศึกษาพฤตกรรมการตอบสนองของตัวอย่างเมื่อมีการให้ความร้อนตั้งแต่ 35-130 องศาเซลเซียส ความถี่ 1 เฮิรตซ์ แอมปลิจูด 15 ไมโครเมตร (Temperature sweep)



รูป 4.29 PLA และ PLA /PALF ปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (a) storage modulus (E')



(b) loss modulus (E')

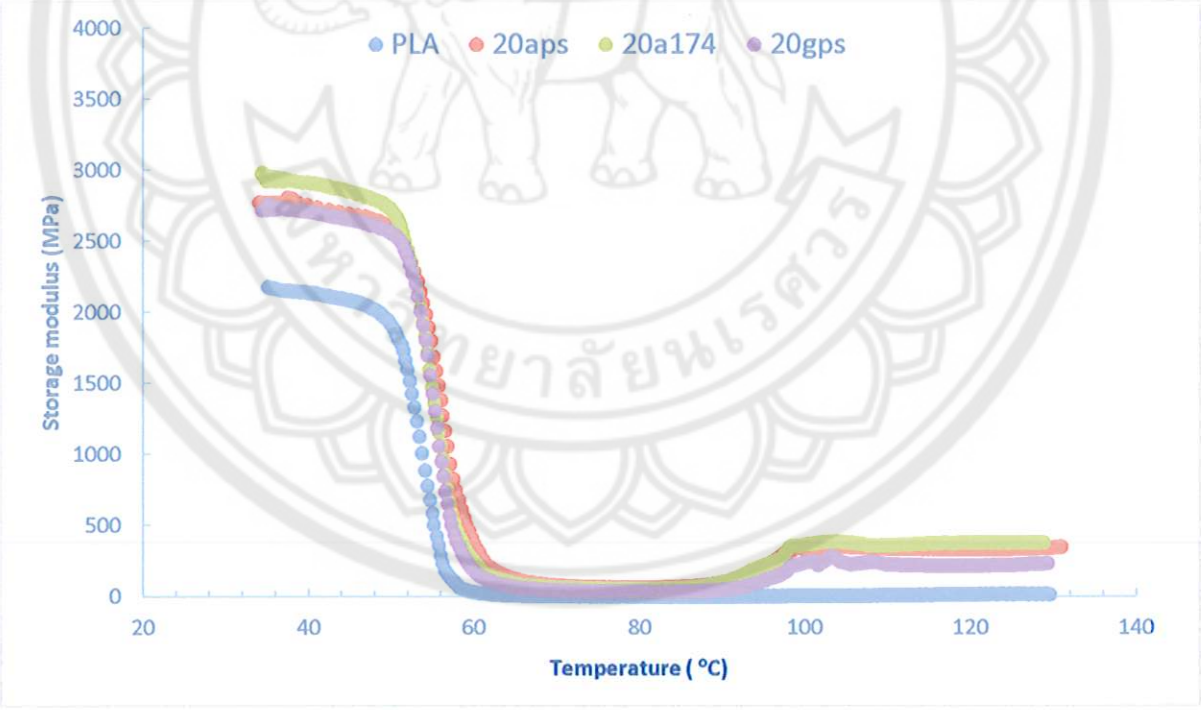


(c) Tan δ

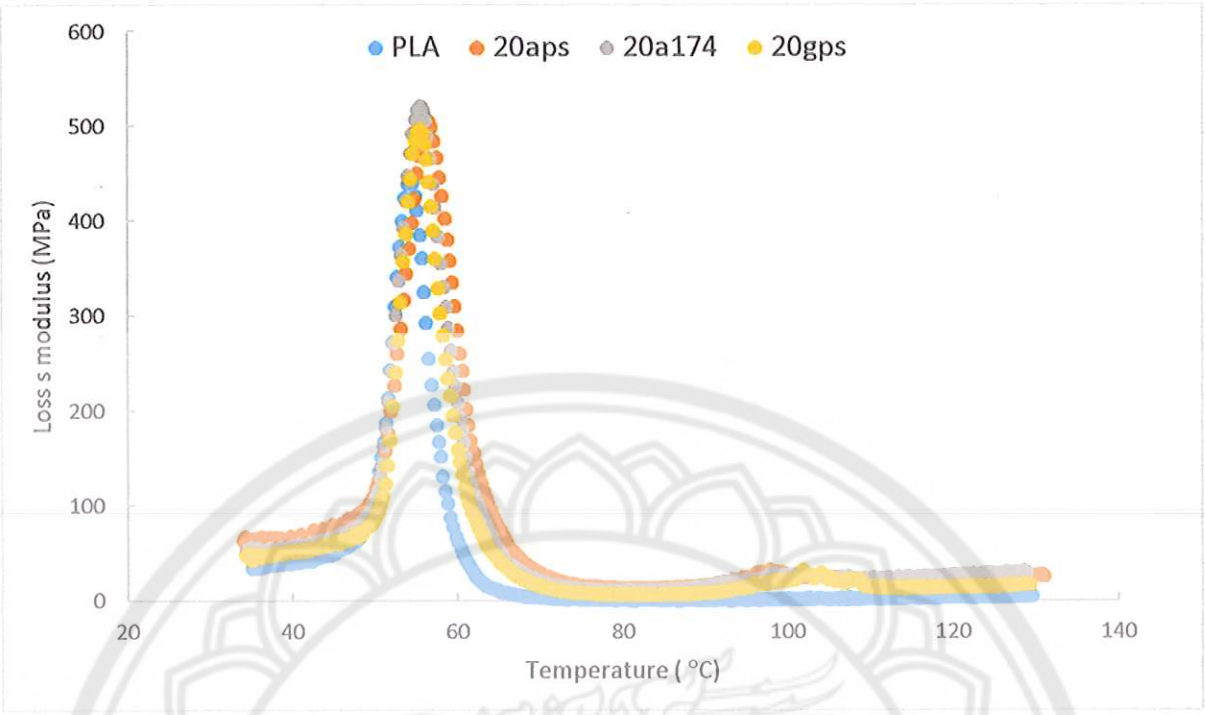
จากรูป 4.29 แสดงค่า storage modulus loss modulus และ Tan δ ของ PLA และ PLA/P-PALF ปริมาณต่างๆ ตามลำดับ เมื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานพบว่าค่า storage modulus และ loss modulus ของวัสดุเชิงประกอบที่อุณหภูมิต่ำ มีค่า storage modulus และ loss modulus ใกล้เคียงกัน และเมื่ออุณหภูมิสูงเกิน 100 °C ค่า storage modulus ของวัสดุเชิงประกอบมีค่าสูงกว่า PLA โดยเฉพาะเมื่อปริมาณเส้นใยสูงถึง 20% ค่า storage modulus มีค่าสูงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า Tg และยังคงสูงกว่าตัวอย่างอื่นๆ แม้กระทั่งที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิ cold crystallization ของ PLA ในขณะที่การใส่เส้นใยมากขึ้นทำ

ให้ intensity peak ลดลงของกราฟระหว่าง Tan δ กับ อุณหภูมิ ซึ่งสอดคล้องกับค่า storage modulus แสดงถึงการเกิด interaction ระหว่างเส้นใยกับเมทริกซ์ที่ดี โดยที่มีการเปลี่ยนตำแหน่งต่ำลงเล็กน้อย ซึ่งแสดงถึง ค่า Tg ของวัสดุเชิงประกอบไม่แตกต่างจาก PLA ดังแสดงในรูป 4.29c และปริมาณของเส้นใยแทบไม่มีผลต่อค่า Tg

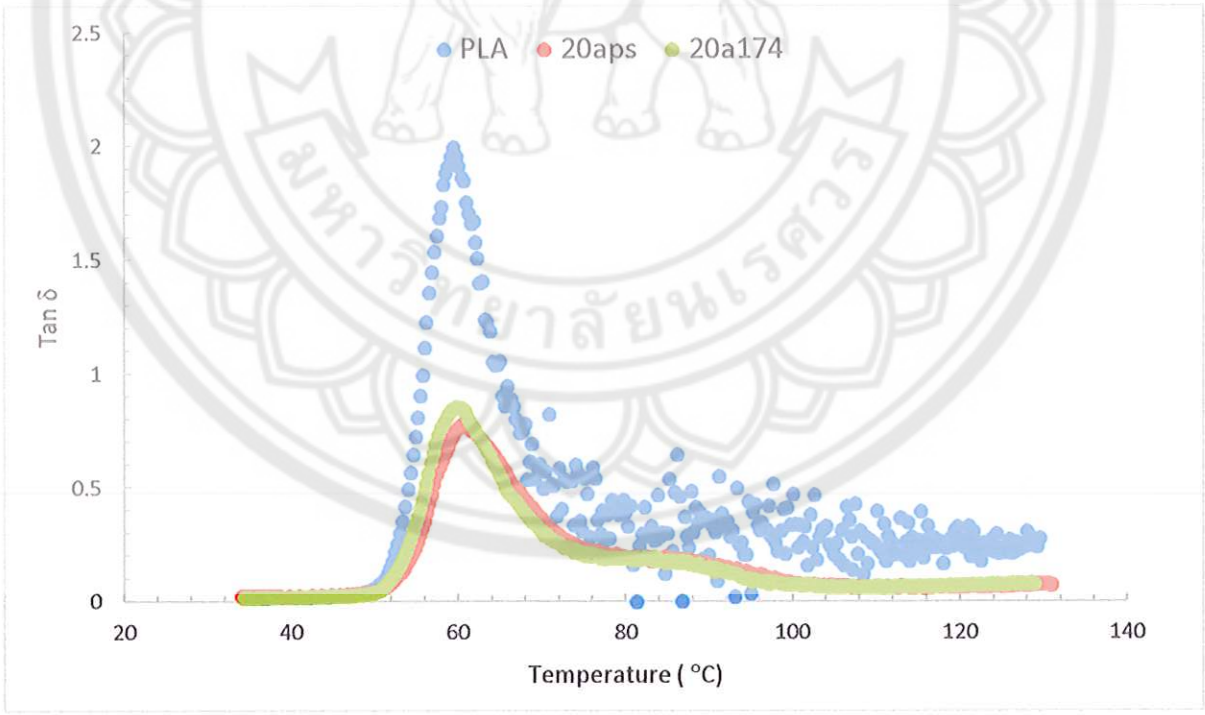
จากรูป 4.30 แสดงค่า storage modulus loss modulus และ Tan δ ของ PLA และ PLA/silane-PALF ตามลำดับ โดยพิจารณาเมื่อใส่เส้นใยปริมาณเท่ากันคือ 20%wt เมื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานพบว่าค่า storage modulus และ loss modulus ของวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายไซเลน A174 มีค่า storage modulus สูงกว่า PLA ตลอดการทดสอบ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเชิงประกอบที่เติมเส้นใยที่ปรับผิวด้วยไซเลนอื่น พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 100 °C พบว่าค่า storage modulus ของวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนทุกชนิด มีค่าสูงกว่า PLA ในขณะที่ความสูง intensity peak ลดลง ของกราฟระหว่าง Tan δ กับ อุณหภูมิ ในรูป 4.30c ซึ่งสอดคล้องกับค่า storage modulus โดยที่ตำแหน่งพีคไม่เปลี่ยนแปลง การที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนลงไปแล้วทำให้ความสูงของพีคลดลง เป็นผลมาจากการยึดเกาะกันที่ดีระหว่างเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ นอกจากนี้จะสังเกตได้ชัดเจนว่าเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า Tg ความเสถียรของ PLA ไม่ดีเมื่อเทียบกับ PLA ที่ใส่เส้นใย



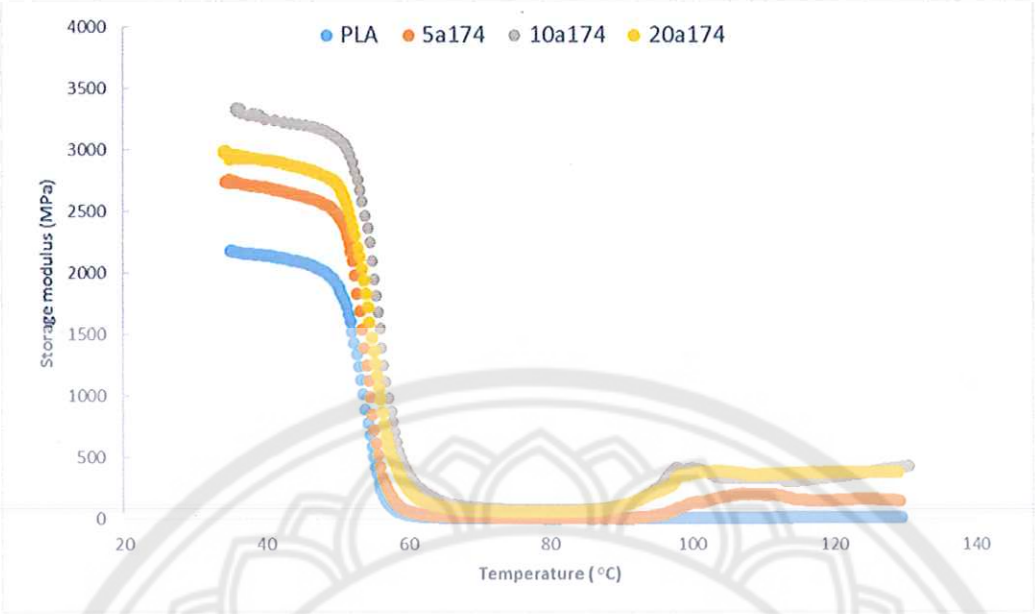
รูป 4.30 PLA และ PLA /PALF ปรับผิวด้วยไซเลน (a) storage modulus (E')



