



การเตรียมและสมบัติของวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชัน



โดย
นางสาวกัญญิกา สมบูรณ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

การเตรียมและสมบัติของวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่มีการ
ปรับหมู่ฟังก์ชัน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

PREPARATION AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES
BETWEEN POLYAMIDE 11 AND FUNCTIONALIZED GRAPHENE



By
MISS Kantika SOMBOON

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

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2021

Copyright of Silpakorn University

หัวข้อ	การเตรียมและสมบัติของวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชัน
โดย	นางสาวกัญฐิกา สมบูรณ์
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ณิชฎาญจน์ หงส์ศรีพันธ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปาเจรา พัฒนถาบุตร

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

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

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ณิชฎาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปาเจรา พัฒนถาบุตร)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ณิชฎาญจน์ ชัยยุตต์)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ)

620920004 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท
คำสำคัญ : พอลิเอไมด์ 11, กราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชัน, สภาวะการขึ้นรูป, สมบัติทางไฟฟ้า

นางสาว กัญฉิกา สมบูรณ์: การเตรียมและสมบัติของวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชัน อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร. ญัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิเอไมด์ 11 (PA11) และกราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิกแอซิด (GCOOH) โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลของปริมาณ GCOOH ศึกษาผลของสภาวะการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder และศึกษาผลของการเติมสารเชื่อมประสาน 3-(Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) ที่ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อนและลักษณะทางสัณฐานวิทยา งานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกเป็นการเตรียม GCOOH ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วย APTMS (APTMS-GCOOH) จากผลการทดสอบ FTIR, Raman, XRD, SEM และ TGA สามารถยืนยันการปรับปรุงพื้นผิวของ GCOOH ด้วย APTMS ประสบความสำเร็จ ส่วนที่สองเป็นการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH คือ 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% และปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0, 1.3, 1.6 และ 1.9 m/min อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 80 °C จากผลการทดสอบ พบว่า การเติม GCOOH ปริมาณ 2 wt% ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวลดลง ค่า Loss modulus, Young's modulus และ Tensile stress ที่ Elongation 400% ของฟิล์ม PA11/GCOOH สูงขึ้น เนื่องจากมีปริมาณผลึก (X_c) เพิ่มขึ้นจากสภาวะการขึ้นรูปด้วยเครื่อง Cast film extruder และ GCOOH เป็นสารก่อกผลึกให้กับ PA11 และส่วนที่สามเป็นการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH ที่ปริมาณการเติม APTMS-GCOOH 2 wt% ปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0 และ 1.9 m/min อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 80 และ 110 °C จากผลการทดสอบ พบว่า การเติม APTMS-GCOOH มีผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวลดลง แต่อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นไม่ส่งผลต่อค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว จากภาพ SEM แสดงให้เห็นว่า APTMS-GCOOH มีการกระจายตัวและเข้ากันได้ดีขึ้นในพอลิเมอร์เมทริกซ์ การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH มีค่า Loss modulus, Young's modulus และ Tensile stress ที่ Elongation 400% เพิ่มขึ้น

620920004 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Polyamide11, Functionalized graphene, Processing conditions, Electrical property

MISS KANTIKA SOMBOON : PREPARATION AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BETWEEN POLYAMIDE 11 AND FUNCTIONALIZED GRAPHENE THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR NATTAKARN HONGSRIPHAN, D.Eng.

The nanocomposites between polyamide 11 and graphene carboxylic acid (GCOOH) was prepared to study the effect of GCOOH content and processing condition via cast film extruder, and to study the effect of 3-(aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) on electrical, mechanical, thermal properties and morphology of nanocomposites. The research was carried out in 3 phases. For the first phase, APTMS-GCOOH was prepared by surface treatment of GCOOH by APTMS. From FTIR, Raman, XRD, SEM, and TGA results, GCOOH surface treatment with APTMS was successfully confirmed. For the second phase, the PA11/GCOOH nanocomposites were compounded with GCOOH content of 0.5, 1.0, 2.0, and 4.0 wt% at chill-roll velocity of 1.0, 1.3, 1.6 and 1.9 m/min and chill-roll temperature of 80 °C. As a result, adding GCOOH 2 wt% with higher chill-roll velocity decreased the surface electrical resistivity. Loss modulus, Young's modulus, and tensile stress at elongation 400% of PA11/GCOOH cast film had higher value compared to those of PA11. This was due to increasing degree of crystallization (X_c) from processing condition of cast film extruder and GCOOH acted as a nucleating agent. For the last phase, the PA11/APTMS-GCOOH nanocomposites with APTMS-GCOOH 2 wt% were prepared at chill-roll velocity of 1.0 and 1.9 m/min and chill-roll temperature of 80 and 110 °C. Adding APTMS-GCOOH in PA11 could reduce the surface electrical resistivity, but chill-roll temperature did not affect the surface electrical resistivity. SEM micrographs showed APTMS-GCOOH were dispersed uniformly and compatible better with polymer matrix. Increasing chill-roll velocity and chill-roll temperature, increased the degree of crystallinity resulting the PA11/APTMS-GCOOH cast film to have higher loss modulus, Young's modulus, and tensile stress at elongation 400%.



กิตติกรรมประกาศ

การดำเนินงานวิจัยและวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือจากรองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโท และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปาเจรา พัฒนถาบุตร อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ ผู้คอยให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางการดำเนินงานวิจัย และการวิเคราะห์ผลการดำเนินงานวิจัยมาโดยตลอด รวมถึงการตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้อย่างละเอียดถี่ถ้วน ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณอย่างสูง

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส รองศาสตราจารย์ ดร.ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐวุฒิ ชัยยุตต์ ที่ตลอดเวลาที่ผ่านมาเป็นประธานและคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์นี้ ตลอดจนให้คำแนะนำในการนำไปปรับใช้และแก้ไขให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผ่านลุล่วงไปได้ และขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านของภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่อบรมสั่งสอน ให้ความรู้และข้อเสนอแนะที่ดีเสมอมา

ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้ความอนุเคราะห์เรื่องสถานที่ทำงาน อุปกรณ์ เครื่องมือทดสอบ และเงินทุนสนับสนุนงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ และคุณไพโรจน์ ตั้งศุภธวัช วิศวกรประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ ที่คอยให้คำแนะนำการใช้เครื่องมือและสารเคมีต่าง ๆ แนะนำการใช้เครื่องมือ จนกระทั่งงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณบริษัท เฮเทล เทคโนโลยีส์ (ประเทศไทย) จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์กราฟีนคาร์บอนซิลิกแอซิด สำหรับใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณรุ่นพี่ปริญญาโทและเพื่อน ๆ ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และมิตรภาพที่ดีเสมอมา รวมถึงเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จตามที่วางแผนไว้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบิดา มารดาและครอบครัวที่ส่งเสียเลี้ยงดู อบรม สั่งสอน และคอยเป็นกำลังใจที่สำคัญในเรื่องต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นการเรียนและการดำเนินชีวิตได้เป็นอย่างดี ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นางสาว กัญฐิกา สมบูรณ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ช
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูปภาพ.....	ฅ
บทที่ 1 บทนำ (Introduction)	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา (Statements and significance of the problems)	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย (Objective of research).....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย (Scope or delimitation of the study).....	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	4
บทที่ 2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Review of related literature).....	5
2.1 วัสดุนาโนคอมพอสิต (Nanocomposites).....	5
2.2 Polyamide11 (PA11) หรือ Nylon11.....	8
2.3 กราฟีน (Graphene).....	11
2.4 สารเชื่อมประสาน (Coupling agent).....	16
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย (Research methodology).....	37
3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	37
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	37

3.3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	38
3.3.1 การเตรียมกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮ เลน (APTMS-GCOOH) และพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (GCOOH) และ กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน (APTMS-GCOOH).....	38
3.3.2 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิตพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับ หมู่ฟังก์ชัน (PA11/GCOOH).....	44
3.3.3 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิตพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับ หมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน (PA11/APTMS- GCOOH).....	52
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	55
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (GCOOH) การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ กราฟีน ที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน (APTMS-GCOOH).....	55
4.1.1 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	56
4.1.2 การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier-transform Raman spectroscopy (FT-Raman).....	58
4.1.3 การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy (XRD). 59	
4.1.4 การศึกษาโครงสร้างพื้นฐานด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) . 60	
4.1.5 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนและการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA).....	61
4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11 และ PA11/GCOOH.....	63
4.2.1 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว (Surface resistance meter).....	63
4.2.2 การศึกษาโครงสร้างพื้นฐานด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) . 65	
4.2.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลแบบพลวัตด้วยเทคนิค DMTA (Dynamic mechanical thermal analysis).....	67

4.2.4 การทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบสมบัติการดึงยืด (Tensile testing).....	72
4.2.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนและการหาปริมาณผลึกด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC).....	75
4.2.6 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนและการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA).....	84
4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH	86
4.3.1 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว (Surface resistance meter).....	87
4.3.2 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) .	89
4.3.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลแบบพลวัตด้วยเทคนิค DMTA (Dynamic mechanical thermal analysis).....	92
4.3.4 การทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบสมบัติการดึงยืด (Tensile testing).....	95
4.3.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนและการหาปริมาณผลึกด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC).....	97
4.3.6 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนและการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA).....	104
บทที่ 5 สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ	107
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	107
5.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (GCOOH) การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไซเลน (APTMS-GCOOH)	107
5.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11 และ PA11/GCOOH	107
5.1.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH.....	109
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	110
ภาคผนวก.....	111
ภาคผนวก ก ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่าง ๆ	112

ภาคผนวก ข แสดงวิธีการคำนวณ..... 134

ภาคผนวก ค การนำเสนอผลงานวิจัย 138

รายการอ้างอิง..... 147

ประวัติผู้เขียน..... 154



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทั่วไปของ PA11	11
ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของกราฟีน.....	14
ตารางที่ 2.3 ค่าที่ได้จากการทดสอบ Tensile ของฟิล์มตัวอย่าง	23
ตารางที่ 2.4 ข้อมูลแสดงสมบัติเชิงกลของวัสดุนาโนคอมพอสิต Nylon11/FG และ Nylon12/FG . 30	
ตารางที่ 2.5 ข้อมูลผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC และ TGA ของวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/graphene.....	33
ตารางที่ 2.6 ข้อมูลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC และ TGA ของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6.....	35
ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนผสมของวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11 และ PA11/GCOOH.....	44
ตารางที่ 3.2 สภาวะการขึ้นรูปของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่อุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 °C	46
ตารางที่ 3.3 แสดงความหนาของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ความเร็วลูกกลิ้งต่าง ๆ.....	46
ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนผสมของวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH.....	52
ตารางที่ 3.5 สภาวะการขึ้นรูปของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH	53
ตารางที่ 3.6 แสดงความหนาของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH ที่ความเร็วของลูกกลิ้งและอุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ.....	53
ตารางที่ 4.1 หมู่ฟังก์ชันของ GCOOH และ APTMS-GCOOH.....	57
ตารางที่ 4.2 ค่า Raman shift และอัตราส่วน I _D /I _G ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH.....	59
ตารางที่ 4.3 ค่า 2θ และค่า d-spacing ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH.....	60
ตารางที่ 4.4 ภาพ SEM ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH.....	61
ตารางที่ 4.5 ข้อมูลจาก Thermogravimetric analysis ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH.....	62
ตารางที่ 4.6 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH	64
ตารางที่ 4.7 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ผิวที่บอกถึงสภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุจากเครื่อง Surface resistance meter	65

ตารางที่ 4.8 ภาพ SEM แบบตัดขวางของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ความเร็วลูกกล้องต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	66
ตารางที่ 4.9 ข้อมูลจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus (E”) กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH.....	68
ตารางที่ 4.10 ค่า T _g จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tan δ กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH.....	71
ตารางที่ 4.11 ข้อมูลจาก DSC ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH และที่ความเร็วลูกกล้องหล่อเย็นต่าง ๆ	78
ตารางที่ 4.12 ข้อมูลจาก DSC ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 และในขั้นตอนของการหล่อเย็นของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH และที่ความเร็วลูกกล้องหล่อเย็นต่าง ๆ.....	83
ตารางที่ 4.13 ข้อมูลจาก Thermogravimetric analysis (TGA) ของ PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณ GCOOH ความเข้มข้นต่าง ๆ.....	86
ตารางที่ 4.14 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ความเร็วลูกกล้องหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกล้องหล่อเย็นต่าง ๆ	88
ตารางที่ 4.15 ภาพ SEM แบบตัดขวางของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ความเร็วลูกกล้องหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกล้องหล่อเย็นต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า.....	90
ตารางที่ 4.16 ข้อมูลจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus (E”) กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0	93
ตารางที่ 4.17 ค่า T _g จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tan δ กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0.....	94
ตารางที่ 4.18 ข้อมูลจาก DSC ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH 2wt% และที่ความเร็วลูกกล้องหล่อเย็นและอุณหภูมิหล่อเย็นต่าง ๆ	100
ตารางที่ 4.19 ข้อมูลจาก DSC ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 และที่ความเร็วลูกกล้องหล่อเย็นและอุณหภูมิหล่อเย็นต่าง ๆ.....	104

ตารางที่ 4.20 ข้อมูลจาก Thermogravimetric analysis (TGA) ของ PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0	106
--	-----



สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1 โครงสร้างระหว่างวัสดุคอมพอสิตทั่วไป (Conventional composite) (ซ้าย) และวัสดุนาโนคอมพอสิต (Nanocomposite) (ขวา).....	5
ภาพที่ 2.2 โครงสร้างต่าง ๆ ของวัสดุนาโนคอมพอสิต.....	6
ภาพที่ 2.3 วิธีการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิต	7
ภาพที่ 2.4 โครงสร้างเคมีของ PA11.....	8
ภาพที่ 2.5 การสังเคราะห์ PA11 จากน้ำมันเมล็ดละหุ่ง.....	9
ภาพที่ 2.6 XRD pattern ของ PA11 ที่มีผลึกรูปแบบ α และผลึกรูปแบบ δ'	10
ภาพที่ 2.7 โครงสร้างของอัญรูปต่าง ๆ ของคาร์บอนผ่านโครงสร้าง 2 มิติ.....	12
ภาพที่ 2.8 โครงสร้างของ Nanographene platelets.....	12
ภาพที่ 2.9 โครงสร้างใน Nanographene platelets โดยที่ A: Epoxy bridges, B: Hydroxyl Groups และ C: Carboxyl groups	13
ภาพที่ 2.10 การสังเคราะห์กราฟีน.....	13
ภาพที่ 2.11 แผนภาพจำลองการสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิค CVD และขั้นตอนการเคลื่อนย้ายกราฟีนที่สังเคราะห์ได้	15
ภาพที่ 2.12 โครงสร้างทางเคมีของกราฟไฟต์ และกราฟีนออกไซด์ก่อนและหลังปฏิกิริยารีดักชันซึ่งแสดงจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่ลดลง	16
ภาพที่ 2.13 โครงสร้างทั่วไปของสารเชื่อมประสานไฮเลน	16
ภาพที่ 2.14 การทำปฏิกิริยาระหว่างสารตัวเติมอนินทรีย์และสารเชื่อมประสานไฮเลน	17
ภาพที่ 2.15 การทำปฏิกิริยาระหว่าง Graphene nanosheet (GNS) กับสารเชื่อมประสาน 3-aminopropyltriethoxysilane.....	18
ภาพที่ 2.16 โครงสร้างของ 3-(Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS)	18
ภาพที่ 2.17 FTIR spectra ของ Natural graphite powder (NG), Graphene oxide (GO) และ Graphene oxide modified by AAPS (AMG).....	19

ภาพที่ 2.18 Raman spectra ของ Natural graphite powder (NG), Graphene oxide (GO) และ Graphene oxide modified by AAPS (AMG).....	20
ภาพที่ 2.19 XRD pattern ของ Natural graphite powder (NG), Graphene oxide (GO) และ Graphene oxide modified by AAPS (AMG).....	21
ภาพที่ 2.20 ภาพ SEM ของ (c) Graphene oxide (GO) และ (d) Graphene oxide modified by AAPS (AMG)	21
ภาพที่ 2.21 TGA thermogram ของ Flake graphite (NG), Graphene oxide (GO) และ 3-(Aminopropyl) triethoxysilane-modified graphene (PMG)	22
ภาพที่ 2.22 ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ของวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง PA12/rGO (Bulk materials).....	24
ภาพที่ 2.23 ภาพ SEM ของวัสดุคอมพอสิตวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง PA11/GNP โดย (a) 0.5 wt% GNP, (b) 1 wt% GNP, (c) 3 wt% GNP, and (d) 5 wt% GNP	25
ภาพที่ 2.24 ภาพ SEM แสดงภาพกำลังขยาย x5000 (ซ้าย) และ x30000 (ขวา) จากการแตกหักของ ตัวอย่าง (a) neat PA6, (b) 0.5GO/PA6, (c) 0.5AMG/PA6, (d) 0.75AMG/PA6.....	26
ภาพที่ 2.25 ผลของการเติม GNP ต่อ Tan δ ในวัสดุนาโนคอมพอสิต PA66/GNP.....	27
ภาพที่ 2.26 ผลของการเติม GNP ต่อ Storage modulus ในวัสดุนาโนคอมพอสิต PA66/GNP	28
ภาพที่ 2.27 ผลของการเติม GNP ต่อ Loss modulus ในวัสดุนาโนคอมพอสิต PA66/GNP.....	29
ภาพที่ 2.28 สมบัติเชิงกลของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 (a) Tensile strength และ Elongation at break และ (b) Young's modulus และ Impact strength	31
ภาพที่ 2.29 Stress-strain curve ของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6.....	31
ภาพที่ 2.30 ผลการทดสอบ DSC ที่ Second heating scan และ Cooling scan.....	32
ภาพที่ 2.31 DSC curve (b) T_g , (c) T_c และ (d) T_m ของวัสดุคอมพอสิตระหว่าง AMG/PA6	34
ภาพที่ 2.32 ผลการทดสอบด้วย TGA ของวัสดุนาโนคอมพอสิต AMG/PA6	34
ภาพที่ 2.33 ภาพ SEM แสดงภาพกำลังขยาย x5000 (ซ้าย) และ x30000 (ขวา) จากการแตกหักของ ตัวอย่าง (a) neat PA6, (b) 0.5GO/PA6, (c) 0.5AMG/PA6, (d) 0.75AMG/PA6.....	36
ภาพที่ 3.1 เครื่อง Fourier transform infrared spectroscope (FTIR).....	39

ภาพที่ 3.2 เครื่อง Fourier-transform Raman spectroscopy (FT-Raman).....	40
ภาพที่ 3.3 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD).....	41
ภาพที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	42
ภาพที่ 3.5 เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA).....	43
ภาพที่ 3.6 ขั้นตอนการพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันและกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน.....	43
ภาพที่ 3.7 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder).....	45
ภาพที่ 3.8 เครื่องอัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder).....	47
ภาพที่ 3.9 เครื่องทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว (Surface resistance meter).....	47
ภาพที่ 3.10 เครื่อง Dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA).....	48
ภาพที่ 3.11 เครื่อง Universal testing machine.....	49
ภาพที่ 3.12 เครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC).....	50
ภาพที่ 3.13 ขั้นตอนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิตพอลิเอไมด์ 11 และ กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน.....	51
ภาพที่ 3.14 ขั้นตอนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิตพอลิเอไมด์ 11 และ กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน.....	54
ภาพที่ 4.1 FTIR spectra ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH.....	57
ภาพที่ 4.2 Raman spectra ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH.....	58
ภาพที่ 4.3 XRD pattern ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH.....	60
ภาพที่ 4.4 TGA Thermogram ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH.....	62
ภาพที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH ต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.3 m/min (c) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.6 m/min และ (d) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min.....	67
ภาพที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tan δ กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH ต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min (b) ความเร็วลูกกลิ้ง	

หล่อเย็น 1.3 m/min (c) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.6 m/min และ (d) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min.....	70
ภาพที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง Stress-และ Strain ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH.....	72
ภาพที่ 4.8 ค่า Young's modulus ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH และการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ.....	74
ภาพที่ 4.9 ค่า Tensile stress ที่ Elongation 400% ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH และการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ.....	75
ภาพที่ 4.10 DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH ต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.3 m/min (c) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.6 m/min และ (d) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min.....	76
ภาพที่ 4.11 เปรียบเทียบปริมาณผลึก (X_c) ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณ GCOOH และความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ.....	77
ภาพที่ 4.12 DSC thermogram ในขั้นตอนของการหล่อเย็น (Cooling) ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH ต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.3 m/min (c) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.6 m/min และ (d) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min.....	79
ภาพที่ 4.13 เปรียบเทียบค่าอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ในขั้นตอนของการหล่อเย็นของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณ GCOOH และความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ.....	80
ภาพที่ 4.14 DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH ต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.3 m/min (c) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.6 m/min และ (d) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min.....	81
ภาพที่ 4.15 เปรียบเทียบปริมาณผลึก (X_c) ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณ GCOOH และความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ.....	82
ภาพที่ 4.16 TGA Thermogram ของ PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt%	84

ภาพที่ 4.17 TGA Thermogram ของ PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% ที่แสดงให้เห็นปริมาณส่วนที่เหลืออยู่ (Residual)..... 85

ภาพที่ 4.18 เปรียบเทียบค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ..... 89

ภาพที่ 4.19 ภาพ SEM แบบตัดขวางของฟิล์ม (a) PA11/GCOOH2.0 และ (b) PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า..... 91

ภาพที่ 4.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus กับ อุณหภูมิของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และ (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min..... 92

ภาพที่ 4.21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tan δ กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และ (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min..... 93

ภาพที่ 4.22 ค่า Young's modulus ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ..... 96

ภาพที่ 4.23 ค่า Tensile stress ที่ Elongation 400% ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ 97

ภาพที่ 4.24 DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และ (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min..... 98

ภาพที่ 4.25 เปรียบเทียบปริมาณผลึก (X_c) ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 และ 1.9 m/min และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 และ 110 °C..... 99

ภาพที่ 4.26 DSC thermogram ในขั้นตอนของการหล่อเย็น (Cooling) ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และ (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min..... 100

ภาพที่ 4.27 เปรียบเทียบค่าอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ในขั้นตอนของการหล่อเย็นของ PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 และ 1.9 m/min และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 และ 110 °C.....	101
ภาพที่ 4.28 DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และ (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min.....	102
ภาพที่ 4.29 เปรียบเทียบปริมาณผลึก (X_c) ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 และ 1.9 m/min และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 และ 110 °C.....	103
ภาพที่ 4.30 TGA Thermogram ของ PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0	105
ภาพที่ 4.31 TGA Thermogram ของ PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่แสดงให้เห็นปริมาณส่วนที่เหลืออยู่ (Residual).....	105



บทที่ 1

บทนำ (Introduction)

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา (Statements and significance of the problems)

ในปัจจุบันนี้ความรุนแรงของภาวะโลกร้อนที่มีสาเหตุมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณก๊าซเรือนกระจก กำลังส่งผลกระทบต่อสภาพภูมิอากาศที่ผิดปกติไปจากเดิม อากาศที่ร้อนผิดปกติ ภัยธรรมชาติที่รุนแรงมากขึ้น ทำให้อุตสาหกรรมพลาสติกในประเทศต่าง ๆ จึงหันมาสนใจและให้ความสำคัญในการผลิตพลาสติกที่สามารถลดการใช้พลาสติกที่มาจากปิโตรเลียมซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ใช้แล้วหมดไป (Non-renewable resource) กันมากขึ้น เช่น ผลิตภัณฑ์แบบพลาสติกฐานชีวภาพ (Bio-based plastics) เป็นวัสดุที่ผลิตได้จากวัตถุดิบที่สามารถผลิตทดแทนขึ้นมาใหม่ได้ในธรรมชาติ (Renewable resource) และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (Eco-friendly material) [1, 2]

พอลิเอไมด์ (Polyamide 11, PA11) ที่มีชื่อทางการค้าเรียกว่าไนลอน 11 (Nylon 11) สามารถสังเคราะห์ได้จากน้ำมันของเมล็ดละหุ่งโดยทำการสกัด Ricinoleic acid จากน้ำมันละหุ่งแล้วนำไปทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ให้ได้ 11-Aminoundecanoic acid จากนั้นนำไปผ่านกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (Polymerization) จนได้เป็น PA11 ซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติกวิศวกรรม (Thermoplastic engineering) ที่ถูกนำมาใช้งานในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น ชิ้นส่วนยานยนต์ ผลิตภัณฑ์บรรจุอาหาร ชิ้นส่วนเครื่องใช้ไฟฟ้า และอุปกรณ์กีฬา เป็นต้น เนื่องจาก PA11 มีสมบัติที่ดี คือมีสมบัติเชิงกลดี การซึมผ่านของแก๊สต่ำ ทนทานต่อสารเคมีอินทรีย์ มีความยืดหยุ่น และมีความสามารถในการขึ้นรูปที่ดี ในขณะที่ความแข็งแรงของ PA11 คือ มีจุดหลอมเหลวต่ำและไม่นำไฟฟ้า [1, 3-5]

ผู้วิจัยจึงมีความสนใจที่จะเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง PA11 และกราฟีนเพื่อปรับปรุงสมบัติของ PA11 ให้ดียิ่งขึ้นด้วยการนำกราฟีนมาเป็นสารตัวเติม (Filler) ที่มีสมบัติทางความร้อนและนำไฟฟ้าที่ดีลงใน PA11 ที่เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์และเป็นฉนวนทางไฟฟ้า เพื่อให้สามารถนำ PA11 ไปใช้งานได้หลากหลายและมีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยกราฟีนจะสร้างเส้นทางการนำไฟฟ้า (Conductive pathway) ทำให้เกิด Percolation threshold ซึ่งเป็นความเข้มข้นของสารเติมแต่งที่น้อยที่สุดที่ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า [1]

ในปัจจุบันกราฟีนได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากเป็นสารอินทรีย์ที่มีสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางไฟฟ้าดีเยี่ยม จึงนำกราฟีนมาประยุกต์ใช้ในการทำตัวเก็บประจุไฟฟ้า สารเสริมแรงในพอลิเมอร์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น [6, 7]

ความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิว (Surface electrical resistivity) เป็นตัวชี้วัดสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ ส่วนใหญ่จะใช้ในการประเมินสมบัติการต้านไฟฟ้าสถิตย์ เช่น ในอุตสาหกรรมการบินและอวกาศ อุตสาหกรรมชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งไฟฟ้าสถิตย์เกิดขึ้นจากความไม่สมดุลของประจุไฟฟ้าในอะตอมของวัตถุ เมื่อวัตถุที่เป็นฉนวนไฟฟ้ามีการเสียดสีกัน มีการสัมผัสกันของวัตถุ จะมีการถ่ายเทของประจุไฟฟ้า (Electrostatic Discharge: ESD) [8, 9] ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะศึกษาความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิวด้วยเครื่องวัดความต้านทานพื้นผิว (Surface electrical resistance meter)

กระบวนการขึ้นรูปของวัสดุนาโนคอมพอสิตที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนาโนคอมพอสิต ทั้งสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้น [10, 11] ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะศึกษากระบวนการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีดแผ่นพลาสติก (Cast film extruder) เนื่องจากเป็นกระบวนการขึ้นรูปแผ่นพลาสติกที่ไม่ผ่านน้ำ ป้องกันไม่ให้ PA11 เกิดการสลายตัวจากการดูดความชื้น โดยทำการปรับเปลี่ยนความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็น (Chill-roll velocity) และอุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็น (Chill-roll temperature) ที่ส่งผลต่อการกระจายตัวของสารตัวเติมและการจัดเรียงตัวของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้ผลิตภัณฑ์ของวัสดุนาโนคอมพอสิตที่ได้จะมีโครงสร้างและการกระจายตัวของสารตัวเติมที่แตกต่างกัน

อย่างไรก็ตาม การเติมสารตัวเติมลงไปในพอลิเมอร์เมทริกซ์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติต่าง ๆ ของ PA11 นอกจากจะต้องคำนึงถึงปริมาณการเติมสารตัวเติมแล้ว ยังต้องคำนึงถึงการกระจายตัวของกราฟีน และความเข้ากันได้หรือการยึดติดที่บริเวณผิวหน้าของสารตัวเติมและพอลิเมอร์เมทริกซ์ด้วย จึงทำการปรับปรุงความสามารถในการกระจายตัวของสารตัวเติมในพอลิเมอร์เมทริกซ์ด้วยการเติม 3-(Amino propyl) trimethoxysilane (APTMS) ที่ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมประสาน (Coupling agent) [12-14]

งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการปรับปรุงสมบัติของ PA11 ให้นำไฟฟ้าได้มากขึ้น โดยนำกราฟีนซึ่งเป็นอนุภาคระดับนาโนมาเติมลงใน PA11 ที่เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ โดยทำการเตรียมเป็นวัสดุนาโนคอมพอสิตที่กำหนดปริมาณกราฟีนที่แตกต่างกัน ศึกษาผลของสภาวะการขึ้นรูปของวัสดุนาโนคอมพอสิตด้วยเครื่องอัดรีดแผ่นพลาสติก (Cast film extruder) และศึกษาผลของการเติมสารเชื่อมประสาน (Coupling agent) ที่ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกลแบบพลวัต สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง PA11 และกราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชัน

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย (Objective of research)

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง Bio-based polyamide 11 (PA11) กับกราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชัน (Functionalized graphene) คือ หมู่คาร์บอกซิลิกแอซิด (Carboxylic acid: GCOOH) โดยจะศึกษาผลของปริมาณของกราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชันและสภาวะการขึ้นรูปของแผ่นฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder ที่มีการเติมสารเชื่อมประสาน (Coupling agent) เพื่อเพิ่มการยึดติดที่ผิวหน้าและเพิ่มการกระจายตัวของกราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชันในพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า ลักษณะสัญญาณวิทยา สมบัติเชิงกลแบบพลวัต สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของวัสดุนาโนคอมพอสิต โดยวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ได้แก่

1.2.1 เพื่อศึกษาผลของปริมาณกราฟีนและสภาวะการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มที่มีต่อความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิว และสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชัน

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเชื่อมประสานที่ส่งผลต่อความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิว และสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย (Scope or delimitation of the study)

1.3.1 พงพลาสติกพอลิเอไมด์ 11 (Polyamide 11, Nylon 11 เกรด BESNO TL จากบริษัท Arkema ประเทศฝรั่งเศส

1.3.2 กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (Functionalized graphene) ที่ใช้ในงานวิจัย คือ กราฟีนคาร์บอกซิลิกแอซิด (Graphene carboxylic acid) จากบริษัท เฮเดล เทคโนโลยีส์ (ประเทศไทย) จำกัด

1.3.3 สารเชื่อมประสาน (Coupling agent) ที่ใช้ในงานวิจัย คือ 3-(Amino propyl) trimethoxysilane (APTMS) จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.4.1 สามารถเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตของพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันให้มีสมบัติต่าง ๆ ที่ดีขึ้น

1.4.2 สามารถหาปริมาณกราฟีนและสภาวะการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มที่ทำให้สมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่างพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันดีขึ้น

1.4.3 สามารถลดปริมาณการใช้กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่เป็นสารตัวเติมและประหยัดต้นทุนของวัสดุในการผลิตวัสดุนาโนคอมพอสิตของพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน



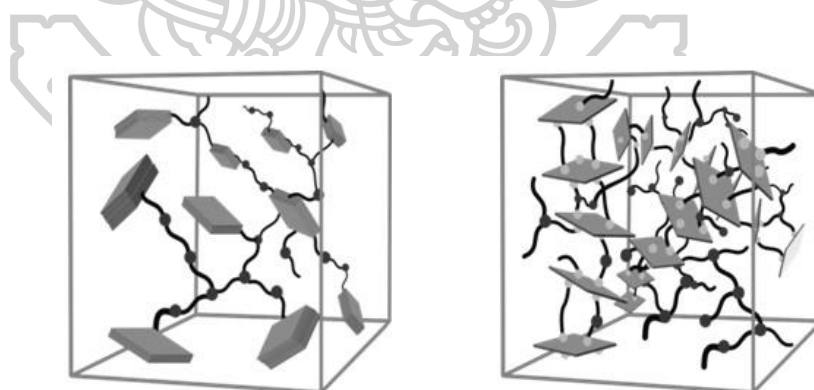
บทที่ 2

วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง (Review of related literature)

2.1 วัสดุนาโนคอมพอสิต (Nanocomposites)

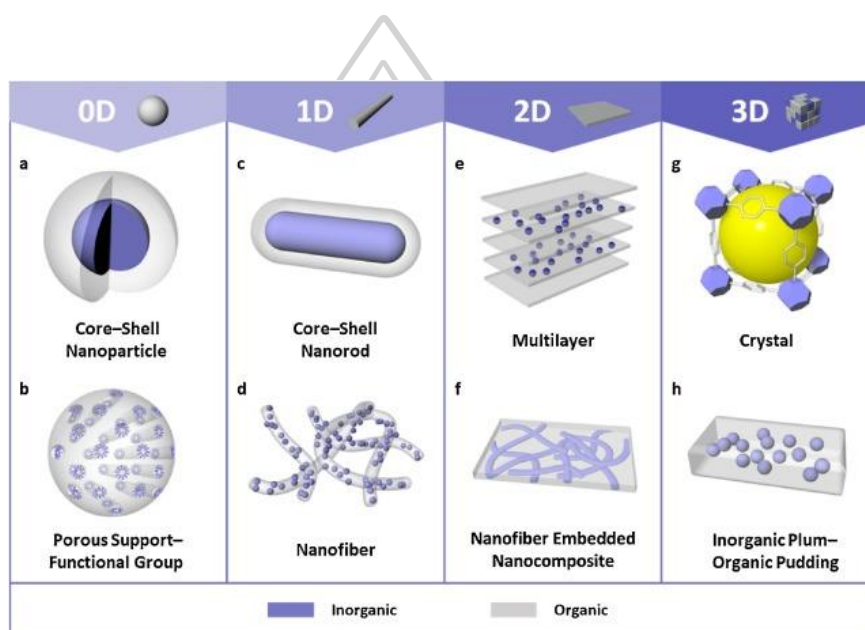
ในปี ค.ศ. 1993 ทีมวิจัยของบริษัทโตโยต้าต้องการพัฒนาวัสดุเชิงวิศวกรรมชนิดใหม่ที่มีคุณสมบัติเชิงกลและคุณสมบัติทางเคมีดีขึ้น ทีมวิจัยของบริษัทโตโยต้าเลือกใช้พลาสติกเอไมด์เป็นพอลิเมอร์หลักของวัสดุ และเลือกแร่มอนต์มอริลโลไนต์ (Montmorillonite) เป็นสารตัวเติมขนาดนาโนเพื่อเพิ่มคุณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ ผลของการวิจัยในครั้งนั้นประสบความสำเร็จอย่างมาก การประยุกต์ใช้งานของวัสดุนาโนคอมพอสิตมีความหลากหลายในหลายอุตสาหกรรม ทั้งอุตสาหกรรมรถยนต์ อาหารและอื่น ๆ

วัสดุนาโนคอมพอสิต (Nanocomposite) คือ วัสดุเชิงประกอบที่เกิดจากการผสมกันของวัสดุที่มีสมบัติแตกต่างกันตั้งแต่ 2 ชนิด มากกว่าหนึ่งชนิดขึ้นไป มารวมกันเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างใหม่ โดยทั่วไปวัสดุนาโนคอมพอสิตจะประกอบด้วยส่วนที่เป็นเมทริกซ์ (Matrix) และสารตัวเติม (Filler) ดังแสดงในภาพที่ 2.1 ที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร ซึ่งวัสดุนาโนคอมพอสิตมีสมบัติเชิงวิศวกรรมที่พัฒนาดีขึ้นมากเมื่อเทียบกับวัสดุคอมพอสิตโดยทั่วไป ทั้งทางด้านสมบัติเชิงกล สมบัติทางเคมี รวมทั้งสมบัติทางไฟฟ้า โดยเติมสารตัวเติมนาโนเพียง 1-10% ของน้ำหนักวัสดุโดยรวม [15]



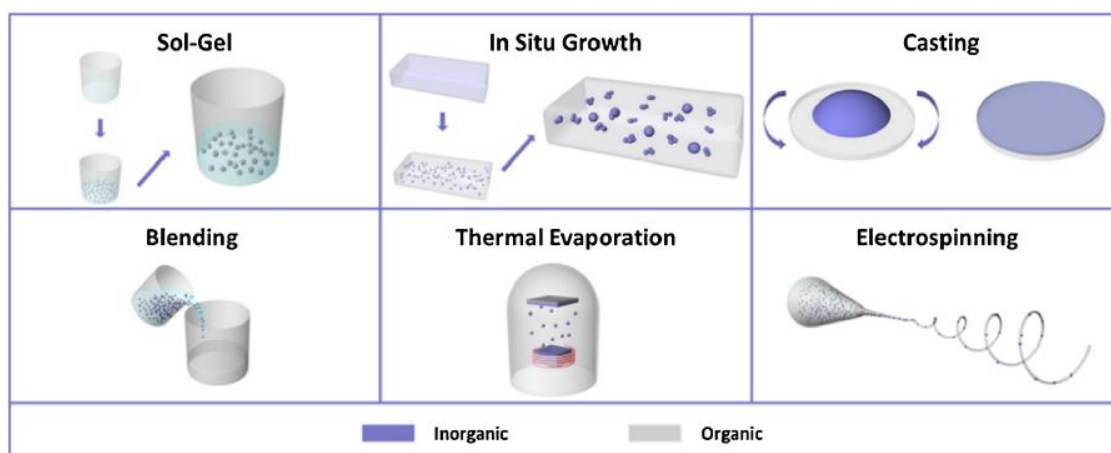
ภาพที่ 2.1 โครงสร้างระหว่างวัสดุคอมพอสิตทั่วไป (Conventional composite) (ซ้าย) และวัสดุนาโนคอมพอสิต (Nanocomposite) (ขวา) [16]

การที่วัสดุมีขนาดเล็กลงจนมีขนาดเพียงไม่กี่นาโนเมตร จะส่งผลให้สัดส่วนของจำนวนอะตอมที่อยู่บริเวณผิวหน้า (Surface) และผิวสัมผัส (Interface) ของวัสดุเพิ่มมากขึ้น โดยที่การเพิ่มขึ้นของจำนวนอะตอมที่อยู่บริเวณผิวสัมผัสของวัสดุจะมีผลกระทบโดยตรงต่อสมบัติทางเคมีและกายภาพของวัสดุ ส่งผลให้วัสดุนาโนมีสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติเชิงแสงที่ดีขึ้นและแตกต่างไปจากวัสดุขนาดใหญ่อย่างสิ้นเชิง นอกจากนี้การที่วัสดุขนาดเล็กลงจะทำให้วัสดุมีพื้นที่ผิว (Surface area) และปริมาณรูพรุน (Pore volume) เพิ่มขึ้นอย่างมหาศาล มีผลโดยตรงต่อความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาของวัสดุประเภทตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) และตัวดูดซับ (Adsorbent) [17]



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างต่าง ๆ ของวัสดุนาโนคอมพอสิต [18]

วัสดุนาโนที่สามารถเติมลงไปเพื่อสร้างเป็นวัสดุผสมระดับนาโน เช่น ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) แผ่นกราไฟต์ (Graphite) กราฟีน (Graphene) เส้นใยนาโนคาร์บอน (Carbon nanofiber) และเคลย์ (Clay) เป็นต้น มีโครงสร้างที่เป็นรูปทรงต่าง ๆ ดังแสดงในภาพที่ 2.2 หรือแม้กระทั่งดินสังเคราะห์ หรือเส้นใยธรรมชาติ ซึ่งวัสดุเหล่านี้จะทำให้วัสดุผสมระดับนาโนที่เพิ่มขีดความสามารถของทางด้านการนำไฟฟ้า และการนำพาความร้อนได้เป็นอย่างดี อีกทั้งมีการนำมาใช้กันมากในอุตสาหกรรมการผลิตพลาสติก หรือวัสดุที่สามารถกักน้ำหรือของเหลวได้ เป็นต้น [15]



ภาพที่ 2.3 วิธีการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิต [18]

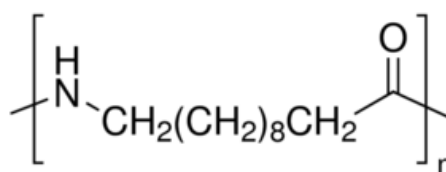
วัสดุนาโนเป็นวัสดุที่น่าสนใจเนื่องจากเป็นวัสดุที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนที่สามารถช่วยปรับปรุงคุณภาพผลิตภัณฑ์ทั้งด้านกายภาพ เคมี ทางกล ทางความร้อน และทางโครงสร้าง โดยมีวิธีการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตแสดงในภาพที่ 2.3 รวมทั้งด้านอื่น ๆ ของวัสดุให้ดีขึ้นทั่วทั้งโครงสร้างของชิ้นงานตัวอย่าง เช่น

1. ช่วยปรับปรุงสมบัติด้านแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมและประจุบริเวณผิวทำให้สมบัติด้านไฟฟ้า อิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางแม่เหล็กของวัสดุดีขึ้น โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุ
2. ปรับปรุงโครงสร้างด้านชีวโมเลกุลของสารทั้งระบบให้ดีขึ้น เช่น ทำให้เกิดการลอกเลียนแบบโครงสร้างและการทำงานของวัสดุหรือสารชีวโมเลกุลในธรรมชาติ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติของการเข้ากันได้ (Compatibility) กับร่างกายของสิ่งมีชีวิต
3. เนื่องจากวัสดุนาโนมีขนาดเล็ก จึงมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (Surface area) สูง สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) และวัสดุดูดซับ (Adsorbent) เพื่อประโยชน์ด้านการแพทย์ เช่น การนำส่งยา (Drug delivery) เข้าสู่เซลล์ในร่างกายของผู้ป่วย
4. วัสดุนาโนมีโครงสร้างขนาดเล็กจึงสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของผลิตภัณฑ์วัสดุนาโนให้สูงขึ้น ทำให้ประหยัดเวลาและพลังงานในกระบวนการผลิต [19]

2.2 Polyamide11 (PA11) หรือ Nylon11

พอลิเอไมด์ (Polyamide) หรือชื่อทั่วไปทางด้านการค้าเรียกว่า ไนลอน (Nylon) เป็นพลาสติกที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ของเอไมด์ (Amide, CHONH) และกรดอินทรีย์ โดย PA11 เป็นพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่แบบ Aliphatic มีโครงสร้างทางเคมีแสดงดังภาพที่ 2.4 ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ ส่วนใหญ่จะนำมาใช้เกี่ยวกับวัสดุพลาสติกวิศวกรรม

ในปี ค.ศ. 1933 ช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 พบว่า PA11 ได้ถูกคิดค้นและพัฒนาขึ้นโดยวอลเลส ฮูม คาร์โรเทอร์ (Wallace Hume Carothers) นักเคมีจากมหาวิทยาลัยฮาร์วาร์ด (Harvard University) สหรัฐอเมริกา ซึ่งต่อมาได้มาทำงานเป็นหัวหน้าห้องปฏิบัติการเคมีให้แก่บริษัท Du Pont โดย PA11 ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ทดแทนเส้นใยจากธรรมชาติ โดยการประยุกต์ใช้มีการเพิ่มสารแต่งเติม (Filler และ Additives) เช่น กราไฟต์และโมลิบดีนัมไดซัลไฟด์ (Graphite และ Molibdenum disulphite) ทำให้เพิ่มสมบัติให้ดียิ่งขึ้น [20]

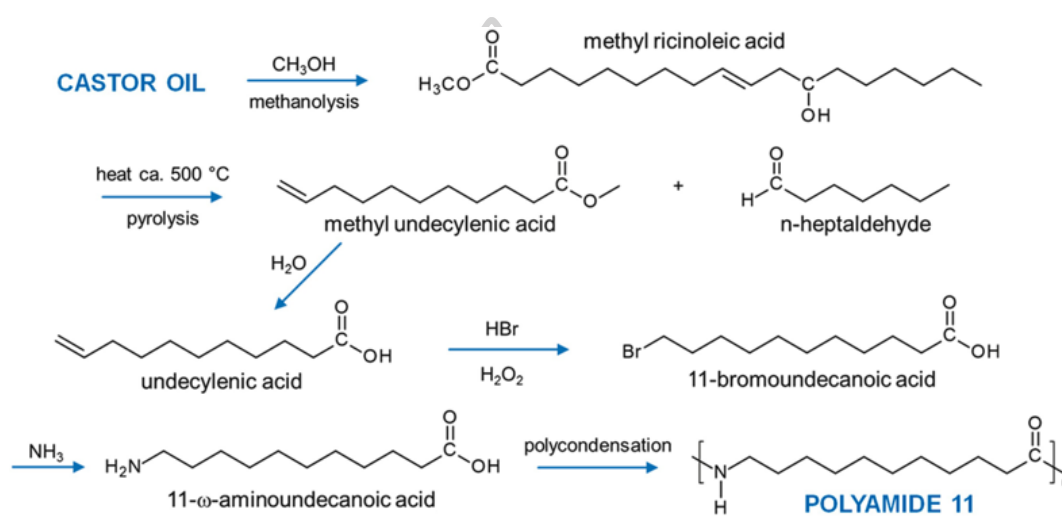


ภาพที่ 2.4 โครงสร้างเคมีของ PA11[21]

PA11 เป็นเทอร์โมพลาสติกที่ผลิตจากวัตถุดิบธรรมชาติ คือ เมล็ดละหุ่ง ซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่สามารถหมุนเวียนได้ (Renewable source) โดยน้ำมันละหุ่ง (Castor oil) ที่สกัดได้จากเมล็ดละหุ่งจะประกอบได้ด้วยกรดไขมันไม่อิ่มที่มีคาร์บอน 18 อะตอม เรียกว่า Ricinoleic acid 90% ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิต PA11 และอีก 10% จะเป็นกรดไขมันอื่น ๆ ที่เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากการสกัดเมล็ดละหุ่ง การสังเคราะห์ 11- ω -Aminoundecanoic acid จะใช้ปฏิกิริยา Polycondensation เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น PA11 ดังปฏิกิริยาการสังเคราะห์ที่แสดงในภาพที่ 2.5

ขั้นตอนในการสังเคราะห์ PA11 จะเริ่มจาก Methyl ricinoleic acid ที่ถูกสกัดออกมาจากน้ำมันละหุ่งด้วยกระบวนการ Methanolysis และ transesterification ด้วยเมทิลแอลกอฮอล์ จากนั้นจะนำ Methyl ricinoleic acid มาทำการเผาไหม้ในสภาวะไร้ออกซิเจน (Pyrolysis) ที่

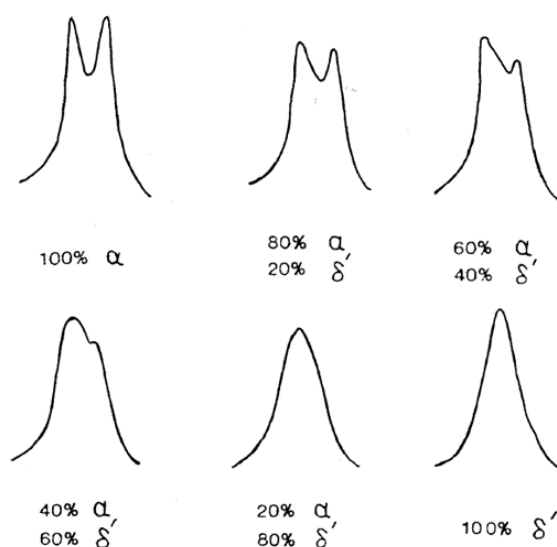
อุณหภูมิ 500°C จนได้เป็น Methyl undecylenic acid และผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเป็น Heptaldehyde ที่นำไปใช้ผลิตเป็นน้ำหอมและผลิตภัณฑ์อื่น ๆ โดย Methyl undecylenic acid จะถูกทำปฏิกิริยากับน้ำได้เป็น Undecylenic acid แล้วนำไปทำปฏิกิริยากับ Hydrogen bromide (HBr) ใน Peroxide (H₂O₂) และ Ammonia (NH₃) จนได้เป็น 11- ω -Aminoundecanoic acid ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ใช้ในการผลิต PA11 ซึ่งมีลักษณะเป็นผงผลึกของแข็งและมีอุณหภูมิหลอมเหลวประมาณ 190 °C [4]



ภาพที่ 2.5 การสังเคราะห์ PA11 จากน้ำมันเมล็ดสะท้าน [4]

PA11 มีรูปแบบผลึกอย่างน้อย 5 รูปแบบ (α , β , γ , δ และ δ') และสมบัติทางฟิสิกส์และทางกลขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางสัณฐานวิทยาและระดับของการตกผลึก ดังนั้นจึงสังเกตได้ว่าการปรับปรุงสมบัติของ PA11 เช่น สมบัติเชิงกลในด้านของความเหนียวจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงรูปแบบโครงสร้างผลึก [22]

XRD pattern ของ PA11 จะปรากฏขึ้น 2 พีค ได้แก่ α -crystal อีก 1 Peak คือ δ' crystal ที่แสดงในภาพที่ 2.6 กล่าวคือรูปแบบผลึกของ PA11 มี 2 รูปแบบ ซึ่งปริมาณรูปแบบผลึกแต่ละรูปแบบจะมีสมบัติที่แตกต่างกัน ดังนั้นปริมาณของรูปแบบผลึกที่เปลี่ยนไปจะส่งผลให้สมบัติเชิงกลของ PA11 เปลี่ยนแปลงไปเช่นกัน



ภาพที่ 2.6 XRD pattern ของ PA11 ที่มีผลึกรูปแบบ α และผลึกรูปแบบ δ' [23]

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติทั่วไปของ PA11 ที่มีความแข็งแรงเชิงกล ทนต่อการขีดถู ทนต่อสารเคมีและความร้อนได้ดี มีความเสถียรต่อแสง UV และสภาพอากาศ นอกจากนี้ยังมีความยืดหยุ่นที่ดี การยืดตัวที่สูงและการทนแรงกระแทกสูง ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส และไม่เปื้อนอันตรายและใช้งานในอุณหภูมิที่สูงได้ 120 °C เพราะมีจุดหลอมเหลว 180-200 °C ปิดผนึกด้วยความร้อนได้ แต่ต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก จึงไม่นิยมใช้เป็นชั้นปิดผนึกด้วยตัวเอง มีสมบัติเด่นคือ แข็งแรงเหนียว ต้านทานแรงดึง และแรงฉีกขาดได้ดี ทนต่อการกัดกร่อนและการเสียดสี ไม่เสียรูปทรงง่ายเหมาะสำหรับงานรับแรงมาก ๆ สามารถยืดหยุ่นได้ (Flexible) และทนการบิดพับงอได้ดี ป้องกันการซึมผ่านของไขมันได้ดีมาก ป้องกันการซึมผ่านของออกซิเจนและกลิ่นต่าง ๆ ได้ดี แต่ป้องกันการซึมผ่านของความชื้นได้น้อย และดูดซับความชื้นจากสิ่งแวดล้อมได้ ความแข็งแรงและการป้องกันการซึมผ่านของก๊าซลดลงเมื่อความชื้นเพิ่มขึ้น [3, 20]

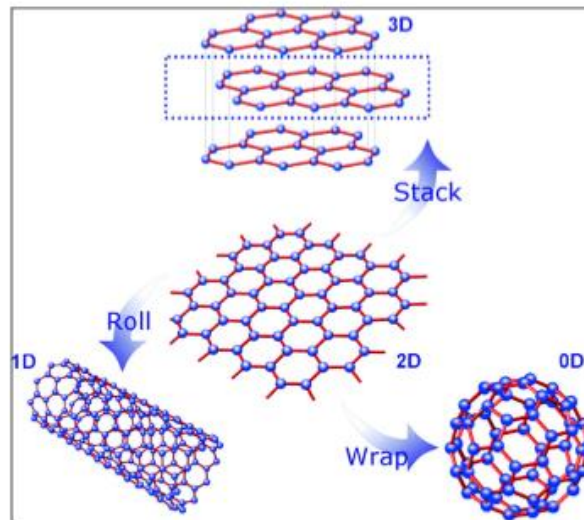
ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติทั่วไปของ PA11 [3]

Property	Values
Density	~1.02 g/cc
Melting point	189–193°C
Stress at yield	~39 MPa
Tensile modulus	~1240 MPa
Flexural modulus	~1050 MPa
Volume resistivity	$10^{14} \Omega\text{-cm}$
Coefficient of thermal expansion	$125 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$

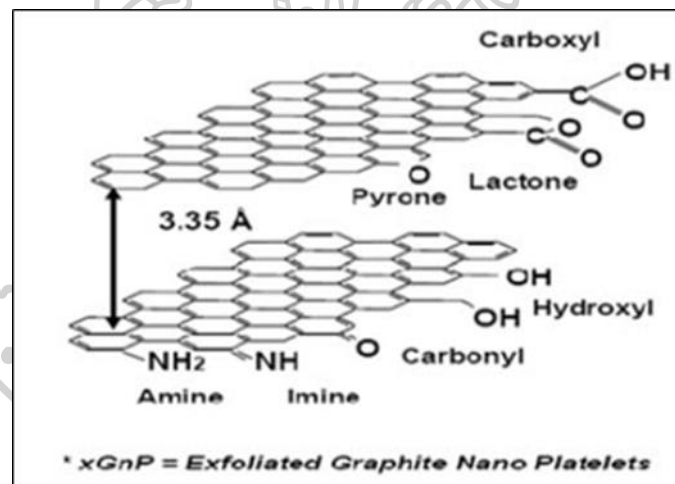
2.3 กราฟีน (Graphene)