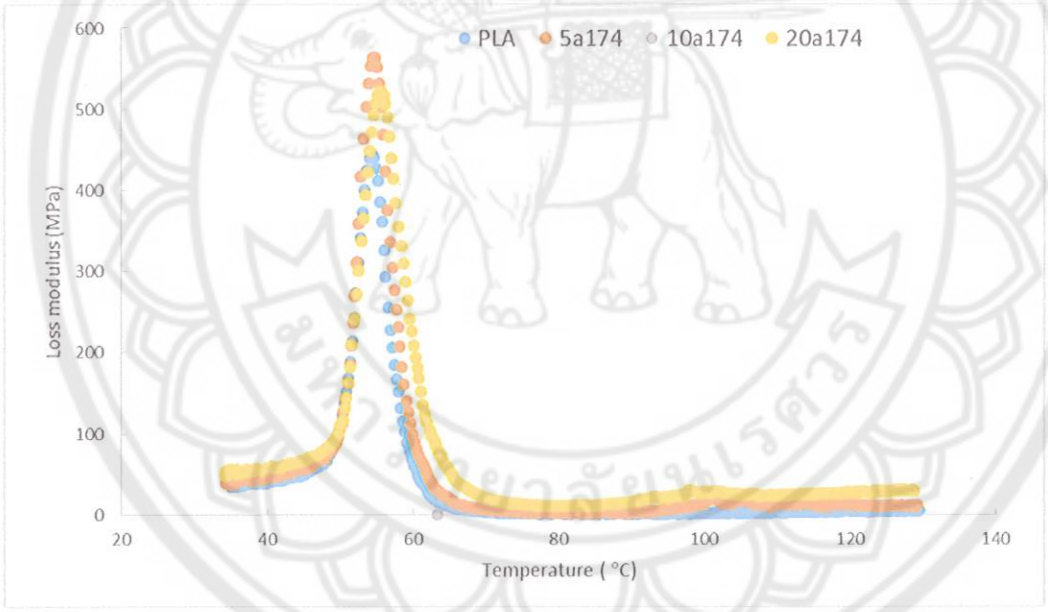
(b) loss modulus (E')



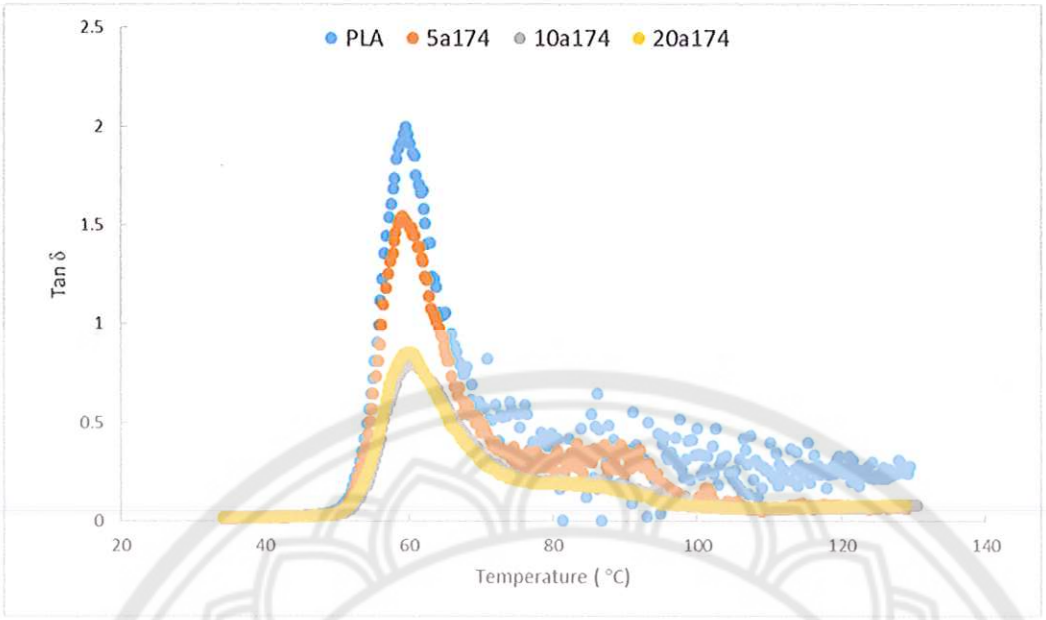
(c) Tan δ



รูป 4.31 PLA และ PLA /PALF ปรับผิวด้วย A174 (a) storage modulus (E')



(b) loss modulus (E")



(c) Tan δ

จากรูป 4.31 แสดงค่า storage modulus loss modulus และ Tan δ ของ PLA และ PLA/A174-PALF ตามลำดับ โดยพิจารณาเมื่อใส่เส้นใยปริมาณแตกต่างกัน เมื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานพบว่าค่า storage modulus และ loss modulus ของวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วย A174 มีค่า storage modulus สูงกว่า PLA ตลอดการทดสอบ เมื่อพิจารณาปริมาณที่เพิ่มขึ้นพบว่า ปริมาณเส้นใย 10% ให้ค่า storage modulus และ loss modulus สูงกว่าตัวอย่างอื่น เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า100 °C พบว่าค่า storage modulus ของวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยผ่านการปรับผิว มีค่าสูงกว่า PLA ในขณะที่ความสูง intensity peak ลดลงของกราฟระหว่าง Tan δ กับ อุณหภูมิ ในรูป 4.31c โดยเฉพาะเมื่อใส่เส้นใย 10-20 % ซึ่งสอดคล้องกับค่า storage modulus โดยที่ตำแหน่งพีคไม่เปลี่ยนแปลง แสดงถึงค่า Tg คงที่ แตกต่างจากการใส่เส้นใย 5% ซึ่งให้ความสูงของพีคใกล้เคียงกับ PLA การที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนลงไปในปริมาณสูงทำให้ความสูงของพีคลดลง เป็นผลมาจากการยึดเกาะกันที่ดีระหว่างเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนกับพอลิเมอร์เมทริกซ์

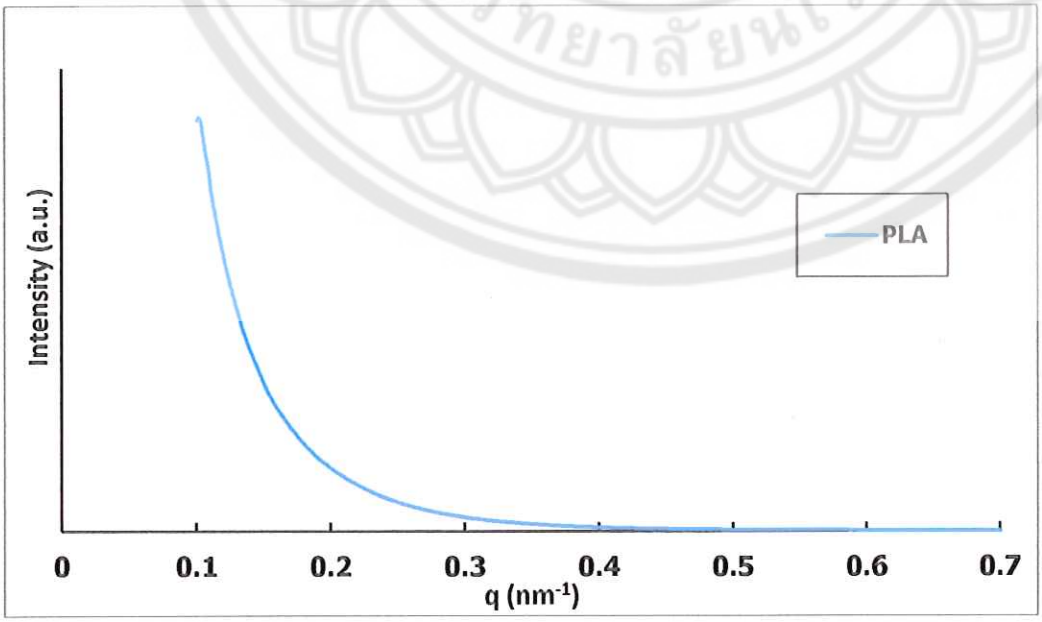
4.6 ผลของเส้นใยต่อการจัดเรียงโครงสร้างและโครงผลึกของ PLA ด้วยเทคนิค SAXS และ WAXS

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการใช้เส้นใยใบสับปะรดชนิดสั้นมาใช้เป็นตัวเสริมแรงสำหรับพอลิแลคติกแอซิด เส้นใยสั้นที่นำมาใช้เป็นตัวเสริมแรงนั้นมีทั้งเส้นใยที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิว ผลของการเตรียมตัวอย่างในแบบต่างๆ รวมถึงการปรับผิวเส้นใยสับปะรดด้วยไซเลนว่ามีผลต่อการจัดเรียงโครงสร้างและโครงผลึกอย่างไร เนื่องจากสมบัติเหล่านี้ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบและยังช่วยให้เข้าใจถึงกระบวนการตกผลึกของ PLA ได้ดียิ่งขึ้น เพื่อให้ได้ข้อมูลที่จะนำไปใช้ประโยชน์ร่วมกับสมบัติทางความร้อนที่ได้ศึกษาไปแล้วข้างต้น เส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มความสามารถในการยึดเกาะกันระหว่างเส้นใยกับพอลิแลคติกแอซิด ผลการปรับผิวของเส้นใยที่มีต่อการตกผลึกและการจัดเรียงตัวของผลึกพอลิเมอร์ โดยใช้เทคนิค SAXS และ WAXS โดยพอลิแลคติกแอซิดที่นำมาใช้นั้นเป็นชนิด semi-crystalline polymer ซึ่งภายในโครงสร้างจะประกอบไปด้วยส่วนของผลึกและส่วนอสัณฐาน การใช้เทคนิค SAXS จะสามารถทำให้ทราบค่า long period หรือ long spacing ของ PLA ที่เตรียมได้แบบต่างๆ การศึกษาหัวข้อนี้แบ่งออกได้ดังนี้

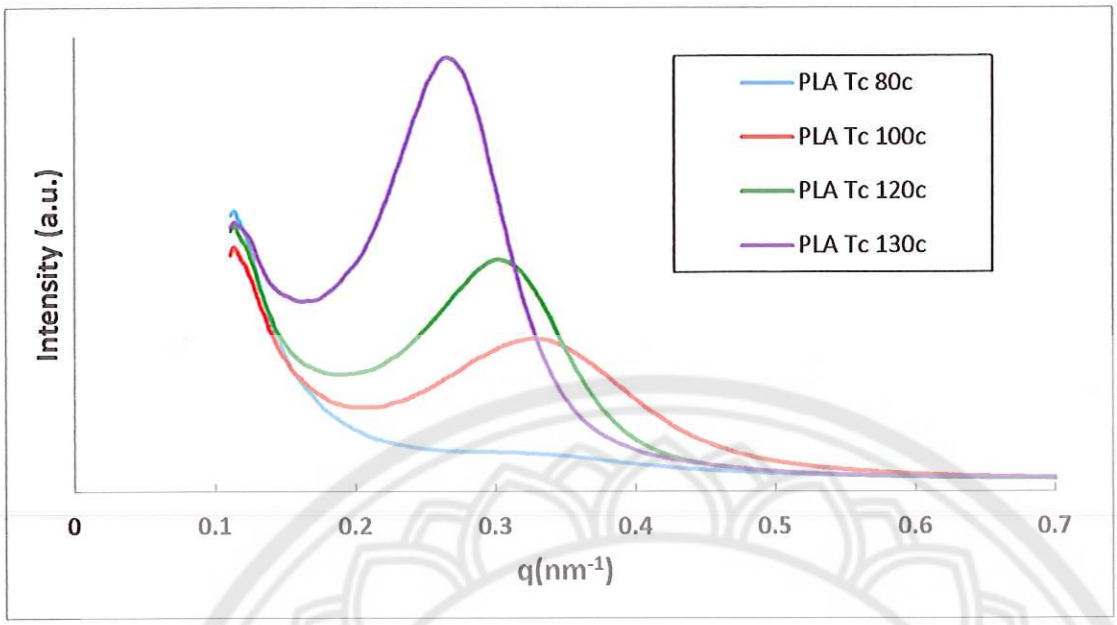
4.6.1 กระบวนการตกผลึกของ PLA แบบ Non isothermal และ Isothermal

ในขั้นตอนการตกผลึก PLA ทำการศึกษา 2 แบบ ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.6 เพื่อศึกษาผลของกระบวนการตกผลึกที่แตกต่างกันได้ผลดังนี้

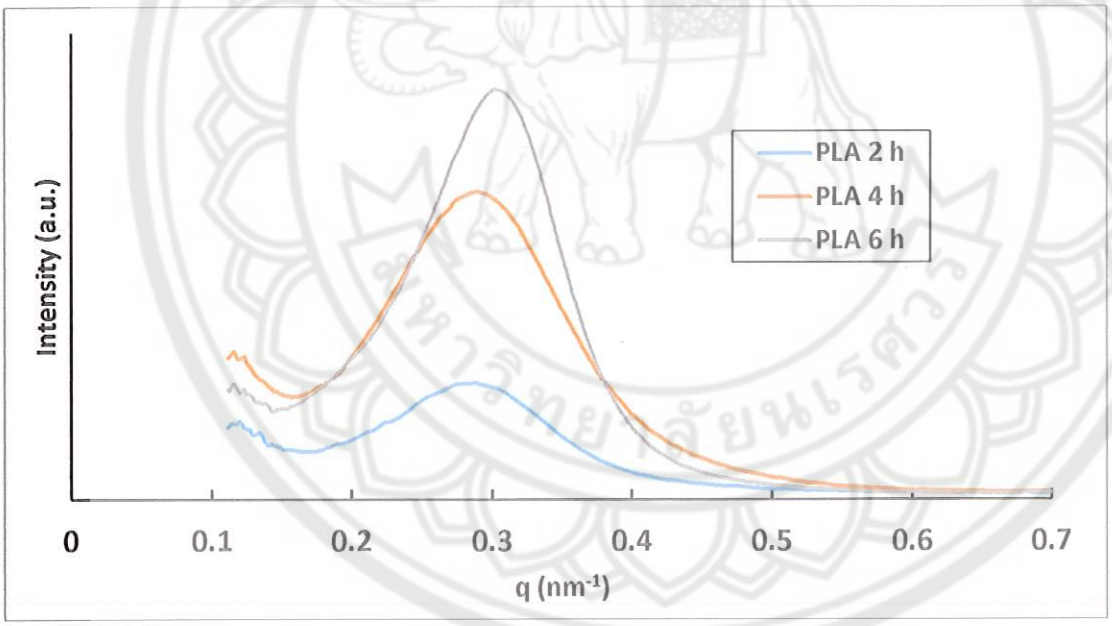
รูป 4.32 SAXS patterns of PLA crystallized from non isothermal (left) and isothermal condition, 120 ^{o}C for 6 h (right)



รูป 4.33 Equatorial section of SAXS pattern of PLA crystallized from non isothermal condition



รูป 4.34 Equatorial section of SAXS pattern of PLA crystallized at various Tc for 6 h



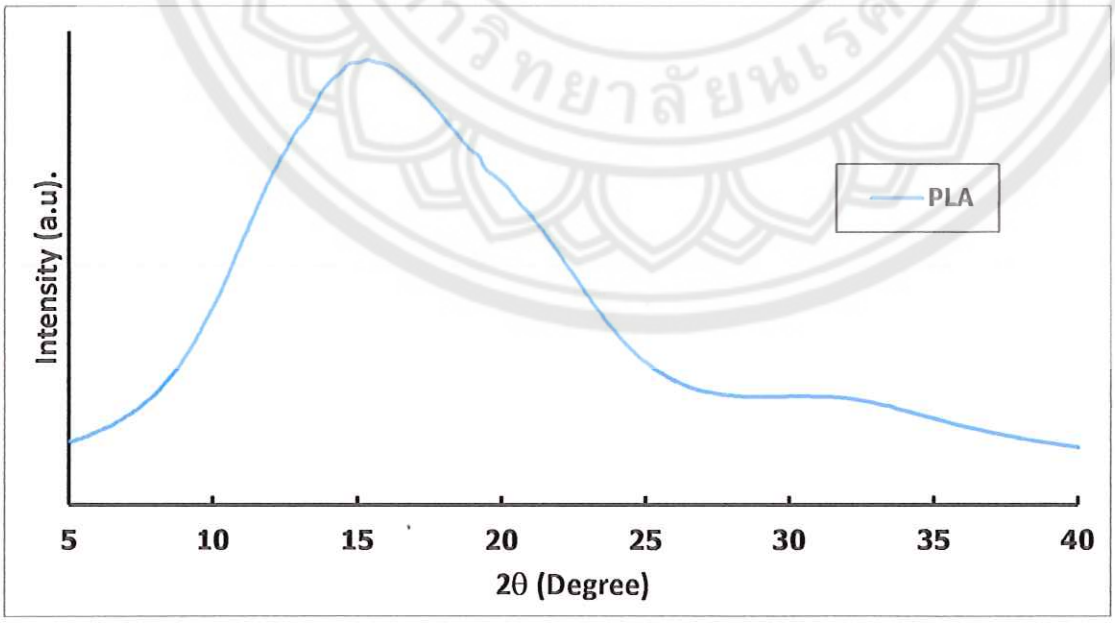
รูป 4.35 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA crystallized at isothermal condition, 120 °C for 2, 4, and 6 h

SAXS patterns ของ PLA ที่ตกผลึกที่สภาวะ non isothermal และ isothermal ที่อุณหภูมิ 120° C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เป็นลักษณะ isotropic รูป 4.32 ขณะเดียวกัน WAXS patterns รูป 4.36 เป็นลักษณะ isotropic แสดงให้เห็นว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะดังกล่าว ผลึกของ PLA เป็นลักษณะ randomly oriented เมื่อศึกษาการจัดเรียงตัวทางโครงสร้างลาเมลาร์ของพอลิแลคติกแอซิดด้วยเทคนิค SAXS พบว่า PLA ที่เตรียม

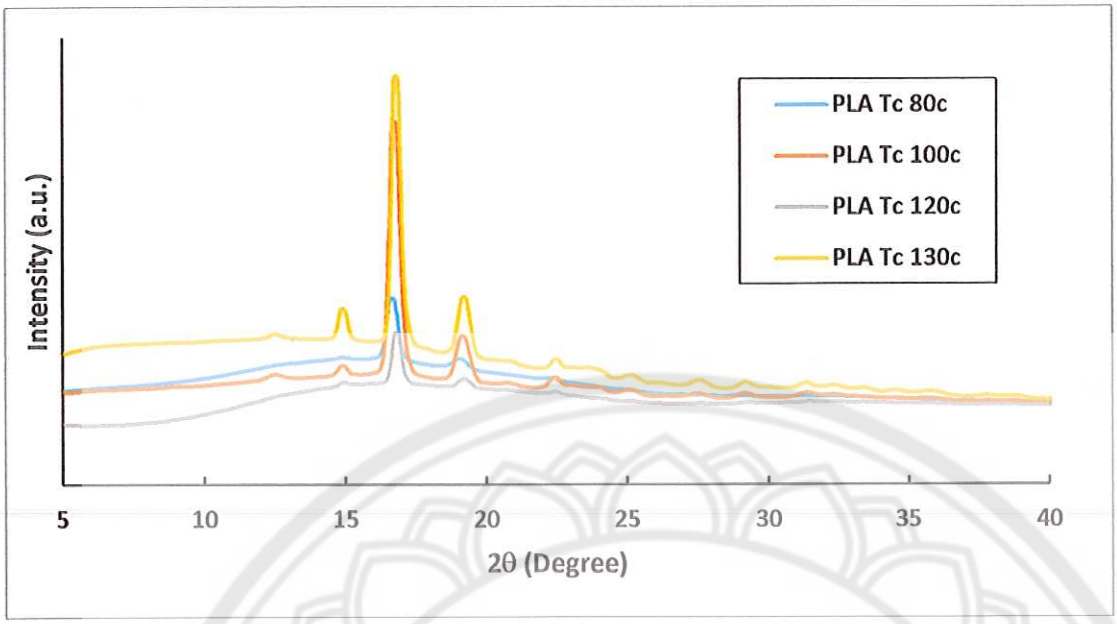
ได้จาก isothermal crystallization ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แสดงให้เห็นลักษณะ peak จุดสูงสุด (maxima) ซึ่งลักษณะของพีคที่ 130 °C เป็น sharp peak ในขณะที่พีคที่ 100 และ 120 °C เป็น broad peak สามารถคำนวณค่า long period ของพอลิแลคติกแอซิดประมาณ 20-21 nm (จาก $d=q_{max}/2\pi$) ดังแสดงในรูป 4.34 โดยพบว่าค่า long period ไม่แตกต่างกันเมื่อ PLA ตกผลึกที่อุณหภูมิต่างๆ ในขณะที่อุณหภูมิ Tc 100, 120 และ 130°C สามารถคำนวณ q- values ได้ อาจเนื่องจากอุณหภูมิตกผลึกเหล่านี้มีค่าสูงกว่า cold crystallization temperature ของ PLA (107°C) ที่อุณหภูมิสูงสายโซ่ PLA สามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายทำให้สามารถตกผลึกใหม่ได้ง่าย นอกจากนี้ Tc 100°C ,120°C, และ Tc 130°C แสดง high level of lamellar orientation ในขณะที่ Tc 80°C ไม่มีจุดพีค (no maxima peak) ทั้งนี้เนื่องจากที่80°C อาจต่ำเกินไปที่จะทำให้เกิดการตกผลึกของ PLA เนื่องมาจาก low chain mobility

รูป 4.35 แสดงพีคที่ได้จาก equatorial section ของ PLA ที่ตกผลึกที่อุณหภูมิ 120° C เป็นเวลาต่างๆ กัน จะเห็นได้ว่าเมื่อเวลานานขึ้น ลักษณะของพีคจะเปลี่ยนจาก broad เป็น sharp แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงลักษณะจากอสัณฐานเป็นผลึกมากขึ้น โดยที่ค่า long period ไม่เปลี่ยนแปลง ในขณะที่ PLA ที่เตรียมโดยการกดอัดและตกผลึกแบบ non isothermal crystallization ไม่สามารถสังเกตจุดสูงสุดได้ ดังนั้นจึงไม่สามารถคำนวณค่า long period ได้ดังแสดงในรูป 4.33

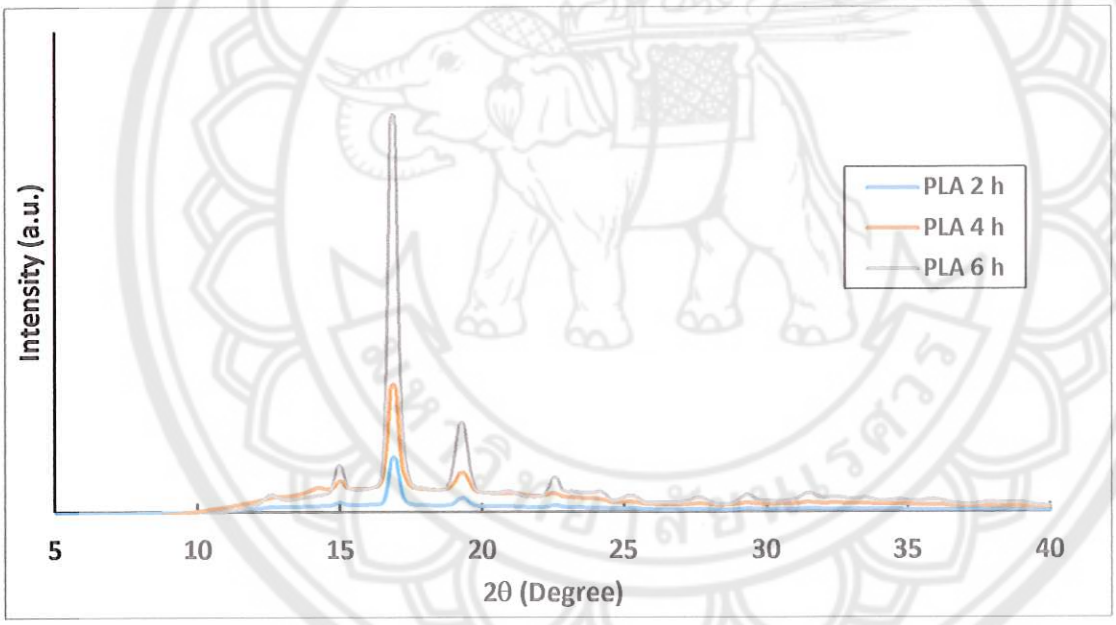
รูป 4.36 WAXS patterns of PLA crystallized from non isothermal (left) and isothermal condition, 120 C 6h (right)



รูป 4.37 Equatorial section of WAXS pattern of PLA crystallized from non isothermal condition



รูป 4.38 Equatorial section of WAXS pattern of PLA crystallized at various Tc for 6 h



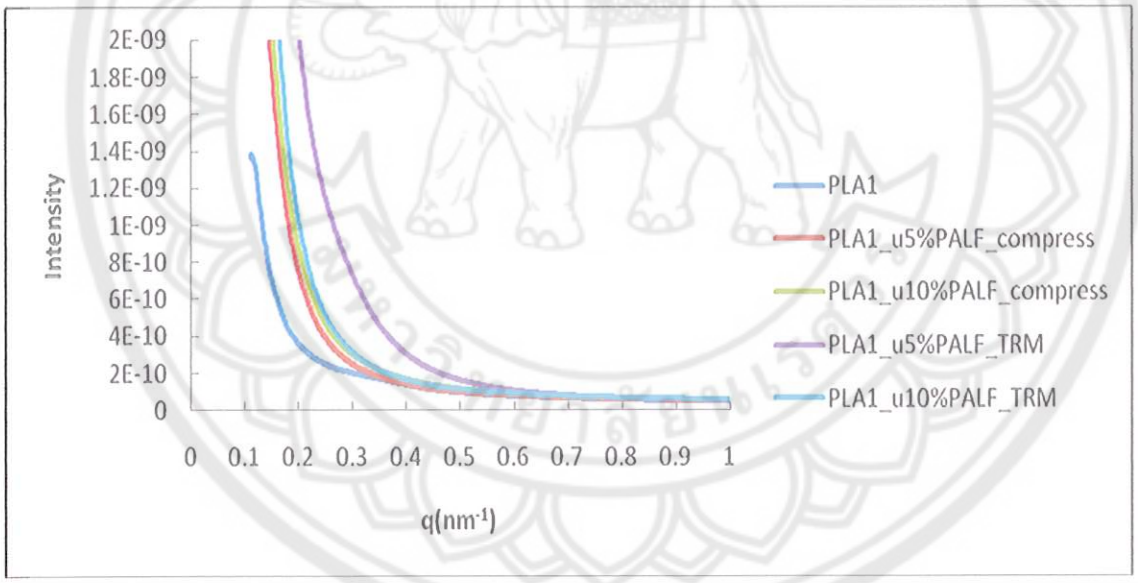
รูป 4.39 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA crystallized at isothermal condition, 120 °C for 2, 4, and 6 h