กราฟีนเป็นอีกหนึ่งอัญรูป (Allotrope) ของคาร์บอนที่มีการค้นพบในปี ค.ศ. 2004 โดย ศ.ดร. อังเดร ไกม์ (Andre Geim) และ ศ.ดร. คอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (Konstantin Novoselov) จากมหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ สหราชอาณาจักร [24]

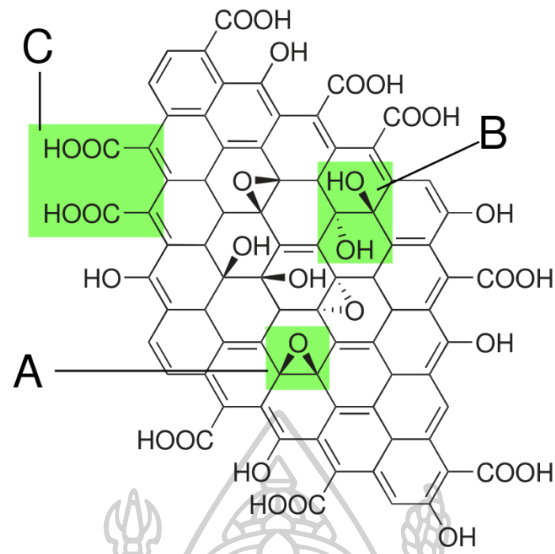
กราฟีน คือ 1 ชั้นอะตอมของคาร์บอนที่เรียงตัวต่อกันเป็นโครงสร้างรูปหกเหลี่ยม (Hexagonal หรือ Honeycomb) มีโครงสร้างที่แสดงในภาพที่ 2.7 - ภาพที่ 2.9 หากนำกราฟีนมาวางซ้อนกันหลาย ๆ ชั้น จะได้แกรไฟต์ที่รู้จักกันดีในรูปของไส้ดินสอ เนื่องจากกราฟีนมีความหนาเพียงแค่คาร์บอนอะตอมระนาบเดียวที่เชื่อมต่อกันด้วยพันธะซิกมา (σ) bond) ที่มีความยาว 0.142 nm ทำให้มีสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างออกไปจากคาร์บอน อัญรูปอื่น ๆ และจากการที่กราฟีนประกอบด้วยธาตุคาร์บอนเรียงตัวต่อกันเป็นวงหกเหลี่ยม (Hexagonal) ด้วยพันธะโคเวเลนต์ที่มีความแข็งแรงและเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างลักษณะเหมือนกับรังผึ้ง จึงทำให้กราฟีนมีความแข็งแรงกว่าเพชรและแข็งแรงกว่าเหล็กกล้า ขณะเดียวกันกราฟีนยังนำไฟฟ้าได้ดีกว่าโลหะทองแดงเพราะการส่งผ่านอิเล็กตรอนเป็นไปอย่างรวดเร็ว หากนำวัสดุสองมิติอย่างกราฟีนมาต่อกันเป็นชั้น ๆ ก็จะได้วัสดุสามมิติ คือ แกรไฟต์ [25] สามารถสังเคราะห์กราฟีนดังที่แสดงในภาพที่ 2.10



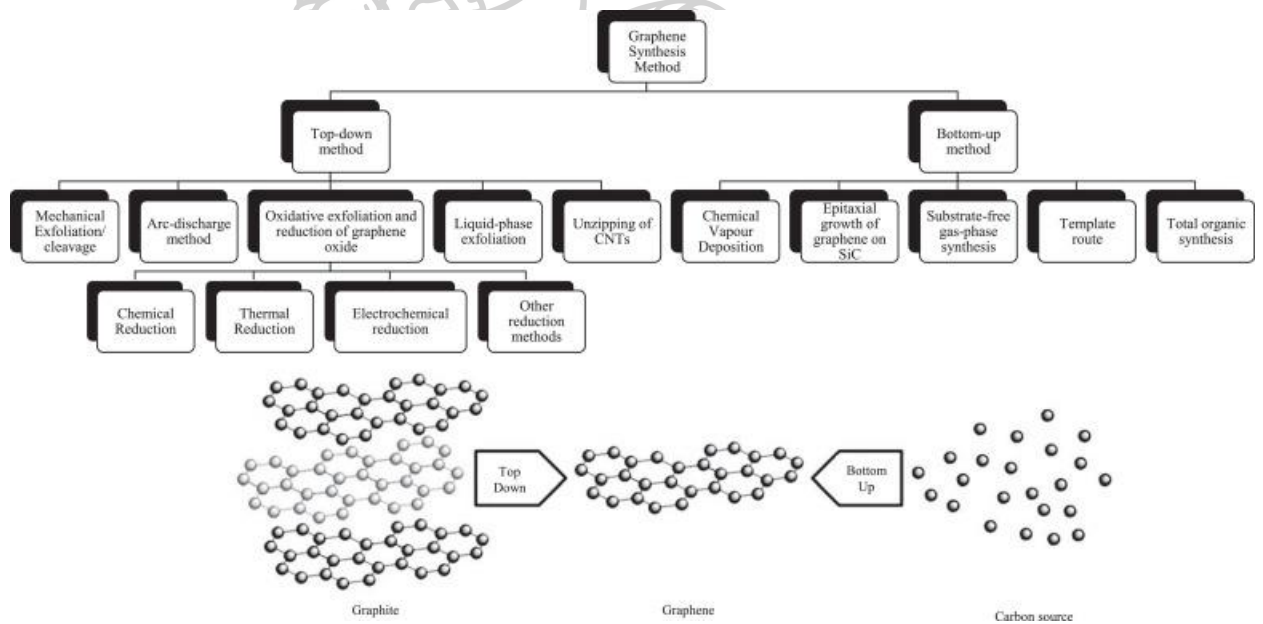
ภาพที่ 2.7 โครงสร้างของอัญรูปต่าง ๆ ของคาร์บอนผ่านโครงสร้าง 2 มิติ [25]



ภาพที่ 2.8 โครงสร้างของ Nanographene platelets [3]



ภาพที่ 2.9 โครงสร้างใน Nanographene platelets โดยที่ A: Epoxy bridges, B: Hydroxyl Groups และ C: Carboxyl groups [26]



ภาพที่ 2.10 การสังเคราะห์กราฟีน [24]

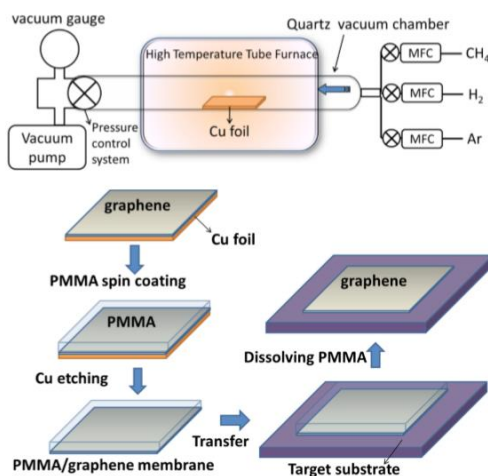
ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทั่วไปของกราฟีนเป็นวัสดุที่บางที่สุดเท่าที่มีการค้นพบ แม้ว่าในทางทฤษฎีจะไม่สามารถวัดความหนาของอะตอมได้แต่สามารถวัดระยะห่างระหว่างอะตอมได้ มีความต้านทานไฟฟ้าต่ำมาก สามารถเป็นตัวนำที่นำไฟฟ้าได้ดีเกือบเท่า Superconductor (มากกว่าทองแดงหลายล้านเท่า) แต่ กราฟีนนำไฟฟ้าได้ดีมากที่อุณหภูมิห้อง กราฟีนมีค่าระดับความแข็งแรงสูงกว่าเหล็กถึง 5 เท่า (เทียบเท่าหรือมากกว่าเพชร) และกราฟีนมีค่า Mobility หรือความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนสูงมาก และสามารถนำกราฟีนออกไซด์มาทำปฏิกิริยา Reduction [25]

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติทางกายภาพของกราฟีน [27]

Charge carrier mobility	~200 000 cm ² /V·s
Thermal conductivity	~5000 W/m·K
Transparency	~97.4%
Specific surface area	~2630 m ² /g
Young's modulus	~1 TPa
Tensile strength	~1100 GPa
Band gap	Zero

การสังเคราะห์ที่นิยมและเหมาะสมกับการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมมี 2 วิธี ได้แก่

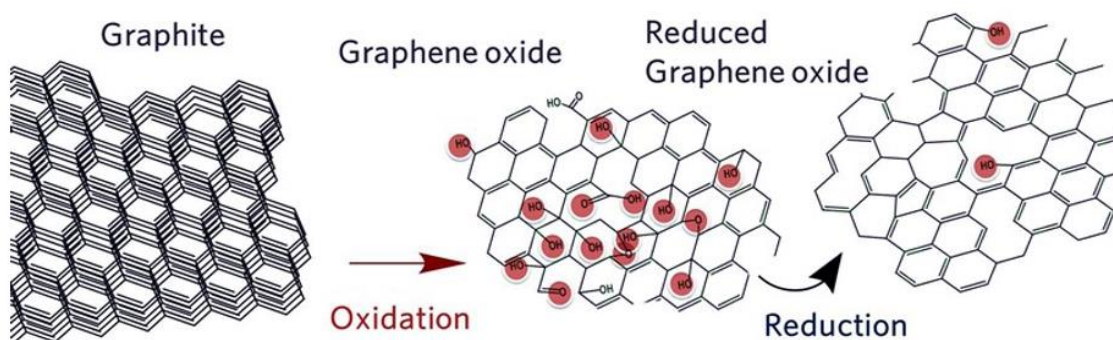
วิธีที่ 1 การผลิตกราฟีนโดย Chemical vapor deposition หรือ CVD เป็นการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนแผ่นโลหะโดยเริ่มต้นจากการปล่อยก๊าซมีเทนที่อุณหภูมิห้องเข้าไปในเตาเผาที่มีก๊าซไฮโดรเจนอยู่ด้วยเล็กน้อย เมื่อก๊าซมีเทนสัมผัสกับโลหะ เช่น ทองแดง หรือนิกเกิลที่อุณหภูมิสูงระดับ 1000 °C จะเกิดการสลายตัวเหลือเพียงอะตอมของคาร์บอนเกาะอยู่บนแผ่นโลหะและจัดเรียงโครงสร้างเป็นกราฟีนในสภาวะที่เหมาะสมดังแสดงในภาพที่ 2.11



ภาพที่ 2.11 แผนภาพจำลองการสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิค CVD และขั้นตอนการเคลื่อนย้ายกราฟีนที่สังเคราะห์ได้ [25]

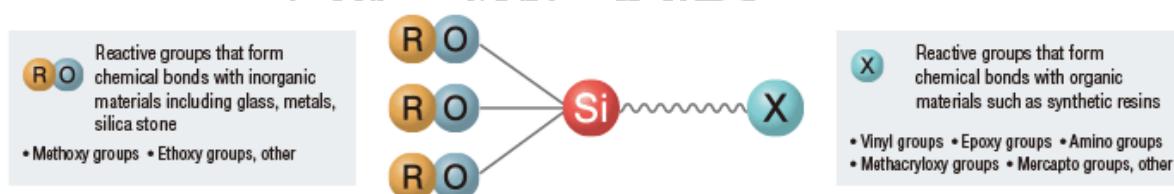
ตามหลักการแล้วการสลายตัวของก๊าซมีเทนและการเกิดโครงสร้างแบบกราฟีนต้องใช้ความร้อนสูงถึง 2500 °C แต่โลหะทองแดงหรือนิกเกิลมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้อุณหภูมิที่ใช้ลดลงเป็นอย่างมากจากนั้นกราฟีนที่อยู่บนโลหะจะถูกเคลือบผิวด้านบนด้วยพอลิเมอร์ PMMA (Polymethyl methacrylate) แล้วกำจัดเอาแผ่นโลหะออกโดยกระบวนการกัดกรด (Etching) และทำการเคลื่อนย้ายแผ่นกราฟีนที่เคลือบด้วย PMMA ไปวางบนวัสดุหรือชิ้นงานที่ต้องการตามด้วยการละลายเอา PMMA ออกในที่สุด กราฟีนที่ผลิตขึ้นโดยเทคนิค CVD นี้เป็นกราฟีนที่มีคุณภาพสูงสามารถควบคุมจำนวนชั้นของกราฟีนได้และมีการนำไฟฟ้าที่ดีจึงเหมาะสมอย่างยิ่งกับการนำไปใช้ในทางด้านอิเล็กทรอนิกส์

วิธีที่ 2 การผลิตกราฟีนโดยกระบวนการทางเคมีเริ่มจากการออกซิไดส์กราฟาไฟต์เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่ไปกันระหว่างชั้นของกราฟาไฟต์ให้ห่างออกจากกัน (Exfoliation) และเรียกผลผลิตที่ได้ว่ากราฟาไฟต์ออกไซด์หรือกราฟีนออกไซด์ขึ้นอยู่กับความหนาของวัสดุ (กราฟีนออกไซด์ 1 ชั้นมีความหนาประมาณ 0.9 นาโนเมตรเท่านั้น) จากนั้นทำปฏิกิริยารีดักชันเพื่อลดจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนลงและเพิ่มและประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าให้มากขึ้นด้วยดังที่แสดงในภาพที่ 2.12 ซึ่งวิธีการนี้มีข้อดีคือสามารถผลิตกราฟีนได้ในจำนวนมาก ๆ และต้นทุนต่ำกว่าวิธีแรกมาก แม้กราฟีนที่ได้จะมีสมบัติหรือคุณภาพที่ด้อยกว่าก็ตามแต่ก็ยังมียุทธประโยชน์ในการประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ ได้เป็นอย่างดี เช่น การนำไปใช้ในวัสดุคอมพอสิตเพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุ [25]



ภาพที่ 2.12 โครงสร้างทางเคมีของกราฟาไฟต์ และกราฟีนออกไซด์ก่อนและหลังปฏิกิริยารีดักชันซึ่งแสดงจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่ลดลง [25]

2.4 สารเชื่อมประสาน (Coupling agent)



ภาพที่ 2.13 โครงสร้างทั่วไปของสารเชื่อมประสานซิลิโคน [28]

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ โดยการใส่สารตัวเติม (Filler) วัสดุผสมที่ได้จะมีสมบัติดี ถ้าทำให้สารตัวเติมกระจายตัวหรือยึดเกาะกับพอลิเมอร์ได้ดี ซึ่งวิธีการหนึ่งที่ยิยมใช้กัน คือ การเคลือบหรือปรับแต่งพื้นผิวของสารตัวเติมด้วยสารปรับแต่งพื้นผิวกับทั้งพอลิเมอร์และสารตัวเติม เช่น แคลเซียมคาร์บอเนตที่ถูกเคลือบด้วยกรดสเตียริก เมื่อนำไปผสมกับพอลิเมอร์ หมู่กรดจะยึดเกาะกับอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ดี การปรับปรุงการยึดระหว่างตัวเติมกับพอลิเมอร์ นอกจากการใช้สารปรับแต่งพื้นผิวแล้ว ยังนิยมใช้สารเชื่อมประสาน (Coupling agent) ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นสะพานหรือตัวกลางที่เชื่อมระหว่างพอลิเมอร์กับสารตัวเติมดังที่แสดงในภาพที่ 2.13 โดยการสร้างพันธะที่แข็งแรงกับเฟสทั้งสอง ทำให้สารตัวเติมมีการกระจายตัวและการยึดเกาะระหว่างเฟสดีขึ้น กลไกการปรับการยึดระหว่างสารตัวเติมกับพอลิเมอร์ที่ใช้สารเชื่อมประสาน มีดังนี้

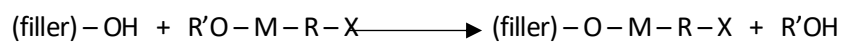
สารเชื่อมประสานมีสูตรทั่วไป คือ $(R'O)_x - M - (R-X)_y$

โดยที่ $M =$ โลหะ ได้แก่ Si, Ti, Zr

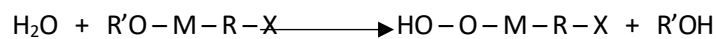
$X =$ เป็นหมู่ฟังก์ชันที่เข้าทำปฏิกิริยาเกิดพันธะกับพอลิเมอร์ เช่น หมู่อะมิโน $(-RNH_2)$

$R =$ เป็นหมู่อินทรีย์ที่เชื่อมอยู่ระหว่างหมู่ X กับโลหะ M เป็นหมู่ที่เข้าทำปฏิกิริยาเกิดพันธะกับสารตัวเติม

การยึดระหว่างสารเชื่อมประสานอาจเกิดปฏิกิริยาที่ตรงระหว่าง $R'O$ ของสารเชื่อมประสานกับหมู่ OH ที่พื้นที่ผิวของสารตัวเติม

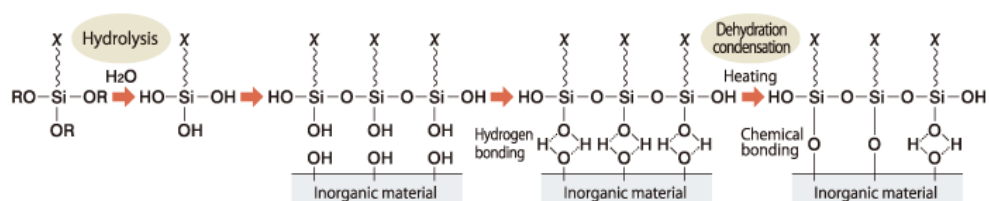


หรืออาจเกิดจากการที่หมู่ $R'O$ ถูกไฮโดรไลซ์ด้วยด้วยความชื้นที่สารตัวเติมได้เป็นหมู่ OH ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยาต่อไปกับสารตัวเติม ดังนี้



สำหรับการยึดระหว่างสารเชื่อมประสานและพอลิเมอร์เกิดจากหมู่ X ของสารเชื่อมประสานเข้าทำปฏิกิริยากับฟังก์ชันของพอลิเมอร์ โดยหมู่ X มีแตกต่างกันหลายชนิดเพื่อให้เหมาะสมในการทำงานกับพอลิเมอร์ชนิดต่าง ๆ [29]

เมื่อสารเชื่อมประสานซิลเลนทำปฏิกิริยากับน้ำจะได้เป็นซิลเลนอล (Silanol) ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา จากนั้น Silanol จะเกิดการควบแน่นเป็นโครงสร้าง Oligomer และในขณะเดียวกันก็สร้างพันธะไฮโดรเจนที่อ่อนแอกับพื้นผิวของสารตัวเติมอินทรีย์ แล้วทำการอบสารตัวเติมอินทรีย์เพื่อไล่ไอน้ำที่เกิดบริเวณสารเชื่อมประสานซิลเลนและพื้นผิวของสารตัวเติมอินทรีย์ออก ทำให้เกิดพันธะโควาเลนต์ที่แข็งแกร่งดังที่แสดงในภาพที่ 2.14 และภาพที่ 2.15 [28]



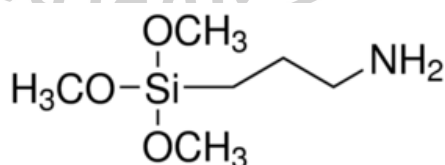
ภาพที่ 2.14 การทำปฏิกิริยาระหว่างสารตัวเติมอินทรีย์และสารเชื่อมประสานซิลเลน [28]



ภาพที่ 2.15 การทำปฏิกิริยาระหว่าง Graphene nanosheet (GNS) กับสารเชื่อมประสาน 3-aminopropyltriethoxysilane [14]

สำหรับสารเชื่อมประสานที่ใช้กันโดยทั่วไป มีดังนี้คือ สารโครเมียมเชิงซ้อน (Chromium complexes) ซิเลน (Silane) ไททาเนต (Titanates) และเซอร์โคเนียมอะลูมินาต (Zirconium aluminate) เป็นต้น การใช้สารเชื่อมประสานมี 2 วิธี ได้แก่ การนำไปปรับแต่งที่พื้นผิวของสารตัวเติม แล้วจึงนำไปผสมกับพอลิเมอร์ และการนำไปผสมกับพอลิเมอร์โดยตรงขณะผสม [29]

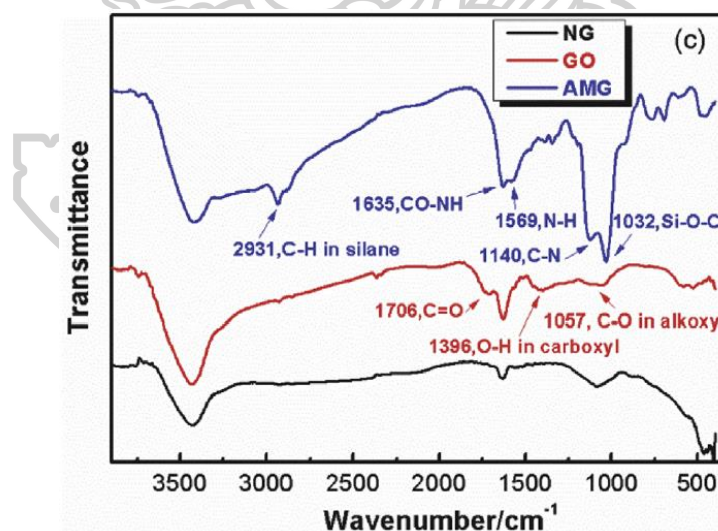
3-(Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) เป็นสารเชื่อมประสานซิเลนที่มีหมู่อะมิโน (Amino) ที่นิยมใช้ในกระบวนการ Silanization เพื่อปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างพื้นผิวสารตัวเติมและพอลิเมอร์ ซึ่งจะเกิดการทำปฏิกิริยากับหมู่อะมิโน โดย APTMS สามารถปรับปรุงสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางไฟฟ้า และการกระจายตัวของสารตัวเติมของวัสดุคอมพอสิต มีโครงสร้างทางเคมีดังที่แสดงในภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 โครงสร้างของ 3-(Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) [16]

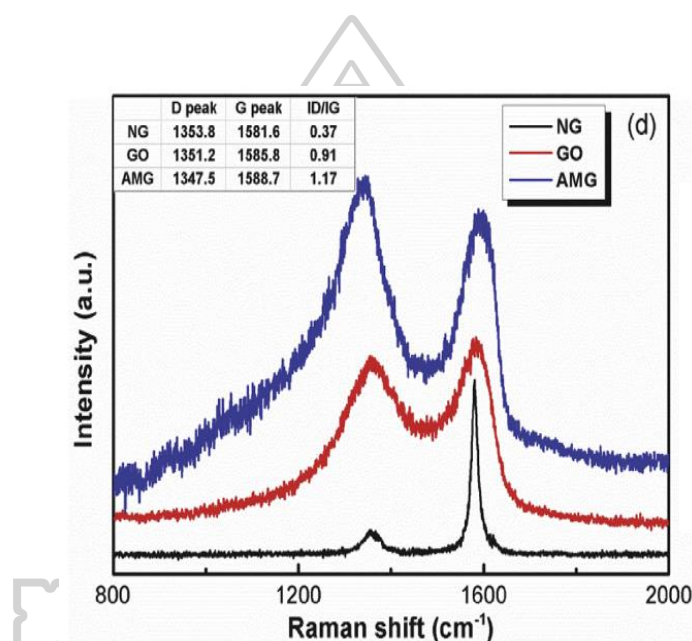
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yue Chen และคณะ [12] ได้ทำการเตรียมวัสดุคอมโพสิตระหว่าง Graphene oxide ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AAPS); (AMG) และ Polyamide6 (PA6) จากการศึกษาด้วยเทคนิค FTIR ที่แสดงในภาพที่ 2.17 พบว่า Graphene oxide (GO) จะปรากฏพีกที่ 1057 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} และ 1706 cm^{-1} ซึ่งเป็น C-O stretching ของ Alkoxy, O-H stretching และ C=O stretching ตามลำดับ ที่ไม่พบพีกเหล่านี้ใน Natural graphite powder (NG) spectra และยังพบพีกที่ 3430 cm^{-1} เป็น O-H stretching ของหมู่ Hydroxyl ที่บริเวณพื้นผิว GO ซึ่งสอดคล้องกับ GO spectra หลังจากทำการปรับปรุง GO ด้วย AAPS ที่เป็น Coupling agent จะปรากฏพีก 3418 cm^{-1} เป็นการรวมกันของ N-H stretching จาก AAPS และ O-H stretching ที่ไม่ทำปฏิกิริยาเหลืออยู่บนพื้นผิว GO และปรากฏพีกที่ 2931 cm^{-1} เป็น C-H stretching ของ Methylene ใน AAPS, 1635 cm^{-1} เป็น C=O stretching 1569 cm^{-1} ของ Acrylamide, 1140 cm^{-1} เป็น N-H bending และ 1032 cm^{-1} เป็น Si-O-C stretching จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าสายโซ่อินทรีย์เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของ GO



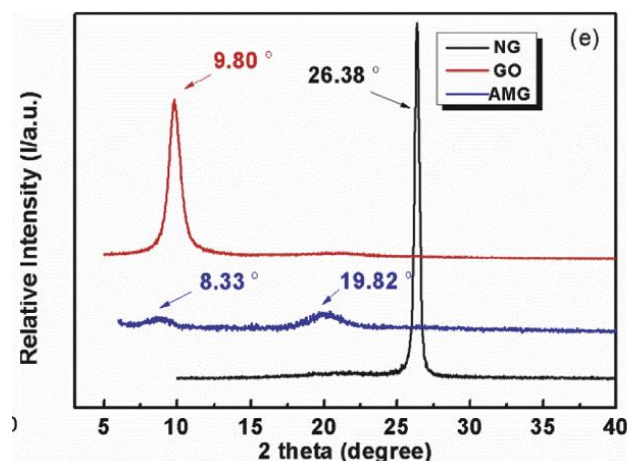
ภาพที่ 2.17 FTIR spectra ของ Natural graphite powder (NG), Graphene oxide (GO) และ Graphene oxide modified by AAPS (AMG) [12]

จากการศึกษาด้วยเทคนิค Raman ที่แสดงในภาพที่ 2.18 เพื่อดูเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง พบว่า Raman spectra จะมีพีคเกิดขึ้น 2 พีค คือ D-peak ประมาณ 1350 cm^{-1} และ G-peak ประมาณ 1585 cm^{-1} โดย D-peak และ G-peak จะเกิดการเลื่อนเล็กน้อย แต่ยังมี ความแตกต่างของสัดส่วน Raman I_D/I_G (ความเข้มของ D-peak/ความเข้มของ G-peak) โดยสัดส่วน Raman I_D/I_G จะใช้ประเมินความผิดปกติของตัวอย่าง เช่น การเจือปน N heteroatoms ในกราฟีนที่มีการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญในอัตราส่วน I_D/I_G จาก GO (0.91) ถึง AMG (1.17) แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของระดับความผิดปกติและการลดลงของขนาดเฉลี่ยของโดเมน sp^2



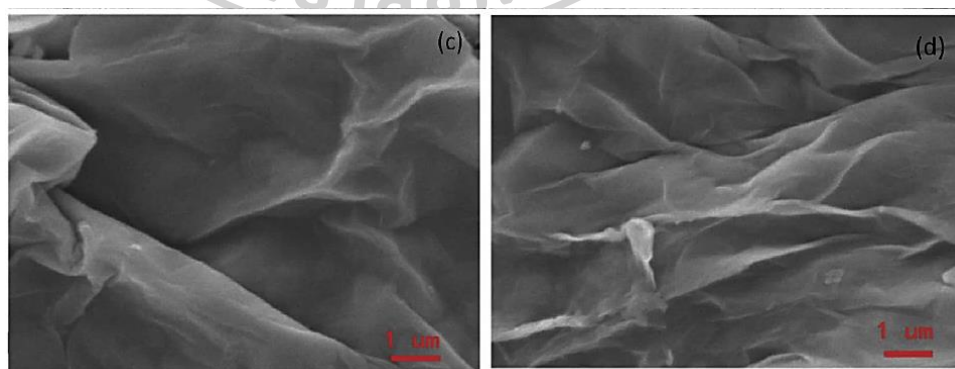
ภาพที่ 2.18 Raman spectra ของ Natural graphite powder (NG), Graphene oxide (GO) และ Graphene oxide modified by AAPS (AMG) [12]

จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD ที่แสดงในภาพที่ 2.19 พบว่า พีคของ GO เกิดการเลื่อนเป็น 9.80° และมีค่า d-spacing ซึ่งเป็นค่าที่บ่งชี้ระยะห่างระหว่างชั้นของระนาบ คือ 0.90 nm จาก NG ที่มี (26.38° และ 0.34 nm) แสดงให้เห็นถึงการมีหมู่ออกไซด์ระหว่างโครงสร้าง Laminae โดย AMG พบ 8.33° และมีระยะห่างระหว่างชั้น 1.06 nm แสดงให้เห็นว่า AAPS เกิดการกราฟต์บนแผ่น GO หรือโมเลกุล AAPS เกิดการ Intercalated เป็นแผ่น GO



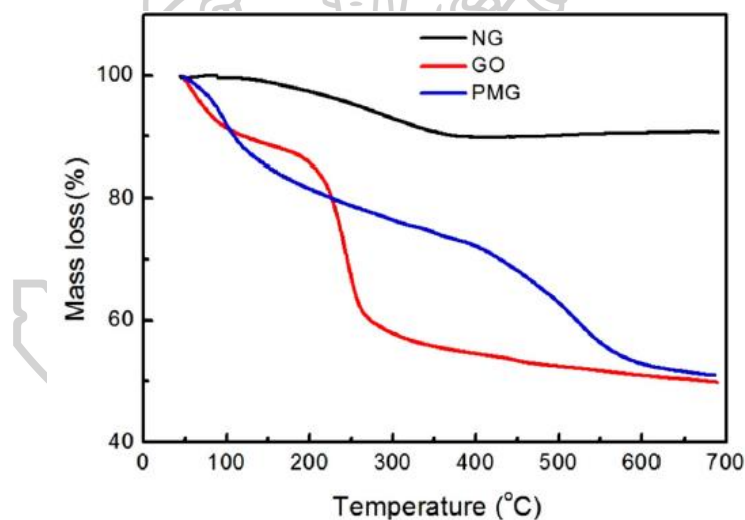
ภาพที่ 2.19 XRD pattern ของ Natural graphite powder (NG), Graphene oxide (GO) และ Graphene oxide modified by AAPS (AMG) [12]

จากการศึกษาด้วยเทคนิค SEM ที่แสดงในภาพที่ 2.20 ของ Graphene oxide (GO) และ Graphene oxide ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย AAPS (AMG) พบว่า GO และ AMG มีโครงสร้างคล้ายพรอมที่มีรอยย่นเล็ก ๆ โดยรอยย่นในภาพ SEM ของ GO อาจเกิดจากการมีหมู่ออกซิเจน ในขณะที่ใน AMG เกิดจากการ graft ด้วย AAPS บนพื้นผิวของ GO nanosheet โดยขนาดของแผ่น GO และ AMG พบว่ามีขนาดเล็กกว่า $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ ความหนาเฉลี่ยของแผ่น GO คือ 2.15 nm ในขณะที่ความหนาเฉลี่ยของ AMG คือ 3.01 nm ซึ่งเกิดจากการมีอยู่ของ AAPS (grafted หรือ intercalated) ในระหว่างแผ่น



ภาพที่ 2.20 ภาพ SEM ของ (c) Graphene oxide (GO) และ (d) Graphene oxide modified by AAPS (AMG) [12]

Duxin Li และคณะ [30] ทำการเตรียมวัสดุคอมพอสิตระหว่าง polyimide (PI) และ Graphene ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย 3-(Aminopropyl) triethoxysilane (APTS); (PMG) ที่ปริมาณการเติม PMG 0, 0.2, 0.5 และ 1.0wt% เพื่อวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนดังที่แสดงในภาพที่ 2.21 พบว่า ช่วงอุณหภูมิ 100 °C มีการลดลงของน้ำหนัก ซึ่งเป็นการสลายตัวทางความร้อนของน้ำที่ถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของกราฟีน ในช่วงอุณหภูมิ 150-300 °C พบว่า GO และ PMG มีการลดลงของน้ำหนักถึง 33.6% และ 14.2% ตามลำดับ เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยธาตุออกซิเจนกลายเป็น CO และ CO₂ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 650 °C พบว่า GO มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเล็กน้อย (7.7%) ในขณะที่ PMG แสดงน้ำหนักที่ลดลง 25.2% เนื่องจากการเผาไหม้ของกลุ่มสารอินทรีย์ใน APTS จากปริมาณ Residue ของ GO และ PMG คือ 49.8% และ 51.3% ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า PMG มีปริมาณ Residue สูงกว่า GO เนื่องจากเสถียรภาพทางความร้อนของ PMG ได้รับการปรับปรุงจากการปรับปรุงพื้นผิวด้วย APTS



ภาพที่ 2.21 TGA thermogram ของ Flake graphite (NG), Graphene oxide (GO) และ 3-(Aminopropyl) triethoxysilane-modified graphene (PMG) [30]

Russo, P และคณะ [10] ศึกษาอิทธิพลของการขึ้นรูปฟิล์มด้วย Chill-roll extrusion และ Film blowing ที่ส่งผลต่อโครงสร้างและสมบัติเชิงกลของ Thermoplastic polyurethane resin ที่เสริมแรงด้วย Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) ปริมาณ 0.2, 0.5 และ 1 wt% จากการวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยา (SEM) พบว่า ที่ปริมาณ MWCNTs และอุณหภูมิการอัดรีดเดียวกัน

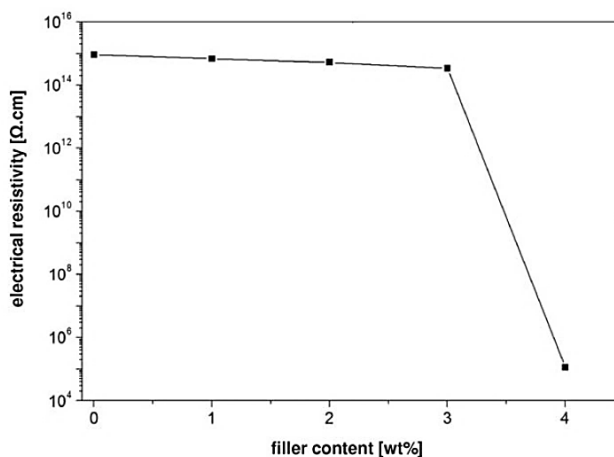
ชิ้นงานที่การขึ้นรูปด้วย Chill-roll extrusion จะมีการกระจายตัวของ Nanotube ได้ดีกว่าการขึ้นรูปด้วย Blown film extrusion

จากการศึกษาสมบัติการดึงยึดของฟิล์มตัวอย่างด้วยเครื่อง Universal testing machine ดังที่แสดงในตารางที่ 2.3 พบว่า ชิ้นงานตัวอย่างที่ขึ้นรูปด้วย Blown film extrusion 0.2-1 wt% MWCNTs จะมีค่า Tensile strength (σ_{\max}) ลดลง และค่า Elongation at break (ϵ_{br}) เพิ่มขึ้นเล็กน้อย จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นว่าการขึ้นรูปชิ้นงานตัวอย่างมีอิทธิพลต่อการกระจายตัวและจัดเรียงตัวของ Carbon nanotube ในพอลิเมอร์เมทริกซ์

ตารางที่ 2.3 ค่าที่ได้จากการทดสอบ Tensile ของฟิล์มตัวอย่าง [10]

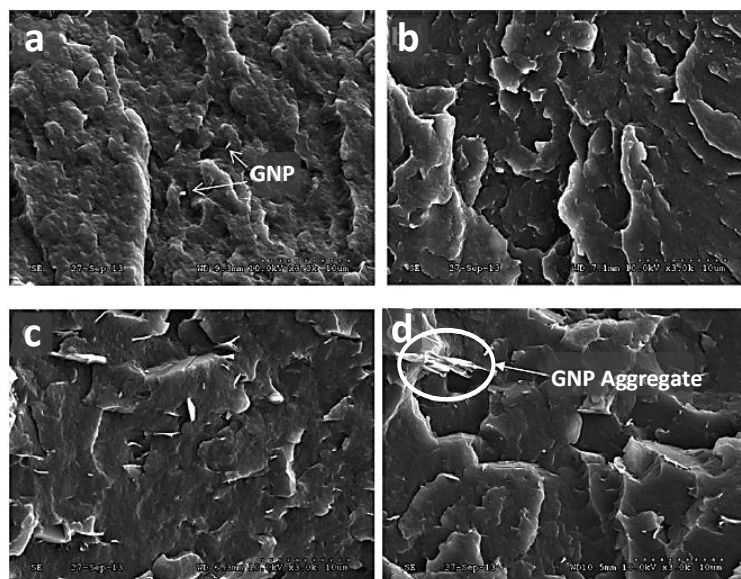
Sample (MWNT content)	E (MPa)	ϵ_{br} (%)	σ_{\max} (MPa)
Flat film			
EL 1185A	7.2 ± 1.1	791 ± 22	24.4 ± 2.2
0.2wt%	11.6 ± 0.6	502 ± 43	32.3 ± 1.9
0.5 wt%	13.7 ± 1.4	491 ± 21	34.7 ± 1.2
1 wt%	14.6 ± 0.4	461 ± 31	26.6 ± 1.5
Blown film			
EL 1185A	10.1 ± 1.0	730 ± 23	24.3 ± 3.8
0.2wt%	12.6 ± 2.8	574 ± 57	9.7 ± 2.1
0.5 wt%	13.2 ± 4.1	627 ± 56	10.4 ± 1.7
1 wt%	11.1 ± 1.7	608 ± 21	11.9 ± 1.1

A. Dorigato และคณะ [31] ได้ทำการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง PA12/Reduced graphene oxide (rGO) เพื่อศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนและไฟฟ้าของวัสดุนาโนคอมพอสิต ที่ปริมาณการเติม rGO คือ 1, 2, 3, 4 และ 8 wt% จากการศึกษาค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ดังที่แสดงในภาพที่ 2.22 พบว่า การเติมปริมาณ rGO ที่ 4 wt% (มากกว่า 3 wt%) จะสามารถลดค่าความต้านทานไฟฟ้าได้เป็น $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$



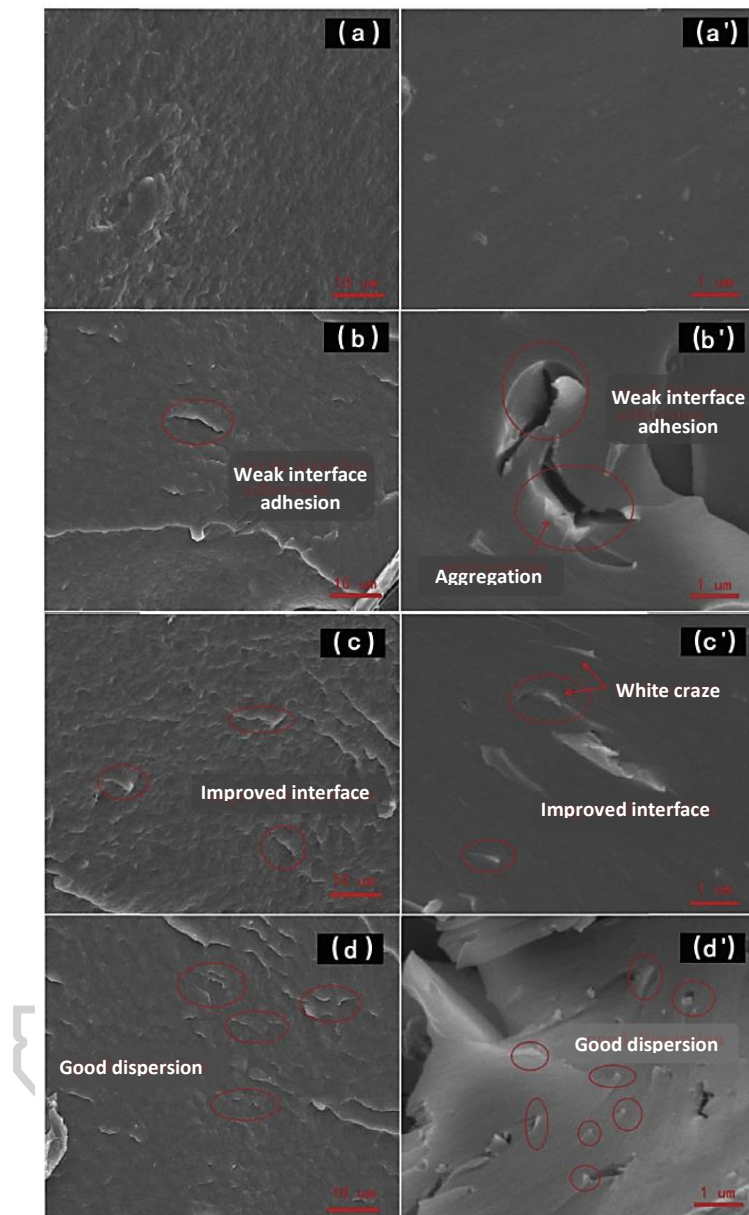
ภาพที่ 2.22 ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ของวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง PA12/rGO (Bulk materials) [31]

Rashmi, B. J และคณะ [32] ทำการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง Bio-based polyamide 11/Graphene nanoplate (GNP) โดยขั้นแรกทำการเตรียมเป็น Masterbatch ที่มีปริมาณ GNP 15 wt% จากนั้นทำการเจือจางด้วยการเติม PA11 ด้วยเครื่องอัดรีดสกรูคู่ (Twin screw extruder) จนได้สัดส่วนของ GNP เป็น 0.5, 1, 3 และ 5 wt% จากการศึกษาโครงสร้างสัณฐานด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) ดังที่แสดงในภาพที่ 2.23 พบว่า GNP มีการกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์เป็นเนื้อเดียวกัน แสดงให้เห็นว่า GNP มีการกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์หลังจากทำการเจือจาง Masterbatch โดยที่ปริมาณ GNP มากกว่า 3 wt% จะมีค่า Aspect ratio สูง ทำให้ GNP มีความหนาแน่นสูง สามารถที่จะสร้างเป็นเครือข่ายในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ในขณะที่ทำการหลอมผสม (Melt compounding) ในเครื่องอัดรีด (Extruder) จะมีแรงเฉือนสูง ทำลายการรวมตัวกันของ GNP แต่เมื่อปริมาณ GNP เพิ่มขึ้น จะมีโอกาสที่ GNP จะเกิดการรวมตัวกันอีกครั้ง โดยภาพที่ 2.23 (d) แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติม GNP 5 wt% จะรวมตัวกันของ GNP ในวัสดุนาโนคอมพอสิต จากงานวิจัยนี้พบว่าการใช้เครื่องอัดรีด และการผลิตวัสดุนาโนคอมพอสิตด้วยการเจือจาง Masterbatch จะเกิดการกระจายตัวดีที่ปริมาณตัวเติม (Filler) น้อย



ภาพที่ 2.23 ภาพ SEM ของวัสดุคอมพอสิตวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง PA11/GNP โดย (a) 0.5 wt% GNP, (b) 1 wt% GNP, (c) 3 wt% GNP, and (d) 5 wt% GNP [32]

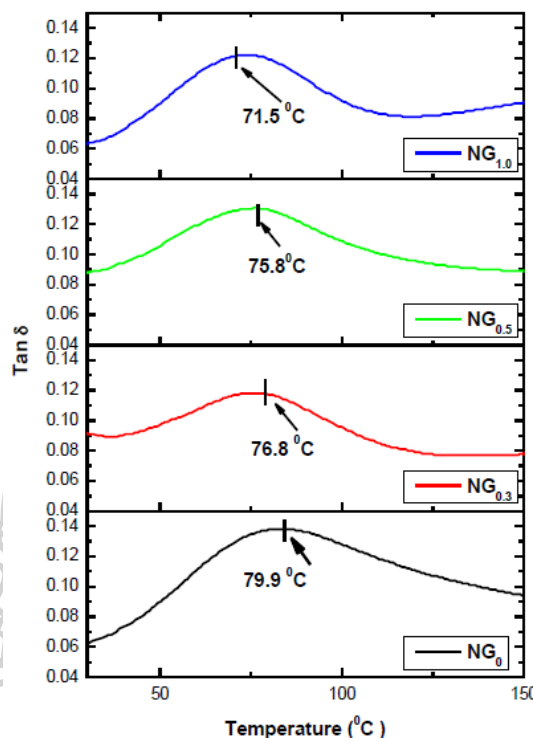
Yue Chen และคณะ [12] ได้ทำการเตรียมวัสดุคอมพอสิตระหว่าง Graphene oxide ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AAPS); (AMG) และ Polyamide6 (PA6) จากการศึกษาด้วยเทคนิค SEM ที่แสดงในภาพที่ 2.24 จากการแตกหักของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 พบว่า neat PA 6 จะมีพื้นผิวการแตกหักที่ค่อนข้างเรียบ และมีรอยแตกเล็กน้อย จากภาพ SEM ของ 0.5GO/PA6 แสดงการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอ และรอยแตกหรือหลุมเนื่องจากการยึดติดระหว่างพื้นผิวที่ไม่แข็งแรงและความสามารถในการดูดซับแรงภายนอกที่ไม่ดี อย่างไรก็ตามภาพ SEM ของ AMG/PA6 ภาพที่ 2.24 (c-d) แสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวที่ดีและการแตกร้าวน้อย รอยแตกร้าวน (Craze) เป็นรอยสีขาวขนาดเล็ก แสดงให้เห็นว่า AMG nanosheet ที่ทำหน้าที่เป็นจุดรวมความเครียด (Stress concentration) สามารถดูดซับพลังงานการเสียรูปมากขึ้น และถ่ายโอนความเครียดให้กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น



ภาพที่ 2.24 ภาพ SEM แสดงภาพกำลังขยาย $\times 5000$ (ซ้าย) และ $\times 30000$ (ขวา) จากการแตกหักของตัวอย่าง (a) neat PA6, (b) 0.5GO/PA6, (c) 0.5AMG/PA6, (d) 0.75AMG/PA6 [12]

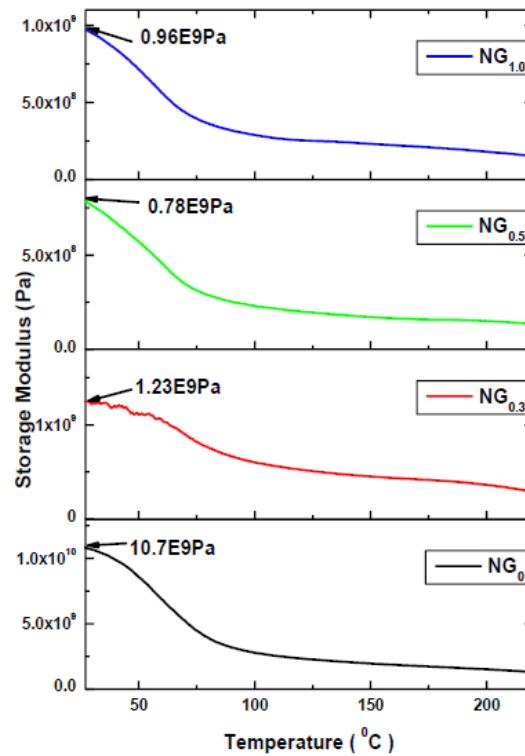
Mohammed Iqbal Shueb และคณะ [33] ทำการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง PA66/Graphene nanoplatelet (GNP) ที่ปริมาณการเติม GNP 0, 0.3, 0.5, 1.0 wt% จากผลการทดสอบ DMA พบว่า ค่า $\tan \delta$ บ่งบอกถึง T_g ที่แสดงการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์อย่างจำกัด ดังที่แสดงในภาพที่ 2.25 เมื่อเติม GNP ลงใน PA66 เพิ่มมากขึ้น (จาก 0.3 wt% จนถึง 1.0 wt% GNP) ทำให้ค่า T_g ในกราฟ $\tan \delta$ มีการเลื่อนไปที่อุณหภูมิต่ำกว่า เนื่องจากการเติมอนุภาคนาโน

(Nanoparticle) อาจทำให้เกิดการแตกหักของพันธะไฮโดรเจน ตัดสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้ Free volume ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ค่า T_g จึงลดลงด้วย นอกจากนี้ความสูงของพีค $\tan \delta$ ในวัสดุนาโนคอมพอสิต PA66/GNP มีการลดลง แสดงให้เห็นว่าการเติม GNP ลงใน PA66 เมทริกซ์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์มีการเคลื่อนที่ลดลง



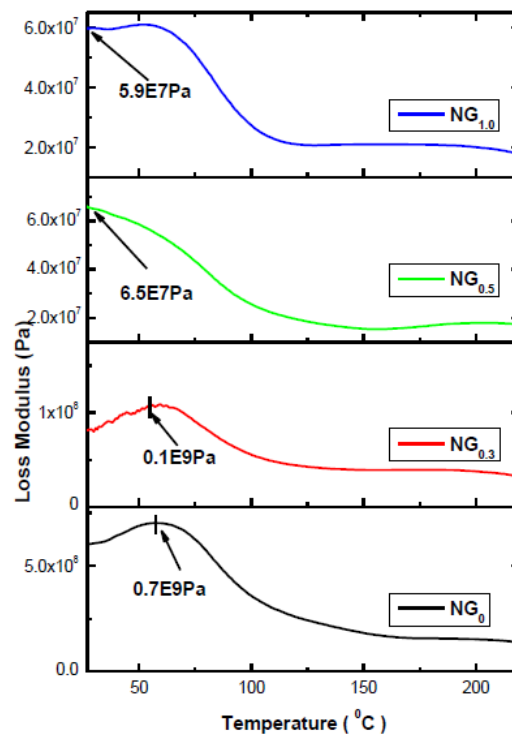
ภาพที่ 2.25 ผลของการเติม GNP ต่อ $\tan \delta$ ในวัสดุนาโนคอมพอสิต PA66/GNP [33]

เมื่อเติม GNP ลงใน PA66 เมทริกซ์ พบว่า ค่า Storage modulus ในวัสดุนาโนคอมพอสิต PA66/GNP จะลดลงเมื่อเทียบกับ Neat PA66 โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่า T_g โดยค่า Storage modulus จะลดลงตามอุณหภูมิ เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์มีการสูญเสียการจัดเรียงตัว ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนที่ได้มากขึ้น จากภาพที่ 2.26 แสดงให้เห็นว่าค่า Storage modulus ของ 0.3 wt% GNP สูงกว่า 0.5 wt% และ 1.0 wt% GNP ซึ่งอาจเกิดจากการรวมตัวกันของ GNP (Agglomeration) ใน PA66 เมทริกซ์



ภาพที่ 2.26 ผลของการเติม GNP ต่อ Storage modulus ในวัสดุนาโนคอมพอสิต PA66/GNP [33]

Loss modulus แสดงถึงพลังงานที่กระจายในรูปของความร้อนและการเคลื่อนไหวภายในของส่วน Viscous ภายใต้การเสียดรูป จากภาพที่ 2.27 พบว่า PA66 มีค่า Loss modulus เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับวัสดุนาโนคอมพอสิต PA66/GNP โดยที่ 3 wt% GNP มีค่า Loss modulus เป็น 10^9 Pa เทียบกับ 0.5 wt% และ 1.0 wt% GNP เป็น 10^7 Pa แสดงให้เห็นว่าปริมาณการเติม GNP ต่ำ ๆ จะสามารถกระจายพลังงานได้ดีขึ้น ทำให้ค่า Loss modulus เพิ่มขึ้น ในขณะที่การเติม GNP เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่า Loss modulus ลดลง เนื่องจากอาจเกิดการรวมตัวกันของ GNP (Agglomeration)



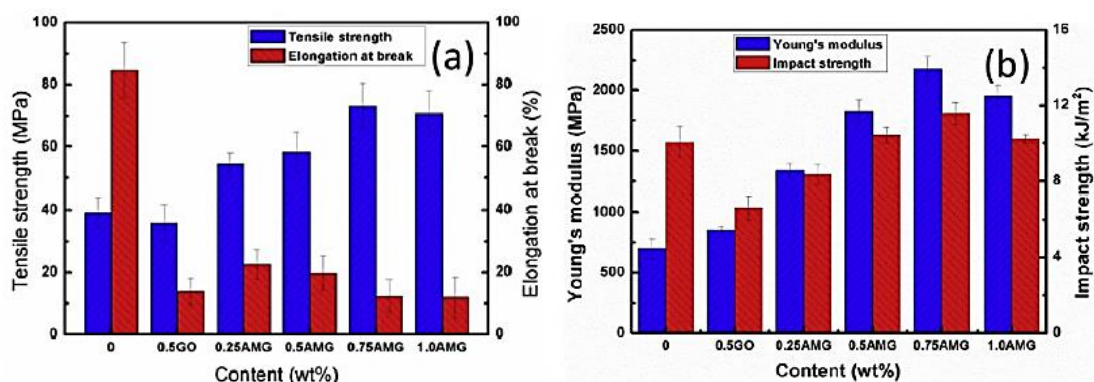
ภาพที่ 2.27 ผลของการเติม GNP ต่อ Loss modulus ในวัสดุนาโนคอมพอสิต PA66/GNP [33]