WAXS patterns ของ PLA ที่ตกผลึกที่สภาวะ non isothermal และ isothermal ที่อุณหภูมิ 120° C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เป็นลักษณะ isotropic รูป 4.36 เป็นลักษณะ isotropic แสดงให้เห็นว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะดังกล่าว ผลึกของ PLA เป็นลักษณะ randomly oriented การศึกษาด้วยเทคนิค WAXS พบว่า PLA ที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธี non isothermal crystallization พบการกระจายตัวของพีคลักษณะกว้างที่ $2\theta \approx 16^{\circ}$ แสดงลักษณะอสัณฐานดังแสดงในรูป 4.37 ในขณะที่ PLA ตกผลึกแบบ isothermal crystallization ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ดังแสดงรูป 4.38 พบว่า ที่อุณหภูมิตกผลึกที่ 130°C ค่า Intensity มีค่าสูงสุด ซึ่งจากผลดังกล่าวทำให้ทราบว่าเกิดการจัดเรียงตัวผลึกของ PLA เกิดขึ้น และพบว่าที่

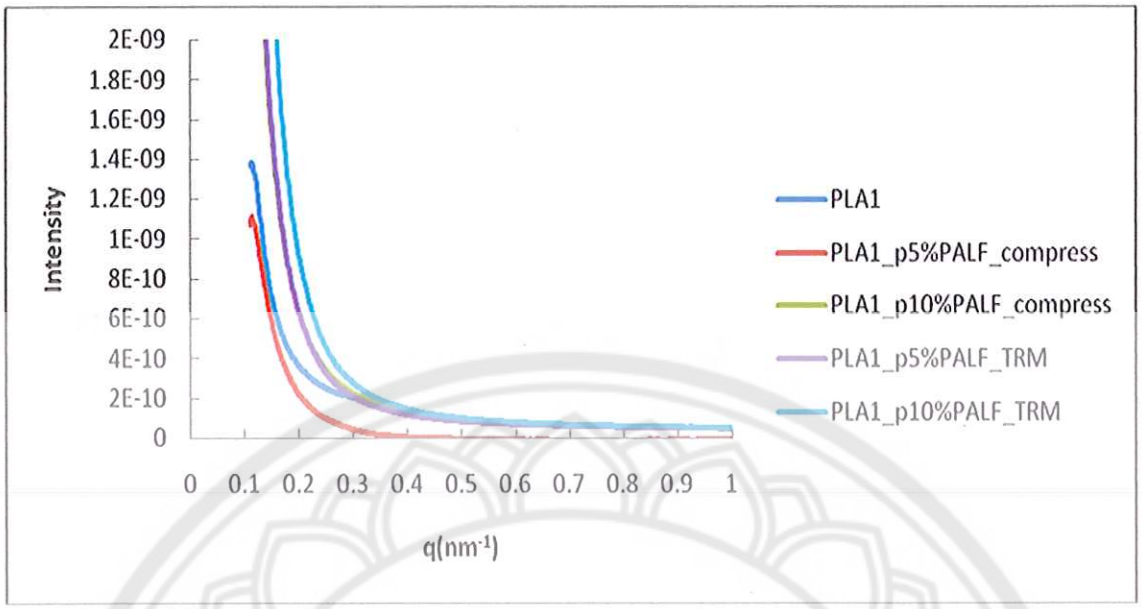
เวลาในการตกผลึก 6 ชั่วโมง พบ sharp crystalline peaks ที่ 2θ = 14.9 °(010), 2θ = 16.7°(200/110), 2θ = 19.1°(203), 2θ = 22.3°(015) [39-40] ในขณะที่ที่อุณหภูมิ Tc 80°C ,100°C, และ Tc 120°C แสดง sharp crystalline peaks ที่ตำแหน่ง 2θ เดียวกันแต่ intensity ต่ำกว่า ที่ 130 °C แสดงถึงความเป็นผลึกที่น้อยกว่า รูป 4.39 แสดง sharp crystalline peaks ของ PLA ที่ตกผลึกที่อุณหภูมิ 120°C ซึ่งสูงกว่า cold crystallization temperature เป็นเวลาต่างๆ กัน จะเห็นได้ว่ายิ่งเวลานานขึ้น สายโซ่ PLA ที่ยังมี chain mobility และมีเวลามากจะเกิดเป็นนผลึกสูงดังจะเห็นได้จากลักษณะ sharp peak

4.6.2 กระบวนการเตรียมวัสดุเชิงประกอบ

การเตรียมวัสดุเชิงประกอบ PLA กับเส้นใยใบสับปะรดปริมาณต่างๆ ที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวโดยเทคนิคการให้ความร้อนในเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง จากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า ชิ้นงานที่ออกจากเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้งจะเห็นการจัดเรียงตัวของเส้นใยใบสับปะรดไปในทิศทางเดียวกันอย่างเป็นระเบียบ แต่เมื่อนำมากดอัดด้วยความร้อนพบว่าการจัดเรียงตัวของเส้นใยเปลี่ยนไปเป็นแบบสุ่ม จึงสนใจที่จะศึกษาผลของการจัดเรียงตัวของเส้นใยต่อการเกิดผลึกและลาเมลลาร์ของ PLA โดยเปรียบเทียบการเตรียมตัวอย่าง 2 วิธีคือ ผสมจาก two roll mill และกดอัดโดย compression molding

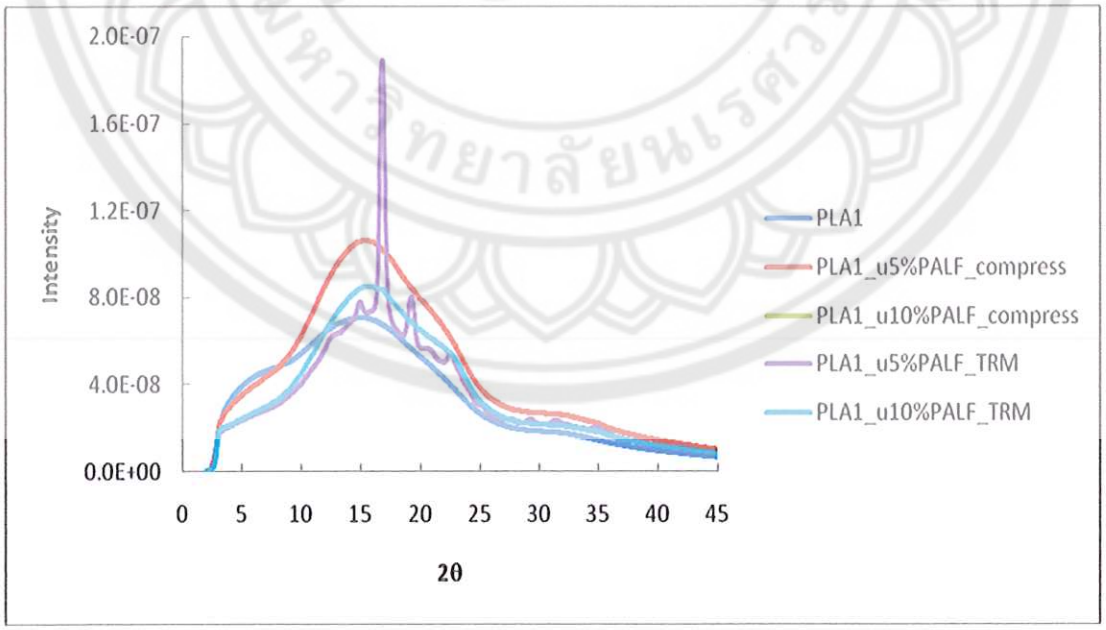


รูป 4.40 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /U-PALF

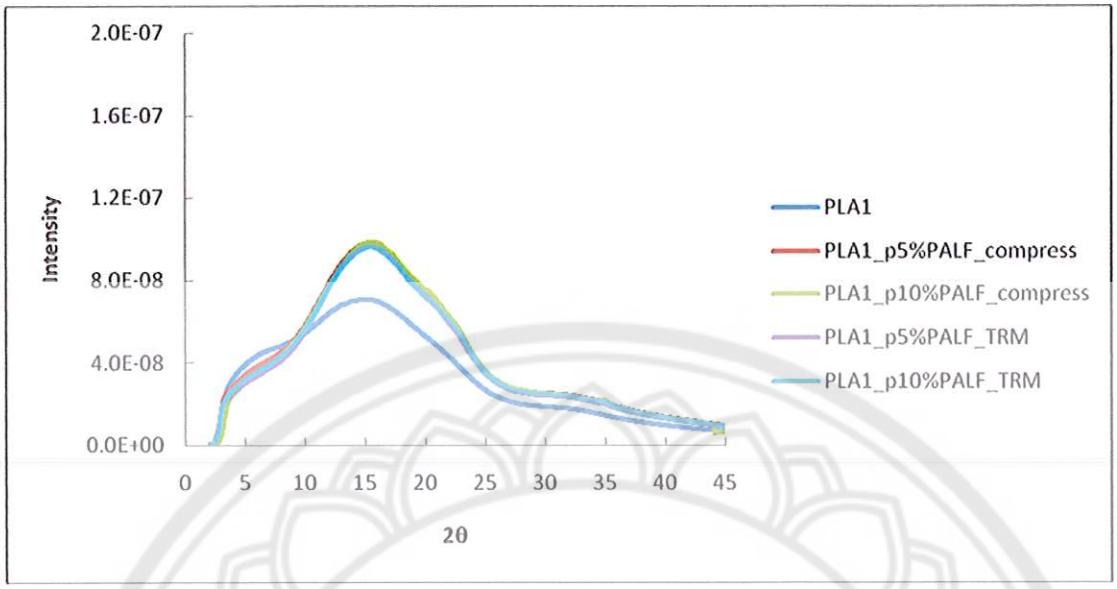


รูป 4.41 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /P-PALF

จากรูป 4.40 และ 4.41 จะเห็นได้ว่า ไม่พบจุดพีค จาก equatorial section สำหรับทุกๆ ตัวอย่าง อันเนื่องมาจากกระบวนการตกผลึกของ PLA และ PLA composites ทั้งสองวิธี เป็นลักษณะ non isothermal crystallization จะไม่สามารถคำนวณค่า long period ได้ แต่เนื่องจากตัวอย่างที่เตรียมได้จาก two roll mill มีความหนาไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องนำตัวอย่างมาทำการกดอัดต่อเพื่อให้มีความหนาที่เหมาะสมเพื่อนำไปทดสอบสมบัติอื่นๆ ต่อไป



รูป 4.42 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /U-PALF

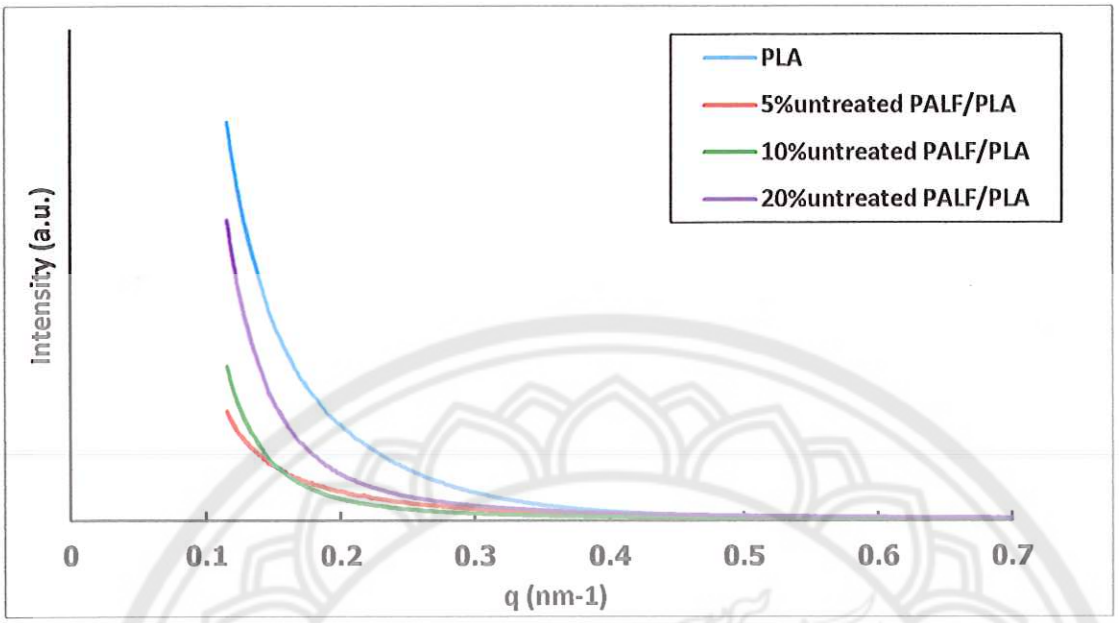


รูป 4.43 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /P-PALF

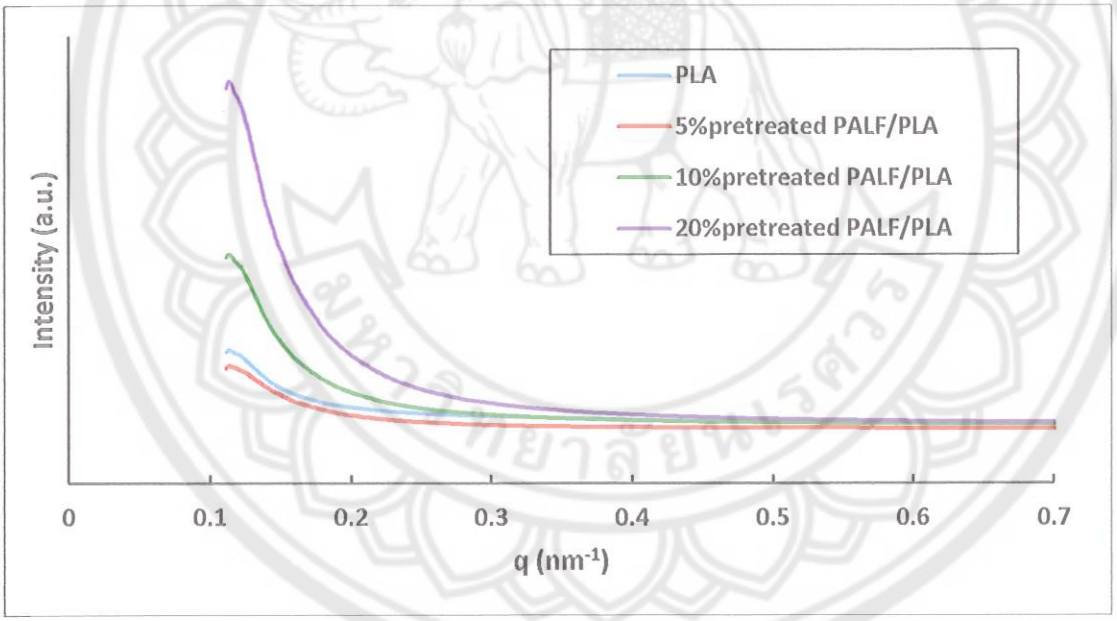
PLA ที่เสริมแรงด้วยเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวที่เตรียมด้วยกระบวนการกดอัด พบการกระจายตัวของพีคลักษณะกว้าง โดยค่า $2\theta \approx 16^{\circ}$ ดังแสดงในรูป 4.42 และ 4.43 ในขณะที่การเตรียมด้วยเครื่องบดผสมชนิดสองลูกกลิ้งนั้น พบ sharp crystalline peak ของคอมโพสิตเมื่อเติม 5% U-PALF ผลที่ได้พบว่าวิธีการเตรียมวัสดุเชิงประกอบและกระบวนการตกผลึกส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของผลึกพอลิเมอร์ภายในโครงสร้างของวัสดเชิงประกอบที่เกิดขึ้น การเตรียมตัวอย่างทั้งสองกระบวนการเป็นลักษณะ non isothermal crystallization ทำให้ได้ PLA อสัณฐาน

4.6.3 การปรับผิวและไม่ปรับผิวเส้นใย

ศึกษาผลของการปรับผิวเส้นใยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เปรียบเทียบกับเส้นใยที่ไม่ผ่านการปรับผิวว่ามีผลต่อการจัดเรียงตัวและโครงผลึกของ PLA หรือไม่ โดยตัวอย่างทั้งหมดเตรียมโดยการผสมด้วยผสมจาก two roll mill และตามด้วยการกดอัดโดย compression molding เพื่อควบคุมความหนา การศึกษาด้วยเทคนิค SAXS และ WAXS ได้ผลดังนี้

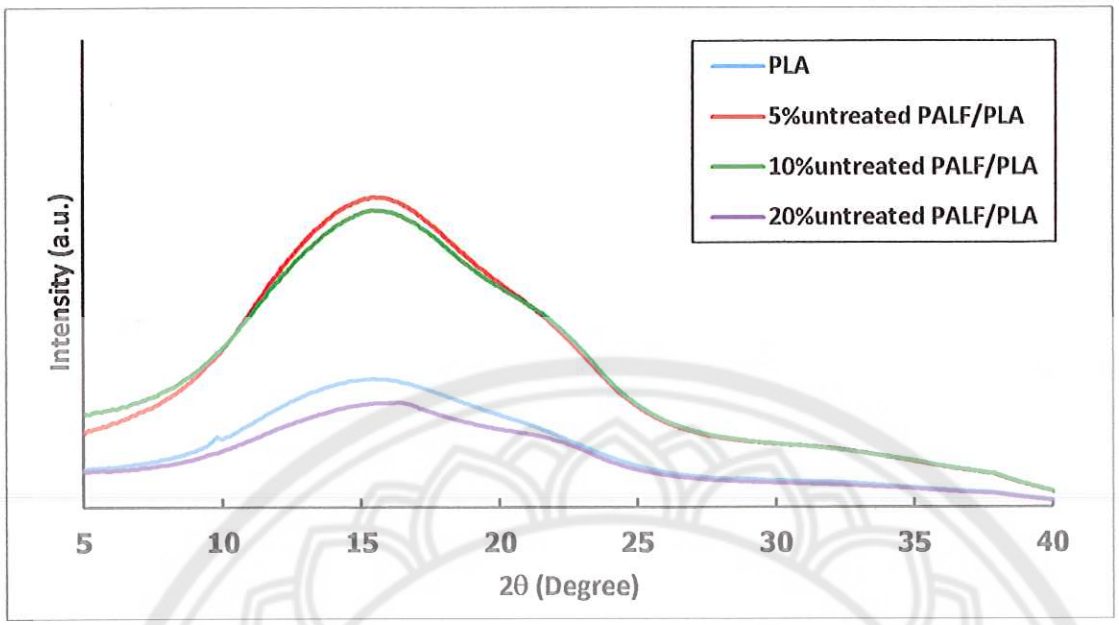


รูป 4.44 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /U-PALF

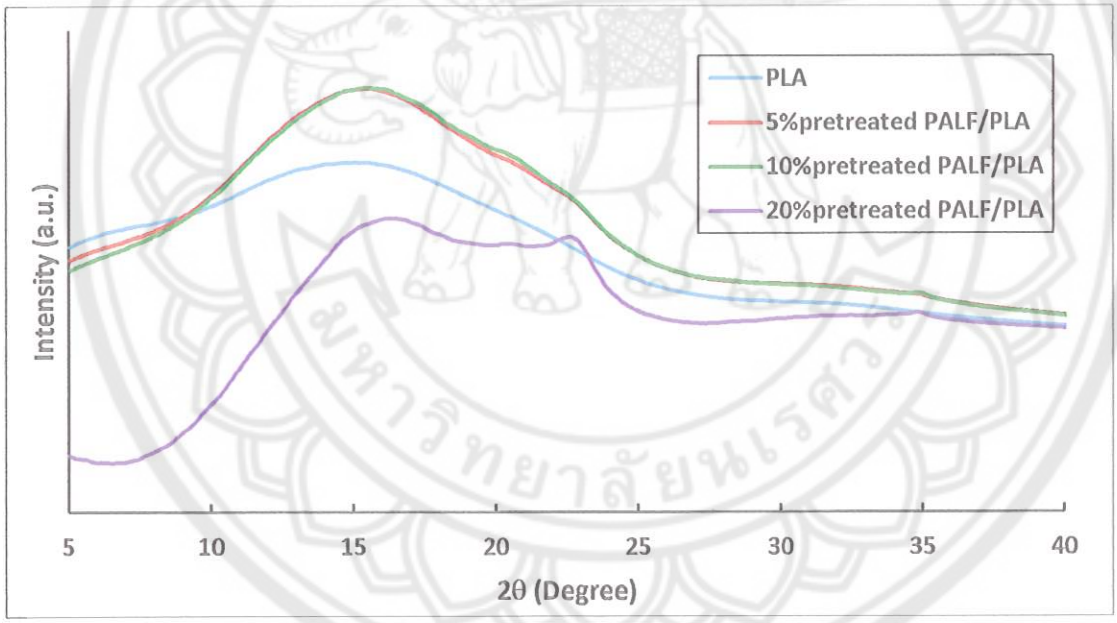


รูป 4.45 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /P-PALF

จากรูป 4.44 และ 4.45 จะเห็นได้ว่า ไม่พบจุดพีค จาก equatorial section สำหรับทุกๆ ตัวอย่าง อันเนื่องมาจากกระบวนการตกผลึกของ PLA และ PLA composites เป็นลักษณะ non isothermal crystallization ดังที่ได้อธิบายไปแล้วข้างต้น จะไม่สามารถคำนวณค่า long period



รูป 4.46 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /U-PALF

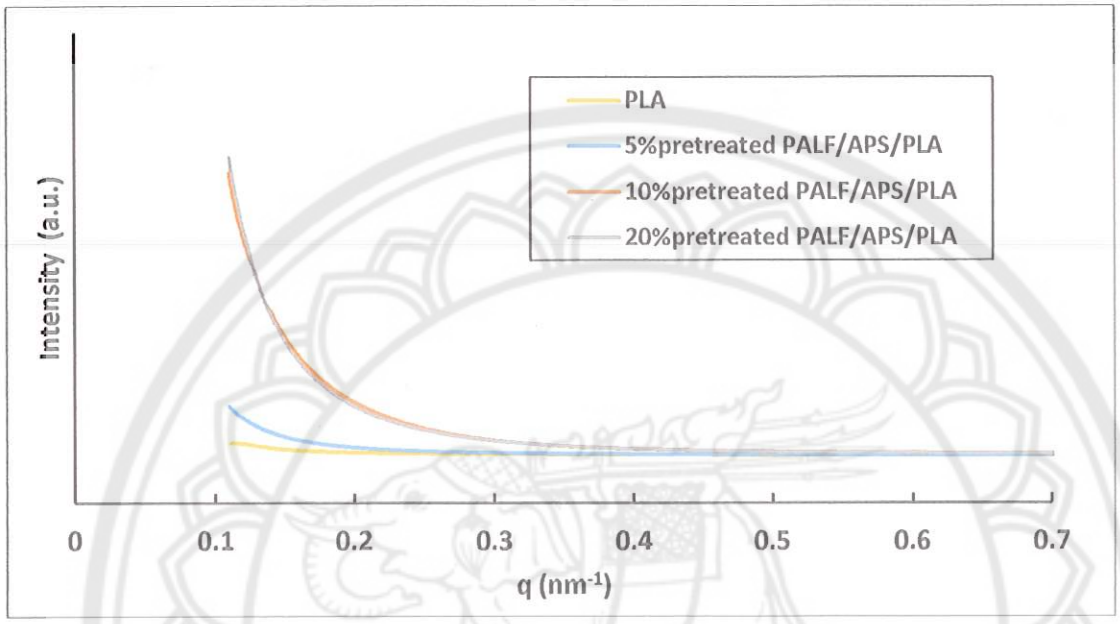


รูป 4.47 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /P-PALF

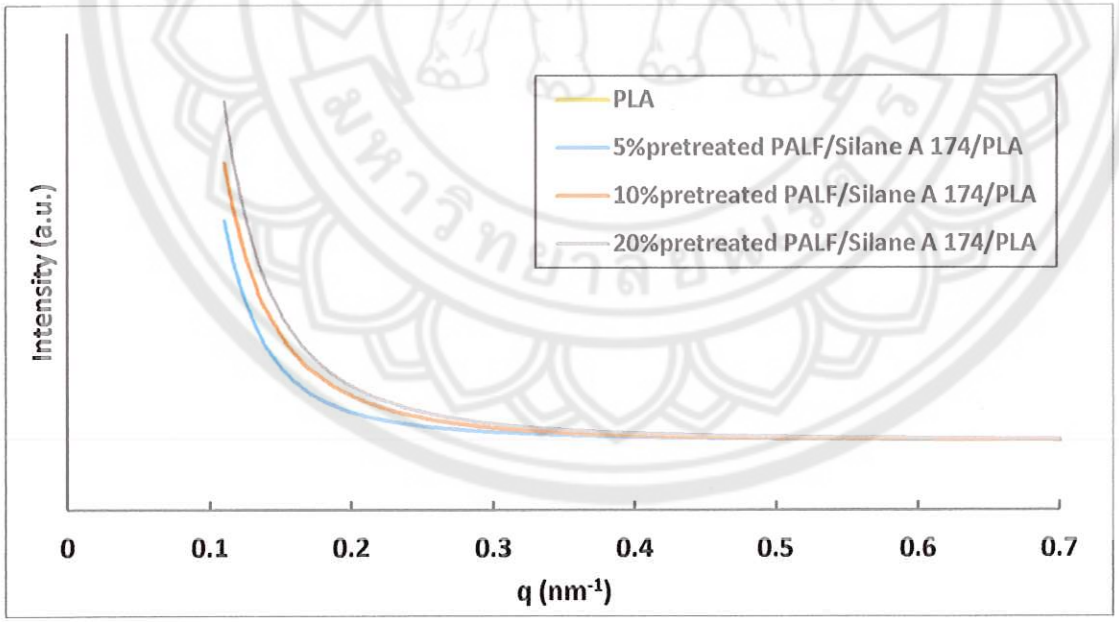
PLA ที่เสริมแรงด้วยเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวที่เตรียมด้วยกระบวนการกดอัด พบการกระจายตัวของพีคลักษณะกว้าง โดยค่า $2\theta \approx 16^{\circ}$ ดังแสดงในรูป 4.46 และ 4.47 ทั้งนี้การปรับผิวหรือไม่ปรับผิวเส้นใยด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ให้ผลไม่แตกต่างกัน ปริมาณเส้นใยที่เปลี่ยนไปมีผลต่อค่าความเข้ม ผลที่ได้พบว่ากระบวนการตกผลึกส่งผลต่อโครงผลึกและการจัดเรียงตัวของผลึกพอลิเมอร์ภายในโครงสร้างของวัสดุเชิงประกอบที่เกิดขึ้น สำหรับกรณี PLA นี้ การเตรียมตัวอย่างเป็นลักษณะ non isothermal crystallization ทำให้ได้ PLA อสัณฐาน

4.6.4 การปรับผิวด้วยไซเลน

ในหัวข้อนี้ได้ศึกษาผลของการปรับผิวเส้นใยด้วยไซเลน2 ชนิดคือ APS และ A174 ว่ามีผลต่อการจัดเรียงตัวและโครงผลึกของ PLA หรือไม่ โดยตัวอย่างทั้งหมดเตรียมโดยการผสมด้วยผสมจาก two roll mill และตามด้วยการกดอัดโดย compression molding เพื่อควบคุมความหนา เช่นเคย การศึกษาด้วยเทคนิค SAXS และ WAXS ได้ผลดังนี้