จากงานวิจัยของ J.Jin และคณะ [5] ทำการเตรียมวัสดุนาโนวัสดุคอมพอสิตระหว่าง Nylon11/Functionalization graphene (FG) และ Nylon12/FG โดยทำการเติม FG ที่ 0.1, 0.3, 0.6 และ 1 wt% จากผลการทดลอง Tensile ที่แสดงในตารางที่ 2.4 พบว่า ค่า Young's modulus ค่า Tensile strength และค่า Elongation at break ของ Nylon11 มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเติม FG ลงใน Nylon11 เมทริกซ์ ทำให้ค่า Tensile strength เพิ่มขึ้นสูงสุดถึง 17% ค่า Elongation at break ของการเติม FG 0.3 wt% เพิ่มขึ้น 13% เมื่อเทียบกับ Neat nylon11 ในขณะที่วัสดุนาโนคอมพอสิต Nylon12/FG พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณ FG ลงใน Nylon12 ค่า Young's modulus แทบจะไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อเติม FG 0.6 wt% จะสังเกตว่าค่า Tensile strength และค่า Elongation at break จะมีค่าเพิ่มขึ้น 35% และ 200% ตามลำดับ เมื่อเติม FG 1 wt% ค่า Tensile strength เพิ่มขึ้นเพียง 1% ส่วนค่า Elongation at break จะลดลงจนแสดงความเปราะที่ 3 wt% FG

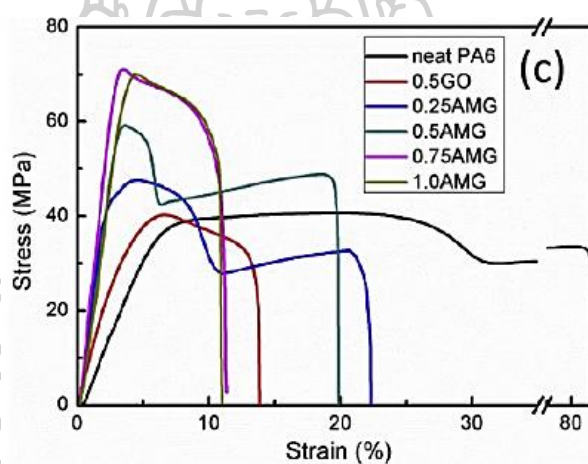
ตารางที่ 2.4 ข้อมูลแสดงสมบัติเชิงกลของวัสดุนาโนคอมพอสิต Nylon11/FG และ Nylon12/FG [5]

FG (wt%)	Young's modulus (MPa)		Yield strength (MPa)		Stress at break (MPa)		Elongation at break (%)	
	Nylon11	Nylon12	Nylon11	Nylon12	Nylon11	Nylon12	Nylon11	Nylon12
0	1200	900	37.9	-	47.9	26.2	285.43	4.5
0.1	1360	1060	45.4	-	53.2	27.1	310.78	4.6
0.3	1480	980	42.6	-	55.9	34.1	321.72	8.7
0.6	1380	915	40.2	-	47.8	35.3	249.1	13.8
1	1420	1070	40.1	-	42.9	41.6	124.56	6.4
3	1510	910	43.9	-	40.2	21.0	113.87	3.7

Yue Chen และคณะ [12] ได้ทำการเตรียมวัสดุคอมพอสิตระหว่าง Graphene oxide ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (AAPS); (AMG) และ Polyamide6 (PA6) จากการศึกษาสมบัติการดึงยึดของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 ดังที่แสดงในภาพที่ 2.28 พบว่า ค่า Tensile strength และ Young's modulus ที่ 0.5AMG/PA6 มีค่าสูงกว่า neat PA6 และที่ AMG 0.5 wt% มีค่า Tensile strength เพิ่มขึ้นก่อนแล้วจึงลดลง และที่ AMG 0.75 wt% มีค่า Tensile strength และ Young's modulus สูงสุดที่ 73.01 MPa และ 2175.21 MPa ซึ่งสูงกว่า Neat PA6 (39.02 MPa และ 697.70 MPa) ตามลำดับ การปรับปรุงกราฟีนในงานวิจัยนี้สามารถทำให้เกิดการกระจายตัวได้เป็นเนื้อเดียวกัน การยึดเกาะระหว่างพื้นผิวที่ดี และการถ่ายโอนพลังงานของ Amino-modified graphene oxide ที่มีประสิทธิภาพ โดยวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 แสดงพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงระหว่างกลุ่มอินทรีย์จาก AMG และพอลิเอไมด์6 นอกจากนี้ในภาพที่ 2.29 แสดง Stress-strain curve ของวัสดุคอมพอสิตที่แสดงให้เห็นถึงพันธะระหว่างพื้นผิวมีการเชื่อมต่ออย่างแข็งแรง ทำให้สามารถถ่ายโอนพลังงานจากเมทริกซ์ไปยัง AMG ดังนั้นแผ่น AMG ทำหน้าที่เป็น Physical interlock point ที่เชื่อมต่อสายโซ่โมเลกุลและต้านการเติบโตของรอยแตก



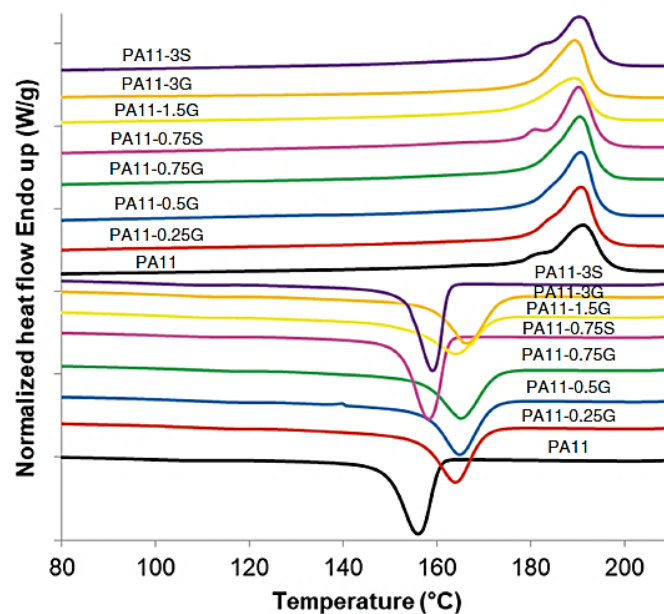
ภาพที่ 2.28 สมบัติเชิงกลของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 (a) Tensile strength และ Elongation at break และ (b) Young's modulus และ Impact strength [12]



ภาพที่ 2.29 Stress-strain curve ของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 [12]

Laura Sisti และคณะ [1] ได้ทำการศึกษาวัดคุณสมบัติของวัสดุคอมพอสิต Bio-based polyamide 11 (PA11)/graphene ที่สัดส่วนกราฟีนต่าง ๆ คือ 0.25, 0.5, 0.75, 1.5 และ 3 wt% โดยทำการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตด้วยวิธี In-situ polymerization จากการศึกษาด้วยเทคนิค DSC ดังที่แสดงในภาพที่ 2.30 และตารางที่ 2.5 พบว่า PA11 มีอุณหภูมิหลอมเหลว (Melting temperature, T_m) ที่ 191 °C มีอุณหภูมิตกผลึก (Crystallization temperature, T_c) ที่ 156 °C และมีค่า Glass transition temperature (T_g) ที่ 55 °C โดยวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/graphene จะมีค่า T_c และระดับความเป็นผลึก (Degree of crystallinity, χ_c) เพิ่มขึ้น เมื่อทำการเติมปริมาณกราฟีนที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงผลของการเกิด Nucleating effect จากการเติม Nanofiller และจากการวิเคราะห์

Thermogram พบว่าเส้นโค้งการตกผลึกเกิดพีคที่กว้างขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเติมกราฟีนในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ทำให้อัตราการเติบโตของผลึกของพอลิเมอร์ลดลง ในขณะที่เมื่อเพิ่มปริมาณกราฟีน พบว่า ค่า T_m ของวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/graphene ไม่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากขั้นตอนการตกผลึกที่แตกต่างกันหรือผลึกที่มีขนาดหรือระดับความสมบูรณ์แบบที่แตกต่างกัน เมื่อพิจารณาค่า T_g พบว่า การเติมกราฟีนมากกว่า 0.75 wt% จะทำให้ค่า T_g เพิ่มขึ้นเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าแผ่นกราฟีนมีแนวโน้มที่จะจำกัดการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์



ภาพที่ 2.30 ผลการทดสอบ DSC ที่ Second heating scan และ Cooling scan [1]

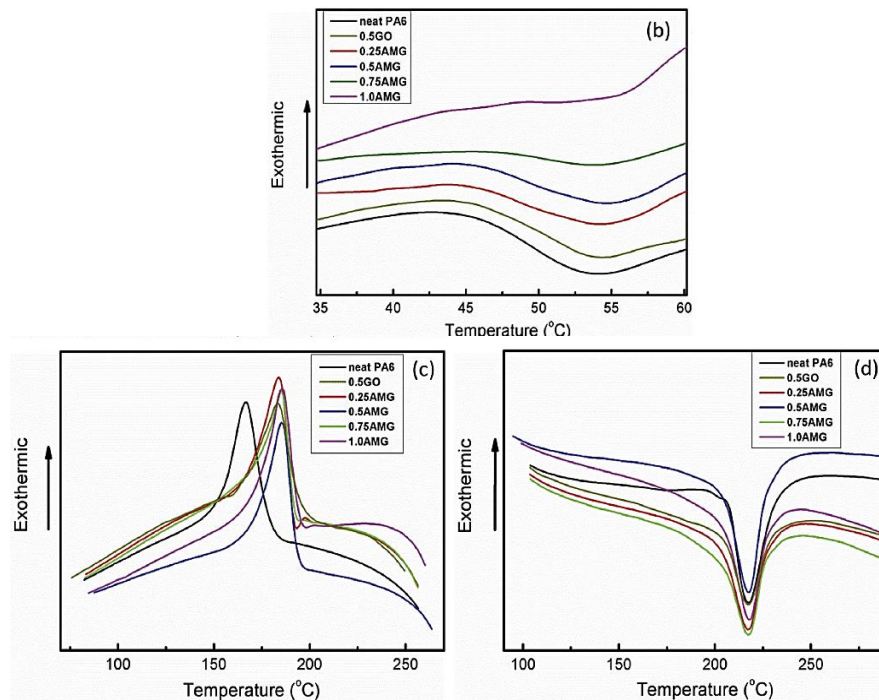
จากการศึกษาด้วยเทคนิค TGA พบว่า วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/graphene มีความเสถียร การสลายตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ neat PA11 โดยการเติมกราฟีน 0.75 wt% จะมีเสถียรภาพการสลายตัวทางความร้อนสูงสุด

ตารางที่ 2.5 ข้อมูลผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC และ TGA ของวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/graphene [1]

Sample	DSC						TGA	
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	T_{onset} (°C)	T_d^{10} (°C)
PA11	55	191	35	156	38	17.0	443	431
PA11-0.25G	56	191	39	164	40	19.1	447	438
PA11-0.5G	56	191	41	165	39	20.0	448	441
PA11-0.75G	58	191	40	165	43	19.6	454	442
PA11-0.75S	51	190	38	158	39	18.4	446	432
PA11-01.5G	46	189	39	164	40	19.2	445	434
PA11-3G	52	189	44	166	40	22.0	444	436
PA11-3S	50	190	30	159	35	24.6	448	436

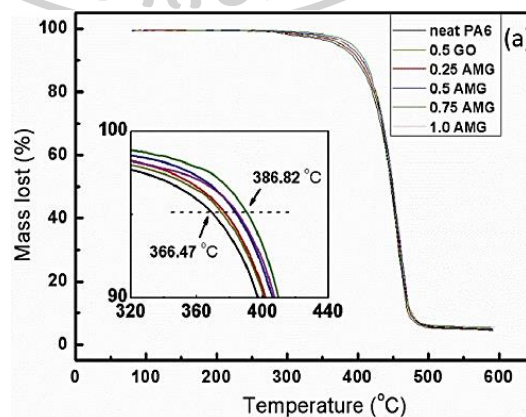
หมายเหตุ T_d^{10} คือ อุณหภูมิที่ทำให้น้ำหนักการสลายตัวลดลง 10% จากการทดสอบด้วยเทคนิค TGA

จากงานวิจัยของ Yue Chen และคณะ [12] ทำการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง Graphene oxide ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย PA6 จากการศึกษาด้วยเทคนิค DSC ดังที่แสดงในภาพที่ 2.31 และตารางที่ 2.6 พบว่า DSC curve ของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่า T_g เล็กน้อยจาก 48.82 °C เป็น 50.53 °C แต่ค่า T_c เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนจาก 167.42 °C เป็น 186.85 °C เนื่องจาก AMG ที่ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) และเร่งการเติบโตของผลึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้เมื่อเติม AMG 0.75 wt% ผลึกจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นถึง 31.55% เมื่อเทียบกับ neat PA6 (28.35%) โดยการเพิ่มขึ้นของผลึกอาจเกิดจากฟังก์ชันของนิวเคลียสที่แตกต่างกันและการลดลงของความยืดหยุ่นของสายโซ่พอลิเมอร์ และค่า T_m ของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 ไม่แสดงแนวโน้มที่ชัดเจนกับสัดส่วนของ AMG เพิ่มขึ้น และจากเส้นกราฟ T_m แสดงให้เห็นที่ความกว้างสูงสุดครั้งหนึ่งของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 มีความกว้างกว่า neat PA6 เนื่องจากมี AMG ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการเติบโตของผลึกที่ใหญ่กว่าหรือสมบูรณ์กว่า



ภาพที่ 2.31 DSC curve (b) T_g , (c) T_c และ (d) T_m ของวัสดุคอมพอสิตระหว่าง AMG/PA6 [12]

จากการทดสอบด้วยเทคนิค TGA ดังที่แสดงภาพที่ 2.32 พบว่า การเพิ่มขึ้นของเสถียรภาพทางความร้อนของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 สังเกตได้จากอุณหภูมิการสลายตัวของการสูญเสียน้ำหนักที่ 5% ($T_{5\%}$) ของ 0.75%AMG (386.82 °C) สูงกว่า neat PA6 (366.47 °C) แสดงให้เห็นว่าการยึดเกาะระหว่างพื้นผิว (Interfacial adhesion) ของ AMG กับ PA6 และข้อจำกัดในการเคลื่อนที่ทางความร้อนของสายโซ่พอลิเมอร์ที่อยู่ใกล้กับพื้นผิวของระนาบกราฟีน



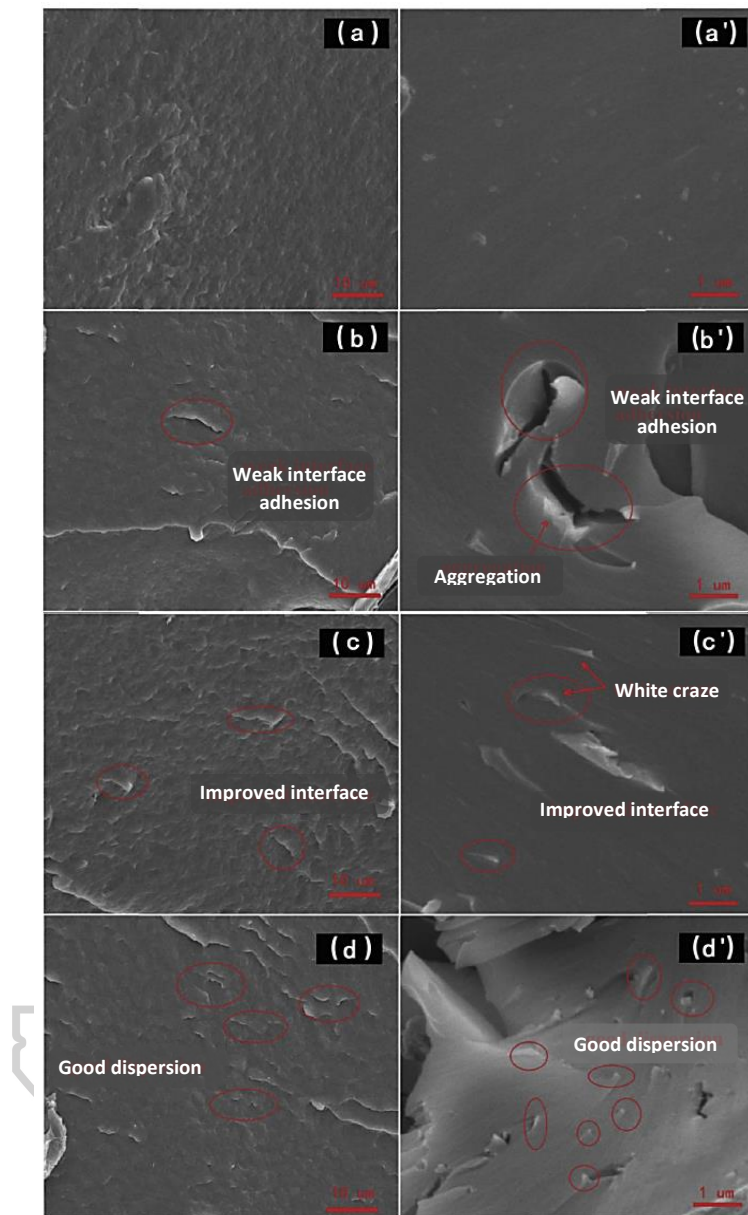
ภาพที่ 2.32 ผลการทดสอบด้วย TGA ของวัสดุนาโนคอมพอสิต AMG/PA6 [12]

ตารางที่ 2.6 ข้อมูลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC และ TGA ของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 [12]

Sample	DSC						TGA		
	T _m (°C)	T _c (°C)	T _g (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)	ΔH _c (J/g)	T _{5%} (°C)	T _{10%} (°C)	W _r (%)
Neat PA6	218.53	167.42	48.82	65.20	28.35	58.80	366.47	397.49	4.65
0.5GO	218.89	183.41	49.34	67.88	29.50	59.14	372.22	398.10	4.83
0.25AMG	218.99	181.56	49.51	67.83	29.49	61.39	376.58	402.36	4.78
0.5AMG	218.96	186.85	49.45	71.21	30.96	62.95	381.46	407.21	5.15
0.75AMG	219.43	186.34	50.45	72.57	31.55	65.46	386.82	407.35	5.14
1.0AMG	219.02	186.07	50.53	71.82	31.22	66.26	385.09	405.75	4.88

หมายเหตุ W_r% คือ ปริมาณของ Residue คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 600 °C

จากการศึกษาด้วยเทคนิค SEM จากการแตกหักของวัสดุคอมพอสิต AMG/PA6 ดังที่แสดงในภาพที่ 2.33 พบว่า neat PA 6 จะมีพื้นผิวการแตกหักที่ค่อนข้างเรียบ และมีรอยแตกเล็กน้อย จากภาพ SEM ของ 0.5GO/PA6 แสดงการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอ และรอยแตกหรือหลุม เนื่องจากการยึดติดระหว่างพื้นผิวที่ไม่แข็งแรงและความสามารถในการดูดซับแรงภายนอกที่ไม่ดี อย่างไรก็ตามภาพ SEM ของ AMG/PA6 ภาพที่ 2.33 (c-d) แสดงให้เห็นถึงการกระจายตัวที่ดีและการแตกร้าวน้อย รอยแตกร้าวนั้น (Craze) เป็นรอยสีขาวขนาดเล็ก แสดงให้เห็นว่า AMG nanosheet ที่ทำหน้าที่เป็นจุดรวมความเครียด (Stress concentration) สามารถดูดซับพลังงานการเสียรูปมากขึ้น และถ่ายโอนความเครียดให้กับพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น



ภาพที่ 2.33 ภาพ SEM แสดงภาพกำลังขยาย x5000 (ซ้าย) และ x30000 (ขวา) จากการแตกหักของตัวอย่าง (a) neat PA6, (b) 0.5GO/PA6, (c) 0.5AMG/PA6, (d) 0.75AMG/PA6 [12]

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย (Research methodology)

3.1 วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.1.1 พอลิเอไมด์ 11 (Polyamide 11, PA11) เกรด T NAT BHV2 จากบริษัท Arkema ประเทศฝรั่งเศส
- 3.1.2 กราฟีนคาร์บอกซิลิกแอซิด (Graphene carboxylic acid, GCOOH) จากบริษัท เฮเดล เทคโนโลยีส์ (ประเทศไทย) จำกัด ประเทศไทย (ได้รับความอนุเคราะห์)
- 3.1.3 3-(Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) ความบริสุทธิ์ 97% จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.4 เอทานอล (Ethanol) ความบริสุทธิ์ 99.9% จากบริษัท QREC ประเทศไทย
- 3.1.5 Acetic acid เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัท RCL Labscan จำกัด ประเทศไทย
- 3.1.6 น้ำกลั่น

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.2.1 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) รุ่น SHJ-25 จากบริษัท Nanjing Youngteng Chemical Equipment ประเทศจีน
- 3.2.2 เครื่องตัดเม็ดพลาสติก
- 3.2.3 เครื่องอัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder) รุ่น LBE20-30/P จากบริษัท Labtech Engineering ประเทศไทย
- 3.2.4 อุปกรณ์ส่วนการเก็บฟิล์มและการหล่อเย็น (Chil-roll assembly) รุ่น LBSR-150 จากบริษัท Labtech Engineering ประเทศไทย
- 3.2.5 เครื่องวัดความหนาของฟิล์ม (Micrometer)
- 3.2.6 เครื่อง Fourier transform infrared spectrometer รุ่นเครื่อง VERTEX จากบริษัท BRUKER ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.7 เครื่อง Fourier-transform Raman spectrometer (FT-Raman) รุ่น SENTERRA II จากบริษัท BRUKER ประเทศสหรัฐอเมริกา

- 3.2.8 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) รุ่น XRD-6100 จากบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) รุ่น TM3030 จากบริษัท Hitachi- High-Technologies Corporation ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.10 เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) รุ่น EPLEXOR 100 N จากบริษัท NETZSCH GABO ประเทศเยอรมนี
- 3.2.11 เครื่อง Differential scanning calorimeter รุ่น DSC1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.12 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer รุ่น TGA/DSC1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.13 เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล (Universal testing machine) รุ่น 5969 จากบริษัท Instron Engineering Corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.14 เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้าที่ผิว (Surface resistance meter) รุ่น BFN-TR1380 จากบริษัท Shenzhen HORB Tech Development ประเทศจีน

3.3 วิธีดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงานวิจัย แบ่งออกเป็น 3 ส่วน ดังนี้

3.3.1 การเตรียมกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน (APTMS-GCOOH) และพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (GCOOH) และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน (APTMS-GCOOH)

3.3.3.1 นำกราฟีนคาร์บอกซิลิกแอซิด (Graphene carboxylic acid: GCOOH) ที่ได้รับความอนุเคราะห์มาจากบริษัท เฮเดล เทคโนโลยีส์ (ประเทศไทย) จำกัด ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง มาทำการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน คือ 3-(Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) ที่ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมประสาน (Coupling agent) ที่มีหมู่อะมิโน โดยนำเอทานอลที่ความเข้มข้น 99.99% จำนวน 95%V/V ผสมกับน้ำกลั่นจำนวน 5%V/V แล้วทำการเติมกรดแอซิดกลงในสารละลายเพื่อปรับค่า pH ให้อยู่ในช่วง 4.5-5.5 จากนั้นเติม APTMS จนถึงความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 2% และคนสารละลายให้เข้ากันเป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา

ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และ Silanol จากนั้นทำการเติม GCOOH ลงในสารละลาย และคนสารละลายแล้วนำไปทำการ Sonicate เป็นเวลา 30 นาที นำสารละลายที่ได้มาทำการกรองและล้างด้วยเอทานอลและน้ำกลั่นตามลำดับ นำ APTMS-GCOOH ที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้สารเชื่อมประสานโซเลนเกิดการเชื่อมขวาง [34]

3.3.1.2 นำ GCOOH ที่ได้รับความอนุเคราะห์มาจากบริษัท เฮดล เทคโนโลยีส์ (ประเทศไทย) จำกัด มาอบที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น

3.3.1.3 ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ GCOOH และ APTMS-GCOOH ตามขั้นตอนดังที่แสดงในภาพที่ 3.6

3.3.1.3.1 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

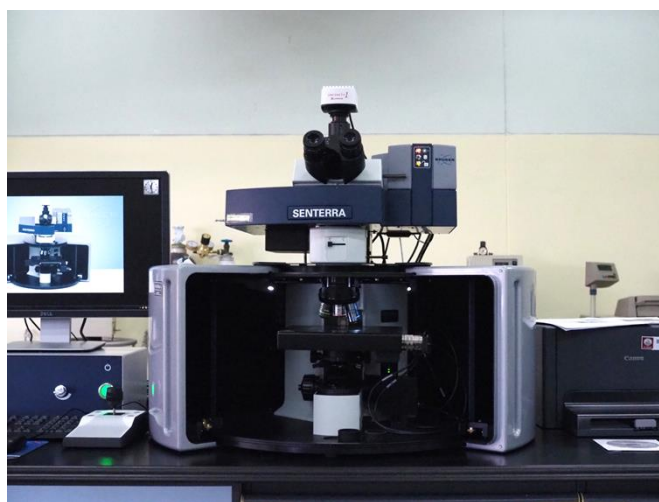
นำ GCOOH ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงและ APTMS-GCOOH ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำไปบดผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่อบไล่ความชื้นแล้ว ในอัตราส่วน 1:9 จากนั้นอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกจนได้ตัวอย่างเป็นแผ่นบางที่แสงสามารถส่องผ่านได้ แล้วทำการทดสอบด้วยคลื่น IR ในช่วงเลขคลื่น 400-4000 cm^{-1} จำนวนสแกนทั้งหมด 32 ครั้ง และ Resolution 4 cm^{-1} ดังที่แสดงในภาพที่ 3.1



ภาพที่ 3.1 เครื่อง Fourier transform infrared spectroscope (FTIR)

3.3.1.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค Fourier-transform Raman spectroscopy (FT-Raman)

นำ GCOOH และ APTMS-GCOOH ที่อบไล่ความชื้นแล้ว ทำการทดสอบโดยใช้เลเซอร์ 523 nm กำลังเลเซอร์ 2 mA ที่ Resolution $\sim 9-15 \text{ cm}^{-1}$ มี Aperture $20 \mu\text{m}$ และ Integration time 10 s ดังที่แสดงในภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 เครื่อง Fourier-transform Raman spectroscopy (FT-Raman)

3.3.1.2.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy (XRD)

นำ GCOOH และ APTMS-GCOOH ที่อบไล่ความชื้นแล้ว ทำการทดสอบโดยใช้ X-ray tube เป็นแบบ Ceramic มี Cu เป็น Target สแกนในช่วง 2θ เท่ากับ $0-75^\circ$ โดยใช้โหมด Continuous scan ด้วยความเร็ว 5 deg/min ใช้กระแสไฟฟ้า 20 mA ความต่างศักย์ 30 kV ดังที่แสดงในภาพที่ 3.3

การคำนวณหาค่า d-spacing ซึ่งเป็นค่าระยะห่างระหว่างชั้นระนาบของ GCOOH และ APTMS-GCOOH สามารถคำนวณได้จากสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) เป็นสมการที่ 3.1 ตามงานวิจัยของ Hani Manssor Albetran [35]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{สมการที่ 3.1})$$

เมื่อ n = ลำดับการสะท้อน

λ = ความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ที่ใช้

d = ระยะห่างระหว่างชั้นระนาบผลึก

θ = มุมที่รังสีตกกระทบของรังสีเอกซ์กระทำกับระนาบของผลึก

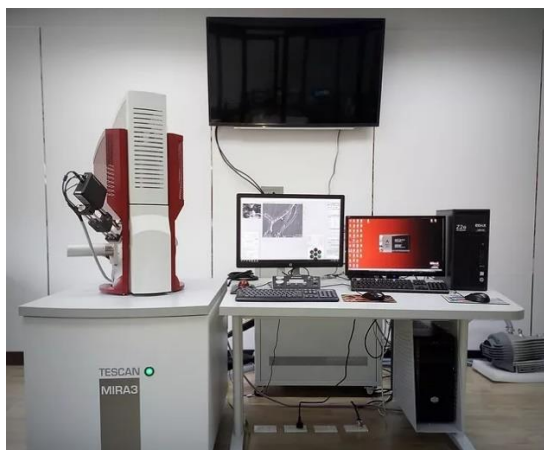


ภาพที่ 3.3 เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)



3.3.1.2.4 การศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)

นำ GCOOH และ APTMS-GCOOH ที่อบไล่ความชื้นแล้ว มาติดลงบนคาร์บอนเทป และทำการศึกษาสัณฐานวิทยาภายใต้การให้ศักย์ไฟฟ้า (Voltage) ที่ 15 kV ดังที่แสดงในภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.3.1.2.5 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

เตรียม GCOOH และ APTMS-GCOOH น้ำหนักประมาณ 5-10 mg โดยทดสอบในช่วงอุณหภูมิ 50-800 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และอัตราการให้ความร้อนที่ 20 °C/min ดังที่แสดงในภาพที่ 3.5 และสามารถแบ่งขั้นตอนการทดสอบเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

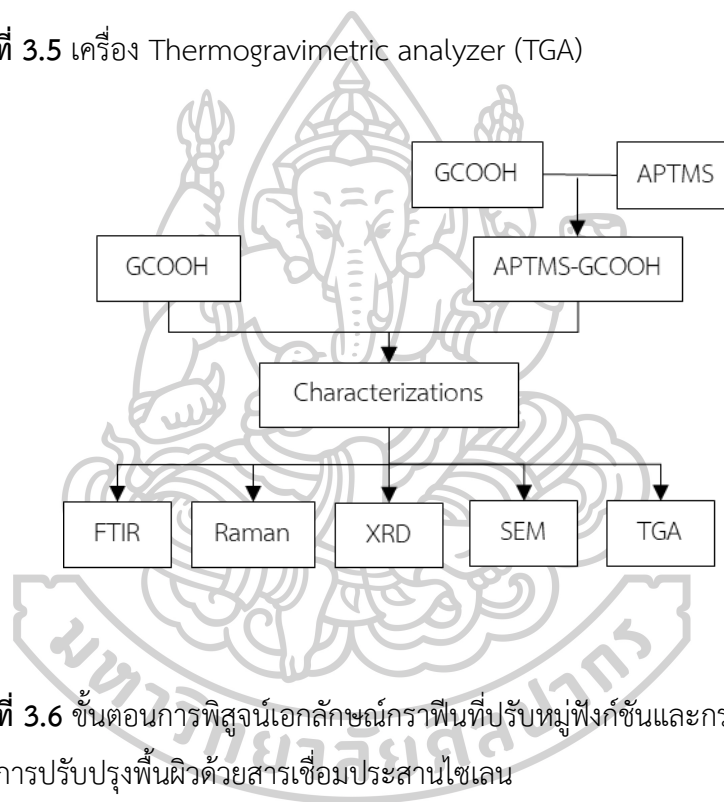
ขั้นที่ 1 Hold ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1 นาที

ขั้นที่ 2 Heat จากอุณหภูมิ 50-800 °C และอัตราการให้ความร้อนที่ 20 °C/min

ขั้นที่ 3 Hold ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 นาที



ภาพที่ 3.5 เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)



ภาพที่ 3.6 ขั้นตอนการพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันและกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไซเลน

3.3.2 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอลิเมอร์โพลีเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (PA11/GCOOH)

3.3.2.1 การเตรียมวัสดุนาโนคอมพอลิเมอร์

อบ GCOOH ที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และผง PA11 ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น ก่อนทำการหลอมผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) สภาวะที่ใช้ในการหลอมผสม คือ 160, 200, 230, 240, 240, 240, 250 และ 230 °C และความเร็วรอบสกรูที่ใช้ในการผสม เท่ากับ 130 รอบต่อนาที และหล่อเย็นด้วยน้ำอุณหภูมิ 25 °C โดยอัตราส่วนการผสมแสดงในตารางที่ 3.1 จากนั้นนำ PA11 และ PA11/GCOOH ที่ได้จากเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ที่แสดงในภาพที่ 3.7 มาตัดให้เป็นเม็ดด้วยเครื่องตัดเม็ด เพื่อนำไปขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการอัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder)

ตารางที่ 3.1 อัตราส่วนผสมของวัสดุนาโนคอมพอลิเมอร์ PA11 และ PA11/GCOOH

Sample	Content (wt%)	
	PA11	GCOOH
PA11	100	-
PA11/GCOOH0.5	99.5	0.5
PA11/GCOOH1.0	99	1
PA11/GCOOH2.0	98	2
PA11/GCOOH4.0	96	4



ภาพที่ 3.7 เครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder)

3.3.2.2 การขึ้นรูปวัสดุนาโนคอมพอลสิต

อบเม็ดพลาสติก PA11 และ PA11/GCOOH ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น ก่อนทำการหลอมและขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีดแผ่นพลาสติก (Cast film extruder) ที่แสดงในภาพที่ 3.8 โดยใช้อุณหภูมิในการหลอมเหลวในช่วง 160, 220, 260 และ 280 °C ความเร็วสกรูประมาณ 110 รอบต่อนาที และอุณหภูมิหล่อเย็นของลูกกลิ้งหล่อเย็น (Chill-roll temperature) ที่ 80 °C และทำการปรับเปลี่ยนสภาวะการขึ้นรูป โดยทำการปรับความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็น (Chill-roll velocity) เป็น 1.0, 1.3, 1.6 และ 1.9 m/min ดังที่แสดงในตารางที่ 3.2 และฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ขึ้นรูปได้จะมีความหนาดังที่แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.2 สภาวะการขึ้นรูปของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่อุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 °C

Sample	Chill-roll velocity (m/min)
PA11-1.0	1.0
PA11/GCOOH0.5-1.0	
PA11/GCOOH1.0-1.0	
PA11/GCOOH2.0-1.0	
PA11/GCOOH4.0-1.0	
PA11-1.3	1.3
PA11/GCOOH0.5-1.3	
PA11/GCOOH1.0-1.3	
PA11/GCOOH2.0-1.3	
PA11/GCOOH4.0-1.3	
PA11-1.6	1.6
PA11/GCOOH0.5-1.6	
PA11/GCOOH1.0-1.6	
PA11/GCOOH2.0-1.6	
PA11/GCOOH4.0-1.6	
PA11-1.9	1.9
PA11/GCOOH0.5-1.9	
PA11/GCOOH1.0-1.9	
PA11/GCOOH2.0-1.9	
PA11/GCOOH4.0-1.9	

ตารางที่ 3.3 แสดงความหนาของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ความเร็วลูกกลิ้งต่าง ๆ

GCOOH content (wt%)	Chill-roll velocity (m/min)	Thickness (μm)
0, 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0	1.0	450 \pm 50
	1.3	220 \pm 30
	1.6	160 \pm 30
	1.9	160 \pm 30



ภาพที่ 3.8 เครื่องอัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder)

3.3.2.3 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนาโนคอมพอลิเมอร์ PA11/GCOOH ตามขั้นตอนดังที่แสดงในภาพที่ 3.13

3.3.2.3.1 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว (Surface resistance meter)

นำเครื่องทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวสัมผัสกับผิวฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH 3 ตำแหน่งแล้วทำการอ่านค่าความต้านทานพื้นผิวไฟฟ้า (ohm/sq) ดังที่แสดงในภาพที่ 3.9



ภาพที่ 3.9 เครื่องทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว (Surface resistance meter)

3.3.2.3.2 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM (Scanning electron microscope)

นำฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ไปแช่ในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ฟิล์มแข็งตัวแล้วนำฟิล์มมาทำการแตกหักอย่างรวดเร็ว จากนั้นนำฟิล์มที่หักมาเคลือบด้วยแพลทตินัม-ทองแดง ด้วยกระบวนการ Sputtering เพื่อป้องกันการสะสมประจุขณะทำการทดสอบ ภายใต้การให้ศักย์ไฟฟ้า (Voltage) เท่ากับ 10 kV

3.3.2.3.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลแบบพลวัตด้วยเทคนิค DMTA (Dynamic mechanical thermal analysis)

เตรียมฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ให้มีขนาด 1x5 cm โดยด้วยเครื่อง Dynamic mechanical thermal analyzer ดังที่แสดงในภาพที่ 3.10 โดยใช้โหมด Tension mode ที่ความถี่ 1 Hz ภายใต้บรรยากาศก๊าซไนโตรเจน และทดสอบที่อุณหภูมิ -50-200 °C ด้วยอัตรา 3 °C/min



ภาพที่ 3.10 เครื่อง Dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA)

3.3.2.3.4 การทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบสมบัติการดึงยึด (Tensile testing)

เตรียมฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ให้มีขนาด 1x6 นิ้ว โดยแบ่งเป็นความยาวเกจ (Gauge length) ขนาด 4 นิ้ว และระยะในการยึดติดชิ้นงานด้านละ 1 นิ้ว โดยทดสอบด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D882 ด้วยอัตราเร็วในการดึงชิ้นงาน 25 mm/min และขนาด load cell 5 kN ดังที่แสดงในภาพที่ 3.11



ภาพที่ 3.11 เครื่อง Universal testing machine

3.3.2.3.5 การทดสอบสมบัติทางความร้อนและปริมาณผลึกด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

เตรียมชิ้นงานตัวอย่าง น้ำหนักประมาณ 5 mg โดยทดสอบในโหมด Heat-Cool-Heat ที่ช่วงอุณหภูมิ 30-260 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และอัตราการให้ความร้อนที่ 10 °C/min เครื่องทดสอบ DSC จะแสดงในภาพที่ 3.12 และสามารถแบ่งขั้นตอนการทดสอบเป็น 7 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1 Hold ที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 1 นาที

ขั้นที่ 2 Heat จากอุณหภูมิ 30-260 °C และอัตราการให้ความร้อนที่ 10 °C/min

ขั้นที่ 3 Hold ที่อุณหภูมิ 260 °C เป็นเวลา 1 นาที

ขั้นที่ 4 Cool จากอุณหภูมิ 260-30 °C และอัตราการเย็นตัวที่ 10 °C/min

ขั้นที่ 5 Hold ที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 1 นาที

ขั้นที่ 6 Heat จากอุณหภูมิ 30-260 °C และอัตราการให้ความร้อนที่ 10 °C/min

ขั้นที่ 7 Hold ที่อุณหภูมิ 260 °C เป็นเวลา 1 นาที

การคำนวณหาปริมาณผลึก (X_c) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2 ตามงานวิจัยของ B. J. RASHMI และคณะ [32]

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \times (1-w_t)} \times 100 \quad (\text{สมการที่ 3.2})$$

เมื่อ X_c คือ ปริมาณผลึกของ PA11

ΔH_m คือ ค่า Heat of fusion ของอนุหุมิที่ใช้ในการหลอมเหลวผลึก

ΔH_m° คือ ค่าคงที่สำหรับผลึก 100% ของ PA11 คือ 244 J/g

$1-w_t$ คือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PA11 ใน PA11/GCOOH



ภาพที่ 3.12 เครื่อง Differential scanning calorimeter (DSC)

3.3.2.3.6 การทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค

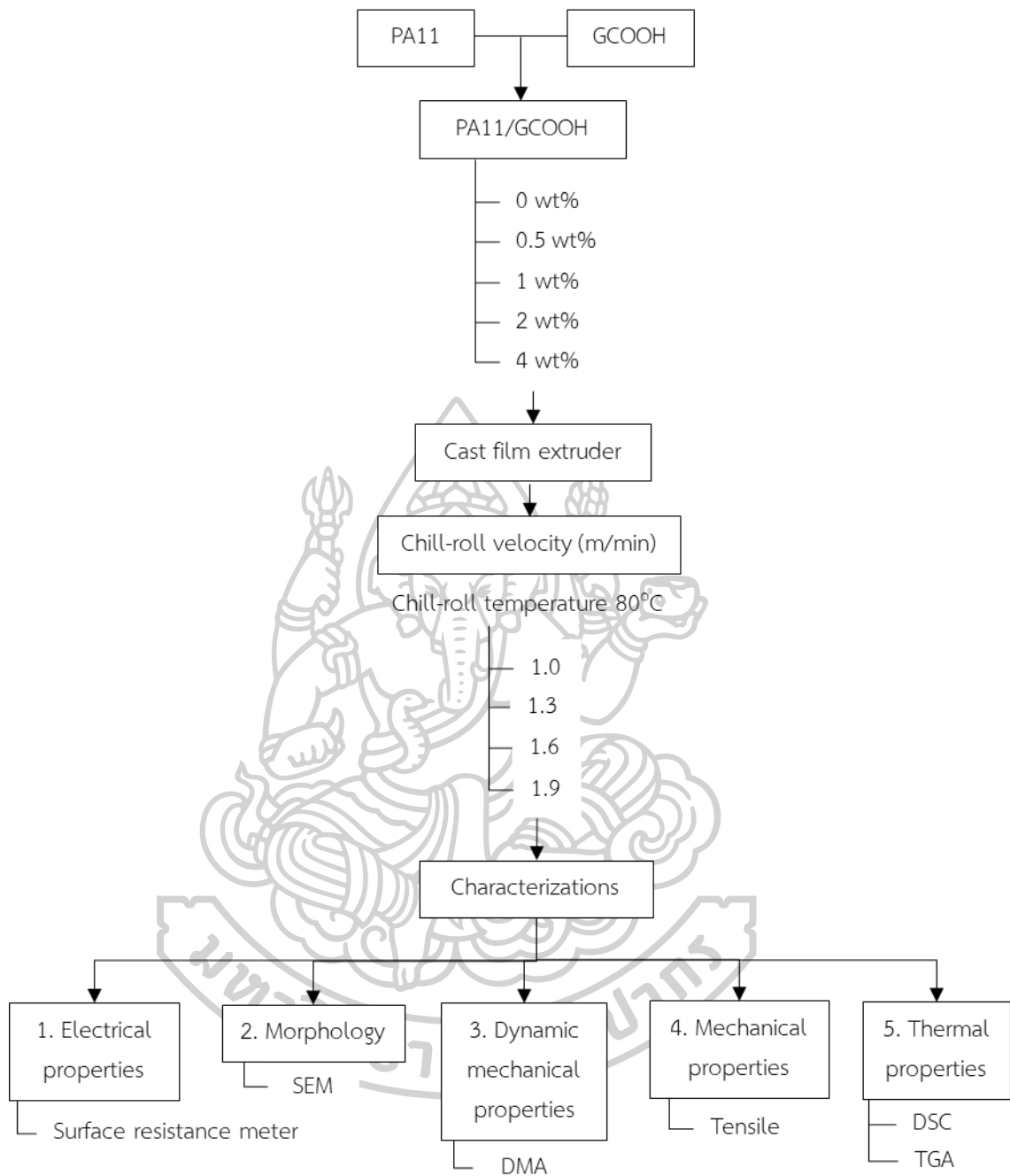
Thermogravimetric analysis (TGA)

เตรียมชิ้นงานตัวอย่าง น้ำหนักประมาณ 5-10 mg โดยทดสอบที่ช่วงอุณหภูมิ 50-800 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และอัตราการให้ความร้อนที่ 20 °C/min และสามารถแบ่งขั้นตอนการทดสอบเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 Hold ที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 1 นาที

ขั้นที่ 2 Heat จากอุณหภูมิ 50-800 °C และอัตราการให้ความร้อนที่ 20 °C/min

ขั้นที่ 3 Hold ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 นาที



ภาพที่ 3.13 ขั้นตอนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิตพอลิเอไมด์ 11 และ กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน

3.3.3 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอลิเมอร์โพลีเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับปรุงฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน (PA11/APTMS-GCOOH)

3.3.3.1 การเตรียมวัสดุนาโนคอมพอลิเมอร์

นำกราฟีนคาร์บอนซีลิกแอซิดที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน (APTMS-GCOOH) มาอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และผง PA11 ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 105 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น ทำการหลอมผสมด้วยเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) สภาวะที่ใช้ในการหลอมผสม คือ 160, 200, 230, 240, 240, 240, 250 และ 230 °C และความเร็วรอบสกรูที่ใช้ในการผสม เท่ากับ 130 รอบต่อนาที และหล่อเย็นด้วยน้ำอุณหภูมิ 25 °C โดยเลือกอัตราส่วนในการผสม PA11/APTMS-GCOOH ที่เหมาะสมจากหัวข้อ 3.3.2 มา 1 สูตร โดยคัดเลือกจากฟิล์ม PA11/GCOOH ที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว (Surface electrical resistivity) ที่ต่ำลง คือ PA11/GCOOH 2 wt% โดยอัตราส่วนผสมแสดงในตารางที่ 3.4 จากนั้นนำ PA11/APTMS-GCOOH ที่ได้จากเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่มาตัดให้เป็นเม็ดด้วยเครื่องตัดเม็ด เพื่อนำไปขึ้นรูปฟิล์มด้วยกระบวนการอัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder)

ตารางที่ 3.4 อัตราส่วนผสมของวัสดุนาโนคอมพอลิเมอร์ PA11/APTMS-GCOOH

Sample	Content (wt%)	
	PA11	APTMS-GCOOH
PA11/APTMS-GCOOH2.0	98	2

3.3.3.2 การขึ้นรูปวัสดุนาโนคอมพอลิเมอร์

อบเม็ดพลาสติก PA11/APTMS-GCOOH ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น ก่อนทำการหลอมและขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีดแผ่นพลาสติก (Cast film extruder) โดยใช้อุณหภูมิในการหลอมเหลวในช่วง 160, 220, 260 และ 280 °C ความเร็วสกรูประมาณ 110 รอบต่อนาที และทำการปรับเปลี่ยนสภาวะการขึ้นรูป โดยทำการปรับความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็น (Chill-roll velocity) เป็น 1.0 และ 1.9 m/min และอุณหภูมิหล่อเย็นของลูกกลิ้งหล่อเย็น (Chill-roll temperature) เป็น 80 และ 110 °C ดังที่แสดงในตารางที่ 3.5 และฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH ที่ขึ้นรูปได้จะมีความหนาตามที่แสดงในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.5 สภาวะการขึ้นรูปของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH

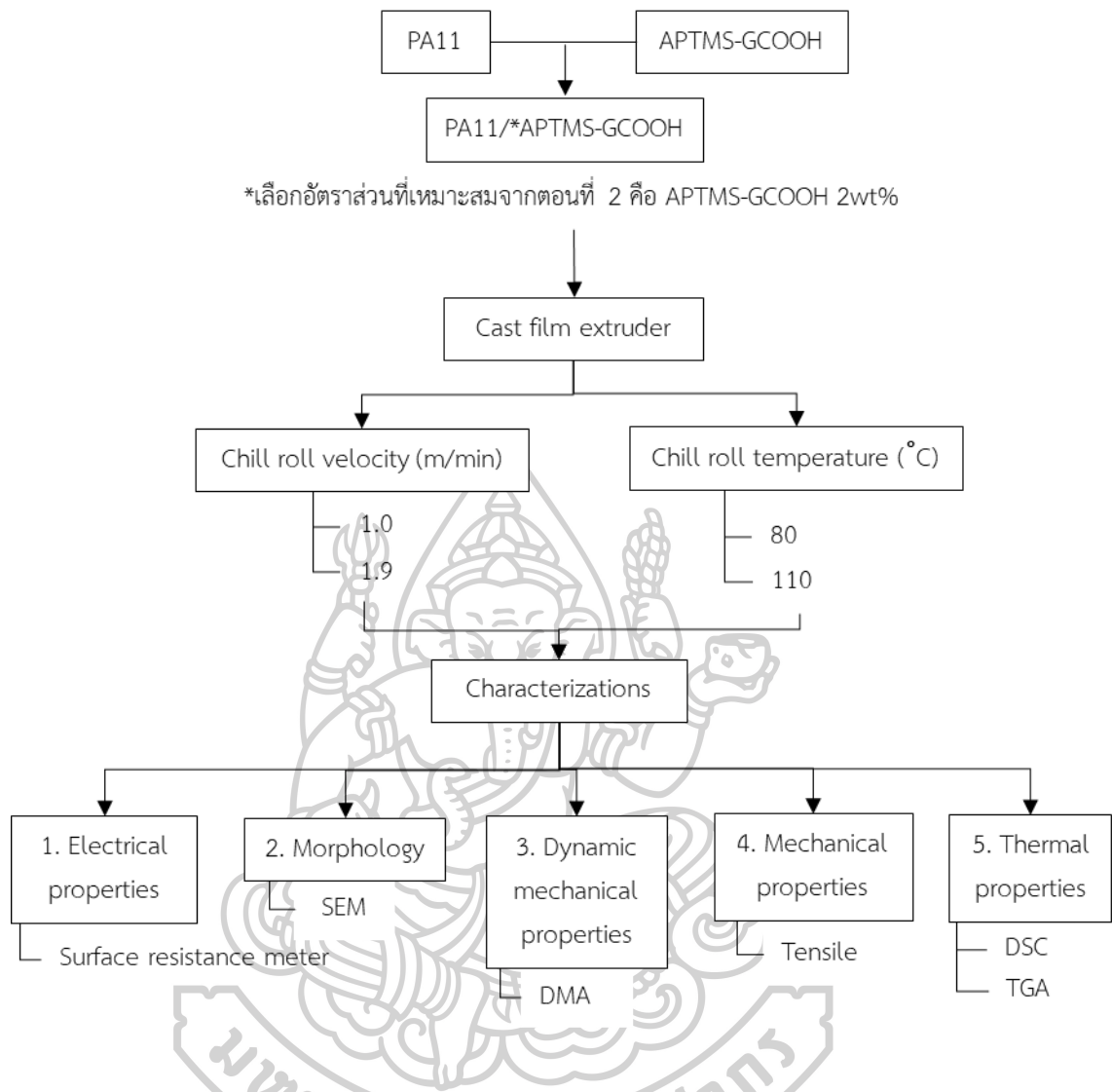
Sample	Chill-roll velocity (m/min)	Chill-roll temperature (°C)
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c	1.0	80
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c	1.9	
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c	1.0	110
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c	1.9	

ตารางที่ 3.6 แสดงความหนาของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH ที่ความเร็วของลูกกลิ้งและอุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ

Sample	Thickness (μm)
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c	370 \pm 30
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c	210 \pm 30
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c	390 \pm 30
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c	210 \pm 30

3.4.4.3 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH

การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH ตามขั้นตอนที่แสดงในภาพที่ 3.14 โดยใช้สภาวะเช่นเดียวกับหัวข้อ 3.3.2.3.1 – หัวข้อ 3.3.2.3.5



ภาพที่ 3.14 ขั้นตอนการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิตพอลิเอไมด์ 11 และ กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไซเลน

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีแนวคิดในการปรับปรุงสมบัติของ PA11 ให้นำไฟฟ้าได้มากขึ้น โดยนำ GCOOH ซึ่งเป็นอนุภาคระดับนาโนมาเติมลงใน PA11 ที่เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ โดยทำการเตรียมเป็นวัสดุนาโนคอมพอสิตที่กำหนดปริมาณ GCOOH ที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลของสภาวะการขึ้นรูปของวัสดุนาโนคอมพอสิตด้วยเครื่องอัดรีดแผ่นพลาสติก (Cast film extruder) และศึกษาผลของการเติมสารเชื่อมประสาน (Coupling agent) ที่ส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า ลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกลแบบพลาสติก สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนวัสดุนาโนคอมพอสิต โดยในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ตอน ได้แก่ ตอนที่ 1 การเตรียมกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน (APTMS-GCOOH) และการพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (GCOOH) และ APTMS-GCOOH ตอนที่ 2 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิตพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (PA11/GCOOH) เพื่อศึกษาผลของปริมาณกราฟีนและสภาวะการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มที่มีต่อความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิว และสมบัติต่าง ๆ โดยกำหนดปริมาณการเติม GCOOH คือ 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% และปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0, 1.3, 1.6 และ 1.9 m/min อุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 °C โดยทำการพิจารณาเลือกสูตรการผสมและที่เหมาะสมที่สุดมาใช้ในการเตรียมวัสดุคอมพอสิตในตอนต่อไป และตอนที่ 3 การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิตพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน (PA11/APTMS-GCOOH) เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเชื่อมประสานที่ส่งผลต่อความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิว และสมบัติต่าง ๆ โดยทำการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0 และ 1.9 m/min อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 80 °C และ 110 °C

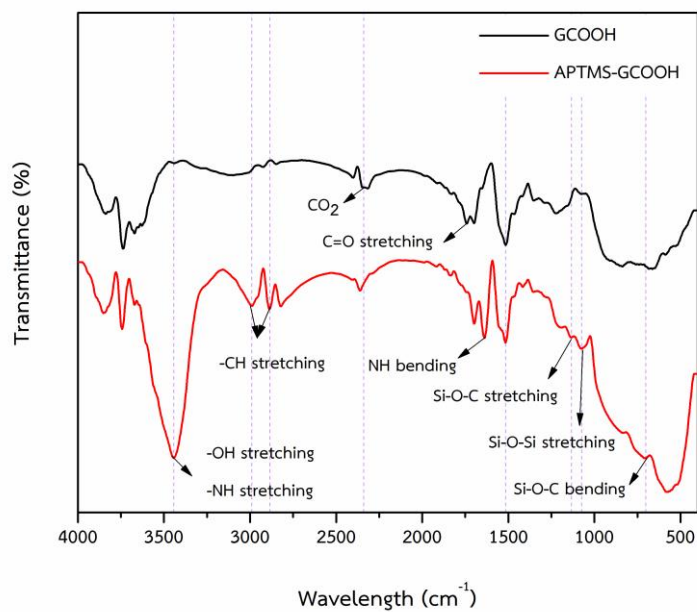
4.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (GCOOH) การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลน (APTMS-GCOOH)