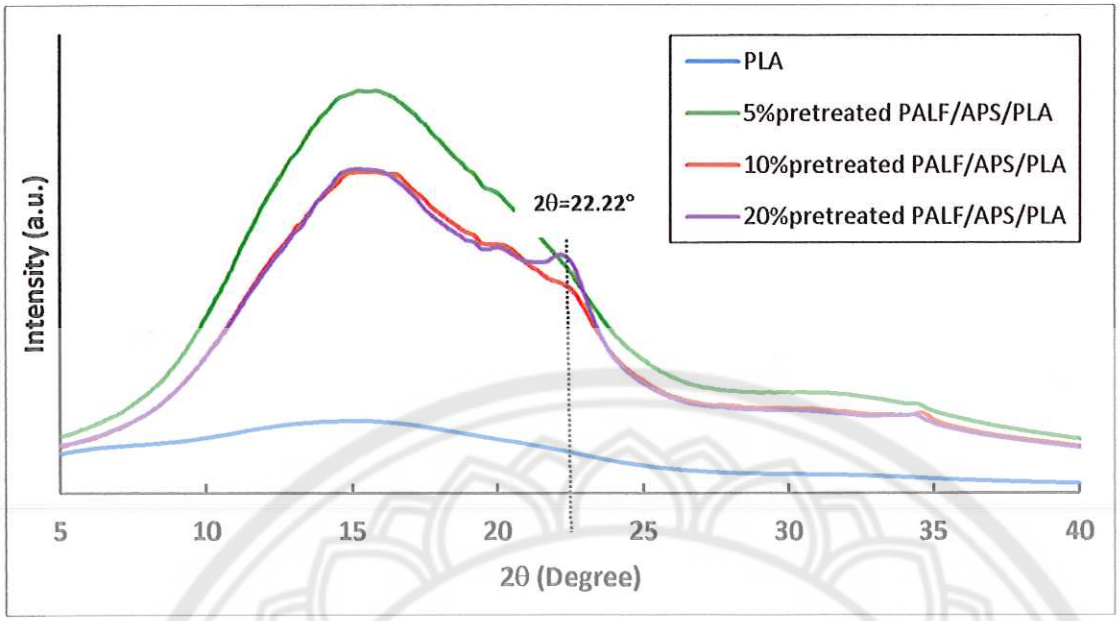


รูป 4.48 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /APS-PALF

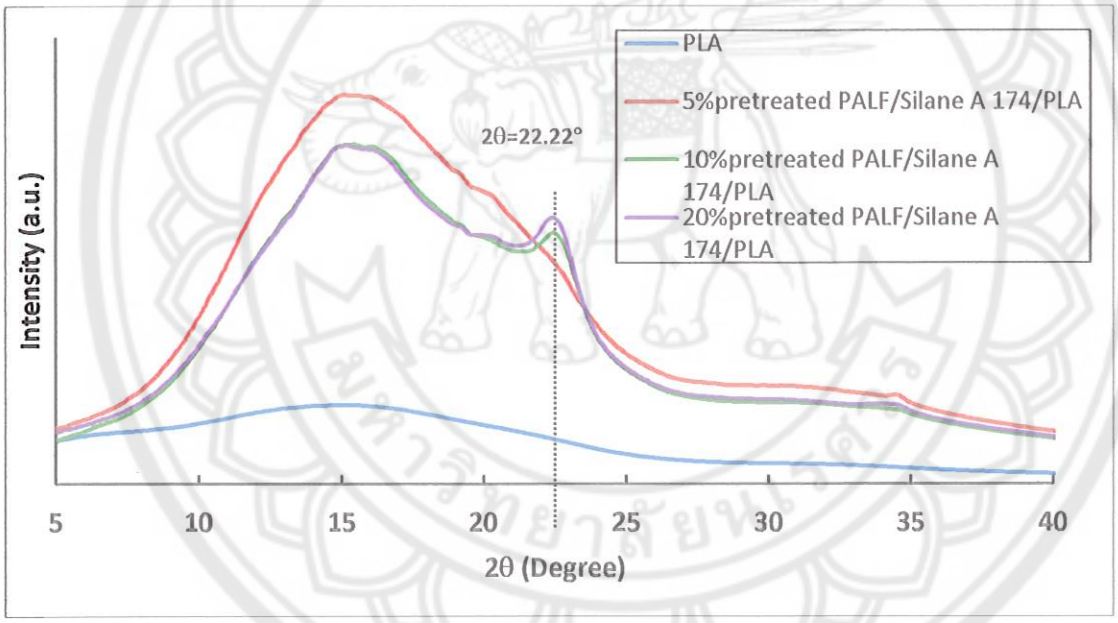


รูป 4.49 Equatorial sections of SAXS pattern of PLA /A174-PALF

จากรูป 4.48 และ 4.49 จะเห็นได้ว่า ไม่พบจุดพีค จาก equatorial section สำหรับทุกๆ ตัวอย่าง อันเนื่องมาจากกระบวนการตกผลึกของ PLA และ PLA composites เป็นลักษณะ non isothermal crystallization ดังที่ได้อธิบายไปแล้วข้างต้น จะไม่สามารถคำนวณค่า long period



รูป 4.50 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /APS-PALF



รูป 4.51 Equatorial sections of WAXS pattern of PLA /A174-PALF

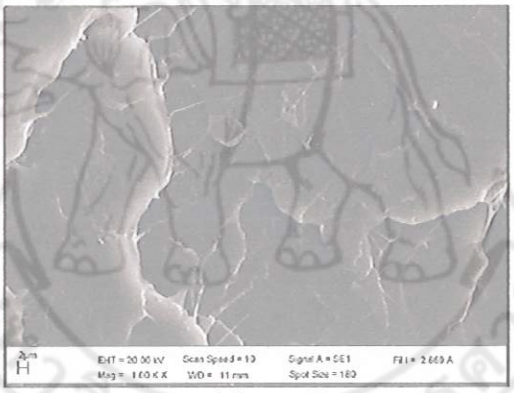
PLA ที่เสริมแรงด้วยเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนทั้งสองชนิดที่เตรียมด้วยกระบวนการกดอัดพบการกระจายตัวของพีคลักษณะกว้าง โดยค่า $2\theta \approx 16^{\circ}$ ดังแสดงในรูป 4.50 และ 4.51 เมื่อเติมเส้นใยปริมาณมาก 10-20% พบพีคเล็กๆ ที่ตำแหน่ง $2\theta = 22.22^{\circ}$ ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งของเซลลูโลสที่พบได้ที่ตำแหน่ง $2\theta = 15^{\circ}$, 17°และ 21.5° [41] นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังได้นำเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ มาศึกษาด้วยและพบพีคที่ $2\theta = 22.6^{\circ}$ (ไม่ได้แสดงในรายงานนี้) ปริมาณเส้นใยที่เปลี่ยนไปมีผลต่อค่าความเข้ม ผลที่ได้พบว่ากระบวนการตกผลึกไม่ส่งผลต่อโครงผลึกและการจัดเรียงตัวของผลึกพอลิเมอร์ภายในโครงสร้างของวัสดเชิงประกอบที่เกิดขึ้น สำหรับกรณี PLA นี้ การเตรียมตัวอย่างเป็นลักษณะ non isothermal crystallization ทำให้ได้เฉพาะ PLA อสัณฐาน

จากการศึกษาผลการจัดเรียงตัวของผลึกของคอมโพสิทด้วยเทคนิค WAXS ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ พบว่าการปรับผิวด้วยไซเลนชนิด Si69 ทำให้เกิดลักษณะ sharp crystalline peak ของ PLA ซึ่งจากเกิด phase separation หรือความไม่เข้ากันระหว่างเส้นใยสับปะรดกับเมทริกซ์ ในขณะที่เทคนิค SAXS ไม่สามารถใช้คำนวณ long period หรือ lamellar thickness ของ PLA ได้เนื่องจาก ไม่พบ maxima peak เนื่องมาจากการเตรียมตัวอย่างในขั้นตอนการกดอัดและทำให้ PLA ตกผลึกแบบ non isothermal

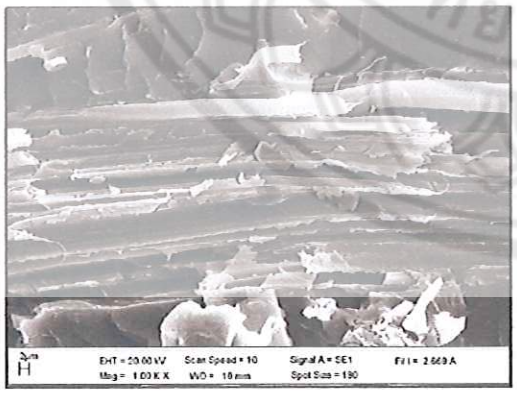
การเตรียมตัวอย่าง การปรับผิวเส้นใยสับปะรดด้วยวิธีทางเคมีและปริมาณเส้นใย พบว่าไม่มีผลต่อการจัดเรียงผลึก การจัดเรียงโครงสร้าง โครงผลึก และความหนาลาเมลลาร์ หากวัสดุเชิงประกอบของ PLA เตรียมโดยการตกผลึกภายใต้สภาวะ non isothermal กรณีการตกผลึกภายในสภาวะ isothermal ที่พอลิเมอร์อยู่ในอุณหภูมิสูงและมีเวลามากพอ จะทำให้ได้ PLA แบบ crystalline

4.7 สัณฐานวิทยาของวัสดุเชิงประกอบของของพอลิแลคติกแอซิดกับเส้นใยใบสับปะรด

จากผลของการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยไซเลนที่ส่งผลต่อสมบัติเชิงกล การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของของวัสดุเชิงประกอบของ PLA กับเส้นใยใบสับปะรดด้วยเทคนิค scanning electron microscope (SEM) จะช่วยทำให้เกิดความเข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างเส้นใยกับเมทริกซ์ได้ดีขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้นำชิ้นงานบริเวณรอยขาดจากการทดสอบค่าความทนต่อแรงดึงและการทดสอบแรงดัดโค้งมาศึกษา ได้ผลดังนี้

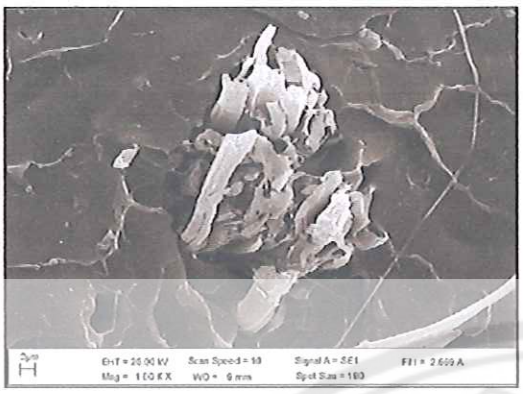


(a)

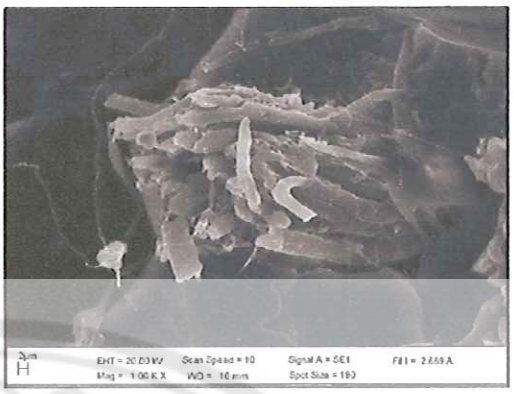


(b)

(e)

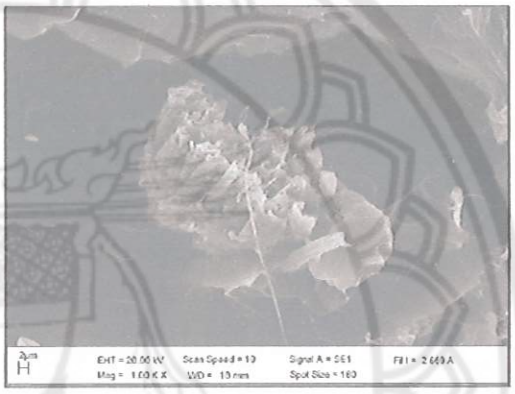


(c)



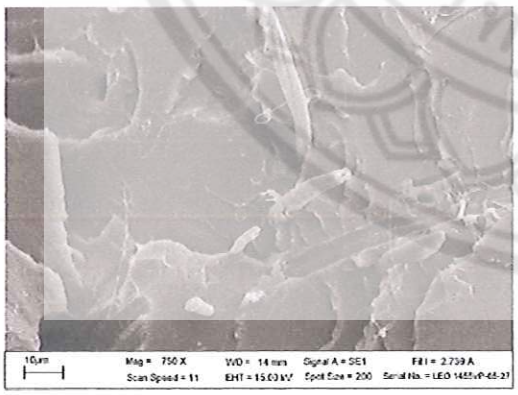
(f)

(d)

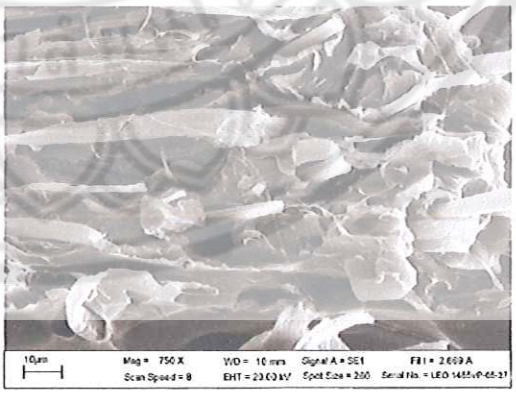


(g)