งานวิจัยนี้มีการนำ GCOOH มาผสมกับ PA11 จึงต้องมีการศึกษาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของ GCOOH และ APTMS-GCOOH เพื่อยืนยันผลของการปรับปรุงหมู่ฟังก์ชันในกราฟีนด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier-transform Raman spectroscopy (FT-Raman) การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy (XRD) การศึกษา

สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) และการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

4.1.1 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีของกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (GCOOH) และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย 3-(aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) (APTMS-GCOOH) ด้วยเทคนิค FTIR ดังแสดงในภาพที่ 4.1 และตารางที่ 4.1 พบว่า พีคเอกลักษณ์ที่สำคัญของ GCOOH ได้แก่ ที่เลขคลื่น $3,442\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคเอกลักษณ์ของ -OH stretching ที่เลขคลื่น $2,925$ และ $2,847\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคเอกลักษณ์ของ Symmetry และ Asymmetry -CH stretching ตามลำดับ ที่เลขคลื่น $1,741\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคเอกลักษณ์ของ C=O stretching เมื่อพิจารณาพีคเอกลักษณ์ที่สำคัญของ APTMS-GCOOH พบว่า ที่เลขคลื่น $3,443\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคเอกลักษณ์ของ -OH stretching และ -NH stretching ที่เลขคลื่น $2,989$ และ $2,886\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคเอกลักษณ์ของ Symmetry และ Asymmetry -CH stretching ตามลำดับ ที่เลขคลื่น $1,698\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคเอกลักษณ์ของ C=O stretching ที่เลขคลื่น $1,638\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคเอกลักษณ์ของ -NH bending ที่เลขคลื่น $1,133\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคเอกลักษณ์ของ Si-O-C stretching ที่เลขคลื่น $1,075\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคเอกลักษณ์ของ Si-O-Si stretching และที่เลขคลื่น 702 cm^{-1} เป็นพีคเอกลักษณ์ของ Si-O-C bending นอกจากนี้ยังพบพีคเอกลักษณ์ของ CO_2 ใน GCOOH และ APTMS-GCOOH ที่เลขคลื่น $2,317$ และ $2,360\text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wen-Qiu Chen และคณะ [36] งานวิจัยของ Peijun Xu และคณะ [37] และงานวิจัยของ Joo Hyung Lee และคณะ [38] จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR สามารถยืนยันได้ว่าการปรับปรุงพื้นผิวของ GCOOH ด้วย APTMS ประสบความสำเร็จ



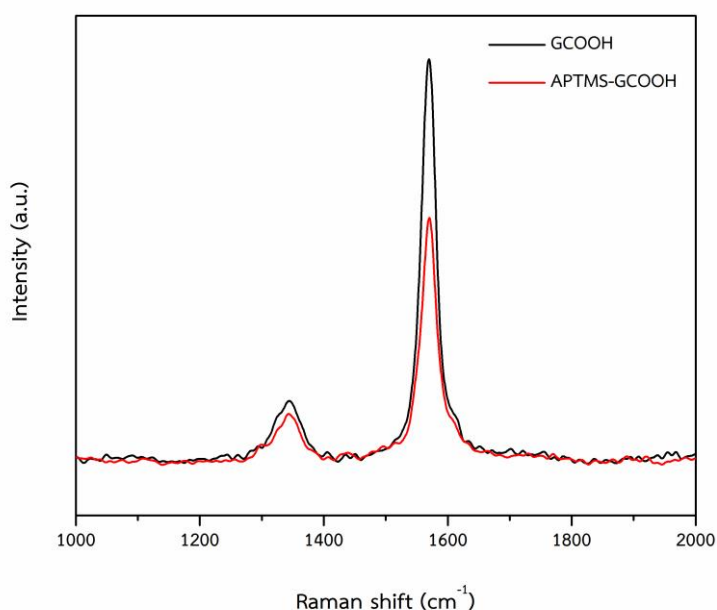
ภาพที่ 4.1 FTIR spectra ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH

ตารางที่ 4.1 หมู่ฟังก์ชันของ GCOOH และ APTMS-GCOOH

เลขคลื่น (cm ⁻¹)	ตัวอย่าง	
	GCOOH	APTMS-GCOOH
-OH stretching	3,442	3,443
-NH stretching		
-CH stretching	2,925 และ 2,847	2,989 และ 2,886
CO ₂	2,317	2,360
-C=O stretching	1,741	1,698
-NH bending	-	1,638
Si-O-C stretching	-	1,133
Si-O-Si stretching	-	1,075
Si-O-C bending	-	702

4.1.2 การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier-transform Raman spectroscopy (FT-Raman)

การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันใน GCOOH และ APTMS-GCOOH ด้วยเทคนิค Raman โดย D band จะแสดงถึงข้อบกพร่อง ผลของขอบ และ Disorder ของคาร์บอนในกราฟีน และ G band จะแสดงถึงการสั่นของพันธะ C-C (sp^2) stretching ที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบในระนาบของกราฟีน ดังที่แสดงในภาพที่ 4.2 และตารางที่ 4.2 จากผลการทดลอง พบว่า พีคเอกลักษณ์ที่สำคัญของ GCOOH ได้แก่ D band ที่ตำแหน่ง $1,344.5\text{ cm}^{-1}$ และ G band ที่ตำแหน่ง $1,569.5\text{ cm}^{-1}$ ส่วนพีคเอกลักษณ์ที่สำคัญของ APTMS-GCOOH ได้แก่ D band ที่ตำแหน่ง $1,347\text{ cm}^{-1}$ และ G band ที่ตำแหน่ง $1,570\text{ cm}^{-1}$ เมื่อพิจารณาค่าอัตราส่วน I_D/I_G จะแสดงถึงปริมาณ sp^3 hybridized ของอะตอมคาร์บอนใน sp^2 conjugated ของกราฟีน พบว่า ค่า I_D/I_G ของ APTMS-GCOOH เท่ากับ 0.20 มีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับค่า I_D/I_G ของ GCOOH เท่ากับ 0.15 แสดงให้เห็นว่า APTMS-GCOOH มีปริมาณ sp^3 hybridized ของอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจาก disorder domain และข้อบกพร่องของโครงสร้างกราฟีนที่ถูกขยายออกเล็กน้อยด้วยการเกิดพันธะโคเวเลนต์กับ APTMS ซึ่งเป็นไปตามงานวิจัยของ Ling Hu และคณะ [39] และงานวิจัยของ Duxin Li และคณะ [30]



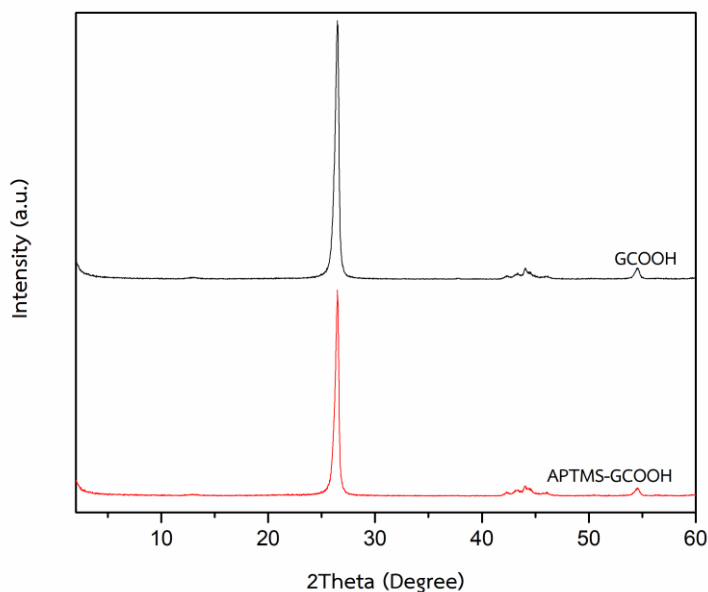
ภาพที่ 4.2 Raman spectra ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH

ตารางที่ 4.2 ค่า Raman shift และอัตราส่วน I_D/I_G ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH

Sample	D band		G band		I_D/I_G
	Raman shift (cm^{-1})	Intensity (a.u.)	Raman shift (cm^{-1})	Intensity (a.u.)	
GCOOH	1,344.5	117.80	1,569.5	767.49	0.15
APTMS-GCOOH	1,345.0	91.95	1,570.0	465.94	0.20

4.1.3 การศึกษาโครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy (XRD)

การศึกษาโครงสร้างของผลึกของ GCOOH และ APTMS-GCOOH ด้วยเทคนิค XRD ดังที่แสดงในภาพที่ 4.3 จากผลการทดลองพบว่า GCOOH และ APTMS-GCOOH จะพบพีคเอกลักษณ์ของแกรไฟต์เกิดขึ้นที่ 2θ คือ 26.46° และ 26.48° ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปตามงานวิจัยของ Duxin Li และคณะ [30] และ Li Cao และคณะ [40] เมื่อนำค่า 2θ ที่ได้ไปคำนวณค่า d-spacing ระยะห่างระหว่างชั้นระนาบตามการคำนวณหาค่า d-spacing ซึ่งเป็นค่าระยะห่างระหว่างชั้นระนาบของ GCOOH และ APTMS-GCOOH สามารถคำนวณได้จากสมการของแบรกก์ (Bragg's equation) เป็นสมการที่ 3.1 ดังที่แสดงในตารางที่ 4.3 พบว่า ค่า d-spacing ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH มีค่าเท่ากัน คือ 0.336 nm แสดงให้เห็นว่า GCOOH และ GCOOH-APTMS ไม่มีการเปลี่ยนแปลงระยะห่างระหว่างชั้นระนาบ เนื่องจาก GCOOH และ APTMS-GCOOH เกิดการรวมตัวและซ้อนกันเป็นแกรไฟต์



ภาพที่ 4.3 XRD pattern ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH

ตารางที่ 4.3 ค่า 2θ และค่า d-spacing ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH

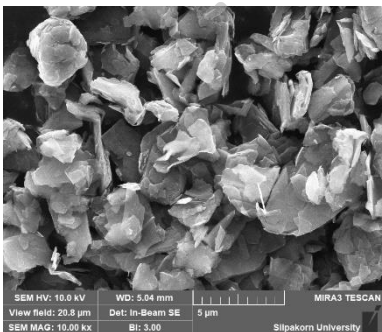
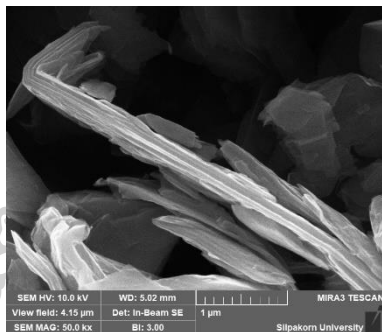
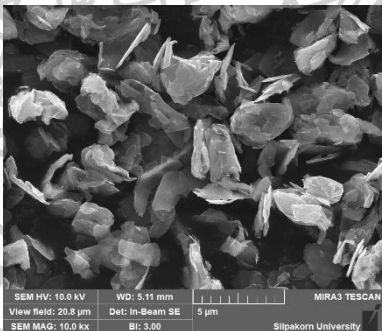
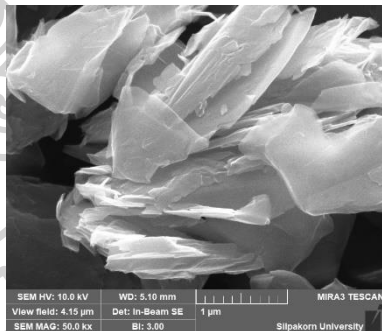
Sample	2θ (deg)	d-spacing (nm)
GCOOH	26.46	0.336
APTMS-GCOOH	26.48	0.336

4.1.4 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)

การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของ GCOOH และ APTMS-GCOOH ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า จากตารางที่ 4.4 แสดงภาพ SEM ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH พบว่า GCOOH และ APTMS-GCOOH มีลักษณะเป็นแผ่นบาง ๆ ซ้อนกันเป็นชั้น บริเวณพื้นผิวเป็นรอยย่นที่โปร่งใส แสดงให้เห็นว่า GCOOH และ APTMS-GCOOH มีโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน โดย GCOOH จะสังเกตเห็นว่าแผ่นบางมีการซ้อนกันเป็นชั้นหนาและแน่นมากกว่า APTMS-GCOOH ที่แผ่นบางมีการแยกชั้นกันมากกว่าเมื่อเทียบกับ GCOOH แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงพื้นผิวของ GCOOH ด้วยสารเชื่อมประสาน APTMS จะเกิดพันธะโควาเลนต์ (Covalent bonding) บน GCOOH และปฏิกิริยา

ควบแน่น (Condensation reaction) ระหว่างโมเลกุลของ APTMS บนแผ่น GCOOH ทำให้เกิดการขัดขวางการเกิดการซ้อนกันของโครงสร้างกราฟีน ซึ่งเป็นไปตามงานวิจัยของ Duxin Li และคณะ [30] งานวิจัยของ Xin Liu และคณะ [41] และงานวิจัยของ Sepideh Pourhashema และคณะ [42]

ตารางที่ 4.4 ภาพ SEM ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH

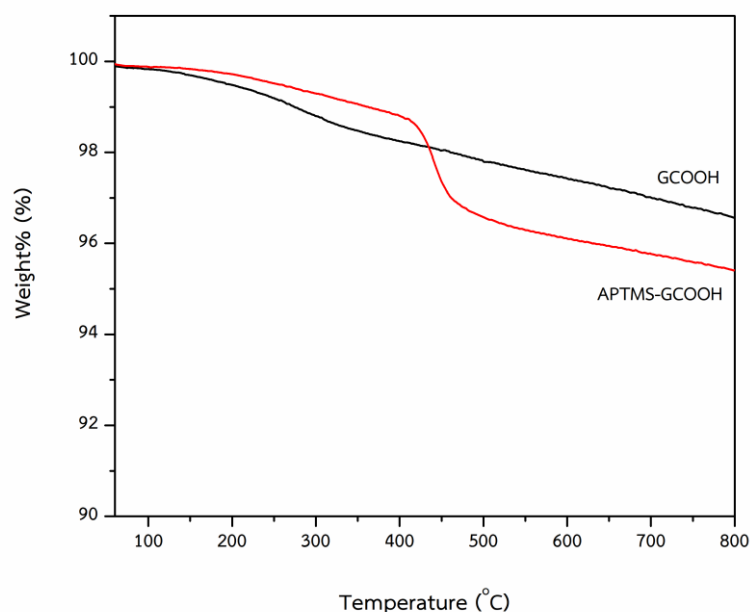
Sample	กำลังขยาย 10,000 เท่า	กำลังขยาย 50,000 เท่า
GCOOH		
APTMS-GCOOH		

4.1.5 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนและการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค

Thermogravimetric analysis (TGA)

การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของ GCOOH และ APTMS-GCOOH ทดสอบในช่วงอุณหภูมิเริ่มต้น 50 °C จนถึง 800 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยให้ความร้อนที่อัตรา 20 °C/min จากผลการทดลองดังที่แสดงในภาพที่ 4.4 และตารางที่ 4.5 พบว่า GCOOH และ APTMS-GCOOH มีการสลายตัวเพียงชั้นเดียวอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 200-500 °C โดยอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว (T_{onset}) ของ APTMS-GCOOH คือ 423.22 °C สูงกว่า GCOOH คือ 376.47 °C แสดงให้เห็นว่า

APTMS-GCOOH ที่ได้รับการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานจะมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า GCOOH เนื่องจากในโครงสร้างของ APTMS-GCOOH ประกอบด้วยพันธะของ Si-O-Si และ Si-O-C ทำให้ต้องใช้พลังงานความร้อนมากขึ้นในการสลายพันธะเหล่านี้ การสลายตัวทางความร้อนของ GCOOH และ APTMS-GCOOH เกิดจากการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยธาตุออกซิเจน เช่น หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Hydroxyl) และหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (Carbonyl) กลายเป็น CO และ CO₂ โดย APTMS-GCOOH มีปริมาณการสลายตัว (Weight loss) คือ 3.76% มีค่ามากกว่า GCOOH ที่มีปริมาณการสลายตัว (Weight loss) คือ 2.21% เนื่องจาก APTMS มีการสลายตัวทางความร้อนของสารอินทรีย์บนพื้นผิวของ GCOOH ซึ่งเป็นไปตามงานวิจัยของ Duxin Li และคณะ [30] และ Celina Maria Damian และคณะ [43] เหลือเพียงกราฟที่เป็นสารอินทรีย์ที่มีเสถียรภาพทางความร้อนสูง



ภาพที่ 4.4 TGA Thermogram ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH

ตารางที่ 4.5 ข้อมูลจาก Thermogravimetric analysis ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH

Sample	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{end} (°C)	Weight loss (%)	Residual (%)
GCOOH	376.47	499.4	498.57	2.21	97.79
APTMS-GCOOH	423.22	442.51	471.19	3.76	96.24

4.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11 และ PA11/GCOOH

เมื่อทำการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH ได้แก่ 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% ด้วยเครื่อง Twin-screw extruder และขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder ฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ได้จะนำมาศึกษาผลของปริมาณกราฟีนและสภาวะการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มที่มีต่อความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิว และสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH

4.2.1 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว (Surface resistance meter)

การศึกษาความต้านทานไฟฟ้าที่ผิวของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ด้วยเครื่องทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว โดยจะทดสอบค่าความต้านทานไฟฟ้าที่บริเวณผิวของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ขณะทำการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder โดยแสดงผลการทดสอบดังตารางที่ 4.6 จากผลการทดสอบ พบว่า ความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11 คือ $\sim 10^{12}$ ohms/sq เมื่อนำค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวที่ได้มาเทียบกับตารางที่ 4.7 ที่แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ผิวที่บอกถึงสภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุจากเครื่อง Surface resistance meter พบว่า ฟิล์ม PA11 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าแบบฉนวน เมื่อทำการเติม GCOOH 0.5 และ 1.0 wt% ลงใน PA11 แล้วปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ (1.0, 1.3, 1.6 และ 1.9 m/min) จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11/GCOOH0.5 และ PA11/GCOOH1.0 เท่ากัน คือ $\sim 10^{12}$ ohms/sq ซึ่งแสดงสภาพการนำไฟฟ้าแบบฉนวนเช่นเดียวกับฟิล์ม PA11 เมื่อเพิ่มปริมาณ GCOOH และเพิ่มความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นมากขึ้น พบว่า ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ผิวของฟิล์ม PA11/GCOOH มีค่าลดลงอยู่ในช่วง $\sim 10^{11} - 10^{10}$ ohms/sq ซึ่งแสดงสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น โดยฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 เมื่อทำปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้นจาก 1.0 ถึง 1.9 m/min พบว่า เมื่อปริมาณการเติม GCOOH เท่ากัน ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นจะมีผลต่อค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ผิวของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 อย่างเด่นชัด เนื่องจาก GCOOH มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตามแนวแรงดึงของเครื่อง Cast film extruder ซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM ดังที่แสดงในตารางที่ 4.8 ทำให้ GCOOH สามารถสร้างเส้นทางการนำไฟฟ้า (Conductive path) ได้ ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวมีค่าลดลง

ตารางที่ 4.6 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH

Sample	Surface resistivity (ohms/sq)
PA11-1.0	$\sim 10^{12}$
PA11-1.3	$\sim 10^{12}$
PA11-1.6	$\sim 10^{12}$
PA11-1.9	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH0.5-1.0	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH0.5-1.3	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH0.5-1.6	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH0.5-1.9	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH1.0-1.0	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH1.0-1.3	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH1.0-1.6	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH1.0-1.9	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH2.0-1.0	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH2.0-1.3	$\sim 10^{11}$
PA11/GCOOH2.0-1.6	$\sim 10^{11}$
PA11/GCOOH2.0-1.9	$\sim 10^{11}$
PA11/GCOOH4.0-1.0	$\sim 10^{10}$
PA11/GCOOH4.0-1.3	$\sim 10^{10}$
PA11/GCOOH4.0-1.6	$\sim 10^{10}$
PA11/GCOOH4.0-1.9	$\sim 10^{10}$

ตารางที่ 4.7 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ผิวที่บอกถึงสภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุจากเครื่อง Surface resistance meter

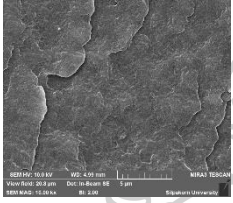
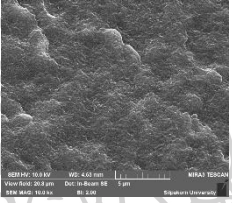
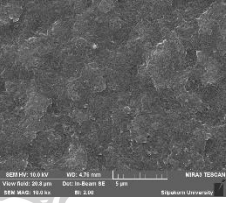
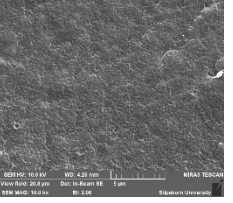
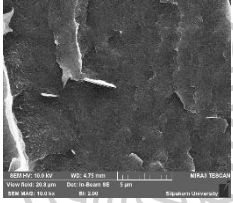
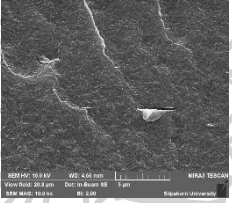

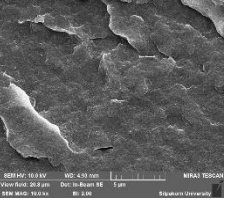
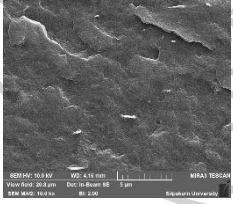
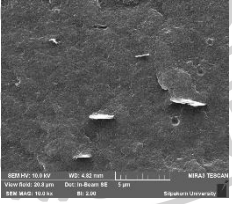
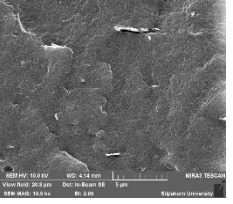
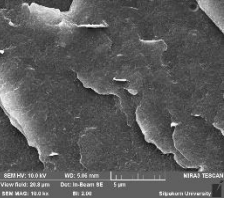
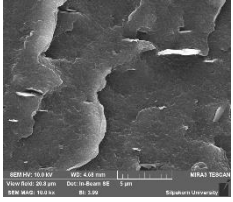
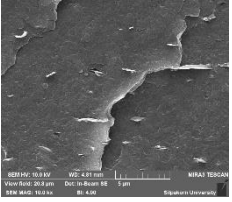
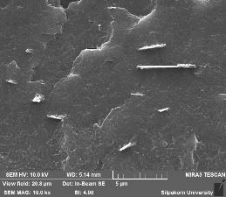
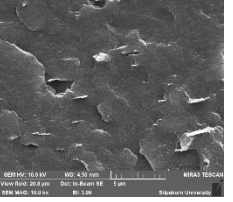
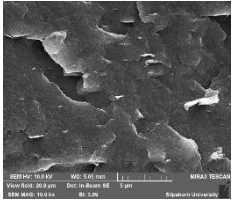
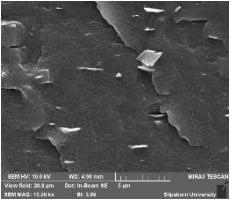
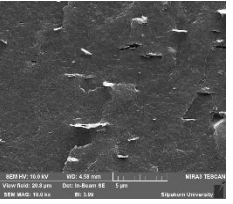
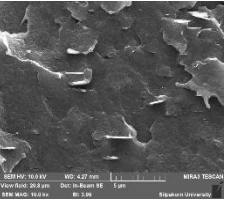
สภาพการนำไฟฟ้า	Surface resistivity (ohms/sq)
Conductive	$\leq 2 \times 10^5$
Static dissipative	$\geq 3 \times 10^5$ ถึง $\leq 10^9$
Insulative	$\geq 3 \times 10^9$

4.2.2 การศึกษาโครงสร้างสัณฐานด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)

การศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ได้จากการหักฟิล์มในไนโตรเจนเหลวที่กำลังขยาย 10,000 เท่า จากตารางที่ 4.8 แสดงภาพ SEM แบบตัดขวางของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ พบว่า GCOOH มีการกระจายตัวได้ดีและไม่พบการรวมกลุ่มของ GCOOH (Agglomeration) ในเนื้อพอลิเมอร์เมทริกซ์ เนื่องจากในขั้นตอนการหลอมผสมด้วยเครื่อง Twin screw extruder มีแรงเฉือน (Shear force) ช่วยให้ GCOOH เกิดการกระจายตัวในเนื้อพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ดียิ่งขึ้น [44] ในขณะที่ความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นส่งผลต่อการกระจายตัวของ GCOOH ในเนื้อพอลิเมอร์เมทริกซ์ตามแนวแรงดึงฟิล์มของเครื่อง Cast film extruder อย่างสม่ำเสมอ เมื่อเติมปริมาณ GCOOH ลงใน PA11 มากขึ้น พบว่า GCOOH กระจายตัวในเนื้อพอลิเมอร์เมทริกซ์อย่างหนาแน่นมากขึ้นเมื่อเทียบกับสูตรที่ทำการเติมปริมาณ GCOOH น้อยกว่า ในขณะที่เมื่อความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้น พบว่า GCOOH จะกระจายตัวและเรียงตัวตามทิศทางแรงดึงฟิล์มเป็นระเบียบเรียบร้อยมากขึ้น โดยจากภาพ SEM จะสังเกตเห็นรูสีขาวขุ่นที่บริเวณขอบของรอยแตกหัก แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH มีการแตกหักแบบเหนียว (Ductile) เนื่องจากเมื่อฟิล์มได้รับแรงกระแทกแล้วฟิล์มจะมีการยืดตัวก่อนที่จะแตกหัก เมื่อพิจารณาการแตกหักของฟิล์ม PA11 พบว่า พื้นผิวแตกที่มีความหยาบเห็นเป็นเนินขรุขระ และเมื่อเติม GCOOH ใน PA11 ที่ปริมาณมากขึ้น พบว่า พื้นผิวจะมีรอยแตกที่มีความเรียบมากขึ้น เนื่องจากการเติมกราฟีนจะทำให้ฟิล์ม PA11/GCOOH มีความเปราะ (Brittle) เพิ่มขึ้น โดยรอยแตกที่ได้จะมีความตื้นลึกแตกต่างกันมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าการแตกหักของฟิล์ม PA11/GCOOH เกิดขึ้นที่บริเวณรอยต่อของสองเฟส (Interphase) ระหว่าง PA11 และ GCOOH ซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM ของ GCOOH ที่มีลักษณะเป็นแผ่นเกล็ดขนาดเล็กที่มีขอบคม แสดงให้เห็นว่า

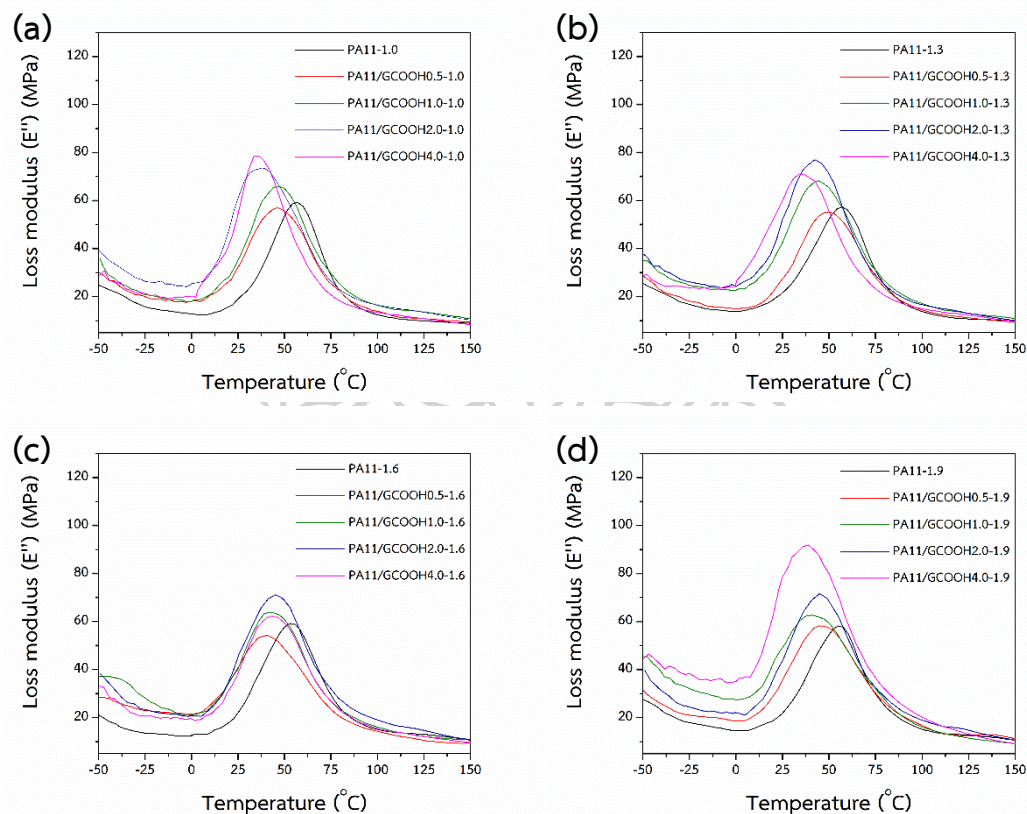
GCOOH ทำหน้าที่เป็นจุดรวมความเครียด (Stress concentration) ของฟิล์ม PA11/GCOOH ซึ่ง
เป็นไปตามวิจัยของ B.J. Rashmi และคณะ [32] และงานวิจัยของ J. Jin และคณะ [5]

ตารางที่ 4.8 ภาพ SEM แบบตัดขวางของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ความเร็วลูกกลิ้งต่าง ๆ ที่
กำลังขยาย 10,000 เท่า

Velocity (m/min)	1.0	1.3	1.6	1.9
Sample				
PA11				
PA11/GCOOH0.5				
PA11/GCOOH1.0				
PA11/GCOOH2.0				
PA11/GCOOH4.0				

4.2.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลแบบพลวัตด้วยเทคนิค DMTA (Dynamic mechanical thermal analysis)

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลแบบไดนามิกส์ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ด้วยเครื่อง Dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) โดยใช้โหมด Tension mode ที่ความถี่ 1 Hz และทดสอบที่อุณหภูมิ -50 ถึง 200 °C ด้วยอัตรา 3 °C/min จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่า Loss modulus และค่า Tan δ



ภาพที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH ต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.3 m/min (c) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.6 m/min และ (d) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min

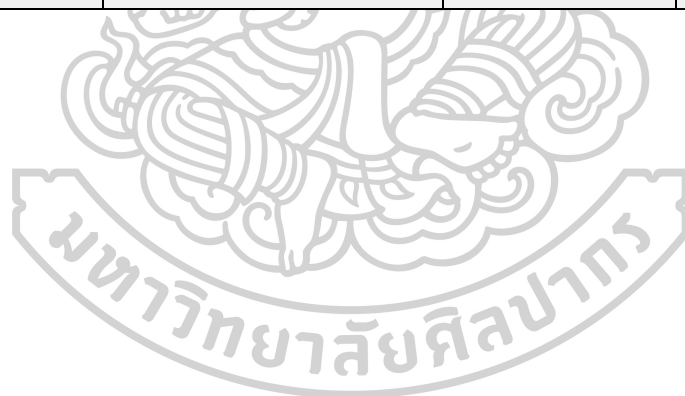
จากภาพที่ 4.5 และตารางที่ 4.9 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus (E'') กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH และการปรับความเร็ว ลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดยค่า Loss modulus (E'') เป็นค่าที่บ่งบอกถึงพลังงานที่สูญเสียหรือการเปลี่ยนรูปพลังงานในเนื้อพอลิเมอร์ แสดงการตอบสนองที่ไม่ยืดหยุ่น (Viscous) ของวัสดุ เมื่อพิจารณา อุณหภูมิช่วง 0-100 °C พบว่า ค่า Loss modulus ของฟิล์ม PA11/GCOOH สูงขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11 การเติมปริมาณ GCOOH เพิ่มขึ้นจาก 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% ทำให้ค่า Loss modulus เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าในการทำให้ฟิล์ม PA11/GCOOH เกิดการเสียรูปอย่างถาวร (Permanent deformation) จะต้องใช้แรงมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเสริมแรงด้วย GCOOH ที่เป็นอนุภาคระดับนาโนที่กระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์อย่างสม่ำเสมอ โดย GCOOH จะขัดขวางการสั่นและเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการคลายตัว (Relaxation) ช้าลง

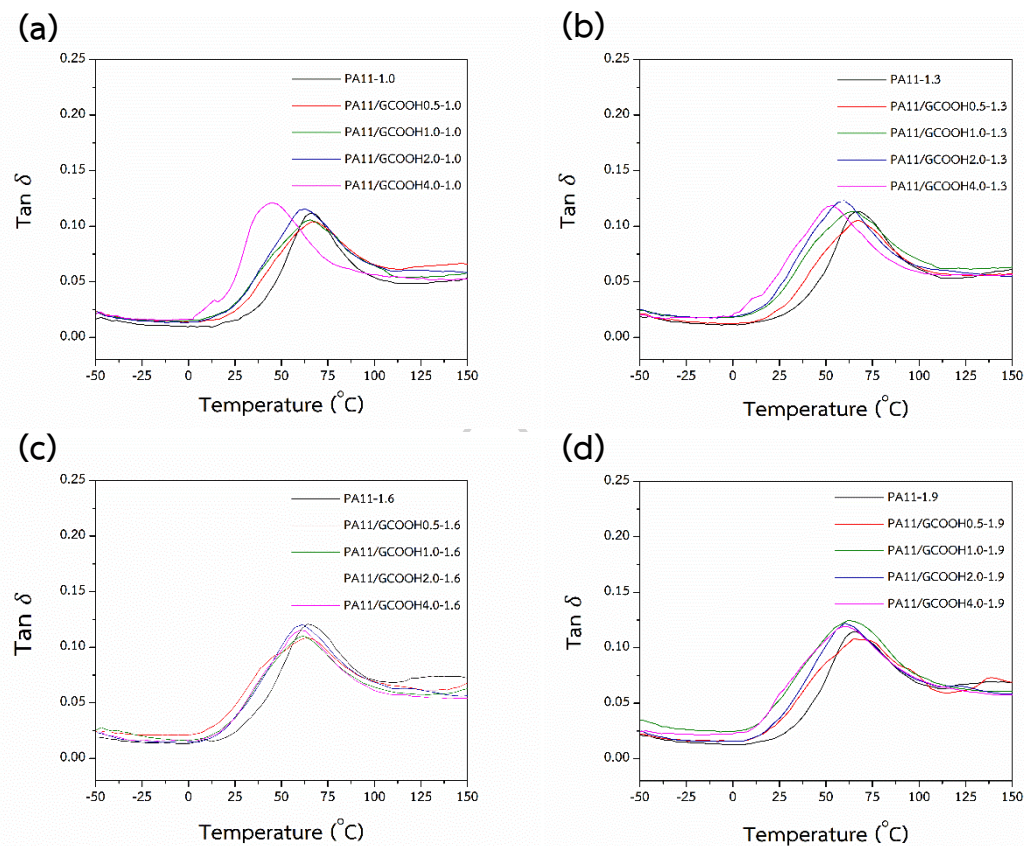
ตารางที่ 4.9 ข้อมูลจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus (E'') กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH

Chill-roll velocity (m/min)	Sample	Loss modulus (MPa)	T_g (Loss modulus) (°C)
1.0	PA11-1.0	59.21	57.2
	PA11/GCOOH0.5-1.0	45.14	49.5
	PA11/GCOOH1.0-1.0	57.05	46.1
	PA11/GCOOH2.0-1.0	65.72	47.1
	PA11/GCOOH4.0-1.0	78.58	36.4
1.3	PA11-1.3	57.34	57.2
	PA11/GCOOH0.5-1.3	55.22	50.2
	PA11/GCOOH1.0-1.3	68.30	44.2
	PA11/GCOOH2.0-1.3	77.06	42.4
	PA11/GCOOH4.0-1.3	70.98	36.7

ตารางที่ 4.9 (ต่อ) ข้อมูลจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus (E'') กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH

Chill-roll velocity (m/min)	Sample	Loss modulus (MPa)	T_g (Loss modulus) (°C)
1.6	PA11-1.6	59.19	53.1
	PA11/GCOOH0.5-1.6	54.10	41.3
	PA11/GCOOH1.0-1.6	63.79	41.9
	PA11/GCOOH2.0-1.6	71.24	45.2
	PA11/GCOOH4.0-1.6	88.77	31.0
1.9	PA11-1.9	58.25	55.0
	PA11/GCOOH0.5-1.9	58.26	44.8
	PA11/GCOOH1.0-1.9	62.65	41.0
	PA11/GCOOH2.0-1.9	69.74	49.0
	PA11/GCOOH4.0-1.9	88.77	31.0





ภาพที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $Tan \delta$ กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH ต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.3 m/min (c) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.6 m/min และ (d) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min

จากภาพที่ 4.6 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $Tan \delta$ กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH และการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดยที่บริเวณจุดพีคของ $Tan \delta$ สามารถบอกค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของพอลิเมอร์ได้ เนื่องจากในการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ไม่สามารถสังเกตค่า T_g ของ PA11 ได้ อย่างชัดเจนดังที่แสดงในภาพที่ 4.14 คือ DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 จึงต้องสังเกตค่า T_g จากจุดพีคของ $Tan \delta$ ดังที่แสดงในตารางที่ 4.10 พบว่า ฟิล์ม PA11/GCOOH ที่การเติม GCOOH ปริมาณน้อย ๆ คือ 0.5 และ 1.0 wt% จะมีค่า T_g เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11 เนื่องจากการเติม GCOOH ปริมาณน้อย ทำให้ GCOOH ขัดขวางการสั่นและเคลื่อนไหวของสายโซ่

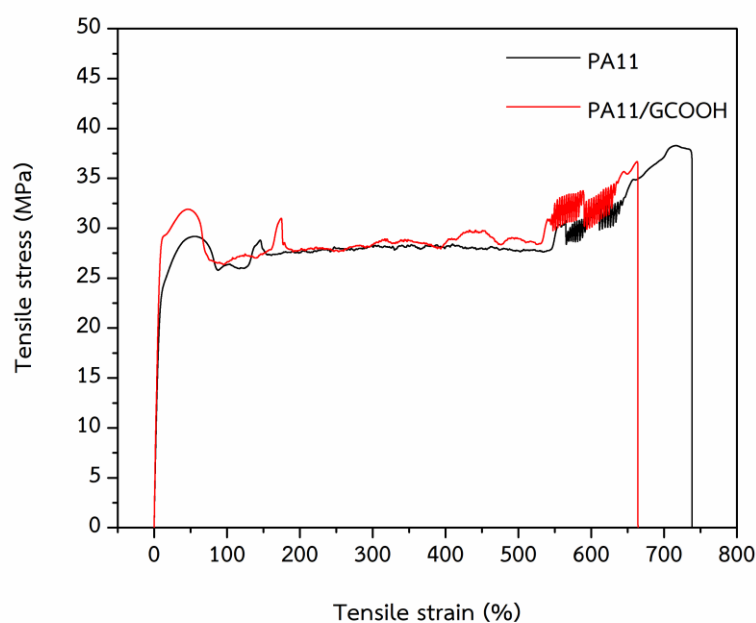
พอลิเมอร์ ส่งผลให้ค่า T_g เพิ่มขึ้น ในขณะที่การเติม GCOOH ปริมาณมากขึ้นเป็น 2.0 และ 4.0 wt% จะมีค่า T_g ลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11 อีกทั้งเมื่อความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้นจาก 1.0 และ 1.9 m/min ค่า T_g มีแนวโน้มลดลงด้วย เนื่องจากการเติม GCOOH ซึ่งเป็นอนุภาคระดับนาโนลงในพอลิเมอร์เมทริกซ์ ทำให้เกิด Free volume ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ในระบบเพิ่มขึ้น [1, 33] และอาจจะเป็นผลมาจาก GCOOH เป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) จะช่วยเหนี่ยวนำให้พอลิเมอร์เกิดการตกผลึก และความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นที่เพิ่มขึ้น สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตามแนวแรงดึงของเครื่อง Cast film extruder ทำให้โครงสร้างที่เป็นผลึกมีจำนวนมากขึ้น ส่วนโครงสร้างที่เป็นอสัณฐานมีจำนวนน้อยลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mohammed Iqbal Shueb และคณะ [33] ที่ทำการเตรียมวัสดุนาโนคอมพอสิตระหว่าง PA66 กับ Graphene nanoplatelet (GNP) พบว่า เมื่อเติมปริมาณ GNP ลงใน PA66 เพิ่มขึ้น จะทำให้ค่า T_g ลดลง เนื่องจากการเติมกราฟีนที่เป็นอนุภาคนาโน (Nanoparticle) อาจทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเกิดการเลื่อนผ่าน (Slip) บนระนาบกราฟีนที่มีพื้นผิวเรียบง่ายขึ้น

ตารางที่ 4.10 ค่า T_g จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\tan \delta$ กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH

Sample	T_g (ค่า $\tan \delta$) ($^{\circ}\text{C}$)			
	Chill-roll velocity (m/min)			
	1.0	1.3	1.6	1.9
PA11	65.5	65.7	64.1	63.3
PA11/GCOOH0.5	66.4	67.2	66.9	64.7
PA11/GCOOH1.0	68.4	67.1	66.6	65.4
PA11/GCOOH2.0	66.1	64.0	61.5	60.1
PA11/GCOOH4.0	49.8	53.8	57.2	51.8

4.2.4 การทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบสมบัติการดึงยืด (Tensile testing)

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบสมบัติการดึงยืดของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% ให้อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นคงที่ 80 °C และปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0 และ 1.9 m/min ด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D882 ใช้ขนาด Load cell 5 kN ความเร็วในการดึงขึ้นงาน 50 mm/min จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH โดยจะพิจารณาค่าความสามารถในการต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุ (Young's modulus) และค่าความเค้นแรงดึงที่เปอร์เซ็นต์การยืดตัว 400% (Tensile stress at elongation 400%)



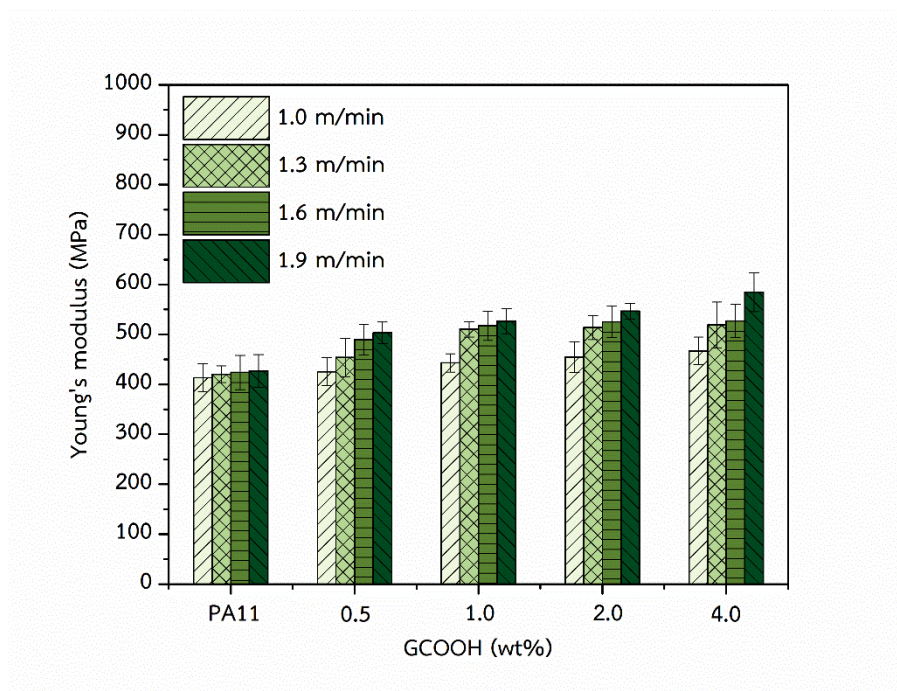
ภาพที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง Stress-และ Strain ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH

จากภาพที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Stress และ Strain ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ในช่วง Tensile strain ประมาณ 100-200% จะสังเกตเห็น Double yielding เกิดขึ้น เมื่อทำการทดสอบดึงยืดฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ไปสักพักจะสังเกตเห็นขึ้นงานทดสอบเกิดการดึงยืดที่บริเวณ Grip ทำให้ในช่วง Tensile strain ประมาณ 550-700% มีค่า

Tensile stress ไม่คงที่ ดังนั้นผู้วิจัยจึงทำการเลือกพิจารณาค่า Tensile stress ที่ Elongation 400% มาเปรียบเทียบกัน เนื่องจากไม่มีผลของการเกิด Double yielding และเหตุการณ์ทดสอบมีค่าค่อนข้างคงที่

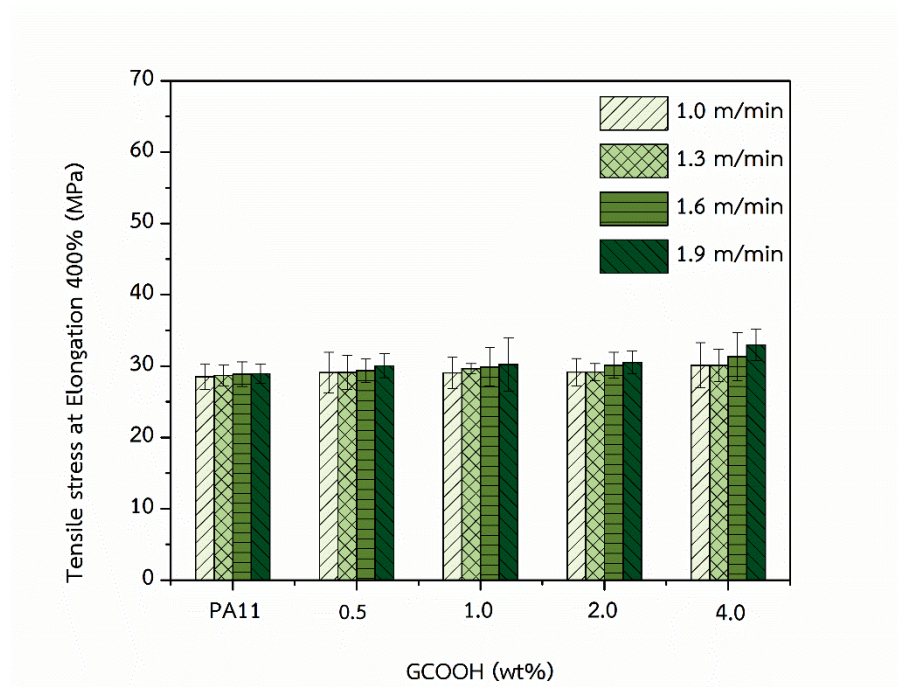
จากภาพที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเติม GCOOH และความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นต่อความสามารถในการต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุ (Young's modulus) ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH พบว่า ในช่วงแรกของการดึงยืดชิ้นงานของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH สามารถทนทานต่อแรงดึงยืดได้จนเกิดเป็น Necking และยืดออกจนชิ้นงานเกิดการขาดแยกออกจากกัน ฟิล์ม PA11 เป็นพอลิเมอร์ที่มีความเหนียวและยืดตัวได้ดี ซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM ของ PA11 ที่แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PA11 มีการแตกหักแบบเหนียว (Ductile) อย่างไรก็ตามฟิล์ม PA11/GCOOH จะมีค่า Young's modulus เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11 เมื่อทำการเติม GCOOH ปริมาณเพิ่มขึ้นจาก 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% จะทำให้ค่า Young's modulus เพิ่มขึ้น 11.13%, 18.56%, 21.12%, และ 24.52% ตามลำดับเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11 โดย GCOOH ที่เติมลงไปมีความแข็งเกร็ง (Stiffness) มากกว่า PA11 ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรงในพอลิเมอร์เมทริกซ์ เมื่อทำการดึงยืดฟิล์ม PA11/GCOOH จะสังเกตเห็นว่าจากภาพ SEM ของ GCOOH ที่แสดงในตารางที่ 4.4 มีลักษณะเป็นแผ่นบาง ๆ ขนาดเล็กเป็นอนุภาคระดับนาโนที่กระจายตัวอยู่ในพอลิเมอร์เมทริกซ์จะเข้าไปขัดขวางการยืดตัว (Stretching) หรือการเลื่อนผ่านกัน (Slipping) ของสายโซ่พอลิเมอร์ และช่วยรับแรงดึงยืดได้มากขึ้น ทำให้การเปลี่ยนแปลงรูปร่างเมื่อได้รับแรงดึงยืดเกิดได้ยากมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Xuan Lu และคณะ [45] ที่ทำการเติมเกล็ดกราฟีน (Graphene flake) ลงใน PA12 ทำให้ค่า Young's modulus ของวัสดุคอมพอสิต Graphene/PA12 สูงขึ้นเมื่อเทียบกับ PA12 โดยเมื่อเติมกราฟีนในปริมาณมากขึ้น จะทำให้ค่า Young's modulus สูงขึ้นด้วย

เมื่อพิจารณาการปรับความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้นจาก 1.0, 1.3, 1.6 และ 1.9 m/min จะทำให้ค่า Young's modulus เพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากปริมาณผลึก (X_c) ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ได้จากการทดสอบ DSC ดังที่แสดงในตารางที่ 4.11 เมื่อปริมาณผลึกที่สูงขึ้นจะทำให้ค่า Young's modulus สูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าปริมาณผลึกมีความเกี่ยวข้องกับ ความแข็งเกร็งของพอลิเมอร์เมทริกซ์ [46]



ภาพที่ 4.8 ค่า Young's modulus ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH และการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ

ภาพที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการเติม GCOOH และความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นต่อค่าความเค้นแรงดึงที่เปอร์เซ็นต์การยืดตัว 400% (Tensile stress at elongation 400%) ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH พบว่า การเติม GCOOH ลงใน PA11 ในปริมาณเพิ่มขึ้นจาก 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% จะทำให้ค่า Tensile stress ที่ Elongation 400% เพิ่มขึ้น 2.32%, 3.33%, 3.49% และ 8.34% ตามลำดับเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11 เมื่อทำการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นในขณะขึ้นรูปฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH เพิ่มขึ้นจาก 1.0, 1.3, 1.6 และ 1.9 m/min จะสังเกตเห็นว่าค่า Tensile stress ที่ Elongation 400% เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวตามทิศทางเครื่อง Cast film extruder ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ DSC ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้น ทำให้มีปริมาณผลึกมากขึ้น ส่งผลให้พอลิเมอร์เมทริกซ์มีความแข็งแรงมากขึ้น

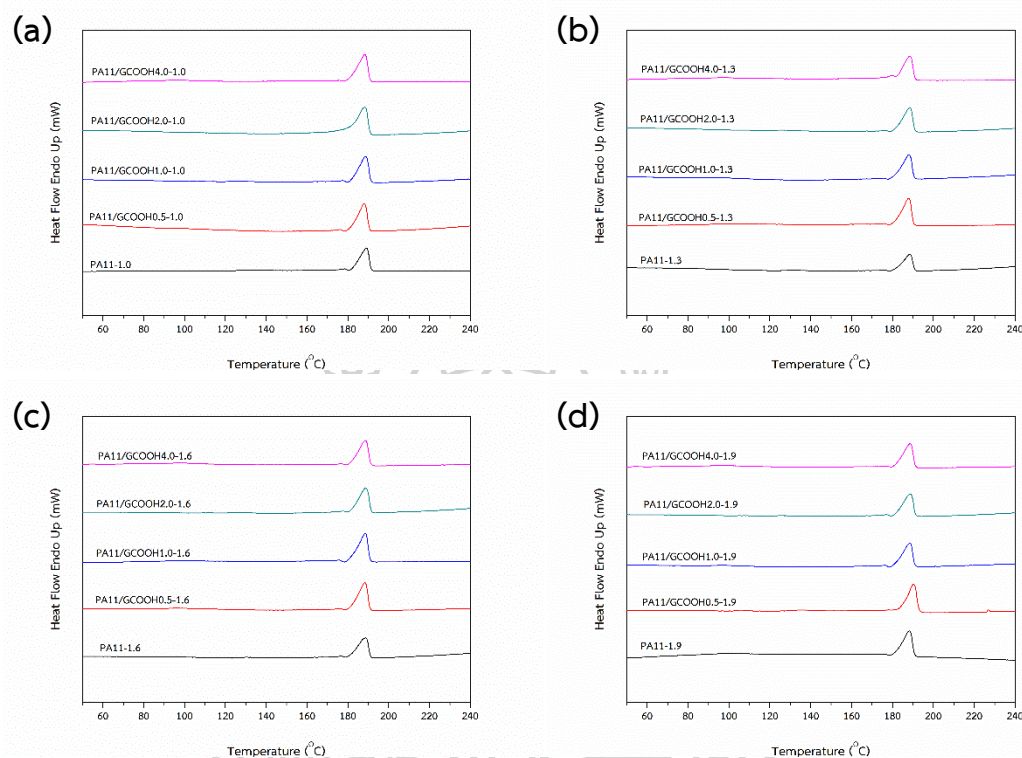


ภาพที่ 4.9 ค่า Tensile stress ที่ Elongation 400% ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH และการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ