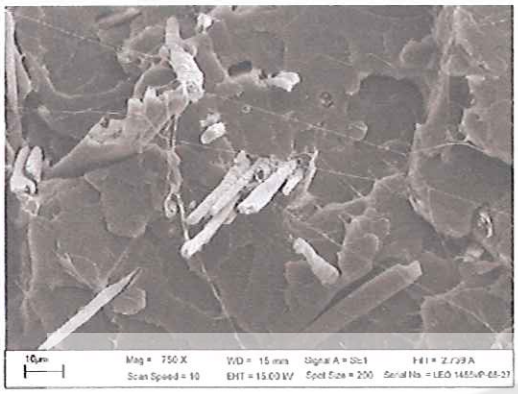
รูป 4.52 SEM micrographs ของวัสดุเชิงประกอบจากการทดสอบแรงดึงที่กำลังขยาย 1000x (a) PLA (b), (c), (d) PLA/untreated PALF 5, 10 และ 20 %wt (e), (f). (g) PLA/pretreated PALF 5, 10 และ 20 %wt



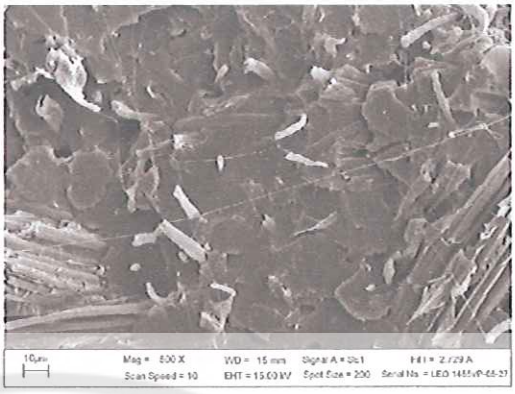
(a)



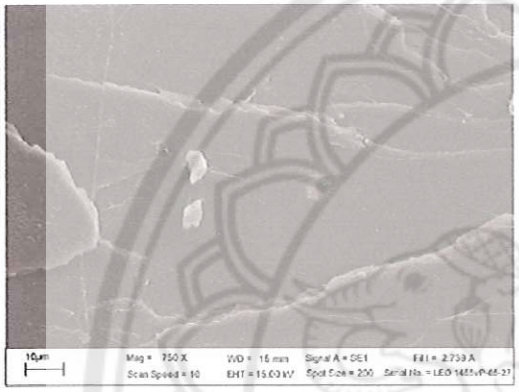
(b)



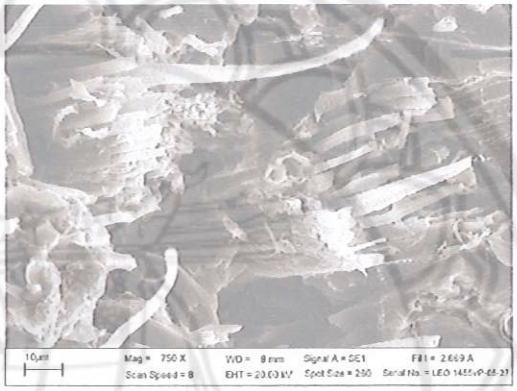
(c)



(d)



(e)

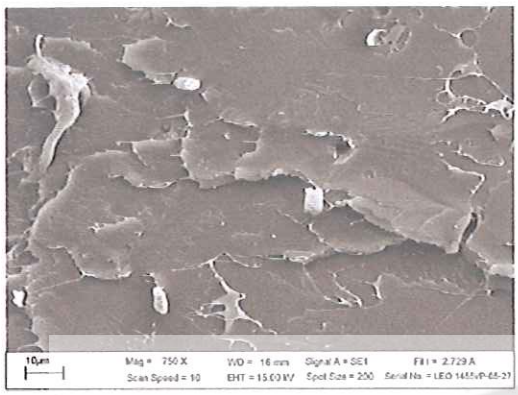


(f)

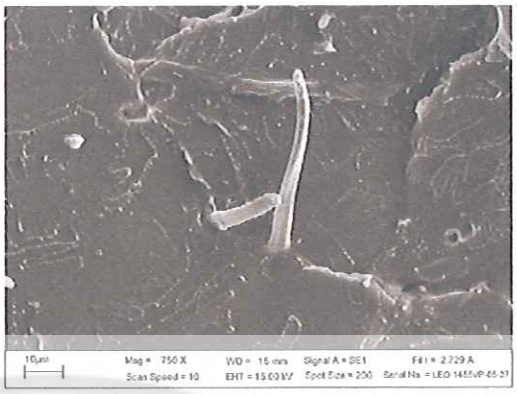
รูป 4.53 SEM micrographs ของวัสดุเชิงประกอบจากการทดสอบแรงดึงที่กำลังขยาย 750x (a), (b) PLA/GPS-PALF 5, 20 %wt (c),(d) PLA/A174-PALF 5, 20 %wt (500x) (e), (f) PLA/APS-PALF 5, 20 %wt

จากรูป 4.52 พบว่าการปรับผิวของเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นช่วยเพิ่มความสามารถในการยึดติดระหว่างผิวของเส้นใยกับ PLA ได้มากขึ้น โดยสังเกตจากภาพจะเห็นว่าบริเวณผิวของเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์นั้น (รูป 4.52e-4.52g) มีส่วนของ PLA ติดอยู่หรือมีช่องว่างระหว่างเส้นใยกับ PLA น้อยกว่าวัสดุเชิงประกอบของ PLA กับเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิว (รูป 4.52b-4.52d)

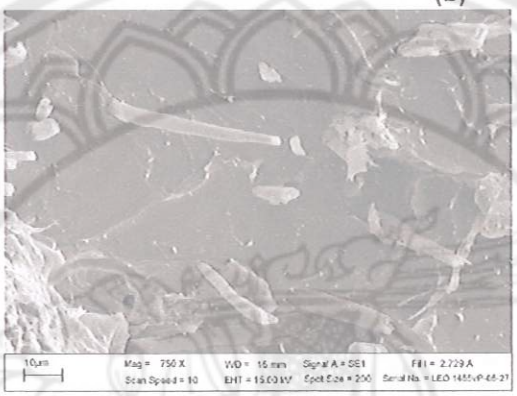
เมื่อนำเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายไซเลนทั้ง 3 ชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันต่างกัน ในอัตราส่วนของเส้นใยปริมาณต่างๆ มาทำการวิเคราะห์ จากรูป 4.53 พบบริเวณที่เส้นใยใบสับปะรดหลุดขาดและการจัดเรียงตัวของเส้นใยในชิ้นงานไม่อยู่ในทิศทางเดียวกัน ซึ่งอาจเป็นเหตุทำให้การรับแรงดึงและการกระจายแรงดึงทำได้น้อยทำให้การทดสอบความทนต่อแรงดึง ให้ค่า tensile strength ที่ต่ำกว่า PLA นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใส่เส้นใย 20 % จะพบกลุ่มของเส้นใย แสดงถึงการกระจายตัวที่ไม่ดี อาจเนื่องมาจากขั้นตอนการเตรียมเส้นใย เส้นใยที่จะทำให้ประสิทธิภาพการเสริมแรงสูงควรเป็นเส้นใยเดี่ยว ดังแสดงในรูป 4.53b 4.53d 4.53f ลักษณะการขาดของเส้นใยแสดงให้เห็นถึงแรงยึดเกาะกันที่ดีระหว่างเส้นใยกับเมทริกซ์



(a)

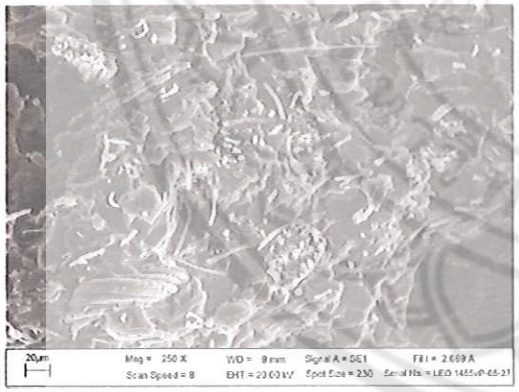


(b)



(c)

รูป 4.54 SEM micrographs ของวัสดุเชิงประกอบจากการทดสอบแรงดัดโค้งที่กำลังขยาย 750x (a) PLA/GPS-PALF 5%wt (b) PLA/A174-PALF 5 %wt (c) PLA/APS-PALF 5%wt



(a)

(b)

รูป 4.55 SEM micrographs ของ PLA/GPS-PALF 20%wt จากการทดสอบแรงดัดโค้งที่กำลังขยาย (a) 250x (b) 750x

รูป 4.54 เปรียบเทียบระหว่าง fracture surface ของ PLA และ PLA ที่ใส่เส้นใยสับปะรด 5% ที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนทั้งสามชนิด จะเห็นว่าลักษณะผิวที่รอยแตกหักของ PLA จะเรียบ ในขณะที่ PLA ที่ใส่เส้นใยจะเห็นเส้นใยชัดเจนอยู่รวมกันเป็นมัดและติดอยู่กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ และแสดงลักษณะการขาดของเส้นใย รูป 4.55 เป็น fracture surface ของตัวอย่าง 20% GPS-PALF ที่กำลังขยายต่างกัน จะเห็นว่าเมื่อปริมาณเส้นใยมากขึ้นจะเห็นเส้นใยชัดเจนซึ่งอยู่รวมกันเป็นมัดและติดอยู่กับพอลิเมอร์เมทริกซ์

บทที่ 5
สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันแตกต่างกัน 3 ชนิด ต่อสมบัติทางความร้อนและเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบได้ผลดังนี้

1. ผล FTIR สรุปได้ว่าปรับผิวเส้นใยใบสับปะรดด้วยสารละลายไซเลนจำเป็นต้องมีการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มาก่อน เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการปรับผิวที่ดี ในการปรับผิวเส้นใยเพื่อนำไปผสมกับ PLA ความเข้มข้นของสารละลายไซเลนที่เหมาะสมคือ 3% โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การศึกษาสัณฐานวิทยาผิวเส้นใยที่ปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีลักษณะขรุขระและมีร่องลึกชัดเจนกว่าเส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ผ่านการปรับผิว เมื่อนำเส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มาปรับผิวต่อด้วยสารละลายไซเลน ลักษณะผิวของเส้นใยมีความขรุขระน้อยกว่าเส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงขั้นตอนเดียว

2. ปริมาณและชนิดของการปรับผิวเส้นใยสับปะรดต่อสมบัติทางความร้อนของ PLA พบว่าปริมาณไม่มีผลมากนักต่อ T_g ,T_{cc},T_m และร้อยละความเป็นผลึกของ PLA ในขณะที่การปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายไซเลนทั้งสามชนิด ไม่ทำให้ T_g ,T_{cc},T_m ของ PLA เปลี่ยนแปลงมากนัก ยกเว้นร้อยละความเป็นผลึก เมื่อใส่เส้นใยทำให้ร้อยละความเป็นผลึกสูงขึ้น ทั้งนี้ชนิดของไซเลนไม่มีผลต่อค่าร้อยละความเป็นผลึก นอกจากนี้การตกผลึกแบบ isothermal ทำให้ได้ร้อยละความเป็นผลึกสูงถึง 57

3.การใส่เส้นใยใบสับปะรดลงใน PLA ทำให้ Tensile strength at break ของ PLA ลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณเส้นใย Tensile strength ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก Tensile strength ของวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์มีค่าสูงกว่าคอมโพสิตที่ใส่เส้นใยไม่ปรับผิวเล็กน้อย ในขณะที่ Tensile modulus เพิ่มขึ้นประมาณ 64% ปริมาณเส้นใยสับปะรดที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลมากนักต่อ Tensile modulus ในขณะที่ Tensile strength at break ของ PLA ที่ใส่เส้นใยผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนทั้ง 3 ชนิด มีค่าต่ำกว่าของ PLA Tensile strength ของวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยที่ผ่านการปรับผิวด้วย 20% A174 และ APS มีค่าสูงกว่าคอมโพสิตที่ใส่เส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วย GPS ปริมาณเส้นใยสับปะรดที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลมากนักต่อ Tensile strength ในขณะที่ Tensile modulus ของวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยใบสับปะรดที่ไม่ปรับผิวและปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์มีค่าสูงกว่าวัสดุเชิงประกอบที่ใส่เส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนในทุกๆ อัตราส่วนของเส้นใยสับปะรด ทำนองเดียวกันปริมาณเส้นใยสับปะรดที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลมากนักต่อค่า Tensile modulus

4 ค่า Flexural strength และ modulus ที่ 1% strain ของ PLA ที่ใส่เส้นใยสับปะรดที่ผ่านและไม่ผ่านการปรับผิวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ พบว่าส่วนใหญ่มีค่าต่ำกว่าของ PLA ยกเว้น 5% และ 20 % U-PALF พบค่า Flexural strength และ modulus สูงกว่า PLA เมื่อปริมาณเส้นใยเพิ่มขึ้น ค่า Flexural modulus ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ในขณะที่การปรับผิวด้วยสารละลายไซเลนทั้งสามชนิดพบว่า ค่า Flexural modulus ต่ำกว่า ของ PLA เล็กน้อยและปริมาณเส้นใยที่เพิ่มขึ้นไม่มีผลมากนักต่อค่า Flexural modulus การปรับผิวด้วยไซเลนชนิดต่างกันให้ผลใกล้เคียงกัน