4.2.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนและการหาปริมาณผลึกด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนและหาปริมาณผลึกของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) ในโหมด Heat-Cool-Heat ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยขั้นที่หนึ่งเป็นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 (1st Heating) เพื่อศึกษาผลของสภาวะการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder จากการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นที่มีต่ออุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) และปริมาณผลึก (X_c) และเพื่อกำจัดประวัติทางความร้อนที่เกิดจากขั้นตอนการหลอมผสมหรือขึ้นรูปชิ้นงาน จะทำการให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 30-260 °C ที่อัตราการให้ความร้อนที่ 10 °C/min ดังที่แสดงในตารางที่ 4.11 ขั้นที่สองเป็นการหล่อเย็น (Cooling) จะทำการลดอุณหภูมิจาก 260-30 °C ที่อัตราการเย็นตัวที่ 10 °C/min เพื่อศึกษาอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) และขั้นที่สามเป็นการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (2nd Heating) จะทำการให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 30-260 °C ที่อัตราการให้ความร้อนที่ 10 °C/min เพื่อศึกษาผลของปริมาณการเติม GCOOH ที่ปริมาณต่าง ๆ ที่ส่งผลอุณหภูมิการหลอมผลึก

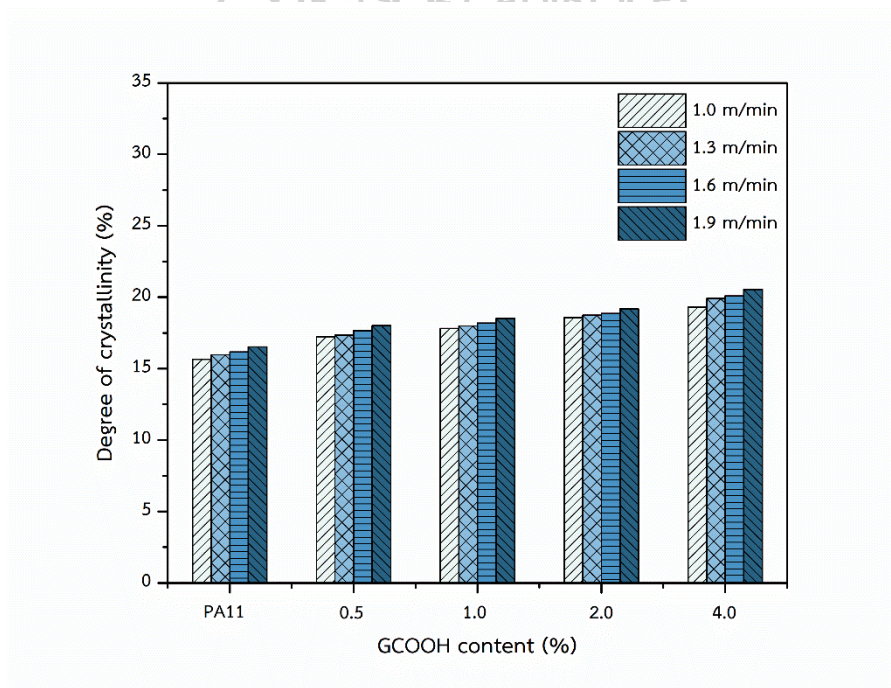
(T_m) และปริมาณผลึก (X_c) หลังจากกำจัดประวัติทางความร้อนที่เกิดจากขั้นตอนการหลอมผสมหรือขึ้นรูปชิ้นงานแล้วในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ดังที่แสดงในตารางที่ 4.12



ภาพที่ 4.10 DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH ต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.3 m/min (c) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.6 m/min และ (d) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min

จากภาพที่ 4.10 แสดงผลการทดสอบ DSC ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH ต่าง ๆ (0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt%) และการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นที่ความเร็วต่าง ๆ (1.0, 1.3, 1.6 และ 1.9 m/min) โดยให้อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นคงที่ 80 °C ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 เพื่อศึกษาผลของสภาวะการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder จากการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นที่มีต่ออุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) และปริมาณผลึก (X_c) พบว่าฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH จะมีพีค T_m เกิดขึ้นเพียง 1 พีค อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 188-190 °C เมื่อเปรียบเทียบค่า T_m ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 แสดงให้เห็นว่าการเติม GCOOH ลงใน PA11 และการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นที่เพิ่มขึ้นจะไม่ส่งผลต่อค่า T_m

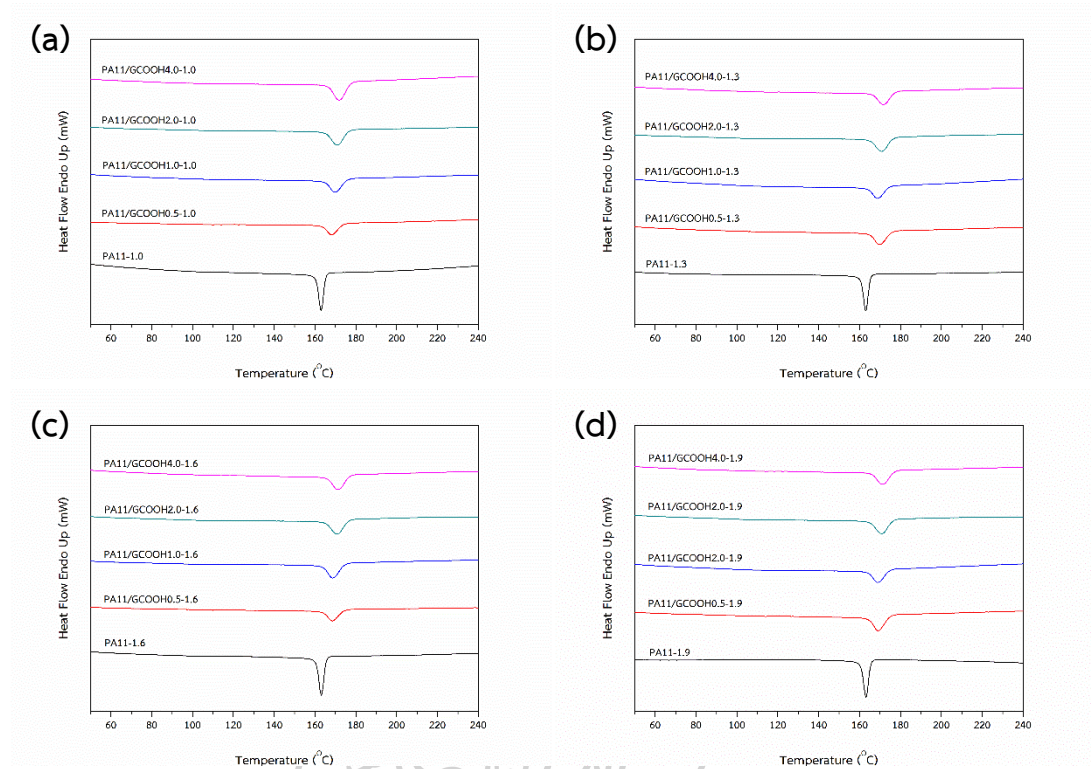
เมื่อพิจารณาปริมาณผลึก (X_c) ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH และการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นที่ความเร็วต่าง ๆ ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ดังที่แสดงในภาพที่ 4.11 พบว่า การเติม GCOOH ลงใน PA11 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจาก 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% จะทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น 9.20%, 12.69%, 17.12% และ 24.10% ตามลำดับเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11 เมื่อปรับความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้นจาก 1.0 ถึง 1.9 m/min ที่ปริมาณการเติม GCOOH เท่ากัน จะทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้น จะทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ถูกดึงยืดและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตามทิศทางแนวแรงดึงของเครื่อง Cast film extruder ส่งผลให้ฟิล์ม PA11 สามารถเกิดผลึกง่ายและมีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นมีผลต่อปริมาณผลึกของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH อย่างเห็นได้ชัด



ภาพที่ 4.11 เปรียบเทียบปริมาณผลึก (X_c) ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณ GCOOH และความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ

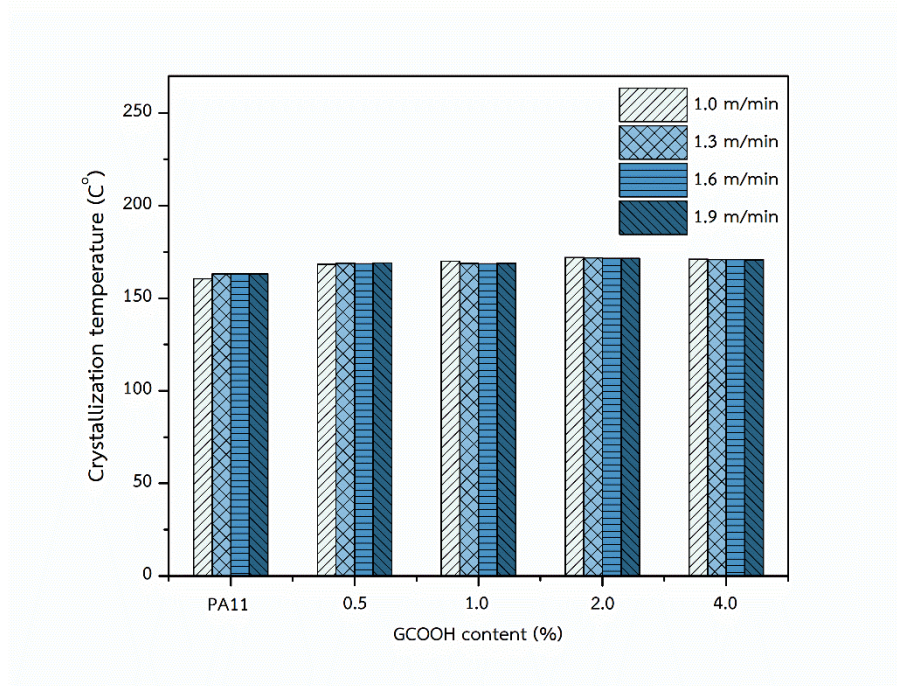
ตารางที่ 4.11 ข้อมูลจาก DSC ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH และที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ

GCOOH (wt%)	Chill-roll velocity (m/min)	Sample	T _m (°C)	ΔH _m (J/G)	X _c (%)
PA11	1.0	PA11-1.0	188.02	38.21	15.66
	1.3	PA11-1.3	188.05	38.98	15.97
	1.6	PA11-1.6	188.31	39.44	16.16
	1.9	PA11-1.9	188.35	40.32	16.53
0.5	1.0	PA11/GCOOH0.5-1.0	189.10	41.835	17.23
	1.3	PA11/GCOOH0.5-1.3	189.78	42.121	17.35
	1.6	PA11/GCOOH0.5-1.6	188.77	42.853	17.65
	1.9	PA11/GCOOH0.5-1.9	189.42	43.715	18.01
1.0	1.0	PA11/GCOOH1.0-1.0	188.78	43.011	17.81
	1.3	PA11/GCOOH1.0-1.3	188.01	43.455	17.99
	1.6	PA11/GCOOH1.0-1.6	188.54	43.929	18.19
	1.9	PA11/GCOOH1.0-1.9	188.53	44.703	18.51
2.0	1.0	PA11/GCOOH2.0-1.0	188.27	44.371	18.56
	1.3	PA11/GCOOH2.0-1.3	188.43	44.804	18.74
	1.6	PA11/GCOOH2.0-1.6	188.61	45.099	18.86
	1.9	PA11/GCOOH2.0-1.9	188.78	45.860	19.18
4.0	1.0	PA11/GCOOH4.0-1.0	188.38	45.190	19.29
	1.3	PA11/GCOOH4.0-1.3	188.44	46.643	19.91
	1.6	PA11/GCOOH4.0-1.6	188.52	47.053	20.09
	1.9	PA11/GCOOH4.0-1.9	188.55	48.099	20.53

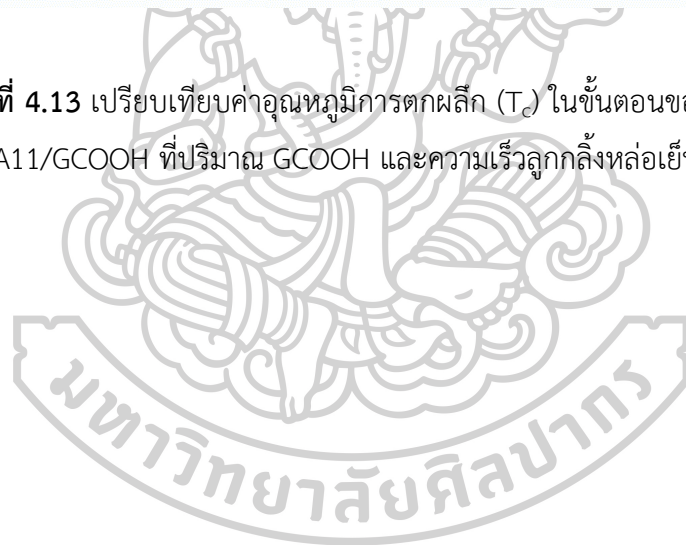


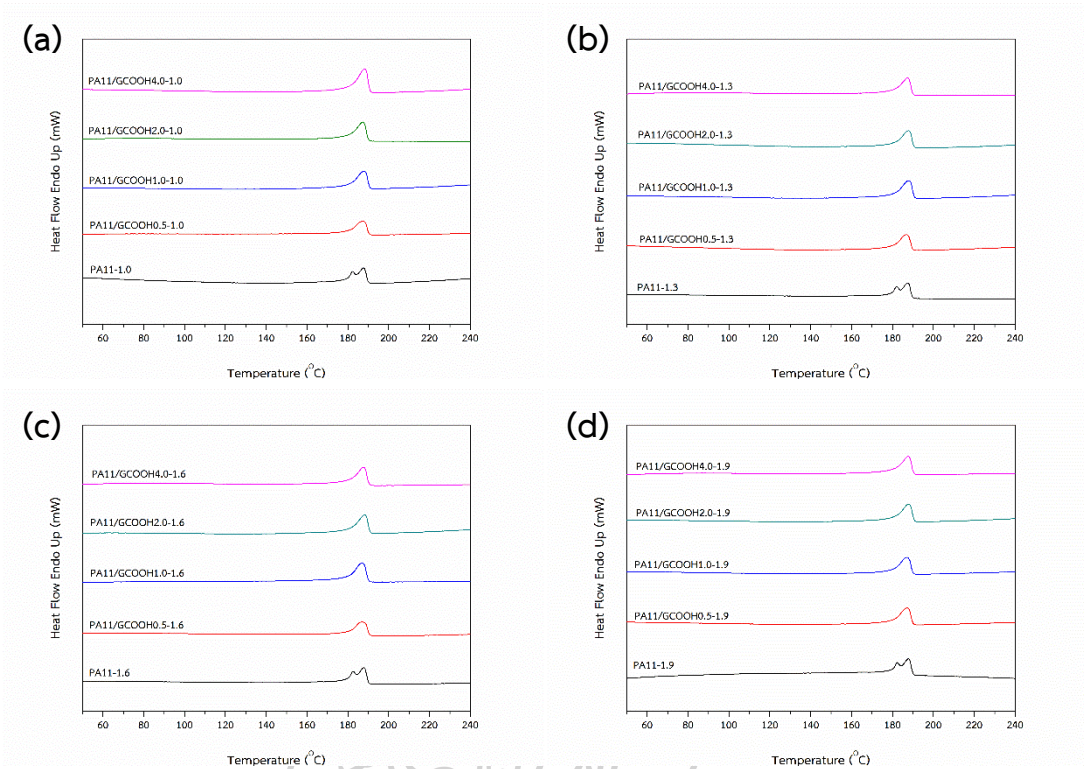
ภาพที่ 4.12 DSC thermogram ในขั้นตอนของการหล่อเย็น (Cooling) ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH ต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.3 m/min (c) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.6 m/min และ (d) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min

จากภาพที่ 4.12 และภาพที่ 4.13 แสดงผลการทดสอบ DSC ในขั้นตอนของการหล่อเย็น (Cooling) โดยอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ของฟิล์ม PA11 อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 162-163 °C และค่า T_c ของฟิล์ม PA11/GCOOH อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 167-172 °C มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11 แสดงให้เห็นว่าการเติม GCOOH ลงใน PA11 จะส่งผลให้ค่า T_c เพิ่มขึ้น เนื่องจาก GCOOH ทำหน้าที่เป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) ซึ่งจะช่วยเหนี่ยวนำให้พอลิเมอร์เกิดการตกผลึกได้อย่างรวดเร็ว [33] ส่งผลให้ฟิล์ม PA11/GCOOH มีค่า T_c สูงกว่าฟิล์ม PA11



ภาพที่ 4.13 เปรียบเทียบค่าอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ในขั้นตอนของการหล่อเย็นของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณ GCOOH และความเร็วลูกกิ่งหล่อเย็นต่าง ๆ



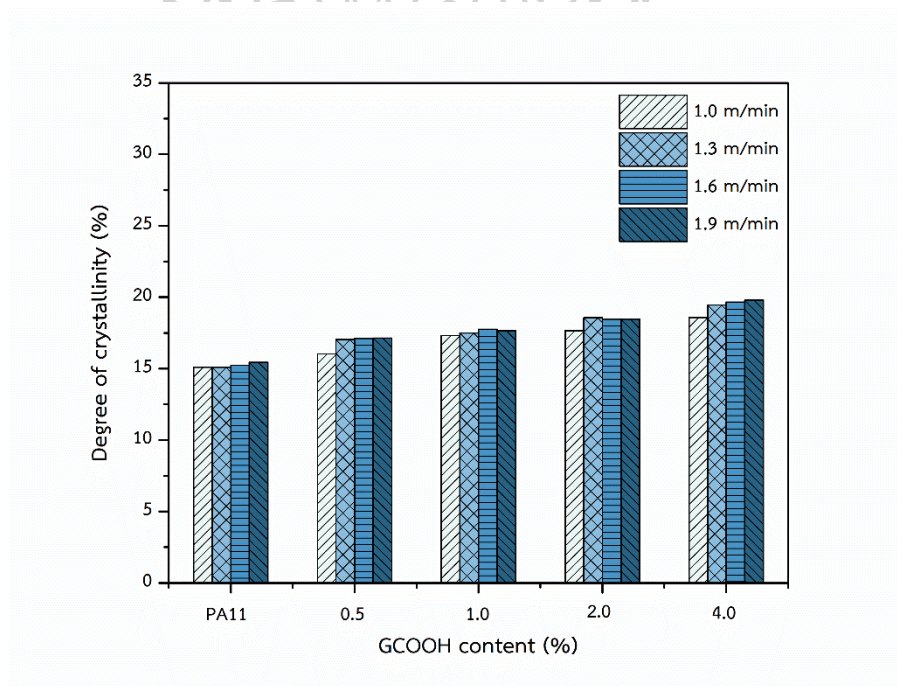


ภาพที่ 4.14 DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH ต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.3 m/min (c) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.6 m/min และ (d) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min

จากภาพที่ 4.14 และตารางที่ 4.12 แสดงผลการทดสอบ DSC ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH เพื่อศึกษาผลของการเติม GCOOH ที่ปริมาณต่าง ๆ (0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt%) ที่ส่งผลต่ออุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) และปริมาณผลึก (X_c) หลังจากกำจัดประวัติทางความร้อนที่เกิดจากขั้นตอนการหลอมผสมหรือขึ้นรูปชิ้นงานในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 แล้ว พบว่า ฟิล์ม PA11 จะมีพีคอุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) เกิดขึ้น 2 พีค อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 187-188 °C แสดงให้เห็นว่า PA11 มีผลึกอยู่ 2 รูปแบบ คือ α -form เป็นส่วนพันธะไฮโดรเจนจากสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีทิศทางสวนทางกัน (Antiparallel chain) และ γ -form เป็นส่วนพันธะไฮโดรเจนจากสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีทิศทางเดียวกัน (Parallel chain) [47] จาก DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH ต่าง ๆ จะพบ T_m เพียง 1 พีค อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 187-189 °C แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเติม GCOOH ลงใน PA11 จะทำให้รูปแบบ

ผลึกของ PA11 เปลี่ยนแปลงไปด้วย โดย GCOOH จะเหนี่ยวนำให้ PA11 เกิดผลึกเพียงรูปแบบเดียว เมื่อเปรียบเทียบค่า T_m ในขั้นตอนให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH ต่าง ๆ แสดงให้เห็นว่าการเติม GCOOH ลงใน PA11 จะไม่ส่งผลต่อค่า T_m เช่นเดียวเดียวกันกับในขั้นตอนให้ความร้อนครั้งที่ 1

เมื่อพิจารณาปริมาณผลึก (X_c) ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH ต่าง ๆ ดังที่แสดงในภาพที่ 4.15 พบว่า ปริมาณผลึกของฟิล์ม PA11/GCOOH มีค่าสูงขึ้น โดยที่การเติม GCOOH ลงใน PA11 ปริมาณเพิ่มขึ้นจาก 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% จะทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเป็น 10.65%, 15.41%, 20.19% และ 27.32% ตามลำดับเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11 แสดงให้เห็นว่าปริมาณการเติม GCOOH ลงใน PA11 มีผลต่อปริมาณผลึกของฟิล์ม PA11/GCOOH อย่างชัดเจน



ภาพที่ 4.15 เปรียบเทียบปริมาณผลึก (X_c) ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณ GCOOH และความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ

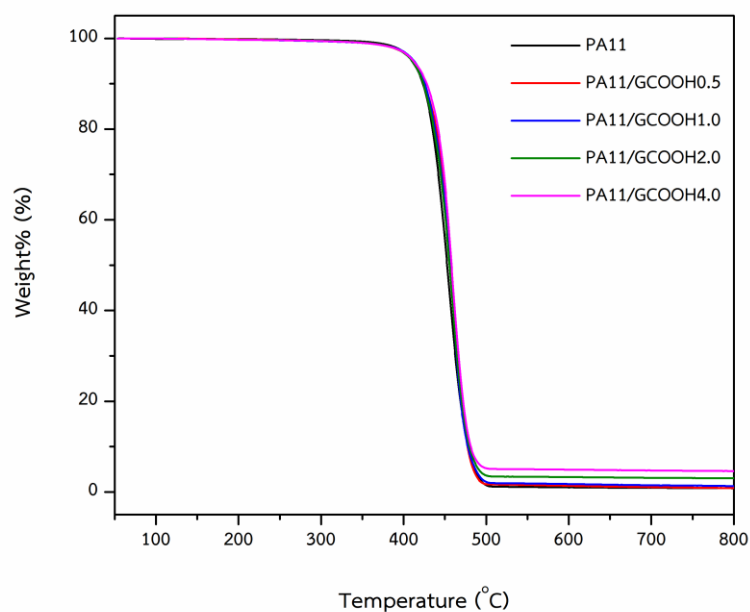
ตารางที่ 4.12 ข้อมูลจาก DSC ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 และในขั้นตอนของการหล่อเย็นของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH และที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ

GCOOH (wt%)	Chill-roll velocity (m/min)	Sample	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/G)	X_c (%)
PA11	1.0	PA11-1.0	187.68	162.91	36.82	15.09
	1.3	PA11-1.3	187.41	163.10	36.83	15.09
	1.6	PA11-1.6	187.82	163.04	37.16	15.23
	1.9	PA11-1.9	187.89	163.07	37.65	15.43
0.5	1.0	PA11/GCOOH0.5-1.0	187.61	168.25	38.92	16.03
	1.3	PA11/GCOOH0.5-1.3	187.77	168.93	41.37	17.04
	1.6	PA11/GCOOH0.5-1.6	186.81	168.58	41.55	17.11
	1.9	PA11/GCOOH0.5-1.9	188.79	169.07	41.61	17.14
1.0	1.0	PA11/GCOOH1.0-1.0	187.95	169.93	41.85	17.32
	1.3	PA11/GCOOH1.0-1.3	186.69	168.77	42.26	17.49
	1.6	PA11/GCOOH1.0-1.6	187.06	168.58	42.87	17.75
	1.9	PA11/GCOOH1.0-1.9	187.22	168.94	42.66	17.66
2.0	1.0	PA11/GCOOH2.0-1.0	188.27	171.93	42.20	17.65
	1.3	PA11/GCOOH2.0-1.3	187.77	171.76	44.38	18.56
	1.6	PA11/GCOOH2.0-1.6	188.27	171.43	44.16	18.47
	1.9	PA11/GCOOH2.0-1.9	187.79	171.42	44.14	18.46
4.0	1.0	PA11/GCOOH4.0-1.0	187.37	170.96	43.55	18.59
	1.3	PA11/GCOOH4.0-1.3	187.36	170.79	45.55	19.45
	1.6	PA11/GCOOH4.0-1.6	187.70	170.78	46.02	19.65
	1.9	PA11/GCOOH4.0-1.9	187.37	170.63	46.34	19.78

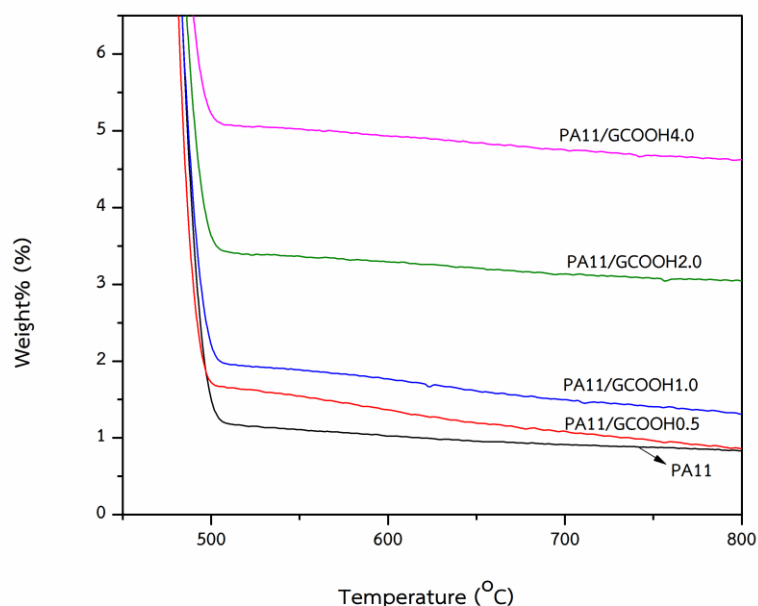
4.2.6 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนและการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค

Thermogravimetric analysis (TGA)

การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณ GCOOH 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% ทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิเริ่มต้น 50 °C จนถึง 800 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยอัตราการให้ความร้อน 20 °C/min ดังที่แสดงในภาพที่ 4.16 - ภาพที่ 4.17 และตารางที่ 4.13



ภาพที่ 4.16 TGA Thermogram ของ PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt%



ภาพที่ 4.17 TGA Thermogram ของ PA11 และ PA11/GCOOH ที่การเติมปริมาณ GCOOH 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% ที่แสดงให้เห็นปริมาณส่วนที่เหลืออยู่ (Residual)

จากผลการทดสอบ TGA พบว่า ฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH จะมีการสลายตัวทางความร้อนเพียงขั้นเดียวอยู่ในช่วง 400-500 °C เมื่อทำการเติม GCOOH ที่ 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% ลงใน PA11 จะทำให้วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH มีอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว (T_{onset}) และปริมาณส่วนที่เหลืออยู่ (Residual) คือ 1.60, 1.95, 3.39 และ 5.07% ตามลำดับ มีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ PA11 ที่มี T_{onset} คือ 429.25 °C และ Residual คือ 1.17% โดยเมื่อเพิ่มปริมาณการเติม GCOOH จะทำให้ปริมาณการสลายตัว (Weight loss) จะลดลง แสดงให้เห็นว่าวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า PA11 เนื่องจากมีการเกิดอันตรกิริยาทางกายภาพ (Physical interaction) ระหว่าง PA11 และ GCOOH และเมื่อให้ความร้อนแก่วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH พบว่า GCOOH มีค่าความจุความร้อน (Heat capacity) สูงกว่า PA11 จึงสามารถดูดซับความร้อนไว้ได้มากขึ้น ส่งผลให้วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงขึ้น จากผลการทดสอบ TGA สามารถบ่งชี้ว่า GCOOH เป็นสารตัวเติม (Filler) ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ที่ช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยงาน S.Gailwad และคณะ [3]

ตารางที่ 4.13 ข้อมูลจาก Thermogravimetric analysis (TGA) ของ PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณ GCOOH ความเข้มข้นต่าง ๆ

Sample	T _{onset} (°C)	T _{max} (°C)	T _{end} (°C)	Weight loss (%)	Residual (%)
PA11	429.25	455.01	475.43	98.83	1.17
PA11/GCOOH0.5	440.49	460.61	476.02	98.40	1.60
PA11/GCOOH1.0	439.12	460.17	474.60	98.05	1.95
PA11/GCOOH2.0	434.85	458.01	476.35	96.61	3.39
PA11/GCOOH4.0	438.87	458.60	476.50	94.93	5.07

4.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH

เมื่อทำการปรับปรุงพื้นผิวของ GCOOH ด้วย 3-(Aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) ซึ่งเป็นสารเชื่อมประสานไฮเลนที่หมู่ฟังก์ชันอะมิโน (Amino) จนได้เป็น APTMS-GCOOH จากการทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว และสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น (Chill-roll temperature) คงที่ 80 °C และทำการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น (Chill-roll velocity) ที่ความเร็วต่าง ๆ (1.0, 1.3, 1.6 และ 1.9 m/min) ในขณะที่ทำการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder พบว่า ปริมาณการเติม GCOOH ที่น้อยที่สุดที่ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวมีค่าลดลงอย่างเด่นชัด คือ ปริมาณการเติม GCOOH 2 wt% ดังนั้นในตอนี่ 3 จึงได้ทำการเลือกสัดส่วนการเติม APTMS-GCOOH 2 wt% ลงใน PA11 โดยตอนที่ 3 เป็นการศึกษาผลของการเติมสารเชื่อมประสาน APTMS ที่ส่งผลต่อความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว และสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH ขณะทำการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder จะปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0 และ 1.9 m/min และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 80 และ 110 °C อัตราส่วนผสมและสภาวะการขึ้นรูปของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH จะแสดงไว้ดังตารางที่ 3.4 และตารางที่ 3.5 ตามลำดับ

4.3.1 การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่องทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว (Surface resistance meter)

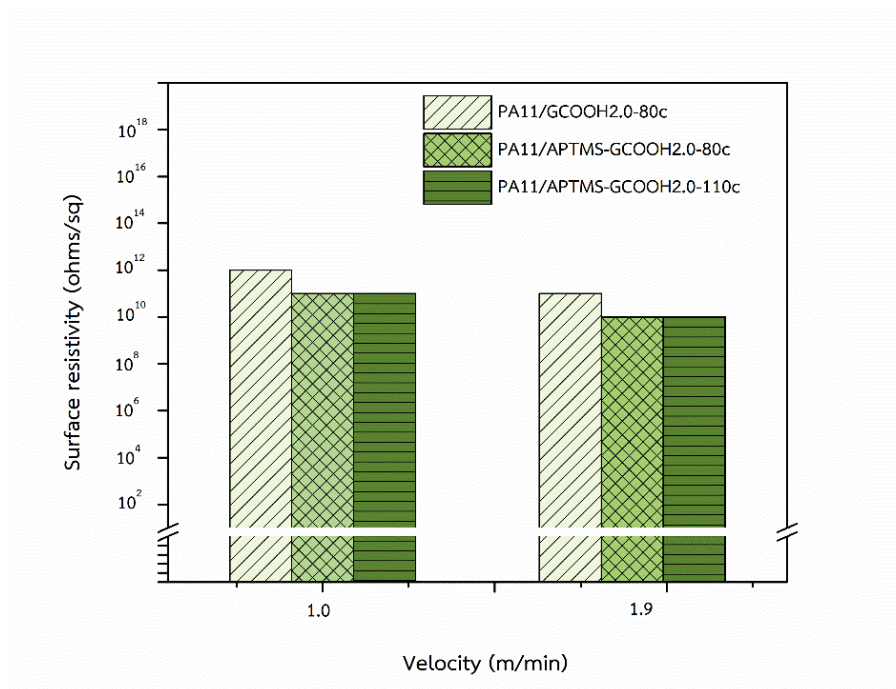
การศึกษาความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ด้วยเครื่องทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว โดยจะทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่บริเวณผิวของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ขณะทำการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder โดยแสดงผลการทดสอบดังตารางที่ 4.14 จากผลการทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว พบว่า เมื่อทำการเติม APTMS-GCOOH 2 wt% ลงใน PA11 แล้วปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0 และ 1.9 m/min ที่อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นคงที่ 80 °C จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว คือ $\sim 10^{11}$ และ $\sim 10^{10}$ ohms/sq ตามลำดับ ซึ่งมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c และ PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c ลดลงเมื่อเทียบกับการเติม GCOOH 2 wt% ลงใน PA11 ที่สภาวะการขึ้นรูปเดียวกัน ซึ่งมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0-1.0-80c และ PA11/GCOOH2.0-1.9-80c คือ $\sim 10^{12}$ และ $\sim 10^{11}$ ohms/sq ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าทำการปรับปรุงพื้นผิว GCOOH ด้วย APTMS ทำให้ปริมาณ sp^3 ของอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น ไพ-อิเล็กตรอน (π -electrons) ลดลง และไพ-คอนจูเกต (π -conjugated) ไม่ต่อเนื่องกัน ส่งผลให้ APTMS-GCOOH นำไฟฟ้าได้ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค Raman แต่เนื่องจากบนพื้นผิวของ APTMS-GCOOH มีหมู่ฟังก์ชันอะมิโน ($-NH_2$) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR ที่แสดงในภาพที่ 4.1 โดย APTMS-GCOOH สามารถเกิด Interaction กับ PA11 ได้ดีขึ้น ทำให้ APTMS-GCOOH สามารถกระจายตัวและผสมเข้ากันได้ดีขึ้นในเนื้อพอลิเมอร์เมทริกซ์ ทำให้ความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวลดลง ส่งผลให้ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 มีค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำกว่า PA11/GCOOH2.0 สามารถนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น

ตารางที่ 4.14 ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ

Sample	Chill-roll temperature (°C)	Chill-roll velocity (m/min)	Surface resistivity (ohms/sq)
PA11/GCOOH2.0-1.0-80c	80	1.0	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH2.0-1.9-80c		1.9	$\sim 10^{11}$
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c	80	1.0	$\sim 10^{11}$
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c		1.9	$\sim 10^{10}$
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c	110	1.0	$\sim 10^{11}$
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c		1.9	$\sim 10^{10}$

จากภาพที่ 4.18 เมื่อเปรียบเทียบฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่างกัน คือ 1.0 และ 1.9 m/min แต่อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเท่ากัน พบว่า ที่อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 °C ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c คือ $\sim 10^{10}$ ohms/sq มีค่าน้อยกว่าฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c ที่ $\sim 10^{11}$ ohms/sq และที่อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น 110 °C ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของ PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c คือ $\sim 10^{10}$ ohms/sq มีค่าน้อยกว่าฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c ที่ $\sim 10^{11}$ ohms/sq แสดงให้เห็นว่าความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวลดลง เนื่องจาก APTMS-GCOOH มีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตามทิศแนวแรงดึงของเครื่อง Cast film extruder สามารถสร้างเส้นทางการนำไฟฟ้า (Conductive path) ได้มากขึ้น ทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวลดลง

อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเท่ากัน แต่อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่างกัน คือ 80 และ 110 °C พบว่า ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวไม่เปลี่ยนแปลง คือ $\sim 10^{11}$ และ $\sim 10^{10}$ ohms/sq ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น ไม่ส่งผลต่อค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว



ภาพที่ 4.18 เปรียบเทียบค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ

4.3.2 การศึกษาโครงสร้างพื้นฐานด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM)

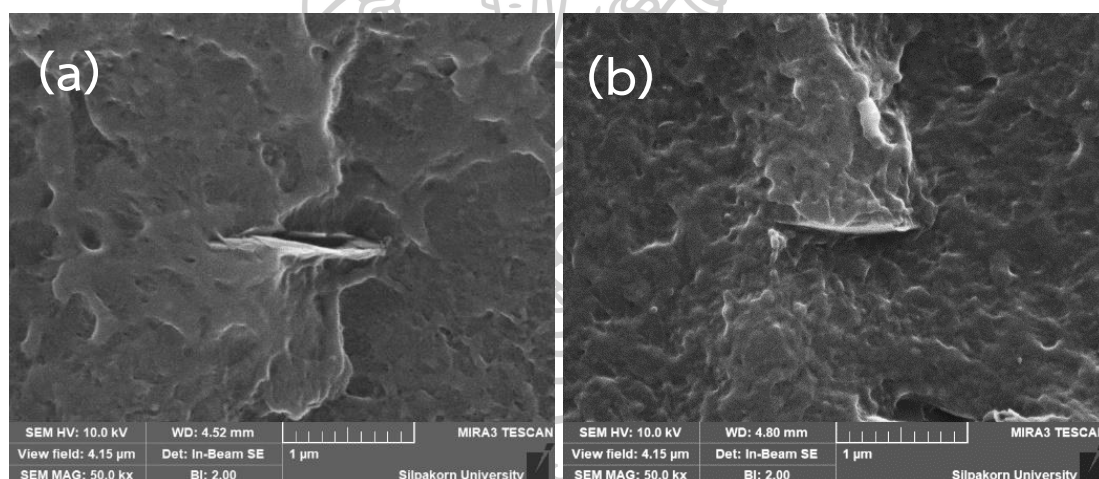
การศึกษาโครงสร้างพื้นฐานวิทยาของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ได้จากการหักฟิล์มในไนโตรเจนเหลวที่กำลังขยาย 10,000 เท่า จากตารางที่ 4.15 แสดงภาพ SEM แบบตัดขวางของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งต่าง ๆ พบว่า GCOOH และ APTMS-GCOOH กระจายตัวอย่างเป็นระเบียบในพอลิเมอร์เมทริกซ์ตามทิศทางแนวแรงดึงของเครื่อง Cast film extruder เมื่อทำการเติม GCOOH และ APTMS-GCOOH ในปริมาณที่เท่ากัน 2 wt% จะสังเกตเห็นว่าฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 จะมีพื้นผิวแตกหักที่มีความเรียบมากกว่าฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่มีพื้นผิวหยาบเป็นเนินขรุขระ แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 มีความเปราะ (Brittle) มากขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 โดยการปรับปรุงพื้นผิว GCOOH ด้วย APTMS จะช่วยปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างพื้นผิว APTMS-GCOOH กับ PA11 ได้ดีขึ้น เนื่องจาก APTMS-GCOOH มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) มาก ซึ่งเป็นคุณสมบัติของของแข็งที่เป็นพื้นที่ผิวรวมของวัสดุต่อหน่วยมวลหรือปริมาตร โดยหมู่ฟังก์ชันอะมิโนที่อยู่ในสารเชื่อมประสาน APTMS

จะสามารถทำลายแรง Van der waal ของอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอนบนระนาบของ GCOOH และเกิดพันธะโคเวเลนต์กับ PA11 [44]

ตารางที่ 4.15 ภาพ SEM แบบตัดขวางของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

Sample	Chill-roll Temp (°C)	Chill-roll velocity (m/min)	
		1.0	1.9
PA11/GCOOH2.0	80		
PA11/APTMS-GCOOH2.0	80		
PA11/APTMS-GCOOH2.0	110		

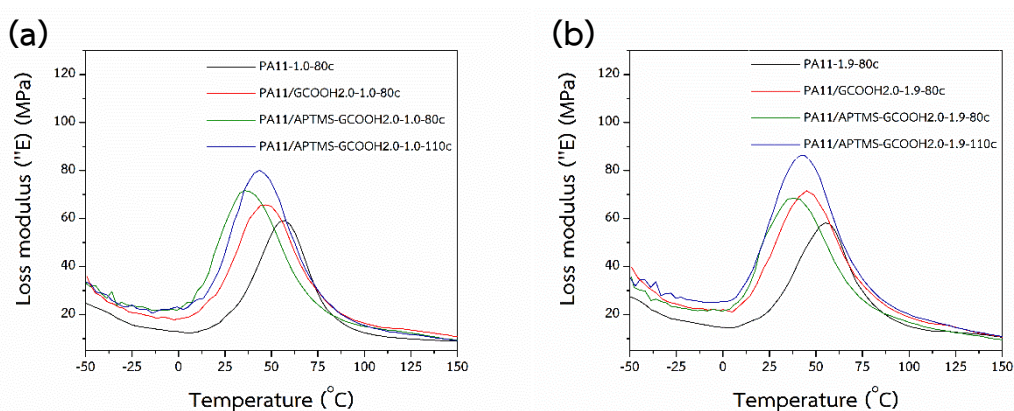
จากภาพที่ 4.19 เมื่อเปรียบเทียบภาพ SEM แบบตัดขวางของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 พบว่า ทั้งฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 จะมีกราฟีนฝังและกระจายตัวอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์เมทริกซ์ เมื่อทำการหักฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 จะสังเกตเห็นว่าเกิดช่องว่างบริเวณ PA11 และ GCOOH เนื่องจากแผ่น GCOOH ที่ซ้อนกันเป็นชั้นหนาที่กระจายตัวอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์เมทริกซ์เกิดการเลื่อนหลุดออกจากชั้น GCOOH และ PA11 แสดงให้เห็นว่าการยึดติดระหว่างพื้นผิวของ PA11 และ GCOOH ไม่แข็งแรง ในขณะที่ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 จะสังเกตเห็นว่าแผ่น APTMS-GCOOH มีลักษณะเป็นแผ่นบางกว่า GCOOH และการยึดติดระหว่างพื้นผิวของ PA11 และ APTMS-GCOOH มีความแข็งแรงมากขึ้นเมื่อเทียบกับ GCOOH เนื่องจาก APTMS-GCOOH เป็นกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วย APTMS ซึ่งเป็นสารเชื่อมประสานที่มีหมู่อะมิโน และเกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนบนพื้นผิว APTMS-GCOOH และหมู่ฟังก์ชันเอไมด์ (Amide) ที่อยู่ในสายโซ่ PA11 [41]



ภาพที่ 4.19 ภาพ SEM แบบตัดขวางของฟิล์ม (a) PA11/GCOOH2.0 และ (b) PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่กำลังขยาย 50,000 เท่า

4.3.3 การทดสอบสมบัติเชิงกลแบบพลวัตด้วยเทคนิค DMTA (Dynamic mechanical thermal analysis)

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลแบบไดนามิกส์ของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ด้วยเครื่อง Dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) โดยใช้โหมด Tension mode ที่ความถี่ 1 Hz และทดสอบที่อุณหภูมิ -50 ถึง 200 °C ด้วยอัตรา 3 °C/min จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่า Loss modulus และค่า Tan δ



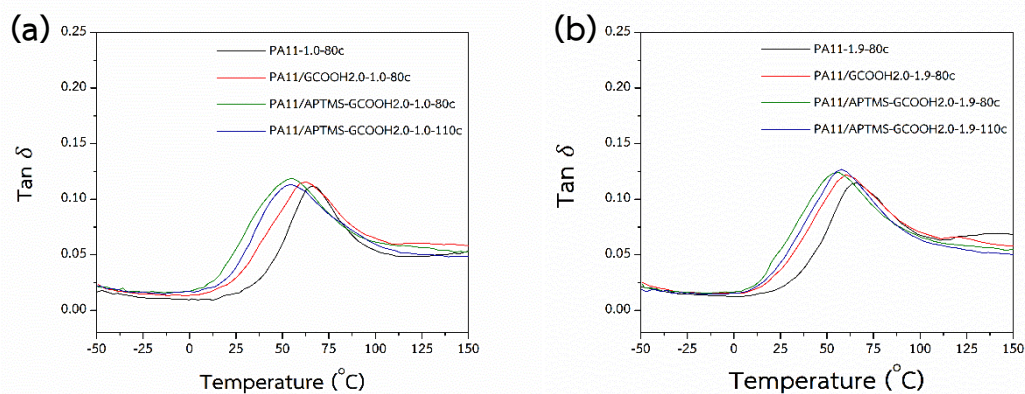
ภาพที่ 4.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และ (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min

จากภาพที่ 4.20 และตารางที่ 4.16 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus (E'') กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ทำการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0 และ 1.9 m/min และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 80 และ 110 °C เมื่อพิจารณาอุณหภูมิช่วง 0-100 °C พบว่า ค่า Loss modulus ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 สูงขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 เป็นผลมาจากการปรับปรุงพื้นผิวของ GCOOH ด้วย APTMS ซึ่งเป็นสารเชื่อมประสานไฮเลกซ์ที่มีหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (-NH₂) สามารถเพิ่ม Interaction และปรับปรุงการยึดเกาะระหว่าง APTMS-GCOOH กับ PA11 ให้ดีขึ้น ทำให้เมื่อให้แรงกับฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 สามารถกระจายพลังงานได้ดีขึ้น โดย APTMS-GCOOH จะขัดขวางการสั่นและเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ที่อยู่รอบ ๆ APTMS-GCOOH เกิดการ

คลายตัว (Relaxation) ซ้ำลง [48] แสดงให้เห็นว่าในการทำให้ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 เกิดการเสียรูปแบบถาวร (Permanent deformation) จะต้องใช้แรงมากกว่าฟิล์ม PA11/GCOOH2.0

ตารางที่ 4.16 ข้อมูลจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Loss modulus (E'') กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0

Sample	Loss modulus (MPa)	Tg (Loss modulus) (°C)
PA11/GCOOH2.0-1.0-80c	65.72	47.1
PA11/GCOOH2.0-1.9-80c	69.74	49.0
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c	71.65	35.6
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c	68.41	38.6
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c	80.14	43.6
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c	86.35	43.8



ภาพที่ 4.21 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Tan δ กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิสูงถึงหล่อเย็นต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และ (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min

จากภาพที่ 4.21 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า T_g กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ทำการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0 และ 1.9 m/min และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 80 และ 110 °C เมื่อสังเกตค่า T_g จากจุดพีคของ $\tan \delta$ ดังที่แสดงในตารางที่ 4.17 พบว่า ที่สภาวะการขึ้นรูปทั้งความเร็วลูกกลิ้งและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเดียวกัน การเติม APTMS-GCOOH ลงใน PA11 จะมีค่า T_g น้อยกว่าการเติม GCOOH โดยฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-110c จะมีค่า T_g ต่ำที่สุด รองมาคือฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-80c และ PA11/GCOOH2.0-80c ตามลำดับ เนื่องจากการปรับปรุงพื้นผิวของ GCOOH ด้วย APTMS ซึ่งเป็นสารเชื่อมประสานไฮเลกซ์ที่มีหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (-NH₂) จะทำให้โครงสร้างของ APTMS-GCOOH มีความเกาะกันมากขึ้น เมื่อเติม APTMS-GCOOH ลงใน PA11 ทำให้ APTMS-GCOOH กระจายตัวอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์เมทริกซ์ เกิด Free volume ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์จากโครงสร้างของ APTMS-GCOOH ที่เกาะกันเพิ่มขึ้น นอกจากนี้อาจเป็นผลมาจากในขั้นตอนการปรับปรุงพื้นผิว GCOOH ด้วยสารเชื่อมประสาน APTMS อาจมี Free silane หลงเหลืออยู่ใน APTMS-GCOOH เมื่อนำ APTMS-GCOOH ไปผสมกับ PA11 อาจทำให้ Free silane ไปแทรกตัวอยู่ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้ Free volume ระหว่างสายโซ่เพิ่มมากขึ้น ค่า T_g ลดลงสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yan-Jun Wan และคณะ [48] ที่ทำการปรับปรุง Graphene oxide ด้วยสารเชื่อมประสานไฮเลกซ์ชนิด 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane (GPTMS) ที่เติมลงใน Epoxy และทำให้ค่า T_g ของวัสดุคอมพอสิต Silane-f-Go/Epoxy ลดลงเมื่อเทียบกับการเติม Graphene oxide ที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวลงใน Epoxy

ตารางที่ 4.17 ค่า T_g จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\tan \delta$ กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0

Sample	T_g ($\tan \delta$) (°C)	
	Chill-roll velocity (m/min)	
	1.0	1.9
PA11/GCOOH2.0-80c	66.1	60.1
PA11/APTMS-GCOOH2.0-80c	55.4	56.7
PA11/APTMS-GCOOH2.0-110c	54.6	55.0

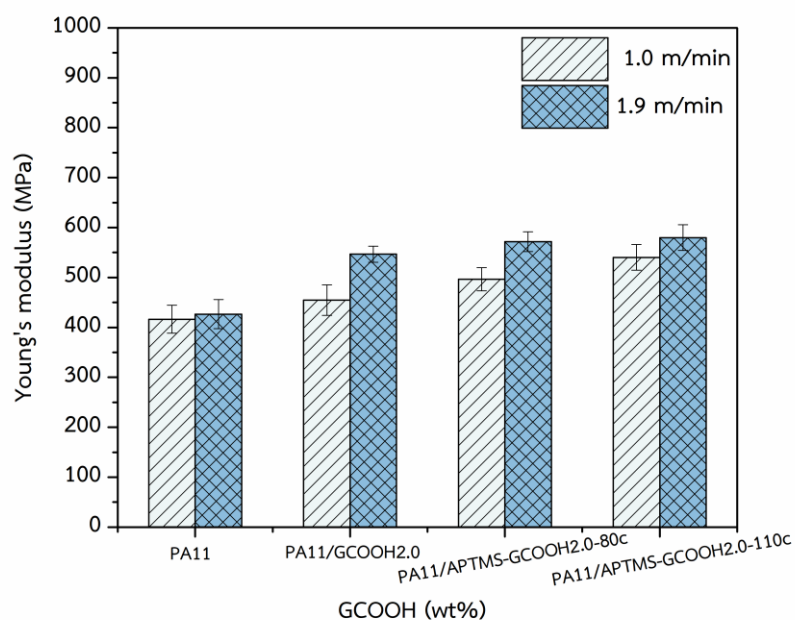
4.3.4 การทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบสมบัติการดึงยืด (Tensile testing)

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบสมบัติการดึงยืดของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ปริมาณการเติม APTMS-GCOOH 2 wt% ด้วยเครื่อง Universal testing machine ตามมาตรฐาน ASTM D882 ใช้ขนาด Load cell 5 kN ความเร็วในการดึงขึ้นงาน 50 mm/min จากผลการทดสอบแสดงให้เห็นถึงพฤติกรรมของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ทำการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ (1.0 และ 1.9 m/min) และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ (80 และ 110 °C) โดยจะพิจารณาค่าความสามารถในการต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุ (Young's modulus) และค่าความเค้นแรงดึงที่เปอร์เซ็นต์การยืดตัว 400% (Tensile stress at elongation 400%)

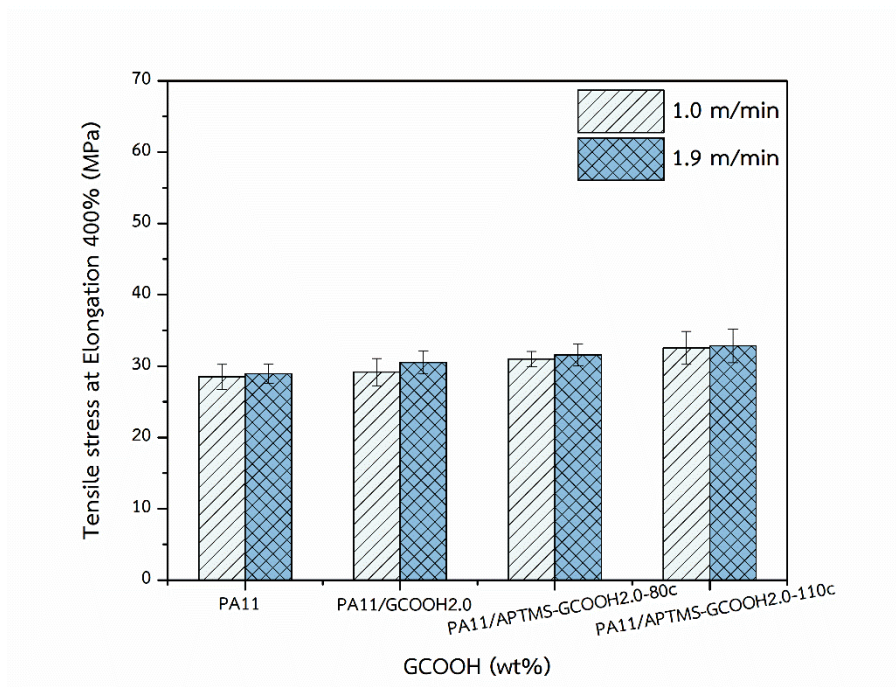
ภาพที่ 4.22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็นต่อความสามารถในการต้านทานต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุ (Young's modulus) และภาพที่ 4.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็นต่อค่าความเค้นแรงดึงที่เปอร์เซ็นต์การยืดตัว 400% (Tensile stress at elongation 400%) ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ปริมาณการเติม GCOOH และ APTMS-GCOOH 2 wt% เมื่อทำการเปรียบเทียบชนิดของกราฟีนคือ GCOOH และ APTMS-GCOOH ที่เติมลงใน PA11 ที่สภาวะการขึ้นรูปฟิล์มเดียวกัน คือ ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 และ 1.9 m/min และอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 °C พบว่า ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c และ PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c จะมีค่า Young's modulus เพิ่มขึ้น 9.20% และ 4.59% ตามลำดับ และค่า Tensile stress ที่ Elongation 400% เพิ่มขึ้น 1.52% และ 2.75% ตามลำดับเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 แสดงให้เห็นว่าการปรับปรุงพื้นผิว GCOOH ด้วย APTMS จะช่วยปรับปรุงการยึดเกาะระหว่างพื้นผิว APTMS-GCOOH กับ PA11 ได้ดีขึ้น ทำให้ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 สามารถรับแรงดึงยืดและต้านทานการเสียรูปได้เพิ่มขึ้นด้วย การเติม APTMS-GCOOH ลงใน PA11 จะทำให้เกิดการถ่ายโอนพลังงานผ่านพันธะโคเวเลนต์ที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชัน -OH และ -NH₂ ระหว่าง APTMS-GCOOH และ PA11 [44] ซึ่งสอดคล้องกับภาพ SEM ที่แสดงในตารางที่ 4.15 และภาพที่ 4.19 พบว่า ฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 จะสังเกตเห็นช่องว่างระหว่าง GCOOH และ PA11 ได้อย่างชัดเจน นำไปสู่การแตกหักของชิ้นงาน

เมื่อเปรียบเทียบสภาวะการขึ้นรูปจากการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น (1.0 และ 1.9 m/min) และอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น (80 และ 110 °C) พบว่า ค่า Young's modulus และ

Tensile stress ที่ Elongation 400% ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c และ PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c มีค่าสูงกว่าฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c และ PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าสมบัติเชิงกลจากการทดสอบสมบัติการดึงยึดทั้งค่า Young's modulus และ Tensile stress ที่ Elongation 400% ของวัสดุนาโนคอมพอสิตจะขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของกราฟีนและการยึดเกาะระหว่างกราฟีนและพอลิเมอร์เมทริกซ์ [49] โดยการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้น จะทำให้ APTMS-GCOOH และสายโซ่พอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบตามแนวแรงดึงของเครื่อง Cast film extruder มีปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น สามารถถ่ายโอนพลังงานไปยังผลึกในพอลิเมอร์เมทริกซ์ได้ และอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นส่งผลต่อการเย็นตัวของพอลิเมอร์เมทริกซ์ เมื่ออุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่ำ ทำให้พอลิเมอร์เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ขนาดของ Spherulite จะมีขนาดเล็กและปริมาณผลึกต่ำ ในขณะที่ถ้าให้พอลิเมอร์เย็นตัวลงอย่างช้า ๆ ขนาดของ Spherulite จะมีขนาดใหญ่ [46, 49] ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ DSC แสดงในตารางที่ 4.18 ที่อัตราการเย็นตัวของพอลิเมอร์ช้า ๆ จะมีปริมาณผลึกมาก



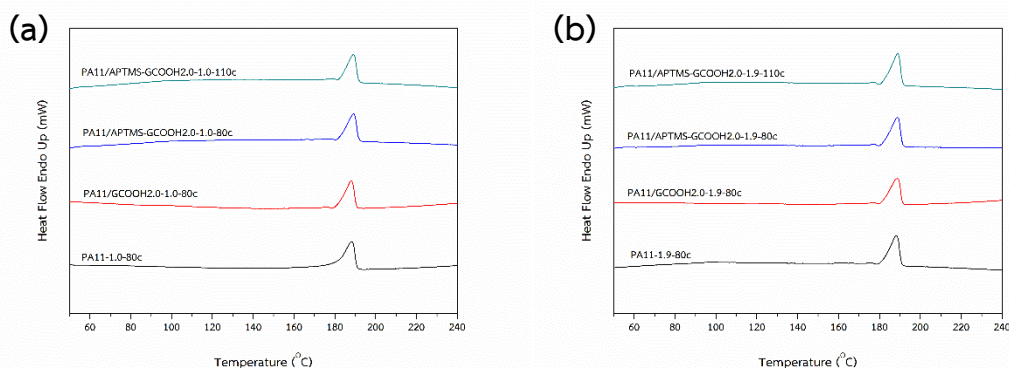
ภาพที่ 4.22 ค่า Young's modulus ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ



ภาพที่ 4.23 ค่า Tensile stress ที่ Elongation 400% ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ

4.3.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนและการหาปริมาณผลึกด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนและหาปริมาณผลึกของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH ที่ปริมาณการเติม APTMS-GCOOH 2wt% ด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC) ในโหมด Heat-Cool-Heat ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อศึกษาผลของสภาวะการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder จากการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและศึกษาผลของปริมาณการเติม GCOOH ที่ปริมาณต่าง ๆ ที่มีต่ออุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) และปริมาณผลึก (X_c) ดังที่แสดงในตารางที่ 4.18 และตารางที่ 4.19

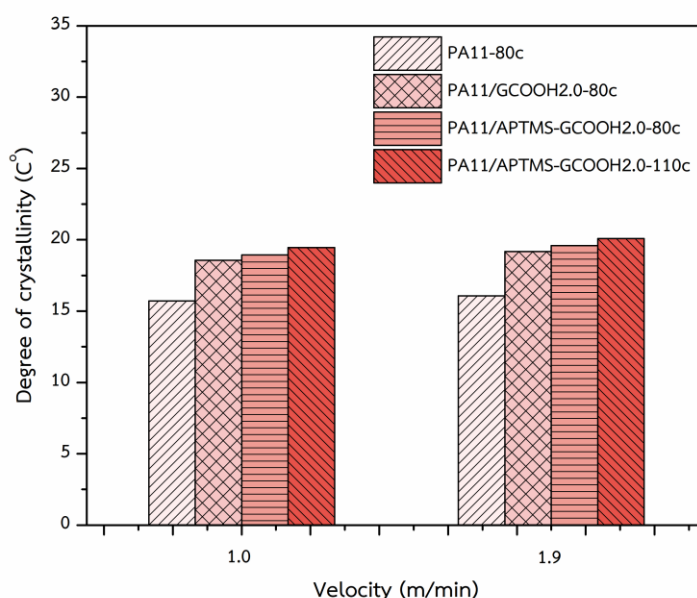


ภาพที่ 4.24 DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และ (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min

จากภาพที่ 4.24 แสดงผลการทดสอบ DSC ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ (1.0 และ 1.9 m/min) และ ปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ (80 และ 110 °C) ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 เพื่อศึกษาผลของสภาวะการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder จากการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ ที่มีต่ออุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) และปริมาณผลึก (X_c) พบว่า ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 จะมีพีค T_m เกิดขึ้นเพียง 1 พีค อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 188-190 °C ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิเดียวกับฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH2.0 ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 เมื่อเปรียบเทียบค่า T_m ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 แสดงให้เห็นว่าการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ จะไม่ส่งผลต่อค่า T_m

เมื่อพิจารณาปริมาณผลึก (X_c) ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ดังที่แสดงในจากภาพที่ 4.25 เมื่อการเติม APTMS-GCOOH ลงใน PA11 ปริมาณ 2 wt% แล้วทำการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0 และ 1.9 m/min โดยให้อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นคงที่ (80 และ 110 °C) พบว่า ปริมาณผลึก (X_c) ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c และ PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c คือ 18.93% และ 19.46% ตามลำดับ และฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c และ PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c คือ 19.59% และ 20.09% ตามลำดับ การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้น จะทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น เนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ถูกดึงยืดและมีการ

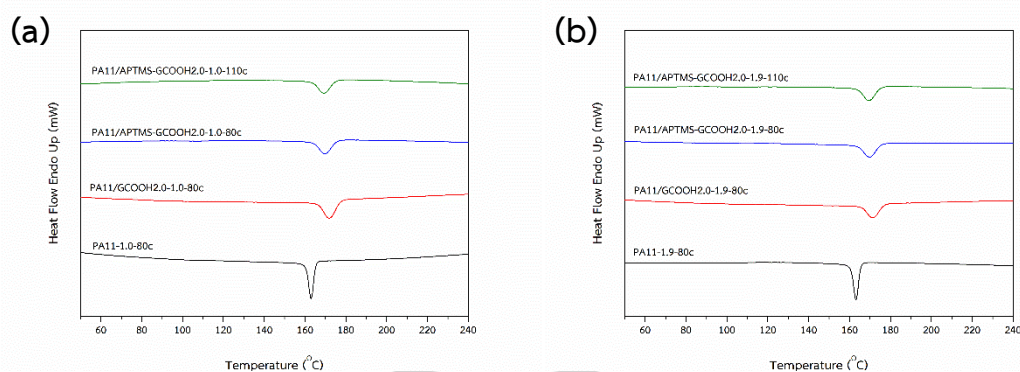
จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบตามทิศทางแนวแรงดึงของเครื่อง Cast film extruder ในขณะที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 80 และ 110 °C แล้วให้ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นคงที่ (1.0 และ 1.9 m/min) พบว่า การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นสูงขึ้น จะทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน เนื่องจากอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นที่เปลี่ยนแปลงไปจะส่งผลต่ออัตราการเย็นตัว (Cooling rate) และการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ โดยลูกกลิ้งหล่อเย็นที่อุณหภูมิสูงกว่า จะทำให้พอลิเมอร์มีการเย็นตัวอย่างช้า ๆ สายโซ่พอลิเมอร์มีเวลาในการเคลื่อนไหว (Mobility) และจัดเรียงตัวใหม่ (Rearrangement) อย่างเป็นระเบียบตามทิศทางแนวแรงดึงของเครื่อง Cast film extruder ได้มากขึ้น มีโอกาสที่พอลิเมอร์จะเกิดเป็นผลึกมากกว่าลูกกลิ้งหล่อเย็นที่อุณหภูมิต่ำกว่า อีกทั้งการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นที่เพิ่มขึ้น อาจเกิด Fully stress ในสายโซ่พอลิเมอร์และเมื่อปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นให้สูงขึ้นด้วย อัตราการเย็นตัวจะช้าลง ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์อาจเกิดการคลายตัว (Relaxation) สามารถเคลื่อนไหวและจัดเรียงตัวใหม่ได้ แสดงให้เห็นว่าความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น ส่งผลต่อปริมาณผลึกของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0



ภาพที่ 4.25 เปรียบเทียบปริมาณผลึก (X_c) ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของ PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 และ 1.9 m/min และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 และ 110 °C

ตารางที่ 4.18 ข้อมูลจาก DSC ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH 2wt% และที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิหล่อเย็นต่าง ๆ

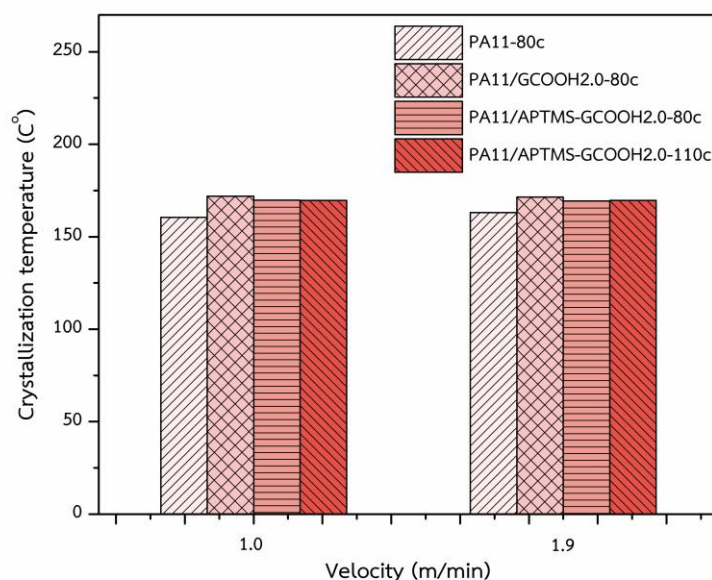
Chill-roll velocity (m/min)	Chill-roll temperature (°C)	Sample	T _m (°C)	ΔH _m (J/G)	X _c (%)
1.0	80	PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c	189.18	45.268	18.93
	110	PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c	189.17	46.832	19.59
1.9	80	PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c	188.85	46.539	19.46
	110	PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c	188.81	48.046	20.09



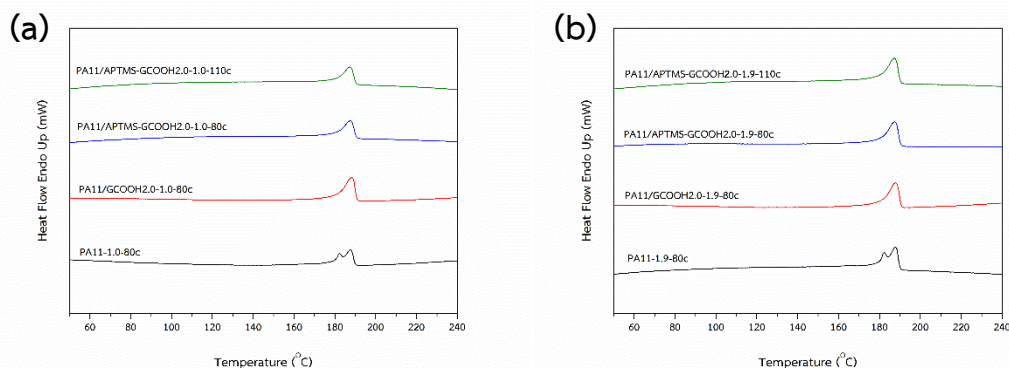
ภาพที่ 4.26 DSC thermogram ในขั้นตอนของการหล่อเย็น (Cooling) ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และ (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min

จากภาพที่ 4.26 และภาพที่ 4.27 แสดงผลการทดสอบ DSC ในขั้นตอนของการหล่อเย็น (Cooling) ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ (1.0 และ 1.9 m/min) และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ (80 และ 110 °C) โดยอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 169-170 °C

มีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 ที่มีค่า T_c อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 167-172 °C แต่อย่างไรก็ตามค่า T_c ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 ยังคงมีค่า T_c มากกว่าฟิล์ม PA11 แสดงให้เห็นว่าการเติม APTMS-GCOOH ลงใน PA11 จะส่งผลให้ค่า T_c ลดลงเมื่อเทียบกับการเติม GCOOH ลงใน PA11 เนื่องจาก APTMS ซึ่งเป็นสารเชื่อมประสานที่อยู่บนพื้นผิว GCOOH จะไปขัดขวางการเคลื่อนไหวของสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการจัดเรียงตัวให้เป็นระเบียบได้ยากมากขึ้น ส่งผลให้ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 มีค่า T_c น้อยกว่าฟิล์ม PA11/GCOOH2.0



ภาพที่ 4.27 เปรียบเทียบค่าอุณหภูมิการตกผลึก (T_c) ในขั้นตอนของการหล่อเย็นของ PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 และ 1.9 m/min และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 และ 110 °C

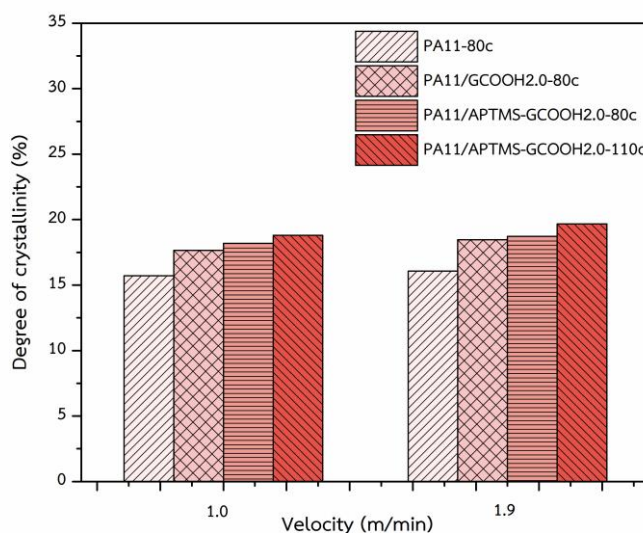


ภาพที่ 4.28 DSC thermogram ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ โดย (a) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และ (b) ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min

จากภาพที่ 4.28 และภาพที่ 4.29 แสดงผลการทดสอบ DSC ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ (1.0 และ 1.9 m/min) และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ (80 และ 110 °C) ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 เพื่อศึกษาผลของการเติม APTMS-GCOOH ปริมาณ 2 wt% ที่มีต่ออุณหภูมิการหลอมผลึก (T_m) และปริมาณผลึก (X_c) หลังจากกำจัดประวัติทางความร้อนที่เกิดจากขั้นตอนการหลอมผสมหรือขึ้นรูปชิ้นงานในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 แล้ว พบว่า ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 จะมีพิกัด T_m อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 187-188 °C ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิเดียวกันกับฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH2.0 ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 จาก DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 จะพบพิกัด T_m เพียง 1 พิกัด ในขณะที่ฟิล์ม PA11 จะมีพิกัด T_m เกิดขึ้น 2 พิกัด แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเติม APTMS-GCOOH ลงใน PA11 จะทำให้รูปแบบผลึกของ PA11 เกิดผลึกเพียงรูปแบบเดียวเช่นเดียวกันกับการเติม GCOOH ลงใน PA11 เมื่อเปรียบเทียบค่า T_m ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 แสดงให้เห็นว่าการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นต่าง ๆ จะไม่ส่งผลต่อค่า T_m เช่นเดียวกันกับในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1

เมื่อพิจารณาปริมาณผลึก (X_c) ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ปริมาณการเติม GCOOH และ APTMS-GCOOH 2 wt% เท่ากัน ดังที่แสดงในภาพที่ 4.29 เมื่อปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min และอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นที่ 80 °C ให้เท่ากัน

พบว่า ปริมาณผลึกของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c มีค่ามากกว่าฟิล์ม PA11/GCOOH2.0-1.0-80c และ PA11-1.0-80c คือ 18.18%, 17.65% และ 15.72% ตามลำดับ และเมื่อปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.9 m/min และอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นที่ 80 °C ปริมาณผลึกของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c มีค่ามากกว่าฟิล์ม PA11/GCOOH2.0-1.9-80c และ PA11-1.9-80c คือ 18.71%, 18.46% และ 16.07% ตามลำดับ โดยที่การเติม GCOOH และ APTMS-GCOOH ลงใน PA11 ที่อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นที่ 80 °C และความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 m/min จะทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเป็น 12.27% และ 15.67% ตามลำดับเมื่อเทียบกับปริมาณผลึกของฟิล์ม PA11 ส่วนที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.9 m/min จะทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเป็น 14.84% และ 19.55% ตามลำดับเมื่อเทียบกับปริมาณผลึก PA11 แสดงให้เห็นการเติม APTMS-GCOOH ว่า GCOOH ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันอะมิโน (-NH₂) คือ APTMS มีผลต่อปริมาณผลึกมากกว่าการเติม GCOOH ลงใน PA11 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lin Sang และคณะ [49] ที่การเติมเส้นใยคาร์บอน (Carbon fiber) ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสาน 3-Aminopropyltriethoxy silane ลงใน PA6 แล้วทำให้มีปริมาณผลึกมากกว่าเมื่อเทียบกับการเติมเส้นใยคาร์บอนลงใน PA6



ภาพที่ 4.29 เปรียบเทียบปริมาณผลึก (X_c) ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของ PA11, PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่การปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น 1.0 และ 1.9 m/min และปรับอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็น 80 และ 110 °C

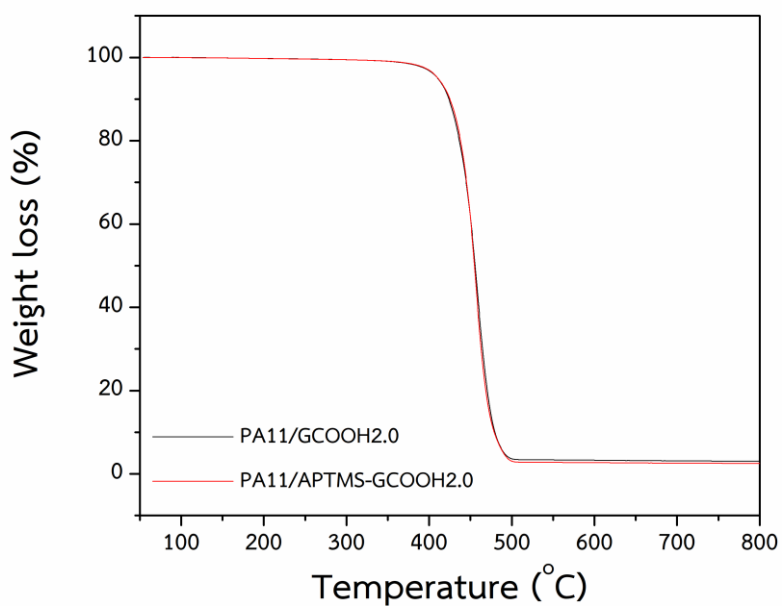
ตารางที่ 4.19 ข้อมูลจาก DSC ในขั้นตอนของการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 และที่ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิหล่อเย็นต่าง ๆ

Chill-roll velocity (m/min)	Chill-roll temperature (°C)	Sample	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/G)	X _c (%)
1.0	80	PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c	187.50	169.77	43.48	18.18
	110	PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c	187.51	169.27	44.73	18.71
1.9	80	PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c	187.51	169.61	44.94	18.79
	110	PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c	187.29	169.56	47.06	19.68

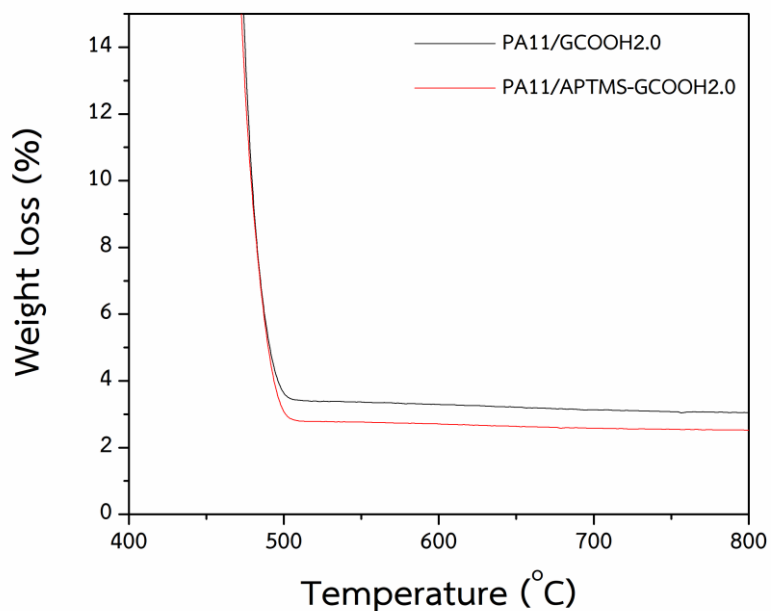
4.3.6 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนและการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค

Thermogravimetric analysis (TGA)

การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่ปริมาณการเติม APTMS-GCOOH 2wt% และทำการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0 และ 1.9 m/min อุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 80 และ 110 °C แล้วนำมาเปรียบเทียบกับฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 ที่สภาวะการขึ้นรูปเดียวกัน โดยทำการทดสอบในช่วงอุณหภูมิเริ่มต้น 50 °C จนถึง 800 °C ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยให้ความร้อนที่อัตรา 20 °C/min ดังที่แสดงในภาพที่ 4.30 - ภาพที่ 4.31 และตารางที่ 4.20



ภาพที่ 4.30 TGA Thermogram ของ PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0



ภาพที่ 4.31 TGA Thermogram ของ PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0 ที่แสดงให้เห็นปริมาณส่วนที่เหลืออยู่ (Residual)

จากผลการทดสอบ พบว่า ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 จะมีการสลายตัวทางความร้อนเพียงขั้นเดียวอยู่ในช่วง 400-500 °C เช่นเดียวกับกับฟิล์ม PA11/GCOOH2.0 เมื่อทำการเติม APTMS-GCOOH ลงใน PA11 พบว่า วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH2.0 มีอุณหภูมิเริ่มต้นการสลายตัว (T_{onset}) คือ 436.85 °C ซึ่งมีค่าสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ PA11/GCOOH2.0 ที่ 434.85 °C แสดงให้เห็นว่า APTMS-GCOOH ทำหน้าที่เป็นสารกันความร้อน (Heat barrier) ช่วยชะลอการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ เนื่องจากวัสดุคาร์บอนมีความเสถียรทางความร้อนสูง ทำให้ PA11/APTMS-GCOOH มีเสถียรภาพทางความร้อนดีขึ้นหลังจากการเติม APTMS-GCOOH ลงใน PA11 [49, 50] ในขณะที่ PA11/APTMS-GCOOH2.0 มีปริมาณส่วนที่เหลืออยู่ (Residual) คือ 2.79% ซึ่งน้อยกว่าเมื่อเทียบกับ PA11/GCOOH2.0 ที่ 3.39% โดยการเติม APTMS-GCOOH ลงใน PA11 จะทำให้ปริมาณการสลายตัว (Weight loss) จะเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ TGA ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH ที่ APTMS มีการสลายตัวทางความร้อนของสารอินทรีย์บนพื้นผิวของ GCOOH

ตารางที่ 4.20 ข้อมูลจาก Thermogravimetric analysis (TGA) ของ PA11/GCOOH2.0 และ PA11/APTMS-GCOOH2.0

Sample	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{end} (°C)	Weight loss (%)	Residual (%)
PA11/GCOOH2.0	434.85	458.01	476.35	96.61	3.39
PA11/APTMS-GCOOH2.0	436.28	457.29	473.53	97.21	2.79

บทที่ 5

สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

5.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (GCOOH) การเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานซิลเลน (APTMS-GCOOH)

งานวิจัยในตอนต้นที่ 1 เป็นการเตรียมกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานซิลเลน (APTMS-GCOOH) และการพิสูจน์เอกลักษณ์กราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (GCOOH) และ APTMS-GCOOH

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH ด้วยเทคนิค FTIR สามารถยืนยันผลของการปรับปรุงพื้นผิวของ GCOOH ด้วย APTMS ประสบความสำเร็จจากพิกที่ปรากฏ -CH stretching, Si-O-C stretching และ Si-O-Si stretching ตามลำดับ จากการทดสอบด้วยเทคนิค XRD ไม่สามารถยืนยันถึงความแตกต่างระยะห่างระหว่างระนาบของ GCOOH และ APTMS-GCOOH ได้ เนื่องจากกราฟีนเกิดการรวมตัวและซ้อนกันเป็นแกรไฟต์ แต่สามารถยืนยันได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค Raman พบว่า โครงสร้างของ GCOOH เกิดพันธะโคเวเลนต์กับ APTMS สอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค TGA ที่เสถียรภาพทางความร้อนของ APTMS-GCOOH สูงกว่า GCOOH นอกจากนี้ผลการทดสอบด้วยเทคนิค SEM พบว่า APTMS-GCOOH เป็นแผ่นบาง ๆ แยกชั้นมากกว่าเมื่อเทียบกับ GCOOH

5.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11 และ PA11/GCOOH

งานวิจัยในตอนต้นที่ 2 เป็นการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิตพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชัน (PA11/GCOOH) เพื่อศึกษาผลของปริมาณกราฟีนและสภาวะการขึ้นรูปแผ่นฟิล์มที่มีต่อความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิว และสมบัติต่าง ๆ โดยทำการเติม GCOOH ปริมาณ 0.5, 1.0, 2.0 และ 4.0 wt% แล้วปรับความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0, 1.3, 1.6 และ 1.9 m/min อุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 80 °C

จากการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า ปริมาณการเติม GCOOH และความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็น ส่งผลต่อค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว โดยการเติม GCOOH ปริมาณ 2 wt% ลงใน PA11

และปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวลดลง สามารถเพิ่มการนำไฟฟ้าที่พื้นผิวของวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH ได้มากขึ้น

จากการทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PA11 รอยแตกหักมีผิวขรุขระ แสดงการแตกหักแบบเหนียว (Ductile) โดย GCOOH ที่เติมลงใน PA11 มีกระจายตัวในพอลิเมอร์เมทริกซ์อย่างสม่ำเสมอและจัดเรียงตัวตามแนวแรงดึงของเครื่อง Cast film extruder รอยแตกหักของฟิล์ม PA11/GCOOH จะมีผิวเรียบแสดงถึงความเปราะ (Brittle) เพิ่มขึ้น เนื่องจาก GCOOH เป็นจุดรวมความเครียด (Stress concentration) ซึ่งรอยแตกหักเกิดขึ้นที่รอยต่อของ PA11 และ GCOOH

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเทคนิค DMTA แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PA11/GCOOH มีค่า Loss modulus สูงกว่าฟิล์ม PA11 เป็นผลมาจากการเสริมด้วย GCOOH ที่เป็นอนุภาคระดับนาโน และจากพีคของ $\tan \delta$ พบว่า การเติม GCOOH ปริมาณ 0.5 ถึง 1.0 wt% ค่า T_g จะเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเติม GCOOH ปริมาณมากกว่า 2.0 wt% และความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้น จะทำให้ค่า T_g ลดลง

จากการทดสอบสมบัติการดึงยืด พบว่า ฟิล์ม PA11/GCOOH มีค่า Young's modulus และ Tensile stress ที่ Elongation 400% เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเติม GCOOH และการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นที่เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณผลึก (X_c) ที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH มีความแข็งแรงมากขึ้น

จากการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่า ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 จะมีปริมาณผลึก (X_c) เพิ่มขึ้นจากสภาวะการขึ้นรูปด้วยเครื่อง Cast film extruder ในขณะที่ขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 พบว่า GCOOH จะเป็นสารก่อผลึก (Nucleating agent) กับการตกผลึกของ PA11

จากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA แสดงให้เห็นว่า GCOOH มีค่าความจุความร้อน (Heat capacity) สูงกว่า PA11 ส่งผลให้วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH มีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่า PA11

จากการทดสอบความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิว และสมบัติต่าง ๆ ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH พบว่า ปริมาณการเติม GCOOH ที่น้อยที่สุดที่ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวมีค่าลดลงอย่างเด่นชัด คือ ปริมาณการเติม GCOOH 2 wt% ดังนั้นในตอนที่ 3 ผู้วิจัยจึงได้ทำการเลือกสัดส่วนการเติม APTMS-GCOOH 2 wt% ลงใน PA11 มาใช้ในงานวิจัยตอนที่ 3

5.1.3 การพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH

งานวิจัยในตอนที 3 เป็นการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุนาโนคอมพอสิตพอลิเอไมด์ 11 และกราฟีนที่ปรับหมู่ฟังก์ชันที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวด้วยสารเชื่อมประสานไซเลน (PA11/APTMS-GCOOH) เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเชื่อมประสานที่ส่งผลต่อความต้านทานไฟฟ้าพื้นผิว และสมบัติต่าง ๆ ที่ปริมาณการเติม APTMS-GCOOH 2 wt% และทำการปรับความเร็วของลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 1.0 และ 1.9 m/min อุณหภูมิของลูกกลิ้งหล่อเย็นเป็น 80 °C และ 110 °C

จากการทดสอบสมบัติทางไฟฟ้า พบว่า การเติม APTMS-GCOOH ลงใน PA11 จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวลดลงเมื่อเทียบกับ GCOOH โดยอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นในช่วง 80 ถึง 110 °C ไม่ส่งผลต่อค่าความต้านทานไฟฟ้าที่พื้นผิวสำหรับวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH

การจากทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM แสดงให้เห็นว่า APTMS-GCOOH มีการกระจายตัวและเข้ากันได้ดีขึ้นในเนื้อพอลิเมอร์เมทริกซ์ เป็นผลมาจากการปรับปรุงพื้นผิว GCOOH ด้วย APTMS

จากการทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเทคนิค DMTA แสดงให้เห็นว่าฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH มีค่า Loss modulus เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11/GCOOH เนื่องจากมีการกระจายแรงได้ดีขึ้น การปรับปรุงพื้นผิว GCOOH ด้วย APTMS ทำให้โครงสร้างของ APTMS-GCOOH มีความเกาะกันมากขึ้น มี Free volume เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า T_g จากพีคของ $\tan \delta$ ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11/GCOOH โดยอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นส่งผลต่อค่า T_g ด้วยเช่นกัน

จากการทดสอบสมบัติการดึงยืด พบว่า ฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH มีค่า Young's modulus และ Tensile stress ที่ Elongation 400% เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับฟิล์ม PA11/GCOOH เป็นผลจากการยึดเกาะระหว่างพื้นผิว APTMS-GCOOH และ PA11 ดีขึ้น อีกทั้งความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นที่เพิ่มขึ้นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นที่สูงขึ้น ส่งผลต่อการจัดเรียงตัวของ APTMS-GCOOH อัตราการหล่อเย็น ปริมาณผลึกที่เกิดขึ้น ทำให้สมบัติเชิงกลของวัสดุนาโนคอมพอสิตดีขึ้น

จากการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC พบว่า ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 1 ปริมาณผลึกที่เพิ่มขึ้น เป็นผลจากการปรับความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นและอุณหภูมิลูกกลิ้งหล่อเย็นเพิ่มขึ้น ในขั้นตอนการให้ความร้อนครั้งที่ 2 ชนิดและปริมาณของกราฟีนทั้ง GCOOH และ APTMS-GCOOH ไม่มีผลต่อค่า T_m แต่ส่งผลให้วัสดุนาโนคอมพอสิตมีปริมาณผลึก (X_c) เพิ่มขึ้น

จากการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA แสดงให้เห็นว่า APTMS-GCOOH เป็นสารกันความร้อน (Heat barrier) ช่วยชะลอการสลายตัวทางความร้อนของพอลิเมอร์ ทำให้วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/APTMS-GCOOH มีเสถียรภาพทางความร้อนดีขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 PA11 ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็น hydrophilic polymer และมีลักษณะเป็นผง ทำให้ว่องไวต่อการดูดความชื้นอย่างมาก ดังนั้นก่อนการหลอมผสมและขึ้นรูปวัสดุนาโนคอมพอสิตจึงควรทำการอบเพื่อไล่ความชื้นก่อนทุกครั้ง และควรมีการตรวจวัดความชื้นภายในเม็ดพลาสติกด้วยเครื่องวัดความชื้นที่เหมาะสม

5.2.2 กราฟีนที่มีการปรับหมู่ฟังก์ชัน สามารถยึดติดกับเนื้อโลหะของสกรูและกระบอกหลอมในเครื่องอัดรีดแบบสกรูคู่ (Twin-screw extruder) และเครื่องอัดรีดแผ่นพลาสติก (Cast film extruder) ได้ดี จึงควรทำความสะอาดอุปกรณ์และเครื่องมือให้สะอาดทุกครั้งหลังจากใช้งานเสร็จ

5.2.3 วัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH และ PA11/APTMS-GCOOH สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น เซนเซอร์ (Sensor) อุปกรณ์เก็บกักพลังงาน เช่น ตัวเก็บประจุยิ่งยวด (Supercapacitor) อุปกรณ์การกีฬา เนื่องจากกราฟีนสามารถนำไฟฟ้าได้ดี มีความแข็งแรงสูง

5.2.4 ควรทดสอบวัสดุนาโนคอมพอสิต PA11/GCOOH และ PA11/APTMS-GCOOH ด้วยเทคนิค XRD เพิ่มเติมเพื่อศึกษารูปแบบผลึกของ PA11 ที่เกิดขึ้นจากการเติม GCOOH และ APTMS-GCOOH และเพื่อพิสูจน์ว่าสายโซ่พอลิเมอร์เกิดการแทรกตัวในชั้นของกราฟีนหรือไม่

5.2.5 จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่า GCOOH เกิดการรวมตัวเป็นกราฟไฟต์ ดังนั้นก่อนทำการหลอมผสมควรทำการศึกษาหาวิธีการทำ GCOOH ให้เกิดการแยกชั้นก่อน เพื่อเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อนของวัสดุนาโนคอมพอสิต

5.2.6 ควรมีการทดสอบเพื่อหาปริมาณสารเชื่อมประสานไซเลนที่เหลืออยู่ (Free silane) หลังจากทำการปรับปรุงพื้นผิว GCOOH ด้วยสารเชื่อมประสานไซเลน เนื่องจาก Free silane เหลืออยู่ อาจส่งผลต่อสมบัติต่าง ๆ ในวัสดุนาโนคอมพอสิต

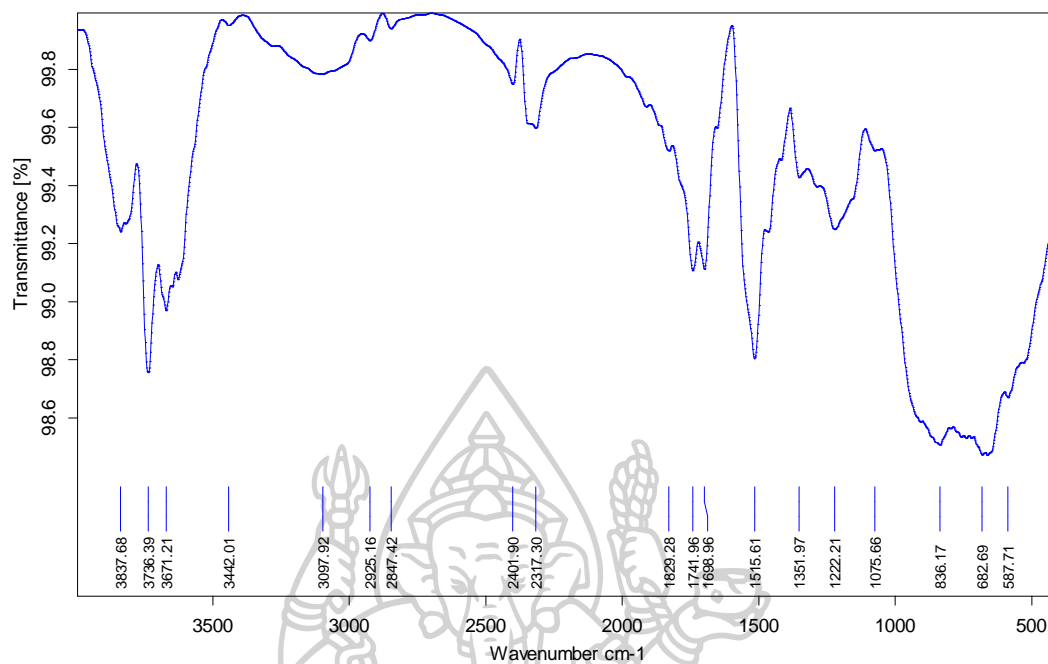
5.2.7 ในการขึ้นรูปฟิล์มด้วยเครื่อง Cast film extruder ควรทดลองและศึกษาหาสภาวะขึ้นรูปฟิล์มที่เหมาะสมก่อนดำเนินงานวิจัย เพื่อไม่ให้สารเคมีและวัสดุเกิดการสิ้นเปลือง



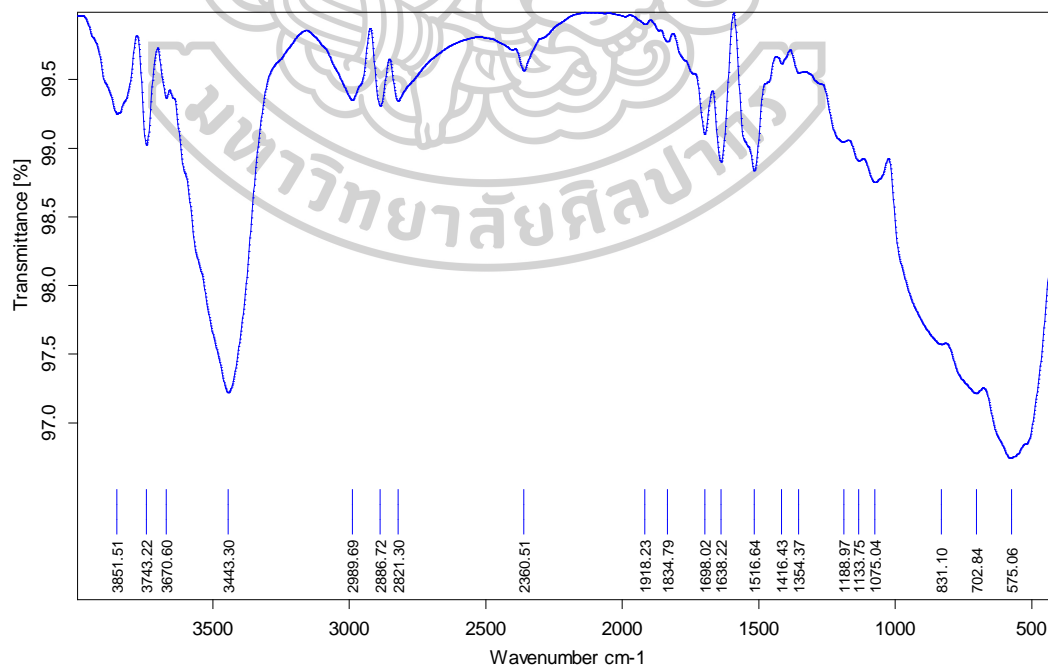
ภาคผนวก



ภาคผนวก ก.1 ผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR



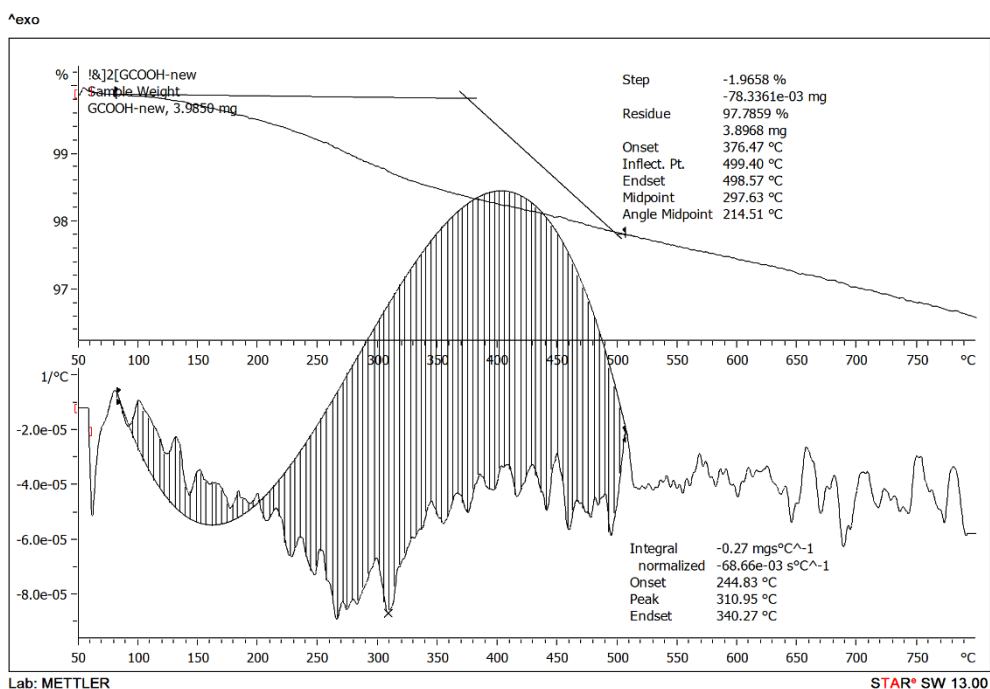
ภาพภาคผนวก ก.1 IR spectra ของ GCOOH



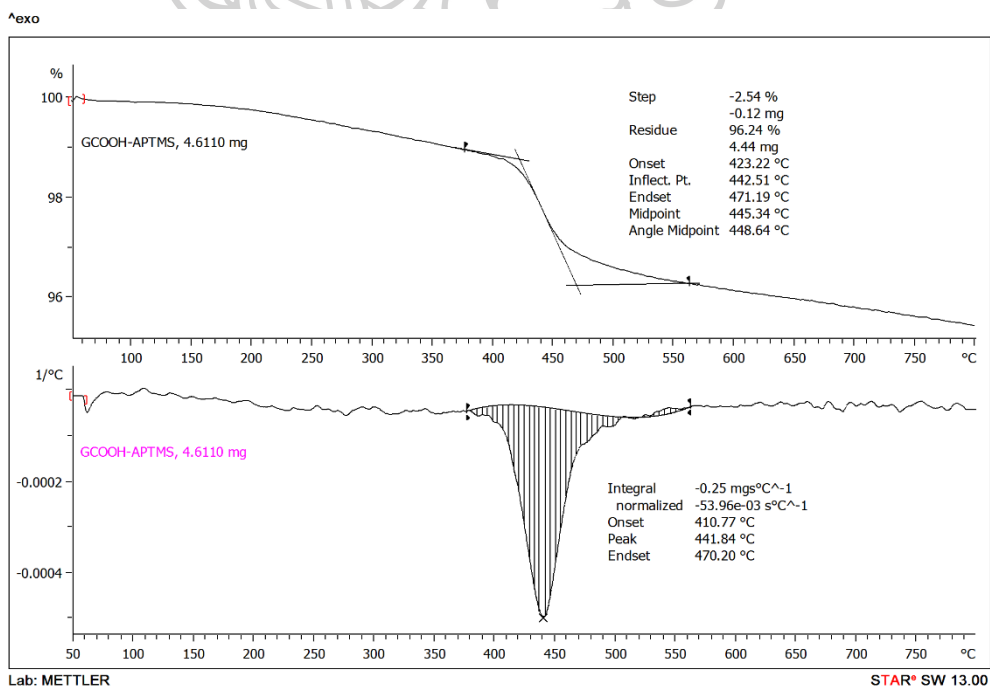
ภาพภาคผนวก ก.2 IR spectra ของ APTMS-GCOOH

ภาคผนวก ก.2 ผลการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนและการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค

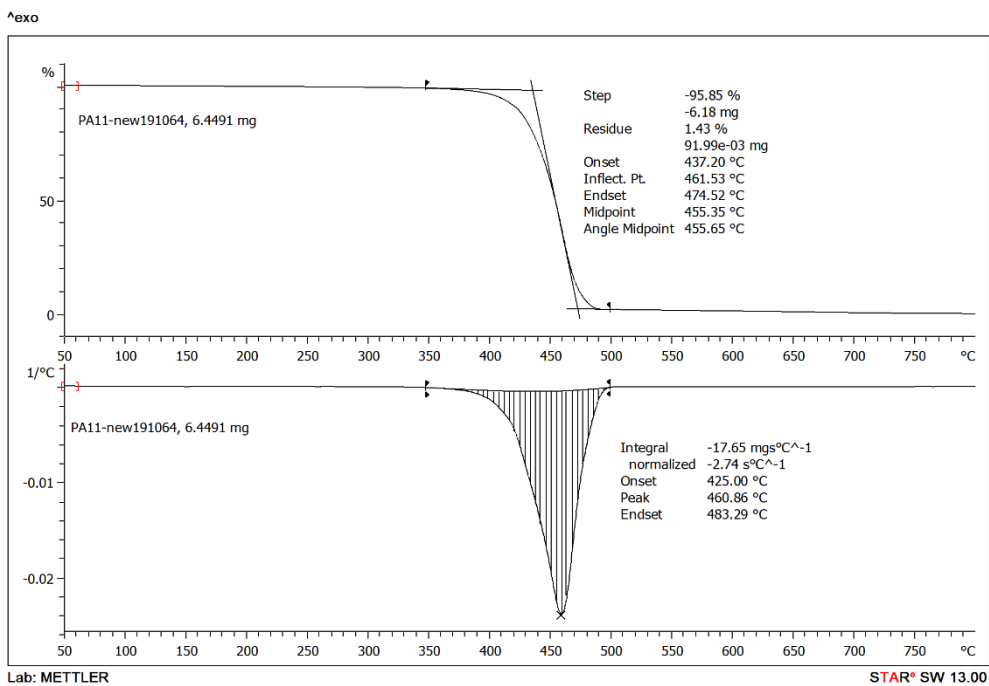
TGA



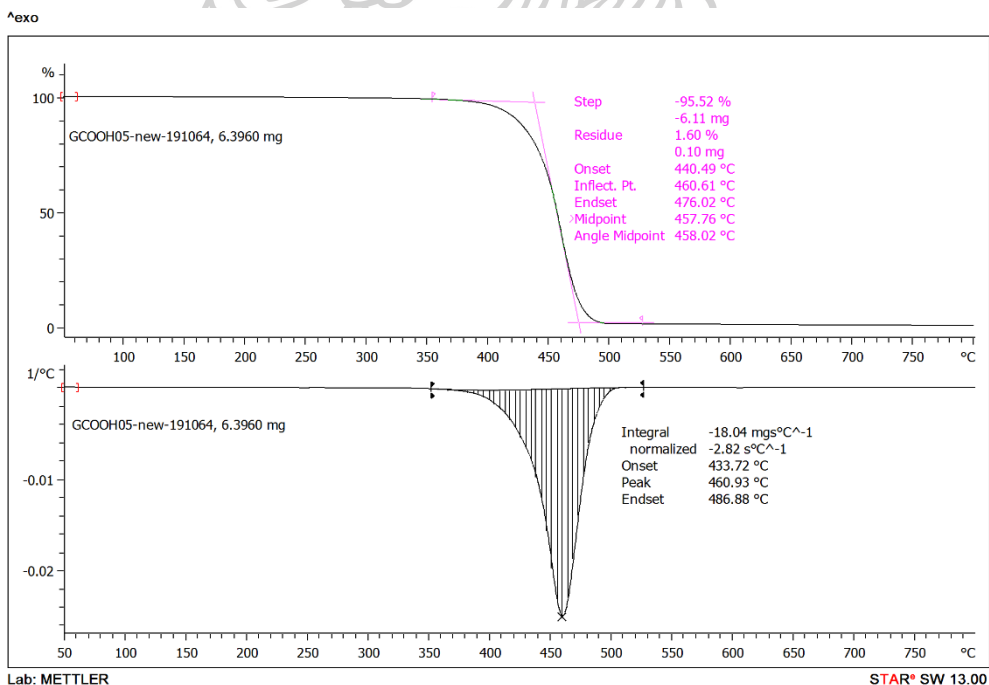
ภาพภาคผนวก ก.3 TGA thermogram ของ GCOOH



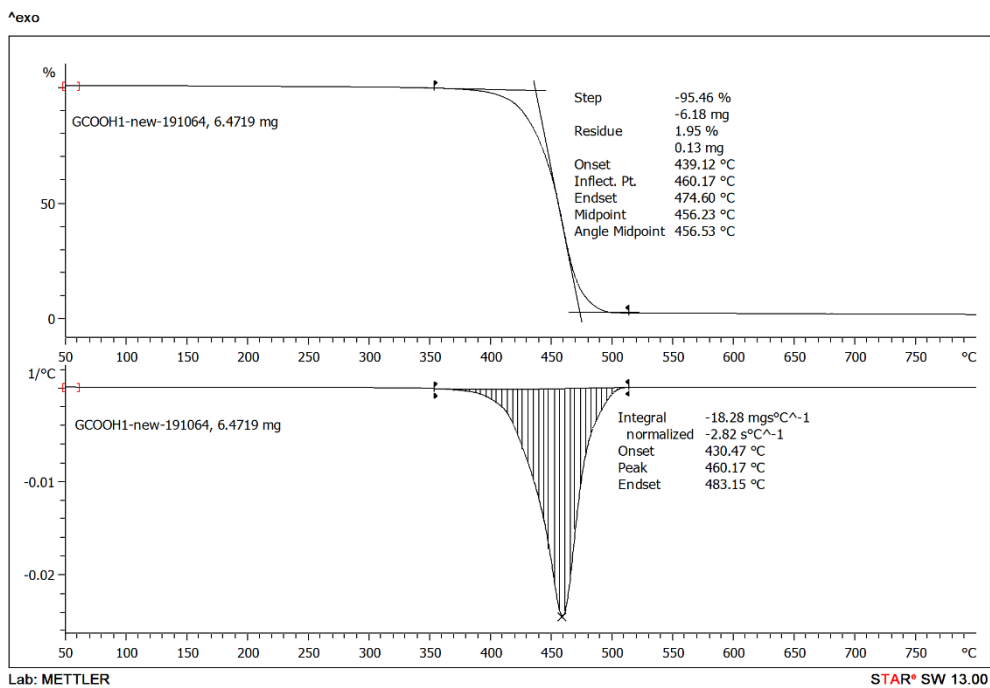
ภาพภาคผนวก ก.4 TGA thermogram ของ APTMS-GCOOH