5.สมบัติวิสโคอีลาสติกพบว่า เมื่อใส่เส้นใยลงไปและการปรับผิวด้วยไซเลนทำให้ค่า storage modulusที่อุณหภูมิเหนือ Tg มีค่าสูงกว่า PLA โดย เฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิมากกว่า 100 °C และการปรับผิวด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์และไซเลนเป็นการเพิ่มความเข้ากันได้ระหว่างเส้นใยกับพอลิเมอร์เมทริกซ์

6. การเตรียมตัวอย่าง การปรับผิวเส้นใยสับปะรดด้วยวิธีทางเคมีและปริมาณเส้นใย พบว่าไม่มีผลต่อการจัดเรียงผลึก การจัดเรียงโครงสร้าง โครงผลึก และความหนาลาเมลลาร์ หากวัสดุเชิงประกอบของ PLA เตรียมโดยการตกผลึกภายใต้สภาวะ non isothermal กรณีการตกผลึกภายในสภาวะ isothermal ที่พอลิเมอร์อยู่ในอุณหภูมิสูงและมีเวลามากพอ จะทำให้ได้ PLA แบบ crystalline

7. สัณฐานวิทยาพบว่า การปรับผิวของเส้นใยใบสับปะรดด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ช่วยเพิ่มความสามารถในการยึดติดระหว่างผิวของเส้นใยกับ PLA ได้มากขึ้น ในขณะที่เส้นใยใบสับปะรดที่ผ่านการปรับผิวด้วยไซเลนทั้ง 3 ชนิด พบบริเวณที่เส้นใยใบสับปะรดขาด (break) การจัดเรียงตัวของเส้นใยในชิ้นงานไม่อยู่ในทิศทางเดียวกัน และเมื่อปริมาณเส้นใยมากขึ้นการกระจายตัวของเส้นใยไม่ดี และยังอยู่ลักษณะเป็นกลุ่มของเส้นใยทำให้ประสิทธิภาพการเสริมแรงไม่ดีเท่าที่ควร

เอกสารอ้างอิง

1.เรื่องของสับปะรด, www.agriman.doae.go.th/.../010_KM%20aha(2.12.09).pps, มกราคม 2550

2. http://www.ldd.go.th/new_hp/vichakarn/manual/pine/p2.html สิงหาคม 2553

3. มีเทนก๊าซเรือนกระจกที่ไร้คนใส่ใจ,http://www.thaienv.com/th/index.php?option=com_content &task=view&id=43&Itemid=27, ตุลาคม 2553

4. สถาบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, เครื่องปลิดใบสับปะรด ,http://www.tistr.or.th/t/publication/page_area_show _bc.asp?i1=56&i2=24 , ตุลาคม 2553

5. จ่าจินต์กับปอกระเจา, http://www.oknation.net/blog/print.php? id=507900, ตุลาคม 2553

6. http://www.energysavers.gov/your_home/insulation_airsealing/index.cfm/mytopic=11560 กุมภาพันธ์ 2554

7. http://fantastichemp.wordpress.com/2011/01/17/hemp-insulation-and-buildingmaterials/ กุมภาพันธ์ 2554

8. http://www.selfbuild-central.co.uk/green-design-overview/ saving energy/insulationproperties/properties-of-various-insulations/ กุมภาพันธ์ 2554

9. M.J. John and R.D. Anandjiwala, Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites, *Polym. Compos.*, 2008, 29:187–207

10. L.M. Arzondo, C.J. Pe´rez and J.M. Carella, Injection Molding of Long Sisal Fiber–Reinforced Polypropylene: Effects of Compatibilizer Concentration and Viscosity on Fiber Adhesion and Thermal Degradation, *Polym. Eng. Sci.*, 2005, 45, 613–621.15

11. S. Mishra, M. Misra, S.S. Tripathy, S.K. Nayak, A.K. Mohanty, Potentiality of Pineapple leaf fibre as Reinforcement in PALF- Polyester Composite: Surface Modification and Mechanical Performance. *J. Reinf. Plast. Compos.*, 2001, 20, 321

12. S. Mishra, A.K. Mohanty, L.T. Drzal, M. Misra, G. Hinrichsen, A Review on Pineapple Leaf Fibers, Sisal Fibers and Their Biocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, 2004, 289, 955–974

13. P.S. Mukherjee, K.G. Satyanarayana, Structure and properties of some vegetable fibres: Part 2 Pineapple fibre (AnannusComosus), *J. Mater. Sci.*, 1986, 21, 51-56

14. R.M.N. Arib, S.M. Sapuan, M.M.H.M. Ahmad, M.T. Paridah, H.M.D. KhairulZaman, Mechanical Properties of Pineapple Leaf Fibre Reinforced Polypropylene Composites, *Materials and Design*, 2006, 27, 391–396

15. S.Kalia, B.S. Kaith, I.Kaur, Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites—A Review, *Polym. Eng. Sci.*, 2009, 49, 1253–1272

16. A.K. Bledzki, J. Gassan, Composites reinforced with cellulose based fibres, *Prog.Polym. Sci*, 1999, 24, 221-271

17. F.P. La Mantia, M. Morreale, Green composites: A brief review, *Composites: Part A*, 2011, 42, 579–588

18. K. G. Satyanarayana, G.C. Arizaga, F. Wypych, Biodegradable composites based on

lignocellulosic fibers—An overview, *Progress in Polymer Science*, 2009, 34, 982–1021

19. L.U. Devi, S.Bhagawan, S.Thomas, Mechanical Properties of Pineapple Leaf Fiber-Reinforced Polyester Composites, *J Appl Polym Sci*, 1997, 64, 1739
20. N. Lopattananon, Y. Payae, M. Seadan , Influence of Fiber Modification on Interfacial Adhesionand Mechanical Properties of Pineapple Leaf Fiber-Epoxy Composites, *J Appl Polym Sci*,, 2008, 110, 433–443
21. P. Threepopnatkul, N. Kaerkitcha , N. Athipongarporn, Effect of surface treatment on performance of pineapple leaf fiber–polycarbonate composites , *Composites: Part B* , 2009, 40, 628–632
22. S. Ochi, Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites, *Mechanics of Materials*, 2008, 40, 446–452
23. M. A. Sawpan, K. L. Pickering, A. Fernyhough, Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites, *Composites: Part A* , 2011, 42, 1189–1196
24. SH.Lee, S.Wang, Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Compos Part A*, 2006, 37:80–91
25. M.S.Huda, A.K.Mohanty, L.T. Drzal, E.Schut, M.Misra, ''Green'' composites from recycled cellulose and poly(lactic acid): physico-mechanical and morphological properties evaluation. *J Mater Sci*, 2005, 40, 4221–9
26. D.Plackett, T.L. Andersen, W.B. Pedersen , L.Nielsen, Biodegradable composites based on L-polylactide and jute fibres, *Compos Sci Technol*, 2003, 63, 1287–96
27. http://www.eg.mahidol.ac.th/dept/egche/PDF/ANA/ANA06%20Infrared%20Spectroscopy.pdf สืบค้นเมื่อ 29 พฤษภาคม 2554
28. http://www.dss.go.th/dssweb/st-articles/files/lpd_10_2546_ft-ir.pdf
สืบค้นเมื่อ 29พฤษภาคม 2554
29. แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม, *Principle and Techniques of Instrumental Analysis*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534
30. http://www.tint.or.th/nkc/nkc51/nkc5102/nkc5102t.html สืบค้นเมื่อ 29 พฤษภาคม 2554
31. http://www.ndted.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Mechanical/Tensile.htm สืบค้นเมื่อ 15พฤษภาคม 2555
32. https://www.mtec.or.th/laboratory/mech/index.php/knowlegde/20-bending-test1
สืบค้นเมื่อ 20 กุมภาพันธ์ 2557
33. Faruk, O., Andrzej K. B., Fink H.P. and Sain M. (2012). Biocomposites Reinforced with Natural Fibers. **Progress in Polymer Science**, 37(11), 1552-1596.
34. Zini, E., Scandola, M. (2011). Green Composites: An Overview. **Polymer Composites,** 32(12), 1905-1915.
35. Podorov S.G. and Nazarkin A. (2009). Wide-angle x-ray diffraction theory versus classical

dynamical theory. **Research Signpost**, 37(2), 11-17.

36. Taj, S., Munawar Ali M., and Shafiullah K. (2007). Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites. In **Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences,** 44(2), 129-144.
37. Z.Xu, Y. Niu, , L.Yang., W.Xie. , H..Li, Z.Gan, Z.Wang, Morphology, rheology and crystallization behavior of polylactide composites prepared through addition of five-armed star polylactide grafted multiwalled carbon nanotubes. *Polymer*, 2010, 51(3), 730–737
38. N. Ljungberg, B. Wessle´n , Preparation and Properties of Plasticized Poly(lactic acid) Films, *Biomacromolecules*, 2005, 6, 1789-1796
39. Michell R. M., Crystallization and Stereocomplexation Behavior of Poly(D- and L-lactide)-b-poly(N,N-dimethylamino-2-ethyl methacrylate) Block Copolymers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics**, 49(19), 1397-1409.
40. Mano J. F., Wang Y., Viana J. C., Denchev Z. and Oliveira M. J. (2004). Cold crystallization of PLLA studied by simultaneous SAXS and WAXS. **Macromolecular Materials and Engineering**, 289(10), 910-915.
41. Borysiak S. (2013). Influence of cellulose polymorphs on thepolypropylene Crystallization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 113, 281–289.

ภาคผนวก

Output ที่ได้: PACCON2015 Proceeding pp 895-899

"Silane Treated Pineapple Leaf Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites : DMA Analysis, WAXS and SAXS Study"

Supatra Pratumshat, Phutthachat Soison, Sukunya Ross

กองกลาง สำนักงานอธิการบดี
เลขรับ 10417
วันที่ 18 ส.ค. 2558
เวลา 11.30 น.

"R2557B064"
R2557B064

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
เลขรับ 9418
วันที่ 29 ก.ค. 2558
เวลา 11.00

บันทึกข้อความ

ส่วนราชการ คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชา เคมี โทร. 3401

ที่ ศธ 0527.04ตรว/60 **วันที่** 28 ก.ค. 2558

เรื่อง ขอปิดโครงการวิจัยและส่งผลงานตามตัวชี้วัด

กองบริหารการวิจัย
รับที่ 3706
วันที่ 4 ส.ค. 2558
เวลา 14.53 น.

(1) เรียน อธิการบดี

ตามที่ มหาวิทยาลัยอนุมัติให้ทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557 สัญญาเลขที่ R2557B064 เรื่อง การเตรียม สมบัติความร้อนและเชิงกลของวัสดุเชิงประกอบชีวภาพของเส้นใยใบสับปะรดและพอลิแลคติกแอซิด ในวงเงิน 203,500.00 บาท (สองแสนสามพันห้าร้อยบาทถ้วน) โดยมีผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศุภัตรา ประทุมชาติ สังกัดคณะ คณะวิทยาศาสตร์ เป็นหัวหน้าโครงการ นั้น

ขณะนี้ได้ดำเนินการมาเป็นระยะเวลา .1..... ปี .10.....เดือน และมีผลงานวิจัยตามตัวชี้วัดความสำเร็จของโครงการวิจัย (รายละเอียดดังเอกสารที่แนบมาพร้อมนี้) และเพื่อให้ผลงานทางวิชาการของข้าพเจ้าเป็นประโยชน์ต่อการศึกษาและสาธารณชน ข้าพเจ้าอนุญาตให้กองบริหารการวิจัยและสำนักหอสมุดเผยแพร่ผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์และบทคัดย่อ ในระบบสารสนเทศ ดังนี้

√ ระบบผลงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ (http://dra-is.research.nu.ac.th/dra-elibrary/)
√ ฐานข้อมูล NU Digital Repository (http://obj.lib.nu.ac.th/media)
☐ ไม่ยินยอม เนื่องจาก.....

ดังนั้นผู้วิจัยจึงขอปิดโครงการวิจัยดังกล่าว และหากมีผลงานวิจัยเกิดขึ้นภายหลังจักนำแจ้งให้มหาวิทยาลัยทราบทันที

จึงเรียนมาเพื่อโปรดพิจารณาอนุมัติ

งานธุรการ (หน่วยสัญญา)
☑ ตรวจสอบและคุมยอด 14 ส.ค. 2558
☐ ระบบบริหารโครงการวิจัย.....
☐ ระบบ NRPM.....

ศุภัตรา ประทุมชาติ
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศุภัตรา ประทุมชาติ
หัวหน้าโครงการวิจัย

(2) เรียน อธิการบดี
เห็นควรอนุมัติ และให้ดำเนินการบันทึกข้อมูล

ลงชื่อ .....
(นางสาวสุชีลา ชุ่มอยู่)
หัวหน้าประสานงานวิจัยคณะวิชาการ
(วันที่ 29 ก.ค. 2558)

(4) เรียน อธิการบดี
(✓) เห็นควรอนุมัติ ( ) เห็นควรไม่อนุมัติ

ลงชื่อ .....
(นางสาวสิริกร ชูแก้ว)
ผอ.กองบริหารการวิจัย
(วันที่ 11 / ส.ค. / 58)

(3) เรียน อธิการบดี
เห็นควรอนุมัติ

ลงชื่อ .....
(ศาสตราจารย์ ดร.สมยศ พลับเที่ยง)
รองคณบดีฝ่ายวิจัย/คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(วันที่ 29 ก.ค. 2558)

(5) เรียน อธิการบดี
(✓) อนุมัติ ( ) ไม่อนุมัติ

ลงชื่อ .....
(ศาสตราจารย์ ดร.สุจินต์ จินายน)
อธิการบดีมหาวิทยาลัยนเรศวร
(วันที่ 18 สิงหาคม 58)

14 ส.ค. 2558