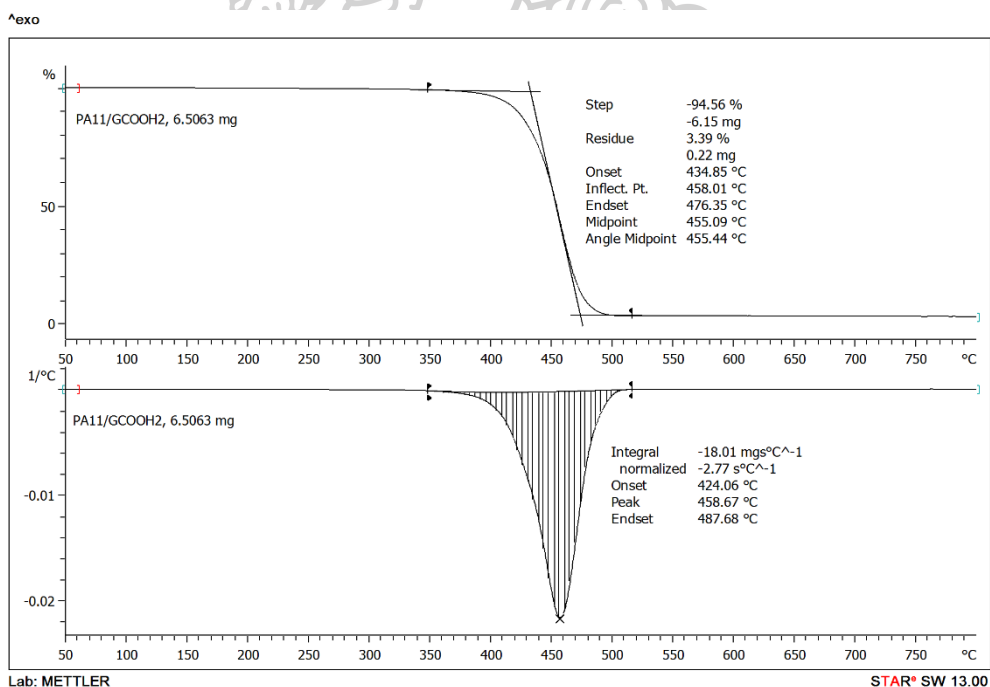
ภาพภาคผนวก ก.5 TGA thermogram ของ PA11



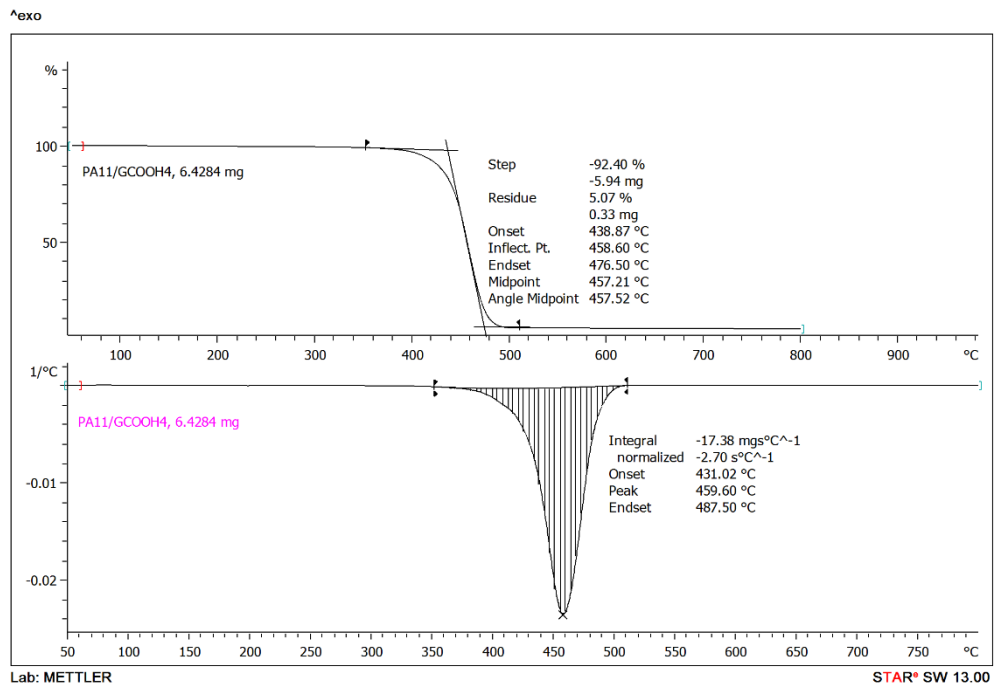
ภาพภาคผนวก ก.6 TGA thermogram ของ PA11/GCOOH0.5



ภาพภาคผนวก ก.7 TGA thermogram ของ PA11/GCOOH1.0



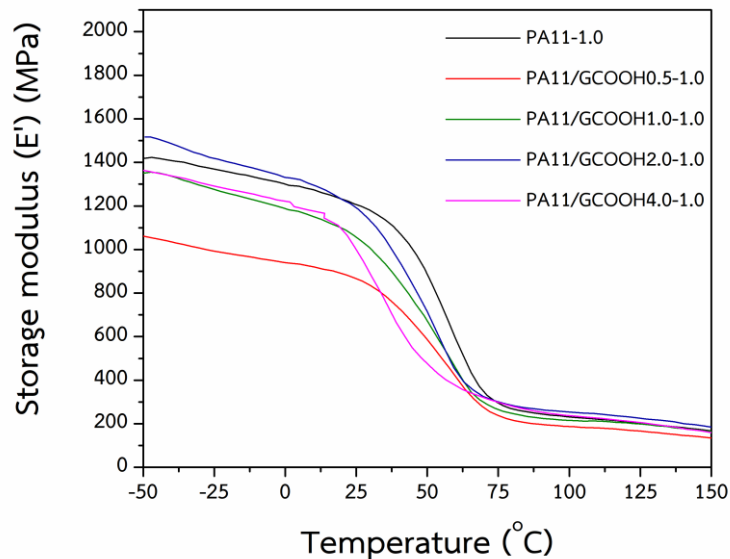
ภาพภาคผนวก ก.8 TGA thermogram ของ PA11/GCOOH2.0



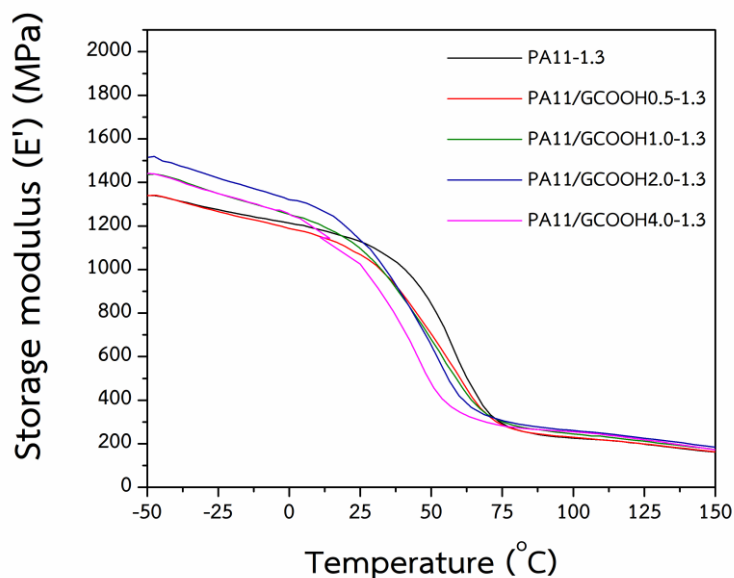
ภาพภาคผนวก ก.9 TGA thermogram ของ PA11/GCOOH4.0



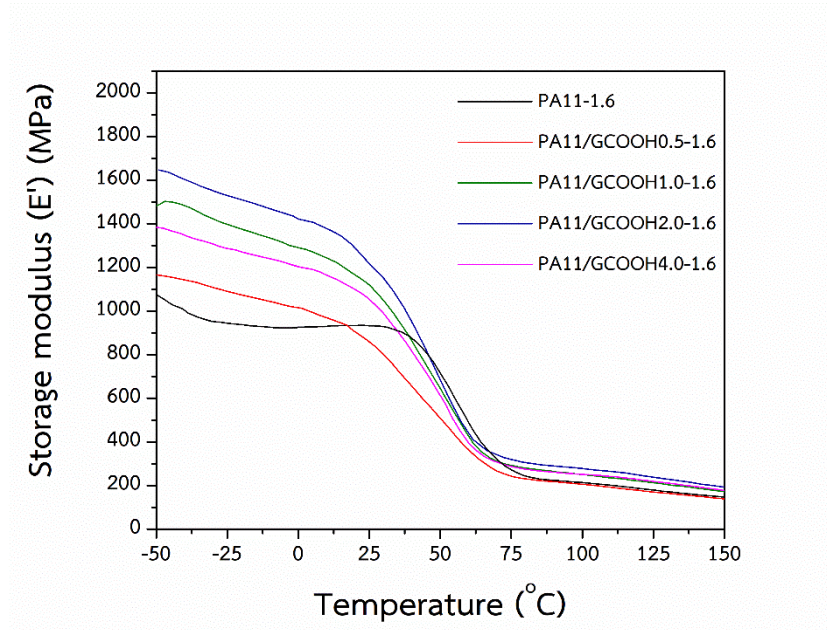
ภาคผนวก ก.3 ศึกษาสมบัติเชิงกลแบบพลวัตด้วยเทคนิค DMTA



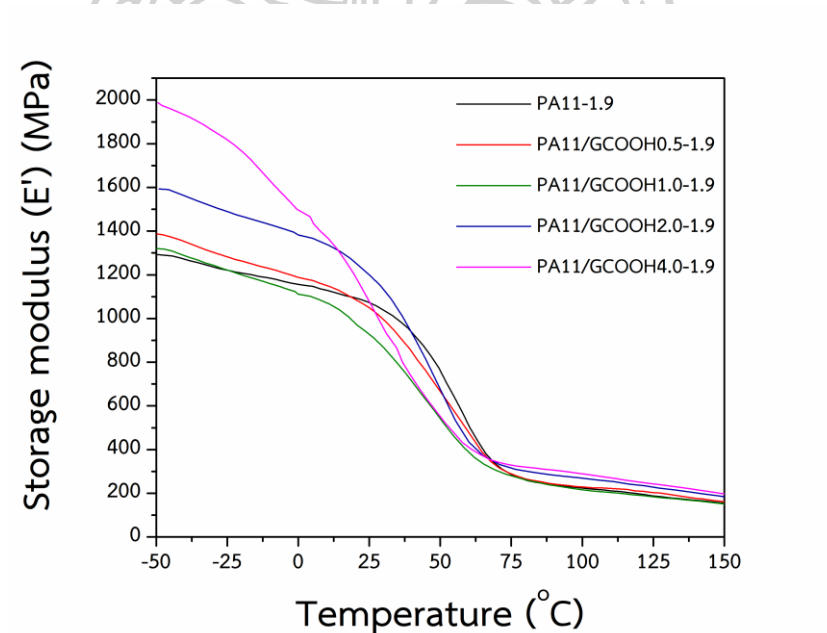
ภาพภาคผนวก ก.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E') กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH ต่าง ๆ และให้ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นคงที่ 1.0 m/min



ภาพภาคผนวก ก.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E') กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH ต่าง ๆ และให้ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นคงที่ 1.3 m/min

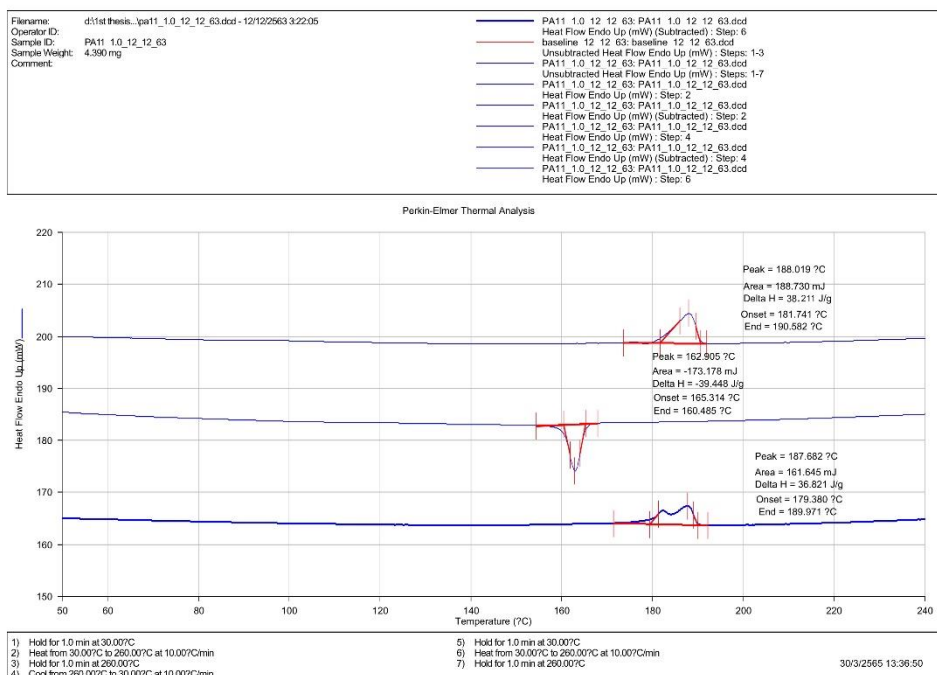


ภาพภาคผนวก ก.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E') กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH ต่าง ๆ และให้ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นคงที่ 1.6 m/min

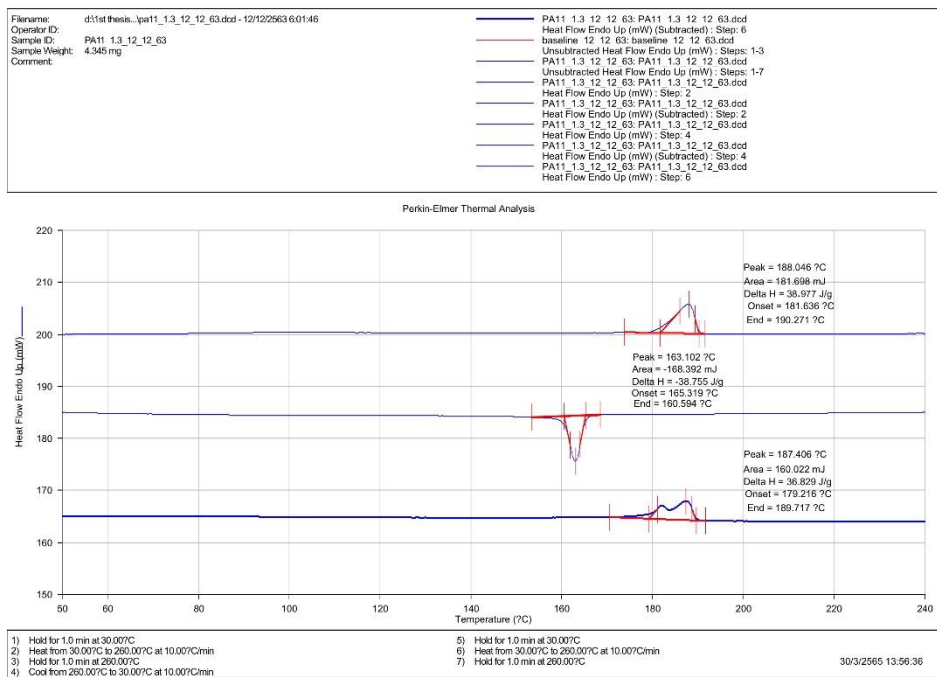


ภาพภาคผนวก ก.13 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า Storage modulus (E') กับอุณหภูมิของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ที่ปริมาณการเติม GCOOH ต่าง ๆ และให้ความเร็วลูกกลิ้งหล่อเย็นคงที่ 1.9 m/min

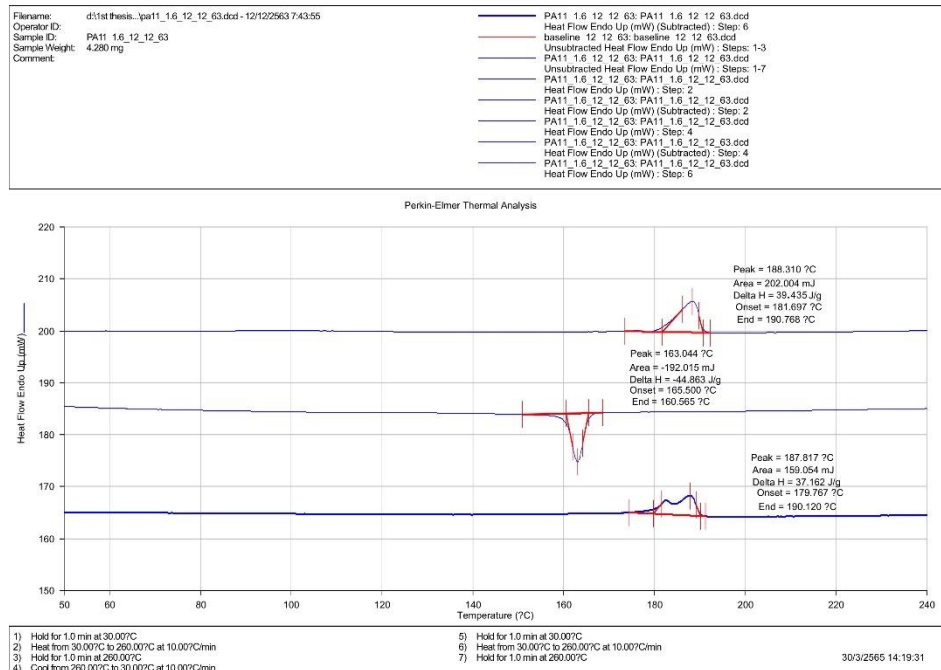
ภาคผนวก ก.4 ศึกษาสมบัติทางความร้อนและการหาปริมาณผลึกด้วยเทคนิค DSC



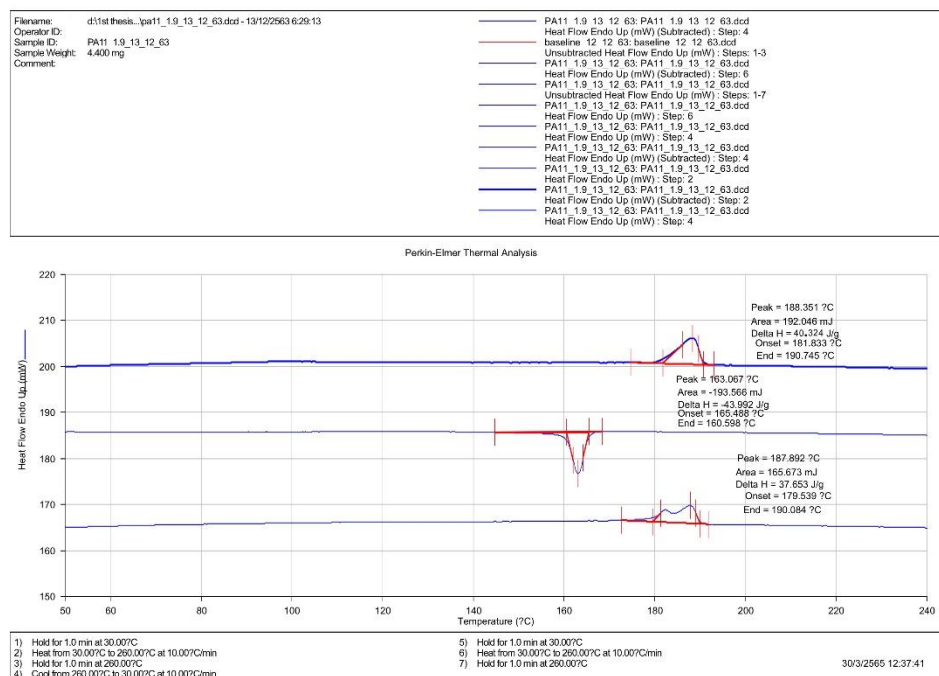
ภาพภาคผนวก ก.14 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11-1.0



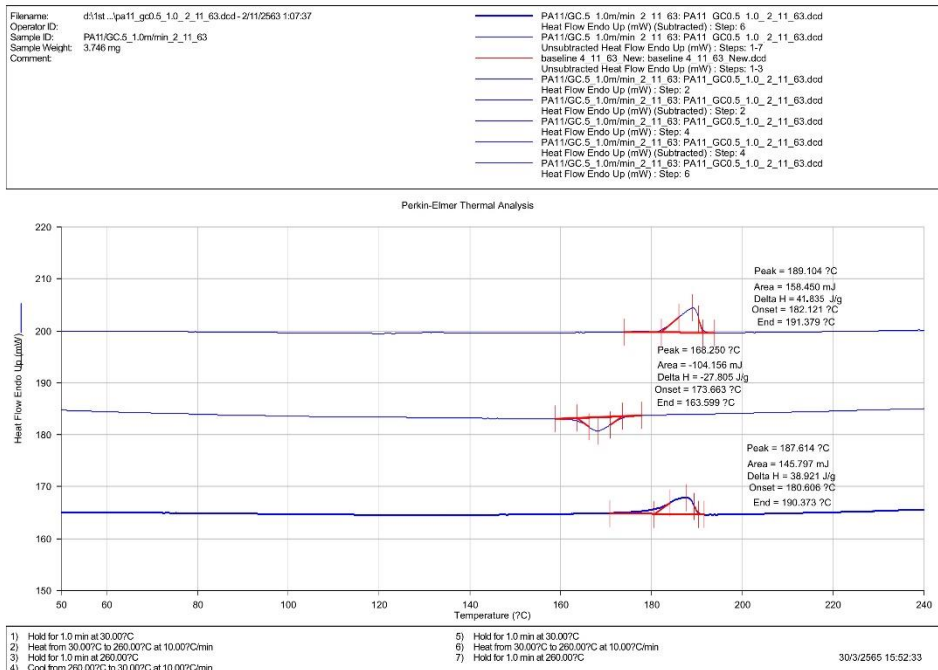
ภาพภาคผนวก ก.15 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11-1.3



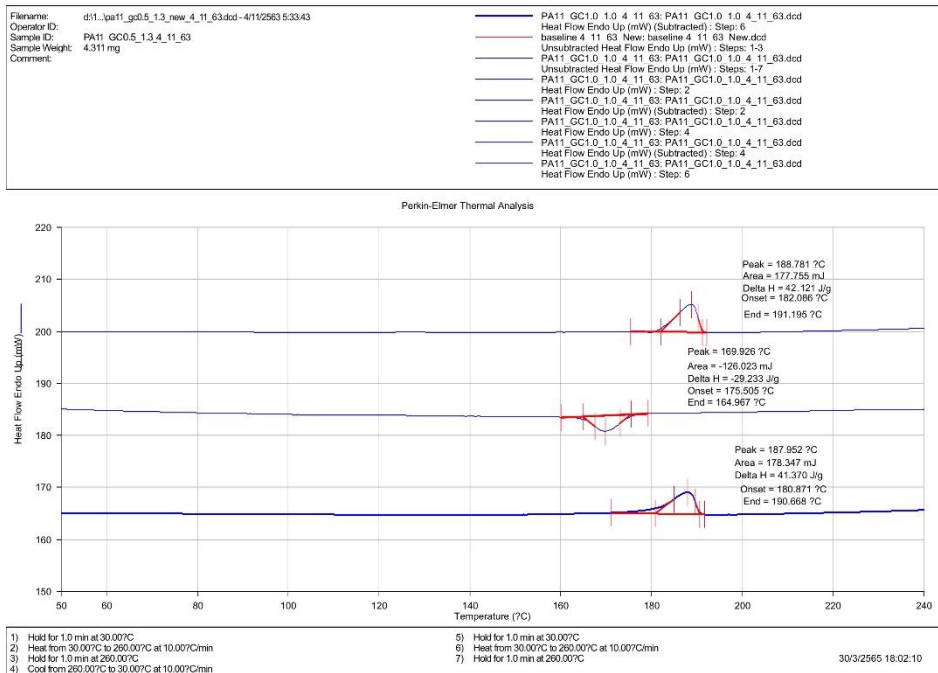
ภาพภาคผนวก ก.16 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11-1.6



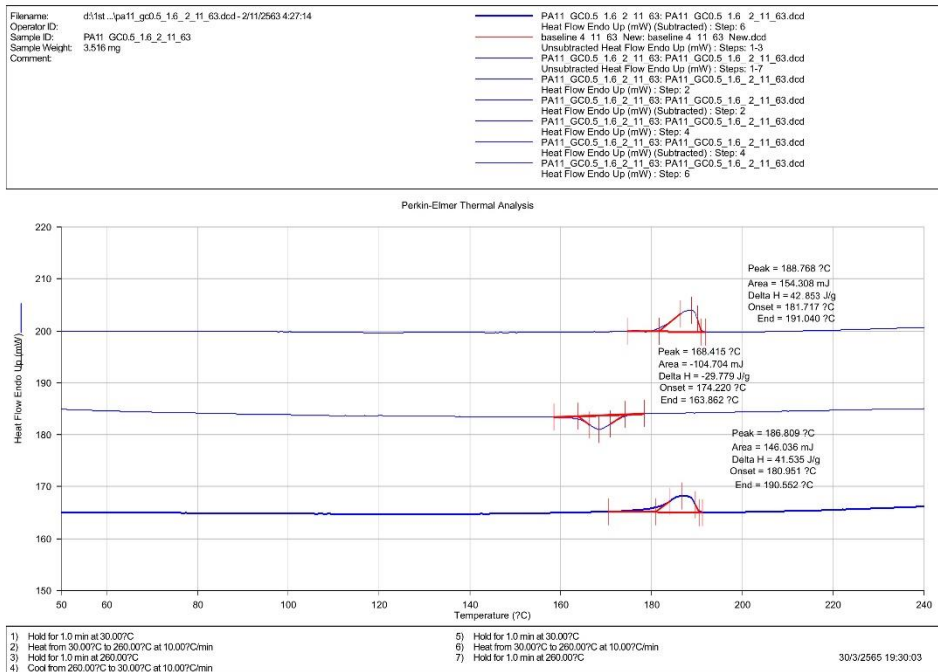
ภาพภาคผนวก ก.17 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11-1.9



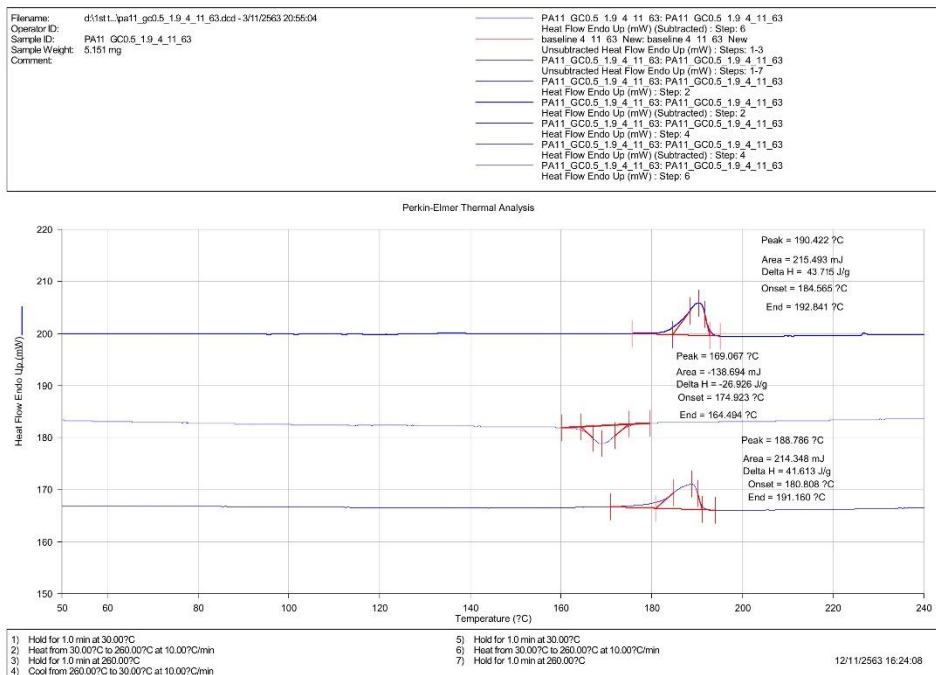
ภาพภาคผนวก ก.18 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH0.5-1.0



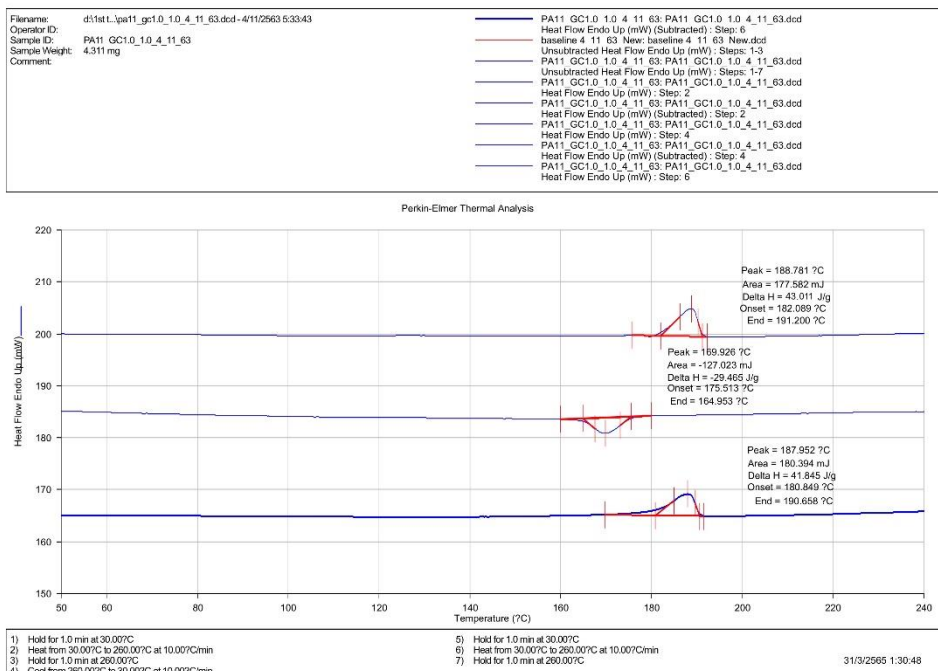
ภาพภาคผนวก ก.19 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH0.5-1.3



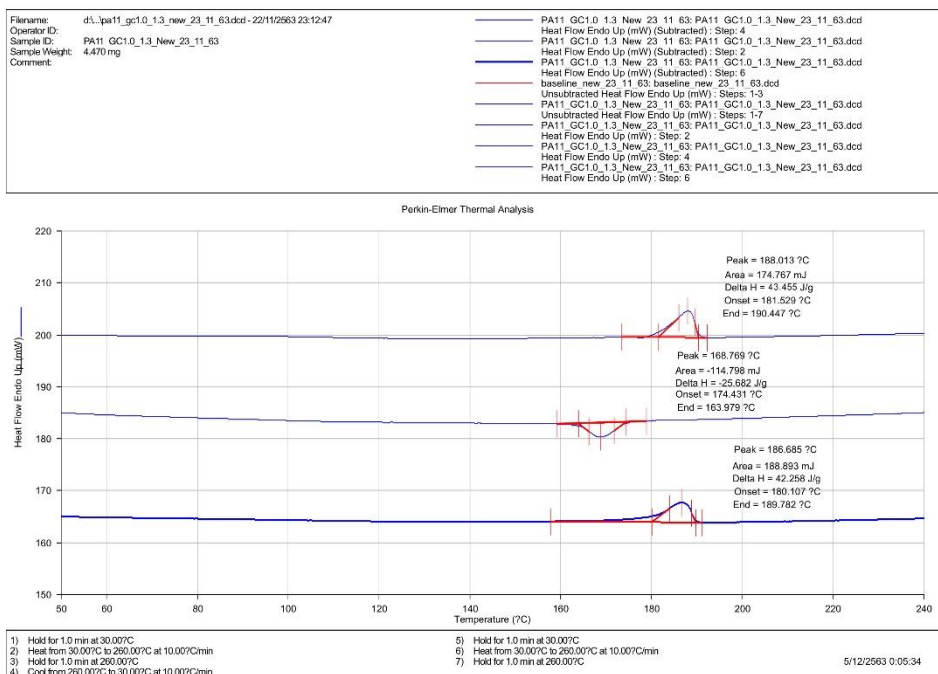
ภาพภาคผนวก ก.20 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH0.5-1.6



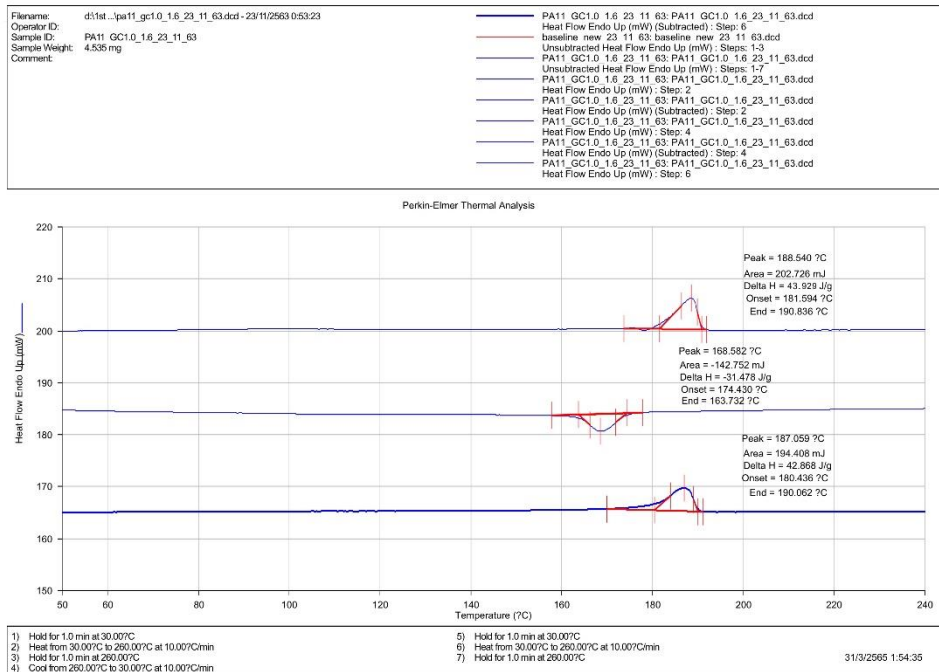
ภาพภาคผนวก ก.21 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH0.5-1.9



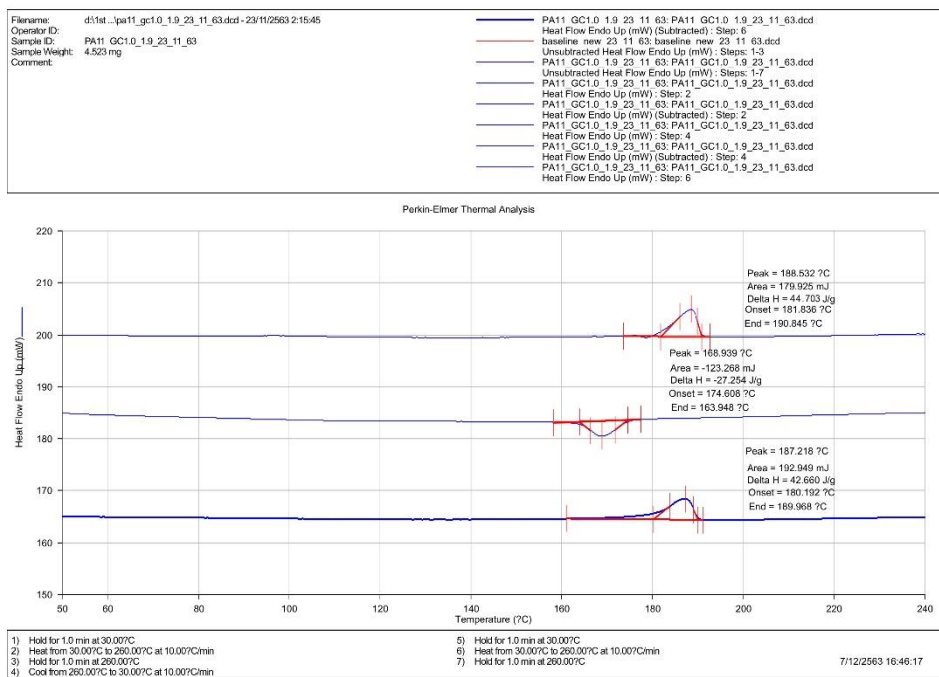
ภาพภาคผนวก ก.22 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH.1.0-1.0



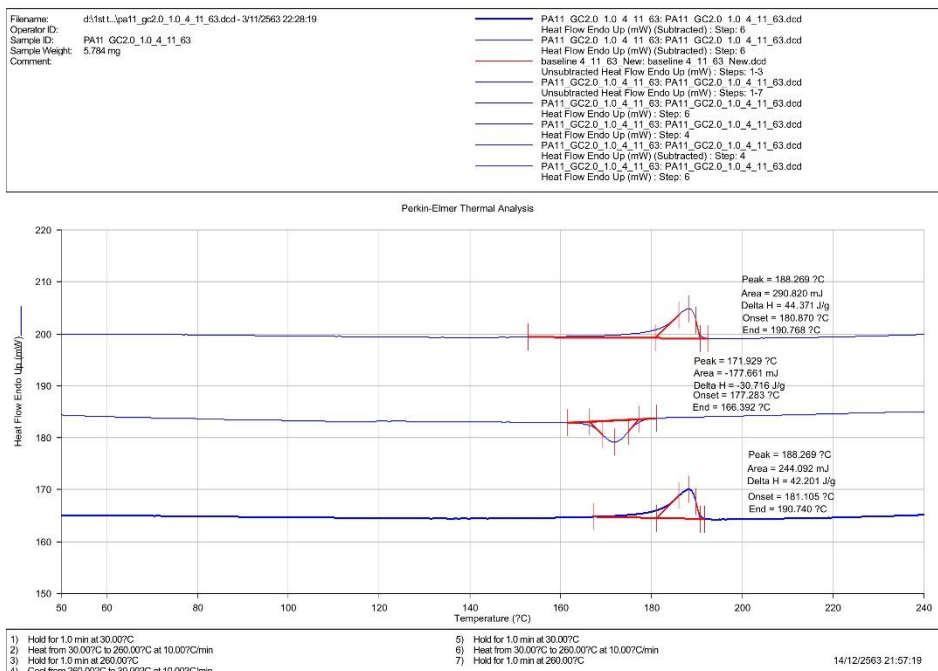
ภาพภาคผนวก ก.23 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH.1.0-1.3



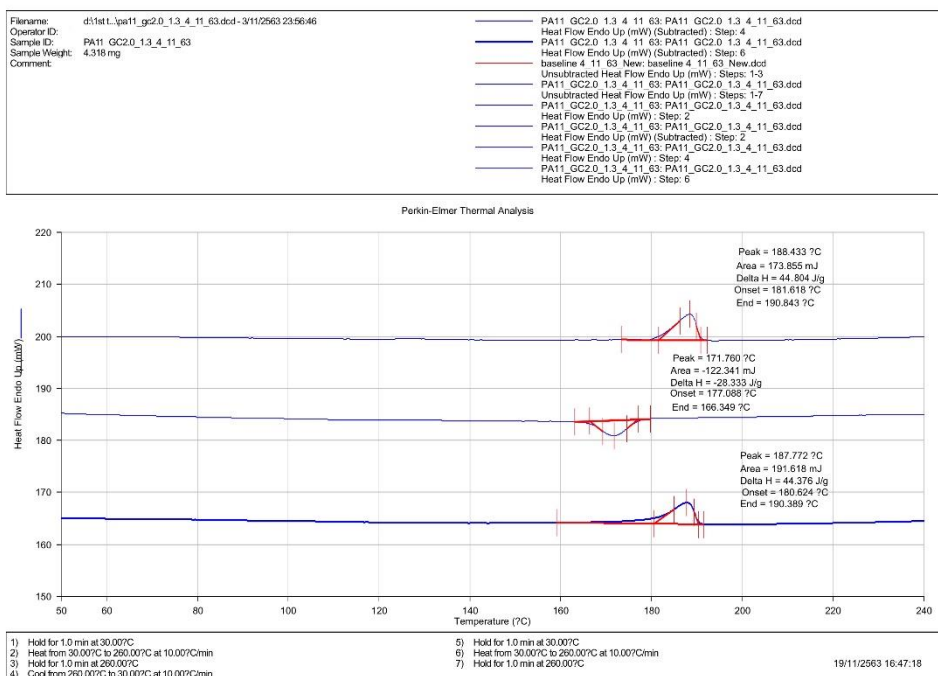
ภาพภาคผนวก ก.24 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH.1.0-1.6



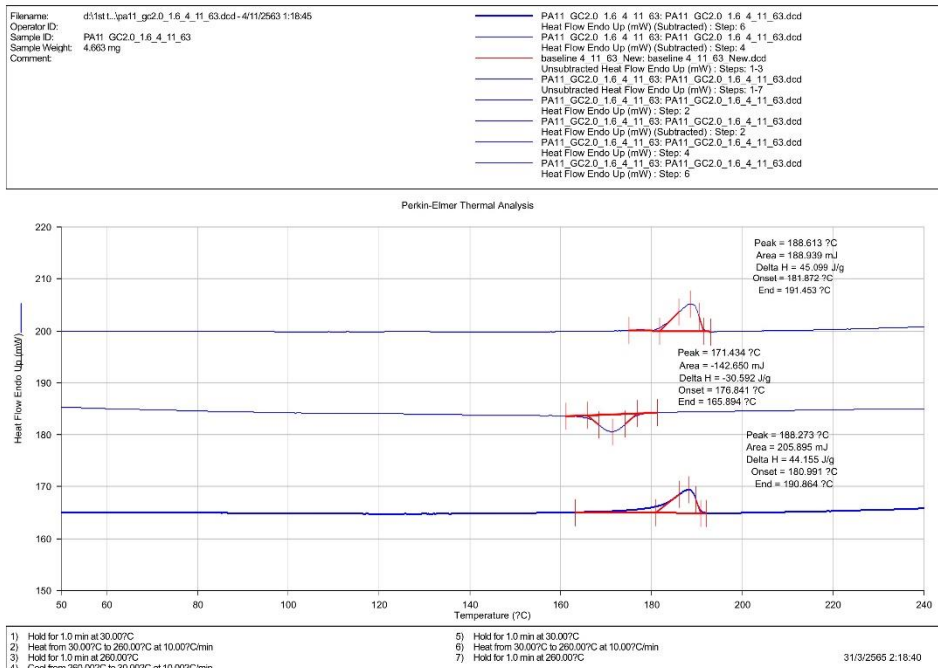
ภาพภาคผนวก ก.25 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH.1.0-1.9



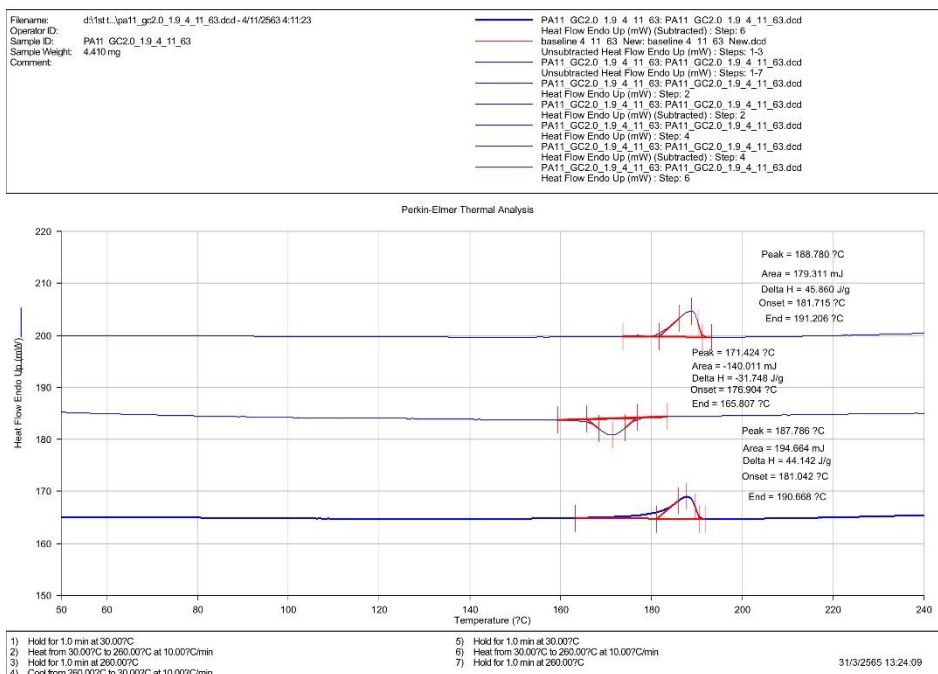
ภาพภาคผนวก ก. 26 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0-1.0



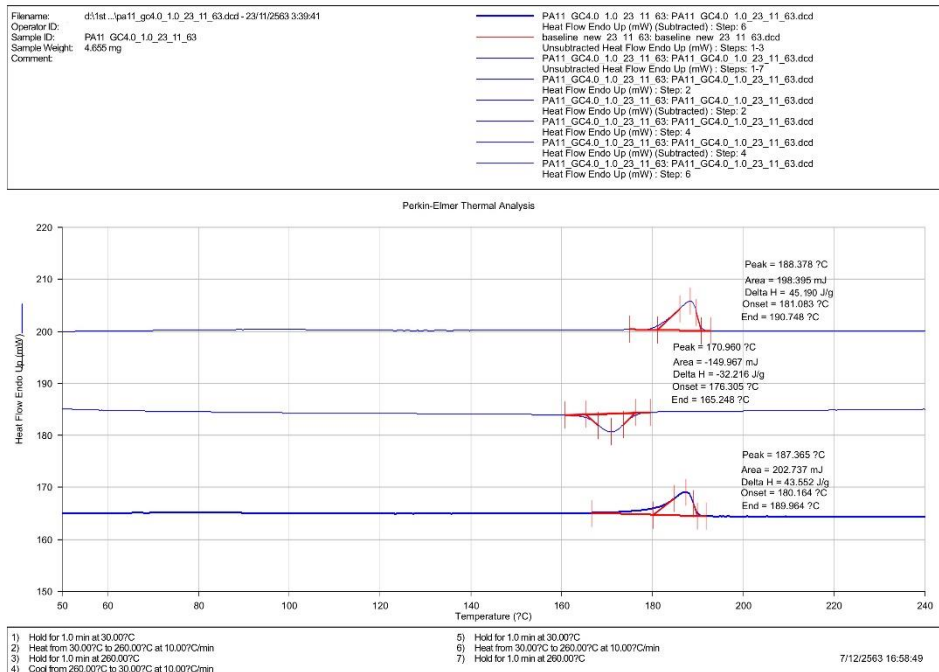
ภาพภาคผนวก ก.27 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0-1.3



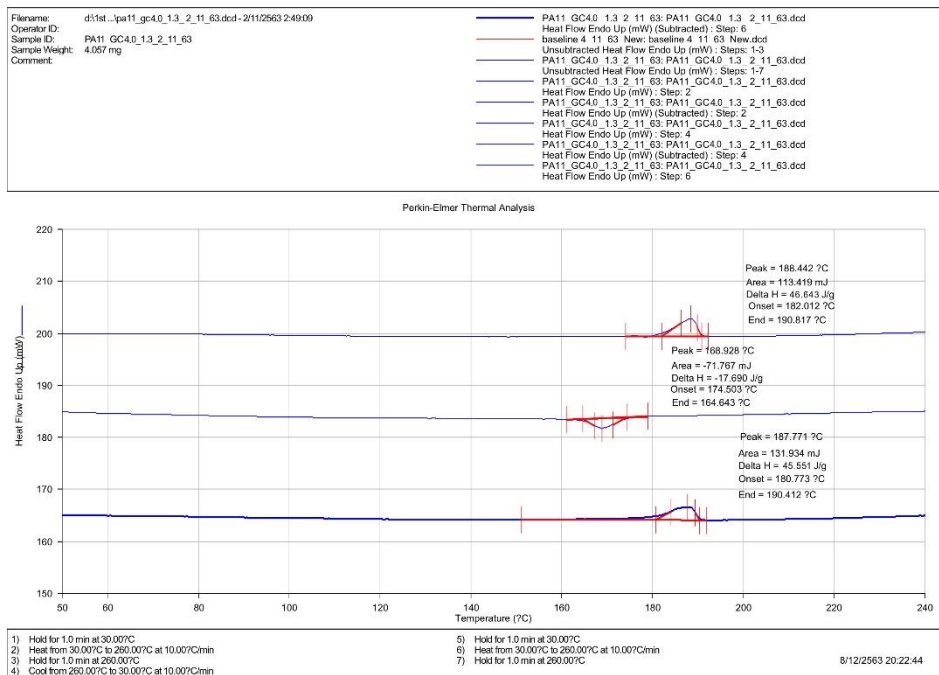
ภาพภาคผนวก ก.28 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0-1.6



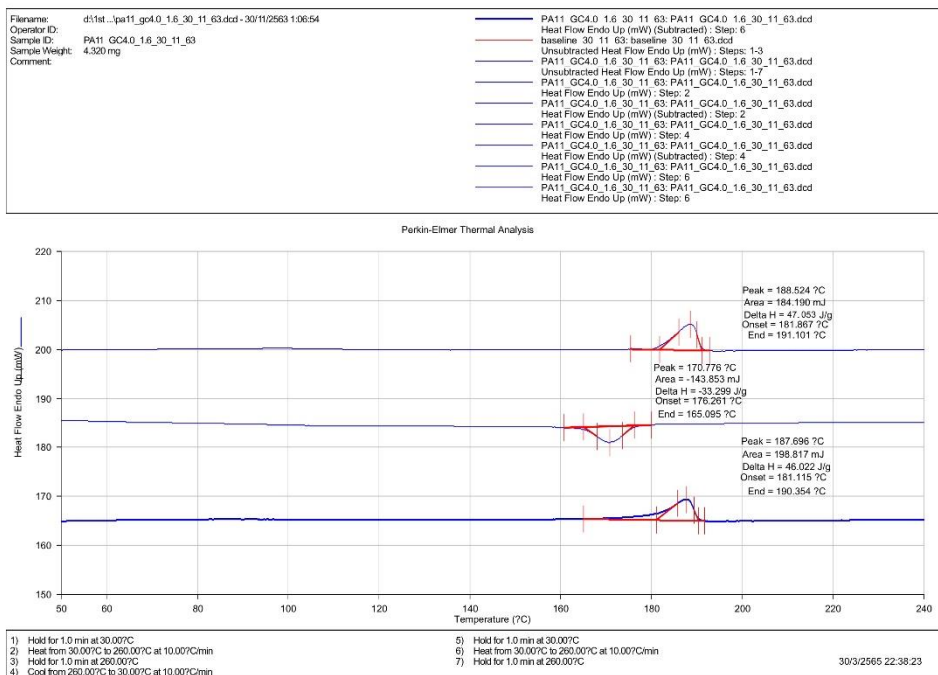
ภาพภาคผนวก ก.29 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH2.0-1.9



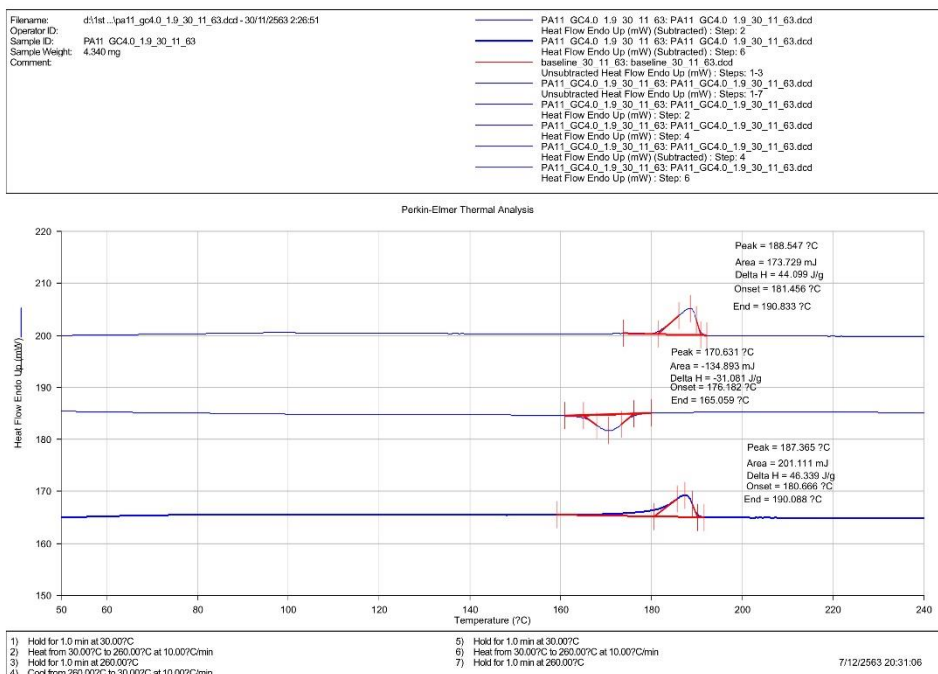
ภาพภาคผนวก ก.30 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH4.0-1.0



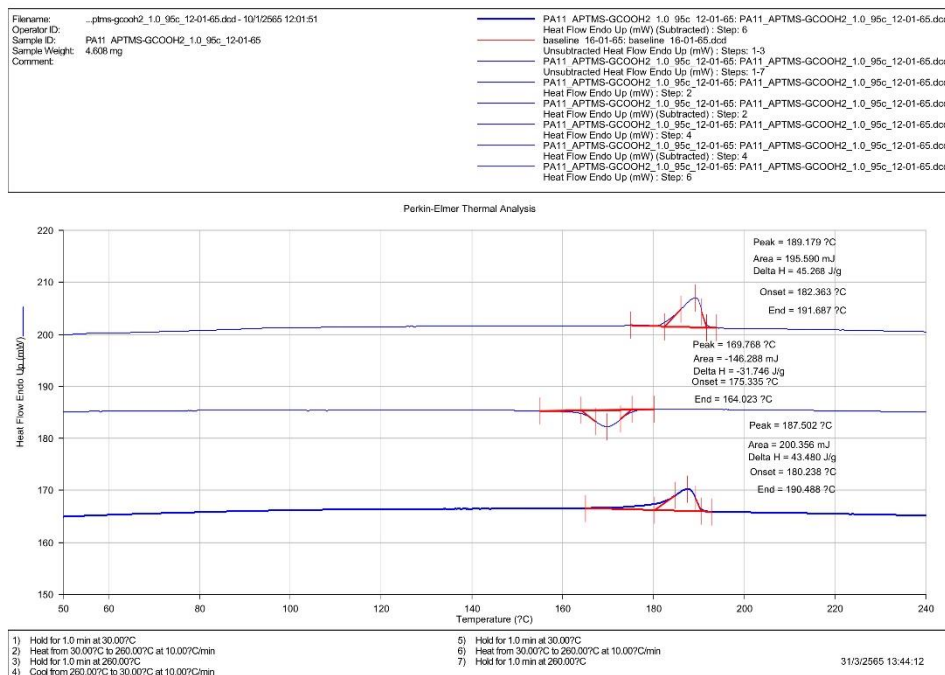
ภาพภาคผนวก ก.31 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH4.0-1.3



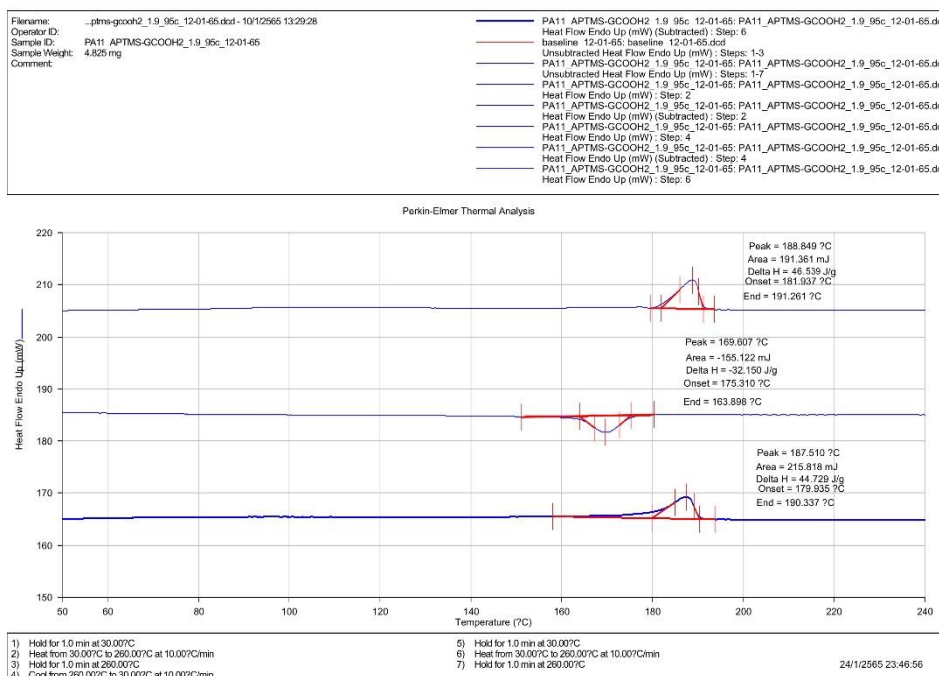
ภาพภาคผนวก ก.32 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH4.0-1.6



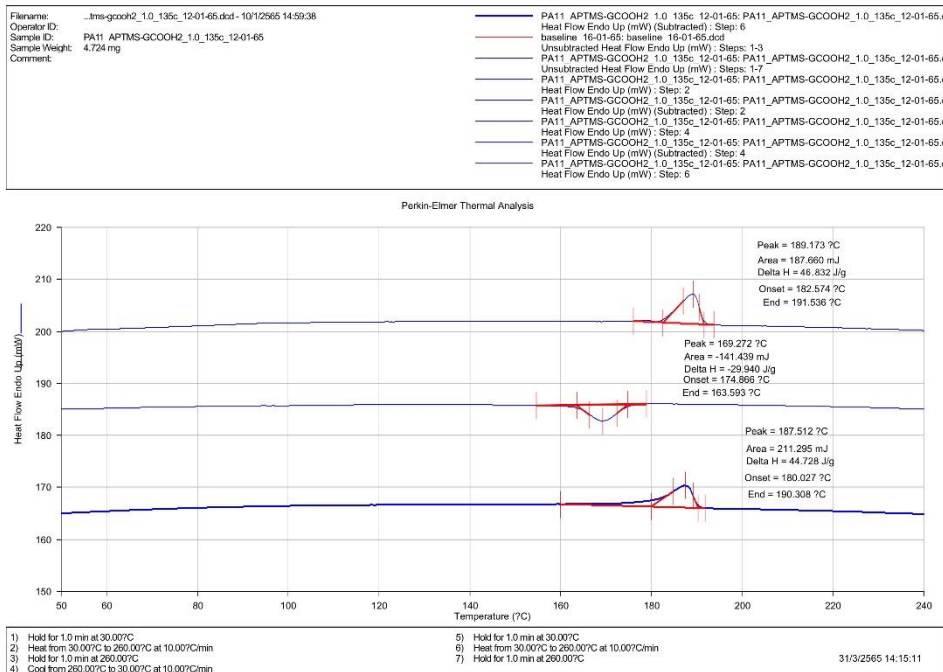
ภาพภาคผนวก ก.33 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH4.0-1.9



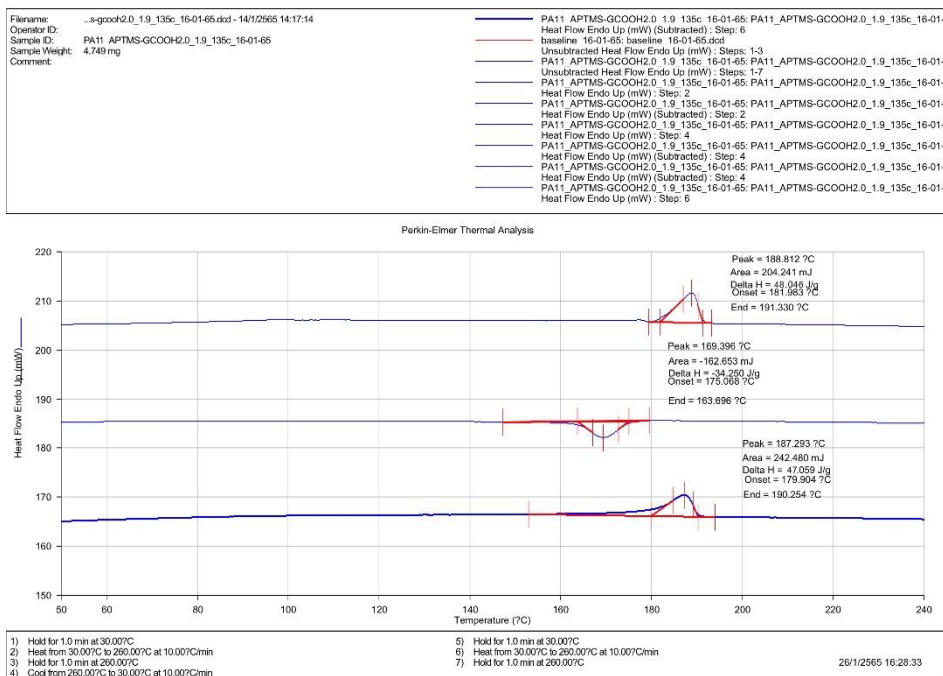
ภาพภาคผนวก ก.34 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c



ภาพภาคผนวก ก.35 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c



ภาพภาคผนวก ก.36 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c



ภาพภาคผนวก ก.37 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c

ภาคผนวก ก.5 ศึกษาสมบัติเชิงกลด้วยการทดสอบสมบัติการดึงยืด (Tensile testing)

ตารางภาคผนวก ก.1 ค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่า Young's modulus และ Tensile stress ที่ Elongation 400% ของฟิล์ม PA11 และ PA11/GCOOH ในงานวิจัยส่วนที่ 2

Sample	Chill-roll velocity (m/min)	Young's modulus (MPa)	SD	Tensile stress @ elongation 400% (MPa)	SD
PA11	1.0	413.29	28.22	28.48	1.77
	1.3	420.37	16.62	28.68	1.46
	1.6	423.97	34.29	28.87	1.73
	1.9	427.10	32.80	28.95	1.38
0.5%	1.0	425.37	28.16	29.08	2.85
	1.3	453.99	38.52	29.14	2.42
	1.6	489.77	30.76	29.37	1.61
	1.9	503.17	21.37	30.06	1.67
1%	1.0	443.06	18.59	29.04	2.17
	1.3	510.42	15.52	29.64	0.73
	1.6	517.28	29.35	29.90	2.67
	1.9	526.72	25.31	30.22	3.74
2%	1.0	454.70	30.73	29.16	1.92
	1.3	514.18	24.27	29.17	1.19
	1.6	525.03	31.18	30.13	1.80
	1.9	546.58	16.02	30.53	1.63
4%	1.0	467.02	27.56	30.13	3.13
	1.3	518.85	45.97	30.13	2.26
	1.6	527.20	33.26	31.34	3.37
	1.9	584.68	38.73	32.96	2.22

ตารางภาคผนวก ก.2 ค่าเฉลี่ยและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของค่า Young's modulus และ Tensile stress ที่ Elongation 400% ของฟิล์ม PA11/APTMS-GCOOH2.0 ในงานวิจัยส่วนที่ 3

Sample	Young's modulus (MPa)	SD	Tensile stress @ elongation 400% (MPa)	SD
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-80c	496.54	23.07	31.00	1.069
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-80c	571.67	19.96	31.37	2.20
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.0-110c	540.24	25.56	32.55	2.31
PA11/APTMS-GCOOH2.0-1.9-110c	579.75	25.73	32.84	2.34





ภาคผนวก ข.1 แสดงวิธีการคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH ที่ได้จากการทดสอบ XRD

จากกฎของ Bragg สามารถหาค่า d-spacing ซึ่งเป็นระยะห่างระหว่างชั้นระนาบของ GCOOH และ APTMS-GCOOH ได้จากสูตรดังต่อไปนี้

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

หาค่า d-spacing ของ GCOOH

โดยที่ $n = 1$

$$\lambda = 0.154 \text{ nm}$$

$$2\theta = 26.46^\circ$$

$$\theta = 13.23^\circ$$

แทนค่าลงในสูตรจะได้

$$(1) (0.154) = (2) (d) (\sin 13.28^\circ)$$

$$d\text{-spacing} = \frac{0.154}{(2) (\sin 13.23^\circ)}$$

$$d\text{-spacing} = 0.336 \text{ nm}$$

ดังนั้น ระยะห่างระหว่างชั้นระนาบของ GCOOH คือ 0.336 nm

หาค่า d-spacing ของ APTMS-GCOOH

โดยที่ $n = 1$

$$\lambda = 0.154 \text{ nm}$$

$$2\theta = 26.48^\circ$$

$$\theta = 13.24^\circ$$

แทนค่าลงในสูตรจะได้

$$(1) (0.154) = (2) (d) (\sin 13.24^\circ)$$

$$d\text{-spacing} = \frac{0.154}{(2) (\sin 13.24^\circ)}$$

$$d\text{-spacing} = 0.336 \text{ nm}$$

ดังนั้น ระยะห่างระหว่างชั้นระนาบของ APTMS-GCOOH คือ 0.336 nm

ภาคผนวก ข.2 แสดงวิธีการคำนวณหาค่าอัตราส่วน I_D/I_G ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH ที่ได้จากการทดสอบ FT-Raman

ค่าอัตราส่วน I_D/I_G ซึ่งแสดงถึงปริมาณ sp^3 hybridized ของอะตอมคาร์บอนใน sp^2 conjugated ของ GCOOH และ APTMS-GCOOH สามารถคำนวณได้จากสูตรดังต่อไปนี้

$$I_D/I_G = \frac{\text{Intensity of D band}}{\text{Intensity of G band}}$$

หาค่า I_D/I_G ของ GCOOH

โดยที่ Intensity ของ D band = 117.80

Intensity ของ G band = 767.49

แทนค่าลงในสูตรจะได้

$$I_D/I_G = \frac{117.80}{767.49}$$

$$I_D/I_G = 0.15$$

ดังนั้น ค่า I_D/I_G ของ GCOOH คือ 0.15

หาค่า I_D/I_G ของ APTMS-GCOOH

โดยที่ Intensity ของ D band = 91.95

Intensity ของ G band = 465.94

แทนค่าลงในสูตรจะได้

$$I_D/I_G = \frac{91.95}{465.94}$$

$$I_D/I_G = 0.20$$

ดังนั้น ค่า I_D/I_G ของ APTMS-GCOOH คือ 0.20

ภาคผนวก ข.3 แสดงวิธีการคำนวณหาปริมาณผลึก (X_c) ของฟิล์ม PA11, PA11/GCOOH และ APTMS-GCOOH ที่ได้จากการทดสอบ DSC

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \times (1 - w_t)} \times 100$$

เมื่อ X_c คือ ปริมาณผลึกของ PA11

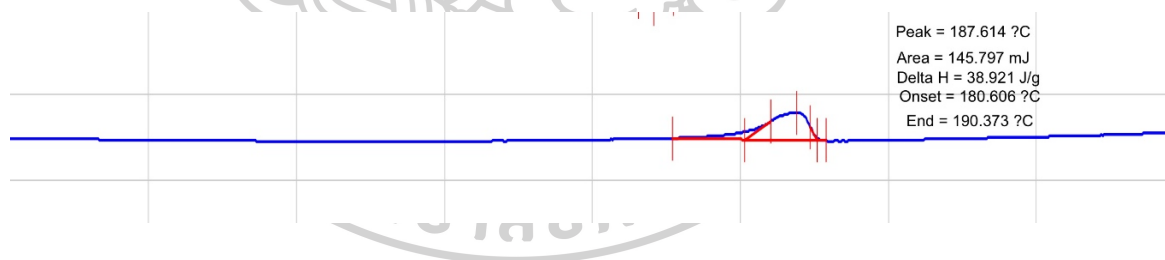
ΔH_m คือ ค่า Heat of fusion ของอนุกรมที่ใช้ในการหลอมเหลวผลึก

ΔH_m° คือ ค่าคงที่สำหรับผลึก 100% ของ PA11 คือ 244 J/g

$1-w_t$ คือ อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PA11 ใน PA11/GCOOH

ตัวอย่างการคำนวณ

พิจารณาจากการให้ความร้อนครั้งที่ 2 (2nd Heating) ของฟิล์ม PA11/GCOOH0.5-1.0 แสดงอัตราส่วนระหว่าง PA11 : GCOOH เป็น 99.5 : 0.5 โดยน้ำหนัก สามารถคำนวณหาปริมาณผลึกได้ดังนี้



ภาพภาคผนวก ข.1 DSC thermogram ของฟิล์ม PA11/GCOOH0.5-1.0 ในขั้นการให้ความร้อนครั้งที่ 2

$$X_c = \frac{38.921}{244 \times (1-0.5)} \times 100$$

$$X_c = 16.03 \%$$



ค-1 การประชุมวิชาการ The 7th International Conference on Engineering, Applied Sciences and Technology 2021 (ICEAST2021)

Influence of functionalized graphene and processing condition on electrical property of polyamide 11/functionalized graphene cast films

Cite as: AIP Conference Proceedings **2397**, 070007 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0064068>
Published Online: 15 September 2021

Kantika Somboon, Nattakarn Hongsriphan, and Pajaera Patanathabutr



View Online



Export Citation

ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN

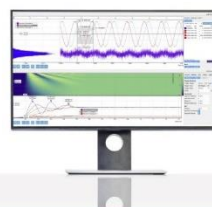
Mechanical property enhancement of recycled Poly(ethylene terephthalate) with Nylon6
AIP Conference Proceedings **2397**, 070004 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0064067>

Preparation of iron oxide (Fe₂O₃) nanoparticles thin film for humidity sensing device
AIP Conference Proceedings **2397**, 070008 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0064731>

The influence of processing parameters on mechanical and morphological properties of TPVs base on natural rubber and polypropylene blends: A statistics approach
AIP Conference Proceedings **2397**, 070003 (2021); <https://doi.org/10.1063/5.0063791>

Challenge us.

What are your needs for periodic signal detection?



Zurich
Instruments

Influence of Functionalized Graphene and Processing Condition on Electrical Property of Polyamide11/Functionalized Graphene Cast Films

Kantika Somboon^{a)}, Nattakarn Hongsrirphan^{b)} and Pajaera Patanathabutr^{c)}

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Sanam Chan Palace Campus, Nakhon Pathom, Thailand

^{a)} Corresponding author: Somboon_k5@silpakorn.edu

^{b)} Hongsrirphan_N@su.ac.th

^{c)} Patanathabutr_P@su.ac.th

Abstract. The nanocomposites between polyamide 11 and functionalized graphene nanoplatelets (GNPs); graphene carboxylic acid (GCOOH) was prepared to study the effect of GCOOH content and to study the effect of chill-roll velocity via cast film extruder on electrical, mechanical, thermal properties and morphology of nanocomposites. The nanocomposites were compounded with the different GCOOH weight ratio at 0, 0.5, 1.0, 2.0 and 4.0 wt% via a twin-screw extruder and a cast film extruder into films with the chill-roll velocities of 1.0, 1.3, 1.6 and 1.9 m/min. The film thickness was about 160-450 micron. The surface electrical resistivity of the composite films with a GCOOH concentration higher than 2 wt% had lower value compared to the neat PA11, and the values were reduced with the higher chill-roll velocity. SEM micrographs indicated the PA11 fracture surface was rougher than that of PA11/GC which adding higher GCOOH concentration showed smooth fractured surface because of brittleness. The failure occurred at the interphase between PA11 and GCOOH. GCOOH acted as a nucleating agent which the crystallization temperature was shifted to higher temperature compared to the neat PA11. Tensile stress at elongation 400% of the PA11/GCOOH films tended to be higher with the increasing chill-roll velocity.

Keywords: Polyamide11, Functionalized graphene, Chill-roll velocity, Electrical property

INTRODUCTION

Since the global warming has affected more severe natural disasters and worldwide oil price, the plastic industries have attempted to produce polymeric materials from sustainable renewable sources, which reduce the usage of the petroleum-based plastics and reduce greenhouse gases emission. Bio-based polymers have drawn significant research focus in the recent years due to increasing consciousness towards the use of more environmentally friendly materials and display new interesting properties. Polyamide11 (PA11) comprises of the large family of engineering thermoplastics which is synthesized from castor oil through a simple polycondensation process with a very wide range of applications and high performance. In particular, they display good mechanical properties, high chemical resistance, easy processing, wide working temperature range and low moisture pick-up compared with others in the polyamide family. Currently, PA11 is used in several industries, such as electricals, electronics, aerospace and automotive applications. (1-4) However, PA11 is also limited to use in some application because of low electrical conductivity.

Polymer nanocomposites are defined with at least one of the fillers is smaller than 100 nm in nanometric scale, which these nano-scale fillers offer to influence the properties of the polymers at low filler volume fractions. Therefore, adding a large variety of fillers in the polymers has been led to significant enhancement in their electrical, mechanical, thermal, and rheological properties. (5; 6) In order to generate high valued-added materials from bio-based polymers, similar nanocomposites using fillers like graphene into polymer can improve electrical property.

Functionalized graphene nanoplatelets (GNP): carboxylic acid (GCOOH) is fundamentally single layer of graphite, found in nature in the form of natural graphite flakes, a two-dimensional sp^2 -bonded carbon material that arranged in a honeycomb structure. There are the strongest material (ultimate strength of 130 GPa and Young's modulus of 1TPa) with excellent electrical conductivity, high surface area, and gas impermeability. (3; 7)

The processing parameters (extrusion temperature, screw speed, and throughput) and various processes (compression molding, injection molding, and film extrusion) are important roles on the achievable dispersion of fillers in matrix. In particular, cast film extrusion is an industrial method because of the possibility of continuous production films. In the cast film production, the polymer melt is stretched in air and cooled on a chill-roll. Thus, the main processing parameters are the chill-roll velocity, and the cooling during taking-off that influence the microstructure nanocomposites. (8-10) However, the different chill-roll velocities have affected to the properties of nanocomposites such as electrical, mechanical, and thermal properties due to the shear stress on stretching in the machine direction. This influence introduces different deformational regimes that are likely to result in different structure and dispersion of filler. Therefore, the objective of this research was to study the influence of GCOOH contents and chill-roll velocity on electrical, mechanical, thermal properties and morphology of PA11/GCOOH via cast film extruder.

EXPERIMENTALS

Materials

Polyamide 11 (PA11), grade RILSAN® T NAT BHV2 was purchased from Arkema, France. According to the supplier, granulometry was 40-300 μm , bulk density was 400-600 kg/m^3 at 20°C. PA11 had a relative density of 1.02 g/cm^3 and a melting temperature of 186 °C. Functionalized graphene nanoplatelets (GNPs); graphene carboxylic acid (GCOOH) was kindly provided from Haydale Limited, Thailand, having planar size was 0.3-5 μm , thickness was <50 nm, and bulk density was ~215 kg/m^3 .

PA11/GCOOH Nanocomposites Preparation

PA11 was dried in an air-circulating oven at 105°C for 24 hours, and GCOOH was dried in an air-circulating oven at 130°C for 24 hours. PA11 and GCOOH were melt compounded in a co-rotating twin-screw extruder (SHJ-25, Nanjing Youngteng Chemical Equipment, China) with the different GC contents (0, 0.5, 1.0, 2.0, and 4.0 wt%). The temperature profile was set at 160, 200, 230, 240, 240, 240, 250, and 230°C from feed zone to die with a screw speed of 130 rpm. The extrudates were cooled down in water bath and pelletized.

PA11/GCOOH Cast Film Fabrication

The nanocomposites pellets were dried in an air-circulating oven at 80°C for 24 hours. The samples were fabricated in a cast film extruder (LBE20-30/P, Labtech Engineering Company Ltd, Thailand) with the different processing conditions (velocities: 1.0, 1.3, 1.6, and 1.9 m/min). The temperature profile was set at 160-280°C from feed zone to die with a screw speed of 110 rpm. Table 1 presents GCOOH content, chill-roll velocity, and film thickness.

TABLE 1. Composition, chill-roll velocity, and thickness of PA11/GCOOH.

GCOOH content (wt%)	Chill-roll velocity (m/min)	Thickness (μm)
0, 0.5, 1.0, 2.0 and 4.0	1.0	450 \pm 50
	1.3	220 \pm 30
	1.6	160 \pm 30
	1.9	160 \pm 30

Characterizations

Surface electrical resistivity of neat PA11 and PA11/GCOOH was measured by a surface electrical resistance meter (BFN-TR1380, Thailand). Morphology was studied by scanning electron microscope (SEM) (Tabletop Microscope TM3030, Hitachi, Japan). Thermal properties were investigated by a differential scanning calorimeter

(DSC) (PERKIN ELEMER, Pyris1, USA) under nitrogen atmosphere with a heating rate of 10 °C/min from 30°C to 260°C, and tensile properties were measured by a universal testing machine (5969, Instron Engineering Corporation, USA) according to ASTM D882 with a crosshead speed of 50 mm/min and a load cell of 5 kN

RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 presents surface electrical resistivity values for different GCOOH content and chill-roll velocities. The neat PA11 and the PA11/GCOOH composites adding GCOOH of 0.5-1.0 wt% showed the surface electrical resistivity about 10^{12} ohms/sq. PA11/GCOOH film with a GCOOH concentration higher than 2 wt% and 4 wt% had low surface electrical resistivity about 10^{11-10} ohms/sq compared to the neat PA11. (1) In particular, increasing chill-roll velocity at GCOOH concentration of 2 wt%, surface electrical resistivity was reduced with the higher chill-roll velocity due to chill-roll velocity could alter the orientation and dispersion of GCOOH along the drawing direction led to the possibility of connection between the GCOOH, formed a conducting path within the polymer matrix and decreased the surface electrical resistivity of PA11/GCOOH. (9; 11) Adding GCOOH of 4.0% indicated the surface electrical resistivity about 10^{10} ohms/sq, owing to GCOOH formed a conductive network occurred by shear stress while stretching film to be thinner, not due to dispersion of GCOOH compared to the GCOOH concentration 2 wt%. Therefore, adding GCOOH to PA11 at higher chill-roll velocity showed the improvement on the electrical property.

TABLE 2. Surface electrical resistivity of neat PA11 and PA11/GCOOH nanocomposites with different GCOOH content and chill-roll velocity.

Sample	Surface resistivity (ohms/sq)
PA11_1.0	$\sim 10^{12}$
PA11_1.3	$\sim 10^{12}$
PA11_1.6	$\sim 10^{12}$
PA11_1.9	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH 0.5_1.0	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH 0.5_1.3	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH 0.5_1.6	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH 0.5_1.9	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH 1.0_1.0	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH 1.0_1.3	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH 1.0_1.6	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH 1.0_1.9	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH 2.0_1.0	$\sim 10^{12}$
PA11/GCOOH 2.0_1.3	$\sim 10^{11}$
PA11/GCOOH 2.0_1.6	$\sim 10^{11}$
PA11/GCOOH 2.0_1.9	$\sim 10^{10}$
PA11/GCOOH 4.0_1.0	$\sim 10^{10}$
PA11/GCOOH 4.0_1.3	$\sim 10^{10}$
PA11/GCOOH 4.0_1.6	$\sim 10^{10}$
PA11/GCOOH 4.0_1.9	$\sim 10^{10}$

SEM micrographs were used to observe the dispersion of the GCOOH within the PA11 matrix, and were performed on fractured cross-sectional surface in Fig. 1 GCOOH are well dispersed in the PA11 matrix after melt mixing process. In cast films, a stronger alignment in plane and a strong orientation is in the extrusion direction. The chill-roll velocity of cast film extrusion affected the quality of filler dispersion significantly. (7; 12) Neat PA11 and PA11/GCOOH had mostly smooth surface with white part that indicated ductility because neat PA11 and PA11/GCOOH elongated before the fracture. Neat PA11 film was rougher fractured surface than PA11/GCOOH film, which adding GCOOH in PA11 showed smooth fractured surface because of brittleness. Fractured surface had more shallow-depth differences that fracture at interphase between PA11 and GCOOH. (1; 13)

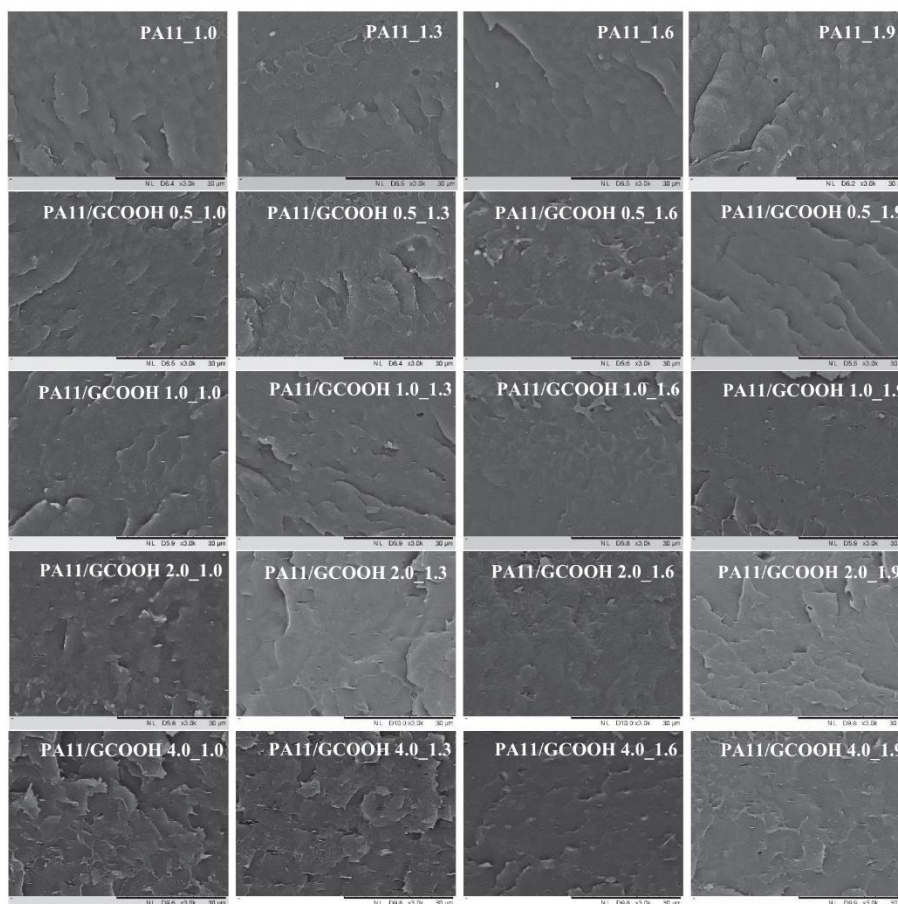


FIGURE 1. SEM micrographs of neat PA11 and PA11/GCOOH with different GCOOH contents and chill-roll velocities.

From cooling step in Fig. 2, the crystallization temperature (T_c) of PA11/GCOOH films (168-171°C) was higher than the neat PA11 film (163°C) that indicated GCOOH acted as nucleating agent and induced the crystallization of neat PA11. (14)

From second heating in Fig. 3, the degree of crystallinity ($\%X_c$) of PA11/GCOOH had high value compared to the neat PA11. $\%X_c$ in neat PA11 with a chill-roll velocity higher than 1.3 m/min had higher value compared to the all composite films due to the higher crystallization by the orientation of polymer chains in the machine direction. Accordingly, melting temperature (T_m) of PA11 showed double peaks (182-188°C), attributed to there were 2 forms of crystal (Pseudo-hexagonal δ' and Triclinic α -form). (13; 14) On the other hand, T_m of PA11/GCOOH showed a single peak (186-188°C) that exhibited GCOOH changed the crystallization pattern of PA11. (13) However, the effect of GCOOH contents (0.5, 1.0, 2.0, and 4.0 wt%) and chill-roll velocities (1.0, 1.3, 1.6 and, 1.9 m/min) on T_c and T_m of PA11/GCOOH had no significant in Table 3. and Fig. 4 (4; 13)

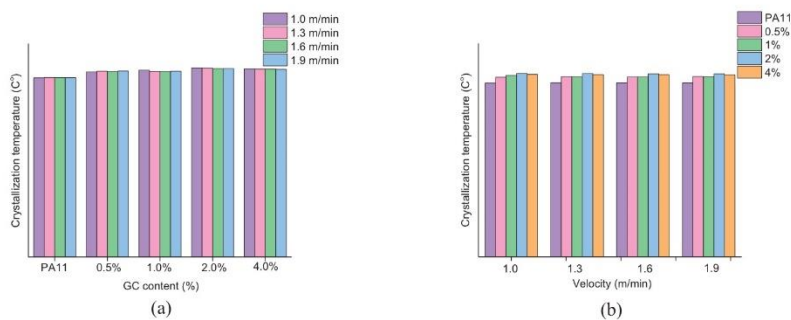


FIGURE 2. Crystallization temperature (T_c) of PA11 and PA11/GCOOH (a) at different GCOOH contents, and (b) at different chill-roll velocities.

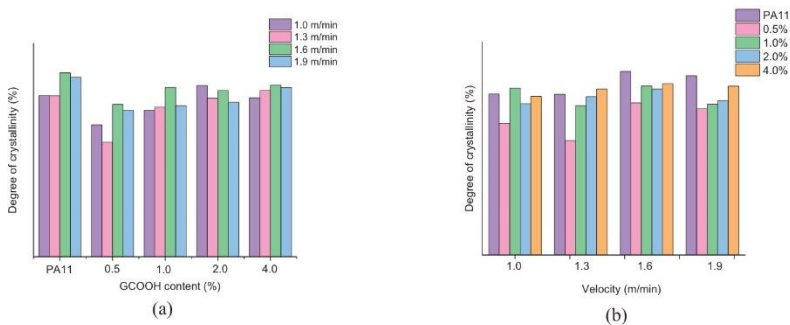


FIGURE 3. Degree of crystallinity of PA11 and PA11/GCOOH (a) at different GCOOH contents, and (b) at different chill-roll velocities.

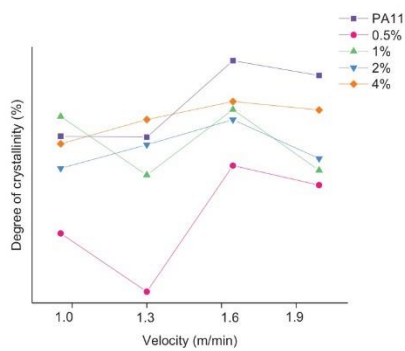


FIGURE 4. Degree of crystallinity of PA11 and PA11/GCOOH.

TABLE 3. Thermal properties of neat PA11 and PA11/GCOOH nanocomposites with different GCOOH contents and different chill roll velocities.

GCOOH contents	Sample	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)	chill roll velocities	Sample	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
							Sample	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
0%	0%-1.0	187.61	168.25	37.49	15.44	1.0	0%	187.68	162.91	44.17	18.86
	0%-1.3	187.77	168.93	32.52	13.39		0.5%	187.61	168.25	37.49	15.44
	0%-1.6	186.81	168.58	43.28	17.83		1.0%	187.95	169.93	47.23	19.55
	0%-1.9	188.79	169.07	41.61	17.14		2.0%	188.27	171.93	47.88	20.02
	0.5%-1.0	187.61	168.25	37.49	15.44		4.0%	187.36	170.96	43.55	18.59
0.5%	0.5%-1.3	187.77	168.93	32.52	13.39	1.3	0%	187.41	163.10	44.10	18.83
	0.5%-1.6	186.81	168.58	43.28	17.83		0.5%	187.77	168.93	32.52	13.39
	0.5%-1.9	188.86	169.07	47.13	19.41		1.0%	186.68	168.77	42.26	17.49
	1.0%-1.0	187.95	169.93	47.23	19.55		2.0%	187.77	171.76	44.38	18.56
	1.0%-1.3	186.69	168.77	42.26	17.49		4.0%	187.36	170.79	45.55	19.45
1.0%	1.0%-1.6	187.06	168.58	47.82	19.80	1.6	0%	187.82	163.04	50.39	21.51
	1.0%-1.9	187.22	168.94	42.66	17.66		0.5%	186.81	168.58	43.28	17.83
	2.0%-1.0	188.27	171.93	47.88	20.02		1.0%	187.06	168.58	47.82	19.80
	2.0%-1.3	187.77	171.76	44.38	18.56		2.0%	188.11	171.27	46.49	19.44
	2.0%-1.6	188.11	171.27	46.49	19.44		4.0%	187.70	170.78	47.03	20.08
2.0%	2.0%-1.9	187.79	171.42	43.22	18.07	1.9	0%	187.89	163.07	49.18	21.00
	4.0%-1.0	187.37	170.96	43.55	18.59		0.5%	188.86	169.07	47.13	19.41
	4.0%-1.3	187.36	170.79	45.55	19.45		1.0%	187.22	168.94	42.66	17.66
	4.0%-1.6	187.70	170.78	47.03	20.08		2.0%	187.79	171.42	43.22	18.07
	4.0%-1.9	187.37	170.63	46.34	19.78		4.0%	187.37	170.63	46.34	19.78

Fig. 5 shows tensile stress at elongation 400% and ultimate tensile strength of PA11/GCOOH with different GCOOH contents and different chill-roll velocities. Increasing GCOOH contents was not affected on tensile stress at elongation 400%. However, increasing chill-roll velocities in PA11/GCOOH films caused tensile stress at elongation 400% to be higher slightly because of the orientation of polymer chain in extrusion direction. In addition, adding GCOOH in PA11 indicated the trend of ultimate tensile strength to be higher due to GCOOH acted as reinforcement in PA11 matrix. (3; 7) Comparison among the various cast film thickness, it was pointed that the stress-strain curves showed the typically low average values and the relative high standard deviations due to the thin film samples, which resulted in an early break during the tensile testing. (9)

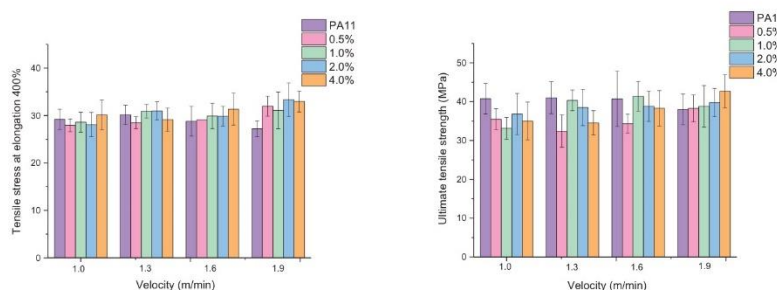


FIGURE 5. (a) Tensile stress at elongation 400% and (b) ultimate tensile strength of PA11 and PA11/GCOOH.

CONCLUSIONS

The PA11/GCOOH cast films with different GCOOH contents and chill-roll velocities were successfully fabricated. The relationship between GCOOH contents and chill-roll velocities showed the influence on electrical, mechanical, and thermal properties. At the GCOOH, the increasing velocity at 1.9 m/min exhibited the lowest surface electrical resistivity. The DSC results indicated GCOOH acted as nucleating agent for the PA11 crystallization. Tensile stress at elongation 400% and ultimate tensile strength of PA11/GCOOH films with high chill-roll velocity showed the trend of higher value compared to neat PA11.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was granted by Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University. We appreciate Haydale Technologies (Thailand) company limited for support GNP- GCOOH.

REFERENCES

1. Gaikwad S, Tate J. S., Theodoropoulou N., Koo J. H. 2012. Electrical and mechanical properties of PA11 blended with nanographene platelets using industrial twin-screw extruder for selective laser sintering. *Journal of Composite Materials* 47:2973-86
2. Mittal V, Chaudhry, Ali U., Luckachan Gisha E. 2014. Biopolymer – Thermally reduced graphene nanocomposites: Structural characterization and properties. *Materials Chemistry and Physics* 147:319-32
3. Rashmi BJ, Prashantha K., Lacrampe M. F., Krawczak P. 2018. Scalable Production of Multifunctional Bio-Based Polyamide 11/Graphene Nanocomposites by Melt Extrusion Processes Via Masterbatch Approach. *Advances in Polymer Technology* 37:1067-75
4. Sisti L, Totaro G., Vannini M., Giorgini L., Ligi S., Celli A. 2018. Bio-Based PA11/Graphene Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization. *J Nanosci Nanotechnol* 18:1169-75
5. Bréchet Y, Cavaillé JY, Chabert E, Chazeau L, Dendievel R. 2001. Polymer Based Nanocomposites: Effect of Filler-Filler and Filler-Matrix Interactions. *Advanced Engineering Materials* 3:571-7
6. Zaferani SH. 2018. Introduction of polymer-based nanocomposites. In *Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*:1-25.
7. Jin J, Rafiq R., Gill Y. Q., Song M. 2013. Preparation and characterization of high performance of graphene/nylon nanocomposites. *European Polymer Journal* 49:2617-26
8. Duffo P, Monasse B, Haudin JM. 1990. Influence of Stretching and Cooling Conditions in Cast Film Extrusion of PP Films. *International Polymer Processing* 5:272-83
9. Krause B, Kunz K, Kretzschmar B, Kuhnert I, Potschke P. 2020. Effect of Filler Synergy and Cast Film Extrusion Parameters on Extrudability and Direction-Dependent Conductivity of PVDF/Carbon Nanotube/Carbon Black Composites. *Polymers (Basel)* 12:1-17
10. Xiang D, Harkin-Jones Eileen, Linton David, Martin Peter. 2015. Structure, mechanical, and electrical properties of high-density polyethylene/multi-walled carbon nanotube composites processed by compression molding and blown film extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* 132:1-12
11. Dorigato A, Pegoretti A. 2019. Novel electroactive polyamide 12 based nanocomposites filled with reduced graphene oxide. *Polymer Engineering & Science* 59:198-205
12. Boldt R, Leuteritz A., Schob, D., Ziegenhorn, M., Wagenknecht, U. 2020. Barrier Properties of GnP-PA-Extruded Films. *Polymers (Basel)* 12:1-13
13. Hongsriphan N, Sombon K, Paujai C, Taengto T. 2020. Mechanical Enhancement and Thermal Stability of Composites between Polyamide 11 and Functionalized Graphene Nanoplatelets. *Key Engineering Materials* 858:59-65
14. Yuan D, Wang Biaobing, Wang Liuyang, Wang Yupeng, Zhou Zuowan. 2013. Unusual toughening effect of graphene oxide on the graphene oxide/nylon 11 composites prepared by in situ melt polycondensation. *Composites Part B: Engineering* 55:215-20

รายการอ้างอิง

1. Sisti, L., Totaro, G., Vannini, M., Giorgini, L., Ligi, S., Celli, A., *Bio-Based PA11/Graphene Nanocomposites Prepared by In Situ Polymerization*. *J Nanosci Nanotechnol*, 2018. **18**(2): p. 1169-1175.
2. ธีรพันธุ์ ศุภกา. *Bio-based polymer*. [cited 2020 May 28]; Available from: <http://www.tpa.or.th/publisher/pdfFileDownloadS/p27-30.pdf>.
3. Gaikwad, S., Tate, J. S., Theodoropoulou, N., Koo, J. H., *Electrical and mechanical properties of PA11 blended with nanographene platelets using industrial twin-screw extruder for selective laser sintering*. *Journal of Composite Materials*, 2012. **47**(23): p. 2973-2986.
4. Jariyavidyanont, K., W. Focke, and R. Androsch, *Thermal Properties of Biobased Polyamide 11*, in *Thermal Properties of Bio-based Polymers*. 2019. p. 143-187.
5. Jin, J., Rafiq, R., Gill, Y. Q., Song, M., *Preparation and characterization of high performance of graphene/nylon nanocomposites*. *European Polymer Journal*, 2013. **49**(9): p. 2617-2626.
6. Mittal, V., Chaudhry, Ali U., Luckachan, Gisha E., *Biopolymer – Thermally reduced graphene nanocomposites: Structural characterization and properties*. *Materials Chemistry and Physics*, 2014. **147**(1-2): p. 319-332.
7. Yuan, D., Wang, Biaobing, Wang, Liuyang, Wang, Yupeng, Zhou, Zuowan, *Unusual toughening effect of graphene oxide on the graphene oxide/nylon 11 composites prepared by in situ melt polycondensation*. *Composites Part B: Engineering*, 2013. **55**: p. 215-220.
8. *Surface electrical resistivity*. [cited 2020 1 July]; Available from: <https://www.eurolab.com.tr/th/testler/elektriksel-guvenlik-testleri/antistatik-testler>.
9. *Electrostatic Discharge* [cited 2020 1 July]; Available from: <https://www.officemate.co.th/blog/%E0%B9%84%E0%B8%9F%E0%B8%9F%E0%B9%89%E0%B8%B2%E0%B8%AA%E0%B8%96%E0%B8%B4%E0%B8%95%E0%B9%83%E0%B8%99%E0%B8%97%E0%B8%B5%E0%B9%88%E0%B8%97%E0%B8>

%B3%E0%B8%87%E0%B8%B2%E0%B8%99/.

10. Russo, P., Lavorgna, M., Piscitelli, F., Acierno, D., Di Maio, L., *Thermoplastic polyurethane films reinforced with carbon nanotubes: The effect of processing on the structure and mechanical properties*. European Polymer Journal, 2013. **49**(2): p. 379-388.
11. Xiang, D., Harkin-Jones, Eileen, Linton, David, Martin, Peter, *Structure, mechanical, and electrical properties of high-density polyethylene/multi-walled carbon nanotube composites processed by compression molding and blown film extrusion*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(42).
12. Chen, Y., Li, Duxin, Yang, Wenyan, Xiao, Chunguang, *Enhancement of mechanical, thermal and tribological properties of AAPS-modified graphene oxide/ polyamide 6 nanocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2018. **138**: p. 55-65.
13. Thanisa Seaphu, N.H., *Preparation and properties of hollow glass microspheres reinforced polyamide 11 composites in Materoals science and engineering*. 2018, Silpakorn
14. Wang, X., Xing, Weiyi, Zhang, Ping, Song, Lei, Yang, Hongyu, Hu, Yuan, *Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in epoxy composites*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(6): p. 737-743.
15. วิวัฒน์ เกตุรวงศ์. *Nanocomposites*. 2558 [cited 2020 May, 29]; Available from: <http://www.mut.ac.th/research-detail-52>.
16. *3-aminopropyltrimethoxysilane* [cited 2020 13 May]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/3aminopropyltrimethoxysilane/179291382256511?lang=en®ion=TH>.
17. ธีรพันธุ์ ศุภกษา. *Nanocomposites*. 2548 [cited 2020 May, 29]; Available from: https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/217_8-11-edit.pdf.
18. Lee, W., Kim, Dongjun, Lee, Seokhee, Park, Jihyeon, Oh, Seoyeah, Kim, Geonho, Lim, Joonyoung, Kim, Jiwon, *Stimuli-responsive switchable organic-inorganic nanocomposite materials*. Nano Today, 2018. **23**: p. 97-123.

19. นุชนภา ตั๋งบริบูรณ์. *Introduction to Nanomaterials*. [cited 2020 May, 29]; Available from:
<https://edufarm.ku.ac.th/pluginfile.php/199747/course/overviewfiles/%E0%B8%95%E0%B8%B3%E0%B8%A3%E0%B8%B2%E0%B8%A7%E0%B8%B1%E0%B8%AA%E0%B8%94%E0%B8%B8%E0%B8%99%E0%B8%B2%E0%B9%82%E0%B8%99%2001213453-03-01.pdf?forcedownload=1>.
20. พิมพ์เพ็ญ พรเฉลิมพงษ์. *Nylon 11*. [cited 2020 May, 29]; Available from:
<http://www.foodnetworksolution.com/wiki/word/2272/%20nylon%20-polyamide>.
21. *Nylon11 structure*. [cited 2020 may, 29]; Available from:
<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/181153?lang=en®ion=TH>.
22. Zhang, Q., Mo, Zhishen, Zhang, Hongfang, Liu, Siyang, Cheng, S. Z. D., *Crystal transitions of Nylon 11 under drawing and annealing*. *Polymer*, 2001. **42**(13): p. 5543-5547.
23. Chen, P.K., Newman, B. A., Scheinbeim, J. I., Pae, K. D., *High pressure melting and crystallization of Nylon-11*. *Journal of Materials Science*, 1985. **20**(5): p. 1753-1762.
24. Lee, X.J., Hiew, Billie Yan Zhang, Lai, Kar Chiew, Lee, Lai Yee, Gan, Suyin, Thangalazhy-Gopakumar, Suchithra, Rigby, Sean, *Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019. **98**: p. 163-180.
25. ศิริกาญจน์ วิเศษสุวรรณภูมิ. แกรฟีน วัสดุ 2 มิติเพื่ออนาคต. [cited 2020 May, 29]; Available from:
https://www2.mtec.or.th/th/emagazine/admin/upload/302_65.pdf.
26. *Graphene oxide*. [cited 2020 May, 29]; Available from:
https://en.wikipedia.org/wiki/Graphite_oxide#/media/File:Graphite_oxide.svg.
27. Lee, S.K., H. Kim, and B.S. Shim, *Graphene: an emerging material for biological tissue engineering*. *Carbon letters*, 2013. **14**(2): p. 63-75.
28. *Silane coupling*. [cited 2020 13 May]; Available from:
https://www.shinetsusiliconeglobal.com/products/type/silane/detail/silane_cou

pling/index.shtml.

29. สารเคมี อ ม ป ระ ษ า ร . [cited 2020 13 May]; Available from: <http://www.rtir.rmutt.ac.th/bitstream/123456789/230/1/097555.pdf>.
30. Li, D., et al., *Improvement of mechanical, thermal and tribological properties of (3-aminopropyl) triethoxysilane-modified graphene/polyimide nanocomposites by in situ polymerisation*. *Plastics, Rubber and Composites*, 2018. **47**(8): p. 352-364.
31. Dorigato, A., Pegoretti, A., *Novel electroactive polyamide 12 based nanocomposites filled with reduced graphene oxide*. *Polymer Engineering & Science*, 2019. **59**(1): p. 198-205.
32. Rashmi, B.J., Prashantha, K., Lacrampe, M. F., Krawczak, P., *Scalable Production of Multifunctional Bio-Based Polyamide 11/Graphene Nanocomposites by Melt Extrusion Processes Via Masterbatch Approach*. *Advances in Polymer Technology*, 2018. **37**(4): p. 1067-1075.
33. Mohammed Iqbal, S., et al., *Thermal Characterization of Non-Functionalized Low Content Graphene Nanoplatelets (GNP) Added Nylon 66 Polymer*. *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences*, 2021. **89**(1): p. 13-25.
34. *Silane coupling agent guide*. [cited 2021 14 September]; Available from: www.unitedchem.com.
35. Albetran, H., *Structural Characterization of Graphite Nanoplatelets Synthesized from Graphite Flakes*. 2020.
36. Chen, W.-Q., et al., *In situ random co-polycondensation for preparation of reduced graphene oxide/polyimide nanocomposites with amino-modified and chemically reduced graphene oxide*. *Journal of Materials Science*, 2015. **50**(11): p. 3860-3874.
37. Xu, P., et al., *Silane coupling agent grafted graphene oxide and its modification on polybenzoxazine resin*. *Composite Interfaces*, 2016. **24**(7): p. 635-648.
38. Lee, J.H. and S.H. Kim, *Fabrication of silane-grafted graphene oxide and its effect on the structural, thermal, mechanical, and hysteretic behavior of polyurethane*. *Sci Rep*, 2020. **10**(1): p. 19152.

39. Hu, L., et al., *Amine-graphene oxide/waterborne polyurethane nanocomposites: effects of different amine modifiers on physical properties*. Journal of Materials Science, 2016. **51**(18): p. 8296-8309.
40. Cao, L., et al., *Enhanced stress transfer and thermal properties of polyimide composites with covalent functionalized reduced graphene oxide*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015. **68**: p. 140-148.
41. Liu, X., et al., *Preparation and properties of chemically reduced graphene oxide/copolymer-polyamide nanocomposites*. e-Polymers, 2017. **17**(1): p. 3-14.
42. Pourhashem, S., et al., *Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with amino-silane functionalized graphene oxide*. Surface and Coatings Technology, 2017. **317**: p. 1-9.
43. Damian, C., M.A. Vulcan, and H. Iovu, *Graphene oxide functionalization with silanes for advanced compatibility in epoxy nanocomposites*. 2016. **78**: p. 79-88.
44. Korkees, F., et al., *Functionalised graphene effect on the mechanical and thermal properties of recycled PA6/PA6,6 blends*. Journal of Composite Materials, 2021. **55**(16): p. 2211-2224.
45. Lu, X. and Y. Jin, *Mechanical properties and morphology of nylon 12 composites reinforced with graphene flake*. Materials Research Express, 2018. **5**(6).
46. Bahrami, M., J. Abenojar, and M.A. Martinez, *Comparative Characterization of Hot-Pressed Polyamide 11 and 12: Mechanical, Thermal and Durability Properties*. Polymers (Basel), 2021. **13**(20).
47. Gong, L., et al., *Nylon-6/Graphene composites modified through polymeric modification of graphene*. Composites Part B: Engineering, 2015. **73**: p. 49-56.
48. Wan, Y.-J., et al., *Mechanical properties of epoxy composites filled with silane-functionalized graphene oxide*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014. **64**: p. 79-89.
49. Sang, L., et al., *A comparative study of the crystalline structure and mechanical properties of carbon fiber/polyamide 6 composites enhanced with/without silane treatment*. RSC Advances, 2016. **6**(109): p. 107739-107747.

50. Liu, Z.Q., et al., *A Geometry Effect of Carbon Nanomaterials on Flame Retardancy and Mechanical Properties of Ethylene-Vinyl Acetate/Magnesium Hydroxide Composites*. *Polymers (Basel)*, 2018. **10**(9).





ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	กัญฐิกา สมบูรณ์
วัน เดือน ปี เกิด	17 เมษายน 2540
สถานที่เกิด	โรงพยาบาลพญาไทศรีราชา จังหวัดชลบุรี
วุฒิการศึกษา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ พ.ศ. 2561
ที่อยู่ปัจจุบัน	26/3 ม.8 ต.บางแก้ว อ.เมืองฉะเชิงเทรา จ.ฉะเชิงเทรา 24000
ผลงานตีพิมพ์	September 2021 - Kantika Somboon, Nattakarn Hongsriphan, and Pajaera Patanathabutr “Influence of Functionalized Graphene and Processing Condition on Electrical property of Polyamide11/Functionalized Graphene Cast Films” AIP Conference Proceedings in the 7th International Conference on Engineering, Applied Sciences and Technology, 2397, 070007 (2021). August 2020 - Nattakarn Hongsriphan, Kantika Somboon, Chutikan Paujai, and Thitichaya Taengto “Mechanical Enhancement and Thermal Stability of Composites between Polyamide11 and Functionalized Graphene Nanoplatelets” Key Engineering Materials, Vol. 858, pp 59-65.
รางวัลที่ได้รับ	พ.ศ. 2562 - 2563 (4 ภาคการศึกษา) ได้รับทุนการศึกษาและทุนนักศึกษา ผู้ช่วยสอนเครื่องอัดรีดแผ่นฟิล์ม (Cast film extruder) และเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) จากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร พ.ศ. 2560 ได้เข้าร่วมโครงการฝึกงาน Excellent Internship Program 2017 ของบริษัท ปูนซีเมนต์ไทย จำกัด (SCG) ที่บริษัท ไทยเอ็มเอ็มเอ จำกัด (TMMA) จังหวัดระยอง